

Central opstilling fra
Poul Scherrer Institutet
i Schweiz.
Foto: Mogens Christensen



MAGNETBLANDING GØR STÆRK

Om forfatterne

Mogens Christensen er
lektor ved Institut for Kemi og
iNANO, Aarhus Universitet.
mch@chem.au.dk

Carsten R. Kjaer

Aktuel Naturvidenskab
crk@aktuelnaturvidenskab.dk



**DANMARKS FRIE
FORSKNINGSFOND**
INDEPENDENT RESEARCH
FUND DENMARK

Artiklen er sponsoreret
af Danmarks Frie
Forskningsfond | Natur
og Univers.

Danmarks Frie Forsknings-
fond dækker alle viden-
skabelige hovedområder
og uddeler hvert år godt 1
mia. kr. til forskningspro-
jekter baseret på forsker-
nes egne ideer. Danmarks
Frie Forskningsfond består
af 84 anerkendte forskere
udpeget på baggrund
af deres høje faglige
kompetence. Formand for
Danmarks Frie Forsknings-
fond | Natur og Univers
er professor ved Aarhus
Universitet, Lars Arge.
Læs mere på
www.dff.dk

Materialer med forskellige magnetiske egenskaber kan i teorien skabe meget kraftige magneter, hvis de blandes optimalt. Den type magneter vil Mogens Christensen meget gerne gøre til virkelighed og derved hjælpe os ud af en problematisk afhængighed af sjældne jordartsmetaller i magneter.

At magnetiske materialer findes i hårde og bløde udgaver, lyder måske ikke mærkeligt i en lægmands ører. Når man i fagkredse snakker om hårde og bløde magnetiske materialer, er det imidlertid ikke materialets hårdhed i fysisk forstand, man henviser til. Det er derimod, om materialet forbliver permanent magnetisk, eller om det kun forbigående er magnetisk, efter at det er blevet udsat for et eksternt magnetfelt. Den skelnen er vigtig, når det er permanente magnetiske

materialer, man er interesseret i. Permanente magneter indgår således i utallige dagligdagsprodukter som mobiltelefoner, højttalere, pumper og harddiske ligesom magneter er essentielle i konverteringen mellem elektricitet og bevægelse. I "hjertet" af enhver elektromotor eller generator sidder der således magneter, som konverterer bevægelse til elektricitet eller omvendt.

På den baggrund skulle man tro, at det kun er de hårde magnetiske materialer, der er interessante at

forske i, hvis man er interesseret i at udvikle bedre permanente magneter. Men sådan er det ikke nødvendigvis. Teoretisk vil man kunne opnå nogle yderst interessante magneter ved at blande hårde og bløde magnetiske materialer. Ideelt set vil man med den rette blanding kunne kombinere de bedste egenskaber fra de to materiale-typer – og endda på en måde, hvor man populært sagt opnår, at resultatet bliver endnu bedre end summen af de to typer materials egenskaber. Ved Institut for Kemi og forsknings-

Magnetisme

Som de fleste kender fra skolens fysikundervisning, er der en tæt sammenhæng mellem elektricitet og magnetisme. Når strøm løber i en ledning skabes der derved et lille magnetfelt – og hvis man vikler ledningen til en spole, forstærkes det skabte magnetfelt proportionalt med antallet af viklinger. Tilsvarende kan man få en strøm til at løbe i ledningen ved at bevæge en magnet gennem den.

Når et materiale er permanent magnetisk skyldes det tilstedeværelsen af uparrede elektroner i materialet. Elektronernes spin (en kvantemekanisk egenskab ved elektronen, der oftest illustreres som elektronernes rotation om egen akse) og deres bane omkring atomkernen skaber et magnetfelt på atomart niveau. Disse små magnetfelter eller magnetiske momenter kan pege i forskellige retninger. På grund af elektronparring vil de fleste materialer have lige mange modsatrettede små magnetfelter, og derfor bliver det samlede magnetfelt nul. I permanent magnetiske materialer vil der derimod være en overvægt af uparrede elektroner med magnetfelter, der peger i samme retning. Hvor stærkt dette magnetfelt er, afhænger af antallet af uparrede elektroner i materialet, krystalernes størrelse og hvordan atomerne er placeret i krystalstrukturen.

Når man magnetiserer et materiale ved at pålægge et ydre magnetfelt, sker der altså konkret det i materialet, at man tvinger de atomare magnetiske momenter til at pege i samme retning.

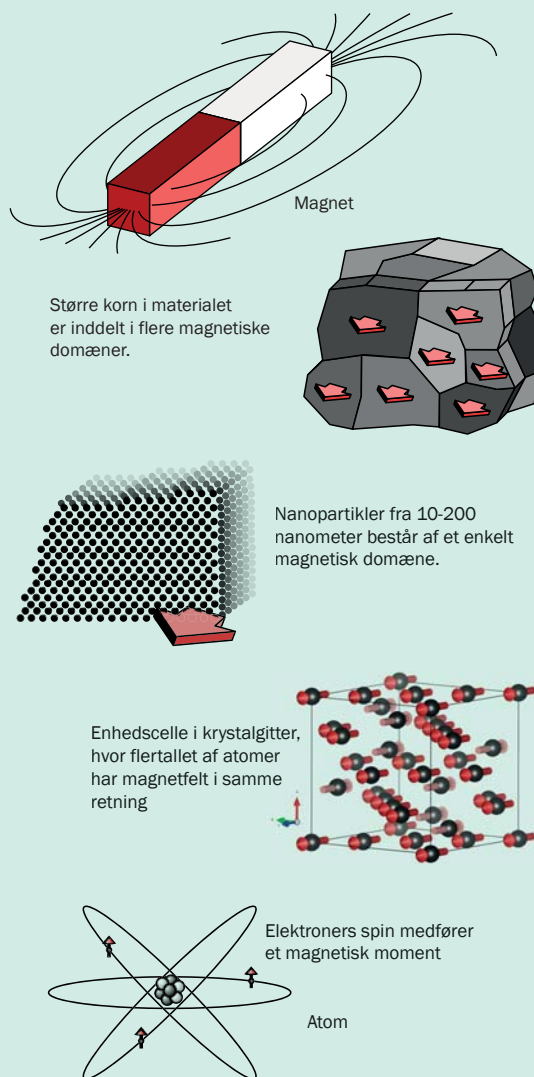


Illustration af magnetisme på forskellige skalaer.

centret iNANO ved Aarhus Universitet arbejder vi på at realisere sådanne magnetiske materialer i samarbejde med forskere ved Paul Scherrer Institutet i Schweiz. Til det formål har den ene af artiklens forfattere, Mogens Christensen, modtaget en bevilling fra Danmarks Frie Forskningsfond, Natur og Univers til at forske i *magnetiske nanokompositter*.

Vekselvirkninger med lovende perspektiver

Interessen for at udvikle nye magnetiske materialer er blandt andet drevet af et strategisk behov for at finde alternativer til såkaldte neodymmagneter (der består af grundstofferne neodym, jern og bor), som i dag er de stærkeste magneter på det kommercielle marked. Kina har mere eller mindre monopol på

verdensmarkedet for neodym, der tilhører de sjældne jordarter, og den slags afhængighed af en enkelt producent er sjældent godt, hvis man ønsker et stabilt marked. Derudover er forskningen i magneter i høj grad drevet af en grundvidenskabelig nysgerrighed for at forstå, hvad der foregår i magnetiske materialer på nanoskala, hvor kvantemekaniske fænomener spiller en stor rolle.

Fidusen ved at blande hårde og bløde magnetiske materialer for at opnå bedre magneter bunder netop i et kvantemekanisk fænomen, som giver sig udslag i en effekt, der på lidt kluntet dansk kan kaldes vekselvirknings-fjeder-magneter (på engelsk: exchange spring magnets). Denne effekt betyder, at magnetiseringen af det hårde magnetiske materiale vekselvirker med magne-

tiseringen i det bløde magnetiske materiale og dermed forstærker den samlede ydeevne af magneten. Man kan lidt forsimplet sige, at det hårde magnetiske materiale skal virke ligesom en elektromagnet, der består af en spole viklet omkring en jernklods (som er et blødt magnetisk materiale). Når man sender strøm gennem spolen, magnetiseres jernet. På samme måde vil man i nanomagnetiske kompositter, hvor de enkelte korn af henholdsvis hårde og bløde magnetiske materialer er i størrelsesordenen 10-200 nanometer, kunne opnå, at de hårde magnetiske domæner magnetiserer de bløde. For at få dette til at virke ordentligt kræver det, at man har ekstremt godt styr på, hvordan de hårde og bløde faser er ordnet, og hvordan de påvirker hinanden i materialet.

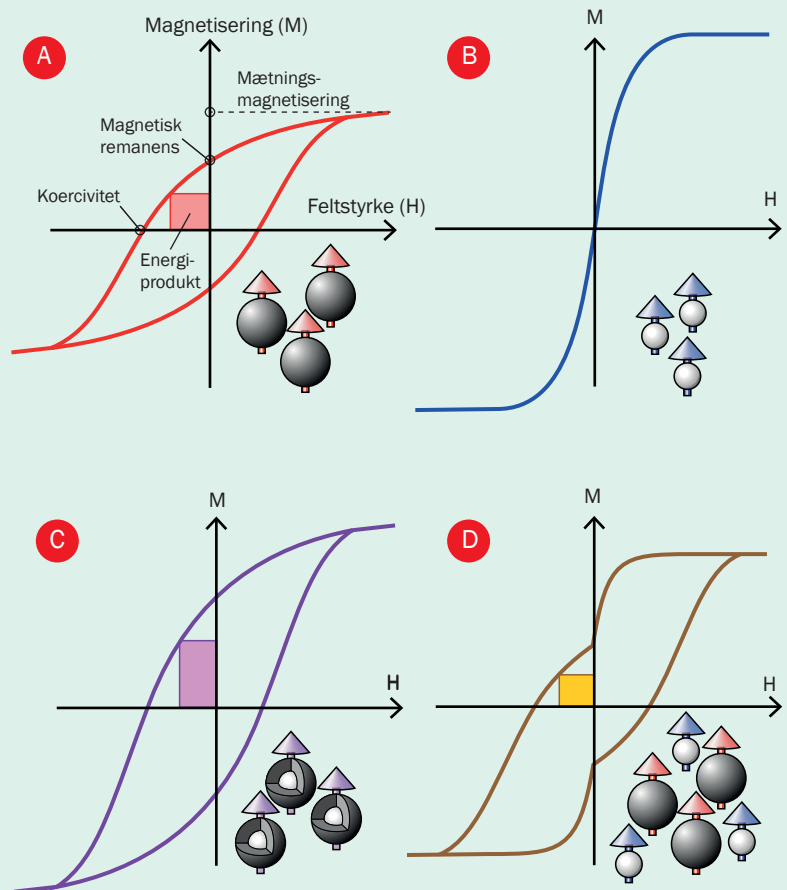
Magnetisering og hysteresekurver

En såkaldt hysteresekurve viser, hvordan magnetiseringen af et materiale ændrer sig som funktion af et pålagt magnetfelt. Figuren viser i A en hysteresekurve for et hårdt – dvs. permanent – magnetisk materiale, og definitionerne på de forskellige vigtige egenskaber ved en permanent magnet er angivet. I nedre højre hjørne vises magnetiske partikler, som de vil se ud ved mætning.

Det afgørende er, at vi får et så stort *energiprodukt* som muligt (energiproduktet er defineret som det størst mulige rektangel, det er muligt at indtegne under hysteresekurven i koordinatsystemets 2. kvadrant).

B viser hysteresekurven for et blødt magnetisk materiale.

Målet er nu at lave en permanent magnet, der består af en blanding af de to faser, og som kombinerer det bedste fra de to – altså i det viste tilfælde en høj mætningsmagnetisering fra den bløde magnet kombineret med en høj koercivitet fra den hårde. I den perfekte vekselvirknings-fjedermagnet vil hysteresekurven komme til at se ud som i C. Tegningerne nederunder kurven



viser, at faserne i vores magnet er ordnet sådan, at vi har korn med en kerne af cobaltjern med cobaltjernetoxid udenpå. Hvis de to materialer

ikke er blandet perfekt, ender man i stedet med en kurve som vist i D, hvor man ikke har opnået et større energiprodukt.

Teoretisk blev vekselvirknings-fjedermagneter allerede foreslået i 1991. Der gik dog mere end ti år, før der var forskere, der kunne vise effekten i et konkret magnetisk materiale. Siden har den videnskabelige litteratur været rig på eksempler på sådanne magneter, der hævdes at vise effekten. Men desværre er der oftest tale om magneter, hvor egenskaberne af henholdsvis de hårde og bløde magnetiske faser i materialet blot lægger sig i "forlængelse af hinanden" og ikke forstærker hinanden på den måde, som virkelige vekselvirknings-fjedermagneter teoretisk er i stand til. For at forstå denne helt afgørende detalje, må vi dykke lidt længere ned i egenskaberne af magnetiske materialer.

Når kurverne smelter sammen

Egenskaberne af magnetiske materialer er lettest at visualisere med en såkaldt hysteresekurve, der viser hvordan magnetiseringen af materialet ændrer sig, når man udsætter det for et eksternt magnetfelt.

Når man skruer op for det pålagte magnetfelt, vil magnetiseringen i materialet også vokse indtil et vist punkt, hvor det populært sagt går i "mætning". Denne mætningsmagnetisering er således en af de vigtige egenskaber i et magnetisk materiale, og jo højere, jo bedre, hvis man ønsker kraftige magneter. Eksempelvis har jern en mætningsmagnetisering på 2,1 T (styrken af magnetfelter måles i enheden T = Tesla).

Hvis man fjerner det pålagte magnetfelt igen, vil magnetiseringen af materialet falde. I et blødt magnetisk materiale vil den falde til nul, så snart det eksterne magnetfelt går i nul. Men i et hårdt magnetisk materiale vil der være en tilbageværende magnetisering i materialet kaldet den *magnetiske remanens*, og størrelsen på denne er selvfølgelig en vigtig egenskab for en permanent magnet. Neodymmagneter ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) har en remanent magnetisering på omkring 1 T.

En tredje vigtig egenskab for en permanent magnet er, hvor stabil den tilbageværende magnetisering er – en egenskab kaldet *koerciviteten*. Denne kan måles ved at



Konstruktionen af ESS er i fuld gang i Lund, Sverige. Her er man i gang med bygningen, som skal huse targetet, som er lavet af wolfram. Når denne bombarderes med protoner, producerer neutroner, som efterfølgende dirigeres ud til en række eksperimenter. Foto: ESS

Neutroner til forskningen

Der findes i Europa kun en håndfuld faciliteter, der kan producere neutroner til forskningsformål.

Paul Scherrer Institutet (PSI) i Schweiz råder over en af disse – en såkaldt neutronspallationskilde, som frembringer neutronerne ved at accelerere protoner op til høj hastighed og derefter banke dem ind i tunge atomkerner.

En ny europæisk spallationskilde (ESS) er i øjeblikket under konstruktion i Lund, Sverige. ESS bliver verdens kraftigste neutronkilde, hvilket betyder at vi kan udtænke helt nye eksperimenter, hvor vi vil kunne se endnu flere detaljer og måle data op mod 100 gange hurtigere. For vores forskning kan det for eksempel konkret betyde, at vi i stedet for at kunne få målinger af

omdannelsen af cobaltjernoxid til cobaltjern hvert 8. minut, kan måle hvert 5. sekund.

Danske forskere leder opbygningen af 2 af de 15 instrumenter, som er godkendt til konstruktion ved ESS. ESS vil producere de første neutroner i 2020 og forventes at være fuldt operationsdygtig i 2025.

vende det pålagte magnetfelt om og se, hvor højt, der skal skrues op for fuldstændigt at afmagnetisere materialet igen.

Den egenskab, vi ønsker at booste i det magnetiske materiale, er det såkaldte energiprodukt, som kan siges at være en egenskab, der er afledt af koerciviteten og remanensen. Det maksimale energiprodukt er interessant, fordi det er udtryk for en permanent magnets totale ydeevne.

Som det er fremgået, er hysteresekurverne for henholdsvis hårde og bløde magnetiske materialer i udgangspunktet meget forskellige. Når det er interessant at blande hårde og bløde magnetiske materialer

i en magnet, er det fordi de to faser kan bidrage med forskellige positive egenskaber til det samlede materialer. Det bløde materiale kan have en høj mætningsmagnetisering, mens det hårde materiale kan have en høj magnetisk stabilitet (koercivitet). I den perfekte vekselvirknings-fjeder-magnet, vil de to materials hysteresekurver smelte sammen til en jævn kurve, hvor vi får de bedste fra begge materialer – og vel at mærke med et energiprodukt, der er større end det hårde magnetiske materiale vil have alene.

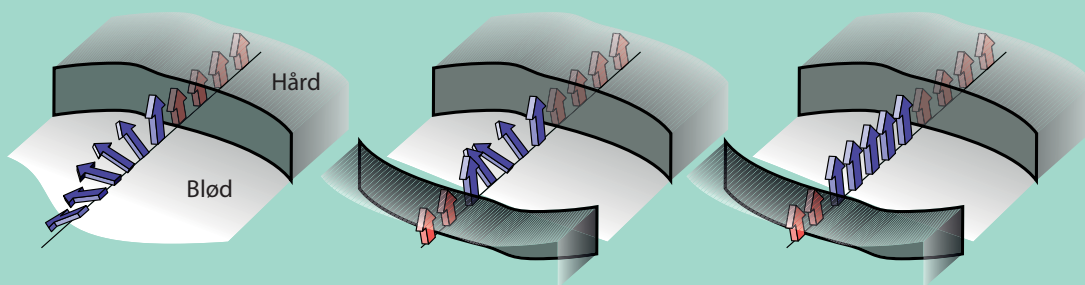
Cobaltjernoxid viser vejen

Det har vist sig meget, meget svært at lave et materiale, der udviser en sådan sammensmeltet hysteresekurve i praksis. Derfor er det afgørende at forstå alle detaljer omkring materialerne for at kunne forudsige og designe deres egenskaber.

På Aarhus Universitet arbejder vi med et modelsystem, hvor vi laver vores vekselvirknings-fjeder-magnet ud fra cobaltjernoxid (CoFe_2O_4). Vi fremstiller først cobaltjernoxid i vandig syntese ved højt tryk og temperatur, hvor metalsalte opløst i vand udfælder som CoFe_2O_4 . Ved derefter at lede en gasblanding indeholdende hydrogen gennem materialet og varme det op, reduceres en del af cobaltjernoxiden til cobaltjern (CoFe_2). Vores magnet består således af en blanding af disse to faser (CoFe_2O_4 og CoFe_2),

Princippet i en veksel-virkningsfjedermagnet

De røde piler viser magnetiseringsretningen i hårdmagneten, mens de blå piler, hvis magnetiseringsretningen i den bløde magnet.



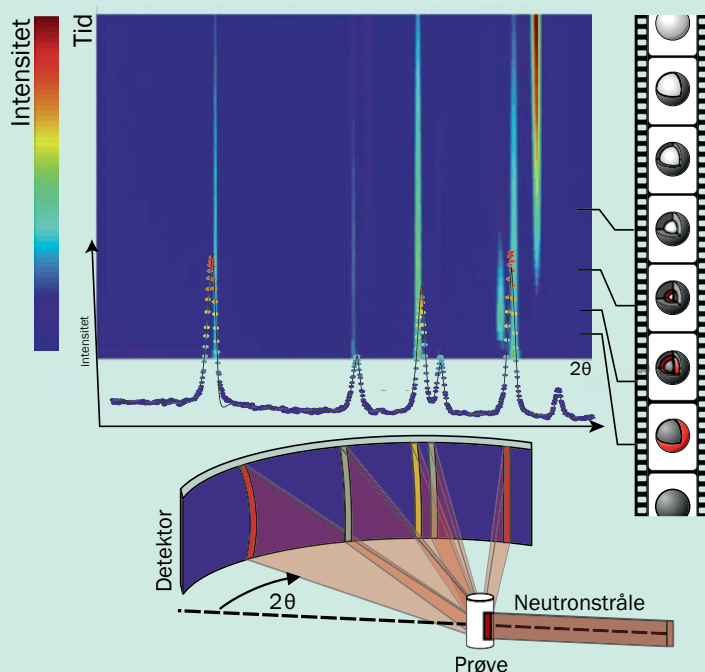
1. Vi begynder med store korn af et blødt og hårdt magnetisk materiale. Her kan den hårde magnet ikke "holde på" det bløde materials magnetisering. Gør vi materialekornene tilstrækkeligt små, kan vi observere effekten med vekselvirknings-fjedermagneten.

2. Her er der nu pålagt et modsatrettet magnetfelt, og de uparrede elektrons magnetiske moment vil begynde at rotere og rette sig ind efter det eksterne felt.

3. Til slut sættes det eksterne felt igen til nul, og den bløde magnets magnetisering vil som en fjeder "springe" tilbage og følge den hårde magnet (deraf navnet vekselvirknings-fjedermagnet).

Pulver-diffraktion

Figuren viser nederst en principskitse af et eksperiment med pulver-diffraktion. Neutronstrålen kommer fra højre og rammer vores materiale, der består af et fint pulver. Materialet spredte neutroner ind i detektor, hvor intensiteten i et diffraktogram måles som funktion af vinkel. Pulver-diffraktogrammet ses lige over skitsen af instrumentet, og det rummer information om de forskellige faser, som findes i prøven og deres indbyrdes krystalstruktur (altså hvor atomerne sidder i forhold til hinanden). Det kan også fortælle os noget om de atomare magnetiske momenter på grund af neutronens vekselvirkning med det atomare magnetiske felt. Det farvede 2D-plot øverst viser en række diffraktogrammer, som er optaget som funktion af tid. Bunden af plottet svarer til begyndelse af eksperimentet, mens toppen er efter 5 timers reduktion af prøven af cobaltjernoxid i en atmosfære af hydrogen og argon.



Filmstriben til højre viser en forenklet fortolkning af den information, vi har været i stand til at trække ud af 2D-diffraktogrammerne. Vi kan se, at vi starter med cobaltjernoxid, og

i processen får vi dannet et metalmonooxid, illustreret med rødt, som forsvinder i processen og til sidst dannes cobaltjern.

hvor cobaltjernoxid udgør den hårde magnet, mens cobaltjern er den bløde. Faktisk er CoFe_2 med en mætningsmagnetisering på 2,4 T blandt de allerbedste bløde magneter, som kendes i dag.

For at vi kan forstå, hvordan vores magnet "virker", er det ikke nok bare at måle på materialet, efter at det er fremstillet. Nej, vi har brug

for at forstå, hvad der sker under omdannelsen af CoFe_2O_4 . Derfor har vi altså brug for en teknik, der populært sagt kan kigge den kemiske omdannelse af CoFe_2O_4 i kortene.

Neutroner afslører detaljerne

En sådan teknik findes heldigvis i form af *in situ* neutron-pulverdiffraktion. Her bombarderer vi vores prøve, som består af et fint pulver af

materialet, med en neutronstråle og måler, hvordan neutronerne spredes i materialet. "In situ" betyder i denne sammenhæng blot, at målingerne foregår, mens de kemiske processer finder sted. Normalt bruger man røntgenstråler til pulverdiffraktion, men neutroner har tre egenskaber, der er afgørende for succes i dette forsøg. For det første kan de kende forskel på jern og cobalt, hvilket er



Foto: Carsten R. Kjaer

Om forskeren

Mogens Christensen er lektor ved Institut for Kemi og iNANO ved Aarhus Universitet. Han er også tilknyttet det nye strategiske forskningscenter iMAT (Centre for Integrated Materials Research) ved Science and Technology, AU. Mogens forsker i videnskabelige spørgsmål relaterede til permanente magnetiske materialer, hvor både grundvidenskabelige og anvendelsesmæssige aspekter er i fokus. En del af de grundvidenskabelige aktiviteter i forskningsgruppen ledet af Mogens er

bevilliget af Danmarks Frie Forskningsfond | Natur og Univers og omhandler vekselvirknings-fjedermagneter som omtalt i denne artikel. Desuden leder Mogens designet af instrumentet HEIMDAL, som bygges ved den Europæiske Spallationskilde (ESS). Instrumentet bliver det ultimative værktøj til at undersøge magnetiske materialer med. Endelig er forskningsgruppen også indgået i et samarbejde omkring svævende svinghjul, som skal lagre vedvarende energi fra sol og vind.

Videre læsning
Mogens Christensen
projekt *Magnetic
Nanocomposites* er
finansieret af Danmarks
Frie Forskningsfond |
Natur og Univers (DFF-
forskningsprojekt 1). Se
DFF's bevillingsliste på
www.dff.dk

Læs mere om magnetis-
me på nanoskalaen i
artiklen:
*Nanomagneter – stør-
relsen betyder noget.*
Aktuel Naturvidenskab
nr. 4/2014.

nærmest umuligt med røntgenstråler. For det andet har neutronen et lille magnetisk moment, som gør det muligt at følge udviklingen af den atomare magnetisme under målingerne. Og for det tredje har neutronen stor gennemtrængningskraft, så vi forholdsvis let kan lave en eksperimentel opstilling, hvor hydrogengas bobles igennem en prøve af CoFe_2O_4 .

Vores neutronmålinger har afsløret, at faseovergangen ikke går direkte fra CoFe_2O_4 til CoFe_2 , men går gennem en midlertidig fase, hvor der dannes cobaltoxid (CoO). At der dannes et mellemprodukt i processen kan umiddelbart synes ligegyldigt, hvis det forsvinder igen, og man kun ender med de produkter, man er interesseret i. Men dannelsen af sådanne mellemprodukter kan måske have betydning for de magnetiske vekselvirkninger

i materialet. Vores målinger har vist, at vi ved at styre reduktionsbetingelserne meget omhyggeligt næsten kan undgå dannelsen af mellemproduktet cobaltoxid, hvilket lader til at give bedre resultater for de endelige magnetiske nanokompositter.

Nye magneter og energilagring

I vores forskning er det lykkedes os at fremstille en magnet, som har 10 gange større energiprodukt i forhold til den oprindelige prøve af cobaltjernoxid. Magneter baseret på netop en blanding af cobaltjernoxid og cobaltjern vil dog næppe kunne blive industrielt interessante – dertil er cobalt alt for dyrt. Men den detaljerede viden, vi opnår ved studier af vores modelsystem, kan vi overføre på andre systemer og derved udvikle helt nye magneter af nanokomposit-materialer.

De forbedrede magnetiske materi-

aler, som vores forskning udmønter sig i, vil kunne finde anvendelse indenfor en række forskellige teknologier. Eksempelvis skal vi ved Institut for Kemi og iNANO i et nystartet forskningsprojekt finansieret af Innovationsfonden arbejde sammen med kolleger fra Institut for Ingeniørvidenskab samt industrielle partnere om at bruge magnetisk svævende svinghjul til at lagre energi. Magneterne vil i svinghjulet sørge for, at en cylindrisk masse holdes svævende, så den kan rotere uden gnidningsmodstand. Svinghjul kendes allerede i dag, men de er karakteriserede ved relativt hurtigt at miste den oplagrede energi ved selvafladning. Ved at bruge nanokomposit-magneter, der ikke er elektrisk ledende, bliver det muligt at mindske energitabet. På den måde kan nanomagneter hjælpe med at lagre vedvarende energi fra sol og vindmøller. ■