



Doctoral Thesis

Magnetic resonance and magnetic double resonance in force microscopy design and application

Author(s):

Lin, Qiong

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005348723> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH Nr. 16706

Magnetic Resonance and Magnetic Double Resonance in Force Microscopy: Design and Application

A dissertation submitted to the
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE
ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
QIONG LIN

Dipl. Natw. ETH

born on the 5th September 1975

citizen of Basel Stadt

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. B.H. Meier, examiner
Prof. Dr. V. Sandoghdar, co-examiner

2007

Abstract

Magnetic Resonance Force Microscopy combines Atomic Force Microscopy (AFM) and Magnetic Resonance Spectroscopy, two powerful analytical methods. AFM experiments enable measurements of local properties on the atomic scale. Magnetic Resonance experiments, such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR) or Electron Paramagnetic Resonance (EPR), allow to study the structural and dynamic properties of matter on the molecular scale. We combined MRFM with NMR spectroscopy to achieve localized NMR spectroscopy on the sub-micrometer scale. In this work, a detailed description of the design and first applications of a magnetic-resonance and magnetic double-resonance force microscope (MRFM and MDRFM) are presented.

A sample-on-cantilever design was adapted. The MRFM apparatus constructed in this thesis fits into a standard wide-bore 5.87 T NMR magnet and operates at room temperature and pressures of $\sim 10^{-6}$ mbar. Spatially resolved NMR experiments can be performed in an inhomogeneous magnetic field produced by a ferromagnetic particle positioned close to the sample. The vibrations of the cantilever are detected by laser-beam deflection. A feedback control is applied which increases the bandwidth and keeps the effective cantilever damping time low. The spin-system is manipulated by radio-frequency irradiation.

One-dimensional spatially resolved force imaging experiments on KPF_6 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ were performed. A spatial resolution of ~ 500 nm and ~ 70 nm was achieved with the KPF_6 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ samples, respectively. A radio-frequency nutation experiment was performed on the KPF_6 sample. Different spin relaxation times were investigated using the force microscope. The T_1 spin-lattice relaxation time was determined with inversion recovery and saturation recovery experiments. The spin-lattice relaxation time in the rotating frame $T_{1\rho}$ of a ~ 1.1 μm sample slice of KPF_6 was determined with a spin-lock experiment. The fit to the experimental data yields $T_{1\rho} = 5.01 \pm 0.66$ s. The ^{19}F dipolar decay time T was determined using a Hahn-echo experiment. The measurement data yields $T = 0.10 \pm 0.04$ ms.

A magnetic double-resonance force detection technique is described. Two radio frequency channels are implemented to combine MRFM with cross-polarization (CP) and spin-decoupling techniques to obtain double-resonance NMR signals of micrometer-scale

objects. The ^{31}P spectral linewidth of two KPF_6 single crystal samples was studied using both force detection and conventional NMR techniques. A spin-echo linewidth of 900 Hz was achieved in the spin-decoupling experiment.

Hartmann-Hahn cross polarization experiments (CP) were performed on a sample consisting of two KPF_6 single crystals. The ^{19}F spin polarization was transferred to the ^{31}P spins. Using a conventional NMR CP experiment, the ^{19}F to ^{31}P cross polarization efficiency as a function of the resonance offset was studied. An effective one-dimensional spatial resolution of $\sim 0.5 \mu\text{m}$ was achieved in the MDRFM experiment. A nutation experiment and a Hahn-echo experiment, combined with CP, were performed on the KPF_6 sample.

Zusammenfassung

Kernresonanz-Kraftmikroskopie (Magnetic Resonance Force Microscopy, MRFM) kombiniert zwei mächtige analytische Methoden: Atomkraft-Mikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM), welche die Möglichkeit der Untersuchung lokalisierter Eigenschaften auf atomaren Skalen bietet, und Magnetische Resonanz-Spektroskopie, sowohl Kernresonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) als auch Elektronen-Paramagnetische Resonanz (EPR), womit strukturelle und dynamische Eigenschaften von Materialien auf molekularen Ebene studiert werden können. Diese Arbeit zielt darauf ab, MRFM mit NMR-Spektroskopie zu vereinigen, um lokalisierte NMR-Spektroskopie auf Sub-Mikrometer Skalen zu ermöglichen. Eine detaillierte Beschreibung des Probenkopf-Designs wird gegeben und Anwendungen von magnetischer Resonanz- und magnetischer Doppelresonanz-Kraftmikroskopie (MRFM und MDRFM) werden gezeigt.

Es wurde ein Design verwendet, bei dem die untersuchte Probe auf einem AFM-Cantilever befestigt ist. Das entwickelte MRFM-System passt in einen Standard 5.87 T-NMR Magnet grosser Einführung und operiert bei Raumtemperatur und Hochvakuum ($\sim 10^{-5}$ mbar). Ortsaufgelöste NMR Experimente werden in einem inhomogenen magnetischen Feld, welches von einem nahe zur Probe positionierten, ferromagnetischen Partikel produziert wird, durchgeführt. Die Cantilever-Vibrationen werden durch Laser Strahl-Deflektion detektiert. Eine Rückkopplungskontrolle wurde angewendet, um die Messungsbandbreite zu erhöhen und um die Cantilever-Dämpfungszeit klein zu halten. Das Spin-System wird durch Einstrahlung im Radiowellen-Bereich manipuliert.

Eindimensionale ortsaufgelöste bildgebende Kraft-Experimente von KPF_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wurden durchgeführt. Eine Ortsauflösung von ~ 500 nm und ~ 70 nm wurden bei KPF_6 bzw. bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erreicht. Ein Radiofrequenz-Nutationsexperiment wurde für KPF_6 durchgeführt. Unterschiedliche Spin-Relaxations-Mechanismen wurden mit dem Kraftmikroskop untersucht. Die T_1 Relaxationszeit wurde durch ein *Inversion – Recovery – Experiment* (Umkehr-Erholungsexperiment) und ein *Saturation – Recovery – Experiment* (Sättigung-Erholungsexperimente) bestimmt. Die Spin-Gitter Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem $T_{1\rho}$ von einer ~ 1.1 μm dicker Schicht in der KPF_6 Probe wurde mit einem Spin-Lock-Experiment (Spin-Sperre-Experiment) bestimmt. Die mathematische Anpassung von experimentellen Datenpunkten liefert $T_{1\rho} = 5.01 \pm 0.66$ s. Die

dipolare Zerfallszeit T wurde mit einem Hahn-Echo-Experiment bestimmt, ($T = 0.10 \pm 0.04$ ms).

Ein magnetische Doppelresonanz Kraftdetektionstechnik wurde eingeführt. Zwei Radiofrequenz-Kanäle wurden eingebaut, um MRFM mit Kreuz-Polarisations- und Spin-Entkopplungstechniken zu kombinieren, und um Doppelresonanz NMR Experimente von Mikrometer grossen Objekten durchzuführen. Die ^{31}P spektrale Linienbreite von zwei KPF_6 -Einkristallen wurde mit der Kraftdetektionstechnik und mit der konventionellen NMR-Technik untersucht. Eine spektrale Linienbreite von 900 Hz wurde mit einem Spin-Entkopplungs-Experiment erzielt.

Hartmann-Hahn Kreuzpolarisationsexperimente wurden mit zwei KPF_6 -Einkristallen durchgeführt. Die ^{19}F -Spinpolarisation wurde auf die ^{31}P -Spins übertragen. Die Kreuzpolarisationstransfer (CP)-Effizienz wurde mittels konventionellen NMR CP-Experimenten in Abhängigkeit von der Resonanzverschiebung untersucht. Durch Vergleich konnte gezeigt werden, dass in den MDRFM-Experimenten eine effektive eindimensionale Ortsauflösung von $\sim 0.5 \mu\text{m}$ erreicht wurde. Zudem wurden Nutations- und Hahn-Echo-Experimente kombiniert mit CP in KPF_6 durchgeführt.