

学位論文要旨

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力顕微鏡の開発

Development of non-contact atomic force microscopy with a retuned fork force sensor based on a quartz tuning fork

金沢大学大学院 自然科学研究科 数物科学専攻 ナノ物理学研究室

大江 弘晃

The combined non-contact atomic force microscopy (NC-AFM)/scanning tunneling microscopy (STM) is a powerful tool to analyze the local density of state of electron on a sample surface and discuss the local property of the nano-scale structures. We proposed to detect sensitively the energy dissipation as well as interaction and/or tunneling current between an oscillating tip and a sample surface by using NC-AFM/STM. In the aim of high-sensitive measurement of interaction force and energy dissipation, we developed a retuned fork force (RTF) sensor which has a high Q-value as a force sensor for NC-AFM, and built the UHV NC-AFM/STM system suitable to use the RTF sensor.

In this thesis, we expounded the features of our home-built UHV NC-AFM/STM system, the noise reduction of the signal detection system and the performance of the RTF sensor. The RTF sensor is the two-prong type force sensor made with a quartz tuning fork. In order to apply the quartz tuning fork to the force sensor for NC-AFM, a tip has to be attached at the end of the prong. In order to cancel the imbalance due to the tip attachment, we re-tuned the resonance frequency of the tip attached prong to that of the other intact prong. Because of this fabrication method, a high Q-value led a resonant state of two prongs is obtained.

After the optimization of the RTF sensor and signal detection system, we showed the result of UHV NC-AFM/STM observation on Si(111)7x7 reconstruct surface. Atomic resolution force, tunneling current and energy dissipation measurement with the RTF sensor was demonstrated. We propose that the RTF sensor is feasible for the high sensitivity force, current and dissipation measurement.

探針試料間相互作用力とトンネル電流を同時計測する非接触原子間力顕微鏡・走査型トンネル顕微鏡複合機(NC-AFM/STM)は、試料表面電子状態の解析や有機分子内構造の可視化など近年多くの成果を上げている。本研究では、従来の力と電流の同時計測に加えて探針から試料へと散逸するエネルギーを計測することで、原子単位の非保存的相互作用の影響を検出することを提案した。そのために、力と散逸エネルギーの高い検出感度が期待できる力センサーである音叉型水晶振動子を応用した RTF センサーの開発、および RTF センサーの使用に適した超高真空 NC-AFM の構築を行った。本論文の概要を、以下に章立てて示す。

第 1 章では、研究背景として、表面科学における走査型プローブ顕微鏡(SPM)と表面科学の歴史について述べた。次に、実空間での原子分解能表面構造観察が可能な SPM である走査型トンネル顕微鏡(STM)と原子間力顕微鏡(AFM)の概要と、近年報告された非接触原子間力顕微鏡・走査型トンネル顕微鏡複合機(NC-AFM/STM)を用いた研究を紹介した。その後、本研究が目指す NC-AFM/STM の発展形として、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同時計測による非保存的相互作用の検出とその可能性、研究目的の達成に向けて本研究で行うことを述べた。最後に、本論文の構成とその概要を説明した。

第 2 章では、本研究で用いる SPM である、STM と NC-AFM の測定原理について説明した。

STM は探針試料間にバイアス電圧を印加した状態で、探針を試料表面から 1nm 程度の距離まで接近させると流れるトンネル電流を試料表面の観察に利用する。探針試料間距離に指数関数に依存するトンネル電流は原子一つ分の距離変化で一桁強度が変化するため STM は一原子を識別する程の高い空間分解能が得られることを、トンネル遷移要素と金属・半導体の仕事関数を用いて説明した。

NC-AFM は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探針と試料の距離を近づけ、探針と試料の間に働く相互作用力によるカンチレバーの共振周波数の変化を表面観察に利用する。この共振周波数の変化(周波数シフト, Δf)を用いた非接触力検出法は周波数変調(FM)法と呼ばれる。FM 力検出法では、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、探針に働く力を逆算する際の周波数シフトの取り扱いが異なることを説明した。また、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が、バネ定数と探針試料間相互作用引力の大小関係によって計測に利用できる最小振幅があることを述べた。NC-AFM 用力センサーには、大振幅計測に用いられる Si 単結晶から微細加工技術によって作成された Si カンチレバー(バネ定数が 100N/m 以下)と、小振幅磯国用いられる音叉型水晶振動子を応用した qPlus センサー(バネ定数が 1000N/m 以上)が広く利用されている。

次に、NC-AFM 計測に利用する FM 力検出法の雑音と検出限界について説明し、NC-AFM の力の最小検出感度を改善するには、小さな定数(k)、高い共振周波数(f_0)、高い Q 値(Q)が適していることを示した。最後に、NC-AFM/STM を用いて探針試料間相互作用力と同時検出できる、トンネル電流と散逸エネルギーについて説明した。

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 について説明した。

まず、UHV チャンバーの構造と排気系について説明した。我々の UHV チャンバーは Load Lock(LL) チャンバー、Preparation(Pre)チャンバー、Main チャンバー、Evapo-ration(Eva)チャンバーの四チャンバー構成である。空気バネ除振台とメタルスタック除振台を組み合わせ、機械的振動を抑制する。次に、自作した NC-AFM/STM の構造と、RTF センサーの加振・変位検出に使用する浮遊容量補償回路を用いた検出回路の構成を示した。図 1

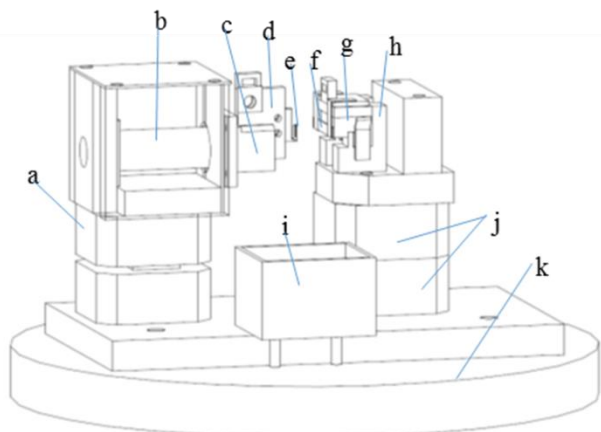


図 1 NC-AFM の構造図

- (a)高さ方向粗動ステージ(b)微動用チューブピエゾ
- (c)力センサーホルダー受け(d)力センサーホルダー
- (e)力センサー(f)試料(g)試料ホルダー
- (h)試料ホルダー受け(i)NC-AFM 用プリアンプ
- (j)水平方向粗動ステージ(k)除振台

は自作した NC-AFM の構造図。本研究で使用する NC-AFM/STM 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、外部から伝搬する機械的雑音を抑制する。また、検出回路の雑音源と出力される信号の関係から RTF センサーの変位信号の雑音を低減する方法を説明した。図 2 は我々が想定している熱雑音と浮遊容量を含めた検出系の等価回路である

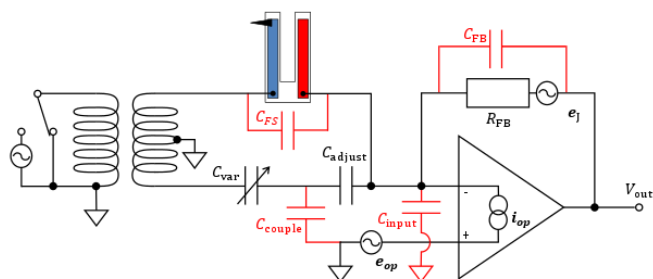


図 2 想定する雑音源と浮遊容量を含めた検出系の等価回路。 e_{op} はオペアンプの入力換算電圧雑音密度、 i_{op} はオペアンプの入力換算電流雑音密度、 e_j は帰還抵抗 R_{FB} のジョンソンノイズ。

図 2 のオペアンプの入力換算電圧雑音密度 e_{op} に注目すると、 e_{op} は信号線と GND の静電結合による静電容量 (C_{couple}) を通過して出力に現れることがわかる。そのため、 C_{couple} と電流アンプ反転入力端子の間に直列に接続されている、 C_{input} に小さな静電容量を用いる

ことで、 e_{op} に由来する雑音の低減が期待できる。

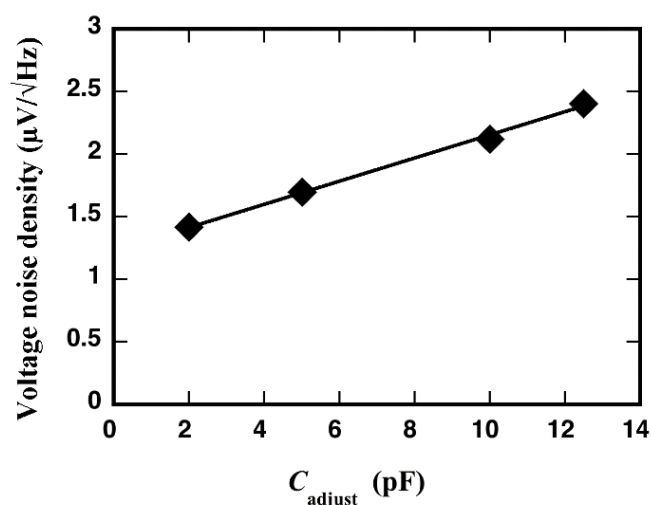


図3 RTFセンサーの動作周波数帯($f \approx 30$ kHz)での電圧雑音密度と C_{adjust} の関係

図3は C_{adjust} の静電容量を2pF、5pF、10pF、12.5pFと変化させた場合に電流アンプが出力する電圧雑音密度の比較である。 C_{adjust} を小さくすることで雑音が低減できることが確認できた。

また、 C_{adjust} と出力信号の雑音の関係を示したこの計測は、小さな入力換算電圧雑音密度を持つオペアンプを電流アンプに用いることで、変位検出系の雑音を低減が可能であることも示唆している。

我々の検出系では、変位検出用電流アンプに低い入力換算電圧雑音を持つ広帯域オペアンプ OPA656 を使用し、 C_{adjust} に2pFのコンデンサを使用することで、RTFセンサーの動作周波数帯では電流アンプ帰還抵抗のジョンソンノイズが支配的となるまで変位信号の雑音を低減できた。

第4章では、本研究で独自に開発した、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 RTF センサーについて説明した。まず、水晶振動子が NC-AFM 用の力センサーの素材に適している点を述べ、音叉型水晶振動子を応用した力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力センサーは一本プロング型である理由を示した。

次に、本研究で考案した RTF センサーの作成方法を示し、従来の二本プロング型力センサーの作成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成した RTF センサーの性能を比較、評価した。

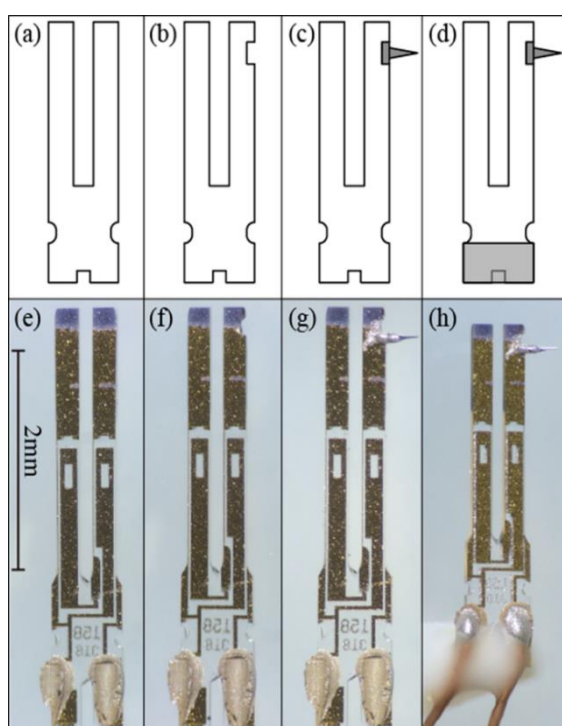


図4. RTF センサーの作成手順
 (a,e)未加工の音叉型水晶振動子。
 (b,f)プロング先端を削る。
 (c,g)プロング先端に探針をつける。
 (d,h)音叉の支持部を接着固定する。

本研究で考案した RTF センサーの作成方法を、図4を使って説明する。まずパッケージ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とり切れ込みを入れる (b,f)。可能な限り微量の導電性接着剤でプロング先端に探針を取り付ける (c,g)。探針の接着固定後、力センサーの共振周波数を調べ、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}) と近くなるように、探針と水晶振動子の間に導電性接着剤を追加して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、探針の機械的固定と電気的接続を強固にするためである。 $f_{\text{RTF}} = f_{\text{TF}}$ となる時、探針と接着剤の合計荷重とプロングを削った分の荷重は等価となり、RTF センサーは音叉型水晶振動子の高い Q 値が得られる。

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/STM 計測の結果について説明する。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した。Si(111)清浄表面に UHV 中で加熱処理を施すことで作成した 7x7 再構成表面を試料に用いた計測を行い、取得した観察像から RTF センサーによる力・電流・エネルギー散逸の高感度同時計測の可能性を述べる。

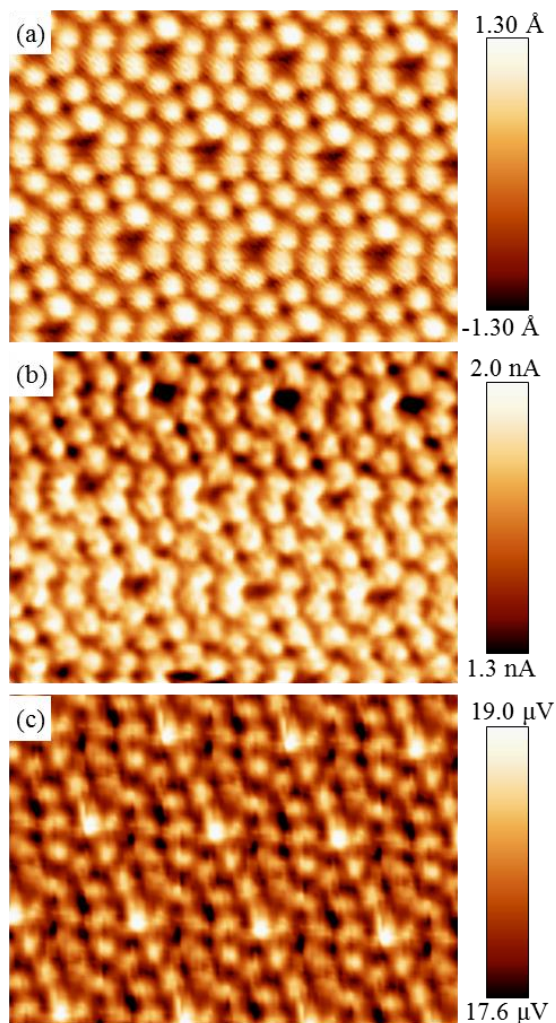


図5はRTFセンサーを用いて取得した周波数一定モード(a)高さ像(b)トンネル電流像(c)散逸エネルギー像である。この計測から、RTFセンサーを用いた力・電流・散逸エネルギーの原子分解能同時計測が可能であることが確かめられた。散逸像から、この計測で7x7再構成表面のAdatom上での散逸は、RTFセンサーの一振動周期当たり2meVという微小なエネルギー散逸であった。また、Adatom上とユニットセル境界上で散逸するエネルギーの差(約0.7meV/cycle)を識別していることから、RTFセンサーは探針試料間の比保存的な相互作用を1meV/cycle以下のオーダーかつ原子分解能で検出できる可能性があることを示した。

図5 RTFセンサーで取得した Si(111) 7x7 再構成表面の(a)高さ像(b)電流像(c)散逸像。S/Nを向上させるために像内の7x7周期構造の等価位置で平均する処理を施している。観察条件は、 $f_0 = 37190$ Hz、 $Q = 15000$ 、 $\Delta f = -30$ Hz、 $A = 210$ pm、 $V_s = +400$ mV、走査範囲： 8×8 nm²、走査速度： 2.7 nm/s。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめ、本研究の結論として RTF センサーが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ことを述べた。

第7章では、2015年にレーゲンスブルク大学で行った、qPlus センサーを用いたイオン性結晶の大気中 FM-AFM 計測についての説明を追記した。

2013年に FM-AFM を用いた KBr(100)表面の大気中原子分解能観察が報告された。この報告の中で、大気中計測の場合 FM-AFM の観察像の S/N が強い振幅依存性を持ち、KBr(100)表面で働く近距離力の減衰長 75pm と同程度の振幅で最大の S/N が得られるが、それ以外の振幅では急激な S/N の低下が生じることが示された。しかし、これは FM 力検出法の雑音理論では説明できない効果であった。

この振動振幅と観察像の S/N の関係を明らかにするために、力センサーの一次共振モードと二次共振モードを同時に加振する Bimodal 計測を用いて、KBr(100)表面の観察を行い、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した。

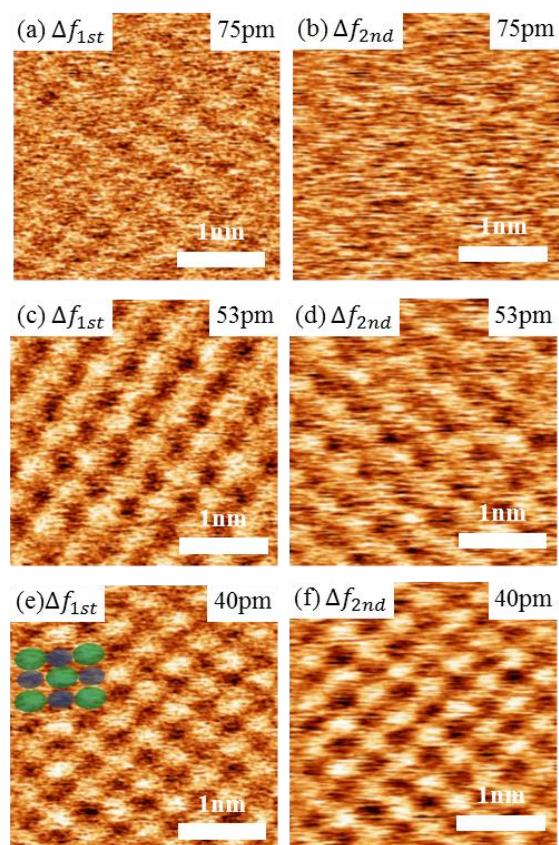


図6 異なる振幅設定で取得した KBr(100)表面の大気中 FM-AFM 像。図(e)中に KBr(100)表面の原子配列を示した。

図6は、異なる振動振幅で Bimodal 計測を行い取得した、KBr(100)表面の高さ一定モード観察像である。それぞれの計測の振幅設定値は(a,b) $A_{1st} = A_{2nd} = 75 \text{ pm}$ (c,d) $A_{1st} = A_{2nd} = 53 \text{ pm}$ (e,f) $A_{1st} = A_{2nd} = 40 \text{ pm}$ 。この計測では、 $A_{1st} = A_{2nd} = 50 \text{ pm}$ 程度まで振幅を小さくすると原子像が得られはじめた。また、 $A_{1st} = A_{2nd} = 40 \text{ pm}$ の計測が最も良い S/N を示した。また、一つの共振モードのみを加振した場合は $A \approx 75 \text{ pm}$ で最も良い S/N が得られた。このことから、大気中 FM-AFM 計測の S/N は、力センサーのすべての振動モードの振幅の和、振動サイクル全体において探針が試料に最も近づいた時と最も遠のいた時の距離の差によって決まると考えられる。この S/N と振幅の関係について、大気暴露によって試料表面に形成された水膜の存在を考慮して説明した。