

Små stærke magneter anvendes i et utal af teknologiske produkter i dag. Desværre er fremstillingen af de bedste magnetiske materialer afhængig af sjældne jordarter, og derfor er der stor interesse for at udvikle nye magnetiske materialer lavet af billige grundstoffer.

Permanente magnetiske materialer har været afgørende for mange af menneskehedens største opdagelser. Kompasset tillod Christoffer Columbus at navigere over Atlanten og opdage den nye verden, og kompasnålen ledte Hans Christian Ørsted på sporet af elektromagnetismen. Elektromagnetisme og permanente magneter er de grundlæggende teknologier bag konvertering mellem kinetisk energi og elektricitet. Magneter findes overalt; lige fra højtalere, mikrofoner og vibratore i mobiltelefoner, til datalagring, elektromotorer i biler, magnetiske gear og dynamoer i gearløse vindmøller.

De stærkeste permanente magneter, som på nuværende tidspunkt er kommercielt tilgængelige, er de såkaldte neodym-magneter. Materialet, som består af neodym, jern og bor med den kemiske formel  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , blev opdaget i 1982 og har siden været den foretrukne forbindelse til anvendelser, hvor både kompakthed og høj feltstyrke er nødvendig. Hovedparten af verdens produktion af neodym, der tilhører de såkaldte sjældne jordarter, foregår i Kina, som sidder på ca. 97 % af verdensmarkedet. Kina har således næsten monopol, og det har betydet voldsomme prisstigninger på neodym. Prisen truer nu med at kvæle verdens producenter af permanente magneter, og der er hårdt brug for alternative materialer.

Ved Center for Materiale Krystallografi, tilknyttet Institut for Kemi og Interdisciplinært Nanoscience Center på Aarhus Universitet, forsker vi derfor i permanente magneter uden sjældne jordarter.

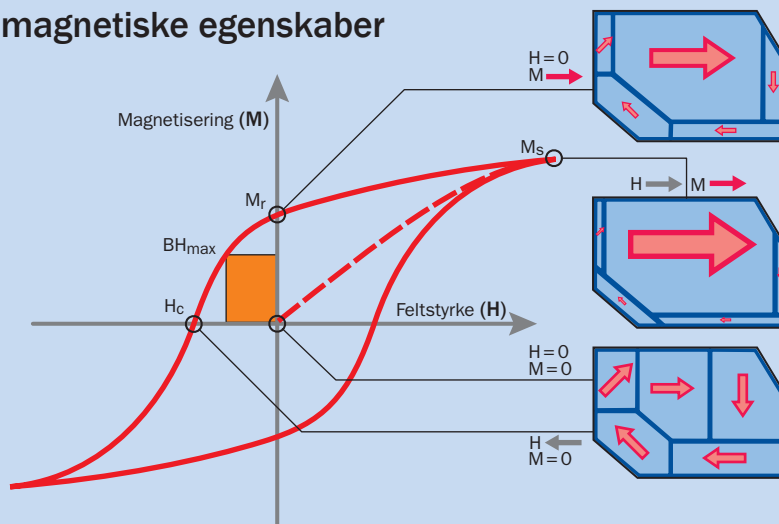
# Nanomagneter

## – størrelsen betyder noget!

Vi arbejder på at forstå, hvorfor lige netop  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  er et godt magnetisk materiale. Ud fra denne viden designer vi nye materialer, der består af billige og lettilgængelige grundstoffer. Specielt strontium-hexaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) viser stort potentiale, da det har nogle af de samme egenskaber som neodym-magneter.

Foto: Jesper Rais

## Måling af magnetiske egenskaber



Et permanent magnetisk materiale kan makroskopisk set karakteriseres ved en såkaldt hysteresekurve (rød), hvor man bestemmer materialets magnetisering som funktion af et pålagt magnetfelt. Det pålagte felt ( $H$ ) tvinger de atomare magnetiske momenter til at ensrette deres orientering, hvilket får de magnetiske domæner parallelt med magnetfeltet til at vokse og materialet bliver magnetisk med magnetisering ( $M$ ). Efterhånden som det påførte felt øges, stiger magnetiseringen, indtil det ikke er muligt at ensrette flere atomare momenter og materialet opnår sin mætningsmagnetisering ( $M_s$ ). Reduceres det påførte felt, afmagnetiseres materialet, men når det påførte felt bliver nul, er der en tilbageblivende magnetisering i materialet. Dette kaldes den magnetiske remanens ( $M_r$ ), og materialet er da en permanent magnet. Fuldstændig afmagnetisering kan opnås ved et modsatrettet felt med feltstyrken ( $H_c$ ). Størrelsen på dette felt beskriver materialets magnetiske stabilitet og kaldes koerciviteten. Koerciviteten bestemmes af, i hvor høj grad materialets krystalstruktur favoriserer den

givne magnetiseringsretning. Øges feltet fortsat fører det til magnetisk mætning i den modsatte retning, og vendes feltet igen, kan hysteresekurven lukkes.

Det maksimale energiprodukt ( $BH_{max}$ ) er et mål for en permanent magnets totale ydeevne, og det er defineret som arealet af det størst mulige rektangel, som kan placeres under hysteresekurven i koordinatsystemets 2. kvadrant.

På Institut for Kemi ved Aarhus Universitet bruger vi et såkaldt vibrations-magnetometer til at måle materials magnetiske egenskaber. Her vibreres prøven i en opsamlingspole, mens den udsættes for et homogent eksternt magnetfelt. Ved at variere den pålagte magnetfeltstyrke og retning og samtidig måle det inducerede magnetfelt i prøven kan man bestemme materialets hysteresekurve. Ud fra hysteresekurven kan mætningsmagnetisering, remanens, koercivitet og det maksimale energiprodukt bestemmes.

Men før vi fortæller mere om dette materiale, skal vi først se nærmere på magnetisme som fænomen.

### Permanente magneter

Under en forelæsning den 21. april 1820 opdagede H. C. Ørsted, hvordan en kompasnål afveg fra den magnetiske nordpol, når kompasnålen blev placeret i nærheden af en strømførende ledning. Eksperimentet illustrerer den direkte relation mellem elektricitet og magnetisme, som er grundlæggende for elektromagnetismen. Udslaget af kompasnålen skyldes, at elektronernes bevægelse i ledningen skaber et magnetisk felt. Vikles ledningen til en spole, kan det frembragte magnetfelt forstærkes proportionalt med antallet af vindinger. Spolen er afhængig af en ekstern strømforsyning for at skabe et magnetfelt. Omvendt er det muligt at inducere en elektrisk strøm ved at bevæge en magnet gennem spolen.

Til sammenligning er et permanent magnetisk materiale ikke afhængigt af ydre faktorer for at

skabe et magnetfelt. Magnetismen er fundamentalt forankret i kvantemekanikken, og forudsætningen er tilstedeværelsen af uparrede elektroner. I stil med elektronernes bevægelse i ledningen i H. C. Ørsteds eksperiment giver elektronernes spin (rotation om egen akse) og bane rundt om atomkernerne også anledning til et magnetfelt på atomart niveau. De små magnetfelter eller magnetiske momenter illustreres ofte som en pil, der angiver retningen af det magnetiske moment fra syd til nord. De fleste materialer vil på grund af elektronparring have lige mange modsatrettede små magnetfelter, og på makroskopisk skala bliver det totale magnetfelt således nul. For permanente magnetiske materialer skaber ordning af uparrede elektroner imidlertid et overtal af små magnetfelter, som peger i samme retning, og materialet skaber således et overordnet ydre magnetfelt. Magnetfeltets styrke afhænger af antallet af uparrede elektroner i materialet, krystallernes størrelse og krystalstrukturen, dvs. atomernes placering i krystalgitteret.

## Magnetismes afhængighed af størrelse

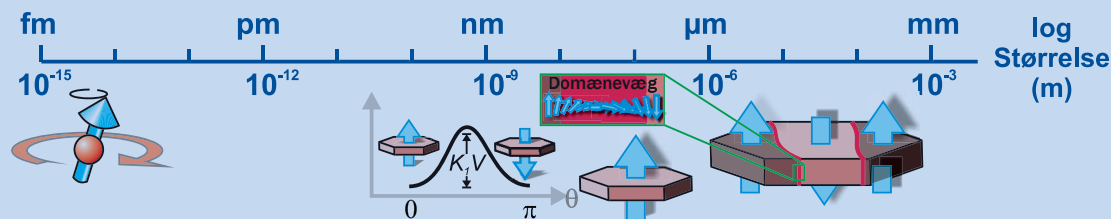


Illustration af magnetisme på forskellige længdeskalaer. Længst til venstre findes uparrede elektroner på fm (femtometer) længdeskala. For nanopartikler  $< 10\text{ nm}$  vil den termiske energi medføre, at det magnetiske moment uafbrudt ændrer retning og materialet er derfor superparamagnetisk. I intervallet  $10\text{--}200\text{ nm}$  består nanopartiklerne af ét magne-

tisk domæne. Det er den ideelle størrelse til brug i permanente magnetiske materialer. Bliver krystalkornene større, inddeles de i flere magnetiske domæner, som adskilles af domænevægge. De forskellige orienteringer af magnetiske momenter i domænerne betyder, at det magnetiske felt fra materialet udslukkes.

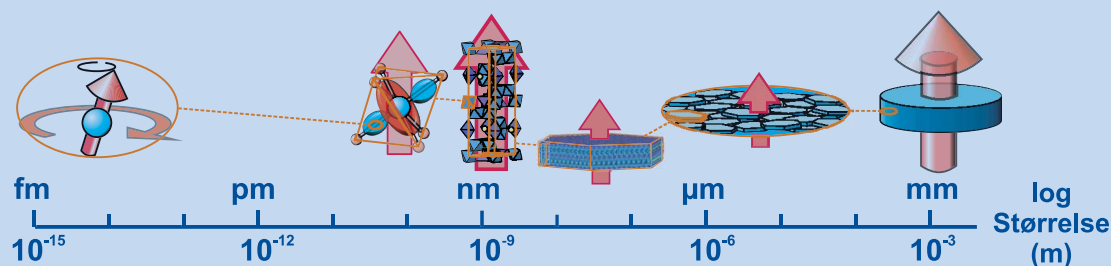


Illustration af "bottom-up" tilgangen til fremstilling af et permanent magnetisk materiale fra femtometer- til centimeter-skala. Startende fra venstre ses en uparret elektron, som giver anledning til et magnetisk moment. Dernæst ses et jern-atom koordineret til ilt-atomer, og denne struktur placeres i en nanometer-stor enhedscelle. Størrelse og

form af nanokrystallerne kontrolleres for at skabe en enkelt-domæne magnetisk krystal på  $10\text{--}200\text{ nm}$ . På mikrometerskala arrangeres enkelt-domæne-krystallerne med deres magnetiske akse pegende i den samme retning. Endeligt presses krystallerne til piller på millimeter-centimeter-skala.

### Forfatterne



Henrik Lyder Andersen er videnskabelig assistent lyder@chem.au.dk



Anna Zink Mortensen er studerende alifezink@gmail.com



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

### Magnetisme på nanoskala

Nogle magnetiske materialer har en foretrukket magnetiseringsretning, som bestemmes af krystalstrukturen. Den foretrukne magnetiseringsretning kaldes den lette magnetiseringsakse og skyldes, at krystalstrukturen ikke er ens i alle retninger. Ligesom atomerne ordner sig i et krystalgitter ved at minimere energien, ligeledes er der også en vekselvirkning mellem de magnetiske momenter, som giver en energigevinst, når de ordnes i forhold til hinanden.

For meget små magnetiske nanokrystaller ( $< 10\text{ nm}$ ) vil den termiske energi overstige energigevinsten ved at ordne elektronernes magnetiske momenter. De magnetiske momenter vil derfor uafbrudt ændre retning op og ned langs den lette magnetiseringsakse. For beskueren synes krystallerne derfor ikke at være magnetiske – man siger, at de er superparamagnetiske. Når størrelsen på krystallerne øges, vil de på et tidspunkt opnå en størrelse ( $> 10\text{ nm}$ ), hvor magnetiseringsretningen er stabil. For endnu større krystaller ( $> 200\text{ nm}$ ) vil de atomare vekselvirkninger, som får materialet til spontant at have en enkelt magnetiseringsretning, ikke længere

være i stand til at ensrette de atomare magnetiske momenter. Det skyldes den store mængde potentielle magnetiske energi, som opbygges i materialet. I stedet opstår der i materialet forskellige magnetiske retninger, og materialet siges at danne magnetiske domæner. Inden for et magnetisk domæne har atomerne samme magnetiseringsretning. Domænerne adskilles af såkaldte domænevægge, hvori atomernes magnetisering gradvist ændres til retningen i det tilstødende domæne. Den tilfældige orientering af de magnetiske domæner giver materialet en makroskopisk magnetisering på nul.

Et permanent magnetisk materiale kan makroskopisk set karakteriseres ved en kurve, der beskriver, hvordan materialets magnetisering varierer som funktion af et pålagt magnetfelt. En vigtig faktor er her *remanensen*, der beskriver i hvilken grad materialet kan blive permanent magnetiseret ved at pålægge et eksternt magnetfelt og fjerne det igen (hvilket man fx udnytter i harddiske). Den anden vigtige faktor er *koerciviteten*, der beskriver materialets magnetiske stabilitet, og som er bestemt af i hvor høj grad materialets krystalstruktur favoriserer den givne magnetiseringsretning.



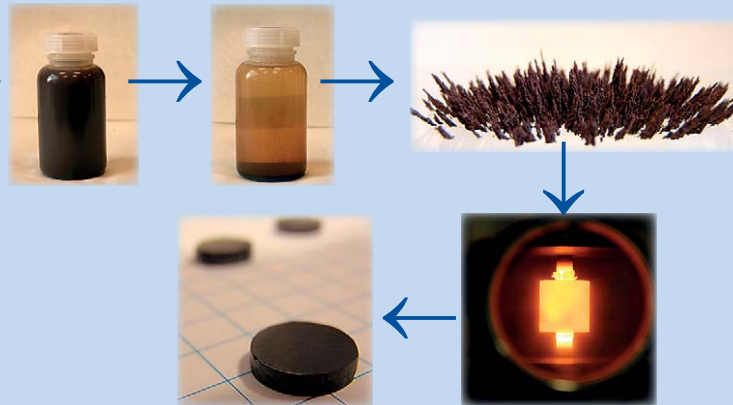
## Fremstilling af strontium-hexaferrit

Magnetiske nanokrystaller af strontium-hexaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) kan fremstilles ved hydrotermal syntese, som er en relativt simpel, billig og energieffektiv metode til fremstilling af funktionelle materialer. Ved hydrotermal syntese foregår den kemiske reaktion i en trykkoger ved temperaturer og tryk over 100 °C og 1 bar. Vands egenskaber som opløsningsmiddel varierer med temperatur og tryk, og drastiske ændringer opnås ved det såkaldte kritiske punkt, dvs. ved en tempe-

ratur på 374 °C og et tryk på 221 bar. Over det kritiske punkt er vandet i en fjerde tilstandsform – den superkritiske fase, som har tæthed som en væske, mens mobiliteten er sammenlignelig med gassers. De fremstillede krystallers størrelse og form kan styres ved justeringer af temperatur og tryk i reaktoren. Derudover har ændringer i reaktionsparametre som pH, reaktantkoncentration og reaktionstid også indflydelse på produktet.



Billedet viser et kontinuert flow-apparat, som anvendes til hydrotermal syntese af magnetiske nanokrystaller. Det opsamlede produkt vaskes gentagne gange med vand og ethanol og centrifugeres for at adskille nanokrystallerne fra væsken. Prøven tørres derefter for at opnå et magnetisk nanokrystalpulver, som til sidst presses til en pille.



Et højtydende permanent magnetisk materiale skal besidde både en høj magnetisering og en stor magnetisk stabilitet. Det gælder eksempelvis de magneter, som sidder i en mobiltelefons højtaler og motor i vibratoren.

### Strontium-Hexaferrit – et lovende materiale

Neodym-magneter ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) er karakteriseret ved både at have høj remanens og høj koercivitet. Det skyldes henholdsvis de mange uparrede elektroner og en krystalstruktur, hvor atomernes indbyrdes placering er meget forskellig langs de tre rummelige akser. Et alternativ til neodym-magneter kan således forventes at have en krystalstruktur, som er forskellig langs de krystallografiske akser. Strontium-hexaferrit ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) er netop sådan et materiale. Strontium-hexaferrit og  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ligner hinanden strukturelt ved at have én krystallografisk akse, som er væsentligt længere end de andre akser. I begge tilfælde medfører det en specifik let magnetiseringsakse langs den lange krystallografiske akse, hvilket giver materialerne en enestående koercivitet. Fordelen ved strontium er, at det er langt billigere end neodym.

Grundlæggende er strontium-hexaferrit opbygget af de samme atomare lag, som findes i det mest kendte magnetiske materiale, magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Begge krystalstrukturer består af den tættest mulige pakning af iltatomer. Dog adskiller strontium-hexaferrit sig fra magnetit ved at bryde symmetrien og udskifte enkelte iltatomer i hvert femte lag med strontiumatomer. Denne beskedne ændring er nok til at give strontium-hexaferrit en koercivitet, som er omkring 40 gange større end magnetit. Strontium-hexaferrit er dermed et glimrende udgangspunkt for udvikling af bedre permanente magnetiske materialer.

Yderligere forbedringer af de magnetiske egenskaber kan opnås ved at styre nano- og mikrostrukturen af materialet. Som forklaret tidligere vil et magnetisk materiale over en vis størrelse inddelte sig i magnetiske domæner, som reducerer den overordnede magnetisering, idet domænerne har forskellige magnetiseringsretninger. Er krystallerne tilstrækkeligt små, vil de bestå af et enkelt magnetisk domæne, men reduceres størrelsen for meget, vil krystallerne blive superparamagnetiske. Der findes således en gylden mellemstørrelse, hvor krystallerne består af et enkelt magnetisk domæne og samtidig fastholder det mag-

**Videre læsning**

Aktuel Natuvidenskab:  
Krystallografi - Kemiens  
genfundne værktøj,  
5-2013 samt Nano-  
partikler på samlebånd,  
2-2014.

netiske moment. For at opnå materialer med gode magnetiske egenskaber er det med andre ord afgørende at kunne styre nanokrystallernes størrelse og orientering, når den makroskopiske magnet skal opbygges.

**Magneter på pilleform**

Man kan opnå denne kontrol på nanoskala ved at danne strontium-hexaferrit som små flade hexagonale krystaller med den lette magnetiseringsakse vinkelret på den flade side. Når man pakker krystallerne på denne måde, er de mekanisk forhindret i at dreje sig efter eksterne magnetiske påvirkninger. Et pulver af magnetisk stabile enkeltomænekrystaller kan således presses sammen til en tæt pille for at skabe et færdigt materiale med en høj magnetisk ydeevne.

Ved Center for Materiale Krystallografi på Aarhus

Universitet, er det lykkedes os at fremstille strontium-hexaferrit med den ønskede krystalstruktur, hvor én krystallografisk akse er signifikant forskellig fra de andre akser. Udførlige undersøgelser af, hvordan forskellige reaktionsparametre har indflydelse på dannelsen af krystaller ved hydrotermal syntese, har gjort det muligt at fremstille nanokrystaller med specifik størrelse og form efter behov. Lige nu ligger udfordringen i at presse krystallerne til en pille af det endelige magnetiske materiale. Det skyldes, at det høje tryk og temperaturen under presningen kan få krystallerne til at vokse, ændre orientering eller i værste fald forårsage en faseændring. De indledende forsøg har dog vist, at det er muligt at presse piller af materialet med høj densitet og gode magnetiske egenskaber. I fremtiden er målet at karakterisere nanokrystalstørrelsens indflydelse på de magnetiske egenskaber for yderligere at optimere magneternes ydeevne.

**Karakterisering af størrelse og form**

Den atomare struktur af krystallinske materialer kan undersøges med pulver-røntgendiffraction. Røntgendiffraction er et interferensfænomen i krystallinske materialer, hvori de interatomare afstande er i samme størrelsesorden som røntgenstrålens bølglængde.

Når en monokromatisk røntgenstråle rammer atomerne i krystalgitteret, vil disse udsende røntgenstråling i alle retninger med samme bølglængde som den indkomne stråling. For langt de fleste retninger, vil strålingen fra de forskellige atomer være ude af fase, og der sker destruktiv interferens. For bestemte retninger er bølgerne imidlertid i fase og giver anledning til en øget intensitet ved en bestemt vinkel. For vinklerne med konstruktiv interferens er to betingelser opfyldt: 1) Strålen reflekteres i et givent sæt af kry-

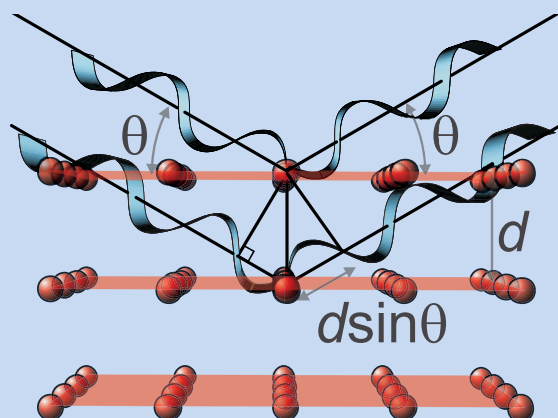
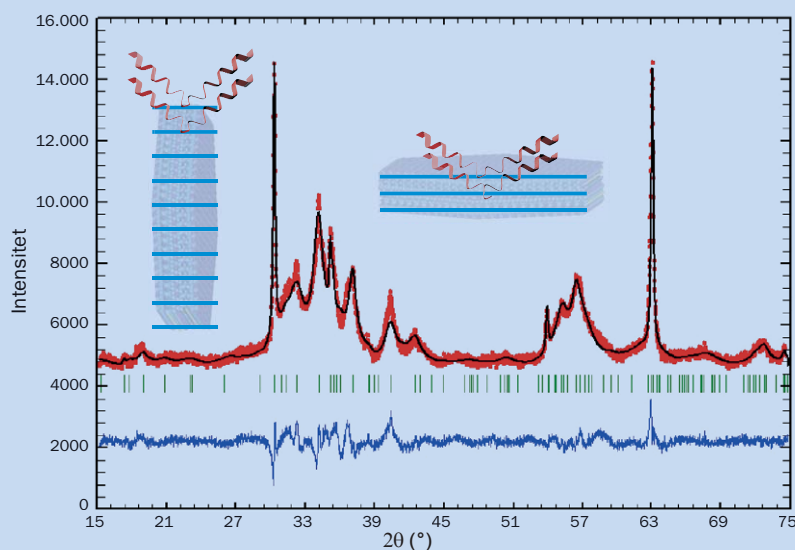


Illustration af kriteriet for konstruktiv interferens mellem røntgenstråler reflekteret i forskellige krystalplaner givet ved Bragg's lov.



Pulver-røntgendiffractionsmønster af  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Krystallernes form som illustreret bestemmes ud fra de forskellige bredder af diffraktionstoppe fra de forskellige krystallografiske retninger.

stalplaner i materialet, dvs. ind- og udfaldsvinkel er den samme og 2) de reflekterede bølger fra krystalplansættene er i fase med hinanden. Fasebetingelsen er opfyldt, når bølger reflekteret i naboplaner har tilbagelagt en ekstra vej-længde svarende til et helt antal bølglængder.

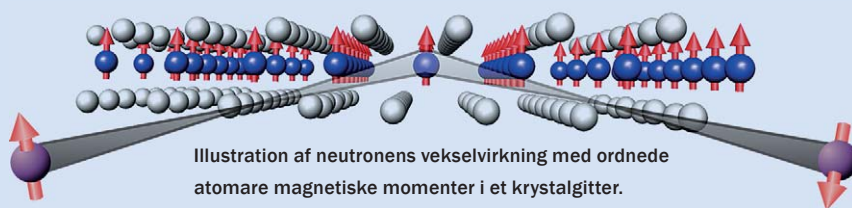
Ved hjælp af simpel trigonometri kan sammenhængen mellem diffraktionsvinkel og afstand mellem naboplaner udledes. Relationen kaldes Bragg's lov og er givet ved,  $\lambda = 2d \sin(\theta)$ . Her er  $\lambda$  røntgenstrålens bølglængde,  $d$  er afstanden mellem to nabokrystalplaner og  $\theta$  er ind- og udfaldsvinklen. Fra diffraktionsretningerne kan de interplanare afstande i krystalen findes, og ud fra dem kan atomernes præcise positioner og krystalstrukturen bestemmes.

Den spredte intensitet som funktion af vinklen på en pulverprøve giver anledning til et pulverdiffraktogram. Ved omhyggelig computeranalyse af pulverdiffraktionsmønstre kan krystalstrukturen, størrelsen, indbyrdes orientering og meget mere bestemmes.

## Måling med neutroner

Neutronspreddning kan bruges til at bestemme den magnetiske struktur på atomart niveau. Neutroner kan ligesom røntgenstråling sprede fra atomerne i krystalgitteret, men udover at vekselvirke med atomkernen bærer neutronerne også et magnetisk moment, som kan vekselvirke med de magnetiske momenter i prøven. I princippet kan en neutron betragtes som en lille stangmagnet, som vekselvirker med de atomare magnetiske momenter i prøvematerialet. Denne egenskab gør neutroner til et uundværligt værktøj til undersøgelse af magnetiske materialer.

Desværre er det forholdsvis svært at producere neutronerne, som kræves for at kunne udføre magnetiske spredningsforsøg. Neutronspreddningsforsøg kræver adgang til enten en forskningsatomreaktor eller en såkaldt spallationskilde. Verdens kraftigste neutronsplattationskilde – The European Spallation Source (ESS) – er netop nu under konstruktion i Lund, Sverige, kun 60 km fra København. De første neutroner vil blive produceret i 2019, og faciliteten vil muliggøre helt nye neutronspreddningsforsøg, som ikke kan udføres i dag. ESS vil gøre det muligt at nå nye landvindinger inden for magnetiske materialer.



Presningen er et kritisk trin i fremstillingen af det magnetiske materiale og er endnu ikke fuldt forstået. Nyt udstyr vil tillade os at undersøge materialet ved hjælp af røntgendiffraction mens pillerne presses, og dermed kan vi undersøge presningens

effekt på nanokrystallernes størrelse og orientering. Vi forventer derfor, at vi indenfor en overskuelig tidshorisont vil blive i stand til at producere magneter med bedre egenskaber end de konventionelle kommercielle hexaferritmagneter. ■