

音叉型水晶振動子を力センサーとして用いた非接触原子間顕微鏡の開発

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード: 作成者: 大江, 弘晃, Ooe, Hiroaki メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/45392

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



博 士 論 文

音叉水晶振動子を力センサーとして用いた 非接触原子間力顕微鏡の開発

金沢大学大学院自然科学研究科
数物科学専攻

学籍番号 1323102004
氏名 大江弘晃
指導教員 新井豊子
提出年月日 2016年1月8日

目次

第 1 章	序論	3
1-1.	研究背景.....	3
1-2.	走査型トンネル顕微鏡.....	5
1-3.	原子間力顕微鏡.....	7
1-4.	本研究の目的.....	9
1-5.	本論文の構成.....	10
第 2 章	非接触原子間力顕微鏡の測定原理	11
2-1.	2 章の概要	11
2-2.	走査型トンネル顕微鏡.....	12
2-3.	非接触原子間力顕微鏡.....	14
2-4.	NC-AFM 計測の雑音	17
2-5.	探針試料間相互作用力と同時検出が可能な信号.....	20
2-6.	2 章のまとめ	23
第 3 章	NC-AFM 回路設計	24
3-1.	3 章の概要.....	24
3-2.	UHV チャンバーと NC-AFM の装置構成	25
3-3.	FM-AFM の信号検出回路の構成.....	30
3-4.	回路雑音の低減.....	32
3-5.	回路雑音の検討.....	37
3-6.	3 章のまとめ	43
第 4 章	音叉型水晶振動子を応用した力センサーの開発	44
4-1.	4 章の概要.....	44
4-2.	音叉型水晶振動子を応用した力センサー.....	45
4-3.	一本プロング型力センサーと二本プロング型力センサー	47
4-4.	RTF センサーの作製	51
4-5.	RTF センサーの共振周波数と Q 値の関係.....	53
4-6.	RTF センサーの Q 値と周波数シフトの関係	55
4-7.	異なる水晶振動子から作製した RTF センサーを用いた力の分解能の比較.....	59
4-8.	力の最小検出感度と散逸エネルギーの Q 値依存性	62
4-9.	4 章のまとめ	63
第 5 章	RTF センサーを用いた Si(111)7x7 再構成表面の観察	64
5-1.	5 章の概要.....	64
5-2.	Si(111)7x7 再構成表面	65
5-3.	RTF センサーを用いた原子分解能観察	67
5-4.	散逸エネルギー像の考察	71

5-5. 5章のまとめ	73
第6章 結論	74
第7章(追記) qPlus センサーを用いた イオン性結晶の大気中表面観察	76
7-1. 7章の概要	76
7-2. qPlus センサーを用いた FM-AFM の回路構成	77
7-3. KBr(100)表面	78
7-4. KBr(100)表面の Bimodal FM-AFM 観察	79
7-5. 7章のまとめ	85
謝辞	86
参考文献	87
研究業績	89

第1章 序論

1-1. 研究背景

固体表面は、三次元的に高い並進対称性を持つ固体内部とは異なり、面直方向の対称性が失われていることによって結晶の単位格子からは予想できない再構成(図 1-1)や表面準位等の特異な現象が現れる興味深い領域である。また、原子・分子の吸着や触媒反応の進行(図 1-2)など外界との相互作用・化学反応が生じる、物理的・化学的に非常に重要な場である。

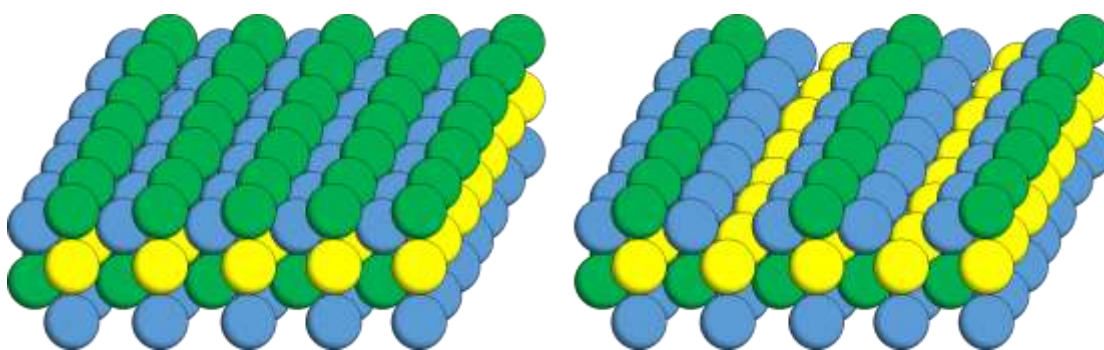


図 1-1 表面再構成の例。fcc(110)表面に見られる欠損列(Missing row)構造
一列おきに一層目の原子が抜け、2x1 再構成表面を形成する。
原子層が分かりやすいように層ごとに緑、青、黄の順で色分けしてある。

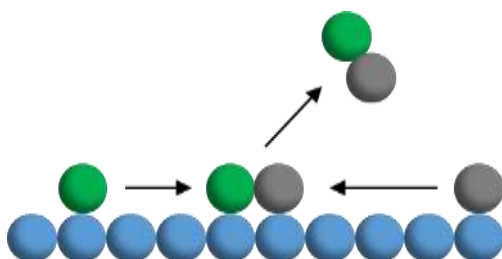


図 1-2 固体表面での原子の会合・脱離反応(Langmuir-Hinshelwood 機構)

しかしながら、1980年代初頭まで、表面の解析手法は回折や散乱といった広範囲に広がる周期構造を反映した逆格子空間像を用いるしかなく、表面構造モデルが理論的に提唱されようともそれを実験的に確認する術はなかった。そのような歴史的背景から、1982年に Binnig らによって考案された走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)^{1,2)}による金属・半導体表面構造の実空間原子分解能観察像の取得は、表面科学における大きなブレイクスルーとなった。STMをはじめとする、先鋭な探針(プローブ)を用いて探針試料間に生じる相互作用を検出し、その信号が一定になるように探針試料間距離を制御し、試料表面をなぞるようにして構造を観察する装置を総称して、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy, SPM)と呼ぶ。SPMの

模式図を図 1-3 に示す。SPM の登場によって、表面・界面の科学は理論計算と実験結果の連携が可能となり加速度的に発展を遂げた。

STM の開発以降、探針試料間に働く力を検出する原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)³や、近接場光を検出する走査型近接場光顕微鏡(Scanning Near-Field Optical Microscopy, SNOM)⁴など、種々の物理量を検出する SPM^{5,6}が考案され、表面観察に利用されている。探針試料間相互作用を検出・制御する SPM は、表面構造観察だけでなく物性評価^{7,8}・表面原子操作^{9,10}をも実現し、今やナノテクノロジーにとって欠かせないツールとなった。同時に、ナノテクノロジーの更なる発展のために、高分解能・高性能な SPM の開発は常に求められている。

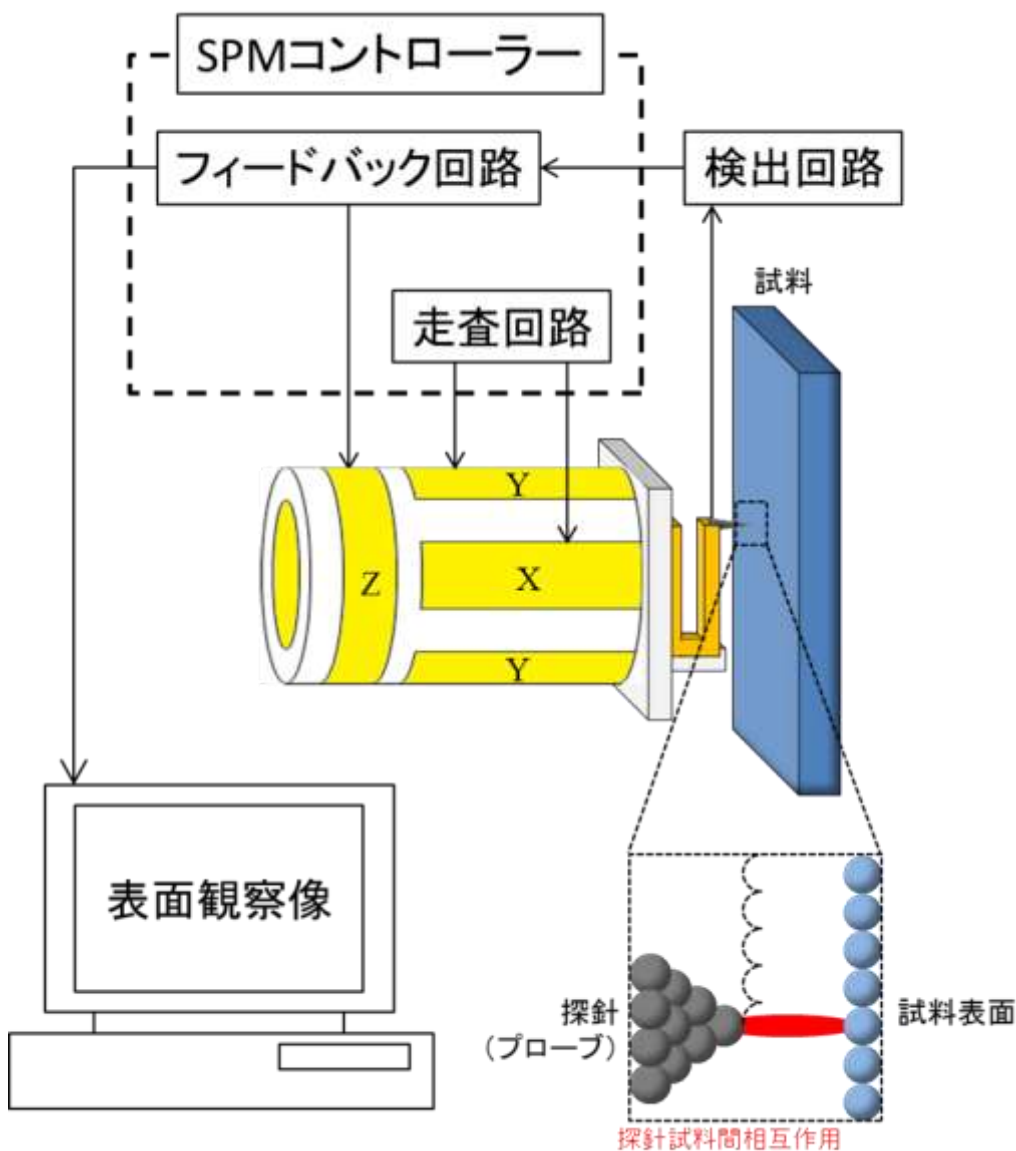


図 1-3 SPM 計測の模式図

1-2. 走査型トンネル顕微鏡

STMはG. Binnig, H. Rohrerらによって1982年に開発された初めてのSPMであり、現在最も代表的なSPMである。STMは、図1-4のように、バイアス電圧印加によって探針試料間に電位差を生じさせた状態で探針を試料近傍まで接近させ、探針試料間を流れるトンネル電流を検出し、トンネル電流が一定となるように探針試料間距離を制御しながら走査することで試料表面を観察する。電子のトンネル現象により生じるトンネル電流は、原子一個分の距離変化で電流量が二桁近く変動するほど強い距離依存性を示すため、トンネル電流が一定になる距離を保ちながらXY走査して取得した、「等しい電流を検出する距離」を示す像は一原子を識別できる高い空間分解能を示す。トンネル電流を利用して取得したSTM観察像は表面構造を直接反映しているわけではなく、試料表面の電子状態密度の分布を反映している。図1-5は、異なるバイアス電圧を印加して取得された半導体表面(Si(111)7x7再構成表面)のSTM観察像である¹¹。実際の原子位置は変化していないが、試料表面の電子状態密度の空間的・エネルギー的分布の差によって、見かけの構造が変化している。トンネル遷移確率はフェルミレベル近傍の占有準位と空準位の状態密度に強く依存するため、バイアス電圧に対するトンネル電流の変化率から高いエネルギー分解能でバンド構造が再現できる。この手法は走査型トンネル分光法(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS)と呼ばれる。

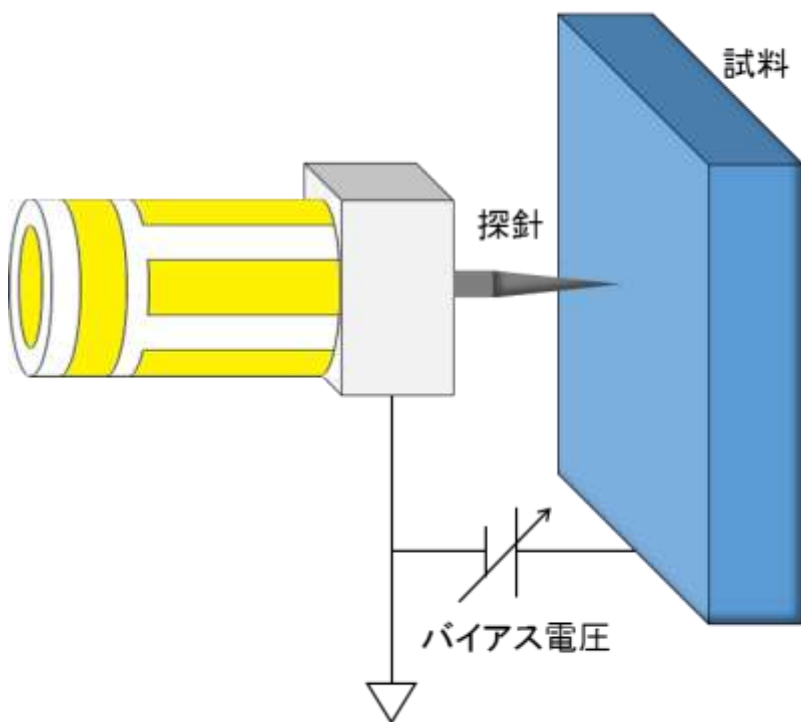
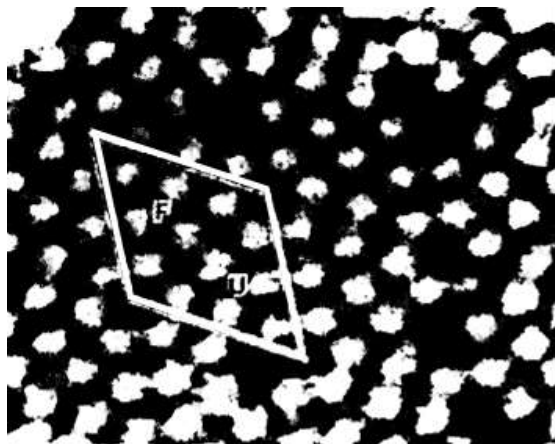


図1-4 走査型トンネル顕微鏡の模式図



$$V_s = +2 \text{ V}$$



$$V_s = -1.45 \text{ V}$$

図 1-5 試料表面電子状態密度のエネルギー分布の違いを反映した STM 観察像。
参考文献 11 の図 1 から引用した。

1-3. 原子間力顕微鏡

STMの導電性探針と導電性試料しか使用できないという問題を解決するSPMが、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)である。AFMはカンチレバーの先端に取り付けた探針を試料近傍まで接近もしくは接触させて探針試料間相互作用を検出、探針試料間相互作用力が一定となるように距離制御しながら走査することで試料表面を観察する。原子と原子の間に働く相互作用力を利用するため金属・絶縁体を問わず観察できるという利点がある。AFMは、探針と試料を接触させてカンチレバーの歪みから相互作用力を検出するコンタクトモードと、カンチレバーを振動させて振動状態の変化から非接触で相互作用力を検出するノンコンタクトモード¹²に大別できる。コンタクトモードでは探針試料間に働く斥力によって、探針先端および試料表面の破壊が起こりやすい。これを解決する手法として、ノンコンタクトモードが考案された。図1-6は、コンタクトモードとノンコンタクトモードの模式図である。

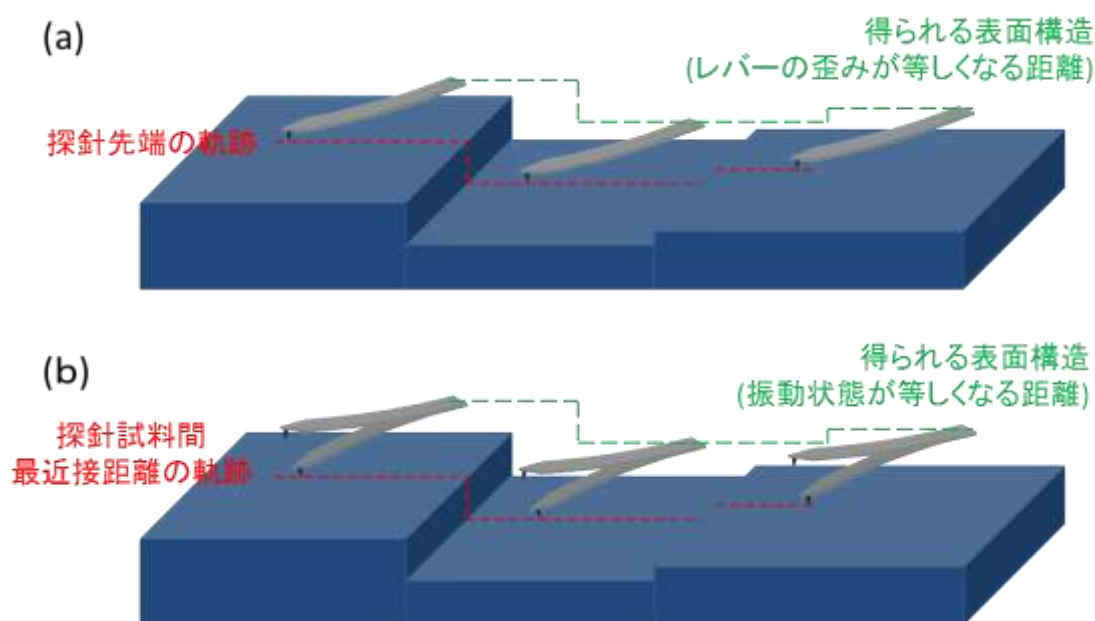


図 1-6 (a)コンタクトモード AFM と(b)ノンコンタクトモード AFM の模式図

ノンコンタクトモードで動作する AFM の中で、力の検出に周波数変調(Frequency Modulation, FM)法¹³を用いる装置が FM-AFM と呼ばれる。さらに FM-AFM の中でも UHV 中で探針と試料を接触させず引力領域で表面観察を行う装置が非接触原子間力顕微鏡(Non-contact AFM, NC-AFM)と呼ばれる。探針を取り付けたカンチレバーを共振周波数で加振しながら試料近傍まで接近させると、探針と試料の間に働く相互作用力によってカンチレバーの共振周波数が変化する。この共振周波数の変化を周波数シフト(Δf)と呼び、おおよその説明として、 Δf が負の場合は引力相互作用、正の場合は斥力

相互作用が働いていると言える。NC-AFM の表面観察の中でも、 Δf が一定となるように探針試料間距離を制御しながら試料表面を走査することで、相互作用力が等しくなる面を描き出す手法が、 Δf 一定モード観察である。

NC-AFM 用の力センサーは、Si 単結晶から微細加工技術で作製された Si カンチレバー(図 1-7)と、水晶振動子を応用した qPlus センサー(図 1-8)¹⁴が主に用いられる。通常、前者は 100 N/m 以下の小さなバネ定数、数百 kHz の比較的高い共振周波数を持ち、大振幅計測に用いられる。後者は 1000 N/m 以上のバネ定数、数十 kHz 程度の比較的低い共振周波数を持ち、小振幅計測にも用いられる。NC-AFM の空間分解能は検出する力の距離依存性によって決まり、トンネル電流と同じく指数関数的に探針試料間距離に依存する共有結合力やイオン結合力を利用することで、原子分解能観察が可能となる^{15,16}。

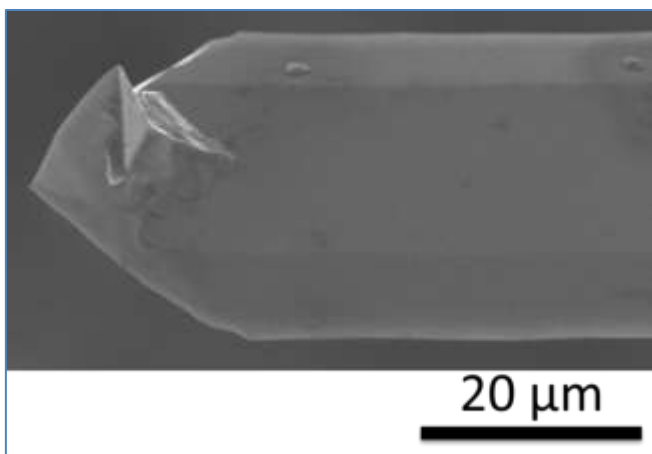


図 1-7 Si カンチレバーの SEM 像

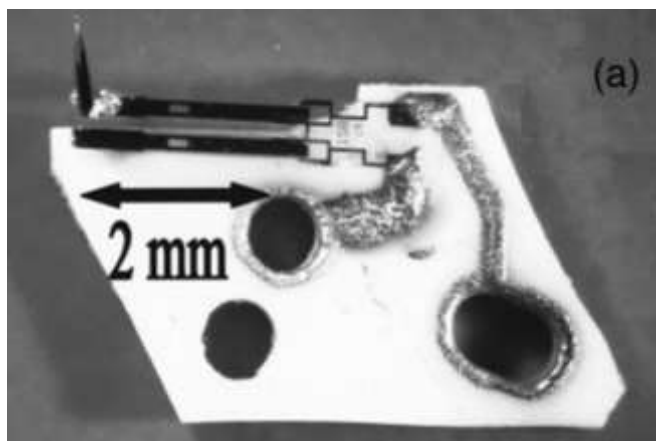


図 1-8 音叉型水晶振動子を応用した qPlus センサー
参考文献17の図 1 から引用。

1-4. 本研究の目的

STM 計測に原子分解能をもたらすトンネル電流と NC-AFM 計測に原子分解能をもたらす化学結合力は、ともに電子の波動関数の重なりによって生じる。探針試料間相互作用力とトンネル電流を同時取得する NC-AFM/STM は、「表面原子の電子状態からどのようにして物理現象が顕れるのか」という、現代社会における最小単位に力と電流という異なる側面から迫ることが可能なツールである。2006 年に探針試料間にバイアス電圧を印加してエネルギー準位を相対的にシフトさせ、本来は異なる準位に属する電子状態の共鳴によるトンネル障壁の崩壊、人為的な化学結合の形成が生じることが示された¹⁸。また近年、探針先端と試料表面の電子状態密度の空間的・エネルギー的分布が力と電流の距離依存性に与える影響¹⁹や、分子吸着探針を用いた力と電流の結像メカニズムの比較²⁰など、NC-AFM/STM ならではの成果が多く報告されるようになった。

我々は、NC-AFM/STM の更なる発展の方針として、探針試料間相互作用力とトンネル電流の同時計測に加えて、カンチレバーから試料に散逸するエネルギーを高い精度で計測することを提案する。散逸エネルギーの計測によって、原子単位の非保存的相互作用を考慮した従来よりも定量的な原子-原子相互作用の議論や、試料表面原子と格子の作用による探針試料間相互作用力とトンネル電流の計測には現れないサイト依存性や原子種依存性がみられる可能性がある。

この目的のために、本研究では力と散逸エネルギーの高い検出感度が期待できる音叉型水晶振動子を応用した力センサー(Retuned fork force sensor, RTF センサー)²¹の開発に取り組んだ。RTF センサーは、市販の音叉型水晶振動子を応用した二本プロング型の力センサーである。また、RTF センサーを使用するために UHV NC-AFM/STM の構築、変位検出回路の低雑音化、RTF センサーの性能評価の後、自作した UHV NC-AFM/STM を用いて Si(111)7x7 再構成表面の観察を行い、RTF センサーによる力・電流・散逸エネルギーの高分解能同時計測の実証を試みる。

1-5. 本論文の構成

第1章では、研究背景として、表面科学におけるSPMの歴史的意義と、実空間原子分解能観察が可能なSPMであるSTMとAFMの概要を述べた。また、近年のNC-AFM/STMによる成果を紹介した後、NC-AFM/STMの発展方針として探針試料間相互作用力とトンネル電流・散逸エネルギーの高感度同時計測を提案、そのために本研究で行ったことを述べた。

第2章では、STMとNC-AFMの測定原理について説明する。まず、STMを用いた試料表面の高分解能観察を可能にするトンネル電流の高い距離依存性を示す。次に、NC-AFMが表面観察に利用するFM法による非接触力検出とその検出限界について説明する。最後に、NC-AFM/STMが同時検出できる信号について説明する。

第3章では、RTFセンサーを使用するために構築したUHV NC-AFM/STMについて述べる。まず、UHVチャンバーの構造と排気系、自作したNC-AFMの構造、RTFセンサーの加振・変位検出回路の構成を説明する。次に、検出回路に生じる雑音について検討し、検出信号の雑音を低減する方法を示す。

第4章では、音叉型水晶振動子を応用した二本プロング型のカセンサーであるRTFセンサーについて述べる。まず、水晶振動子がNC-AFM用のカセンサーの素材に適している点を説明し、音叉型水晶振動子を応用したカセンサーは一本プロング型と二本プロング型に大別できることと、それぞれの特徴、現在広く使用されているカセンサーは一本プロング型である理由を示す。次に、本研究で考案したRTFセンサーの作製方法を示し、従来の二本プロング型カセンサーの作製方針の違いを説明する。その後、RTFセンサーのQ値について評価した結果を示す。最後に、異なる種類の音叉型水晶振動子から作製したRTFセンサーの力の検出感度と一周期で散逸するエネルギーの点で比較し、その性能を評価する。

第5章では、RTFセンサーを用いたSi(111)7x7再構成表面のUHV NC-AFM観察の結果を示す。まず、試料として使用するSi(111)7x7再構成表面について説明する。次に、RTFセンサーを用いた表面で得られたデータについて説明する。

第6章では、得られた結果をまとめ、本研究の結論を述べる。

第7章(追記)では、「頭脳循環を加速する若手研究者戦略的海外派遣プログラム」によるレーゲンスブルク大学(ドイツ)への留学中にF. J. Giessibl教授の元で行った研究について述べる。レーゲンスブルク大学では、qPlusセンサーを用いたKBr(100)表面の大気中FM-AFM観察を行った。一次共振モードと二次共振モードを同時に励振するBimodal計測の結果から、カセンサーの振動振幅と観察像の分解能の関係を説明する。

第2章 非接触原子間力顕微鏡の測定原理

2-1. 2章の概要

第2章では、本研究で用いる走査型プローブ顕微鏡である走査型トンネル顕微鏡および非接触原子間力顕微鏡が検出する信号とその測定原理について説明する。また、本研究で自作した UHV NC-AFM/STM が、探針試料間相互作用力と同時に検出するトンネル電流と散逸エネルギーについて述べる。

第2節では、STM が表面観察に利用する物理量である探針試料間を流れるトンネル電流の距離依存性についてトンネル遷移要素から説明する。

第3節では、NC-AFM が表面観察に利用する周波数変調(Frequency Modulation, FM)法を用いた非接触力検出について説明し、周波数シフトは単に探針試料間相互作用力の距離微分を反映した値ではないことを示す。また、NC-AFM での高分解能表面観察には、小振幅での計測が適していることを述べる。

第4節では、FM 力検出法の雑音について説明する。NC-AFM の雑音理論から、力の最小検出感度を改善できる NC-AFM 力センサーの条件を説明する。

第5節では、NC-AFM/STM 複合機が力と電流を同時に計測した場合、トンネル電流は力センサーの振動によって変調されており、検出した見かけの電流量は小さくなっていることと、探針試料間相互作用によって散逸するエネルギーの算出法を説明する。

2-2. 走査型トンネル顕微鏡

STM は、探針または試料にバイアス電圧を印加し、探針試料間にトンネル接合が生じる距離(通常 1nm 程度)まで接近させることで検出できる数 pA から数 nA 程度のトンネル電流を表面観察に利用する。トンネル電流が一定値となるよう探針試料間距離を制御しながら試料表面を走査して得た STM 観察像は、試料表面の構造を直接反映した像ではなく、電子状態密度分布を反映した像である。電子のトンネル現象は、フェルミ準位近傍の占有準位と空準位の相互作用であるため、フェルミ準位近傍に電子準位を持たない絶縁体は使用できないという欠点がある。図 2-1 を用いて、STM が検出するトンネル電流について説明する。

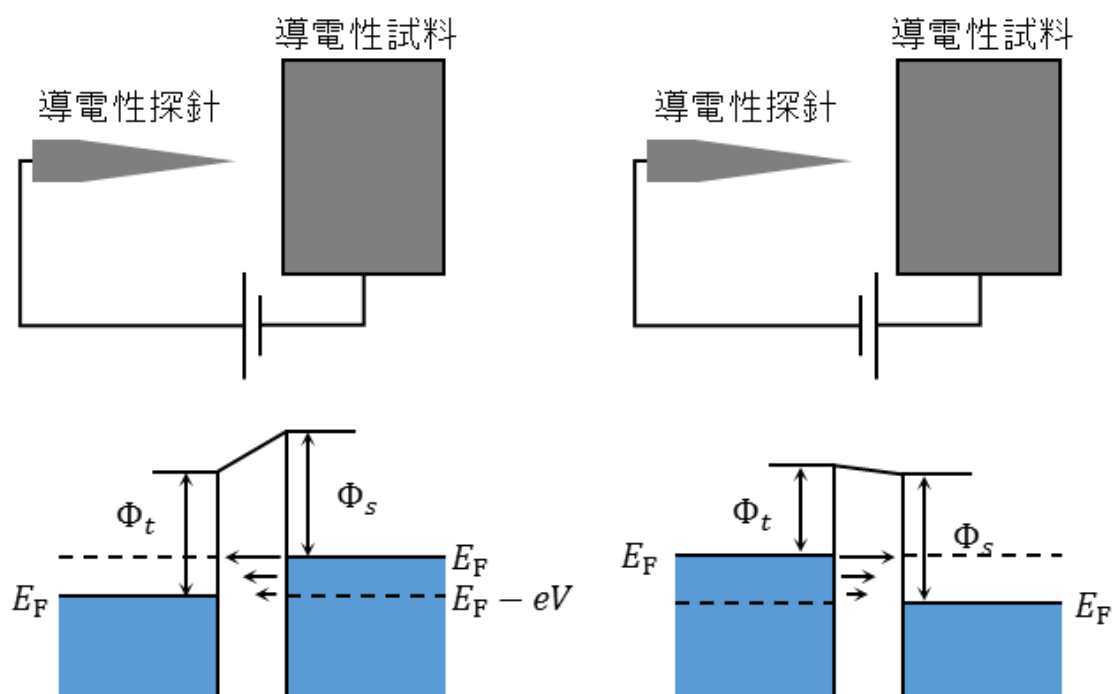


図 2-1 探針試料間に印加するバイアスと電子のトンネル

探針試料間に電位差($V_t = +V$)がある場合に、探針試料間を流れるトンネル電流(I)は、探針の表面電子状態密度(ρ_t)、試料の表面電子状態密度(ρ_s)、探針試料間の電子のトンネル遷移要素(T)を用いて次の形で表せる^{22,23}。

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_t(E) \rho_s(-eV+E) T(E, eV) dE \quad (2-1)$$

同じエネルギー準位へのトンネル(弾性トンネル)のみを考慮する場合、真空障壁を角型ポテンシャルとして扱う WKB 近似では、探針の仕事関数(Φ_t)、試料の仕事関数(Φ_s)を用いて、トンネル遷移要素(T)は次の形になる。

$$T_{(E,eV)} \approx \exp\left(\frac{-2z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_t + \Phi_s + eV}{2}}\right) \quad (2-2)$$

z は探針試料間距離。ここで ρ_t と ρ_s が E に対して一定という条件を仮定すると、トンネル電流の距離依存性はトンネル遷移要素から得られる。

$$I \propto \exp\left(\frac{-2z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_t + \Phi_s + eV}{2}}\right) \quad (2-3)$$

式 2-3 より、トンネル電流の減衰定数 $\kappa(\text{nm}^{-1}) \left(= \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_t + \Phi_s + eV}{2}} \approx 5.1 \sqrt{\frac{\Phi_t + \Phi_s + eV}{2}} \right)$ 、

または減衰長 $\lambda(\text{nm}) \left(= \frac{1}{\kappa} \right)$ が求まる。通常、金属表面の仕事関数は 4(~5) eV であるため、減衰定数 $\kappa \approx 20 \text{ nm}^{-1}$ (減衰長 $\lambda \approx 50 \text{ pm}$) となり、100pm 程度の距離の変化でトンネル電流量は一桁変わることが確認できる。

2-3. 非接触原子間力顕微鏡

共振周波数で振動するカンチレバーに取り付けた探針と試料の間に相互作用力が働くと、カンチレバーの振動範囲で生じる相互作用力の変化によって、カンチレバーの共振周波数が変化する。NC-AFMは、共振周波数の変化(周波数シフト)から探針試料間相互作用力を算出する、FM力検出法を用いて試料表面を非接触で観察する。

ここで、周波数シフトは探針試料間相互作用力を直接反映した物理量ではないということに注意しなければならない。カンチレバーの振動振幅と、探針試料間相互作用力の距離依存性の関係によって、周波数シフトと探針試料間相互作用力の変化率の取り扱い方は異なってくる²⁴。

図2-2のようなモデルで、振動サイクル中に探針試料間距離が最大となる位置でも探針試料間相互作用力の作用範囲内に収まっているような小振幅の場合を考える。

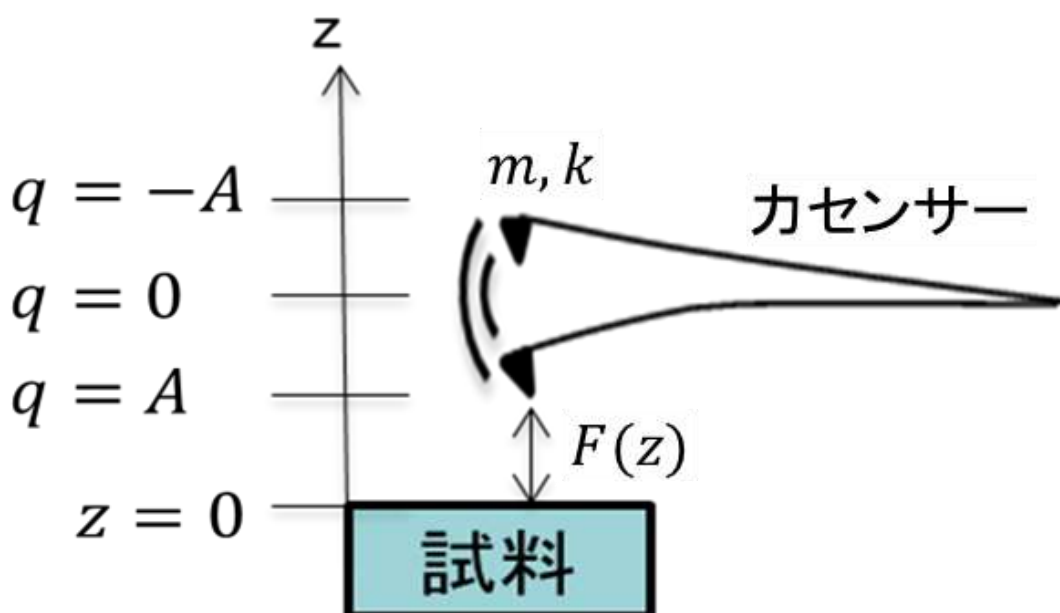


図2-2 NC-AFMのモデル図

カンチレバーの振動振幅 ($q, (-A \leq q \leq A)$) が探針試料間相互作用力の距離変化と比較して小さく、振動範囲全域で探針試料間相互作用力を近似的に線形として扱うことができる場合、探針試料間相互作用力($F(z)$)が働く状態のカンチレバーの運動方程式は式2-4の形で与えられる。

$$m \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = - \left(k + \left(\frac{\partial F(z)}{\partial z} \right) \right) q \quad (2-4)$$

これを q について解くと式2-5が得られる。

$$q = A \exp\left(i \sqrt{\frac{1}{m} \left(k + \left(\frac{\partial F(z)}{\partial q}\right)\right)} t\right) \quad (2-5)$$

A は振動振幅。振動項の時間依存性が周波数であるため、探針試料間相互作用力が働いている状態での共振周波数は式 2-6 となる。

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{m} \left(k + \left(\frac{\partial F(z)}{\partial q}\right)\right)} \quad (2-6)$$

よって、自由振動時と相互作用時の共振周波数の差(Δf)は、 $\Delta f = f_0 - f_1 = -\frac{f_0}{2k} \left(\frac{\partial F(z)}{\partial q}\right)$

となり、小振幅測定時の周波数シフトは探針試料間相互作用力の距離微分 $\left(\frac{\partial F(z)}{\partial q}\right)$ を反映した値であるといえる。

一方、探針が振動中に相互作用範囲から脱するような大振幅計測の場合、カンチレバーの振動範囲での探針試料間相互作用力の距離依存性が検出信号に影響する。大振幅計測時の周波数シフトは、探針試料間相互作用力が線形で扱える微小区間での周波数シフト要素 $\left(\delta\Delta f = -\frac{f_0}{2k} \left(\frac{\partial F(z)}{\partial q}\right)\right)$ を振幅範囲全体で積分することで求まる。

$$\Delta f = -\int_{-A}^A \frac{f_0}{2k} \left(\frac{\partial F(z)}{\partial q}\right) \frac{\sqrt{A^2 - q^2}}{\left(\frac{\pi A^2}{2}\right)} dq \quad (2-7)$$

ここで、 $\left(\frac{\sqrt{A^2 - q^2}}{\left(\frac{\pi A^2}{2}\right)}\right)$ は重みづけ関数。これより、大振幅時の周波数シフトは探針試料間相互作用力の距離微分を単純に反映した値ではないことがわかる。

原子分解能観察のような高分解能観察は近距離相互作用を検出することで達成される²⁵。しかし、大振幅計測の場合、化学結合力やトンネル電流のような高い距離依存性を持つ(相互作用範囲の狭い)相互作用は振動範囲の一部でのみ検出することになるため、検出信号は振動サイクル全体で時間的にならされる。そのため、高分解能計測に寄与する近距離相互作用の S/N は小振幅計測と比較して低下する²⁶。このことから、NC-AFM による高分解能観察には、小振幅での計測が適しているといえる。一般に、原子分解能観察をもたらす近距離力の減衰長(λ)は数十から数百 pm 程度であり、

力センサーの振動振幅が減衰長と同程度の時に近距離力に対する S/N は最も高くなる²⁶。しかし、探針試料間に働く相互作用引力が振動する力センサーの復元力よりも大きくなると、探針が試料に引き込まれ力センサーは安定な振動を維持できなくなる (Jump-to-contact)²⁶。 $A = 100\text{pm}$ で Jump-to-contact を避けるためには、 $k > 500\text{ N/m}$ 程度が必要とされているが、NC-AFM 力センサーによく用いられる Si カンチレバーのバネ定数は数十 N/m 程度であるため、安定に小振幅計測を行うことは不可能と言える。 Si カンチレバーと比較して百倍程度高いバネ定数を持つ、小振幅計測に適した力センサーとして、水晶振動子の応用が 2000 年頃から提案されており、現在では F. J. Giessibl が考案した qPlus センサーが広く利用されている¹⁷。

2-4. NC-AFM 計測の雑音

FM 力検出法は力の微分の次元(N/m)で探針試料間相互作用力を検出する。そのため、本論文では NC-AFM の雑音は力微分の次元で扱う。

室温 NC-AFM 計測における雑音要素は、カンチレバーが熱振動することで生じる Thermal vibration Noise(N_{ther})¹³、検出回路の電氣的雑音が周波数復調されることで生じる deflection sensor noise(N_{def})²⁷、検出回路の電氣的雑音が位相信号に影響することで生じる Oscillator Noise(N_{osc})²⁸、が挙げられ、これらの雑音はそれぞれ式 2-8~10 で表せる。

$$N_{\text{ther}} = \sqrt{\frac{4kk_BTB}{\pi f_0QA^2}} \quad (2-8)$$

$$N_{\text{def}} = \sqrt{\frac{8k^2n_d^2B^3}{3f_0^2A^2}} \quad (2-9)$$

$$N_{\text{osc}} = \sqrt{\frac{2k^2n_d^2B}{Q^2A^2}} \quad (2-10)$$

ここで、 k は力センサーのバネ定数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 B は PLL の帯域幅、 f_0 は力センサーの共振周波数、 Q は力センサーの Q 値、 A は力センサーの振動振幅、 n_d は検出系の変位雑音密度。

まず、 N_{ther} について説明する。エネルギー等分配側(式 2-11)より、熱エネルギーで振動するカンチレバーの rms 振幅(A_{ther})は、式 2-12 で表せる。

$$\frac{1}{2}kA_{\text{ther}}^2 = \frac{1}{2}k_B T \quad (2-11)$$

$$A_{\text{ther}} = \sqrt{\frac{k_B T}{k}} \quad (2-12)$$

また、熱振動によるエネルギー雑音密度(n_{ther})と A_{rms} は、式 2-13 の関係にある。

$$(A_{\text{ther}})^2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty (n_{\text{ther}}(f))^2 d\omega \quad (2-13)$$

$n_{\text{ther}}(f)$ は、カンチレバーの伝達関数($G(f)$)と白色雑音成分(Ψ_{ther})で次のようにあら

わされる。

$$n_{\text{ther}}(f) = |G(f)|\Psi_{\text{ther}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi k f_0 Q} \cdot \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{f}{f_0}\right)^2\right)^2 - \left(\frac{f}{f_0 Q}\right)^2}} \quad (2-14)$$

高い Q 値を持つ共振系では、 n_{ther} は共振周波数(f_0)から離れると大きく減衰する。

$B \gg \frac{f_0}{2Q}$ となり、 $f_0 \pm \frac{1}{2}B$ で n_{ther} が十分減衰している場合、 n_{ther} は次のように近似できる。

$$n_{\text{ther}} \approx \sqrt{\frac{f_0 k_B T}{2\pi k Q (f_m)^2}} \quad (2-15)$$

f_m は $f_m = f_0 - f$ となる復調周波数。ここで、 $\delta\varphi = \frac{n}{A}$ で求まる位相雑音を、 $(\Delta f)^2 = 2 \int_0^B (\delta\varphi)^2 f_m df_m$ を用いて周波数シフト雑音に変換することで、熱振動による周波数シフト雑音を得られる。

$$(\delta\Delta f)^2 = 2 \int_0^B \frac{(n(f))^2}{A^2} (f_m)^2 df_m \quad (2-16)$$

$$(\delta\Delta f_{\text{ther}})^2 = 2 \int_0^B \frac{(n_{\text{ther}})^2}{A^2} (f_m)^2 df_m \quad (2-17)$$

$$\delta\Delta f_{\text{ther}} = \sqrt{\frac{f_0 k_B T B}{\pi k Q A^2}} \quad (2-18)$$

小振幅計測では、周波数シフト(Δf)と力微分は $\Delta f = \frac{f_0}{2k} \left(\frac{dF}{dz}\right)$ の関係にあるため、 N_{ther} が次のように求まる。

$$N_{\text{ther}} = \frac{2k}{f_0} \delta\Delta f_{\text{ther}} = \sqrt{\frac{4k k_B T}{\pi f_0 Q A^2}} B \quad (2-19)$$

N_{def} は熱振動の代わりに検出系の変位雑音(n_d)を用いることで求まる。

$$(\delta\Delta f_{\text{def}})^2 = 2 \int_0^B \frac{(n_d)^2}{A^2} f_m^2 df_m = \frac{2(n_d)^2}{3A^2} B^3 \quad (2-20)$$

$$N_{\text{def}} = \frac{2k}{f_0} \delta\Delta f_{\text{def}} = \sqrt{\frac{8k(n_d)^2}{3f_0 A^2} B^3} \quad (2-21)$$

N_{osc} はQ値が低い共振系において、変位雑音が位相に影響することで生じる雑音である。PLLによる周波数シフトの読み出しは、位相の周波数依存性 $\left(\frac{d\theta}{df} = \frac{2Q}{f}\right)$ が用いられており、位相雑音を検出系の帯域幅で積分することで周波数シフト雑音となる。

$$(\delta\Delta f_{\text{osc}})^2 = \int_0^B \left| \frac{df}{d\theta} \right| \frac{(n_d)^2}{A^2} df_m = \frac{f_0^2 (n_d)^2 B}{2Q^2 A^2} \quad (2-22)$$

$$N_{\text{osc}} = \frac{2k}{f_0} \delta\Delta f_{\text{osc}} = \sqrt{\frac{2k^2 n_d^2 B}{Q^2 A^2}} \quad (2-23)$$

NC-AFMの力の最小検出感度に相当する力微分雑音(N_{total})は独立な三つの要素の二乗和平方根(式2-24)となる。

$$\begin{aligned} N_{\text{total}} &= \sqrt{(N_{\text{ther}})^2 + (N_{\text{def}})^2 + (N_{\text{osc}})^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{4kk_B T}{\pi f_0 Q A^2} B\right)^2 + \left(\frac{8kn_d^2}{3f_0 A^2} B^3\right)^2 + \left(\frac{2k^2 n_d^2}{Q^2 A^2} B\right)^2} \end{aligned} \quad (2-24)$$

式2-24より、NC-AFMの力の最小検出感度を改善するためには、小さな k 、高い f_0 、高い Q が適しているといえる。

2-5. 探針試料間相互作用力と同時検出が可能な信号

NC-AFM を用いた表面観察時に、探針試料間相互作用力と同時検出が可能な信号として、探針試料間を流れるトンネル電流と探針試料間相互作用によって散逸するエネルギーが挙げられる²⁹。

NC-AFM の探針に導電性材料を使用し、探針試料間にバイアス電圧を印加しながら走査することで、探針試料間距離が変動する状況でのトンネル電流を検出することが可能である。この時、カンチレバーの振動によって探針試料間距離が変化するため、探針試料間に流れるトンネル電流の強度もカンチレバーの振動周期で変動する。しかし、通常、STM 計測に利用される電流アンプの時定数は 1kHz 程度であるため、電流アンプの出力はトンネル電流の変動に追従できず、検出される電流量は時間でならされた値となる。時間平均されたトンネル電流量と振動振幅から、最近接距離でのトンネル電流を算出する方法は複数報告されている^{30,31}。

次に、NC-AFM を用いて探針試料間相互作用を通してカンチレバーの振動系から試料表面へ散逸するエネルギーの検出について説明する。NC-AFM を用いた表面観察の場合、カンチレバーの振動振幅は一定となるよう制御されている。この時、カンチレバーから散逸するエネルギーと、加振によって供給されるエネルギーは等しい。そのため、探針試料間相互作用によって力センサーから試料へ散逸するエネルギーは、自由振動時に力センサーから散逸するエネルギーを基準とした、加振信号の変化から算出できる。

自由振動時に力センサーから散逸するエネルギーは、力センサーの Q 値を用いて計算する。Q 値とは、 $Q = 2\pi \left(\frac{\text{振動系に蓄えられているエネルギー}}{\text{一周期に散逸するエネルギー}} \right)$ で定義される値で、共振系の周波数特性から算出できる。図 2-3 は、力センサーに入力する加振信号の振幅を一定に保ちながら周波数をスイープし、振動振幅の変化を取得した振幅-周波数特性カーブである。振動振幅($A(f)$)は共振周波数(f_0)で加振した時に最大値(A_0)をとる。

$A(f) = \frac{1}{\sqrt{2}} A_0$ となる周波数 f_L 、 f_H の差と f_0 の比が Q 値に相当する (式 2-25)。

$$Q = \frac{f_0}{f_H - f_L} \quad (2-25)$$

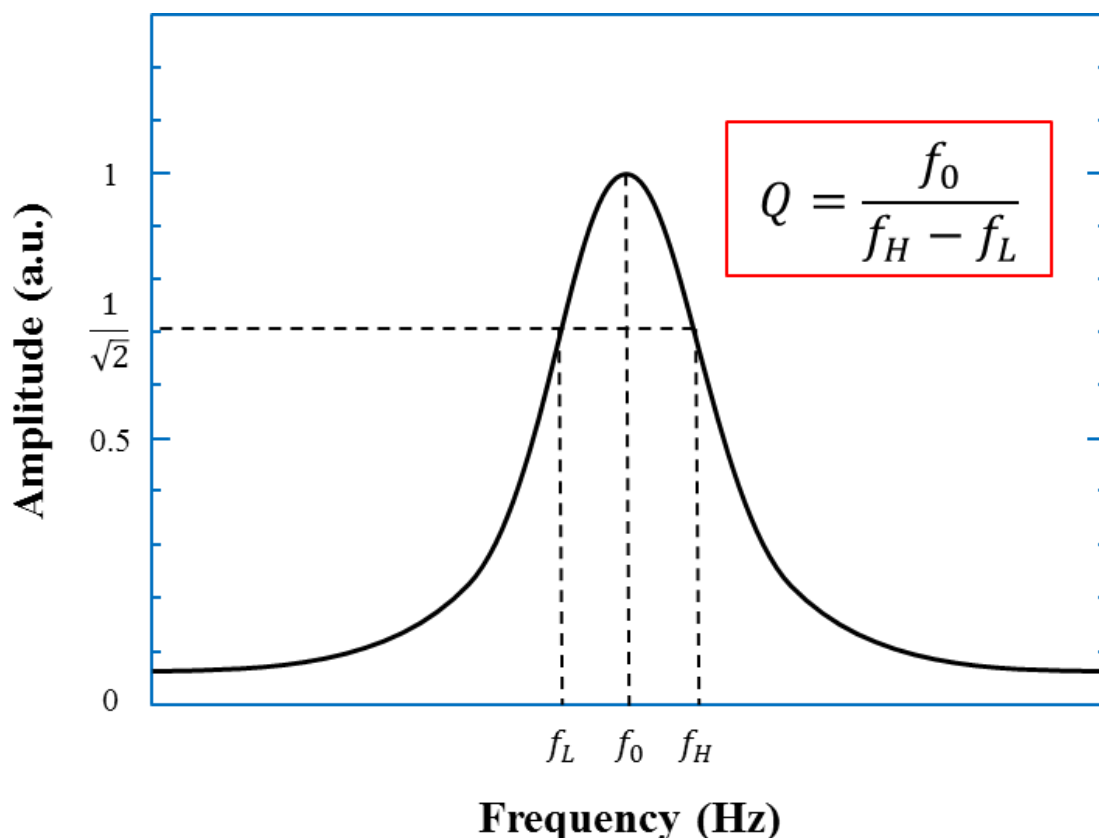


図 2-3 カセンサーの振動振幅-周波数特性カーブと Q 値の算出

Q 値の定義式から、1 周期に散逸するエネルギー(E_{osc})は次の式で算出できる³²。

$$E_{osc} = \left(\frac{2\pi}{Q}\right) \left(\frac{1}{2} k A^2\right) \quad (2-26)$$

ここで、 k はカセンサーのバネ定数、 A はカセンサーの振動振幅。式 2-26 から、1 周期にカセンサーから散逸するエネルギーは、Q 値に反比例、バネ定数に比例、振幅の二乗に比例することがわかる。また、カンチレバーの熱振動によって散逸エネルギーの検出が制限される場合に識別可能なエネルギー差($\delta\gamma$)は、式 2-27 とされている³³。

$$\delta\gamma = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{\gamma m}{\tau k} (k_B T)} \quad (2-27)$$

γ は $\gamma = \frac{k}{2\pi f_0 Q}$ に相当するカセンサーの内部散逸、 τ は 1 点 (ピクセル) のデータ取得に要した時間である。式 4 を γ の形で表すと式 2-28 となり、カセンサーの熱振動

によって制限された散逸エネルギー(δE)を求めるために、式 2-28 の γ に式 2-27 を代入することで式 2-29 が得られる。

$$E_{osc} = 2\pi^2 f_0 A^2 \gamma \quad (2-28)$$

$$\delta E = 2\pi^2 f_0 A^2 (\delta\gamma) = \sqrt{E_{osc} \left(\frac{k_B T}{2} \frac{1}{\tau f_0} \right)} \propto A \sqrt{\frac{k T}{Q f}} \quad (2-29)$$

式 2-29 より、エネルギー散逸の分解能を向上させるためには、小さな E_{osc} 、低温、高い共振周波数が適していると言える。

また、振動系にエネルギー散逸の要素が複数ある場合はそれぞれの要素の和が合計の散逸エネルギーとなる(式 2-30)。そのため、合計の散逸を反映する Q 値はそれぞれの散逸要素に対応する Q 値に式 2-31 の形で分解できる。

$$E_{total} = E_1 + E_2 + \dots \quad (2-30)$$

$$\frac{1}{Q_{total}} = \frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2} + \dots \quad (2-31)$$

それぞれの散逸要素は式 2-31 のように逆数の形で検出できる Q 値に影響するため、探針試料間相互作用による微小なエネルギー散逸を検出するためには、高い Q 値を持つ力センサーが必要になると考えられる。

2-6. 2章のまとめ

第2章では、STMとNC-AFMの測定原理について説明した。STMは、探針または試料にバイアス電圧を印加し探針試料間に電位差が生じた状態で、探針を試料表面から1nm程度まで接近させたときに起こる、電子のトンネル現象によるトンネル電流を試料観察に利用する。トンネル電流は探針試料間距離に指数関数的に依存し、一原子分($\sim 10^2$ pm)の距離変化によって検出される電流量は一桁以上変化する。そのため電流一定モードSTM計測の空間分解能は一原子を識別できる原子分解能に達することを述べた。次に、NC-AFMが利用するFM力検出法について説明した。カンチレバーに取り付けた探針を試料に近づけると探針試料間に相互作用力が働く。FM力検出法は、カンチレバーを共振周波数で振動させ、振動範囲での探針試料間相互作用力の変化をカンチレバーの共振周波数の変化、周波数シフトとして検出する。カンチレバーの振動振幅と探針試料間相互作用力が働く距離範囲の関係によって、周波数シフトから探針試料間相互作用力を算出する方法が変わることをカンチレバーの運動方程式から説明し、高分解能NC-AFM観察には振動振幅が数十~数百 pmの小振幅計測が適していることを示した。また、NC-AFM計測の雑音理論について説明し、力の最小検出感度を改善するために力センサーに求められる条件を示した。NC-AFM/STMを用いて探針試料間相互作用力とトンネル電流を同時検出する場合、一般にSTM用電流アンプの計測帯域はカンチレバー振動によるトンネル電流の変調に追従できず、振動サイクル全体で時間平均されて出力される。その結果、見かけの電流量は小さくなることを述べた。最後に、探針試料間相互作用によって生じるエネルギー散逸を検出するためには、力センサーの高い振動安定性が重要になることを説明した。

第3章 NC-AFM 回路設計

3-1. 3章の概要

第3章では、本研究独自の音叉型水晶振動子の高いQ値が得られるRTFセンサーを、力センサーとして表面観察に使用するために構築したUHV NC-AFM/STMと、その信号検出回路について説明する。本研究で使用するNC-AFMは、交流電圧の印加によって力センサーを励振する電氣的加振法を採用した。

第2節では、本研究で使用する超高真空(UHV)チャンバーの構成とその排気系、UHVチャンバー内に構築したNC-AFMの構成を示す。

第3節では、RTFセンサーを電氣的に加振する浮遊容量補償回路を用いた変位検出回路の構成を示す。

第4節では、本研究で使用する変位検出回路に生じる雑音と回路構成の関係を検討し、浮遊容量補償回路を用いた電氣的加振・変位検出回路の雑音を低減する方法を説明する。

第5節では、検出回路に使用した素子の特性から回路雑音の理論値を算出し、実験値と比較した。その結果から、電氣的加振を用いるNC-AFM変位検出回路で雑音を低減するために必要となる素子の条件を考察する。

3-2. UHV チャンバーと NC-AFM の装置構成

ここでは我々が開発した音叉型水晶振動子を応用した力センサーを使用する UHV NC-AFM/STM について説明する。

図 3-1 に、UHV 中での NC-AFM 計測と、試料調製を行うために設計した UHV チャンバーの構成を示す。本研究で使用する UHV チャンバーは、力センサーと試料を UHV 中に導入するための Load Lock (LL) チャンバー、試料のストックと表面調製を行うための Preparation (Pre) チャンバー、NC-AFM/STM を構築して試料表面の観察を行うための Main チャンバー、原子・分子蒸着表面を作製するための Evaporation(Eva) チャンバーの 4 チャンバーで構成している。これらのチャンバーは空気バネ除振台の上に構築した。図 3-2 は UHV チャンバーの排気系ダイアグラム、表 3-1 はそれぞれのチャンバーが備えている真空ポンプと到達真空度のまとめである。真空ポンプは、大気圧 $\sim 10^{-3}$ torr 程度で動作するドライポンプ(DP)、 $10^{-1} \sim 10^{-9}$ torr で動作するターボ分子ポンプ(TMP)、 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ torr で動作するイオンポンプ(IP)とチタンサブリメーションポンプ(TSP)を使用している。Pre チャンバーと Main チャンバーは、一般に超高真空(UHV)と呼ばれる $p < 10^{-10}$ torr の真空度に到達する。また、NC-AFM/STM による表面観察は、真空度が $p \approx 2 \times 10^{-11}$ torr の室温 UHV 環境で行っている。基本的にチャンバー内は真空にしておき、大気解放時を除くと表の真空度をキープしている。それぞれのチャンバー間に取り付けたゲートバルブを閉じることで、Pre・Main チャンバーの UHV を破ること無く LL チャンバーのみを大気解放し、力センサー(RTF センサー)および試料を交換できる。

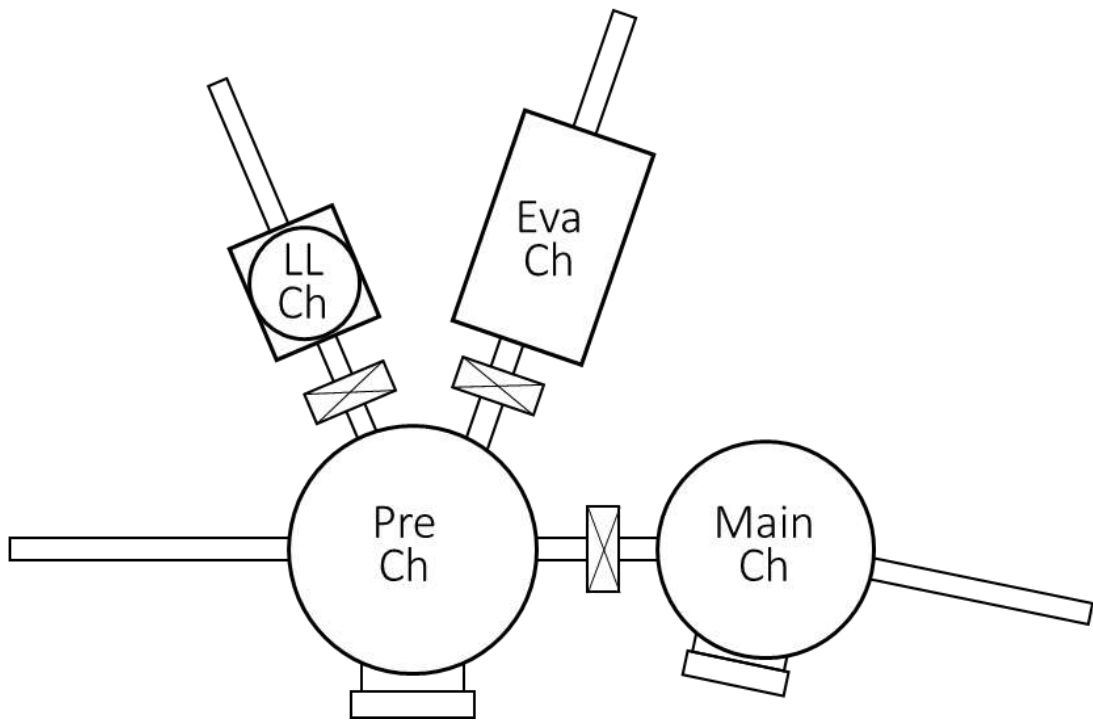
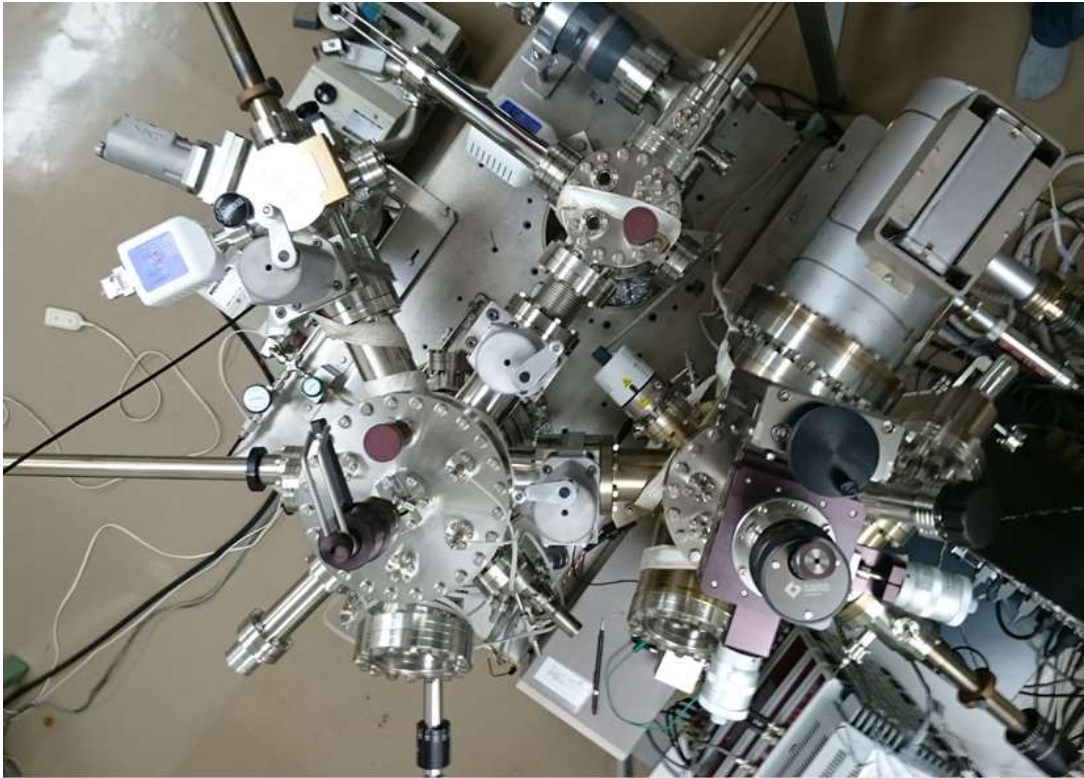


図 3-1 UHV チャンバーの俯瞰写真と概略図。

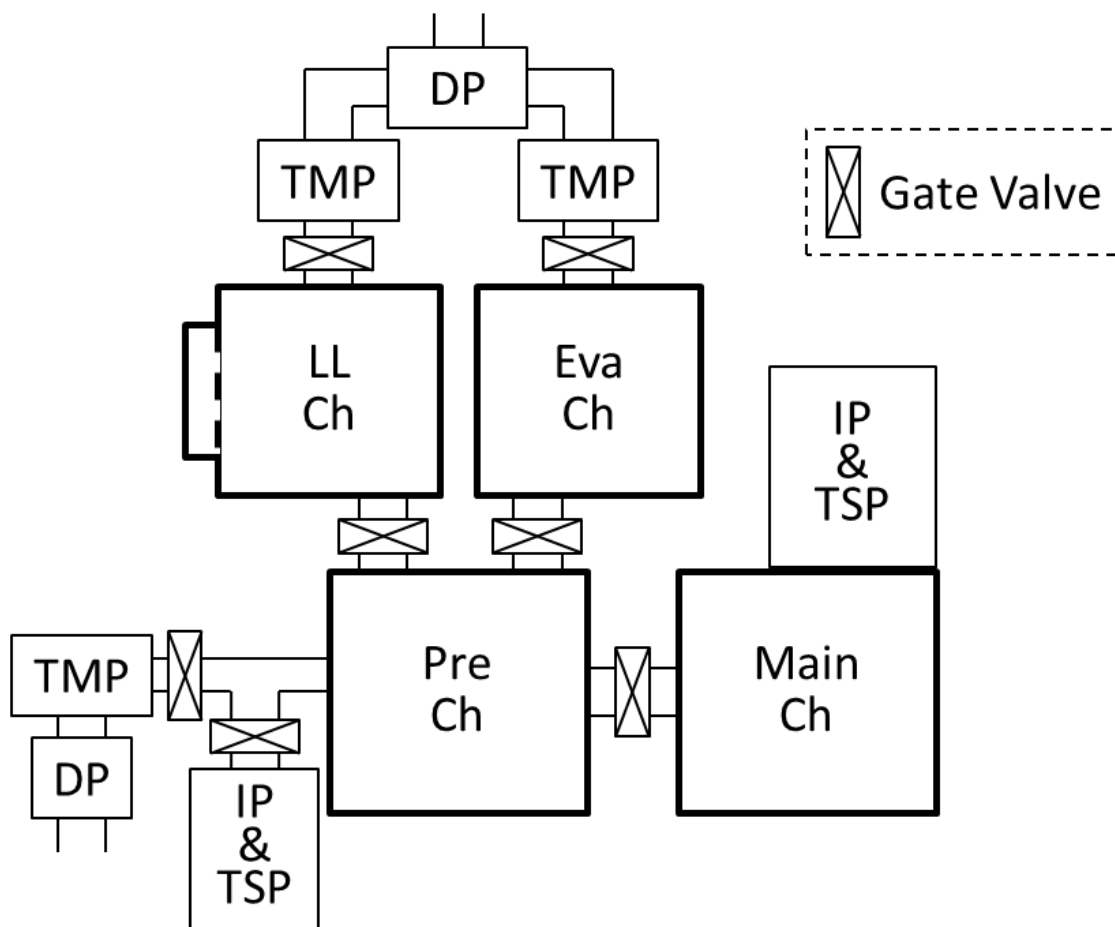


図 3-2 排気系のダイアグラム

DP はドライポンプ、TMP はターボ分子ポンプ、IP はイオンポンプ、TSP はチタンサブレーションポンプ、チャンバー間・ポンプ間はゲートバルブを備えており、LL チャンバーは大気解放口を持つ。

表 3-1 真空チャンバーの装備と到達真空度

チャンバー名	LLチャンバー	Evaチャンバー	Preチャンバー	Mainチャンバー
真空ポンプ	DP(No2) TMP	DP(No2) TMP	DP(No.1) TMP IP&TSP	IP&TSP
到達真空度(torr)	1×10^{-8}	1×10^{-8}	5×10^{-11}	2×10^{-11}

次に、RTF センサーを使用するために自作した NC-AFM の構造について説明する。本研究でデザインした NC-AFM を図 3-3 に示す。NC-AFM は Main チャンバー内に設置したメタルスタック除振台の上に、二軸の水平方向粗動機構を備えた試料ホルダー受けと、三軸の微動機構と高さ方向の粗動機構を備えた力センサーホルダー受けが対向するよう構築した。大気中で組み上げた力センサーホルダーと試料ホルダーは、LL チャンバーから UHV チャンバー内に導入し、Pre チャンバーを経て Main チャンバーまで輸送し、Main チャンバー上面のマニピュレータを用いて NC-AFM にセットする。NC-AFM の微動機構はチューブピエゾ、粗動機構は慣性駆動ステージ (ANCx101&ANCz101, attocube, Germany) を使用している。UHV 中を輸送できる、力センサーとそのホルダー(図 3-3(a),(b))、およびサンプルとそのホルダー(図 3-3(f),(g))の写真を図 3-4 で示す。力センサーホルダーと力センサーホルダー受けには磁石を取り付けており、ホルダーの位置取りに磁力を利用することで、容易に交換でき、毎回同じ位置に組み込むことができる。試料ホルダー受けでの試料ホルダーの保持には二枚の金属板バネを用いる。この板バネは機械的固定に加えて、電気的接続の役割も担う。試料ホルダー、試料ホルダー受けともに二つの電極を持つため、NC-AFM にセットした状態で試料の通電加熱が可能である。表面観察の際には、試料は真空チャンバー外に設置した電圧を印加できる電流アンプに接続し、探針試料間トンネル電流を検出する。本研究で使用する Keithley 428 型電流アンプの帯域幅は 1kHz である。NC-AFM として動作させるためのコントローラーは、市販の Nanonis SPM controller を使用している。力センサーの変位検出用電流アンプは、外来雑音を抑える目的で UHV チャンバー内に力センサーホルダー受けから 5cm ほどの位置に設置した。UHV チャンバーに取り付けた電流導入端子から力センサーと電流アンプまでの配線長さは約 30cm である。加振・検出信号への外来雑音の混入を防ぐために、UHV チャンバー内の装置配線は全て同軸ケーブル(DAS401, Junkoosha Inc., Japan)で行った。

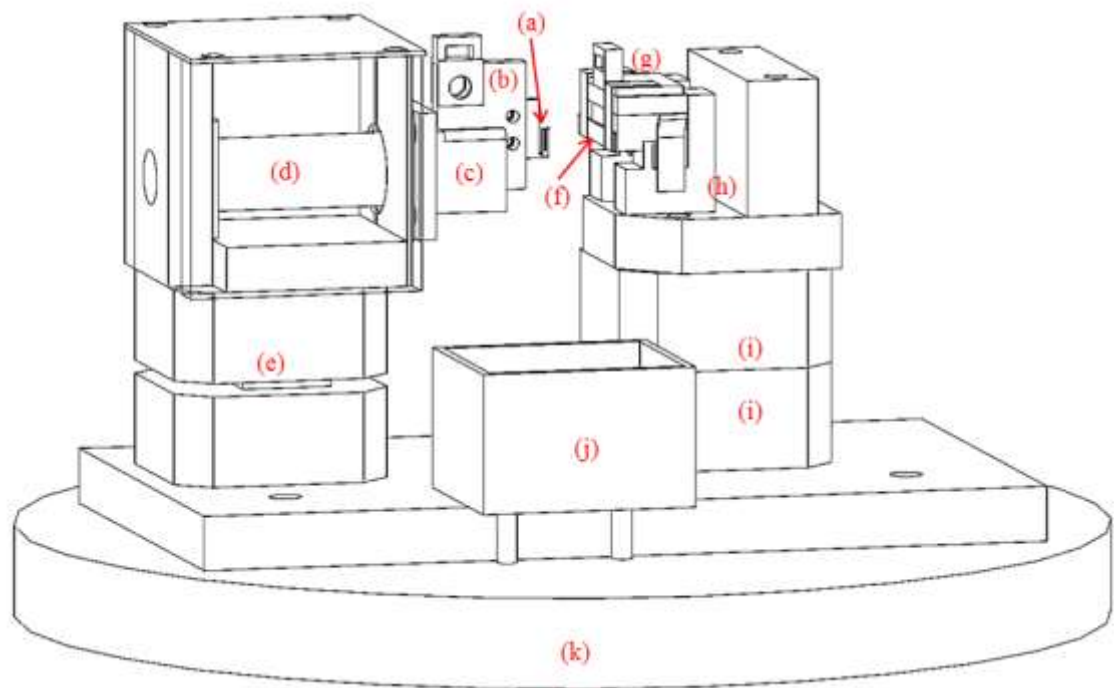


図 3-3 NC-AFM ヘッドの構造

- (a)力センサー(b)力センサーホルダー(c)力センサーホルダー受け
- (d)微動用チューブピエゾ(e)高さ方向粗動ステージ
- (f)サンプル(g)サンプルホルダー(h)サンプルホルダー受け
- (i)水平方向粗動ステージ(j)NC-AFM 用電流アンプ(k)除振台天板

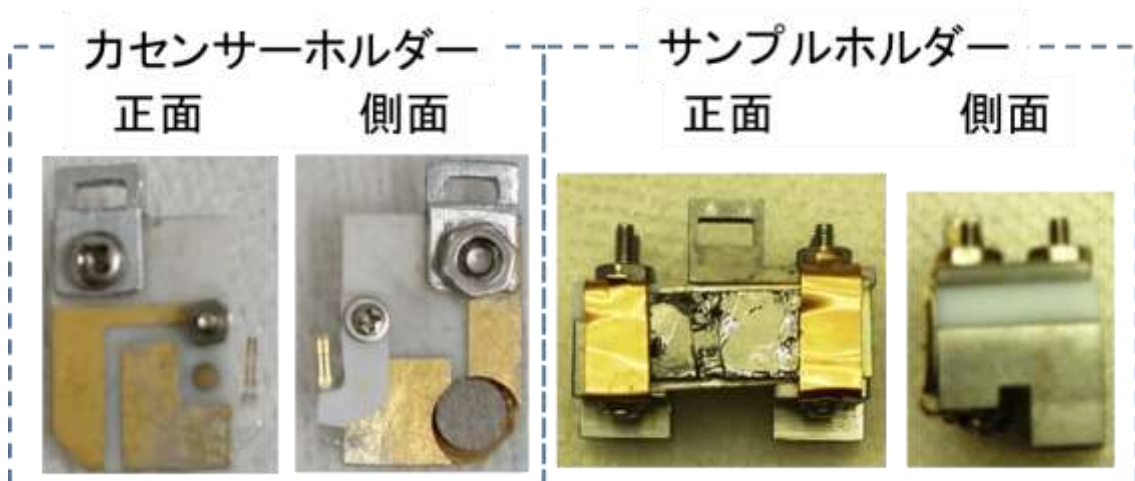


図 3-4 カセンサーホルダーとサンプルホルダーの写真

サンプルホルダーにはサンプルとして HOPG をセットしている。

3-3. FM-AFM の信号検出回路の構成

NC-AFM 用力センサーの素材に水晶振動子を用いることの利点は、小振幅計測に適した高いバネ定数が得られることに加えて、変位検出に光学系を要しないことである。水晶でできたカンチレバーに歪み(応力)が生じると、圧電効果によって表面に電荷が誘起される。この誘起された電荷の変化(電流)を検出することで、光でこの光学系を用いずに力センサーの変位を読みとれる。圧電性によって誘起された信号の検出には、帰還抵抗とオペアンプからなる電流アンプを用いる。力センサーの変位で誘起された電荷(q)は、力センサーの共振によって f_0 で変調され、 $I = \frac{dq}{dt} = 2\pi f_0 q$ の電流となる。この電流は電流アンプの帰還抵抗インピーダンス Z_{FB} によって、 $V = Z_{FB} \cdot 2\pi f_0 q$ の電圧信号として検出される。 Z_{FB} は帰還抵抗の直流抵抗値 (R_{FB}) と抵抗の浮遊容量 (C_{FB}) から求まり、カットオフ周波数 ($f_c = \frac{1}{2\pi R_{FB} C_{FB}}$) 以上の周波数帯では $1/f$ (-6dB/oct) の傾きで減衰するため、 Z_{FB} の周波数特性は $Z_{FB} = \frac{R_{FB}}{\sqrt{1+(f/f_c)^2}}$ となる。本研究で使用する電流アンプの帰還抵抗は $100\text{M}\Omega$ であるが、既知の抵抗を用いた校正の結果、抵抗と並列に約 150fF の浮遊容量が存在することが確認できた。直流抵抗値と浮遊容量から計算した力センサーの共振周波数(33kHz)付近でのインピーダンスは $30\text{M}\Omega$ 程度である。

4章で詳しく説明するが、RTF センサーを用いて高い Q 値を得るためには、二本のブロングを逆位相で加振しなければならない。ピエゾ素子を用いた機械的な加振法では、二本のブロングが同位相で振動するモードを励振してしまうため二本ブロング型の利点である高い Q 値が得られない。そのため本研究では、水晶振動子に形成されている二電極の一方に交流電圧を印加し、逆圧電効果を用いて二本のブロングを逆位相で加振する電氣的加振法を採用した。もう一方の電極には電流アンプを接続し、圧電効果による出力から RTF センサーの変位を検出する。力センサーに交流電圧を印加した場合、力センサーの出力信号には変位によって誘起された圧電信号と、力センサーの静電容量による加振信号の漏れ電流が含まれている。加振信号の漏れ電流を補償し、力センサーの変位を S/N 良く検出するために、パルストランスと可変コンデンサから構成した浮遊容量補償回路³⁴を使用する。我々が使用する NC-AFM 力センサーの加振および変位検出に用いる回路を図 3-5 に示す。グレー部分は UHV チャンバー内部を意味している。SPM コントローラーが出力する交流信号をパルストランスに入力し、力センサーを加振するための加振信号と、力センサーの静電容量 (C_{FS}) による漏れ電流を補償するための容量補償信号に分割する。この加振信号と浮遊容量補償信号は、互いに逆位相で振幅が等しい。パルストランスから電流アンプまでの容量補償用配線には、大気中に設置した可変コンデンサ (C_{var}) と UHV チャンバー内に設置し

たコンデンサ (C_{adjust}) を接続する。 C_{adjust} は検出系の低雑音化に必須であり、その効果は3章4節で示す。力センサーの出力信号と容量補償信号を電流アンプ前段で足し合わせることで加振信号のリークを補償し、力センサーの変位を検出する。

金属探針を用いてトンネル電流を検出し NC-AFM/STM 複合機として動作させる際、探針は加振信号を印加する電極に接続している。我々の装置では、探針試料間の電位差を生むバイアス電圧は試料に印加し、STM 用のトンネル電流の検出も試料から行っている。我々のセットアップでは、力センサーを 1nm で振動させるために印加する交流電圧の振幅は $100\mu\text{V}$ 以下であるため、室温 STM 計測に用いられるバイアス電圧 (数十 mV~数 V) より十分小さい。そのため、探針の電位は常に GND とみなし、試料に印加したバイアス電圧を探針試料間の電位差として扱う。

Current Amplifier

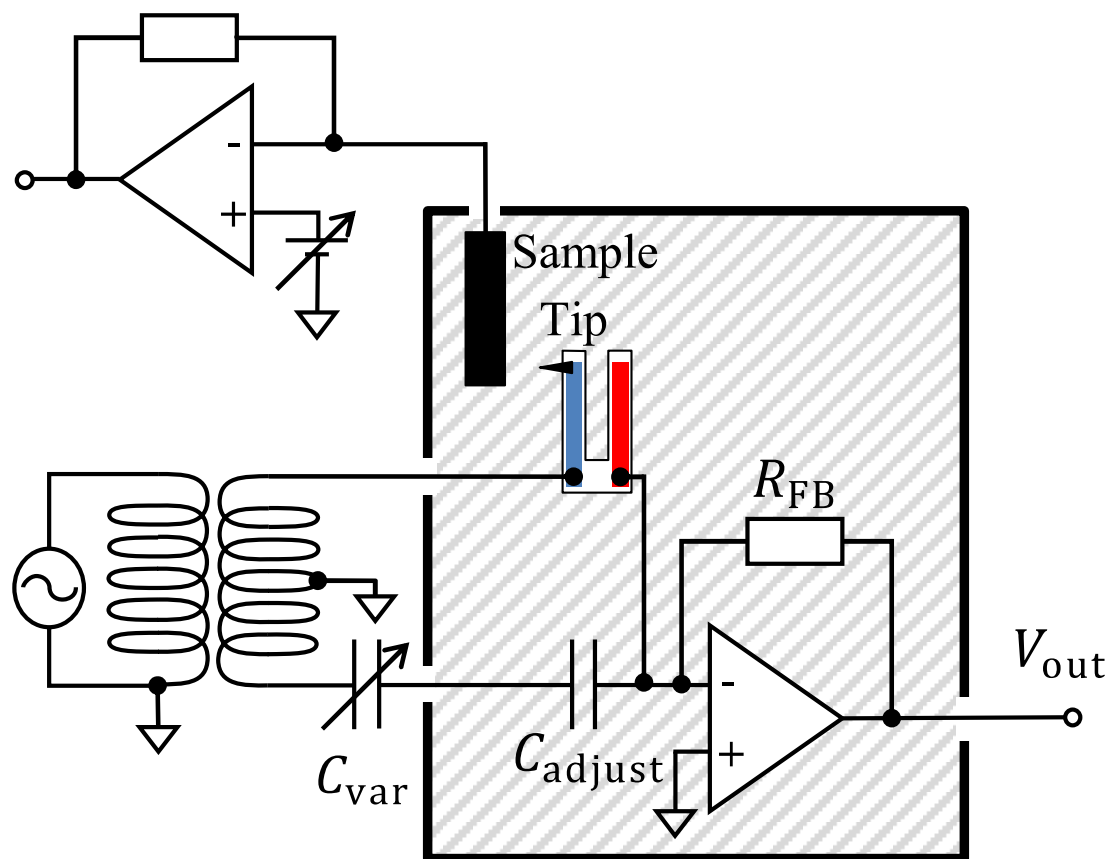


図 3-5 電気に加振・変位検出を行う NC-AFM/STM の回路図
斜線部分は UHV チャンバー内を意味している。

3-4. 回路雑音の低減

NC-AFM の性能を向上させるためには、信号検出回路の改善が重要である。本研究で用いる浮遊容量補償回路を変位検出回路の雑音について検討するために、UHV チャンバー内の回路配線を図 3-6 のように、(a)RTF センサー用の回路のみを配線した場合、(b)浮遊容量補償用の回路のみを配線した場合、(c)表面観察時に使用する両方の回路を配線した場合の三種に組み換えて、その出力信号の雑音を比較した。

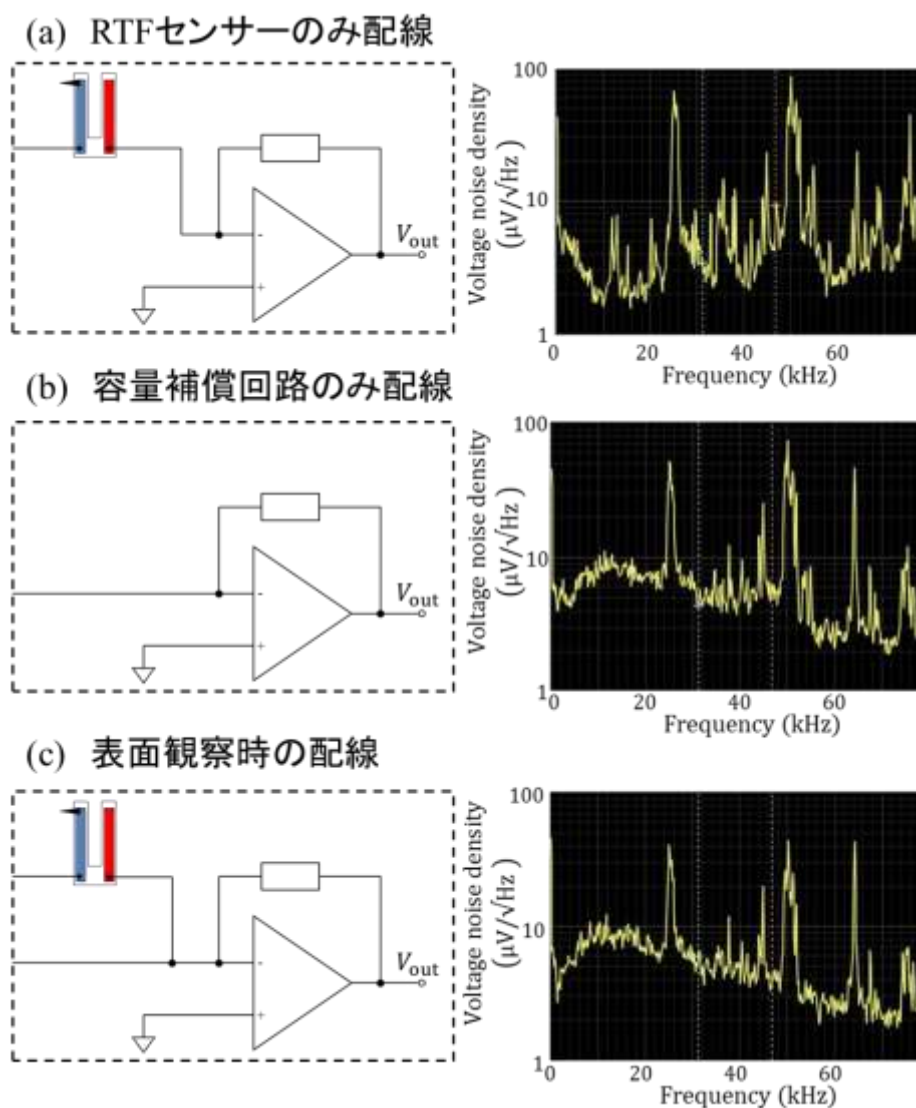


図 3-6 容量補償回路の各配線と出力雑音の比較

- (a)RTF センサーのみを配線した場合の回路配線とその出力信号の FFT、
- (b)浮遊容量補償回路のみを配線した場合の回路配線とその出力信号の FFT、
- (c)RTF センサーと浮遊容量補償回路の両方を配線した場合の回路配線とその出力信号の FFT。

図 3-6 に示した出力信号の FFT を比較した結果、容量補償回路のみを配線した場合の出力と、RTF センサーと容量補償回路の両方を配線した場合の出力は概ね一致している。このことから、容量補償回路を用いて電氣的加振・変位検出を行う場合の雑音は、主に容量補償回路から生じることが確認できた。出力信号の FFT に複数見られる鋭いピークは GND ループに由来する雑音であるため、比較は出力のベース部分で行った。回路構成を検討した結果、容量補償回路から生じる雑音は、容量補償用配線の電流アンプ前段にコンデンサを挿入することで低減できることが分かった。図 3-8 は、容量補償用配線の電流アンプ前段に 10pF のコンデンサを挿入した場合と、挿入しない場合の出力の FFT の比較である。コンデンサの挿入により、雑音が低減できていることが見てとれる。

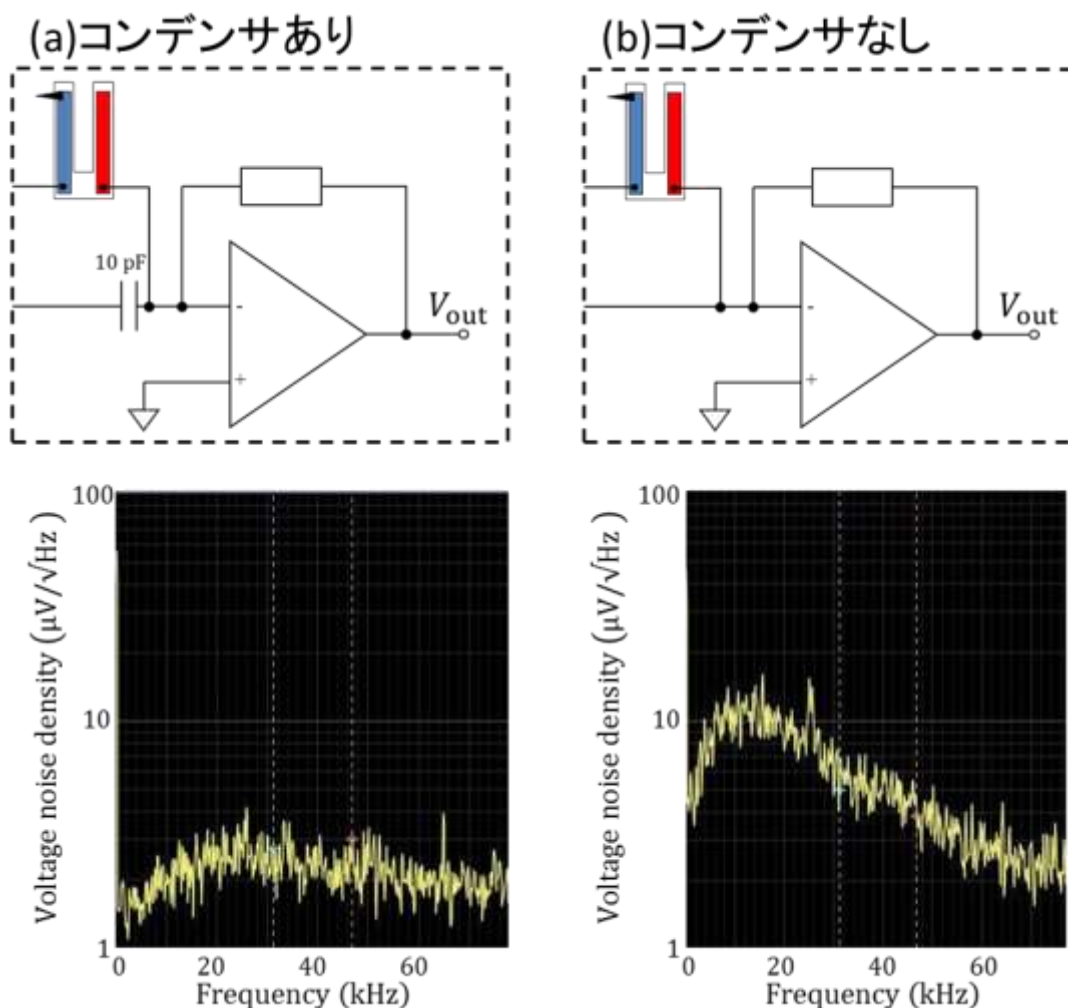


図 3-7 容量補償回路に生じる雑音の比較
 (a)容量補償用配線の電流アンプ前段にコンデンサ(10pF)を挿入した場合の回路と出力の FFT。(b)コンデンサを挿入しなかった場合の回路と出力の FFT

図 3-7 の結果は、変位検出回路の雑音容量が容量補償用配線の浮遊容量 ($C_{\text{couple}} \approx$

$30 \text{ pF} = 100 \frac{\text{pF}}{\text{m}} \times 0.3 \text{ m}$) によって生じていることを示している。容量補償用配線と同様に RTF センサーの配線も浮遊容量を持つが、アンプ前段に静電容量が小さな RTF センサーが直列に接続されているため、電流アンプの入力に対する直列静電容量が容量補償用配線と比較して小さくなり、容量補償用配線の浮遊容量が雑音に対して支配的となっていると考えられる。容量補償用配線の浮遊容量、電流アンプ前段に静電容量の小さなコンデンサ (C_{adjust}) を挿入し、容量補償回路の直列静電容量を

$\frac{1}{C_{\text{couple}} + C_{\text{adjust}}}$ まで小さくすることで、出力に対する容量補償回路の浮遊容量の影響を

低減できることが期待できる。容量補償用配線から生じる雑音を低減するための回路構成(図 3-8)を用いて、 C_{adjust} の効果を確認するために $C_{\text{adjust}} = 2\text{pF}, 5\text{pF}, 10\text{pF}, 12.5\text{pF}$ と変化させた場合の出力を比較した。それぞれの C_{adjust} で取得した出力信号の FFT を図 3-9 に示す。さらに、異なる C_{adjust} を組み込んだ回路を用いて RTF センサーの熱振動スペクトルを計測して取得した共振周波数付近での電圧雑音密度を図 3-10 にまとめた。

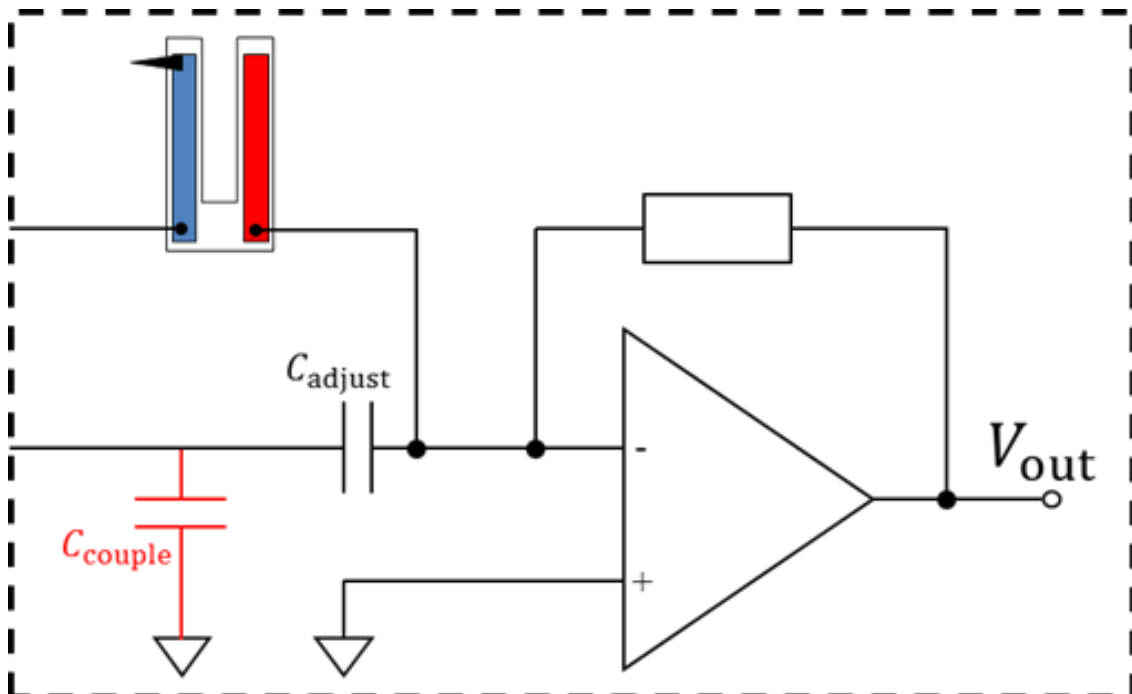
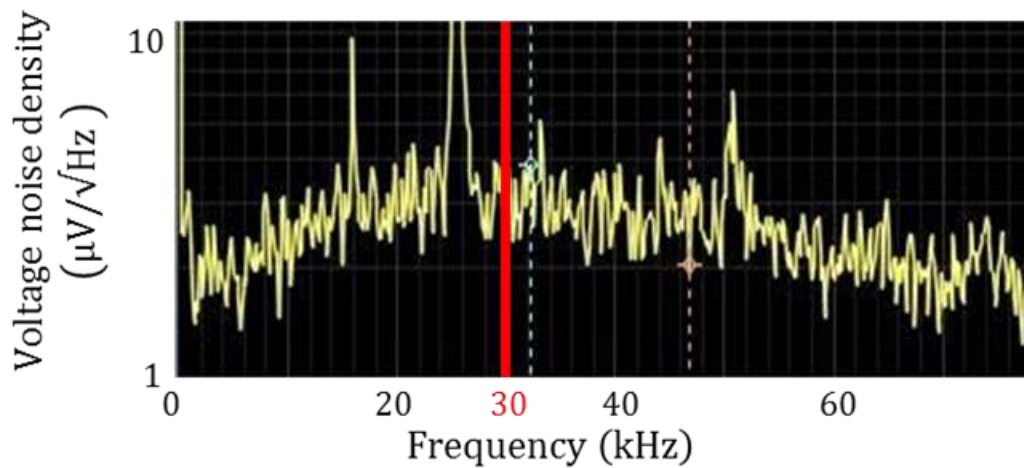


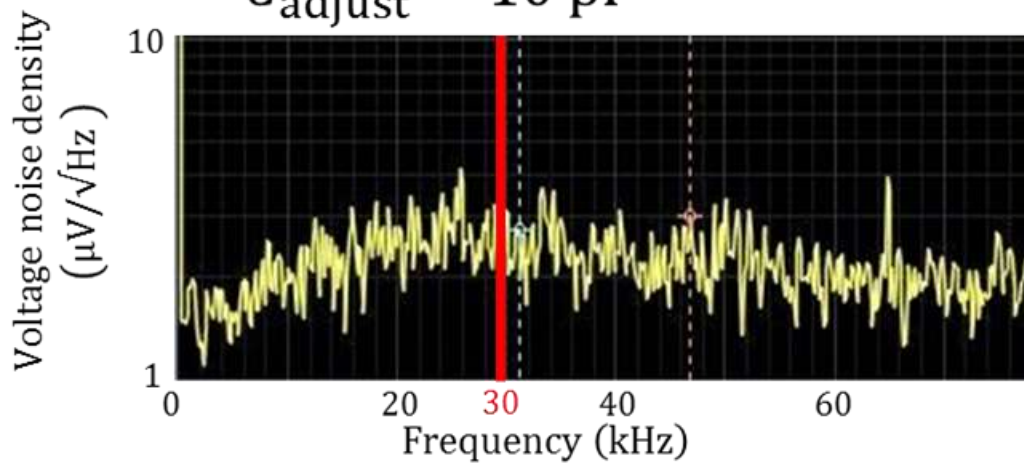
図 3-8 容量補償用の配線から生じる雑音を低減するための回路構成

C_{couple} は容量補償用配線の浮遊容量、 C_{adjust} は出力に対して C_{couple} と直列につながるようアンプ前段に挿入したコンデンサ。

$$C_{\text{adjust}} = 12.5 \text{ pF}$$



$$C_{\text{adjust}} = 10 \text{ pF}$$



$$C_{\text{adjust}} = 5 \text{ pF}$$

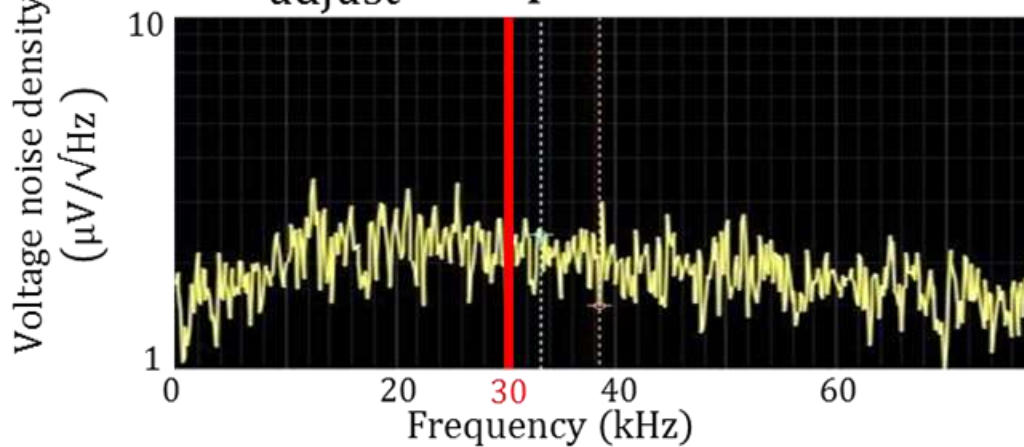


図 3-9 $C_{\text{adjust}} = 5\text{pF}, 10\text{pF}, 12.5\text{pF}$ での出力信号の FFT

RTF センサーの動作周波数帯である $f = 30 \text{ kHz}$ を赤線で示した。

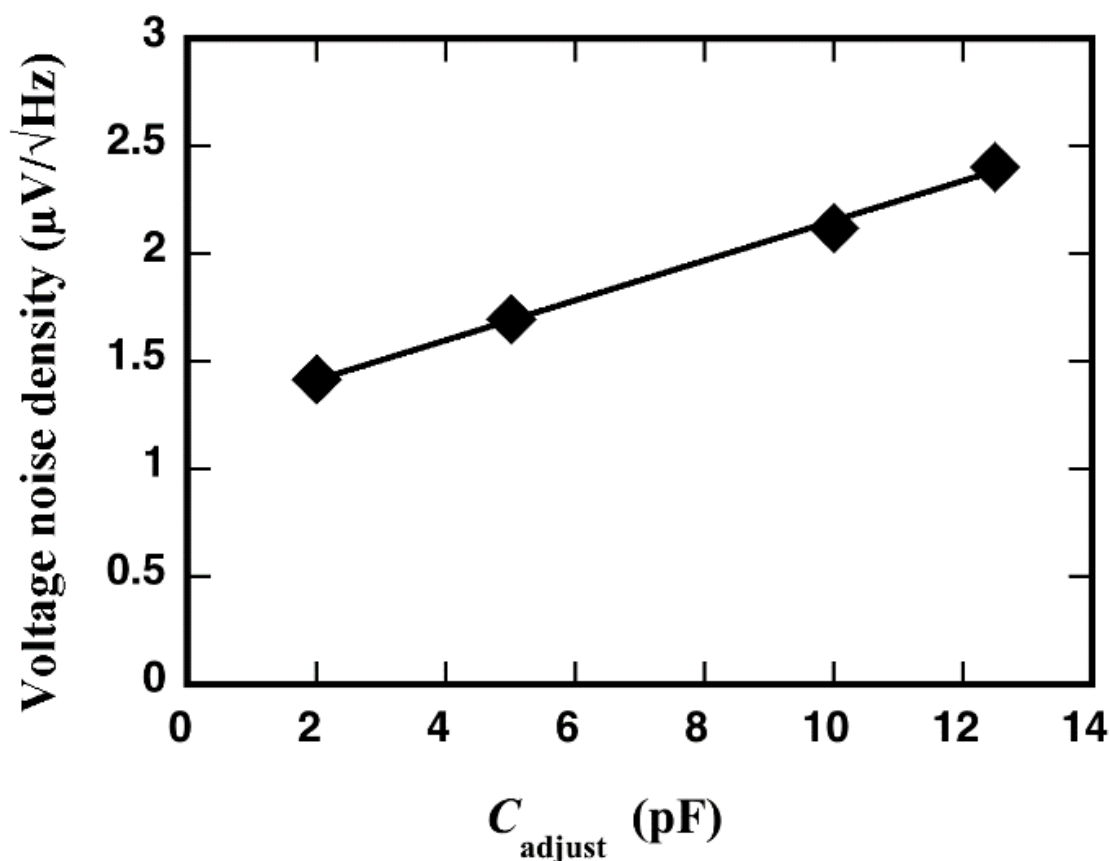


図 3-10 電流アンプ前段に挿入した C_{adjust} と RTF センサーの共振周波数付近の電圧雑音密度の関係
計測は $C_{\text{adjust}} = 2\text{pF}, 5\text{pF}, 10\text{pF}, 12.5\text{pF}$ で行い、電流アンプのオペアンプには AD744 を用いた。

図 3-9・10 とともに、 C_{adjust} に小さな静電容量を用いることで出力信号の雑音を低減できていることが見てとれる。この結果から、水晶振動子を応用した力センサーの加振および変位検出のために容量補償回路を用いた検出系では、容量補償用配線の浮遊容量が雑音に強く影響すること、容量補償配線の電流アンプ前段に静電容量の小さなコンデンサを挿入することで雑音を低減できることを明らかにした。力センサーの浮遊容量を補償するためには、力センサーの静電容量 $C_{\text{FS}}(\geq 1\text{pF})$ と、UHV チャンバー内で接続した C_{adjust} とチャンバー外で接続した C_{var} の直列静電容量が等しくなければならない。そのため、 $C_{\text{FS}}(\geq 1\text{pF})$ より大きな 2pF を C_{adjust} に用いる。

3-5. 回路雑音の検討

これまでは回路の静電容量に注目して検出系の構成を検討し、雑音の低減を行ってきた。3章5節では、異なるオペアンプを電流アンプに実装した場合の出力の違いから、検出回路に使用する素子を検討する。 $C_{adjust} = 2\text{pF}$ の構成で、高精度オペアンプAD744³⁵(図3-11(a))と広帯域オペアンプOPA656³⁶(図3-11(b))を用いた場合の出力を図3-12に示す。図3-12より、OPA656を用いた場合の出力雑音は、AD744を用いた場合よりも小さいことが見てとれる。取得データに複数現れている鋭いピークは、外部から検出系に混入した外来雑音である。

この結果に加えて、等価回路から雑音を計算し、低雑音を達成するための条件を考察する。図3-13は、本研究で想定する雑音源と浮遊容量を含めた検出系の等価回路。この等価回路では、雑音源はオペアンプの入力換算電圧雑音密度 e_{op} 、オペアンプの入力換算電流雑音密度 i_{op} 、帰還抵抗 R_{FB} の熱雑音(ジョンソンノイズ) e_j 、静電結合による容量成分はカセンサの浮遊容量 C_{FS} 、容量補償用配線の浮遊容量 C_{couple} 、オペアンプの静電容量 C_{input} 、電流アンプの帰還抵抗の浮遊容量 C_{FB} を考慮している。

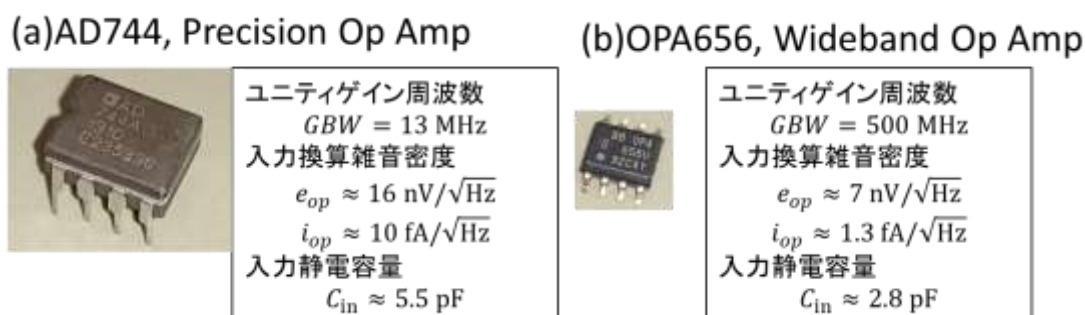


図3-11 計測に使用したオペアンプ(a)AD744(b)OPA656

それぞれのパラメータはスペックシート(参考文献35,36)から引用した。

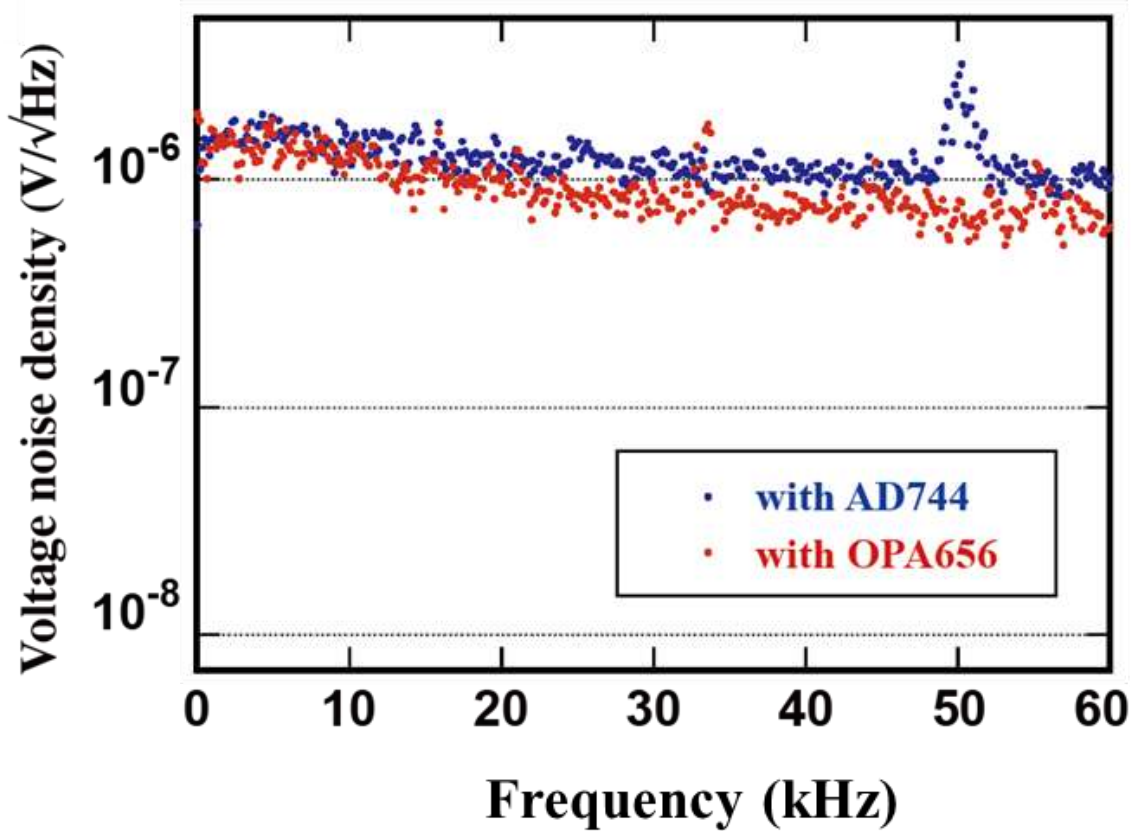


図 3-12 変位検出回路の電圧雑音密度の周波数スペクトル
測定に用いたオペアンプは(青)高精度オペアンプ AD744、(赤)広帯域オペアンプ OPA656。

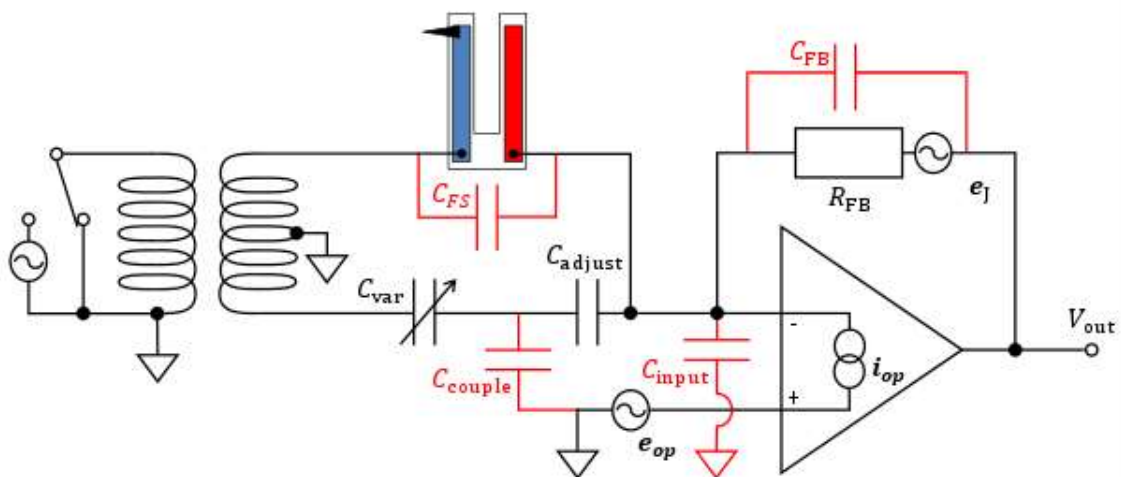


図 3-13 想定する雑音源と浮遊容量を含めた検出系の等価回路

図 3-13 に示したオペアンプ由来の雑音に注目すると、オペアンプの入力換算電圧雑音密度 e_{op} は $\frac{Z_{FB}+Z_{input}}{Z_{input}}$ の比で増幅されて出力され、オペアンプの入力換算電流雑音密度 i_{op} は Z_{FB} で電圧に変換されて出力される。また、力センサーの変位によって誘起された電流は変位検出用電流アンプの Z_{FB} で電圧に変換されて出力される。ここで、 Z_{FB} は電流アンプの帰還インピーダンス、 Z_{input} はオペアンプの入力インピーダンスである。帰還抵抗の直流抵抗が高い場合、 Z_{FB} は帰還抵抗の浮遊容量に依存する。前節で示したように C_{FB} は 150 fF 程度であるため、出力される信号の S/N を改善するには、大きな Z_{input} が得られる C_{input} であることがわかる。力センサーの変位検出用電流アンプの入力と UHV チャンバーの電流導入端子の距離は約 30cm 程度であるため、この間の配線に用いた同軸ケーブルの静電結合によって生じる静電容量は、力センサーの浮遊容量 ($C_{FS} \approx 1$ pF) と比較して十倍以上大きいと考えられる。 C_{couple} による雑音の増幅を C_{FS} と同程度まで小さくするために、UHV チャンバー内の電流アンプ入力前段に小さな静電容量 (C_{adjust})、UHV チャンバー外に容量補償回路の合計の静電容量を調製するための可変コンデンサ (C_{var}) を接続した。その結果、電流アンプに対する容量補償回路の静電容量は、 C_{couple} 、 C_{var} と直列に接続された小さな静電容量 C_{adjust} によって制限される。 C_{adjust} によって、電流アンプ出力に対する配線の浮遊容量 C_{couple} の影響が小さくなり、容量補償回路から生じる雑音の低減が期待できる。これについては図 3-10 で確認した。

現在の雑音環境の評価のために、加振・変位検出回路への使用に適したオペアンプ特性を考慮するために、使用したオペアンプのスペックシートに記載されたデータから算出した回路に生じる雑音の計算値を比較する。外部から印加する信号を考慮せず雑音のみを検討する場合、図 3-13 の等価回路は図 3-14 の形に簡略化できる。ここで、浮遊容量を考慮したオペアンプの合計の入力静電容量 C_{in} は式 3-1 で近似的に求まる。

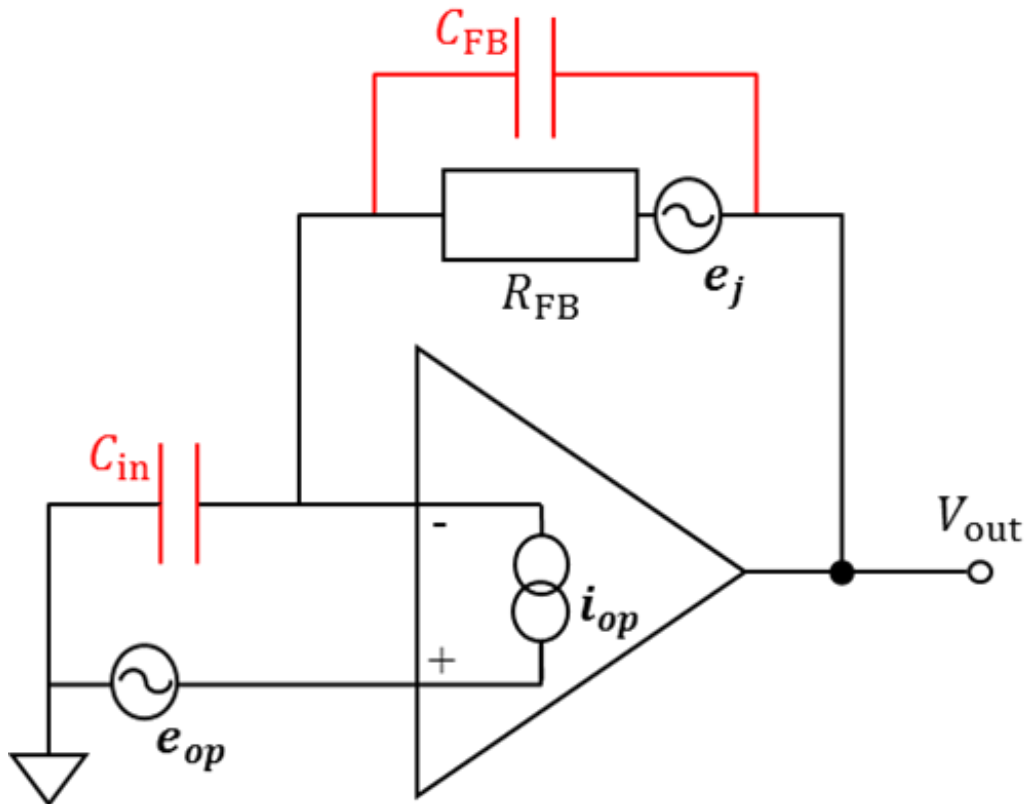


図 3-14 雑音計算のために簡略化した等価回路

$$C_{in} = \frac{1}{\frac{1}{C_{couple}} + \frac{1}{C_{adjust}}} + C_{input} + C_{FS} \quad (3-1)$$

オペアンプの入力と UHV チャンバーの電流導入端子の間に直列にコンデンサが挿入されているため、UHV チャンバー外にある C_{var} は、 C_{in} に対して有意な影響を与えない。独立した雑音源 e_{op} 、 i_{op} 、 e_j は、式 3-2 の形で NC-AFM 用の電流アンプから出力される。図 3-15 は式 3-2 に AD744 と OPA6565 のスペックシートから得た e_{op} 、 i_{op} 、 C_{input} を代入して得たノイズ理論値である。

$$V_{out} = \sqrt{\left\{ \frac{(\omega R_{FB})^2 C_{in} (C_{in} + C_{FB})}{1 + (\omega C_{FB} R_{FB})^2} + 1 \right\} e_{op}^2 + \frac{(R_{FB})^2}{1 + (\omega C_{FB} R_{FB})^2} i_{op}^2 + \frac{1}{1 + (\omega C_{FB} R_{FB})^2} e_j^2} \quad (3-2)$$

式 3-2 より、 e_{op} に関する雑音は小さな C_{in} によって低減できることがわかる。配線に用いた同軸ケーブルの浮遊容量 C_{couple} が大きい場合でも、オペアンプの前段に小さな静電容量 C_{adjust} を挿入することで、雑音を低減できることは前節で確認できている。第二項 i_{op} に関する雑音と第三項 e_j に関する雑音は電流アンプにのみ依存することがわかる。

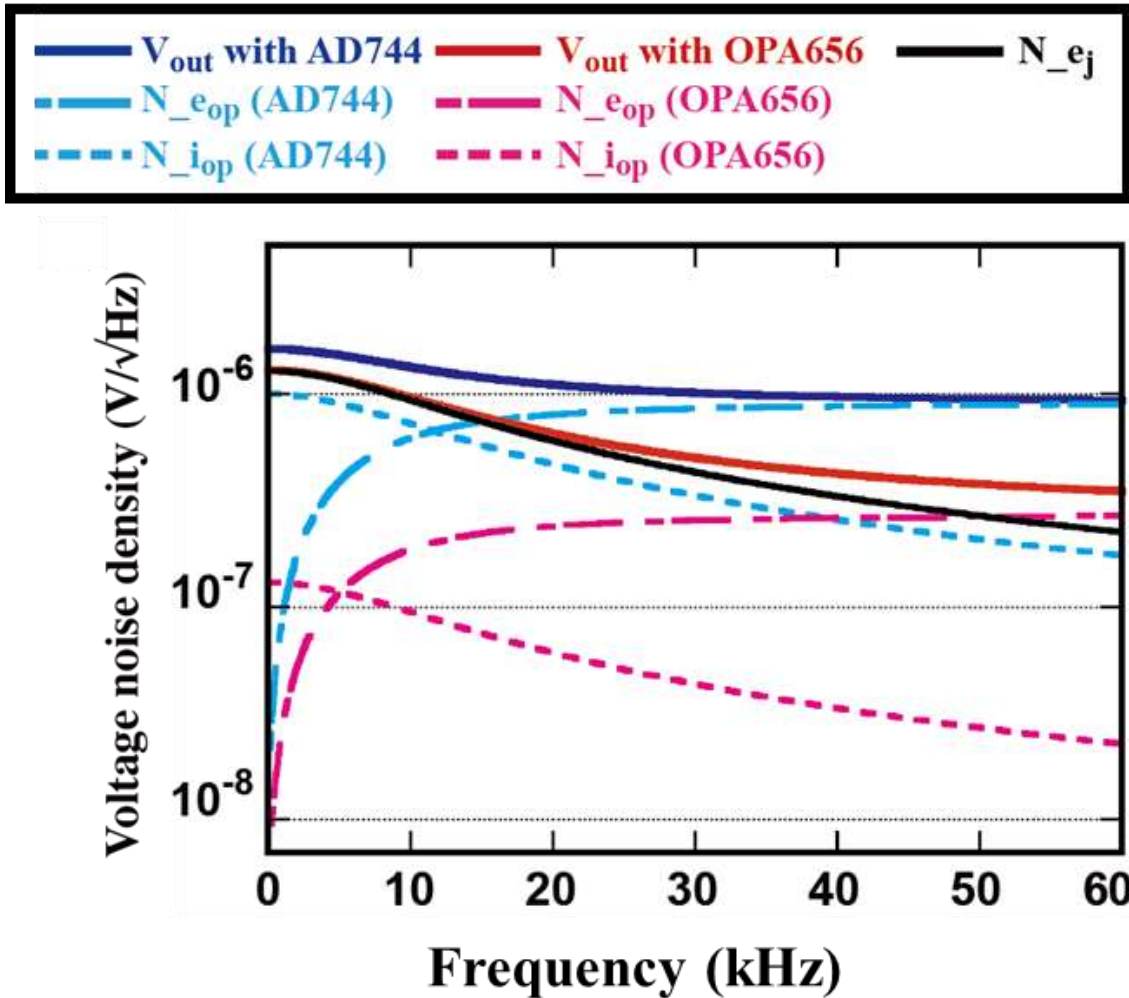


図 3-15 検出回路の雑音の計算値

赤は AD744 のカタログ値を用いた場合、青は OPA656 のカタログ値を用いた場合。実線は合計の電圧雑音密度 V_{out} 、一点鎖線はオペアンプの入力換算電圧雑音密度 e_{op} に由来する雑音要素、点線はオペアンプの入力換算電流雑音密度 i_{op} に由来する雑音要素。黒実線は帰還抵抗のジョンソンノイズ e_j に由来する雑音要素。

図 3-15 より、 i_{op} による雑音は常にジョンソンノイズよりも小さいこと、また、周波数が高くなると電流アンプのインピーダンスが低下し、合計の電圧換算雑音密度は小さくなることが見てとれる。帰還抵抗に $R_{FB} = 100 \text{ M}\Omega$ を用いた場合、10kHz 以下の周波数帯では e_j に由来する雑音が支配的になる。OPA656 を用いた検出回路では 30kHz での e_{op} に由来する雑音は e_j に由来する雑音に比べて小さいが、AD744 を用いた検出回路では e_{op} が最大の雑音源となっている。その結果、OPA656 を用いた場合の 30kHz の電圧雑音密度は $V_{out} \approx 0.5 \text{ }\mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ であるが、AD744 を用いた場合は $V_{out} \approx 1.0 \text{ }\mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ となった。この計算結果は、RTF センサーを用いる NC-AFM 用の変位検出回路の雑音を低減するためには、 e_{op} に由来する雑音を低減することが有効で

あることを示している。異なるオペアンプを電流アンプに組み込んだ回路を用いて、RTF センサーの動作周波数帯である $f = 30 \text{ kHz}$ での出力雑音を比較すると、OPA656 を用いた場合は AD744 を用いた場合の半分程度まで雑音を低減できることが分かった。OPA656 を用いた場合の 30kHz での電圧雑音密度の実験値(図 3-12)と理論値(図 3-15)を比較すると、実験値は計算値よりも $0.2 \text{ } \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ 程度大きい。この原因は、実際の検出回路では電流アンプの入力静電容量が想定より大きいことと、考慮していない外来雑音の存在だと考えられる。雑音計算の結果、NC-AFM 用電流アンプには、小さな入力換算電圧雑音密度と小さな入力静電容量を持つオペアンプの使用が適していることが確認できた。

3-6. 3章のまとめ

3章では、本研究で使用する UHV NC-AFM/STM の構成について説明した。UHV チャンバーは、力センサーと試料をチャンバー内に導入するための LL チャンバー、力センサーと試料のストックと調製を行うための Pre チャンバー、試料表面に原子・分子の蒸着を施すための Eva チャンバー、NC-AFM/STM 計測を行うための Main チャンバーの四チャンバー構成である。NC-AFM の除振機構としては、空気バネ除振台とメタルスタック除振台を組み合わせている。Main チャンバー内に構築した NC-AFM は RTF センサーの高い Q 値が得るために、容量補償回路を用いた電氣的加振法を採用した。変位検出回路の構成と検出系の雑音について検討し、小さな入力換算電圧雑音密度 e_{op} と小さな入力静電容量 C_{input} を持つオペアンプを用いることに加えて、容量補償用配線の電流アンプ前段に小さな静電容量を持つコンデンサ C_{adjust} を挿入することで、変位信号の雑音を低減できることを明らかにした。本研究によって、回路配線が長くなることで雑音が増大するという電氣的加振回路に特有の問題が解消され、容量補償回路による電氣的加振を用いた検出系でも、機械的加振を用いた検出系と同程度まで雑音を低減することが可能となった。

第4章 音叉型水晶振動子を応用した力センサーの開発

4-1. 4章の概要

第4章では、我々が開発した NC-AFM/STM 用力センサーである RTF センサーについて説明する。RTF センサーは、音叉型水晶振動子の二本のブロングを互いに逆位相で振動させることで、音叉型水晶振動子の高い Q 値を NC-AFM 計測に用いることができる。

第2節では、まず水晶振動子を NC-AFM 用力センサーに応用することの利点を説明した。音叉型水晶振動子を力センサーに応用した力センサーは、一本ブロング型と二本ブロング型に分類できることを示し、それぞれの利点と欠点を説明した。また、それぞれの力センサーを用いた先行研究の成果について述べた。

第3節では、二本ブロング型力センサーに取り付けた探針に力が働く場合の共振系のモデルを示し、その運動方程式から二本ブロング型力センサーと一本ブロング型力センサーでは、力検出における実効的なバネ定数が異なることを説明した。

第4節では、RTF センサーの作製方法を説明した。従来の二本ブロング型力センサーは探針の荷重を小さくすることで、二本のブロングのバランスの崩れを抑制するという方針であったが、RTF センサーは探針の荷重を補償し探針形成後に二本のブロングのバランスを再調律する。これによって、従来の二本ブロング型力センサーで用いられてきた微小軽量の探針よりも大きな探針を取りつけた状態でも、音叉型水晶振動子の高い Q 値が得られる。

第5節では、探針形成による二本のブロングのバランスの崩れが Q 値に与える影響を示す。次に、RTF センサーの共振周波数と未加工の音叉型水晶振動子の共振周波数の差が小さくなるように探針の荷重を補償することで、二本のブロングのバランスを回復でき、探針形成後も音叉型水晶振動子の高い Q が得られていることを示す。

第6節では、RTF センサーの振動安定性に対する外力の影響を評価するために、作製した RTF センサーを用いて UHV 中で静電気力の検出を行った。計測の結果から、静電引力による周波数シフトと散逸の関係と、検出系の散逸要素について説明する。

第7節では、異なるバネ定数を持つ水晶振動子から作製した RTF センサーで取得した熱振動スペクトルから、力の最小検出感度と振動系から一周に散逸するエネルギーの理論値を算出し、音叉型水晶振動子を応用した力センサーとして現在広く利用されている qPlus センサーの文献値と比較する。

第8節では、力の最小検出感度と振動系から一周に散逸するエネルギーに対する Q 値の影響を検討する。

4-2. 音叉型水晶振動子を応用した力センサー

NC-AFM を用いた原子分解能観察は、探針試料間距離に指数関数的に依存する近距離力を検出することで達成される。多くの力が合わさった探針試料間相互作用力の中から、近距離力を S/N 良く検出するためには、近距離力の減衰長と同程度である数十から数百 pm の小振幅計測が望ましい。しかし、カンチレバー振動の復元力が小さくなる小振幅計測の場合、探針試料間引力による試料表面への探針の引き込み(Jump-to-contact)の危険性が高くなる。小振幅で Jump-to-contact を防ぐことができる、高いバネ定数を持つ力センサーの材料として水晶を用いることが 2000 年ごろから提案されている。水晶は圧電性によって変位の自己検知ができる点、共振周波数の熱安定性が高い点が NC-AFM 用力センサーの材料として適している。

市販されている水晶デバイスの中でも、入手が容易なものが音叉型水晶振動子である。音叉型水晶振動子は、構造対称性の高い二本のブロングから成る音叉形状をしており、二本のブロングが互いに逆方向に変位する逆相で振動することで、それぞれのブロングから伝搬した振動が結合部で打ち消しあい、重心位置の変位を抑制する。そのため、二本のブロングが同方向に変位しそれぞれのブロングに加えて支持部にも歪みが生じる同相モードに比べて、逆相モードは高い Q 値が得られる。

音叉型水晶振動子を応用した力センサーは大きく分けて二種類ある。一つは、音叉型水晶振動子の二本のブロングが両方とも振動する二本ブロング型、もう一つは二本のブロングのうち的一本だけが振動する一本ブロング型である。二本ブロング型力センサーは、二本のブロングのバランスが釣り合っている時には、音叉の高い構造対称性による高い Q 値が得られる。しかし、NC-AFM の力センサーとして利用するために一方のブロングに探針を形成すると、二本のブロングの振動バランスは崩れ、Q 値は劇的に低下する。この問題を解消するために、一本ブロング型の qPlus センサーが Giessibl によって考案された。qPlus センサーは、一本のブロングをセラミック基板に接着固定し、もう一方のブロング先端に探針を形成してカンチレバーとして利用する。音叉構造の高い構造対称性による高い Q 値は失われているが、探針形成が Q 値に与える影響が小さく、バランスが崩れた二本ブロング型と比較すると得られる Q 値は高い。1999 年には、UHV 中で qPlus センサーを使用した Si(111)7x7 再構成表面の原子分解能観察が報告された。以降、現在まで広く利用されている水晶振動子力センサーは一本ブロング型である。二本ブロング型の力センサーは Si(111)のステップ像³⁷や HOPG のステップ像³⁸までしか得られておらず、原子分解能観察は報告されていなかった。実際のところ、音叉型水晶振動子の高い Q 値は NC-AFM 計測にうまく利用できていなかったのである。

我々は、水晶振動子を力センサーに応用する方法を再検討することで、探針形成による Q 値の低下を解消し、音叉型水晶振動子の高い Q 値を NC-AFM 観察に利用できる二本ブロング型の RTF センサーを開発した。従来の二本ブロング型力センサーは二

本のプロングのバランスを崩さないように小さく軽い探針を形成しようとしていた。しかし、RTF センサーは、力センサーの共振周波数を指標にして探針形成後にバランスを再調律(Retune)する力センサー作製方法を考案した。この作製方法によって探針形成の影響を補償することで、未加工の音叉型水晶振動子と同等の高いQ値が得られる。

4-3. 一本プロング型力センサーと二本プロング型力センサー

本研究では、力センサーのバネ定数(k)は、式 4-1 を用いてプロングの形状(厚さ $t(\text{m})$ 、幅 $w(\text{m})$ 、長さ $l(\text{m})$)と水晶のヤング率($E = 76.5 \text{ GPa}$)から算出した値を用いている。

$$k = \frac{E(wt^3)}{4l^3} \quad (4-1)$$

図 4-1 は(a)一本プロング型力センサーと(b)二本プロング型力センサーの形状と振動モデルを示している。一本プロング型力センサーは、単振動するカンチレバーに働く相互作用力の変化を、そのカンチレバー共振周波数の変化として検出するため、カンチレバーの形状から算出したバネ定数を周波数シフトの計算に用いることができる。しかし、二本プロング型力センサーは、一方のプロングに働く探針試料間相互作用力の変化を、二本のプロングの連成振動の周波数変化として検出する。そのため、周波数シフトと探針試料間相互作用力の関係が一本プロング型力センサーと異なる^{39,40}。二本プロング型力センサーのバネ定数と周波数シフトの関係について、図 4-1(b)のモデルを用いて説明する。

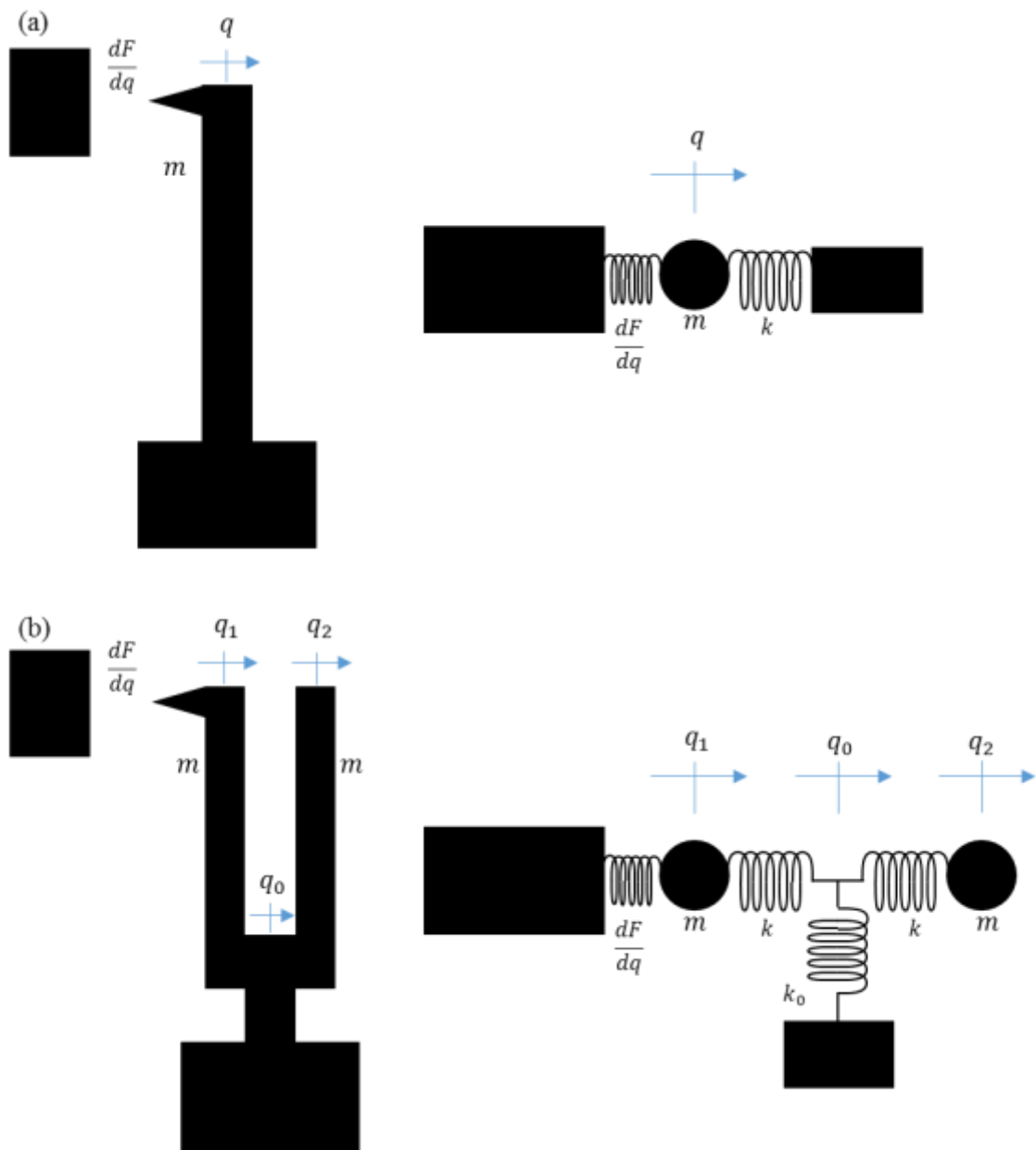


図 4-1 NC-AFM 用力センサーの形状と振動モデル
 (a)一本プロング型力センサーと(b)二本プロング型。

探針試料間相互作用力が働く場合、それぞれのプロングの運動方程式は次の形で表せる。

$$m \frac{d^2 q_1}{dt^2} = - \left(\frac{dF}{dq} \right) q_1 + k(q_0 - q_1) \quad (4-2)$$

$$m \frac{d^2 q_2}{dt^2} = -k(q_2 - q_0) \quad (4-3)$$

重心位置 q_0 はバネ定数 k_0 で固定端と接続しているため、次の式が得られる。

$$k_0 q_0 = k(q_1 - q_0) - k(q_2 - q_0) \quad (4-4)$$

これを q_0 について解くと式 4-5 が得られる。

$$q_0 = \left(\frac{k}{2k+k_0} \right) (q_1 + q_2) \quad (4-5)$$

$\kappa = \frac{k}{2k+k_0}$ を用いて、式 4-4 を式 4-2、4-3 にそれぞれ代入すると次の形になる。

$$\frac{d^2 q_1}{dt^2} = -\omega_0^2 \left(1 + \frac{\left(\frac{dF}{dq} \right)}{k} - \kappa \right) q_1 + \omega_0^2 \kappa q_2 \quad (4-6)$$

$$\frac{d^2 q_2}{dt^2} = \omega_0^2 \kappa q_1 - \omega_0^2 (1 - \kappa) q_2 \quad (4-7)$$

これを周波数 ω について解くと、逆相モードの共振周波数(ω_1)と同相モードの共振周波数(ω_2)が得られる。

$$\omega_{1,2}^2 = \omega_0^2 \left(1 - \kappa + \left(\frac{dF}{dq} \right) \frac{1}{2k} \pm \sqrt{\kappa^2 + \left(\frac{dF}{dq} \right)^2 \frac{1}{4k^2}} \right) \quad (4-8)$$

$$\omega_1 \approx \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{dF}{dq} \right) \frac{1}{2k}} \quad (4-9)$$

$$\omega_2 \approx \omega_0 \sqrt{1 - 2\kappa + \left(\frac{dF}{dq}\right) \frac{1}{2k}} \quad (4-10)$$

$\omega_1 = 2\pi f_1$ から周波数シフトを計算すると、二本プロング型力センサーの周波数シフトは $\Delta f = \frac{f_0}{4k} \left(\frac{\partial F}{\partial q}\right)$ となる。一本プロング型の周波数シフト $\Delta f = \frac{f_0}{2k} \left(\frac{\partial F}{\partial q}\right)$ と比較すると、二本プロング型力センサーの周波数シフト量は一本プロング型力センサーの 1/2 である。これより、二本プロング力センサーの実効的バネ定数はそれぞれのプロングのバネ定数の和となることがわかる。

4-4. RTF センサーの作製

音叉型水晶振動子が高い Q 値を持つ条件は、二本のプロングのバランスが釣り合っていることであるため、二本のプロングの共振周波数はほぼ等しくなる。探針をつける前の状態では、二本のプロングの共振周波数はともに $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ となるが、探針を取り付けると探針荷重 (m_{tip}) によって一方のプロングの共振周波数は $f' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m+m_{\text{tip}}}}$ に低下する。これを解決するために、探針の荷重を補償して探針を取り付けた後に二本のプロングの共振周波数が近くなる力センサーの作製方法を考案し、音叉型水晶振動子の共振周波数を再調律(Retune)した二本プロング型力センサーを Retuned fork force sensor と名付けた。

RTF センサーを作製するために施す、共振周波数を指標としたプロングの荷重調整法を、図 4-2 を用いて説明する。ここでは、Microcrystal 社製の MS1V 型振動子を用いた。まず、メタルカンから取り出した音叉型水晶振動子(a,e)の探針をつけるプロングの先端付近を金属の針で削り取る(b,f)。削った部分の近くに探針をつける(c,g)。探針を付けるプロングのバネ定数と重心位置の変化を抑える目的で、水晶振動子の先端付近を削り探針はプロングの先端につける。探針の接着後、力センサーの共振周波数を調べながら、探針と電極の間に導電性接着剤を追加することで荷重バランスの微調整を行う。導電性接着剤を用いる理由は、探針の電氣的・機械的接続を強固にするためである。

力センサーの共振周波数(f_{RTF})が音叉型水晶振動子の固有振動数(f_{TF})となる時、探針と接着剤の荷重とプロングを削った部分は等価質量となる。荷重を取り除くことよりも、荷重を付加し重くする方が容易であるため、初めの探針接着は可能な限り少量の導電性接着剤で行う方が良い。本研究では、探針には電解研磨した $\phi 100 \mu\text{m}$ のタンゲステン線を使用している。

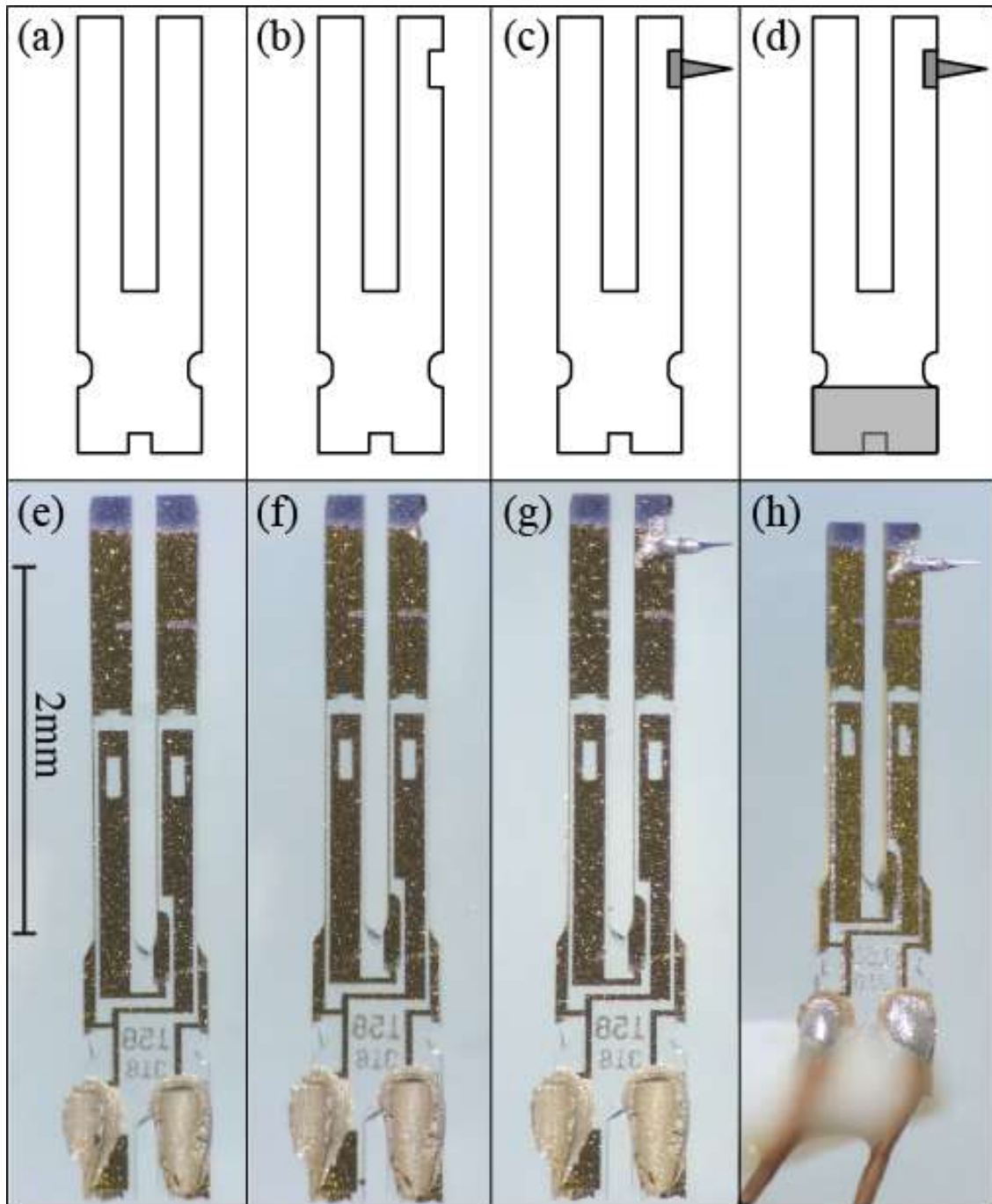


図 4-2 RTF センサーの作製手順の図と写真

(a,e) 音叉型水晶振動子 (b,f) プロング先端を削る (c,g) プロング先端に探針をつける (d,h) 音叉の支持部を接着固定する。使用した音叉型水晶振動子は $f_0 = 32768 \text{ Hz}$ の Micro crystal 社製 MS1V 振動子。

4-5. RTF センサーの共振周波数と Q 値の関係

探針を取り付けた状態で異なる共振周波数となるよう作製した 24 個の RTF センサーを用いて、大気中、UHV 中で得られる Q 値と共振周波数の関係を取得し図 4-3 にまとめた。

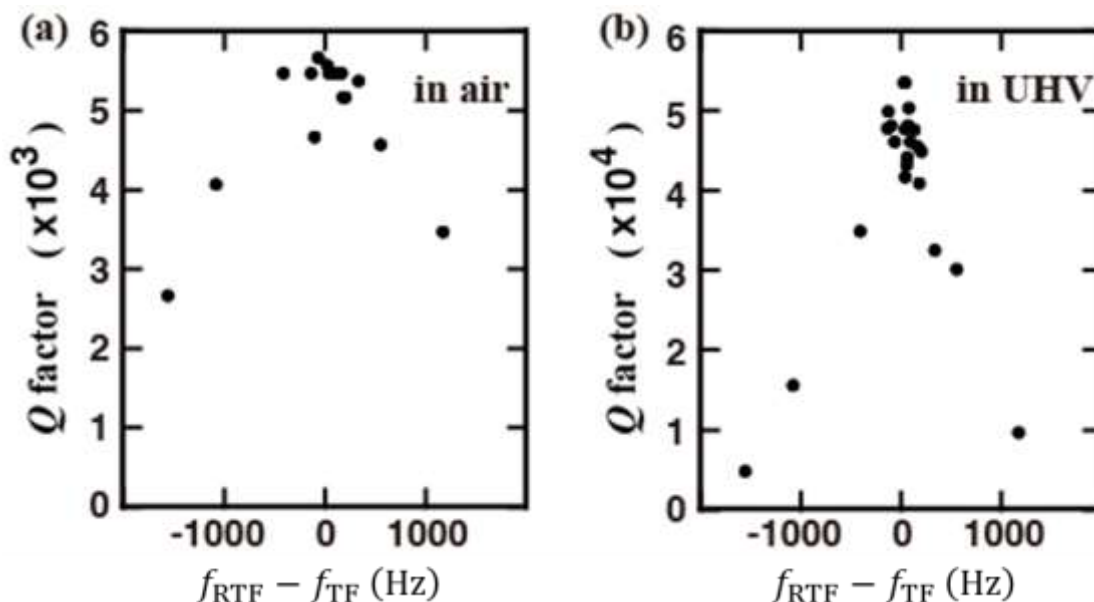


図 4-3 Q 値と共振周波数の関係

(a)大気中での計測 (b)真空中での計測。Microcrystal 社製の MS1V 振動子から作製した RTF センサーを使用した。

図 4-3 より、RTF センサーの共振周波数 (f_{RTF}) が未加工の音叉型水晶振動子の固有振動数 ($f_{TF} = 32\,768\text{Hz}$) に近いほど、得られる Q 値が高くなることが見てとれる。音叉型水晶振動子に微小質量を付加した際の Q 値の変化は、Rychen らによって報告されており⁴¹、我々の計測の $f_{RTF} < f_{TF}$ の領域は先行研究と同様の結果である。この計測では、二本プロング型力センサーの Q 値は $f_{RTF} \approx f_{TF}$ で最大値をとり、 $f_{RTF} < f_{TF}$ の場合だけでなく、 $f_{RTF} > f_{TF}$ となる場合でも $|f_{RTF} - f_{TF}|$ が大きくなると Q 値は低下することが確認できた。また、この計測によって、 $f_{RTF} \approx f_{TF}$ となる狭い周波数帯では実験的に得られる Q 値が飽和することが分かった。Q 値は、大気中では $|f_{RTF} - f_{TF}| \leq 400$ Hz の周波数範囲で $Q \approx 5\,000$ で飽和し、UHV 中では $|f_{RTF} - f_{TF}| \leq 200$ Hz の周波数範囲で $Q \approx 55\,000$ で飽和する。この結果から、RTF センサーは、探針をつけるプロングをわずかに削って探針の荷重を補償することで、探針を形成した状態で音叉型水晶振動子の高い Q 値が得られる力センサーであることが確認できた。

これまでは RTF センサーの共振周波数 (f_{RTF}) と未加工の音叉型水晶振動子の固有

振動数 (f_{TF}) が等しくなる状態を目標として荷重調整を施すと説明した。ここではさらに、相互作用力による周波数シフトによって f_{RTF} が f_{TF} に近づくように、 f_{RTF} を f_{TF} よりもわずかに高く、もしくは低く作製することを検討する。通常、NC-AFM 計測は周波数シフト Δf が負となる引力相互作用領域で試料表面を走査する。ここで、表面観察に用いる大凡の Δf を前もって算出しておき、 f_{RTF} が f_{TF} よりも Δf 分高くなるように作製しておく。それによって、目的の相互作用力を探針が検出している状態で f_{RTF} と f_{TF} が最も近づくという状況が作り出せる。斥力相互作用を計測したい場合は、目的の Δf の分、 f_{RTF} が f_{TF} よりも低くなるように作製することで、同様の状況となることが期待できる。RTF センサーが最も高い Q 値を示すのは、 $f_{RTF} \approx f_{TF}$ となり二本のプロングのバランスが釣り合った状態であるため、探針試料間相互作用時を考慮して RTF センサーを作製することで、 $f_{RTF} = f_{TF}$ として作製するよりも高い Q 値を NC-AFM 計測に利用できる可能性がある。

4-6. RTF センサーの Q 値と周波数シフトの関係

2 章 5 節で説明したように、力センサーのエネルギー散逸は次の形で複数の要素に分解できる。

$$\frac{1}{Q_{\text{eff}}} = \frac{1}{Q_{\text{mech}}} + \frac{1}{Q_{\text{ele}}} + \frac{1}{Q_{\text{air}}} + \frac{1}{Q_{\text{Joule}}} + \frac{1}{Q_{\text{ts}}} \quad (4-10)$$

ここで、 $\frac{1}{Q_{\text{eff}}}$ は計測によって得られる Q 値の逆数、 $\frac{1}{Q_{\text{mech}}}$ は力センサーの機械的振動

で生じる散逸、 $\frac{1}{Q_{\text{ele}}}$ は力センサーの加振・変位検出に用いた電気回路によって生じる

散逸、 $\frac{1}{Q_{\text{air}}}$ は力センサーが振動する際の空気の粘性抵抗による散逸、 $\frac{1}{Q_{\text{Joule}}}$ は力センサ

ーの振動による変位電流がジュール熱として消費するエネルギー。バイアス電圧が印加されている状態で力センサーが振動し、探針試料間距離が変化すると、探針試料間の静電容量に蓄えられた電荷が変動し、回路に変位電流が流れる。この変位電流と回路

の抵抗によってジュール熱が発生しエネルギーを消費する。 $\frac{1}{Q_{\text{ts}}}$ は、探針試料間に働

く非保存的相互作用によって散逸するエネルギー。探針試料間距離が大きい時、 $\frac{1}{Q_{\text{ts}}}$ は

無視できる。また、バイアス電圧が印加されておらず、探針試料間距離が大きいとき

は、 $\frac{1}{Q_{\text{Joule}}}$ と $\frac{1}{Q_{\text{ts}}}$ は 0 とみなせる。

それぞれの散逸要素を見積もるために、まずは図 4-3 の大気中と UHV 中で得られる最大の Q 値に注目する。図 4-3(a)と(b)は Q_{air} 以外は同じであるため、 Q_{eff} の差は

Q_{air} によると言え、式 4-10 から $Q_{\text{air}} \approx 6000$ が得られる。 $\frac{1}{Q_{\text{mech}}}$ は接続部分を通して

外部へと機械的振動エネルギーが伝搬することで生じる散逸が主である。 $f_{\text{RTF}} \approx f_{\text{TF}}$ の RTF センサーの場合、二本のプローブから伝搬してきた逆位相の振動が足し合わされるため支持部の変位は非常に小さくなる。 $Q_{\text{air}} \approx 6000$ を用いて Q_{mech} を算出したところ、 $Q_{\text{mech}} \approx 300\,000$ が得られた。この値は、水晶の熱弾性散逸と同程度である⁴²。しかし、探針形成によって二本のプローブのバランスが崩れた状態では、支持部の変位による外部への機械的振動の伝搬の影響が無視できなくなる。 f_{RTF} と f_{TF} の差が大きくなると生じる Q_{eff} の低下は、二本のプローブのバランスの崩れによる Q_{mech} の低下を反映している。また、 $f_{\text{RTF}} \approx f_{\text{TF}}$ となる狭い周波数範囲で UHV での Q_{eff} の飽和がみられる。これは、検出系に用いた電気回路のジュール熱による

$Q_{ele} (\approx 60\ 000)$ が原因と考えられる。

図 4-4 は、UHV 中で RTF センサーと qPlus センサーを加振し、探針試料間距離を変化させて取得した $\frac{1}{Q_{eff}}$ と Δf の関係である。 $\frac{1}{Q_{eff}}$ は、力センサーを一定振幅で振動させるために必要な加振信号から算出した。探針試料間距離が近くなると探針形状が検出信号に与える影響が大きくなることが考えられる。探針形状の影響を抑え、力センサーの特性を比較するために、遠距離性の静電引力だけを主に検出できるように、探針試料間には +5V の比較的高い電圧を印加し、振動振幅は 1nm に設定した。自由振動時の共振周波数と Q 値は、RTF センサーでは $f_{RTF} = 32\ 784\ \text{Hz}$ ($f_{RTF} - f_{TF} = 16\ \text{Hz}$)、 $Q_{eff} = 54\ 000$ 、qPlus センサーは $f_{qPlus} = 32\ 564\ \text{Hz}$ 、 $Q_{eff} = 11\ 000$ であった。

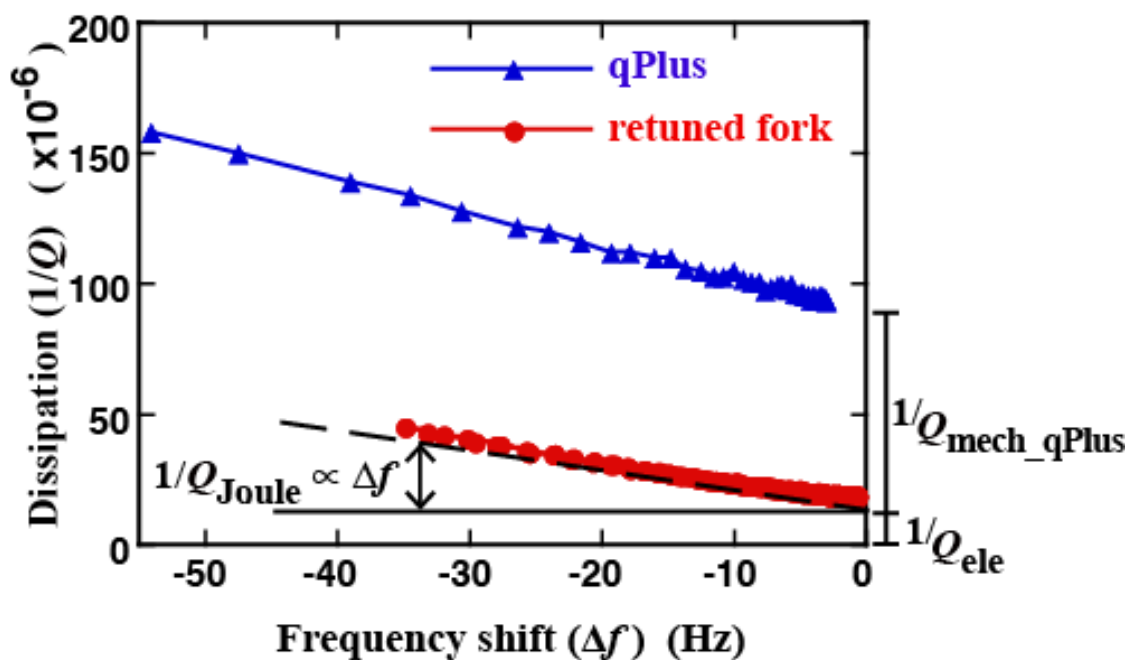


図 4.4 (赤)RTF センサーと(青)qPlus センサーで取得した散逸($\propto 1/Q$)と Δf の関係
RTF センサーの共振周波数とばね定数は、それぞれ 32784Hz、3600N/m。
qPlus センサーの共振周波数とばね定数は、それぞれ 32564Hz、1800N/m。
測定条件は $V_s = +5\ \text{V}$ 、 $A = 1\ \text{nm}$ 。

どちらの力センサーを用いた計測でも、静電引力による Δf が負に増大すると、加振信号はほぼ線形に増加している。 $f_{RTF} \approx f_{TF} (\Delta f = -16\ \text{Hz})$ となるとき、 $\frac{1}{Q_{eff}}$ は極小値をとることを期待していたが、散逸の自由振動時以下の減少は見られなかった。これ

は、 $\frac{1}{Q_{\text{Joule}}}$ と $\frac{1}{Q_{\text{ele}}}$ の影響であると考えられる。

まず、 $\frac{1}{Q_{\text{Joule}}}$ について説明する。探針半径(r)、探針試料間距離(z)、力センサーの共振周波数(f)、サンプルバイアス(V)の条件で、 $z \ll r$ の時、静電気力 F_{el} は次のように近似できる。⁴³

$$F_{el} = -\pi\epsilon_0 V^2 \frac{r}{z} \quad (4-11)$$

ϵ_0 は真空の誘電率。振幅 (A) が z に比べて十分小さければ、力センサーの振動による探針試料間静電容量の変化で流れる変位電流 (I) と、変位検出回路の抵抗値 R_J によって生じるジュール熱散逸は、 $I = \left(\frac{dC}{dt}\right)V = \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)\left(\frac{dz}{dt}\right)V$ と $F_{el} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)V^2$ を用いて次の形で得られる。

$$\frac{1}{Q_{\text{Joule}}} = \frac{16\pi^3 \epsilon_0^3 r^2 R_J f V^2 z_0 \sqrt{z_0^2 - A^2}}{k A^2 \sqrt{z_0^2 - A^2}} \quad (4-12)$$

ここで z_0 は $z = z_0 + A \cos(2\pi f t)$ 。ハミルトン-ヤコビ法によって静電気力(F_{el})による周波数シフト(Δf_{el})は次のように変換できる。⁴⁴

$$\Delta f_{el} = \frac{\pi \epsilon_0 r f_0 V^2}{k A^2} \frac{z_0^2 - A^2 - z_0 \sqrt{z_0^2 - A^2}}{z_0^2 - A^2} \quad (4-13)$$

式(4)と式(5)の比較から、 $\frac{1}{Q_{\text{Joule}}}$ と Δf_{el} について次の関係が得られる。

$$\frac{1}{Q_{\text{Joule}}} \approx -16\pi^2 \epsilon_0 r R_J \Delta f_{el} \quad (4-14)$$

この時、 Δf_{el} は f_0 と比較して数桁小さい。このことから、図 4-4 の Δf に比例した $\frac{1}{Q_{\text{eff}}}$ 成分は、 Q_{Joule} に由来すると考えられる。また、RTF センサーを用いた計測の Δf

が小さい範囲($|\Delta f| < 5$)では、 $\frac{1}{Q_{\text{eff}}}$ にわずかな飽和がみられる。使用した RTF センサー

の共振周波数は f_{TF} よりもわずかに高く、 $\Delta f = -16$ Hz の時に $f_{RTF} = f_{TF}$ となる。RTF センサーが理想的な振動状態となる時、 Q_{mech} は数十万のオーダーになると考えられる。しかし、 $Q_{ele} \approx 60\ 000$ という検出回路による制限のため、 Q_{mech} の変化は検出できていない。また、 $|\Delta f| > 30$ Hz となる領域では、 $\frac{1}{Q_{eff}}$ の変化が図 4-4 中に点線で示した $\frac{1}{Q_{joule}}$ と一致していない。これは、探針試料間相互作用によって二本のプローブのバランスが崩れ始め、 Q_{mech} が低下してきていることを示唆している。UHV 中で自由振動する qPlus センサーの Q 値は、 Q_{air} を除いた他の散逸要素よりも高いため、qPlus センサーの機械的散逸に相当する。また $\Delta f \approx 0$ Hz での RTF センサーの散逸は $\frac{1}{Q_{ele}}$ であると考えられる。

4-7. 異なる水晶振動子から作製した RTF センサーを用いた力の分解能の比較

2 章 4 節で示したように、PLL の帯域幅 B での NC-AFM 計測における力の最小検出感度(N_{total})は次の式から得られる。

$$N_{total} = \sqrt{(N_{def})^2 + (N_{osc})^2 + (N_{ther})^2}$$

$$= \sqrt{\frac{8k^2n_d^2B^3}{3f_0^2A^2} + \frac{2k^2n_d^2B}{Q^2A^2} + \frac{4kk_BTB}{\pi f_0QA^2}} \quad (4-15)$$

一方、振動系から一周りに散逸するエネルギー(E_{osc})は式 4-16 となる。

$$E_{osc} = \left(\frac{1}{2}kA^2\right) \cdot \left(\frac{2\pi}{Q}\right) \quad (4-16)$$

これらの式に含まれているパラメータの内、水晶振動子の種類によって大きく変動するバネ定数と Q 値に注目すると、それぞれの要素は $N_{def} \propto k$ 、 $N_{osc} \propto \frac{k}{Q}$ 、 $N_{ther} \propto$

$\sqrt{\frac{k}{Q}}$ 、 $E_{osc} \propto \frac{k}{Q}$ の形で依存している。このことから、力の最小検出感度を改善するため

には、バネ定数が低いことが良い。しかし、バネ定数が低いと **Jump-to-contact** が避けられなくなる。先行研究によると、振幅 100pm で **Jump-to-contact** を防ぐために必要なカンチレバーのバネ定数は約 500 N/m 程度とされている²⁶。一本のプロングのバネ定数が 500 N/m の場合、RTF センサーの実効的なバネ定数は 1000 N/m である。バネ定数の低減の効果を評価するために、異なるサイズの水晶振動子を用いてバネ定数 3600 N/m と 1000 N/m の RTF センサーを作製し、力の最小検出感度を比較する。図 4-5 は作製した RTF センサーである。RTF センサー A は、初めて qPlus センサーによる原子分解能観察が報告された文献で使用された水晶振動子である $k = 3600$ N/m の MS1V(Micro crystal, Switzerland)から作製した。RTF センサー B は、小振幅での UHV NC-AFM 計測の下限とされるバネ定数 $k = 1000$ N/m の CM315D (Citizen finedevice miyota, Japan) から作製した。RTF センサー A と RTF センサー B の力の最小検出感度と一周りに散逸するエネルギーを比較するために、OPA656 と C_{adjust} に 2pF を用いた変位検出回路で RTF センサーの熱振動スペクトルを取得した。図 4-6 はそれぞれで取得した熱振動スペクトルである。熱振動スペクトルの検出には、東陽テクニカの 7265 型 2 位相ロックインアンプを用いた。それぞれのスペクトルの白色雑音成分は、RTF センサー A では 32kHz で約 $0.7 \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ 、RTF センサー B では 38kHz で約 $0.6 \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ であった。電圧雑音密度の次元で取得した熱振動スペクトル (V_{ther}) と式 4-17 の比較が

ら、変位/電圧換算係数 (S) と変位雑音密度 (n_d) を得た。それぞれ RTF センサーA では $S = 63 \text{ nm/V}$ 、 $n_d = 44 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ 、RTF センサーB では $S = 100 \text{ nm/V}$ 、 $n_d = 60 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ であった。

$$V_{ther} = \frac{1}{S} \sqrt{(n_d)^2 + (n_{ther})^2} \quad (4-16)$$

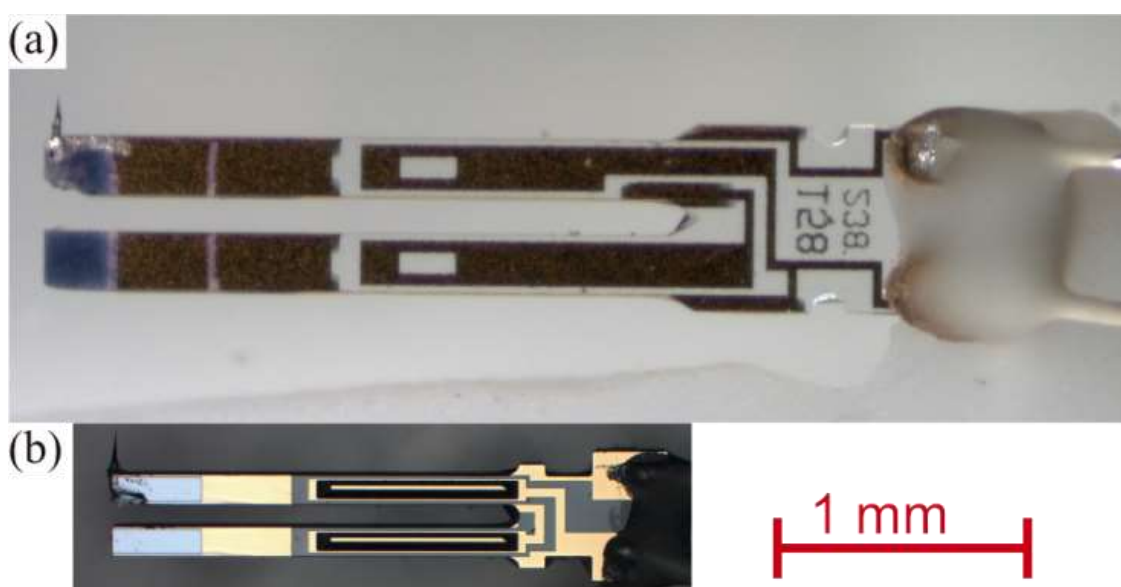


図 4-5 異なるバネ定数を持つ RTF センサー

(a)MS1V から作製した RTF センサー。プロングのサイズ、未加工の状態の共振周波数と Q 値は、 $w = 210 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $t = 240 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $l = 2\,400 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $f_0 = 32\,768 \text{ Hz}$ 、 $Q = 45\,000$ 。(b)CM315D から作製した RTF センサーB。プロングのサイズ、未加工の状態の共振周波数と Q 値は、 $w = 100 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $t = 100 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $l = 1\,600 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $f_0 = 38\,400 \text{ Hz}$ 、 $Q = 30\,000$ 。

表 1 は、それぞれの RTF センサーのパラメータ、 N_{total} 、 E_{osc} のまとめである。qPlus センサーのパラメータは 2011 年の文献の値を引用した³⁹。qPlus_B の UHV 中での Q 値は明らかにされていないため、高く見積もった 5000 を用いた。RTF センサーB の実効的バネ定数が RTF センサーA の 1/3 程度であるため、RTF センサーB の力の最小検出感度は RTF センサーA よりも小さくなる。RTF センサーB は、現在広く利用されている $k=1800 \text{ N/m}$ の qPlus_A と比較して 1/3 まで力の検出感度が改善されており、近年報告された力の分解能を向上させた新型の qPlus センサー(qPlus_B)と同程度の値である。RTF センサーは、二本のプロングを再調律したことで qPlus センサーと比較して高い Q 値が得られている。この高い Q 値と $k=1000 \text{ N/m}$ というバネ定数によっ

て、RTF センサーB の自由振動時に一周期で散逸するエネルギーは、qPlus_A と比較して約 1/10、力の分解が向上した qPlus_B と比較して約 1/20 まで低減できている。この結果は、RTF センサーは探針試料間に働く非保存的相互作用によって散逸するエネルギーを高い精度で検出できる可能性を示している。

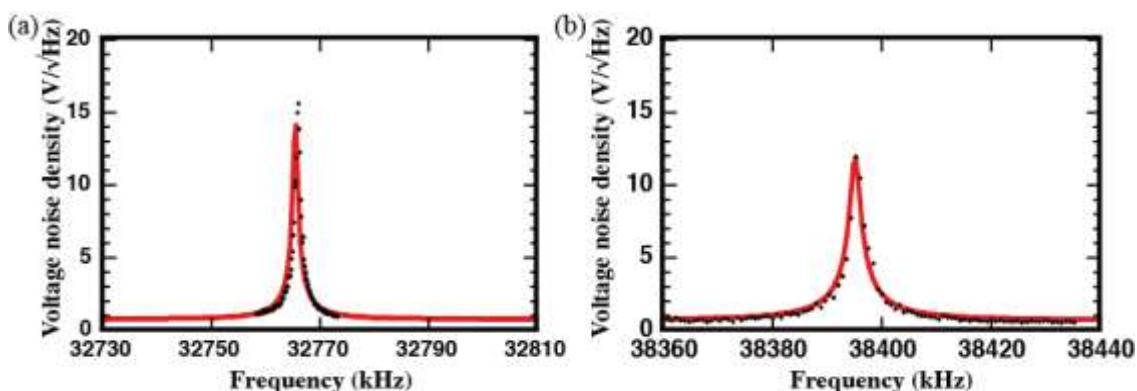


図 4-6 異なるバネ定数を持つ RTF センサーの熱振動スペクトル
 (a)MS1V から作製した RTF センサーA。
 (b)CM315D から作製した RTF センサーB。

表 4-1 RTF センサーと qPlus センサーの比較

バネ定数 k は式 4-1 を用いて、水晶振動子の形状から算出し、 Q と n_d は RTF センサーの熱振動スペクトルから求めた。qPlus の値は文献からの引用であるが、qPlus_B の UHV 中で計測した Q 値は記されていないため、高く見積もった値を用いている。

	k_{eff} (N/m)	Q	f_0 (Hz)	n_d (fm/√Hz)	N_{total} (mN/m) $A=100$ pm $B=100$ Hz	E_{osc} (meV/cycle) $A=100$ pm
RTF A	3600	45000	32760	44	80	16
RTF B	1000	30000	38400	60	26	7
qPlus_A[39]	1800	5000	30000	62	66	71
qPlus_B[39]	3500	(5000)	92800	28	27	137

4-8. 力の最小検出感度と散逸エネルギーの Q 値依存性

最後に、力の最小検出感度、散逸するエネルギーと Q 値の関係を考察する。力の最小検出感度は三つの力微分雑音の二乗和平方根で表される。三つの力微分雑音の中で Q 値に依存するものは N_{osc} と N_{ther} である。したがって、 N_{def} が最大の雑音要素となる条件では、力の最小検出感度に対する Q 値の影響は小さくなり、力の最小検出感度に対する Q 値の有効上限が生じる。図 4-7 は式 4-15 に $C_{adjust} = 2$ pF、OP アンプに OPA656 を用いた検出回路で得られる n_d とバネ定数を代入し、Q 値を変数とした場合の力の最小検出感度のプロットである。図 4-7 より、我々の検出回路で RTF センサーを使用する場合、Q 値が 1 万を超えると力の最小検出感度に対する Q 値の影響が小さくなりはじめ、約 10 万を超えるとほとんど変化していない。この計算から、現在の検出系の Q 値の有効上限は 10 万程度であり、十分高い Q 値が得られる系では、バネ定数の最適化が高い力の分解能を得ることに有効であると言える。一方、力センサーから散逸するエネルギーは $E_{osc} = \frac{\pi k A^2}{Q}$ であるため、力の最小検出感度に対する有効上限よりも高い Q 値は、力の分解能を高めることに対しての効果は小さくなるが、力センサーから散逸するエネルギーを低減することに対しては有効な要素となることがわかる。

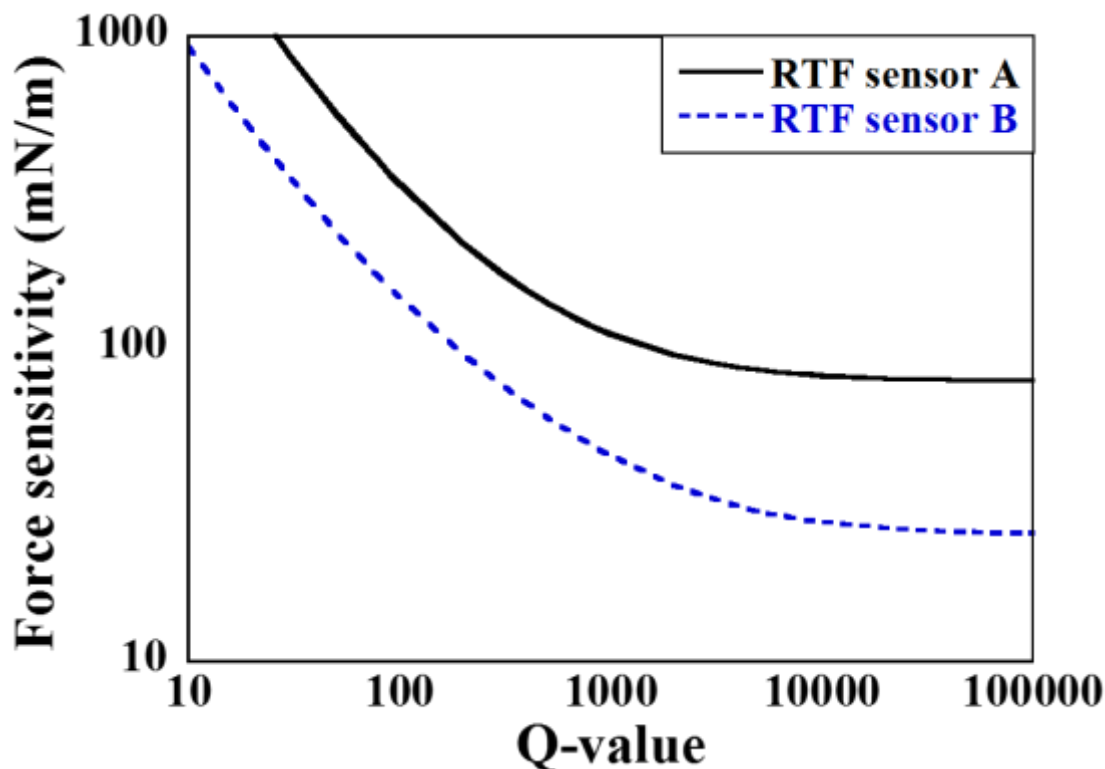


図 4-7 Q 値と力の最小検出感度の関係

4-9. 4章のまとめ

第4章では、我々が開発した RTF センサーについて説明した。RTF センサーは市販の音叉型水晶振動子を応用した二本プロング型力センサーである。音叉型水晶振動子を応用した NC-AFM 用力センサーには、一本プロング型と二本プロング型がある。二本プロング型は、二本のプロングの荷重バランスが釣り合っている場合に得られる最大の Q 値は高いが、探針によって劇的に Q 値が低下する。従来の二本プロング型力センサーは音叉型水晶振動子の高い Q 値を NC-AFM 計測に利用できておらず、先行研究の成果は単原子ステップ像の取得までであった。それに対して一本プロング型は、得られる最大の Q 値は高くないが、Q 値に対する探針荷重の影響は小さく、探針形成後に得られる Q 値もそれほど低くなかった。Giessibl によって一本プロング型の qPlus センサーを用いた Si(111)7x7 再構成表面の原子分解能観察が報告されて以降、一本プロング型力センサーが広く使用されている。

従来の二本プロング型力センサーの作製方針は、微小軽量な探針を用いることであったが、我々は探針形成後に二本のプロングバランスを再調律する方法を考案し、探針形成後も音叉型水晶振動子の高い Q 値を持つ RTF センサーの作製に成功した。また、作製した RTF センサーの振動安定性を評価するために、UHV 中で探針に静電引力が働く際の周波数シフトと散逸の関係を調べた。また、同様の計測を qPlus センサーでも行い、結果を比較した。この計測から、力センサーの振動によって検出回路を流れる変位電流のジュール熱散逸は静電引力による周波数シフトに比例すること、UHV 中での RTF センサーの機械的振動による散逸は水晶の内部損失(熱弾性散逸)と同程度が期待できること、力センサーの Q 値は検出に用いた電気回路の影響を受けることを明らかにした。

第5章 RTFセンサーを用いた Si(111)7x7 再構成表面の観察

5-1. 5章の概要

第5章では、自作した NC-AFM/STM と RTF センサーを用いて行った Si(111)7x7 再構成表面の表面観察について示す。

第2節では、観察試料に用いた Si(111)7x7 再構成表面の構造や特性、その調製方法について説明する。

第3節では、RTF センサーを用いた UHV NC-AFM/STM 計測の結果を示す。周波数一定モード観察の結果、高さ像と電流像では原子分解能が得られ、散逸像にはかすかに 7x7 周期性が現れた。

第4節では、散逸の S/N を向上させる目的で、RTF センサーで取得した原子分解能高さ像の原子位置を基準にして同時取得した電流像と散逸像にフィルター処理を施した結果を示す。フィルター処理によって現れた散逸像の原子像について説明する。

5-2. Si(111)7x7 再構成表面

Si は 4 つの価電子を持つ 14 族元素である。その単結晶は、sp³ 混成軌道によって隣接する 4 原子と共有結合を形成し、非常に安定な構造となる。しかし、その表面は、面直方向への並進対称性が失われることで、共有結合が切れたダングリングボンド(不対電子、未結合手)が存在する非常に活性な表面となる。活性な表面とは、言い換えるとエネルギー的に不安定な表面であるため、ダングリングボンドを減らし表面エネルギーが低くなるように表面構造の再構成を起こす。

Si(111)の理想表面は一つの原子につき一つのダングリングボンドを持つ。この表面を超高真空中で 900°C 以上に加熱し、800°C 程度まで緩やかに徐冷すると 7x7 倍の周期構造をとる再構成表面が現れることが、1959 年に LEED を用いた計測で明らかになった⁴⁵。しかし、7x7 構造という大規模な単位胞(ユニットセル)の構造決定は難解であり、20 年以上議論的であった。1983 年に Binnig らが STM を用いてユニットセル最表面は 12 個の吸着原子(adatom)からなることを明らかにしたことで、7x7 構造モデルは大きく進展し、現在は 1985 年に高柳らによって提唱された Dimer Adatom Stacking fault(DAS)モデルが支持されている⁴⁶。DAS モデルは表面から三層分の原子が再配置を起こして再構成される、吸着原子(Adatom layer)、ダイマー(Dimer layer)、積層欠陥(Stacking fault layer)を持つ表面である。ダングリングボンドは 12 個の adatom、6 個の rest atom、1 個の corner hole に残っているが、ユニットセルあたり 49 (=7x7) 個から 19 個まで減少している。

図 5-1 を用いて、7x7 再構成表面(DAS モデル)の原子配置を説明する。7x7 ユニットセルは、積層欠陥のある Faulted half と、積層欠陥のない Unfaulted half の半単位胞(ハーフセル)に分類できる。ハーフセルの端にはコーナーホール、辺上にはそれぞれ 3 組の Dimer があり、ユニットセルあたり計 15 組の Dimer を持つ。最表面の Adatom 層を構成する Si Adatom は、ハーフセルの頂点にある Corner adatom とそれ以外の Center adatom に分類される。積層欠陥の有無によって Adatom の電子状態密度分布が変化するため、Faulted half の Corner adatom、Faulted half の Center adatom、Unfaulted half の Corner adatom、Unfaulted half の Center adatom の四種に区別される。

Si(111)7x7 再構成表面は、Adatom 間の距離が 770pm と大きく、表面の周期性が複雑であることから、UHV SPM の標準試料としてよく利用される表面である。

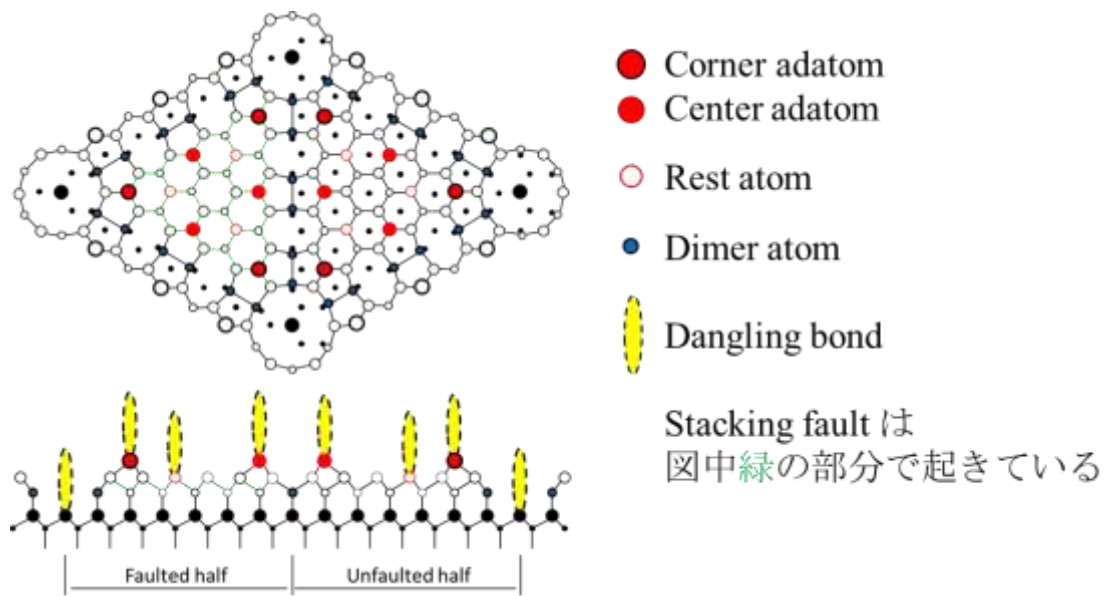


図 5-1 Si(111)7x7 再構成表面、DAS モデル

以下に、本研究で用いた 7x7 再構成表面の調製方法を示す。図 5-2 は Si(111)ウエハに施したアニール処理のダイアグラム。試料の温度は放射温度計で計測した。まず Si(111)ウエハを 1300°C で 60 秒加熱して表面の不純物を除去し、Si(111)清浄表面を露出させる。次に 950°C まで急冷した後、850°C まで 10°C/s のペースで温度を下げていく。7x7 再構成が進行する 850°C から 800°C までは、1°C/s のペースで徐冷し、800°C 以下で加熱を停止。この処理を数回繰り返す。Si(111)清浄表面はダングリングボンドがむき出しの活性な表面であり、ガス分子による表面汚染が起こりやすいため、アニール処理は $p < 10^{-10}$ torr の UHV を保ちながら行う。

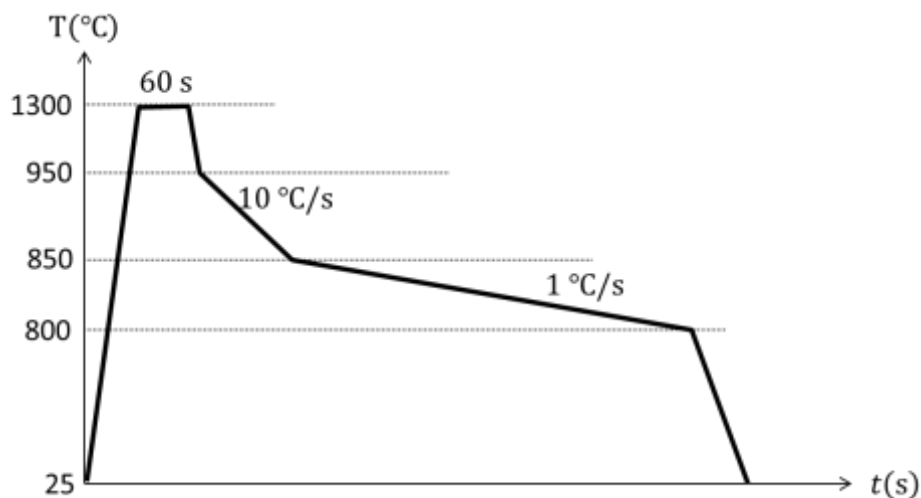


図 5-2 Si(111)ウエハに施すアニール処理のダイアグラム

5-3. RTF センサーを用いた原子分解能観察

実効的バネ定数 $k = 1000 \text{ N/m}$ の RTF センサーB にタングステン(W)探針を取り付け、UHV 中で Si(111)表面の NC-AFM 観察を行った。この計測では、探針試料間相互作用力に加えて、トンネル電流と探針試料間相互作用によって散逸するエネルギーを記録した。試料は Main チャンバー内の加熱ステージで通電加熱によるアニールを繰り返し、7x7 再構成表面を作製した。また、大気中で電解研磨した W 探針の表面は酸化膜で覆われているため、加熱ステージにセットした Si 基板から約 5cm 離れた位置で力センサーを対面させた状態で試料を 1300°C に数秒間白熱させ、試料からの輻射熱で探針先端を加熱し酸化膜を除去した。

図 5-3 は周波数シフト一定モードで取得した Si(111)7x7 再構成表面の観察像である。(a)–(c)はそれぞれ、同時取得した(a)高さ像、(b)時間平均トンネル電流像(電流像)、(c)加振信号像(散逸像)である。力センサーを一定の振幅で振動させるために要する加振信号は、力センサーから散逸するエネルギーに相当する。この計測では、自由振動時と相互作用時の散逸エネルギーに大きな違いは見られなかった。高さ像と電流像は Si(111)7x7 再構成表面のユニットセルを構成する 12 個の Adatom を識別できている。散逸像は原子像を示していないが、かすかな 7x7 周期性が見てとれる。

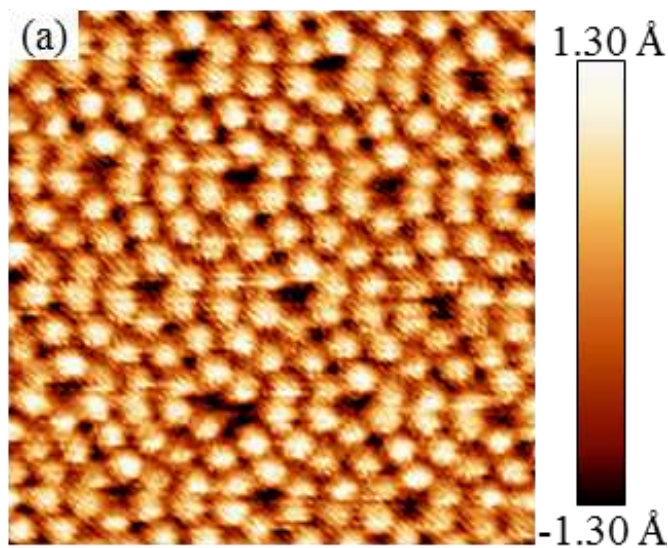
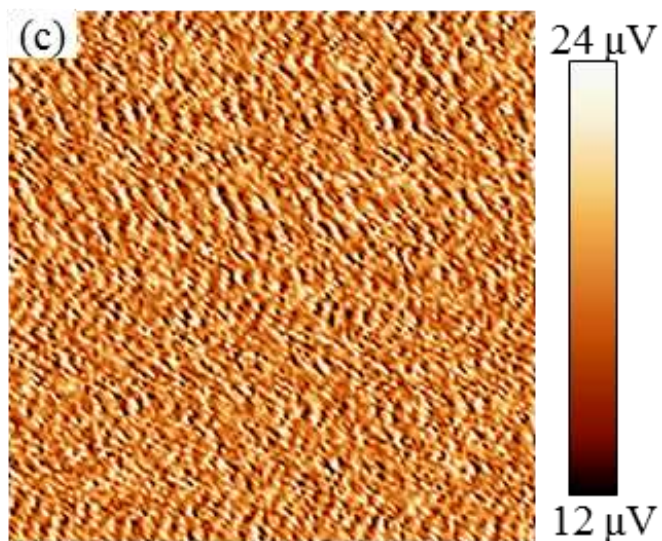
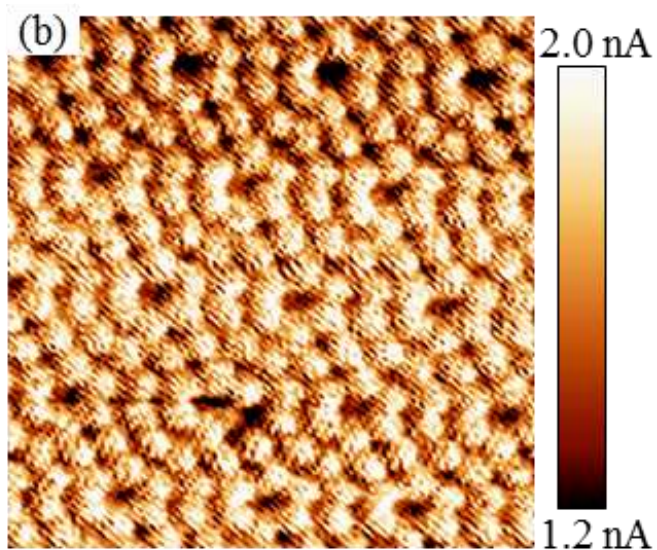


図 5-3

Si(111)7x7 再構成表面の周波数一定モード観察で取得した(a)高さ像(b)トンネル電流像(c)散逸像。測定に用いた RTF センサーのパラメータは、 $f_0 = 37190$ Hz、 $Q = 15000$ 、 $\Delta f = -30$ Hz、 $A = 210$ pm、 $V_s = +400$ mV。走査エリアは $8 \times 8 \text{ nm}^2$ 、走査速度は $2.7 \text{ nm/s} = 3 \text{ s/line}$ 、 128×128 ピクセルで観察した。



散逸像に現れた 7x7 周期性を抽出するために、図 5-3 にフィルター処理を施した。図 5-4(a)–(c)は、ローパスフィルターと周期構造平均(Lattice average)を施した(a)高さ像、(b)電流像、(c)散逸像である。ここで言う周期構造平均とは、SPM 解析用フリーウェア(WSxM⁴⁷)を用いて原子欠陥を含まないように取得像をトリミングし、高さ像の原子位置を基準にして 7x7 周期構造に分割し、ユニットセル内の等価位置で平均化する処理である。図 5-3 の観察像は、それぞれ 12 個分のユニットセルに分割できる。フィルター処理によって信号の S/N を向上したことで、散逸像でも Si(111)7x7 再構成表面の原子像が得られた。図 5-4(d)は(c)内に示した A-A'に沿ったラインプロファイルである。7x7 再構成表面の adatom を描くように、局所的なエネルギー散逸が生じていることが見てとれる。図 5-3 取得時の振動振幅と自由振動時の Q 値は、それぞれ $A = 210 \text{ pm}$ と $Q = 15000$ であった。これらの値から一周期に力センサーから散逸するエネルギー (E_{osc}) を計算すると $E_{\text{osc}} = 58 \text{ meV}$ であった。相互作用時と自由振動時の加振信号の変化から、図 5-4(c)に Si(111)7x7 再構成表面の原子像を描いた、局所的に散逸したエネルギー量を見積もる。探針試料間相互作用によって散逸したエネルギー (ΔE) は、 E_{osc} 、自由振動時の加振信号 ($V_{\text{Ex},0}$)、相互作用時の加振信号 (V_{Ex}) を用いた式 5-1 から求めた。

$$\Delta E = E_{\text{osc}} \left(\frac{V_{\text{Ex}} - V_{\text{Ex},0}}{V_{\text{Ex},0}} \right) \quad (5-1)$$

計算の結果、散逸像の adatom 上で生じている局所的エネルギー散逸、 $\Delta E \approx 2 \text{ meV/cycle}$ が得られた。また、図 5-4(c)の adatom を描く散逸に加えて、コーナーホールの上側の adatom 付近でのみ他の adatom 上では生じていない付加的な散逸が生じている。このコーナーホール上側の adatom 付近で生じる散逸は約 3 meV/cycle であった。また、Center adatom とハーフセル境界の差は約 0.7 meV/cycle であり、 1 meV/cycle 以下の散逸の差を識別できている。

表 5-1 で、我々の観察と、Si カンチレバーを用いた先行研究を比較した。Oyabu らによる計測(参考文献 48 Supplemental Material - Fig. 1)では、 $E_{\text{osc}} = 1400 \text{ meV/cycle}$ 。Loppacher らによる計測(参考文献49の Fig.8)では $E_{\text{osc}} = 2750 \text{ meV/cycle}$ であった。計測に大振幅が用いられる Si カンチレバーと比較して、RTF センサーは約 30~60 倍小さな E_{osc} が得られた。また、参考文献 48 では、散逸像に原子分解能をもたらした数十 meV/cycle のエネルギー散逸は、探針先端原子と試料表面原子の凝着によって生じていると説明されている。一方、我々の計測では、散逸の局所依存性が 2 meV/cycle という比較的小さなエネルギー散逸で得られた。図 5-4 の計測結果は、小さな E_{osc} が得られる RTF センサーを用いることで、探針試料間の非保存的な相互作用を、 1 meV/cycle 以下のオーダーかつ原子分解能で検出できる可能性を示している。また、

散逸エネルギー計測の S/N を改善することで、周期構造平均等のフィルター処理を施さずに原子単位の微小なエネルギー散逸を検出することが期待できる。

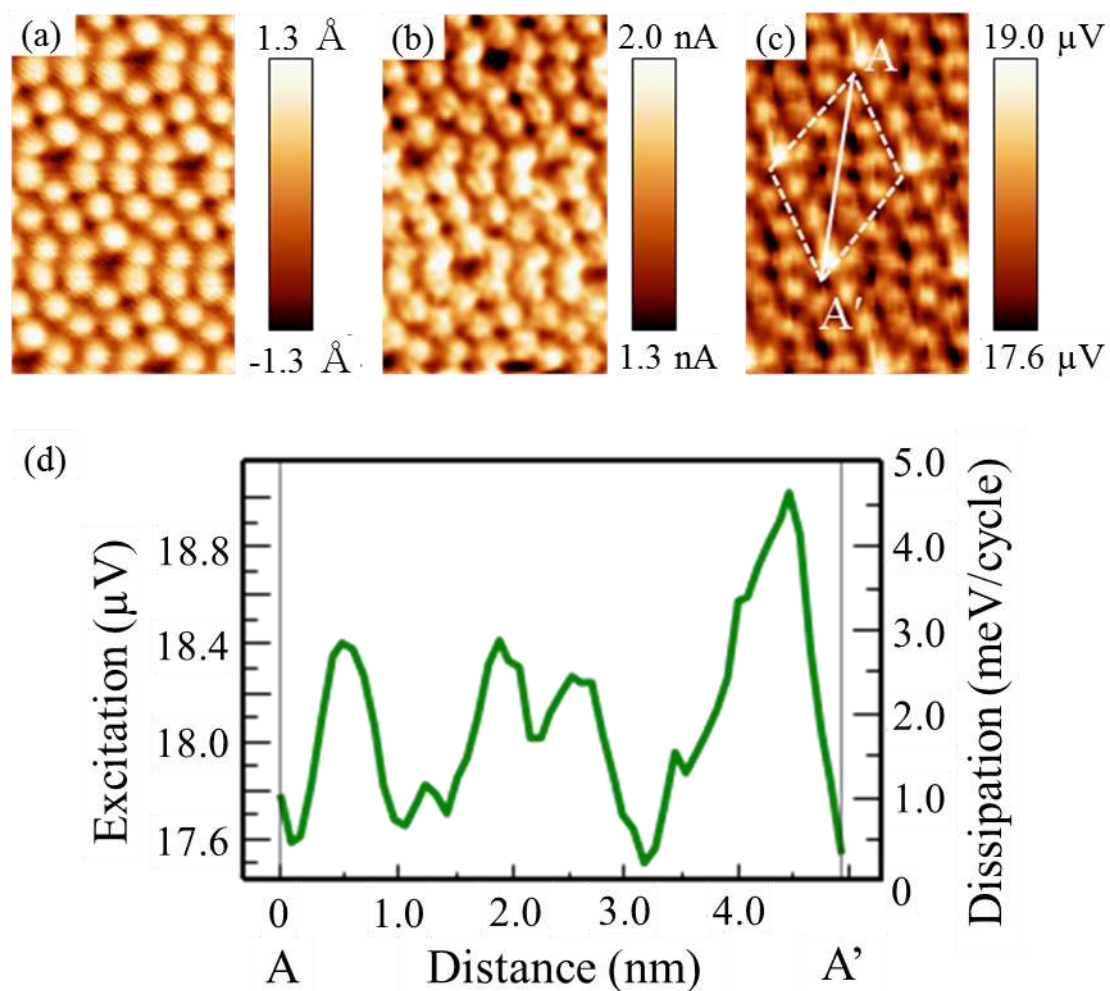


図 5-4 図 5-3 に周期平均処理を施した(a)高さ像(b)トンネル電流像(c)散逸像(d)散逸像内に示した A-A'のラインプロファイル
(d)の左軸は加振電圧、右軸は自由振動時の Q 値と加振電圧の変化から求めた散逸エネルギー。

5-4. 散逸エネルギー像の考察

フィルター処理後の高さ像、電流像、散逸像を比較したところ、散逸像のみがスロースキャン方向にわずかにシフトしていた。図 5-5 は図 5-4 の三つの取得像の重ね合わせである。これらの像には、同じ処理を同時に施したため、散逸像のシフトはフィルター処理によって生じたものではなく、散逸が起きる位置が原子直上ではなかったことを意味する。図 5-6 は高さ像と散逸像のラインプロファイルの比較。center adatom 間のハーフセル境界を基準位置として散逸像と高さ像を比較すると、散逸像のシフトはスロースキャン方向へ 130pm 程度であることが分かった。タングステンの金属結合半径は $r_w = 139 \text{ pm}$ であるため、散逸像のシフトは探針の原子一つのサイズよりも小さい。そのため、散逸像のシフトは Multi tip によるものではなく、探針先端の微小な変形を反映していると考えられる。我々の RTF センサーを用いた計測は、探針試料の凝着に至る前の原子単位の変形によって生じたエネルギーの散逸を検出できている可能性がある。想定している探針位置とエネルギー散逸(変形)の関係を図 5-7 にまとめた。

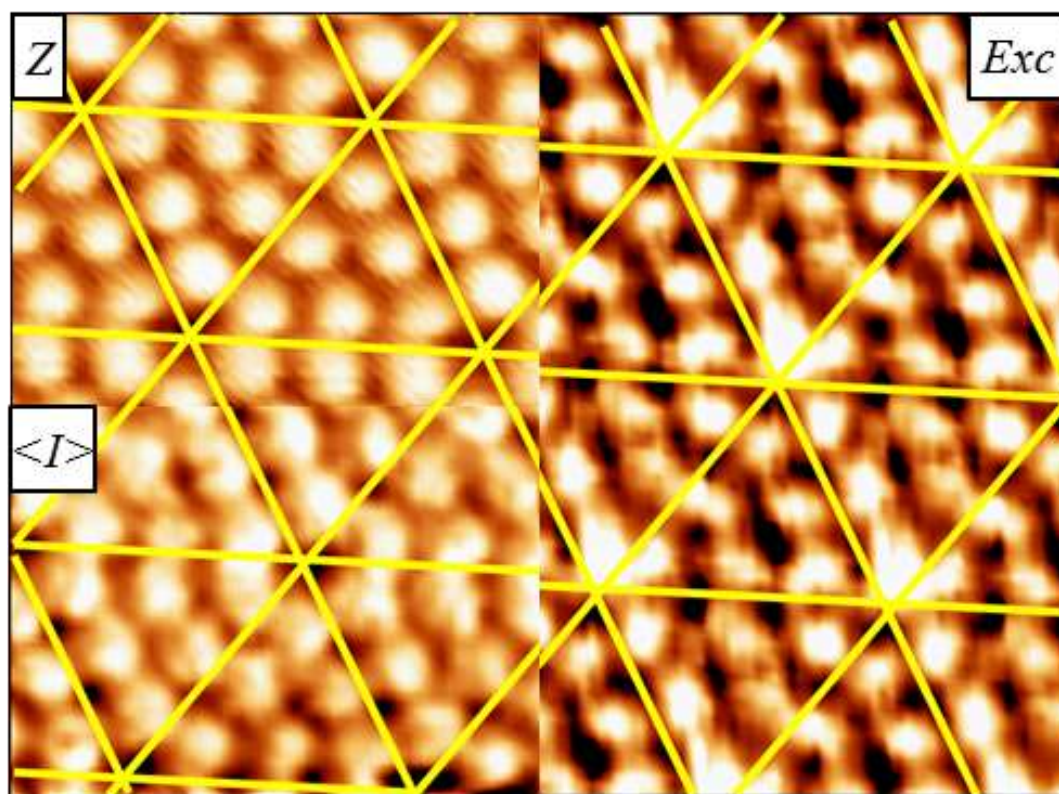


図 5-5 フィルター処理を施した高さ像(Z)電流像($\langle I \rangle$)散逸像(Exc)の重ね合わせ
黄色線は Unit cell 境界を示している。

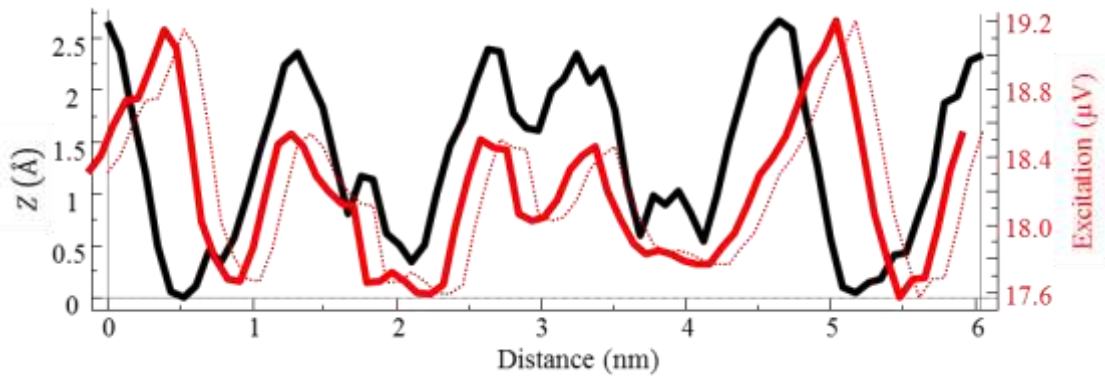


図 5-6 高さ像と散逸像の周期性の比較。ラインプロファイルの方向は図 5-4A-A' と並行。黒線は高さ像、赤実線は Unit cell 境界が高さ像とそろそろように 130pm 程度シフトさせた散逸像、赤点線は元々の散逸像。コーナーホール上側にある輝点の影響で、このラインプロファイルにおける散逸像と高さ像のコーナーホール位置は一致しない。

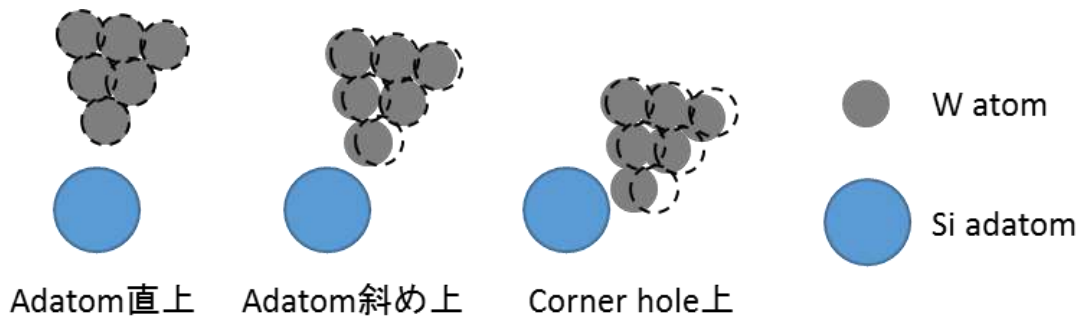


図 5-7 図 5-4(c) で原子像を描いた散逸機構の予想
探針先端の変形(しなり)によってエネルギーが散逸する。

5-5. 5章のまとめ

第5章では、RTFセンサーを用いたSi(111)7x7再構成表面のUHV NC-AFM/STM観察の結果を示した。周波数一定モード観察の結果、高さ像と電流像ではSi(111)7x7再構成表面のadatomを識別できる原子分解能が得られた。しかし、散逸像にはかすかに7x7周期性が現れたが原子分解能は得られなかった。散逸のS/Nを向上させるために、高さ像を基準にして三種の観察像にフィルター処理を施した。これによって散逸像でも原子分解能を得ることに成功した。この時、Si(111)7x7再構成表面のadatomに相当する散逸は $\Delta E \approx 2 \text{ meV/cycle}$ であった。また、Corner adatomとハーフセル境界の散逸の差は 0.7 meV/cycle であり、RTFセンサーを用いた計測によって 1 meV/cycle 以下の散逸の差を識別できるという結果が得られた。フィルター処理を施した高さ像、電流像、散逸像を比較すると、散逸像だけがスロースキャン方向に 130 pm 程度シフトしていた。フィルター処理は高さ像、電流像、散逸像に対して同じ処理を同時に施したため、散逸像のシフトはフィルターの影響ではなく、散逸が起きる位置が探針試料間相互作用力とトンネル電流が最大となる位置(通常は原子直上)ではなかったことを意味する。散逸像と高さ像、電流像とのズレが探針材料であるタングステンの原子半径と同程度であったため、原子像を描きだした散逸は、探針と試料が凝着に至る前段階にあたる、探針先端の変形によると考察した。

第6章 結論

本研究の目的は、NC-AFM/STM 計測において探針試料間相互作用力・トンネル電流・散逸エネルギーを同時に精度よく検出することである。そのために、音叉型水晶振動子の高い Q 値を利用できる RTF センサーの作製方法を考案した。また、RTF センサーの使用に適した UHV NC-AFM/STM を構築し、RTF センサーの性能評価、Si(111) を試料とした表面観察を行った。

以下に、本研究で得られた主な成果をまとめる。

(第3章)

- ・浮遊容量補償回路を用いた加振・変位検出回路の最適化による雑音の低減

浮遊容量補償回路を用いた検出系の雑音源と、それによる出力信号への影響を検討し、変位検出用電流アンプの入力静電容量が検出系の雑音に強く影響することを明らかにした。

UHV チャンバー内の変位検出用電流アンプ前段に小さな静電容量を直列に挿入し、小さな入力換算雑音密度と入力静電容量を持つオペアンプを電流アンプに実装することで、検出系の雑音を低減できることを明らかにした。本研究によって、回路配線が長くなることで雑音が増大するという電氣的加振回路に特有の問題が解消され、電氣的加振を用いる検出系でも、機械的加振を用いる検出系と同程度の低雑音変位検出が可能となった。

(第4章)

- ・RTF センサーの作製と評価

これまでも音叉型水晶振動子を応用した二本プロング型力センサーは複数報告されていたが、微小軽量な探針を形成するという従来の作製方法では、音叉型水晶振動子の高い Q 値を NC-AFM 計測に利用できていなかった。我々は音叉型水晶振動子の二本のプロングの内、探針を取り付けるプロングの先端をわずかに削り探針の荷重を補償し、探針形成後に二本のプロングの荷重バランスの釣り合いをとる力センサーの作製方法を考案した。

大気中、UHV 中での RTF センサーの振動特性の評価を行い、RTF センサーの共振周波数が未加工の音叉型水晶振動子の共振周波数と近くなるよう荷重を調整することで、探針を取り付けた状態で音叉型水晶振動子の高い Q 値が得られることを確認した。また、RTF センサーの二本のプロングのバランスが釣り合った状態での機械的振動によるエネルギー散逸は、水晶の熱弾性損失と同程度の小さな値となることが期待できるが、そのような散逸が小さい系では力センサーの加振・変位検出に用いた電気回路によって生じる散逸が無視できず、計測できる Q 値に上限が生じることを明らかにした。

異なるバネ定数を持つ RTF センサーの力の最小検出感度の比較から、バネ定数を低くすることが力の最小検出感度の改善に有効であることを確認した。また、 N_{def} が最大の雑音になる環境では、力の最小検出感度に対する Q 値の有効上限($Q \approx 10^5$)があることを示した。非常に高い Q 値は力の最小検出感度に対する影響は小さくなるが、一周りに散逸するエネルギーの低減には有効である。

力の最小検出感度と振動系から一周りに散逸するエネルギーについて、作製した RTF センサーと qPlus センサーの文献値を比較した。その結果、 $k = 1000 \text{ N/m}$ の RTF センサー B の力の最小検出感度は、現在広く利用されている原子分解能が得られる qPlus センサー A と比較して約 3 倍向上、新型の qPlus センサー B と比較しても同程度が得られることが確かめられた。また、RTF センサー B の一周りに散逸するエネルギーは、qPlus センサー A と比較して約 1/10、qPlus センサー B と比較して約 1/20 まで低減できていた。

以上の結果から、RTF センサーは探針試料間相互作用力と散逸エネルギーの高感度検出が期待できる力センサーであると言える。

(第 5 章)

- RTF センサーを用いた NC-AFM/STM による力・電流・エネルギー散逸の同時計測

RTF センサーを用いた Si(111)7x7 再構成表面の UHV NC-AFM 計測を行った結果、周波数一定モードで高さ像と電流像で原子分解能同時観察に成功した。本研究は音叉型水晶振動子を応用した二本プロング型力センサーを使用した原子分解能観察に初めて成功した。高さ像・電流像と同時取得した散逸像では明瞭な原子像は得られなかったが、微かな 7x7 周期構造が現れていた。散逸像にフィルター処理を施し S/N を高めた結果、adatom 上で 2meV/cycle 程度の局所的な散逸が生じていることが確認できた。さらに、コーナーホール上側の adatom 付近でのみ他の adatom 上では生じていない付加的な散逸が生じて見られた。この付加的な散逸は約 3meV/cycle と、前述の局所的散逸より大きな散逸であることが確認できた。また、フィルター処理を施した散逸像は、Center adatom とハーフセル境界の差、約 0.7meV/cycle を識別しており、RTF センサーは 1meV/cycle 以下の散逸の差を識別できる可能性を示している。

以上の結果から、RTF センサーは探針試料間相互作用力・トンネル電流・散逸エネルギーの高感度検出に有望な力センサーであると期待できる。

第7章(追記) qPlus センサーを用いた イオン性結晶の大気中表面観察

7-1. 7章の概要

第7章では、「頭脳循環を加速する若手研究者戦略的海外派遣プログラム」によるレーゲンスブルク大学への留学中に Franz J. Giessibl 教授の元で行った研究を述べる。

2013年に F. J. Giessibl、D. S. Wastl らによって、qPlus センサーを用いた KBr(100)表面の大気中原子分解能 FM-AFM 観察が報告された⁵⁰。文献には、KBr(100)表面の大気中 FM-AFM 観察の S/N は、力センサーの振動振幅が KBr(100)表面で働く近距離力の減衰長($\lambda = 75$ pm)と同程度の時に極大となることが示されている。これは、UHV FM-AFM 計測において近距離力の検出に最適な振幅と同程度であった⁵¹。しかし、大気中での振幅を大きくしたときに生じる S/N の急激な低下は、従来の FM-AFM の雑音理論では説明できない。

振動振幅と観察像の S/N の関係を検討するために、KBr(100)表面の Bimodal AFM⁵²観察を行い、最適な振幅範囲以外での S/N の低下がどのように生じるのかを考察する。Bimodal AFM とは、カンチレバーの複数の共振モードを同時に励振し、それぞれの共振モードを同時に FM-AFM 計測に用いる手法である。通常は、一次共振モードと二次共振モードの組み合わせが用いられることが多い。

7-2. qPlus センサーを用いた FM-AFM の回路構成

qPlus センサーは現在広く用いられている水晶振動子力センサーである。その形状は、音叉型水晶振動子の二本のプロングのうち的一本をセラミック基板に接着固定し、もう一方のプロングの先端に探針を形成してカンチレバーとして利用する一本プロング型である。qPlus センサーの加振には piezo 素子を用いた機械的加振法が用いられることが多い。機械的加振を用いる場合、力センサーに加振用の配線をする必要がなく、電気的加振を用いる場合と比較して検出系を簡素化できる。今回使用した検出回路は、変位検出は反転増幅回路ではなく差動増幅回路を用いている。図 7-1 に qPlus センサーの加振・変位検出系の概略を示す。

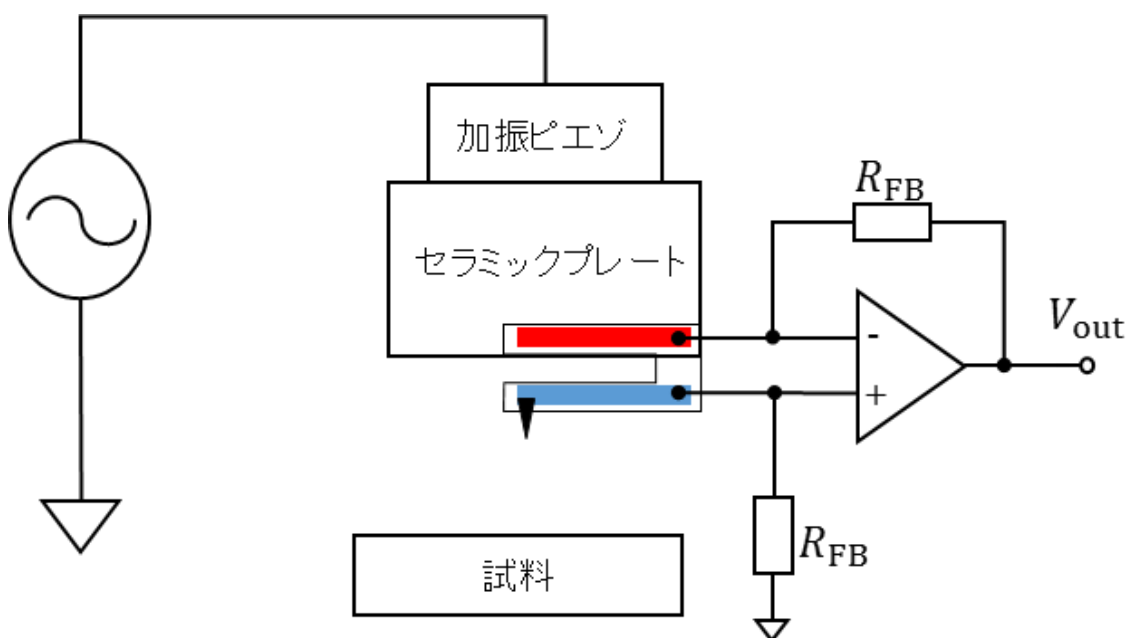


図 7-1 qPlus センサーを用いた NC-AFM 計測の模式図。

7-3. KBr(100)表面

KBr は NaCl 構造をとるイオン性結晶である。潮解性を持ち、大気に暴露すると結晶表面は速やかに水膜で覆われる。図 7-2 に KBr の結晶構造と KBr(100)の表面構造を示す。(100)表面構造は K^+ と Br^- が隣り合った配列をしている。NaCl 構造をとるイオン性結晶は強い劈開性を持ち、容易に原子フラットな(100)表面が得られるため NC-AFM 計測の試料として多く利用されている⁵³。正と負の電荷が周期的に配列する表面と正または負に帯電した探針先端に働く相互作用力は、減衰長 $\lambda = a/2\pi$ の指数関数で近似でき

る。KBr(100)の格子定数は $a_0 \approx 660\text{pm}$ 、最近接同種原子間距離は $a = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \approx 470\text{pm}$ で

あるため、 $\lambda = \frac{470\text{pm}}{2\pi} = 75\text{pm}$ となる。これより、振幅 $A \sim 75\text{pm}$ 程度が KBr(100)小振幅

NC-AFM 計測に最適な振幅と言える。

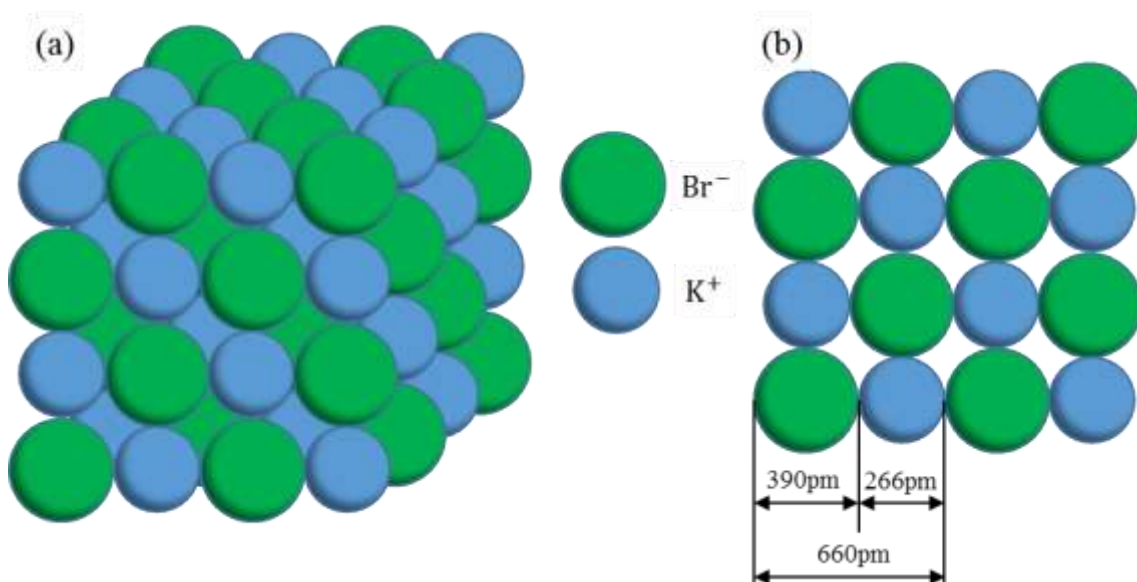


図 7-2 (a)KBr の結晶構造と(b)(100)面の原子配列

7-4. KBr(100)表面の Bimodal FM-AFM 観察

図 7-3 はカンチレバーの一次共振モードと二次共振モードの模式図である。二次共振モードはカンチレバー途中に変位が起きない節が生じるため、実効的なカンチレバーの長さが節から先端までと短くなる。そのため、一次共振モードと比較して、二次共振モードは 6 倍程度高い共振周波数と 40 倍程度高いバネ定数となる⁵⁴。高次共振モードを利用した NC-AFM 計測は、バネ定数が低い Si カンチレバーで小振幅計測を行うために考案された⁵⁵。Bimodal AFM は一次共振モードと二次共振モードの組み合わせが用いられることが多い。一次共振モードの振幅(A_{1st})と二次共振モードの振幅(A_{2nd})はそれぞれ独立に設定できる。本章では、一次共振モードのみ、または二次共振モードのみを加振して行う計測のことを、Bimodal 計測と対比して Monomodal 計測と呼ぶ。

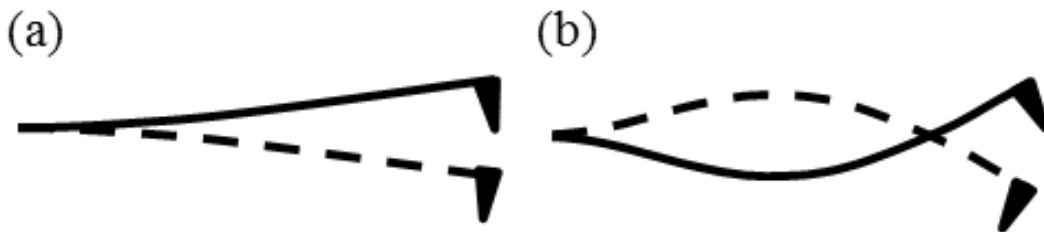


図 7-3 一次共振モードと二次共振モードの模式図

大気中での NC-AFM 観察像の S/N と力センサーの振動振幅の関係を調べるために、サファイア探針を取り付けたバネ定数 1800N/m の qPlus センサーを用いて KBr(100)表面の Bimodal 計測を行った。異なる共振モードで取得した観察像の S/N を比較するため、計測には高さ一定モードを用いた。図 7-4 は、取得した KBr(100)表面の周波数シフト像のまとめ。 Δf_{1st} は一次共振モードの周波数シフトで、 Δf_{2nd} は二次共振モードの周波数シフトを意味する。図 7-4(a)(b)はそれぞれ Monomodal 計測の Δf_{1st} 像と Δf_{2nd} 像である。振幅は KBr(100)表面観察の最適値とされる 75pm に設定した結果、どちらの計測でも原子像が得られている。(c)は $A_{1st} = A_{2nd} = 75\text{pm}$ に設定した Bimodal 計測の Δf_{1st} 像、(d)は同時取得した Δf_{2nd} である。ただし、(c)(d)の計測のスロースキャン方向は上から下、図中に点線で示した A の時点で二次共振モードの加振を開始した。Bimodal 計測に切り替わると同時に、(c)の Monomodal 計測に現れていた原子像が消失している。また、Monomodal 計測から Bimodal 計測に切り替わると、一次共振モードの周波数シフトが約 1/3 まで減少した。(e)は(c)の実線に沿ったラインプロファイルである。

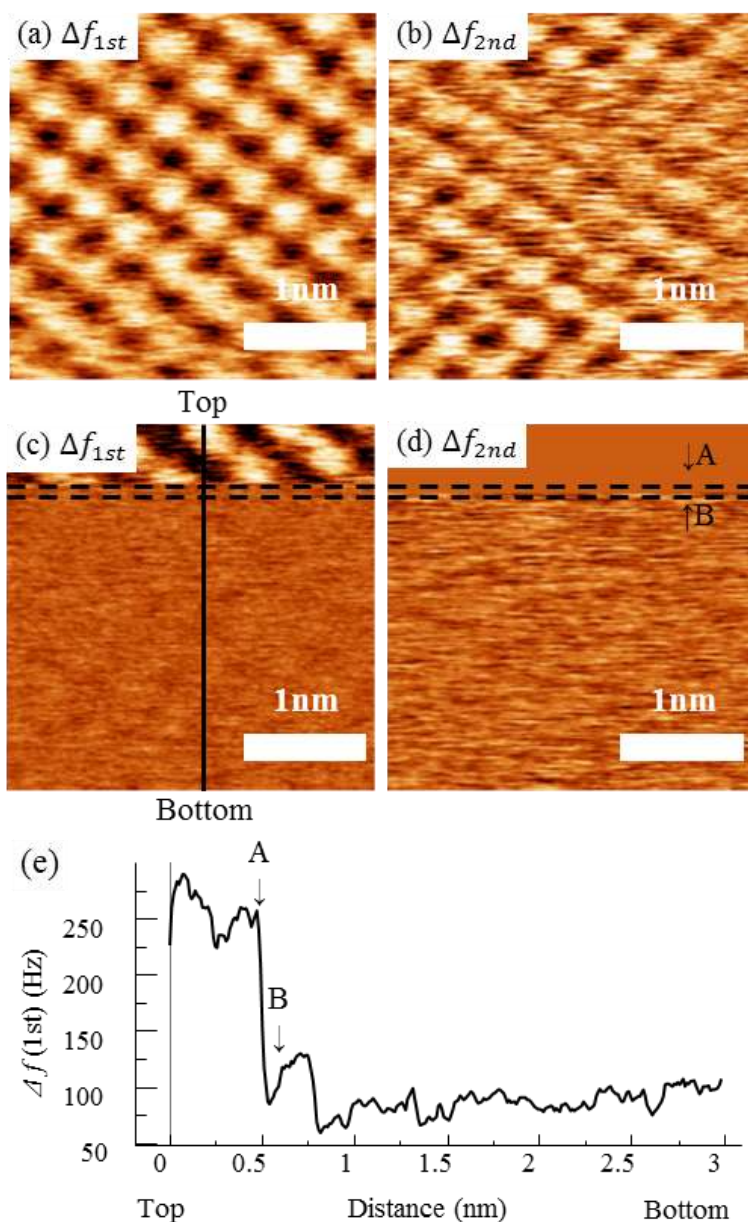


図 7-4 KBr(100)表面の観察像

(a)一次共振モード $A_{1st} = 75$ pm の Monomodal 計測で取得した Δf_{1st} 像。(b)二次共振モード $A_{2nd} = 75$ pm の Monomodal 計測で取得した Δf_{2nd} 像。 $A_{1st} = A_{2nd} = 75$ pm の Bimodal 計測で取得した(c) Δf_{1st} 像と(d) Δf_{2nd} 像。図中点線 A で二次共振モードの励振を開始したため、A より上部は一次共振モードの Monodal 計測である。点線 B で二次共振モードの周波数復調を開始した。図(a) – (d)は像の鮮明化のために平坦化処理を施した。(e)は図(c)中の実線に沿った、平坦化処理を施す前の Δf_{1st} ラインプロファイル。一次共振モードと二次共振モードの共振周波数、Q 値はそれぞれ、 $f_{1st} = 32\ 596$ Hz、 $Q_{1st} = 2595$ 、 $f_{2nd} = 194\ 858$ Hz、 $Q_{2nd} = 1\ 760$ 。

図 7-4 の計測では、 $A = 75\text{pm}$ の Monomodal 計測は一次共振モード・二次共振モードともに原子像が得られている。しかし、それらを組み合わせた Bimodal 計測では原子像は得られなかった。この結果から、大気中 Bimodal 計測の振幅の最適値は、大気中 Monomodal 計測の最適振幅の組み合わせではなく、図 7-4(c,e)の Δf_{1st} の減少から実効的な振幅が大きくなっていると考えられる。そこで、 $A_{1st} = A_{2nd}$ の関係を保ちながら振幅の設定値を小さくした Bimodal 計測を行った。図 7-5 は Bimodal 計測で取得した高さ一定モード観察像である。図 7-4(c,d)の計測と同じく、 $A_{1st} = A_{2nd} = 75\text{ pm}$ では原子像は得られないが、 $A_{1st} = A_{2nd} = 50\text{ pm}$ を下回ると原子像が得られた。また、 $A_{1st} = A_{2nd} = 40\text{ pm}$ の計測が最も良い S/N を示した。この計測に見られる、振幅を大きくした場合の S/N の急激な低下は、大気中 Monomodal 計測の報告と一致する。我々は、この S/N の低下は水分子による探針試料間近距離相互作用の遮断により起きていると考えた。大気に暴露した KBr の表面は、吸着水が形成した水和構造で覆われており、第一水和層の厚さは 200pm 程度と予想されている⁵⁶。大気中での原子分解能観察は探針先端が水和層を破壊し、探針試料間近距離力を検出することで達成されるが、カンチレバーの振動振幅が大きくなり、探針試料間が約 200pm よりも大きくなった瞬間、探針と試料の間に水分子が入り込み、試料表面の水和構造を修復する。その結果、水分子による近距離相互作用の遮断と、振動サイクルごとの水和層の破壊による振動安定性の低下が起これ、FM-AFM 計測の S/N は低下する。一方、振幅が十分小さければ探針先端原子と試料原子の間に水分子は存在せず、探針試料間近距離相互作用を高い S/N で検出できる。図 7-6 に水和構造と振幅の関係を示す。

このことから、大気中での FM-AFM 計測の S/N は、近距離力の減衰長ではなく振動サイクル中の探針試料間最大距離に相当する、ピーク to ピーク振幅によって決まると言える。Monomodal 計測では $A_{p-p} = 2A$ が水和構造の厚さ 200pm よりもわずかに小さくなる値、Bimodal 計測では $2(A_{1st} + A_{2nd})$ が 200pm よりもわずかに小さくなる値が最適な振幅となる。そのため、我々の Bimodal FM-AFM 観察像は $A_{1st} = A_{2nd} = 40\text{ pm}$ の時に最も良い S/N を示した。

次に、 $A_{1st} \neq A_{2nd}$ の場合の S/N について示す。 $A_{1st} + A_{2nd} \approx 75\text{ pm}$ の条件下で、 A_{1st} と A_{2nd} の振幅を変化させて取得した周波数シフト像と振動モデルを図 7-7 にまとめた。この計測では、振動振幅の比率が高い計測ほど良い S/N が得られていることがわかる。この結果は、振幅を大きくすることで検出系の雑音の影響を低減できるという従来報告されてきた UHV FM-AFM 計測の雑音理論から理解できる。このことから、探針試料間距離が水和構造の厚さよりも小さい条件の中で、可能な限り振動振幅を大きくすることが大気中 FM-AFM 計測の S/N を向上させることが確認できた。また、Bimodal 計測では、振幅が $A_{1st} = A_{2nd}$ の時に二つの共振モードで同時に高い S/N が得られることが見てとれる。

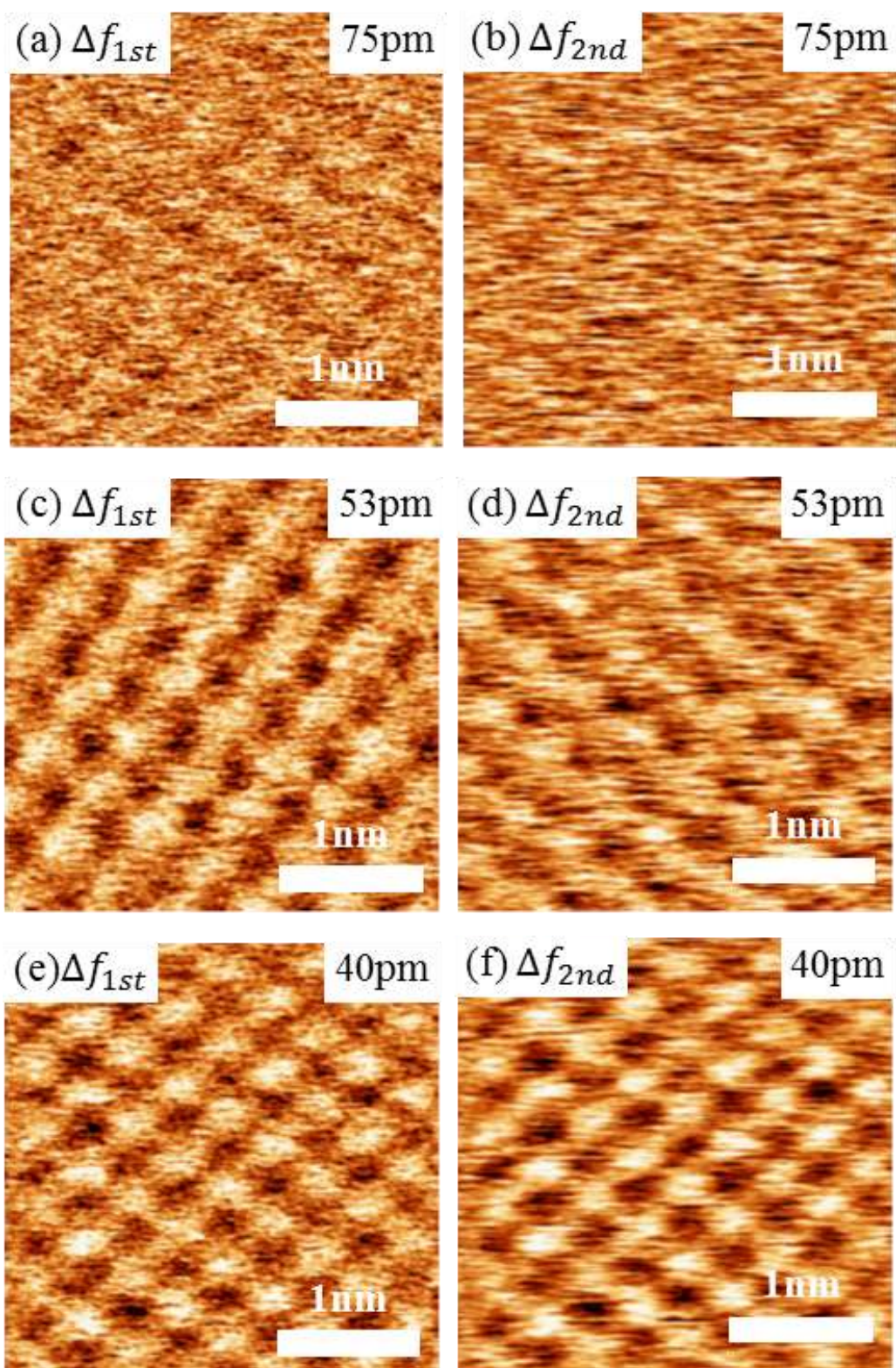


図 7-5 Bimodal 計測の振幅設定値を変えて取得した周波数シフト像
 振幅の設定値は(a,b) $A_{1st} = A_{2nd} = 75$ pm、(c,d) $A_{1st} = A_{2nd} = 53$ pm、
 (e,f) $A_{1st} = A_{2nd} = 40$ pm。像の鮮明化のために平坦化処理を施している。

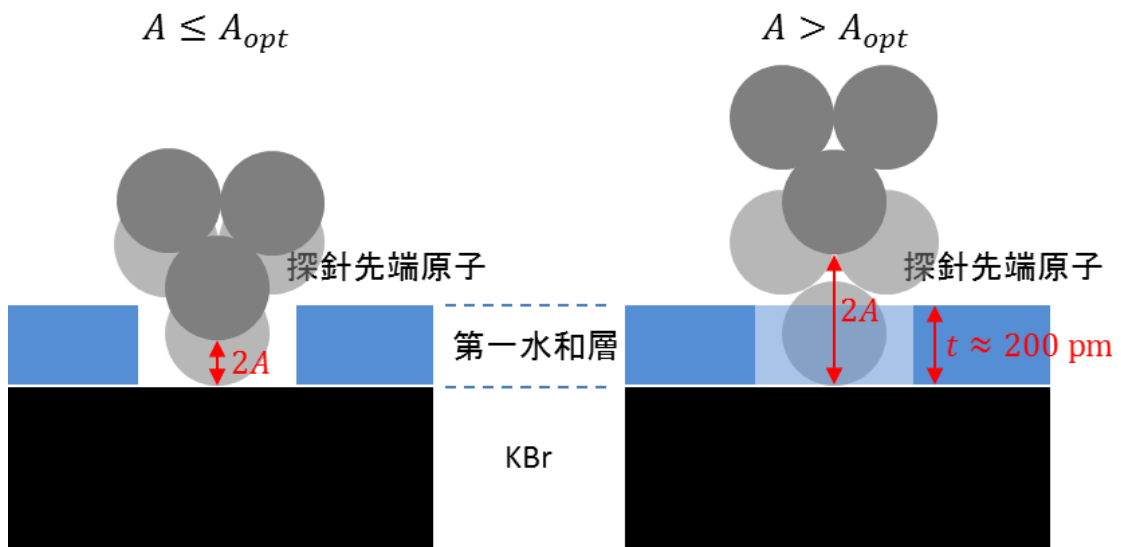


図 7-6 カセンサーの振動振幅と水和構造の厚さの関係

Monomodal 計測の場合振動振幅の Peak-to-Peak ($A_{p-p} = 2A$) 値が探針試料間距離に対応するが、Bimodal 計測の場合はそれぞれの共振モードの A_{p-p} の和が探針試料間距離に対応する。

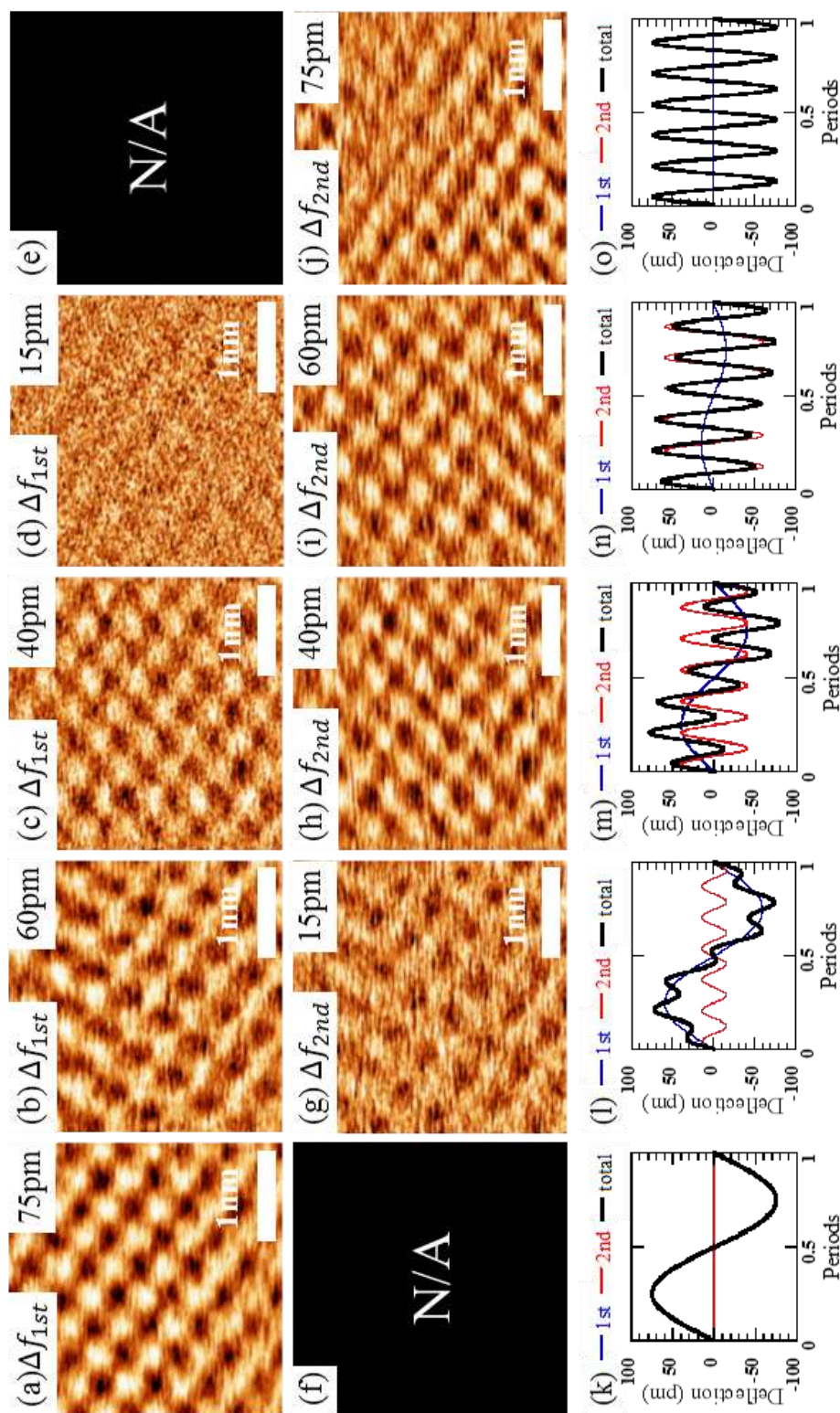


図 7-7 $A_{1st} + A_{2nd} \approx 75$ pm の条件で A_{1st} と A_{2nd} を変化させて取得した周波数シフト像。左から一列目は $A_{1st} = 75$ pm、 A_{2nd} は OFF で取得した (a) Δf_{1st} 像と (k) 探針変位の模式図。二列目は $A_{1st} = 60$ pm、 $A_{2nd} = 15$ pm で取得した (b) Δf_{1st} 像 (g) Δf_{2nd} 像 (l) 探針変位。三列目は $A_{1st} = 40$ pm、 $A_{2nd} = 40$ pm で取得した (c) Δf_{1st} 像 (h) Δf_{2nd} 像 (m) 探針変位。四列目は $A_{1st} = 15$ pm、 $A_{2nd} = 60$ pm で取得した (d) Δf_{1st} 像 (i) Δf_{2nd} 像 (n) 探針変位。五列目は (j) A_{1st} は OFF、 $A_{2nd} = 75$ pm で取得した (j) Δf_{2nd} と (o) 探針変位。像の鮮明化のために平坦化処理を施した。

7-5. 7章のまとめ

第7章では、大気中で KBr(100)を試料とした小振幅 Bimodal AFM 計測を行い、一次共振モードと二次共振モードの振幅設定値と取得できる像の S/N の関係を検討した。Bimodal 計測の振幅設定値を変えて取得した周波数シフト像から、Bimodal AFM の二つの共振モードの A_{p-p} の和が 200pm を超える ($2 \times (A_{1st} + A_{2nd}) > 200 \text{ pm}$ となる) と観察像の S/N が急激に低下することを明らかにした。

大気に暴露した KBr(100)表面は吸着した水分子が水膜を形成しており、この水膜は一層の厚さが 200pm 程度と予想されている。振動サイクル中の探針先端と試料表面の距離が水和構造の第一層の厚さを超えると、振動サイクルごとに水和層を破壊することになり振動安定性が低下することに加えて、探針試料間に水分子が割り込んで近距離相互作用のスクリーニングが起これ、検出信号の S/N が急激に低下する。一方、検出系の雑音の影響を低減するためには、振動振幅をできる限り大きくする必要があり。そのため、力センサーの振動振幅が試料表面に形成された水和層の厚さよりわずかに小さいとき、大気中 FM-AFM 観察は最も良い S/N を示す。Bimodal AFM 計測に用いる二つの共振モードは理想的には独立であるが、大気中で試料表面に形成された水和構造の存在によって互いに強く影響することを示した。Bimodal 計測において、二つの共振モードで同時に高分解能観察を行うためには、 $A_{1st} = A_{2nd}$ となる振幅設定が適していることを明らかにした。

謝辞

本研究を遂行するに際し、懇切なご指導を賜り、また、公私にわたり優しく暖かなご助言、ご教示を賜りました金沢大学 理工研究域数物科学系 新井豊子教授に心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

本研究での使用に適した水晶振動子の選定へのご協力のみならず、多数の CM315D 水晶振動子を提供していただきましたシチズンファインデバイス株式会社 水晶デバイス部 櫻井秀紀氏に深く感謝いたします。

2015年1月からの研究滞在を受け入れてくださり、qPlus センサーを用いた研究に対して多くのご助言を賜りましたレーゲンスブルク大学 実験応用物理学部(Institute of Experimental and Applied Physics) F. J. Giessibl 教授に深く感謝いたします。

本研究の過程で多くのご協力をいただきました金沢大学大学院 自然科学研究科 ナノ物理学研究室の皆様、ならびに同級生の皆様に感謝いたします。

最後に、これまでの学生生活における心の拠り所として長く支え、終始暖かく励ましてくれた妻に深く感謝いたします。

参考文献

- 1 G. Binnig, and H. Rohrer, Phys. Rev. Lett., **50**, 120 (1983).
- 2 G. Binnig, and H. Rohrer, Surf. Sci., **126**, 236 (1983).
- 3 G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett., **56**, 930 (1986).
- 4 D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, Appl. Phys. Lett., **44**, 651 (1984).
- 5 G. M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang,
Rev. Prog. Quant. Nondestruct. Eval. **6**, 1307 (1987).
- 6 Y. Cho, A. Kirihara, and T. Saeki, Rev. Sci. Instrum., **67**, 2297 (1996).
- 7 R. M. Feenstra, Surf. Sci., **299**, 965 (1994).
- 8 Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita, and
Óscal Custance, Nature, **446**, 64 (2007).
- 9 D. M. Eigler, and E. K. Schweizer, Nature, **344**, 524 (1990).
- 10 Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez, and
S. Morita, Science, **322**, 413 (2008).
- 11 R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth.
Phys. Rev. Lett., **56**, 1972 (1986).
- 12 R. Garcia and R. Pérez, Surf. Sci. Rep., **47**, 197 (2002).
- 13 T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne, and D. Rugar,
J. Appl. Phys., **69**, 668 (1991).
- 14 F. J. Giessibl, Appl. Phys. Lett., **73**, 3956 (1998).
- 15 F. J. Giessibl, Science, **267**, 68 (1995).
- 16 A. S. Foster, C. Barth, A. L. Shluger, R. M. Nieminen, and M. Reichling,
Phys. Rev. B, **66**, 235417 (2002).
- 17 F. J. Giessibl, Appl. Phys. Lett., **76**, 3956 (2000).
- 18 T. Arai, and M. Tomitori, Phys. Rev. B, **73**, 073307 (2006).
- 19 Y. Sugimoto, M. Ondracek, M. Abe, P. Pou, S. Morita, R. Perez, F. Flores,
and P. Jelinek, Phys. Rev. Lett., **111**, 106803 (2014).
- 20 L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer,
Science, **325**, 1110 (2009).
- 21 H. Ooe, T. Sakuishi, M. Nogami, M. Tomitori, and T. Arai,
Appl. Phys. Lett., **105**, 043107 (2014).
- 22 J. Tersoff, and D. R. Hamann, Phys. Rev. B, **31**, 805 (1985).
- 23 C. J. Chen, "Introduction to Scanning Tunneling microscopy second edition",
(Oxford science publications 2008).
- 24 F. J. Giessibl, Phys. Rev. B, **56**, 16010 (1997).
- 25 T. Uchihashi, Y. Sugawara, T. Tsukamoto, M. Ohta, S. Morita, and M. Suzuki,
Phys. Rev. B, **26**, 9834 (1997).
- 26 F. J. Giessibl, Appl. Surf. Sci. **140**, 352 (1999).
- 27 U. Durig, H. R. Steinauer, and N. Blanc, J. Appl. Phys., **82**, 3641 (1997).
- 28 K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige,
Rev. Sci. Instrum., **80**, 043708 (2009).
- 29 S. Hembacher, F. J. Giessibl, and J. Mannhart, Appl. Surf. Sci., **188**, 445 (2002).
- 30 T. Arai, and M. Tomitori, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 3753 (2000).
- 31 Y. Sugimoto, Y. Nakajima, D. Sawada, K. Morita, M. Abe, S. Morita
Phys. Rev. B, **81**, 24522 (2010).
- 32 F. J. Giessibl, Rev. Mod. Phys., **75**, 949 (2003).
- 33 W. Denk, and D. W. Pohl, Appl. Phys. Lett. **59**, 2171 (1991).
- 34 R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindlemann,
J. Hespanha, A. S. Morse, K. Karrai, I. Tiemann, and S. Manus,
Rev. Sci. Instrum., **71**, 2776 (2000).
- 35 Analog Devices, MA, AD744 data sheet (2000).

- 36 Texas Instruments, TX, OPA656 data sheet (2008).
- 37 W. H. J. Rensen and N. F. van Hulst, A. G. T. Ruiter, and P. E. West
Appl. Phys. Lett., **75**, 1640 (1999).
- 38 A. Castellanos-Gomez, N. Agraït, and G. Rubio-Bollinger,
Nanotechnol. **21**, 145702 (2010).
- 39 F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An, and Y. Hasegawa,
Phys. Rev. B, **84**, 125409 (2011).
- 40 A. Castellanos-Gomez, N. Agraït, and G. Rubio-Bollinger,
Nanotechnol., **20**, 215502 (2009).
- 41 J. Rychen, PhD dissertation ETH No. 14229,
Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2001
- 42 C. Zener, Phys. Rev., **52**, 230 (1937).
- 43 S. Hudlet, M. S. Jean, C. Guthmann, and J. Berger,
Eur. Phys. J. B, **2**, 5 (1998).
- 44 F. J. Giessibl, Rev. Mod. Phys., **75**, 949 (2003).
- 45 R. E. Schlier, and H. E. Farnsworth, J. Chem. Phys., **30**, 917 (1959).
- 46 K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi,
Surf. Sci., **164**, 367 (1985).
- 47 I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero,
J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).
- 48 N. Oyabu, P. Pou, Y. Sugimoto, P. Jelinek, M. Abe, S. Morita, R. Perez, and
O. Custance, Phys. Rev. Lett., **96**, 106101 (2006).
- 49 C. Loppacher, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, M. Guggisberg, M. Bammerlin,
S. Schaär, and V. Barwich, Phys. Rev. B, **62**, 13674 (2000).
- 50 D. S. Wastl, A. J. Weymouth, and F. J. Giessibl, Phys. Rev. B, **87**, 245415 (2013).
- 51 F. J. Giessibl, Phys. Rev. B, **45**, 13815 (1992).
- 52 T. R. Rodriguez, and R. Garcia, Appl. Phys. Lett., **84**, 449 (2004).
- 53 R. Bennewitz, S. Schar, V. Barwich, O. Pfeiffer, E. Meyer, F. Krok, B. Such,
J. Kolodzejl, and M. Szymonski, Surface Science, **474**, L197 (2001).
- 54 S. Rast, C. Wattering, U. Gysin, and E. Meyer,
Rev. Sci. Instrum., **71**, 2772 (2000).
- 55 S. Kawai, S. Kitamura, D. Kobayashi, S. Meguro, and H. Kawakatsu,
Appl. Phys. Lett., **86**, 193107 (2005).
- 56 M. Luna, F. Rieutord, N. A. Melman, Q. Dai, and M. Salmeron,
J. Phys. Chem. A, **102**, 6793 (1998).
- 57 “*Noncontact Atomic Force Microscopy*” edited by S. Morita, E. Meyer and
R. Wiesendanger, (Springer, New York, 2002).
- 58 重川秀美・吉村雅満・河津璋『走査プローブ顕微鏡：正しい実験と
データ解析のために必要なこと』(共立出版,2009).
- 59 岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳：『ベーシック表面化学』
(化学同人,2010).

研究業績

原著論文

1. H. Ooe, T. Sakuishi, M. Nogami, M. Tomitori, and T. Arai, “Resonance frequency-retuned quartz tuning fork as a force sensor for noncontact atomic force microscopy”, Appl. Phys. Lett., **105**. 043107 (2014).
2. H. Ooe, M. Fujii, M. Tomitori, and T. Arai, “Evaluation and optimization of quartz resonant-frequency retuned fork force sensor, and the associated electric circuits, for non-contact atomic force microscopy”, Rev. Sci. Instrum. **87**, 023702 (2016)

国際会議発表

1. T. Arai, H. Ooe, T. Sakuishi, M. Nogami, and M. Tomitori, “Improvement of the Q factor of a tuning fork quartz force sensor with modified holding way for nc-AFM/STM”, 15th International Conference on NC-AFM, July 1–5, 2012, Cesky Krumlov, Czech republic,
2. H. Ooe, T. Sakuishi, M. Nogami, M. Tomitori, and T. Arai, “Two-prong type force sensor based on a quartz tuning fork for nc-AFM”, 16th International Conference on NC-AFM, August 5-9, 2013, Maryland, USA,
3. H. Ooe, M. Tomitori, and T. Arai, “HighQ-value and noise reduction for a retuning quartz force sensor”, 17th International Conference on NC-AFM, August 4-8, 2014, Tsukuba, Japan,
4. H. Ooe, and T. Arai, “Force sensor of a resonance frequency-retuned quartz tuning fork with a high Q-value for non-contact atomic force microscopy”, 22nd International Colloquium on SPM, December 11-13, Shizuoka, Japan,
5. H. Ooe, M. Fujii, M. Tomitori, and T. Arai, “Simultaneous NC-AFM imaging with current and damping energy using a retuned fork sensor with a high Q-value”, 18th International Conference on NC-AFM, September 7-11, 2015, Cassis, France,

国内学会発表

1. 大江弘晃、新井豊子, “音叉型水晶振動子を力センサーに応用した超高真空非接触原子間力顕微鏡の開発”, 第 60 回春季応用物理学会学術講演会, 2013 年, 神奈川工科大学,
2. 大江弘晃、新井豊子, “非接触原子間力顕微鏡用二本プロング水晶振動子力センサー”, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 2014 年, 同志社大学,
3. 大江弘晃、新井豊子, “水晶振動子力センサーに適した変位検出回路の構成”, 第 61 回春季応用物理学会学術講演会, 2014 年, 青山学院大学
4. 大江弘晃、藤居幹大、新井豊子, “容量補償回路を用いた NC-AFM 用検出回路の低雑音化”, 第 62 回春季応用物理学会学術講演会, 2015 年, 東海大学