



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Magnetic resonance force microscopy for condensed matter

Wagenaar, J.J.T.

### Citation

Wagenaar, J. J. T. (2017, July 5). *Magnetic resonance force microscopy for condensed matter. Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/50492>

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/1887/50492>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/50492> holds various files of this Leiden University dissertation

**Author:** Wagenaar, Jelmer J.T.

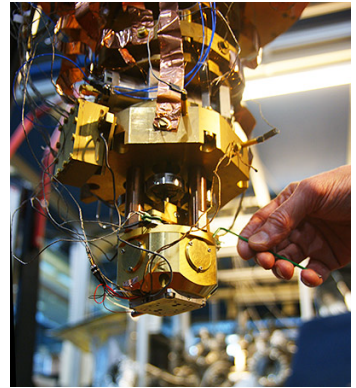
**Title:** Magnetic resonance force microscopy for condensed matter

**Issue Date:** 2017-07-05

# Samenvatting

IN HET HUYGENS - KAMERLINGH ONNES LABORATORIUM probeert de Oosterkamp-groep een microscoop te bouwen die plaatjes kan maken van eiwitten met atomaire precisie. Hiervoor wordt bij extreem lage temperaturen MRI (magnetic resonance imaging) gecombineerd met AFM (atomic force microscopy). Naast de mogelijkheden om biologische materialen met nanometer resolutie driedimensionaal in beeld te brengen, kunnen magnetische-resonantie-experimenten op de nanoschaal antwoorden geven op vragen in de fundamentele vastestoffysica.

DIT HOOFDSTUK IS GEBASEERD OP J. J. T. WAGENAAR, 'MAGNETISCHE RESONANTIE KRACHTMICROSCOPIE OP DE NANOSCHAAL BIJ MILLIKELVIN TEMPERATUREN', te verschijnen in het *Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde*, 2017

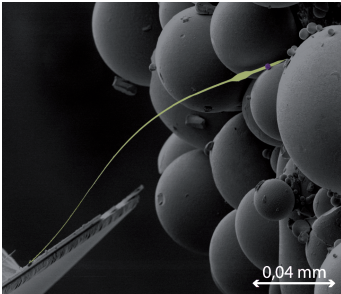


Figuur S1: De MRFM van de Oosterkamp-groep. Het experiment vindt plaats in het onderste kamertje, afgeschermd door supergeleidend materiaal.

### *De heilige graal van microscopie*

Zowel de scheikunde, de biologie als de (bio)-fysica, houdt zich bezig met het bepalen van de driedimensionale structuur van eiwitten. Hoewel de volgorde van de aminozuren vaak bekend is, is het juist de precieze driedimensionale structuur die de werking bepaalt. Verschillende ziektes, zoals Alzheimer en Parkinson, hebben mogelijk hun oorzaak in een verkeerd gevouwen eiwit.

Helaas is het vooralsnog erg moeilijk om de driedimensionale structuur van ieder eiwit te ontrafelen. Kristallografie (röntgen- en elektronendiffractie) kan atomaire precisie halen, maar alleen als een grote hoeveelheid eiwitten in kristalvorm is gebracht, iets dat niet bij alle eiwitten lukt. Ook wordt het eiwit op deze manier uit zijn natuurlijke omgeving gehaald en bovendien kan de ordening in het kristal de structuur wijzigen. Elektronenmicroscopie (EM) is een krachtige techniek met een resolutie beneden de nanometer, wanneer veel verschillende identieke kopieën van het eiwit beschikbaar zijn. Omdat een elektronenbundel schade toebrengt aan een biologisch preparaat bereikt EM een resolutie van enkele nanometers wanneer er geen identieke kopieën van het eiwit zijn. Onze techniek, magnetische resonantie krachtmicroscopie (MRFM) maakt gebruik van MRI technieken, zodat met magnetische velden diep binnen in een object gekeken kan worden, zonder schade aan te richten. Door deze techniek te combineren met AFM, een techniek die bewezen atomaire resolutie haalt op een oppervlak, hopen we een microscoop te bouwen die in staat is om willekeurige eiwitten en eiwitcomplexen driedimensionaal te ontrafelen.



Figuur S2: Een klein magnetisch balletje (diameter 3  $\mu\text{m}$ , moeilijk zichtbaar, paars ingekleurd) wordt geplakt aan het einde van een flexibel nanodraadje (lengte 100  $\mu\text{m}$ , geel ingekleurd). Samen vormen ze de krachtsensor van de microscoop. Plaatje is gemaakt met een scannende elektronenmicroscoop door Martin de Wit.

### *Een magnetische schommel*

MRFM maakt gebruik van een klein magnetisch balletje (diameter 3  $\mu\text{m}$ ) dat gelijmd wordt aan een flexibel nanodraadje (Fig. S2). Samen vormen zij de krachtsensor van de microscoop. Wanneer het magnetisch balletje in de buurt gebracht wordt van datgene wat we willen meten, bijvoorbeeld een biologisch eiwit, voelt het de magneti-

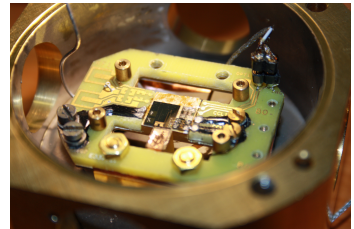
sche velden van het preparaat. Elektronen en sommige kernen hebben een spin, dit betekent dat zij zelf een klein magneetje zijn. De noordpool van deze magneetjes kan omhoog of omlaag staan. Zo kun je je voorstellen dat wanneer de noordpool van een kernspin in de richting staat van de noordpool van de magneet aan het draadje, er afstoting plaatsvindt. Er wordt een kracht uitgeoefend op het nanodraadje, en dit zal hierdoor een beetje doorbuigen.

Op het moment dat het nanodraadje een beetje doorbuigt, maken we gebruik van magnetische resonantie door met radio-frequente straling de oriëntatie van de kernspin om te draaien. Dit zorgt ervoor dat het flexibele nanodraadje de andere kant op beweegt. Door dit omdraaien op de juiste momenten te doen, namelijk op tweemaal de resonantiefrequentie van het nanodraadje, kan het nanodraadje net zoals een schommel worden aangedreven. Dit zorgt ervoor dat de extreem kleine doorbuiging (een miljoenste van een nanometer voor een enkele kernspin) kan worden versterkt, zodat het gemakkelijker te detecteren is.

Willen we een driedimensionaal plaatje maken met atomaire resolutie, dan moet de microscoop in staat zijn om krachten te meten van  $10$  zeptonewton ( $1 \text{ zN} = 10^{-21} \text{ N}$ ). Om een vergelijking te maken, dit is de zwaartekracht die een mens voelt van een mug op een kilometer afstand! Om dit te bereiken, moeten we er voor zorgen dat alle ruisbronnen en vibraties weg zijn bij het experiment. Zo staat de microscoop op een andere fundering dan de vloer waarop we lopen. Verder hangt het experiment aan verschillende massa-veersystemen, om op deze manier zoveel mogelijk trillingen te dempen.

### *Van klein, kleiner, kleinst tot koud, kouder, koudst*

Een heel belangrijke ruisbron in MRFM is de krachtruis op het nanodraadje. Hoe warmer het nanodraadje is, hoe meer het al van zichzelf trilt. Om dit zoveel mogelijk te voorkomen, moeten we het experiment zoveel mogelijk afkoelen. Wij kunnen onze MRFM afkoelen tot een tem-



Figuur S3: De binnenkant van de experimentele kamer laat de detectiechip zien, bestaande uit het preparaat en de methode om de beweging van het nanodraadje, die er boven gehangen wordt, uit te lezen. De binnenkant van de kamer is bekleed met supergeleidend materiaal, om zo magnetische velden tegen te houden die interfereren met de meting.

peratuur van 0,01 K. Dit kunnen we alleen doen, doordat we de beweging van ons nanodraadje niet met een laser detecteren, zoals wordt gedaan in andere MRFM onderzoeksgroepen in de wereld. Een laser zou het draadje opwarmen. In plaats hiervan maken wij gebruik van inductie. Wanneer het balletje trilt in de buurt van een pickup spoeltje, zal er een stroom worden opgewekt. Deze stroom kan heel precies worden gemeten met een supergeleidende kwantuminterferentie sensor. Door de hele detectie van een supergeleidend materiaal te maken, vindt er geen opwarming plaats van het experiment.

Om te werken met minimale vibraties en de laagste temperaturen, is onze microscoop een samenwerking tussen wetenschappers en technici. De fijnmechanische dienst van de universiteit is cruciaal in de ontwikkeling van componenten die ervoor zorgen dat we bijvoorbeeld ons nanodraadje en sample kunnen bewegen met nanometer precisie, over een bereik van millimeters, met minimale opwarming. Onze cryostaat, de 'koelkast', is gekocht bij een bedrijf geleid door een Leidse emeritus professor, expert in lage temperaturen. Er waren in samenwerking van het bedrijf met onze technici vele aanpassingen nodig om de microscoop bij deze lage temperaturen en met de laagst mogelijke vibraties te laten werken.

### *Mogelijkheden voor topologische isolatoren tot hogetemperatuur supergeleiders*

De heilige graal voor de groepen die aan MRFM werken is het atomair in kaart brengen van eiwitten in hun natuurlijke omgeving. Al sinds de introductie in 1991 werken de verschillende groepen aan het steeds verbeteren van de resolutie, met als hoogtepunten de detectie van een enkele elektronspin en het in kaart brengen van een tabaksvirus met een resolutie van  $< 10$  nm, nog steeds niet beter dan de resolutie die gehaald kan worden met andere technieken zoals elektronenmicroscopie. Hoewel atomaire resolutie binnen handbereik lijkt, blijken de laatste technische stappen erg moeilijk. Dit heeft er toe geleid dat MRFM een stuk minder 'populair' is binnen de weten-

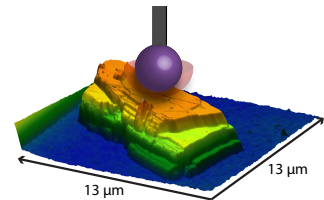
schap dan het twee decennia geleden was.

Dit laatste is jammer, want de techniek biedt zeer veel mogelijkheden voor de natuurkunde. Zo kan de microscoop ons iets vertellen over de elektronische structuur van verschillende vaste stoffen die nog onbegrepen zijn. Enkele voorbeelden zijn het geleidende oppervlak van topologische isolatoren (Fig. S4), de elektronische structuur van onbegrepen supergeleiders en het tweedimensionale elektronengas tussen de twee oxides lanthaanaluminiumoxide ( $\text{LaAlO}_3$ ) en strontiumtitaanoxide ( $\text{SrTiO}_3$ ), dat supergeleidend wordt bij temperaturen lager dan 300 mK.

### *Tollende kernspins verraden de elektronische structuur*

Om iets te kunnen zeggen over de elektronische toestand lijkt het logisch om aan de elektronen te meten. Voor metalen bewegen elektronen echter zo snel, dat het heel moeilijk is om ze te kunnen detecteren. In plaats daarvan meten wij aan de kernen. De kernspin koppelt met zijn magnetisch moment aan het magnetisch moment van de elektronen. Wanneer wij de kernspin roteren met een radio-frequente puls, kunnen wij meten hoelang het duurt voordat de kernspin weer terug is bij zijn oorspronkelijke oriëntatie. Deze tijd wordt de relaxatietijd ( $T_1$ ) genoemd. Hoe meer elektronen er zijn in de buurt van de kernspin, hoe sneller de kernspin kan relaxeren naar zijn oorspronkelijke oriëntatie. Door de relaxatietijd van de kernspin te meten als functie van de temperatuur, kunnen wij informatie over de elektronen rondom de kernspin achterhalen. De relatie vertelt ons bijvoorbeeld hoe erg de elektronen aan elkaar gekoppeld zijn. Zo zien we dat wanneer een materiaal supergeleidend wordt, de elektronen paren vormen, die niet meer met de kernspin kunnen koppelen. In dit geval zie je dat de kernspin een langere relaxatietijd heeft beneden de kritische temperatuur van de supergeleider.

Gedurende de afgelopen jaren hebben wij aangetoond dat onze microscoop de relaxatietijd kan meten van de kernspins binnen vaste stoffen, gebruik makend van ex-



Figuur S4: Een voorgesteld experiment is om de oppervlaktetoestand van een topologische isolator te bestuderen. In deze figuur is een flake afgebeeld met behulp van reguliere atomaire krachtmicroscopie. De flake is gemaakt door de groep van prof. M. Golden aan de Universiteit van Amsterdam en op onze detectiechip geplakt door de groep van prof. A. Brinkman aan de Universiteit van Twente.

treem weinig kernspins. Hiervoor hebben wij een experiment uitgevoerd boven koper, een materiaal waarvan we precies weten wat we mogen verwachten. Voor een normaal metaal verwacht je namelijk dat alle elektronen opgesloten zitten binnen de fermi-bol, elke toestand in de toestandsruimte mag maar een enkele keer bezet zijn. Alleen elektronen die de bovenste energietoestanden bezetten kunnen vrij interactie hebben met de kernspin. Om deze reden verwacht je dat de relaxatietijd van de kernspins lineair toeneemt met de afname van de temperatuur, zoals te zien is in Fig. 5.4.

Onze metingen laten zien dat we relaxatietijden kunnen meten aan een volume van slechts  $(30 \text{ nm})^3$ , dit is 10 ordes van grootte gevoeliger dan met conventionele NMR in vaste stoffen. De laagste temperatuur van 42 mK waarop we onze metingen hebben gedaan, is honderd keer lager in temperatuur dan andere MRFM groepen voor dit type experimenten hebben laten zien. Hiermee hopen we twee belangrijke stappen gezet te hebben in het zeer gevoelig meten van relaxatietijden van kernspins met mogelijke toepassingen binnen het onderzoek naar topologische isolatoren, onconventionele supergeleiders en andere inhomogene vaste-stofsystemen waar conventionele NMR geen oplossing biedt.

### *Opzet van dit proefschrift*

Dit proefschrift bestaat uit acht hoofdstukken:

- In hoofdstuk 1 wordt een korte geschiedenis van NMR en van MRFM gegeven. Ook wordt de basis van de MRFM techniek beschreven.
- In hoofdstuk 2 beschrijven we de experimentele opstelling waarmee alle metingen zijn gedaan. Zo wordt kort onze cryostaat (de koelkast), onze detectiechip, het nanodraadje en tot slot de software om de beweging van ons nanodraadje uit te lezen, uitgelegd.
- Hoofdstuk 3 leidt theoretisch af hoe ons nanodraadje met daarop het magnetisch deeltje koppelt met elektronspins en kernspins. Met deze theorie kunnen we



naast de frequentieverschuivingen ook de dissipatie begrijpen.

- Hoofdstuk 4 is ook theoretisch. Hier wordt geanalyseerd wat een (kern-)spin doet wanneer wij deze in een magneetveld zetten, dat sterk op- of afloopt in sterkte, zoals het geval is bij onze experimenten. Met deze analyse kunnen we precies weten welke spins wel reageren op een radiofrequentie puls en welke bijna niets doen.
- In hoofdstuk 5 zien we de eerste NMR metingen die zijn uitgevoerd door een MRFM bij temperaturen tot aan 42 millikelvin. We meten de in deze samenvatting uitgelegde relaxatietijd als functie van de temperatuur. Hiermee tonen we aan dat onze MRFM zeer goed in staat is om andere interessante experimenten aan vaste stoffen te doen.
- Onze resultaten lieten een verrassing zien wanneer het radiofrequente veld wordt aangezet bij specifieke frequenties. De analyse beschreven in hoofdstuk 6 beschrijft dat de verrassing veroorzaakt werd door hogere resonaties van ons nanodraadje. Dit betekent dat ons nanodraadje niet alleen heen en weer kan bewegen, maar ook als een trilling van een snaar heftigere golfbewegingen kan maken. Hierdoor roteert het balletje dat aan het nanodraadje vastzit, en genereert zijn eigen radiofrequente veld dat als versterker optreedt van het oorspronkelijke radiofrequente veld. Deze uitvinding hebben we gepatenteerd en maakt MRFM een geschiktere methode om te kunnen worden toegepast in de toekomst.
- De theorie van hoofdstuk 3 komt zeer van pas als we willen snappen wat er gebeurt met ons nanodraadje wanneer we een oppervlak met veel elektronenspins naderen. In hoofdstuk 7 wordt onze kale detectiechip genaderd terwijl de resonantiefrequentie en de dissipatie van het nanodraadje worden gemeten. Onze metingen laten zien dat de theorie klopt, zodat we zowel de dichtheid van de elektronenspins op het oppervlak kunnen bepalen als hun relaxatietijd. Dit laatste is bij-

zonder, aangezien we in dit experiment niet gebruik maken van resonantietechnieken.

- Tot slot besteden we in hoofdstuk 8 aandacht aan hoe onze MRFM commercieel interessant kan worden. Er zijn hiervoor twee eisen waaraan voldaan moet worden. De eerste is dat de techniek interessant genoeg moet zijn voor verschillende groepen mensen. Dit laten we zien door vier experimenten voor even zovele verschillende vakgebieden voor te stellen. De tweede eis is dat de techniek makkelijker in het gebruik moet worden. Hieraan hebben we gedeeltelijk al voldaan met onze techniek beschreven in hoofdstuk 6, maar we stellen nog een technische verbetering voor die het mogelijk zou moeten maken om een MRFM commercieel interessant te laten worden binnen drie jaar.