

# ***Magnetic Resonance Force Microscopy: NMR Spectroscopy on the Micro- and Nanoscale***

*A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH*

*for the degree of  
Doctor of Natural Sciences*

*presented by*

**CHRISTIAN LUKAS DEGEN**  
*Dipl. Natw. ETH  
born on the 9th August 1976  
citizen of Zürich and Oberwil BL*

*accepted on the recommendation of*

*Prof. Dr. Beat H. Meier, examiner  
Prof. Dr. Klaus Ensslin, co-examiner*

# Abstract

This dissertation concerns mechanically detected nuclear magnetic resonance.

The spatial resolution of conventional magnetic resonance imaging and localized NMR spectroscopy is limited to  $\sim 0.1$  mm for everyday applications, and can be enhanced down to a few micrometers in certain favorable cases. Further improvement is restricted by the sensitivity: Inductive detection of magnetization using a radio frequency pick-up coil - as part of every commercial NMR instrument - requires presently at least  $10^{12}$  nuclear spins per volume element to detect a signal, and further improvement seems difficult.

In the early nineties, Sidles and co-workers proposed an alternative detection scheme that bases on a modified atomic force microscope (AFM) and can reach a far better sensitivity: The sample is attached to a microscale cantilever and placed in the strong field gradient produced by a small ferromagnet. When the magnetic force acting on the sample is inverted periodically, which may be done by radio frequency irradiation, the cantilever begins to resonate. The mechanical vibrations can then be measured by the help of a laser beam that gets reflected from the cantilever surface. With this technique named *Magnetic resonance force microscopy* (MRFM), Rugar and co-workers have recently succeeded in measuring the very small  $\sim aN$  force from a single electron spin, and - given the fast progress in micromechanical technologies - there is no reason why even single protons might not be accessible in the nearer future.

The combination of MRFM with high-resolution NMR spectroscopy holds great promises. NMR spectroscopy can benefit from the high sensitivity of mechanical detection to investigate the molecular structure of very small objects. Imaging by MRFM, on

the other hand, gains detailed information about the chemical composition of the imaged sample when combined with spectroscopy. Together they allow to obtain NMR spectra for each volume element of the sample, adding superb chemical contrast to imaging at the unprecedented micro- to nanoscale resolution of the MRFM.

This work describes the construction of a MRFM probe, and the development of (radio-frequency) methods for mechanically detected NMR spectroscopy. In a first and most prominent part, a layout for the probe assembly is given. The main components, the modified force microscope, the NMR spectrometer, and the necessary software are described in detail. A second part focuses on radio-frequency excitation schemes: Methods for magnetization modulation and acquisition of NMR spectra are developed. These form the basis for the third part: Localized spectroscopy experiments with spatial resolutions of about one micrometer.

# Zusammenfassung

Diese Dissertation befasst sich mit mechanisch detektierter Kernresonanz.

Die Ortsauflösung von konventionell detektierter lokalisierter Spektroskopie und bildgebender Kernresonanz (MRI) ist für gewöhnliche Anwendungen auf ca. 0.1 mm beschränkt und kann in speziellen Fällen bis auf ein paar Mikrometer gesteigert werden. Eine weitere Verbesserung der Auflösung ist wegen der mangelnden Empfindlichkeit nur schwer möglich - für die konventionelle, induktive Detektion via einer Radiofrequenzspule sind mindestens  $10^{12}$  Kernspins nötig, um ein messbares Signal zu erzeugen.

Ein anderer Weg zur Messung von Kernresonanz, vorgeschlagen von John Sidles und Mitarbeitern Anfangs der 90er Jahre, beruht auf einem modifizierten Kraftmikroskop (AFM): Die Probe wird auf die Spitze eines Cantilevers<sup>1</sup> geklebt und anschliessend in die Nähe eines kleinen Permanentmagneten gebracht. Der starke Feldgradient des Magneten bewirkt eine anziehende Kraft auf die Probe und damit eine leichte Verbiegung des Cantilevers. Der Effekt der - sehr kleinen - Kraft kann beträchtlich verstärkt werden, indem man die Magnetisierung der Probe periodisch umkehrt (was durch Radiofrequenzstrahlung mittels einer NMR-Spule möglich ist) und den Cantilever damit in eine resonante Schwingung versetzt. Die mechanische Bewegung der Cantileverspitze kann dann mit Hilfe eines reflektierten Laserstrahls sehr genau verfolgt werden. Es zeigt sich, dass dieser mechanische Weg der Detektion um ein Vielfaches empfindlicher ist als die induktive Messmethode. Die heutige Empfindlichkeit reicht bereits dazu aus, einzelne

---

<sup>1</sup> Ein Cantilever ist ein einseitig befestigtes, mikroskopisches Lineal, das mit dem anderen Ende frei vibrieren kann. Es wird standardmässig in der AFM Technologie eingesetzt.

Elektronenspins nachzuweisen, und es ist sehr wohl möglich, dass in nicht allzu ferner Zukunft sogar einzelne Kernspins beobachtet werden können.

Die Kombination dieser Technik - genannt *Kernresonanz-Kraftmikroskopie* (MRFM) - mit hochauflösender NMR-Spektroskopie ist sehr vielversprechend: Einerseits profitiert die traditionelle Kernresonanz von der hohen Empfindlichkeit des neuen Gerätes, was es erlaubt, kleinere Proben als bis anhin möglich zu untersuchen. Andererseits kann das erweiterte Kraftmikroskop die chemische Selektivität der Kernresonanz benutzen, um die chemische Zusammensetzung der Probe zu eruieren. Zusammen erlauben die beiden Techniken, NMR-Spektren von kleinsten Bildvolumina aufzunehmen und Magnetresonanzbilder mit Auflösung im Mikro- bis Nanometerbereich und hervorragendem chemischen Kontrast zu gewinnen.

Diese Arbeit umfasst einerseits die Konstruktion eines Kernresonanz-Kraftmikroskops, und andererseits die Entwicklung von Radiofrequenzmethoden im Hinblick auf eine Anwendung des Geräts in der NMR-Spektroskopie. Im ersten Teil wird das Mikroskop und die dazugehörigen Messinstrumente ausführlich beschrieben: Dazu gehören das modifizierte Kraftmikroskop, die Radiofrequenz-Anregung und ein umfangreiches Softwarepaket. Der zweite Teil konzentriert sich auf Radiofrequenz-Techniken: Methoden für die periodische Umkehrung der Magnetisierung einerseits, als auch Wege zur Messung von NMR-Spektren andererseits werden entwickelt. Diese bilden dann die Grundlage für den dritten Teil, in welchem anhand von einigen Experimenten lokalisierte Spektroskopie im Bereich eines Mikrometers gezeigt wird.