



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Nuclear magnetic resonance force microscopy at millikelvin temperatures

Haan, A.M.J. den

Citation

Haan, A. M. J. den. (2016, March 9). *Nuclear magnetic resonance force microscopy at millikelvin temperatures. Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/38444>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/38444>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/38444> holds various files of this Leiden University dissertation

Author: Haan, Arthur den

Title: Nuclear magnetic resonance force microscopy at millikelvin temperatures

Issue Date: 2016-03-09

Samenvatting

Een kernspinresonantiekrachtmicroscop (zie titel) is een apparaat dat wij ontwikkelen voor het in hoge resolutie in beeld brengen en meten van driedimensionale structuren van materialen.

In dit proefschrift worden methoden en experimenten beschreven die de ontwikkeling van dit apparaat weergeven. Daarnaast laten we metingen zien waarbij, zij het in lagere resolutie, alle eigenschappen van de microscoop worden gebruikt. Het hoofddoel van deze experimenten is om bij te dragen aan de ontwikkeling van een microscoop die driedimensionale structuren van biologische monsters op nagenoeg atomair niveau in beeld kan brengen. Het bereiken van dit doel kan zeker op het gebied van celmembraaneiwitten een significante betekenis hebben, mede omdat deze eiwitten een doelwit vormen voor de ontwikkeling van medicijnen en voor het inzichtelijk maken van de functionaliteit van deze eiwitten. Deze celmembraaneiwitten kunnen door huidige technieken moeilijk in beeld gebracht worden. Naast deze toepassing kunnen tijdens de ontwikkeling van de microscoop ook experimenten worden gedaan voor de wetenschap, waarin met name vaste stoffysica een belangrijk onderdeel kan zijn. Wij laten hiervan twee voorbeelden zien.

Onze groep is gespecialiseerd in het ontwikkelen van deze microscopetechniek bij zeer lage temperaturen, namelijk vanaf 0.01 graad Kelvin boven het absolute nulpunt. Bij deze lage temperaturen is de gevoeligheid groter en kunnen er bijzondere eigenschappen naar voren komen bij complexe materialen in de vaste stoffysica.

Aangezien voor metingen in de vaste stoffysica een minder hoge resolutie vereist is kunnen resultaten in een kleiner tijdsbestek worden verwacht. Gedurende deze experimenten kunnen de (meestal) vereiste verfijningen een grote bijdrage leveren aan het uiteindelijke hoofddoel.

De hierboven genoemde microscoop wordt in het Engels "Magnetic Resonance Force Microscope" genoemd. De werking van de microscoop zit deels in de naam verscholen en heeft gelijkenissen met de werking van de welbekende magnetic resonance imaging (MRI) scanner. In beide technieken worden de magnetische eigenschappen van de kernen van atomen gebruikt. Het is ook mogelijk, zoals in het proefschrift van G. Wijts [26], om de eigenschappen van de elektronen in een materiaal te benutten. Alhoewel het effect van de elektronen vele malen (ongeveer 1000x) groter is dan de effecten van kernen, zijn de gegevens vaak lastig te interpreteren, onder andere vanwege complexe interacties met andere elektronen.

In het volgende gedeelte wordt de microscoop (magnetic resonance force microscope) in het kort uitgelegd.

Afhankelijk van de samenstelling van de kern van een atoom, bevat de kern een magnetisch moment ('magneetje'). Dit wordt veroorzaakt doordat de kern een kwantummechanische eigenschap bezit, namelijk kernspin. In aanwezigheid van een magnetisch veld, zullen deze 'magneetjes' in de kernen zich, net als een kompasnaald, richten in het magnetische veld.

Omdat de temperatuur de richting van de 'magneetjes' ook kan beïnvloeden, zullen bij hoge temperaturen effectief maar weinig 'magneetjes' richten naar het magneetveld (1 op de 200000 voor waterstof bij kamertemperatuur en bij een magnetisch veld van 1 Tesla).

Alleen als de meerderheid van de 'magneetjes' in de richting van het magneetveld staat kunnen ze op een zodanige manier gemanipuleerd worden dat ze gemeten kunnen worden. Een zeer sterk veld, zoals bij een MRI-scanner (3 Tesla tot 7 Tesla), is daarom nodig om voldoende 'magneetjes' te laten richten bij kamertemperatuur (1 op de 30000 bij 7 Tesla). Als het niet om het in beeld brengen van mensen gaat, maar van een klein monster, kunnen we deze ook afkoelen naar zeer lage temperaturen. Bij deze lage temperaturen staan veel meer 'magneetjes' in de richting van het magneetveld, bijvoorbeeld bij 10 mK staat 1 op de 5 'magneetjes' in de richting van een magneetveld van 1 Tesla.

Net als in een MRI-scanner willen we met deze kernspinresonantiekrachtmicroscopie (MRFM) de dichtheid van de 'magneetjes' op alle plekken in het monster bepalen. De nauwkeurigheid van deze microscoop willen we uiteindelijk zodanig verhogen dat we de exacte locatie van ieder 'magneetje' te weten kunnen komen.

Een andere eigenschap die de kernen ('magneetjes') met zich mee brengen is een tollende beweging in een magneetveld. Net als een tol in een zwaartekrachtveld (bijvoorbeeld op aarde) gaat precesseren, zullen deze 'magneetjes' in een magneetveld met een bepaalde frequentie gaan precesseren. Deze frequentie wordt evenredig groter als het magneetveld toeneemt. Hetzelfde geldt voor een tol op de maan, waar die langzamer zal precesseren dan op aarde door een lager zwaartekrachtveld.

Om de 'magneetjes' te kunnen meten moeten deze zodanig gemanipuleerd worden dat deze een ander signaal afgeven. Deze manipulatie kan worden geïnduceerd door radio frequente magnetisch velden (RF-veld) uit te zenden waarvan de frequentie exact gelijk is aan het tollende van de 'magneetjes'. Dit wordt resonantie genoemd. Door dit effect zal het 'magneetje' gaan draaien ten opzichte van het aangelegde magnetische veld. Na deze draaiing zullen de 'magneetjes' een ander signaal afgeven aan de detector.

De detectie in een MRI-scanner geschiedt door middel van een spoeltje dat de veranderende magneetvelden opvangt van de tollende 'magneetjes'. Deze veranderingen zijn maximaal als de 'magneetjes' loodrecht op het aangelegde magneetveld tollende.

De detectie in een magnetische resonantie microscoop wordt op een andere wijze verkregen. Hier wordt de richting (die mogelijk veranderd is door een RF-veld) gemeten door de kracht van deze 'magneetjes' op een ander magneetje, het detectiemagneetje, te meten. Door dit detectiemagneetje vast te maken aan een hefboompje (dun flexibel naaldje) kan deze een bepaalde uitwijking krijgen onder invloed van de richting van de 'magneetjes'. Nauwkeurige meting van de uitwijking van dit detectiemagneetje zegt iets over de kracht die deze 'magneetjes' uitoefenen op het detectiemagneetje.

Zowel in een MRI-scanner als in een kernspinresonantiekrachtmicroscopie (MRFM)

kunnen driedimensionale afbeeldingen gemaakt worden door een speciaal magneetveld aan te leggen waarvan de grootte gradueel varieert in het object of het monster (gradiënt magneetveld). Hierdoor tollen de ‘magneetjes’ op verschillende frequenties in het object of monster, waardoor alleen de ‘magneetjes’ worden gemanipuleerd waarvan de frequentie correspondeert met de frequentie van het RF-veld (radiogolven). Een driedimensionale afbeelding kan worden verkregen door dit gradiënt magneetveld te veranderen of door de frequentie van de radiogolven te veranderen.

In tegenstelling tot een MRI-scanner, waar spoelen worden gebruikt voor het gradiënt magneetveld, wordt in deze krachtmicroscop (MRFM) het detectiemagneetje zelf gebruikt, welke door zijn kleine afmeting (3 micrometer) vanzelf een gradiënt magneetveld creëert, waardoor de ‘magneetjes’ met de ‘juiste’ frequentie vanzelf worden geselecteerd. Een driedimensionale afbeelding wordt in dit geval verkregen via het scannen door het detectiemagneetje in drie dimensies en vervolgens een complex conversiealgoritme toe te passen.

Ondanks dat de resolutie die de krachtmicroscop heeft behaald (10 nanometer) vele malen groter is (1 miljard keer) dan de beste MRI-scanner, moeten vele stappen worden gezet om een gevoeligheid te halen waarbij individuele kernen (‘magneetjes’) zichtbaar worden in drie dimensies. Deze vereiste gevoeligheid ligt aan de zeer kleine kracht van een kernspin op het detectiemagneetje aan het hefboompje, welke slechts rond de 10 zeptonewton ($10 \cdot 10^{-21}$ N) is voor waterstof. Deze kracht is vergelijkbaar met de zwaartekracht tussen een mens en een mug op meer dan 100 meter afstand. De kracht op het magneetje resulteert weer in verplaatsing van het hefboompje met vaak een zeer kleine uitwijking, rond de picometer (10^{-12} meter). Zeker bij lage temperaturen is het een uitdaging om deze kleine bewegingen om te zetten in een meetbaar signaal. Een conventionele manier om deze bewegingen waar te nemen is door middel van een *laser interferometer*, een optische techniek, waarbij het hefboompje wordt beschenen door een laser. Echter bij lage temperaturen zorgt de warmtedissipatie van de laser in het hefboompje voor opwarming, wat ook de gevoeligheid verlaagt.

Wij gebruiken voor het detecteren van de beweging van het hefboompje een “Superconducting Quantum Interference Device” (SQUID). Via een supergeleidend spoeltje zet dit apparaatje de beweging van het magneetje aan het hefboompje om in een elektrisch signaal. Doordat in dit circuit verwaarloosbare dissiperende elementen aanwezig zijn, resulteert deze techniek in een manier om de detectie van de beweging van het hefboompje bij millikelvin temperaturen te meten.

Een andere moeilijkheid bij millikelvin temperaturen is de warmte die ontstaat door het genereren van een RF-veld. Voor het genereren van dit RF-veld, gebruiken we een supergeleidend microdraadje (met een rechthoekige doorsnede van 0.3 micrometer bij 2 micrometer) waar we zo hoog mogelijke RF-stromen doorheen willen sturen. Ondanks dat deze supergeleidende draadjes bij constante stroom geen weerstand hebben, loopt de weerstand snel op wanneer oscillerende stromen met hoge frequenties door dit microdraadje worden gestuurd. Dit resulteert in warmteontwikkeling bij het monster. Deze warmteontwikkeling wordt volgens ons veroorzaakt door kleine ‘wervelwindjes’ van stroompjes die zich verplaatsen [31]. De uitleg en meerdere verbeteringen staan beschreven in hoofdstuk 2 en hoofdstuk 3.

Naast deze technische implementaties is veel aandacht besteed aan onderdelen om de gevoeligheid te verbeteren. Voorbeelden zijn de optimalisatie van het hefboompje,

het verkleinen en versterken van het magneetje en het werken bij lage temperaturen. Zoals eerder gezegd, heeft onze groep zich gespecialiseerd in lage temperaturen, wat de gevoeligheid op twee manieren vergroot. Ten eerste doordat de beweging van het hefboompje door de temperatuur minder wordt en daardoor het spin-sigitaal beter zichtbaar wordt. Ten tweede doordat effectief meer ‘magneetjes’ zich richten in het aangelegde magneetveld.

Daarnaast hebben we het magneetje dat vastzit aan het hefboompje verder verkleind, wat hopelijk een groter gradueel veranderend magneetveld genereert, zoals beschreven in hoofdstuk 4. Dit zorgt voor een grotere selectiviteit omdat er een kleiner frequentiegebiedje correspondeert met de radiofrequentie van de radiogolven. Ook geeft het een betere gevoeligheid, omdat de ‘magneetjes’ in een groter gradiënt magneetveld meer kracht kunnen uitoefenen op het detectiemagneetje aan het hefboompje.

Naast temperatuur kunnen trillingen ook voor extra sigitaal op het hefboompje zorgen, waardoor het sigitaal van de ‘magneetjes’ verdoezeld wordt. We gebruiken voor onze opstelling, vanwege de vereiste lage temperaturen, een koelmachine (cryostaat) welke vele vibraties met zich meebrengt. Deze vibraties worden veroorzaakt door een koelmechanisme dat heliumgas in een gesloten compartiment pulserend in en uit het systeem haalt. Ondanks dat er koelmethode zijn waar de trillingen lager zijn heeft deze koelmethode de voorkeur voor MRFM-toepassingen vanwege meerdere redenen: er hoeft geen heliumgas toegevoegd te worden, de experimenteertijd kan veel langer zijn, de ruimte voor het experiment kan groter zijn en het apparaat is minder arbeidsintensief (als er niets defect raakt!).

Desalniettemin is het ook noodzakelijk voor MRFM om deze trillingen tot een minimum te reduceren. Dit kan worden bereikt door meerdere mechanismen in de cryostaat in te bouwen, waaronder veerophanging, demping (d.m.v. eddy current dempers) en loskoppeling van het vibrerende koelmechanisme (de *pulsbuis*). Implementatie hiervan heeft ons in staat gesteld om met dit koelmechanisme een zeer trillingsgevoelige meting uit te voeren met een “Scanning Tunneling Microscope” (STM), waarbij koolstofatomen in beeld zijn gebracht. De technieken voor de trillingsdemping en het STM-experiment staan nauwkeurig beschreven in hoofdstuk 5.

Door de inspanning op onder andere deze technisch uitdagende gebieden zijn wij in staat geweest om voor het eerst kernspinresonantie door middel van mechanische detectie (het detectiemagneetje met hefboompje) bij millikelvin temperaturen (vanaf 43 mK) uit te voeren. Daarnaast hebben we een nieuw formalisme voor de interactie van ongepaarde elektronenspinnen met een MRFM-hefboompje experimenteel kunnen bevestigen door meerdere experimenten uit te voeren boven een siliciummonster met een vanzelf ontstane dunne siliciumoxidelaag. Dit experiment en het kernspinresonantie-experiment staan beschreven in respectievelijk hoofdstuk 6 en hoofdstuk 7.

In het laatste hoofdstuk (hoofdstuk 8) van dit proefschrift worden radiofrequente pulsen beschreven die relevant zijn voor toekomstige onderzoeken in met name onze groep. Het biedt daarnaast ook een achtergrond in een deel van de uitgebreide kernspinresonantietheorie.