JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	チャージアンプを組み込んだ非接触原子間力顕微鏡による固体表面の電子状態解析
Author(s)	野上，真
Citation	
Issue Date	2016-06
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/13723
Rights	
Description	Supervisor:富取　正彦，マテリアルサイエンス研究科，博士

JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

チャージアンプを組み込んだ非接触原子間力顕微鏡による固体表面の電子状態解析

北陸先端科学技術大学院大学

野上　真

博士学位論文

チャージアンプを組み込んだ
非接触原子間力顕微鏡による
固体表面の電子状態解析

野上　真

主指導教員　富取　正彦

北陸先端科学技術大学院大学

マテリアルサイエンス研究科

平成 28 年 6 月

目次

第 1 章　序論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
1.1　背景・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
1.2　目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・6
第 2 章　走査型プローブ顕微鏡 (SPM) と表面電子状態解析・・・・・9
2.1　走査型トンネル顕微鏡 (STM) の原理と応用・・・・・・・・・・9
2.2　原子間力顕微鏡 (AFM) の原理と応用・・・・・・・・・・・・16
2.3　非接触原子間力顕微鏡 (nc-AFM) の原理と応用・・・・・・20
2.4　nc-AFM/STM による複合測定・・・・・・・・・・・・・・・43
2.5　ケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) と接触電位差測定・・・・・45
第 3 章　チャージアンプ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・54
3.1　チャージアンプの原理と特性・・・・・・・・・・・・・・・・54
3.2　測定原理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61
3.3　実験装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・63
第 4 章　試料調整・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・72
4.1　Si(111)清浄表面・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・72
4.2　Si 基板上二ホウ化ジルコニウム表面とシリセン・・・・・・・・・75
第 5 章　観察測定の結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・80
5.1　Si(111)清浄表面の原子分解能観察と解析・・・・・・・・・・・80
5.2　二ホウ化ジルコニウム薄膜表面の観察と解析・・・・・・・・・・91
第 6 章　考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・97
6.1　Si(111)清浄表面の原子分解能観察結果を用いた考察・・・・・97
6.2　二ホウ化ジルコニウム薄膜表面の観察結果を用いた考察・・・103
第 7 章　結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・105
謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・107

第 1 章　序論

1.1　背景

20 世紀後半から、電子デバイスの高集積化・微細化へ向けた技術開発は急速な発展を遂げてきた。現在、パソコンやモバイル機器で使用される電子デバイスは、トップダウン技術で製作されている。トップダウン技術では、半導体材料へのドーピングは、膨大な数の原子の中でドーパント原子が統計的挙動に基づいて空間分布することを前提に実施されている。一方、超微細化によってデバイスの活性領域が 10 nm 程度になると、この前提が崩れ、個々の原子の挙動に起因するデバイス特性の揺らぎが顕在化する。加えて、このサイズではバルクに占める原子数に比べて表面・界面の原子数が増大し、それらの特性がデバイス性能を支配し始める。また、トップダウン技術は、高価な大型プロセス装置を要し、材料の切断・研磨の際の無駄も多く、資源活用として非効率である。そのような中、最近、1 原子から物質を組み立てようというボトムアップ技術の開発が進んでいる。個々の原子・分子を自在に観察・操作・組み立てることで、原子レベルで構造制御された材料を無駄なく製作するだけではなく、原子をレゴのように扱うことでその物性を自由に設計し、新規ナノ機能材料を創製しようというものである。これらの技術は省資源のみならず、その高精度な技術により作製される個々のデバイスの高効率化や環境耐久性の向上、長寿命化も見込め、将来のグリーンテクノロジーへの貢献にも大きな期待が寄せられている。

現在、すでに実用化されているボトムアップ技術の例として薄膜成長技術が挙げられる。特に超高真空中や液中など、環境を制御した空間で作製することで良質の薄膜が得られることが報告されている[1]。これらの技術は次世代のデ

バイス作製に十分応用可能であるが、産業的に環境制御が困難なケースや、高価な真空チャンバーなどが必要となることがある。将来のグリーンテクノロジーの実現には、原子・分子同士の相互作用を詳細に理解し、精密に制御することのできるボトムアップ技術のさらなる発展が不可欠である。ボトムアップ技術の発展には、近接した物体間で起る量子力学的相互作用をナノスケールで解析することが重要である。2 物体間の相互作用には未知の部分も多いが、確認されている相互作用の代表例として、電子のトンネル現象、原子間相互作用力、電荷移動現象などが挙げられる。このような相互作用をもたらす表面電子状態をナノスケールで解析する手法として、走査型プローブ顕微鏡（Scanning probe microscopy (SPM)）が挙げられる。走査型トンネル顕微鏡（Scanning tunneling microscopy (STM)）と非接触原子間力顕微鏡（Non-contact atomic force microscopy (nc-AFM)）は原子レベルの空間分解能をもつ SPM の代表格である。これらの手法では、原子レベルで先鋭な探針先端を試料表面に接近させ、互いの表面の電子雲が絡み合うことで生じる近接相互作用を利用して試料表面の原子スケール観察を実現する（Fig. 1.1）。

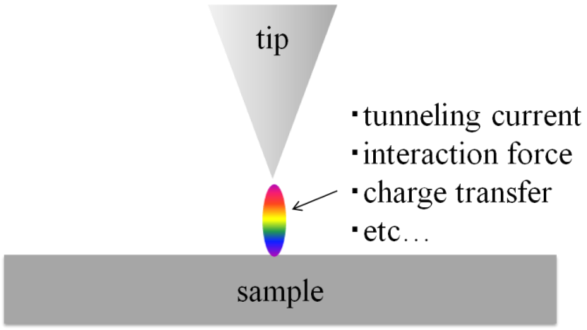

Figure 1.1 プローブ顕微鏡で観察される探針-試料間の物理量.

STM では、1 nm 以下に近接した探針-試料間に電圧を印加して流れるトンネル電流を電流アンプで検出する。トンネル電流は量子力学的によく知られた現象で、指数関数的に距離依存性の大きい物理量である。例えば、探針-試料間距離が 0.1 nm 変位するとトンネル電流は 1 桁程度変化する。トンネル電流が一定になるように探針-試料間距離を制御しながら試料表面を走査することで表面の電子状態を原子レベルで調べる。nc-AFM では、カンチレバー（力センサー）に取り付けた探針を共振周波数で振動させ、探針と試料間に働く引力相互作用に起因した共振周波数シフトを計測する。引力相互作用の中でも、共有結合力に基づく力は指数関数的な距離依存性を示す。ただし、力の変化を力センサーの共振周波数の変化として観察する nc-AFM の分解能は探針の先端半径に非常に敏感である。共振周波数シフトが一定になるように探針-試料間距離を制御して表面を走査することで、表面形状像を得る。過去、これらを複合化した nc-AFM/STM を用いて、表面と探針先端の近接に伴う相互作用が解析され、相互作用下での表面原子の位置の変化とその電子状態の変化が考察されている[2],[3]。原子・分子を観察しながら操作することのできる STM と nc-AFM は、真のボトムアップ技術実現のために強力なツールとなる。特に nc-AFM は、音叉型水晶振動子の先端に探針を取り付けて作製する力センサー（qPlus センサー[4]）の開発と、それを用いた原子分解能像の観察が報告されて以来、現在においても飛躍的に発展している。

SPM の応用計測として主に、ケルビンプローブ力顕微鏡（Kelvin probe force microscopy (KPFM)）や磁気力顕微鏡（Magnet force microscopy (MFM)）、走査型キャパシタンス顕微鏡（Scanning capacitance microscopy (SCM)）、近接場光学顕微鏡（Near-field scanning optical microscopy (NSOM)）などが挙げられる。

KPFM はケルビン法を利用した nc-AFM の応用計測のひとつである。探針と試

料を平行平板に見立てて、2 体間の接触電位差（Contact potential difference (CPD)）をキャンセルする電圧を探針-試料間に印加しながら表面を nc-AFM 走査することで、CPD マッピングを行うことができる。KPFM はこれまで主に半導体 p-n 接合の電気的特性を 0.1 μm 程度の位置分解能で計測するために利用されてきた。プローブ顕微鏡の分解能を活かした、通電中のカーボンナノチューブの電位分布を計測した例もある[5]。10 nm より大きな構造を KPFM で計測した結果は古典電磁気学によって解釈可能であり、実験と理論の両方でほぼ完成した手法とみなせる。ただし、原子・分子のスケールで観察された KPFM 像は、古典電磁気学のみでの解釈が困難であることが指摘されている。これは、トンネル障壁の崩壊に伴い探針-試料間の静電容量変化に量子力学的効果が発現することが一因であると推察される。

MFM も nc-AFM の応用計測のひとつで、磁気を持った探針を使用することにより、試料表面の磁気的特性を解析する手法である[6]。試料表面の磁化をもった部分から外部磁場が働くと、その勾配により探針の磁化に対して磁気勾配力が作用する。nc-AFM に基づく力検出機構であるが、磁気勾配力が遠距離力であることを理由として、分解能は nc-AFM の本来のそれよりも劣る。磁性体の表面の磁区分布計測や、磁気記憶媒体の記録面の観察などに用いられる。

SCM はコンタクト AFM の応用で、導電性探針と不純物をドープした半導体表面からなるコンデンサの静電容量を計測する。計測する静電容量は、探針以外との作用も含めた寄生容量と比較して非常に小さく（0.01 ~ 10 aF）、直接測定することが困難である。実際には、探針-試料間に交流電圧を印加して容量の変化分（dC/dV）を容量センサーで計測する手法が多く用いられている。この手法では dC/dV の大きさと符号をから不純物半導体の型と不純物のドープ量を推定することが可能であり、n-MOSFET の観察例などが代表的である[7]。

NSOM は、ナノスケールの物体、構造の周囲に発生する局在光（エバネッセント光）を光源として光の回折限界を突破した高い空間分解能で試料を観察する手法である[8]。エバネッセント光を誘起するために、プローブは Fig. 1.2 のような特異な形状で金属コートした先鋭な光ファイバーを用いる開口型と、散乱型の金属探針の 2 種類がある。1 ~ 10 nm 程度が NSOM の空間分解能のとして一般的であり、金属のもつプラズモン効果を活かした電場増強下での微弱信号検出にも注目が集まっている。最近の動向として、菅原らのグループが nc-AFM と組み合わせた Au(111)表面の NSOM 観察で原子分解能を達成した[9]。

こうしたプローブ顕微鏡開発への取り組みは、表面・界面で起る物性の計測に威力を発揮するだけでなく、物体の表面・界面で起る量子力学的現象に新たな知見をもたらす。KPFM を用いた原子分解能観察はそのひとつの例と言える。従来、ナノスケール観察で古典電磁気学に基づく CPD の解釈がなされてきたが、KPFM による原子スケール像は、量子論的効果を含めた解釈なしには説明できない。表面・界面と物体の間で授受される物理量を原子スケールで解析することは、原子・分子を精密に制御する真のボトムアップ技術の開拓に不可欠の課題である。

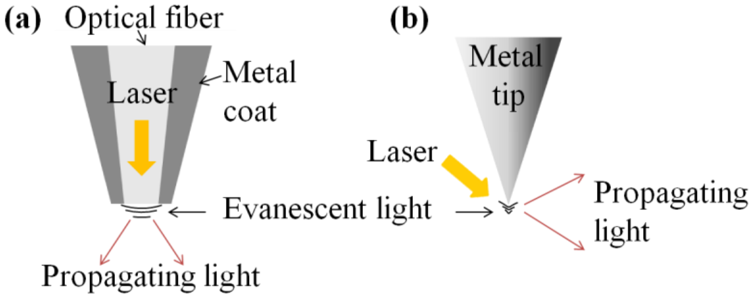

Figure 1.2 (a) 開口型 NSOM と,(b) 散乱型 NSOM の原理.

1.2　目的

電子デバイスを製作するトップダウン技術は、高集積化・微細化で限界に達しつつある。一方、最近、個々の原子から物質を組み立てようというボトムアップ技術が注目を集めている。個々の原子を組み立てるには、物質同士の吸着や反応を原子レベルで制御する必要がある。そのためには原子間の電子のやり取りを理解する必要がある。物質同士が近接したときに起こる電子のトンネル効果や、相互作用力の増大、電荷移動現象などの量子力学的相互作用が重要である。これらの現象を探求するために、STM および nc-AFM などの SPM を用いた表面電子状態のナノスケール解析が行われている。しかし、ボトムアップ技術の発展には、電荷移動を含めて表面での相互作用を捉える必要がある。SPM 探針先端の原子・分子と試料表面との電荷のやり取りを高速で計測する手法は未だない。

本研究では、物質の表面・界面と原子・分子との相互作用として知られる電荷移動を検出する目的で、既存の nc-AFM/STM 装置に用いているトンネル電流検出用の電流アンプをチャージアンプに取り換えて計測を行う。また、Giessibl が開発した高感度で高いバネ定数を持つ qPlus センサーを用いる。このセンサーでは、市販汎用 AFM でよく用いられるカンチレバーの変位検出系としてのレーザー光を必要としない。従って、不用意にレーザー光によって表面の電子励起を誘起することがない。本研究で使用したチャージアンプは 250 Hz – 15 MHz の広い周波数帯域特性を持つ。一方、nc-AFM の力センサーの共振周波数は 20 kHz – 数 MHz 程度である。従って、探針の振動 1 サイクル当たりのチャージアンプ出力の変化を検出することも十分に可能である。本研究では、チャージアンプ出力像から探針 - 試料間の静電容量と CPD のマッピングが可能であることを示す。探針 - 試料間の相互作用力の変化や共振エネルギーの散逸にも着目し、チ

ャージアンプ出力信号との相関について考察する。試料として、チャージアンプ出力の解析のために Si(111)-7×7 再構成表面と、チャージアンプを用いた応用計測のために副テーマ研究で作製した Si 上の二ホウ化ジルコニウム薄膜（ZrB_2(0001)/Si(111)）とその表面に形成するシリセン[10, 11]を対象に観察を行った。これによりチャージアンプ出力のより詳細な解析を行い、チャージアンプを用いた新しい計測手法の確立を目指す。

また、原子分解能でチャージアンプの帯域に応じた高速 SPM 観察ができる可能性がある。本手法の開発を通じて、原子・分子間の結合形成と電子状態の知見を得て、ナノサイエンスの発展に貢献する。

参考文献

[1]H. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys*. **37** (1998) 3175.

[2] T. Arai and M. Tomitori, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 073307.

[3] D. Sawada, *et al*., *Appl. Phys. Lett*., **94** (2009) 173117.

[4] F. J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett*., **76** (2000) 1470.

[5]Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys*. **44** (2005) 1633.

[6]D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen and T. Yogi, *J. Appl. Phys*. **68** (1990) 1169.

[7]K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige and K. Usuda, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** (2006) 1371.

[8]L. Novotny and B. Hetch, *Principle of Nano-Optics* (Cambridge, 2006).

[9]Y. Sugawara, T. Tokuyama, J. Yamanishi, Y. Naitoh and Y. J. Li, '*Atomic-resolution Imaging of the Optical Near-field on the Au(111) Surface Using Photon-induced Force*' , 17th INTERNATIONAL CONFERENCE ON NON-CONTACT ATOMIC FORCE MICROSCOPY, Tsukuba, Japan (2014).

[10]Y. Y-Takamura, F. Bussolotti, A. Fleurence, S. Bera and R. Friedlein, *Appl. Phys. Lett*. **97** (2010) 073109.

[11]A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang and Y. Y-Takamura, *Phys. Rev. Lett*. **108** (2012) 245501.

第 2 章　走査型プローブ顕微鏡と表面電子状態解析

走査型プローブ顕微鏡（SPM）は、プローブと呼ばれる探針（厳密にはその探針を介してやり取りされる物理量）を用いて物体の表面を走査しながら物体表面の電子状態や形状、スピンなどの情報を取得する顕微鏡である。

本章では、SPM を用いた表面電子状態解析について解説する。1 節では走査型トンネル顕微鏡（STM）の原理と応用、2 節では原子間力顕微鏡（AFM）、3 節では非接触原子間力顕微鏡（nc-AFM）の原理とその応用についてそれぞれ説明し、力センサーの材料として用いた水晶振動子の電気的特性に基づいた共振特性を示し、実際に作製した qPlus センサーについて解説し、市販のカンチレバーとの相違について議論する。4 節にて nc-AFM/STM 複合計測を示し、5 節では nc-AFM の応用計測手法として、ケルビンプローブ力顕微鏡（KPFM）および、これを用いた表面電子状態の解析について説明する。

2.1　走査型トンネル顕微鏡（STM）の原理と応用

STM について簡単に説明する。STM は走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscopy: SPM）ファミリーの中で最初に発明された顕微鏡である。現在までのプローブ顕微技術の発展は目覚ましく、X 線回折や電子顕微鏡などとともに、物質の物性を決定する重要な手法の一つとなっている。

まず、STM の原理であるトンネル効果について説明する。次に STM を用いた表面計測や STM を応用した解析手法を紹介する。

トンネル効果は、きわめて重要な量子力学的物理現象のひとつであり、古典物理と現代物理の明確な区別をもたらす（Fig. 2.1）。具体的には、トンネル障壁

を介して近接する 2 つの物体間で、電子の運動エネルギーが障壁を越えるのに不十分であっても、電子が障壁を透過する現象をトンネル効果と呼ぶ（Fig. 21 (b)）。電子のトンネルはあらゆる近接した物体間で双方向的に起っており、広義的には、トンネル効果は電荷移動現象の一種である。

このトンネル効果を応用する STM のコンセプトは、1982 年に Binnig 氏らによって考案された[1, 2]。プローブとなる先鋭な金属探針を試料表面に近接させ、両者の間にバイアス電圧を印加して流れるトンネル電流を計測して表面を走査することで原子分解能像の取得に成功した。トンネル電流が探針 - 試料間距離に指数関数的に依存するため、個々の原子とそうでない部分の凹凸に敏感であることが原子レベルの画像化に寄与している。バイアス電圧 V を印加した状態では、探針のフェルミ準位と試料のフェルミ準位に eV の差が生じるので、導電性の探針 - 試料を近接させればトンネル電流を観測することができる。

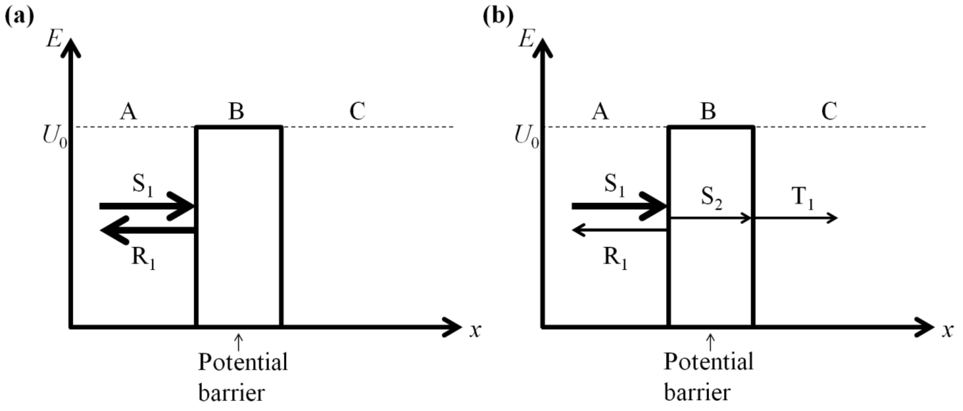

Figure 2.1 (a) 古典力学に基づく電子の振舞い. (b) 量子力学的な電子の振舞い. 古典論的には電子（S_1）が障壁高さ U_0 よりも大きい運動エネルギーをもたない限り障壁に衝突して反射（R_1）する. 量子力学的には電子の進行波（S_1）がもつ運動エネルギーが U_0 よりも小さい場合でもポテンシャル障壁を透過（S_2）して領域 C で透過波（T_1）となる確立をもつ.

きわめて狭いトンネル障壁を介して近接する探針 - 試料間に電位差を加えることによって流れるトンネル電流I_{T}は、以下のように表すことができる[3][4]。

$$I_{\mathrm{T}} = A\left(\frac{V}{\pi^2 \lambda d}\right) e^{-2d/\lambda} \tag{2.1}$$

ここに、A は定数であり、V は探針 - 試料間の電位差、d は探針 - 試料間距離である。λ は減衰距離と呼ばれ、以下のように定義される。

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\phi}} \tag{2.2}$$

ただし、プランク定数:h、電子の質量:m、探針と試料の仕事関数:$\phi\left(=\frac{\phi_{\mathrm{t}}+\phi_{\mathrm{s}}}{2}\right)$ 、探針の仕事関数ϕ_{t} 、試料の仕事関数ϕ_{s}である。

金属の仕事関数は数 eV 程度であることから、(2.2)式より、減衰距離 λ はおよそ 0.1 nm となり、探針 - 試料間距離が 0.1 nm 変化するとトンネル電流はおよそ 1 桁増減する。この探針 - 試料間距離に敏感な性質を利用して、トンネル電流を一定になるように探針 - 試料間距離を制御しながら試料表面を走査する。例えば Si(111)表面の step-terrace 構造では、単原子層分の step 高さはおよそ 0.3 nm なので、探針先端が原子レベルで先鋭であれば、原子レベルの凹凸を変化に十分に追従できる。トンネル電流の流れる方向は、Fig. 2.2 に示すようにバイアス電圧の向きによって決まる。Fig. 2.2 (a)は、探針 - 試料が電気的に接続すれば、ただちに電子が移動してフェルミ準位が一致することを示している。Fig. 2.2 (b)および(c) は、バイアス電圧を加える方向と、対応して流れるトンネル電流の方向を示している。

Bardeen の摂動論によれば、試料に正のバイアス電圧が印加されている Fig. 2.2 (b)において、試料から探針に流れるトンネル電流 I_{T} は、下式で表わされる。

$$I_{\mathrm{T}} \propto \int_0^{eV} \rho_{\mathrm{t}}(E_{\mathrm{f}} - eV + \epsilon)\rho_{\mathrm{s}}(\epsilon)\, T(\epsilon) d\epsilon \tag{2.3}$$

ここにρ_{t}は探針の状態密度、ρ_sは試料の状態密度である。$T(\epsilon)$はエネルギー準位でのトンネル確率である。(2.3)式では、表面の状態密度の情報がトンネル電流から得られることが示されている。

STM の構成を Fig. 2.3 に示す。トンネル電流は微小信号なので、検出には高感度の電流アンプを用いる。一般的に、アンプの増幅率は 10^6～10^9 V/A を適用することが多い。トンネル電流信号をフィードバック信号として、z-piezo による高さ制御を行う。コントローラからは、*x-y* の平面をスキャンするためのスキャン信号を送る。

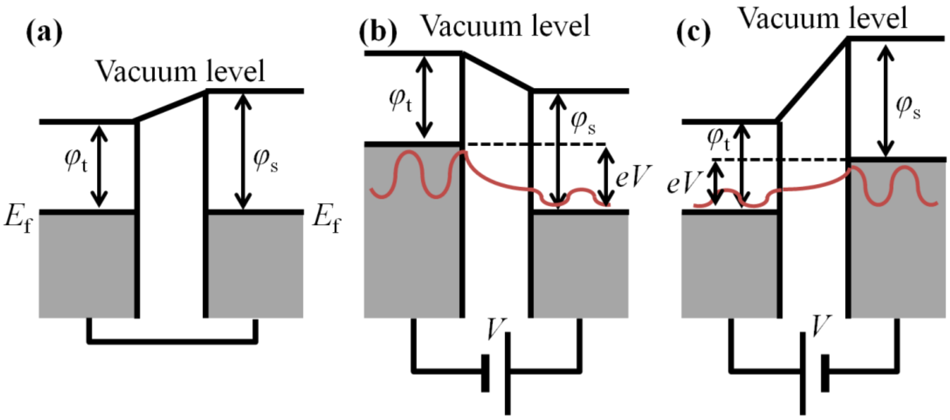

Figure 2.2 (a) 探針 - 試料間を接続した場合のエネルギー準位. (b) 探針に負バイアス電圧を印加した場合のエネルギー準位と電子のトンネル方向. (c) 試料に負バイアス電圧を印加した場合のエネルギー準位と電子のトンネル方向. それぞれ探針の仕事関数 φ_{t} と試料の仕事関数 φ_{s} である. (a)では電気的接続によって探針と試料のフェルミ準位が一致するので正味のトンネル電流は 0 となる. (b)では印加した電圧により探針側のフェルミ準位と真空準位が上昇し、eV の差が生じる. このとき探針から試料へトンネル電流が流れる. (c)は(b)とは逆に電圧を印加すると試料から探針へとトンネル電流が流れる.

STM の探針材料は、一般に電解研磨した W 線や Pt-Ir 線を用いる。探針の作製については次章で詳しく説明する。STM ではトンネル電流が流れることを前提としているため、導電性探針および導電性試料を用いる必要がある。STM は探針先端の電子状態が変わると取得できる表面像も変化する。したがって、STM 像の解析には印加するバイアス電圧の大きさや向きが重要となる。

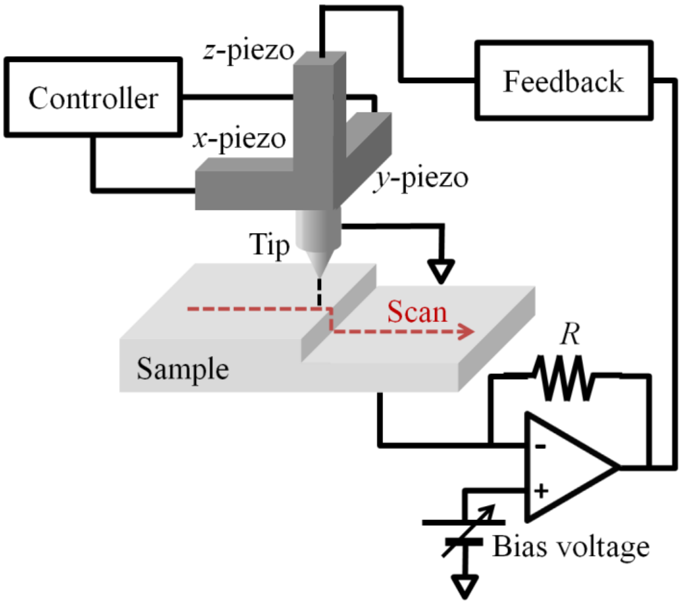

Figure 2.3 STM の構成の概略図.探針 - 試料間を流れるトンネル電流を一定に保ち *x-y* 平面を走査する. *z*-piezo の変位量を高さ方向の情報として 3 次元的にマッピングする.

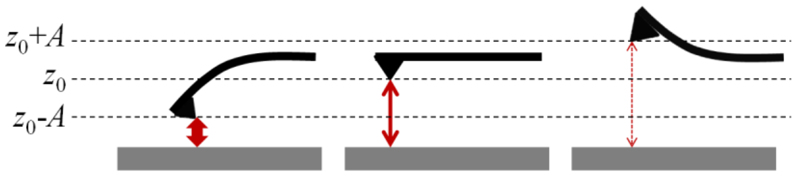

Figure 2.4 振動する探針位置と流れるトンネル電流の関係.赤線の太さがトンネル電流の大きさを示す. トンネル電流をある微小な $\Delta x \Delta y$ 空間内で積算して時間平均値 $\langle I_T \rangle$ をとる.

本研究では、共振周波数で振動する力センサーに金属探針を取り付けているため、探針先端の位置がセンサーの振動振幅 A で正弦波的に絶えず変動する。このような場合、探針位置が STM を時間平均トンネル電流信号$<I_T>$を計測するため、Dynamic STM と呼ばれる。Fig. 2.4 は、振動する探針が検出するトンネル電流の探針 - 試料間距離依存性である。SPM 像の画像化には、画面上の分解能、つまりピクセル数が決まっており、ある微小な $\Delta x\Delta y$ 空間群の集合であると言える。その微小な $\Delta x\Delta y$ 空間の一つで、スキャン速度を適切に設定すれば、探針は 1 周期以上振動すると考えられる。その $\Delta x\Delta y$ 空間内で取得したトンネル電流信号の時間平均値を取り、その信号$<I_T>$をフィードバック信号として、また STM 像として出力する。

Fig. 2.5 は、Dynamic STM を用いて観察したマイカ上の Au(111)表面である。試料は、真空中でマイカ上に金を蒸着させることで作製した。トポグラフィック像には Au(111)面のテラス構造が確認できる。

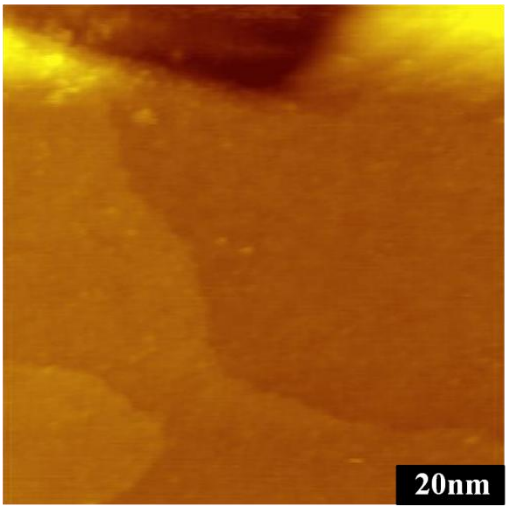

Figure 2.5 Au(111)/MICA の Dynamic STM トポグラフィック像. I_{set} = 19pA, 100×100 nm^2.

STM 計測の応用例としては、変調電圧 V を印加しながらトンネル電流像を計測する手法がある。試料の表面電子状態密度 ρ s のエネルギー分布を求めるために(2.3)式を微分すると、

$$\frac{dI}{dV} \propto e\rho_{\mathrm{s}}(eV)\rho_{\mathrm{t}}(0)T(R,eV,eV) + \int_0^{eV} \rho_{\mathrm{s}}(E)\rho_{\mathrm{t}}(-eV+E)\frac{\partial T(R,eV,E)}{\partial V}dE \qquad (2.4)$$

真空でのトンネル障壁を平坦な角型ポテンシャルとして WKB 近似したトンネル確率は以下のように与えられる。

$$T(R,eV,E) \approx \exp\left(-\frac{2R\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{\frac{\varphi_{\mathrm{s}}+\varphi_{\mathrm{t}}}{2}+\frac{eV}{2}-E}\right) \qquad (2.5)$$

(2.4)式の第一項のトンネル確率は V に関して単調増加する関数である。トンネル接合距離が小さくなると V の高次項の寄与が大きくなるので、*dI/dV* の代わりにトンネルコンダクタンス(*dI/dV*)/(*I/V*)=*d*(log*I*/log*V*)を用いる。このような測定を走査トンネル分光（STS）と呼ぶ。

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho_{\mathrm{s}}(eV)\rho_{\mathrm{t}}(0) + \int_0^{eV}\frac{\rho_{\mathrm{s}}(E)\rho_{\mathrm{t}}(-eV+E)}{T(R,eV,eV)}\frac{\partial T(R,eV,E)}{\partial V}dE}{\frac{1}{eV}\int_0^{eV}\rho_{\mathrm{s}}(E)\rho_{\mathrm{t}}(-eV+E)\frac{T(R,eV,E)}{T(R,eV,eV)}dE} = \frac{\rho_{\mathrm{s}}(eV)\rho_{\mathrm{t}}(0)+A(V)}{B(V)} \qquad (2.6)$$

探針の高さ位置を固定し、電圧 V を掃引しながら表面像の各点でトンネル電流の変化を計測する手法を電流像トンネル分光法（CITS）と呼び、表面電子状態を実空間の像として直接捉えることのできる計測法である。STM 計測により得られる像から、表面の局所的電子状態密度（LDOS）を知ることになる。

この他の応用計測手法として、磁性体の個々の原子のスピンを原子分解能で観察するスピン計測（スピン偏極 STS や Larmor 歳差検出）が挙げられる。スピン偏極 STS は固体のスピン偏極したバンド構造に由来するフェルミ準位近傍で

の電子状態密度の違いを利用する。この手法で計測されるトンネル電流の差で上向きスピンと下向きスピンのドメインをマッピングすることができる。

2.2 原子間力顕微鏡（AFM）の原理と応用

原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy : AFM）は、STM 計測のもつ制約を打破する目的で 1986 年に Binnig 氏らによって開発された[5, 6]。AFM 計測の概念は、例えば指で物の表面をなぞってその形状を知覚する、非常に直感的な手法である（Fig. 2.6）。指の場合、物体の表面を指で押してみると反発力を感じる。その反発力を一定に保った状態で表面をなぞると、表面の凹凸構造を頭の中で形成することができる。AFM 計測ではその反発力の計測を、板バネ（カンチレバー）を用いて行う（Fig. 2.7）。カンチレバーの先端部分には先鋭な探針を取り付け、その探針先端を物体表面にそっと接触させる。接触させたときの反発力に応じてカンチレバーはわずかにたわむ。その変位量を、レーザーと 4 分割フォトダイオードを用いて検出する。カンチレバーの変位量を一定に保つように表面を走査することで、物体表面の形状を 3 次元的にマッピング可能にした手法である。カンチレバーと探針および検出系を含めて、力センサーと呼ぶ。接触モードの AFM 計測では、パウリの排他原理による斥力領域での計測を行っている。また、表面と探針の機械的な接触により試料表面を微視的に破壊し、または塑性変形させながら走査している。

AFM 計測では、STM 計測で取り扱うことのできない絶縁性の試料も観察が可能である点が最大の利点である。原子間力とは、原理的にあらゆる原子間の近接や衝突に伴う相互作用力である。探針と試料表面が接触して走査する AFM を用いてナノメートル領域での高分解能表面観察は可能である。また、イオン性結晶を原子分解能観察した例もある。

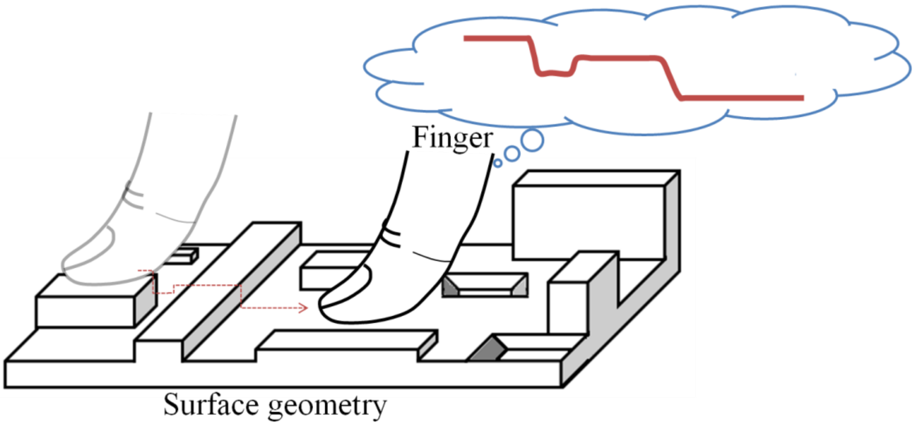

Figure 2.6 AFM 計測の概念.

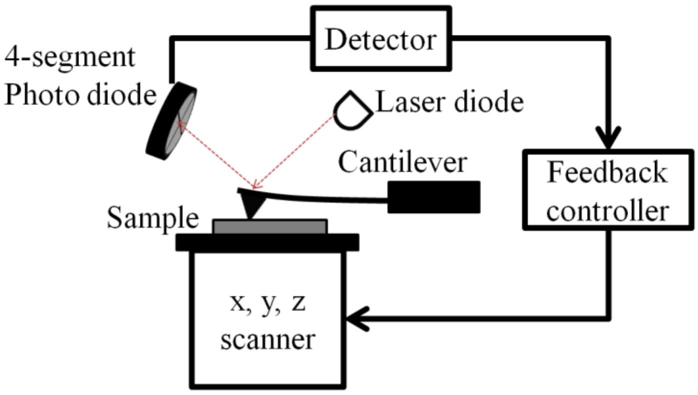

Figure 2.7 AFM 計測の原理.

AFM 計測で、カンチレバーの動作方式は探針を試料に常に接触させて計測を行うスタティックモードと、カンチレバーを機械的に励振して間欠的に探針を試料に接触させながら測定を行うダイナミックモードがある。スタティックモード AFM は単純に接触モード AFM と呼ばれることが多く、グレーティングなどの数十～数百 nm 領域の凹凸構造をもつ硬い物体表面を観察するには有効である。しかし探針が測定対象を損傷するために、生体分子や生体材料などの柔らかい試料の観察には向かない。このような損傷を抑制するために、柔らかい試料にはダイナミックモード AFM が広く用いられる。ダイナミックモードには非接触モードも含まれるため、非接触モードやスタティックモードとの明確な

区別のためにタッピングモードAFMとも呼ばれる。接触モードやタッピングモードAFM計測は液中での観察も比較的簡単に行うことができ、生体分子のような液中環境や、試料に適した雰囲気下での観察に有効である。上記の非接触モードと比較して、検出する力が大きいため、表面吸着層の影響を受けにくいので、安定して表面形状を追従できる。また、横方向の摩擦の影響を殆ど受けないので、接触モードと比べて試料表面の損傷を抑えられる。タッピングモードの分解能は探針の先端半径に依存する。また、表面吸着層の影響を受けにくいが、0ではないため、AFM像が歪む可能性があり、像の解釈には注意が必要である。

カンチレバーの受ける力Fと変位量zの関係は以下のように表わされる。

$$F = \frac{Ewt^3}{4L^3} z = \frac{Ewt^3}{4L^3} \times \frac{Lr}{3D} \frac{\Delta P}{P} \tag{2.7}$$

ここに，ヤング率E，カンチレバーの幅w，カンチレバーの厚みt，カンチレバーの長さL，カンチレバーからフォトダイオードまでの距離D，レーザスポットの半径r，フォトダイオードの出力P，フォトダイオードの感度${}^{\Delta P}/_{P}$である。

AFMを用いてグレーティングを観察した例を、Fig. 2.8 (a)に示す。A-B上の断面プロファイル(b)と(a)の平面像から、グレーティングの構造が3次元的に把握できる。像の解析には、探針の先端の形状を見積もる必要がある。

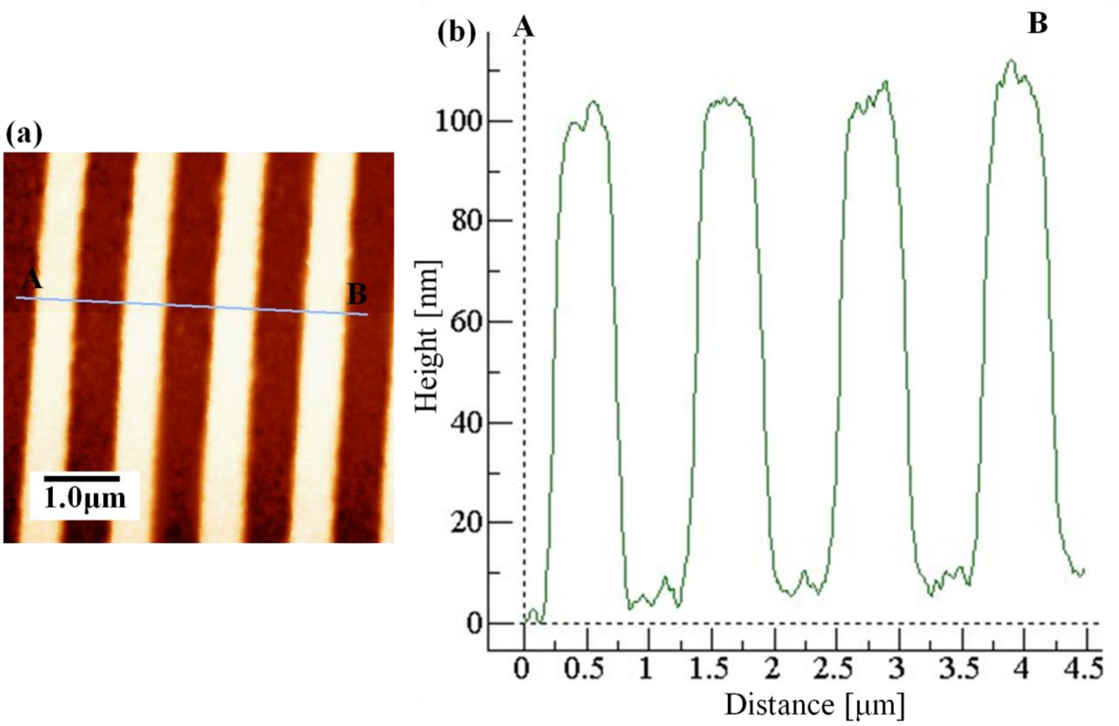

Figure 2.8 グレーティングの AFM 観察結果の一例. (a) AFM 像. (b) AB ライン上での断面プロファイル.

AFM 計測の応用として、摩擦力顕微鏡 (FFM) がある。これは接触モード AFM 計測で試料表面に対して平行方向の力を検出する方式である。走査の方向を、カンチレバーの軸方向と直交する方向にすると、カンチレバーがねじれる向きに探針-試料間に働く摩擦力のモーメントが加わる。Fig. 2.7 と同様の方式で、4 分割フォトダイオードに入射するレーザー光の左右 2 つずつの間の差を取ることで平面方向を変位量、つまり摩擦力を検出できる。試料表面や探針の材質および探針先端の形状など、摩擦力の解析には詳細な条件下での評価が必要となるため、定量的な解釈が困難となる。例えば、2 種類の物質で構成された表面の相分布など、あらかじめ情報の与えられている表面を観察する場合には有効である。

他に、第 1 章で紹介した SCM も、AFM 計測の応用例の一つである。SCM は一般的には pn 接合半導体材料の不純物のドープ量や不純物の分布の偏りによって生じる電荷分布の偏りの評価などに利用される。

2.3　非接触原子間力顕微鏡（nc-AFM）の原理と応用

非接触モードでの AFM 計測の基礎を説明する[7]。AFM のコンセプトは、鋭い探針をもつカンチレバーを力センサーとして探針先端の原子と試料表面の原子間での原子間相互作用力をカンチレバーの変位量として測定し、表面像を取得するというものである。一般に、2 個の無極性原子の間には下式で表す Lennard-Jones 型のポテンシャルで近似できる相互作用力が働く。非接触 AFM（nc-AFM）は非接触領域の原子間相互作用力（引力相互作用）で運用するという点で、接触させて斥力領域で表面形状をマッピングする AFM とは明確に区別される。

$$U(r) = 4\varepsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right\} \tag{2.8}$$

ここに、rは原子間距離、εは凝集エネルギー、σは平衡原子間距離である。原子間に働く力は(2.8)式のポテンシャルの距離微分で表わされる。

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr} = 24\frac{\varepsilon}{\sigma}\left\{2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{7}\right\} \tag{2.9}$$

(2.9)式の右辺第 1 項は、遠距離で支配的な van der Waals 力による引力を、右辺第 2 項は近距離で支配的になるパウリの排他律で表わされる斥力を表す。引力は原子が互いに誘起する双極子モーメントによって引き合う力（分散力）に起因する。無極性原子には電荷の偏りがないが、電子は絶え間なく動いているので瞬間的には電荷の偏りが生じる。分散力は、この瞬間双極子によって他方の

原子にも双極子を誘起し、これら双極子間に働く力である。これは不活性な原子・分子間でも働くため、分散力をもとにマッピングを行う AFM では、観察試料の制限がないことになる。斥力は、結合に起因しない電子軌道が重なり始めた瞬間から働き始める。これはパウリの排他原理に基づく交換斥力に起因するものである。交換斥力とは、2 つの原子の電子雲が重なり合うと、原子核の正電荷を電子雲が静電的な影響から遮断することができず、双方の原子核の正電荷同士に(+)電荷-(+)電荷なるクーロン力が発生する。さらに、パウリの排他律から、同一のエネルギー準位にある電子は同一空間を占有できない。そのため、2 つの原子が引力領域を超えて近接すると、電子雲が歪み、探針 - 試料間に斥力が発生することになる。

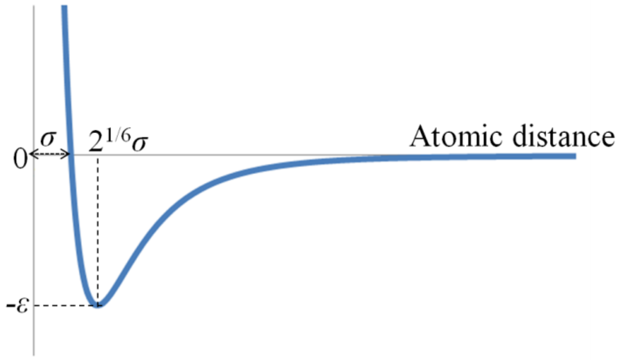

Figure 2.9 Lennard-Jones 型ポテンシャル.

nc-AFM は、力センサーと呼ばれる先端半径のきわめて小さい探針をもつカンチレバーを共振周波数で励振させ、試料表面に接触させることなく化学結合力に起因する引力相互作用による力センサーの周波数シフト信号を検出することで表面を計測する。探針と試料が接触しないので、理想的には試料を損傷することなく計測することができる。1995 年に、Giessibl 氏が nc-AFM による Si(111)-7×7 再構成表面の原子分解能観察を報告して以来、種々の材料での原子分解能観

察がなされてきた[8]。非破壊で、試料の幅広い選択性をもち、原子分解能観察を可能とする nc-AFM は、その観察の困難さを除けば、新規機能性デバイスの特性を決定するための強力なツールの一つである。nc-AFM の観察の困難さとは、分解能が探針先端の形状によって決定する点である。STM の場合は、先鋭な探針先端の電子状態によって分解能が決まるため、バイアス電圧の操作などの処理によって比較的容易に原子分解能を取得できる。しかしながら、nc-AFM の場合、探針の先端半径が分解能の決定に非常に重要な因子となり、原子分解能観察には、観察時の van der Waals 力を抑制する必要があり、van der Waals 力の大きさに影響する実効的な探針先端半径が 3 nm 以下であるとの報告もある[9]。

本研究で使用する nc-AFM は、1991 年に Albrecht 氏らによって開発された[10]。力センサーを共振周波数で振動させて探針 - 試料間の平均距離を近接させ、探針の振動によって試料にもっとも接近したときの引力相互作用による力センサーの共振周波数シフト（Δf）を計測して表面像を取得する。このような原理から、この nc-AFM は、周波数変調型 AFM（FM-AFM）とも呼ばれる。

他に、力センサーの振幅変化を利用する方式で運用する AFM は振幅変調型 AFM（AM-AFM）と呼ばれる。AM-AFM はタッピングモードでの AFM 計測が主流であるが、非接触モードとしても利用できる。振幅の変化と探針-試料間の相互作用の関係は、調和振動子モデルによって解析的に説明できる。調和振動子モデルから、振幅の変化は探針が試料との相互作用で受ける力に依存していることが知られており、AM モードは力を直接計測する手法と言える[11, 12]。

本研究では FM 方式の nc-AFM を使用するので、以下に FM 方式の計測原理について説明する。Fig. 2.10 に計測原理を示す。$\Delta f = f_c - f'_c$ として定義される。また Δf を近似的に計算することもできる[4]。まず、カンチレバーの自由振動の共振周波数 f_c は、

$$f_{\mathrm{c}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{2.10}$$

ここに、k はカンチレバーのバネ定数、m はカンチレバーの質量である。探針 - 試料間の相互作用力の力勾配は、

$$k_{\mathrm{ts}} = \frac{\partial F_{\mathrm{ts}}}{\partial z} \tag{2.11}$$

この力勾配が一定と見なせる小振幅（数十 pm ~ 1nm 未満）の場合、相互作用力による共振周波数の変化は、

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}\left(1 + \frac{k_{\mathrm{ts}}}{k}\right)} \tag{2.12}$$

これより、共振周波数シフト Δf は近似的に以下のように求めることができる。

$$\Delta f(z) \approx \frac{f_{\mathrm{c}}}{2k} k_{\mathrm{ts}} \tag{2.13}$$

実際には、Δf を高い S/N 比で検出するために、カンチレバーを 1～10 nm のオーダーの振幅で振動させることが多く、このような大振幅の場合には、

$$\Delta f(z) \approx \frac{f_{\mathrm{c}}}{2k} \int_{-A}^{A} \frac{\partial F_{\mathrm{ts}}(z - z')}{\partial z} \sqrt{A^2 - z'^2}\, dz' \tag{2.14}$$

ここに、A はカンチレバーの振動振幅、z はカンチレバーの振動の中心位置である。z'はカンチレバーの変位量であり、$(z - z')$ は探針 - 試料間距離を表す。(2.14)式は小振幅の極限をとることで、(2.13)式と接続される。

力勾配を距離の関数として k_{ts}(z)を用いて Δf を表わすと、

$$\Delta f(z) = \frac{f_{\mathrm{c}}}{2k} \int_{0}^{2A} k_{\mathrm{ts}}(z + r) \frac{\sqrt{2Ar - r^2}}{\pi A^2/2} dr \tag{2.15}$$

ここに r は力センサーの振動がもたらす距離変化分で、k_{ts} にかかる項は力の働く領域での重み関数である。測定した Δf 信号から、(2.15)式を用いて力勾配、力

$F(z) = -\int_z^\infty k_{\mathrm{ts}}(t)dt$やポテンシャルを求めることができる。また(2.15)式を精度よく近似する手法も確立されており、以下の(2.16)式を数値的に解くことで力やポテンシャルの距離依存性を評価することができる。

$$F(z) = \frac{2k}{f_\mathrm{c}} \int_z^\infty \left\{ \left(1 + \frac{A^{1/2}}{8\sqrt{\pi(t-z)}} \right) \Delta f(t) - \frac{A^{3/2}}{\sqrt{2(t-z)}} \frac{d\Delta f(t)}{dt} \right\} dt \qquad (2.16)$$

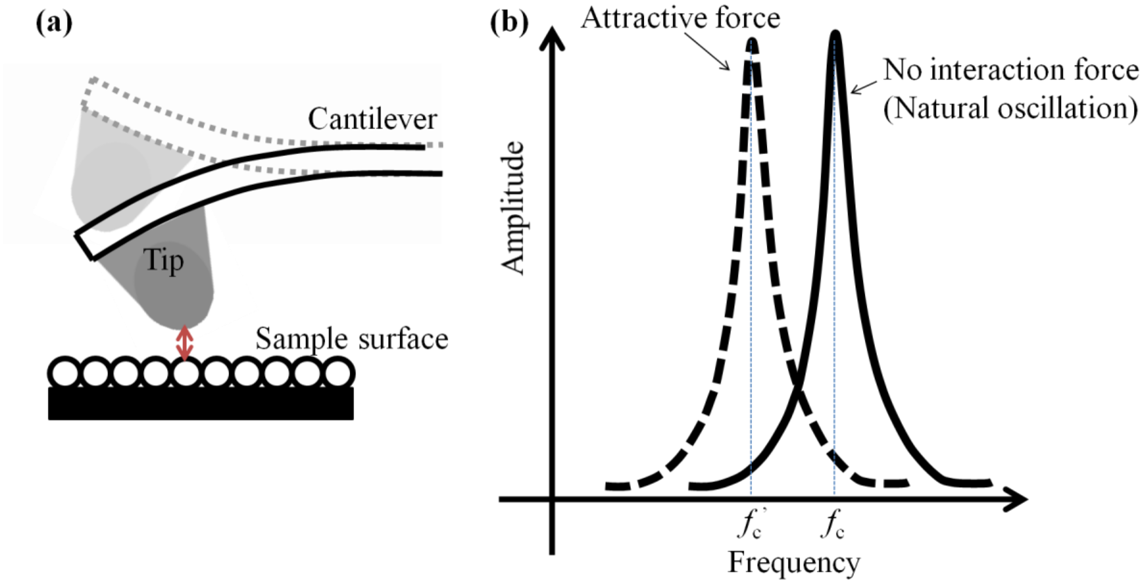

Figure 2.10 (a) 振動しているカンチレバーの探針と試料表面原子との相互作用. (b) 探針 - 試料間の相互作用に起因するカンチレバーの共振周波数変化. 横軸は周波数で縦軸は振幅をとっている. 実線は探針 - 試料間距離が離れているために力が働かない場合の自由振動. 破線は探針 - 試料間に引力相互作用が働いてカンチレバーが試料側に引っ張られることで共振周波数がずれることを示している. $\Delta f = f_\mathrm{c} - f'_\mathrm{c}$ として定義される.

力センサーの振動振幅が大きく、探針-試料間の及ぼす力の範囲に侵入したり

脱出したりしながら Δf を計測した場合、(2.15)式の積分の重み関数を試料に近い領域で形状が等しい放物線に近似することができる。したがって $\sqrt{2Ar - r^2}$ を $\sqrt{2Ar}$ と置き換えれば、

$$\Delta f(z) \approx \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{f_{\mathrm{c}}}{kA^{3/2}} \int_0^{\infty} k_{\mathrm{ts}}(z + r)\sqrt{r}dr \tag{2.17}$$

となる。

nc-AFM 計測に関与する力は、共有結合力や van der Waals 力、静電気力など種々の力があるが、それぞれに距離依存性が異なる。以下に、それぞれの力について簡単に説明する。

共有結合力[4]

共有結合力は原子間の波動関数の重なりにより電子が共有されることで生じる引力であり、例えばシリコン結晶中のシリコン原子間を結びつける力である。トンネル電流と同様に指数関数的に増加する高い距離依存性を持つ。共有結合に寄与しない電子の波動関数が重なる距離にまで接近するとパウリの排他律により斥力を生じる。nc-AFM は化学結合力を検出することで原子分解能観察を可能にする。化学結合力の距離依存性は下式のようにモース・ポテンシャルで記述される。

$$V(z) = U_0\left[e^{-2(z-z_0)/\lambda} - 2e^{-(z-z_0)/\lambda}\right] \tag{2.18}$$

ただし、U_0 は結合エネルギー、λ は減衰距離、z_0 は結合距離である。右辺第 1 項は斥力項、第 2 項は引力項を意味する。nc-AFM 計測で引力項のみが作用していると仮定すると Δf は以下のように表わすことができる。

$$\Delta f(z) = \frac{f_{\mathrm{c}}}{kA^{3/2}} U_0 \sqrt{\frac{2}{\pi\lambda}} e^{-(z-z_0)/\lambda} \tag{2.19}$$

van der Waals 力[4]

van der Waals 力は原子が接近したときに誘起される分極により働く静電相互作用による引力である。共有結合力に比してきわめて小さい力であるが、希ガス元素や二酸化炭素などの気体では、それぞれの分子間に及ぼされる力としてその凝集に寄与する。nc-AFM の場合、探針 - 試料間距離が比較的長距離から働く長距離力である。

2 つの原子間の van der Waals 力のポテンシャルは、以下の形で表せる。

$$V_{\mathrm{atom-atom}}(z) = \frac{C_{\mathrm{vdW}}}{z^6} \tag{2.20}$$

ここに、C_{vdW}は比例定数である。(2.20)式は、探針の任意の 1 原子と試料の任意の 1 原子、つまり任意の 2 原子間で働く van der Waals 力のポテンシャルであることに注意する。探針の原子数密度ρ_{t}、試料の原子数密度ρ_{s}とすれば、Hamaker 定数$A_{\mathrm{H}}(= \pi^2 C_{\mathrm{vdW}}\rho_{\mathrm{s}}\rho_{\mathrm{t}})$が決まる。探針先端から r の高さで測った探針の断面積を $S(r)$とすれば、探針 - 試料間に働く van der Waals 力は以下のようになる。

$$V_{\mathrm{tip-sample}}(z) = -\frac{A_{\mathrm{H}}}{6}\int_0^\infty \frac{S(r)}{(z+r)^3}dr \tag{2.21}$$

(2.21)式より、探針の形状も van der Waals 力を考慮する上で重要な因子となることが示された。van der Waals 力は、距離に対して敏感ではないため、検出したところで高分解能は期待できない。しかし、(2.21)式から探針 - 試料間距離が極めて近い領域では van derWaals 力が無視できない程度の大きさをもつことがある。このため、高分解能測定のためには van der Waals 力を減らすように条件を整える必要がある。探針先端の形状を放物面で近似すると、先端での曲率半径を R として $S(r) = 2\pi Rr$ と表わすことができる。放物面状の探針の力勾配は、

$$k_{\mathrm{ts}} = -\frac{A_{\mathrm{H}}R}{3}\frac{1}{z^3} \tag{2.22}$$

したがって得られる Δf は、

$$\Delta f(z) = \frac{A_{\mathrm{H}}Rf_{\mathrm{c}}}{6k}\frac{1}{(2Az - z^2)^{3/2}} \tag{2.23}$$

となり、近接した探針-試料間では大きな引力をもたらす。van der Waals 力は指数関数的な変化をしないので距離に対して敏感ではなく、高分解能は期待できない。しかし、共有結合力やそのほかの力との総和が無視できないため、高分解能 nc-AFM 計測では van der Waals 力の低減が重要である。

静電気力[4]

静電気力は、正電荷と負電荷の間に働くクーロン力であり、イオン結晶では陽イオンと陰イオンを結合する凝集力となる。ポテンシャルは電磁気学的に、$1/r$ に比例した距離依存性を示す。基本的には長距離力として振る舞うため画像化に影響を及ぼすことは少ないが、イオン結晶表面の観察や酸化 Si 探針による Si 表面観察では短距離力として原子分解能に寄与すると考えられている。

nc-AFM 観察では探針 - 試料間にバイアス電圧を印加しない場合、それぞれのフェルミ準位の差による接触電位差によって静電気力が生じる。静電気力の寄与を打ち消すには、バイアス電圧を掃引したときの Δf の絶対値が最小になるバイアス電圧を印加すればよい。静電気力は、後述するケルビンプローブ顕微鏡を用いた接触電位差測定で分解能を決定する重要な要因となる。

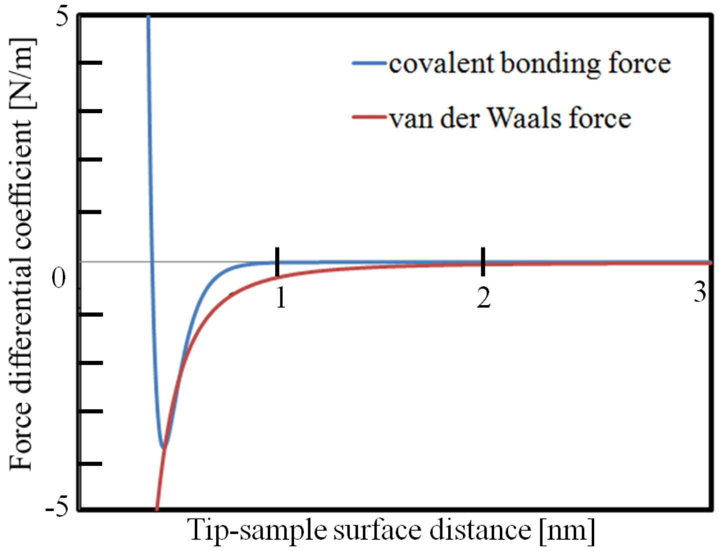

Figure 2.11 共有結合力（青線）と van der Waals 力（赤線）の力微分係数の距離依存性.

Fig. 2.11 に力勾配と探針 - 試料間距離の関係を示す。van der Waals 力は、引力のみで計算したため、距離が近くなると大きな値を示している。Δ*f* に関与する正味の力は、これらの力の合力である。nc-AFM は、STM よりもやや複雑で装置の構成も簡単ではないので、nc-AFM の周辺技術も含めて簡単に説明する。カンチレバーの振動は変位計（光てこ方式ではレーザーダイオードと 4 分割フォトダイオードの組合せ、水晶振動子を用いる qPlus センサーならば自己検出）で検出され、カンチレバー発振回路と周波数復調回路に送られる。カンチレバー発振回路では、カンチレバーの振動振幅を一定に保つ為のフィードバックと位相の調節がなされ再び振動子に信号が送られる。周波数復調回路では Δ*f* を計測し、Δ*f* を常に一定に保つための信号をフィードバック回路に送っている。次に周波数復調回路内部での信号の処理を述べる。カンチレバーの振動信号を $\cos(\omega t+\theta)$、参照信号を $\cos(\omega t)$とおく。ここで、ω はカンチレバーの振動周波数、θ は振動信号と参照信号との位相のずれである。振動信号と参照信号は乗算器で

乗算され、

$$V_{\mathrm{multiply}} = \frac{1}{2}[\cos\theta + \cos(2\omega t + \theta)] \tag{2.24}$$

が出力される。出力信号はローパスフィルター（LPF）に送られ、低周波成分の $\cos\theta/2$ のみが通過する。その後、電圧制御発振器（VCO）に送られ、LPF からの出力電圧に応じて発信器の発振周波数を変化させる。乗算器は、上述のように位相比較の役割を担う。LPF はループフィルターとも呼ばれ、リプルの除去のほかにループ制御を安定に行うための伝達関数の決定という重要な役割を担っている。VCO は入力の直流信号によって発振周波数が制御できる、可変周波数発信器である。VCO から出力された新しい発振周波数は参照信号と、振動信号として参照信号とカンチレバーの励振信号に送られる。この周波数復調方式は Phase-Locked-Loop（PLL）方式と呼ばれる（Fig. 2.12）。計測された Δf 信号は、*z*-piezo の制御信号となり、*z* 位置情報を nc-AFM 像としてスキャン表面を画像化する。Fig. 2.13 には、nc-AFM の構成の概略図を示す。

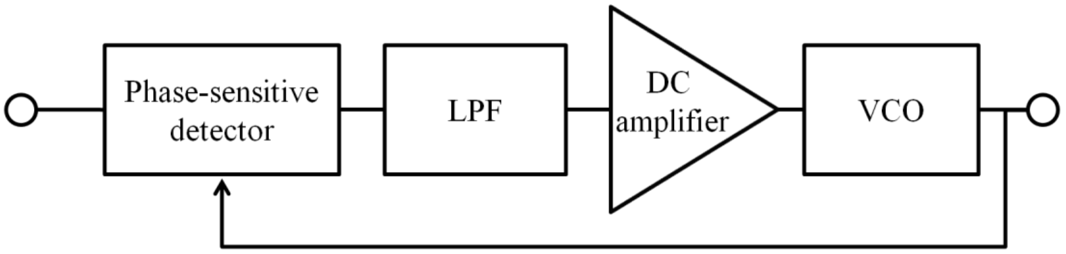

Figure 2.12 PLL 回路.

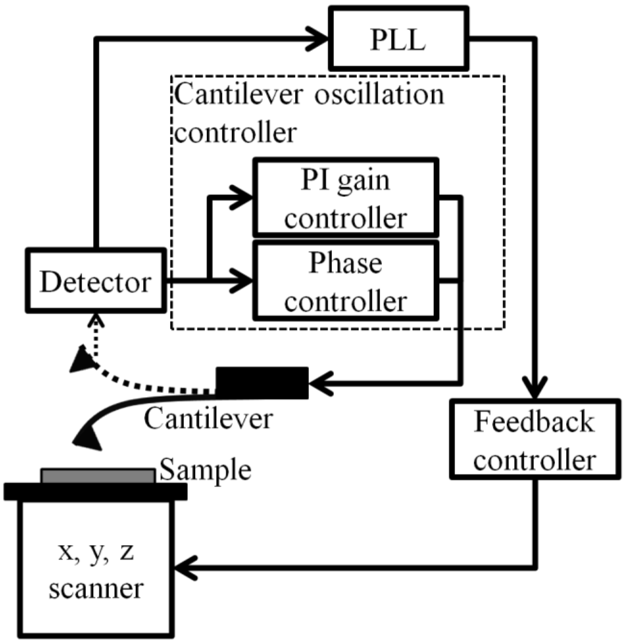

Figure 2.13 nc-AFM 装置の構成.

本研究で使用した力センサーの材料である音叉型水晶振動子について説明する。音叉型水晶振動子は一般的には時計の振動子として用いられる。これをnc-AFM の力センサーとして用いたのは Giessibl 氏で、qPlus センサーと名付けた。まず、水晶の性質を簡単に説明する。水晶は SiO_2 単結晶であり、工業用途では時計用の水晶振動子や電子回路の発振子など、広く利用されている。水晶の結晶成長は Fig. 2.14 に示す方向に起る。結晶の成長軸（*Z* 軸）、これに垂直で結晶の六角形の対角線を結ぶ軸を電気軸と呼び *X* 軸として表される。更に、*X* 軸に直角な軸を機械軸と呼び *Y* 軸とする 3 軸をもつ。

水晶の原子配列は、酸素（O）原子とケイ素（Si）原子が交互に積み重なるらせん構造をとる[13]。結晶成長は前述の成長軸（Z 軸）方向に行われる。紙面に垂直上向き方向を *Z* 軸とすると、Fig. 2.15 (a)のような原子配列をとる。X 方向の伸縮応力に対して電界が発生する圧電性、逆に X 軸方向の電界に対して伸縮応力が発生する逆圧電性が存在する構造特性をもつ。この特性は水晶振動子の

安定な機械振動を容易に電気変換し、安定な周波数信号を得ることができることを示す。水晶の特性は Table. 2.1 に示す。

水晶に圧力をかけて歪ませると表面に電荷の誘起が起こる。この現象を圧電効果と呼ぶ。反対に、水晶に電圧を印加すると歪みが生じる現象は逆圧電効果と呼ばれる[14-17]。

Fig. 2.16 に圧電効果の原理図を示す。赤矢印の向きに圧力が生じると破線で示すような電荷分布のずれが生じる。Fig. 2.16 では、左側に正の電荷が、右側に負の電荷が寄るために青矢印で示す方向に電界が生じる。逆圧電効果は、この逆の場合、つまり、電界が青矢印の方向に発生した場合の水晶の歪みを考えればよい。

このような圧電特性は、セラミックスや種々の電子部品でも得ることができる特性である。水晶であるメリットは、人工の水晶結晶の純度が高く、非常に安定な特性を得ることができるためである。また、水晶から水晶振動子を作製する技術も確立しており、安価で大量に生産できる、精度の良い電子部品である点も大きい。

Table 2.1 水晶の特性[16].

Crystallite symmetry	Trigonal crystal
Space group	$P3_1$ 21
Lattice constant	a=0.49131 nm, c=0.54046 nm
Melting point	>1470 ^{o}C
Mohs hardness	7

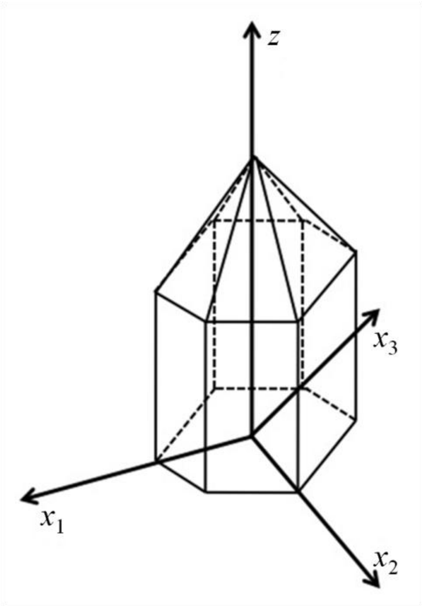

Figure 2.14 水晶の結晶.

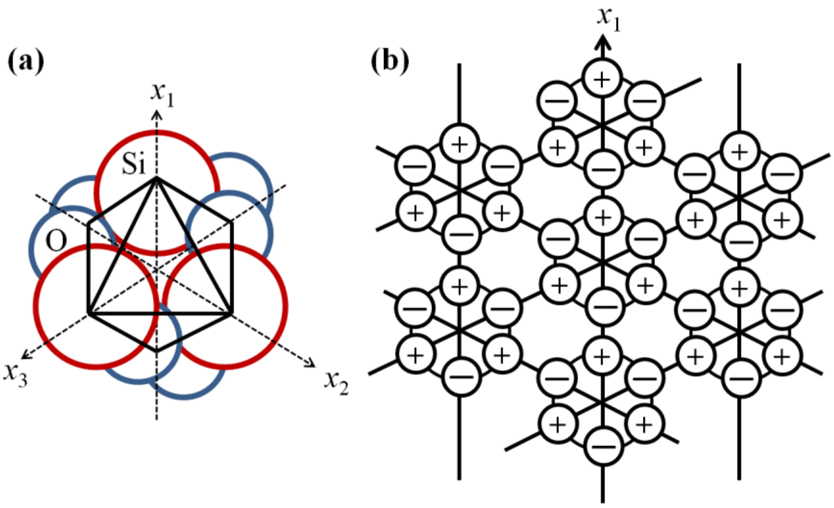

Figure 2.15 (a) Z 軸方向から見た水晶の原子配列モデル. (b) 電荷モデル. 紙面垂直方向を Z 軸とする.

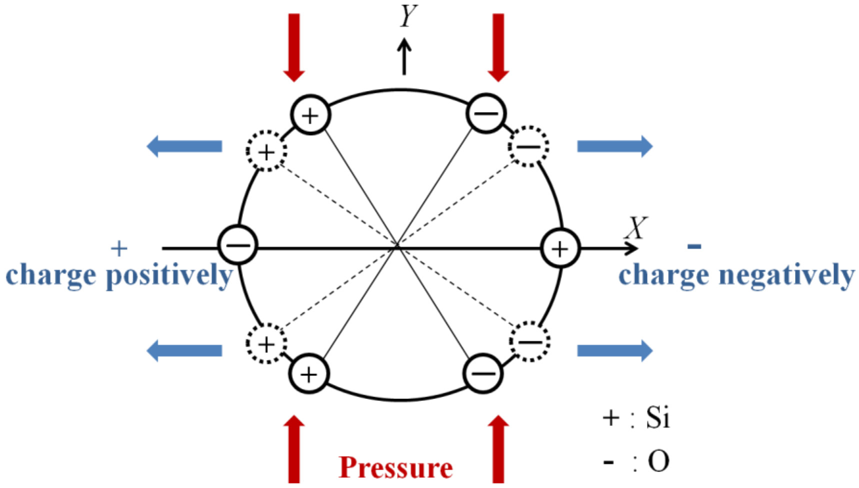

Figure 2.16 圧電効果の原理図. 圧力（赤矢印）が生じると電荷がずれて電界（青矢印）が生じる. 逆圧電効果の場合は電荷分布が破線のようになる電圧を印加することで歪み（赤矢印）が生じる. (+)がケイ素 Si、(-)が酸素 O.

本研究で nc-AFM の力センサーとして用いた水晶振動子は、音叉型水晶振動子と呼ばれ、音叉の形をしている。水晶は純粋な結晶体で、非常に安定して振動する。また温度特性もセラミックスなどより優位性がある。音叉型水晶振動子を利用する利点を以下に挙げる[18]。

(1) バネ定数が大きい（k = 1800 N/m）.

(2) 振動振幅の自己検出が可能である.

(3) 探針の選択性が広い.

(4) 市販の AFM カンチレバーよりも安価で手に入る.

バネ定数が大きいほど、nc-AFM 観察を行なう際、距離依存性が高い近距離力を小振幅でも安定して測定できる。AFM 計測で一般に用いられる Si カンチレバーは高分解能を実現するために、バネ定数は 0.1～40 N/m 程度と小さく、近距離力が及ぶ範囲でカンチレバーを振動させると探針-試料間の急激な力の変化にカ

ンチレバーが耐えきれず試料に凝着しやすい。一方、音叉型水晶振動子はきわめて硬いカンチレバーと考えることができる。近距離力が及ぶ範囲で振動させても凝着し難く、高い S/N 比で観察を行なうことができる。また、水晶振動子の振動を歪みに応じた振動子からの電流を測定することで振動検知が可能である。一般にカンチレバーを用いた場合、振動検知にはカンチレバー背面にレーザーダイオードからレーザーを照射し、反射光をフォトダイオードで検知する光てこ方式が広く利用されている。カンチレバー背面に照射したレーザーが試料へ漏れて照射すれば、試料表面原子の電子を励起する可能性がある。しかし、音叉型水晶振動子であれば自己検知方式を適用でき、光学検出系は不要となる。可視光を完全に遮断し、意図しない電子の励起を防ぐことができる。また音叉型水晶振動子は時計などに広く利用され、カンチレバーに比べて安価である。加えて、接着する探針材料を自由に選定できることから、探針の選択性が広い。水晶振動子を用いた力センサーで真の原子分解能をもつ nc-AFM 像観察は、Giessibl 氏らによって報告されている。彼らは、Si(111)-7×7 再構成表面や CaF_2、グラファイトの表面観察に成功しており、力センサーとしてカンチレバーに劣らないことを示している。Fig. 2.17 は本研究で使用した音叉型水晶振動子である。リソグラフィによる加工技術が確立されているため、精度のよい小型の音叉型水晶振動子の量産が可能となっている。水晶は圧力の圧電気的特性はコンデンサと同じ振る舞いをしている。したがって水晶振動子はその特性を電気回路で表すことができる。水晶振動子の等価回路を Fig. 2.18 に示す。

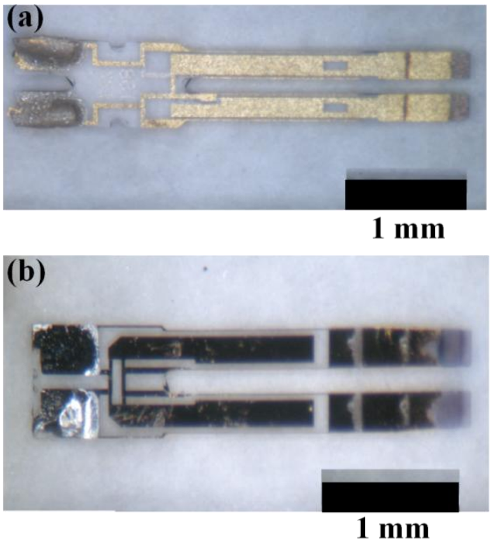

Figure 2.17 力センサーの部品として使用した 2 種類の音叉型水晶振動子. (a) MS1V-T1K, f_0=32,768 Hz, Micro Crystal AG. (b) C-005R, f_0=32,768 Hz, EPSON TOYOCOM.

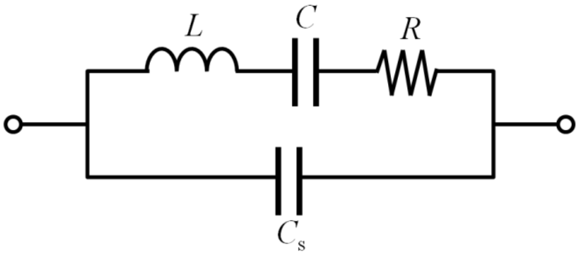

Figure 2.18 水晶振動子の等価回路. LCR 直列回路に並列に浮遊容量 C_s が接続された形で表せる.

等価回路のインピーダンス Z は、電気回路論により簡単に導くことができる。

$$Z = \frac{\left(R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)\right)\left(-j\frac{1}{\omega C_s}\right)}{\left(R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)\right) - j\frac{1}{\omega C_s}} \tag{2.25}$$

水晶を電気励振させるとインピーダンスが最小になる共振周波数（f_s）と、最大になる反共振周波数 (f_p) がそれぞれ存在することが知られており、$Z = X + jY$

の形式でその大きさが$|Z| = \sqrt{X^2 + Y^2}$なので、$Y^2 = 0$となる点を求めれば、等価回路を流れる電流$I\left(=\frac{V}{Z}\right)$の最大振幅のときの周波数 f_s および最小振幅のときの周波数f_pを導出できる。(2.25)式を整理して実部と虚部に分け、虚部=0 とすると、

$$\omega\left(L - \frac{1}{\omega^2}\frac{C + C_\mathrm{s}}{CC_\mathrm{s}}\right)\left(\frac{L}{C_\mathrm{s}} - \frac{1}{\omega^2 CC_\mathrm{s}}\right) - \frac{R}{\omega C_\mathrm{s}} = 0 \tag{2.26}$$

水晶振動子では、$R \ll \omega C_\mathrm{s}$なので、$\frac{R}{\omega C_\mathrm{s}} \sim 0$で近似することができる。これより、$\omega = 2\pi f$だから、共振周波数$f_\mathrm{c}$と反共振周波数$f_\mathrm{p}$は、それぞれ以下のように表わせる。

$$f_\mathrm{c} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}, \qquad f_\mathrm{p} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\frac{LCC_\mathrm{s}}{C + C_\mathrm{s}}}} \tag{2.27}$$

Fig. 2.19 は、等価回路から得られるリアクタンス曲線である。Q 値は共振回路の性能を表すパラメータのひとつである [19]。Q 値が高いと、共振曲線が鋭くなることを示し、わずかな周波数のずれに敏感となる。水晶振動子は Q 値の高い電子部品として知られている。

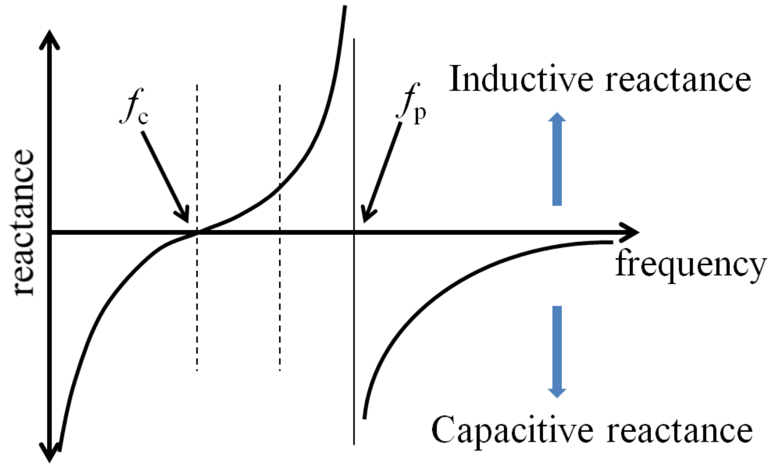

Figure 2.19 水晶振動子等価回路のリアクタンス曲線.

nc-AFM の力センサーとして用いる場合､力センサーの Q 値が高いことはセンサー内部での力の損失が少ないことを示しており、周波数シフト Δf を精度よく検出できる。したがって Q 値は nc-AFM の感度決定に重要な因子の一つとなっている。

Q 値は共振する系の振動の持続性を表す量とも表され、以下のように定義される[20]。

$$Q = 2\pi \frac{\text{ある瞬間に系に蓄えられているエネルギー}}{\text{一周期の間に系から散逸するエネルギー}} \tag{2.28}$$

水晶振動子の等価回路としても表わされる LCR 直列共振回路では、電流が最大となる瞬間にコイル内に誘起エネルギーが蓄えられ、電圧最大となる瞬間にコンデンサの極板間にエネルギーが蓄えられる。さらにその瞬間から一周期の間に、エネルギーが抵抗で消費され、ジュール熱として散逸する。LCR 共振回路での Q 値は、コイルに蓄えられるエネルギーを考えると、

$$W_{\mathrm{L}} = \int_0^T v(t)i(t)dt = \int_0^T i(t)L\frac{di(t)}{dt}dt = L\int_0^T idi = \frac{1}{2}LI^2 \tag{2.29}$$

一方、抵抗で消費されるエネルギーは、

$$W_{\mathrm{R}} = RI^2T_0 \tag{2.30}$$

(2.29)式、(2.30)式から、

$$Q = 2\pi\frac{L}{RT_0} = \frac{\omega_0 L}{R} \tag{2.31}$$

となる。ただし、$\omega_0 = \frac{2\pi}{T_0}$とした。

次に共振曲線の半値幅と Q 値の関係を示す。LCR 直列共振回路のインピーダンスを$Z = R + j\omega L - j\frac{1}{\omega C}$とすれば、Ohm の法則は、

$$I = \frac{V}{Z} = \frac{V}{R + j\omega L - j\dfrac{1}{\omega C}} \tag{2.32}$$

ここで、$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$、および$\Omega = \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}$を用いて(2.32)式を整理すると、

$$I = \frac{V}{R}\frac{1}{1 + jQ\Omega} \tag{2.33}$$

となる。両辺の絶対値をとると、

$$|I| = \frac{V}{R}\frac{1}{\sqrt{1 + (Q\Omega)^2}} \tag{2.32}$$

であり、周波数特性は$\frac{1}{\sqrt{1+(Q\Omega)^2}}$によって決定している。ここで電流が最大（$I_0 = \frac{V}{R}$）となる場合は、$\Omega = 0$のときのみである。このとき、$\omega_0 = \omega$である。次に、$(Q\Omega)^2 = 1$となる周波数を求める。これは電流の絶対値$|I| = \frac{1}{\sqrt{2}I_0}$となる周波数である。

$$\omega^2 \mp \frac{\omega\omega_0}{Q} - \omega_0^2 = 0 \tag{2.34}$$

(2.34)式の 2 つの解はそれぞれ 2 つの周波数として得られる。

$$\omega_1 = \frac{-{\omega_0}/{Q} + \sqrt{{\omega_0^2}/{Q^2} + 4\omega_0^2}}{2}, \qquad \omega_2 = \frac{{\omega_0}/{Q} + \sqrt{{\omega_0^2}/{Q^2} + 4\omega_0^2}}{2} \tag{2.35}$$

半値幅は、(2.35)式の周波数を用いて以下のように定義される。

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 = \frac{\omega_0}{Q} \tag{2.36}$$

これを Q で変形すると、

$$Q = \frac{\omega_0}{\omega_2 - \omega_1} = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \tag{2.37}$$

を得る。(2.37)式から、Q 値の大きさが半値幅と関係していることが示された。水晶振動子力センサーの Q 値は Si カンチレバーに比して小さく、水晶振動子が Q_{quartz} ~ 3000～20000 程度であるのに対して、Si カンチレバーは Q_{Si} ~ 30000～100000 と大きく差がある。qPlus センサーと Si カンチレバーでは qPlus センサーが劣っているように見えるが、実効的な Q 値は、

$$Q_{\mathrm{eff}} = \frac{1}{\frac{1}{Q} + \frac{\Delta E_{\mathrm{ts}}}{2\pi E_0}} \tag{2.38}$$

によって決まる。ここに、Q はセンサーの Q 値で、ΔE_{ts}は探針 - 試料間相互作用力によって生じるエネルギーの変化量、$E_0 = kA^2/2$で求められるカンチレバーのもつポテンシャルエネルギーである[20]。Q_{eff}の値は、$2\pi E_0/\Delta E_{\mathrm{ts}}$より大きい値が選ばれたとしても増加しないため、Q 値は 5000 程度あれば十分とされている。したがって、バネ定数が大きく、小振幅での力の変動により耐久性のある qPlus センサーに優位性があると考えられる。

力センサーの振動一周期ごとのエネルギーの変化は、

$$\Delta E = E_0\left(1 - \mathrm{e}^{-2\pi/Q}\right) \approx \frac{2\pi}{Q} E_0 \tag{2.39}$$

であり、Q 値が高いほどエネルギー損失が小さいことがわかる。一方、力センサーと試料表面との力学的相互作用によりエネルギーが散逸すると、損失分を補正する励振振幅 V_{ex} が、自由振動での励振振幅 V_{ex0} よりも大きくなる。相互作用によるエネルギーの散逸分 $\mathrm{E_{diss}}$ は一周期当たり、

$$E_{\mathrm{diss}} = \frac{2\pi}{Q} E_0 \left(\frac{V_{\mathrm{ex}}}{V_{\mathrm{ex0}}} - 1\right) \tag{2.40}$$

と表わされる。nc-AFM 計測ではこの振動エネルギーの散逸に着目することも多く、探針-試料間で起る力学的相互作用を解析する重要な物理量のひとつである。

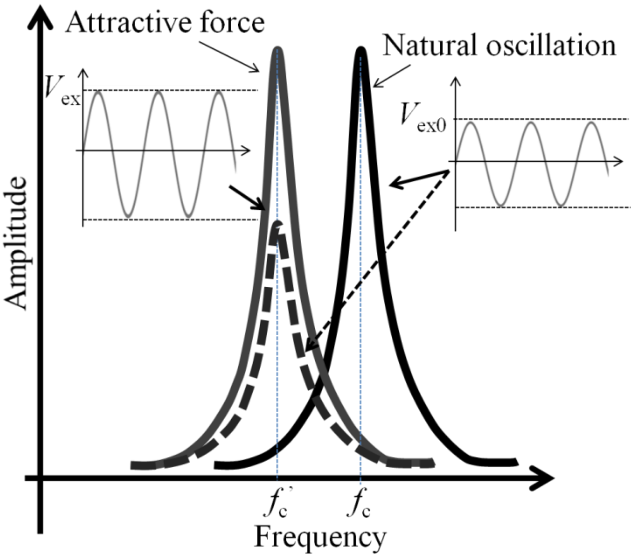

Figure 2.20 エネルギー散逸の原理. 自由振動のときの力センサーの励振信号 V_{ex0} として, 振幅一定モードで nc-AFM 計測を行う場合には探針-試料間相互作用による振動振幅の減少を復帰させるために励振信号を大きくする（V_{ex}）. この励振信号の変化分からエネルギー散逸が得られる.

力センサーの振幅校正のためにセンサー感度を求める必要があり、熱振動スペクトルから求めることができる。熱振動スペクトルは室温（300 K）で Lock-in 計測で取得する。Lock-in アンプは測定対象の周波数に対して鋭い選択性をもつため、Lock-in 計測はノイズの多い系で目的の微小信号を抽出する有効な方法である。Fig. 2.21 は Lock-in アンプの仕組みを示す。$\omega=2\pi f$ なる角振動数をもつ測定信号 V_s（$=V_0\sin\omega t$）と参照信号 V_r（$=\sin\omega t$）を乗算器（PSD）で乗算し、

$$V_s V_r = \frac{V_0}{2}(1+\cos 2\omega t) \qquad (2.41)$$

Lock-in アンプを用いた計測では測定範囲内の周波数で信号を掃引し、LPF を通して目的の周波数における信号の強度$V_0/2$を出力する。Fig. 2.22 はセンサーの熱

振動スペクトルを取得するための回路構成である。理論的に、力センサーは室温（300 K）で微小に熱振動する。固有の周波数をもつ微弱な信号解析に優れた Lock-in 計測を利用すれば、その熱振動を捉えることができ、センサー感度を計算するための熱振動スペクトルを取得する。

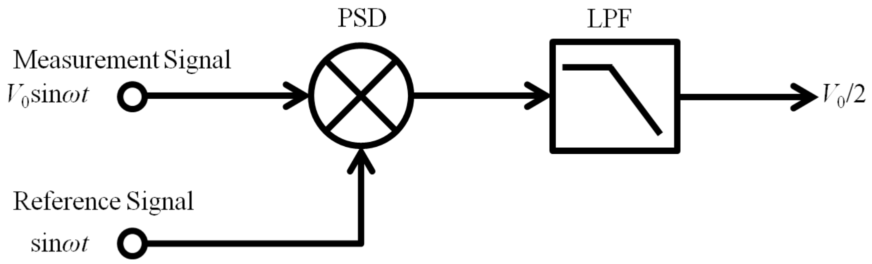

Figure 2.21 Lock-in アンプの構成. 測定信号と参照信号を PSD で乗算し LPF を通して各周波数の信号の強度を出力する.

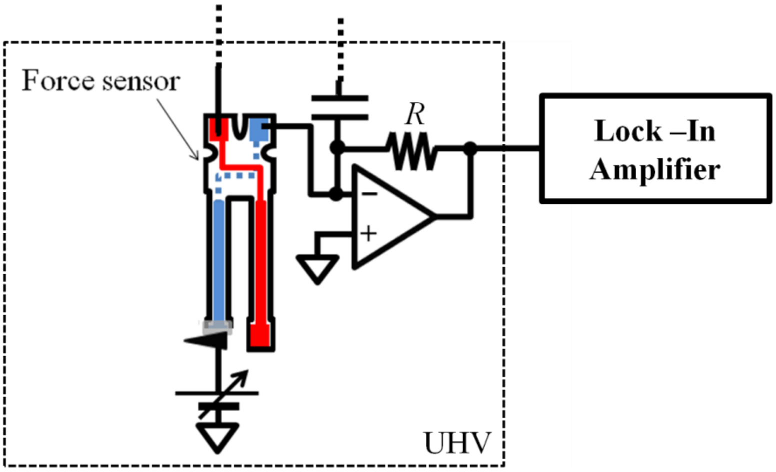

Figure 2.22 熱振動スペクトルの測定.

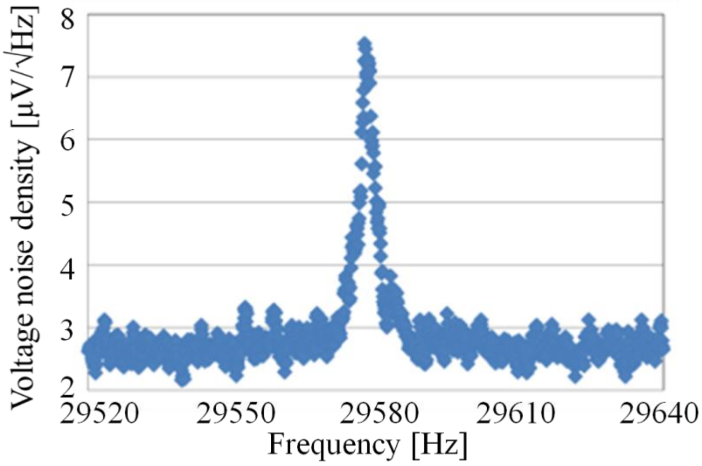

Figure 2.23 力センサーの熱振動スペクトル.

Fig. 2.23 は、Fig. 2.22 の測定より得られた熱振動スペクトルの一つである。ベースノイズレベルは$2.7\ \mu\mathrm{V}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$で、センサーの共振周波数$f_c = 29577$ Hz、プリアンプの増幅抵抗 R = 30 MΩ である。理論的なセンサー感度は、

$$S \sim 2\pi f_c \times R \times 2.8\ \mu\mathrm{C/m} \tag{2.42}$$

であり、各値を代入して計算すると、$S_{\mathrm{theory}} \sim 15.6\ \mu\mathrm{V/pm}$を得る。エネルギーの均等分配則から、

$$\frac{1}{2}k\langle x\rangle^2 = \frac{1}{2}k_B T \tag{2.43}$$

k（=1800 N/m）はセンサーのバネ定数、$\langle x\rangle$はセンサーの振動振幅、k_Bはボルツマン定数、Tは絶対温度である。(2.43)式より、振動振幅$\langle x\rangle \sim 1.5$ pmを得る。熱振動の振動振幅は$V \sim 10.5\ \mu\mathrm{V_{rms}}$に相当し、実験的なセンサー感度は、

$$S_{\mathrm{exp}} \sim 7\ \mu\mathrm{V/pm} \tag{2.44}$$

となる。Giessibl 氏の報告によると R = 100 MΩ で$S'_{\mathrm{exp}} \sim 22\ \mu\mathrm{V/pm}$なるセンサー感度であった。これは増幅抵抗によるゲインの倍率の違いに相当し、本研究で使用した抵抗値では$S_{\mathrm{exp}} = (1/3)S'_{\mathrm{exp}} \sim 7\ \mu\mathrm{V/pm}$として得られた[18]。

nc-AFM の応用としては、探針と試料表面間距離を精度よく制御しながら接近させて起る探針先端そうさ原子と表面原子との交換走査（交換型垂直原子走査）がある[21]。これは、探針と試料が極接近した状態で探針先端に吸着している原子のひとつが試料表面の 1 個の原子と置き換わる現象を利用した原子操作技術と言える。

また、nc-AFM を用いた複合計測の技術開発も盛んに行われている。例えば、磁化をもつ探針を使用して nc-AFM 走査する磁気力顕微鏡は、遠距離力として知られる磁気力の働く領域で力を計測しながら表面を走査することで試料表面の磁気的特性を知ることができる[22]。また後述するケルビン法を nc-AFM に適用したケルビンプローブ力顕微鏡も応用例のひとつである。nc-AFM 計測では静電引力の寄与を打ち消すことでより高分解能な表面計測ができると言われてきた。この計測では、打ち消される静電引力（正確には静電引力を打ち消すために印加した電圧）に着目して表面ポテンシャルを直接計測する手法である。

2.4　nc-AFM/STM による複合測定

原子分解能を実現する STM と nc-AFM を複合させた装置を用いた計測は、Fig. 2.23 に示すダイナミックレンジでのトンネル電流の時間平均値 $\langle I_T \rangle$ と Δf のどちらをフィードバックに取ることも可能である（Fig. 2.24）。$\langle I_T \rangle$ と Δf を同時に計測しながら評価することのできる nc-AFM/STM 装置を用いて、探針-試料間に働く力とコンダクタンスを同じ探針試料間距離で評価することができる。相互作用力とトンネルコンダクタンスは、トンネル障壁を介して探針と試料の電子状態と結合の関係を現す[23]。これは電子状態を相補的に観察しているに他ならず、ある点で同じ探針 - 試料間距離での LDOS と力の場（F）の計測は、2 つの近接する物体間の相互作用の理解するため鍵となる[24, 25]。つまり、nc-AFM/STM

複合計測は個々の原子・分子からデバイスを作製するために、表面との結合を調べる上で強力なツールである。

共有結合力のバイアス依存性や[26]、near-to-contact 領域でのトンネル電流の減少などが研究されており[27]、相互作用力と電流の関係を解き明かすことはプローブ顕微技術の大きな課題と言える。さらに、nc-AFM と STM を一つの装置に組み込んで、力とトンネル電流を同時に計測できる nc-AFM/STM により、探針先端と試料表面の間で起こる電子波動関数の重なり合いを直接、解明しようとする試みもなされている[23-37]。これらの試みにより、この相互作用をナノスケールで調べて特性を明らかにすれば、表面の反応制御や分子エレクトロニクスの発展に貢献でき、将来の電子デバイスの発展に繋がると考えられる。

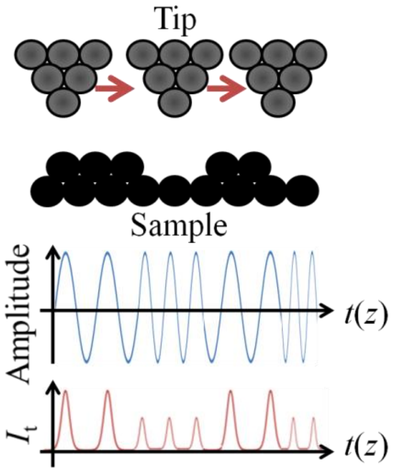

Figure 2.24 同時に計測された力と電流の評価.

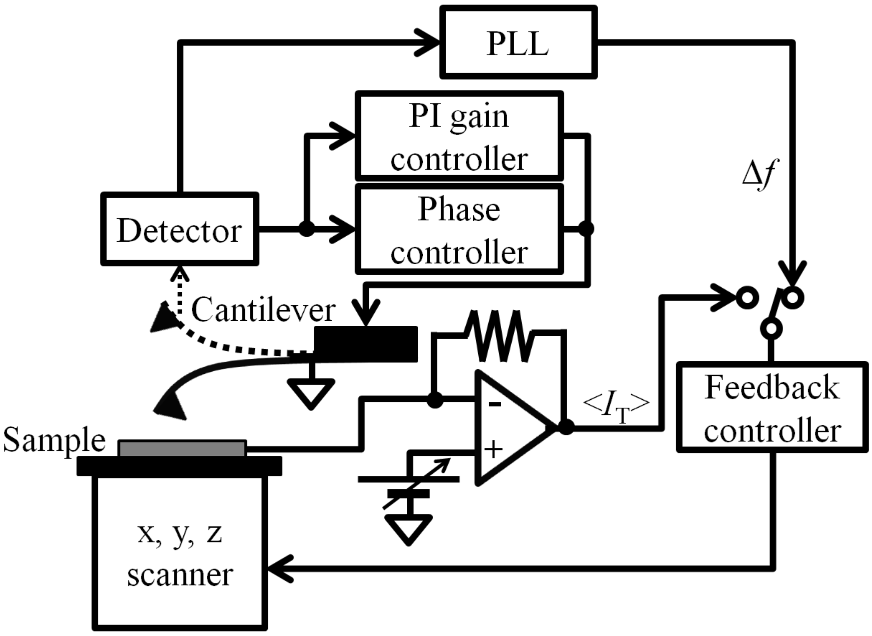

Figure 2.25 nc-AFM/STM 複合装置の計測原理.

2.5　ケルビンプローブ力顕微鏡（KPFM）と接触電位差測定

ケルビン法と nc-AFM を組み合わせた計測は 1991 年に Nonnenmecher らによって実現された[38]。ケルビン法は W. Thomson によって 1800 年代に確立された手法で、2 つの極板間の CPD を測定する。ケルビン法による CPD 計測に nc-AFM の分解能を併せもつケルビンプローブ力顕微鏡（KPFM）は、表面ポテンシャルの分布を計測する顕微鏡である[38-40]。2 つの極板間の CPD は、表面ポテンシャルの差によって生じる。まず、表面ポテンシャルの定義を示す（Fig. 2.26）[41]。金属表面では、電子の状態密度を解析的に調べると、表面近傍に双極子を形成している（Fig. 2.26 (a)）。低温~室温環境では物質中の伝導電子がもつ最大のエネルギー準位をフェルミ準位（E_F）と呼ぶ。この準位から真空準位（E_v）に電子をたたき出すための最小のエネルギーが表面ポテンシャル（慣習的に仕事関数とも呼ばれる）である（Fig. 2.26 (b)）。

金属探針を用いることで探針と試料を、微小距離を隔てた 2 つの極板モデルとして考えられる。探針-試料間の表面ポテンシャルの差を CPD として定義する。

$$V_{\mathrm{CPD}} = \frac{\Delta\varphi}{|e|} = \frac{\varphi_{\mathrm{s}} - \varphi_{\mathrm{t}}}{|e|} \tag{2.45}$$

電気的に絶縁された状態では探針と試料のそれぞれの表面ポテンシャルはそれぞれのフェルミ準位（E_{Ft} および E_{Fs}）と E_{v} との差で表わされる（Fig. 2.27 (a)）。探針と試料を電気的に接続すると、ただちに電荷が移動して探針と試料のフェルミ準位が一致する。このとき、探針と試料とでは表面ポテンシャルに差（CPD）が生じる（Fig. 2.27(b)）。この CPD を打ち消すように探針-試料間に直流電圧 V_{DC} を印加すると、静電引力が打ち消される。具体的には、振動する探針を走査させながら生じる変位電流を 0 にするように、V_{CPD} の局所的な変化に応じて $V_{\mathrm{DC}}= V_{\mathrm{CPD}}$ で調整しながら走査して表面ポテンシャルの分布を知ることができる。

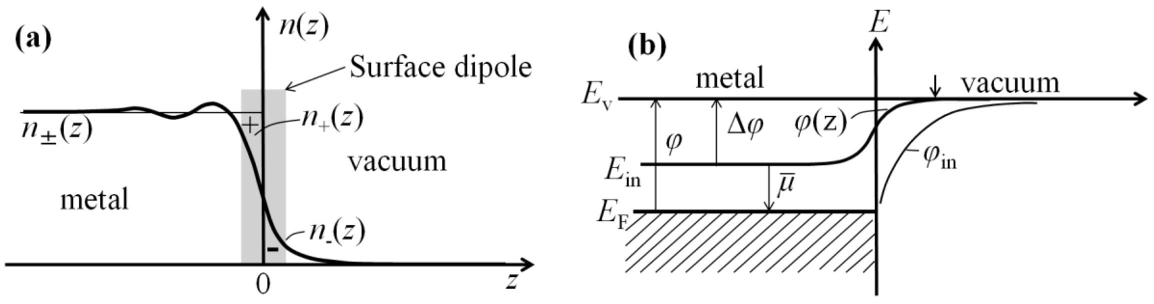

Figure 2.26 (a) 金属表面の双極子と(b) 表面ポテンシャル [41].

ここで、探針に作用する静電引力は、

$$F_{\mathrm{tip}}^{\mathrm{el}} = \frac{\partial W^{\mathrm{el}}}{\partial z}\hat{z} + \frac{1}{2}\frac{\partial C_{\mathrm{ts}}}{\partial z}V^2\hat{z} = \frac{1}{2}\frac{\partial C_{\mathrm{ts}}}{\partial z}(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2\hat{z} \tag{2.46}$$

で表わされ、$V_{\mathrm{DC}}= V_{\mathrm{CPD}}$ では $F_{\mathrm{tip}}^{\mathrm{el}}=0$ となることがわかる。nc-AFM と組合せたときには、探針に作用する静電引力は力センサーの振動に依存して時間的にわずかに変化している。高分解能での KPFM 計測の場合、この変化分のキャンセル

も重要となる。実際に印加すべきバイアス電圧 V_{bias} は、周波数変調で変化する静電引力をキャンセルするために振幅 V_{AC}、周波数 f_{mod} の変調電圧を加えて、

$$V_{\mathrm{bias}} = V_{\mathrm{DC}} + V_{\mathrm{AC}} \sin(2\pi f_{\mathrm{mod}} t) \tag{2.47}$$

となるバイアス電圧を印加し、V_{DC} を調節しながら nc-AFM 走査する（Fig. 2.28）。探針に作用する静電引力は以下のように書き直される。

$$F_{\mathrm{tip}}^{\mathrm{el}}(z,t) = \frac{1}{2}\frac{\partial C_{\mathrm{ts}}(z)}{\partial z}(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} + V_{\mathrm{AC}} \sin(2\pi f_{\mathrm{mod}} t))^2 \tag{2.48}$$

静電引力に伴う周波数シフトは以下のように表わすことができる。この式から FM 方式で運用する KPFM は静電引力による力勾配の検出に敏感であることが予想できる。

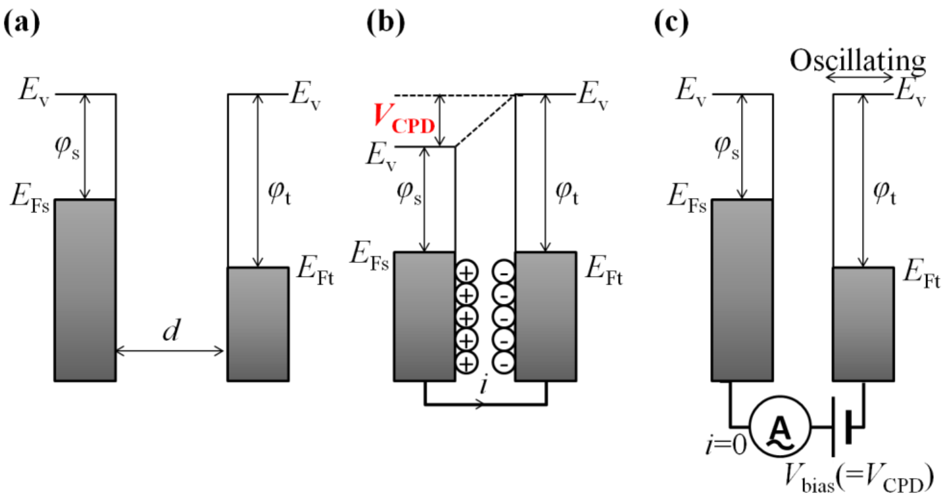

Figure 2.27 nc-AFM 計測系の電子のエネルギー準位の変化. それぞれ、(a) 探針と試料が距離 d で離れて電気的に絶縁されている場合. (b) 探針と試料を電気的に接続した場合. (c) 振動する探針と試料間に CPD に相当する直流電圧を印加した場合.

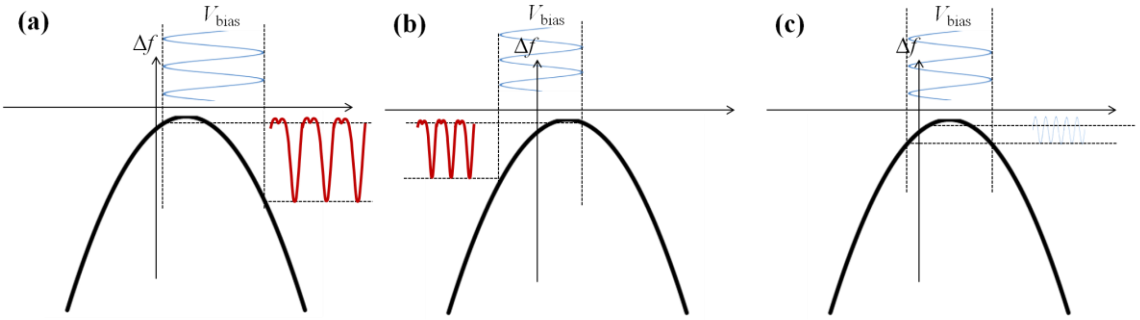

Fig. 2.28 KPFM の原理. (a) , (b) $V_{bias} \neq V_{CPD}$ の場合に計測される電圧変調 Δf. (c) $V_{bias} = V_{CPD}$ の場合には電圧変調 Δf .

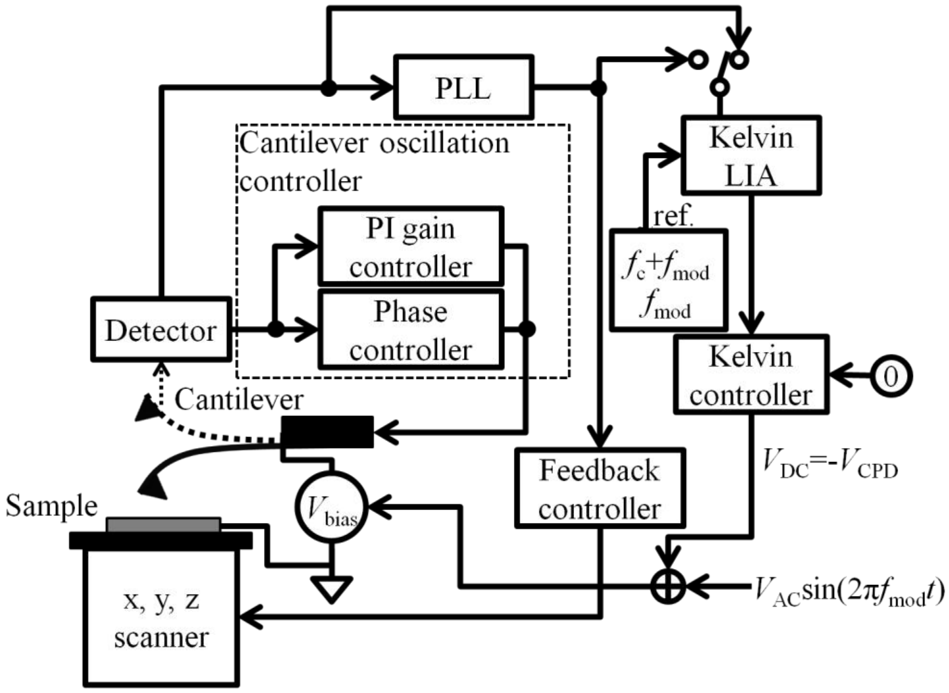

Figure 2.29 KPFM の構成.

一方、原子分解能をもたらす局所的な CPD（LCPD）の解析はより複雑になる [41-51]。イオン結晶 KBr(001)表面上での KPFM 原子分解能観察を例にとる [41-43]。短距離力としての静電引力を微視的な相互作用による力 $F^{(1)}_{m\mu}$ とメゾスコピックな探針先端に働く力 $F^{(2)}_{\mu}$ に分けて表わすと、

$$F_{\mathrm{ts}}^{\mathrm{el}}(V,z) = F_{m\mu}^{(1)} + F_{\mu}^{(2)}$$
$$= C_1(V - V_{\mathrm{CPD}})\mathrm{e}^{-\alpha z} + [C_0 + C_2(V - V_{\mathrm{CPD}})^2]\mathrm{e}^{-2\alpha z} \tag{2.49}$$

ここに $\alpha=2\surd(2\pi)/a$ で、a は試料表面の格子定数である。それぞれの係数は以下のように定義している。

$$C_0 = -\frac{2R^2q^2}{\varepsilon_0 a^4}A^{(2)}\mathrm{e}^{-2\alpha R_a} \tag{2.50}$$

$$C_1 = -\frac{6R_a^2 q\tilde{\varepsilon}_d}{a^2 R}D^{(1)}\mathrm{e}^{-\alpha R_a}\left\{\cos\left(\frac{4\pi x_0}{a\sqrt{2}}\right) + \cos\left(\frac{4\pi y_0}{a\sqrt{2}}\right)\right\} \tag{2.51}$$

$$C_2 = -C_0\left(\frac{4\pi\chi_d}{aqR}\right)^2 \tag{2.52}$$

真空の誘電率 ε_0、有効な比誘電率$\tilde{\varepsilon}_d$、誘電感受率 χ_d、メゾスコピックな探針の先端半径 R、微視的な先端半径 R_a であり、$A^{(2)}$（一般的に -8）および $D^{(1)}$（一般的に -15）はそれぞれ整数係数である。アニオンとカチオンの相対位置は $x_0=y_0=0$, $x_0=y_0=a\surd2/4$ である。C_1 は空間分解能に関わる係数であり、C_0 および C2 は空間的な変位に関係しない。したがって、$F_{m\mu}^{(1)}$は原子分解能 LCPD 像に寄与し、$F_{\mu}^{(2)}$はオフセットとして検出される。

この LCPD に起因する局所的静電引力に基づいて解析的に V_LCPD を表わすことができる。FM および AM モードでの KPFM 観察像は以下の式に由来するコントラストであることを意味する。

$$V_{\mathrm{LCPD}} = V_{\mathrm{CPD}} - \frac{C_1}{2C_2}\frac{a_\mathrm{n}}{b_\mathrm{n}}\mathrm{e}^{\alpha z_{\mathrm{min}}} \tag{2.53}$$

ここに n 次のフーリエ係数 a_n, b_n と振動 1 サイクル中で最小の探針-試料間距離 z_min である。フーリエ係数はそれぞれ AM モードで 0 次、FM モードで 1 次の値を用いる。

参考文献

[1]G. Binnig and H. Rohrer, *Phys. Rev. Lett*. **49**, 57 (1982).

[2]G. Binnig and H. Rohrer, *Surf. Sci*. **126**, 236 (1983).

[3]C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 2008).

[4]重川 秀実, 吉村 雅満, 河津 璋, 実験物理科学シリーズ 第 6 巻 走査型プローブ顕微鏡 ‐正しい実験とデータ解析のために必要なこと‐. (共立出版株式会社, 2009).

[5]G. Binnig and H. Rohrer, *Surf. Sci.* **126**, 236 (1983).

[6] G. Binnig, C. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett*. **50**, 930 (1986).

[7]Jacob Nissim Israelachvili, 分子間力と表面力 第 2 版. (朝倉書店, 2007).

[8] F. J. Giessibl, *Science*. **267,** 68 (1995).

[9]N. Uehara, H. Hosoi, K. Sueoka, and K. Mukasa, *Jap. J. Appl. Phys*. **43**, 4676 (2004).

[10] T. R. Albrecht, P Grütter, D. Horne, and D. Rugar, *J. Appl. Phys*. **69,** 668 (1991).

[11]R. Garcia and R. Perez, *Surf. Sci. Rep*. **47** (2002) 197.

[12]F. J. Giessibl, *Rev. Modern Phys*. **75** (2003) 949.

[13]岡野 庄太郎, 水晶周波数制御デバイス. (テクノ, 1996).

[14]Buttry D. A, Ward M. D, *Chem. Rev*. **92**, 1355 (1992).

[15]福与 人八, 水晶振動子の基礎とその応用. 日本機械学会, 63, 1218 (1960).

[16]滝 貞男, 人工水晶とその電気的応用. (日刊工業新聞社, 1974).

[17]永田 一清, 基礎物理学演習Ⅱ. (サイエンス社, 1992).

[18]F. J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett*. **76**, 1470 (2000).

[19]齋藤 正男, 改訂 電気回路入門. (コロナ社, 1981).

[20]F. J. Giessibl, S. Hembecher, M. Herz, Ch. Schiller, and J. Mannhart, *Nanotechnology* **15** (2004) 79.

[21]Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez, and S. Morita, *Science*. **322** (2008) 413.

[22]D. Rugger, H. J. Mamin, R. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen and T. Yogi, *J. Appl. Phys*. **68** (1990) 1169.

[23]T. Arai and M. Tomitori, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **39** (2000) 3753.

[24]A. Oral, R. A. Grimble, H. Ö. Özer, and J. B. Pethica, *Rev. Sci. Instrum*. **74** (2003) 3656.

[25]D. Sawada, A. Hirai, Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita, *Materials Transactions*, **50** (2009) 940.

[26]T. Arai and M. Tomitori, *Phys. Rev. Lett*. **93** (2004) 256101.

[27]P. Jelinek, M. Svec, P. Pou, R. Perez, and V. Chab, *Phys. Rev. Lett*. **101** (2008) 176101.

[28]Y. Sugimoto, K. Ueda, M. Abe, and S. Morita, *J. Phys. Condens. Matter* **24** (2012) 084008.

[29]Y. Sugimoto, I. Yi, K. Morita, M. Abe, and S. Morita, *App. Phys. Lett*. **96** (2010) 263114.

[30]S. Hembacher, F. J. Giessibl, and J. Mannhart, *Phys. Rev. Lett*. **94** (2005) 056101.

[31]Y. Sugimoto, Y. Nakajima, D. Sawada, K. Morita, M. Abe, and S. Morita, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 245322.

[32]Ch. Loppacher, M. Bammerlin, M. Gruggisberg, S. Schär, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H. –J. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 16944.

[33]M. Herz, Ch. Schiller, F. J. Giessibl, and J. Mannhart, *App. Phys. Lett*. **86** (2005)

153101.

[34]D. Sawada, Y. Sugimoto, K. Morita, M. Abe, and S. Morita, *App. Phys. Lett*. **94** (2009) 173117.

[35]L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl, and G. Meyer, *Science*. **324** (2009) 1428.

[36]F. Mohn, L. Gross, and G. Meyer, *App. Phys. Lett*. **99** (2011) 053106.

[37]L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer, *Science*. **325** (2009) 1110.

[38] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2921.

[39]J. M. R. Weaver and D. W. Abraham, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (1991) 1559.

[40]S. Kitamura and M. Iwatsuki, *Appl. Phys. Lett*. **72** (1998) 3154.

[41]K. Wandelt, *Appl. Surf. Sci*. **111** (1997) 1.

[42]L. Nony, A. S. Foster, F. Bocquet and C. Loppacher, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 036802.

[43]L. Nony, F. Bocquet, C. Loppacher and T. Glatzel, *Nanotechnology* **20** (2009) 264014.

[44]W. Melitz, J. Shen. A. C. Kummel and S. Lee, *Surf. Sci. Rep*. **66** (2011) 1-27.

[45]S. Kitamura, K. Yonei, M. Iwatsuki, C. B. Mooney and Y. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys*. **44** (2005) 8113.

[46]S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki, *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 265.

[47]S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki and C. B Mooney, *Appl. Surf. Sci*. **157** (2000) 222.

[48]A. Sasahara, H. Uetsuka and H. Onishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 4647.

[49]T. Shiota and K. Makayama, *Jpn. J. Appl. Phys*. **41** (2002) L1178.

[50]T. Shiota and K. Nakayama, *Appl. Surf. Sci*. **202** (2012) 218.

[51]A. Masago, M. Tsukada, M. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (2010) 195433.

第 3 章　チャージアンプ

本章ではチャージアンプについて説明する。チャージアンプは電荷量の変化を直接検出する増幅器であり、一般的には容量検出器や圧電素子のセンシング、フォトダイオードと組合せて放射線の分光分析などに使用される[1-4]。本研究では nc-AFM 探針と試料表面の間で起る電荷分布変化を検出する目的で利用している。

本章の構成として、1 節でチャージアンプの原理と特性について、2 節でチャージアンプの測定原理について詳細に解説する。チャージアンプの特性解析のために回路シミュレーションソフト LTSpice を用いて構築したチャージアンプモデルを示し、その妥当性を検討する。3 節では、チャージアンプを組込んだ自作 nc-AFM 装置の構成を紹介する。

3.1 チャージアンプの原理と特性

チャージアンプのもっとも単純な構成は、オペアンプの帰還部分にコンデンサ（帰還容量）C_0 を用いる回路である（Fig. 3.1）。チャージアンプの動作原理は古典電磁気学と電気・電子回路論で簡単に説明できる。Fig. 3.1 の構成では、平行平板間に電荷 Q が蓄えられると、その電荷量に比例した電位差 V_0 が生じ、その電位差を、帰還容量を介して計測するこを示している。具体的には、$Q=C_0V_0$ なる電荷を検出する。またコンデンサで帰還することでミラー積分回路になる[5]。この回路では、オペアンプが理想的特性を実現していると仮定するとコンデンサの両極に電荷が蓄積され続けることになる。当然、チャージアンプの出力は発散してしまうことが予想される。これを防ぐために、一般的な対策とし

て帰還容量と並列に帰還抵抗 R_0 を挿入する（Fig. 3.2）。抵抗器を増幅に用いる一般的な IV 変換アンプも同様の回路構成を採っているが、帰還容量の用途はリンギングや発振の防止を目的としている。チャージアンプと IV 変換アンプの動作は R_0 と C_0 のインピーダンス比で決まる。つまり、帯域内の周波数 ω で動作した場合のチャージアンプでは C_0 のインピーダンス $1/(j\omega C_0)$が R_0 より小さい。チャージアンプの場合、C_0 を帰還容量と呼び、特別なゲインを加えない限り $1/C_0$ が増幅率となる。コンデンサの極板間に蓄えられた電荷によって生じる電位差を電圧信号として出力する。このような方式のチャージアンプを不完全積分器、またはリークのある積分器と呼ぶ。蓄えられた電荷のリークは C_0 と R_0 から決まる時定数 $\tau = 1/(C_0 R_0)$に従って指数関数的に減衰する[6]。他の方式として、チャージアンプの後段にサンプルホールド回路や加算回路などを設置しておき、あるチャージアンプ出力の閾値ごとにリセットして飽和を防ぐ完全積分方式もある。オペアンプは理想的には内部抵抗が無限大であるが、実際には有限のきわめて高い抵抗値を持つ[7]。完全積分回路では、この内部抵抗の効果が現れるよりも以前に電荷を放出して初期状態に戻す。不完全積分回路では、オペアンプの内部抵抗よりも低い抵抗を帰還部に用いることで、放電特性をあらかじめ決定するように設計する。

Fig. 3.3 に基本的なチャージアンプの応答を示す。計算モデルとして構築したチャージアンプである（Fig. 3.3 (a)）。回路シミュレーションは電子回路の特性解析によく用いられる LTSpice を使用した。入力抵抗の 200 kΩ は、入力した矩形波とチャージアンプ出力のスケールを合わせる目的で、チャージアンプ出力が 1/2 倍されるように挿入した。帰還部からチャージアンプの応答の時定数が求められる。C_0 =20 pF と R_0=400 kΩ から、このチャージアンプは $\tau = 1/(C_0 R_0) = 8$ μs の応答速度で入力信号を追従する。Fig. 3.3 (b)に入力した矩形波（緑線）とチャ

ージアンプ出力（青線）の計算結果を示す。計算結果の示す通り、チャージアンプは入力信号に対して積分器として働く。出力特性は、オペアンプの極性からわかる通り、反転アンプである。そのため、入力の極性に対して出力は逆の極性に応答する。

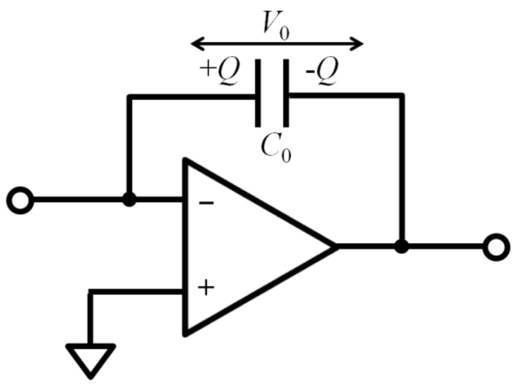

Figure 3.1 もっとも単純なチャージアンプの動作原理.

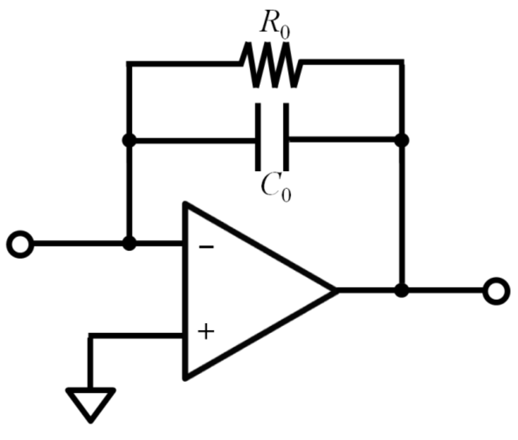

Figure 3.2 基本的なチャージアンプ回路. チャージアンプとして動作させる場合は $1/\omega C_0 > R_0$ となるように構成されている.

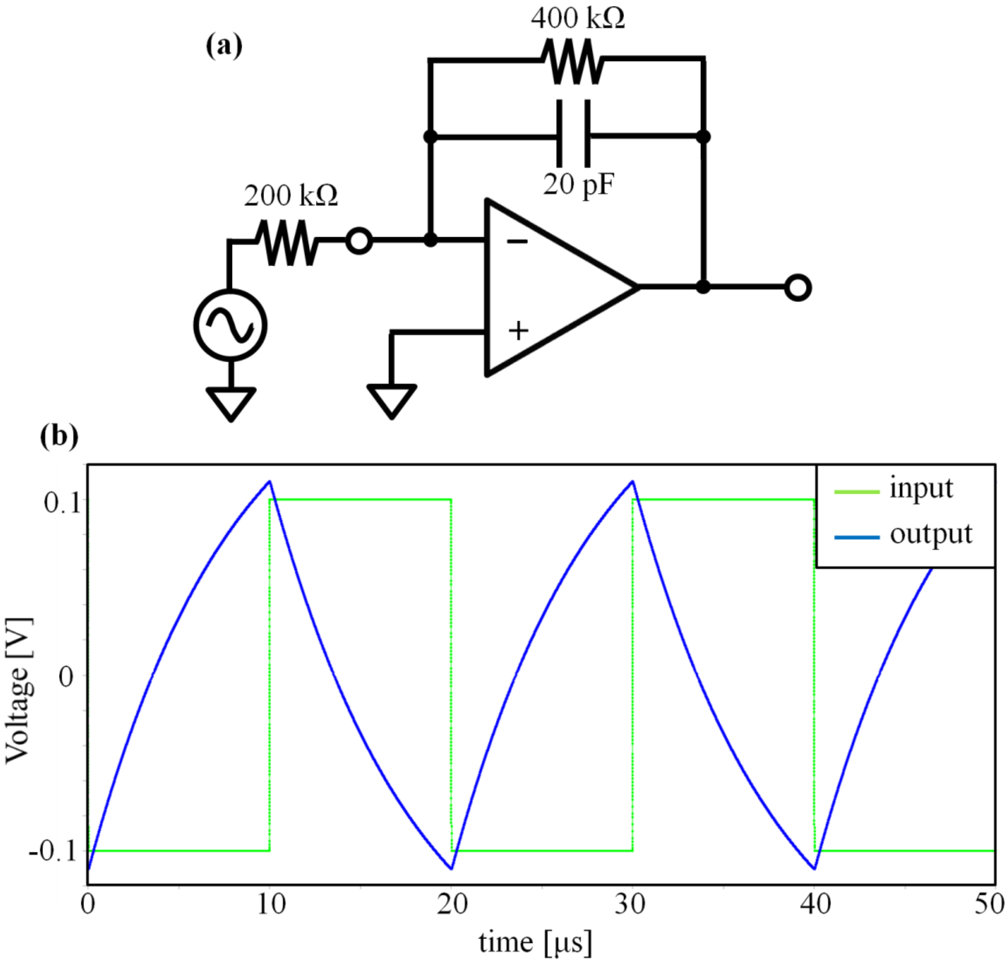

Figure 3.3 基本的なチャージアンプ回路の入出力特性. (a) 計算用に構築したチャージアンプ回路モデルと，(b) 矩形波入力（緑線）に対するチャージアンプの応答（青線）．入力抵抗 200 kΩ は入力波形と出力波形のスケールを合わせるために挿入した. τ = 8 μs.

本研究で用いたチャージアンプは、市販の Femto GmbH 製 High Speed Charge Amplifier HQA-15M-10T である（Fig. 3.4)。Table 3.1 に HQA-15M-10T のデータシートを示す。電荷量に対するゲインは 10^{13} V/C で、1 MHz の信号に対して 40×10^{-21} C/√Hz と、きわめて低い入力雑音特性を有する。

HQA-15M-10T は、Femto GmbH から提供された LTSpice 回路モデルを参考に、

入出力特性からフィッティングした等価回路図を描いた（Fig. 3.5 (a)）。(a)中の赤枠で囲った部分が提供されたモデルで、そのほかの部分はフィッティングに用いた帰還抵抗と、帯域およびゲインをデータシートと照合するために設けた帯域フィルターである。作製したチャージアンプのモデルが正しいと仮定して動作を説明する。まず入力端で AC カップリングされているので信号の DC 成分はカットされる。2.2 μF と 10 kΩ の組み合わせからカットオフ周波数が決まる。AC 信号が入力されたと仮定して、C_{in} で入力端側に負電荷が増えればアンプ側の極板には正電荷が偏る分布となる。その電荷分布の偏りが帰還容量（4.7 pF）によって検出される（コンデンサの両端で電位差ができる）ため、これを出力する。出力の限界値を超える場合には、放電用の帰還抵抗によって放電される。また、過大な入力によってアンプ回路の素子が損傷しないように保護抵抗 1 GΩ を組み込んでいる。

(b)および(c)はそれぞれ、同一の電圧入力に対して LTSpice を用いて帰還抵抗でフィッティングをかけた計算結果と実測値の一例である。HQA-15M-10T 内に実際に 370 MΩ の帰還抵抗が挿入されているかどうかは不明である。しかしオペアンプは、理想的挙動を実現できない（より正確には、オペアンプの入力インピーダンスが無限大ではない）。実際に動作させた場合、オペアンプの入力インピーダンスが、与えられた入力の大きさや周波数で 370 MΩ やそれに近い値を示す可能性がある。このインピーダンスがチャージアンプの特性をもたらしていると仮定しても、(a)の等価回路は適用できる。本研究では、(a)の等価回路がどの計測に対しても成り立つと仮定してチャージアンプ出力の解析を行う。

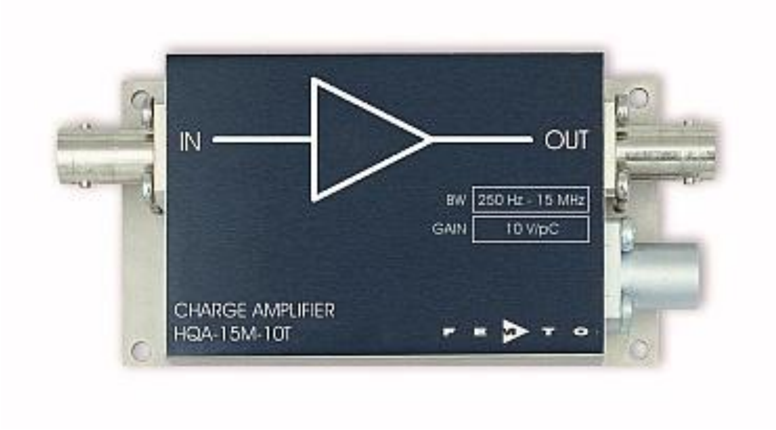

Figure 3.4. Femto GmbH 製 High Speed Charge Amplifier HQA-15M-10T.

Table 3.1 HQA-15M-10T のデータシート.

Charge Gain	10^{13} V/C
Equivalent Current Gain	1.6×10^{6} V/A @ 1MHz Sinusoidal Input Signal
Lower Cut-Off Frequency	250 Hz
Upper Cut-Off Frequency	15 MHz
Input Charge Noise	40×10^{-21} C/√Hz @ 1 MHz
Equivalent Input Current Noise	250 fA/√Hz @ 1 MHz Sinusoidal Input Signal
Input Voltage Noise	700 pV/√Hz @ 1 MHz
Input Impedance	1 GΩ // 1 nF
Effective AC Input Impedance	20 Ω @ 1 MHz Sinusoidal Input Signal
Output Performance	10 V Peak-Peak @ 1 MΩ Load
Power Supply	± 15 V, ± 35 mA Typ., ± 100 mA Recommended

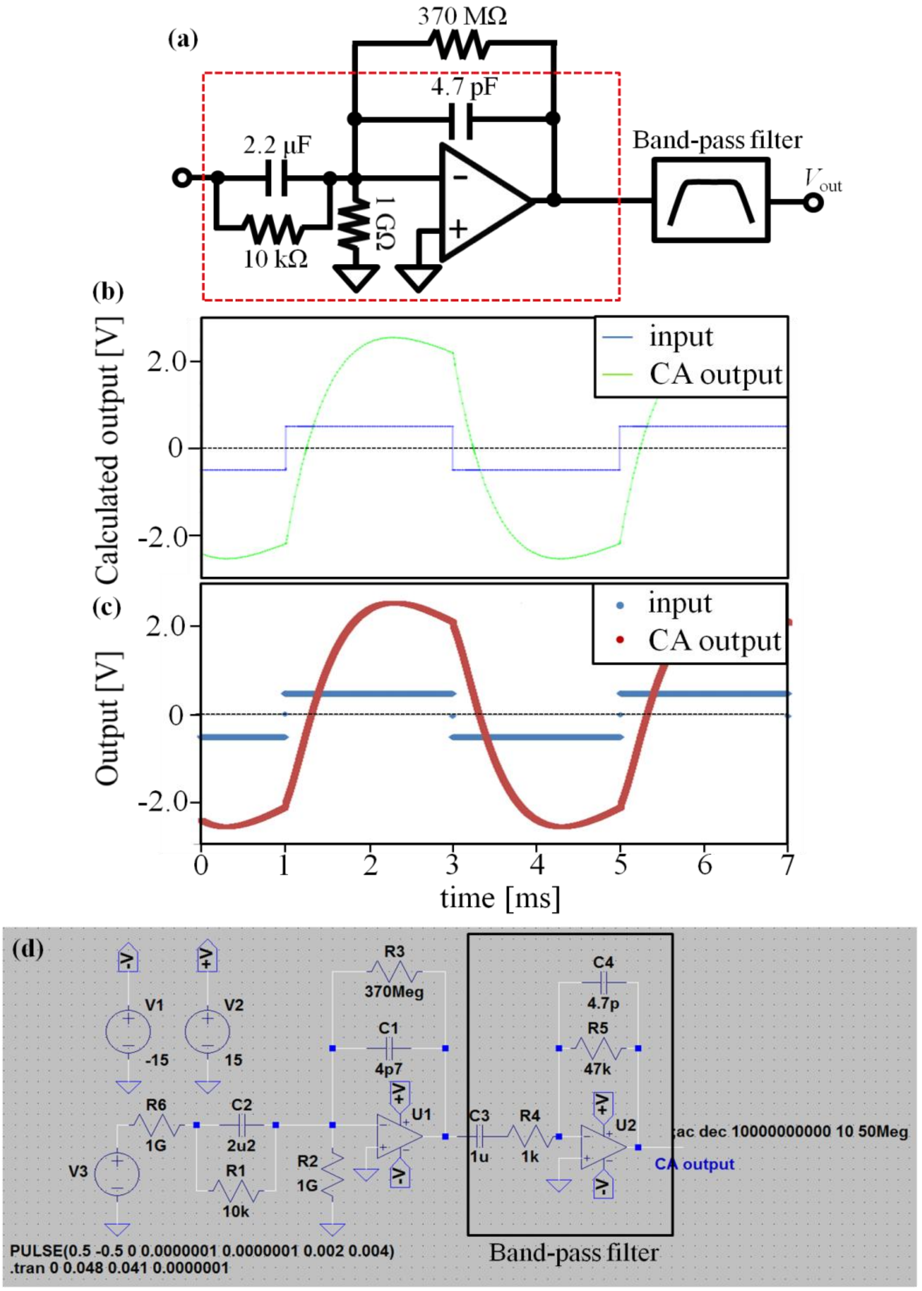

Figure 3.5 (a) HQA-15M-10T の等価回路図．赤枠内は Femto から提供された HQA-15M-10T の基本回路. (b) 帰還抵抗を用いてフィッティングしたチャージアンプ出力の計算結果. (c) チャージアンプ出力の実測値. (d) 実測条件と同一の条件を組込んだ LTSpice シミュレーションモデル．チャージアンプへの入力信号は周波数 250 Hz，振幅 0.5 V の矩形波．入力部の 1 GΩ はチャージアンプの保護抵抗である．

3.2 測定原理

チャージアンプを用いた表面測定の原理を説明する。前述の通り、チャージアンプは帯域内の AC 信号を出力する積分器である。本研究で扱う nc-AFM 探針と導電性試料を平行平板コンデンサと見なすことで、チャージアンプ出力の解析を行う。nc-AFM とチャージアンプを組み合わせた場合の電荷量の計測原理は Fig. 3.6 に示す通りである。チャージアンプ本体の動作を記述するために Fig. 3.5 (a)の初段のみで議論する。 減衰特性については本題ではないので、今は帰還抵抗は無視する。 帯域特性はチャージアンプの後段に設けられた帯域通過フィルターが担うため省略して記述した。

チャージアンプ出力を解析するために、探針-試料を 2 つの極板が構成するコンデンサと仮定した静電容量 C_{TS} を定義する。このとき C_{TS} に蓄えられる電荷量 Q は以下のように表わせる[8, 9]。

$$Q = C_{TS}(V_s - V_{CPD}) \qquad (3.1).$$

ここに、V_{CPD} は探針-試料間に生じる CPD、V_{s} は探針-試料間に印加するバイアス電圧である。試料はチャージアンプの入力端に接続した。探針が試料から無限遠方にあるときには C_{TS} と Q がともにゼロであったと仮定して（$C_{\mathrm{TS}} = Q = 0$）、探針が試料に接近したとき、ある電荷量 Q がチャージアンプの C_{f} に蓄えられる。探針が電子のトンネル領域程度まで試料に近接したときには、トンネル電流の効果も考慮する必要がある。このときチャージアンプの C_{f} に蓄えられる電荷量は以下の式で与えられる。

$$Q = C_{\mathrm{TS}}(V_{\mathrm{s}} - V_{\mathrm{CPD}}) - \int I_T dt \qquad (3.2).$$

本研究では、探針は共振周波数で振動している音叉型水晶振動子に取り付けられているので周波数と振幅、および探針-試料間距離に応じて C_{TS} が時間変化

する。加えて、探針は試料表面上をある速度で走査するので試料表面の位置のが変化する。例えば、試料表面がある周期構造や局所的に特異な電荷分布をもっている場合、探針側から見ればその変化分は走査速度に依存した時間変化と捉えることができる。したがって電荷の変化量 ΔQ は以下の式で表すことができる。

$$\Delta Q = \Delta C_{\mathrm{TS}}(V_{\mathrm{CPD}} - V_{\mathrm{s}}) + C_{\mathrm{TS}}\Delta(V_{\mathrm{CPD}} - V_{\mathrm{s}}) - I_{\mathrm{T}}\Delta t \tag{3.3}$$

単純には、チャージアンプ出力 $V_{\mathrm{out}}=Q/C_{\mathrm{f}}$ なので、チャージアンプ出力の変化量 ΔV_{out} は以下の式で得られる。

$$\Delta V_{\mathrm{out}} = -\left(\frac{\Delta Q}{C_{\mathrm{f}}}\right) = -\frac{\Delta C_{\mathrm{TS}}}{C_{\mathrm{f}}}(V_{\mathrm{CPD}} - V_{\mathrm{s}}) - \frac{C_{\mathrm{TS}}}{C_{\mathrm{f}}}\Delta(V_{\mathrm{CPD}} - V_{\mathrm{s}}) + \frac{I_{\mathrm{T}}}{C_{\mathrm{f}}}\Delta t \tag{3.4}$$

$V_{\mathrm{s}}=0$ のときにはトンネル電流の効果を無視できるので（I_{T} = 0）、トンネル電流項は 0 となる。

$$\Delta V_{\mathrm{out}} = -\frac{\Delta C_{\mathrm{TS}}}{C_{\mathrm{f}}}V_{\mathrm{CPD}} - \frac{C_{\mathrm{TS}}}{C_{\mathrm{f}}}\Delta V_{\mathrm{CPD}} \tag{3.5}$$

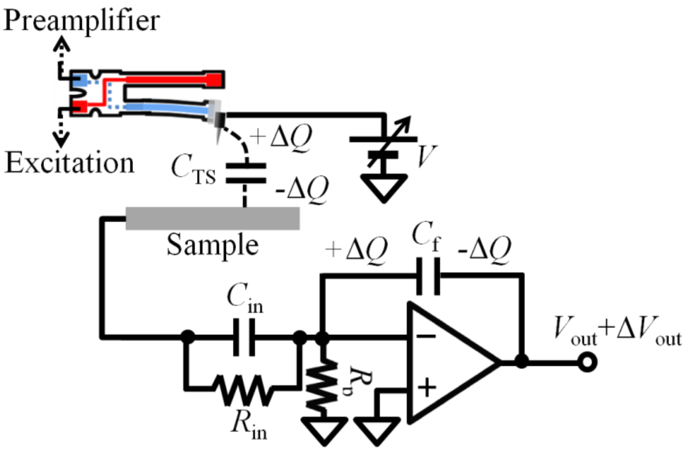

Figure 3.6 チャージアンプを用いた探針-試料間の電荷量計測原理. チャージアンプ本体の動作を記述するために Fig. 3.5 (a)の初段のみを示す. 帯域特性を決める帯域通過フィルターはここでは省略した.

ここに、ΔV_{CPD}は試料表面の局所的な電荷分布変化をもたらすので、探針が試料表面を走査したときの時間変化量に相当する。(3.5)式は規整された実験条件の下で計測したチャージアンプ出力から C_{TS} と V_{CPD}、およびそれらの変化量を評価できることを示している。入力段の AC カップリング（C_{in} = 2.2 μF, R_{in} = 10 kΩ）はカットオフ周波数 f_c = 7.2 Hz であることがわかる。この入力段での処理は、直流や周波数の低い入力信号でチャージアンプが飽和することを防ぐ目的があると推察される。

3.3 実験装置

本研究を行うにあたり、実験に使用した装置およびその構成について説明する。本研究では、自作超高真空 nc-AFM をベースに実験を行った。チャンバーの構成は、測定室（Main chamber）試料準備室（Preparation chamber）、導入室（Load Lock chamber (LL)）スパッタ室（Sputter chamber）となる（Fig. 3.7 (a)）。測定室のベース真空度は 1×10^{-11} Torr で、試料準備室は 1×10^{-9} Torr で、FIM/FEM 用のステージとスクリーンが併設している。真空引きにはロータリーポンプ（RP）、ターボ分子ポンプ（TMP）、チタンサブリメーションポンプ（TSP）、およびイオンポンプ（IP）を使用した。通常運転状態での UHV チャンバーの真空は IP と TSP により保持している。装置の全体写真(b)は(a)の配置に対応している。

チャージアンプを組込んだ nc-AFM 計測システムの全体の構成を Fig. 3.8 に示す。また Fig. 3.9 は、測定室内の nc-AFM 計測システム本体の写真である。右に試料、左に力センサーを配置する構成である。力センサーの隣に力センサーの振動信号検出用プリアンプを配置している。ピエゾスキャナーは探針ホルダー受器に取り付けてあり、トライポッド式である。試料側には粗動制御用のステッピングモーターが組込まれている。

前章で説明した通り、nc-AFM の力センサーは qPlus センサーを使用し、水晶振動子の反共振特性を打ち消すために、反共振キャンセル回路[10]を作製して組込んだ（Fig. 3.10）。反共振特性を打ち消すには、単純に反共振特性と逆位相の信号を加えてやればよい。写真の回路では、励振信号と逆位相の信号を生成するコイルを通して可変コンデンサに信号を与え、可変コンデンサの容量を調節して水晶振動子の浮遊容量由来の反共振信号と逆位相の信号を生成する。Fig. 3.11 (a)は、反共振キャンセル回路をしようして取得した力センサーの振動曲線で、安定した共振特性が得られている。一方、Fig. 3.11 (b)は、反共振回路を使用せずに取得した振動曲線で、反共振特性により歪んだ共振特性となる。

力センサーには、電解研磨した W 探針、もしくは Pt－Ir 探針を 0.2 ~ 0.5 mm 程度の長さに切断して取り付けた（Fig. 3.12, Fig. 3.13）。Table 3.2 に計測に用いた探針をまとめた。従来の qPlus センサーは、水晶振動子の電極を用いて電流計測を行っていたが、本研究では探針と水晶振動子の電極は電気的に絶縁してある。探針の電極は、φ=0.01 mm の Au 線を用いて配線を行った。Fig. 3.12 (a) は MS1V-T1K に Pt-Ir 探針を取り付けた力センサーで、(b)は C-005R に W 探針を取り付けた力センサーである。写真の構成では、金線の配線により振動エネルギーの散逸が増大することが予想される。しかし金線の形・長さを調節することにより、従来の qPlus センサーの感度と同等程度の特性を実現可能である。また見かけ上のバネ定数も、5～10%程度の減少に抑えることができるとの報告がある[11]。この金線を接続するメリットは、電流や電荷分布計測と、力センサーの振動信号計測との間での Cross-talk を低減することにある[11]。従来の方法では、電流と力との混線が起こって見かけ上の引力が増大したり、トンネル電流が増大したりする。これらの影響を低減し得る力センサーの構成に見直し、力や電流、そのほかの物理量の検出感度向上を目指した。

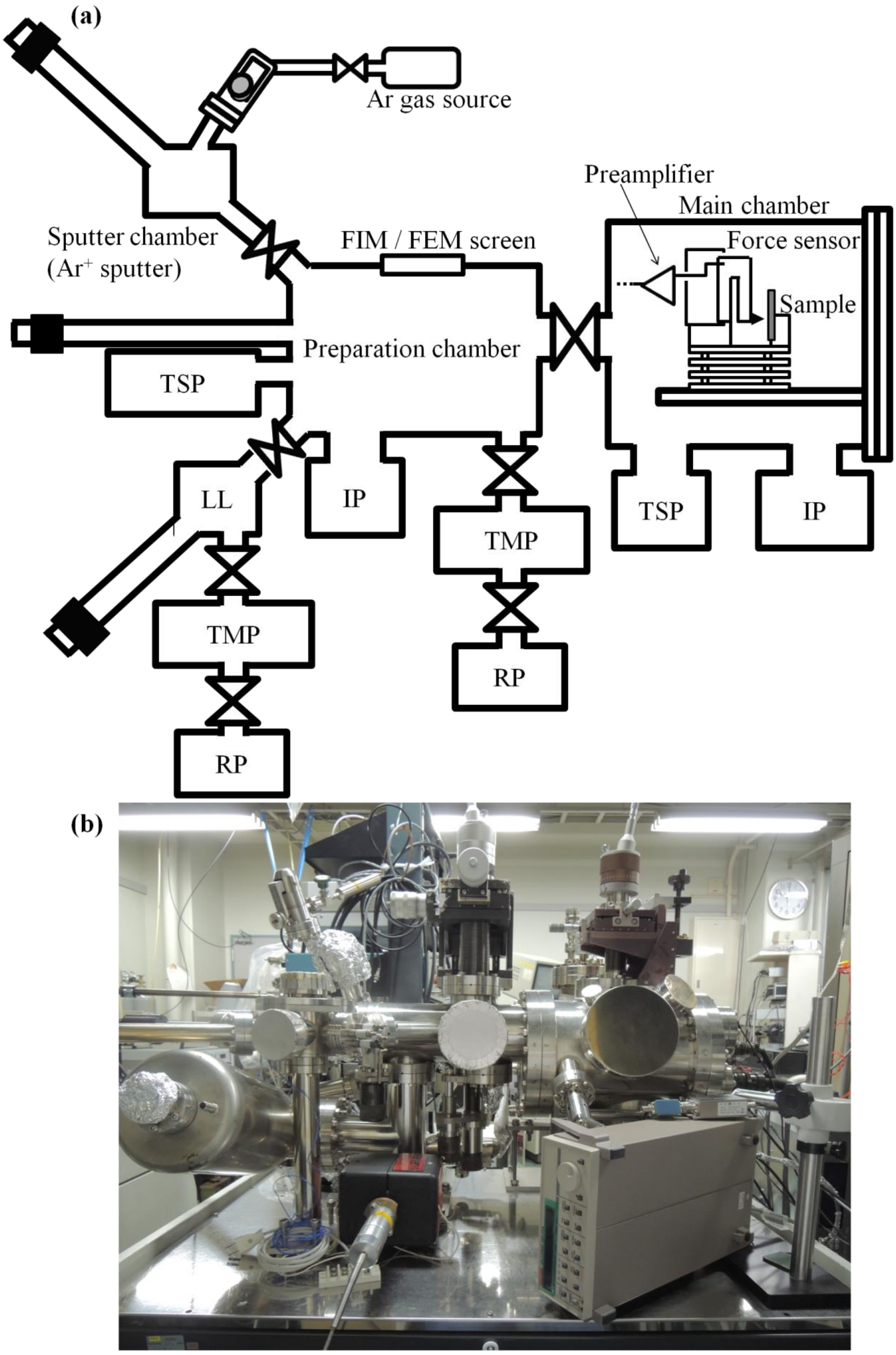

Figure 3.7 (a) 超高真空 nc-AFM 装置全体の概略図と(b) 装置全体の側面写真.

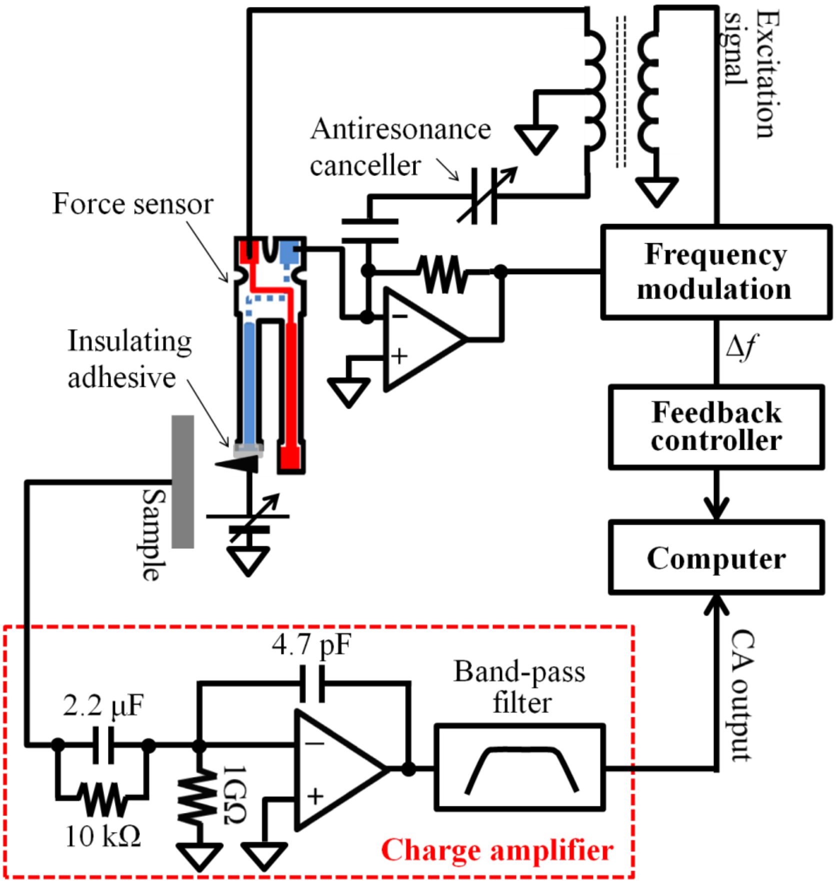

Figure 3.8 チャージアンプを組込んだ nc-AFM 計測システムの構成.

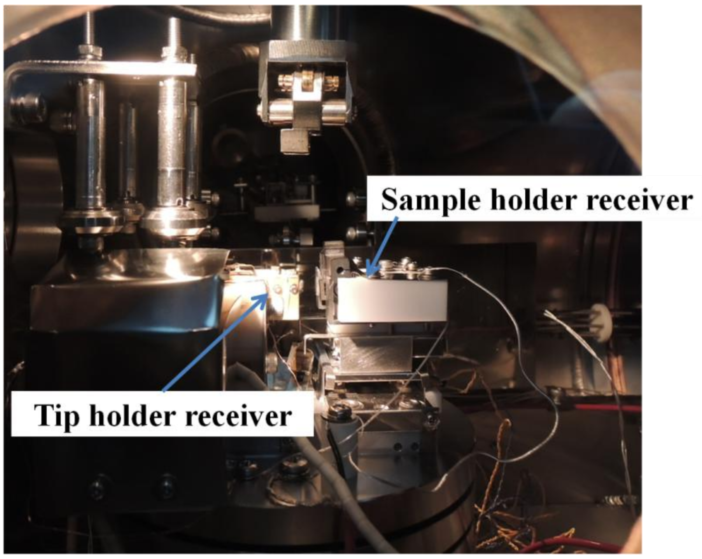

Figure 3.9 nc-AFM 計測システムの本体. 右は試料ホルダーのための受器で左は探針ホルダーのための受器.

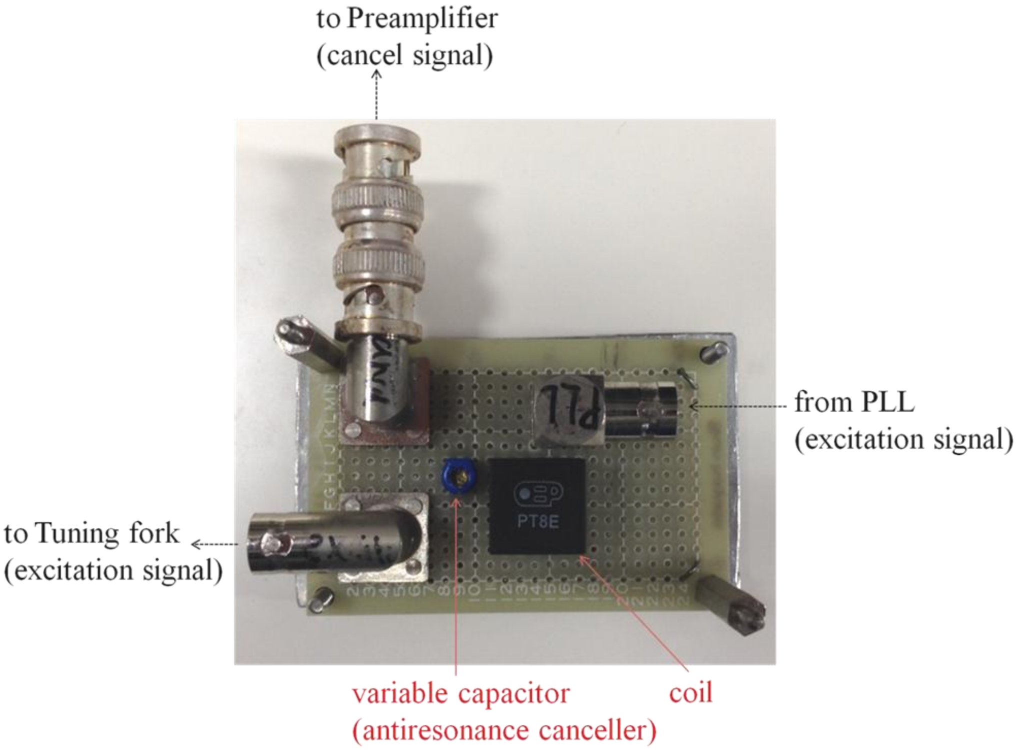

Figure 3.10 力センサー用の反共振キャンセル回路. 黒い箱型の部品は反共振キャンセル用のコンデンサを通して水晶振動子の浮遊容量由来の反共振信号と逆位相の信号を生成するためのコイルである.

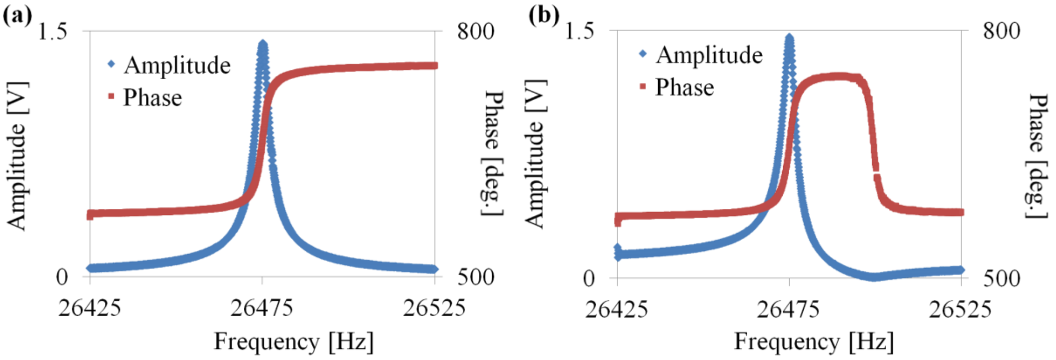

Figure 3.11 作製した力センサーの振動特性. (a) 反共振キャンセルあり. (b) 反共振キャンセルなし.

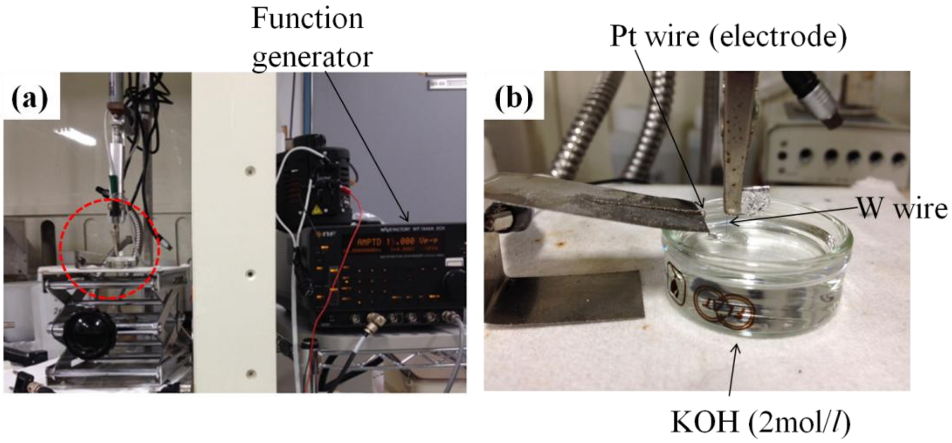

Figure 3.12 探針の電解研磨[22]. (a) 電解研磨の様子. (b) (a)の赤破線部の拡大写真. W 線の研磨には 2 mol/*l* 水酸化カリウム（KOH)、Pt-Ir 線の研磨には 1 mol/*l* 塩化ナトリウム水溶液（NaCl*aq*）をそれぞれ用いた. 印加電圧は 10 ~15 V, 60 Hz の正弦波.

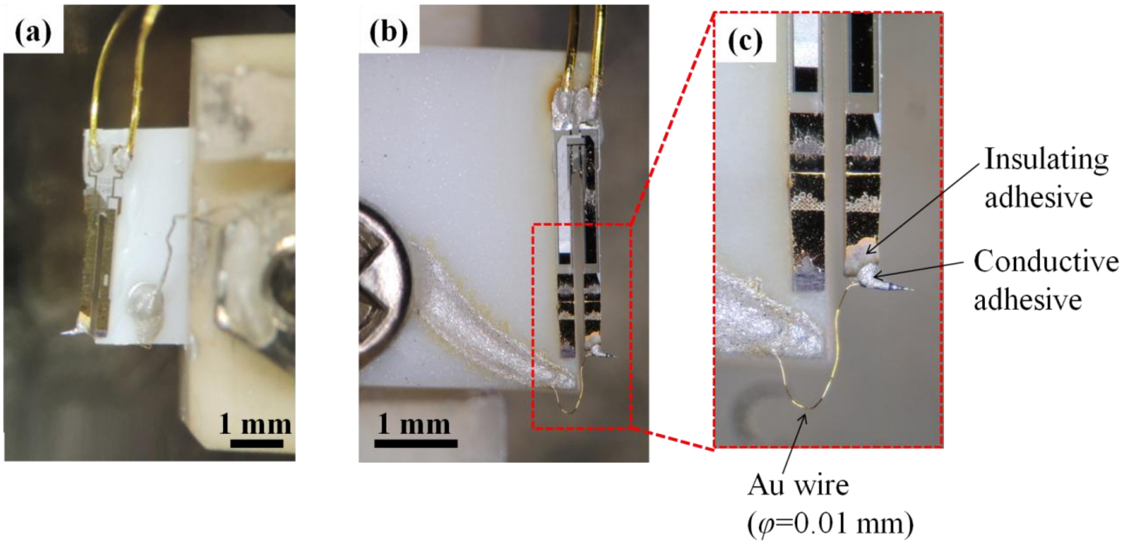

Figure 3.13 作製した力センサー. (a) MS1V-T1K に Pt-Ir 探針を取り付けた力センサー. (b) C-005R に W 探針を取り付けた力センサー. (c) (b)の赤破線部の拡大写真. Au 線（AU005110, φ=0.01 mm, 純度 99.99 %, Goodfellow）は水晶振動子の電極と探針の電極を分離する目的で取付けた.

FM 方式での計測は、周波数変調用の PLL 回路と SPM のフィードバック制御器を用いて行う。本研究で用いた nc-AFM 計測システムを構成する計測機器を Fig. 3.14 に示す。赤枠で示す 2 つの機器が、それぞれ Fig. 3.8 に対応して PLL 回路とフィードバック制御器である。

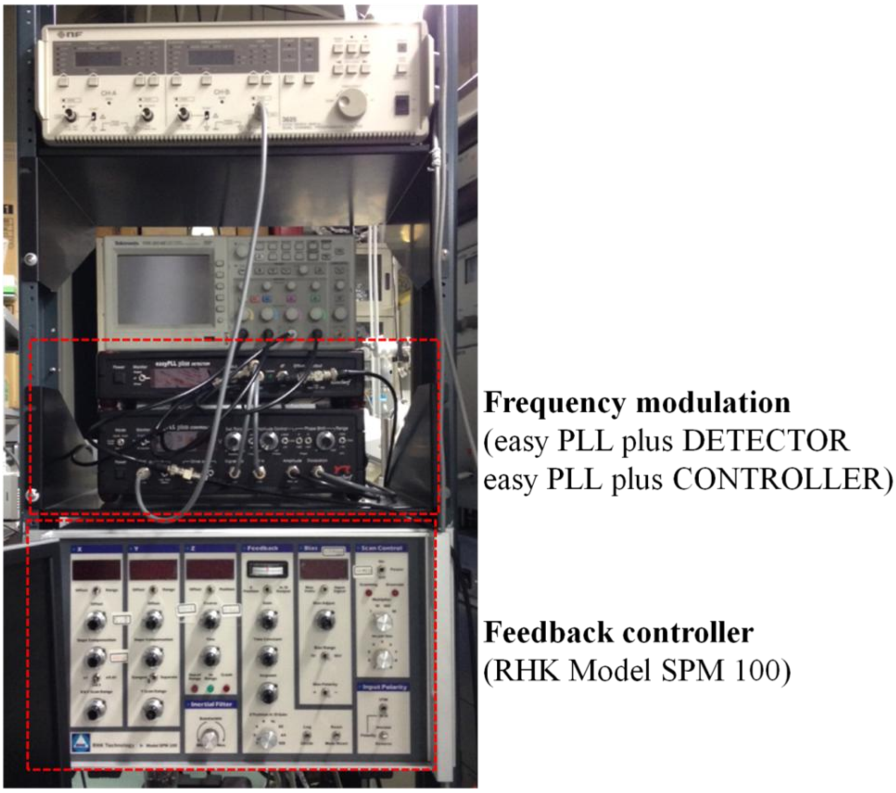

Figure 3.14 主な計測機器. 赤枠内はそれぞれ、Fig. 3.8 で示した周波数変調部（easy PLL plus DETECTOR, easy PLL plus CONTROLLER, nanoSurf）とフィードバック制御部（RHK Model SPM 100, RHK Technology）である。最上段はノイズ抑制用の帯域通過フィルター（DUAL CHANNEL PROGRAMMABLE FILTER, model 3625, 0.01 Hz – 159.9 kHz, NF）で, 2 段目は信号観察用のオシロスコープ（TDS 2014B, Tektronix）.

Table 3.2 探針の材料と作製方法.

material	preparing method	diameter
W wire	electrochemical polishing（KOH : 2 mol/*l*）	0.1 mm
Pt-Ir wire (Pt : 90, Ir : 10)	electrochemical polishing（NaCl : 1 mol/*l*）	0.05 mm
Pt-Ir coated Si cantilever	-	-

参考文献

[1]R. Oven, *IEEE TRANSACTION ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT*, **63**, 7 (2014) 1748.

[2]Y. Hu, J. L. Solere, D. Lachartre, and R. Turchetta, *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*, **45**, 1 (1998) 119.

[3]S. E. Derenzo, T. S. Mast, and Hain Zaklad, *Phys. Rev. A*, **9**, 6 (1974) 2582.

[4]A. J. Fleming and S. O. R. Moheiman, *Rev. Sci. Instrum*. **76** (2005) 073707.

[5]相田貞蔵，江端正直，河野宣之，釘澤秀雄，電子計測　基礎と応用，培風館 (1989).

[6]小林幹，稲村實，井出英人，電気回路の動的解析，森北出版株式会社 (1992).

[7]KEITHLEY: 高感度測定ハンドブック　微小電流、微小電圧、および抵抗の効果的な測定方法　第 6 版，ケースレーインスツルメンツ株式会社.

[8]A. Masago, M. Tsukada, M. Shimizu, *Phys. Rev. Lett*., **82** (2010) 195433.

[9]S. P. Bönisch, B. Namaschk, and F. Wulf, *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*, **55**, No.4, (2008) 2315.

[10]H. Ooe, T. Sakuishi, M. Nogami, M. Tomitori, and T. Arai, *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014) 043107.

[11]Z. Majzik, M. Setvín , A. Bettac, A. Feltz , V. Cháb and P. Jelínek, *Beilstein J. Nanotechnol*., **3** (2012) 249.

第 4 章　試料調整

本研究では Si(111)-7×7 表面と Si(111)基板上の二ホウ化ジルコニウムに形成するシリセンを観察試料として使用した。本章では、これらの試料の作製方法について述べる。

4.1 Si(111)清浄表面[1]

Si(111)は、STM の黎明期から用いられてきた観察試料である。シリコンの単結晶を成長させ、Si(111)面にカッティングおよび鏡面になるまで研磨したシリコンウェハを、必要な大きさにカッティングして試料として用いる。ミスカットの大きさや試料ホルダーに取り付けたときに試料の受ける圧力分布、清浄表面をつくるまでの加熱処理などの要因によってナノスケールで表面粗さがわずかに異なることが知られている。シリコンウェハとして一般に購入されるのは不純物をドープした結晶で、不純物の種類によって n-型（主に P をドープ）と p 型（主に B をドープ）の 2 種類がある。単結晶シリコンの原子密度がおよそ 4.96×10^{22} cm^{-3} であるのに対し、意図的にはドープしていない不純物濃度は 1×$10^{11\sim12}$ cm^{-3} 程度である。意図してドープする不純物の量は 1×10^{15} cm^{-3} 程度で制御されている。室温（300 K）での n 型、p 型の電子およびホールの移動度はそれぞれ、μ_n=1500 cm^2/V/s、μ_p=450 cm^2/V/s である。不純物半導体の抵抗率 ρ は下式より求めることができる。

$$\frac{1}{\rho} = q\mu_i n \qquad (4.1)$$

ここに、素電荷 q=1.602×10^{-19} C、キャリア移動度 μ_i、キャリア密度 n である。ウェハにはそれぞれ抵抗率が与えられているので、(4.1)式を用いて不純物濃度を得

ることができる。

Si(111)の清浄表面を得る方法はいくつかあるが、本研究では UHV 中で加熱処理するドライプロセスについて説明する。UHV 中で加熱処理する場合、まずは 600 ^{o}C 以下で 12 時間程度、試料および試料ホルダーからの脱ガスを行う。600 ^{o}C 以上では Si(111)の自然酸化膜が除去され始めるのでそれ以下の温度で行う必要がある。酸化膜には保護膜としての効果があり、フラッシュ加熱の際に瞬間的に放出されるガスによる表面の汚染（例えばシリコンカーバイド（SiC）の形成）を防ぐことができる。十分に脱ガスを行った後、清浄表面を得るために 1200 ^{o}C 程度でフラッシュ加熱して酸化膜を除去する。アニールする過程で、Si(111)は 830 ^{o}C 以上で 1×1 構造、830 ^{o}C 以下で 7×7 構造への相転移が起こることがわかっている。Si(111)- 1×1 では、最表面にあるひとつの原子当たり 1 個のダングリングボンドをもつ。Si(111)- 7×7 の最表面にあるひとつのユニットセルに配置する吸着原子は 12 個であり、ダングリングボンドは 19 個ある。一般に、物体表面の原子は再配列する過程で、安定構造を形成するためにダングリングボンド数を減少させる。Si(111)面では、19 個のダングリングボンドになる Si(111)- 7×7 構造が安定である。

高柳らによって提案された Si(111)- 7×7 構造のモデルを Fig. 4.1 に示す[1]。隣接した Si 原子同士で二量体（ダイマー: dimer）を形成しているダイマー層は表面第 3 層に位置している。7×7 構造のユニットセルを 2 つの三角形に分けたときに三角形の辺上の原子はダイマー結合し、原子間距離が sp^3 結合の Si-Si 距離より伸びている。表面第 2 層には積層欠陥（stacking-fault）層が位置している。ダイマー層から積層欠陥層に向かって Si 結晶のダイアモンド格子の一部を形成していることがわける。ダイマー層と積層欠陥層との間で、Fig. 4.1 の紙面右の三角形は積層に歪みが無いのに対し、左の三角形は積層不整が生じている。積

層欠陥層の上には 12 個の Si 吸着原子（adatom）が配置しており、この吸着原子層が最表面となる。1 個の Si 吸着原子は、下層の 3 つの Si 原子と σ 結合している。19 個のダングリングボンドはそれぞれ、12 個の吸着原子が 1 つずつ、積層欠陥層の 6 つの原子（レストアトム）が 1 つずつ、および 4 つの頂点の空孔（コーナーホール）に 1 つである。Fig. 4.1 の Si(111)- 7×7 構造モデルは、dimer-adatom-stacking fault（DAS）モデルとして知られる。

本研究で使用したシリコンウェハの特性表を Table 4.1 に示す。

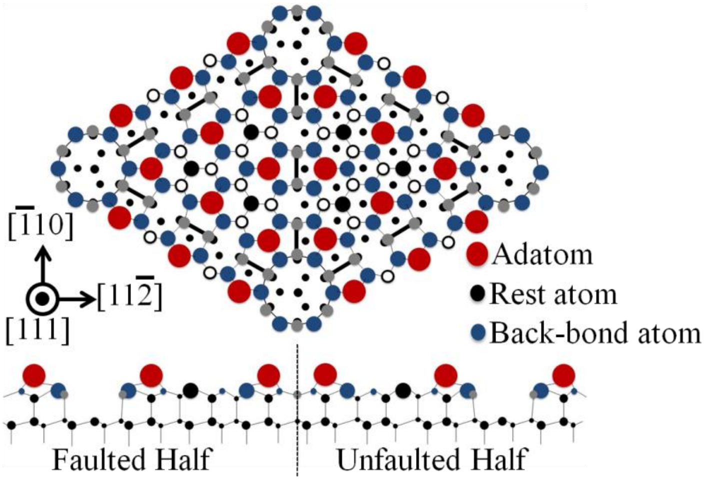

Figure 4.1 Si(111)- 7×7 の DAS モデル.

Table 4.1 使用したシリコンウェハ.

Crystal	**CZ**
Type	n-type
Dopant	Phos
Diameter [mm]	76.0±0.5
Thickness [µm]	380±25
Crystal axis	<111>
Resistivity [Ωcm]	2.0 ~ 4.0

(4.1)式と Table 4.1 からウェハの不純物濃度を求める。抵抗率は平均値として ρ=3 Ωcm として、$n=1/(\rho q \mu_n) \sim 1.39\times10^{15}$ cm^{-3} となる。また Si(111)の清浄表面作製のプロセスは以下の通り。

(1) シリコンウェハを 10 mm×3 mm のサイズに切る。

(2) 超音波洗浄する。（アセトン、20 min）

(3) 試料ホルダーにセットする。

(4) 紫外線オゾン（UV－O_3）クリーニングする。（1.5 hours）

(5) UHV 中に導入する。

(6) 試料の脱ガスをする。（600 ^oC、12 hours、> 1.0×10^{-10} Torr）

(7) フラッシュ加熱する。（1250 ^oC、> 1.0×10^{-10} Torr）

(8) アニールする。（900 ^oC → RT、-2 ^oC/s）

このプロセスにより得られた Si(111)の清浄表面の観察を行った。

4.2 Si 基板上の二ホウ化ジルコニウムとシリセン[2, 3]

試料として、副テーマ研究で作製した Si 基板上の二ホウ化ジルコニウム薄膜を用いた。薄膜成長は UHV チャンバー内で行った。Fig.4.5 に成長室の概観図を示す。反射高速電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED）により、成長のその場観察が可能である。UHV-CVD 装置の成長室のベース真空度は 10^{-7} Pa 台である。装置の概観は Fig. 4.6 に示す通りで、実際の成長の様子は Fig. 4.6 の赤枠内に示す。

Si(111)基板上への ZrB_2 薄膜成長プロセスを RHEED パターンで知ることができる（Fig. 4.7）。Si 基板は 600 ^oC で 12 時間程度脱ガスし、1250 ^oC でフラッシュ加熱して清浄表面を作製した（Fig. 4.7 (a)）。清浄化した基板を 900 ^oC に加熱し、原料ガス（$Zr(BH_4)_4$）を導入して 2 時間成長させながら表面の変化の様子を逐次、

記録した。Fig. 4.7 (b)は、薄膜成長前、清浄化した基板を 900 ^{o}C に加熱したときの RHEED 像である。直後に $Zr(BH_4)_4$ を導入し始めた。Fig. 4.7 (c)は $Zr(BH_4)_4$ 導入から 60 min 経過後の RHEED 像で、(b)とは異なるストリークパターンが現れており、薄膜が成長していることがわかる。成長は 2 時間行い、Fig. 4.7 (d)は成長終了直後、基板加熱終了後の RHEED 像である。2×2 のストリークパターンが出ており、ZrB_2(0001)再構成構造が表面に配列していることを示している。この条件で作製した薄膜の膜厚は、15 ~ 30 nm 程度である。

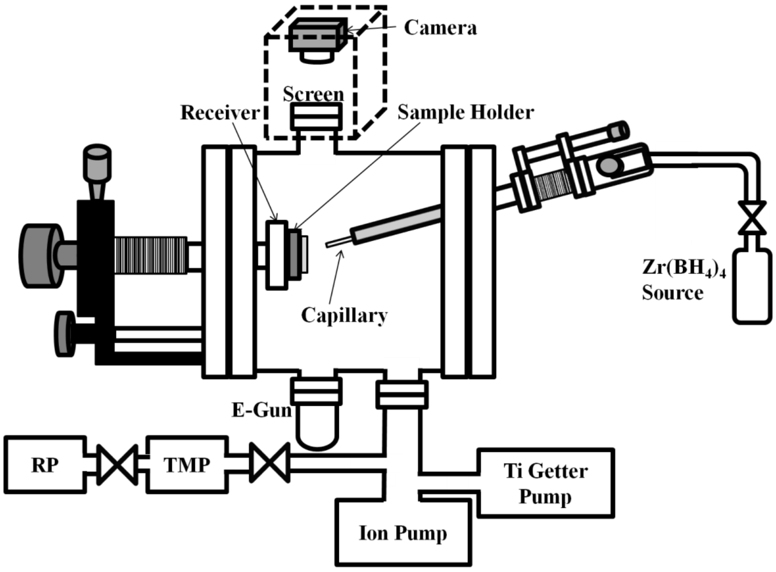

Figure 4.5 UHV-CVD 成長室の構成.

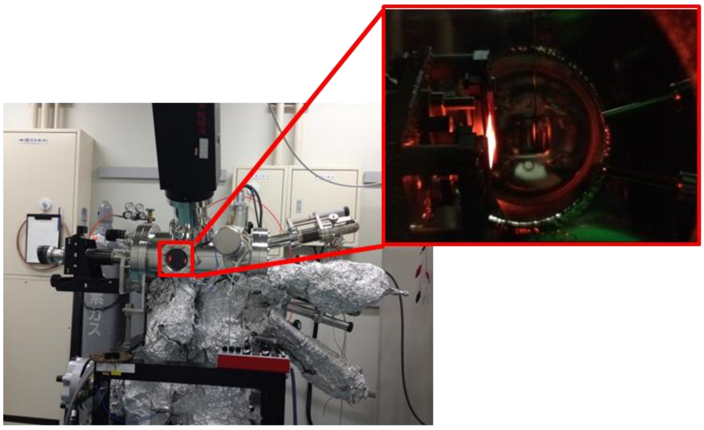

Figure 4.6 ZrB_2 薄膜成長の様子.

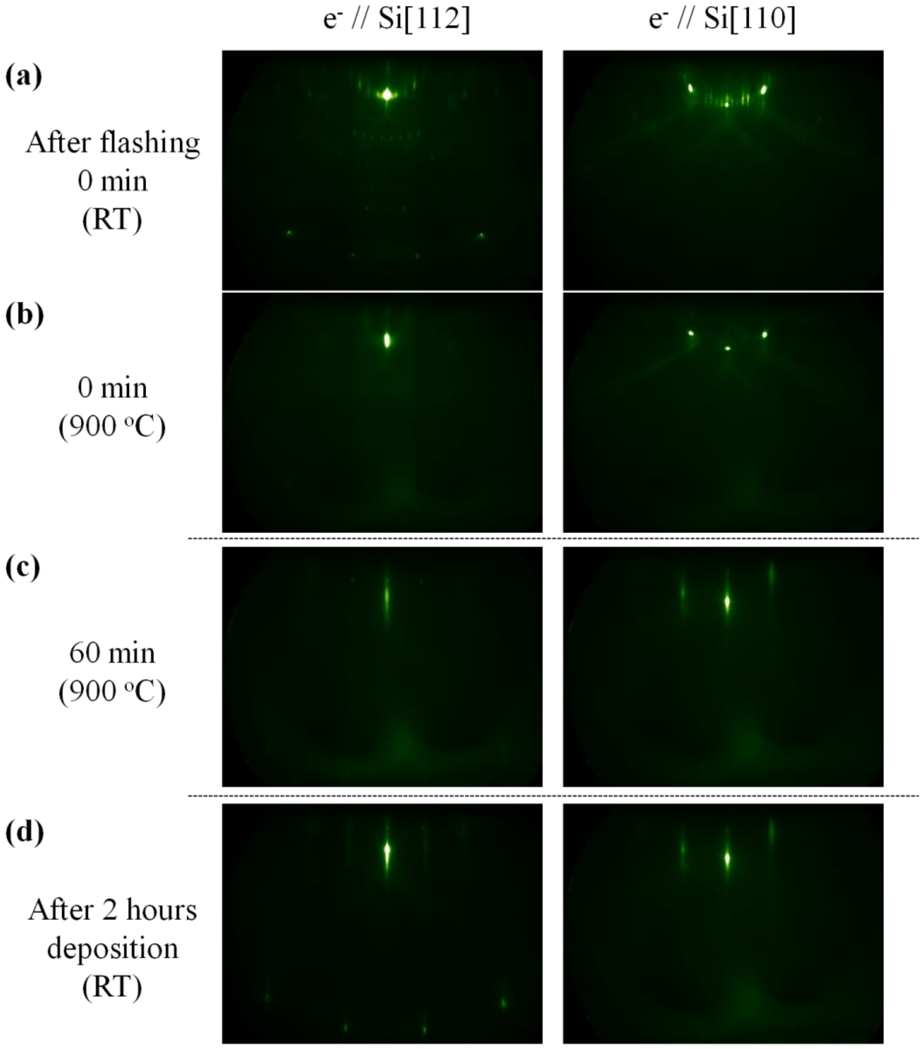

Figure 4.7 Si(111)上への ZrB_2 薄膜成長の RHEED 観察像. (a) Si(111)基板の清浄化直後. (b) 成長前, 基板温度 900 ^{o}C. (c) 成長開始 60 min 後, 基板温度 900 ^{o}C. (d) 成長終了直後.

本研究では、ZrB_2(0001)/Si(111)を UHV 中でアニールすることで得られる、Si の形成する 2 次元薄膜であるシリセンを観察する。シリセンの形成には、まず試料を UHV 中で加熱して脱ガスする（600 ^{o}C、12 hours、> 1.0×10^{-10} Torr）。次に、試料を UHV 中でアニールする（800 ^{o}C、15 hours、> 1.0×10^{-10} Torr）。アニールしている間に酸化膜が除去され、基板の Si が拡散して ZrB_2(0001)上に 2 次元的な

膜を形成することがわかっており（Fig. 4.8）、今回は、シリセンのもつドメインバウンダリーなどの特異な電子状態および構造を活かしてチャージアンプを用いた計測の応用例として示す。

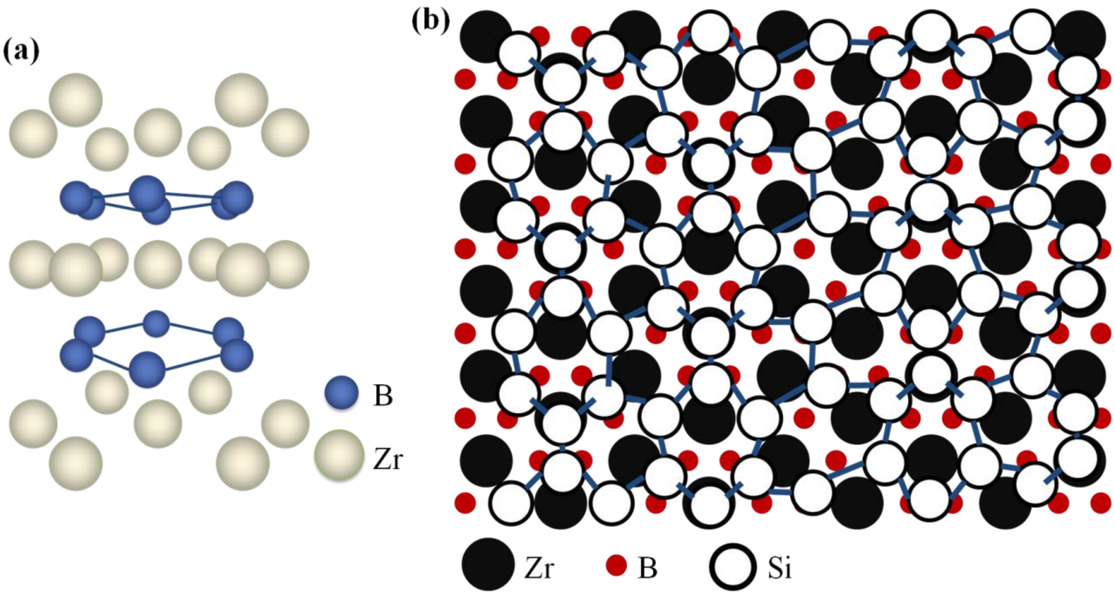

Fig. 4.8 (a) ZrB_2 構造モデルと, (b) ZrB_2(0001)上のシリセン[3].

Figure 4.9 に試料のセットされた試料ホルダーを示す。試料の固定にはタンタル（Ta）板を用いた。試料ホルダーはモリブデン（Mo）製で、右側と左側で 2 電極ある。

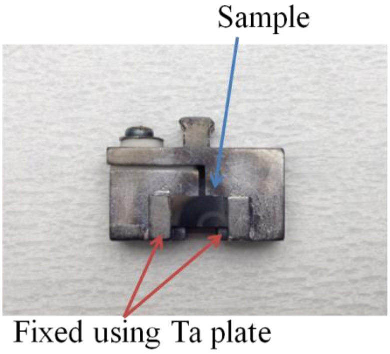

Figure 4.9　試料のセットされた試料ホルダー.

参考文献

[1]K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takanashi, and M. Takahashi, *Surf. Sci.* **164** (1985) 367.

[2]Y. Y-Takamura, F. Bussolotti, A. Fleurence, S. Bera and R. Friedlein, *Appl. Phys. Lett*. **97** (2010) 073109.

[3] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang and Y. Y-Takamura, *Phys. Rev. Lett*. **108** (2012) 245501.

第 5 章　観察測定の結果

本章では、第 4 章で示した方法に基づき作製された各試料の観察結果を示す。まず 1 節で Si(111)清浄表面の原子分解能観察結果について示す。2 節では UHV 中でアニールして得られた二ホウ化ジルコニウム表面上のシリセンの観察結果を示す。

5.1 Si(111)清浄表面の原子分解能観察と解析

まずは Si(111)清浄表面が形成されていることを STM 観察で確認する。使用する装置は本来、nc-AFM/STM として稼働しているので Dynamic-STM 観察を行うことができる。STM 観察は nc-AFM と比較して原子像を得やすく、表面を簡単に確認する指標となる。Dynamic-STM の計測原理は 2 章で説明した通りである。前章で示した手順で Si(111)清浄表面が形成していることを Fig. 5.1 には Si(111)清浄表面の Dynamic-STM 観察結果を示す。Fig. 5.1 (a)は走査範囲 150×150 nm^2 で走査して取得した Si(111)面の特徴的なステップ - テラス（step-terrace）構造である。ナノスケールで階段状の構造を形成していることがわかる。Fig. 5.1 (b)は走査範囲を(a)内の赤枠部に絞って観察した結果である。ステップ近傍に配置しているのは、Si(111)の DAS モデルで Unfaulted-half の三角形である。ステップ近傍では電子状態が高くなる傾向がある。第 2 層と第 3 層の間に積層欠陥のある faulted-half の三角形は電子状態が Unfaulted-half よりも高い。したがって、このステップ近傍に Unfaulted-half が並ぶ構造は、より安定な電子状態を取るための配置である。Si(111)表面のもつステップ近傍で電子状態が高くなることは STM、nc-AFM、および KPFM などを用いた観察によりよく示されている[1-3]。

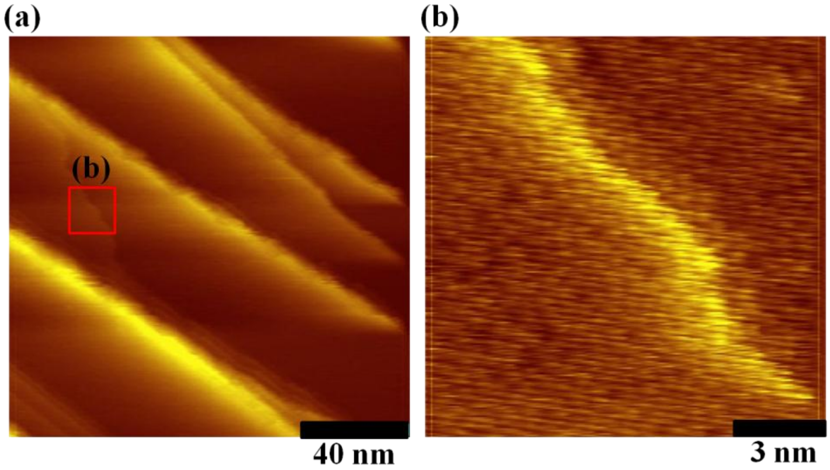

Figure 5.1 Si(111)の dynamic-STM トポグラフィック像. (a) 走査範囲 150×150 nm^2. (b) (a)内の赤枠部拡大像で 15×15 nm^2. 共通の条件としてそれぞれ試料バイアス電圧 V_s=+1.5 V, f_c=29.727 kHz, A=1.4 nm, 電流目標値 I_{set}=19 pA である.

以上より、前章に示した試料の清浄化手順で、十分に清浄な Si(111)-7×7 構造が得られることがわかった。次に、この清浄化した Si(111)表面でのチャージアンプを用いた nc-AFM 同時観察の結果を示す。まずはチャージアンプ出力の特性を示すためにナノスケールでの観察像、および nc-AFM トポグラフィック像と同時に取得したチャージアンプ出力の原子分解能像を示す。Fig. 5.2 (a), (b)は Si(111)上でフィードバック（ゲインおよび時定数）を最小にして nc-AFM 走査し、取得したナノスケールのトポグラフィック、Δf、およびチャージアンプ（CA 列）像である。(a)は Δf＝-30 Hz、(b)は Δf＝-100 Hz でそれぞれ近接させた。取得された Si(111)表面には、2 つのバンチングステップの間に 1 原子層分の高さのステップがある。Δf 像からフィードバックが弱く、探針-試料間距離がステップ近傍で近接していることがわかる。また、(b)ではバンチングステップが(a)よりも大きく描かれている。これは(b)の探針-試料間距離が(a)のときよりも近接しており、

フィードバックが弱いことで位置制御が追従できずにステップ近傍でオーバーシュートしていることを示している。これは(c)および(d)に示すトポグラフィック像の AB ライン上での断面プロファイルからもわかる。

このステップ近傍での距離変化を利用してチャージアンプ出力の変化を記録した（(a), (b)内 CA 像および断面プロファイル）。(a)のチャージアンプ像では一定のコントラストを示している。しかし、ステップ近傍で距離がより近接した(b)のチャージアンプ像では出力が 2 倍程度に増加しており、明らかな距離依存性が示されている。また、増加しているもっとも明るくコントラストの出た部分と、その周囲の少し明るい部分とに分けて見ることができ、もっとも明るくなったのは最近接したステップ端近傍であると推察される。

単純に探針-試料間距離の比較をすると、Δ*f*-z カーブから(b) は(a)よりも探針-試料間の距離が 0.5 nm 程度近接している。したがってチャージアンプ出力の変化分は、少なくとも 0.5 nm 程度の距離変化に起因している。

前述したように、ステップ近傍は他の部分に比べて電子状態がわずかに高い。北村らは、Si(111)のステップ近傍での CPD の他の部分とわずかに異なることを KPFM 原子分解能像観察で示している [3]。また第 3 章で示したように、チャージアンプ出力は C_{TS} および V_{CPD} とそれらの局所的な変化分を検出している（(3.5)式）。同じ範囲を、探針-試料間の距離のみ変化させて走査した(a)および(b)では局所的な V_{CPD} とその変化分 ΔV_{CPD} は、その部分ごとにおいて同じ値であったと仮定できる。この距離変化によるコントラストの変化をもたらしたのは C_{TS} の変化分 ΔC_{TS} である。したがってこの像は、チャージアンプ出力に ΔC_{TS} が寄与し得ることを示している。

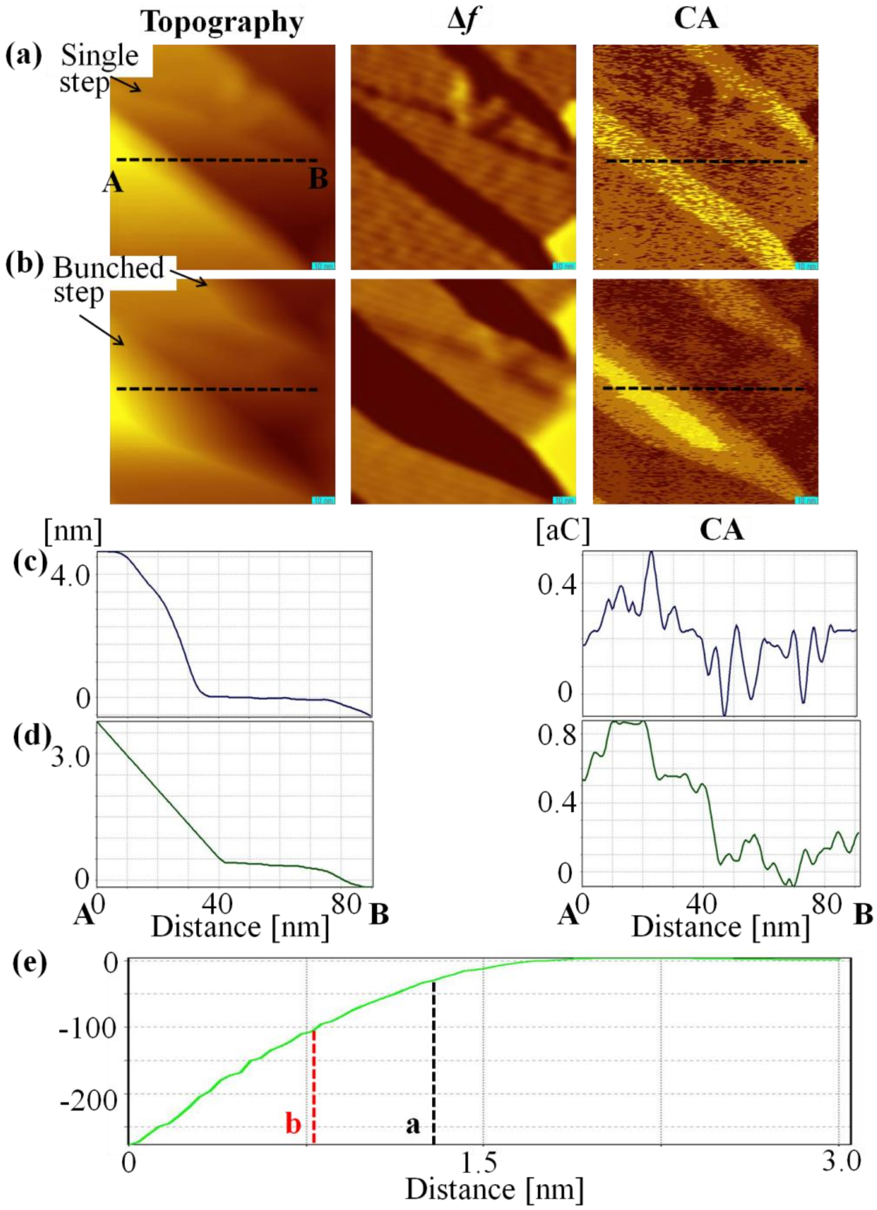

Figure 5.2 Si(111)清浄表面のナノスケール nc-AFM 観察像と同時に取得された Δ*f* 像およびチャージアンプ出力像. (a) Δ*f*= -30 Hz. (b) Δ*f*= -100 Hz. 共通の条件として,*A*=1.4 nm, f_c=29.727 kHz, V_s=0 V, scan speed 400 nm/s, 100×100 nm2. (c)および(d) それぞれ(a)および(b)の AB ライン上で取得した断面プロファイル. (e) Δ*f*-z カーブ.

次に nc-AFM 像とチャージアンプ出力の原子分解能観察結果を示す。Fig. 5.3 (a)および(b)は retrace モードの一回の走査で行われる右方向走査（往路）と左方向走査（復路）により同時に取得されたトポグラフィック、Δf、およびチャージアンプ像である。それぞれの像に描かれたメッシュはトポグラフィック像での Si(111)-7×7 ユニットセルの位置を囲んでおり、丸で囲んでいるのは同じくトポグラフィック像でのユニットセル内の 12 個の Si 吸着原子位置である。メッシュと丸く囲った原子位置と、チャージアンプ像のコントラストを比較すると、チャージアンプ像の原子コントラストの位相がわずかにずれていることがわかる。さらにこの原子コントラストの位相のずれはチャージアンプ出力像同士を比較しても起っている。先にも述べた通り、チャージアンプ出力は C_{TS} および V_{CPD} とそれらの局所的な変化分を検出する。原子分解能像の場合は、特に V_{CPD} とその局所的な変化分 ΔV_{CPD} が関与すると予想される。この実験で得られたチャージアンプ出力の位相のずれは、チャージアンプ出力が入力された電圧信号に対して微分的な応答をするためであると推察される。この位相のずれは、走査速度や表面の ΔV_{CPD} の構造に左右される。Si(111)のような周期構造をもつ表面を 100 nm/s 程度走査速度で走査した場合には原子コントラストが本来の原子の形状に沿って描かれる。しかし、走査速度がチャージアンプの帯域から大きく外れてしまうと、応答が減衰して変化分として捉えられなくなるため、出力が 0 に収束する。また、表面の ΔV_{CPD} の構造が長周期的であったり、もしくはステップ状の ΔV_{CPD} で変化している場合も同様である。ΔV_{CPD} の変化のエッジの部分で出力が変化してその後は 0 に収束する応答となることが予想される。チャージアンプは、それ故、長周期構造や走査速度のゆっくりとした計測には不適であることがわかる。

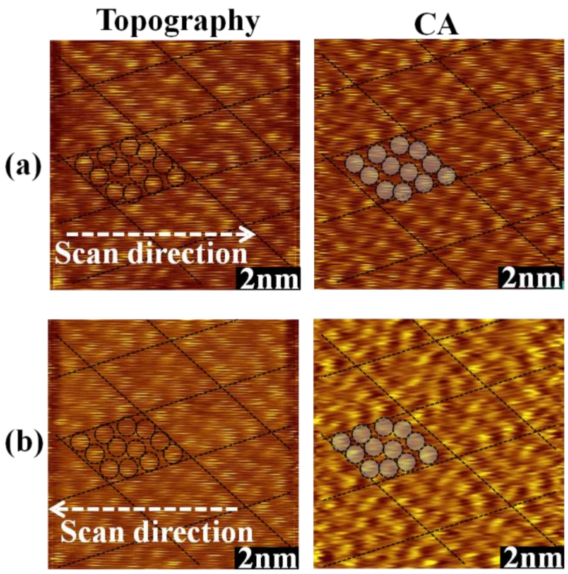

Figure 5.3 Si(111)上での nc-AFM トポグラフィック像、およびチャージアンプ出力像（CA）の原子分解能観察結果. スキャン方向は紙面に向かって, (a) 左から右, (b) 右から左. (a)および(b)は retrace モード（1 度の画像取得での探針の平面走査で往路と復路の 2 通りの画像を描画）で取得された像. 図内のメッシュはユニットセルを区切っており,トポグラフィック像の Si 吸着原子に相当する位置を丸で囲った. 計測条件は f_c=20.918 kHz, Δf =-1.0 Hz, A=2.1 nm, V_s=0 V, 91.3 nm/s.

Fig. 5.4には､高さ一定モードでnc-AFM走査して取得したトポグラフィック､Δf､チャージアンプ像を示す。上の結果と同様に、トポグラフィック像から高さ方向の探針の変位はないと考えることができる。Δf 像には何らかのコントラストが見られるが、原子の位置等を見分けられる程度の明瞭さはない。ここではチャージアンプ出力像のみ原子コントラストを示している。Fig. 5.3 で解析した

通り、原子コントラストの位相にずれがあることに注意して同一の 2 つの原子の AB ライン上で断面プロファイルを示した（Fig. 5.4 (c), (d)）。断面プロファイルから、Si 吸着原子の中心位置近傍でチャージアンプ出力の極性が反転している。V_s＝0 V で、トンネル電流の寄与が無いものとして全体の V_{CPD} から原子上とそれ以外の部分での変化分 ΔV_{CPD} を出力しているためであると考えられる。全体の V_{CPD} は、探針が試料に近接した瞬間に出力されるが減衰特性によって 0 に収束しているとみて良い。つまり、このチャージアンプの極性反転は、局所的に CPD が変化することに由来する。これはチャージアンプ像の原子コントラストで見られる位相のずれが、右方向走査と左方向走査で異なる点にも現れている。

CPD の変化が矩形波的であると仮定して、第 3 章で示したチャージアンプの応答特性をもとに、その矩形波を右から捉えるか左から捉えるかでチャージアンプ出力を考える。CPD を右から捉えるとチャージアンプ出力は矩形波の右端で正の極性に増大し、矩形波が一定値の部分では減衰特性を示す。その後、矩形波の左端で負の極性に反転して、周期的な CPD の場合にはその繰り返しとなる。こうした出力特性と、Fig. 5.3 の位相のずれから、チャージアンプ出力は電荷の分布変化の寄与によるものである。したがってチャージアンプの出力は、表面での電荷分布の「変化の瞬間」を捉えることができるアンプであると言える。

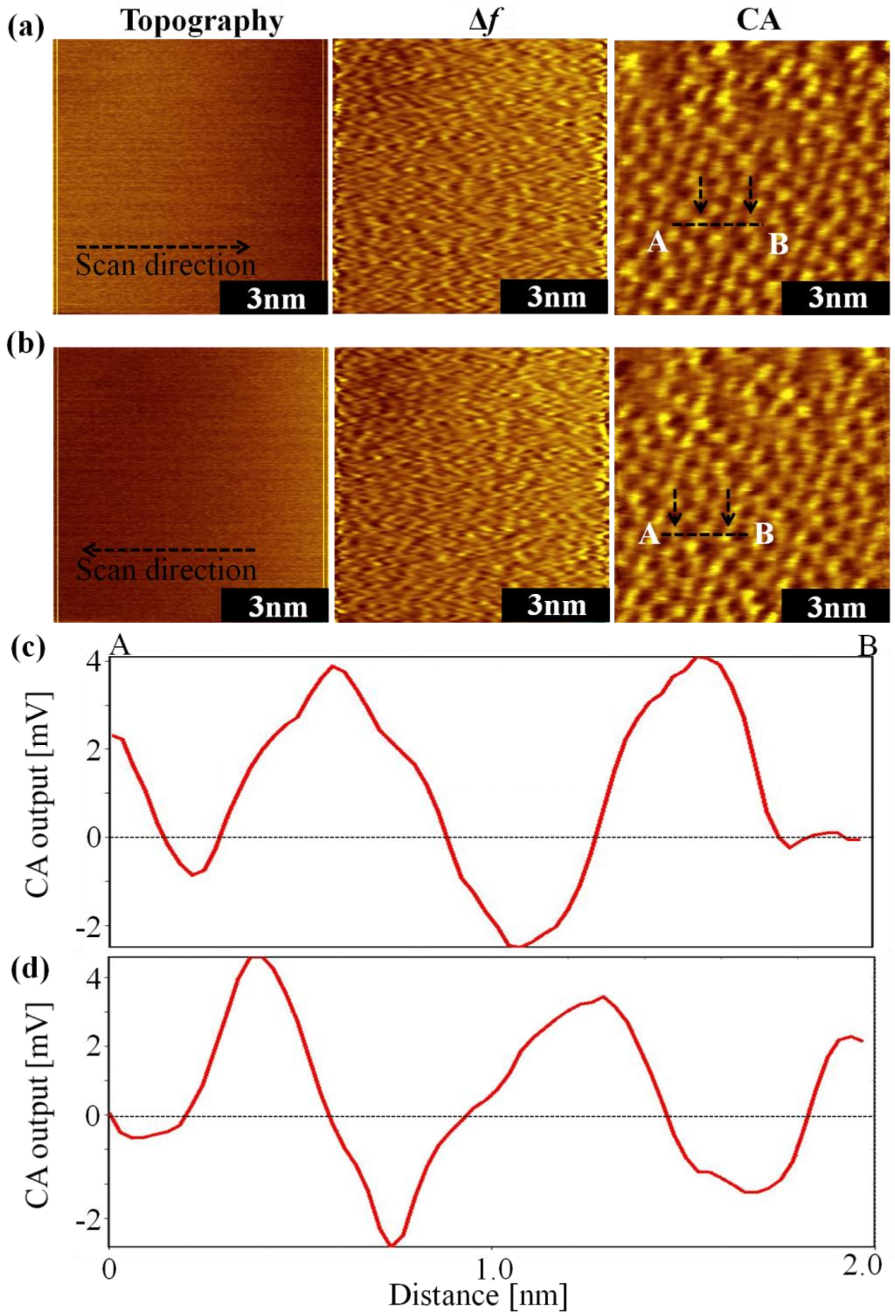

Figure 5.4 Si(111)上で高さ一定モード走査して得た nc-AFM トポグラフィック像、Δf 像、およびチャージアンプ出力像. それぞれ retrace 走査の(a) 往路および, (b) 復路. (c)および(d)はそれぞれ(a)および(b)のチャージアンプ出力像で AB ライン上の断面プロファイル. 計測条件は f_c=22.496 kHz, Δf =-9.0 Hz, A=2.1 nm, V_s=0 V, 108 nm/s である.

チャージアンプは、常に変化する量の計測に有効であることが示された。また本研究の nc-AFM 計測で使用する力センサーは常に 30 kHz 付近で振動している。つまり、試料のある一点上に探針を固定している状態でも距離変化が常に起っていることを意味している。Fig. 5.5 (a), (b)は、ある一点上で探針-試料間距離を変化させ、振動させたときのチャージアンプ出力の計測結果である。青色の点は力センサーの振動、赤色の点はチャージアンプ出力信号をそれぞれ表わしており、チャージアンプ出力信号の検出している物理量は変位電流に他ならない。通常、探針と試料は 2 つの極板モデルに相当するので正弦波状の動きに対して変位電流は正弦波状となる。Fig. 5.5 (b)は、探針-試料間距離を離して取得したチャージアンプ出力で、探針と試料の距離が離れているときにはチャージアンプ出力信号は正弦波的な応答を示した。一方、Fig. 5.5 (a)では探針-試料間の距離が近接した状態でチャージアンプ出力を取得し、正弦波的な応答ではなく、所謂のこぎり波のような応答を示した。これは、探針-試料間距離の近接に伴ってその間に生じる C_{TS} の変化分 ΔC_{TS} が大きく、C_{TS} を一定と見なせなくなったためである。

つまりこのチャージアンプ出力信号を一周期分で取出し、探針-試料間の距離関数としてプロットすることができる（Fig. 5.5 (c)）。実際にプロットしたものを見ると、最近接距離に向かって信号が増大していることがわかる。ちなみに図中の 0 nm は最近接距離に相当する。最近接点でチャージアンプ出力の極性が反転しているのは、Fig. 5.4 で述べた像の解釈の通り、検出している物理量が増減するときの変化の瞬間に相当する。ここでチャージアンプ出力信号に見られる 37 aC 程度の直流分は出力オフセットである。

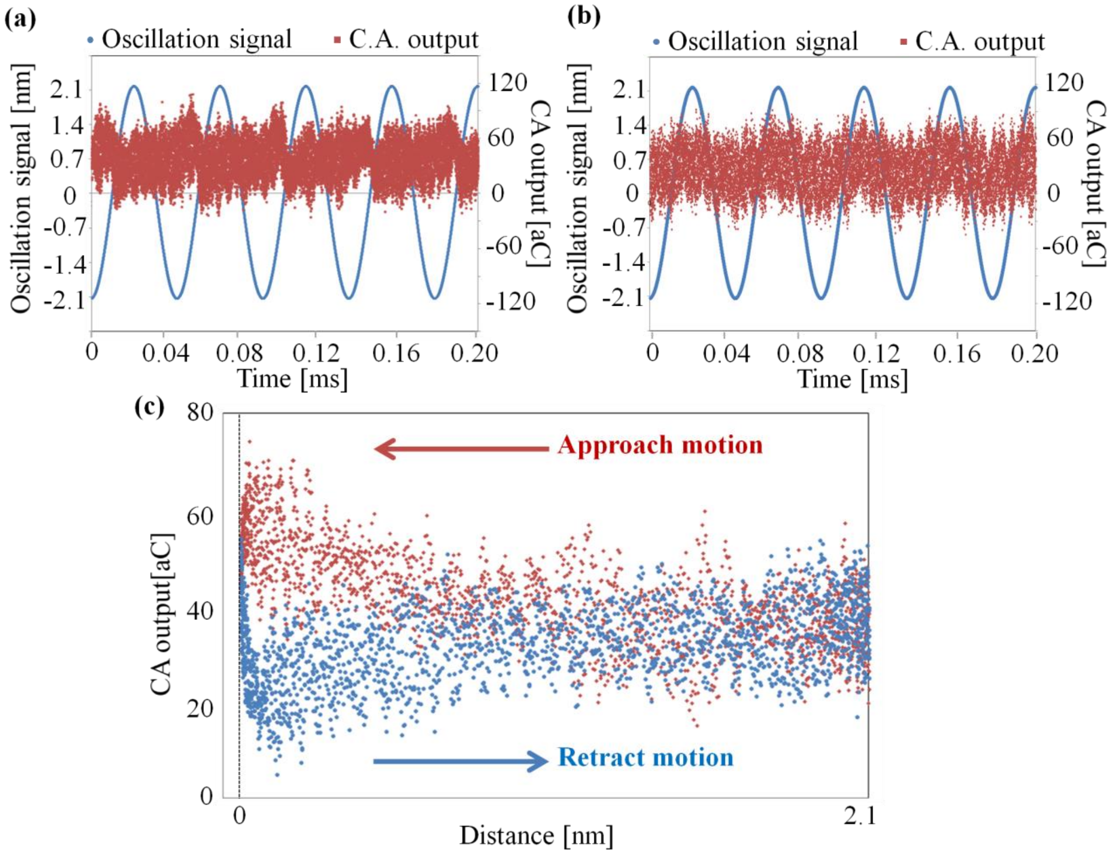

Figure 5.5 Si(111)上で探針の振動と同時に計測したチャージアンプ出力. それぞれ(a) 探針-試料間が近接している領域および (b) 探針-試料間距離が離れている領域で取得された. (c) (a)の信号から振動 1 周期分を取出して振動による探針-試料間距離の変化を x 軸としてプロットしたチャージアンプ出力の変化曲線. このときの最近接距離を 0 nm とし, V_s=0 V.

チャージアンプ出力像を用いれば、極性の反転以外にも特異な性質を示す計測を行うことができる。Fig. 5.6 はその一例である。(a)の走査の後、同一の条件で(b)の走査を行った。(a)では画像の上から 1/3 あたりで探針が試料にわずかに接触したように見え、わずかにコントラストの変化が見られる。しかし、その直後に取得した(b)では探針と試料表面との接触なしにコントラストが消失している。探針先端の電子状態がわずかに変化したためであると考えることもできるが、チャージアンプをこの他にも多様なコントラストの変化をもたらす。(c), (d), (e)の連続した走査で得られた像は、原子コントラストの局所的な変化、消失、および出現（赤枠内）といったコントラストの変化を示している。加えて、探針自体は表面からクラスターなどをピックアップした形跡はない。探針先端の電子状態や構造がゆっくりと変化してこのコントラストの変化をもたらすことは少なくないが、探針先端の状態が変われば像全体のコントラストが、探針先端の変化前後で異なるものとなる。本研究で得られたコントラストの変化はきわめて局所的である。したがって探針先端の変化に由来するものではないと推察される。原子分解能を示すチャージアンプ出力の解釈では、原子コントラストをもたらすのは局所的な CPD の変化である。このチャージアンプ出力像は CPD の揺らぎによってもたらされたものである可能性がある。本研究で使用した Si ウェハは、P をドープしている。P 原子が最表面、もしくは表面近傍に局在する場合、CPD が部分的に揺らぐことが予想される。

また、Si(111)清浄表面に配列している Si 吸着原子は、下層の Si 原子の結合長の範囲で探針との相互作用により室温でわずかに動く。Si 吸着原子が探針との相互作用で動くことで局所的に格子振動が起こり、エネルギーが散逸されてコントラストが変化する可能性がある。

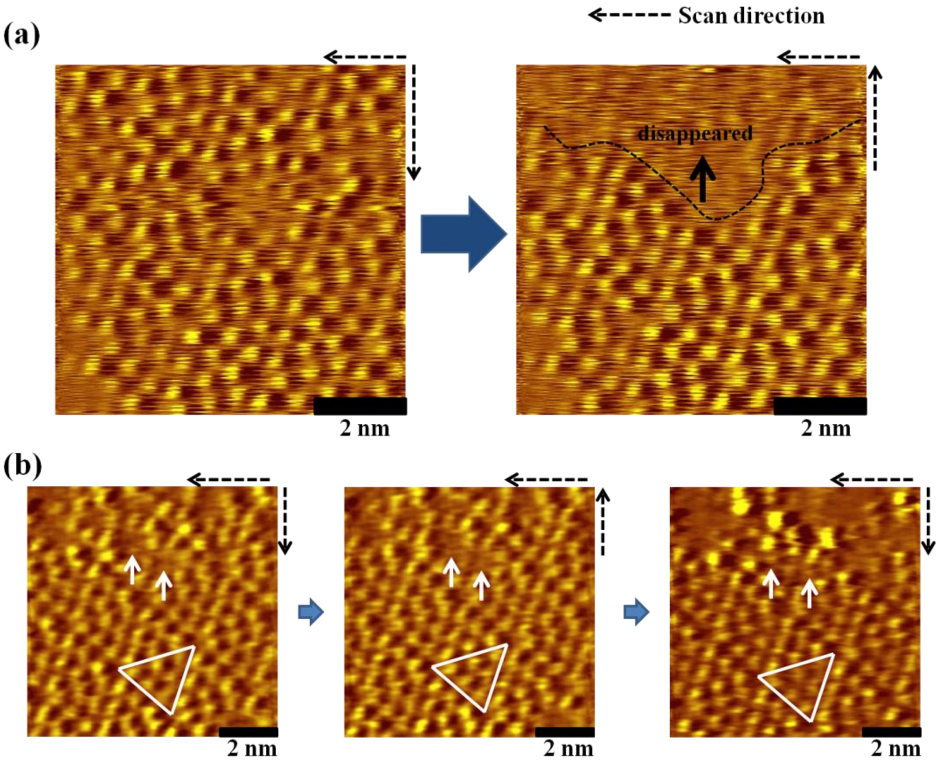

Figure 5.6 チャージアンプ出力像の原子コントラストの時間変化.
(a) f_c = 28.714 kHz, Δf =-17.0 Hz, A=1.4 nm, V_s=0 V, 83 nm/s, 8×8 nm^2.
(b) f_c = 30.489 kHz, Δf =-0.8 Hz, A=2.1 nm, V_s=0 V, 103 nm/s, 8×8 nm^2.
青矢印はそれぞれ像を取得した時間系列を示す. (a)では破線の上側のコントラストが消失している. (b)の各像を比較するとコントラストの変化や消失も見られる. さらに矢印の部分ではコントラストが再度現れている. 像はすべて高さ一定モードで取得された.

5.2 二ホウ化ジルコニウム薄膜表面の観察と解析[4, 5]

清浄な二ホウ化ジルコニウム表面上にシリセンが形成していることを確認するために、STM および nc-AFM を用いて表面の観察を行った。UHV 中で試料を

800 °でアニールした後に、室温まで冷却させてから観察を行った。Fig. 5.7 (a) は nc-AFM トポグラフィック像で、わずかにドメインバウンダリーの線状構造が見られ、清浄表面にシリセンが形成していることが示されている。(b)はテラス上の一部を拡大して、STM フィードバックで nc-AFM/STM 同時計測して得られた表面像である。STM トポグラフィックおよび<I_T>ドメインバウンダリーと Si 原子を観察することができる。隣合ったドメイン同士、Si 列の位相が揃う場合と位相がずれる構造がある。

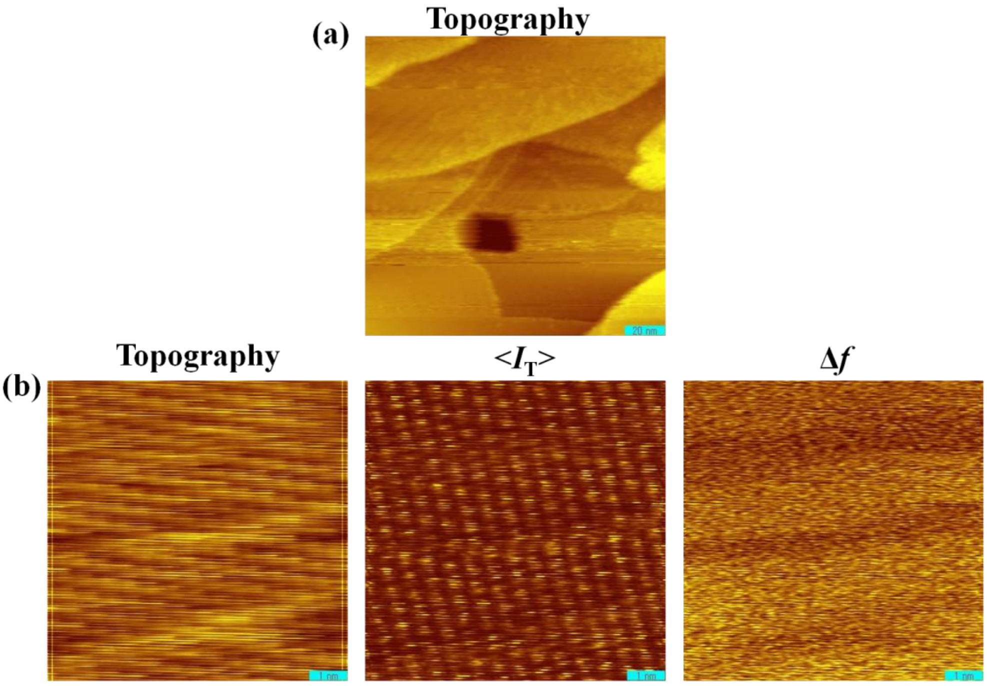

Figure 5.7 UHV 中で 800 °C で加熱して清浄化した ZrB_2(0001)/Si(111) 表面観察. (a) nc-AFM 像. f_c = 29.158 kHz, Δf =-2.0 Hz, A=1.4 nm, V_s=0 V, 150×150 nm^2. (b) nc-AFM/STM 観察像. f_c = 27.598 kHz, I_{set} =-19 pA, A=1.4 nm, V_s=+400 mV, 8×8 nm^2.エピタキシャルシリセンの形成が確認できる.

シリセンの構造を詳しく説明する。Fig. 5.8 は nc-AFM 走査で得られたトポグ

ラフィック、Δ*f*、エネルギー散逸像である。トポグラフィック、Δ*f* 像が原子分解能を示しており、画像の上半分は汚れが付着している。下半分には Si 原子とドメインバウンダリーが確認できる。この AB ライン上での断面プロファイルを見ると、ドメインバウンダリーの原子が低く、それ以外での原子はドメインバウンダリーの Si 原子位置に比べて 60 ~ 80 pm 程度高くなっている。一方、Δ*f* の断面プロファイルでは周波数の変化が他の部分に比べて大きい。またエネルギー散逸像を見るとドメインバウンダリーでより明るいコントラストを示し、探針の振動エネルギーの散逸が大きいことを示している。したがってドメインバウンダリーの Si 原子は探針が近接したときに、Si-Si 結合の範囲内で動いていると推察される。ドメインバウンダリーでの Si 原子の挙動がエネルギー散逸を大きくしており、また Δ*f* の変化が大きくなった要因である。上半分の汚れた表面とシリセンを比較しても、エネルギー散逸像ではシリセン全体が明るいコントラストを示している。

　シリセン表面は、Si－Si 結合の範囲内で探針の近接によって働く引力を受けて動きやすく、特にドメインバウンダリーでそれが顕著であると言える。表面全体として動きやすいということは、シリセンの直下にある ZrB_2(0001)表面との結合もわずかに伸び縮みしやすいことを示している。

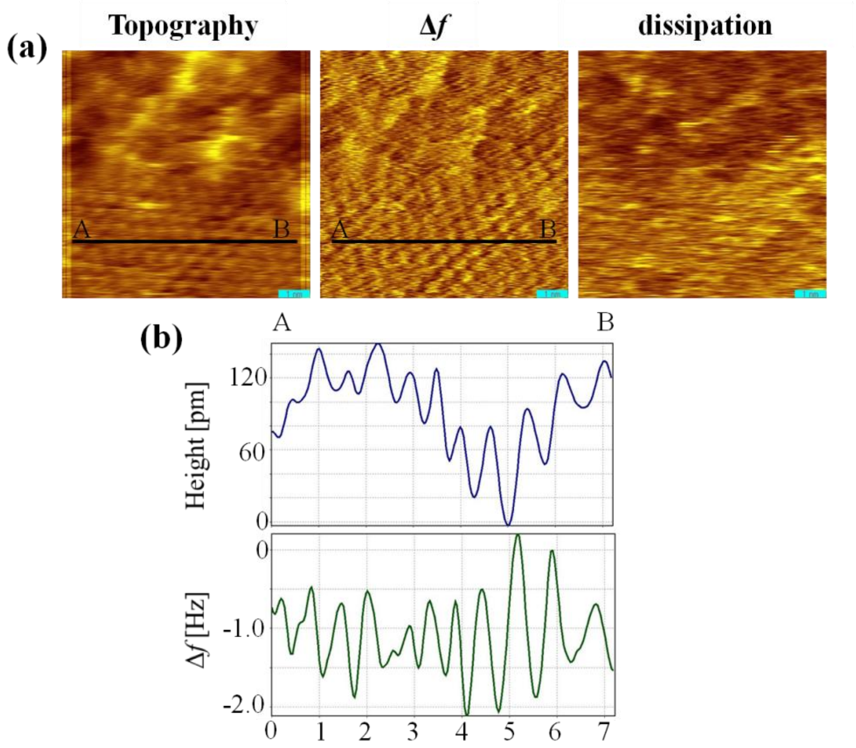

Figure 5.8 (a) シリセンの nc-AFM トポグラフィック, Δf, エネルギー散逸像像 (b) トポグラフィックおよび Δf の AB ライン上での断面プロファイル. f_c = 29.158 kHz, Δf =-3.5 Hz, A=700 pm, V_s=0 V, 8×8 nm^2.

1 つの Si 原子上で Δf –z カーブと同時に取得されたチャージアンプ出力を示す。Fig. 5.9 (a)はチャージアンプ出力、(b)は Δf –z カーブである。青線は遠方から試料表面に近接する方向への動きで、緑線は試料表面から離れる動きである。

Δf が負から正になる点で探針と試料が接触している。Δf –z カーブには 2 つの接触がある。ひとつはシリセンとの接触で、次の接触はシリセンを介した ZrB_2(0001)表面との接触であると推察される。測定前、探針先端は絶縁膜で覆った状態で使用した。絶縁膜で覆っているにも関わらず、探針先端と試料が接触したときにチャージアンプ出力に変化が見られる。Δf –z カーブ取得時の探針は z 軸方向にゆっくりと動いているので減衰特性をもつチャージアンプ出力は通

常、応答しない。しかし探針と試料が接触した点わずかに出力が負側にシフトし、Δf が 2 つ目の引力領域に切り替わった点でわずかに正側にシフトしている。その後、同じように負側と正側にシフトして、総合してオフセット値に収束するような応答を取っている。Fig. 5.10 より、探針-シリセンの衝突位置から次の衝突までの距離と、構造計算によるシリセンの Si 原子から Zr 原子までの距離がよく一致する。したがってこれは探針とシリセン間およびシリセンと ZrB_2(0001) 表面間で起る微小な電荷移動相互作用を検出していることが推察される。

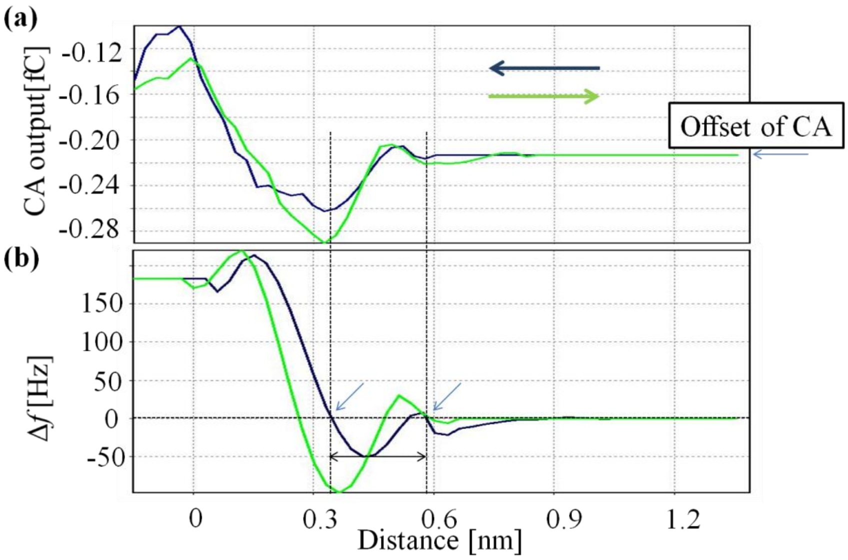

Figure 5.9 シリセン上での(a) チャージアンプ出力と(b) Δf の距離依存特性.

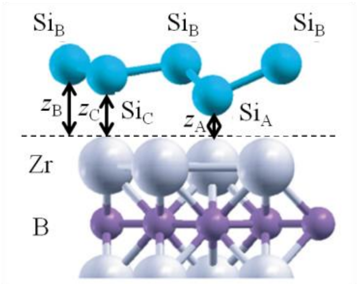

Figure 5.10 第一原理計算による ZrB_2(0001)上のシリセン[5]. Si 原子（Si_A, Si_B, Si_C）と Zr 原子間の距離は z_A = 0.2124 nm, z_B = 0.3026 nm, z_C = 0.2727 nm.

参考文献

[1] C. J. Chen: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 2008).

[2]T. Arai and M. Tomitori, *Appl. Surf. Sci*. **157** (2000) 207.

[3]S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki and C. B. Mooney, *Appl. Surf. Sci*. **157** (2000) 222.

[4] Y. Y-Takamura, F. Bussolotti, A. Fleurence, S. Bera and R. Friedlein, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 073109.

[5] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang and Y. Y-Takamura, *Phys. Rev. Lett*. **108** (2012) 245501.

第 6 章　考察

本章では、第 5 章で示した Si(111)清浄表面および UHV 中でアニールした二ホウ化ジルコニウム表面の観察結果について考察を行う。

まずは Si(111)のチャージアンプ出力観察から、北村らの KPFM 観察結果[1-3]を基にして Si(111)清浄表面での局所的な CPD で、探針-試料間の静電容量を見積もることができることを示す。

次に、チャージアンプを用いた電荷移動相互作用の検出の可能性を示す。

6.1 Si(111)清浄表面の原子分解能観察結果を用いた考察

ナノスケールでの観察から、同一の走査範囲で探針 - 試料間距離を変化させてチャージアンプ出力を計測することで、C_{TS} の変化分 ΔC_{TS} を計測できることを示した。また、原子スケールで nc-AFM 像との同時計測から、チャージアンプ出力の原子コントラストと、実際の原子位置とでは位相がずれていることを示し、V_{CPD} の変化の瞬間を捉えているためであると解釈した。

チャージアンプを用いた Si(111)清浄表面での原子分解能観察の結果から、原子コントラストをもたらした物理量は ΔV_{CPD} であると示した。これは、Si(111)で原子レベルの ΔV_{CPD} がわかっていれば、(3.5)式よりある探針-試料間距離で C_{TS} を見積もることができることを意味している。Si(111)清浄表面での KPFM 観察結果はいくつかの報告例がある[1-3]。Fig. 6.1 に代表的な例として、北村らの報告にある Si(111)上での V_{CPD} の値を示す[1]。彼らは p-Si(111)上に Au を堆積させてその部分的な V_{CPD} の変化を Si(111)基板と比較しながら観察している。いま、Au の CPD は関係しないので無視して、Si 吸着原子上とそれ以外の部分での CPD

の差に着目する。(b)中の白線上での断面プロファイルが(a)で、実測値は実線で表わされている。Si 吸着原子上では V_{CPDSi}=-0.13 V 程度であり、それ以外の部分では $V_{CPDother}$=-0.09 V 程度である。

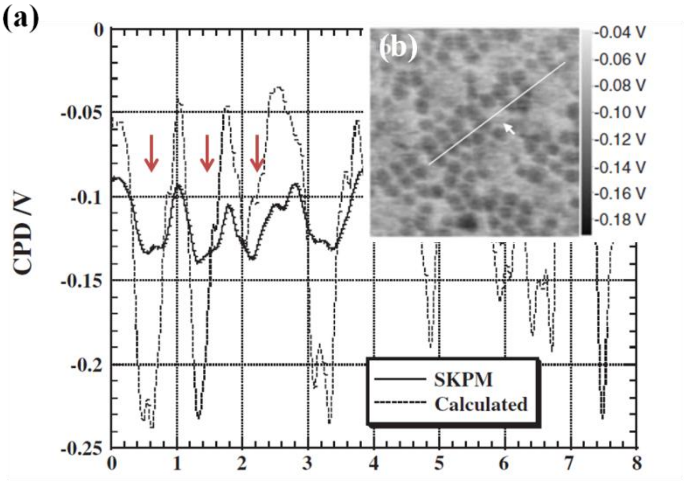

Figure 6.1 Au を堆積させた Si(111)表面の KPFM 観察[1].

　この V_{CPDSi} と $V_{CPDother}$ を、チャージアンプへの簡単な電圧入力信号として考える。-0.13 V － -0.09V までの実線の傾きのある区間での距離（0.2 nm）と Si 吸着原子上で-0.13 V 一定と仮定できる区間（0.3 nm）を、Fig. 5.4 のスキャン速度 108 nm/s を用いて時間スケールに変換した。Si 吸着原子から次の Si までの距離は本研究の間隔と異なるため、-0.09 V 一定として扱った。Fig. 6.2 (b)は、以上の仮定で時間スケールに変換した V_{CPD} の電圧入力信号である。第 3 章で作製したチャージアンプの計算モデルを用いてチャージアンプの応答解析を行った。本研究で得た Si 吸着原子上でのプロファイルと、計算モデルの C_{TS} を調整してチャージアンプ出力の計算結果を一致させることで C_{TS} を 30 fF と見積もった。STM 計測では C_{TS} はおよそ 0.1 ~ 10 fF 程度と計測される[4-13]。本研究では、力センサーに用いた水晶振動子の電極や探針の配線に用いた金線と、試料表面とが生じる容量を加算する必要がある。STM 計測の場合には探針以外の部品の位

置が試料表面から離れているため、周辺の容量の寄与が比較的小さい。したがって、今回見積もった 30 fF は妥当な値であると推察される。

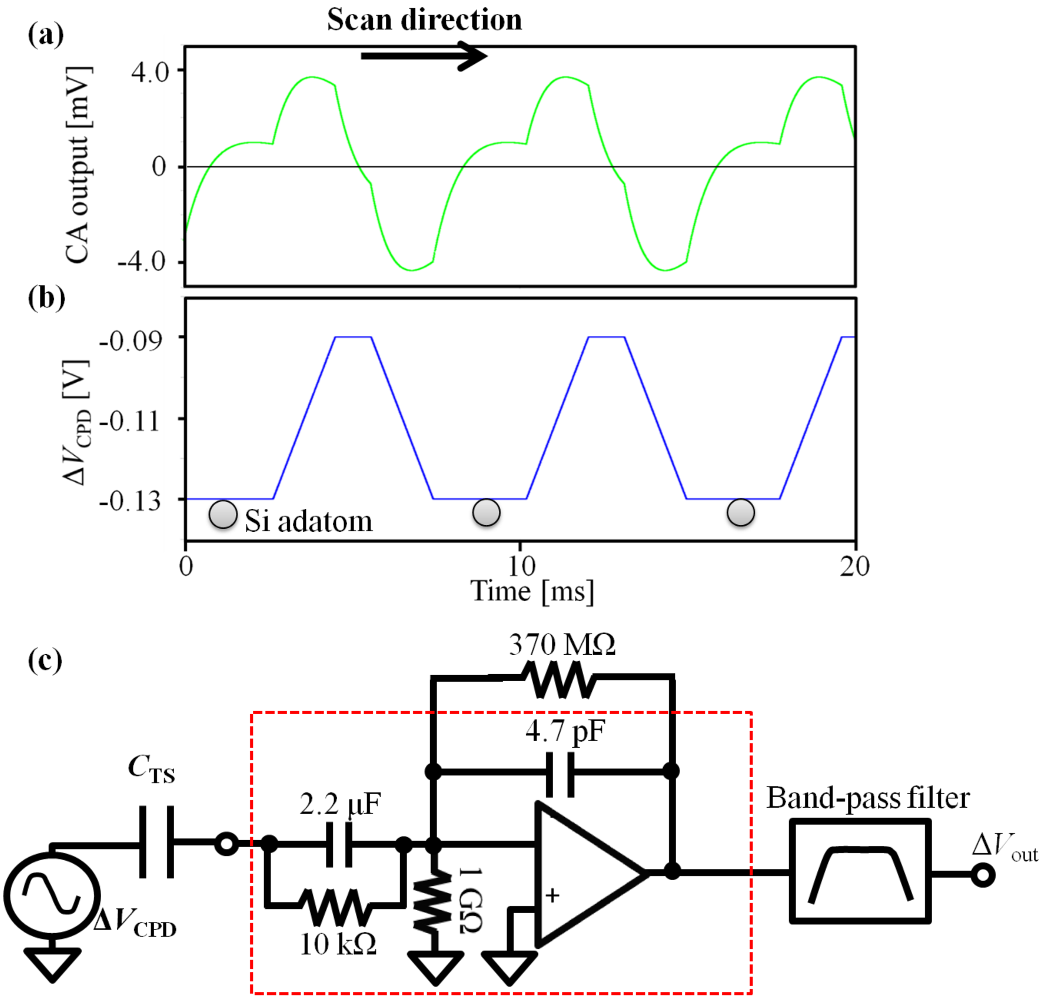

Figure 6.2 (a) Si 吸着原子上とそれ以外の部分とを仮定した V_{CPD} 入力に対するチャージアンプ出力の計算結果. (b) Fig. 6.1 の V_{CPD} 断面プロファイルを基にした ΔV_{CPD} 入力信号. (c) 実験結果に対して計算結果をフィッティングしたときの計算モデル. C_{TS} = 30 fF として見積もった.

一方、チャージアンプは印加した V_{CPD} 信号のオフセット分を検出していない。

これは、探針の材料に関係なく、表面における CPD 分布の相対的な差を検出していると考えることができる。したがって、表面のサイトごとの CPD がどのように分布しているかを簡易に知る計測法となる可能性がある。

チャージアンプ出力信号のデータ解析では、探針-試料間が離れているときには正弦波状の変位電流を示したのに対し、近接したときには C_{TS} の変化が支配的になることを示した。CTS の変化を計測した際のチャージアンプ信号の変化から、速度成分の寄与が明らかとなった。この速度成分は、探針の振動を制御しており、振幅を振動周波数を記録しているので既知である。チャージアンプ信号の速度成分との相関を以下の式で表わす。

$$\Delta V_{\mathrm{CPD}} \propto \left({}^{\Delta C_{\mathrm{TS}}}/_{\Delta z}\right)\left({}^{\Delta z}/_{\Delta t}\right) \times V_{\mathrm{CPD}} \tag{6.1}$$

ここで、$z = z_0 + \Delta z = z_0 + A \sin \omega t$ であり、z : 探針－試料間距離、z_0 : 探針 - 試料間の最近接距離、A : 探針の振動振幅、ω : 探針の角振動周波数である。

V_{CPD} が既知の場合、チャージアンプ出力信号から力センサーの振動による位置変化、つまり速度成分を除去し、信号を積分して探針 - 試料間の静電容量としてプロットすることができる。Fig. 6.3 は、$V_{\mathrm{CPD}} = 1$ と仮定してチャージアンプ信号から静電容量を実測した結果（赤実線）と、平板-平板モデルによる探針-試料間の静電容量近似（青破線）である。平板 - 平板モデルの静電容量は、古典電磁気学から対面する平面の面積 S を用いて以下の式で得られる。

$$C_{TS} = \epsilon_0 {}^{S}/_{z} \tag{6.2}$$

以上の結果から、$V_{\mathrm{CPD}} = 1$ と仮定した場合の最近接距離での探針 - 試料間の静電容量は 4 fF 程度である。本研究では、球体 - 平板モデルによるフィッティング[14]も行ったが、変化曲線のフィッティングが取れなかった。一方で平板 - 平

板モデルでは良く一致する結果となった。これは、計算に用いる探針の形状による効果が大きいことがわかっている。つまり、チャージアンプから得られた静電容量曲線と探針－試料間の接触電位差によって、探針の形状と探針 - 試料間の最近接距離を推定できる可能性を示唆している。

チャージアンプ出力を表わす(3.5)式から、第 1 項は探針－試料間距離に依存する静電容量を取得するため、表面計測における垂直方向成分であると言える。同じく第 2 項は、試料表面の表面電位の差を取得するので、平面方向成分である。実験結果から 2 つの成分は分離可能であることが示されており、2 つの計測を合わせることで V_{CPD} や C_{TS} などの情報を取り出すことができる。

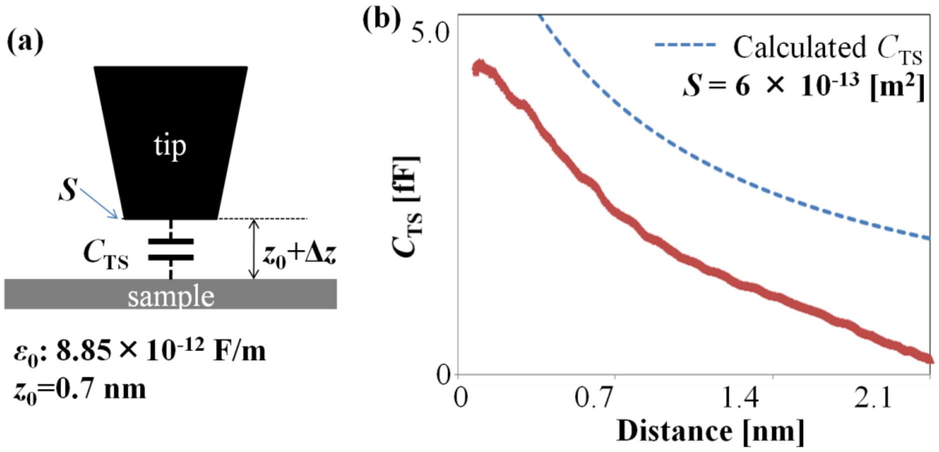

Figure 6.3 (a) 探針および試料の平板 - 平板モデル. (b)チャージアンプ信号から得られた静電容量曲線（赤実線）と,平板 - 平板モデルから計算した静電容量曲線（青破線）. 最近接距離 z_0 = 0.7 nm と, 対面する面積 $S = 6\times10^{-13}$ m^2 として計算した.

ここまでの結果と考察で、チャージアンプ信号を表わす(3.5)式が正しいことが示された。一方で、チャージアンプ出力の原子分解能像が、極性の反転以外にも原子コントラストの局所変化といった興味深い性質を示している。原因として少なくとも、電荷移動による変化と格子振動による変化の 2 つの可能性が予想される。例として、電荷移動によるコントラスト変化の可能性を Fig. 6.4 に示す。近接相互作用により試料から探針、もしくはその逆方向への電荷移動が起こり、エネルギー準位の変化が寄与したと推察した。

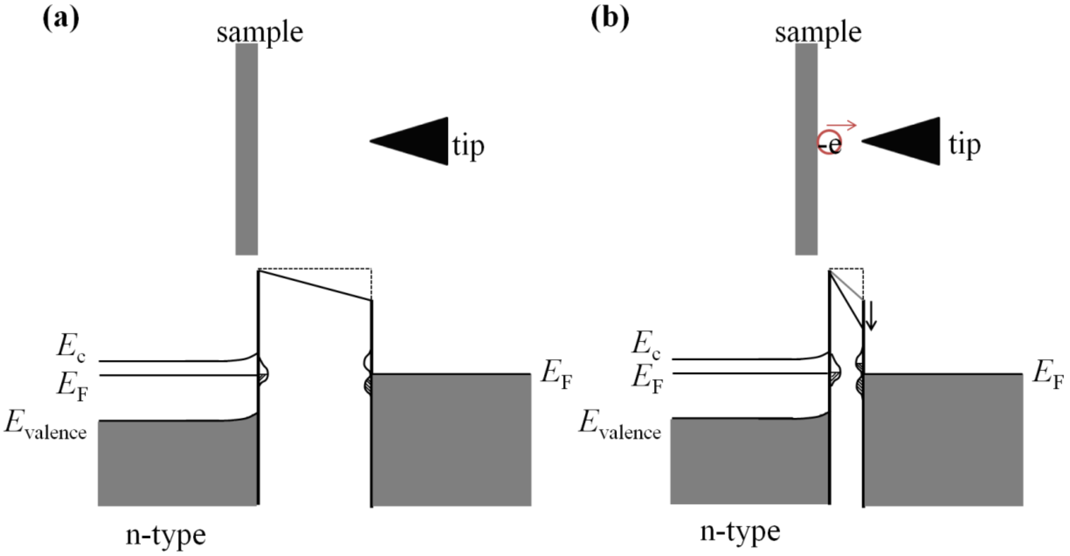

Figure 6.4 (a) 探針と試料が離れているときのエネルギー準位の関係. (b) 探針と試料が近接して試料から探針に電荷移動が起こったと仮定したときのエネルギー準位の変化. 試料はn型Si半導体で探針の先端にはSiクラスターが付着していると仮定した.

6.2 二ホウ化ジルコニウム薄膜表面の観察結果を用いた考察

二ホウ化ジルコニウム薄膜表面の観察結果では、チャージアンプ出力と Δf-z カーブを同時に計測した。結果として、チャージアンプ出力の振舞いが探針-シリセン間およびシリセン-ZrB_2(0001)表面間の電荷移動相互作用を検出している可能性を見出した。電荷移動相互作用は、物体間の距離が近接したときに電荷がやり取りされる安定化相互作用である。電荷移動は結合や吸着が起こる直前の現象であり、化学結合や吸着現象などを解析するための鍵であることが知られている。電荷移動はきわめて瞬間的な相互作用であり、検出は困難であると考えられてきた。しかし、これを捉えることができれば、例えば TiO_2 の光触媒機能を詳細に解析することができる。

実証のためには例えば、試料表面にレーザー光を照射して光励起された電子が探針に移動するといった瞬間的な電荷移動相互作用を、チャージアンプを用いて捉えられるかを確認する必要がある。

参考文献

[1]S. Kitamura, K. Yonei, M. Iwatsuki, C. B. Mooney and Y. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys*. **44** (2005) 8113.

[2]S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki, *Appl. Surf. Sci*. **140** (1999) 265.

[3]S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki and C. B Mooney, *Appl. Surf. Sci*. **157** (2000) 222.

[4] J. R. Matey and J. Blanc, *J. Appl. Phys*. **57** (1985) 1437

[5]C. D. Bragg and P. J. King, *J. Phys. E* **21** (1988) 147.

[6]H. P. Kleinknecht, J. R. Sandercock, and H. Meier, *Scanning Microsc*. **2** (1988) 1839.

[7]C. C. Williams, W. P. Hough, and S. A. Rishton, *Appl. Phys. Lett*. **55** (1989) 203.

[8]R. C. Barrett and C. F. Quate, *J. Appl. Phys*. **70** (1991) 2725.

[9]M. Dreyer and R. Wiesendanger, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*. **61** (1995) 357.

[10]H. Tomiye, H. Kawami, M. Izawa, M. Yoshimura, and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 3376.

[11]J. J. Kopanski, J. F. Marchiando, and J. R. Lowney, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 242.

[12]N. Nakagiri, T. Yamamoto, H. Sugimura, and Y. Suzuki, *J. Vac. Sci. Technol*. *B* **14** (1996) 887.

[13]S. Kurokawa and A. Sakai, *J. Appl. Phys*. **83** (1998) 7416.

[14]S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann and J. Berger, *Eur. Phys. J. B.* **2** (1998) 5.

第 7 章　結論

本研究は、チャージアンプを用いた新しい表面計測手法の開発を目的として自作 UHV の nc-AFM/STM 装置にチャージアンプを組込んで計測を行った。

第 2 章では SPM 技術の中で STM、AFM、nc-AFM、および KPFM の計測原理について説明し、その装置構成を示した。また、周辺技術について紹介し、本研究で使用した力センサー（qPlus センサー）の特徴を詳細に説明している。加えて、上記の SPM 技術を基盤とした応用例を示した。

第 3 章ではチャージアンプの原理について解説し、本研究でのチャージアンプ出力モデルを示した。また、チャージアンプ出力への理解を深めるために、チャージアンプの計算モデルを、回路シミュレーションソフト LTSpice を用いて構築し、その入出力特性を示した。加えて、チャージアンプ出力像および出力信号を解析するために、使用した HQA-15M-10T の正確な計算モデルとしてフィッティングを行った。

第 4 章では、観察した試料の調整方法について述べた。Si(111)および ZrB_2(0001)/Si(111)の清浄表面を得る手順を示した。

第 5 章では、計測結果を示し、第 6 章では結果の考察を行った。Si(111)清浄表面での観察は、主にチャージアンプの出力特性を実証するものである。これにより、チャージアンプ出力が C_{TS}、V_{CPD} およびそれらの変化分 ΔC_{TS}、ΔV_{CPD} の寄与によるものであることがわかった。ある V_{CPD} 分布をもつ表面上で距離を変化させてチャージアンプ出力の変化を計測することで ΔC_{TS} および、それを積分して得られる C_{TS} を距離に応じてプロットすることができることが示されている。加えて、KPFM の観察結果と照合することでチャージアンプ出力から C_{TS} を見積もることができることを示した。さらに、静電容量の変化曲線から、探針の形

状および探針 - 試料間の距離を推定できる可能性を示した。

800 ^{o}C でアニールして得られる $ZrB_2(0001)/Si(111)$上のシリセンの nc-AFM と STM 観察から、探針の近接による引力でシリセン薄膜が柔軟に動いていることがわかった。絶縁性の膜が覆った探針を用いて衝突させて取得した Δf-z カーブと、同時に取得したチャージアンプ出力から、探針ーシリセン間、およびシリセン - $ZrB_2(0001)$間でそれぞれ電荷移動相互作用が起こっている可能性を見出した。これによりチャージアンプを用いた電荷移動相互作用の検出手法となり得ると考察した。

本研究で取得されたチャージアンプ出力によるデータはすべて探針 - 試料間電圧を 0 V にして計測されたものである。得られた結果のまとめとして、チャージアンプの広い帯域特性から、KPFM に代わり接触電位差を計測する高速な表面計測手法として確立できることを示した。また、表面の電荷分布の揺らぎや、電荷移動の兆候の検出など、チャージアンプを応用した物体表面の局所的電子状態変化や物体間の相互作用検出の可能性を見い出した。電荷の揺らぎや電荷移動といった、物体の成長や化学反応に重要となる因子を解析できる計測法の開発は、将来のボトムアップ技術には不可欠である。現在までに取得し、解析したデータから、2 つの近接する物体間で起る電荷分布変化の解析に向けた新たな計測手法としての可能性を拓くことができたと考えている。

謝辞

本研究を行うにあたり、主指導教員の富取正彦教授には的確なご助言や研究方針のご指導を賜りました。5 年間の研究生活では、必要な物品等を快く揃えて頂き、不自由なく研究に邁進できました。博士前期・後期課程の研究生活を支えて頂き、誠に有難うございます。

笹原亮助教には、試料の調整法や実験装置の使用法について丁寧なご指導を賜りました。また、お忙しい中にも関わらず、私の研究について幾度となく議論を交わして頂けたことを、ここに深く感謝いたします。

また、主テーマ研究と副テーマ研究の関連から、副テーマ指導教員の高村由起子准教授からはシリセンに関するご助言およびご協力を賜りましたことを心より御礼申し上げます。

ここに、本紙面をかりまして謝辞とさせていただきます。

業績

(1) 国内学会

野上　真、新井　豊子、笹原　亮、富取　正彦、チャージアンプを用いたNC-AFM/STM による電子状態解析、応用物理学会　北陸信越支部学術講演会（2012.11）

野上　真、新井　豊子、笹原　亮、富取　正彦、チャージアンプを用いた非接触原子間力顕微鏡による表面状態解析、応用物理学会　北陸支部学術講演会（2012.12）

野上　真、新井　豊子、笹原　亮、富取　正彦、チャージアンプを用いた NC-AFM による探針試料間相互作用の検出、応用物理学会　春季学術講演会（2013.03）

野上　真、新井　豊子、笹原　亮、富取　正彦、チャージアンプを用いた nc-AFM による表面状態観察、応用物理学会　北陸信越支部　学術講演会（2013.11）

野上　真、新井　豊子、笹原　亮、富取　正彦、チャージアンプを組み込んだ NC-AFM による表面状態解析、応用物理学会　春季学術講演会（2014.03）

野上　真、新井　豊子、笹原　亮、富取　正彦、NC-AFM に組込んだチャージアンプの出力解析、応用物理学会　秋季学術講演会（2014.09）

野上　真、新井　豊子、笹原　亮、富取　正彦、NC-AFM に組み込んだチャージアンプと電流アンプ出力の同時計測、応用物理学会　春季学術講演会（2015.03）

野上　真、新井　豊子、笹原　亮、富取　正彦、チャージアンプを備えた nc-AFM による表面電子状態解析、応用物理学会　春季学術講演会（2016.03）

(2) 国際会議

Makoto Nogami, Tatsuya Sakuishi, Hiroaki Ooe, Toyoko Arai, Akira Sasahara, Masahiko Tomitori, Analysis of surface electronic states using nc-AFM with a charge amplifier, NC-AFM international conference 2013（2013.08）

Makoto Nogami, Toyoko Arai, Akira Sasahara, Masahiko Tomitori, Nanoscale capacitive analysis of surface states using a charge amplifier based on non-contact atomic force microscopy, NC-AFM international conference 2014（2014.08）

Makoto Nogami, Toyoko Arai, Akira Sasahara, Masahiko Tomitori, Tip-sample distance dependence of the output of a charge amplifier in NC-AFM, NC-AFM international conference 2015（2015.09）

(3) 投稿論文

Makoto Nogami, Akira Sasahara, Toyoko Arai, and Masahiko Tomitori, Atomic-scale electric capacitive change detected with a charge amplifier installed in a non-contact atomic force microscope, Appl. Phys. Express **9** (2016) 046601.

Makoto Nogami, Antoine Fleurence, Masahiko Tomitori, and Yukiko Yamada-Takamura, Stress distribution of epitaxial silicene investigated by a non-contact atomic force microscopy (in preparation)

(4) 共著論文

Hiroaki Ooe, Tatsuya Sakuishi, Makoto Nogami, Masahiko Tomitori, and Toyoko Arai, Resonance frequency-retuned quartz tuning fork as a force sensor for noncontact atomic force microscopy,　Appl. Phys. Lett. **105** (2014) 043107.