

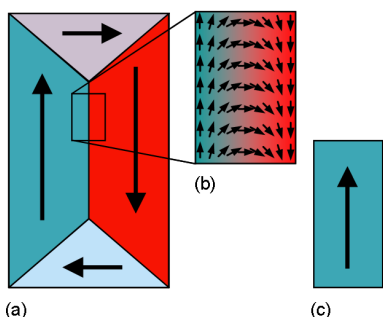
Magnetiske nanopartikler

Af Steen Mørup, Cathrine Frandsen og Mikkel Fougth Hansen, Danmarks Tekniske Universitet

Magnetiske materialer har på adskillige måder spillet en afgørende rolle for udviklingen af vores civilisation. I århundreder var kompasset en vigtig forudsætning for udforskningen af jordkloden, og H.C. Ørsteds opdagelse af elektromagnetismen i 1820 dannede basis for produktion og anvendelse af elektricitet i stor skala. Båndoptageren, der blev opfundet af Valdemar Poulsen i 1900, var det første eksempel på magnetisk datalagring, og hans opfindelse blev essentiel for udviklingen af den moderne computerteknologi, som har ført til fundamentale ændringer af samfundet. Denne udvikling ville være utænkelig uden magnetiske materialer, fordi teknologien er baseret på datalagring i magnetiske nanopartikler, d.v.s. magnetiske partikler med dimensioner på nanometerskala. Magnetiske nanopartikler har desuden anvendelser i adskillige andre former for moderne teknologi, og de spiller også på flere måder en væsentlig rolle i naturen [1].

Magnetisk datalagring og enkeltdomænepartikler

Nanopartiklers magnetiske egenskaber afviger på mange måder fra store krystaller. En magnetisk krystal vil normalt splitte op i et antal magnetiske domæner, d.v.s. områder med forskellig magnetiseringsretning, da dette reducerer den magnetostatiske energi (figur 1a). I en meget lille krystal er domænedannelse derimod ikke favorabel, fordi det vil kræve, at en stor del af de magnetiske atomer indgår i domænegrænser (figur 1b), og det koster energi. Derfor består en partikel under en vis kritisk størrelse af et enkelt domæne (figur 1c). Den kritiske størrelse ligger typisk i området mellem 10 og 1000 nm.

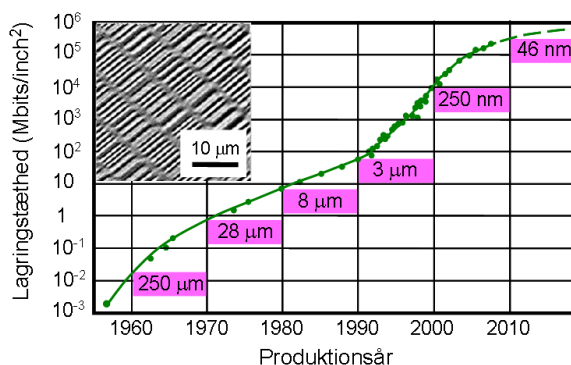


Figur 1. (a) Partikel med 4 magnetiske domæner. Pilene indikerer magnetiseringsretningerne. (b) Domænegrænse, hvor retningen af de magnetiske atomers momenter (små pile) drejer 180°. (c) Enkeltdomænepartikel.

Enkeltdomænepartikler med to foretrukne magnetiseringsretninger anvendes til magnetisk datalagring på en harddisk. En bit, som er den informationsbærende enhed på en harddisk, består typisk af et rektangulært område med adskillige enkeltdomænepartikler. Når partiklerne magnetiseres i et påtrykt magnetfelt under skrivning af data, vil de "huske" deres magnetiseringsretning som binær information "1" eller "0", og man kan senere aflæse den indlæste information. I modsætning hertil vil større partikler spontant splitte op i domæner, når det ydre felt fjernes, og de vil derfor "glemme" den indlæste information.

I årtier har der været et internationalt kapløb mellem store computerfirmaer om at lagre mere og mere in-

formation pr. arealenhed af en harddisk, og informationstætheden er nærmest blevet fordoblet hvert år som illustreret i figur 2. En af de parametre, der er afgørende i denne udvikling, er en reduktion af størrelsen af enkeltdomænepartiklerne. Imidlertid bliver de magnetiske egenskaber igen fundamentalt ændret, når partikelstørrelsen nærmer sig nogle få nanometer (2-20 nm). F.eks. kan magnetiseringsretningen begynde at fluktuere, hvilket gør partiklerne uegnede til datalagring.



Figur 2. Udviklingen af datalagringstæthed i harddiske siden 1950'erne. Tallene langs kurven angiver med 10 års interval en gennemsnitlig bitstørrelse. Indsat billede (fra www.veeco.com): Magnetisk signal fra en 3,2 Gb harddisk. Bit størrelsen er ca. 0,5 μm × 5 μm. Sort/hvid kontrast viser ændringen i magnetiseringsretning mellem bits.

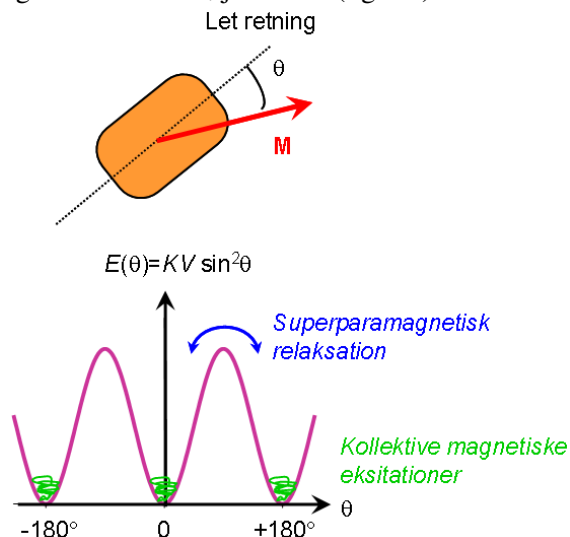
Superparamagnetisme

For at illustrere de magnetiske fluktuationer i nanopartikler kan vi først se på, hvordan den magnetiske energi afhænger af magnetiseringsretningen i en partikel. I simple tilfælde kan man have en magnetisk energi givet ved

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta. \quad (1)$$

Her er K en (materialeafhængig) magnetisk anisotropikonstant, V er partiklens volumen og θ er vinklen mellem magnetiseringsvektoren og en foretrukket magnetiseringsretning (en let retning) som vist i figur 3. For en partikel med magnetisk energi givet ved ligning (1) er der to lette magnetiseringsretninger ved

henholdsvis $\theta = 0^\circ$ og $\theta = 180^\circ$, og de er adskilt af en energibarriere med højden KV (figur 3).



Figur 3. Illustration af den magnetiske anisotropienergi og magnetiske fluktuationer i en nanopartikel. Ved lave temperaturer vil magnetiseringen fluktuere nær en af de lette retninger (kollektive magnetiske eksitationer). Ved højere temperaturer kan den termiske energi $k_B T$ være sammenlignelig med højden KV af energibarrieren mellem de to lette retninger, og magnetiseringen kan spontant skifte fra den ene lette retning til den anden (superparamagnetisk relaksation).

For meget små partikler kan energibarrieren blive sammenlignelig med den termiske energi, og så kan magnetiseringsretningen spontant fluktuere mellem de to lette retninger. Dette kaldes superparamagnetisk relaksation. Relaksationstiden, d.v.s. middeltiden mellem to magnetiseringsvendinger, er givet ved [2]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right). \quad (2)$$

τ_0 er af størrelsesorden $10^{-13} - 10^{-9}$ s, k_B er Boltzmanns konstant ($= 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) og T er den absolutte temperatur. Den magnetiske anisotropikonstant kan typisk have en størrelse mellem 10^3 og 10^6 J/m³.

Glemsomme nanomagnet

Som et eksempel kan vi se på partikler med $K = 10^5$ J/m³ og $\tau_0 = 10^{-11}$ s. I en partikel med en diameter på 2 nm, vil relaksationstiden ved stuetemperatur være tæt på 10^{-11} s, mens en partikel med en diameter på 8 nm vil have en relaksationstid på $6,5 \cdot 10^{-9}$ s. Sådanne partikler vil være uanvendelige til datalagring, da enhver skreven information vil være borte næsten øjeblikkeligt. Partikler med en diameter på 16 nm vil derimod ifølge formel (2) have en relaksationstid på $3,1 \cdot 10^{11}$ s og vil derfor kunne "huske" den skrevne information i årtusinder ($1 \text{ år} = 3,2 \cdot 10^7$ s).

De partikler, der i dag anvendes til informationslagring i harddiske, har typisk en størrelse omkring 10 nm, og de er fremstillet af materialer med meget stor magnetisk anisotropi ($K > 5 \cdot 10^5$ J/m³). Partikelstørrelsen er i det kritiske område, hvor partiklerne er små nok til at være enkeltomænepartikler, men

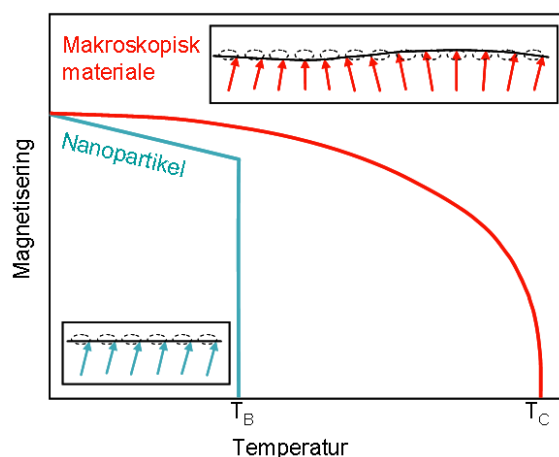
så store, at man kan se bort fra superparamagnetisk relaksation. For at kunne forøge informationstætheden har man ændret lagringsmetoden, således at den magnetiske information skrives vinkelret på diskens plan i stedet for i diskens plan. Ved at lave partiklerne større i tykkelsesretningen af disken kan bits'ene pakkes tættere, samtidig med at volumen af partiklerne i en enkelt bit kan holdes konstant.

Uniforme spinbølger

Nanopartiklers magnetiske egenskaber afviger også på andre måder fra makroskopiske materialers. I en makroskopisk krystal vil magnetiseringen aftage med stigende temperatur på grund af tilstedeværelse af såkaldte spinbølger (magnoner), som er magnetiske eksitationer, hvor de magnetiske momenter af atomerne snurrer rundt omkring en let retning på en måde, så der er en lille vinkel mellem nabospin. Dette er illustreret i figur 4. Disse forstyrrelser af den perfekte orden udbreder sig som bølger med forskellig bølgelængde og giver anledning til, at magnetiseringens temperaturafhængighed ved lave temperaturer følger den såkaldte Bloch lov

$$M(T) = M(0)[1 - BT^{3/2}], \quad (3)$$

hvor B er en konstant.



Figur 4. Illustration af spinbølger i makroskopiske krystaller (røde pile) og uniforme eksitationer i nanopartikler (blå pile) samt tilhørende magnetisering som funktion af temperatur (henholdsvis rød og blå kurve). T_B er blokeringstemperaturen, over hvilken nanopartiklerne udviser hurtig superparamagnetisk relaksation. T_C er Curie temperaturen, over hvilken den magnetiske orden i makroskopisk materiale forsvinder.

I nanopartikler er den superparamagnetiske relaksation langsom ved lave temperaturer, men spinbølger med udvalgte bølgelængder, der er bestemt af partikelstørrelsen, kan eksistere. Man siger at spinbølgespektret er kvantiseret i nanopartikler, og kun bølger, hvor et helt antal halve bølgelængder er lig med partikelstørrelsen, er tilladte. Ved lave temperaturer bliver de magnetiske eksitationer i nanopartikler domineret af en speciel type spinbølger, uniforme eksitationer, der er karakteriseret ved, at hele partiklens magnetiske moment drejer rundt omkring en let retning,

således at alle atomare magnetiske momenter er parallelle (figur 4). De uniforme eksitationer giver anledning til, at magnetiseringens temperaturafhængighed er givet ved

$$M(T) \cong M(0) \left[1 - \frac{k_B T}{2KV} \right]. \quad (4)$$

Denne lineære temperaturafhængighed, som er forskellig fra Blochs lov, er specifik for nanopartikler, og det ses, at jo mindre en partikel er, jo hurtigere bliver magnetiseringen reduceret med stigende temperatur. Disse magnetiske fluktuationer (kollektive magnetiske eksitationer) blev først påvist ved hjælp af Mössbauer spektroskopi i studier af nanopartikler af magnetit (Fe_3O_4) [3] og er senere også studeret med neutronspreddning [4].

Temperaturafhængigheden af magnetiseringen i en nanopartikel, sammenlignet med makroskopisk materiale, er vist skematisk i figur 4. Ved lave temperaturer ses den lineære temperaturafhængighed af magnetiseringen i nanopartikler. Over en kritisk blokeringsstemperatur T_B er den superparamagnetiske relaksation så hurtig, at den observerede (midlede) magnetisering er nul.

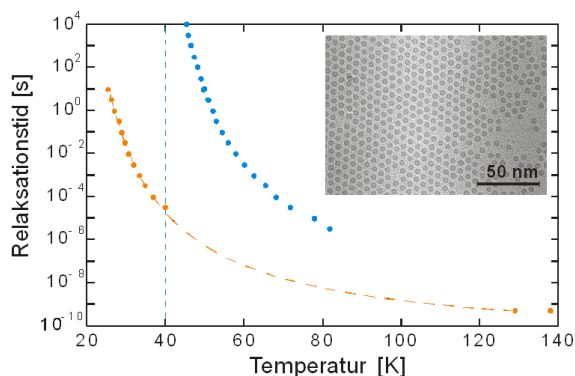
Dipolvekselvirkning

Magnetiske materialers egenskaber afhænger af vekselvirkninger mellem magnetiske dipoler. I en krystal er klassisk magnetisk dipolvekselvirkning mellem atomer med magnetisk moment på nogle få Bohr magnetoner (en Bohr magneton = $0,927 \cdot 10^{-23}$ J/T er det magnetiske moment af en elektron) så svag, at den langtfra kan forklare f.eks. jerns magnetiske egenskaber. Den magnetiske orden i faste stoffer skyldes en korttrækkende kvantemekanisk vekselvirkning, som kaldes exchange vekselvirkning.

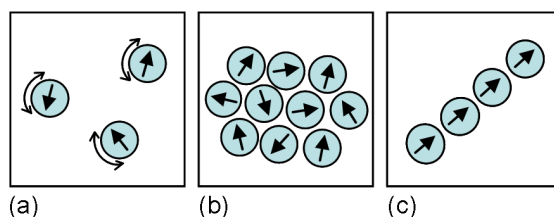
En nanopartikel af f.eks. jernoxid med en diameter på 5-10 nm kan have et magnetisk moment af størrelsesorden 10.000 Bohr magnetoner. Det betyder, at magnetisk dipolvekselvirkning mellem nanopartikler kan være mange gange stærkere end dipolvekselvirkningen mellem enkelte atomer i en krystal, selvom partiklerne er separeret med et par nm, og det kan resultere i magnetisk orden af partiklernes magnetiske momenter selv ved temperaturer over 100 K.

Dipolvekselvirkningen mellem partikler er studeret i bl.a. suspensioner af superparamagnetiske jernkarbidpartikler i olie [5]. I figur 5 er vist et transmissions elektron mikroskopi billede af disse partikler, og grafen i figur 5 viser temperaturafhængigheden af relaksationstiden i to prøver med forskellig middelafstand mellem partiklerne. Den mest fortyndede prøve har en relaksationstid, der divergerer nær ved det absolutte nulpunkt i overensstemmelse med ligning (2). Relaksationstiden i den mere koncentrerede prøve, hvor dipolvekselvirkningen mellem nanopartiklerne er kraftig, divergerer ved en temperatur på omkring 40 K. Lige under denne temperatur er de isolerede nanopartikler i den fortyndede prøve stadig superparamagnetiske (som illustreret i figur 6a), mens partiklernes

magnetiseringsretninger i den koncentrerede prøve er "frosset fast" i tilfældige retninger på grund af klassisk magnetisk dipolvekselvirkning. I figur 6b er illustreret en sådan "dipol glas". Hvis partiklerne danner kæder, vil dipolvekselvirkningen betyde, at partiklernes magnetiseringsretninger ensrettes i kædens retning som vist i figur 6c.



Figur 5. Den målte relaksationstid af magnetiske jernkarbidpartikler med ens størrelse og en diameter på 4,7 nm (se indsat elektronmikroskopibillede). De orange punkter er data for en meget fortyndet prøve, mens de blå punkter er data for en koncentreret prøve. Fra [5].



Figur 6. Illustration af vekselvirkende nanopartikler. (a) Isolerede nanopartikler, domineret af superparamagnetisk relaksation. (b) Nanopartikler der vekselvirker og danner en "dipol glas". (c) Nanopartikler, der danner en kæde med ensrettede dipolmomenter.

Exchange vekselvirkning mellem nanopartikler

Hvis magnetiske nanopartikler er i kontakt, kan den kvantemekaniske exchange vekselvirkning mellem overfladeatomer af nabopartikler være betydelig [6,7]. Der er set eksempler på, at nanopartikler i væske sætter sig sammen som legoklodser, således at både den krystallografiske og den magnetiske struktur fortsætter hen over partikelgrænsefladerne, og det giver anledning til kraftig undertrykkelse af relaksationen [7]. Dette åbner muligheder for fremstilling af magnetiske nanomaterialer med specielle morfologier og magnetiske egenskaber, som kan have særlige anvendelser.

Teknologiske anvendelser

Magnetiske nanopartikler benyttes, udover anvendelsen til datalagring, også i bl.a. magnetiske væsker, der er stabile suspensioner af magnetiske nanopartikler i f.eks. olie. De blev udviklet af NASA i 1960'erne, fordi man havde behov for at kontrollere væsker i satellitter, hvor der ikke er tyngdekraft. I dag bruges magnetiske væsker bl.a. i diskanthøjttalere, hvor væsken holdes fast af magnetiske kræfter i gabet i højttalermagneten og hjælper til at lede varmen væk fra svingspolen og til at dæmpe uønskede svingninger.

Et andet, meget hurtigt voksende anvendelsesområde af magnetiske nanopartikler er inden for bioteknologi og medicin [8], hvor partiklerne i dag benyttes f.eks. til at give forbedret kontrast i magnetisk resonans (MR) skanning. Desuden er der mange forskningsaktiviteter vedr. anvendelser af nanopartikler til behandling af kræft. Man kan f.eks. binde de molekyler, der anvendes til kemoterapibehandlinger, til overfladen af magnetiske nanopartikler. Ved hjælp af ydre magnetfelter kan de fastholdes i de områder, hvor der er behov for behandlingen. Hermed kan man opnå en koncentreret behandling af det syge væv, uden at resten af patientens væv bliver væsentligt påvirket af medicinen.

I andre forskningsprojekter arbejdes med injektion af magnetiske nanopartikler i kræftsvulster, og ved at udsætte dem for et højfrekvent elektromagnetisk felt kan man skabe en lokal opvarmning, der dræber de syge celler .

Geomagnetisme

I naturen finder man hyppigt magnetiske partikler af f.eks. magnetit (Fe_3O_4). Nanopartikler af magnetiske mineraler i jordens skorpe fungerer til dels som jordens magnetiske hukommelse. Når en lava afkøles, vil de magnetiske partikler blive magnetiseret i jordens magnetfelts retning, og studier af bjergarter kan derfor give information om ændringer af jordens magnetfelt i fortiden (f.eks. polvendinger) og forskydninger af strukturer i jordoverfladen. Magnetiseringsmålinger på bjergarter har været stærkt medvirkende til at understøtte teorierne for polvendinger og kontinentaldrift.

Naturlige kompasser af nanopartikler

I mange levende organismer spiller magnetiske nanopartikler også en vigtig rolle. Visse bakterier indeholder en kæde af magnetiske nanopartikler [9] (figur 7), hvor partiklerne på grund af dipolvekselvirkning har en fælles magnetiseringsretning som illustreret i figur 6c. Kæden af partikler fungerer som et kompas, der gør det muligt for bakterierne at navigere ved hjælp af jordens magnetfelt. Partiklerne har en diameter på omkring 50 nm, og de er, ligesom de partikler der anvendes til datalagring på en harddisk, så store, at de ikke er superparamagnetiske, men små nok til at være enkeltomånepartikler.



Figur 7. Elektronmikroskopi-optagelse (med kunstige farver) af en magnetotaktisk bakterie med et indbygget kompas af ca. 50 nm store magnetiske jernoxidpartikler (røde). Reproduceret med tilladelse fra Macmillan Publishers Ltd: Nature 343 (1990) 213, copyright (1990).

Inden for de seneste årtier er man blevet opmærksom på, at også større dyr, som myrer, bier, ørreder, hummere, havskildpadder, brevduer og mange andre har et indbygget magnetisk kompas baseret på magnetiske nanopartikler, som de kan udnytte til at navigere ved hjælp af jordens magnetfelt [10, 11]. Forståelsen af de mekanismer, der danner partiklerne og sætter de levende organismer i stand til at navigere ved hjælp af jordens magnetfelt, er en ny videnskabelig udfordring.

Litteratur

- [1] J.M. Feinberg og R.J. Harrison (Eds) (2009) *Elements* 5 209-246.
- [2] L. Néel (1949) *Ann. Geophys.* 5 99 ; W.F. Brown (1963) *Phys. Rev.* 130 1677.
- [3] S. Mørup og H. Topsøe (1976) *Appl. Phys.* 11 63.
- [4] K. Lefmann, L.T. Kuhn, C. Frandsen og C.R.H. Bahl (2007) *Kvant* 18 (2) 9.
- [5] C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M.F. Hansen, F. Bødker og S. Mørup (1997) *Phys. Rev. Lett.* 79, 5154.
- [6] M.F. Hansen, C.B. Koch og S. Mørup (2000) *Phys. Rev. B* 62, 1124.
- [7] C. Frandsen, C.R.H. Bahl, B. Lebech, K. Lefmann, L.T. Kuhn, L. Keller, N.H. Andersen, M. von Zimmermann, E. Johnson, S.N. Klausen og S. Mørup (2005) *Phys. Rev. B* 72, 214406.
- [8] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert og E. Duguet (2006). *Prog. Solid State Chem.* 34, 237.
- [9] R.J.P. Williams (1990). *Nature* 343, 213.
- [10] M.M. Walker, C.E. Diebel og C.R. Green (2000) *J. Appl. Phys.* 87 4653.
- [11] W. Wiltschko og R. Wiltschko (2005) *J. Comp. Physiol. A.* 191, 675.



Steen Mørup er dr. techn. og professor emeritus ved Institut for Fysik, Danmarks Tekniske Universitet. Han har i mange år beskæftiget sig med anvendelse af Mössbauer spektroskopi og andre eksperimentelle teknikker til studier af magnetiske nanopartikler.



Cathrine Frandsen er lektor ved Institut for Fysik, Danmarks Tekniske Universitet. Cathrine har især studeret vekselvirkninger mellem magnetiske nanopartikler ved hjælp af bl.a. Mössbauer spektroskopi og neutronspreddning.



Mikkel Fougt Hansen er lektor ved DTU Nanotech. Mikkel har studeret magnetiske nanopartikler i en årrække, men arbejder nu især med anvendelser af magnetisme til sensorer og bioanalyse i lab-on-a-chip systemer.