

UNIKATE

2024 | Berichte aus
Forschung und Lehre

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

60

Magnete als Klimaretter Materialien für eine emissionsfreie Zukunft

Oliver Gutfleisch	„Die Energiewende ist eine Materialwende!“	8
Michael Farle	Ein mysteriöses Material mit magischer Wirkung?	12
Natalia Shkodich	A “multielement cocktail”	20
Maximilian Reichel, Jörg Schröder, Bai-Xang Xu	Mittels Simulation zum Design von High-Tech Magneten	28
Philipp Gabriel, Stephan Barcikowski, Anna Rosa Ziefuß	Kleine Partikel mit großer Wirkung	38
Ulf Wiedwald	Natürlich atomar geschichtet	48
Heiko Wende, Johanna Lill	Wie man den Atomen beim Schwingen zusieht	56
Olga N. Miroshkina, Markus E. Gruner	Disorder in Heusler alloys	62
Shabbir Tahir, Carlos Doñate-Buendia, Bilal Gökce	Printing cool magnets	70
Baptiste Gault, Leopoldo Molina-Luna	Seeing is believing – maybe, but it is also understanding	80
Rainer Niekamp, Matthias Grönwald	Von einzelnen Daten zu vernetztem Wissen	88
Bianca Schröer, Heiko Wende	Das Modul Graduiertenkolleg	98

I N H A L T

EDITORIAL

6 Michael Farle, Oliver Gutfleisch

Oliver Gutfleisch

„Die Energiewende ist eine
Materialwende!“

8 Interview mit dem Sprecher des SFB/TRR 270 HoMMage
„Hysteresis Design of Magnetic Materials for Efficient Energy
Conversion“

Michael Farle

Ein mysteriöses Material
mit magischer Wirkung?

12 Exotische Ferromagnete mit Quasi-Monopol-Charakter

Exotische ferromagnetische Materialien können eine magnetische Reaktion zeigen, die an das Verhalten eines magnetischen Monopols erinnert. In diesem Artikel werden die Materialien und Syntheseverfahren beschrieben, mit denen solche exotischen „Quasi-Monopol“-Magnete in so genannten „Schalenferromagneten“ produziert werden können. Wichtig dabei ist die detaillierte Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen magnetischen Komponenten auf der Nanoskala.

Natalia Shkodich

A “multielement cocktail”

20 Magnetism in nanocrystalline high entropy alloys

‘I am among those who think that science has great beauty. A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale.’ *Marie Curie*

Maximilian Reichel, Jörg Schröder,

Bai-Xiang Xu

Mittels Simulation zum
Design von High-Tech-
Magneten

28 Hand in Hand von Theorie und Praxis

Leistungsstarke hartmagnetische Materialien spielen eine wichtige Rolle in der Energiewandlung und liefern einen großen Beitrag zur Energiewende. Die Suche nach effizienteren und leistungsstärkeren Magneten ist also ein wichtiges Forschungsgebiet. Um komplexe Mechanismen zu verstehen, ist eine enge interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Forschenden mit theoretischen und praktischen Arbeitsweisen notwendig. Eine vielversprechende Symbiose stellt der Vergleich von mikromagnetischen in-silico-Charakterisierungen an realistischen Mikrostrukturen und deren experimenteller Abgleich dar.

Philipp Gabriel, Stephan Barcikowski,

Anna Rosa Ziefuß

Kleine Partikel mit großer
Wirkung

38 ...wie laser-generierte Nanopartikel den 3D-Druck von Permanent-
magneten revolutionieren könnten

Permanentmagnete sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken, denn sie werden unter anderem für den Betrieb von Windkraftträdern, Elektroautos und Robotern benötigt. Allerdings beinhalten die heutzutage stärksten Permanentmagneten das Element Neodym, das auf der Erde nur begrenzt zur Verfügung steht. Ein ressourcenschonender Umgang ist entsprechend unumgänglich und soll hier durch das Einbringen von Nanopartikeln gewährleistet werden. Diese winzig kleinen Partikel übernehmen dabei gleich zwei Aufgaben: Sie sollen den Materialeinsatz der seltenen Erden reduzieren und die magnetischen und mechanischen Eigenschaften 3D-gedruckter Magnete verbessern. Ganz schön große Aufgaben für solch kleine Teilchen...

Ulf Wiedwald

Natürlich atomar
geschichtet

48 MAX-Phasen sind ultrastabile Materialien mit einstellbaren Funktionen

MAX-Phasen sind atomar geschichtete, ultrastabile Carbid- oder Nitrid-Verbindungen. Sie sind elektrische Leiter, manche Zusammensetzungen sind selbstheilend, andere magnetisch oder supraleitend. Wie lassen sich diese neuartigen Materialien für die Energieumwandlung und Sensorik nutzen?

-
- Heiko Wende, Johanna Lill
Wie man den Atomen beim Schwingen zusieht
- 56 **Coole Atome elementspezifisch untersucht**
 Anhand der Analogie zur Zubereitung einer Béchamelsauce erklärt dieser Beitrag einen gekoppelten magnetischen Phasenübergang und die Messmethode der sogenannten nuklearen, resonanten, inelastischen Röntgenstreuung. Und es wird klar, wie dies zu einer Verbesserung von Materialien führt.
-
- Olga N. Miroshkina, Markus E. Gruner
Disorder in Heusler alloys
- 62 **Efficient energy conversion by deliberate defects**
 Heusler alloys are a promising class of effective functional materials to be used for green energy technologies. They demonstrate strong coupling between lattice, electronic and magnetic degrees of freedom that allows for a flexible crystallographic and electronic structure.
-
- Shabbir Tahir, Carlos Doñate-Buendía, Bilal Gökece
Printing cool magnets
- 70 **How laser-assisted generation and direct writing of magnetocaloric nanomagnets can influence the advancement of miniaturized technologies**
 Magnetocaloric refrigeration is a promising alternative to the conventional gas-based refrigeration systems. It is based on the reversible temperature variation produced in certain materials by exposing them to an alternating external magnetic field. This technique offers low environmental impact, higher efficiency and compact, solid state-based refrigeration capacity. To facilitate the integration of magnetocaloric refrigeration in miniaturized devices, the generation of magnetocaloric structures with custom geometries at micrometric resolution is required.
-
- Baptiste Gault, Leopoldo Molina-Luna
Seeing is believing – maybe, but it’s also understanding
- 80 **Why advanced microscopy and microanalysis have become crucial to advancing materials science and technology**
 Materials are complex hierarchical arrangements of atomic species. Imperfection, defects in these arrangements change the properties of the material, potentially dramatically. In order to guide the design of the next generations of materials and devices, while avoiding the costly and time-consuming trial-and-error, it has become critical to observe materials at the scale that is relevant to the property-enhancing microstructural features: from the nanometre and below. We are introducing the main two techniques used in our project, transmission-electron microscopy and atom probe tomography, and showcase their application on the example of a hard magnetic material.
-
- Rainer Niekamp, Matthias Grönewald
Von einzelnen Daten zu vernetztem Wissen
- 88 **Forschungsdatenmanagement in einem interdisziplinären Verbundprojekt**
 Ein verantwortungsbewusster und transparenter Umgang mit Forschungsdaten ist für die Qualität zeitgemäßer wissenschaftlicher Forschung von wesentlicher Bedeutung. Mit einer großen Dynamik hat der „digitale Wandel“ auch die Denkweise im Bereich der Materialwissenschaften beeinflusst und die Zusammenarbeit durch gemeinsame und kombinierte Forschungsdaten in den Fokus gerückt.
-
- Bianca Schröer, Heiko Wende
Das Modul Graduiertenkolleg
- 98 **Förderung und Entwicklung der Potentiale junger Wissenschaftler*innen**
 Der berufliche Erfolg hängt nicht allein von fachlichen Kompetenzen ab. Mindestens ebenso wichtig sind soziale Fertigkeiten wie die Fähigkeit zur Teamarbeit, zur Selbstorganisation und -motivation oder auch zur Knüpfung eines fruchtbaren beruflichen Netzwerks. Diese Fertigkeiten zu schulen ist unter anderem das Ziel von Graduiertenkollegs – wie der in diesem Artikel vorgestellten Graduiertenschule „Junior HoMMage“ des CRC/TRR 270.
-

EDITORIAL

Verehrte Leser*innen,

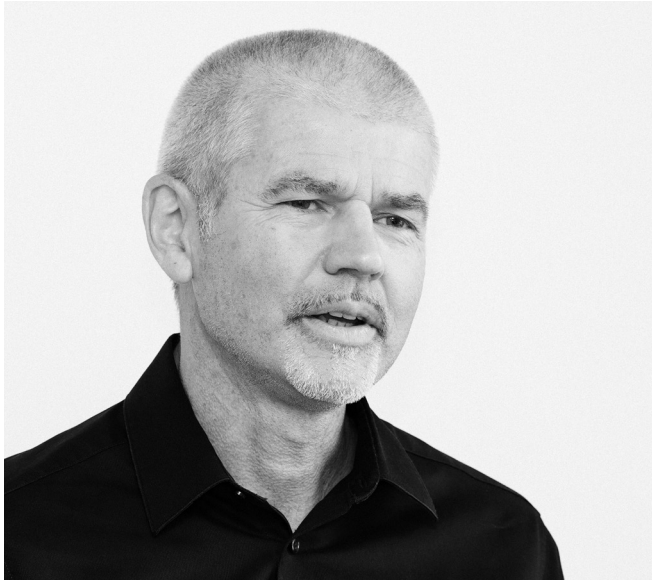
mit dieser UNIKATE-Ausgabe möchten wir Ihnen einen Eindruck von den heutzutage hochaktuellen Forschungsarbeiten zur Verbesserung der Eigenschaften von magnetischen Materialien vermitteln. Es gibt Einblicke in die aktuellen interdisziplinären Arbeiten des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Sonderforschungsbereichs/Transregio (SFB/TRR) 270 „HoMMage“ mit dem Titel „Hysteresis Design of Magnetic Materials for Efficient Energy Conversion“. Dieser englischsprachige Titel und die darin enthaltenen Herausforderungen mögen für manche erst einmal fremd klingen und noch mehr mag man sich wundern, warum die DFG bereits zum zweiten Mal bereit ist, rund zwölf Millionen Euro in eine vierjährige Forschungsperiode zu investieren. Die Antwort liegt in den Herausforderungen des Klimawandels und den notwendigen Maßnahmen zur Energiewende. Dieses von der Technischen Universität Darmstadt (Sprecher: Prof.

Dr. Oliver Gutfleisch) im Jahr 2020 ins Leben gerufene und von dort koordinierte Konsortium besteht aus Forschenden der Universität Wuppertal, des Max-Planck-Instituts für Eisenforschung, des Forschungszentrums Jülich und mehrerer physikalischer, chemischer und materialwissenschaftlicher Institute an der Technischen Universität Darmstadt und der Universität Duisburg-Essen. Sie widmen sich der Verbesserung magnetischer Materialien für deren energieeffiziente Anwendung in elektrischen Maschinen (Generatoren, Motoren) und bei der zukünftigen Kühlung (Klimaanlagen, Kühlschränke).

Aktuell werden exponentiell steigende Anforderungen an Energieumwandlung in Anwendungsbereichen wie umweltschonender Energiebereitstellung durch Windkraft und Wasser oder auch in E-Mobilität und Robotik vorhergesagt. Kein elektrisch angetriebenes Fahrzeug (Lastwagen, Autos, Motor- und Fahrräder) funktioniert nur mit einer Batterie.

Jeder Antriebsmotor braucht speziell angepasste Permanentmagnete, die chemisch robust, mechanisch stabil, und ressourcenschonend – also wiederverwendbar – verbaut werden können. Hinzu kommt, dass Baugrößen möglichst klein und Materialien möglichst leicht sein sollten.

Der zweite Schwerpunkt dieser Ausgabe der UNIKATE und auch des Forschungsverbunds sind magnetokalorische Materialien: Diese verändern, je nach angelegtem äußeren Magnetfeld, ihre Temperatur. Intelligent eingesetzt, betreiben sie hocheffizient Kühlschränke und Klimaanlagen ohne klimaschädliche Kühlmittel. Künftig kann die magnetische Kühlung zudem genutzt werden, um den Energieträger Wasserstoff zu verflüssigen und somit überhaupt transport- und lagerfähig zu machen. In allen benannten Technologien sind effiziente Magnetmaterialien ausschlaggebend, doch beinhalten diese oft Seltene Erden: aufgrund politischer Umstände zeitweise wenig verfügbare – daher



teure – sowie meist umweltschädliche Rohstoffe. Die Lösung dieser vielschichtigen Problematik erfordert die Zusammenarbeit von Expert*innen aus den oben genannten Forschungsdisziplinen. Die Wertschöpfungskette – oder genauer der Wertschöpfungskreis – muss durch spezialisierte und koordinierte Forschungsprojekte, die Hand in Hand gehen, geschlossen werden. Anforderungen zu spezifischen Magnetmaterialien aus den Marketingabteilungen und Konstruktionsbüros müssen Eingang in die Entwicklung und Prozessierung von Materialien bis hin zur atomaren Skala finden. Erkenntnisse aus theoretischer Modellierung und laborskaligen Analysen und Charakterisierung müssen wieder in den „Kreislauf“ der Prozessierung und Konstruktion eingefüttert werden. Und hier findet man die Stärken des angesprochenen Forschungsverbundes SFB/TRR 270, der diese Aspekte in rund zwanzig interdisziplinären Teilprojekten abbildet. Auch wenn der Verbund

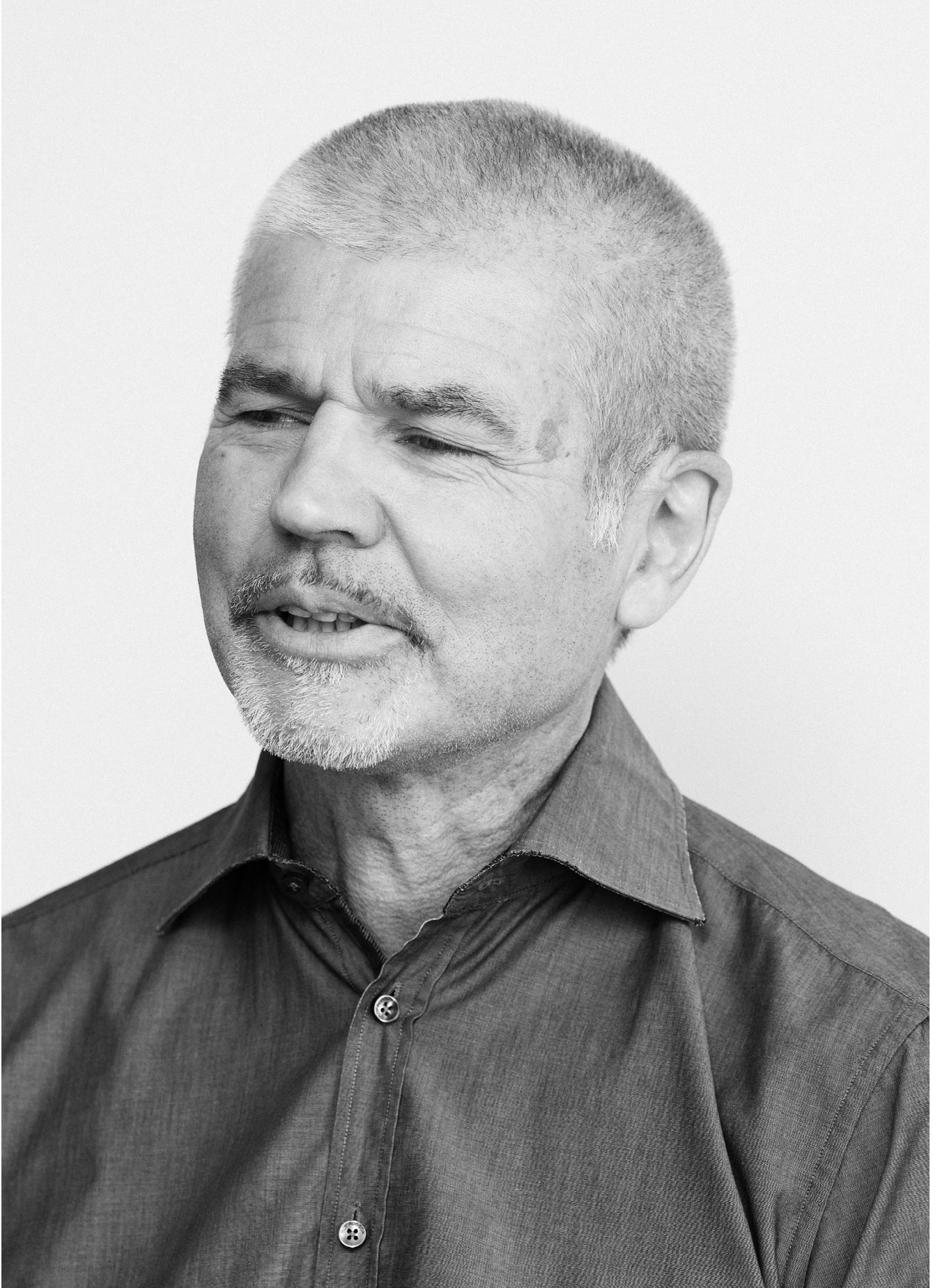
in seiner auf zwölf Jahre ausgelegten Laufzeit nicht alle innovativen Ideen und Konzepte umsetzen kann, so werden die in diesem „Durchlauferhitzer“ ausgebildeten mehr als 100 Masterabsolvent*innen und Doktorand*innen als Multiplikator*innen für die Entwicklung neuartiger magnetischer Materialien und Anwendungen in die Gesellschaft entlassen.

Dieses Heft bietet nun einen Einblick in die Forschungsthemen, die an der UDE und ihrem Umfeld begonnen wurden und weitergeführt werden. Eine beispielhafte Reihe von Projekten, die einen wichtigen Beitrag für die Effizienzsteigerung erneuerbarer Energien wie der Windkraft und auch beim Einsatz im wachsenden Anwendungsfeld der Elektromobilität – eine essentielle Voraussetzung für das Gelingen der Energiewende – leisten, werden anschaulich besprochen und sollen das volkswirtschaftliche Interesse an und die Unterstützung für die Forschung an klassischen Volumengarneten erneuern.

Magnetismus ist und bleibt immer irgendwie faszinierend, quasi magisch, und Materialien klingen oftmals exotisch. Und auch deshalb sind Magnete hundertfach in Anwendungen, in jedes Auto, in oder an jeden Kühlschrank oder in Magnetafeln sowie industriellen Anwendungen wie zum Beispiel die hygienische Verschließung von Bierflaschen, die eine berührungslose Aktion oder Reaktion erfordern, eingezogen. Es gilt, hier neue materialwissenschaftliche Ansätze zu fördern und zu entdecken! Die Reise geht weiter!

Eine interessante und spannende Lektüre wünschen Ihnen

*Prof. Dr. Oliver Gutfleisch und Prof. Dr. Michael Farle
(Sprecher und Co-Sprecher des SFB/TRR 270 „HoMMage“)*



„Die Energiewende ist eine Materialwende!“

Interview mit dem SFB/TRR 270 „HoMMage“-Sprecher Oliver Gutfleisch

Was finden Sie am Magnetismus und an Magneten so faszinierend, Herr Gutfleisch?

„Few subjects in science are more difficult to understand than magnetism.“ (Encyclopedia Britannica, Fifteenth Edition 1989) – nach 30 Jahren Forschungsarbeit im Magnetismus und magnetischen Materialien ist das „leider“ immer noch zutreffend. Es ist eine unendlich lange Reise vom meteoritischen Eisen, Lodestone, die Erfindung des Kompass' in China, Gilberts *de magnete* als erste wissenschaftliche Abhandlung magnetischer Phänomene, Faradays Elektromotor, Maxwell-Gleichungen, Quantenmechanik, Barkhausen-Sprünge, Weiss'sche Domänen und so weiter hin zu superstarken Permanentmagneten, ein immer aktuelles Forschungsgebiet der Festkörperphysik und Materialforschung eingebettet in eine dynamische und volatile globale Gemengelage von Klimawandel, Energietransformation und geopolitischen Abhängigkeiten.

Worum geht es im von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Sonderforschungsbereich/Transregio (SFB/TRR) 270 „HoMMage – Hysterese-Design magnetischer Materialien für effiziente Energieumwandlung“?

Wir forschen zu neuen Magnetmaterialien für nachhaltige Energietechnologien. Hart- und Weichmagnete sind in unserer modernen

Gesellschaft allgegenwärtig, jede*r von uns besitzt und verwendet Dutzende von ihnen im täglichen Leben. Sie sind Schlüsselkomponenten in modernen Energiewandlungs- und Energierückgewinnungssystemen, Elektromobilität, Datenspeicherung und Kommunikation, Unterhaltungselektronik, MRT und magnetischer Trennung, Robotik und Automatisierung, Gebäudeausrüstung wie Wasserpumpen, Stromübertragung und -verteilung. Sie bieten eine Perspektive für CO₂-freundliche oder -neutrale, hocheffiziente, schnelle, miniaturisierte, leichte und nachhaltige Geräte und Technologien. Man benötigt zwei Kilogramm eines Hochleistungs-Permanentmagneten vom Typ NdFeB (Neodym-Eisen-Bor) pro E-Fahrzeug, oder auch 500 kg/MW desselben Werkstoffs für eine direktangetriebene Windturbine, das bedeutet für eine moderne 14 MW-Off-Shore-Anlage sieben Tonnen!

Die Kühlung ist ein blinder Fleck in der allgemeinen Energiedebatte und basiert auf der Gaskompressionskühlung, einer Technologie, die seit mehr als einem Jahrhundert unseren Alltag dominiert, für die zehn Prozent der globalen Treibhausgase und zwanzig Prozent des weltweiten Stromverbrauchs zu veranschlagen sind. Alleine das sind schon erstaunliche Beobachtungen! Die magnetische Kühlung ist nun eine echte Alternative mit einem potenziell viel höheren Carnot-Wir-

kungsgrad (Umwandlung von Wärme in mechanische oder elektrische Energie) von bis zu 60 Prozent. Sie ist gleichzeitig frei von ozonschädigenden, die globale Erwärmung beschleunigenden, toxischen oder explosiven Gasen und potenziell kompakter und leiser. Entscheidend für den Durchbruch der magnetischen Kühlung ist die Entwicklung ressourcenunkritischer Materialien für den magnetokalorischen Wärmetauscher, die eine hervorragende Langzeitleistung aufweisen und großen zyklischen Volumenänderungen und dem Kontakt mit einer Wärmeaustauschflüssigkeit standhalten müssen.

Das ist die Spielwiese für HoMMage – kurz gesagt: Magnete sind Schlüsselwerkstoffe für eine erfolgreiche Energietransformation. Die verwendeten Strategiemetalle werfen jedoch in ihrer Gewinnung politische, soziale und ökologische Probleme auf oder sind schlichtweg teuer. Unser HoMMage-Team ist daher auf der Suche nach ressourcenschonenden und effizienten Alternativen. Der Anteil an Seltenen Erden soll deutlich reduziert oder im besten Fall gänzlich vermieden werden.

Was sind die interessantesten Ergebnisse aus der ersten Förderperiode des Sonderforschungsbereichs?

Ein schönes Beispiel ist unsere Suche nach dem „perfect defect“; Materialinhomogenitäten sind nicht

nur ein unvermeidbares Übel, sondern eine Notwendigkeit, die wir maximal nutzen wollen: in einem Permanentmagneten gilt es, kritische Entmagnetisierungsprozesse im Ansatz zu verhindern oder effektiv aufzuhalten. Diese Defekte können auf das Atom oder Elektron heruntergebrochen, mit dem im Konsortium verfügbaren Methodenspektrum in der Theorie und im Experiment vollständig dargestellt und idealerweise durch Legierungs- und Mikrostrukturdesign so manipuliert werden, dass zum Beispiel eine magnetische Domänenwand maximal am Defekt haftet und damit unbeweglich ist.

Dieser materialphysikalische Ansatz auf der Nanoebene kann, wenn erfolgreich, auch globale Effekte haben; eine höhere Domänenwandhaftkraft spart kostbare schwere Seltene Erden wie Terbium und Dysprosium ein, die im Elektromotor für den Betrieb im E-Fahrzeug ansonsten notwendig sind. 95 Prozent der Elektrofahrzeuge verwenden heutzutage NdFeB-Permanentmagnet-erregte Motoren; das Potenzial einer Verbesserung des Materials liegt damit auf der Hand. Die Diskussion um die Elektromobilität konzentriert sich aber in der Regel auf das Thema Batterie, wobei die zweite und dritte wichtige Komponente, die Permanent- und Weichmagnete, oft übersehen werden. Alle drei Komponenten sind für elektrische Antriebsstränge in Elektrofahrzeugen gleichermaßen wichtig. Permanentmagnete mit hoher Energiedichte und Seltenen Erden sind das Herzstück der energieeffizientesten elektrischen Antriebe mit der höchsten Leistungsdichte und dem höchsten Drehmoment bei Betriebstemperatur. Vereinfacht gesagt, jede Batterie braucht (!) einen Magneten, was bedeutet, dass sich die Reichweite eines Autos bei gleicher Batterieladung deutlich erhöht, wenn bessere Magnete eingesetzt werden.

Und eine Erfolgsstory aus dem zweiten Projektbereich, der Magnetokalorik?

Hier sind zum Beispiel unsere Arbeiten zu „Magnetism First“ – so umschreiben wir das gerne – zu nennen. Es geht um das Zusammenspiel von magnetischen, strukturellen und elektronischen Beiträgen zur Gesamtentropieänderung in magnetokalorischen Materialien. Insbesondere bei Phasenübergängen erster Ordnung ist der „cross-talk“ zwischen den drei Subsystemen höchst komplex und beeinflusst letztlich die lokalen und globalen Hystereseverluste und damit auch die Kühlleistung des Endgeräts, wie zum Beispiel einer Klimaanlage oder eines Kühlregals im Supermarkt.

Wir haben enorme Fortschritte in korrelativen und simultanen Messungen von Magnetisierung, thermischer Response, Magnetostraktion und elektrischen Widerstand gemacht; wir sind noch einen Schritt weitergegangen und können nun diese Messungen an der ID12 Strahllinie an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) mit XMCD (zirkularer magnetischer Röntgendiffraktion) elementspezifischen Hysteresemessungen kombinieren. Damit haben nun wir eine weltweit führende Position in der Grundlagenforschung zu magneto- und multi-kalorischen Phänomenen und Materialien erreicht.

Wie geht es in der zweiten Förderperiode weiter?

In der neuen Förderperiode setzen wir verstärkt auf moderne Technologien wie die Additive Fertigung und maschinelles Lernen unter Einsatz von Künstlicher Intelligenz, um die Entdeckung geeigneter Kompositionen und idealer Mikrostrukturen sowie geeigneter ressourcenschonender Herstellungswege signifikant zu beschleunigen. Wir gehen über die primären magnetischen Eigenschaften hinaus, da die Einsatzbereiche von Magnetwerkstoffen immer anspruchsvoller werden, wir schauen hier auch auf komplexere

Anforderungsprofile zum Beispiel in schnell rotierenden Elektromaschinen; hochdynamische Belastungen erfordern neben den magnetischen Eigenschaften zusätzliche Funktionalitäten wie mechanische (hohe Festigkeit und Zähigkeit, gute Verschleißfestigkeit) und chemische Stabilität, maßgeschneiderte elektrische und thermische Transporteigenschaften, Formbarkeit, Nachhaltigkeit und natürlich Erschwinglichkeit.

Wie wirken Sie mit dem Sonderforschungsbereich in die Gesellschaft?

Mit dem integrierten Graduiertenkolleg leistet der Verbund einen wichtigen Beitrag zur Ausbildung von jungen Wissenschaftler*innen. Diese finden rasch in den relevanten Industrien anspruchsvolle Positionen, wir ermutigen und fördern natürlich auch eine akademische Karriere beziehungsweise zeigen als dritten Karrierepfad die Selbstständigkeit in einem Spin-Off auf. Die zukunftsweisende Forschung der ersten Förderperiode wird auch durch die Bewilligung von drei so genannten „Wissenschaftstransferprojekten“ unterstrichen. Diese aus dem SFB/TRR270 heraus initiierten Projekte dienen der direkten Überführung der gewonnenen Erkenntnisse in industrierelevante Technologien. Letztlich wollen wir mit unserer Forschung auch Entscheidungsträger in Politik und Wirtschaft über Strategiemetalle als kostbare Ressource in der Energietransformation informieren und zum dringend benötigten Handeln ermutigen. Die Energiewende ist eine Materialwende!

Erklären Sie doch bitte die Begriffe Strategiemetalle und Ressourcenkritikalität!

In unserem SFB geht es in erster Linie um die Lanthanide, also die Seltenen Erden, aber auch Kobalt, Gallium, Indium sind typische Strategiemetalle, die im Magnetismus wichtig sind. China hat seit den 1980er Jahren mit einer strategischen

Expansion entlang der gesamten Wertschöpfungskette der Seltenen Erden – von der Erzgewinnung zum fertigen Magneten bzw. E-Motor – begonnen und beherrscht nach Angaben der Internationalen Energieagentur heute fast 90 Prozent der weltweiten Raffineriekapazitäten. Gleichzeitig zum Beispiel ist nach Angaben des US Department of Energy (2018) der Wert der in die Vereinigten Staaten eingeführten Waren, die Seltene Erden enthalten, ca. 1,2 Billionen Dollar. Ein Modell der Bewertung einer Ressourcenkritikalität beruht auf drei Hauptaspekten, (1) Versorgungsrisiko (Monopol vs. Diversifizierung der Versorgung), (2) Umweltauswirkungen und (3) Anfälligkeit einer Zukunftstechnologie wie die Elektromobilität für Versorgungseinschränkungen. Idealerweise wäre ein globales Nachfrage-Angebot-System für Seltene Erden in der Lage, Versorgungsunterbrechungen oder eine veränderte Nachfrage abzufedern. Schlüsselfaktoren zur Bewertung sind geologische Verfügbarkeit, Stabilität und Angemessenheit der Versorgung, derzeitige und künftige Auslastung der Minen (statische und dynamische Reichweite eines Metalls im Vergleich zu den gegenwärtigen und projizierten Bedarfen), Abhängigkeit von Importen und Lieferketten, geopolitische Lage, wirtschaftliche Entwicklungen, Wiederverwertbarkeit, Substituierbarkeit, ökologische Auswirkungen, soziale und regulatorische Komponenten und das mögliche Auftreten neuer konkurrierender Technologien. All diese Aspekte sollten in eine umfassende Analyse der Kritikalität von Ressourcen einbezogen werden. Innerhalb der EU ist Deutschland das wichtigste Zielland für Chinas Seltenerd-Permanentmagnete. Allein auf Deutschland entfallen rund 10.000 t/Jahr oder fast 20 Prozent der chinesischen Ausfuhren von NdFeB-Magneten. Auf einen Nenner gebracht: unsere Resilienz in der EU gegenüber dem chinesischen Versorgungsmonopol für Seltene Erden ist äußerst dürftig.

Dies ist im Prinzip seit langem bekannt, Schlussfolgerungen werden aber nicht gezogen. Zumindest auf der wissenschaftlichen Ebene versuchen wir mit neuen, effizienteren Magnetmaterialien zu einer Lösung beizutragen!

Wo soll die Reise hingehen, Herr Gutfleisch?

Die Entwicklung von neuen Materialien mit traditionellen Methoden von Versuch und Irrtum und die Beurteilung durch Expert*innen führt zu einer riesigen Anzahl durchzuführender Experimente. Dies mit der Konsequenz, dass die Entwicklung von Werkstoffen nur langsam vorangeht, was sich auch darin widerspiegelt, dass der letzte Super-Permanentmagnet (Nd₂Fe₁₄B – die Grundlage für die Elektromobilität), der auf ressourcenkritischen Seltenerdelementen basiert, vor vier Jahrzehnten entdeckt wurde. Wir wollen die Forschung an Magnetmaterialien transformieren, wir wollen die Entdeckung und Optimierung von Materialien durch ein umfassendes Verständnis der Hysterese auf allen Längenskalen und durch ein rationales, sich selbst optimierendes Design von Stöchiometrie, Mikrostruktur und Prozessierung revolutionieren. Dies beinhaltet perspektivisch ein kritisches Gleichgewicht von Intuition und Expert*innenwissen der Forschenden, gepaart mit der extrem gesteigerten Produktivität, Reproduzierbarkeit in der Synthese, Charakterisierung und Dateninterpretation in autonomen Experimenten.

Zur Person

Oliver Gutfleisch ist Professor für Funktionsmaterialien an der TU Darmstadt. Er studierte Materialwissenschaft an der TU Berlin, promovierte in Birmingham und war Forschungsgruppenleiter am Leibniz-Institut IFW Dresden. 2012 wechselte er an die TU Darmstadt, seither war er auch als einer der wissenschaftlichen Leiter am Aufbau des Fraunhofer IWKS (Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie) beteiligt; seit 2022 führt er diese Tätigkeit in beratender Funktion fort. Seine Interessen reichen von Permanentmagneten für Windenergie und Elektromobilität über energieeffiziente magnetokalorische Festkörperkühlung bei Raumtemperatur und für die Wasserstoffverflüssigung, Hochentropie-Legierungen, magnetische Formgedächtnislegierungen, und Nanopartikel für biomedizinische Anwendungen. Ressourceneffizienz auf Element-, Prozess- und Produktebene sowie das Recycling von Seltene Erden enthaltenden Materialien stehen ebenfalls im Fokus seiner Arbeit.

Oliver Gutfleisch hat mehr als 500 Artikel in begutachteten Zeitschriften veröffentlicht und mehr als 260 eingeladene Vorträge gehalten. Im Jahr 2011 war er IEEE Magnetics Society Distinguished Lecturer zum Thema Magnetmaterialien für Energieanwendungen. Er ist Vorsitzender des Fachausschusses Funktionswerkstoffe der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde (DGM). Seit 2024 ist er gewählter DFG-Fachkollegiat für Materialwissenschaft. Er ist Mitgründer von zwei Spin-off-Unternehmen im Bereich Magnetismus.

Von 2009 bis 2011 war Gutfleisch Koordinator eines EU-Projekts zur Verbesserung des Gender-Diversity-Managements in der Materialforschung. Von 2014 bis 2017 koordinierte er das hessische LOEWE-Exzellenzprogramm „Response“. Er war Gastprofessor am CNRS Grenoble, NIMS Tsukuba, Imperial College London, Chinese Academy of Science NIMTE Institute in Ningbo und der Universität Parma. 2017 wurde er mit einem ERC Advanced Grant (Cool Innov) ausgezeichnet, und 2018 erhielt er den Preis der DGM. Seit 2020 ist Oliver Gutfleisch Sprecher des DFG-Sonderforschungsbereichs 270. Er wurde 2020 zum IEEE Fellow ernannt und leitet seit Oktober 2020 die externe Forschungsgruppe „De Magnete“ am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf. Seit 2023 ist Oliver Gutfleisch Associate Editor von „Acta und Scripta Materialia“ und Koordinator des EU Pathfinder Open Project „CoCoMag“. 2023 erhielt er die höchste Auszeichnung der European Magnetism Association (EMA) für die Förderung des Magnetismus in Europa.



Exotische ferromagnetische Materialien können eine magnetische Reaktion zeigen, die an das Verhalten eines magnetischen Monopols erinnert. In diesem Artikel werden die Materialien und Syntheseverfahren beschrieben, mit denen solche exotischen „Quasi-Monopol“-Magnete in sogenannten „Schalenferromagneten“ produziert werden können. Wichtig dabei ist die detaillierte Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen magnetischen Komponenten auf der Nanoskala.

Ein mysteriöses Material mit magischer Wirkung?

Exotische Ferromagnete mit Quasi-Monopol-Charakter

Von Michael Farle

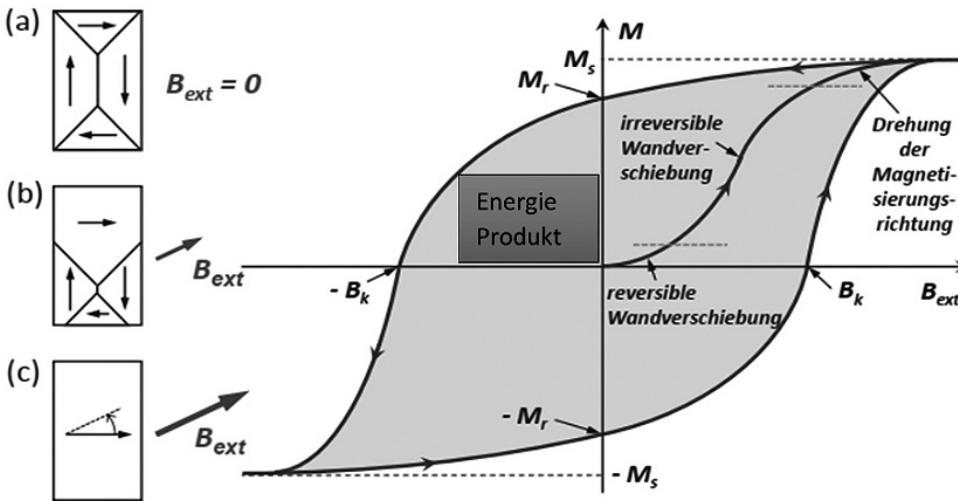
Wir wissen, dass Magnetfelder feste Materialien und Lebewesen durchdringen und ihre Wirkung darin und dahinter spürbar ist. Wenn wir einen Magneten in zwei Teile aufschneiden, bekommen wir zwei Magnete und bei weiteren Schnitten erhalten wir vier, acht ... und dies immer so weiter. Sind diese mysteriösen Eigenschaften nun „zauberhaft-magisch“? Nein, die Physik bietet zwar komplizierte, aber eindeutige Beschreibungen dieses Verhaltens. Zunächst muss Folgendes klar festgestellt werden: Magnete haben immer zwei Pole, einen Nord- und einen Südpol. Diese Pole bilden einen sogenannten Dipol und die Magnetfeldlinien sind immer geschlossen. Diese Aussage gilt auf allen Längenskalen vom Erdmagnetfeld bis hin zum atomaren Dipol. Während man elektrische negative und positive Ladungen voneinander trennen kann, ergeben sich beim Zerteilen eines magnetischen Dipols keine freien Monopole, sondern stets neue Dipole. Also gibt es eigentlich keine Möglichkeit, diese fundamentale Eigenschaft auszutricksen und einen Magneten mit quasi Monopol Charakter zu bauen? Das ist im Prinzip richtig, ein individueller Magnet hat immer zwei Pole! Allerdings kann man magnetische Dipole so anordnen, zum Beispiel in sogenannten Spin-Eis-Konfigurationen, dass man lokal magnetische Quasi-Monopole als Anregungen des magnetischen Systems identifizieren kann [<https://pro-physik.de/nachrichten/magnetische-monopole-im-spineis-gesichtet>]. Bei einem elektrischen Monopol (positive oder negative Ladung) verlieren sich die elektrischen Feldlinien im Unendlichen und führen nie wieder zum eigenen Ursprung zurück wie bei einem Magneten – sogar wenn die beiden Pole des Magneten sehr weit voneinander entfernt sind. Man erinnere sich nur an den Nord- und Südpol der Erde. Der eine kann ohne den anderen nicht existieren. Und hier beginnt die „Magie“.

Nun impliziert der Untertitel dieses Textes Monopoleigenschaften

eines Permanentmagneten (Ferro-magneten), auf die ich später im Text eingehen werde. Doch zunächst müssen ein paar fundamentale Konzepte magnetischer Materialien rekapituliert werden, bevor ich den von uns gemessenen Effekt verständlich machen kann. Ganz allgemein: Es existieren verschiedene Typen, quasi Geschmacksrichtungen, von Magneten. Einige sind abstoßend und andere anziehend. Man kann sogar sagen, dass jedes Material, vom Festkörper wie Metallen oder Keramiken bis hin zu Lebewesen und Gemüse wie Frösche und Erdbeeren, magnetisch ist. Die Fachbegriffe sind a) Diamagnetismus, b) Paramagnetismus, c) Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus. Ein diamagnetischer Anteil ist in jedem chemischen Element beziehungsweise Atom, vorhanden. Allerdings ist dieser so schwach, dass er durch die Beiträge der anderen Magnetismus-Typen meistens überdeckt wird. Einen Paramagneten kann man sich als aus vielen atomaren magnetischen Dipolen zusammengesetzt vorstellen, die bei endlichen Temperaturen räumlich und zeitlich wild fluktuieren und somit keine Netto-Magnetisierung zeigen. Erst in starken externen Magnetfeldern wie sie zum Beispiel durch Elektromagnete erzeugt werden können, erkennt man den abstoßenden Charakter des Diamagneten und den anziehenden Charakter des Paramagneten. Das mit dem Magnetismus im Allgemeinen verknüpfte Material ist der Ferromagnet oder auch der Ferrimagnet. Beide Materialien erzeugen große magnetische Flussfelder, deren Wirkung wir im täglichen Leben als abstoßende oder anziehende Kräfte zum Beispiel bei Kühlschrankschrankmagneten erleben. Ein Antiferromagnet, der für unsere spätere Diskussion noch wichtig wird, setzt sich hingegen aus antiparallel orientierten atomaren magnetischen Dipolen zusammen. Sowohl in Ferro-, Ferri- und Antiferromagneten sind die magnetischen Momente in ihrer Orientierung über lange

Zeiten („permanent“) stabil. Diese Eigenschaft beruht auf einer rein elektrostatischen Wechselwirkung unter Hinzunahme einer quantenmechanischen Symmetriebedingung (Pauli-Verbot). Beides zusammen beschreibt die sogenannte Austauschwechselwirkung, die letztlich für die Stabilisierung der Permanentmagnete verantwortlich ist. Die energetisch günstigste Orientierung (=Vorzugsrichtung) dieser stark „verhakten“ (gekoppelten) magnetische Dipole in einem makroskopischen Festkörper beliebiger Form ist durch die magnetische Anisotropieenergie bestimmt, die als mikroskopische Ursachen die sogenannte Spin-Bahn und Dipol-Dipol-Wechselwirkung hat.

Nach dieser Kurzzusammenfassung der Magnettypen konzentrieren wir uns auf die Permanentmagnete und insbesondere nachfolgend auf den speziellen neuen Typus des „Shell“-Ferromagneten. Wie schon im Editorial angesprochen, haben Permanentmagnete die bemerkenswerte Eigenschaft einen Energieinhalt zu speichern und diesen für Jahrzehnte aufbewahren zu können. Erst durch spätere Aktivierung mittels eines externen Magnetfeldes kann diese Energie freigesetzt und in andere Energieformen wie Wärme oder Elektrizität umgewandelt werden. Das typische Verhalten eines Ferromagneten in einem externen Magnetfeld ist in Abbildung (1) zu sehen. Man beachte das symmetrische Verhalten sowohl auf der vertikalen Achse als auch auf der horizontalen Achse. Beim Koerzitivfeld B_k dreht sich die negative Magnetisierung in die positive Richtung. Dies geschieht im Allgemeinen nicht sprunghaft, da sich einzelne Bereiche des Ferromagneten, die sogenannten Weiss'schen Bezirke oder magnetischen Domänen, bei unterschiedlich starken Magnetfeldern bilden und drehen. Erst oberhalb eines externen Sättigungsfeldes zeigen alle Domänen in die Richtung des externen Magnetfeldes. Die Sättigungsmagnetisierung ist erreicht.



(1) Typische magnetische Hysterese eines Permanentmagneten. Die Magnetisierung M ist über dem magnetischen Fluss $B_{ext} = \mu H_{ext}$ aufgetragen. Koerzitivfeld B_k , Sättigungsmagnetisierung M_s , remanente Magnetisierung M_r bei $B_{ext} = 0$ und das magnetische Energieprodukt sind eingezeichnet. Man beachte, dass das Produkt aus M und B_{ext} eine Energiedichte darstellt. Somit sind Flächen in diesem Diagramm Energiedichten in Joule/cm^3 . Des Weiteren sind in a) bis c) Weiss'sche Bezirke (magnetische Domänen) eines rechteckigen Magnetfilms schematisch mit ihren jeweiligen Ausrichtungen der Magnetisierung (Pfeile) für verschiedene Magnetfeldstärken B_{ext} gezeichnet. Bei genügend großem Feld sind alle Domänen gleich ausgerichtet, und das Material ist magnetisch „gesättigt“, das heißt die maximal mögliche Magnetisierung ist erreicht. Man beachte, dass die remanente Magnetisierung für Messungen von positivem zu negativem Magnetfeld hin positiv ist, während in umgekehrter Richtung die Magnetisierung negativ ist.

Quelle: angepasst nach R. Groß, A. Marx, Festkörperphysik, Oldenbourg München.

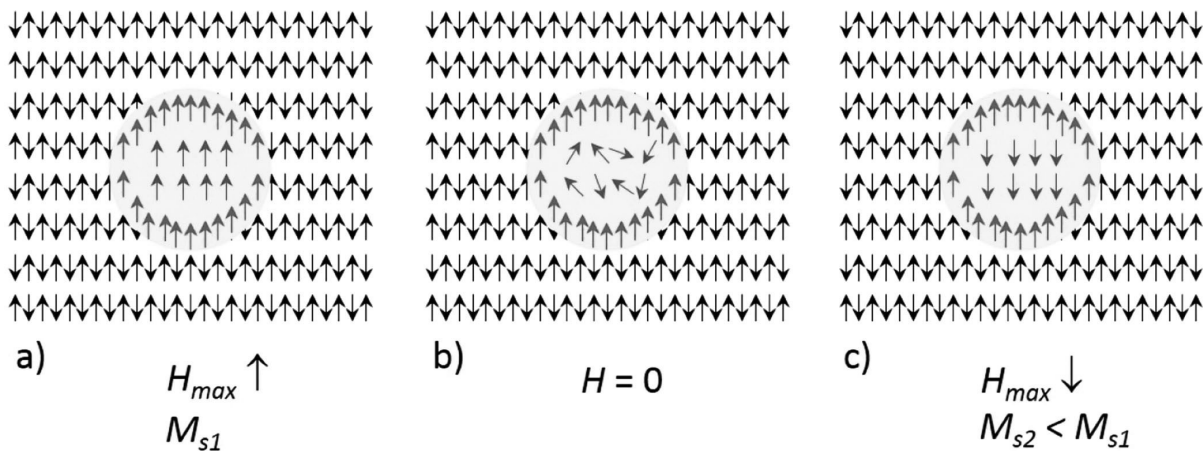
Nach dieser Einstimmung kommen wir nun zum Ferromagneten mit „Quasi-Monopol-Charakter“! Es handelt sich um ein neuartiges magnetisches Material, dessen überraschendes Verhalten am besten im Video nachzuvollziehen ist. Das Phänomen ist im YouTube-Video „Shell Ferromagnetism Narrated“ (<https://www.youtube.com/watch?v=0VlSksW2G-s>) gezeigt. Hier wird ein Daumnagel-großes spezielles magnetisches Material, dessen Herstellung und Zusammensetzung nachfolgend noch näher erläutert wird, einem großen externen Magnetfeld ausgesetzt. Man erkennt: Auf der einen Seite lässt sich das etwa daumnagelgroße Teilchen von einem Magneten, der natürlich einen Süd- und Nordpol hat, anziehen. Dreht man den Stabmagneten um 180 Grad, passiert hingegen nichts. Wie im Video erläutert wird, ist dieser Effekt mehr als ungewöhnlich, und es drängt sich natür-

lich die Frage auf, wie man dieses sehr spezielle Material erzeugt und wie die magnetische Wirkung erklärt werden kann.

Dieses magnetische „Monopol“-Material wird durch Erhitzen einer Legierung aus Nickel und Mangan mit nahezu gleichen Anteilen unter Hinzugabe weniger Prozentanteile des Elements Indium in einem starken Magnetfeld bei rund 380°C hergestellt. Dabei verändert sich der Aufbau des Materials. Es bilden sich einzelne, wenige Nanometer große Partikel, die vergleichsweise viel mehr Indium in der nanoskaligen Ausscheidung eingelagert haben, das aus der umgebenden Matrix „angesogen“ worden ist. Diese Indium-reichen Partikel sind nun die, die andere magnetische Eigenschaften als die umgebende Matrix haben, die sich ebenso einer Veränderung unterzogen hat. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur verhält sich dieses neu zusammen-

gesetzte Material wie ein einseitiger Magnet, vereinfacht ausgedrückt, wie ein Nordpol. Interessanterweise konnte dieser Monopol-Charakter nur nach Erhitzen – technisch sagt man „Anlassen“ – in einem Magnetfeld erhalten werden. Ohne Magnetfeld war der Effekt nicht existent.

Nun war die Neugierde der Wissenschaftler*innen geweckt. Wie konnte es sein, dass ein makroskopisches ferromagnetisches Material scheinbar nur einen Pol aufweist? Ein Verständnis, besser gesagt, eine funktionierende Beschreibung oder Modellbildung, für dieses überraschende Phänomen erfordert ein tieferes Verständnis der komplexen Wechselwirkungen verschiedener Spielarten von Magnetismus, wie sie stark vereinfacht zu Beginn dargestellt wurden. Aber dennoch will ich im nachfolgenden versuchen, das Modell anschaulich zu beschreiben.



(2) Eine Modellbeschreibung der resultierenden magnetischen Konfiguration nach der Zersetzung der Probe in einem Magnetfeld. Der kreisrunde grau schattierte Bereich stellt die superparamagnetische Ausscheidung schematisch dar und die umgebenden antiparallel ausgerichteten Spins stellen die antiferromagnetische Matrix Ni-Mn dar. Die parallel stehenden Pfeile am Rand des grauen Kreises (eigentlich ein dreidimensionales Partikel) sind durch die Austauschwechselwirkung mit der Matrix in einer festen Richtung fixiert. Ein extern angelegtes Magnetfeld kann deren Richtung zunächst nicht verändern. Erst wenn das externe Feld einen kritischen Wert übersteigt, kann deren Richtung gedreht werden. Die magnetischen Momente (Pfeile) im Inneren des Partikels dagegen können in Magnetfeldern H_{\max} gedreht werden. (a) Alle Spins im Partikel (grauer Kreis) sind parallel zum externen Feld ausgerichtet (in diesem Fall auch zum anfänglichen Feldmaximum der Messung). (b) Das externe Feld ist Null. Die Momente innerhalb des Partikels sind zufällig ausgerichtet, aber die magnetischen Momente in der Schale des Partikels bleiben ausgerichtet. (c) Die inneren magnetischen Momente richten sich in umgekehrter Feldrichtung aus. Die Grenzflächenspins bleiben in der Richtung des während der Entmischung angelegten Feldes ausgerichtet. Die resultierende Magnetisierung ist kleiner als in (a) und führt zu einer vertikalen Verschiebung der Hysterese.

Quelle: Çakır, A., M. Acet, M., Farle: Shell-ferromagnetism of nano-Heuslers generated by segregation under magnetic field, *Sci Rep.* 2016; 6: 28931. doi: 10.1038/srep28931

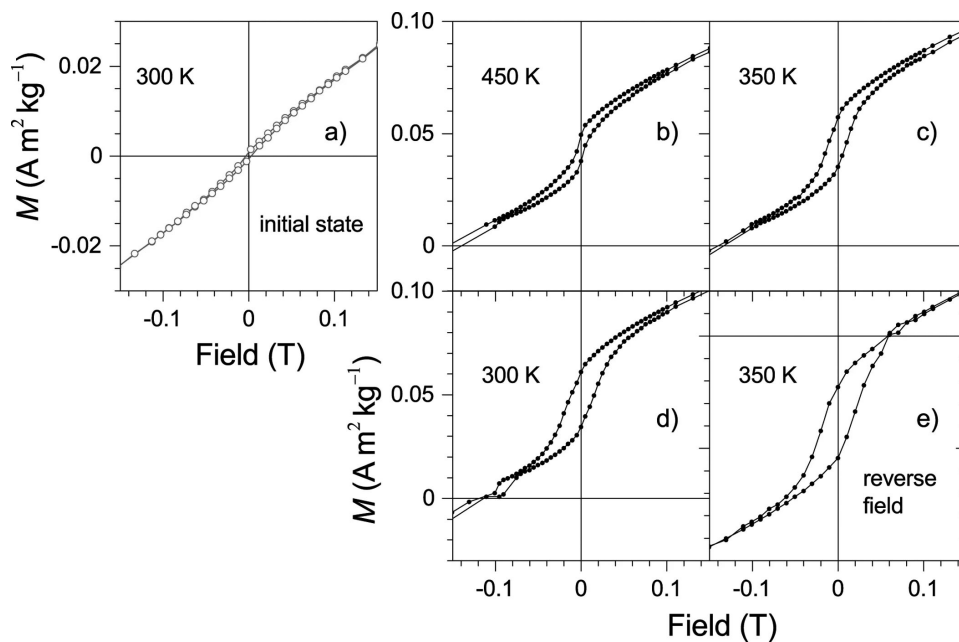
Modellbeschreibung (Cartoon)

Das im Video gezeigte magnetische Verhalten lässt sich, wiederum stark vereinfacht, folgendermaßen beschreiben (Abb. 2). In dem verwendeten Modell bestehen die Partikel (graue Kreise in Abb. 2) aus einem Kern und einer Hülle und sind in einer antiferromagnetischen Matrix eingebettet, die wiederum eine sehr hohe magnetische Anisotropie aufweist. Die schwarzen Pfeile in Abbildung (2) kennzeichnen die Richtung der atomaren magnetischen Momente in der antiferromagnetischen NiMn-Matrix. Man erkennt, dass diese antiparallel angeordnet sind. Die Richtung der magnetischen Momente („Stabmagnete“) der beiden Untergitter für Moment „nach oben“ und Moment „nach

unten“ zeigend, sind durch die Austauschwechselwirkung in antiparalleler Ausrichtung fixiert, und die Orientierung ist durch eine sehr starke magnetokristalline Anisotropie aufgrund der tetragonalen Verzerrung in diesem Kristallgitter in einer Richtung fixiert. Die Einschlüsse, die im vereinfachten Modell als Kugeln angenommen werden, sind superparamagnetisch und würden im Prinzip zeitlich schnell fluktuieren und somit keine Nettomagnetisierung zeigen. Allerdings sind die magnetischen Momente (Pfeile) der Randbereiche (Pfeile im Kreis) wiederum durch die Austauschwechselwirkung mit den Atomen der Matrix (antiparallele Pfeile auf weißem Grund, Material: $L1_0\text{NiMn}$) ausgerichtet und fixiert. Somit bleibt die Magnetisierungsrichtung der Hülle immer gleich – im Kern dagegen lässt sie

sich von außen beeinflussen. Die Probe lässt sich nur dann anziehen, wenn die Magnetisierung innen und außen gleich ausgerichtet ist – und auch dann nur auf der entsprechenden Seite. Doch dann ist ihre Kraft dreimal stärker als die der Elektromagnete, mit denen man auf Schrottplätzen ganze Autos hochhievt. Weist die Magnetisierung in Kern und Hülle hingegen zu verschiedenen Seiten, so hebt sich die Wirkung komplett auf. [1–5]

Nun sind Videos oder Cartoons des Verhaltens überraschend und Interesse weckend, aber die quantitative Beschreibung erfordert detaillierte Messungen der Magnetisierung dieses Materials als Funktion eines äußeren Magnetfeldes B_{ext} , das heißt die Aufnahme einer magnetischen Hysterese-Kurve. In Abbildung (3a) ist diese für den



(3) Die Magnetisierung von $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{45.5}\text{In}_{4.9}$ als Funktion eines externen Magnetfeldes im Bereich $-0.15 \leq \text{Bext} \leq 0.15$ T. (a) Der Anfangszustand bei 300 K. (b) Nach der Temperaturbehandlung bei 650 K, die zur Ausscheidung von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ Partikeln (graue Scheiben in Abb. 2) führt, gemessen bei 450 K (c) bei 350 K, und (d) bei 300 K. (e) Magnetisierungsmessung desselben Ausgangsmaterials bei 350 K, das in umgekehrter Feldrichtung bei 650 K ausgelagert worden war. Dies zeigt gegenüber der positiven Verschiebung der Hysterese nach oben auf der y-Achse die umgekehrte Verschiebung nach unten. Man beachte, dass die Hysteresen keine laterale Verschiebung aufweisen und dass die remanente Magnetisierung immer positiv ist – im Gegensatz zu dem konventionellen Ferromagneten (Abb. 1).

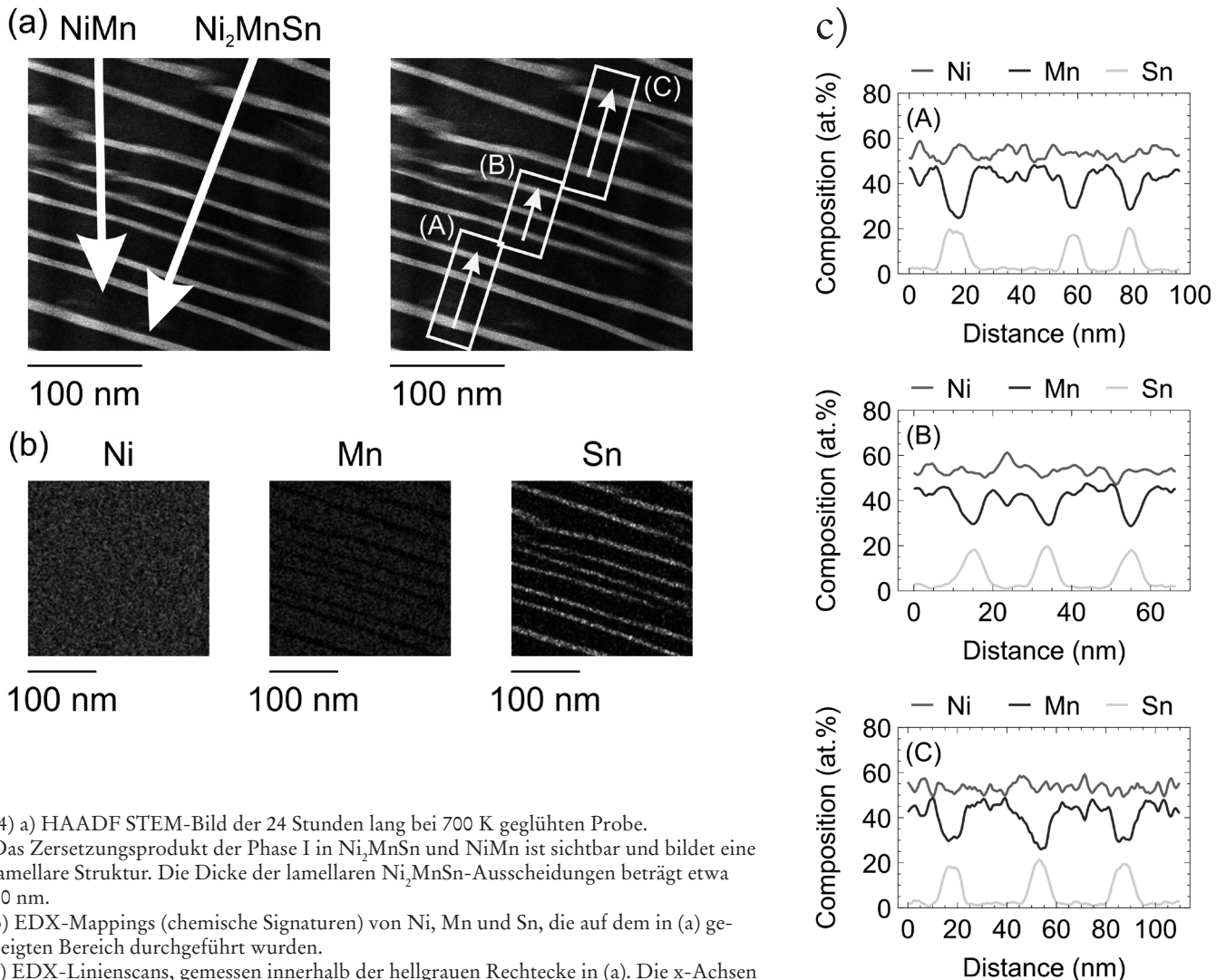
Quelle: Çakır, A., M. Acet, M., Farle: Shell-ferromagnetism of nano-Heuslers generated by segregation under magnetic field, *Sci Rep.* 2016; 6: 28931. doi: 10.1038/srep28931

Anfangszustand des Ausgangsmaterials $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{45.5}\text{In}_{4.9}$ gezeigt. [1] Man erkennt, dass das Ausgangsmaterial quasi keine Hysterese aufweist. Die anschließende Auslagerung bei 650 K in einem externen Magnetfeld über viele Stunden liefert nun stark veränderte Hysteresekurven, die für alle gemessenen Temperaturen (b)–(d) eine vertikale Verschiebung der Magnetisierung zeigen. Aufgrund dieser vertikalen Verschiebung ist die remanente Magnetisierung sowohl für den Hysteresezweig, der von großen positiven zu negativen Feldern als auch für den Zweig, der von negativen zu positiven Feldern gemessen wurde, jeweils positiv. Die Manipulierbarkeit dieses Verhaltens zeigt sich in der Hysteresekurve (e). Hierzu wurde das Material in einem um 180° invertierten Magnetfeld ausgelagert. Als Resultat ist die

Magnetisierung nun vertikal nach unten verschoben. Die remanenten Magnetisierungen sind nun jeweils negativ. Dieses Verhalten der vertikalen Hysteresekurven-Verschiebung wird durch das oben gezeigte Modell beschrieben. Das Ausgangsmaterial $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ scheidet beim Heizen Partikel (graue Scheiben in Abb. 2) der ungefähren Zusammensetzung Ni_2MnIn aus. Übrig bleibt die umgebende Matrix NiMn , die ein stark anisotroper Antiferromagnet ist [1]. Ni_2MnIn selber ist ein Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur knapp oberhalb der Zimmertemperatur. Aufgrund der kleinen Volumina der Ausscheidungen verhalten sich diese Partikel wie Super-Paramagnete, die im Prinzip bei den Messtemperaturen fluktuieren sollten. Aber, da diese Partikel über ihre magnetischen Momente der Hülle mit der umge-

benden Matrix „verhakt“, das heißt über die Austauschkopplung fixiert sind, kann sich ihre Magnetisierung nicht thermisch drehen. Dies wird erst durch Anlegen eines externen Magnetfeldes möglich. Diese komplexe Situation ist vielleicht mit kleinen Tanzgruppen zu vergleichen. Diese Gruppen (Partikel) werden in einem dicht gedrängten Publikum fixiert und können sich nicht umorientieren – es sei denn, ein externes Kraftfeld (Konzert, Orchester) führt zur Ausrichtung.

Allerdings ist das Modell in Abbildung (2) zu stark vereinfacht. Es ist beliebig unwahrscheinlich, dass sich solche perfekten „Cartoonartigen“ sphärischen Ausscheidungen in realen Materialien bilden. Und für ein tieferes Verständnis, das die Möglichkeit zur Manipulation und Optimierung des magnetischen



(4) a) HAADF STEM-Bild der 24 Stunden lang bei 700 K geglähten Probe. Das Zersetzungsprodukt der Phase I in Ni₂MnSn und NiMn ist sichtbar und bildet eine lamellare Struktur. Die Dicke der lamellaren Ni₂MnSn-Ausscheidungen beträgt etwa 10 nm.

b) EDX-Mappings (chemische Signaturen) von Ni, Mn und Sn, die auf dem in (a) gezeigten Bereich durchgeführt wurden.

c) EDX-Linienscans, gemessen innerhalb der hellgrauen Rechtecke in (a). Die x-Achsen der Linienscans folgen der Richtung der hellgrauen Pfeile.

Quelle: Nicolas Josten

Materials bietet, möchten Forscher*innen natürlich die wahre Form und Anordnung dieser Ausscheidungen experimentell bestimmen und „sehen“, das heißt visualisieren. Die Analyse und Charakterisierung steht allerdings vor folgenden Problemen:

a) Kann man die chemische Zusammensetzung der Partikel auf atomarer Skala bestimmen?

b) Ist eine räumliche Auflösung von besser als 1 nm für die Identifikation der Form und Anordnung der Partikel möglich?

c) die Ausscheidungen sind innerhalb (!) des Materials, und deren Identifikation erfordert einen Blick ins Innere. Dieses ist mit der

Fragestellung zu vergleichen, wie man Stecknadelköpfe in einer Torte finden und deren Lage, Form und chemische Zusammensetzung identifizieren kann. Dank modernster Charakterisierungsmethoden in der Transmissionselektronenmikroskopie und mit Hilfe der sogenannten „Atom Probe Tomography“ ist die Informationsgewinnung mit nahezu atomarer Auflösung möglich (siehe hierzu den Artikel von Leopoldo Molina-Luna und Baptiste Gault in diesem Heft). Die Anwendung dieser Analytik liefert nun überraschende Erkenntnisse, wie sie im nachfolgenden Kapitel kurz beschrieben sind.

Die wahre Form der „Partikel“

Wie erwähnt, ist die Bildung von Shellferromagneten nicht auf NiMn-Materialien mit In beschränkt, sondern auch andere Mischungen sind möglich. In Abbildung (4) ist eine detaillierte chemische Analyse von Ni₅₀Mn₄₅Sn₀₅ nach vielen Stunden Anlassen bei 600 K in einem externen Magnetfeld gezeigt. Für das resultierende Material erhält man Koerzitivfeldstärken von rund 5 Tesla. Durch eine clevere Kombination von Transmissionselektronenmikroskopie und „Atom Probe Tomography“ konnte die wahre Morphologie der magnetischen Ein-

schlüsse (Prezipitate) identifiziert werden. Deren Zusammensetzung ist ungefähr $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{29}\text{Sn}_{19}$, und die durchschnittliche Zusammensetzung der Matrix (schwarze Flächen in Abb. 4) ist $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{44}\text{Sn}_{02}$. Man erkennt, dass die „Partikel“ alles andere als Kugeln wie im Cartoon-Modell angenommen sind. Es bildet sich eine wunderschöne lamellare Struktur, die aus nanoskaligen Schichten der verschiedenen Zusammensetzungen besteht. Dank dieser Erkenntnis und dem Wissen, dass man solche „Schichtsysteme“ durch langes Heizen im Magnetfeld erzeugen kann, bieten sich den Forschenden nun weitere Möglichkeiten, durch geschickte Prozessierung magnetische Parameter den Bedürfnissen in verschiedenen Anwendungen anzupassen. Als Ausblick für diese exotischen Magnete kann man an Anwendungen in magnetischer Datenspeichertechnologie und Sensorik denken, denn „einmal mit dem Laser eingebraunt, hält die quasi unipolare Magnetisierung bis in alle Ewigkeit“. Die Reise in exotische Materiallandschaften aus Magneten kann also weitergehen.

Summary

Exotic ferromagnetic materials can show a magnetization response reminiscent of magnetic monopole behaviour. This article describes the materials and synthesis processes necessary to obtain such exotic ‘quasi-monopole’ magnets in the form of so-called ‘shell-ferromagnets’, which combine different magnetic components on the nanoscale.

Danksagung

Der Autor dankt neben allen Mitarbeiter*innen seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Nicolas Josten, Asli Cakir und Mehmet Acet für die Entdeckung und Beschreibung dieses Phänomens sowie die langjährige Zusammenarbeit. Die Ergebnisse konnten nur erzielt werden dank der großartigen Zusammenarbeit mit dem E-RC am FZ-Jülich, dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) in Düsseldorf und der „Functional Materials Group“ an der TU Darmstadt im Rahmen des Sonderforschungsbereiches/Transregio 270 „Hysteresis Design of Magnetic Materials for efficient Energy conversion (HoMMage)“ und dem „Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale (ICAN)“.

Anmerkungen/Literatur

- 1) Cakir, A., M. Acet, and M. Farle, Shell-ferromagnetism of nano-Heuslers generated by segregation under magnetic field. *Sci Rep*, 2016. 6: p. 28931.
- 2) Cakir, A., et al., Shell-ferromagnetic precipitation in martensitic Ni-Mn-In Heusler alloys produced by temper-annealing under magnetic field. *Acta Materialia*, 2017. 127: p. 117–123.
- 3) Scheibel, F., et al., Room-temperature five-tesla coercivity of a rare-earth-free shell-ferromagnet. *Applied Physics Letters*, 2017. 110(19): p. 192406.
- 4) Scheibel, F., et al., Shell-ferromagnetism in a Ni-Mn-In off-stoichiometric Heusler studied by ferromagnetic resonance. *Aip Advances*, 2017. 7(5): p. 056425.
- 5) Wanjiku, Z., et al., Shell-ferromagnetism and decomposition in off-stoichiometric $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sbx}$ Heuslers. *Journal of Applied Physics*, 2019. 125(4): p. 043902.

Der Autor

Michael Farle promovierte an der Freien Universität Berlin in experimenteller Festkörperphysik. Seine Dissertation über magnetische Eigenschaften ferromagnetischer Monoschichten wurde mit dem Karl-Scheel-Preis der Berliner Sektion der Deutschen Physikalischen Gesellschaft ausgezeichnet. Nach seinen experimentellen Studien über magnetische Nanosysteme an der Stanford University (USA), der Universität Straßburg (Frankreich) und der Freien Universität Berlin als Postdoktorand erhielt er 1999 seine erste Berufung als Professor an die Technische Universität Braunschweig. Im Jahr 2002 wechselte er als Professor an die Universität Duisburg-Essen, wo er eine Gruppe von etwa 30 Mitarbeiter*innen (PostDocs, Diplomand*innen, Doktorand*innen und Techniker*innen) leitet. Die Forschung der Gruppe konzentriert sich auf die magnetischen Eigenschaften neuartiger niedrigdimensionaler magnetischer Strukturen (Nanomagnetismus). Farle hat mehr als 300 Arbeiten in begutach-

teten Fachzeitschriften veröffentlicht. Er war Koordinator von zwei von der Europäischen Union finanzierten „Research Training Networks (5./6. Rahmenprogramm)“, stellvertretender Sprecher des Sonderforschungsbereiches SFB 491 und ist aktuell Co-Sprecher des SFB/TRR270 „HoMMage“. Michael Farle war Prorektor für Forschung, wissenschaftlichen Nachwuchs und Transfer der Universität Duisburg-Essen. Er ist Mitglied in mehreren wissenschaftlichen Beiräten.



*‘I am among those who think that science has great beauty.
A scientist in his laboratory is not only a technician:
he is also a child placed before natural phenomena which
impress him like a fairy tale.’ Marie Curie*

A “multielement cocktail”

Magnetism in nanocrystalline high-entropy alloys

By Natalia Shkodich

The traditional concept of alloy design that has been in use from the Bronze age up to the present day is based on the selection of one (or rarely two) principal element (e.g. Fe-based steels or Ni-based superalloys), while other elements are usually added in low concentrations for properties enhancement (Fig. 1a). The high concentration of a principal element (usually more than 50 at%) determines the overall properties of the material as well as the crystal lattice, and thus the regular internal arrangement of the atoms in the material. In steels, for

example, iron as the main element usually has a mass fraction of more than 60–70 %. An element such as chromium is commonly added to enhance the corrosion resistance of alloys, tungsten is added to improve wear resistance at high temperatures, and carbon is frequently added to improve strength. The regions of the corners (next to the single element) and edges (binary alloys) of the multicomponent phase diagram (Fig. 1b, insert) have been studied extensively in the past.

A fundamentally novel strategy for exploring unknown regions in

multicomponent phase diagrams (Fig. 1b, insert), where alloys consist of at least five principal elements in near equiatomic amounts, has been discussed and explored since 1995. In 2004, this was introduced independently by Prof. Yeh et al. [1] and Prof. Cantor et al. [2] as high-entropy alloys (HEAs).

The presence of multiple principal elements (five or more) in HEAs is not just a difference in composition, but also has fundamental physical effects on the configurational entropy, phase selection/stability and Gibbs free energy.

Let us briefly consider what the main idea is based on. From thermodynamics, it is known that a system tries to minimize its Gibbs free energy (ΔG_{mix}) to achieve a stable or metastable equilibrium state. Enthalpy of mixing (ΔH_{mix}) and total mixing entropy (ΔS_{mix}) are related to Gibbs free energy at a given temperature (T), shown by the equation:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

Decreasing the ΔH_{mix} or increasing the ΔS_{mix} can decrease the ΔG_{mix} . The mixing entropy ΔS_{mix} has four major contributions: configurational, vibrational, magnetic dipole and electronic randomness. Among high-entropy alloys, the configurational entropy is much higher than with conventional alloys (which typically have one or two principal elements). The phase selection is determined by the competition between ΔH_{mix} and $T\Delta S_{\text{mix}}$ (unless the strain energy effect resulting from the atomic size difference is considered).

When chemical disorder is introduced by mixing multi-principal elements, the ΔS_{mix} increases, especially at high temperatures, and thus the ΔG_{mix} is reduced (equation (1)). That means that the phase separation of chemically-ordered intermetallic compounds energetically become less favoured. As a consequence, simple solid solutions with homogeneous face-centered cubic (*fcc*), body-centered cubic (*bcc*) and hexagonal closest packed (*hcp*) structures are formed.

The specific features of the chemical composition and structure lead to four 'core effects' observed in HEAs, which determine the unique properties of these materials: *high-entropy*, *lattice distortion*, *sluggish diffusion* and *cocktail effects*.

Let us briefly consider each of them:

The *entropy effect* achieved by mixing multiprincipal elements (five or more) can stabilize the disordered solid solutions in alloys and prevent the formation of chemically ordered intermetallic compounds. The formation of solid solution phases in HEAs

is governed by the *entropy of mixing* ΔS_{mix} , and *enthalpy of mixing* ΔH_{mix} according to equation (1).

The mixing entropy increases as the number of elements increases according to the equation:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R\sum_{i=1}^n C_i \ln C_i \quad (2)$$

Here, R is the gas constant of 8.314 J/(Kmol) and C_i is the molar fraction of the i^{th} element.

Based on the value of ΔS_{mix} (in other words, on the number (N) of principal elements in the alloy), the literature contains the following classification of alloys (Fig. 1b): alloys with $\Delta S_{\text{mix}} \leq 0.69R$ are referred to as low entropy (traditional), alloys with $0.69R < \Delta S_{\text{mix}} < 1.61R$ are classified as medium entropy and alloys with $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.61R$ are considered high entropy. It is easy to notice that these ranges correspond to the ranges $N \leq 2$; $N = 3-4$; $N \geq 5$.

ΔH_{mix} of HEAs can be defined through the following expression:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i,j} \Omega_{ij} c_i c_j \quad (3)$$

where $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ and $4\Delta H_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ are mixing enthalpies of binary A-B alloys.

The HEAs form simple solid solution phases when $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ kJ/mol, and $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5$ kJ/mol.

The *severe lattice distortion effect* – a random distribution of atoms with different sizes in the crystal lattice – leads to distortion and affects the mechanical, transport and thermal properties of the material. To maintain the conditions for solid solution formation in HEAs, a difference in atomic radii (δ) calculated by using equation (4) should not exceed $\delta \leq 8.5$ %.

$$\delta\% = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n C_j r_j}\right)^2} \quad (4)$$

Here, C_i and r_i denote the atomic fraction and atomic radius of the i^{th} element respectively.

A schematic view of the proposed localized lattice distortion effect in HEAs is presented in Fig. 1a, where

distortions arise not only from atomic size misfit, but also from differences in the crystal structure and bonding of alloying elements.

HEAs exhibit *sluggish diffusion kinetics* since atomic diffusion is more difficult through solid solutions with high concentrations of many elements. This effect allows for the formation of ultrafine crystallites and even amorphous phases during solidification, resulting in lower rates of nucleation and growth.

The complexity of HEA compositions gives rise to what are known as 'cocktail effects'. It is difficult to determine precisely what is meant by this phenomenon and what makes it particularly special. The 'cocktail effect' can be described as the synergistic effect of the high entropy, sluggish diffusion and severe lattice distortion core effects in defining and affecting the overall properties of HEAs.

In the design of HEAs, it is always useful to predict possible phases and microstructures before conducting experiments. For this, the *valence electron concentration* (VEC) is an important factor for the formation of *fcc*, *bcc* or *hcp* structures in HEAs. For $\text{VEC} < 6.87$ and $\text{VEC} \geq 8.0$, *bcc* and *fcc* phases are formed respectively, and both phases coexist for $6.87 \leq \text{VEC} \leq 8.0$. The $\text{VEC} \leq 3$ favours the stability of *hcp* phase. The newly developed HEAs have garnered significant attention and research interest in various fields (e.g. materials science and biomedical engineering, electronics and optics) due to their unique concentrated solid solution structures and outstanding properties which cannot be obtained from conventional alloys. These include a combined increase in strength and ductility, high thermal stability and high hardness, great fatigue resistance, corrosion and wear resistance, and improved mechanical properties at cryogenic temperatures.

Most of the reported work on HEAs has focused mainly on microstructure, phase formation and

mechanical behaviour. Only recently magnetic properties of HEAs have been discussed in the literature [3] as excellent candidates for soft magnetic materials (SMM) with high saturation magnetization, high electrical resistivity to suppress the eddy-current loss, and malleability to facilitate processing and reduce processing costs. Such SMMs can be used in electrical power generation and transmission, electric motors, electromagnets and sensors, i.e. electromobility. Conventional alloys, on the other hand, have certain limitations, such as low electrical resistivity in Fe-Ni alloys or high brittleness in high-silicon steels at room temperature. Metallic glasses (metals with amorphous structure) are relatively unstable, and their sizes are limited by their glass-forming ability. Furthermore, HEAs have shown excellent potential for use as magnetocaloric materials for magnetic refrigeration applications. Also, hard magnetic properties have been found in FeCoNiAlCu_xTi_x-based HEAs with coercivity $H_c = 85784.5$ A/m and a maximum energy product (BH_{max}) of 2.06 MGOe, slightly better than that of isotropically cast Alnico magnets.

Indeed, the magnetic properties of HEAs have a strong correlation with the phase constitution and their structure. However, a good understanding of the influence of phase composition and structural features on the magnetic properties of HEAs is still lacking.

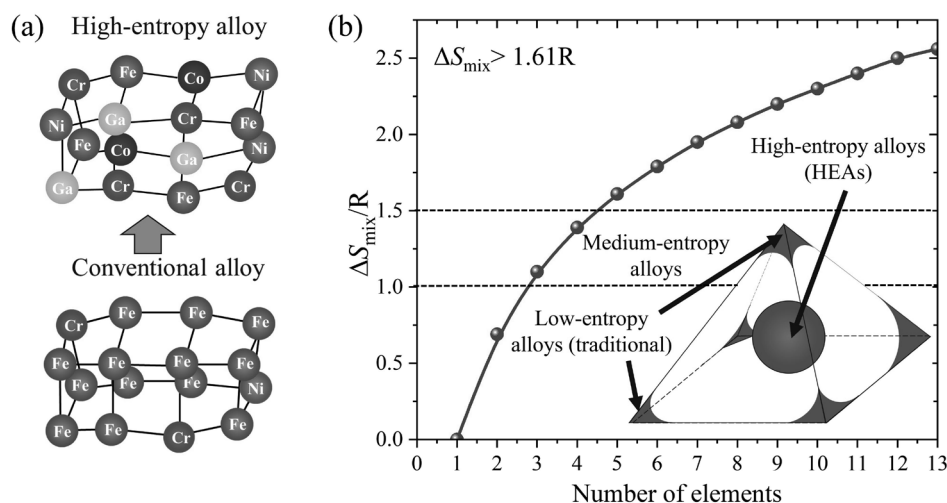
Studies of the magnetic properties of HEAs mainly focused on alloys composed of Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Cu and Ti. These alloys usually contain more than 50 at% magnetic elements – Fe, Co, Ni. For example, the ternary equiatomic FeCoNi with a single *fcc* structure exhibits high saturation magnetization (M_s) (151 Am²/kg) with low coercivity $H_c = 120.96$ A/m. Any addition of other paramagnetic or diamagnetic elements affects its magnetism. For example, the addition of Cr to a FeNiCo-based alloy significantly reduces the magnetization due to antiparallel coupling of the Cr spins to the Co/Fe/Ni spins and drives the CoCrFeNi alloy toward paramagnetism at room temperature (T_c near 100 K). The addition of Mn to the quaternary CoCrFeNi alloy does not result in significant structural and magnetic changes in the quintenary

CoCrFeNiMn composition (which is a classic example of an HEA, known as a ‘Cantor alloy’). It exhibits paramagnetic behaviour at room temperature (RT), despite the fact that it has a VEC = 8, which corresponds to the element Fe.

Replacing Mn with a non-magnetic element such as Ga to form equiatomic CrFeCoNiGa [3] results in a dramatic change from para- to ferromagnetism at RT. The data in the literature show that production from elemental powders resulted in the coexistence of *fcc* and *bcc* phases and an increase of the base alloy FeCoNiCr of $M_s = 0.5$ Am²/kg (at 2 T) and $T_c = 104$ K to $M_s = 38$ Am²/kg and $T_c = 703$ K for FeCoNiCrGa.

The mechanism behind the Ga-induced magnetic ordering is of particular interest due to the fact that Ga is a non-magnetic metal, and it offers the potential to design and optimize magnetic materials based on HEAs in the future.

So far, very few investigations devoted to this question have been presented, which may be attributed to the complexity of the problem related to the chemical and magnetic disorder present in HEAs.



(1) (a) Schematic crystal structures of conventional and high-entropy alloys. (b) The entropy of mixing of equiatomic alloys as a function of the number of the elements. The inset illustrates the difference between conventional and high-entropy alloys on a typical multicomponent phase diagram.

Source: own illustration

Several processing routes (melting and casting, powder metallurgy, and deposition techniques) are used to prepare HEAs, which can produce distinct microstructures for the same composition, resulting in different properties. However, most of them are produced via melting routes. The common problem of the conventional melting route is the non-homogeneous microstructure in the solidified product. Therefore, it is essential to do the annealing at a higher temperature followed by quenching to obtain a homogeneous structure. The grain size usually reaches several hundred micrometers with arc melting followed by casting. Also, control of the sublimation and evaporation of low-boiling elements has proved difficult, thus making compositional control more difficult.

On the other hand, high-energy ball milling (HEBM) is a well-known solid state, non-equilibrium and promising approach for producing homogeneous microstructures in a huge variety of materials, such as intermetallics, ordered compounds, solid-solution alloys, amorphous structures (metallic glasses), quasi-crystalline phases and nanocomposites. HEBM also takes advantage of the extended solubility of solids even in immiscible systems [4]. Compared to conventional mechanical alloying, short-term HEBM provides a much higher energy input and reduction of contamination from milling balls/jars. Nanocrystallinity adds another exciting aspect to the huge compositional space and complex dimensions of HEAs. Nanostructured HEAs have shown improved mechanical properties, excellent magnetic behaviour and high thermal stability [5].

Since the first reports of a nanocrystalline AlCrCuFeTiZn alloy in 2008, several reports on mechanically alloyed nanocrystalline HEAs have been published. Most of the solid solution phases in HEAs formed within 15–40 hours of conventional milling. Such prolonged milling hours often result in amor-

phous HEAs. For example, the complete amorphization of AlBCFeNiSi and AlBCeFeNiSi alloys takes 140 h and 240 h of milling, respectively. The disadvantage of the long milling duration during mechanical alloying could be overcome by using short-term high-energy ball milling [6]. In comparison to the problem with low melting Ga in an arc melting process, HEBM offers a novel, fast synthesis approach for this type of material [3].

In the present work, we show the design possibility of new magnetic nanocrystalline CoCrFeNiGa high-entropy alloy powder particles prepared by HEBM, with the subsequent consolidation into bulk materials by spark plasma sintering (SPS). Evolution of phases, microstructure and magnetic properties have been investigated.

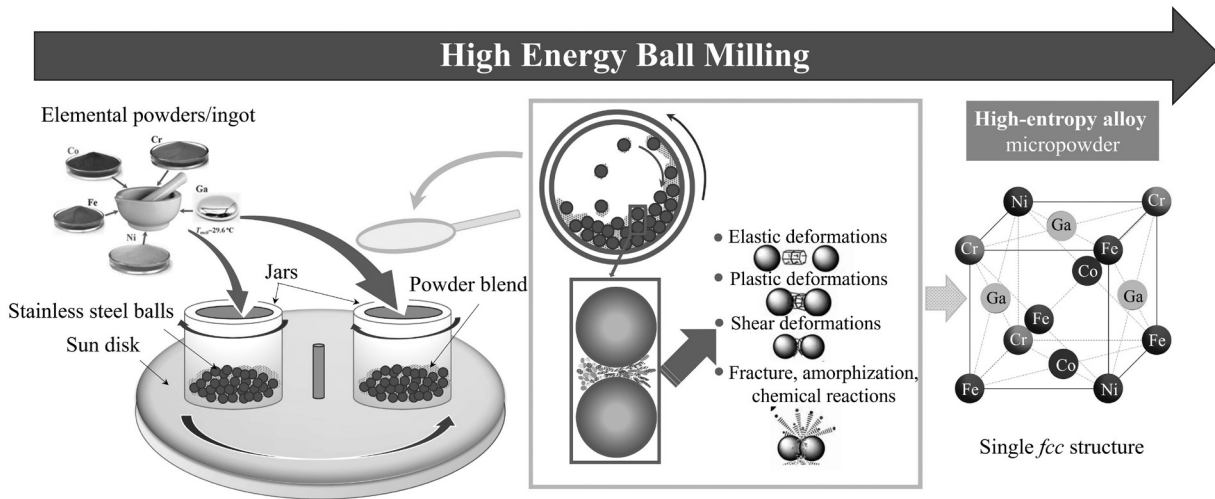
During the HEBM process, pure metal powders are mixed with a certain proportion and put into a planetary ball mill together with a milling medium (stainless steel balls) (Fig. 2). Subjected to the strong collision and agitation of the steel balls, different metal powders undergo repeated cold welding, milling and rewelding. Under high-speed friction, repeated cold welding induces the bonding of metal atoms between the contact surfaces of different metal powders. In addition, smaller particles with lattice defects are constantly generated because of repeated impact and breaking during the milling process. At the same time, the heat generated locally at the instant of the collision promotes the diffusion of lattice defects, contributing to the formation of interatomic bonds. As a consequence, HEA powders are able to form.

By using short-term HEBM, we can provide much higher energy input to the composition and synthesize homogeneous HEA with different stable and metastable structures.

Let's take a look at the synthesis of CoCrFeNiGa HEA powder particles in detail. The HEBM processing leads to significant structural changes in the composition. After

only 15 minutes of HEBM, a gradual broadening and partial overlapping of Co, Cr, Fe and Ni diffraction peaks accompanied by a decrease in their intensity has been observed (Fig. 3k). When the HEBM time reaches 45 minutes, (111), (200) and (220) peaks of the *fcc* phase appear, while Bragg peaks of individual elements have lost their identity completely. As a result, the formation of two solid solutions with *bcc* and *fcc* structures has been detected (Fig. 3k). Further mechanical treatment leads to a gradual *bcc* → *fcc* transformation together with partial disordering in CoCrFeNiGa alloy powders due to intense mechanical deformation. After 190 minutes of HEBM, (110), (200) and (200) peaks of a *bcc* phase are not pronounced. Finally, CoCrFeNiGa HEA powder with a single *fcc* structure with a crystallite size of 10 nm is formed. The microstructural transformation of the CoCrFeNiGa powder blend as a function of HEBM time was studied by scanning electron microscopy (SEM) analysis in a back-scattered electron (BSE) mode, which provides information about the composition and atomic number contrast of the sample.

Figures (3a–j) show a set of SEM images taken from metallographic cross-sections of CoCrFeNiGa samples compacted from different composite powder particles produced via HEBM with different processing times ($t = 30$ –190 min). Short mechanical treatment ($t = 30$ min), leads to the formation of coarse oval agglomerates ~100–200 μm in size with a layered structure due to multiple flattening and adhesion of ductile metals between them (Figs. 3a, b). Further mechanical treatment ($t = 60$ –90 min) leads to a decrease in the average layer thickness, and homogenized areas were also detected (Figs. 3c–f). At $t = 180$ min, the layer structure vanished completely, and a relatively uniform distribution of initial elements was observed (Figs. 3g, h). An additional milling of the CoCrFeNiGa powder blend



(2) A schematic diagram of HEBM processing for the synthesis of HEA microparticles: schematic view of ball mill (left); schematic view of the motion of the ball and powder mixture including different possible impacts on materials between colliding balls during milling, *fcc* crystal structure of the HEA powder.

Source: own illustration

for 10 minutes in C_3H_7OH was allowed to get an excellent compositional homogeneity of HEA particles. This was inferred from the SEM BSE of Figures (3i, 3j) where the contrast is defined by the atomic number of a given phase (contrast is Z-sensitive): for example, the Cr-rich areas ($Z = 24$) look darker than the Ga-rich ones ($Z = 31$). Moreover, the uniform distribution of principal elements was also confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

HEA powders obtained by HEBM need to be sintered to achieve bulk material. While conventional sintering of nanocrystalline alloy powders for a long duration can lead to significant grain growth, SPS involves sintering for a very short time (Fig. 4a). This helps to retain the nanostructures in the mechanically alloyed powder.

The HEBM CoCrFeNiGa HEA powder was SPS-consolidated in vacuum in a Labox 650 facility (Sinter Land, Japan). The powder mixture was placed in a cylindrical graphite die (inner $\varnothing = 12.7$ mm) and uniaxially compressed at 10–50 MPa. The sample was heated at a rate of 100 K/min to 1073 K by

passing rectangular pulses of electric current through the sample (schematic view in Fig. 4a). The dwell time at sintering temperature was just 10 min. SPS-produced disks were 2–3 mm thick and 12.7 mm in diameter compacts (Fig. 4a). The use of HEBM-produced CoCrFeNiGa powders enabled the synthesis of a homogeneous bulk HEA [3], which was not possible starting with elemental powders of Co, Cr, Fe, Ni and Ga ingots in a direct SPS process.

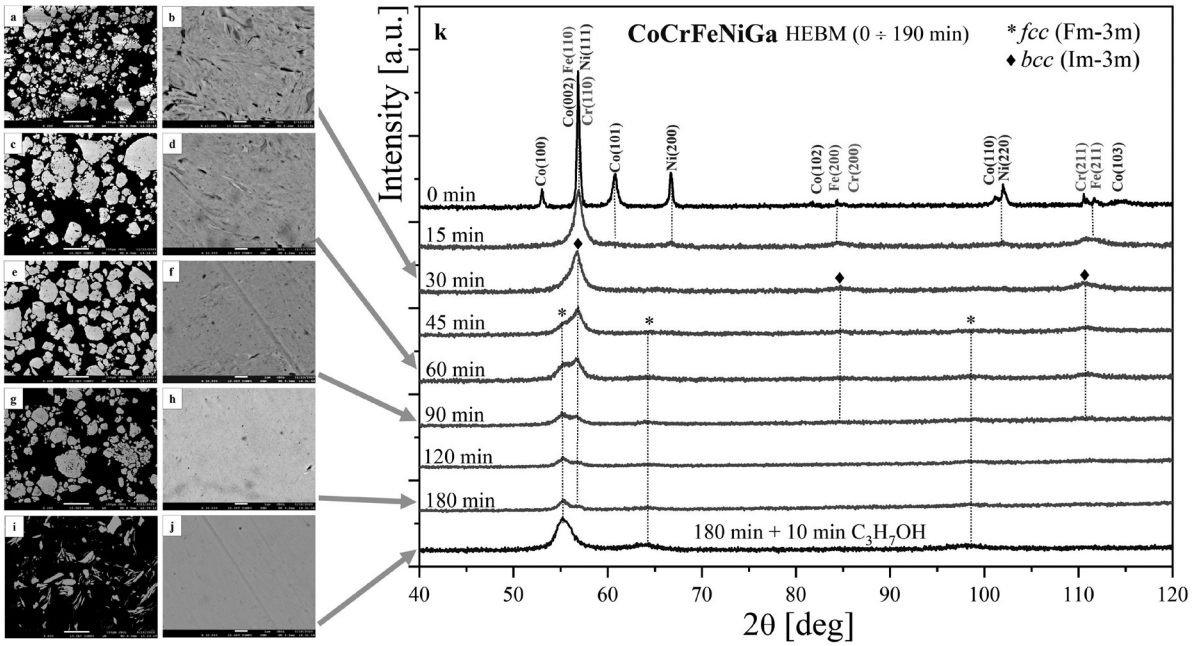
SPS consolidation of the equiatomic CoCrFeNiGa HEA powder (Fig. 4b) at 1073 K led to partial decomposition of the *fcc* structure. XRD data showed that SPS-consolidated material (Fig. 4b) contained a mixture of *bcc* and *fcc* phases.

Recently, we demonstrated [3] that an HEA bulk sample produced by the combined use of HEBM and SPS has a high microhardness (6.343 GPa), which is five times more than that of the bulk prepared from elemental powders, and even higher than those observed in the CoMnFeNiCr (Cantor) alloy. The magnetic properties of the CoCrFeNiGa HEA powder and HEA bulk sample were determined

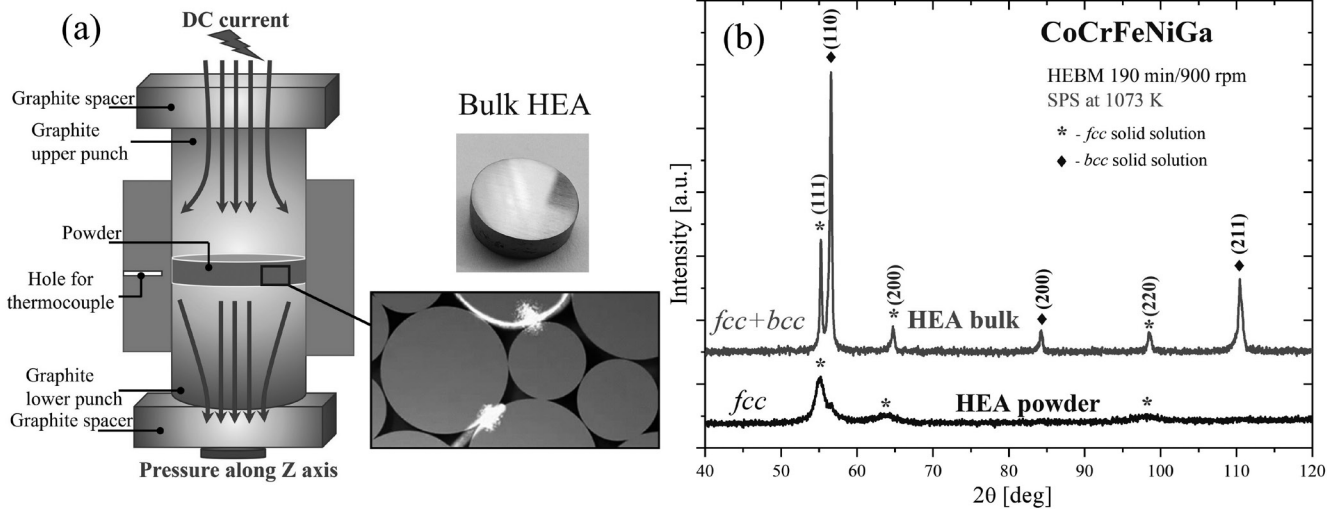
using a Quantum Design DynaCool physical property measurement system (PPMS) at various temperatures under external magnetic fields of up to 9 T.

A big difference is immediately apparent in the temperature-dependent magnetization $M(T)$ curves for the CoCrFeNiGa HEA powder and the bulk sample (Fig. 5a). The HEA powder has (at 5K) a magnetization of about 32 Am²/kg (about half of that of Ni), while the bulk HEA has a slightly higher value of 39 Am²/kg. This may be due to a slight change in composition during the sintering. When the temperature is increased to 390 K, the magnetization of the HEA powder decreases to 2 Am²/kg, which can be attributed to the almost complete loss of magnetic order with a Curie temperature $T_c = 95$ K (determined as a first derivative from the $M(T)$ curve measured at 100mT). For the bulk HEA, a higher temperature was required to determine the ferro-to-paramagnetic transition (i.e. T_c).

SPS consolidation led to the enhancement of magnetic properties for the equiatomic CoCrFeNiGa HEA powder and increased the T_c to 750–905 K. Field-dependent magnetization measured at 300 K (i.e. RT)



(3) SEM images (cross-section) of CoCrFeNiGa powder blends as a function of HEBM time at 900/1800 rpm: (a) and (f): 30 minutes; (b) and (g): 60 minutes; (c) and (h): 90 minutes; (d) and (i): 180 minutes; (e) and (j): 180 + 10 minutes. Scale bar for (a)–(e) is 100 μm , for (f)–(k) is 1 μm . (k) XRD patterns of CoCrFeNiGa powder mixtures taken after different time periods t of HEBM (inserted to the left) at 900/1800 rpm. Source: own illustration



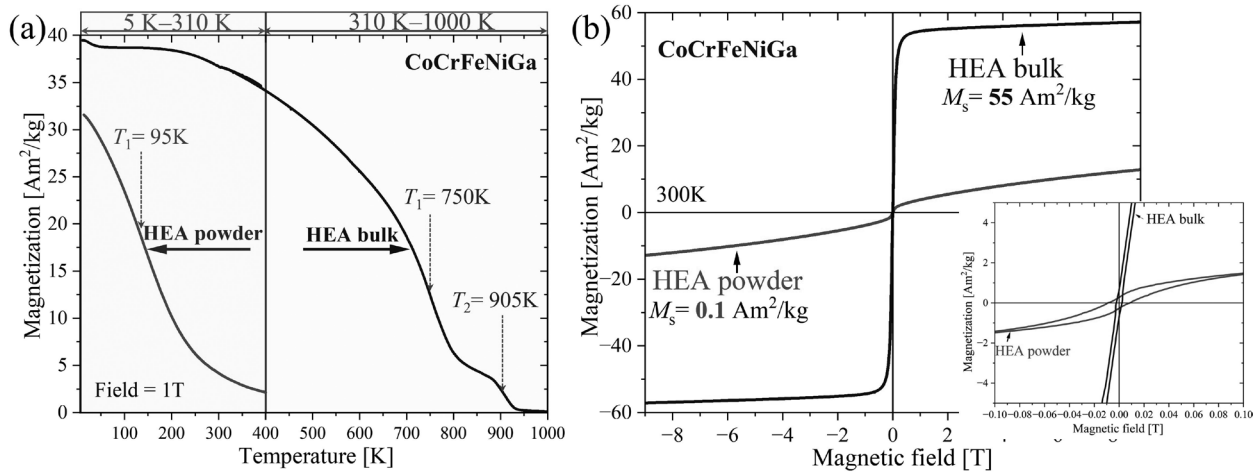
(4) (a) Schematic view of spark plasma sintering (SPS); (b) XRD patterns of HEA powder before and after SPS consolidation. Source: own illustration

shows paramagnetic behaviour for the HEA powder with a saturation magnetization $M_s = 0.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$, while the bulk HEA is ferromagnetic with $M_s = 55 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (Fig. 5b).

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das HEBM-Verfahren für HEA einen vielversprechenden neuen Weg für homogene HEA-Partikel

darstellt, die als Vorläufer für die Herstellung homogener HEA-Materialien durch Spark-Plasma-Sintern dienen. Der schnelle HEBM-Produktionsprozess ermöglicht ein „Upscaling“, um Pulver in Mengen zu erhalten, die auch in der additiven Fertigung verwendet werden können.



(5) Magnetometry data of CoCrFeNiGa HEA powder and HEA bulk sample: (a) temperature-dependent magnetization $M(T)$ recorded at 1T. (b) Field-dependent magnetization $M(H)$ measured at 300 K. Source: own illustration

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Mikrostruktur und der Zusammensetzung steckt noch in den Kinderschuhen, insbesondere im Hinblick auf die Rolle, die verschiedene Verarbeitungsparameter bei der Steuerung der Gesamtmagnetisierung, der Curie-Temperatur und der magnetischen Anisotropie, die mit der magnetischen Koerzitivfeldstärke zusammenhängt, spielen. Folglich sind weitere Untersuchungen erforderlich, um die magnetischen Parameter zu verbessern und abzustimmen. Wie oben gezeigt, spielen die Synthesebedingungen eine entscheidende Rolle, und eine systematische Untersuchung der HEBM-Verarbeitungszeit, des Magnetismus, der Mikrostruktur und der chemischen Homogenität ist erforderlich und wird fortgesetzt werden.

Acknowledgements

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within CRC/TRR270, project S01 (Project ID 405553726). I would like to thank M. Spasova, T. Smoliarova, I. Tarasov and U. Wiedwald for their kind help in experiments, M. Acet and M. Farle for helpful discussions.

Annotations

- [1] Yeh, J.-W.; Chen, S.-K.; Lin, S.-J.; Gan, J.-Y.; Chin, T.-S.; Shun, T.-T.; Tsau, C.-H.; Chang, S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 299–303.
- [2] Cantor, B.; Chang, I.T.H.; Knight, P.; Vincent, A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 2004, 375–377, 213–218.
- [3] N. Shkodich, F. Staab, M. Spasova, K. V. Kuskov, K. Durst and M. Farle, Effect of High-Pressure Torsion on the Microstructure and Magnetic Properties of Nanocrystalline CoCrFeNiGax ($x = 0.5, 1.0$) High Entropy Alloys, *Materials* 15, 7214 (2022).
- [4] N.F. Shkodich, A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, et al., Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma

The author

Natalia Shkodich graduated from Kazan State Technological University (Kazan, Russia) in 2006 with a Master Degree in the field of chemical engineering & technology. She got her degree of Cand. Sci. (Phys.-Math.) – Russian analog of PhD – from the Russian Academy of Sciences in 2011. In the period from 2005–2021 (Junior researcher–Senior researcher) she worked at the Laboratory for dynamics of micro heterogeneous processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, in the field of materials science, mechanical activation/alloying, powder metallurgy, nanotechnology, consolidation processes (spark plasma sintering, hot pressing), and combustion synthesis. Earlier, she received her research practice, experience, and skills at the following in-

stitutions: University of Duisburg–Essen, Faculty of Physics; Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Centre, Russia (synchrotron radiation research); DESY, Germany (synchrotron radiation research); University of Erlangen–Nurnberg, Department of Crystallography and Structural Physics, Germany (X-ray powder diffraction analysis); Notre Dame University, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Indiana, USA (TEM analysis); and National University of Science and Technology “MISIS”, Russia (Spark plasma sintering).

In 2017, she was awarded a Gold medal for the development of “Nanocomposite electro-contact materials and the method of its production” from the XX Moscow International Salon of Inventions and Innovative Technologies “Archimedes-2017”. For her work on “Novel nanocrystalline pseudo alloys for use as contacts in commutators of electric power networks” she has won a prize from the Moscow Region Governor for achievements in scientific research and innovations 2018. She holds 5 patents.

Recently, she was awarded a scholarship by DAAD under the program “Research stays for University Academics and Scientists, 2020” to carry out a project in the field of magnetic high entropy alloys.

In 2021 she joined the University of Duisburg–Essen as a Junior Research project leader within CRC/TRR HoMMage 270 with the project “Tailoring magnetism of High Entropy Alloys (HEA) by high energy ball milling (HEBM)”. Her current scientific interests are primarily related to the synthesis of nanostructured materials (high-entropy alloys, metallic glasses, pseudo alloys) by combined use of high energy ball milling and by Spark plasma synthesis for magnetic applications and characterization of structure–composition–magnetic–mechanical properties relationships.



Leistungsstarke hartmagnetische Materialien spielen eine wichtige Rolle in der Energiewandlung und liefern einen großen Beitrag zur Energiewende. Die Suche nach effizienteren und leistungsstärkeren Magneten ist also ein wichtiges Forschungsgebiet. Um komplexe Mechanismen zu verstehen, ist eine enge interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Forschenden mit theoretischen und praktischen Arbeitsweisen notwendig. Eine vielversprechende Symbiose stellt der Vergleich von mikromagnetischen in-silico Charakterisierungen an realistischen Mikrostrukturen und deren experimenteller Abgleich dar.

Mittels Simulation zum Design von High-Tech-Magneten

Hand in Hand von Theorie und Praxis

Von Maximilian Reichel, Jörg Schröder & Bai-Xiang Xu

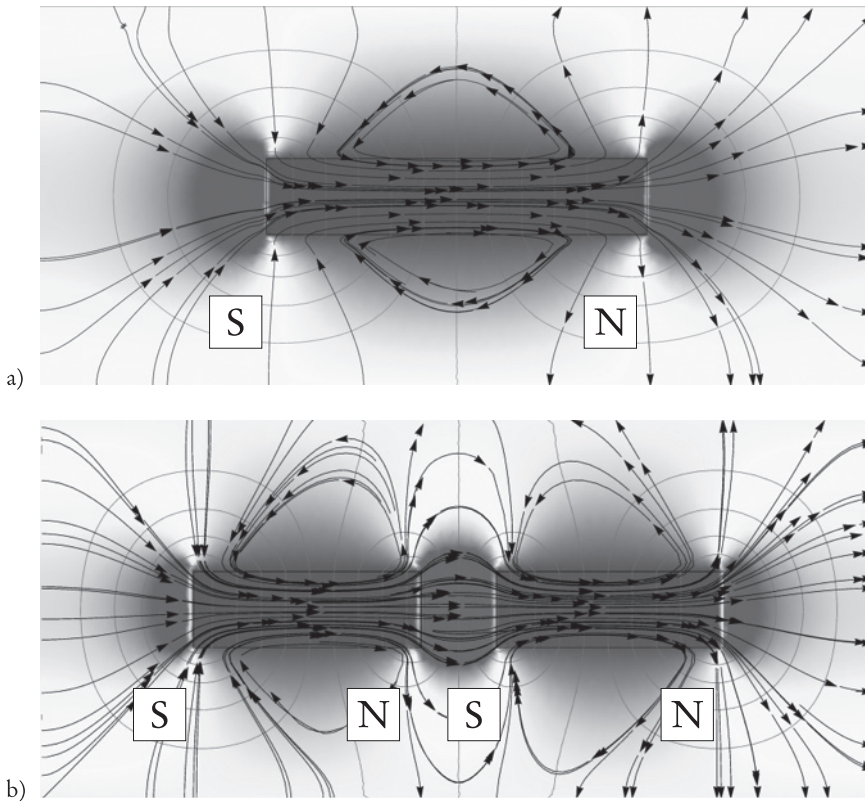
„Few subjects in science are more difficult to understand than magnetism.“

Encyclopedia Britannica,
Fifteenth Edition 1989.

Gründe für diese Aussage mag es viele geben. Ein Grund könnte sein, dass der Magnetismus nicht, wie Wärme oder andere mechanische Phänomene, gefühlt oder gesehen werden kann. Zum Beispiel generiert

ein Magnet im freien Raum die sogenannte magnetische Induktion **B**. Diese ist ohne weitere Hilfsmittel nicht offensichtlich erkennbar. Wird jedoch ein Blatt Papier über den Magneten gelegt und werden Eisenspäne darüber verteilt, wird die Induktion sichtbar, da sich die Späne entlang der sogenannten Feldlinien anordnen. Das Feld der Induktion verläuft vom magnetischen Nordpol (N) in geschlossenen Schleifen um den Mag-

neten herum, um anschließend vom magnetischen Südpol (S) an wieder durch den Magneten hindurchzufließen. Als Kernaussage dieser Beobachtung lässt sich somit formulieren, dass es im Magnetismus keine Monopole gibt, also keinen Nordpol ohne einen entsprechenden Südpol oder andersherum. Wird der betrachtete Stabmagnet in zwei Teile zerlegt, stellen sich sofort „zusätzliche“ Nord- und Südpole ein. Da es also keine Quellen



(1) a) Ein Stabmagnet im freien Raum generiert ein magnetisches Feld.
 b) Zwei Stabmagnete im freien Raum erzeugen jeweils magnetische Felder, die sich gegenseitig beeinflussen. Die magnetischen Felder wurden mittels der Methode der finiten Elemente berechnet.
 Quelle: eigene Arbeit

und Senken im Magnetismus gibt, lässt sich das Feld der magnetischen Induktion als divergenzfrei bezeichnen. Formell kann dieser Zustand durch die erste Maxwell-Gleichung folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$(1) \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \quad \text{und} \quad \mathbf{B} = \mu \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{M}) .$$

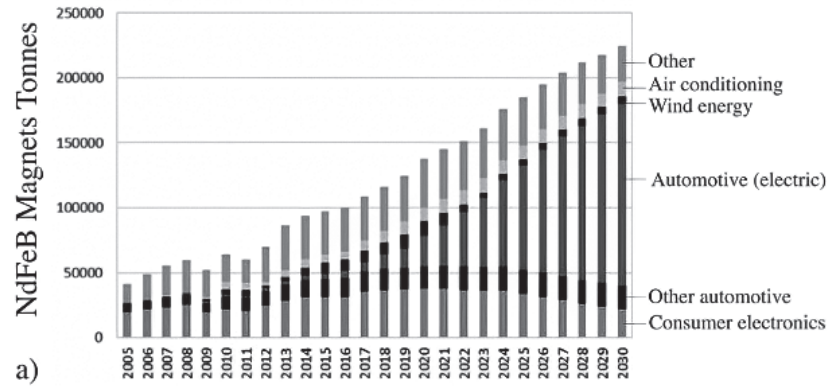
Die Vektoren \mathbf{H} und \mathbf{M} kennzeichnen das magnetische Feld und die Magnetisierung des Magneten, μ ist die magnetische Permeabilität. Generell handelt es sich bei der Permeabilität um einen materialabhängigen Wert, der die „Durchlässigkeit“ des Materials gegenüber magnetischen Feldern beschreibt. Mithilfe der Gleichung (1) lässt sich das Verhalten magnetischer Felder präzise berechnen. Für einen Überblick über dieses Gebiet verweisen wir auf Standardbücher [1]. In Abbil-

dung (1a) und (1b) sind die Verläufe der magnetischen Induktion des Stabmagneten und des zerteilten Stabmagneten mithilfe der Methode der finiten Elemente berechnet worden. Da sich magnetische Felder um den magnetischen Festkörper herum bilden, muss auch bei deren Simulation darauf geachtet werden, dass nicht nur der Magnet an sich betrachtet wird, sondern auch der ihn umgebende Freiraum. Effiziente, moderne Ansätze hierzu finden sich in Schröder et al. [2022] und Birk et al. [2022]. Ansonsten entspräche die Simulation nicht mehr der betrachteten physikalischen Begebenheit, und es können Fehler in der Berechnung entstehen.

Warum besteht Interesse an Magneten und deren Simulation?

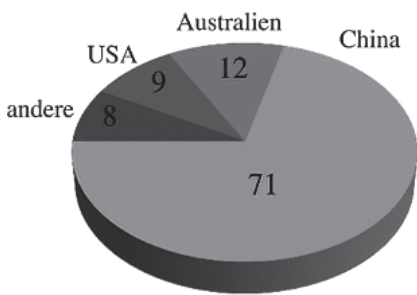
Gegenwärtig relevante Themen wie die Energiewende, die Mobilitäts-

wende, aber auch die fortschreitende Digitalisierung erfordern besonders leistungsstarke und effiziente Hartmagnete. Diese finden Anwendung in elektrischen Motoren, werden in Generatoren von Windkraftanlagen verbaut oder sind Bestandteil von Festplatten [2]. Die Hartmagnete, die aktuell das beste Energieprodukt bereitstellen, sind Neodym-Eisen-Bor-Magnete (NdFeB) [3]. Das Diagramm in Abbildung (2a) zeigt den weltweiten Bedarf an NdFeB-Magneten der letzten Jahre und gibt ebenfalls eine Prognose bis 2030 an. Der Trend eines stetig steigenden Bedarfs in nahezu jedem der aufgeführten Industriezweige ist eindeutig zu erkennen. Den am stärksten wachsenden Bereich stellt hier jedoch die Elektromobilität dar, die ihren Bedarf in den nächsten Jahren voraussichtlich vervielfachen wird. Dieser steigende Bedarf an Hartmagneten im Bereich der „grünen Mobilität“ und Energiewandlung induziert die Frage nach alternativen chemischen Zusammensetzungen für Hartmagnete. So ist das Bestreben groß, den Anteil von Seltenen Erden zu reduzieren beziehungsweise sie durch andere Elemente (Substitutionsmaterialien) zu ersetzen [4]. Hier spielt nicht nur die Kritikalität der Stoffe an sich eine wichtige Rolle, sondern auch die Bedingungen, unter denen sie abgebaut werden, und wie sich deren Verfügbarkeit auf dem Weltmarkt entwickelt. Viele der Seltenen Erden werden unter starker Belastung oder Beeinflussung der Umwelt gewonnen und stammen darüber hinaus meist aus autokratisch geführten Ländern, wie in Abbildung (2b) und (2c) dargestellt ist [5]. Substitutionsmaterialien sollten idealerweise minimal invasiv für Mensch und Umwelt abzubauen sein und aus Ländern mit garantierter kontinuierlicher Zugänglichkeit stammen, damit keine Abhängigkeiten entstehen, die unter anderem als politisches Druckmittel genutzt werden können. Bei der Optimierung der magnetischen Eigenschaften spielt jedoch auch die mikro-



Seltene Erde

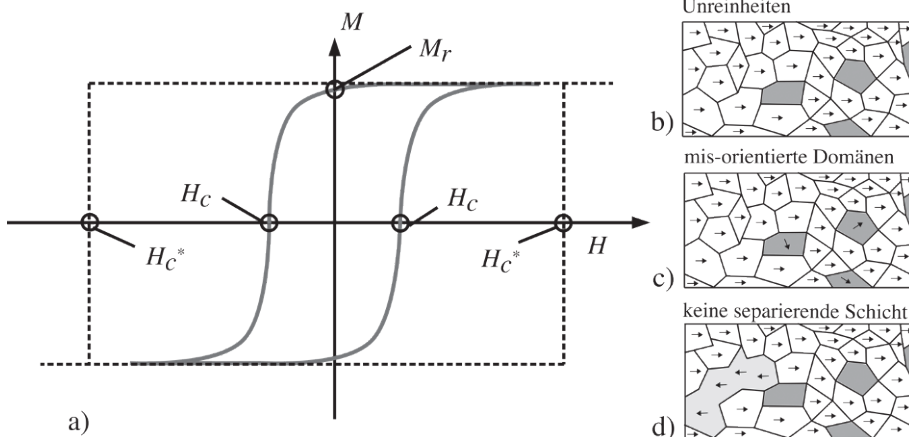
Anteile an Produktion in Prozent



Anteile an Reserven in Prozent



(2) In a) ist der weltweite Bedarf an NdFeB-Magneten dargestellt. Den am stärksten wachsenden Bereich repräsentiert hier die Elektromobilität. In b) sind die Reserven und in c) die tatsächliche Produktion an Seltenen Erden in Prozent je Land aufgeführt.
 Quelle: a) vgl. Arafura Resources Ltd. [2019], b), c) vgl. A. Rostek-Buetti [2019]



(3) In a) sind zwei Hysteresen eines hartmagnetischen Materials dargestellt. Die theoretisch erreichbaren Werte sind gestrichelt dargestellt, während die experimentell messbare Hysterese kontinuierlich gezeichnet ist. Gründe für diese geringere Leistungsfähigkeit von Hartmagneten können aus b) nicht magnetischen Einschlüssen oder Unreinheiten, c) mis-orientierten Körnern im Korngefüge und/oder d) fehlenden entkoppelnd wirkenden, nicht magnetischen Trennschichten zwischen den Körnern resultieren.
 Quelle: Kronmüller [1987] nachempfunden

strukturelle Zusammensetzung eine entscheidende Rolle. Das Potential zur Verbesserung der Leistung der Magnete wird durch das sogenannte Brownsche Paradoxon beschrieben [6]. Es beschreibt die Differenz zwischen der theoretisch vorhandenen und der praktisch verfügbaren Leistungsfähigkeit von Hartmagneten. Wichtige Kennwerte zur Beurteilung der Leistung eines Magneten sind sowohl die Koerzitivfeldstärke H_c als auch die sogenannte Remanenz M_r . Die Koerzitivfeldstärke gibt an, wie stark ein externes magnetisches Feld sein muss, um einen vollständig in eine Richtung magnetisierten Magneten im Volumendurchschnitt zu entmagnetisieren. Um die Remanenz eines Magneten bestimmen zu können, muss dieser zuerst durch ein externes magnetisches Feld vollständig in eine Richtung magnetisiert werden. Die Magnetisierung, die nach dem Entfernen des Feldes vorhanden ist, wird als Remanenz M_r bezeichnet. In Abbildung (3a) sind die Hysteresen eines Hartmagneten schematisch dargestellt. Die gestrichelte Kurve stellt in diesem Fall die durch die Kristallanisotropie festgelegten, theoretisch erreichbaren Werte dar, während die kontinuierliche Kurve die praktisch erzielten Werte repräsentiert. Der existierende Unterschied, vor allem in den Eigenschaften der Koerzitivfeldstärke, ist klar erkennbar und beinhaltet daher viel Potential zur Leistungsoptimierung. Die Gründe für die Existenz dieser Unterschiede können vielfältig sein. Drei Möglichkeiten, die in Abbildung (3b,c,d) dargestellt sind, wurden von Kronmüller [7] vorgeschlagen. Nichtmagnetische Einschlüsse oder Unreinheiten im Korngefüge, wie in Abbildung (3b) dargestellt, können sogenannte Streufelder generieren, die der Magnetisierung des Korngefüges entgegengerichtet sind und das ideale Nukleationsfeld potenziell negativ beeinflussen. Einen ähnlichen Effekt haben falsch orientierte Magnetisierungen im Korngefüge, siehe (Abb. 3c). Idealerweise besteht das Korngefüge eines gesin-

terten Hartmagneten aus vielen kleinen ferromagnetischen Körnern mit uniaxialer Anisotropie, die durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht voneinander getrennt sind. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass durch eine Reduktion der Korngrößen innerhalb der Mikrostruktur eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften erreicht werden kann [8]. Wenn diese nichtmagnetische Zwischenschicht fehlt, kann die Nukleation eines Kornes zu einer kaskadenartigen Umkehr der Magnetisierung führen, wie in Soderžnik [9] anschaulich dargestellt wird. Wie oben beschrieben, kann eine optimale Mikrostruktur zu besonders leistungsstarken Magneten führen. Um Empfehlungen und Vorhersagen bezüglich einer optimalen Mikrostruktur geben zu können, sind numerische Simulationen heutzutage unabdingbar. Mit Hilfe der Theorie von Landau und Lifshitz [10] von 1935, die als erste die Dynamik von Magnetisierungsvektoren beschrieben haben, konnten Brown [11] und Gilbert [12] anschließend die Grundlagen für den Mikromagnetismus ausarbeiten. Das Ergebnis dieser jahrzehntelangen Forschung ist die „weltberühmte“ Landau-Lifshitz-Gilbert Gleichung, hier in ihrer normalisierten Darstellung,

$$(2) \quad \dot{\mathbf{m}} = -\gamma_0 \mu_0 \underbrace{\mathbf{m} \times \mathbf{H}^{\text{eff}}}_{\text{Rotation}} + \alpha \underbrace{\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}^{\text{eff}})}_{\text{Dämpfung}}$$

die sowohl die räumlich als auch zeitlich veränderliche Änderung der Magnetisierung beschreibt. Die Magnetisierung kann ebenfalls durch $\mathbf{M} = M_s \mathbf{m}$ ausgedrückt werden, wobei M_s die materialabhängige Sättigungsmagnetisierung angibt und \mathbf{m} einen richtungsgebenden Einheitsvektor darstellt. Die Rate der Magnetisierung wird durch $\dot{\mathbf{m}}$ dargestellt. Außerdem fordert die Gleichung als numerisch anspruchsvolle Zwangsbedingung die Erfüllung der Euklidischen Norm $\|\mathbf{m}\|=1$.

Während die Konstanten γ_0 und α ebenfalls spezifische Eigenschaften des betrachteten Materials beschreiben, stellt das sogenannte effektive magnetische Feld \mathbf{H}^{eff} sowohl externe als auch interne Einflüsse auf das Umschaltverhalten der Magnetisierungsvektoren dar. Der Ursprung interner Einflüsse kann sowohl in der kristallinen Anisotropie als auch in den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Körnern liegen, oder aber ganz anderer Natur sein. Die kristalline Anisotropie variiert von Material zu Material und stellt den Einfluss des Kristallgitters auf die Magnetisierung dar. Hieraus resultieren im allgemeinen bevorzugte Richtungen der Magnetisierung und somit richtungsabhängige Eigenschaften der Materialien. Diese bevorzugten Richtungen werden auch als „easy axis“ bezeichnet, da sich die Magnetisierung „leicht“ entlang dieser Richtung anordnen lässt. Gegenteilig verhält es sich mit der „hard axis“. Die Anisotropie wird als von \mathbf{m} abhängige Energie \mathcal{H} ausgedrückt. Eine isotrope, eine uniaxiale und eine kubische Energie lauten

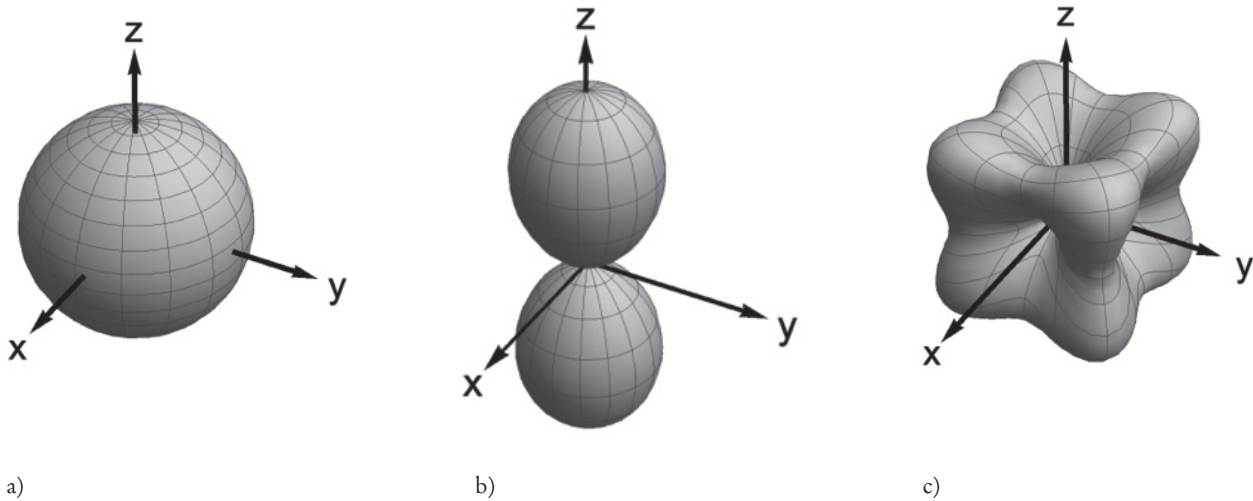
(3)

$$\mathcal{H}^{\text{iso}}(\mathbf{m}) = K_{\text{iso}}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{m})$$

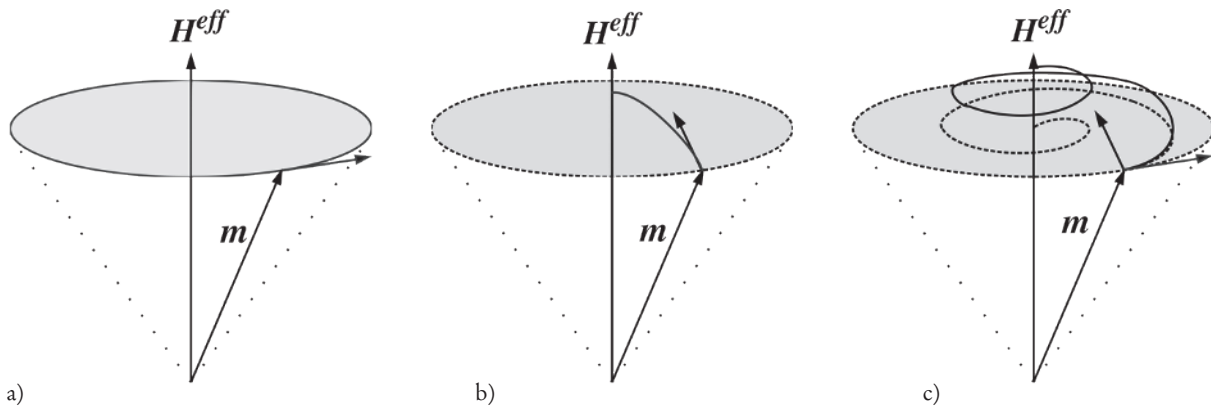
$$\mathcal{H}^{\text{uni}}(\mathbf{m}) = K_{\text{uni}} m_z^2$$

$$\mathcal{H}^{\text{cub}}(\mathbf{m}) = K_{\text{cub1}}(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_x^2 m_z^2) + K_{\text{cub2}}(m_x^2 m_y^2 m_z^2)$$

mit den Anisotropiekonstanten K_i . Die Ausprägung der Anisotropie lässt sich allerdings anschaulicher durch sogenannte Anisotropiekörper darstellen (Abb. 4). Abbildung (4a) zeigt einen isotropen Körper. Das bedeutet, dass das Material die gleichen Eigenschaften in alle Richtungen besitzt. Die anderen beiden Körper (Abb. 4b,c) zeigen eine uniaxiale und eine kubische Richtungsabhängigkeit. Externe Einflüsse wiederum können ein aufgebrachtes magnetisches Feld um den Magneten sein, aber auch mechanische Beanspruchungen wie Verzerrungen oder Spannungen, die von außen auf den Magneten einwirken. Die zwei Kreuzprodukt-Terme in der Landau-Lifshitz-Gilbert-Gleichung sagen aus, dass die Magnetisierungs-



(4) In a) ist ein Isotropiekörper dargestellt, während b) einen uniaxialen und c) einen kubischen Anisotropiekörper zeigen.
Quelle: vgl. Bertotti [1998]

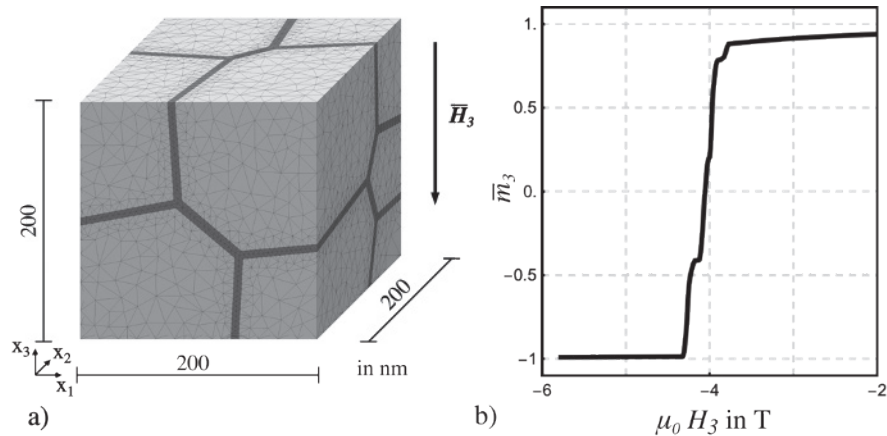
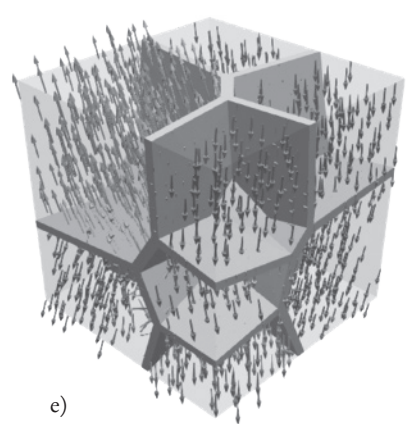
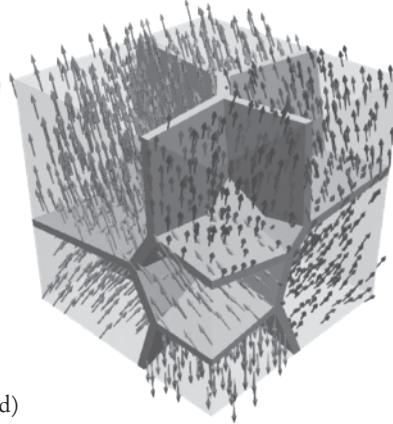
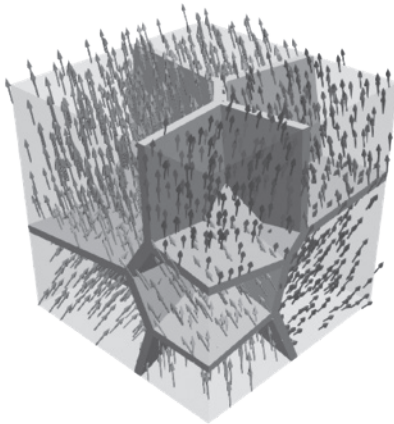


(5) In a) ist die Rotationsbewegung zu sehen und in b) die Dämpfungsbewegung der Magnetisierungsvektoren, die durch den ersten und zweiten Term der Landau-Lifshitz-Gilbert-Gleichung dargestellt wird. Zusammen betrachtet, ergibt das eine gedämpfte Rotation, siehe c).
Quelle: eigene Darstellung

vektoren einerseits rotieren können (Abb. 5a) und sich andererseits mit fortlaufender Zeit, in Abhängigkeit vom Dämpfungsparameter α , parallel zum effektiven magnetischen Feld bewegen (Abb. 5b). Da beide Terme gleichzeitig in der Gleichung berücksichtigt werden, ergibt sich daraus eine gedämpfte Rotation (Abb. 5c) mit der finalen Position parallel zum effektiven Feld H^{eff} . Die Landau-Lifshitz-Gilbert-Gleichung bildet zusammen mit der Maxwell-Gleichung die Basis unserer Simulationen und ermöglicht uns eine computergestützte Analyse von magnetischen Materialien, wie bei der in Abbildung (6a) dargestellten

polykristallinen Struktur. Die hier hellgrau dargestellten magnetischen Körner bestehen in diesem Beispiel aus (NdFeB) und werden durch eine hier dunkelgrau dargestellte, zwölf Nanometer dicke, paramagnetische, neodymreiche Schicht voneinander getrennt. Die Dimension des Gefüges beträgt $200 \times 200 \times 200 \text{ nm}^3$. Die hier betrachtete initiale Orientierung der Magnetisierungsvektoren unterscheidet sich von Korn zu Korn (Abb. 6c) und liegt jeweils parallel zur leichten Achse. Die hier betrachteten leichten Achsen der Körner weichen um $\pm 10^\circ$ von der x_3 -Achse ab. Ohne äußere Einflüsse auf die Mikrostruktur bleibt die Magneti-

sierungsverteilung unverändert. Um eine Reaktion in der betrachteten Mikrostruktur zu generieren, wird ein externes magnetisches Feld von maximal $\mu_0 \vec{H} = [0, 0, -6]^T \text{ T}$ aufgebracht und gesteigert. Wie in Abbildung (6d) zu sehen ist, bewirkt das stetig anwachsende externe Feld ein Umschalten der Magnetisierungen innerhalb der Körner. Die paramagnetische Schicht zwischen den ferromagnetischen Körnern bewirkt, dass die einzelnen Körner unabhängig voneinander umschalten und sich nicht gegenseitig beeinflussen. Wenn das externe magnetische Feld gegenüber dem Volumendurchschnitt der Magnetisierung aufgetra-


 $\mu_0 H_3 = 0 \text{ T}$
 $\mu_0 H_3 = 4.0 \text{ T}$
 $\mu_0 H_3 = 4.3 \text{ T}$


c)

d)

e)

(6) Die ferromagnetischen NdFeB-Körner einer polykristallinen Mikrostruktur werden durch eine paramagnetische neodymreiche Schicht voneinander separiert und entkoppelt. In b) ist die simulierte Entmagnetisierungskurve dargestellt, während c) bis e) den entsprechenden Ummagnetisierungsprozess der polykristallinen Mikrostruktur zeigen.
Quelle: eigene Simulation

gen wird, ergibt sich die sogenannte Entmagnetisierungskurve (Abb. 6b). Hier äußert sich das Umschalten der Körner in Form von kleinen „Stufen“. Je mehr Stufen zu sehen sind, desto mehr Körner schalten unabhängig voneinander um, was meistens zu einer Verbesserung der Koerzitivfeldstärke führt und somit zu leistungsfähigeren Magneten.

Haben mechanische Einflüsse Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften?

Wenn ein magnetisches Material einem externen magnetischen Feld ausgesetzt wird, kann es sein, dass

sich nicht nur die Magnetisierung des Materials ändert, sondern zum Beispiel auch dessen Länge. Dieses Verhalten wird als Magnetostriktion bezeichnet. Andersherum betrachtet ist es allerdings auch möglich, dass eine mechanische Verzerrung eine Änderung in der Magnetisierung der betrachteten Struktur hervorrufen kann. Dieser Effekt wird als inverse Magnetostriktion bezeichnet. Anwendungsfelder dieser Effekte sind zum Beispiel Aktuatoren, die Signale empfangen oder weitergeben können. Die Magnetostriktion oder die inverse Magnetostriktion sind Effekte, die numerisch sehr gut abzubilden sind. In diesem Beispiel wird Galfenol ($\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{18.7}$), ein Mate-

rial mit bekannten magnetostriktiven Eigenschaften, betrachtet [13]. In ihrem Grundzustand seien die betrachteten Magnete keinen externen Einflüssen wie magnetischen Feldern oder mechanischen Einwirkungen ausgesetzt. Sie haben mehrere Bereiche mit jeweils einheitlicher Magnetisierung, die sogenannten Domänen. Diese Domänen definieren sich durch die gleichen Orientierungen in der Magnetisierung und grenzen sich so zueinander ab. In dem hier betrachteten Magneten aus Galfenol bilden sich insgesamt drei strudelförmige Muster ab, bestehend aus unterschiedlich orientierten Domänen (Abb. 7). Der Grundzustand des numerischen Experiments ist in

Abbildung (7a) dargestellt. Betrachtet wird eine dünne Schicht Galfenol von $120 \times 30 \times 3 \text{ nm}^3$, die sowohl komprimiert als auch gestreckt wird. Dabei wird eine Verschiebung von $u = \pm 0.07 \text{ nm}$ auf den Rändern aufgebracht. In diesem Versuch wird kein externes magnetisches Feld angelegt. Die Reaktion der Domänen auf die Kompression (Abb. 7b) äußert sich durch eine abwechselnde parallele beziehungsweise antiparallele Ausrichtung der Magnetisierungen zur x_2 -Achse, während der Zug (Abb. 7c) die Magnetisierung parallel beziehungsweise antiparallel zur x_1 -Achse ausrichtet.

Zusammenfassung

Magnetische Materialien lassen sich aus unserem Alltag nicht mehr wegdenken, sie bilden einen festen Bestandteil unseres technologischen Fortschrittes. Um diesen Fortschritt

weiter voranzutreiben, ist ein tiefes mathematisches und physikalisches Verständnis der zugrundeliegenden magnetischen Phänomene notwendig. Das Verhalten von magnetischem Material lässt sich durch die Maxwell-Gleichungen und die Landau-Lifshitz-Gilbert-Gleichung abbilden. Mit Hilfe dieser Gleichungen und basierend auf der Methode der finiten Elemente lassen sich in-silico-Charakterisierungen durchführen, die Rückschlüsse auf potenzielle Verbesserungen in mikrostrukturellen Zusammensetzungen erlauben, ohne jedes Mal ein Labor betreten zu müssen.

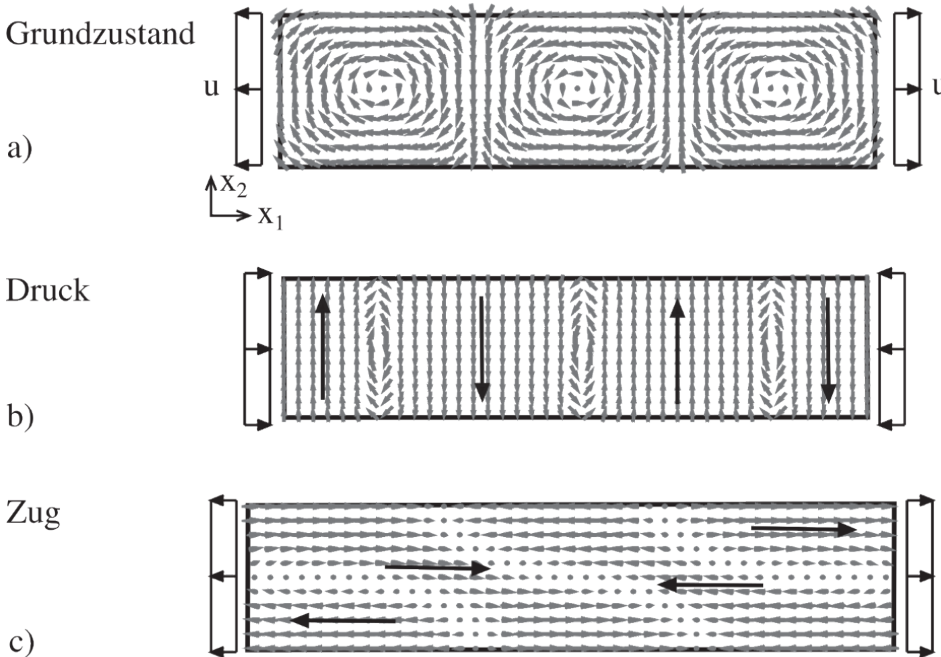
Summary

Magnetic materials have become an integral part of our everyday lives and play a crucial role in tech-

nological progress. To further drive this progress, a deep mathematical and physical understanding of the underlying magnetic phenomena is necessary. The behaviour of magnetic material can be modelled by Maxwell's equations and the Landau-Lifshitz-Gilbert equation. Using these equations and based on the finite element method, in-silico characterizations can be obtained that allow conclusions to be drawn about potential improvements in the microstructural composition without having to enter a laboratory each time.

Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des SFB/TRR 270, Projekt A07 „Scale-bridging of magnetomechanical mesostructures of additive manufactured and severe plastically deformed materials“, Projektnummer 405553726.



(7) In a) ist der Grundzustand eines magnetostriktiven Materials mit den Abmessungen $120 \times 30 \text{ nm}^2$ und einer Dicke von 3 nm dargestellt. $u = 0.07 \text{ nm}$ stellt eine aufgebrauchte Verschiebung auf dem Rand dar. Die Verschiebung wird so aufgebracht, dass das Material b) komprimiert beziehungsweise c) gezogen wird.

Quelle: eigene Darstellung

Anmerkungen

- [1] siehe auch Schmitz-Antoniak [2012]
 [2] vgl. Kovacs et al. [2020]
 [3] Gutfleisch et al. [2011]
 [4] vgl. Kovacs et al. [2020]
 [5] vgl. A. Rostek-Buetti [2019] und Bertelsmann Transformationsindex [2022]
 [6] vgl. Brown [1945]
 [7] Kronmüller [1987]
 [8] vgl. Soderžnik et al. [2017]
 [9] Soderžnik et al. [2017]
 [10] Landau und Lifshitz [1935]
 [11] Brown [1963]
 [12] Gilbert [2004]
 [13] vergleiche hierzu ebenfalls Yi und Xu [2014]

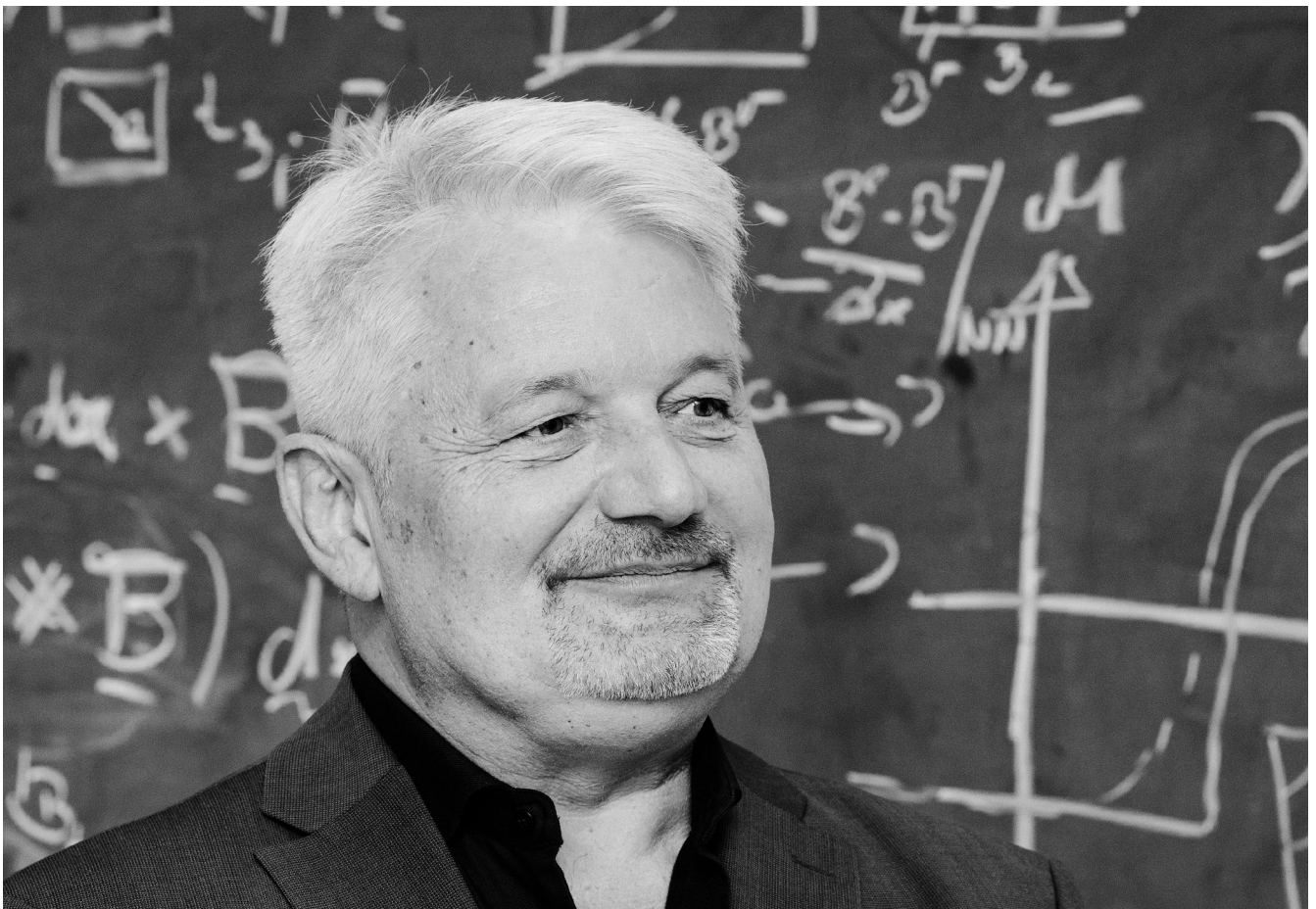
Literatur

- C. Schmitz-Antoniak, Grundlagen des Magnetismus, Vorlesungs Skript, WS 2012–2013.
 – J. Schröder, M. Reichel and C. Birk. An efficient numerical scheme for the FE-approximation of magnetic stray fields in infinite domains, *Comp. Mech.*, 2022, 70, 141–153, <https://doi.org/10.1007/s00466-022-02162-1>.
 – C. Birk, M. Reichel and J. Schröder. Magnetostatic simulations with consideration of exterior domains using the scaled boundary finite element method, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 2022, 399, 115362, <https://doi.org/10.1016/j.cma.2022.115362>.
 – O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar and J.P. Liu. Magnetic materials for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient, *Adv. Mat.*, 2011, 21, 821–842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>.
 – A. Kovacs, J. Fischbacher, M. Gusenbauer, H. Oezelt, H.C. Herper, O.Y. Vekilova, P. Nieves, S. Arapan and T. Schrefl. Computational Design of Rare-Earth Reduced Permanent Magnets, *Engineering*, 2020, 6, 148–153, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.11.006>.
 – M. Soderžnik, H. Sepehri-Amin, T.T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Takada, T. Sato, Y. Kaneko, A. Kato, T. Schrefl and K. Hono. Magnetization reversal of exchange-coupled and exchange-decoupled Nd-Fe-B magnets observed by magneto-optical Kerr effect microscopy, *Acta Mat.*, 2017, 135, 68–76, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.006>.
 – Bertelsmann Transformationsindex. 2022. <https://bti-project.org/de/?&cb=00000>.
 – A. Rostek-Buetti. Wenn Seltene Erden zur „Waffe“ werden, *Deutsche Welle*, 2019, <https://p.dw.com/p/3Jweq>.
 – H. Kronmüller. Theory of Nucleation Fields in Inhomogeneous Ferromagnets, *Phys. Stat. Sol.*, 1987, 144, 385–396, <https://doi.org/10.1002/pssb.2221440134>.
 – W.F. Brown. Virtues and Weaknesses of the Domain Concept, *Rev. Mod. Phys.*, 1945, 17, 15–20, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.17.15>.
 – L. Landau and E. Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies, *Phys. Zeit. Sowj.*, 1935, 153, 51–65, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-036364-6.50008-9>.
 – T.L. Gilbert. A Phenomenological Theory of Damping in Ferromagnetic Materials, *IEEE trans. mag.*, 2004, 40, 3443–3449, <https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.836740>.
 W. F. Brown, *Magnetoelastic interactions*, Springer, 1966, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-87396-6>.
 – G. Bertotti. *Hysteresis in magnetism – For physicists, material scientists, and engineers*, Academic Press, 1998.
 – Arafura Resources Ltd., Nolans Project, *Definitive Feasibility Study, Summary Report*, 2019.
 – M. Yi and B.X. Xu. A constraint-free phase field model for ferromagnetic domain evolution, *Proc. R. Soc.*, 2014, 470, 20140517, <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0517>.
 Mechanik der Fakultät Bauwesen an die heutige Universität Duisburg-Essen, den er zum Herbst 2001 annahm. Von 2012 bis 2019 leitete er die DFG-Forschungsgruppe FOR 1509 „Functional Materials at Multiple Scales, Continuum Modeling and Experimental Characterization“ und von 2014 bis heute das DFG-Schwerpunktprogramm 1748 „Reliable Simulation Techniques in Solid Mechanics. Development of Non-standard Discretization Methods, Mechanical and Mathematical Analysis“. Seine Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der Formulierung und Konstruktion anisotroper Materialgleichungen sowie ihrer algorithmischen Durchdringung und Umsetzung und der Weiterentwicklung der Finite-Elemente-Methode. Im Rahmen der theoretischen und computerorientierten Materialtheorie werden Konzepte des direkten Homogenisierungsverfahren insbesondere für elektro-, magnetisch-, mechanisch gekoppelte Randwertprobleme erforscht.
Bai-Xiang Xu studierte Technische Mechanik an der Hohai University, Nanjing, China an der sie 2002 die Bachelorprüfung ablegte. Anschließend beschäftigte sich Bai-Xiang Xu mit dem Forschungsgebiet der Mikromechanik von Festkörpern, in dem sie 2008 an der Peking University promoviert wurde. Von 2008 bis 2010 war sie Alexander von Humboldt-Stipendiatin und forschte anschließend als Postdoktorandin an der TU Darmstadt und der TU Kaiserslautern; 2011 wurde sie Juniorprofessorin und leitete das Fachgebiet Mechanik von Funktionsmaterialien am Institut für Werkstoffwissenschaften der TU Darmstadt. Nach erfolgreichem Tenure Track wurde sie 2016 als Universitätsprofessorin berufen und leitet weiterhin das Fachgebiet. Bai-Xiang Xu widmet sich der Beschreibung und Optimierung von Mikrostrukturen und der damit verbundenen Analyse von mechanischen und funktionellen Eigenschaften in Funktions- und Energiematerialien durch multiphysikalische Modelle und numerische Simulationen. Zu ihren aktuellen Forschungsthemen gehören multiphysikalische Phasenfeldmodellierung und Finite-Elemente-Simulationen an Batteriematerialien, ferromagnetischen und ferroelektrischen Materialien sowie die additive Fertigung polykristalliner Materialien.

Die Autor*innen

Maximilian Reichel studierte zunächst Bauingenieurwesen an der Technischen Universität Dortmund mit dem Schwerpunkt des konstruktiven Ingenieurbaus und schloss es 2017 mit einer Bachelorarbeit am Institut für Mechanik ab. Anschließend wechselte er an die Universität Duisburg-Essen, wo er Computational Mechanics mit dem Schwerpunkt der Festkörpermechanik studierte und dies 2019 mit einer Masterarbeit am Institut für Mechanik erfolgreich beendete. Seit Herbst 2019 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanik von Jörg Schröder und beschäftigt sich in seiner Promotion im Rahmen des SFB/TRR 270 Hommage mit der numerischen Modellierung und Simulation von ferromagnetischen Materialien.

Jörg Schröder studierte zunächst Bauingenieurwesen an der Fachhochschule Hildesheim/Holzminde mit dem Schwerpunkt „Konstruktiver Ingenieurbau“; 1988 schloss er das Studium mit der Diplomprüfung ab. Anschließend nahm er an der Universität Hannover das Studium des Bauingenieurwesens auf, wo er 1989 Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes wurde. Ende 1992 schloss er sein Studium mit einer Diplomarbeit in der computerorientierten Mechanik ab und wurde Assistent am Institut für Baumechanik und Numerische Mechanik im Fachbereich Bauingenieurwesen der Universität Hannover. Mit einer Dissertation über die theoretische und algorithmische Beschreibung anisotropen Materialverhaltens wurde er Ende 1995 zum Dr.-Ing. promoviert. Ab 1996 war Jörg Schröder Akademischer Rat am Institut für Mechanik (Bauwesen) am Lehrstuhl I von Christian Mische an der Universität Stuttgart, wo er 2000 im Fach Mechanik mit einem Thema im Bereich der Homogenisierungsmethoden in der nichtlinearen Kontinuumsmechanik habilitierte. Im Frühjahr 2000 erhielt er einen Ruf auf eine Professur für Mechanik an die Technische Universität Darmstadt und einen Ruf auf eine Professur für Baumechanik mit Schwerpunkt Materialtheorie an die Universität Hannover. Die Professur an der TU Darmstadt trat er im Herbst 2000 an. Im Jahre 2001 folgte ein Ruf auf eine Professur für das Fachgebiet



Bai-Xiang Xu (oben), Jörg Schröder (unten). Fotos: Vladimir Unkovic



Philipp Gabriel. Foto: Vladimir Unkovic

Permanentmagnete sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken, aber werden in naher Zukunft noch deutlich häufiger benötigt werden, denn sie sind unter anderem für den Betrieb von Windkraftträdern, Elektroautos und Robotern unverzichtbar. Allerdings beinhalten die heutzutage stärksten Permanentmagneten das Element Neodym, das auf der Erde nur begrenzt zur Verfügung steht. Ein ressourcenschonender Umgang ist entsprechend unumgänglich und soll hier durch das Einbringen von Nanopartikeln gewährleistet werden. Diese winzig kleinen Partikel übernehmen dabei gleich zwei Aufgaben: Sie sollen den Materialeinsatz der seltenen Erden reduzieren und die magnetischen und mechanischen Eigenschaften 3D-gedruckter Magnete verbessern. Ganz schön große Aufgaben für solch kleine Teilchen...

Kleine Partikel mit großer Wirkung

...wie Laser-generierte Nanopartikel den 3D-Druck von
Permanentmagneten revolutionieren könnten

Von Philipp Gabriel, Stephan Barcikowski & Anna Rosa Ziefuß

Was sind eigentlich Permanentmagnete?

Permanentmagnete behalten ihre Magnetkraft kontinuierlich bei, solange sie nicht über einen materialabhängigen Schwellenwert, die so genannte Curie-Temperatur, erhitzt werden, bei der sie ihre Magnetisierung verlieren. Dies unterscheidet sie von den sogenannten Weichmagneten, die nur so lange magnetisch sind, wie ein äußeres Magnetfeld vorhanden ist. Permanentmagnete kennen Sie zum Beispiel als die typischen runden Magnete, mit denen Sie Ihre Bilder an der Kühlschrankschranktür befestigen oder in Besprechungen Notizen auf einem Flipchart festhalten.

Sie werden auch für die Elektrifizierung unseres Verkehrs benötigt, zum Beispiel für Elektromotoren in Autos, Elektrofahrzeugen und ähnlichen Systemen. Auch für einige Arten von Windkraftanlagen werden große Permanentmagnete benötigt. Um den Umbau unserer regenerativen Energieversorgung und die Elektrifizierung des Verkehrs erfolgreich zu vollziehen und unseren Einfluss auf die Natur und das Klima zu verringern, werden wir viele solcher starken Magnete brauchen – je stärker, desto besser. Dabei kann man Magnetismus als volumenabhängige Größe verstehen, vergleichbar mit der Dichte von Bauteilen. Wenn es zum Beispiel gelingt, einen Magneten in Größe eines Würfels 10 Prozent stärker zu machen, dann kann man auch den Würfel 10 Prozent kleiner machen und bleibt dadurch bei der ursprünglichen Kraft des Magneten, aber benötigt weniger Platz beziehungsweise Gewicht. Das bedeutet für ein E-Auto mehr Reichweite bei gleichem (oder ggf. sogar geringerem) Gewicht. Denn bewegte Objekte sind immer energieeffizienter, wenn ihr Gewicht reduziert wird.

Die stärksten heute im Handel erhältlichen Dauermagnete werden aus Neodym (Nd), Eisen (Fe) und Bor (B) hergestellt, aber je nach Anwendung werden auch die Ele-

mente Dysprosium (Dy), Praseodym (Pr), Terbium (Tb) oder Cer (Ce) in kleineren Mengen verwendet (all diese Elemente zählen zu den sog. Seltenen Erdmetallen). Die dauermagnetischen Eigenschaften beruhen auf einer intermetallischen Phase mit einer Stöchiometrie von $2\text{Nd}:14\text{Fe}:1\text{B}$ (kurz: 2:14:1). Die magnetische Stärke von Neodym-Magneten ist hauptsächlich auf ihre tetragonale Kristallstruktur mit sehr hoher einachsiger magnetokristalliner Anisotropie zurückzuführen. Das bedeutet, dass ein Kristall dieses Materials bevorzugt entlang einer bestimmten Kristallachse magnetisiert wird, aber nur sehr schwer in andere Richtungen magnetisiert werden kann. Um die intrinsischen Eigenschaften der intermetallischen Phase auf den Magneten zu übertragen, ist jedoch eine geeignete mikrostrukturelle Gestaltung erforderlich. Die Mikrostruktur von Neodym-Magneten in festem Zustand besteht abhängig vom Fertigungsprozess aus Körnern mit einer Größe von Nanometern oder Mikrometern, was dazu führt, dass diese Magnete ihre Magnetisierungsrichtung nur schwer ändern oder verlieren können, was sich in einem hohen Wert der sogenannten Koerzitivfeldstärke zeigt, die den Widerstand des Magneten gegen Entmagnetisierung in einem äußeren Magnetfeld angibt. Die kommerzielle pulvermetallurgische Herstellung von Nd-Fe-B-Magneten kann unterteilt werden in 1) heiß verformte Magnete aus nanokristallinem Material, die durch schnelle Erstarrung hergestellt werden, oder 2) gesinterte Magnete aus mikrokristallinen Pulvern, die durch Wasserstoffbehandlung(en) und Mahlen hergestellt werden. Ziel der Magnetherstellung ist es, ein Gefüge zu erhalten, das aufgrund eines hohen Texturierungsgrades der 2:14:1-Phase/Körner die höchste Remanenz und zeitgleich eine starke Koerzitivfeldstärke aufweist.

Das Problem mit dem Neodym

Man könnte zunächst vermuten, dass das Hauptproblem bei Neodym ist, dass es sich um ein Seltenes-Erd-Material handelt, das in der Erdkruste nur begrenzt verfügbar ist. Auch wenn es verglichen mit anderen Elementen durchaus selten ist, so ist das Material gar nicht so selten, wie der Name dieser Materialgruppe vermuten lässt (in der Erdkruste etwa so häufig wie Kupfer oder Kobalt). Es kommt in der Natur nur gebunden in Erzen vor, und zudem nicht in metallischer Form oder unvermischt (rein) und erfordert daher teure und nicht unbedingt umweltschonende Extraktions- und Raffinationsschritte, bevor es in Magneten verwendet werden kann. Diese Erze enthalten viele verschiedene Elemente und nur geringe Mengen an Nd. Die typischen Schritte zur Gewinnung von Nd aus diesen Erzen sind Zerkleinern und Mahlen, gefolgt von einer Behandlung mit heißer Schwefelsäure, wobei Kohlendioxid entsteht, dann Fluorwasserstoff und Siliciumtetrafluorid, schließlich Trocknen und Auslaugen mit Wasser.

Die aktuellen Hauptabbaugebiete sind vor allem China (39,8 %), USA (34,2 %), Russland (25,2 %), Vietnam (0,4 %) und Malaysia (0,3 %), aber es gäbe weltweit noch einige weitere mögliche Abbaugebiete, die sich zur Zeit vor allem nur aus wirtschaftlichen Gründen nicht rentieren. Natürlich sind die Gewinnung, die aufwendige Raffinierung oder die wirtschaftliche und politische Abhängigkeit von Herkunftsländern schon genug Gründe, sich nach Möglichkeiten umzusehen, um den Bedarf zu reduzieren, aber noch keine Ausschlusskriterien für ein so nützliches Element. Problematisch ist der rapide zunehmende Verbrauch durch die bereits eingangs geschilderten Einsatzbereiche, die in den kommenden Jahren noch deutlich zunehmen werden. So geht eine Studie der Europäischen Kommission aus dem Jahre 2020,

die die wichtigsten Materialien für die zukünftige Wirtschaft und deren Verfügbarkeiten für die EU unter die Lupe nimmt, davon aus, dass bereits bis 2025 die benötigte Menge an Nd um das 120-Fache zunehmen wird. [1]

Additive Fertigung von Permanentmagneten

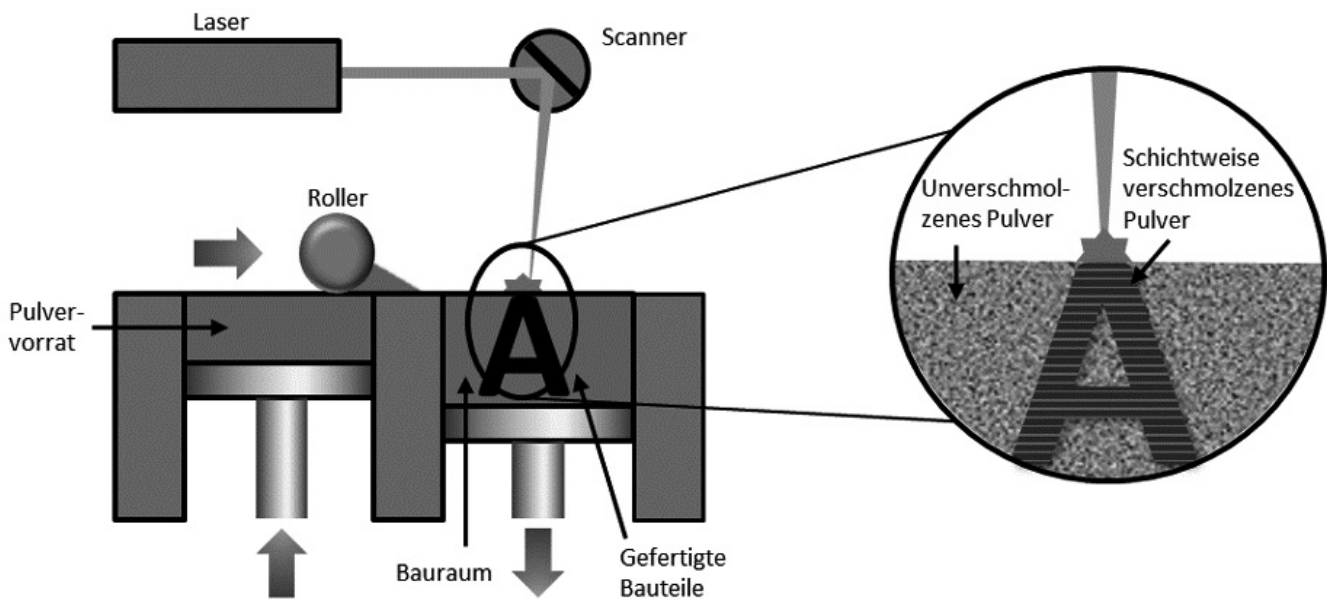
Die additive Fertigung von Metallen (engl. Additive Manufacturing, kurz AM), auch bekannt als Metall-3D-Druck, wird definiert als „der Prozess des Verbindens von Materialien zur Herstellung von Teilen aus 3D-Modelldaten, in der Regel Schicht für Schicht, im Gegensatz zur subtraktiven Fertigung und zu formativen Fertigungsmethoden“ [2]. Der Begriff „additiv“ stammt von der Anhäufung von Schichten übereinander zur Herstellung von Teilen, im Gegensatz zu subtraktiven Technologien, bei denen Material durch Drehen, Fräsen oder Bohren entfernt wird. Dies bringt viele Vorteile mit sich, zum Beispiel die Möglichkeit, Material nur dort zu positionieren, wo es für die endgültige Teilegeometrie

benötigt wird. Wenn man sich eine geometrisch komplexe Struktur vorstellt, die normalerweise aus einem Metallblock herausgefräst würde, würde man viele Metallspäne erhalten. Man könnte diese Späne recyceln, um einen anderen Metallblock zu erhalten und dieses wertvolle Material wiederzuverwenden, aber dies wäre mit einem zusätzlichen Preis- und Zeitfaktor verbunden – außerdem wäre die Materialqualität aufgrund von umwelt- und verfahrensbedingten Einflüssen wie Kühlmitteln nie wieder so hoch wie ursprünglich.

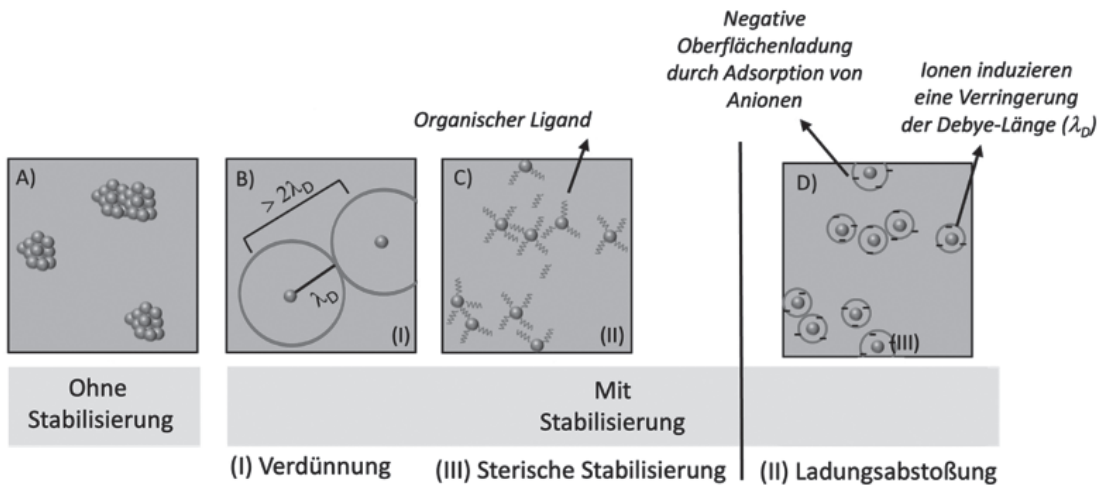
Für Guss- oder Spritzgussverfahren werden Werkzeuge oder Formen benötigt, was bei AM nicht der Fall ist. Für die Herstellung von Teilen, für die Werkzeuge erforderlich sind, muss ein Mindestproduktionsvolumen erreicht werden, um die Investitionen zu kompensieren. Durch die rasante Entwicklung der AM-Technologien in den letzten drei Jahrzehnten sind heute auch Produktionsmengen von Zehntausenden von Produkten pro Maschine und Jahr möglich. AM ist eine relativ neue Art der Fertigung, die grob auf die ersten Patente in den späten 1980er Jahren

zurückgeht. Sie diente zunächst dem Rapid Prototyping und ließ sich leicht für Polymere anpassen. In den 1990er Jahren begann man, es für Metalle zu verwenden, wobei ein Laser eine dünne Schicht Metallpulver aufschmolz – der Beginn der AM-Prozessart, die heute als „Powder Bed Fusion“ unter Verwendung eines Laserstrahls, engl. „Laser Beam“, (PBF-LB) bekannt ist (schematischer Aufbau gezeigt in Abb. 1).

Die pulverbettbasierten Systeme haben ihren Namen von der Methode des Pulverauftrags erhalten, bei der eine dünne Schicht mit einer gleichmäßigen Dicke von 20 bis 100 µm aufgetragen wird (abhängig von der Materialart, der Größe der Pulverpartikel, der Produktivität, den gewünschten Eigenschaften des Endprodukts wie der Oberflächenrauheit und vielen anderen Faktoren) und dem Laserstrahl, der die Pulverschicht an den gewünschten Stellen aufschmilzt, um ein 3D-Produkt durch den Aufbau in horizontalen Schichten herzustellen. In letzter Zeit wurden die Systeme durch den Einsatz mehrerer Lasersysteme in derselben Anlage verbessert, um mehrere



(1) Schematische Darstellung des PBF-LB-Prozesses zur Erstellung von Permanentmagneten
 Quelle: eigene Darstellung



(2) Grafische Darstellung von nicht-stabilisierten Nanopartikelsystemen, die zur Aggregation neigen (A) und stabilisierten Nanopartikelsystemen, in denen Aggregation durch (B) Verdünnung, (C) Sterische Stabilisierung und (D) Ladungsabstoßung verhindert wird.

Quelle: [5]: Ziefuß, A. R. Synthesis, Surface Chemistry, and Application of Fully Inorganic Gold Nanoclusters by Pulsed Laser Fragmentation in Liquids, DuEPublico: Duisburg-Essen Publications online, University of Duisburg-Essen, Germany, 2022. <https://doi.org/10.17185/DUEPUBLICO/76118>

Bereiche gleichzeitig zu bearbeiten und die Produktivität zu steigern. Mittels AM lassen sich zudem komplexere Geometrien herstellen als mit den meisten konventionellen Fertigungstechnologien.

Serienmäßig werden Permanentmagnete heutzutage per Pressen und Sintern, Spritzgießen (magnetische Metallpartikel gebunden in einer erhitzbaren Kunststoffmatrix) oder vergleichbaren Fertigungstechnologien gefertigt. Diese sind in der Regel auf formgebende Werkzeuge angewiesen und sind entsprechend limitiert in der (wirtschaftlichen) Realisierbarkeit von komplexeren Geometrien. Um die benötigte Gesamtmenge an Seltenen Erden zu reduzieren, wird seit kurzem ein neuer Weg erprobt: die Fertigung von Permanentmagneten mittels additiver Fertigung, die an die jeweilige Anwendung angepasste Geometrien besitzen.

Als geeignetstes Verfahren der inzwischen großen Zahl an verschiedenen Varianten, wurde das pulverbettbasierte Schmelzen mittels Laserstrahl ermittelt. Wenn das metallische Pulvermaterial durch den Laserstrahl geschmolzen wird, erstarrt es mit hohen Raten von 10^3 – 10^5 K/s [3], was zu einem schnellen „Einfrieren“ der

Kornstrukturen führt, was sich positiv auf das funktionale Verhalten von Permanentmagneten auswirken kann. Allerdings können sich im erstarrten Bauteil viele Poren und Spannungsrisse unterschiedlicher Größe bilden, was generell zu einer geringeren Bauteildichte, aber auch zu verringerten mechanischen und magnetischen Eigenschaften führt.

An dieser Stelle setzt das Teilprojekt A11 des Sonderforschungsbereich-Transregio 270 „HoMMage“ an. Unser Hauptziel ist es, Permanentmagnete, ressourcenschonend und in geometrisch anspruchsvollen Formen mittels des 3D-Druckverfahrens PBF-LB zu erzeugen. Die Funktionalität darf darunter natürlich nicht leiden und könnte sogar verbessert werden, da abhängig von der Formgebung der Fluss des Magnetfeldes optimiert werden kann. Um dieses Ziel zu erreichen, verwenden wir ultrakleine Helfer im Nanometermaßstab, mit denen wir handelsübliche magnetische Pulver beschichten.

Die verwendeten Nanopartikel besitzen dabei selbst keine permanentmagnetischen Eigenschaften. Bei geschickter Wahl des Materials können jedoch andere Eigenschaften der Metallnanopartikel als Stell-

schrauben genutzt werden, um die magnetischen Eigenschaften des finalen Bauteils deutlich zu beeinflussen.

Das Teilprojekt A11 hat sich zum Ziel gesetzt, genau diese Parameter ausfindig zu machen, zu verstehen und kontrolliert einsetzen zu können. Als Modellmaterialien werden dabei folgende Metallnanopartikeltypen untersucht:

(1) Silbernanopartikel (Ag NP):

Ag NP besitzen einen geringeren Schmelzpunkt als das Nd-basierte Mikropulver. Während PFB-LB wird dieses entsprechend zuerst schmelzen, sodass die Hohlräume im Pulverbett zunächst durch Ag befüllt werden und somit die Packungsdichte des Pulverbetts (Masse pro Volumeneinheit) zunimmt. Basierend auf bereits existierenden Studien korreliert eine Zunahme der Packungsdichte im Pulverbett mit einer Verbesserung der finalen Bauteildichte [4], was wiederum einen positiven Einfluss auf die permanentmagnetischen Eigenschaften haben soll, da der Volumenanteil der Nd-reichen Phasen in den Magneten erhöht wird. Die Körner bestehen in der Regel aus NdFeB in einer

Zusammensetzung von 2:14:1. Aber, was auf den ersten Blick vielleicht überrascht: die Korngrenzen (engl. Grain Boundaries, kurz GB), die sich zwischen den Körnern bilden, bestehen typischerweise aus deutlich höheren Mengen an Nd (metallisches Nd oder Nd-reiche intermetallische Verbindungen). Es ist bekannt, dass diese Phasen der Hauptgrund für die hohe Stärke dieser Art von Permanentmagneten sind, da sie eine magnetische Isolierung der Körner voneinander bilden:

(2) *Zirkoniumdiborid-Nanopartikel (ZrB₂ NP):*

ZrB₂ NP besitzen einen höheren Schmelzpunkt als das Nd-basierte Pulver und zudem eine höhere Rekristallisationstemperatur, erstarrt also bei höheren Temperaturen als die übrigen Elemente im Pulverbett. Von diesen Ausgangspunkten aus, die auch als Keimbildungsstellen bezeichnet werden, ist es für die Magnetlegierung in der Umgebung dieser Keime thermodynamisch einfacher (d.h. es wird weniger Energie benötigt) den Phasenübergang zu vollziehen und ebenfalls zu erstarren. Bei Permanentmagneten hat man festgestellt, dass die magnetische Stärke durch viele kleine Körner höher ist. Folglich könnte man durch schnelles Abkühlen stärkere Magnete erzeugen. Allerdings ist dies nicht so leicht, wie man erwarten könnte, denn es gibt einen Geschwindigkeitsbereich für die Abkühlung, den wir nutzen müssen, um schnell abzukühlen, um kleinere Körner zu erhalten, aber nicht zu schnell, um schwache Magnete mit spröder Struktur zu vermeiden. Die Verwendung zusätzlicher, künstlich hinzugefügter Keimbildungsstellen (z.B. ZrB₂-NP) hilft dabei, die Geschwindigkeiten dieses Prozesses innerhalb dieses nutzbaren Zwischenbereichs zu halten, aber viele zusätzliche Startpunkte für die leichte Bildung weiterer Körner zu gewinnen, was zu stärkeren Magneten führt, die nicht so spröde sind.

(3) *Kupfernanopartikel (Cu NP), Entkoppelte Körner:*

Cu NP sind besonders interessant, denn sie kombinieren teilweise die unter (1) und (2) beschriebenen Eigenschaften. Cu kann aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften besonders in die Korngrenzen und die Zwischenphasen wandern und so die Nd₂Fe₁₄B-Körner besser voneinander isolieren (entkoppeln), wodurch besonders die Koerzitivfeldstärke verbessert werden kann. Zudem hat es ebenso wie Ag einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Magnetpulver und kann dabei helfen, die Packungsdichte des Pulvers im Prozess und dadurch die finale Dichte von Bauteilen zu verbessern. Zu guter Letzt ist Cu für seine außerordentliche Wärmeleitfähigkeit bekannt und kann so bereits in geringen Mengen dabei helfen die Verarbeitbarkeit von NdFeB im PBF-LB-Verfahren zu verbessern.

Laser-basierte Synthese von Nanopartikeln

Nun stellt sich natürlich noch die Frage, wie eben solche Nanopartikel hergestellt werden. Zunächst einmal stellt sich die Frage, ob die Partikel trocken als Pulver oder in Flüssigkeit verteilt vorliegen sollen. Trockene Nanopulver bergen ein erhebliches Gesundheitsrisiko bei der Handhabung, da diese zum Stäuben neigen; zudem haben wir in Vorarbeiten gezeigt, dass das Aufbringen der Nanopartikel auf die 3D-Druck-Pulver deutlich gleichmäßiger ist, wenn dies nass geschieht, die Nanopartikel also als Kolloid vorliegen. Der dabei wohl wichtigste Faktor ist ihre Stabilität, denn solche ultrakleine Teilchen tendieren aufgrund ihrer hohen Oberfläche zu Aggregationserscheinungen (Zusammenlagerung einzelner Nanopartikel zu einem größeren Verband). Aggregation führt dabei zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche und damit zu einer Verringerung der freien Enthalpie des Systems, sodass eben solche Pro-

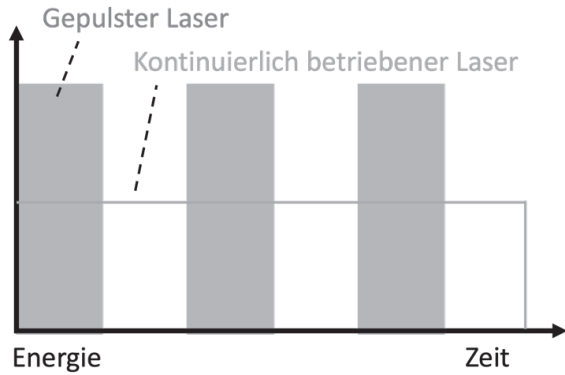
zesse thermodynamisch begünstigt werden (Abb. 2A). Stabilisierung von Nanopartikeln in Flüssigkeit wird deswegen häufig durch einen der drei Ansätze erreicht, die in Abbildung (2 B–D) dargestellt sind.

(1) Der erste Ansatz, die Verdünnung, zielt darauf ab, den Abstand zwischen den Partikeln zu vergrößern und damit die Kollisionswahrscheinlichkeit der Partikel zu verringern, was die Kinetik der Aggregation verlangsamt. Der Abstand zweier Partikel sollte dabei doppelt so groß sein wie die sogenannte Debyelänge (D), welche ein charakteristischer Maßstab dafür ist, wann das Potential eines elektrischen Feldes von Ladungsträgern (in unserem Fall den NP) auf einen sehr geringen Wert (1/e) abfällt. Sie beschreibt also die Reichweite eines Schutzschildes, das sich um jedes einzelne NP in Flüssigkeit befindet. Bei diesem Ansatz ist die zu erzielende Partikelkonzentration in Lösung naturgemäß gering und ein effizientes Arbeiten ist kaum möglich.

(2) Daher werden häufig organische Liganden als sterische Stabilisatoren eingesetzt. Der Ligand wirkt wie eine Schutzhülle und verhindert, dass sich zwei Teilchen zu nahe kommen. Hierbei handelt es sich häufig um organische Verbindungen, sodass die Partikel anschließend durch den in Abbildung (2C) skizzierten Mechanismus stabilisiert werden. Die dabei erzeugte Ligandenhülle wird entsprechend zu einem Teil des Nanopartikelsystems. Allerdings würden derartige Zusatzstoffe beim Laser-3D-Druck (PBF-LB) zersetzt werden und Gase bilden, sodass ein Popcorn-Effekt auftreten würde, was den Druckprozess erheblich stören würde. Wie bereits eingangs erwähnt, gibt es noch eine dritte Möglichkeit

(3), Nanopartikel zu stabilisieren – durch Ladungsabstoßung. In dieser Methode werden Nanopartikel mit einer geladenen Oberfläche erzeugt, sodass sich die Einzelpartikel aufgrund ihrer Oberflächenladungen in Flüssigkeit abstoßen.





(3) Darstellung der Energie pro Zeiteinheit eines kontinuierlichen vs. eines gepulsten Laser-Systems.
Quelle: eigene Darstellung

Die am Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter Leitung von Professor Stephan Barcikowski entwickelte Laser-basierte Synthese von Nanopartikeln in Flüssigkeit erlaubt die kontinuierliche Herstellung eben solcher stabilisierter Nanopartikel. Hierbei wird ein gepulster Laser auf ein in einer Flüssigkeit befindliches Metallplättchen fokussiert. Jeder Laserpuls induziert dabei einen lokalen Abtrag der Oberfläche, wobei die Nanopartikel gebildet werden. Um dies zu realisieren, werden gepulste Lasersysteme benötigt. Diese emittieren pro Sekunde mehrere Tausende bis Millionen Pulse. Jeder Puls hat dabei eine Beleuchtungsdauer von nur wenigen Nano- bis Pikosekunden, also unvorstellbar kurze Lichtblitze. Im Mittel ist die emittierte Energie eines gepulsten Lasers zwar vergleichbar mit einem kontinuierlichen Lasersystem, in der Spitze erreicht der gepulste Laser aber höhere Leistungen (Abb. 3). Dennoch und genau aus diesem Grund kann mit diesen Lasersystemen Großes bewegt werden.

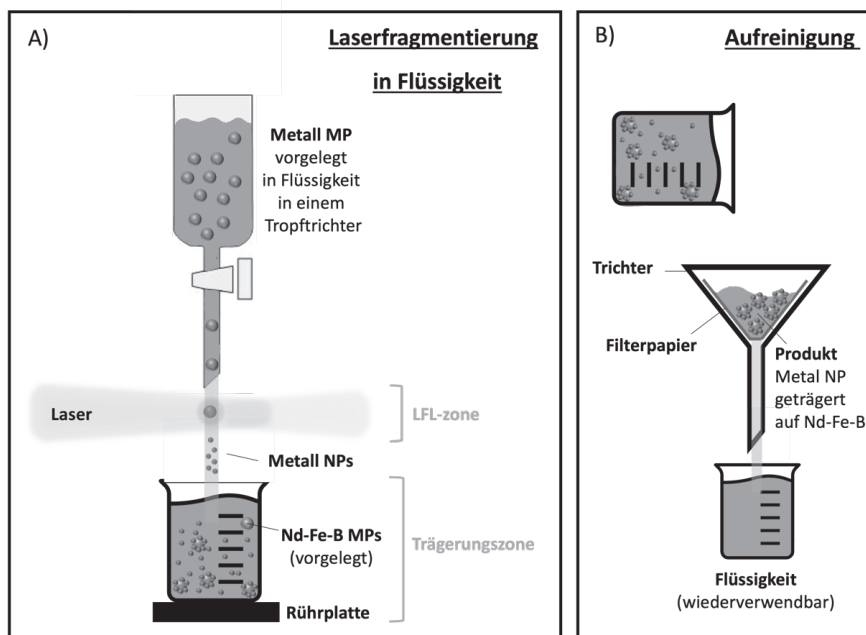
Jeder Laserpuls bewirkt eine augenblickliche Verdampfung des getroffenen Bereichs. Vielleicht haben Sie schonmal gesehen, was mit Wasser passiert, wenn man es bei eiskalten Temperaturen (etwa -50 °C) in die Luft schleudert. Genau, es bildet sich feiner Schnee, da die Wassermoleküle instantan

einfröhen. Ähnlich ergeht es unserem heißen Dampf, der in die noch kühle Umgebung (Raumtemperatur) geschleudert wird. Die Atome des verdampften Materials frieren ein und es bilden sich die gewünschten Nanopartikel. Aufgrund der lokal sehr extremen Bedingungen kommt es dabei zur Oberflächenaufladung der gebildeten Nanopartikeloberfläche, sodass sich in wässriger Lösung eine elektrochemische Doppelschicht ausbildet, die merklich zur Stabilität unserer Partikel beiträgt. Eine schematische Darstellung des Prozesses, ist in Abbildung (4A) zu finden. Im Grunde dispergieren wir Mikropartikel in einer Flüssigkeit (Wasser, Alkohol, ...) und lassen diese Dispersion durch einen Flüssigkeitsstrahl fließen. Der Laser eintrag geschieht horizontal und ist so an die Flussgeschwindigkeit des Flüssigkeitsstrahls gekoppelt, dass jedes Volumenelement mindestens einmal durch den Laser getroffen wird. Wie oben beschrieben, führt dies zur Erzeugung von Nanopartikeln, die wir anschließend in ein Becherglas überführen. Aufgrund der Abwesenheit von Liganden, können die so erzeugten Nanopartikel durch einfaches Mischen auf den Nd-Fe-B Mikropartikeln abgeschieden werden. Das Nd-Fe-B wird also in dem Becherglas vorgelegt und die Trägerung findet instantan statt. Anschließend muss das finale Pulver natürlich noch

vom Lösungsmittel getrennt und getrocknet werden (Abb. 4B). Das Lösungsmittel kann dabei aufgefangen werden und umweltfreundlich erneut für die laserbasierte Synthese weiterer Nanopartikel eingesetzt werden. Natürlich stellt sich hier die Frage, welchen Massenanteil die Nanopartikel im finalen Produkt haben müssen, damit überhaupt ein Effekt zu sehen ist. Um dies zu beantworten, werden sukzessive Beladungsreihen gefahren und die finalen magnetischen Eigenschaften der nano-funktionalisierten, 3D-gedruckten Bauteile überprüft. Unsere aktuellen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass jedes Nd-Fe-B-Mikropartikel eine halbe Schicht aus Metallnanopartikeln benötigt, um einen maximalen Einfluss zu beobachten. [6,7] Dies entspricht einer Menge von etwa einem Massenprozent NP (abhängig von Materialeigenschaften), bei einer Magnet-Gesamtmasse von einem Kilogramm (übliche Pulvermenge pro Bauprozess), also lediglich einem Gramm und vergleichbar mit dem Gewicht eines halben Gummibärgchens.

Summary

Permanent magnets have become an indispensable part of our everyday lives as they are needed to operate wind turbines, electric cars and



(4A) Schematische Darstellung der Laserfragmentierung in Flüssigkeit mit nachgeschalteter Trägerung der erzeugten Nanopartikel auf Nd-Fe-B-Mikropulver
(4B) Aufreinigung des magnetischen Materials
Quelle: eigene Darstellung

robots, among other things. However, today's strongest permanent magnets contain the element neodymium, which is only available in limited quantities on earth. Resource conservation is therefore essential and is to be ensured by the addition of nanoparticles. These tiny particles perform two tasks at once: reducing the use of rare earths and improving the stability and performance of 3D-printed magnets.

Anmerkungen/Literatur

- [1] RMIS – Raw Materials Information System <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/?page=crm-list-2020-e294f6> (accessed May 29, 2023).
 [2] DIN EN ISO/ASTM 52900:2022-03, Additive Fertigung – Grundlagen – Terminologie; Beuth Verlag GmbH. <https://doi.org/10.31030/3290011>.
 [3] Hooper, P. A. Melt Pool Temperature and Cooling Rates in Laser Powder Bed Fusion. *Addit. Manuf.*, 2018, 22, 548–559. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.032>.
 [4] Onbattuvelli, V. P.; Enneti, R. K.; Park,

- S.-J.; Atre, S. V. The Effects of Nanoparticle Addition on SiC and AlN Powder–Polymer Mixtures: Packing and Flow Behavior. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2013, 36, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2012.08.014>.
 [5] Ziefuß, A. R. Synthesis, Surface Chemistry, and Application of Fully Inorganic Gold Nanoclusters by Pulsed Laser Fragmentation in Liquids, DuEPublico: Duisburg-Essen Publications online, University of Duisburg-Essen, Germany, 2022. <https://doi.org/10.17185/DUEPUBLICO/76118>.
 [6] Gabriel, P.; Liu, J.; Staab, F.; Oyedeji, T. D.; Yang, Y.; Hantke, N.; Scheibel, F.; Adabifiroozjaei, E.; Recalde-Benitez, O.; Molina-Luna, L.; Rao, Z.; Gault, B.; Sehr, J. T.; Skokov, K.; Xu, B.-X.; Durst, K.; Gutfleisch, O.; Barcikowski, S.; Ziefuß, A. R. Influence of Silver Nanoparticle Addition on Nd-Fe-B Permanent Magnets Produced by Laser Powder Bed Fusion. *ChemRxiv* May 5, 2023. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-7pmp2>.
 [7] Liu, J.; Yang, Y.; Staab, F.; Doñate-Buendia, C.; Streubel, R.; Gökce, B.; Macarri, F.; Gabriel, P.; Zingsem, B.; Spoddig, D.; Skokov, K.; Gutfleisch, O.; Farle, M.; Barcikowski, S.; Ziefuß, A. R. Influence of Colloidal Surface-Addition with Surfactant-Free Laser-Generated Metal Nanoparticles on Nd-Fe-B Permanent Magnets Produced by Suction Casting. *ChemRxiv* May 24, 2023. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-vw29k-v2>

Die Autor*innen

Philipp Gabriel hat 2017 sein Maschinenbaustudium an der Technischen Hochschule Köln abgeschlossen und war im Anschluss für fünf Jahre bei der Firma „GKN Powder Metallurgy“ tätig. Als Entwicklungsingenieur konzentrierte er sich besonders auf die industrielle Entwicklung von additiven Fertigungstechnologien für Metallbauteile. Aktuell promoviert er im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Stephan Barcikowski und untersucht als SFB/TRR 270 HoMMage-assoziiierter Student die Laser-basierte Synthese und Trägerung von Nanopartikeln für den Einsatz in der additiven Fertigung.

Stephan Barcikowski studierte Chemie an der Leibniz Universität Hannover und promovierte im Jahr 2004 mit Auszeichnung im Fachbereich Maschinenbau. Im Anschluss übernahm er die Leitung einer Forschungsgruppe am Laserzentrum Hannover. Er habilitierte 2011 an der Leibniz Universität Hannover. Noch im selben Jahr folgte er seinem Ruf auf den Lehrstuhl für Technische Chemie I an der Universität Duisburg-Essen. Hier befasst er sich mit der laserbasierten Synthese von Nanomaterialien, deren Charakterisierung und ihrem Einsatz in den Themengebieten Katalyse, Biomedizin und der additiven Fertigung.

Anna Rosa Ziefuß studierte Chemie an der Universität Duisburg-Essen. Sie promovierte dort im Jahr 2022 im Fachbereich der technischen Chemie mit Auszeichnung und erhielt im Anschluss an ihre Promotion ein Stipendium der UDE für hochqualifizierte Nachwuchswissenschaftlerinnen. Bereits seit 2021 leitet sie an der UDE eine Forschungsgruppe mit dem Schwerpunkt Oberflächenchemie und Laserbearbeitung, die sich maßgeblich mit der laserbasierten Synthese von Nanopartikeln zur Erzeugung neuer Materialien für das Laserschmelzdruckverfahren beschäftigt.



Stephan Barckowski. Foto: Vladimir Unkovic



MAX-Phasen sind atomar geschichtete, ultrastabile Carbido- oder Nitrid-Verbindungen. Sie sind elektrische Leiter, manche Zusammensetzungen sind selbstheilend, andere magnetisch oder supraleitend. Wie lassen sich diese neuartigen Materialien für die Energieumwandlung und Sensorik nutzen?

Natürlich atomar geschichtet

MAX-Phasen sind ultrastabile Materialien mit einstellbaren Funktionen

Von Ulf Wiedwald

Materialien mit speziell eingestellten Eigenschaften spielen in unserem täglichen Leben eine wichtige Rolle, obwohl wir uns dessen oft gar nicht bewusst sind. Die Funktionen sind sehr vielfältig, jeder Mensch hat sie, und reichen zum Beispiel von leichten, kratzfesten und selbstreinigen Brillengläsern bis zu den energiespeichernden Akkumulatoren, die das Mobiltelefon oder das Elektroauto mit Strom versorgen. Wir als Forschende suchen ständig nach neuen Materialien mit einzigartigen Eigenschaften, die das Potenzial haben, uns das Leben zu vereinfachen, günstiger sind oder – heute wichtiger denn je – nachhaltig hergestellt werden können.

Eine relativ neue Klasse von Materialien, die so genannten MAX-Phasen, hat in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit unter den Forschenden auf sich gezogen. Die atomar geschichteten Materialien sind hochstabile Keramiken, aber meist auch gleichzeitig Metalle. Diese ungewöhnliche Kombination der Eigenschaften macht sie insbesondere für den Einsatz unter extremen Bedingungen wie hohen Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius oder in chemisch aggressiven Umgebungen, zum Beispiel in einem Säurebad, interessant. Die reaktions-trägen MAX-Phasen können auch als Beschichtungen zum Oxidationsschutz eingesetzt werden, während ihre metallischen Eigenschaften, wie gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, zusätzlichen Nutzen versprechen. Diese einzigartige Kombination eröffnet Anwendungen in verschiedensten Gebieten:

- als Beschichtungen zum Oxidationsschutz
- zum Einsatz in Brennstoffzellen oder Lithium-Ionen-Batterien
- als Katalysatoren
- als elektrische Zuleitungen in elektronischen Anwendungen bei hohen Temperaturen
- als Wärmeleiter und Kühlkörper
- als magnetische Sensorschichten
- als Ausgangsmaterial zur Herstellung von 2D-Materialien.

Diese antizipierten Anwendungen sind jedoch noch in einem frühen Stadium der Erforschung und Entwicklung, und weitere Untersuchungen werden zeigen wie das volle Potenzial der faszinierenden MAX-Phasen auszuschöpfen ist.

Was sind MAX-Phasen?

MAX-Phasen sind hexagonale Verbindungen und bestehen aus mindestens drei Elementen. Die Bezeichnung „MAX“ ist eine Abkürzung, die sich aus der chemischen Formel $M_{n+1}AX_n$ ergibt (Abb. 1). M bezeichnet ein frühes Übergangsmetall (Rechteck), A ein Hauptgruppenelement (Kreis) und X steht für Bor, Kohlenstoff oder Stickstoff (Dreieck). Die einfachste strukturelle Ordnung ergibt sich für $n = 1$, die sogenannte 211-MAX-Phase, die aus zwei M-Lagen, einer A-Lage und einer X-Lage besteht. Je nach Anzahl der Schichten entlang der hexagonalen c-Achse, die zwischen den A-Schichten liegen, werden sie als 211-, 312-, oder 413-MAX-Phasen bezeichnet [1].

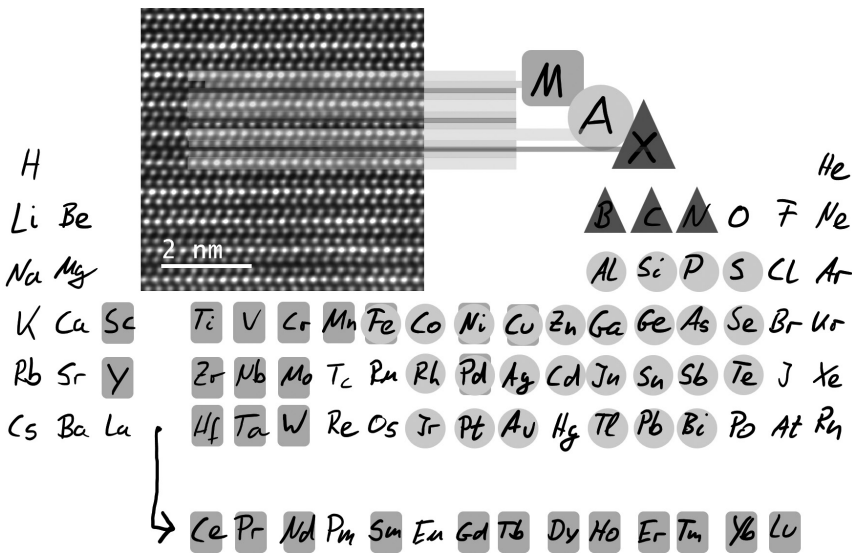
Sie weisen kovalente (starke M-X-Bindungen), ionische (relativ schwache M-A-Bindungen) und metallische Bindungen auf. Dabei wird die elektronische Zustandsdichte, die die elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften bestimmt, von den d-Orbitalen der M-Atome in diesen Metallen dominiert. Die unterschiedlichen Bindungstypen, vereint in einem Material, sind der Grund für das gleichzeitige Auftreten der oben genannten Eigenschaften und eine allgemein starke Richtungsabhängigkeit (Anisotropie) der physikalischen Eigenschaften.

Die Materialklasse der MAX-Phasen umfasst heute mehr als 342 verschiedene Verbindungen [1]. Die erste erfolgreiche Synthese gelang Kudielka und Rhode in den 1960er Jahren mit den Verbindungen Ti_2SC (Ti: Titan, S: Schwefel, C: Kohlenstoff) und Zr_2SC (Zr: Zirkonium), während kurz danach Nowotny

und Jeitschko eine ganze Reihe dieser hexagonalen Verbindungen als „H-Phasen“ klassifiziert haben. Das wissenschaftliche Interesse an diesen Verbindungen war jedoch in den folgenden Jahrzehnten, abgesehen von ihrer Synthese und Struktur, eher gering.

Dies änderte sich 1996, als Michel Barsoum und sein Team verschiedene physikalische Eigenschaften von Ti_3SiC_2 (Si: Silizium) untersuchten. Es zeigte sich, dass Ti_3SiC_2 ein besserer elektrischer und thermischer Leiter ist als metallisches Ti oder TiC. Das Material war relativ spröde, aber trotzdem leicht maschinell bearbeitbar. Das Elastizitätsmodul liegt mit 320 GPa (Gigapascal) zwischen den Materialklassen der duktilen Metalle und der spröden Keramiken. Die MAX-Phase Ti_3SiC_2 war oxidationsbeständig und konnte thermisches Abschrecken von 1400 °C auf Umgebungstemperatur schadlos überstehen. Zusammenfassend kann man sagen, dass nicht eine physikalische Eigenschaft die MAX-Phasen zu einer besonderen Materialklasse macht, sondern die ungewöhnliche Kombination der mechanischen, thermischen, elektrischen (und magnetischen) Eigenschaften.

Nach der Entdeckung der ersten magnetischen MAX-Phase ($Cr_{0.75}Mn_{0.25}GeC$ (Cr: Chrom, Mn: Mangan, Ge: Germanium) im Jahr 2013 und folgenden Arbeiten haben wir Mn_2GaC als die erste magnetische MAX-Phase mit hoher Ordnungstemperatur (> 200 °C) im Jahr 2018 identifiziert [2]. Werden in der MAX-Phase Mo_2AlC (Mo: Molybdän, Al: Aluminium) ein Drittel der Mo-Atome durch eine seltene Erde ersetzt, so erhält man MAX-Phasen mit elementreinen, atomaren Reihen in den M-Lagen. Diese doppelt geordneten Materialien mit seltenen Erden zeigen bei tiefen Temperaturen unter -240 °C magnetische Ordnung [3].

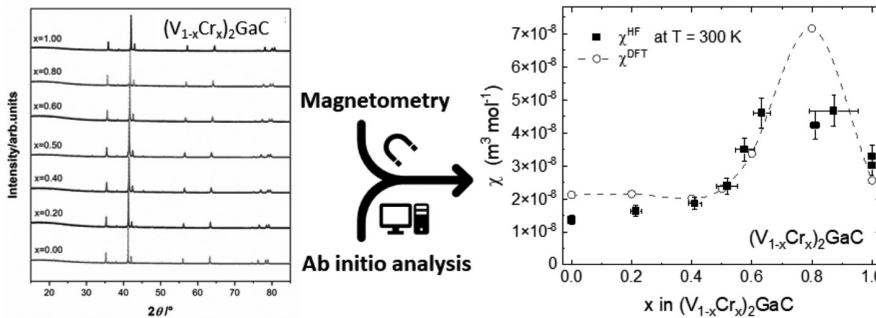


(1) Periodensystem der Elemente mit Symbolkodierung der MAX-Phasen bildenden Elemente M (Rechteck), A (Kreis) und X (Dreieck). Die Dunkelfeldaufnahme aus dem Transmissionselektronenmikroskop zeigt die atomar-geschichtete Struktur der Elemente in der so genannten 211-MAX-Phase Cr_xGaC (Cr: Chrom, Ga: Gallium, C: Kohlenstoff). Der Kontrast entsteht dabei durch Streuung an Atomen mit stark unterschiedlicher Elektronenanzahl.
Quelle: eigene Darstellung

Magnetische MAX-Phasen

Im Sonderforschungsbereich/Transregio (SFB/TRR) 270 HoMMage interessieren uns magnetische Materialien für die Energiewende, insbesondere Permanentmagnete und magnetokalorische Materialien. Mit letzteren lassen sich zum Beispiel Kühlschränke und Klimaanlage ohne klimaschädliche Kühlmittel betreiben. Im Bezug auf neuartige magnetische MAX-Phasen haben wir es uns im SFB/TRR 270 zum Ziel gesetzt, durch die Wahl der M- und A-Schichten, die Magnetisierung und die Ordnungstemperatur einzustellen, um so systematisierte Regeln für das Auftreten ihrer magnetokalorischen, magnetostriktiven und magnetoresistiven Eigenschaften zu erhalten.

Die weitaus meisten MAX-Phasen wurden bisher mit den Elementen Ti (Titan), V (Vanadium), und Cr (Chrom) als M-Lagen präpariert. Viele davon sind sogenannte Pauli-Paramagnete, was bedeutet, dass ihre Antwort auf ein äußeres Magnetfeld durch die Elektronen dominiert wird, die für die metallische Bindung verantwortlich sind. Vor kurzem haben wir in Kooperation im SFB/TRR 270 das Mischsystem $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{GaC}$ mit $0 < x < 1$ mittels unkonventionellem Mikrowellenheizen phasenrein hergestellt und genauer untersucht [4]. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der magnetischen Antwort (Suszeptibilität χ) in einem Magnetfeld von der Zusammensetzung. Die magnetischen Messungen ergaben, dass alle Proben zwar Pauli-Paramagnete sind, die erhaltenen Suszeptibilitäten jedoch nicht-linear um bis zu 400 Prozent mit einem Maximum bei $x = 0,8$ variieren. Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie unter Berücksichtigung der sogenannten Stoner-Theorie bestätigten die experimentellen Daten und identifizieren das $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{GaC}$ -System als einen prototypischen Band-Paramagneten, der nahezu magnetisch geordnet ist (Abb. 2).



(2) Die Röntgendiffraktometrie zur Strukturbestimmung (links) zeigt, dass das MAX-Phasen-Mischsystem $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{GaC}$ mit $0 < x < 1$ phasenrein herstellbar ist. In der Messung der magnetischen Antwort auf ein angelegtes Magnetfeld (Suszeptibilität χ) und durch Simulationen mittels Dichtefunktionaltheorie zeigt sich bei $x = 0,8$ ein stark erhöhter Wert, der fast zu langreichweitiger magnetischen Ordnung führt [4].
Quelle: doi:10.1021/acs.chemmater.3c00591

Insgesamt bieten diese Ergebnisse einen notwendigen Ausgangspunkt für die anspruchsvolle Synthese neuer MAX-Phasen mit langreichweitiger magnetischer Ordnung. Durch Beimischung weiterer Elemente, die das sogenannte Austauschintegral zwischen Metallelektronen vergrößern oder die Anzahl der Metallelektronen erhöhen, werden dabei helfen, die magnetische Ordnung zu stabilisieren.

Da die frühen Übergangsmetalle Ti, V und Cr, die die M-Lagen in den meisten MAX-Phasen bilden, in Verbindungen nicht zu magnetischer Ordnung neigen, ist eine erfolgreiche Strategie, die M-Lagen teilweise mit den magnetischen Elementen Mn (Mangan) oder Fe (Eisen) anzureichern. Solch eine Feinabstimmung durch Dotierung mit Fe haben wir in dünnen Schichten umgesetzt, was

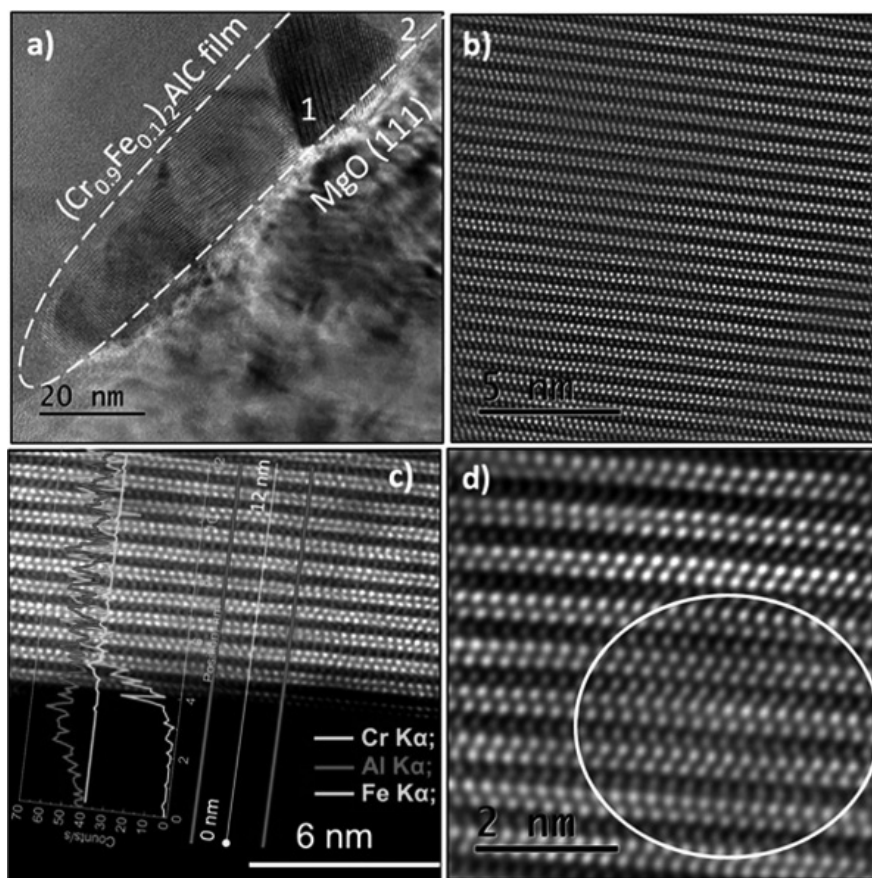
mehrere Vorteile mit sich bringt im Vergleich zu den sonst typischen Pulverproben oder gesinterten Volumenmaterialien. Letztere sind in der Regel polykristallin und weisen zumindest Spuren von Sekundärphasen auf. Beides wirkt sich oft stark auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften aus und behindert so eine fundierte Interpretation der Daten. Im Gegensatz dazu sind epitaktische einphasige Dünnschichten ideale Modellsysteme, um die intrinsischen Eigenschaften von MAX-Phasen und ihre Richtungsabhängigkeit zu untersuchen.

Epitaktische Schichten mit gepulster Laserablation

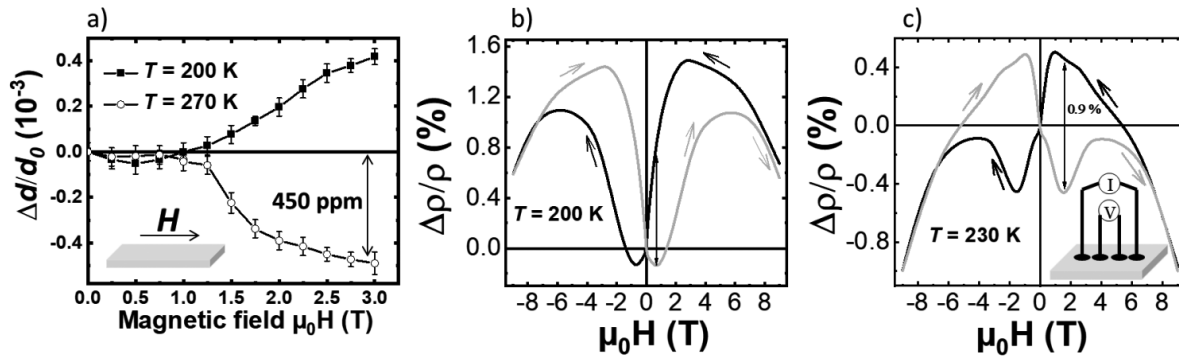
Für das Wachstum solcher epitaktischen MAX-Phasen-Dünnschichten nutzen wir die gepulste Laserab-

lation (Pulsed Laser Deposition, PLD) unter Ultrahochvakuum (UHV). Dabei wird ein gepulster KrF-Laser (Kr: Krypton, F: Fluor), der ultraviolettes Licht mit hoher Leistungsdichte liefert, auf rotierende Element- oder Legierungsmaterialscheiben (Targets) fokussiert. Dies führt zum schnellen Erhitzen der Metalloberflächen und zur Ausbildung eines Plasmas. Die aus dem Target ins Vakuum überführten Atome werden dann auf einem Substrat aufgefangen, dessen Temperatur vorher eingestellt wurde (typisch 400–800 °C). So entsteht mit der Zeit eine MAX-Phasen-Schicht, dessen Zusammensetzung durch häufigen Wechsel zwischen verschiedenen Targets eingestellt wird, während die Depositionszeit die Schichtdicke bestimmt. Weiterhin kann durch die eingesetzten Elementtargets die Zusammensetzung, auch bei geringen Dotierungen, genau eingestellt werden, weil pro Laserpuls nur etwa 1 Prozent einer atomaren Lage deponiert werden. Die PLD ist ein bewährtes Verfahren zur Herstellung von epitaktischen Schichten und ermöglicht auch die Herstellung metastabiler Phasen.

Konkret haben wir erstmalig die PLD eingesetzt, um epitaktische und phasenreine Cr_2AlC -MAX-Phasen-Dünnschichten (10–50 nm) auf MgO in (111)-Orientierung und Al_2O_3 in (001)-Orientierung herzustellen [5] und in einer zweiten Studie diese mit Fe zu dotieren [6]. Dabei stellte sich heraus, dass zumindest bei geringem Fe-Anteil unter nominell 10 Prozent in den M-Lagen die Phasenreinheit erhalten bleibt. Abbildung (3) zeigt Querschnittsaufnahmen einer $(\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{AlC}$ -MAX-Phase auf MgO-Substrat in (111)-Orientierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Ein typisches Hellfeldbild ist in Abbildung (3a) dargestellt. Das säulenförmige Wachstum entlang der c-Achse ist deutlich zu erkennen, wobei die Höhe der Körner in etwa der Schichtdicke entspricht.



(3) a) Hochauflösendes Hellfeldbild aus der Transmissionselektronenmikroskopie einer $(\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{AlC}$ -MAX-Phase auf MgO-Substrat in (111)-Orientierung. b), c), d), zeigen Dunkelfeld-Raster-TEM-Bilder verschiedener Vergrößerungen mit Elementverteilung mittels Röntgenemissionsanalyse in c) [6].



(4) a) Feldabhängigkeit der Magnetostruktion, gemessen bei -73 °C (200 K, Quadrate) und -3 °C (270 K, Kreise) der Mn₂GaC-MAX-Phase. Das Feld liegt parallel zur Probenebene an. (c) und (d) zeigen den Magnetowiderstand in Bezug auf den Nullfeldwert ρ₀, gemessen in Vier-Punkt-Geometrie. Die Pfeile zeigen die Richtung der Feldänderung an. [2].
 Quelle: doi:10.1038/s41598-018-20903-2

Die Dunkelfeld Raster-TEM-Bilder in Abbildung (3b,c) zeigen eindrucksvoll die typische MAX-Phasen-Schichtstruktur mit abwechselnd dunklem Kontrast (Al-Atome) und doppellagige Reihen mit hellem Kontrast (Cr-Atome), während die C-Atome zwischen den Cr-Lagen aufgrund des geringeren Kontrasts leichter Elemente hier unsichtbar sind. Durch Röntgenemissionsanalyse entlang der Linie in Abbildung (3c) lässt sich auf atomarer Skala die MAX-Phasen-Schichtstruktur anhand der Elementverteilungen nachvollziehen. Wie erwartet, erscheinen die Fe-Spektralintensitäten überwiegend zusammen mit Cr, was auf die Einlagerung von Fe in den M-Lagen der Cr₂AlC-MAX-Phase hinweist.

Innerhalb der geschichteten MAX-Phasen lassen sich aber auch Domänen mit unterschiedlicher Stapelfolge (Abb. 3d, weißer Kreis) identifizieren, die vom typischen Zickzack-Muster der M-Lagen im Querschnitt abweichen. Ein solches Muster wurde für (Cr,Mn)₂AlC-Dünnschichten schon zuvor beobachtet und durch die Koexistenz von (Cr_{1-x}Mn_x)₅Al₈-Kristalliten innerhalb der MAX-Phase erklärt. Es gibt hier also die Konkurrenz zweier strukturell unterschiedlicher Phasen, die nicht gewünscht

ist. Wir konnten maximal bis zu 8 Atom-% Fe in die M-Lagen der Cr₂AlC-MAX-Phase einlagern, was der bisher dahin höchste erreichte Dotierungsgrad war. Trotz des erfolgreichen Einbringens von Eisen in die MAX-Phase haben wir in unserer Studie keine magnetische Ordnung beobachtet. Der spezifische elektrische Widerstand zeigte hingegen den erwarteten Verlauf für Metalle, was das Potenzial der MAX-Phasen als leitfähige, oxidationsbeständige Beschichtungen aufzeigt.

Magnetostruktion und Magnetowiderstand

Eine mögliche Anwendung von MAX-Phasen sind ultrastabile Indikatorschichten. Dazu lässt sich der elektrische Widerstand der metallischen Schicht recht einfach messen. Ein interessantes System ist die MAX-Phase Mn₂GaC. Diese zeigt die bis dato höchste magnetische Ordnungstemperatur von über 200 °C und durchläuft als Funktion der Temperatur verschiedene magnetische Ordnungszustände [2]. Bei Temperaturen von circa -60 °C gibt es einen Phasenübergang, der durch einen signifikanten Anstieg des hexagonalen c-Achsen-Gitterparameters (0,1 %) mit steigender Temperatur

gekennzeichnet ist. Dabei stabilisiert sich unterhalb dieses Übergangs eine komplizierte Spiralstruktur der atomaren magnetischen Momente mit einer Periode von 18 nm senkrecht zur Filmebene [7]. Bei höheren Temperaturen ist Mn₂GaC ein Antiferromagnet, was bedeutet, dass nah benachbarte magnetische Momente antiparallel orientiert sind und sich von außen betrachtet (gemessen) gegenseitig aufheben.

Wird zusätzlich ein Magnetfeld angelegt, beobachten wir eine sehr starke Magnetostruktion mit einer relativen Längenänderung von 450 ppm (parts per million) [2]. Magnetostruktion beschreibt die Änderung der Atomabstände in einem Magnetfeld. Interessanterweise wechselt sie das Vorzeichen zwischen +450 ppm bei -73 °C und -500 ppm bei -3 °C in einer magnetischen Induktion von 3 T (Abb. 4a). Dies ist die Folge der energetisch günstigen Spiralstruktur bei tieferen Temperaturen, die durch ein angelegtes Feld verändert werden kann. Der Vorzeichenwechsel des Magnetostruktionskoeffizienten beim Phasenübergang ist dabei eine grundlegend neue Eigenschaft, die durch konkurrierende antiferromagnetische und ferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den magnetischen Atomschichten im Mn₂GaC getrieben wird.

Dieser Effekt bedeutet nun, dass es sowohl von der Feld- als auch von der Temperaturhistorie der Schichten abhängt, welcher magnetische Zustand sich einstellt. Auf diese Weise kann die Mn_2GaC -MAX-Phase als Indikatorschicht dienen und durch Messung des elektrischen Widerstands ausgelesen werden. Die Vorzeichenumkehr am Übergang verschiedener magnetischer Ordnungszustände spiegelt sich nämlich auch im Magnetowiderstand wider, der in Abbildung (4b,c) für zwei Temperaturen dargestellt ist. Die Änderung des Widerstands, abhängig von der Felddhistorie, ist dabei mit etwa einem Prozent und mit dem Vorzeichenwechsel bei $-73\text{ }^\circ\text{C}$ ein hoher, leicht auszulesender Wert, während bei höheren Temperaturen um Raumtemperaturen nur viel geringe Änderungen als Funktion der Felddhistorie auftreten. Solch ein Einfluss der magnetischen Ordnung auf die elektronische Struktur hat das Potenzial, neue Funktionalitäten für spintronische, multiferroische, magnetoelektrische und magnetokalorische Anwendungen zu ermöglichen.

Ausblick auf magnetische MXene

MAX-Phasen können auch als Ausgangsmaterialien für die Synthese von 2D-Materialien verwendet werden. Dabei werden die A-Lagen aus der MAX-Phase meist chemisch herausgelöst. Der Name „MXene“ ergibt sich dabei aus der fehlenden A-Lage und in Anlehnung an das intensiv erforschte 2D-Material Graphen, bestehend aus Kohlenstoff. MXene wurden erstmals 2011, aus der MAX-Phase Ti_3AlC_2 durch chemisches Ätzen in Flusssäure hergestellt. So erhielten Naguib, Gogotsi, und Barsom erstmalig das MXene $Ti_3C_2T_x$ [8]. Hierbei bezeichnet T_x so genannte Terminationsgruppen. Diese bestehen meist aus einer Mischung von $=O$, $-OH$, $-F$, oder $-Cl$ (O: Sauerstoff, H: Wasserstoff, Cl: Chlor), je nach eingesetzter Säure. Nach Reinigungsschritten und

weiterer chemischer Prozessierung können dann Einzellagen oder Multilagen dieser 2D-MXene präpariert werden, die in Wasser stabil sind oder nach dem Trocknen freistehende Filme bilden können.

Durch die Wahl der Ausgangsphase und der Ätzbedingungen wurden so eine große Zahl verschiedener MXene präpariert. Wegen dieser großen Flexibilität und Abstimbarkeit werden vielfältige Anwendungen diskutiert und wissenschaftlich untersucht. MXene sind der am schnellsten wachsende Bereich unter den 2D-Materialien. Insbesondere Energiespeicherung in Batterien, elektromagnetische Abschirmung und Sensoren sind sehr aktive Gebiete in der MXene-Forschung, die zum Großteil in der Chemie und Materialwissenschaft durchgeführt wird [9,10]. Kooperative Phänomene in Festkörpern wie Supraleitung oder Magnetismus wurden beobachtet, sind aber überhaupt nicht im Detail verstanden. Dies wird eine spannende Aufgabe der physikalischen Forschung in der nächsten Dekade sein.

Auf dem Gebiet der 2D-Materialien beschäftigen wir uns mit der Präparation und Charakterisierung magnetischer MXene. Da – wie oben diskutiert – Fe, Co, oder Ni nicht oder nur schwierig in das Ausgangsmaterial, die MAX-Phasen, integriert werden können, nutzen wir einen anderen Weg. Als Alternative zur Einstellung ferromagnetischer Eigenschaften von 2D-MXenen untersuchen wir, inwiefern Fe in mehrschichtige MXene-Strukturen im (UHV) bei variablen Temperaturen interkaliert werden kann. Dazu werden die MXene mit verschiedenen funktionellen Oberflächengruppen ($-F$, $-OH$, $=O$, $-Cl$, $-Br$) hergestellt, die im UHV teilweise thermisch desorbiert werden können. Kontrolliert man diesen Prozess, erhalten wir partiell unfunktionalisierte MXene. In diese lässt sich Fe durch Aufdampfen im UHV bei geeigneter Temperatur leicht interkalieren, was wir mittels sogenannter in

situ-Auger-Elektronen-Spektroskopie elementspezifisch erfassen. Eine solche Funktionalisierung durch Interkalation könnte die Herstellung von MXenen mit neuartigen magnetischen 2D-Eigenschaften ermöglichen. Die umfassende Untersuchung der Struktur-Magnetismus-Beziehung von Fe-interkalierten MXenen ist der Schwerpunkt eines Gemeinschaftsprojekts mit Partnereinrichtungen in Grenoble, Frankreich.

Fazit

MAX-Phasen sind natürlich atomar geschichtete Festkörper mit stark unterschiedlichen Bindungen in und zwischen den einzelnen M-, A-, und X-Lagen. Dies führt zur Richtungsabhängigkeit der mechanischen, optischen, elektronischen und magnetischen Antwort. Sie vereinen die Eigenschaften von Keramiken und Metallen in einem Material und haben so durch diese vielversprechende Kombination großes Potential für eine breite Palette von Anwendungen, von der Elektrochemie bis hin zu magnetischen Materialien. Besonders relevant, insbesondere im Vergleich zu anderen Metallen, ist ihre Oxidationsbeständigkeit. Die aktive Forschung in diesem Bereich wird in den nächsten Jahren viele neue wissenschaftliche Erkenntnisse gewinnen, woraus sich sicher weitere mögliche Anwendungen ergeben. Die magnetischen Eigenschaften der MAX-Phasen variieren je nach der Art der magnetischen Elemente und ihrer Konzentration, wobei die meisten sogenannte Pauli-Paramagnete sind. Durch die teilweise Substitution mit magnetischen Elementen lassen sich Materialien mit langreichweitiger magnetischer Ordnung herstellen, ohne die anderen Funktionalitäten zu verlieren. MAX-Phasen sind auch das Ausgangsmaterial für 2D-MXene. Durch chemisches Ätzen der A-Lagen entstehen wenige atomare Lagen dicke Blättchen. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Leitfähigkeit, exzellente mechanische Festigkeit und

vielseitige Anwendbarkeit in Bereichen wie Energiewandlung, Elektronik und Sensorik aus.

Summary

MAX phases are naturally atomically layered solids with very different bonds in and between the individual M, A and X layers. This leads to directional dependence of their mechanical, optical, electronic and magnetic properties. They combine the properties of ceramics and metals in one material and thus have great potential for a wide range of applications, from electrochemistry to magnetic materials. Their resistance to oxidation is particularly important, especially in comparison to other metals. Active research in this area will provide many new scientific insights in the coming years, which will certainly give rise to further applications. The magnetic properties of the MAX phases vary depending on the type of magnetic elements contained in them and their concentration, with most of them being so-called Pauli paramagnets. Through partial substitution of elements, materials with long-range magnetic order can be produced without losing other functionalities. MAX phases are also the starting material for 2D MXenes. Chemical etching of the A layers results in thin sheets with a thickness of a few atomic layers. They are characterized by their high conductivity, excellent mechanical strength and versatile applicability in areas such as energy conversion, electronics and sensor technology.

Danksagung

Der Autor dankt Michael Farle, Merve Felek, Alexander Jemiola, Iuliia Novoselova, Hanna Pazniak, Ruslan Salikhov, Tim Salzmann, Anna Semisalova, Marina Spasova, Marc Stevens, Ivan Tarasov, Dieter Weller und

Benjamin Zingsem an der Universität Duisburg-Essen und Michel Barsoum, Christina Birkel, Daniel Bürgler, Martin Dahlqvist, Ewa Jedryka, Niels Kubitzka, Thierry Ouisse, Johanna Rosen, Quanzheng Tao, Marek Wójcik und Hongbin Zhang in Darmstadt, Grenoble, Jülich, Linköping, Philadelphia und Warschau für die langjährige Zusammenarbeit zu dem faszinierenden Thema dieses Artikels, den MAX-Phasen. Die Ergebnisse konnten nur erzielt werden durch die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projektnummern 319409675, 405553726 und 530103526).

Anmerkungen/Literatur

- 1) Martin Dahlqvist, Michel W. Barsoum, Johanna Rosen MAX phases – Past, present, and future *Materials Today*, in press. doi:10.1016/j.mattod.2023.11.010
- 2) Iuliia Novoselova, A. Petruhins, Ulf Wiedwald, A. S. Ingason, T. Hase, F. Magnus, V. Kapaklis, J. Palisaitis, M. Spasova, M. Farle, J. Rosen, and R. Salikhov, Large uniaxial magnetostriction with sign inversion at the first order phase transition in the nanolaminated Mn₂GaC MAX phase, *Scientific Reports* 8, 2637 (2018). doi:10.1038/s41598-018-20903-2
- 3) Quanzheng Tao, Jun Lu, Martin Dahlqvist, Aurelija Mockute, Stuart Calder, Andrejs Petruhins, Rahele Meshkian, Oleg Rivin, Daniel Potashnikov, Elad Caspi, Hagai Shaked, Andreas Hoser, Christine Opagiste, Rose-Marie Galera, Ruslan Salikhov, Ulf Wiedwald, Clemens Ritter, Andrew R. Wildes, Börje Johansson, Lars Hultman, Michael Farle, Michel W. Barsoum, and Johanna Rosen, Atomically Layered and Ordered Rare-Earth i-MAX Phases: A New Class of Magnetic Quaternary Compounds, *Chemistry of Materials* 31, 2476–2485 (2019). doi: 10.1021/acs.chemmater.8b05298
- 4) Niels Kubitzka, Ruiwen Xie, Ivan Tarasov, Chen Shen, Hongbin Zhang, Ulf Wiedwald, Christina S. Birkel Microwave-assisted synthesis of the new solid-solution (V_{1-x}Cr_x)₂GaC (0 < x < 1), a Pauli paramagnet almost matching the Stoner criterion for x = 0.80, *Chemistry of Materials* (2023). doi: 10.1021/acs.chemmater.3c00591
- 5) Marc Stevens, Hanna Pazniak, Alexander Jemiola, Merve Felek, Michael Farle, and Ulf Wiedwald, Pulsed laser deposition of epitaxial Cr₂AlC MAX phase thin films on MgO(111) and Al₂O₃(0001), *Materials Research Letters* 9, 343–349 (2021). doi: 10.1080/21663831.2021.1920510
- 6) Hanna Pazniak, Marc Stevens, Martin Dahlqvist, Benjamin Zingsem, Lidia Kibkalo, Merve Felek, Sergey Varnakov, Michael Farle, Johanna Rosen, and Ulf Wiedwald, Phase Stability of Nanolaminated Epitaxial (Cr_{1-x}Fex)₂AlC MAX Phase Thin Films on MgO(111) and Al₂O₃(0001) for Use as Conductive Coatings, *ACS Applied Nano Materials* 4, 13761–13770 (2021). doi:10.1021/acsnm.1c03166
- 7) J. Dey, E. Jedryka, R. Kalvig, U. Wiedwald, M. Farle, J. Rosen, and M. Wojcik, Helical magnetic structure of epitaxial films of na-

anolaminated Mn₂GaC MAX phase, *Physical Review B* 108, 054413 (2023) doi: 10.1103/PhysRevB.108.054413

- 8) M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂, *Adv. Mater.* 2011, 23, 4248–4253.
- 9) Niels Kubitzka, Carina Büchner, Jordan Sinclair, Rose M. Snyder, Christina S. Birkel, Extending the Chemistry of Layered Solids and Nanosheets: Chemistry and Structure of MAX Phases, MAB Phases and MXenes, *ChemPlusChem* 88, e202300214 (2023). doi: 10.1002/cplu.202300214
- 10) Hanna Pazniak, Alexey S. Varezchnikov, Dmitry A. Kolosov, Ilya A. Plugin, Alessia Di Vito, Olga E. Glukhova, Polina M. Sheverdyaeva, Marina Spasova, Igor Kaikov, Evgeny A. Kolesnikov, Paolo Moras, Alexey M. Bainshev, Maksim A. Solomatin, Ilia Kiselev, Ulf Wiedwald, Victor V. Sysoev, Two-Dimensional Molybdenum Carbide MXenes for Enhanced Selective Detection of Humidity in Air, *Advanced Materials* 33, 2104878 (2021). doi 10.1002/adma.202104878.

Der Autor

Ulf Wiedwald studierte Physik an der Technischen Universität Braunschweig und erhielt 2001 sein Diplom. Mit experimentellen Arbeiten zur Struktur und zum Magnetismus von Kobalt-Nanopartikeln und Kern-Hülle-Nanopartikeln forschte er in Braunschweig und an der Universität Duisburg-Essen (UDE), wo er 2004 seine Promotion abschloss. Anschließend wechselte Ulf Wiedwald an die Universität Ulm und setzte seine Forschungen zum Magnetismus von Nanopartikeln und dünnen Schichten und deren Wechselwirkung mit periodischen Nanostrukturen fort. Er habilitierte sich dort 2011 für Experimentelle Physik. Seit seiner Rückkehr an die Fakultät für Physik der UDE 2013 beschäftigt er sich mit biomedizinischen Anwendungen von magnetischen Nanopartikeln und multifunktionalen Hybridstrukturen und seit 2015 mit MAX-Phasen und MXenen. 2018 hatte er eine Gastprofessur an der National University of Science and Technology MISiS in Moskau inne. 2021 wurde Ulf Wiedwald zum außerplanmäßigen Professor an der UDE ernannt. Er leitete verschiedene Projekte, die durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und die Baden-Württemberg Stiftung gefördert wurden, wie beispielsweise im Sonderforschungsbereich SFB 569 „Hierarchische Strukturbildung und Funktion Organisch-Anorganischer Nanosysteme“ an der Schnittstelle zwischen Physik und Chemie. Aktuell ist er Projektleiter im SFB/TRR 270 „Hysteresis-Design magnetischer Materialien für effiziente Energiewandlung“ und untersucht, inwiefern sich MAX-Phasen, MAB-Phasen und Antiperovskite für den Einsatz in Permanentmagnetsystemen oder zur magnetischen Kühlung eignen.



Anhand der Analogie zur Zubereitung einer Béchamelsauce erklärt dieser Beitrag einen gekoppelten magnetischen Phasenübergang und die Messmethode der sogenannten nuklearen, resonanten, inelastischen Röntgenstreuung. Und es wird klar, wie dies zu einer Verbesserung von Materialien führt.

Wie man den Atomen beim Schwingen zusieht

Cooler Atome elementspezifisch untersucht

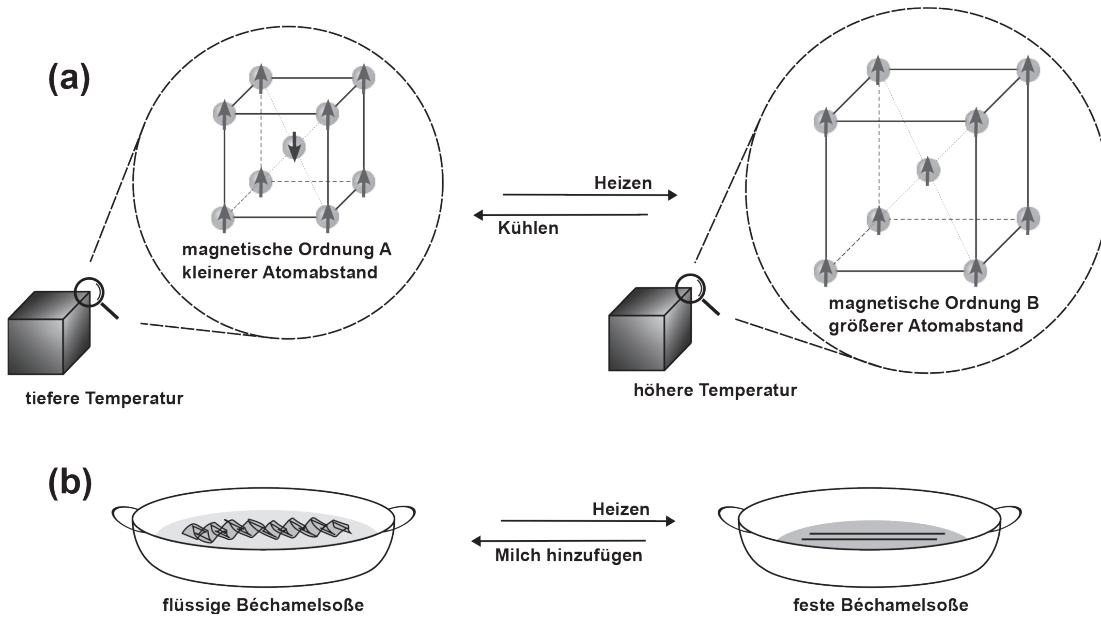
Von Heiko Wende & Johanna Lill

Eine Lasagne ohne Béchamelsoße ist nicht vorstellbar. Aber eine gute Béchamelsoße ist auch nicht einfach. Die Zutaten, die Mehlschwitze (Butter und Mehl) und Milch, um die Schwitze zur Soße anzurühren, sind schnell organisiert. Wer die Béchamelsoße lieber glutenfrei genießt, greift statt zum Mehl zur Kartoffelstärke. Will man richtig guten Geschmack, kommt noch Salz, Pfeffer und Muskat hinzu. Doch der gute Geschmack kommt nur zum Tragen, wenn die Béchamelsoße auch die richtige Konsistenz aufweist. Ein heikles Spiel zwischen der Menge von Butter und Mehl sowie der Zugabe von Milch und der zugeführten Hitze. Zu viel Milch und der Geschmack ist verloren – die Soße läuft weg. Zu viel Hitze und alles verklumpt – vergleiche hierzu Abbildung (1b). Ein solches Hin und Her nennt man Phasenübergang zwischen einer festeren und einer flüssigen

Version der Béchamelsoße. Der erfahrene Koch benötigt genaue Kenntnisse über den Phasenübergang zwischen fester und flüssiger Béchamelsoße, um am Schluss die Lasagne zum zauberhaften Geschmackserlebnis zu bringen.

Nicht anders ist es in der Physik: Viele Anwendungen in unserem Alltag werden erst dadurch möglich, dass Materialien einen Phasenübergang durchlaufen. Das können zum Beispiel magnetische Phasenübergänge sein, wie es der Fall ist, wenn man ein magnetisches Material wie Eisen so lange heizt, bis es seine magnetische Ordnung verliert. Es können aber auch strukturelle Phasenübergänge (Memory-Effekt bei VISCO-Schaum, beispielsweise Tempur-Matratzen, oder bei speziellen Legierungen von Büroklammern) oder Änderungen des Aggregatzustandes (Wassereis, das bei Menschen, die es zu langsam essen, schmilzt) sein.

Im Rahmen des SFB/TRR 270 HoMMage untersuchen wir (magnetokalorische) Materialien. Das sind magnetische Materialien, die unter bestimmten Bedingungen eine Kühlwirkung zeigen und damit sehr gute Kandidaten sind, unsere im Alltag verwendeten Gas-Kompressions-Kühlschränke durch energieeffizientere, und damit umweltfreundlichere Kühlschränke zu ersetzen. Denn die Gas-Kompressions-Kühlschränke, die wir aktuell in unseren Küchen haben, benötigen klimaschädliche Kühlflüssigkeiten. Auf diese klimaschädlichen Kühlflüssigkeiten werden Kühlschränke, basierend auf dem Prinzip der Magneto-kalorik, nicht mehr angewiesen sein. Für die magnetokalorischen Materialien ist der für die Anwendung (also die gelingende Lasagne) wichtige Phasenübergang eine Kombination aus magnetischem (bspw. ein magnetisch geordneter und magnetisch ungeordneter Zustand) und struk-



(1) (a) Schematische Darstellung eines gekoppelten magnetischen und strukturellen Phasenübergangs für ein Material, getrieben durch Temperatur. (b) Analogie eines Phasenübergangs am Beispiel vom Verdicken/Verflüssigen einer Béchamelsoße.

Quelle: eigene Darstellung

turellem Phasenübergang (bspw. die Ausdehnung des Gitters, also das Ansteigen der Abstände zwischen zwei Atomen), die die Kühlwirkung erst möglich macht. Ein solcher Phasenübergang zwischen zwei unterschiedlichen magnetischen Ordnungen und einer einhergehenden strukturellen Änderung ist in Abbildung (1a) dargestellt.

Für eine gute Anwendung ist es nötig, den Phasenübergang zwischen den beiden Zuständen eines Materials und alle beitragenden Bestandteile genau zu kennen. Genau, wie der Koch seine Béchamelsoße – vielleicht mit der Hilfe eines Rezeptes – so lange testet, den Phasenübergang zwischen fest und flüssig gut studiert, bis die Lasagne super schmeckt. Ein Rezept gibt dabei neben den vom Koch gewonnenen Erfahrungswerten weitere gute Hinweise und ein vertieftes Verständnis dafür, welche Bestandteile wichtig sind und welche Bestandteile die Béchamelsoße zum Beispiel in geschmacklicher Hinsicht, aber auch in Hinsicht auf die Konsistenz ver-

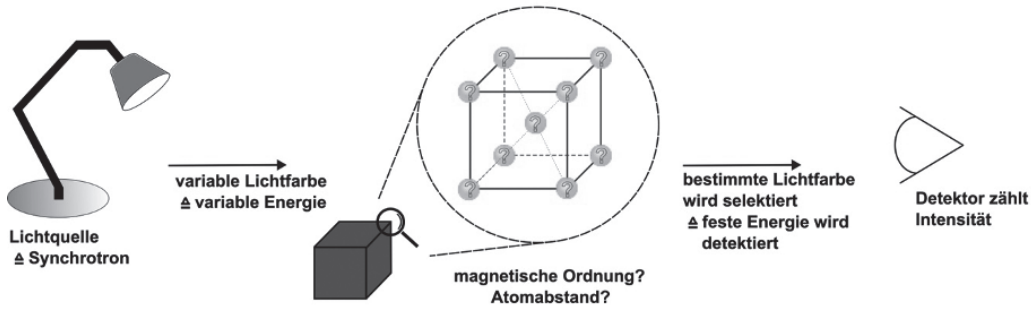
ändert. Dieser Beitrag des Rezeptes zum Kochen (zum vertieften Verständnis) kann für magnetokalorische Materialien über theoretische Rechnungen, sogenannte Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen erhalten werden. Die Rechnungen, durchgeführt im Projekt B06 im CRC/TRR 270 HoMMage sind in Kombination mit der Herstellung der Materialien (Projekt B01 im CRC/TRR 270 HoMMage) und den Experimenten zur Charakterisierung des Phasenübergangs notwendig, um ein für die Anwendung optimiertes Material zu designen.

Die Festigkeit einer Soße kann zum Beispiel durch Schütteln der Pfanne und der Beobachtung der dadurch entstehenden Wellen in der Soße, also von Schwingungen, getestet werden. Das liegt daran, dass wir aus unseren Alltagserfahrungen wissen, dass eine flüssige Soße starke Wellen entstehen lässt, während bei einer festen Soße viel Kraft aufgewendet werden muss (wenn es überhaupt klappt), um Wellen zu erzeugen. Beide Zustände, fest und flüssig,

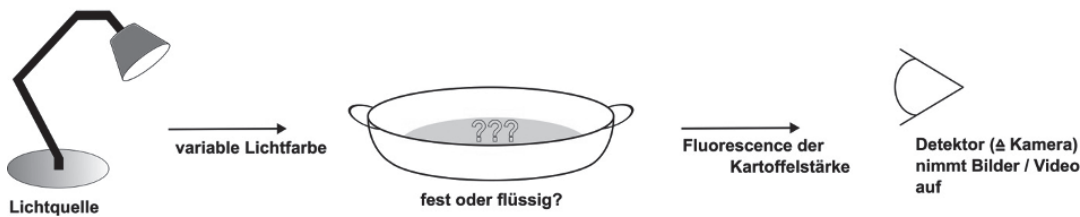
haben also charakteristische Schwingungen, die sie auszeichnen. Dabei schwingen die Bestandteile der Soße (Butter, Kartoffelstärke und Milch), die Pfefferkörner oder die Muskatstückchen, durch welche die Soße ihren so wunderbaren Geschmack bekommt, unterschiedlich stark, und der Koch weiß genau, wie stark welcher Bestandteil schwingen muss, damit er zufrieden ist und die Lasagne lecker wird.

Tatsächlich ist es sehr ähnlich in Materialien, die einen magnetischen und strukturellen Phasenübergang durchlaufen, wie er in Abbildung (1a) gezeigt ist. Die Atome ändern die Art, wie stark (und beispielsweise auch in welche Richtung) sie abhängig von der magnetischen und strukturellen Ordnung zueinander schwingen. Außerdem schwingen Atome unterschiedlicher Sorten unterschiedlich: Wenn ein Material beispielsweise Eisen und Nickel enthält, können diese zum Beispiel unterschiedliche Richtungsabhängigkeiten aufweisen. Betrachtet man also nur die Schwingungen der

(a) Nuclear resonant inelastic X-ray scattering (NRIXS)



(b) Béchamelsauce



(2) (a) Vereinfachte, schematische Darstellung der Messmethode der nuklearen, resonanten, inelastischen Röntgenstreuung an einem Material, unabhängig vom magnetischen/strukturellen Zustand der Probe. (b) Analogie der Messmethode am Beispiel von Béchamelsoße. Quelle: eigene Darstellung

Atome, kann viel über die Eigenschaften des Materials gelernt werden. Das Betrachten von einzelnen Bestandteilen, einzelnen Elementen wie Eisen oder Nickel, wird element-spezifische Betrachtung genannt.

Wie genau die Detektion der Schwingungen der Atome untersucht wird, kann man in einem weiteren Vergleich mit der Béchamelsoße verstehen. Dies ist in Abbildung (2b) dargestellt. Während man, um die Schwingungen der Pfefferkörner oder Muskatstückchen zu verfolgen, mit normalem Tageslicht auf die Béchamelsoße schauen kann, ist Butter, Kartoffelstärke und Milch mit bloßen Augen nicht mehr zu unterscheiden. Glücklicherweise haben wir uns entschieden, glutenfrei zu kochen, denn Kartoffelstärke weist eine Fluoreszenz auf. Das bedeutet, dass mit Licht einer bestimmten Energie (unterschiedliche Lichtfarben haben unterschiedliche Energien) die Béchamelsoße zu fluoreszieren beginnt, das heißt die Kartoffelstärketeilchen leuchten blaugrau auf. So können also Pfeffer, Muskat

und Kartoffelstärke getrennt beobachtet werden, während mit dieser Methode Salz, Butter und Milch nicht zu unterscheiden sind.

Die im Rahmen des Projektes B05 im CRC/TRR270 HoMMage untersuchten Materialien werden genau wie die Béchamelsoße mit Licht bestimmter Energie bestrahlt. Dabei wird das Licht leicht in der Farbe, also der Energie, verändert. So wie in der Béchamelsoße die Kartoffelstärke durch das Licht angeregt und damit zur Fluoreszenz gebracht wird, werden einzelne Atome (z.B. nur Eisen) in unserem Material nun von dem ankommenden Licht angeregt. Die gezielte Anregung von gewissen Elementen wird Elementspezifität genannt. Das dafür verwendete Licht ist sehr hochenergetisch, denn so erreicht man die Elementspezifität. Wie die Kartoffelstärke Licht einer bestimmten Energie (die uns blaugrau erscheint) aussendet, sendet auch das Eisen bestimmtes Licht aus, das in diesem Fall aber für das menschliche Auge unsichtbar ist. Sichtbar

gemacht werden kann es mit speziellen Detektoren. Mit leichter Variation der Energie des einstrahlenden Lichtes und der Abhängigkeit der detektierten, aus der Probe herauskommenden Strahlung ist es möglich, die Schwingungszustände von einzelnen Bestandteilen des Materials zu messen. Die Variation in der Energie des einstrahlenden Lichtes muss im Vergleich zur Energie des einstrahlenden Lichtes dabei sehr klein sein, die Auflösung der Messinstrumente ist dementsprechend sehr hoch. Damit können dann nicht nur beide Phasen (beide magnetischen Ordnungen sowie die strukturellen Gegebenheiten) genau definiert werden, sondern für den Fall, dass man die Messung während eines Phasenübergangs durchführt, können die stark und weniger stark beteiligten Atome identifiziert werden. Vergleichbar ist dies mit folgender Tatsache bei der Béchamelsoße: Während Pfefferkörner den Geschmack einer Béchamelsoße sehr stark verändern, allerdings vermutlich nicht so viel

Einfluss auf die Festigkeit der Soße haben, ist die Kartoffelstärke sehr entscheidend dafür, ob die Béchamelsoße überhaupt fest wird – und wenn sie fest wird, wie fest die Konsistenz der Soße ist. Genauso verhält es sich mit den im Projekt B05 untersuchten Materialien: Bestimmte Atome haben einen sehr großen Einfluss auf den Phasenübergang. Fehlen diese Atome (fehlt die Kartoffelstärke), findet womöglich gar kein Phasenübergang statt (die Béchamelsoße wird nicht fest). Mit diesem gewonnenen Wissen sind wir in der Lage, Materialien für Anwendungen zu verbessern – hoffentlich wird die Lasagne lecker!

Summary

Nuclear resonant inelastic X-ray scattering is a technique that enables us to resolve a vibrational density of states for specific elements in different materials. In the process of optimizing materials – as in the case of Collaborative Research Centre 270 HoMMage with regard to magnetocaloric materials for application in refrigeration – it is necessary to combine the work of materials scientists (who are experts in the preparation of the material), experimental physicists (who perform experiments like nuclear resonant inelastic X-ray scattering) and theoretical physicists (who provide density functional theory calculations, for example). Only through the interaction of these three parties it is possible to improve the materials in an appropriate way. In doing so, nuclear resonant inelastic X-ray scattering resolves changes in an element-specific manner, looking at the vibrational properties over the course of a (first-order) phase transition. This approach is comparable to that of a chef looking at the changes of the waves in a béchamel sauce that is undergoing the transition from the liquid to the more solid phase while heating. And like a cook who knows the best properties for a béchamel sauce, one can deter-

mine the phase and corresponding properties of the material by means of nuclear resonant inelastic X-ray scattering. In combination with density functional theory and with the help of our colleagues from materials science, we are then able to optimize the magnetocaloric materials for the respective applications.

Anmerkungen/Literatur

- [1] Stöhr und Siegmann, *Magnetism*, Springer Berlin (Verlag), 978-3-662-49974-0 (ISBN)
- [2] F. Scheibel et al., *Energy Technol.* 2018, 6, 1397–1428
- [3] T. Gottschall et al., *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1901322
- [4] O. Gutfleisch et al., *Adv. Mater.* 2011, 23, 821–842
- [5] J. Landers et al., *Phys. Rev. B* 98, 024417 (2018)
- [6] E. Bancher et al., *Öster. Botan. Zeitschrift*, Vol. 106, No. 6 (1959), 571–576
- [7] R. Röhlberger, *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004, ISBN 3-540-23244-3
- [8] A. Baron, *Hyperfine Interactions* 125, 29–42 (2000)

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (CRC/TRR 270, project number 405553726) für die finanzielle Unterstützung.

Die Autorin und der Autor

Johanna Lill studierte Physik an der Universität Duisburg-Essen und schloss sowohl ihre Bachelor- als auch Masterarbeit mit Auszeichnung ab. Im Rahmen ihres Bachelorstudiums hat sie ein Auslandssemester an der Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU) in Trondheim, Norwegen, absolviert. Für die Bachelorarbeit hat sie im Rahmen der Arbeitsgruppe von Prof. Heiko Wende die Möglichkeit bekommen, die elementenspezifischen Experimente an der Synchrotronstrahlungsquelle ESRF (Grenoble, Frankreich) durchzuführen. Nachdem sich sowohl Bachelor- als auch Masterarbeit mit magnetokalorischen Materialien auseinandersetzen, wurden zunächst in der Bachelorarbeit elementenspezifische Spektroskopiemethoden zur strukturellen Analyse verwendet, während in der Masterarbeit elementenspezifisch elektronische und magnetische Eigenschaften mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie analysiert wurden. Das 2021 abgeschlossene Masterstudium wurde zusätzlich im Rahmen des Dies Academicus der Universität Duisburg-Essen gewürdigt. An das Masterstudium anschließend konnte Johanna Lill ihre Promotion mit

dem Schwerpunkt „Elementspezifische Untersuchungen an magnetokalorischen Materialien unter externen Stimuli“ beginnen, welche sie im Rahmen des Sonderforschungsbereiches und Transregio 270 HoMMage durchführt. Im Rahmen ihrer Promotion konnte sie an verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen arbeiten, wie der ESRF (Grenoble, Frankreich), BESSY II (Berlin, Deutschland), PETRA III (Hamburg, Deutschland) und der APS (Lemont, Illinois, USA). An der APS hat sie zusätzlich einen mehrmonatigen Forschungsaufenthalt absolvieren können, in dem sie die Techniken zum zirkularen Röntgendiffraktionismus sowie der nuklearen Forwardstreuung und nuklear resonant inelastischen Röntgenstreuung studieren und Experimente durchführen konnte.

Heiko Wende studierte Physik an der Freien Universität Berlin. Sein Studium wurde durch ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes gefördert. 1999 schloss er sein Studium mit Arbeiten an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY ab. Schon während der Promotion und der anschließenden Habilitation an der Freien Universität Berlin erfolgten verschiedene Forschungsaufenthalte am Brookhaven National Laboratory (Long Island, USA) in Zusammenarbeit mit Prof. Y.U. Idzerda und an der University of Washington (Seattle, USA) in Zusammenarbeit mit Prof. J.J. Rehr. Im Rahmen eines Heisenbergstipendiums der DFG arbeitete er in der Arbeitsgruppe von Prof. O. Eriksson an der Uppsala University (Schweden). Den Ruf an die Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen nahm er 2007 an. Heiko Wende ist seit 2018 wissenschaftlicher Direktor des Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE). Zudem ist er seit 2019 Vertrauensdozent der Studienstiftung des deutschen Volkes. Er leitete verschiedene Projekte, die durch die europäische Union (7. Framework Programme) und auch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert wurden, wie beispielsweise Projekte in Sonderforschungsbereichen wie dem SFB 290 „Metallische dünne Filme: Struktur, Magnetismus und elektronische Eigenschaften“ und dem SFB 658 „Elementarprozesse in molekularen Schaltern“ in Berlin und an der Universität Duisburg-Essen dem SFB 491 „Magnetische Heteroschichten: Spinstruktur und Spintransport“ und dem SFB 445 „Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“. Er ist aktuell sowohl Projektleiter in dem SFB 1242 „Nichtgleichgewichtsdynamik kondensierter Materie in der Zeitdomäne“ als auch in dem SFB 247 „Heterogene Oxidationskatalyse in der Flüssigphase – Materialien und Mechanismen in der thermischen, Elektro- und Photokatalyse“ sowie in dem SFB/TRR 270 „Hysteresis-Design magnetischer Materialien für effiziente Energiewandlung“. Seine Forschungsinteressen umfassen magnetische Hybridsysteme, die er mit elementenspezifischen Methoden wie der Röntgenabsorptionsspektroskopie an Synchrotronstrahlungsquellen und Freie-Elektron-Laser sowie der Mössbauerspektroskopie analysiert. Er arbeitet eng mit Arbeitsgruppen aus der Theorie zusammen, die mittels Dichtefunktionaltheorie elektronische und geometrische Strukturen von Hybridsystemen bestimmen.



Heiko Wende. Foto: Vladimir Unkovic



Heusler alloys are a promising class of effective functional materials to be used for green energy technologies. They demonstrate strong coupling between lattice, electronic and magnetic degrees of freedom that allows for a flexible crystallographic and electronic structure.

Disorder in Heusler alloys

Efficient energy conversion by deliberate defects

By Olga N. Miroshkina & Markus E. Gruner

Energy efficient technologies

In the modern world, we consume energy with almost no break: when we use our computers, mobile phones, transport, when we heat our homes, cook food, and make coffee. Although one may not remember it in daily life, an industrial consumption should be taken into account since it is essential for producing all the amenities described above. According to the International Energy Agency (www.iea.org), the total energy consumption has doubled in the last 50 years. Most of this energy is produced with fossil fuels, which include coal, petroleum, natural gas, oil shales, bitumens, tar sands, and heavy oils, and affects the environment negatively. Climate

change, ozone depletion, loss of soil from erosion, biodiversity loss, air and water pollution: We are already entering the phase where we can feel the knock-on effects. This may lead to unpredictable consequences for humanity.

But how can we avoid these devastating consequences and save the environment for our future? The straightforward way is to abstain from using fossil fuels and move towards sustainable, renewable, or alternative energy (so-called “green energy”). However, to be successful on this path, one has to develop efficient functional materials which can be used as a working body in green energy technologies.

Much effort is focused on finding such materials among *crystal-*

line solids. First, let us remember that the solid state is distinguished from the gas and liquid states by a rigid structure in which the constituents (atoms, ions, or molecules) are usually strictly assigned to their positions. In *crystal* or *crystalline solids*, atoms are arranged in a highly ordered microscopic structure, forming a crystal lattice that extends in all directions.

Ferromagnetic materials are of special interest since they are essential components in motors, generators, transformers, and actuators. For example, using *soft* (easy to magnetize and demagnetize) and *hard* (requires a larger magnetic field to become magnetized) magnetic materials, the conversion of electrical energy into mechanical work is per-

formed by electric motors or – for the reverse conversion – generators. Soft magnetic materials are of interest also for inductors/transformers in high frequency power electronics components and power conditioning systems. Due to their large magnetocrystalline anisotropy, *permanent magnets* are vital hard magnetic materials for the replacement of oil-based fuels in transportation by electric motors. *Shape memory* magnetic materials can change their shape under the magnetic field and return to their initial state when the field is removed. These materials can be used for actuators and sensors.

Magnetic materials for new cooling technologies are another important target. A large fraction of electricity consumption is related to cooling systems. The prevailing gas-compressor refrigeration technology was patented back in the middle of the 19th century and has not undergone any fundamental changes since then. Magnetic cooling is an efficient and effective alternative to the gas-compressor cycle. Magnetic refrigeration is based on the intrinsic heating or cooling of a magnetic

material when applying or removing a magnetic field, which is called the magnetocaloric effect. For this technology, high-performing *magnetocaloric* materials need to be developed.

The central question now is: what are the primary requirements for an efficient material? First, an effective magnetic material should consist of the abundant non-toxic elements. Second, it should demonstrate a large desirable effect (magnetocaloric effect, shape-memory effect, large magnetocrystalline anisotropy, etc.). Third, this effect should be obtained in an appropriate temperature range (in most cases, room temperatures). Fourth, there should be no degradation of the material and the effect it demonstrates after many cycles of external load application (magnetic or electrical field, pressure, etc.).

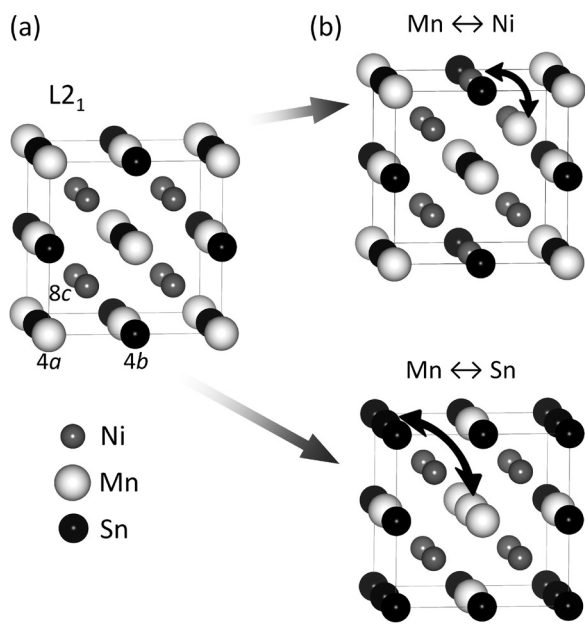
Taking these prerequisites into account, searching for efficient functional magnetic materials is a challenging task for material scientists. Nowadays, there are several classes of the effective magnetic solid-state materials for green energy technologies. One can note $Gd_3(Si_{1-x}Ge_x)_4$,

$La(Fe, Si)_{13}$, Fe_2P -based compounds for magnetocalorics and Fe-Ni, Sm-Co and Nd-Fe-B for permanent magnet application. In this work, we would like to discuss Heusler alloys [1], which are another high-performance material class, and consider their prospects for efficient energy conversion.

Heusler alloys

Heusler alloys are ordered intermetallics with a generic formula (*stoichiometry*) X_2YZ , where X and Y are transition metals (d -block in the periodic system), and Z is the main-group element (p -block). They are named after German mining engineer and chemist Friedrich Heusler, who described the Cu_2MnAl compound in 1903, which is ferromagnetic, despite consisting of non-ferromagnetic elements. According to their chemical formula, the proportion of elements in the full-Heusler alloys is 2:1:1. Looking at the periodic table, one can see that many elements can be combined in Heusler alloys, and a large variety of compositions is possible. Different combinations lead to different magnetic and mechanical properties and functional characteristics, which may or may not meet the application requirements. That is why materials scientists conduct theoretical and experimental investigations of the most promising compositions to advance them further to application.

In addition to a certain formula, X_2YZ Heusler alloys also have a specific structure. In *Strukturbericht* notation, it is referred to as the $L2_1$ structure, and each of the four constituent atoms (as per the formula, these are two X , one Y , and one Z atom) takes a certain position there, as depicted in Fig. 1a, using Ni_2MnSn as an example. In crystallography, these positions are called *Wyckoff positions*, then fractional coordinates are indicated in the brackets. X atoms are located at equivalent $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) and ($3/4, 3/4, 3/4$) Wyckoff positions, while Y



(1) (a) $L2_1$ Heusler structure, using Ni_2MnSn as an example. Atoms are located in the following positions: $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) and ($3/4, 3/4, 3/4$) for Ni, $4a$ ($0, 0, 0$) for Mn, and $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) for Sn. (b) Structures with anti-site disorder introduced by swapping between Mn ↔ Ni and Mn ↔ Sn.

Source: own illustration

and Z atoms occupy the 4a (0, 0, 0) and 4b (1/2, 1/2, 1/2) sites, respectively. The atoms in these positions form *sublattices*. The $L2_1$ structure has a cubic shape and is called the *austenitic* or *parent phase* of an alloy. The sides of this cube all have equal lengths, i.e. $a = b = c$, with the actual length depending on the composition. Under an external load (field, pressure, or temperature), the structure can be compressed or stretched into the so-called tetragonal phase with $a = b \neq c$, thus taking the form of a cuboid. Such structural transitions from the highly symmetric cubic (*austenite*) to the lower-symmetry tetragonal (*martensite*) structure are called *martensitic transitions*. The characteristic feature of this transition is that it is *diffusionless*, i.e. atoms preserve their relative arrangement and the distances of their displacement is smaller than the spacing between them. Heusler alloys undergoing such a transition are of special interest as a martensitic transformation is in many cases the basis for large functional effects.

Besides structural transition, Heusler alloys can also demonstrate transition between different magnetic states. These include *ferromagnetic (FM)*, *ferrimagnetic (FiM)*, *antiferromagnetic (AFM)*, and *paramagnetic (PM)* states. They are the result of different arrangements of the magnetic moments ensuing from the intrinsic magnetism of the electrons of each element with respect to one another. *Magnetic moment* can be described as a vector quantity, for which both magnitude and direction (orientation) are important. The total magnetization is defined as the quantity of magnetic moment per unit volume, and it characterizes the magnetic properties of the entire compound, in terms of the sum of the individual constituents (atoms). If the magnetic moments of all atoms are oriented parallel to one another, the material is in the FM state, and the total magnetization of the compound is maximized. If some magnetic moments are ori-

ented antiparallel to the others (in notation, some would be pointing up and some down) and the numbers of ‘ups’ and ‘downs’ and/or their magnitudes are different, this results in an uncompensated FiM configuration. The total magnetization of the FiM phase is thus not zero but smaller than the FM. When half of the atoms have magnetic moments oriented up and the other half is oriented down, they compensate one another, and the resulting total magnetization is zero. This is called the AFM state. A PM configuration is randomly disordered, i.e. the individual magnetic moments are oriented chaotically, which also results in zero total magnetization. Under certain conditions (temperature, magnetic field), a compound can pass from one magnetic state to another. Such a *magnetic transition* can accompany structural transformations or take place independently (at lower or higher temperatures than the martensitic transition temperature) depending on the composition. Thus, we can control the sequence of the magnetic and structural transitions by varying only the proportion of the constituent elements.

This helps us answer the question ‘Why do Heusler alloys attract so much attention?’ The first two reasons are simple. Heusler alloys can be formed without rare and toxic elements, which makes them ecologically friendly. They can also consist of relatively cheap, abundant elements. However, the most important reason is the exceptional tunability of their crystallographic and magnetic structure, which gives rise to many functional properties.

In the following sections, we will show how one can tune Heusler alloys’ properties by introducing different types of disorder. In our minds, ‘disorder’ often has a negative connotation and is associated with something being wrong or improper. But this is not always the case, especially if it is applied in a controlled fashion. In mate-

rial synthesis, one can deliberately introduce disorder and thus change the material’s properties such as the temperature at which structural or magnetic transformation takes place, magnetic response or the magnitude of the effect. In our theoretical investigations, we use so-called *first-principles methods*, which are based on quantum mechanics and statistical physics and do not use any experimental data as input. The only information in such calculations is the atomic number, which determines the number of electrons, the atomic weight of the constituents that form the material and the structure in which they are arranged. Our first-principles method of choice is *density functional theory (DFT)*. The idea behind DFT is to express the total energy of a many-electron system (compound) in terms of the total electron density rather than the complex quantum mechanical wave function. This allows a significant decrease in the computational cost of calculations while yielding reasonable results using appropriate approximations. With the help of DFT, we consider two examples where introduced disorder changes the structural and magnetic properties of Heusler alloys significantly and explain the underlying mechanisms.

Effect of positional disorder on the structural and magnetic properties of Ni_2MnSn

Bearing in mind that Heusler alloys are supposed to have an ordered $L2_1$ crystal structure, we modelled the ideal $L2_1$ structure for FM Ni_2MnSn to analyze its properties. One way to determine the thermodynamic properties of a structure is to look at its *vibrational density of states (VDOS)*. Atoms in a crystal lattice are not ‘frozen’ in their sites but oscillate near their equilibrium position with a small amplitude. Since the lattice is rigid, the displacement of one or more atoms from equilibrium gives rise to a set of waves,

which may propagate throughout the lattice. The VDOS provides a statistical measure of these vibrations and serves as a fingerprint of the interatomic forces, i.e. it shows how atoms affect each other. A *phonon* is the quantized excitation of such a wave in a crystal lattice that arises from oscillating atoms. Every atom contributes to the lattice vibrations, and we can capture all contributions with the help of DFT. We had the opportunity to compare our calculations with an experiment carried out by Prof. Dr. Heiko Wende's research group using nuclear resonant inelastic x-ray scattering (NRIXS), which allowed us to gather information about the vibrations of Sn atoms. Therefore, we will further focus on Sn VDOS to consider the same issue from both an experimental and a theoretical perspective [2].

From the experimental Sn VDOS, the largest Sn contribution is found for low-frequency vibrations (Fig. 2). Meanwhile, the DFT Sn VDOS in the ideal $L2_1$ structure differs qualitatively in this respect and shows a high peak in the high energy range. The overall shape of the low energy parts is reproduced very well, but it also appears to be sharper than the theoretical values. Moreover, ^{119}Sn -Mössbauer measurements, which allow experimental insights into magnetic moments, showed that there are several types of magnetic moments. Usually, in the ordered FM $L2_1$ system, atoms of the same species are expected to have equal magnetic moments (in our case, approximately $0.2 \mu_B$ for Ni, $0.05 \mu_B$ for Sn and $3.6 \mu_B$ for Mn). Thus, we concluded that the reason for the discrepancy between the DFT-calculated and the measured Sn VDOS might be due to a disorder that had not been included in our DFT calculations yet. Disorder leads to changes in the environment of each atom and, as a consequence, changes in the individual magnetic moments and interatomic forces. Even highly ordered experimental samples might still be slightly disordered in terms of their

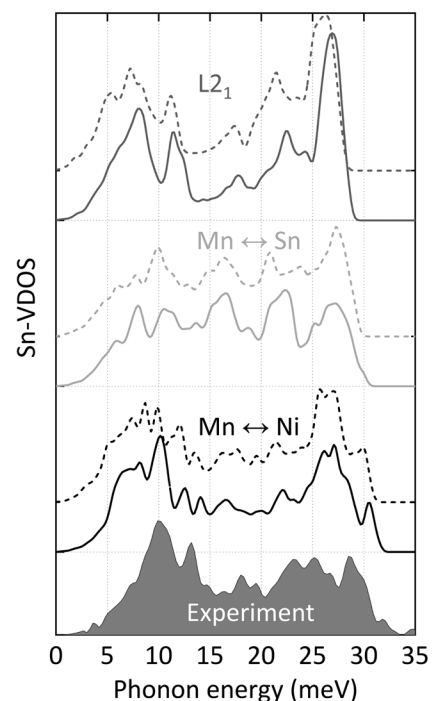
atomic arrangement. To check this, we modelled structures with so-called *anti-site disorder*, which means that some pairs of atoms are swapped compared to the initial $L2_1$ structure. We considered the swapping between $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Ni}$ and $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Sn}$ as depicted in Fig. 1b. Additionally, for each case, magnetic disorder was introduced through antiparallel orientation of the magnetic moment of one Mn atom (i.e. turning it 'down'). This results in a FiM alignment.

Our calculations show that swapping $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Ni}$ and $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Sn}$ results in two or three magnetically different types of Sn atoms respectively. In line with the experiment, this suggests a partially disordered sample. For further confirmation, we calculated the VDOS for the disordered structures. Fig. 2 shows that anti-site disorder leads to a characteristic change in the Sn VDOS. First of all, the high-energy contribution is diminished. The FM alignment is in better agreement with the findings from the experiment compared to the FiM arrangement, which also matches the enhancement of the Sn VDOS features at high energies. We do not obtain a perfect fit between the experiment and either case of site disorder, only partial improvements for different parts of the spectra. However, we can expect a real sample to be subject to a complex superposition of different structural and magnetic defects.

This example shows that Sn VDOS is very sensitive to magnetic and chemical disorder at the *d*-metal sites. Sn can 'feel' the changes in its environment even if the Sn atoms themselves were not included in the swapping (as in the $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Ni}$ case). Thus, the Sn VDOS can be used as a gauge of the degree of long-range magnetic and structural disorder.

Effect of chemical disorder on the magnetic properties of Ni-Mn-(In,Sn)

When the proportion and/or number of the constituent elements differ



(2) Calculated Sn VDOS for the ideal $L2_1$ and disordered structures of Ni_2MnSn in comparison with the experiment (grey shaded area). Results of DFT calculations are presented for FM (solid lines) and FiM (dashed lines) ordering.

Source: adapted with permission from Ref. [2]. Copyrighted by the American Physical Society

from the generic formula X_2YZ , the composition is called *off-stoichiometric*. In off-stoichiometric compounds, the initial proportion 2:1:1 is modified. Some elements can be supplied in excess and thus occupy the sites of others the supply of which is short, with the total number of atoms per unit cell remaining four. Adding a fourth or even fifth element at the expense of others is also possible. The fourth element must then take the position of one of the initial *X*, *Y* or *Z* atoms, thus decreasing their concentration. The deviation from the stoichiometry usually results in *chemical disorder*. This disorder significantly changes the electronic structure of the system and the interaction between the atoms. When the effects of these changes are understood, one can use the disorder to manipulate the properties of the compound and tune the desirable effects.

We will now illustrate how changing the proportion of p elements in Z positions affects the interaction between other elements and the magnetic transition temperature [3]. We consider a rather complex $\text{Ni}_{1.92}\text{Mn}_{1.44}\text{In}_{0.64-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.64$) compound. Here, the sublattice of the Z element (4b) is shared between the In and Sn atoms (see Fig. 3a). Also, the Mn concentration is higher than 1 per unit cell. Thus, there is not enough space for all Mn atoms in their original 4a positions, and the excess Mn atoms take the places of their neighbours. They occupy the sites of missing Ni atoms and the In/Sn 4b sublattice.

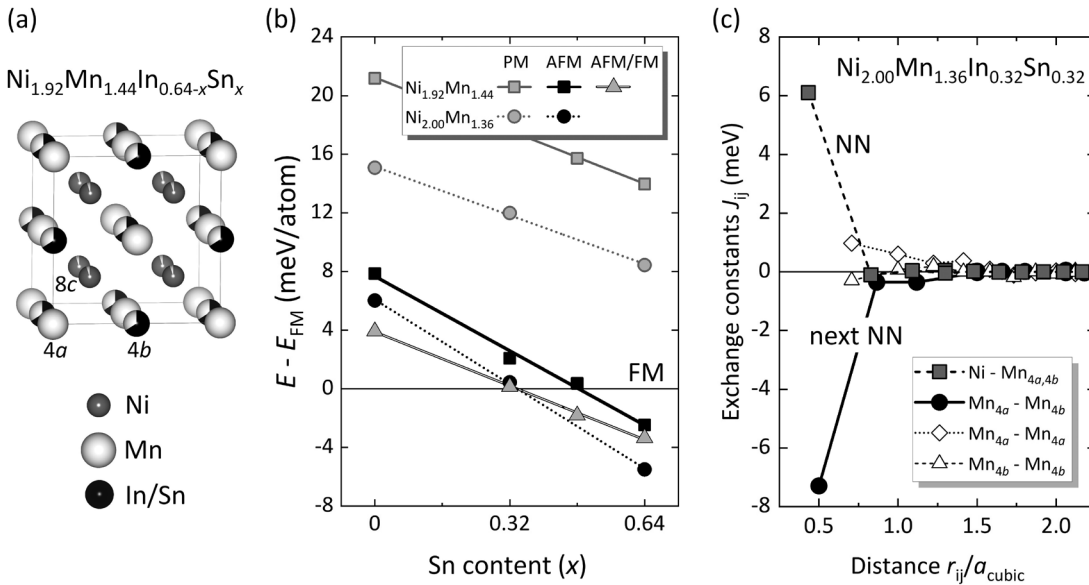
The Curie temperature T_C is the temperature above which FM material becomes PM, i.e. magnetically disordered. Usually, the magnetic moments of all sublattices in Heusler alloys become randomly oriented above the Curie point. However, complex atomic arrangements lead to non-trivial behaviour. Our colleagues from the University of Parma found an effective magnetic decoupling between 4a and 4b sub-

lattices in $\text{Ni}_{1.92}\text{Mn}_{1.44}\text{In}_{0.64-x}\text{Sn}_x$ in the course of an experiment. This means that the sublattices become disordered at different temperatures, i.e. they have different magnetic transition temperatures. On the 4a sublattice, the Mn atoms retain their FM order up to T_C , which changes only slightly with varying compositions. Meanwhile, the FM order on the 4b sublattice weakens and breaks down prematurely with increasing Sn content. Our DFT calculations revealed the mechanism behind this counterintuitive phenomenon.

We started out with $\text{Ni}_{2.00}\text{Mn}_{1.36}\text{In}_{0.64-x}\text{Sn}_x$, which has no Mn atoms in the Ni sublattice. Comparing the total energies, we can determine the energetically most favourable magnetic state. Large-scale DFT calculations reveal that there is a composition-dependent competition between the AFM and FM phases as a function of the Sn content. The FM ground state on the In-rich side turns into an AFM state on the Sn-rich side (Fig. 3b). In the case of $\text{Ni}_{1.92}\text{Mn}_{1.44}$ -based compositions, the excess Mn on the Ni

sublattice (Mn_{8c}) always prefers an arrangement that is antiparallel to Mn_{4a} . With opposite orientation, the structure turned out to be unstable or yield prohibitively high energy. We considered a mixed AFM/FM configuration, where the strong effective FM coupling is mediated by the nearest neighbour (NN) Mn_{8c} . In this case, the orientation of Mn_{4b} is AFM if it has only Ni atoms as NN but FM if Mn_{4b} has at least one Mn_{8c} as NN. Our calculations prove that this fosters the formation of a mixed phase with FM clusters in the AFM matrix on the 4b sublattice. With increasing Sn content, the stability of the mixed magnetic state decreases with respect to a pure AFM arrangement (Fig. 3b).

To evaluate the strength of interatomic interactions and reveal the prevailing ones, we calculated the magnitude of the parallel and antiparallel couplings in terms of so-called *exchange interaction constants*. Fig. 3c shows that the magnetic order is dominated by the competition between the direct inter-sublattice NN exchange between Mn and



(3) (a) Chemical disorder in the quaternary $\text{Ni}_{1.92}\text{Mn}_{1.44}\text{In}_{0.64-x}\text{Sn}_x$ Heusler alloy. Excess Mn atoms go to Ni and In/Sn sublattices. (b) Total energies of different magnetic arrangements (PM, AFM, AFM/FM) relative to the FM state of the respective composition (zero line) as a function of the Sn content according to DFT calculations. (c) Exchange constants J_{ij} of $\text{Ni}_{2.00}\text{Mn}_{1.36}\text{In}_{0.64-x}\text{Sn}_x$ as a function of distance r_{ij} between the interacting lattice sites i and j in units of the lattice constant a_{cubic} obtained with an FM reference state. $J_{ij} > 0$ indicate FM interaction, while $J_{ij} < 0$ correspond to AFM exchange.

Source: figure (a), own illustration, figures (b) and (c) adapted with permission from Ref. [3]. Copyrighted by the American Physical Society.

Ni and next-NN exchange between Mn on different sublattices, Mn_{4a} - Mn_{4b} . Intra-sublattice interactions (Mn_{4a} - Mn_{4a} and Mn_{4b} - Mn_{4b}) remain small according to the larger distances between these atoms. The additional *sp* electron provided by Sn strengthens the AFM Mn_{4a} - Mn_{4b} and weakens the FM Ni-Mn coupling. This results in an antiparallel arrangement of 4a and 4b for Sn content $x > 0.32$.

This result demonstrates how disorder in the transition metal site in combination with variation of the main-group element allows us to control magnetic order in different sublattices in off-stoichiometric Ni-Mn-(In,Sn).

Conclusions

Heusler alloys are a promising class of effective functional materials to be used for green energy technologies. They demonstrate strong coupling between lattice, electronic and magnetic degrees of freedom that allows for a flexible crystallographic and electronic structure. In our work, we showed how this flexibility can be used to control particular vibrational and magnetic properties. We demonstrated how the redistribution of the transition metal atoms together with variation of the main-group element enables fine-tuning of Heusler materials' properties, thus increasing the range of their potential applications.

Zusammenfassung

Magnetische Funktionsmaterialien für saubere und energieeffiziente Technologien müssen unterschiedlichste Voraussetzungen erfüllen. Die Optimierung ihrer Eigenschaften ist daher eine herausfordernde Aufgabe für die Wissenschaft. Gegenwärtig werden eine Vielzahl von Materialien zur Anwendung in Technologien zur sauberen Energie-

konversion aktiv weiterentwickelt. Heusler-Legierungen bilden eine dieser Materialklassen. Sie bestehen hauptsächlich aus nicht-seltenen Komponenten und besitzen multifunktionale Eigenschaften, die stark von der lokalen Anordnung der Elemente abhängen. Wir analysieren Gitterschwingungen, die magnetischen Eigenschaften und komplexen Ordnungsmechanismen in Ni-Mn-(In,Sn) Heusler-Legierungen mit Hilfe von Computer-Simulationen basierend auf ersten Prinzipien – das heißt ohne Rückgriff auf das Experiment. Unser Verfahren beruht auf der Dichtefunktionaltheorie, die eine akkurate und effiziente Charakterisierung der Beziehung zwischen Struktur, Magnetismus und elektronischen Eigenschaften ermöglicht. Unsere Ergebnisse demonstrieren, dass durch systematisch induzierte Unordnung, hervorgerufen durch Abweichungen von der Stöchiometrie oder Platzwechsellvorgänge zwischen den Elementen, ein Fein-Tuning der funktionellen Eigenschaften dieser Heusler-Systeme möglich ist. Dies eröffnet einen neuen Weg, Heusler-Materialien für die effiziente Anwendung im Bereich der Energiekonversion zu optimieren.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. Francesco Cugini (University of Parma and IMEM-CNR, Italy), Prof. Dr. Massimo Solzi (University of Parma and IMEM-CNR, Italy), Prof. Dr. Franca Albertini (IMEM-CNR, Italy), Dr. Martin Friák (Institute of Physics of Materials, Czech Republic), and Prof. Dr. Mojmir Šob (Masaryk University and Institute of Physics of Materials, Czech Republic) for the fruitful collaboration. We also thank for the experimental support within the CRC/TRR 270, in particular from the groups of Prof. Dr. Oliver Gutfleisch, Prof. Dr. Wolfgang Donner (both TU Darmstadt), and Prof. Dr. Heiko Wende from University of Duisburg-Essen. Furthermore, we gratefully acknowledge the computing time provided to us at the NHR Center NHR4CES at TU Darmstadt. Calculations are also performed on the MagnitUDE high performance computing system of the University of Duisburg-Essen. The work is funded by the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG) in

the framework of the CRC/TRR 270, Project B06, Project-ID 405553726.

Annotations

- [1] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Prog. Solid State Chem.* 39, 1 (2011).
- [2] O. N. Miroshkina, B. Eggert, J. Lill, B. Beckmann, D. Koch, M. Y. Hu, T. Lojewski, S. Rauls, F. Scheibel, A. Taubel, M. Šob, K. Ollefs, O. Gutfleisch, H. Wende, M. E. Gruner, M. Friák. Impact of magnetic and antisite disorder on the vibrational densities of states in Ni_2MnSn Heusler alloys. *Phys. Rev. B* 106, 214302 (2022).
- [3] F. Cugini, S. Chicco, F. Orlandi, G. Allodi, P. Bonfá, V. Vezzoni, O. N. Miroshkina, M. E. Gruner, L. Righi, S. Fabbri, F. Albertini, R. De Renzi, M. Solzi, Effective decoupling of ferromagnetic sublattices by frustration in Heusler alloys. *Phys. Rev. B* 105, 174434 (2022).

The authors

Olga N. Miroshkina studied Physics at the Chelyabinsk State University from 2010 to 2016. Then, she obtained a PhD position at the Condensed Matter Physics department there. While preparing her PhD, she worked as a collaborator on four research grants and acted as a supervisor for two junior research projects. In 2020, she defended her doctoral dissertation. Since the same year, she has been working at the University of Duisburg-Essen as a postdoctoral researcher in subproject B06 'Rational design of narrow-hysteresis materials by tailoring magnetoelastic interactions' as part of the DFG-funded CRC/TRR 270 'Hysteresis design of magnetic materials for efficient energy conversion'. Her research area is the prediction of multifunctional magnetic materials and the fundamental understanding of their properties from first-principles modelling. During the past year, she was invited to give talks at the Joint European Magnetic Symposia (JEMS) and the IEEE Around-the-Clock Around-the-Globe (IEEE AtC-AtG) Magnetics Conference. For the work cited as Ref. [2], she received the CENIDE Best Paper Award (University of Duisburg-Essen) in the 'Magnetic Materials' category for the best scientific publication in 2023.

Markus Ernst Gruner received his PhD degree in physics in 2003 and his *venia legendi* in theoretical physics in 2013 from the University of Duisburg-Essen. He is privatdozent with the Faculty of Physics and principal investigator in two Collaborative Research Centers: CRC1242 "Non-equilibrium dynamics of condensed matter in the time domain" and the CRC/Transregio 270 "Hysteresis design of magnetic materials for efficient energy conversion (HoMMage)", where he leads project B06 "Rational design of narrow-hysteresis materials by tailoring magnetoelastic interactions".



Markus E. Gruner. Foto: Daniel Schumann



Magnetocaloric refrigeration is a promising alternative to the conventional gas-based refrigeration systems. It is based on the reversible temperature variation produced in certain materials by exposing them to an alternating external magnetic field. This technique offers low environmental impact, higher efficiency and compact, solid state-based refrigeration capacity. To facilitate the integration of magnetocaloric refrigeration in miniaturized devices, the generation of magnetocaloric structures with custom geometries at micrometric resolution is required.

Printing cool magnets

How laser-assisted generation and direct writing of magnetocaloric nanomagnets can influence the advancement of miniaturized technologies

By Shabbir Tahir, Carlos Doñate-Buendía, Bilal Gökce

Advancements in technology miniaturization have transformed our everyday life, from the development of baby monitors to complicated sensors for space exploration; information can be easily stored and retrieved. Although the devices are getting more and more compact and faster, efficient heat extraction without increasing the devices' dimensions still represents a challenge. The most common approach nowadays is to use cooling systems based on conventional CFC/FC gas-based refrigeration, which are not very efficient, not environmentally friendly and difficult to design

for complex geometries. Magnetocaloric refrigeration is a promising alternative to the conventional gas-based refrigeration systems. It is based on the reversible temperature variation produced in certain materials by exposing them to an alternating external magnetic field. This technique offers low environmental impact, higher efficiency and compact, solid state-based refrigeration capacity. To facilitate the integration of magnetocaloric refrigeration in miniaturized devices, the generation of magnetocaloric structures with custom geometries at micrometric resolution is required.

We propose a laser-based way to generate and sinter iron-rhodium nanoparticles to form custom 2D magnetocaloric structures. FeRh nanoparticles were generated by laser ablation in ethanol, formulated into an ink and sintered onto glass substrate. The laser irradiation does not only facilitate the custom nanoparticle ink sintering but also triggers the phase transition from initially laser synthesized paramagnetic (PM) FeRh nanoparticles to the desired antiferromagnetic and ferromagnetic phase (AFM + FM).

Magnetocaloric refrigeration

Magnetocaloric refrigeration is based on the magnetocaloric effect (MCE). MCE is an adiabatic temperature variation response observed in specific materials when an external magnetic field is applied or removed.¹ The temperature difference of these materials after applying and removing the external magnetic field make magnetocaloric materials ideal for use as core elements for a refrigeration cycle.

The first observation of the magnetocaloric effect was reported by Warburg in 1881 with regard to iron, where he showed that the total change in temperature during the magnetization and demagnetization process is zero.² In 1918, the first notable temperature change was observed in nickel by Weiss and Picard, when they observed a change of 0.7 K at 1.5 T.³ They were the first to discover that the phase transition process is reversible, which means that the material can be heated and cooled again by the application and removal of the magnetic field when the material is close to the

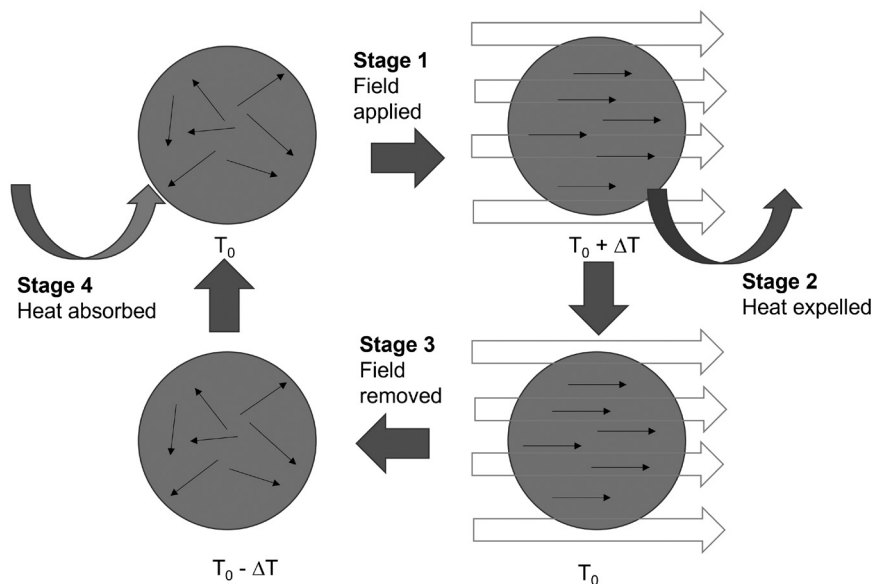
phase transition temperature. They showed that this effect is stronger at the Curie temperature. In 2001, the first room-temperature magnetocaloric refrigerator was built using $Gd_5(Si_2Ge_2)$ by the Astronautics Corporation of America with later, improved designs following.⁴ Among the magnetocaloric materials, near-equiatomic FeRh composition alloys have been widely investigated due to their antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition at room temperature upon the application of a magnetic field.⁵ At room temperature, the alloy is in the B2 phase with an antiferromagnetic order (AFM). At approximately 350 K (depending on the composition), the first order transition takes place from AFM to the ferromagnetic (FM) phase with a lattice expansion of 1%. FeRh is known to exhibit the largest magnetocaloric effect with an adiabatic temperature change.

The working principle of a magnetocaloric refrigeration cycle can be defined with four different stages as a first approach (Fig. 1). Initially, the material presents disoriented magnetic domains when no

magnetic field is present. When the external field is applied, the magnetic moments of the material orient themselves in the magnetic field direction, increasing the material's temperature. This heat is released to the surroundings (refrigerant media), finding an equilibrium temperature where the magnetic domains are still aligned with the magnetic field. When the external field is removed, the magnetic moments again disorient themselves, reducing the temperature. The material can then collect the excess heat from the desired device/element and cool it down, returning to the initial situation. This cycle is repeated to initially reduce the device temperature and later keep it constant.⁶

The magnetocaloric material selection has a crucial effect on the performance of the refrigeration cycle and the operation temperature range. To select the ideal materials, there are some factors that should be considered. For instance, the magnetocaloric effect occurs due to the magnetic field coupling with the magnetic sublattice. In principle, all magnetic materials exhibit a magnetocaloric effect.⁷ However, the temperature change is larger near magnetic phase transitions where even a small external field can change the spin state significantly. Generally, the effect is larger near the Curie temperature (T_c), where magnetic spin experiences an order-disorder phase transition.⁷ Consequently, based on the targeted cooling temperature range, a material with a magnetic phase transition in that range should be selected.

In a more detailed description of the process, the temperature variations occurring in magnetocaloric materials can be explained in terms of material entropy changes. Entropy is defined as the degree of disorder or randomness of a system. For example, a solved Rubik's Cube can be seen as a system with low entropy, since all of the coloured panels of the cube are located on their respective face. However, when



(1) Magnetocaloric refrigeration cycle showing heating and cooling after the magnetization and demagnetization processes.

Source: own illustration

shuffled, the entropy of the system increases because all the colours are oriented randomly. In accordance with Clausius' definition, entropy refers to the amount of thermal energy per kelvin that is not available to be converted into mechanical work:

$$\partial S = \frac{\partial Q}{T} \quad (\text{Eq. 1})$$

In a material system, the general entropy term can be described by the addition of different contributions, see Eq. 2.⁸ Configuration entropy, S_C , refers to the way atoms are arranged in the lattice. Similarly, thermal entropy or lattice entropy, S_L , describes how the material lattice vibrates around the equilibrium position of its lattice site at any finite temperature. Magnetic entropy, S_M , refers to the orientation of magnetic moments within a material. Electronic entropy, S_{EP} , is related to the sum of probabilities of electron occupation states.

For a perfect metal (no defects) or alloy system (homogeneous elemental distribution), the configuration entropy is zero and the total entropy $S(T, H)$ is the sum of the lattice entropy S_L , electronic entropy S_{EL} and magnetic entropy S_M .⁹

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_L(T) + S_{EL}(T) \quad (\text{Eq. 2})$$

The overall entropy depends on temperature (T) (Eq. 1), but only magnetic entropy varies with the magnetic field strength (H) (Eq. 2). Hence, when the magnetic field is applied, magnetic entropy decreases due to the magnetic moment alignment (Fig. 1, Stage 1). The magnetic entropy reduction is compensated by the increase in lattice entropy; thereby, the entropy change is 0 as expected in an adiabatic process. The higher lattice entropy state increases lattice vibrations, promoting the material's temperature increase. Under the isothermal condition, the heat is then released to the surround-

ings, resulting in a lattice entropy increase that relaxes lattice vibrations and reduces the material's temperature (Fig. 1, Stage 2).

Finally, the process is reversed when the magnetic field is removed, and the magnetic moments orient randomly, increasing the material's magnetic entropy (Fig. 1, Stage 3). To keep the overall entropy constant, this results in the decrease of lattice entropy and the material's temperature decreases (Fig. 1, Stage 4). At this point, the magnetocaloric material absorbs heat from the source/device to be cooled down to return to the initial equilibrium state, while reducing the temperature of the desired target system. It should be pointed out that the cycle steps explained can vary for specific materials. In material systems such as Heusler alloys and anisotropic materials, the application of the external magnetic field leads to a reduction of the magnetization. In such cases, an inverse magnetocaloric effect is observed.

The decrease in entropy in Stage 1 (Fig. 1) after the application of the magnetic field leads to an increase in the temperature of the material in Stage 2 (Fig. 1). Similarly, when the magnetic field is removed, the increase in entropy in Stage 3 (Fig. 1) leads to a decrease in temperature of the material. To analytically describe the process in terms of entropy and the temperature changes of the magnetocaloric material, the variation dependence relationship between entropy ΔS_M and temperature ΔT_{ad} as a function of the external magnetic field can be derived from Maxwell's equations:¹⁰

$$\left(\frac{\partial(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (\text{Eq. 3})$$

Here, S is the entropy, H is the magnetic field and M the magnetization. The relationship between the temperature change and entropy is given by:

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\Delta S_M(T, \Delta H) \int_{H1}^{H2} \left(\frac{T}{C(T, H)}\right)_M \quad (\text{Eq. 4})$$

This equation shows that the adiabatic temperature rise is inversely proportional to the heat capacity and is directly proportional to the absolute temperature, magnetic field and derivative of magnetization with temperature at constant field. When the magnetic field is applied, the entropy change ($\Delta S_M(T, \Delta H)$) is negative due to the alignment of magnetic moment and, according to Equation 4, the change in temperature is positive (leading to the heating of the material). When the magnetic field is removed, ($\Delta S_M(T, \Delta H)$) is positive and $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ is negative (leading to the cooling of material).

Nanoscale magnetocaloric materials

Magnetocaloric refrigeration has the potential to replace conventional gas-based refrigeration systems due to the higher thermodynamic efficiency and the fact that no ozone-depleting gases are employed.¹¹ However, even though commercial products exist on the market, there are some issues that limit the large-scale implementation of this technology for room temperature cooling systems. Firstly, there are very few materials that exhibit a magnetocaloric effect at room temperature.¹² Secondly, most of the materials consist of rare elements, increasing the costs of the final product, which is noticeable when used in substantial amounts.¹³ However, reducing the amount of material required by extending the application of magnetocaloric structures to cooling in miniaturized applications such as heat sensors, microelectromechanical devices and thermal diodes, as well as in cooling compact electronics, represents a trade-off between reaching high cooling potential at room temperature, as required for the efficient operation of such devices, while minimizing the amount of material needed. To fabricate these

devices, we propose generating magnetocaloric nanoparticles using the method of laser ablation in liquids that can be used as the initial building blocks of custom magnetocaloric nano/microstructures created by laser sintering.¹⁴

Laser-generated Fe₅₀Rh₅₀ room temperature nanocoolers

At the nanoscale, as the particle size is reduced, the physical, chemical and magnetic properties of the particle also change due to the increase in surface-to-volume ratio and quantum confinement effects. When the size is reduced below 20 nm, it was found that FeRh particles possess a magnetic moment of less than half of the bulk alloy.¹⁵ This fact can be related to size effects, but the synthesis method also highly influences nanoparticle size and composition, affecting their properties. Additionally, the smaller nanoparticles are more prone to oxidation due to the large surface-to-volume ratio.

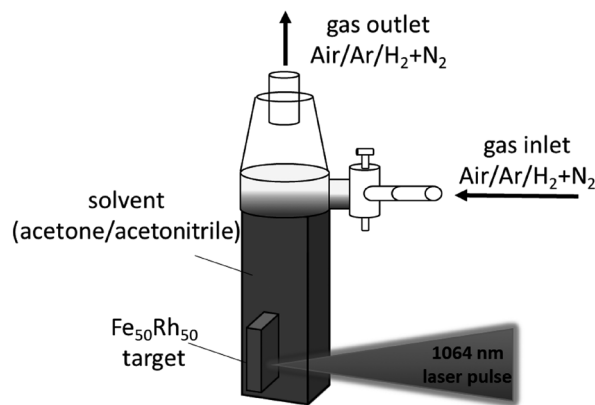
Laser ablation in liquid is a method to produce nanoparticles based on the interaction of laser radiation with the target material immersed in a liquid medium. The laser beam is focused onto the target surface by an f-theta lens, generating ablation of the target and collecting the expelled material in the surrounding liquid, forming the nanoparticle colloid. The synthesis mechanism can be summarized in the following stages:¹⁶

1) The focused laser beam interacts with the material and energy is absorbed creating a plasma plume.

2) The plasma is cooled by the surrounding liquid, leading to the formation of a cavitation bubble. This bubble acts as a reactor for the formation of the nanoparticles.

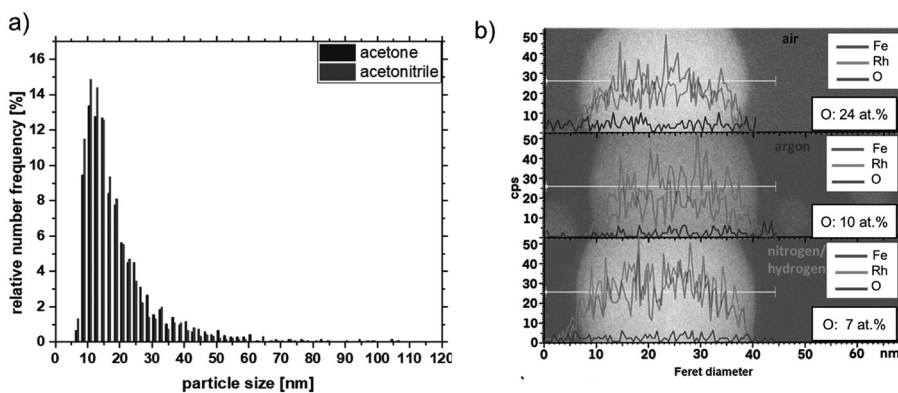
3) The cavitation bubble collapses resulting in the release of particles into the solvent.

Compared to the majority of wet chemical processes, laser ablation in liquid removes the requirement of reactants that can lead



(2) Illustration of laser ablation in liquid in a Schlenk chamber.

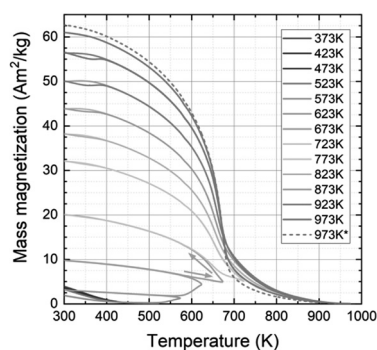
Source: image reproduced from: Nadarajah, R.; Tahir, S.; Landers, J.; Koch, D.; Semisalova, A. S.; Wiemeler, J.; El-Zoka, A.; Kim, S.-H.; Utzat, D.; Möller, R.; Gault, B.; Wende, H.; Farle, M.; Gökce, B., Controlling the Oxidation of Magnetic and Electrically Conductive Solid-Solution Iron-Rhodium Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Liquids. *Nanomaterials* 2020, 10 (12).



(3a) Particle size distribution of FeRh nanoparticles produced by laser ablation in acetone.

(3b) EDX line scans of the FeRh nanoparticles produced in air, Ar, and N atmospheres.

Source: image reproduced from: Nadarajah, R.; Tahir, S.; Landers, J.; Koch, D.; Semisalova, A. S.; Wiemeler, J.; El-Zoka, A.; Kim, S.-H.; Utzat, D.; Möller, R.; Gault, B.; Wende, H.; Farle, M.; Gökce, B., Controlling the Oxidation of Magnetic and Electrically Conductive Solid-Solution Iron-Rhodium Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Liquids. *Nanomaterials* 2020, 10 (12).



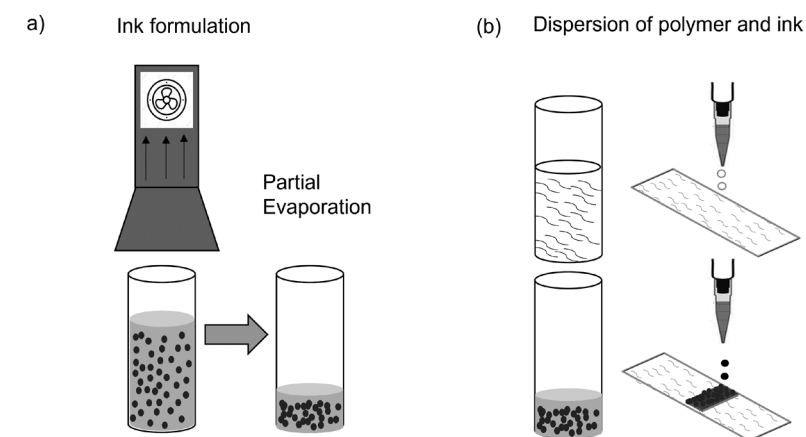
(4) Magnetization as a function of the temperature curves of the FeRh nanopowder after annealing.

Source: image reproduced from: Nadarajah, R.; Landers, J.; Salamon, S.; Koch, D.; Tahir, S.; Doñate-Buendía, C.; Zingsem, B.; Dunin-Borkowski, R. E.; Donner, W.; Farle, M.; Wende, H.; Gökce, B., Towards laser printing of magnetocaloric structures by inducing a magnetic phase transition in iron-rhodium nanoparticles. *Scientific Reports* 2021, 11 (1), 13719.

to by-products in the final colloid, modifying the material composition and requiring extra purification steps. In addition, the technique is environmentally friendly since it only requires the solvent and base material. It reduces the waste material generated and ensures safe handling without expensive security measures such as a vacuum atmosphere since no harmful substances or material dust are released into the air, as they are being collected in the liquid. The laser ablation in liquid process does not require any ligand or precursors, providing ligand-free nanoparticles. However, since this process involves very high temperatures and pressure, the particles can be prone to oxidation. The oxidation does not only disrupt the magnetic properties of FeRh but also affects the composition of the alloy, thereby indirectly affecting the phase transition and magnetocaloric properties of the material. To reduce this problematic effect, our group¹⁴ has synthesized FeRh (with near-equimolar composition) nanoparticles by picosecond laser ablation in organic solvents. The organic solvents were treated with molecular sieves to remove water and were bubbled using argon flow or nitrogen flow to remove dissolved oxygen (Fig. 2).

Using the proposed experimental system – and unlike other synthesis approaches – with this method we were able to produce nanoparticles consisting of a wide size range with particle diameters ranging from 5 to 110 nm (Fig. 3a) with a mean particle size of 16 ± 7 nm. For our application (as discussed later), the broad size range facilitates the pore-free sintering of nanoparticles, thereby increasing the packing density during sintering and reducing the isolated pores. The oxidation content was reduced using inert atmosphere from 24at% in air to 7at% in nitrogen, leading to a reduction in the oxygen content to about 7at% as shown by the EDX result (Fig. 3b).¹⁴

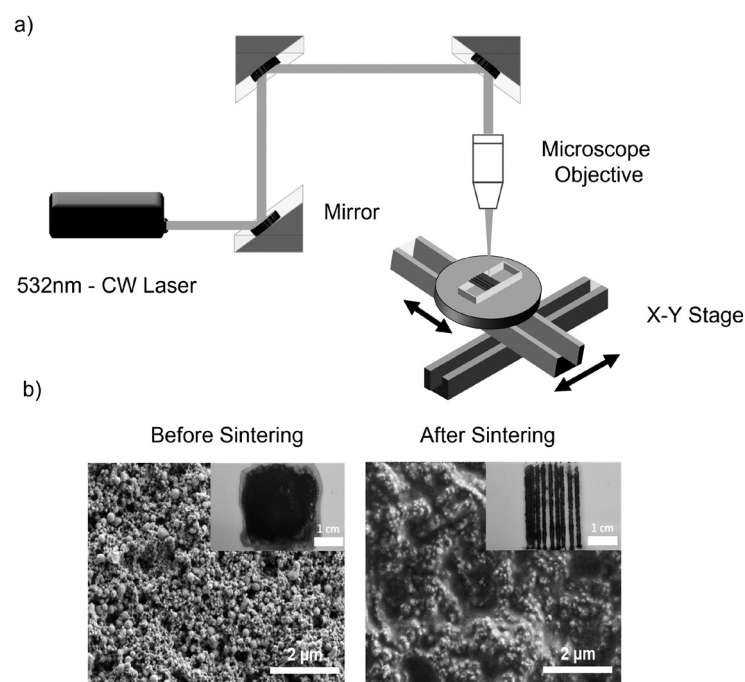
The magnetic characterization was performed using magnetometry



(5a) Illustration displaying the procedure of ink preparation by solvent evaporation.

(5b) Illustration of the procedure of deposition of the polymer coating and FeRh ink on the glass substrate.

Source: Tahir, S., Landers, J., Salamon, S., Koch, D., Doñate-Buendía, C., Ziefuß, A.R., Wende, H. and Gökce, B. (2023), Development of Magnetocaloric Microstructures from Equiatomic Iron–Rhodium Nanoparticles through Laser Sintering. *Adv. Eng. Mater.*, 25: 2300245.



(6a) Illustration of the laser sintering process on a glass substrate, controlled by an X-Y linear stage.

(6b) SEM images of the samples before and after the sintering process.

Source: image reproduced from: Nadarajah, R.; Landers, J.; Salamon, S.; Koch, D.; Tahir, S.; Doñate-Buendía, C.; Zingsem, B.; Dunin-Borkowski, R. E.; Donner, W.; Farle, M.; Wende, H.; Gökce, B., Towards laser printing of magnetocaloric structures by inducing a magnetic phase transition in iron-rhodium nanoparticles. *Scientific Reports* 2021, 11 (1), 13719.

measurements.¹⁷ The samples were heated in steps of 50 K up to 973 K and magnetization was recorded against the temperature. The nanoparticles were initially paramagnetic due to the ultrafast heating and

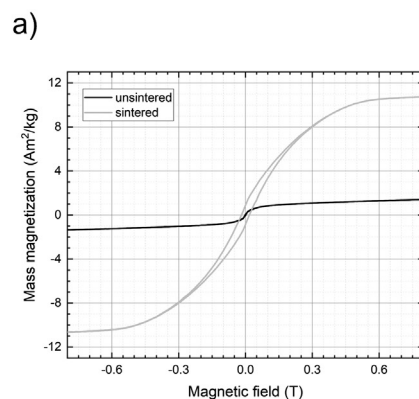
cooling process and were converted to the B2 phase (ferromagnetic and antiferromagnetic) after annealing, as shown by the magnetization as a function of the temperature curve (Fig. 4). The first irreversible increase

in $M(T)$ was witnessed at 550 K and the maximum magnetization of 62 A/m^2 was achieved at around 973 K. The reversible thermal hysteresis is shown between 300 and 550 K, which was assigned to phase transition from the AFM to the FM phase of the B2 phase when annealed above 773 K.

FeRh magnetocaloric nanoparticle ink formulation

In order to employ the produced FeRh nanoparticles as building blocks for nano-/microscale magnetocaloric structures, the synthesized colloids need to exhibit long-term stability for concentrations above 1wt%. Furthermore, a suitable viscosity is also required to allow their dispersion in the substrate to be cooled. To achieve this, it is necessary to formulate a nanoparticle ink from the initially produced colloids. Ink formulation of different nanomaterials still represents a demanding trend, with high technological interest for the printing of flexible electronics and sensors¹⁸.

In our case, the synthesized FeRh nanomagnets do not contain any surfactants during the synthesis process. Therefore, to increase stability at high nanoparticle concentrations and modify the ink viscosity, stabilizers are later added for the ink formulation. The formulation process is performed starting with the nanoparticles synthesized in ethanol. To achieve a higher concentration, the solvent was removed by evaporating it in a fume hood (Fig. 5a). Heating was avoided to reduce the oxidation of the particles. The solvent was evaporated to achieve 1wt% ink. Before nanoparticle laser sintering, a 10wt% PVP polymer solution was added on the glass used as substrate to create the magnetocaloric microstructures. Later, the FeRh ink was ultrasonicated to remove agglomeration and improve the ink's homogeneity, before being dispersed onto the glass surface (Fig. 5b).



(7a) Magnetization against the magnetic field curves of the FeRh nanoparticles before and after sintering.

(7b) Images before and after removing the non-irradiated ink after laser sintering, showing the formation of custom magnetocaloric geometries.

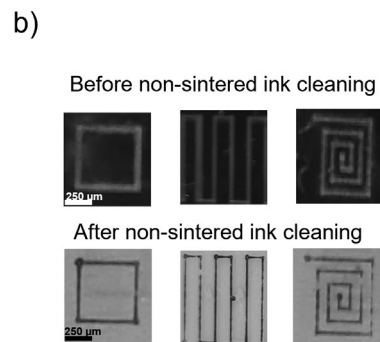
Source: 7a) Tahir, S., Landers, J., Salamon, S., Koch, D., Doñate-Buendía, C., Ziefuß, A.R., Wende, H. and Gökce, B. (2023), Development of Magnetocaloric Microstructures from Equiatomic Iron–Rhodium Nanoparticles through Laser Sintering. *Adv. Eng. Mater.*, 25: 2300245.

7b) Nadarajah, R.; Landers, J.; Salamon, S.; Koch, D.; Tahir, S.; Donate-Buendia, C.; Zingsem, B.; Dunin-Borkowski, R. E.; Donner, W.; Farle, M.; Wende, H.; Gokce, B., Towards laser printing of magnetocaloric structures by inducing a magnetic phase transition in iron-rhodium nanoparticles. *Scientific Reports* 2021, 11 (1), 13719.

Custom magnetocaloric microstructure printing by laser sintering

For centuries, we have seen graphics and text printed on paper and textiles. Nowadays, printing is also a valuable technique for electronics, optoelectronics and biomedical applications. For such applications, various printing technologies have emerged that deposit functional materials onto different substrates, such as inkjet printing, roll-to-roll printing, flexographic printing, gravure, screen and microcontact printing. With regard to the choice of printing technology, there are critical issues such as resolution, adhesion to the substrate, process reliability and stability, manufacturing speed, cost and environmental impact.¹⁹ Among the different printing technologies, laser sintering has been widely used because of its high speed, resolution and versatility in printing on different material substrates of glass, ceramics and flexible plastics.²⁰

To process the prepared FeRh magnetocaloric ink dispersed on a glass substrate and generate magnetocaloric custom structures, a continuous-wave 532 nm laser and a



two-axis linear stage were employed (Fig. 6a).¹⁷ The effect of the laser and scanning parameters during sintering was determined, obtaining continuous structures at an intensity of 0.85 W/mm^2 . We were able to sinter a continuous structure with a sheet resistance of $81.3 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$, i.e. three orders of magnitude lower than the initial ink. The merging of the nanoparticles into a bulk structure was confirmed by SEM. The images of before and after the sintering process show that the nanoparticles merged to form a continuous structure (Fig. 6b).

The laser irradiation also promoted the magnetic phase transition without further annealing, as shown by the M-H curve (Fig. 7a). Before laser processing, the particles were paramagnetic with no hysteresis loop and almost zero magnetization. The laser sintering resulted in the induction of magnetization with minimum hysteresis, which was required to maximize the magnetocaloric effect of the material.

The micrometric resolution of the printed magnetocaloric structures was achieved by the employment of a microscope objective lens, reaching a resolution of $40 \mu\text{m}$. The shape of the generated microstruc-

ture is controlled by the two-axis stage, resulting in different geometries being printed, as can be observed in Figure (7b).

Summary

We were able to demonstrate for the first time how FeRh magnetocaloric nanomagnets can be generated and printed into custom structures through laser irradiation. The nanomagnets were fabricated by the laser ablation in ethanol of a bulk FeRh target. The solid-solution, near-equiatom FeRh alloy particles produced were synthesized with minimized oxidation in order to avoid any adverse effects on their magnetic and magnetocaloric properties. The FeRh nanoparticles were formulated into an ink with 1wt% nanoparticle content by evaporating the solvent. Ethanol was chosen as the liquid medium for the ink formulation during ablation to facilitate nanoparticle dispersion on a glass substrate. The ink was then dispersed onto the polymer-coated glass substrate and sintered using a CW laser to demonstrate the sintering of custom structures with reduced electrical sheet resistance and a spatial resolution of 40 μm . This procedure can be applied to different materials and prospectively used to print magnetocaloric inks for the cooling of miniature devices, heat pumps, heat sensor and biomedical applications.

Zusammenfassung

Erstmals konnte gezeigt werden, wie magnetokalorische FeRh-Nanomagnete durch Laserbestrahlung erzeugt und in maßgeschneiderten Strukturen gedruckt werden können. Die Nanomagnete wurden mithilfe der Laserablation eines massiven FeRh-Targets in Ethanol hergestellt. Die nahezu äquiatom

FeRh-Legierungspartikel wurden unter Vermeidung von Oxidation synthetisiert, um negative Auswirkungen auf ihre magnetischen und magnetokalorischen Eigenschaften zu verhindern. Die FeRh-Nanopartikel wurden dann durch Verdampfen des Lösungsmittels zu einer Tinte mit einem Anteil von 1 Gew.-% Nanopartikeln formuliert. Ethanol wurde als flüssiges Medium für die Tintenformulierung während der Ablation gewählt, um eine optimale Dispersion der Nanopartikel auf einem Glassubstrat zu ermöglichen. Anschließend wurde die Tinte auf das mit Polymer beschichtete Glassubstrat aufgetragen und mit einem CW-Laser gesintert, um die Herstellung maßgeschneiderter Strukturen mit reduziertem elektrischen Schichtwiderstand und einer räumlichen Auflösung von 40 μm zu demonstrieren. Dieses Verfahren kann auf verschiedene Materialien angewendet werden und voraussichtlich zur Herstellung magnetokalorischer Tinten für die Kühlung von Miniaturgeräten, Wärmepumpen, Wärmesensoren und biomedizinischen Anwendungen verwendet werden.

References

- 1) Romero Gómez, J.; Ferreira Garcia, R.; De Miguel Catoira, A.; Romero Gómez, M., Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013, 17, 74–82.
- 2) Warburg, E., Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik* 1881, 249 (5), 141–164.
- 3) Weiss, P.; Piccard, A., Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. *Comptes Rendus* 1918, 166, 352–354.
- 4) Gschneidner, K. A.; Pecharsky, V., Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *International Journal of Refrigeration* 2008, 31, 945–961.
- 5) Ibarra, M. R.; Algarabel, P. A., Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy. *Physical Review B* 1994, 50 (6), 4196–4199.
- 6) Meddeb, Z.; Razak, J., Thermodynamic Study of the Active Magnetic Regenerative Refrigeration in Transitional Regime. 2015, 1, 49–53.
- 7) Waske, A.; Dutta, B.; Teichert, N.; Weise, B.; Shayanfar, N.; Becker, A.; Hütten, A.; Hickel, T., Coupling Phenomena in Magnetocaloric Materials. *Energy Technology* 2018, 6 (8), 1429–1447.
- 8) Machlin, E. S., CHAPTER I – Thermodynamics of Phases having Constant Composition. In *An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science* (Third Edition), Machlin, E. S., Ed. Elsevier Science Ltd: Oxford, 2007; 1–62.
- 9) Maraytta, N.; Skourski, Y.; Voigt, J.; Friese, K.; Herrmann, M. G.; Perßon, J.; Wosnitza, J.; Salman, S. M.; Brückel, T., Direct measurements of the magneto-caloric effect of MnFe₄Si₃ in pulsed magnetic fields. *Journal of Alloys and Compounds* 2019, 805, 1161–1167.
- 10) Gschneidner, K.; Pecharsky, V., Magnetocaloric Materials. *Annual Review of Materials Science* 2000, 30, 387–429.
- 11) Lyubina, J., Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2017, 50 (5), 053002.
- 12) Dudek, M. R.; Dudek, K. K.; Wolak, W.; Wojciechowski, K. W.; Grima, J. N., Magnetocaloric materials with ultra-small magnetic nanoparticles working at room temperature. *Scientific Reports* 2019, 9 (1), 17607.
- 13) Brück, E.; Tegus, O.; Thanh, D. T. C.; Buschow, K. H. J., Magnetocaloric refrigeration near room temperature (invited). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007, 310 (2, Part 3), 2793–2799.
- 14) Nadarajah, R.; Tahir, S.; Landers, J.; Koch, D.; Semisalova, A. S.; Wiemeler, J.; El-Zoka, A.; Kim, S.-H.; Utzat, D.; Möller, R.; Gault, B.; Wende, H.; Farle, M.; Gökce, B., Controlling the Oxidation of Magnetic and Electrically Conductive Solid-Solution Iron-Rhodium Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Liquids. *Nanomaterials* 2020, 10 (12).
- 15) Smekhova, A.; Ciuculescu, D.; Lecante, P.; Wilhelm, F.; Amiens, C.; Rogalev, A.; Chaudret, B., X-Ray Magnetic Circular Dichroism Studies of FeRh Nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics* 2008, 44 (11), 2776–2779.
- 16) Barcikowski, S.; Amendola, V.; Marzun, G.; Rehbock, C.; Reichenberger, S.; Zhang, D.; Gökce, B., Handbook of Laser Synthesis of Colloids. 2016.
- 17) Nadarajah, R.; Landers, J.; Salamon, S.; Koch, D.; Tahir, S.; Doñate-Buendía, C.; Zingsem, B.; Dunin-Borkowski, R. E.; Donner, W.; Farle, M.; Wende, H.; Gökce, B., Towards laser printing of magnetocaloric structures by inducing a magnetic phase transition in iron-rhodium nanoparticles. *Scientific Reports* 2021, 11 (1), 13719.
- 18) Chung, J.; Ko, S.; Grigoropoulos, C. P.; Bieri, N. R.; Dockendorf, C.; Poulidakos, D., Damage-free low temperature pulsed laser printing of gold nanoinks on polymers. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME* 2005, 127 (7), 724–732.
- 19) Zeng, M.; Zhang, Y., Colloidal nanoparticle inks for printing functional devices: emerging trends and future prospects. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, 7 (41),

23301–23336.

20) Harper, A.; Diemer, P.; Jurchescu, O., Contact patterning by laser printing for flexible electronics on paper. *npj Flexible Electronics* 2019, 3.

The authors

Shabbir Tahir, M.Sc., started his academic career at the NED University of Engineering and Technology in Pakistan where he completed his bachelor's degree in Material Engineering in 2014. He gained industrial experience at Dawood Engineering Pvt. Ltd. in Pakistan as a quality control officer. To pursue further education, he moved to Germany in 2016, where he acquired his master's degree in Advanced Materials and Processes from Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. During this time, he won second place in the European BEST Engineering Competition. In 2018, he did an internship at Robert Bosch GmbH, where he applied atomic layer deposition coatings on steels for use in PEM fuel cell bipolar plates. In 2019, he was appointed as a research assistant at Forschungszentrum Jülich where he worked on his master's thesis on the synthesis of bimetallic, shaped nanoparticles as model catalysts for electrochemical reactions. He completed his master's thesis and degree in April 2020. Later, he started his Ph.D. in Professor Bilal Gökce's research group at the University of Duisburg-Essen within the CRC/TRR 270 project, where he is working on the synthesis and printing of magnetocaloric nanoparticles using laser processing. In 2021, he moved to the University of Wuppertal together with Professor Gökce. During this time, he has presented his work at many conferences and workshops and recently won the best poster award at the 2022 Joint MMM-Intermag Conference.

Dr. Carlos Doñate-Buendía began his academic career at the University of Valencia in Spain where he received his B.Sc. degree in Physics in 2014 and an M.Sc. degree in Advanced Physics with a specialisation in Material Science and Photonics in 2015. He subsequently obtained an M.Sc. degree in Applied Physics from the Universitat Jaume I (UJI) in Spain and, in parallel, was awarded an FPI-UJI grant to pursue his Ph.D. on the topic of 'Synthesis of nanomaterials by high throughput pulsed-laser based systems: Application in biomedicine and material processing'. He defended his Ph.D. thesis in 2019. His doctorate included an international mention and was awarded the overall result of summa cum laude. During his time as a doctoral researcher, he also contributed to preliminary work for a Marie Skłodowska-Curie fellowship that was awarded to the GROU-UJI research group, as well as helping to obtain a patent in the context of the Marie Skłodowska-Curie project. He continued his career path in academic research and joined Professor Stephan Barcikowski's research group at the University of Duisburg-Essen as a postdoctoral researcher in 2020 and, within

a short period of time, he became a junior research group leader. During this period, he contributed to the SPP 2122 'Materials for Additive Manufacturing' DFG priority programme and CRC/TRR 270 'Hysteresis design of magnetic materials for efficient energy conversion'. In 2021, he joined Professor Bilal Gökce's chair at the University of Wuppertal, where he is currently the leader of the Particles and Additive Manufacturing of Polymers group.

Professor Bilal Gökce started his academic career at and the Fraunhofer Institute for Laser Technology ILT and RWTH Aachen University, where he completed his Diplom degree in Physics in 2008. He pursued his Ph.D. in Solid State Physics at North Carolina State University in the USA where he was granted the Provost's Fellowship in 2009. He received his doctorate in 2012 and continued his career path as a postdoctoral researcher on non-linear optics. After moving back to Germany, he first worked as a researcher on laser applications at T-Systems International before deciding to dedicate his further career to academia and being appointed as a research group leader for Laser Material Processing & Additive Manufacturing at the University of Duisburg-Essen in 2014. In 2015, he was selected for the Global Young Faculty where outstanding and dedicated young academic minds are brought together for the development of innovative projects. In 2017, he received a DAAD scholarship for a research stay at the Massachusetts Institute of Technology's Center for Materials Science and Engineering. In 2018, he received his habilitation and *venia legendi* in Technical Chemistry from the University of Duisburg-Essen. In the same year, he was awarded the Fojtík-Henglein Prize at the ANGEL conference for his pioneering research results that contributed to the laser synthesis of colloids in liquids. In 2020, he was accepted into the German Research Foundation's (DFG) Heisenberg Programme. He is currently a full professor of Materials Science and Additive Manufacturing at the University of Wuppertal, holding one of the few Heisenberg professorships funded by the DFG.



Carlos Doñate Buendía (oben), Bilal Gökce (unten). Foto: Vladimir Unković

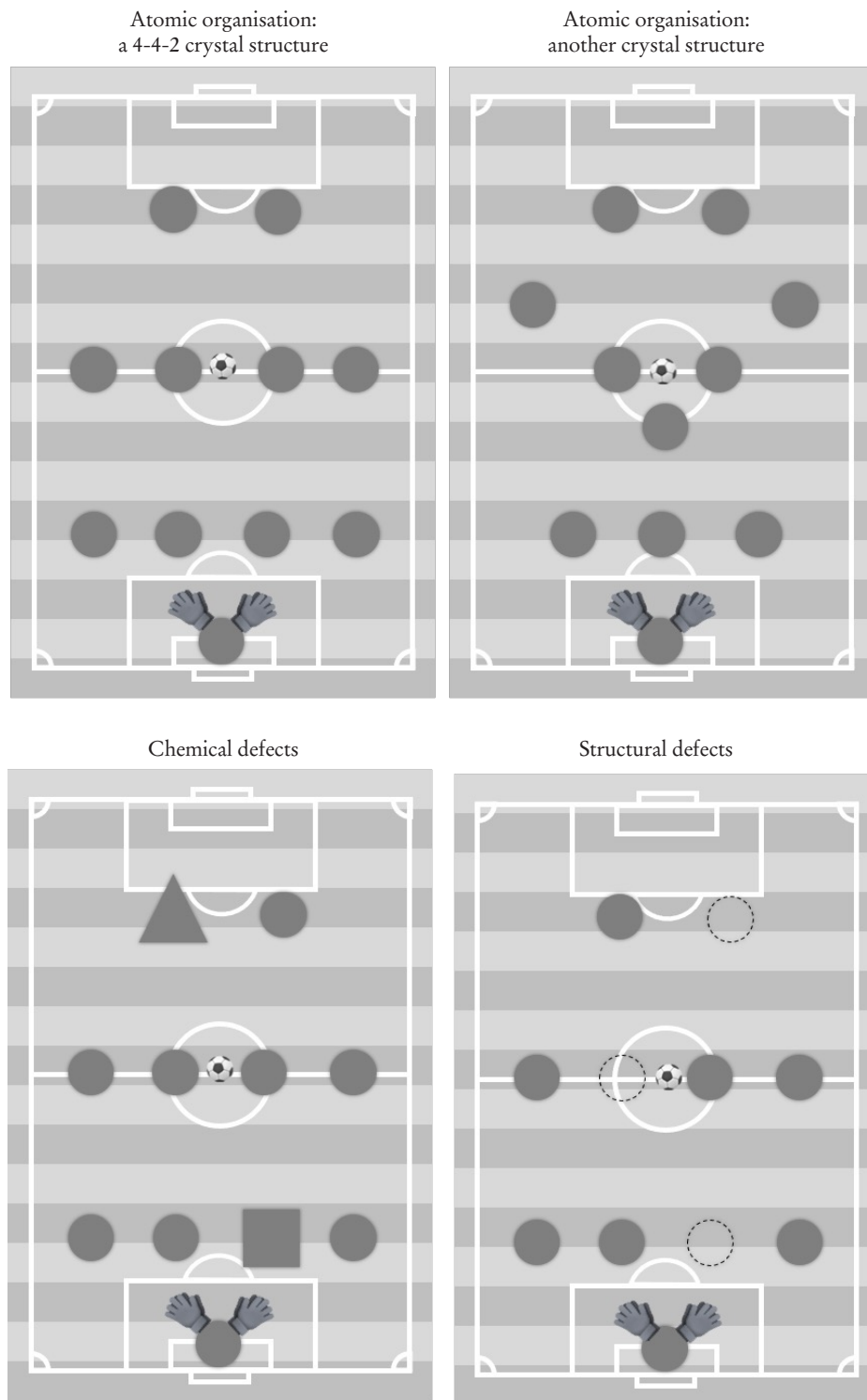


Materials are complex hierarchical arrangements of atomic species. Imperfection, defects in these arrangements change the properties of the material, potentially dramatically. In order to guide the design of the next generations of materials and devices, while avoiding the costly and time-consuming trial-and-error, it has become critical to observe materials at the scale that is relevant to the property-enhancing microstructural features: from the nanometre and below. We are introducing the main two techniques used in our project, transmission-electron microscopy and atom probe tomography, and showcase their application on the example of a hard magnetic material.

Seeing is believing – maybe, but it is also understanding

Why advanced microscopy and microanalysis have become crucial to advancing
materials science and technology

By Baptiste Gault & Leopoldo Molina-Luna



(1) Materials depicted in the form of a football field.
Source: own illustration

All materials, including those at the core of technologies for energy generation, conversion or storage, draw their properties from the arrangement of atoms that constitute the material. These atoms normally assemble into crystals in which atoms occupy specific positions – think of the organisation of players on a football field, as suggested by the illustrations in Figure (1). Sometimes, these crystals contain imperfections that can be either chemical or structural. For the former, imagine a player swapping teams on the pitch in the middle of a game and how this would disturb the transmission of the football and suddenly make their original team weaker: this demonstrates how replacing just a few atoms out of a billion changes the electronic conducting properties of silicon sufficiently to make its use in transistors possible, for instance. For the latter, imagine how much harder it is to get the ball across the field for a team with two players having received red cards: these defects in materials are called vacancies and they arise during the fabrication of the material or as a result of damage in service for example. Collectively, structural and chemical imperfections or defects form what is often referred to as the microstructure of a material – even if these defects happen to mostly exist on the near-atomic or nanoscale. It is often the imperfections in the material's structure that underpin its true physical properties. Magnets are a famous example: the coercivity of the strongest permanent magnets, e.g. Sm-Co and NdFeB [1,2], currently only reaches 20–30 % of the theoretical limit [3] – an issue referred to as Brown's paradox [4]. Why? Because of imperfections in the materials' structure.

Controlling the nature and density of defects is therefore necessary to obtain materials with new sets of physical properties. By establishing precise relationships between the processing, the microstructure and the resulting properties, the design

of future materials can be made into a targeted process instead of relying on empiricism, i.e. trial and error. For instance, we know that a material's microstructure develops based on the chemistry of the system, i.e. its composition, which leads the mixture of atoms to physically adopt an organisation that satisfies both thermodynamic and kinetic constraints. The chemistry and physics of a material system are not independent from one another, and ultimately combine to provide the material with a given set of properties that make it suitable for one or more applications.

Materials science must be seen as a sum of several parts: it is chemistry and physics and engineering, and is ultimately the science of defects! Defects in the crystalline structure [5,6] include, for example, dislocations and grain boundaries [7], as well as foreign chemical species that occupy interstitial sites in the crystal structure or that substitute atoms on the lattice (Fig. 1) or form secondary phases. Overall, these general considerations imply that assessing the microstructure of a material at all stages of its synthesis and processing, as well as over the course of its operation service. This is crucial to understand a material's set of properties, how they evolve, and potentially predict the lifetime of engineering components made from this material. However, this is not done systematically, in part because of the challenges associated with the required measurements: the characteristic scale of the property-controlling microstructural features requires advanced instrumentation and expertise. Both the structure and composition of a material must be assessed down to the atomic scale.

What do we do?

Our Collaborative Research Centre TR270 has a strong emphasis on the design of materials with controlled, novel sets of physical properties. These must be based on detailed

observations of these materials in correlation with property measurements in order to guide their optimisation. To do this, some of the most advanced microscopy techniques are applied to help contribute to all other materials development and fabrication projects. Two advanced techniques are being used primarily: transmission electron microscopy (TEM) and atom probe tomography.

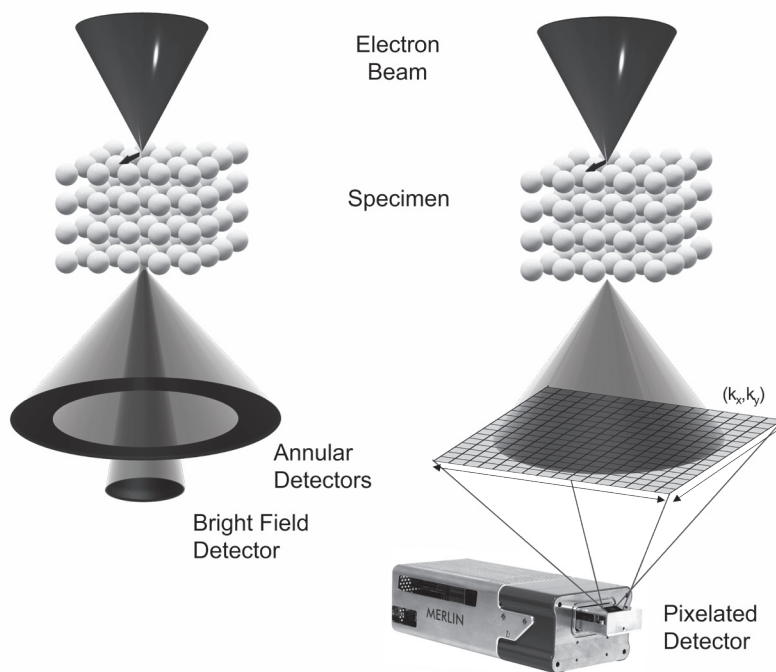
(Scanning) Transmission electron microscopy and related techniques

The impact of electron microscopy on materials research and technology cannot be overestimated. Multiscale and correlative approaches are now more essential than ever for establishing structure-property correlations in materials for energy technology and are fundamental to improving and tailoring the properties of materials. The ability to investigate materials down to the atomic level allows us to study the role of defects. Crystal lattice defects (defects in short) are usually classified according to their dimensions. Zero-dimensional defects or 'point defects' are, for example, vacancies and interstitials. One-dimensional defects include all kinds of dislocations, such as: perfect dislocations, partial dislocations (always in connection with a stacking fault), dislocation loops, grain boundary and phase boundary dislocations. Two-dimensional defects comprise stacking faults (SF), grain boundaries in the crystals of a material or phase, phase boundaries and a few special defects such as boundaries between ordered domains. Three-dimensional defects include precipitates, usually involving impurity atoms, voids (little holes, i.e. agglomerates of vacancies in three-dimensional form) which may or may not be filled with a gas, and special defects, e.g. stacking fault tetrahedra and tight clusters of dislocations.

There has been significant interest in the study of dynamic processes in smart energy materials

and devices, where the properties can be controlled by an external stimulus. For example, the possibility to manipulate the electronic band structure, magnetic spin and catalytic properties of such materials opens up a plethora of new applications. The nature of these dynamic materials requires operando microscopy techniques to characterize their physical properties while simultaneously measuring their functional performance. Recent technological and computational advances in transmission electron microscopy are transforming which dynamic material science processes and phase changes can be explored. In combination with theoretical methods such as first-principles calculations, phase-field models, micromagnetics, finite-element based modelling and simulations, the application of in situ/operando TEM techniques that include heating, biasing, cooling, magnetic fields and mechanical testing to induce and probe phase transitions in functional materials and devices at the nanoscale helps unravel the structure and properties of materials down to the atomic scale. Furthermore, as data collection, analysis and the recording of dynamic information is becoming increasingly demanding, computer-aided image analysis and big data processing, including analytics based on artificial intelligence algorithms, are becoming increasingly important to understand the fundamental physics governing the nano-to-atomic scale phase transitions of functional materials and devices.

Figure (2) shows diagrams illustrating scanning transmission electron microscopy (STEM) modes. By implementing novel detector technology, such as direct electron detectors (DED). The full distribution of electrons collected at each scanning point can now be simultaneously acquired. This means the newest STEM is now four-dimensional scanning transmission electron microscopy (4D STEM). In this method, an electron probe



(2) Schematics of scanning transmission electron microscopy

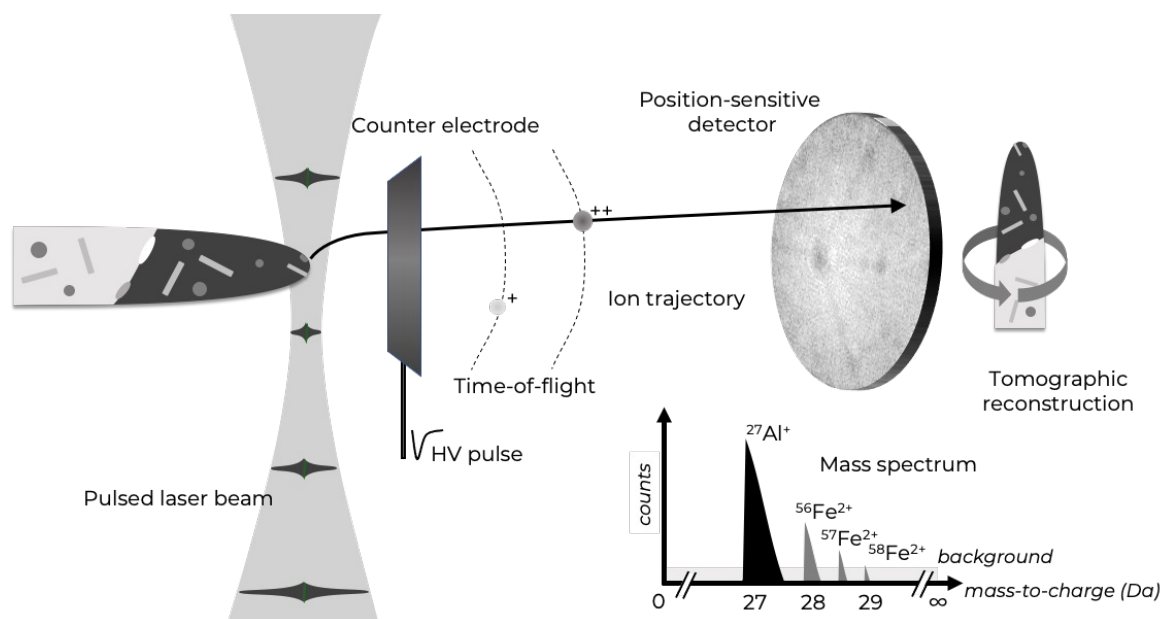
Source: own illustration

rasters over the sample and utilizes a pixelated electron detector to capture a convergent beam electron diffraction (CBED) pattern at each scan location. This technique captures a two-dimensional reciprocal space image associated with each scan point as the beam rasters across a two-dimensional region in real space, hence the name 4D STEM. Its development was enabled by evolution in STEM detectors and improvements in computational power. The technique has applications in visual diffraction imaging, phase orientation and strain mapping, and phase contrast analysis, among others.

Atom probe tomography

Atom probe tomography originated from field-ion microscopy, the first technique to provide direct images of individual atoms in the 1950s. Atom probe tomography is a burgeoning microanalysis technique, which maps the distribution of the elements constituting a material with a precision that is better than 1 nanometre in three-dimensions. Atom probing has, in principle, no

lower or upper limits in terms of the mass of the elements that can be analysed. Thus, it can be used to study where hydrogen hides inside materials, which has been a strong focus of the group at the Max-Planck-Institut für Eisenforschung over the past five years. Another field of application is the examination of very heavy elements including, for example, uranium. In this field, there is very interesting literature on using the decay of ^{238}U to ^{206}Pb to date some of the oldest minerals on Earth, some of which even come from Mars [8]. Primarily a compositional mapping tool, atom probe tomography can provide images of chemical segregation to defects, and their precise structure can be obtained by using transmission electron microscopy directly on the same specimen [9]. From approximately two dozen research groups with the required instruments in 2000, the community has grown to over 80 by 2022, including more than a dozen groups in leading semiconductor and steel companies, allowing a larger user base to use this technique to analyse a much broader range of materials systems.



(3) Schematic of an atom probe

Source: own illustration

In atom probe tomography, the atoms that constitute the surface of a sharp, needle-shaped specimen are ionized and desorbed by the application of an intense electrostatic field. The ions that are generated are accelerated away from the surface, with the specimen itself acting as ion optic, with no additional lenses, projecting the ions nearly radially onto a position-sensitive, time-resolved particle detector. With specimens having an end radius of the order of less than 100 nm, this projection is well defined and, with a magnification in the range of millions, it nearly allows imaging of interatomic distances, i.e. 10–10 m. In addition, the flight time of an ion from the specimen's apex to the detector is proportional to its mass and its charge: for a given amount of energy a heavy ion is slower and hence its flight is longer than that of a light ion, and the more charge an ion bears, the more energy it acquires and hence the faster it gets. To enable the measurement of this time of flight, high voltage pulses lasting approximately 1 ns or laser pulses lasting approximately 10 ps are used to trigger the departure of the ions.

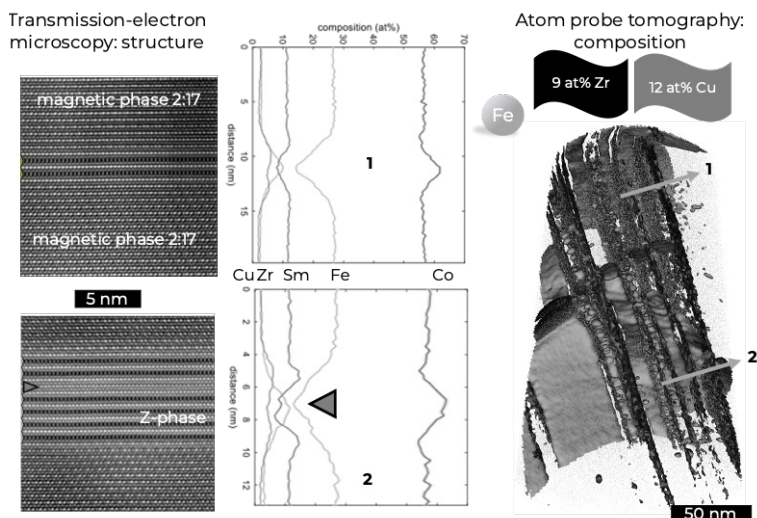
Ultimately, the information on the time of flight and the impact position are combined to build a point cloud in which each point is a single atom that was identified and repositioned with a precision better than 1 nm. This is summarized in Figure (3).

So why does this matter?

We will use the example of one of the strongest permanent magnets, which is made up of a mixture of complex magnetic phases containing the rare-earth element samarium (Sm) and the common magnetic elements cobalt (Co) and iron (Fe) to illustrate the importance of the previously described developments. The magnetic properties can be improved by making the material into an assembly of individual magnets with a size of a few tens of nanometres. For this magnet to lose its properties, it would not only be necessary to make one magnet inefficient but billions of them. Each of the small magnets is confined by phases with different magnetic properties. One such phase is the so-called Z-phase that contains zirconium (Zr) and forms large plates crossing through the microstructure [10]. This

phase's atomic structure as revealed by transmission electron microscopy is shown in Figure (4). However, during the formation of some of these plates, multiple layers can form and result in defects in the stacking of the atomic layers (see arrow). This image does not provide information on elemental distribution. An atom probe analysis of the same material reveals the distribution of species in 3D and these Z-plates are visible as a dark isoconcentration surface. The larger plates that are likely to have defects, have a different concentration of Sm and Co and also a different distribution at the interface with the surrounding phase. These differences can potentially make this defected plate less effective at demagnetisation.

With input from the combination of transmission electron microscopy and atom probing, both atomistic and mesoscale, physics-based simulations can be performed to understand the fundamental properties of the magnet. These results then help us inform the design and processing of the next generation of materials – for example, how can we manipulate the composition of the magnet to avoid these defects?



(4) Combining scanning transmission electron microscopy and atom probe tomography in the analysis of hard magnetic materials.

Source: own illustration

Zusammenfassung

Werkstoffe sind komplexe hierarchische Anordnungen von Atomen. Defekte in diesen Anordnungen verändern die Eigenschaften des Materials – und dies teilweise dramatisch. Um den Entwurf der nächsten Generationen von Werkstoffen und Geräten zu steuern und gleichzeitig das kostspielige und zeitaufwändige „Trial-and-Error“-Verfahren zu vermeiden, ist es von entscheidender Bedeutung, Werkstoffe auf der Skala zu beobachten, die für die eigenschaftsverbessernden mikrostrukturellen Merkmale relevant ist: im Nanometerbereich und darunter. Wir stellen hier die beiden wichtigsten Techniken vor, die in unserem Projekt zum Einsatz kommen: die Transmissionselektronenmikroskopie und die Atomsondentomographie. Ihre Anwendung demonstrieren wir am Beispiel eines hartmagnetischen Materials.

References

- [1] K.P. Skokov, O. Gutfleisch, Heavy rare earth free, free rare earth and rare earth free magnets – Vision and reality, *Scr. Mater.* 154 (2018) 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.01.032>.
- [2] J.M.D. Coey, Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets, *Engineering*, 6 (2019) 119–131. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.034>.
- [3] H. Kronmüller, Theory of Nucleation Fields in Inhomogeneous Ferromagnets, *Phys. Status Solidi*. 144 (1987) 385–396. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221440134>.
- [4] W.F. Brown, *Micromagnetics*, J. Wiley, New York; London, 1963.
- [5] O. Gutfleisch, K.H. Müller, K. Khlopkov, M. Wolf, A. Yan, R. Schäfer, T. Gemming, L. Schultz, Evolution of magnetic domain structures and coercivity in high-performance SmCo 2:17-type permanent magnets, *Acta Mater.* 54 (2006) 997–1008. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.026>.
- [6] O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu, *Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient*, *Adv. Mater.* 23 (2011) 821–842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>.
- [7] X. Ye, F. Yan, L. Schäfer, D. Wang, H. Geßwein, W. Wang, M.R. Chellali, L.T. Stephenson, K. Skokov, O. Gutfleisch, D. Raabe, H. Hahn, B. Gault, R. Kruk, Magnetolectric Tuning of Pinning-Type Permanent Magnets through Atomic-Scale Engineering of Grain Boundaries, *Adv. Mater.* 33 (2021) 2006853. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202006853>.
- [8] D.E. Moser, G.A. Arcuri, D.A. Reinhard, L.F. White, J.R. Darling, I.R. Barker, D.J. Larson, A.J. Irving, F.M. McCubbin, K.T. Tait, J. Roszjar, A. Wittmann, C. Davis, Decline of giant impacts on Mars by 4.48 billion years ago and an early opportunity for habitability, *Nat. Geosci.* 12 (2019) 522–527. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0380-0>.
- [9] M. Herbig, D. Raabe, Y.J. Li, P. Choi, S. Zaeferrer, S. Goto, Atomic-Scale Quantification of Grain Boundary Segregation in Nanocrystalline Material, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 126103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.126103>.
- [10] M. Duerrschabel, M. Yi, K. Uestueener, M. Liesegang, M. Katter, H.J. Kleebe, B. Xu, O. Gutfleisch, L. Molina-Luna, Atomic structure and domain wall pinning in samarium-cobalt-based permanent magnets, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00059-9>.

The authors

After a PhD in physics obtained from the University of Rouen (2006) under the guidance of Prof. François Vurpillot, where **Baptiste Gault** contributed to developing a new generation of pulsed-laser atom probe microscopes, he worked as a the Atom Probe Scientist at the Australian Centre for Microscopy and Microanalysis at the University of Sydney from 2007–2009 and 2010–2012 (on a joint position with ANSTO). In-between, he was a Marie Curie postdoctoral fellow at the Department of Materials, University of Oxford where he worked on the analysis of thermoelectric materials by atom probe. In 2012, he was appointed Assist. Prof. at McMaster University in Canada, but quit after 6 months. From Dec. 2012 – Dec. 2015, he interrupted his research career to work as Senior Publisher with Elsevier Ltd. in Oxford. During that time, he became an academic visitor at the Department of Materials, University of Oxford. On 1st January 2016, he became the Group Leader for Atom Probe Tomography at the Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf. Since October 2018, he also holds a part-time appointment at the Department of Materials, Imperial College London. He holds an ERC-CoG grant and received the Leibniz Prize 2020 for his work on the development of the pulsed-laser atom probe tomography.

Leopoldo Molina-Luna obtained a Masters Degree in Physics (2003) at the University of Stuttgart, Germany, and the Max Planck Institute for Solid State Research. For his PhD, he joined the Electron Microscopy and Applied Materials Science Group of Prof. Oliver Eibl at the Institute of Applied Physics of the University of Tübingen, Germany. From 2010–2012, he worked as a Post-Doctoral Research Fellow at the Electron Microscopy for Materials Science (EMAT) Research Group of the University of Antwerp, Belgium. His fellowship was funded by the ERC Advanced Grant Counting Atoms in nanomaterials (COUNTATOMS) of his supervisor, Prof. Guustaf Van Tendeloo. In 2013, he joined the Technical University of Darmstadt (TU Darmstadt), as a Post-Doctoral Researcher. In 2018, he was awarded an ERC Starting Grant (FOXON) and was promoted to Assist. Prof., starting his own research group. In 2020, he obtained an ERC Proof-of-Concept Grant (STARE) and an MIT-Germany Seed Fund. Currently, he is Head of the Advanced Electron Microscopy (AEM) Division at the Institute of Materials Science and Head of the In Situ Microstructural Analytics Lab of the Center for Reliability Analytics (CRA) at TU Darmstadt. In 2023, Prof. Molina-Luna was awarded an ERC Consolidator Grant. He has been an Invited Speaker and Symposium Organizer at numerous Electron Microscopy and Materials Science Conferences and Workshops. His current research interests and efforts are focused on understanding Structure-Property Correlations in Functional Materials and Devices and on the development of MEMS-based in situ/operando TEM.



Leopoldo Molina-Luna. Foto: Alexander Zintler



Ein verantwortungsbewusster und transparenter Umgang mit Forschungsdaten ist für die Qualität zeitgemäßer wissenschaftlicher Forschung von wesentlicher Bedeutung. Mit einer großen Dynamik hat der „digitale Wandel“ auch die Denkweise im Bereich der Materialwissenschaften beeinflusst und die Zusammenarbeit durch gemeinsame und kombinierte Forschungsdaten in den Fokus gerückt.

Von einzelnen Daten zu vernetztem Wissen

Forschungsdatenmanagement in einem interdisziplinären Verbundprojekt

Von Rainer Niekamp und Matthias Grönwald

Der Umgang mit Daten ist schon immer ein grundlegender Schritt hin zu neuem Wissen. Seit den Anfängen der Menschheit werden auf experimentelle Art und Weise natürliche Phänomene begriffen und zunehmend beherrschbar. Die systematische Durchführung von Versuchen als Frage an die Natur bildet zusammen mit der Auffindung immer neuer Fragestellungen das Paradigma der experimentellen Wissenschaft. Das Erkennen von Regelmäßigkeiten in den Versuchsergebnissen und deren Beschreibung durch Naturgesetze führte zum Paradigma der theoretischen Wissenschaft, die zu tiefgreifenden Erkenntnissen kam und das Weltbild mehrfach grundlegend veränderte. All dies ist verbunden mit dem Erheben, der Verarbeitung und auch dem Teilen von Daten, genauer Forschungsdaten. Unter anderem über solche gemeinsamen Forschungsdaten bleibt die theoretische Wissenschaft weiterhin an Experimente gebunden, um aufgestellte Vermutungen widerlegen oder bestätigen zu können. Die Anwendung der so gefundenen Gesetze auf komplexe Systeme führt zu komplizierten Berechnungen, die erst unter Verwendung digitaler Systeme handhabbar wurden. Die computergestützte Berechnung von Modellen als Annäherungen an die Wirklichkeit kam zum Paradigma der simulierenden Wissenschaft. Die entwickelten Modelle müssen hier zum einen die Naturgesetze abbilden und zum anderen mittels experimenteller Forschungsdaten kalibriert werden. Eine zunehmende Bedeutung bekommt die datengetriebene Wissenschaft [1,2]. Durch die Verwendung von Algorithmen aus dem Bereich des maschinellen Lernens und unter massivem Einsatz von digitalen Systemen können aus experimentellen oder simulierten Daten Vorhersagen gewonnen werden, die beispielsweise Eigenschaften (noch) nicht existierender Materialien betreffen. Die Umsetzung dieses Paradigmas benötigt umfangreiche, aber vor allem gleichartige, formalisierte Daten,

die als Trainingssatz das maschinelle Lernen erst ermöglichen. Die modernen wissenschaftlichen Methoden brauchen somit ein modernes Forschungsdatenmanagement. Als Bestandteil einer guten wissenschaftlichen Praxis dient das sogenannte FAIR-Prinzip [3] als Wegweiser. Das Konzept beschreibt, dass wissenschaftliche Daten über einfache Mechanismen auffindbar (findable) sind, einer (gegebenenfalls eingeschränkten Gruppe) jederzeit zur Verfügung gestellt werden können (accessible), dass sie mit anderen Daten verknüpfbar sind sowie flexibel einer Weiterverarbeitung mit verschiedenen Werkzeugen zugefügt werden können, also interoperabel sind und damit einer Nachnutzung verfügbar (reusable). Daneben bietet sich für ein optimiertes Forschungsdatenmanagement (FDM) der Anreiz, gewonnene Daten in systematischer Form als Daten-Veröffentlichungen beziehungsweise allgemein im Kontext der Open Science Bewegung [4] unter Erhaltung der Zitierfähigkeit nutzbar zu machen. [5]

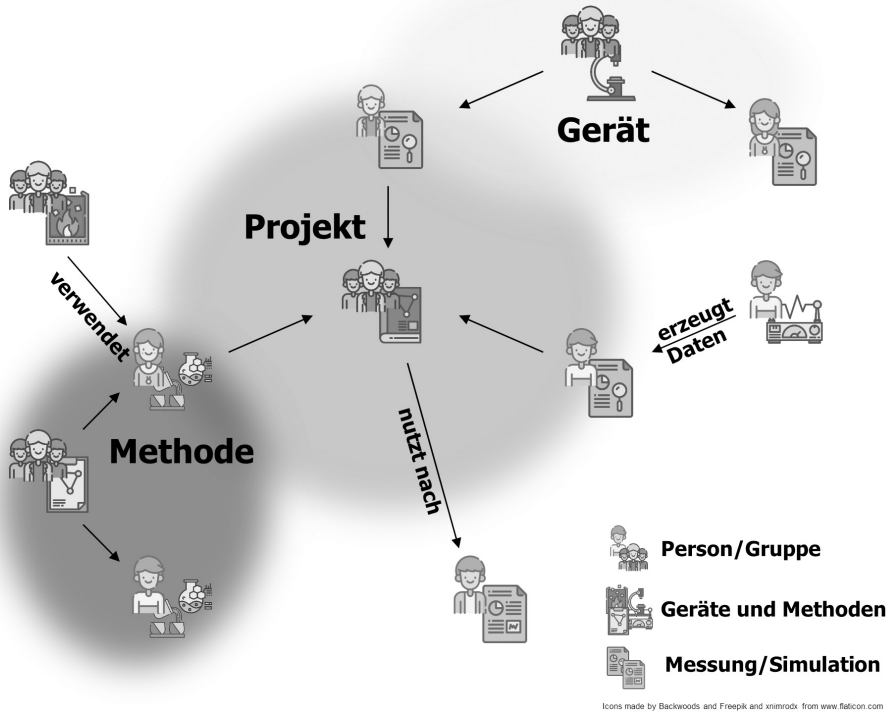
Unterstützung aus den eigenen Reihen

Das Verbundforschungsprojekt SFB/TRR 270 „Hysteresis design of magnetic materials for efficient energy conversion“ – kurz HoMMage – widmet sich der Erforschung neuer magnetischer Materialien zur Energieumwandlung. Dies umfasst sowohl harte Permanentmagneten mit maximierter Hysteresese, als auch weiche Magnete mit minimierter Hysteresese. Beide Arten haben unterschiedliche Anwendungsfelder, erstere unter anderem im Bereich der Windgeneratoren oder der Elektromobilität, letztere im Bereich magnetische Kühlung unter Anwendung des magnetokalorischen Effekts. Allen Anwendungen ist gemein, dass sie von, für den jeweiligen Einsatz gezielt verbesserten, neuen Magnetmaterialien profitieren. Deshalb suchen innerhalb des SFB/TRR 270 Forschende aus unter-

schiedlichen Disziplinen wie der Materialwissenschaft, der Physik, der Chemie oder der Fertigungstechnik, verteilt über mehrere Arbeitsgruppen an fünf Standorten, nach neuen innovativen Magnetmaterialien und Wegen zu deren Verarbeitung.

Neben den klassischen Paradigmen wird in diesem multidisziplinären Gemeinschaftsprojekt der datengetriebene Ansatz verfolgt, neue magnetische Materialien mit verbesserten Eigenschaften zu finden. Das INF-Teilprojekt (Informationsmanagement und -infrastruktur) unterstützt hierbei vor allem in Fragen des FDM, unter anderem damit die generierten Forschungsergebnisse zentral und strukturiert gespeichert und ausgetauscht werden können.

Als zentrales Dienstleistungsprojekt innerhalb des SFB/TRR 270 zielt es darauf ab, ein nachhaltiges Management von Forschungsdaten gemäß dem FAIR-Prinzip für alle Beteiligten standortübergreifend zu ermöglichen. In einer abstrakten Betrachtung sind, neben rein infrastrukturellen Herausforderungen, die wichtigsten: Komplexität, Heterogenität und Größe der Daten. Eine der ersten Aufgaben war die Definition von Plänen für die Datensammlung und -verwaltung (sog. Datenmanagementpläne, kurz DMP). Ein elektronisches Laborbuch (ELB) auf Basis von freier Software (FLOSS) steht zur Verfügung und wird laufend erweitert. Weite Teile der entstehenden Forschungsdaten können darüber geladen und geteilt werden und sind über eine Benutzeroberfläche nach grundlegenden Kriterien auffindbar. Über eine Schnittstelle stehen die Inhalte für automatisierte Datenkonvertierungen und -reduktionen zur Verfügung. In Verbindung mit einer Speicherinfrastruktur und Schnittstellen für besonders große Forschungsdaten ist es Teil des notwendigen Werkzeugsatzes, um die gesammelten Forschungsdaten und Metadaten mithilfe von Algorithmen des maschinellen Lernens zu analysieren und neue Materialien zu entdecken. Eine



(1) Schematische Struktur der Forschungsdaten im ELB. Bei den abstrakten Objekten handelt es sich um gemeinsam oder individuell genutzte Forschungsdaten bzw. -metadaten, die durch Beschreibungen, Kategorien und Bereiche einer grundlegenden Semantik unterliegen. Personen teilen sich Bereiche, wie eine Methode oder ein Gerät. Einzelne Vorgänge, wie Messexperimente, werden einem Teilprojekt zugeordnet. Bezüge zwischen den Objekten erhalten eine implizite Bedeutung und erlauben es, Forschungsdaten besser in Kontext zu setzen, um Synergien zu erzeugen. Aus individuellen Abläufen können so gemeinsame Wissensnetzwerke gebildet werden.

Quelle: eigene Darstellung

weitere wesentliche Aufgabe sind Schulungsangebote für alle Mitglieder des SFB/TRR 270 zu Themen im Bereich FDM durch regelmäßige Workshops und Beratung sowie die Sensibilisierung für mögliche Verbesserungen im Umgang mit Daten. Um einem Silodenken vorzubeugen, ist auch die Integration von Daten und Werkzeugen in die breitere FDM-Landschaft ein wichtiges Thema.

An das FDM innerhalb eines interdisziplinären Verbundprojektes werden viele Anforderungen gestellt. Neben technischen Anforderungen und Inkompatibilitäten bei der Integration bestehender Infrastruktur erzeugt die Kollaboration zwischen den fachlich heterogenen Gruppen

auch neuen, zum Teil spezialisierten, Bedarf. Das INF-Projekt innerhalb des SFB/TRR 270 HoMMage hat sowohl das Ziel, diesen Herausforderungen mit einer Kombination selbstverwalteter und zentraler Infrastruktur zu begegnen sowie der Aufgabe, den Forschenden innerhalb des Verbunds Wissen und Unterstützung zu einem besseren FDM zu bieten, als auch den Anspruch einer wissenschaftlichen Nachnutzung im Kontext der künstlichen Intelligenz. So kann mithilfe strukturierter Forschungsdaten und moderner Computerverfahren ein erfolgreicher Beitrag zur Entwicklung neuer vielversprechender magnetischer Materialien geliefert werden.

Werkzeuge sind notwendig, aber nicht hinreichend

Als eine der in diesem Rahmen zentralen Aufgaben wird meist das Angebot von verschiedenen Diensten und Werkzeugen zum Forschungsdatenmanagement wahrgenommen. Dabei stehen oft Fragen des infrastrukturellen Betriebs, des Ressourcenaufwands sowie der Zugriffsverwaltung beziehungsweise Verfügbarkeit im Vordergrund. Das ist naheliegend, da an diesen Stellen die Kosten und der Aufwand für ein verbessertes FDM am direktesten sichtbar sind. Letztlich gibt es natürlich für jeden Abschnitt des klassischen Datenlebenszyklus [6] Werkzeuge, die Forschende unterstützen. Ein Fokus

liegt aber oft auf jenen, die entweder die Speicherung, Verwaltung oder Archivierung von Forschungsdaten begleiten und ermöglichen.

Für das Verbundprojekt SFB/TRR270 werden ebenso einige Dienste zur Verfügung gestellt, unter anderem um die teilweise speziellen Anforderungen abdecken zu können, die sich nicht sinnvoll durch zentrale Dienstleistungen befriedigen lassen. Diese vom INF-Projekt verwaltete Infrastruktur besteht dabei im Wesentlichen aus drei Säulen: einem zentralen elektronischem Laborbuch, Speicher- und Analyse-Hardware zur Verarbeitung von „lebenden Forschungsdaten“ [7] sowie dem Anschluss an ein institutionelles Repositorien zur richtlinienkonformen Archivierung. Aus der Perspektive des Datenlebenszyklus unterstützt diese Infrastruktur somit die Datenerhebung, die Datenprozessierung sowie die Datenarchivierung. Diese stehen im Verbund mit Diensten der verschiedenen Institutionen für die Planung sowie die Veröffentlichung von Forschungsdaten. Das sind unter anderem verschiedene Research Data Management Organizer (RDMO)-Instanzen an den einzelnen Standorten, mit tudmo [8] als übergreifende genutzte Instanz zur Erstellung und Verwaltung von DMP sowie die Möglichkeit Forschungsdaten aus dem Archiv, beispielsweise mittels tudatalib [9] oder einem fachspezifischen Forschungsdatenrepositorium zu veröffentlichen.

Als zentrales ELB kommt im Projekt elabFTW [10] zum Einsatz. Dabei handelt es sich um eine web-basierte freie Software, die kontinuierlich weiterentwickelt wird und an den beiden Kernstandorten des Verbundprojekts (Universität Duisburg-Essen und TU Darmstadt) auch als zentraler Dienst betrieben wird [11] beziehungsweise in der Planung ist. Die Stärke von elabFTW liegt unter anderem in einem recht freien Ansatz, der es trotzdem erlaubt, Forschungsdaten aus unterschiedlichen wissenschaftlichen

Abläufen zu verbinden (Abb. 1). Wie erwähnt, ist eine der Herausforderungen die Heterogenität der Daten, weswegen ein stark formalisiertes ELB mit hoher fachlicher Spezifität nahezu zwingend einzelne Gruppen behindert oder sogar ausschließt. Durch die Festlegung grundlegender Leitlinien zur Nutzung und einer Konfiguration bis auf tiefe Systemebenen konnte das Werkzeug für den im Projekt breiten Bedarf nutzbar gemacht werden. Aus infrastruktureller Perspektive ist dabei die für ein ELB ungewöhnliche hohe Speicherkapazität sowie der zentrale Zugriff mittels Single-Sign-On-Dienst hervorhebenswert, die beide eine Kooperation zwischen den Projekten erleichtern. Die Hauptzielgruppe für ein ELB ist hier wie allgemein die experimentelle Forschung, aber über die integrierte Datenbank können alle Projektinhalte untereinander verknüpft werden. Für größere Datenmengen, zum direkten Austausch mit der speziellen Hardware zur Datenprozessierung oder dem HHLR [12] schließt sich an das ELB eine zusätzliche Speicherinfrastruktur an.

Bei allen solchen dezentral betriebenen Diensten zum FDM ist eine gute Integration und Vernetzung mit den zentralen Hochschuleinrichtungen von großer Bedeutung. Ohne sie verbleibt die Infrastruktur nach Projektende schnell ungenutzt und wird zur Belastung oder gar zum Risiko. Im Verbundprojekt wurde dem dadurch begegnet, dass man entweder bestehende Dienste nutzt und ausbaut oder im konstanten Dialog mit den zentralen Einrichtungen Kompatibilität wahrt. Dabei ist es für das INF-Projekt von entscheidender Bedeutung, die Koordination sowie ein bedarfsgerechtes Angebot zu gewährleisten. Nur durch diese Integrationsleistung in die bestehende Infrastruktur ergeben sich weitere Vorteile für den Betrieb der eigenen FDM-Dienste durch hohe Verfügbarkeit, zentrale Account-Authentifizierung und schnellen Support. So kann auch

die Wartung nach höheren professionellen Standards gewährleistet werden als es für rein wissenschaftlich genutzte Hardware oft der Fall ist. Ähnliches gilt für Speicher- und Backup-Systeme. Auch die Erfahrungen im Umgang mit Auflagen zu Datenschutz und Arbeitsrecht sind hilfreich für einen gesetzeskonformen Betrieb. Diese Aspekte bieten im Forschungsalltag wesentliche Vorteile.

Ein dezentraler Betrieb von Infrastruktur und das Angebot von einzelnen Diensten zum FDM ist ein sehr aufwendiger Schritt. So ist eine umfassende Bedarfserhebung im Vorfeld und eine angeschlossene Planung unerlässlich. Auch lohnt sich eine umfassende Evaluation von Fördermöglichkeiten beziehungsweise umgekehrt Auflagen von Förderinstitutionen vor der Auslegung von FDM-Strukturen. Ein eigenständiger und von zentralen Diensten unabhängiger Betrieb birgt immer das Risiko von Insellösungen und fördert eine Silodenken bei den Forschenden, weswegen er wohlüberlegt sein sollte. Allgemein darf ohnehin die Bedeutung von Werkzeugen nicht überschätzt werden, da sie zwar oft zu den sichtbarsten und greifbarsten Elementen eines FDM-Angebots zählen, in den meisten Fällen aber nicht die entscheidenden Bausteine sind. Ihren vollen Nutzen können sie letztlich nur in Verbindung mit angepassten Nutzungsabläufen und hoher Akzeptanz bei den Forschenden erzielen. Das gilt es, gerade mit Blick auf den oft hohen Investitionsbedarf von Infrastruktur zu berücksichtigen. Die Gestaltung von derartigen Abläufen zu unterstützen und Forschende durch Information, Motivation und Beratung mit den Vorzügen eines modernen FDM vertraut zu machen, ist deswegen vielleicht sogar von noch größerer Bedeutung.

Die Integration in Forschungsabläufe muss gelingen

Wie nützlich Werkzeuge wie ELB oder Forschungsrepositorien im Alltag von Forschenden sind, und welchen Beitrag sie zu einem verbesserten FDM leisten können, hängt stark davon ab, wie gut sie in die bestehenden Abläufe integriert werden konnten oder wie erfolgreich bestehende Prozesse mit ihrer Hilfe durch optimierte Forschungsabläufe ersetzt werden können. Der Begriff „Workflow“ taucht hier oft in vielschichtigem Gebrauch auf und meint meist nur die direkte Aneinanderreihung von Prozessschritten oder das reine Nutzungserlebnis eine Bedienoberfläche (UI). Aber bei einer Gestaltung von FDM-Prozessen sind oft gerade wenig technische Aspekte für eine breite Akzeptanz entscheidend. Welche Zugriffsmöglichkeiten bestehen, wer Inhalte unkompliziert einsehen kann, ob bestehende Richtlinien zu Dokumentation mit neuen Werkzeugen kompatibel sind, sind nur einzelne Beispiele für Fragen, die oft übersehen werden. Teilweise wird auch der hohe Aufwand, der mit der Optimierung von bestehenden Prozessen verbunden wird, gescheut und deswegen vollständig auf ein verbessertes FDM verzichtet. Im Verbundprojekt besteht mit dem INF-Projekt deshalb eine besondere Chance, diese Herausforderungen zu überwinden, da explizit Ressourcen und Expertise für die Forschenden verfügbar sind, um für sie den Aufwand einer Umgestaltung der eigenen Abläufe zu reduzieren. Damit kann sich auch eine Strahlkraft entwickeln, da die mit Unterstützung des INF-Projekts entwickelten Abläufe und die Integration von Werkzeugen natürlich auch außerhalb des Forschungsverbundes als Erfahrungen und Ergebnisse verschiedenen Institutionen zur Verfügung stehen. Das INF-Projekt leistet deshalb besondere Unterstützung beim Entwurf von gemeinsamen Prozessen und einer gemeinsamen Beschrei-

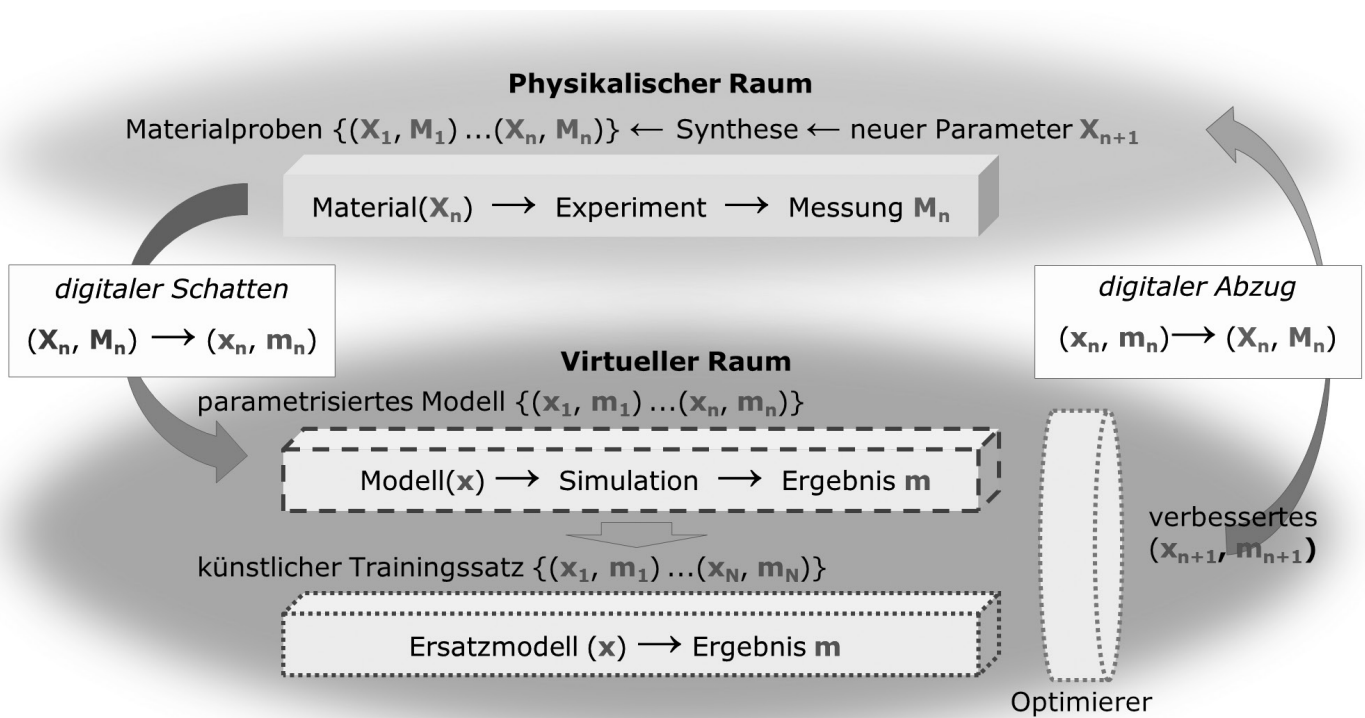
bung von Forschungsdaten. Diese geht über die Gestaltung von rein technischen Schnittstellen und Werkzeugen hinaus. Ein wichtiger Schwerpunkt ist das Koordinieren und Normieren von Forschungsabläufen. Dazu wurde unter anderem eine interne Workshop-Reihe gestaltet, in der die beteiligten Projekte auf Basis der Nutzung des ELB und der bis dahin erhobenen Forschungsdaten gemeinsame Formate, Beschreibungen und minimal notwendige Metadatensätze finden und abstimmen konnten. Diese Inhalte können dann durch das INF-Projekt formalisiert werden, beispielsweise in Form eines kontrollierten Vokabulars für Stichworte oder der Serialisierung von Metadatenschemata in allgemeinen Formaten wie JSON-LD.

Dem Angleichen von Formaten und Datentypen für Daten und Metadaten sowie der Interoperabilität von Forschungsabläufen kommt eine hohe Bedeutung zu. Um wissenschaftliche Daten für einen synergetischen Mehrwert zu vernetzen, ist dies unerlässlich. Im SFB/TRR270 ist dies aufgrund der Heterogenität der Forschung durchaus eine Herausforderung, zu deren Lösung aber mit einem Glossar sowie der Anpassung von gemeinsamen Abläufen im ELB bereits erste Schritte getan sind. Die Konzeption und Gestaltung von Forschungsabläufen benötigt dabei immer fachspezifisches Expert*innenwissen. Eine reine Vorgabe allein durch infrastrukturell geprägte Teams, wie es auch das INF-Projekt ist, sind meist nicht erfolgreich. Derartige Strukturen sind meist nicht praxistauglich, selbst wenn sie allgemein anerkannte „Best Practices“ umsetzen. Entwicklungen unter Beteiligung von Forschenden, die ihren tatsächlichen Bedarf und ihre praktischen Erfahrungen im Umgang mit Forschungsdaten einbringen können, haben weit bessere Erfolgsaussichten. Im Verbundprojekt ist die Rolle des INF deswegen auch in unterstützender Funktion ausgearbeitet.

Die aus diesem Konstrukt resultierenden Prozesse sind den Forschenden besser zugänglich, da sie mit ihrem individuellen Praxisbezug gestaltet wurden. Dadurch erfahren alle Werkzeuge und das FDM selbst eine höhere Akzeptanz, da der Hintergrund und der Nutzen zugänglicher sind, was die Motivation der Forschenden erhöht. Schon allein die interdisziplinäre Arbeit an FDM-Abläufen strahlt so über Veranstaltungen, Veröffentlichungen und die allgemeine Verbreitung über das Verbundprojekt hinaus. Erworbenes Wissen und Sensibilität für Prozesse werden in die Institutionen und in die breitere wissenschaftliche Gemeinschaft mitgenommen und schaffen so eine breite Zunahme an Kompetenz. Der Aufwand, Prozesse und Abläufe zu koordinieren und gemeinsam zu verbessern, zahlt sich also an mehreren Stellen aus und führt fast zwangsläufig zu einer besseren Datenqualität. Gut dokumentierte Daten in Verbindung mit reichhaltigen Metadaten sind dann letztlich ein entscheidender Baustein für die Nachnutzung von Forschungsdaten. Diese „FAIRen“ Forschungsdaten bieten nicht nur Potential erhöhter Aufmerksamkeit und Verbreitung als Selbstzweck, sondern öffnen auch den Pfad zu modernen Verfahren wie der Algorithmen-gestützten Analyse oder Techniken wie dem „Deep Learning“. Erst dadurch werden schließlich Konzepte wie der digitale Zwilling in der Praxis greifbar.

Wissenschaftlicher Mehrwert durch vernetzte Daten

Unser Wissen von der realen Welt basiert letztendlich aus der Vernetzung von Information von Teilen derselben. Dieser Gedanke bietet einen Ansatz zur Virtualisierung von realen Objekten und Prozessen, indem komplexe Strukturen auf ihre einfacheren Komponenten und deren Wechselwirkung zurückgeführt werden. Im SFB/TRR 270



(2) Das Konzept des virtuellen Zwillings (digital twin) bildet, im Kontext dieses SFB, physische Proben mit der Nummer n , den Synthese bedingten Parametern X_n und den resultierenden messbaren Eigenschaften M_n auf eine digitale Repräsentation, dem sogenannten digitalen Schatten (digital shadow), ab. Es wird vorausgesetzt, dass zwischen den Größen X_n und M_n ein gewisser funktionaler Zusammenhang besteht, d.h. dass die Eigenschaften über die Parameter gesteuert werden können. Dabei sind x_n und m_n die digitalen Abbilder der Parameter bzw. Eigenschaften in der virtuellen Welt als numerische Darstellung. Des Weiteren muss der funktionale Zusammenhang zwischen virtuellen Parametern x_n und Eigenschaften m_n mit einer Simulation erfassbar sein, wodurch die digitale Simulationsberechnung die physikalische Messung ersetzt. Werden nun Parameter mit resultierenden optimalen Eigenschaften gesucht, kann dies im virtuellen Raum geschehen (möglich ist auch die Verwendung eines mit Simulationsdaten trainierten Ersatzmodells) und das Ergebnis der Optimierung als digitaler Abzug (digital trigger) in die Realität zurück übertragen werden, was über die Synthese zu einer neuen verbesserten Probe führen kann.

Quelle: eigene Darstellung

sind die betrachteten Objekte Materialien, die auf kleineren Ebenen aus vergleichsweise einfachen Komponenten zusammengesetzt sind. Die Prozesse sind hier die Synthese, Umformungen und Messungen von Eigenschaften dieser Materialien. Das Konzept des virtuellen Zwillings angewandt auf das Verbundprojekt versucht, mittels digitaler Repräsentation der über deren magnetischen und mechanischen Eigenschaften definierten Materialien, die Prozesse Synthese und Umformung durch computergestützte Simulationen zu ersetzen. Das Ergebnis der Simulation sind die Eigenschaften des prozessierten Materials, womit der realen Messung auf der virtuellen Seite ein Auslesen der Simulationsergebnisse entspricht (Abb. 2).

Dadurch, dass im ELB die Daten für die Experimente mit den behandelten Materialien und diese mit deren Komponenten vernetzt zur Verfügung stehen, wird es im Prinzip möglich, die Virtualisierung gemeinsam auf Objekt- und Prozessebene durchzuführen, da die einem Prozess entsprechende Simulation aus dem im ELB vorliegenden „vernetzten Wissen“ (Daten) heraus gestartet werden kann. Darauf aufbauend soll es damit ermöglicht werden, statt einzelner unabhängiger Experimente und Simulationen mit den gewonnenen vernetzten Daten einen geschlossenen Trainingssatz zu erstellen. Dadurch wird es möglich, die hochdimensionale nichtlineare Abbildung zwischen Materialzusammensetzung (inklusive der Mikro-/Nanostruktur) auf deren magnetischen Eigenschaften mittels eines Deep Neural Networks zu approximieren. Eine virtuelle Extrapolation der Versuchsergebnisse würde es erlauben, interessante Kandidaten von Hochleistungsmagneten mit dem vernetzten Wissen, das aus einzelnen experimentellen Daten generiert wurde, vorherzusagen. Die Entwicklung von digitalen Zwillingen und datenbasierten Vorhersagen stößt bereits in vielen Bereichen der Materialwissenschaft

auf großes Interesse und wird in Zukunft für noch mehr Forschungsfelder relevant werden. Aktuell sind die Modelle und Anwendungen dabei in der Regel noch entkoppelt, das heißt jede Institution arbeitet mit eigenen Datensätzen oder liest Datensätze aus dritten Quellen nach oft umfassender manueller Anpassung in die eigenen Systeme ein. Weiter sind Inhalte meist nach Disziplinen, wie Maschinenbau, Chemie, Physik, oder Methoden, wie Dichtefunktionaltheorie (DFT), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) oder Verfahren der mechanischen Charakterisierungen sortiert. Ein erweitertes modernes FDM kann hier mittels semantischer Technologien wie Resource Description Framework (RDF) und der Entwicklung von gemeinsamen Standards für Formate und Datentypen innerhalb von Fachgemeinschaften oder dem NFDI e.V. in Zukunft einen wertvollen Beitrag leisten. Durch fachspezifische maschinenlesbare Metadaten können Repositorien ausgebaut und qualitativ umfassend beschriebene Datensätze direkter in Prozesse wie dem Deep Learning integriert werden, was den Weg zu einer echten semantischen Datenökologie in der Materialwissenschaft bereitet.

Vernetzte Forschungsdaten sind ein gemeinsames Ziel

Digitale Forschungsdaten und die damit verbundenen Werkzeuge und Infrastruktur spielen schon heute eine wichtige Rolle in der modernen Forschung. Speziell interdisziplinäre Verbundforschung stellt dabei zum Teil besondere Anforderungen. Diese liegen dabei nicht nur im Bereich des Aufbaus und Betriebs von Soft- und Hardwarelösungen als Werkzeuge für ein verbessertes FDM, sondern vor allem im Bereich der Entwicklung von gemeinsamen Forschungsabläufen und Leitlinien. Durch Synergien und Nachnutzung können hier Ressourcen zu Optimierung des institutionellen FDM

besonders effizient genutzt werden, wovon vor allem junge Forschende profitieren. Das INF-Projekt kann dabei als zentrale unterstützende Dienstleistung für das gesamte Verbundprojekt einen klaren Mehrwert bieten.

Ein modernes FDM bildet schlussendlich ein wichtiges Element in einer erfolgreichen Digitalisierungsstrategie der Hochschulen und sichert langfristig eine hohe Datenqualität. Als Grundstein für eine zunehmende Vernetzung von Forschungsdaten, die wiederum verschiedene Methoden der computergestützten Forschung erst ermöglicht, ist es aus der zukünftigen Forschung nicht mehr wegzudenken. Aktuell stellen zwar Teile der Umsetzung noch eine Herausforderung dar, allerdings zeigen sich schon jetzt Vorzüge und Erfolge einer erfolgreichen Integration mit den Forschungsabläufen. In Verbindung mit einem Klima der forschungspolitischen Initiative öffnet es Raum für eine Vision einer wissenschaftlichen Datenökologie, in der „FAIRer“ Umgang mit vernetzten Forschungsdaten, von der Erhebung, dem Verarbeiten, dem Speichern von Daten über das Archivieren, das Veröffentlichen sowie das Publizieren und Nachnutzen von Daten, einen umfassenden gesellschaftlichen Mehrwert bringt.

Summary

Digital research data and the associated tools and infrastructure already play an important role in modern research. In particular, interdisciplinary collaborative research has special requirements. These are not limited to the area of building and operating software and hardware solutions as tools for improved research data management. It is even more important that joint research processes and guidelines be developed. Thanks to synergies and reuse, resources for optimizing institutional research data management can be used particularly efficiently, and especially early career researchers benefit from this. In this context, the INF project offers clear added value as a central supporting service for the entire collaborative project.

Ultimately, modern research data management constitutes an important element of a successful digitalization strategy for universities, ensures high data quality in the long term and makes various methods of computer-aided research possible in the first place. As a cornerstone for increased networking of research data, it is impossible to imagine future research without it. Although parts of the implementation are still a challenge, the benefits and gains of a successful integration with the research processes are already becoming apparent. In combination with a climate of progress in research policy, it opens up space for a vision of a scientific data environment in which the 'FAIR' handling of networked research data – from the collection, processing and storage of data to its archiving, publishing and reuse – brings comprehensive added value to society.

Anmerkungen/Literatur

- [1] Tolle, K. M.; Tansley, D. S. W.; Hey, A, J. G. (2011): The Fourth Paradigm: Data-Intensive Scientific Discovery [Point of View], Proceedings of the IEEE, 99 (8): 1334–1337, <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2155130>.
- [2] Draxl, C.; Scheffler, M (2018): NOMAD: The FAIR concept for big data-driven materials science, MRS Bulletin, 43: 676–682, <https://doi.org/10.48550/arXiv.1805.05039>.
- [3] Wilkinson, M. D.; Dumontier, M.; Mons, B. (2016): The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship, Sci. Data 3, <https://doi.org/10.1038/sdata.2016.18>.
- [4] OECD (2015): Making Open Science a Reality, OECD Science, Technology and Industry Policy Papers, 25, <https://doi.org/10.1787/5jrs2f963zs1-en>.
- [5] SPARC Europe (2017): The Open Data Citation Advantage, <https://sparceurope.org/open-data-citation-advantage/>, 27.07.2022.
- [6] research data lifecycle, <https://www.reading.ac.uk/research-services/research-data-management/about-research-data-management/the-research-data-lifecycle>, 28.07.2022.
- [7] Grönewald, M.; Niekamp R.; Schröder J.; Gutfleisch O. (2022) Forschungsdatenmanagement für ein interdisziplinäres Verbundprojekt, in: Heuveline, V. und Bisheh, N. (Hrsg.): E-Science-Tage 2021: Share Your Research Data, 249–255, <https://doi.org/10.11588/heibooks.979.c13734>.
- [8] tuDMO, <https://tudmo.ulb.tu-darmstadt.de/>, 28.07.2022.
- [9] TUDatalib-Repository, <https://tudatalib.ulb.tu-darmstadt.de/>, 28-07.2022.
- [10] elabFTW – a free and open source electronic lab notebook, Nicola Carpi, <https://www.elabftw.net>, 28.07.2022.
- [11] eScience Infrastruktur des ZIM, <https://www.uni-due.de/zim/forschung/escience.php>, 28.07.2022.
- [12] Lichtenberg-Hochleistungsrechner, <https://www.hhlr.tu-darmstadt.de/>, 28.07.2022.

Die Autoren

Rainer Niekamp ist wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Mechanik der Universität Duisburg-Essen. Er studierte 1986 bis 1993 an der Leibniz Universität in Hannover Mathematik und Informatik mit den Schwerpunkten Topologie und Stochastik. Von 1994 bis 2000 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Numerische Mechanik und promovierte dort 2001 unter Professor Erwin Stein mit dem Titel „Verteilte Algorithmen für h-, p- und d-adaptive Berechnungen in der nichtlinearen Strukturmechanik“. Nach einer zweijährigen Zeit als Chef-Entwickler von Internet-Anwendungen in einem Startup-Unternehmen der Universität Hannover kehrte Rainer Niekamp 2002 bis 2014 in den wissenschaftlichen Betrieb als akademischer Rat am Institut für wissenschaftliches Rechnen der Technischen Universität Braunschweig zurück. In verschiedenen DFG- und EU-geförderten Projekten fanden seine Forschungsschwerpunkte multivariate stochastische Modelle, parallele Algorithmen und komponentenbasierte Softwareentwicklung Anwendungen. Von 2014 bis 2016 entwickelte Rainer Niekamp für eine aktuariellen Gesellschaft Algorithmen zur Gefahrenabschätzung von Naturgewalten. Seit 2016 ist er am Institut für Mechanik in Forschung und Lehre tätig. Seine Forschungsschwerpunkte liegen hier in der Entwicklung und Anwendung von Simulationen im Bereich der angewandten Mechanik. Seit 2020 betreut Rainer Niekamp zusammen mit seinem Darmstädter Kollegen Matthias Grönewald das Z-INF Projekt des SFB/TRR270 HoMMage.

Matthias Grönewald ist wissenschaftlicher Mitarbeiter der TU Darmstadt, dabei ist er zu gleichen Teilen Angehöriger des Instituts für Materialwissenschaft sowie der Universitäts- und Landesbibliothek. Er studierte 2003 bis 2009 an der Philipps-Universität Marburg Chemie mit den Schwerpunkten physikalische Chemie und Polymerphysik. Von 2010 bis 2013 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Kunststoff-Institut (seit Juli 2012 Fraunhofer LBF) und promovierte 2013 mit dem Thema „Ionenkomposite und Ionensiloxanopolymere und ihre Eignung als DEA“. 2013 bis 2014 betreute er verschiedene Forschungsprojekte im Bereich der polymeren Materialwissenschaften als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Eduard-Zintl-Instituts für Chemie der TU Darmstadt, um sich 2016 bis 2019 weiter in Richtung wissenschaftlicher EDV-Dienstleistungen zu profilieren und als selbstständiger IT-Dienstleister tätig zu sein. Darauf aufbauend kehrte er 2020 zur TU Darmstadt in den Bereich Forschungsdatenmanagement zurück und beschäftigt sich vor allem mit den Themenfeldern elektronische Laborbücher und Metadaten sowie Infrastrukturlösungen für ein modernes, bedarfsgerechtes Forschungsdatenmanagement. Unter diesem Aspekt betreut er auch zusammen mit seinem Kollegen Rainer Niekamp von der Universität Duisburg-Essen seit 2020 das Z-INF Projekt des SFB/TRR270 HoMMage.



Matthias Grönewald. Foto: Vladimir Unkovic



Der berufliche Erfolg hängt nicht allein von fachlichen Kompetenzen ab. Mindestens ebenso wichtig sind soziale Fertigkeiten wie die Fähigkeit zur Teamarbeit, zur Selbstorganisation und -motivation oder auch zur Knüpfung eines fruchtbaren beruflichen Netzwerks. Diese Fertigkeiten zu schulen ist unter anderem das Ziel von Graduiertenkollegs – wie der in diesem Artikel vorgestellten Graduiertenschule „Junior HoMMage“ des CRC/TRR 270.

Das Modul Graduiertenkolleg

Förderung und Entwicklung der Potentiale junger Wissenschaftler*innen

Von Bianca Schröer & Heiko Wende

Team-, Kommunikations- und Organisationsfähigkeit, Eigeninitiative und strukturierte Arbeitsweise sind Eigenschaften, die neben den fachlichen Kompetenzen zu den am häufigsten gesuchten Fertigkeiten in Stellenausschreibungen gehören. Und obwohl sich der Arbeitsmarkt mit der fortschreitenden Entwicklung im Bereich der neuen Technologien rasant und nachhaltig ändert, bleiben die geforderten Soft Skills überraschend konstant.

Die Wissenschaftswelt und mit ihr die Universitäten werden für gewöhnlich weniger mit der Ausbildung von Soft Skills und sozialen Kompetenzen in Verbindung gebracht als viel mehr mit der Vermittlung von Fachwissen und dessen Vertiefung und Erweiterung durch Forschung und Entwicklung. Doch hier lohnt sich ein zweiter Blick, genauer ein Blick auf die Graduiertenkollegs. Sie bieten der nächsten Generation von Forscher*innen sowie Spitzenpersonal in Wirtschaft und Politik Raum für die Entwicklung und Impulse für die Förderung ihrer Potentiale auch jenseits der rein fachlichen Leistungen. Ähnlich eines Trainingslagers für Profisportler*innen, in dem intensiv an spielerischen Fertigkeiten gefeilt, das Team auf und neben dem Platz

geformt und gemeinsam Ziele entwickelt werden, bieten Graduiertenkollegs eine gemeinsame Plattform für Wissenschaftler*innen. Durch zahlreiche Angebote werden der wissenschaftliche Austausch unter den Nachwuchswissenschaftler*innen gefördert, Netzwerke geknüpft und die individuelle Ausbildung und Karriereentwicklung durch gezielte Trainings und Workshopangebote ermöglicht.

Die drei Säulen der (Aus-)Bildung

Im CRC/TRR 270 übernimmt diese Aufgabe das Graduiertenkolleg Junior HoMMage. Dieses hat sich zum Ziel gesetzt, junge Nachwuchswissenschaftler*innen aus so unterschiedlichen Fachgebieten wie Materialwissenschaften, Ingenieurwissenschaften, Physik und Chemie zusammenzubringen, um gemeinsam an der Entwicklung und Erforschung neuer, effizienter und nachhaltiger Permanentmagnete und magnetokalorischer Materialien zu arbeiten – Materialien, die unerlässlich sind für eine erfolgreiche Energiewende. Um dieses Ziel zu erreichen und den Mitgliedern des Graduiertenkollegs eine bestmögliche Förderung zukommen zu lassen, durchlaufen

die Doktorand*innen ein auf drei Säulen basierendes Qualifikationsprogramm, bestehend aus einem obligatorischem, einem individuellen und einem ergänzenden Anteil (s. Abb. 1).

Durch Netzwerken und Teambuilding ein gemeinsames Ziel im Blick

Das obligatorische Programm des CRC/TRR 270 Graduiertenkollegs hat das Ziel, die Doktorandinnen und Doktoranden wissenschaftlich zu schulen, die Ausbildung von Netzwerken innerhalb des Sonderforschungsbereichs zu stärken und das Teambuilding unter den jungen Wissenschaftler*innen zu fördern. So wird beispielsweise durch eine eigens auf die Doktorand*innen zugeschnittene Vorlesungsreihe zu den grundlegenden Aspekten des Magnetismus eine gemeinsame Wissensgrundlage geschaffen, die einen fruchtbaren Austausch und eine interdisziplinäre Kooperation untereinander ermöglicht. Im Rahmen von Kolloquien, bei denen externe Gäste über ihre Forschungsfelder berichten, wird die Forschung im Bereich des Magnetismus in einen breiteren Kontext gebettet. Zudem schult der Austausch mit nationalen und internationalen Gastforscher*innen die wissenschaftlichen Diskussionsfertigkeiten und ermöglicht das Knüpfen von Netzwerken zu anderen Forschungsgruppen außerhalb des CRC/TRR 270. Aber auch der Forschungsverbund selbst lebt von Netzwerken und Kooperationen zwischen den einzelnen Arbeitsgruppen des Sonderforschungsbereichs. Daher finden mehrmals im Jahr mehrtägige Treffen des gesamten Forschungsverbunds in Form von Retreats statt, bei denen der aktuelle Stand der einzelnen Forschungsprojekte vorgestellt und Möglichkeiten der Zusammenarbeit ausgelotet werden. Insbesondere während der jährlichen „Junior HoMMage Doctoral Retreats“, bei



(1) Die drei Säulen des Qualifizierungsprogramms für das CRC/TRR 270 Graduiertenkolleg „Junior HoMMage“.

Quelle: abgeändert nach „Collaborative Research Centre Transregio 270 – Hysteresis Design of Magnetic Materials for Efficient Energy Conversion-HoMMage, Proposal for the Establishment, Funding Period 2020/1– 2023/12“



(2) Eindrücke von den gemeinsamen Aktivitäten während der Doktorand*innentreffen im Rahmen der „Junior HoMMage Doctoral Retreats“ (a, obere Reihe) und der Vorstellung des Magnetschwebbahn – Demonstrators bei der „Nacht der Physik“ an der UDE (b, untere Reihe).
Quelle: CRC/TRR 270

denen die Doktorand*innen sich für mehrere Tage außerhalb der Universitäten treffen, steht neben dem wissenschaftlichen Austausch vor allem das Teambuilding im Fokus (Eindrücke in Abb. 2a). Die gemeinsame Planung und Organisation dieser Doktorand*innentreffen, aber auch gemeinsame Aktivitäten wie Wanderungen, Grillabende oder Tischtennismatches während der Retreats ermöglichen das gegenseitige Kennenlernen auch außerhalb der Labore und Büros und erleichtern somit die Zusammenarbeit im Arbeitsalltag. Diese Zusammenarbeit wird zudem durch interuniversitäre Austausche gefestigt, die es den jungen Wissenschaftler*innen ermöglicht, Arbeitsgruppen des CRC/TRR 270 an anderen Standorten als dem eigenen zu besuchen. So können beispielsweise etablierte Techniken anderer Arbeitsgruppen erlernt oder an einer gemeinsamen Publikation gefeilt werden. Nicht zuletzt werden diese interuniversitären Austausche dazu genutzt, gemeinsam an Demonstratorprojekten zu arbeiten. Jedes Jahr stehen den Nachwuchswissenschaftler*in-

nen des CRC/TRR 270 finanzielle Mittel zur Verfügung, um ihre Forschungsarbeit in Form eines Demonstrators für die Öffentlichkeit greifbar zu machen. Hier besteht die Herausforderung darin, das komplexe Forschungsfeld des Magnetismus in einer Art und Weise so herunterzubrechen, dass es für ein nicht fachkundiges Publikum verständlich ist und die Neugierde aber auch ein Verständnis für die Bedeutung der Forschung in diesem Bereich bei der Zuhörerschaft geweckt wird. Dass dies gelingt, zeigen die Doktorand*innen immer wieder auf öffentlichen Veranstaltungen wie der „Nacht der Physik“ an der Universität Duisburg-Essen, bei der der selbst gebaute Elektromotor oder die in zahlreichen Arbeitsstunden entwickelte Magnetschwebbahn auf reges Interesse bei großen wie kleinen Gästen stößt (Abb. 2b).

Unterstützen durch individuelle Förderung

Neben dieser vornehmlich auf Wissenschaft, Teambuilding und

Vernetzung ausgerichteten obligatorischen Säule beinhaltet das Qualifizierungsprogramm des CRC/TRR 270 Graduiertenkollegs zudem ein individuelles, auf jede einzelne Person zugeschnittenes Programm. Zusammen mit den jeweiligen Betreuer*innen wird im Rahmen halbjährlicher Statusgespräche der Wunsch an individueller Förderung und Schulung in Form von Workshops, aber auch vertiefenden Vorlesungen ermittelt. Somit wird eine zielgenaue und bedarfsorientierte Ausbildung möglich, die dem wissenschaftlichen Nachwuchs des CRC/TRR 270 zu Expert*innen auf dem jeweiligen Forschungsgebiet heranwachsen lässt. Dieser Ansatz wird noch dadurch vertieft, dass den Doktorand*innen im Rahmen eines internationalen Austausches die Möglichkeit gegeben wird, eine Arbeitsgruppe in dem für ihre Arbeit passenden Forschungsfeld zu besuchen. Neben dem wissenschaftlichen Austausch und dem Erlernen neuer Techniken während eines solchen Aufenthalts ist die Entwicklungsmöglichkeit auf persönlicher Ebene hervorzuheben, die das Forschen

im internationalen Umfeld und das Arbeiten im Team einer neuen Arbeitsgruppe mit sich bringen. So sagt denn auch die Doktorandin Johanna Lill über ihren Forschungsaufenthalt im Argonne National Laboratory: „Das persönliche Wachstum und die Steigerung der Unabhängigkeit, die so ein Aufenthalt mit sich bringen, sind immens!“

Persönlichkeitsentwicklung durch Trainieren der Soft Skills

Die Entwicklung auf persönlicher Ebene wird zudem durch die dritte Säule des Qualifizierungsprogramms des CRC/TRR 270 Graduiertenkollegs – das ergänzende Studienprogramm – gefördert. Hier können die jungen Wissenschaftler*innen durch Besuche von Kursen und Workshops ihre Soft Skills trainieren, so dass sie fit sind in Bereichen wie interkulturelle Zusammenarbeit, Zeitmanagement, Resilienz und Entscheidungsfindung. Diese Kurse werden im Rahmen des sogenannten Soft Skill Summer, den einige Forschungsverbünde der Universität Duisburg-Essen gemeinsam organisieren oder durch das Graduate Center Plus, der zentralen Anlaufstelle an der Universität Duisburg-Essen für Promotionsinteressierte, Promovierende und promovierte Wissenschaftler*innen bis zur Juniorprofessur, angeboten. Zusätzlich besteht für die Doktorand*innen die Möglichkeit, Einzelcoachings zu buchen, bei denen sie Themen für ihre persönliche Weiterentwicklung ansprechen und bearbeiten können.

Alle drei Säulen dieses Qualifizierungsprogramms zusammen – die obligatorische, die individuelle und die ergänzende Säule – bieten den jungen Nachwuchswissenschaftler*innen eine hervorragende Entwicklungsmöglichkeit der eigenen Karriere und Persönlichkeit und bereiten sie ideal auf die Herausforderungen des Arbeitsmarktes vor. Und nicht zuletzt entstehen mitunter Netzwerke und Freund-

schaften, die weit über die Zeit des Doktorand*innenlebens hinausreichen.

Summary

The “Integrated Research Training Group” Junior HoMMage of the CRC/TRR 270 aims to provide the next generation of promising magnetism researchers with an outstanding scientific training and education so that they become international leading experts in the field of magnetism research. To achieve this, all members of the Research Training Group undergo a qualification programme based on three pillars consisting of a compulsory, an individual and a complementary part. While the compulsory pillar focuses on the scientific education of doctoral students as well as team building and networking within the CRC/TRR 270, the aim of the individual qualification pillar is to provide support and career development tailored to the specific needs of each PhD candidate. The training programme is rounded off by the supplementary pillar, which prepares young researchers for the challenges of the job market with workshops in soft skills and personality development.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG – Projektnummer 405553726-TRR270, Teilprojekt Z-MGK) für die finanzielle Unterstützung.

Die Autorin und der Autor

Bianca Schröer studierte Biologie an der Ruhr-Universität Bochum mit Schwerpunkten im Bereich der molekularen Genetik und Mikrobiologie. Für ihr Promotionsstudium wechselte sie an das Leibniz-Institut für Arterioskleroserecherche (LIFA) in Münster, wo sie sich im Department „Molekulare Genetik kardiovaskulärer Erkrankungen“ mit der Identifikation genetischer Varianten und molekularer Haplotypen kardiovaskulär-relevanter Gene und deren funktioneller Analyse auf molekularer und zellbiologischer Ebene beschäftigte. Nach erfolgreicher Beendigung der Promotion übernahm sie im BMA-Labor

Bochum die Teilprojektleitung eines durch das BMBF geförderten Verbundprojekts, das die Entwicklung eines autonomen Systems zum Nachweis von Schimmelpilzbelastung auf Transportgütern und Archivgut zum Ziel hatte. Seit 2022 ist sie Teil des CRC/TRR 270 „Hysterese-Design magnetischer Materialien für effiziente Energieumwandlung“ und unterstützt als Koordinatorin des Graduiertenkollegs „Junior HoMMage“ die Doktorand*innen auf ihrem Weg zu einer erfolgreichen Promotion.

Heiko Wende studierte Physik an der Freien Universität Berlin. Sein Studium wurde durch ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes gefördert. 1999 schloss er sein Studium mit Arbeiten an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY ab. Schon während der Promotion und der anschließenden Habilitation an der Freien Universität Berlin erfolgten verschiedene Forschungsaufenthalte am Brookhaven National Laboratory (Long Island, USA) in Zusammenarbeit mit Prof. Y.U. Idzerda und an der University of Washington (Seattle, USA) in Zusammenarbeit mit Prof. J.J. Rehr. Im Rahmen eines Heisenbergstipendiums der DFG arbeitete er in der Arbeitsgruppe von Prof. O. Eriksson an der Uppsala University (Schweden). Den Ruf an die Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen nahm er 2007 an. Heiko Wende ist seit 2018 wissenschaftlicher Direktor des Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE). Zudem ist er 2019 zum Vertrauensdozenten der Studienstiftung des deutschen Volkes bestellt worden. Er leitete verschiedene Projekte, die durch die europäische Union (7. Framework Programme) und auch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert wurden, wie beispielsweise Projekte in Sonderforschungsbereichen wie dem SFB 290 „Metallische dünne Filme: Struktur, Magnetismus und elektronische Eigenschaften“ und dem SFB 658 „Elementarprozesse in molekularen Schaltern“ in Berlin und an der Universität Duisburg-Essen dem SFB 491 „Magnetische Heteroschichten: Spinstruktur und Spintransport“ und dem SFB 445 „Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“. Er ist aktuell sowohl Projektleiter in dem SFB 1242 „Nichtgleichgewichtsdynamik kondensierter Materie in der Zeitdomäne“ als auch in dem SFB 247 „Heterogene Oxidationskatalyse in der Flüssigphase – Materialien und Mechanismen in der thermischen, Elektro- und Photokatalyse“ sowie in dem SFB/TRR 270 „Hysterese-Design magnetischer Materialien für effiziente Energieumwandlung“. Seine Forschungsinteressen umfassen magnetische Hybridsysteme, die er mit elementspezifischen Methoden wie der Röntgenabsorptionsspektroskopie an Synchrotronstrahlungsquellen und Freie-Elektronen-Laser sowie der Mössbauerspektroskopie analysiert. Er arbeitet eng mit Arbeitsgruppen aus der Theorie zusammen, die mittels Dichtefunktionaltheorie elektronische und geometrische Strukturen von Hybridsystemen bestimmen.



Heiko Wende. Foto: Vladimir Unkovic

ERSCHIENEN

UNIKATE-Ausgaben seit 1992

1 Medizin.

Krebsforschung (1992).
Federation: Manfred F. Rajewsky.
ISBN 3-934359-01-9

2/3 Kommunikation.

Design (1993).
Federation: Vilim Vasata.
ISBN 3-934359-02-7

4/5 Naturwissenschaft. Umweltforschung:

Globale Risiken (1994).
Federation: Günter Schmid.
ISBN 3-934359-04-3

6/7 Geisteswissenschaft. Fremdsein:

Historische Erfahrungen (1995).
Federation: Paul Münch.
ISBN 3-934359-06-X

8 Geisteswissenschaft.

20 Jahre „poet in residence“ (1996).
Federation: Jürgen Manthey.
ISBN 3-934359-08-6

9 Bildung durch Wissenschaft?

Ein Kolloquium (1997).
Federation: Justus Cobet, Klaus Klemm.
ISBN 3-934359-09-4

10 Medizin.

25 Jahre Transplantationsmedizin in Essen (1998).
Federation: Friedrich W. Eigler.
ISBN 3-934359-10-8

11 Naturwissenschaften.

Physik: Unordnung und Selbstähnlichkeit (1999).
Federation: Fritz Haake.
ISBN 3-934359-11-6

12 Wirtschaft.

Die Europäische Union
im Zeichen des Euro (1999).
Federation: Dieter Schmitt.
ISBN 3-934359-12-4

13 Materialwissenschaft.

Grundlagen für die Technik der Zukunft (2000).
Federation: Günter Schmid.
ISBN 3-934359-13-2

14 Europäische Gesellschaft.

Annäherung an einen Begriff (2000).
Federation: Wilfried Loth.
ISBN 3-934359-14-0

15 Klinische Onkologie.

Fortschritte in der Tumorbekämpfung (2001).
Federation: Herbert Rübber.
ISBN 3-934359-15-9

16 Erfahrung.

Über den wissenschaftlichen Umgang
mit einem Begriff (2001).
Federation: Paul Münch.
ISBN 3-934359-16-7

17 Design & Neue Medien.

Kommunikationsgestaltung für
eine global vernetzte Gesellschaft (2002).
Federation: Norbert Bolz.
ISBN 3-934359-17-5

18 Wirtschaftsinformatik.

Wissensmanagement und E-Services (2002).
Federation: Heimo H. Adelsberger.
ISBN 3-934359-18-3

19 Umwelt Ruhr.

Vitalität einer Region I (2002).
Federation: Wilfried Loth.
ISBN 3-934359-19-1

20 Herz-Kreislaufmedizin.

Experimentelle und klinische Kardiologie (2003).
Federation: Gerd Heusch.
ISBN 3-934359-20-5

21 Geisteswissenschaften.

Religion und Gewalt (2003).
Federation: Hubertus Lutterbach.
ISBN 3-934359-21-3

22 Medizin.

Neurowissenschaften (2003).
Federation: Dietmar Stolke.
ISBN 3-934359-22-1

23 Ingenieurwissenschaft.

Bauwesen – Ein Leistungsspektrum (2004).
Federation: Jörg Schröder.
ISBN 3-934359-23-X

24 Bildungswissenschaften.

Bildungsforschung nach PISA (2004).
Federation: Klaus Klemm.
ISBN 3-934359-24-8

25 Medizin. Unsere Hormone (2005).

Federation: Klaus Mann.
ISBN 3-934359-25-6

26 Germanistik.

Arbeit an/in der Kultur (2005).
Federation: Rüdiger Brandt.
ISBN 3-934359-26-4

27 Medizin: Immunologie.

Das Immunsystem – Freund oder Feind? (2006).
Federation: Cornelia Hardt, Hans Grosse-Wilde.
ISBN 3-934359-27-2

28 Neue Medien.

Interaktivität und Ubiquität (2006).
Federation: Edgar Heineken.
ISBN 3-934359-28-0

29 Wirtschaftswissenschaften.

Empirische Wirtschaftsforschung (2007).
Federation: Walter Assenmacher.
ISBN 978-3-934359-29-1

30 Essen im Blick.

Ein interdisziplinärer Streifzug (2007).
Federation: Heiko Schulz.
ISBN 978-3-934359-30-7

31 Ingenieurwissenschaften.

Computersimulationen:
Von Nano bis Giga (2007).
Federation: Dieter Hänel, Andrés Kecskeméthy.
ISBN 978-3-934359-31-4

32 Naturwissenschaften.

Physik: Energieumwandlungen an Oberflächen.
Federation: Dietrich von der Linde.
ISBN 978-3-934359-32-1

33 Mathematik.

Eine lebendige Wissenschaft (2008).
Federation: Axel Klawonn.
ISBN 978-3-934359-33-8

34 Geschichtswissenschaft.

Europa: Geschichte und Kultur (2009).
Federation: Wilfried Loth.
ISBN 978-3-934359-34-5

35 Natur-/Geisteswissenschaften.

Sterben, Tod – und dann? (2009).
Federation: Dieter Bingmann, Hubertus
Lutterbach. ISBN 978-3-934359-35-2

36 Naturwissenschaften/Medizin.

Kernmagnetische Resonanz (2009).
Federation: Christian Mayer.
ISBN 978-3-934359-36-9

37 Naturwissenschaften/Medizin.

Nano meets Bio (2010).
 Federführung: Günter Schmid. I
 SBN 978-3-934359-37-6

38 Geistes-/Gesellschaftswissenschaften.

Beiträge zur „Ruhr 2010“ (2010).
 Federführung: Jörg Engelbrecht.
 ISBN 978-3-934359-38-3

39 Ingenieurwissenschaften.

Herausforderung Elektromobilität (2011).
 Federführung: Ferdinand Dudenhöffer.
 ISBN 978-3-934359-39-0

40 Social Sciences.

Comparative, International, Transnational (2011).
 Federführung: Karen Shire.
 ISBN 978-3-934359-40-6

41 Geschlechterforschung.

Blick hinter die Kulissen (2012).
 Federführung: Maren A. Jochimsen.
 ISBN 978-3-934359-41-3

42 Translationale Krebsforschung.

Auf dem Weg zu neuen Therapien (2012).
 Federführung: Angelika Eggert.
 ISBN 978-3-934359-42-0

43 NanoEnergie.

Materialentwicklung für eine
 nachhaltige Energieversorgung (2013).
 Federführung: Christof Schulz,
 Marion Franke.
 ISBN 978-3-934359-43-7

44 Medizin.

50 Jahre Universitätsklinikum:
 Highlights aus der Forschung (2013).
 Federführung: Gerd Heusch,
 Raimund Erbel. ISBN 978-3-934359-44-4

45 Fusionen.

Was sagen die Fakultäten? (2014).
 Federführung: Ursula Renner-Henke,
 Patrick Eiden-Offe.
 ISBN 978-3-934359-45-1

46 Patente.

Motivation für die Wissenschaft? (2014).
 Federführung: Stefanie Peschel,
 Oliver Locker-Grütjen.
 ISBN 978-3-934359-46-8

47 Globale Kooperationsforschung.

Transdisziplinäre und transkulturelle
 Perspektiven (2015).
 Federführung: Tobias Debiel.
 ISBN 978-3-934359-47-5

48 Materials Chain.

Forschung aus dem UA Ruhr-
 Profilschwerpunkt (2016).
 Federführung: Jörg Schröder,
 Ralf Drautz, Wolfgang Tillmann.
 ISBN 978-3-934359-48-2

49 Mehrsprachigkeit im Ruhrgebiet.

Vielfältig und doch individuell (2016).
 Federführung: Katja Cantone,
 Anastasia Moraitis.
 ISBN 978-3-934359-49-9

**50 Natur-, Ingenieur- und
Wirtschaftswissenschaften.**

High-Performance und Cloud Computing
 (2017).
 Federführung: Andreas M. Kempf,
 Ludwig Mochty.
 ISBN 978-3-934359-50-5

51 Herausforderung Wasserforschung.

Lokal, regional, global (2018).
 Federführung: Michael Eisinger,
 Torsten C. Schmidt, Bernd Sures.
 ISBN: 978-3-934359-51-2

52 Risikoforschung.

Interdisziplinäre Perspektiven und
 neue Paradigmen (2018).
 Federführung: Renate Martinsen,
 Andreas Niederberger.
 ISBN: 978-3-934359-52-9

53 Mathematik.

Herausforderung des Nichtlinearen (2019).
 Federführung: Gerhard Starke.
 ISBN: 78-3-934359-53-6

54 Medizin.

Infektionskrankheiten –
 ein globales Problem (2020).
 Federführung: Astrid Westendorf.
 ISBN 978-3-934359-54-3

55 Bildungsforschung. Auf dem Weg zu
 einer evidenzbasierten Bildung (2020).
 Federführung: Detlev Leutner, Maik Walpuski.
 ISBN 978-3-934359-55-0

56 „Junge Wilde“.

Die nächste Generation (2021).
 Federführung: Dagmar Führer-Sakel.
 ISBN 978-3-934359-56-7

57 Katalyse.

Alles andere als oberflächlich (2021).
 Federführung: Malte Behrens, Martin Muhler,
 Christof Schulz.
 ISBN 978-3-934359-57-4

58 Geisteswissenschaften.

Uneindeutigkeit und kultureller Wandel (2022).
 Federführung: Christoph Marx.
 ISBN 978-3-934359-58-1

59 Mobilität und Transport im Wandel.

Strategie und Umsetzung (2023).
 Federführung: Dieter Schramm.
 ISBN 978-3-934359-59-8

In Vorbereitung

61 „Travelling concepts“

Federführung: Jens Loenhoff

H I N W E I S E

Die UNIKATE

Schon 1992 verfolgte die Universität Essen das Konzept, die Öffentlichkeit mit der Herausgabe des damals noch ESSENER UNIKATE genannten Magazins für Wissenstransfer tiefergehend über die an der Hochschule erzielten Ergebnisse in Forschung und Lehre zu informieren. In einer Zeit, in der sich Wissenschaft wie auch akademisch interessierte Leser*innenschaft in hohem Maße ausdifferenziert haben, soll dieses Magazin für Wissenstransfer die an der Universität erarbeiteten Informationen in differenzierter Weise widerspiegeln und – klassisch aufbereitet – der Öffentlichkeit themenzentriert transparent machen.

Im Mittelpunkt jeder Ausgabe stehen die Wissenschaftler*innen der Universität Duisburg-Essen mit ihren Originalbeiträgen und -berichten. Die Ausgaben orientieren sich dabei an den Herausforderungen, vor denen einzelne Fächer gegenwärtig stehen, wie auch an aktuellen wissenschaftlichen Zeitfragen, zu denen eine Universität insgesamt und nicht zuletzt auf Grund ihres öffentlichen Auftrags Stellung beziehen sollte.

Die UNIKATE erscheinen ausschließlich in Form von Themenheften; bisher hat sich die Reihe unter anderem mit der Krebsbehandlung, der Herz-Kreislaufmedizin, den Entwicklungen im Kommunikations- und Industrial Design, Risikoforschung, der Wasserforschung, dem Kräfteverhältnis zwischen Bildung und Wissenschaft, der Chaosphysik, den Materialwissenschaften, dem Lebensraum Ruhrgebiet, der sich herausbildenden europäischen Gesellschaft, der Wasserforschung und der Bildungsforschung beschäftigt. Durch die Konzentration auf jeweils ein Fachgebiet oder ein interdisziplinär ausgeleuchtetes Thema können wissenschaftliche Sachverhalte breiter dargestellt und komplexe Zusammenhänge fächerübergreifend verständlich erläutert werden.

Die UNIKATE werden vom Rektorat der Universität Duisburg-Essen in einer Auflage von derzeit 3.000 Exemplaren herausgegeben. Ansprechpartner für alle redaktionellen Belange sowie für Vertrieb und Anzeigenverwaltung ist das SSC – Science Support Center an der Universität Duisburg-Essen. Das Magazin ist zum Preis von 7,50 € im Buchhandel erhältlich.

UNIKATE IMPRESSUM

Herausgegeben vom Rektorat der Universität
Duisburg-Essen, 45117 Essen.

Auflage: 3.000

Redaktions- und Verlagsanschrift:

UNIKATE
Universität Duisburg-Essen/
Wissenschaftsverlag SSC
Science Support Center
45117 Essen
Tel.: 02 01/1 83-32 54
Fax: 02 01/1 83-46 94
E-Mail: unikate@uni-duisburg-essen.de

Wissenschaftlicher Beirat:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Brillert, Prof. Dr. Eckart
Hasselbrink, Prof. Dr. Alexandra Pontzen, Prof. Dr.-
Ing. Jörg Schröder, Prof. Dr. Anja Weiß, Prof. Dr.
Heiko Wende, Prof. Dr. Astrid Westendorf, Prof. Dr.
Dirk Wittowsky

Federführung der Ausgabe 60:

Prof. Dr. Michael Farle/Prof. Dr. Oliver Gutfleisch

Redaktion: Dr. Barbara Bigge (verantw.)

Korrektorat: Catharina Yacoub

Layout/Grafik: Studio Ra

Gestaltungskonzept: Prof. Vilim Vasata

Fotografie und Bildbearbeitung:

Vladimir Unkovic, Daniel Schumann

Druck: Brochmann, Essen

Einzelverkaufspreis (Buchhandel): 7,50 €
Die UNIKATE finden Sie im Internet unter:
www.uni-duisburg-essen.de/unikate

Gedruckt auf chlorfreiem Papier. Nachdruck und
Reproduktion von Text, Fotos und Grafiken nur
nach Abstimmung mit der Redaktion. Die Redak-
tion bemüht sich regelmäßig, die Rechteinhaber von
veröffentlichten, jedoch nicht selbst erstellten Bild-
und Grafikkbeiträgen zu ermitteln und die Rechte
abzugelten. Bei nicht zu ermittelnden oder inkorrekt
angegebenen Nachweisen bitten wir um Nachsicht.
Alle Rechte vorbehalten.

ISBN: 978-3-934359-60-5

ISSN: 1869-3881

© Universität Duisburg-Essen
Gerichtsstand: Essen

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

Dieser Text wird via 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/81818

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20240409-154452-5

Alle Rechte vorbehalten.