高速液中周波数変調原子間力顕微鏡の開発とそれを 用いたカルサイト結晶溶解過程の原子レベル解析

著者	宮田 一輝
著者別表示	Miyata Kazuki
雑誌名	博士論文本文Full
学位授与番号	13301甲第4409号
学位名	博士(工学)
学位授与年月日	2016-03-22
URL	http://hdl.handle.net/2297/45441

doi: 10.1063/1.4802262



博士論文

高速液中周波数変調原子間力顕微鏡の開発と それを用いたカルサイト結晶溶解過程の原子レベル解析

Development of High-speed Liquid-environment Frequency Modulation Atomic Force Microscope and Its Application to Atomic-level Investigation on Calcite Crystal Dissolution Processes

金沢大学大学院自然科学研究科 電子情報科学専攻

- 学籍番号 1323112009
- 氏 名 宮田 一輝
- 主任指導教員名 福間 剛士
- 提出年月 平成28年1月

目 次

第1章	序論	1
1.1	研究背景	1
	1.1.1 表面と表面科学	1
	1.1.2 固液界面で生じる現象	2
	1.1.3 表面計測・観察技術	3
	1.1.4 原子間力顕微鏡の固液界面への応用	5
1.2	本研究の目的	6
1.3	本論文の構成	7
第2章	原子・分子間相互作用 1	.0
2.1	はじめに	0
2.2	基本相互作用 1	0
2.3	2つの原子・分子間に働く相互作用	13
	2.3.1 主な原子・分子間相互作用	4
	2.3.2 実際の原子・分子間相互作用	9
2.4	固液界面における相互作用 2	22
	2.4.1 表面の水和・溶媒和構造	22
	2.4.2 AFM による固液界面の計測	23
第3章	原子間力顕微鏡 2	:5
3.1	走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 2	25
	3.1.1 走査型トンネル顕微鏡 (STM) ź	25
	3.1.2 原子間力顕微鏡 (AFM)	26
3.2	AFM の動作モード 2	27
	3.2.1 コンタクトモード AFM	27
	3.2.2 ダイナミックモード AFM	29
3.3	FM-AFM の装置構成	37
	3.3.1 カンチレバー	39
	3.3.2 レーザダイオード・フォトディテクタ	11

	3.3.3	PLL	42
	3.3.4	移相回路	42
	3.3.5	AGC 回路	42
	3.3.6	PI 制御	43
	3.3.7	スキャナ及び高圧アンプ	43
第4章	高速ス	キャニングシステムの開発	46
4.1	研究背	· 景と目的	46
4.2	分離型	高速スキャナの開発........................	47
	4.2.1	要求仕様	47
	4.2.2	分離型高速スキャナ	47
	4.2.3	試料・カンチレバー取付機構の改善	48
	4.2.4	XY 試料スキャナと試料取付機構	50
	4.2.5	Z 探針スキャナとカンチレバー取付機構	53
4.3	低ノイ	ズ広帯域高圧アンプの開発	57
	4.3.1	高圧アンプと分解能	57
	4.3.2	要求仕様	57
	4.3.3	回路構成	58
	4.3.4	帯域・ノイズ評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	30
4.4	性能評	"価	31
	4.4.1	スキャニングシステムのフィードバック帯域	31
	4.4.2	コンタクトモードイメージング	34
4.5	まとめ	•	36
第5章	低遅延	・広帯域周波数検出器の開発	37
5.1	周波数	検出器	37
	5.1.1	周波数検出器の概要	37
	5.1.2	周波数検出器の問題点	38
5.2	位相同	期ループ (PLL)	38
	5.2.1	周波数シフトの検出とカンチレバーの励振	38
	5.2.2	PLL 回路の基本構成 (39
	5.2.3	アナログ PLL とデジタル PLL	70
5.3	開発環	境,	71
5.4	FM-Al	FMにおけるPLL	73
	5.4.1	M-PLLと乗算式位相比較器 ,	73
	5.4.2	S-PLL と減算式位相比較器,	75

5.5	振幅・位相検出器の実装方法の検討...............	76
	5.5.1 振幅・位相検出器の実装	76
	5.5.2 振幅・位相検出器の基本構成	78
	5.5.3 位相検出器	85
	5.5.4 LPF 型検出器	85
	5.5.5 BPF 型検出器	87
	5.5.6 BEF 型検出器	89
	5.5.7 HPF 型検出器	90
5.6	位相検出器の性能評価	91
	5.6.1 ノイズ評価	91
	5.6.2 帯域・レイテンシ評価	98
	5.6.3 高速 PM-AFM イメージング	99
5.7	PLL の実装	100
	5.7.1 実装方法	100
	5.7.2 LPF 型検出器による M-PLL	102
	5.7.3 HPF 型検出器による S-PLL	102
5.8	PLL の性能評価	103
	5.8.1 ノイズ性能	103
	5.8.2 帯域・レイテンシ評価	108
5.9	まとめ	112
生っキ	古法田沈粉亦钿匠了明为陌微碎	1 1 1
弗0早 61	高述同次 数 发 调 尿于间刀 剪 倾 <mark>势</mark>	115
0.1		110 115
	$0.1.1$ 小型 $\lambda \to \nu \to \nu \to -$	110 117
6 9	0.1.2 ル窓励版 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	117 190
0.2	同述 AFM コントローノの開光	120 190
6 2		120 191
0.5	1本町 武村町町町町 、	121 199
0.4		122
第7章	カルサイト結晶溶解過程の高速・原子分解能観察 1	125
7.1	研究背景と目的	125
7.2	カルサイト	125
	7.2.1 結晶構造	125
	7.2.2 へき開面の単原子ステップ	126
	7.2.3 結晶成長	127

	7.2.4 結晶溶解	128
7.3	実験条件	129
7.4	高速 FM-AFM によるリアルタイム観察.........	129
	7.4.1 溶解過程の広域スキャン	129
	7.4.2 テラスにおける高速原子分解能観察	131
	7.4.3 結晶溶解過程におけるステップ近傍の観察	131
	7.4.4 ステップ近傍における遷移領域の発見	131
7.5	遷移領域の解析	134
	7.5.1 探針による影響	134
	7.5.2 ステップ近傍における水和の影響	136
	7.5.3 方位依存性	139
	7.5.4 テラスと遷移領域のコントラスト	139
7.6	遷移領域の構造と結晶溶解メカニズム	142
	7.6.1 遷移領域モデル	143
	7.6.2 結晶溶解メカニズム	143
7.7	まとめ	144
第8章	結論	145
8.1	総括	145
8.2	今後の展望	146
謝辞		149
参考文南	载	150
研究実績		157

iv

第1章

序論

1.1 研究背景

1.1.1 表面と表面科学

急速に進歩するデバイス技術や医療技術の背景の一つに、表面科学の発展があ る.表面科学は、固体の「内部」とは異なる「表面」の構造や性質を探求する学 問である.現在までに広く認知されている物理・化学理論は、その多くが固体内 部のような連続的かつ均一な場を持つ条件下において示されている.その一方で、 表面においてはこのような理論が成立しない場合が数多く確認されている.1945 年にノーベル賞を受賞した W. E. Pauli が「"God made solids, but surfaces were the work of the Devil." (固体は神が創ったが、表面は悪魔が創った)」と述べた ように、表面における現象を制御することが難しく、またこれらの現象を科学的 に理解するには難しいとされていた.

しかしながら,20世紀後半から現在にかけて科学技術が進歩し,それに伴い表 面科学が重要なものになりつつある.例えば,パーソナルコンピュータやスマー トフォン,タブレットなどの電子製品を構成する電子デバイスは,単位面積あた りの情報量や動作速度,コストが年々改善している.これは,サブマイクロメー トルスケールでの微細加工技術によりトランジスタや MOSFET の高集積化が可能 となったためであり,Mooreの法則 [1]でも言われるように,この加工スケールは さらに微細化されていくことが予測される.特に,この微細加工を実現した要素 の一つであるエピタキシャル成長技術は,シリコン結晶基板及び酸化膜表面の表 面物性の差を利用して,選択的かつ局所的にシリコンを成長させることを可能に した [2].また近年では,微細加工の問題となる配線間のリーク電流を低減するた めに,シリコン表面にハフニウム酸化物を薄膜上に生成したゲート絶縁膜(high-k 絶縁膜)を用いる研究が盛んに行われており,実際に大幅なリーク電流の削減に 成功している [3].このよう表面に関する研究開発は近年の情報化社会の発展を支 えており,これらの基礎である表面科学は産業界において今後も重要な要素の一つになると推測される.

また産業にとどまらず、表面科学は幅広い分野の基礎研究の進展にも貢献して いる.近年研究が進められている、表面に光を当てることによって化学反応を誘 起する光触媒がその一例である.この反応は、光エネルギーによって表面上に生 成された正孔と誘起電子が、それぞれ特定の物質に移動し酸化・還元されること によって生じる.この反応前後で光触媒自身は変化や分解しないので、半永久的 に反応を誘起することも可能である.特に光触媒の一種である酸化チタン(TiO₂) は、水(H₂O)を酸素(O₂)水素と(H₂)に分離することができるため、クリー ンなエネルギー源として知られる水素を簡単に生成できる手法の一つとして検討 されている[4].このように光触媒技術をはじめとする表面科学が、将来起こりう る環境問題やエネルギー問題を解決する手段の一つとして注目を集めている.

1.1.2 固液界面で生じる現象

内部とは異なる表面の特性の一つに,表面近傍,すなわち気体や液体との界面 に存在する分子やイオンとの間に働く相互作用がある.この相互作用によって分 子やイオンに斥力や引力が働き,表面に対して吸着や脱離する場合がある.これ らの力は相互作用力と呼ばれ,表面を構成する原子・イオン種やその構造によっ て強度が変化する.また,固体/液体界面(固液界面)では,相互作用力により 液体の溶媒が表面に引き寄せられた状態を溶媒和,特に溶媒が水(H₂O)であり H₂O分子が引き寄せられた状態を水和といい,表面構造によって水和が特殊な立 体構造を取ることや,相互作用や水和が物理・化学現象(界面現象)を誘発する と考えられている.

代表的な界面現象の一つに,固体結晶の成長や溶解が挙げられる.結晶成長・溶 解の例として,マグマなど天然の高温溶液中における水晶や宝石などの鉱物結晶 の育成 [5] や,水中における食塩の溶解 [6,7] などが挙げられる.この結晶成長は, 溶媒中において飽和濃度以上に溶け込んでいる溶質が,結晶の表面で核形成と成 長の過程を経て生じる.一方で,溶媒が飽和濃度に満たない場合は,結晶表面か らイオンが溶液中に溶け出すことで結晶溶解が生じる.これらは単純なプロセス のように感じるが,表面における原子やイオンの挙動や溶質・溶媒との相関関係 など詳細なメカニズムは解明されておらず,今もなお議論されている.

さらに近年では、固液界面での相互作用が生命現象と関わりがあるとして、バ イオテクノロジーの分野から注目を集めている。例えば、人類が有する 60 兆個も の細胞の表面は、その細胞の機能発現にとって極めて重要な枠割をはたすことが 知られている。この細胞は、細胞膜によって内外が区別されており、その大部分は リン脂質が二重に隙間なく並んだ構造(脂質二重層)である.このリン脂質は,頭 部に親水性であるリン酸エステル部位,尾部に疎水性である脂肪酸を2本有する 分子であるため,細胞膜の両外側を向く親水部は細胞内外に多く分布する水分に なじみやすく,疎水部がその水分や大きなイオンの通過を遮断する役割を有する. また細胞膜には他にも,細胞に必要な物質や情報の交換を行うポンプやキャリア, チャネルなどの脂質二重層を貫通する蛋白質や,他細胞との情報伝達や接着・分 離に関わる糖鎖などが存在する.これらの表面としての機能や構造は,表面化学 の発展に伴い徐々に明らかになりつつあるが,デバイスへの応用やさらなる機能 解析を行う上で,近年では脂質二重層や膜細胞に近い構造を半導体基板表面上に 人工的に作成する研究が盛んに行われている [8].

このように、身近なところで固液界面で生じる現象が存在している.将来的に は半導体基盤の高純度化や成長の高効率化、ナノメディカルロボットの開発や創薬 技術の改良など、産業や医療をはじめとする幅広い分野での応用が期待されてい る.一方で、これらのメカニズムに関して未解明な部分が数多く残っており、特に 原子レベルにおける水和や相互作用と界面現象の直接的な関係性は明らかになっ ていない.

1.1.3 表面計測·観察技術

近年になり、表面や界面における特性が明らかになりつつあり、それらの応用 事例が現れている要因の一つに、表面をナノメートルスケール、サブナノメート ルスケールで計測・加工・制御できる新技術が次々と開発・改良されている点に ある.このような技術は「ナノテクノロジー」と呼ばれ、この名称は現代社会に おいて一般的な言葉として普及している。特に計測技術は表面・界面特性を解明 する基礎的かつ重要な要素であり、これまで数多くの計測手法が提案されている。 特に局所的に表面を観察する技術は、表面の構造や欠陥、原子の配列、液体や気 体との界面の状態など、評価する要素に合わせて適切にツールを選ぶ必要がある。

表面観察が可能な技術の中でも,最も有名で汎用的な装置である光学顕微鏡 (Optical Microscope) は,19世紀末に Ernst Karl Abbe によってその理論的基礎が確立された [9,10].現在は2つのレンズ (対物レンズ及び接眼レンズ)を用いた複眼式が主流である.ステージに固定されたプレパラート上の試料に可視光を照射し,レンズによって結像させて観察する.装置構成が簡単であり,色情報を含めて直接観察できるといった利点はあるものの,その分解能は光の波長に依存し,サブマイクロメータスケール程度に制限されるといった欠点を有する.

分解能を改善するために,可視光よりも波長が短い電子線を用いた電子顕微鏡 (Electron Microscope)が考案された.電子顕微鏡には1931年に Max Knoll と Ernst August Friedrich Ruska によって開発された透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) [11] と, 1937 年に Manfred von Ardenne によって制作された走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) [12] の2種類存在する. TEM は試料表面に電子線を照射し,透過してきた電子を観察する手法である. この透過電子は,試料の構造や成分によって透過密度が変化するため,これが顕微鏡像のコントラストとして現れる. 同様に,SEM も試料表面に電子線を照射するが,照射源を平面方向に走査しつつ試料に反射された電子もしくは二次電子を得る手法である. どちらもサブナノスケールスケールの分解能を有する一方で,電子線を照射するために数キロボルトの高電圧かつ高真空環境でなければならず,溶液に含まれる試料の観察が難しいという欠点もある.

高分解能かつ溶液中においても観察可能な顕微鏡として,走査型プローブ顕微 鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM)がある.これは,試料に対して探針を平面 方向に走査しながら探針(もしくは試料)位置を検出することで,表面の形状を 観察する技術であり,非常に優れた分解能を有する.探針の種類や位置制御,検出 方式によって,空間分解能や像取得速度,取得可能な試料のパラメータなどが異 なる.走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)[13]はこの ような SPM 技術の一つであり,1981年に Binnig, Rohrer らによって発明された. STM は先端が非常に鋭い探針を試料に近づけることにより発生するトンネル電流 を検出することで,表面の凹凸を観察する技術である.STM は極めて簡単な装置 構成で原子スケールの表面形状像が得られるという利点があるが,一方で,導電 性試料や導電性基板上に形成された薄膜など観察可能な試料が限られるという欠 点も有する.

しかしながら、1986年に Binnig らによって探針-試料間相互作用力を検出する SPM技術である原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM)が開発され [14], STM では成し得なかった絶縁性物質のみでの表面計測が可能となった.最初に開 発された AFM は、カンチレバーと呼ばれる先端が原子レベルで鋭い探針を有する 片持ち梁を試料に接触させ、その際のたわみ量を相互作用力として利用するコン タクトモード AFM である.このコンタクトモード AFM は装置構成が簡単である 一方で、走査する際に試料を破壊する恐れがあるといった問題や、摩擦により探 針が丸くなることで相互作用力が分散・平均化され、欠陥や吸着イオン、単原子 ステップなど原子レベルの変化を捉えることが難しいという欠点が存在した.

この問題を解決するために、カンチレバーを振動させた状態で試料に近づけ、相 互作用力が発生した際に変化する振動の振幅や位相、カンチレバーの共振周波数 などの変化を検出するダイナミックモード AFM が開発され、柔らかい試料でも破 壊しないよう観察することが可能となった [15].近年では、1秒間で数フレームの 表面像を取得可能な高速 AFM が開発され、試料表面における動的な挙動を捉え ることができるようになった. [16,17] さらに,ダイナミックモード AFM の中で も,特にカンチレバーの共振周波数の変化を検出する周波数変調原子間力顕微鏡 (Frequency modulation AFM: FM-AFM)により,真空中や溶液中における原子分 解能観察が達成されている [18,19].特に溶液中では,FM-AFM を水平・垂直方向 に走査する手法も開発され,これによって試料表面の水和構造の観察に成功して おり,様々な分野における応用が模索されている [20].

1.1.4 原子間力顕微鏡の固液界面への応用

AFM が開発されたことにより、これまで観察することが難しかった固液界面の 描像が徐々に明らかになっている.その一例として、AFM とバイオテクノロジー との融合が挙げられる.バイオ系試料へ用いる試みが初めて行われたのは、1980 年台後半からである [21].これにより、DNA をはじめとする生体分子を AFM で 解析する動きは急速に広まり、1990 年台には DNA の二重らせん構造の観察例も 登場している [22].近年では、蛋白質の一種であるミオシン V が二本足で歩くよ うに動く挙動を高速 AFM で捉えた映像が Ando らによって報告され [23]、生体分 子の動的挙動や形状変化の観察における高速 AFM の有用性を実証した.さらに、 FM-AFM を用いたチューブリンの末端構造の可視化 [24] やリン脂質上に位置する 水和構造の観察 [25] が報告され、より詳細な構造を直接観察することが可能となっ ている.

一方で,結晶表面の解析にも AFM が用いられる場合が多い.液中特有の現象で ある結晶表面の成長や溶解現象を AFM で連続的に捉えることによって,そのス テップ速度や自由エネルギーを算出し,温度や濃度に関する依存性や熱力学的理 論との比較を報告した例が数多く存在する [26].特に高速 AFM によって,その成 長・溶解する様子がリアルタイムで観察可能となり,より詳細な議論が可能となっ ている [27].また,従来までは真空中における金属結晶の高分解能観察に用いら れてきた FM-AFM について,溶液中におけるマイカ結晶表面の原子分解能観察を 可能にする技術を 2005 年に Fukuma らによって報告された [19].また,カルサイ ト (CaCO₃) [28] やフッ化カルシウム (CaF₂) [29], KBr [30] の表面形状や水和構造 の観察も行われており,シミュレーションとの比較によって水分子レベルでの吸 着メカニズムが明らかになりつつある [31].

その他にも、金属腐食のメカニズム解明 [32] や光触媒の二次元構造・水和構造 解析 [33] など、様々な場面で AFM が用いられている.これまでのマイクロスケー ルからナノ、サブナノスケールと分解能が向上し、またフレームレートも数分から 数秒、数ミリ秒と非常に短くなっており、これによって新たな知見が次々と得られ ている.

1.2 本研究の目的

近年では,原子レベルで生じる動的な挙動を観察するために,高速かつ高分解 能観察が可能なAFMの開発が求められている.例えば,溶液中の固体結晶につい て,ステップやキンク付近で生じるイオンの吸着・拡散の様子を直接捉えることが できれば,結晶成長・溶解メカニズムの理解が大きく前進すると考えられる.さ らに,膜たんぱく質中に存在するバクテリオロドプシンなどの光駆動プロトンポ ンプについて,光照射前後の水和構造の変化を捉えることができれば,ポンピン グのメカニズム理解に大きく貢献できると考えられる.

このような高速・高分解能 AFM を実現する手法の一つとして,高速 AFM の高 分解能化が挙げられる.これまでに開発された高速 AFM には,コンタクトモー ド AFM やカンチレバーの振幅変化を検出するダイナミックモード AFM が存在す る.コンタクトモード AFM では,装置構成が簡単であり容易に高速化が可能で あり,また原子のコントラストを捉えることも可能であるが,前述したようにイ メージの平均化の問題が存在する.一方で,振幅変化によるダイナミックモード AFM は,カンチレバーの励振・検出機構が存在するものの装置構成は比較的単純 であり,イメージの平均化も回避可能であるが,カンチレバーで検出可能な最小 の力(最小力検出感度)が個々の原子間に働くものよりも大きいことから,原子 分解能を得ることが難しいといった問題がある.

もう一つの手法は,FM-AFM を高速化することである.振幅変調ダイナミック モード AFM と比較して,FM-AFM では個々の原子間で働く力を検出できる程度 の最小力検出感度が得られるため,原子分解能をもって観察することが可能であ る.しかしながら,この感度はカンチレバーの性能や走査帯域,すなわち走査速 度によって決定され,従来のカンチレバーを使用して原子分解能観察を行うには, 1フレームあたり約 50 から 100 秒程度の時間を必要とした.この問題を解決する ために,2012年に Fukuma らによって小型カンチレバー [34] が考案され,これを 用いることによって,従来の最小力検出感度を維持したまま走査帯域を向上でき ることが示された.

実際にこのカンチレバーを使用して,高速走査可能なFM-AFM (高速FM-AFM) を実現するためには,探針-試料間距離を制御するフィードバックループに含ま れる全ての要素を高速化・広帯域化する必要がある.これまでにも,カンチレバー 変位検出器 [35–37]・励振装置 [38–40] や共振周波数の変化を検出する周波数検出 器 [41,42],探針や試料を走査するスキャナについて,高速化・広帯域化する技術 が研究・開発されている.

この中でも、AFM の基本構成の一つでもあるスキャナは、数多くの高速化に関する研究が存在する.この高速スキャナを高速 AFM に搭載することによって、マ

イクロメータスケールの凹凸を有するグレーティングを高速走査した際に歪みな く観察されている様子や,結晶,生体分子などを数ミリ秒から数秒のフレームレー トで観察した応用例が報告されている [43,44].しかしながら,これらのスキャナ のノイズ特性が報告されておらず,FM-AFM での原子分解能観察に耐えうる低ノ イズ性を有するかは不明である.特にスキャナを駆動するための高圧アンプが生 成・増幅するノイズが支配的であるため,広帯域かつ低ノイズな高圧アンプが必 要となる.また,高速性を有する一方で,大きな試料の搭載や試料・カンチレバー 交換の容易さなどの利便性が損なわれるといった欠点も有する.幅広い種類の試 料の観察や,カンチレバーの再利用など,実用上の問題を解決するためには,独 自の高速スキャナを開発する必要がある.

また,周波数検出器ついても広帯域化に関する研究が報告されており,実際に それを用いて液中の原子分解能観察が達成されている [41].しかしながら,この 広帯域周波数検出器は遅延が非常に大きく,FM-AFMに用いた際に探針-試料間 距離制御帯域を減衰させるため,高速FM-AFMに用いることが難しいといった欠 点を有する.そのため,広帯域性を損なわずに低遅延性を確保できる設計が必要 となる.

本研究では、高速 FM-AFM のための広帯域化された要素が有する問題を解決し、 これらを用いた液中高速原子分解能観察を実現する.第一に、高速性や利便性を 両立する高速スキャナと、それを駆動するための広帯域・低ノイズ高圧アンプで 構成されるスキャニングシステムを開発する.第二に、低遅延な広帯域周波数検 出器の構成を考案し、FPGA(Field Programmable Gate Array)への実装方法を検 討する.これらと他の高速化・広帯域化された要素を統合した高速 FM-AFM によ り、1フレーム1から2秒で液中原子分解能観察を達成する.この高速 FM-AFM を利用して、イオン性結晶の一つであるカルサイトの結晶溶解過程を直接観察し、 溶解中におけるステップ近傍のイオンの挙動を原子レベルで解析することで、固 液界面現象の解析における高速 FM-AFM の有用性を検証する.

1.3 本論文の構成

本論文は8章により構成される.各章の概要を以下に述べる

- 第1章では本研究の背景,目的を述べる.
- 第2章では AFM における力検出の起源である相互作用について,そのメカ ニズムを解説する.
- 第3章ではAFMの基礎知識と装置構成の概略を紹介する.

- 第4章では開発した高速スキャニングシステムについて説明し,性能を評価 する.
- 第5章では開発した低遅延・広帯域周波数検出器について説明する.また, FPGAに実装する方法を検討し、低ノイズ性やレイテンシについて比較する.
- 第6章ではこれまでに開発されている他の要素について紹介し、また開発した要素と組み合わせた際の性能を評価する.
- 第7章では高速FM-AFMの装置構成を説明し、これを用いて観察したカルサイトの結晶溶解過程の高速原子分解能像を示す。得られた結果から、ステップ近傍のイオンの挙動について原子レベル解析を行い、結晶溶解メカニズムを提案する。
- 第8章では本研究の総括及び今後の展望を述べる.

第1章 序論



図 1.1: 本学位論文の構成

第2章

原子 ・ 分子間相互作用

2.1 はじめに

本研究では、原子間力顕微鏡(AFM)と呼ばれる装置の開発・改良や、それを 用いた表面・界面構造の解析を行う. AFM は原子間もしくは分子間に働く相互作 用力を利用して局所的な構造を観察する装置であるため、その本質的な仕組みを 知るためには、この相互作用力について理解する必要がある.一方で、序章で述 べたように、表面はバルクとは異なる特性を持ち、特に液中においては、界面に おいて水和、溶媒和構造をとる場合がある.この構造についても、表面の原子分 子と水分子・溶媒分子の間で生じる相互作用力が深く関わると考えられる.

本章では、AFM の性質を理解する上で必要な基礎知識である、原子-原子間、 原子-分子間、分子-分子間に働く相互作用力について解説する.また、固液界 面構造を解析する際に必要な水和に関する項目も併せて説明する.

2.2 基本相互作用

素粒子,原子,分子などの微小な物質が2つ,もしくはそれ以上の数で存在す る環境において,各々に対して影響を及ぼし合う現象は相互作用(Interaction)と 呼ばれる.特に,相互作用によってそれぞれに加わる力を相互作用力(Interaction force)と呼ぶ.この力は,物質の組成や相互作用の種類,物質間の距離などによっ て変化し,また多数の物質による相互作用によって,一つの物質が受ける相互作 用力は複雑なものとなる.

現在自然界において確認されている相互作用は、「強い相互作用(Strong interaction)」、「弱い相互作用(Weak interaction)」、「電磁相互作用(Electromagnetic interaction)」、「重力相互作用(Gravitational interaction)」の4種類である.これ らは総称して基本相互作用(Fundamental interaction)と呼ばれる.



図 2.1: 基本相互作用. (a) 強い相互作用, (b) 弱い相互作用, (c) 電磁相互作用, (d) 重力相互作用

強い相互作用

原子は,原子核(Atomic nucleus)と負の電荷を帯びる電子(Electron)から成 り立っている.さらに原子核は,正の電荷を帯びる陽子(Proton)と電気的に中 性な中性子(Neutron)で構成される.そのため,電気的には陽子と中性子は引き 合うことは無いが,実際には非常に強力な力によって結合している.この力は核 力とも呼ばれ,核力を形成する相互作用は「強い相互作用」と呼ばれる.

他の相互作用による影響を受けても,基本的に原子核は安定に保たれていることから,この強い相互作用は他の相互作用よりも強力であることが分かる.ただし,陽子や中性子が引き合う程度の距離でのみ働くため,影響範囲としては10⁻¹⁵ m(1 fm)程度と非常に短い.

弱い相互作用

上述した原子核が不安定な構成をとった場合、ヘリウム原子核の α 線、電子も しくは陽電子の β 線、電磁波である γ 線などを放射しつつ安定な原子核構造へ変 化することがある.この現象は放射性崩壊(Radioactive decay)と呼ばれる.

特に, β 線を放射する放射性崩壊は β 崩壊(Beta decay)と呼ばれ,中性子が陽 子へ,または陽子が中性子へ変化する現象である.前者は β^- 崩壊,後者 β^+ 崩壊 と呼ばれ,生成・放射される物質が異なる. β^- 崩壊では原子核の中性子(n)が 陽子(p^+)となり,その過程で電子(e^-)と反電子ニュートリノ($\overline{\nu_e}$)を放出する ($n \rightarrow e^- + \overline{\nu_e} + p^+$). β^+ 崩壊では,逆に陽子(p^+)が中性子(n)となり,その 過程で陽電子(e^+)と電子ニュートリノ(ν_e)を放出する($p^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + n^+$).

このような崩壊現象の発生には、特定の相互作用やそれによる力が必要となる. 特にβ崩壊を促す相互作用は「弱い相互作用」と呼ばれる.また,β崩壊の過程で 生じるニュートリノ(Neutrino)は、弱い相互作用と重力相互作用しか持たないた め、検出することが非常に難しいという性質を持つ.

この弱い相互作用が影響を及ぼす範囲は強い相互作用よりもさらに短く, 10⁻¹⁸ m(1 am)程度である.また,「弱い」相互作用と呼ばれるように,その強度は強い相互作用や電磁相互作用よりも弱い.

電磁相互作用

2つ以上の正や負の電荷を帯びている粒子(荷電粒子)が存在する場合, Coulomb 力(Coulomb force)によってそれらの粒子間に引力もしくは斥力が生じる.この 作用は電磁相互作用と呼ばれる.負の電荷を帯びる電子が,全体的に正の電荷を 持つ原子核に引き寄せられて,原子を形成するのもこの電磁相互作用によるもの である.

電磁相互作用, すなわち Coulomb 力の強さ F_e は以下のような式で表すことが できる.

$$F_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \tag{2.1}$$

ここで, q_1 , q_2 は粒子の電荷, rは粒子間距離, ε_0 は真空の誘電率 ($\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F m⁻¹) である. つまり, 粒子間の距離 r が大きくなるにつれ, 相互作用力は $1/r^2$ で減衰する.

この電磁相互作用は,強い相互作用や弱い相互作用とは異なり,その影響を及 ぼす距離は無限大である.そのため,原子や分子間のスケールで働く相互作用に 対しても大きく寄与している.

重力相互作用

電荷の有無に関わり無く、物質は質量が存在すれば、お互いに引力が生じる.これは地球上に存在する物体が地球に対して引力を持つ万有引力(Universal gravitation)と同じく、これは素粒子間にも適用できる.

重力相互作用の強さ F_q は、以下の式で表される.

$$F_g = -G\frac{m_1 m_2}{r^2}$$
(2.2)

ここで、 m_1 、 m_2 は粒子の電荷、rは粒子間距離、Gは万有引力定数である。この 重力相互作用に関しても、距離rが大きくなると、相互作用力は $1/r^2$ で減衰する。 また、電磁相互作用と同様に、その影響距離は無限大となる。

2.3 2つの原子・分子間に働く相互作用

基本相互作用の中でも、電磁相互作用や重力相互作用は原子核外の長距離において作用し、特に電磁相互作用は原子間・分子間のレベルで生じる相互作用にも 支配的に寄与する.しかしながら、その発生メカニズムの違いによって、力の大 きさや距離依存性が異なる.そこで、この基本相互作用を発展させ、より具体的 な原子間に働く相互作用力を紹介する.

2.3.1 主な原子・分子間相互作用

電荷間相互作用

電荷を帯びた素粒子間に働く Coulomb 力は,帯電した原子(イオン)の大きさでも生じる.前述したように,距離が近づくと,どのような物理的相互作用より も強くなる.

イオンのような電荷 Q_1 の周りには電界Eが形成される.距離r離れた箇所のEは次式で表される. [45]

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Q_1}{r^2} \tag{2.3}$$

ここで, ε は媒質の誘電率である.また,rの位置に別の電荷 Q_2 がある場合,これらの間には、以下の Coulomb 力 F(r) が働く.

$$F_C(r) = Q_2 E = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$
(2.4)

ここから、Coulomb 力を積分することによって、電荷間相互作用の自由エネル ギーw(r)を求めることができる.

$$w_C(r) = -\int_{\infty}^{r} F(r)dr = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$$
(2.5)

最右辺は、イオンの電荷量を電気素量と原子価の乗算に置き換えている. e は電気素量($e = 1.602 \times 10^{-19}$ C)であり、 Z_1 、 Z_2 は原子価を示している。例えばカルシウムイオン Ca²⁺の場合はZ = 2、塩化物イオン Cl⁻の場合はZ = -1となる.

特に,2種以上のイオン同士が交互に配置し,この Coulomb 力によって強固に 結合した結晶構造は,イオン結晶(Ionic crystal)と呼ばれる.例えば,ナトリウ ムイオン Na⁺と塩化物イオン Cl⁻ からなる塩化ナトリウム NaCl や,カルシウム イオン Ca²⁺ とカーボネートイオン CO₃²⁻ からなるカルサイト CaCO₃ もイオン結 晶に分類される.

共有結合相互作用

水分子における酸素原子Oと2つの水素原子Hのように,複数の原子が結合し て一つの分子を形成する際に,それらに対して引力が発生する.これは,原子同 士の波動関数が重なり合い,各々が持つ電子を共有しようと働く相互作用であり, この時に働く力を共有結合力(Covalent force)と呼ぶ.



図 2.2: Na⁺ と Cl⁻ (1価の正負イオン) に働く電荷間相互作用の距離依存性. (a) 電気的ポテンシャル w_C , (b)Coulomb 力 F_C

この共有結合力は波動関数の重なりによって働くため、原子間の距離が近づく と指数関数的に引力が増加する.しかしながら、さらに距離が短くなると、必要 以上に電子軌道(電子が持つ波動関数)が重なってしまうが、この状況は Pauli の 排他律(Pauli exclusion principle)に反する.その為、急峻な斥力が発生し、不要 な波動関数の重なりを解消する作用が働く.2原子間の距離rにおける共有結合エ ネルギーを表すために、Morse ポテンシャル(Morse potential)と呼ばれる以下の 式が用いられる [46].

$$w_M(r) = D_e[e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}]$$
(2.6)

ここで, r_e は結合距離, D_e はエネルギーの最小値($r = r_e$ でのエネルギー),aは $r = r_e$ を中心としたカーブの幅であり,rに依存する引力及び斥力変化の急峻 さを制御するパラメータである.

また,ポテンシャルを微分することによって,実際に原子・分子間に働く力を 求めることができる.

$$F_M(r) = -\frac{dw_m(r)}{dr} = 2aD_e[e^{-2a(r-r_e)} - e^{-a(r-r_e)}]$$
(2.7)

中性分子間相互作用

全体で見ると電気的に中性な分子の場合でも,その構造によっては,分子内で 正電荷部と負電荷部に分かれている分子が存在する.例えば水分子は,H-O-Hの



図 2.3: 共有結合相互作用の概要図



図 2.4: シリコン原子間に働く共有結合相互作用の距離依存性. (a)Morse ポテンシャル w_M , (b) 共有結合力 F_M

結合を持っており、Oを中心に 120 で曲がっていることが知られている.そのため、負電荷を帯びる Oと、正電荷を帯びる 2 つの H があり、あたかも一つの分子内で 2 つの電荷が存在するとも考えられる.このような電荷の偏りがある状態を分極 (Polarization)と呼び、分極が存在する分子を極性分子 (Polar molecule)もしくは双極子と呼ぶ.この双極子によって相互作用が生じ、力が発生する場合がある.

また,外部電界や極性分子の接近によって,もともとは無極性の状態であった であった分子が分極するものも存在する.これは誘起双極子と呼ばれる.この誘 起双極子においても相互作用を持つ.

さらに,無極性の分子においても,電子が絶え間なく移動する分子においては, 瞬間的に分極を取るものもある.そのため,無極性分子間でも相互作用が発生す ることがある.特にこの無極性分子間における相互作用力のことをLondon分散力 (London dispersion force)や,単に分散力と呼ぶ.

このように、電荷を帯びたイオンではないものの、双極子-双極子、双極子-誘起双極子における相互作用力、分散力を総称して、van der Waals 力(van der Waals force)と呼ぶ. van der Waals 力は、10 nm 以上の遠距離から、0.2 nm 程 度の原子間距離まで作用する.



図 2.5: 水分子の極性

この van der Waals 力はいくつかの相互作用の組み合わせで成り立っていること から、その力場は複雑なものになっている.そのため、20世紀ごろから経験に基 づいた分子間力ポテンシャルが考えられてきた.van der Waals 力は以下の特徴的 を持つポテンシャルであることが分かっている.

- 双極子-双極子,双極子-誘起双極子相互作用,分散力が働く物体は,お互いに引き合う(引力).これは距離が近づくほど大きくなる.
- •距離が近づきすぎると、物体の電子同士が反発する(斥力).

このような特徴を元に, 1903 年に Mie が以下のような相互作用対ポテンシャル w(r) を提案している [47].

$$w_V(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \tag{2.8}$$

この式の第一項(-A/rⁿ)は引力に相当し,一方で,第二項(B/r^m)は斥力に 相当する.この式は,提案した Mie の名前より, Mie ポテンシャルとも呼ばれて いる.

その後,量子論の発展に伴い,双極子による相互作用ポテンシャルが原子間距離の-6乗となることが示されている. 1924年に Lennard-Jones が, Mie ポテンシャルにおいてn = -6とした,より具体的な相互作用ポテンシャル式を提案した [48].

$$w_L(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} = 4\epsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right]$$
(2.9)

ここで, mは14±5の範囲内において実験値と比較的よく一致することが報告 されており, Lennard-Jones が選んだ m = 12 という値は n = 6 に対してちょう ど 2 倍であるという理由により,便宜的に用いられている.このポテンシャル式 は Lennard-Jones ポテンシャル(Lennard-Jones potential)と呼ばれる.また, A, Bを別のフィッティングパラメータ (σ , ϵ) に置き換えた最右辺のような表記もし ばしば用いられる. σ は距離の次元であり, $r = \sigma$ のときにポテンシャルがゼロと なる.また, ϵ はエネルギーの次元を有し, $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ でとるポテンシャルの最小値 の大きさに等しい.

このポテンシャルは、現在様々な場所で広く扱われており、原子・分子の挙動 をシミュレーションする Monte Carlo 法 (Monte Carlo method: MC) [49] や分 子動力学 (Molecular dynamics: MD) 法 [50] における計算式や、原子間力顕微鏡 (AFM) における探針-試料間力分布の指標としても利用されている.ただし、経 験論に基づいて提案されたこのポテンシャル式は、その物理・化学的起源が明ら かにされておらず、議論が続けられている.

さらに、ポテンシャルを微分することによって力を導出する.

$$F_L(r) = -\frac{dw_l(r)}{dr} = 4\epsilon \left[-6\frac{\sigma^6}{r^7} + 12\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} \right]$$
(2.10)



図 2.6: シリコン原子間に働く中性分子間相互作用の距離依存性. (a)Lennard-Jones ポテンシャル w_L , (b)van der Waals 力 F_c

2.3.2 実際の原子・分子間相互作用

相互作用の複合

上記で解説したそれぞれの原子・分子間に働くポテンシャル及び相互作用力は, 理想的な状況下での2原子・分子間における特定の相互作用によるものである.実際の環境においては,固体,液体,気体の全ての状態において数多くの原子・分子が存在しており,それぞれに対して複数の相互作用が加算的に発生する.さらに原子・分子の種類や距離によってそれぞれの相互作用のポテンシャルや力が変化する.その為,1つの原子・分子に着目しても,非常に複雑な相互作用を有している.

ここで、上記の共有結合相互作用及び中性分子間相互作用の複合を考える [?]. これらの相互作用は、ナノメータ、サブナノメータスケールにおいて特に支配的 となる相互作用である. それぞれの相互作用として図 2.4 と図 2.6 を用いて比較す る. これらのポテンシャル及び力は、どちらも遠距離 $(r \to \infty)$ ではゼロに近く、 徐々に距離が近づくにつれ引力が強くなり、近距離 $(r \to 0)$ において急に斥力が 増大することがわかる. グラフの形状は比較的よく似ているが、共有結合相互作 用の引力の最大値が中性分子間相互作用と比較して $10^2 \sim 10^3$ 倍程度大きいこと がわかる (図 2.7 (a)(b)). しかしながら、1.4 nm 近傍で相互作用力が逆転してお り、遠距離では van der Waals 力の方が大きくなることがわかる (図 2.7 (c)).

すなわち,遠距離においては van der Waals 力が大きく,近距離になるにつれ共 有結合力の方が大きくなる.その後,パウリの排他律によって斥力が上昇する.図



図 2.7: シリコン原子間に働く共有結合相互作用と中性分子間相互作用における力の大きさ(図 2.4(b)及び図 2.6(b))の比較. (a)共有結合力と van der Waals 力, (b) (a)の B-B'間をピコニュートン (pN)オーダまで拡大した図, (c) (b)の C-C'間をフェムトニュートン (fN)オーダまで拡大した図.



図 2.8: 代表的なフォースカーブ

2.8 に代表的な相互作用による相互作用力曲線(フォースカーブ, Force curve)を 示す.このように, van der Waals 力など遠距離において支配的に作用するものを 遠距離力,パウリの排他律など近距離において支配的になる力を近距離力と呼ぶ. 実際には電荷間相互作用(遠距離力)や別の相互作用が働いている場合が多く,遠 距離において斥力を有する場合や振動するような形状を取る場合などもある.そ のため,実験的に得られた一つのフォースカーブから特定の相互作用を識別する ことは困難である.

表面における力の測定

特に、表面や界面において生じる現象の中には、このような複雑な相互作用に よって生じると考えられているものもあり、相互作用力の検出・分析が進められ ている.近年では数多くの測定手法が考案されており、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microsocope: AFM)や、全内部反射顕微鏡法(Total Internal Reflection Microscopy: TIRM)[51]、表面力測定装置(Surface Forces Apparatus: SFA)[52] などが存在する.これらは測定対象や相互作用のスケール、引力・斥力など特定 成分の測定モード、測定環境などによって使い分けられる.これらの特徴を表 2.1 に示す.この中でも AFM は、原子スケールで生じる相互作用力を検出できる測定 手法の一つである.この装置では、カンチレバーと呼ばれる先の鋭い探針を備え た片持ち梁を使用し、カンチレバーを静止、もしくは特定周波数で振動させつつ

Target				
Particle scale	Atom	Molecule	Small colloid	Large particle
Particle radius	0.1 nm	1 nm	$1 \ \mu \mathrm{m}$	1 mm
Interaction scale	0.2 nm	2 nm	20 nm	50 nm
Method				
AFM	\$	\$	\diamond	
TIRM			\diamond	
SFA				\diamond

表 2.1: 表面力の測定手法.

試料表面に近づける.この時,探針先端部と試料との間に働く相互作用力は,静止状態におけるカンチレバーのたわみや振動状態における振幅,位相,共振周波数の変化として現れる.このAFM計測においても,図2.8に示すような相互作用力が関わっている.AFMでは相互作用力の大きさを直接計測できないものの,これらのパラメータの変化を利用して間接的に力の大きさを計算するための手法が確立されつあるが,この変換については第3章にて解説する.



図 2.9: AFM 測定の原理図

2.4 固液界面における相互作用

2.4.1 表面の水和・溶媒和構造

真空中における表面の相互作用は,遠距離においては van der Waals 力が,近距離においては共有結合力が支配的となっており,これらが加算的に扱える.これは,前節の図 2.8 で紹介した相互作用と同じであり,真空中における理想形とも考えることができる.

一方で溶液中では、表面から脱離したイオンや溶媒が表面に引きつけられ、表 面近傍、すなわち界面における相互作用力は複雑なものとなる.この現象は、主 に電荷を持つイオンに対する静電相互作用や、極性分子による相互作用、また水 素結合などによって生じるものである.表面を構成する原子・分子の極性とは逆の 極性を持つイオンは引きつけられやすいので、これによって界面に特定の極性を 持つ分子が層状に集まる.このような状態を電気二重層(Electric double layer), 特に界面で強固に引きつけられた分子の層を Stern 層と呼ぶ.



図 2.10: AFM 測定の原理図

特に、表面に溶媒分子が引きつけられた状態は溶媒和(Solvation),特に水分子 の場合は水和(Hydration)と呼ばれる.この溶媒和、水和は、表面との相互作用に よって1層だけでなく複数層を構成する場合もあり、それぞれ溶媒和層(Solvation layer),水和層(Hydration layer)という.さらに表面を原子・分子スケールで見 ると、その凹凸や構造によって相互作用力が変化し、溶媒分子や水分子が引きつ けられやすい位置が現れる.イオン結晶のような表面原子が規則正しく並んでい る場合は、この溶媒和や水和も同様に整列するため、このような局所的な構造を 溶媒和構造(Solvation structure),水和構造(Hydration structure)と呼ぶ.水 和については、生体機能 [53–55],結晶成長 [56],触媒反応 [57] にとって重要な役 割を果たすと考えられている.

2.4.2 AFM による固液界面の計測

近年,このような水和構造,溶媒和構造の計測にも AFM が用いられるように なってきた.これは,AFM が原子スケールで相互作用力を検出できる点に加え, 溶液中でも使用可能である利点があるためである.

溶液中において,表面から遠距離に位置するカンチレバーの探針には,前節で 解説した状態と同様に van der Waals 力が支配的に作用している.ここで探針を表 面に対して近づけていくと,真空では共有結合力が増強していくが,液中では溶 媒和や水和による作用が現れる.この作用によって,これらの分子に近づくと,押 しのけようとする作用が働くため斥力が働き,貫いた後は引力に戻る.当然なが ら,何層もの溶媒和層・水和層がある場合は,層を貫くたびに斥力と引力が交互 に現れるため,この時のフォースカーブは波を打つような形状となる.また,最 終的には真空状態と同様に,表面近傍でパウリの排他律が働くことから,斥力が 増大することになる.



図 2.11: 固液界面での AFM 計測とフォースカーブの例

近年では、試料表面の特定の線上もしくは面上においていくつもフォースカー ブを測定しておき、空間的にマッピングすることによって、溶媒和・水和による斥 力位置のコントラストから実際の分子分布を計測する手法が考案されている.こ の手法を用いて、これまでにもマイカ [20,58,59] やカルサイト [60,61],また生体 分子 [25] などにおける水和状態を計測した例が報告されており、今後も幅広い分 野で水和による影響を計測することが期待されている.

第3章

原子間力顕微鏡

3.1 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)

カンチレバーと呼ばれる先端が鋭い探針を試料に近づけ、水平方向に走査しな がら探針-試料間距離を一定に保つよう制御することによって、表面の凹凸を観 察する手法は走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 技術と呼ばれる. SPM には様々な種類 があり、それぞれ走査方法や検出手法が異なる.以下では走査型トンネル顕微鏡 技術と原子間力顕微鏡技術を例にとって説明する.

3.1.1 走査型トンネル顕微鏡 (STM)

走査型トンネル顕微鏡 (STM) [13] は探針と試料の間に働くトンネル電流を検出 する SPM である. STM を使用して表面形状像を取得する手法は2種類ある. ー つは、トンネル電流が探針と試料の間の距離に応じて増減する性質を利用し、探 針の高さを一定に保った状態で電流量を取得する手法である高さ一定モードであ る. もう一つは、トンネル電流が一定になるように探針位置を走査し、その探針 の軌跡を画像化することで表面の凹凸を観察する電流一定モードである. STM で 電流を検出する際の探針-試料間距離の典型値は約1 nm であるため、2~3 原子 層程度の高さの局所構造が出現した場合に、高さ一定モードでは探針が衝突して しまう恐れがある. そのため、一般的には電流一定モードが用いられる.

SPM は装置構成が比較的簡単であるということ、また探針-試料間が非常に近い状態では少しの高さの変化で大きく電流量が変化するため、ほぼ全ての電流が探針先端の原子から流れるため、先端が原子数個から数十個分程度の大きな曲率 半径を有する探針でも原子分解能が得られるという利点を有する.一方で、トンネル電流が発生する探針と試料の組み合わせで使用しなければならないため、観察 可能な試料が限られている.導電性の試料であれば基本的に観察可能である.また絶縁性の試料でも、導電性の基板を用いることによって、基板と探針の間のト ンネル電流が十分検出可能な電流量を確保できる程度に薄い (~2 nm) 膜材料であ れば観察できる.



図 3.1: STM におけるトンネル電流と探針軌跡

3.1.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

カンチレバーの探針と試料をナノメータスケール程度まで近づけると、ファン・ デル・ワールス力や静電気力、化学結合力などの相互作用力が発生する.原子間 力顕微鏡 (AFM) [14] は、この相互作用力を検出する SPM である.基本的に相互 作用力はどのような物質間においても発生することから、使用するカンチレバー の材質や、観察できる試料に制限がない.

AFM は2種類の動作モードに大別できる.ひとつはカンチレバーを振動しない 状態で試料に近づけ、相互作用力により発生するカンチレバーのたわみを検出す るコンタクトモード、もうひとつはカンチレバーを一定周波数で振動させ、相互 作用力により変化する振幅や位相、共振周波数を検出するダイナミックモードで ある.これらの詳細な動作原理や検出方法は後述する.また、STM と同様にそれ ぞれの検出量でマッピングする手法や検出量を一定に保ちながら探針-試料間を一 定に保つ手法があり、こちらも正確な高さを検出するためには後者がよく用いら れる.



図 3.2: STM の装置構成

3.2 AFMの動作モード

3.2.1 コンタクトモード AFM

上述したように、コンタクトモード AFM は探針を静止させた状態で試料に近づけることで、カンチレバーのたわみ量を検出する方式である.ダイナミックモード AFM と比較して励振装置や復調器が必要ないため、装置構成が非常に簡単である.また、そのため律速要素が少なく、原理的にカンチレバーの共振周波数程度の帯域を有するため、容易に高速化することが可能となる.

しかしながら探針と試料の接触により発生する摩擦力から、硬いカンチレバー により試料にダメージを与えてしまう欠点がある.さらに試料との摩擦の影響で 探針先端が丸くなり、表面積が広くなるため、探針先端を構成する原子数が多く なり、相互作用力がそれぞれの原子に分散されてしまう.これにより、表面凹凸 像が平均化されてしまい、局所計測が行えないという問題がある [62].そのため、 分子スケールの試料をコンタクトモードで観察する際に、摩擦力の影響を避ける ために、柔らかい(バネ定数が小さい)カンチレバーが良く用いられている.し かしながら、ナノスケール観察では小さいバネ定数のカンチレバーでも水平摩擦 力は減少しない.

さらに、コンタクトモード AFM の問題点として、Jump-to-Contact と呼ばれる 現象がある [63]. これは、図 3.5 のように、探針 – 試料間の距離を近づけていくと、



図 3.3: コンタクトモード AFM での探針の動き



図 3.4: コンタクトモード AFM の装置構成

ある距離において探針が試料に吸着してしまい、接触/非接触領域において探針位 置が制御不能となり、力測定が行えないという問題があるため、真の原子分解能 を得ることは難しい. Jump-to-contactを避けるためには、以下のようなバネ定数 kのカンチレバーを使用する必要がある(バネ定数については後述する).

$$k > \left(\frac{\partial F_{ts}}{\partial z_t}\right)_{\max} \tag{3.1}$$

これら2つの問題は相反しているため、実際にコンタクトモードを使用した真 の原子分解能像を得ることは難しいと言える.



⊠ 3.5: Jump-to-contact

3.2.2 ダイナミックモード AFM

カンチレバーを共振周波数やその付近で振動させながら試料表面へ近づけたと き、探針の最先端の原子と試料の最表面の原子の間に相互作用が生じ、探針が斥 力・引力を受ける.そのため、カンチレバーの振動を変化させる現象が生じ、図 3.7 のようにカンチレバーの周波数特性が変化する.このときのパラメータ変化を検 出して、それが一定になるように探針-試料間距離を制御する方式がダイナミック モード AFM [15] である.パラメータにはカンチレバーの振動振幅や、励振信号と の位相差、カンチレバーの共振周波数などがあり、これらを用いて制御する AFM はそれぞれ振幅変調 AFM(AM-AFM) [15]、位相変調 AFM(PM-AFM) [64,65],周 波数変調 AFM(FM-AFM) [18] と呼ばれている.これらはそれぞれ原理的なノイズ 量や,それによって定義される分解能,また装置構成などが異なる.

ダイナミックモード AFM はコンタクトモード AFM のセットアップに, さらに カンチレバーの振動や振動の様子を検出する機構が必要であるため,装置構成が 複雑化する.しかしながら,探針を試料に対して周期的に接触(タッピング)さ せた状態,もしくは非接触な状態で測定を行うため,探針や試料へのダメージが 比較的少ない.そのため,試料が長時間自然な状態を保つため,より正確な表面 像が観察可能となるといった特長がある.



図 3.6: ダイナミックモードでの探針先端の動きと軌跡

振幅変調 AFM(AM-AFM)

共振周波数付近で励振周波数を固定させておき,その状態で探針を試料表面へ 近づけると図 3.7 のように振幅変化が生じる.その変化量 ΔA を相互作用力の指 標として一定に保つように探針-試料間距離を制御することによって表面形状像 を取得する方式を振幅変調 AFM(AM-AFM)、もしくはタッピングモード AFM と 呼ぶ [15].現在,このモードは汎用的な AFM 観察において,最も多く用いられて いる.

カンチレバーを振動させながら試料に近づける AM-AFM では, 探針と試料が接触する時間は励振サイクルの一部のみとなるため, コンタクトモードにおける問題点であった摩擦力の問題は最小限に抑えられる.この振動している振幅の変化,


図 3.7: 相互作用力による励振状態の変化



図 3.8: AM-AFM の装置構成

すなわち相互作用力による共振周波数が変化した際に,新たな定常状態に変化するまでの応答時間(時定数) _{7AM} は次式で表すことができる) [18].

$$\tau_{AM} = \frac{Q}{\pi f_0} \tag{3.2}$$

すなわち, f₀の大きなカンチレバーを用いて,液中などQ値が小さくなる環境 で観察を行うことにより,原理的に高速走査することが可能となる.この原理を使 用して多くのグループが AM-AFM を用いた高速 AFM の開発に取り組んでおり, 液中における生体分子の動的挙動の観察を達成している.

AM-AFM における相互作用力の検出限界 δF_{AM} は次の式で表される [15].

$$\delta F_{AM} = \sqrt{\frac{16kk_BTB}{3\pi Qf_0}} \tag{3.3}$$

上式はカンチレバーの Q 値が大きいほど δF_{AM} が小さくなり,力検出分解能が 向上することを示している.しかしながら Q 値を大きくすると,カンチレバーが 有するエネルギーが散逸する経路が小さくなることから,応答時間が大きくなる ため高速性が失われる.AM-AFM は原理的に高速性と分解能を両立することが難 しい装置であると言える.

位相変調 AFM(PM-AFM)



図 3.9: PM-AFM の装置構成

AM-AFMと同様に、共振周波数付近で振動させた状態で試料に近づけると、3.7 より振幅変化と同時に位相も変化していることがわかる. 位相の変化量 $\Delta \phi$ を相 互作用力の指標として一定に保つように制御する方式を位相変調 AFM(PM-AFM) と呼ぶ [64,65].

PM-AFM の力検出限界は、位相ノイズ密度から導出することが可能である。周 波数 *f* におけるカンチレバーのたわみ信号に含まれるノイズは、大部分がカンチ レバーの熱ブラウン運動によるノイズ成分である。そのノイズスペクトル密度 *n_{zB}* は次式で表される [36].

$$n_{zB} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi f_0 k Q}} \frac{1}{[1 - (f/f_0)^2]^2 + [f/(f_0 Q)]^2}$$
(3.4)

ここで、k_Bはボルツマン定数、Tは絶対温度である.

カンチレバー振動の位相の変化量 $\Delta \phi$ に相当する共振周波数変化 f_m が共振周波 数 f_0 よりも十分小さく ($f_m \ll f_0$),カンチレバー振動の振幅 A が熱ブラウン運動 による揺れよりも十分に大きい場合,周波数 $f = f_0 + f_m$ における位相ノイズ密 度 n_n は次式で表される.

$$n_p = \sqrt{\frac{4k_B T}{\pi f_0 k Q A^2} \frac{1}{4(f_m/f_0)^2 + 1/Q^2}}$$
(3.5)

真空中など、Q値が高い環境において、 $Q \gg f_0/(2B)$ である時、全位相ノイズ 量 $\delta\phi_H$ は次のように表すことができる.

$$\delta\phi_H = \sqrt{\frac{k_B T}{kA^2}} \tag{3.6}$$

また、力検出限界 $\delta F_{PM(H)}$ は、次式で表される.

$$\delta F_{PM(H)} = \sqrt{\frac{kk_BT}{Q^2}} \tag{3.7}$$

さらに,液中など,Q値が低くなる環境において ($Q \ll f_0/(2B)$),全位相ノイズ量 $\delta\phi_L$ は次のように表すことができる.

$$\delta\phi_L = \sqrt{\frac{4k_B T Q B}{\pi f_0 k A^2}} \tag{3.8}$$

この時の力検出限界 $\delta F_{PM(L)}$ は、次式で表される.

$$\delta F_{PM(L)} = \sqrt{\frac{4kk_BTB}{\pi Qf_0}} \tag{3.9}$$

すなわち, AM-AFM と同様に Q 値が大きくなる環境, もしくは共振周波数 f₀ が大きなカンチレバーを使用することで力検出感度が向上すると言える.

ところで,探針-試料間相互作用力の変化によって,振幅変化はエネルギー散 逸の経路が小さくなるため応答が遅くなるという特徴があったが,位相に関して は即座に変化することが知られている. PM-AFM における時定数 *τ_{PM}* は以下の式 で表される.

$$\tau_{PM} = \frac{1}{f_0} \tag{3.10}$$

τ_{PM} は原理的に共振周波数のみで表され,*Q* 値とは無関係な値であるため,応 答速度が環境によって左右されない.しかしながら,力検出限界の導出に使用し た仮定から,*Q* が低い環境において帯域 *B_{PM}* は以下の式で制限されてしまう.

$$B_{PM} = \frac{f_0}{2Q} \tag{3.11}$$

以上から, PM-AFM を高速化する際に,環境によっては分解能と高速性の両立 が難しい装置であることが分かる.

周波数変調 AFM(FM-AFM)

周波数変調 AFM(FM-AFM) は相互作用が働くことで振動状態が変化しても、常 に共振周波数で振動させて、自由振動時からの共振周波数の変化 Δf を一定に保つ ように探針—試料間距離を制御する手法である. Δf を検出し、その共振周波数に同 期した励振信号を出力しなければならないため、装置構成は AM-AFM、PM-AFM よりも複雑となる.

FM-AFM の力検出限界 δF_{FM} は次式で表される [18].

$$\delta F_{FM} = \sqrt{\frac{4kk_BTB}{\pi Qf_0}} \tag{3.12}$$

AM-AFM, PM-AFM と同様に, Q 値が大きな環境, もしくは共振周波数 f_0 が 大きなカンチレバーを使用することによって力感度が向上する.

FM-AFM は PLL を使用しており、PLL 内部の位相比較器によって PM-AFM と 同様にカンチレバー振動による位相差を検出し、そこから共振周波数の変化を出 力している.その為、FM-AFM の時定数 τ_{FM} は PM-AFM の時定数と同じにな る.[36].

$$\tau_{FM} = \frac{1}{f_0} \tag{3.13}$$

これに関してもQ値によって左右されない値である.基本的に帯域 B_{FM} もPM-AFMと同様の式となるが、FM-AFMの場合は共振周波数が変化しても、常に変化後の共振周波数と同じ周波数で励振信号が変化するため、常に励振信号に対する周波数の変化 f_m はゼロとなるように制御されている.それ故、帯域 B_{FM} によっ

て共振周波数の変化の検出が制限されるという問題はほぼ発生しない.しかしなが ら、実際の装置においては PLL の内部のフィードバック回路によって律速される.

FM-AFMの利点として、上記で述べた分解能と高速性が両立する特長の他にも、 目標とする周波数シフト量を適切に調整することによって、非接触領域のみで計 測が可能であるという点がある.このような状態においては、AM-AFMのような 瞬間的な接触すらないため、試料へのダメージが無視できる程度に小さくなり、さ らに安定性が向上する.

カンチレバーの振動は、自動利得制御 (Automatic Gain Control: AGC) 回路を 用いることにより、常に一定の振幅を維持している.これは振動しているカンチ レバーが持つエネルギーが減少した分を補填しているとも考えることができ、差 を取ることによって計測が可能である.

さらに、FM-AFM で検出する Δf から探針-試料間相互作用力 (F_t) を導出する 式が確立されている [58]. カンチレバー振動の力勾配 ($\partial F_t(z_t)/\partial z_t$) が一定の値で あると仮定できるような小さな振幅で振動させる際に発生する Δf は次式で表さ れる.

$$\Delta f(z_t) = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_t(z_t)}{\partial z_t}$$
(3.14)

実際には高い S/N 比の確保や試料表面への吸着を最小限に抑えるために,大きな振幅で計測を行っている.このような場合の Δ*f* は次式で表される.

$$\Delta f(z_t) = \frac{f_0}{2k} \int_{-A}^{A} \frac{\partial F_t(z_t + q)}{\partial z_t} \frac{\sqrt{A^2 - q^2}}{\pi A^2/2} dq$$
(3.15)

ここで, z_t は試料表面からカンチレバーの振動中心までの距離である.これらの式から,次式のように Δf を用いることで F_t を求めることができる.

$$F_t(z_t) = \frac{2k}{f_0} \int_{z_t}^{\infty} \left(1 + \frac{a^{1/2}}{8\sqrt{\pi(q-z_t)}} \right) \Delta f(q) - \frac{a^{3/2}}{\sqrt{2(q-z_t)}} \frac{d(\Delta f(q))}{dq} dq \quad (3.16)$$

この式により, 探針-試料間距離に対して Δf を検出することで, 空間的な力分 布を得ることができる.また, 3 次元空間的な Δf を取得することで, 3 次元力分 布計測 (Three Dimensional Scanning Force Microscopy: 3D-SFM) として機能拡張 することが可能となる [58].液中における試料に対して測定することで, 原子の 表面に構成される水和構造を観察することができるため, 様々な分野における 固 液界面現象への応用が期待されている.

本研究では,原理的に高速・高分解能観察であり,試料の安定性が高く,様々な 応用や機能拡張が可能な FM-AFM を取り扱う.

3.3 FM-AFM の装置構成

FM-AFM は多くの要素から構成されており,その構造は複雑である.本節では, これらの要素を組み合わせた制御ループを解説し,一つ一つの要素について詳述 する.なお,本節での説明は従来のFM-AFM の構成に留め,本研究で開発する高 速 FM-AFM については第4章,第5章,第6章にて説明する.

FM-AFM の装置構成のブロック図を図 3.10 に示す. FM-AFM は主に自励発振 ループと z 方向フィードバックループの 2 つのループによって形成されている.

自励発振ループ

第一に,フォトディテクタにてカンチレバーの振動を検出する.フォトディテク タの出力信号をプリアンプ (Pre-Amp.)を通して PLL 回路に入力しており,PLL 回路においてカンチレバーの振動に同期した正弦波を出力する.カンチレバーは 基本的に共振周波数で励振すると 90 遅れるため,さらに 270 粒相を遅らせる ために移相回路を通し,振幅が一定になるように自動利得制御 (AGC) 回路に入力 する.その出力を励振するための機構に入力してカンチレバーの励振を行う帰還 ループとなる.

z方向フィードバックループ

PLL によって出力されるカンチレバーの共振周波数の変化量 Δf を一定に保つ ために,垂直方向の位置を制御するループである.自励発振ループと同様にカン チレバーの励振状態を PLL に入力し, Δf を検出する.この Δf が一定になるよ うに,目標値 (setpoint) を設定した PI コントローラに入力する.その出力は高圧 アンプによって増幅され,Z方向の位置を調整するスキャナの駆動信号として使用



図 3.10: FM-AFM の装置構成

される. 探針ー試料間距離を制御しているスキャナの Z 方向の軌跡を表面形状像 として取得するために, PI コントローラの出力をコンピュータで逐次保存する.

3.3.1 カンチレバー

形状とパラメータ



図 3.11: カンチレバーのモデル図

非常に鋭い探針を有する片持ち梁であり,探針を試料に近づけることにより発 生する相互作用を検出することによって表面形状像を取得する.特に,ダイナミッ クモード AFM ではカンチレバーを共振周波数で振動させた状態で試料に近づけ るが,この励振は基本的に音響励振法が用いられる.音響励振法とは,カンチレ バーを支える母材を取り付けるステージに圧電素子を固定しておき,圧電素子を 振動させることでステージを通じてカンチレバーに振動を伝達させる手法である.

また, 試料に対して加える力をある程度制御する際に必要なバネ定数 (spring constant)*k* やダイナミックモード AFM における高速性やノイズ性能を決定する共振周波数 *f*₀ は, カンチレバーの材質や形状などにより変化する [34]. これらの真空中における理論値は以下の式で表される.

$$k = \frac{Ewt^3}{4l^3} \tag{3.17}$$

$$f_0 = 0.162 \frac{t}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho_{\rm c}}}$$
(3.18)

ここで、カンチレバーのパラメータとして、厚みt、幅w、長さl(図 3.11)、材質によるヤング率E、質量密度 ρ_c を使用した.また、液中における共振周波数 f_0^* とQ値 (Q^*) は次式のように表される.

$$f_0^* = \frac{f_0}{\sqrt{1 + (\pi \rho w / 4\rho_{\rm C} t)\Gamma_r}}$$
(3.19)

$$Q^* = \frac{(4\rho_{\rm C}t/\pi\rho w) + \Gamma_{\rm r}}{\Gamma_{\rm i}}$$
(3.20)

 ρ は液体の密度である. $\Gamma_{\rm r}$ と $\Gamma_{\rm i}$ はそれぞれ流体力学関数の実部と虚部であり、以下のような式となる.

$$\Gamma_{\rm r} = 1.0553 + \frac{3.7997}{\sqrt{Re}} \tag{3.21}$$

$$\Gamma_{i} = \frac{3.8018}{\sqrt{Re}} + \frac{2.7364}{Re} \tag{3.22}$$

さらに, Re はレイノルズ数であり, 粘性 μを使用して以下のように与えられる.

$$Re = \frac{\pi \rho f_0^* w^2}{2\mu}$$
(3.23)

このような理論式だけでなく,カンチレバーの材質と観察対象の組み合わせ次 第で相互作用力が大きくなり,感度がさらに向上する場合がある.

現在,このようなパラメータや材質が異なる多くのカンチレバーが開発・製品 化されており,AFMの高速化や生体分子の観察など用途に合わせて選択すること が可能となっている.

探針

通常のカンチレバーは、その素材としてシリコン(Si)や酸化シリコン(SiO₂), またカーボン (C) などが用いられている.この状態のまま使う場合も多いが、近年 では検出信号の増幅や光熱励振法を用いるために,カンチレバーの背面を金(Au) でコートする場合もある.光熱励振法については,第6章で詳述する.

また、市販されている Si カンチレバーについて、探針の表面が経時変化によっ て酸化している場合がある.近年、使用直前の探針に対して、プラズマエッチング による表面処理や、更なるシリコンコーティングを行うことによって、マイカの 液中原子分解能観察における安定性と再現性が向上することが示された [68].さ らに、カンチレバー先端に数マイクロメートル程度のビーズを装着し、その上か ら SEM で炭素を堆積させて探針を作ることによって、安定的な探針を立てると同 時にカンチレバーの再利用を可能とする技術も報告されている [69].

3.3.2 レーザダイオード・フォトディテクタ



図 3.12: 光てこ法を用いたカンチレバーのたわみ検出

相互作用力や励振によって発生するカンチレバーの変位は,光てこ法によって 検出される.光てこ法とは,検出用のレーザ光をカンチレバーの背面に当ててお き,その反射光をフォトディテクタで検出する方法である.カンチレバーにたわみ やねじれが発生することで,フォトディテクタに入射されたレーザ光はディテク タ平面を上下左右に動く.このフォトディテクタは水平・垂直方向にそれぞれ分断 されている4分割ダイオードとなっており,これらの出力電流の差分を電圧値に変 換することで,カンチレバーのたわみ量やねじれ量を見積もることが可能となる. カンチレバーのごく僅かなたわみやねじれは,反射光の僅かな角度変化に反映 され,さらに距離によってその角度変化は拡大する.そのレーザをフォトディテク タで検出する手法は,光によるてこの原理を利用した仕組みであることから,光て こ法と呼ばれる.また,これによりたわみを高精度に検出できるため,FM-AFM における原子分解能観察で用いられているナノメータオーダ以下の振幅も十分に 検出可能である.

3.3.3 PLL

PLL(位相同期ループ)は、カンチレバーの変位信号から周波数シフト Δf を検 出する目的で使用される.また、PLLは本来入力と同期した信号を出力する目的 で使用される場合が多いが、FM-AFMではこれをカンチレバーの自励発振信号と して利用している.アナログPLLは高速ではあるが、FM-AFMにおける機能の拡 張性や他の要素との統合に柔軟に対応できないため、近年の商用 SPM コントロー ラではデジタル PLL が用いられている.

一般的なPLLには高調波成分を抑制するLPFが含まれており、これがFM-AFM を律速する要因の一つである.詳しくは第5章にて説明する.

3.3.4 移相回路

カンチレバーの共振周波数付近の周波数応答は,原理的に二次遅れ系として表 すことが可能であり,二次遅れ系における共振周波数での位相遅れは90°である. そのため,カンチレバーを共振周波数で振動させる FM-AFM では90°位相遅れが 存在する信号を検出することを考慮する必要がある.また,PLLを用いた自励発 振を成立させるためには,自励発振ループ内で合計 (2n×n)°遅らせることが必要 となる.そのために,理想的な装置構成では移相回路を使用してさらに270°の固 定値の位相遅れを発生させている.実際にはカンチレバー以外にも回路等に遅れ が発生するために,それらを相殺するための任意のオフセットが設定できる移相 回路が必要である.

3.3.5 AGC回路

カンチレバーの振動振幅を一定に保つ FM-AFM では,探針ー試料間相互作用力 によって変化した振動振幅の変化分を補償するために,自動利得制御 (Automatic Gain Control) 回路が必要となる. 基本的に PI 制御が使用されており,検出した振幅値に対して目標値に近づくように励振用の圧電素子の電圧を制御する.また補償した電圧値は,相互作用力により失われたエネルギー,つまり探針から試料へ受け渡された散逸エネルギーに相当する.

3.3.6 PI制御

PLL から出力された Δf は、PI コントローラに入力される. この PI コントロー ラの出力はスキャナを駆動するための高圧アンプに接続されており、 Δf が一定に なるように探針-試料間距離を制御するスキャナの印加電圧値を調整する役割を 担う.

このようなフィードバック制御を実現する手法として, PID 制御が古典的な手法としてよく知られている.この中で,D(微分)動作は瞬間的な変化に追従する役目を担うため,一般的なシステムを高速化する際に使用されているが,不安定性を引き起こしかねない.その不安定な挙動によりAFM 像にノイズが混入し,分解能が落ちてしまう致命的な欠点がある.そのため,AFM では一般的に PI 制御のみを行い,基本的に I(積分)動作のゲインを調整することによって観察環境に応じた最適な制御を行う.

3.3.7 スキャナ及び高圧アンプ

スキャナ

スキャナは水平方向に走査しながら,探針-試料間距離の制御を行う重要な役 割を担っており,FM-AFMに限らずほぼ全てのSPMで使用されている.特に,原 子・分子分解能を得るためには,数 pm 程度の高い垂直分解能を有するスキャナ が必要となる.また汎用性を持たせるために,数 μm 程度の広範囲の水平走査も 必要とされている.

このような性能を合わせ持つ材質として,一般的なスキャナには圧電素子が用いられている. 圧電素子は1 pm の分解能を有するものもあり,低電圧でも大きな変形が生じるため, SPM スキャナとして最適であると言える.

圧電素子を使用するスキャナとして、チューブスキャナ(Piezoelectric tube scanner)とシアー型スキャナ(Shear scanner)が一般的に用いられる.チューブスキャナは図 3.13(a)のように、円筒型の圧電素子で形成されており、円筒の内外に電圧を印加すると垂直方向に伸縮する.その性質を利用して、円筒の上下どちらかの半分程度の領域で内外に 360°の電極を形成しておき、そこに電圧を印加することに

(a) Piezoelectric tube scanner





図 3.13: 汎用的なスキャナ

よって垂直方向の変位を実現する.また,もう半分程度の領域では,90°程度の範 囲で内外に電極を設け,電圧を印加すると,その部分のみが伸縮する.これによっ て上部を一方向に傾けることができるため,これを水平方向の走査に利用してい る.実際には,XとY,そしてそれらの対面に逆方向の電圧を加えるため,比較 的大きな変位量を有する.

シアー型スキャナは図 3.13(b) のように,せん断方向に歪む圧電素子を水平走査 に利用したスキャナである.実際に水平方向の面走査や垂直方向走査を行う際に は,せん断方向に歪む圧電素子を2個,垂直方向に変位する圧電素子を1個重ね た積層構造のスキャナを利用する必要がある.こちらはチューブスキャナと比較 して水平方向の変位量は小さい.

スキャナは一般的に固有振動数(共振周波数)を有しており、その周辺で位相 遅れが発生する.これはAFMにおける律速要因の一つであり、上述したチューブ スキャナやシアー型スキャナは共振周波数が低く、高速FM-AFMに用いることが 難しい.高速スキャナに関しては、第4章で詳述する.

ラスタースキャン

スキャナを用いて水平方向に面走査を行う為に,AFM ではラスタースキャンが 一般的に使用される.ラスタースキャンはY方向に対してゆっくり印加電圧を加 えていくと同時に,X方向には高速に三角波を印加して往復させる.これらの走 査信号はAFM コントローラで生成されており,位置と同期したZ信号を検出し て表面凹凸像を形成する.また,三角波の往復運動における行きと帰りの信号で それぞれ表面凹凸像を取得することができ,探針-試料間距離を適正に制御する ことでほぼ同じ像が得られる.逆に,これらが異なる像を示した場合,PI制御の ゲインや走査速度,カンチレバーの振幅や硬さなどが観察する環境において適切 でないという指標になる.

高圧アンプ

特に圧電素子を使用したスキャナの場合,数百ボルト程度の印加電圧を使用する場合がある.基本的にAFMコントローラなどでD/A変換されたアナログ出力は数 V から 10 V 程度である場合が多いため,スキャナに使用するためには高圧アンプで信号の増幅を行う必要がある.

高圧アンプは市販のAFM コントローラに含まれている場合や,高圧アンプ単体 で製品化されているものを使用する.基本的に増幅のためのオペアンプと,それ を利用するための電源回路で構成されており,これらを冷却するためのファンな どが備わっているため,全体的に大きな構造となっている.

オペアンプには使用可能周波数帯域があり、これも AFM の律速要因の一つとなる.また高圧アンプを初めとするアナログ回路は、様々な箇所から電気的なノイズが混入しやすく、分解能を制限する恐れがある.高圧アンプに関しても、第4章で詳述する.

第4章

高速スキャニングシステムの 開発

4.1 研究背景と目的

従来の FM-AFM では液中において 100 kHz 程度の共振周波数のカンチレバー を使用していたが,近年,共振周波数 f_0 が比較的高い (> 2 MHz) 小型カンチレ バーが開発され [34],力感度を維持したまま従来の 10 倍以上の速度で FM-AFM の動作が原理的には可能となった.この小型カンチレバーの高速性を活かすため に,FM-AFM を構成する律速要因の改善に取り組む必要がある.

そのような律速要因の一つに、スキャナと高圧アンプで構成されるスキャニン グシステムがある.スキャニングシステムはFM-AFM 特有の要素ではなく、ほぼ 全ての SPM で使用されている.そのため、それぞれの SPM に最適化された高速 スキャニングシステムが研究されており、特に高速スキャナは数多くの種類が開 発されている.例えば、T. Ando らは Z 方向に駆動するアクチュエータの逆側に 同じ重さのダミーアクチュエータを搭載するカウンターバランス法を用いること で、Z アクチュエータの駆動による XY 方向への変位 (クロストーク) が減少する ため、高速な Z フィードバックを実現している [16,70]. M. J. Miles らは高さ一定 モードの AFM において探針ー試料間距離を制御する Z 方向のフィードバックを除 去することでクロストークを抑え、XY 方向に高い共振周波数を有する水晶発振子 を取り付けることで高速化を達成した [71]. P. K. Hansma らは高速な XY 方向走 査を実現するために、4 回対称な構造で中央のパーツがビームで支えられている 機械部品を、その外側からアクチュエータで押し出すフレクシャ構造を用いて高 速化している [72,73]. F. C. Tabak らはカンチレバーが一体となっている微小サ イズの Z 方向駆動スキャナを開発して高速化した [74].

上記のようなスキャナには改善すべき点がいくつかある.第一に,観察する試料を搭載する際,ほとんどが振動に対する機械的な強度や保持力を高めるために,

接着剤で固定しているという点がある.これによって,試料の付け替えやルーチ ンワークが難しくなり,利便性が低下している.また,質量がアクチュエータの 高速性を損なう原因ともなっており,搭載可能な試料やサイズが制限される.さ らに,FM-AFM での使用に耐えうる分解能を有する高速スキャニングシステムは 開発されていない.

本研究では上記のような問題を解決し,利便性,分解能及び高速性を兼ね備え た高速スキャニングシステムを開発する.

4.2 分離型高速スキャナの開発

4.2.1 要求仕様

第6章で詳しく述べるが、小型カンチレバーは共振周波数が従来のカンチレバー と比較して10倍以上となっており、力検出限界を維持したまま10倍以上の速度向 上が可能となっている.本研究で目標とする高速スキャナの速度性能も汎用のス キャナの10倍程度とする.汎用スキャナの参考速度及び開発する高速スキャナの 目標値を表 4.2 に示す.

表 4.1: 走查可能周波数

	汎用スキャナ	高速スキャナ (目標値)
XY	> 100 Hz	> 1 kHz
Z	$> 1 \mathrm{~kHz}$	> 10 kHz

また、このような高速性と以下のような利便性を両立するような設計とする.

- 溶液等を用いて液中観察可能
- 直径5mm程度の大きな試料や基板が使用可能
- 試料や探針の着脱が容易,複数の試料やカンチレバーの交換の効率化

4.2.2 分離型高速スキャナ

前章で述べたようなチューブスキャナやシアー型スキャナなど,多くのスキャ ナは一つで *XYZ* 方向の走査が可能である設計が多い.しかしながら,一体型の 設計は *XY* 方向に対する *Z* 方向,もしくはその逆のクロストークが発生しやすく, また構造が複雑化するため低周波に寄生共振が発生しやすく,高速性が阻害される場合が大きい.本研究では,試料とカンチレバーの走査を*XY*方向,*Z*方向に分離する,分離型構造を採用した.

ここで、アクチュエータで走査する物質の質量が大きいほどアクチュエータの高 速性は阻害されるため、軽いカンチレバーを高速性が必要とされる Z 方向に、重 い試料を Z 方向よりは低速でもよい XY 方向に走査するスキャナに搭載すること とした.図4.1に開発したスキャナの構造を示す.

試料を XY 方向へ動かすスキャナを「XY スキャナ (XY scanner)」, もしくは 「XY サンプルスキャナ (XY sample scanner)」と呼ぶ. これは試料を搭載する中 央の試料ステージを 4 方から延びるビームで支える構造となっており, さらにそ の外側にアクチュエータを配置する. その際に, 1つのアクチュエータが伸びるこ とによってステージを押し込むと同時に逆側が同じ量だけ縮む push-pull 方式で駆 動することにより X 方向及び Y 方向への走査を実現する. この構造はフレクシャ 構造と呼ばれており, 機械的に高共振であるため, 優れた高速性を示す. さらに 4 回対称であるため, 方向による性能の違いは無視できる程度に少ない. また液中 における測定で, 試料上に溶液のメニスカスを形成する際に, 溶液がこぼれても 電気的な配線部分に触れることがない構造となっている.

また、カンチレバーをZ方向へ動かすスキャナを「Zスキャナ(Z scanner)」, もしくは「Zチップスキャナ(Z tip scanner)」と呼ぶ.これはカンチレバーを搭 載するカンチレバーステージがアクチュエータの上に接着固定されており、アク チュエータを駆動することでカンチレバーを垂直方向へ走査するという非常に簡 単な構造となっている.単純な構造は寄生共振の発生を抑え、またアクチュエー タを機械部分に接着固定してあることから安定性がある.

4.2.3 試料・カンチレバー取付機構の改善

試料・カンチレバー取付機構の考案

XY 試料スキャナには試料ステージ, Z 探針スキャナにはカンチレバーステージがあり,それぞれに試料及びカンチレバーを搭載する構成となっている.これらに接着剤を用いて固定することも可能であるが,着脱が難しという問題がある. そこで,高速性を保ちつつ,複数の試料やカンチレバーを使用する際の交換が効率的になるような試料・カンチレバー取付機構を考案する.



図 4.1: 分離型高速スキャナ (a) XY スキャナ, (b) Z スキャナ

評価方法

開発したスキャナや考案した取付方法の変位に対する周波数応答特性を測定し, 低周波や目標値付近での共振ピークの存在及び目標値での位相遅れを検証する.

周波数応答特性はシミュレーションによる計算値及び実際に設計して測定した 実験値を比較して検討を行う.計算値は有限要素法シミュレーションソフトウェア 「COMSOL Multiphysics」(COMSOL)を使用して求めており,実際にどのような 振動モードが発生しているか解析する.

実験値の測定方法はそれぞれ図 4.2のセットアップによって行う. XY 試料スキャ ナはコンタクトモード AFM を使用し, 探針を試料に強く押し付ける. その状態で 探針のねじれ方向にスキャナを微小に駆動することで探針が動くことなくねじれ 方向に振動する. その振動の様子を光てこ法により検出して, 周波数応答分析器 (FRA5097, NF) にて周波数に対する振幅と位相を測定する. また, Z 探針スキャ ナはカンチレバーを固定した状態で, カンチレバーの母材に対して垂直方向の振 動をヘテロダインレーザ変位計 (ST-3761, IWATSU) を使用して測定し, FRA5097 を用いて解析する.

さらに,使い勝手などの利便性も併せて比較し,実際に高速 FM-AFM で使用可能な設計を検討する.



図 4.2: 周波数応答特性の測定方法

4.2.4 XY 試料スキャナと試料取付機構

デザイン

本研究では、3種類の試料取付機構を考案し、比較検討を行った。一つ目は試料 ステージに直接接着剤で固定する接着固定 (図 4.3(a)) である。接着固定では接着 剤により確実に固定されるため、機械的な強度が強く、寄生共振の発生が抑えら れる。しかしながら、試料の着脱は難しい。二つ目は磁力により試料を固定する磁 石固定 (図 4.3(b)) である。これは薄い磁石の上に試料を接着固定した状態で、磁 性ステンレスで作成されたスキャナの試料ステージに磁力で固定する方法である。 三つ目はねじを使用して固定するねじ固定 (図 4.3(c)) である。雄ねじがついた薄 いプレートに試料を接着固定しておき、ネジ穴をあけた試料ステージにねじ込む ように固定する。

周波数特性

図 4.3(ii) は COMSOL で計算した周波数応答特性のシミュレーション結果であ る.取付方法の全てにおいて 30 kHz と 46 kHz の共振周波数ピークが表れている. これらのピークをそれぞれ Mode 1 及び Mode 2 として,振動モード解析を行った 結果,図 4.4 に示すような振動モードが得られた.Mode 1 の振動はスキャナ本体 の外側部分と試料ステージの変位が同方向,Mode 2 の振動は逆方向であることが 分かる.

図 4.3(iii) は実際にスキャナを作成して測定した実験結果である. どの固定方法も 共通して 40 kHz 及び 55 kHz 付近にピークがみられ,それぞれ Mode 1 及び Mode 2 に対応していると考えられる.



図 4.3: XY 試料スキャナの周波数応答特性



図 4.4: XY スキャナの振動モード

また,それぞれの周波数応答特性にはいくつかの小さなピークが見られるが,どの固定方法にも3kHz付近に似たピークが存在している.これらのピークは測定に使用したコンタクトモードAFMによるスキャナ以外の機械部品等の寄生共振ではないかと考えられるが,FM-AFMも非常に似たセットアップで使用することになるため,振幅の一定性を考えると最大走査周波数は3kHz程度となる.

また,我々が目標としている1 kHz での位相遅れは,どの固定方法においても -5°程度であり非常に小さいことが分かる.以上から,全ての固定方法が目標値 を達成しており,十分に高速 FM-AFM で使用可能な性能を有する.

また,磁石固定,ネジ固定はどちらも保持力に優れており,着脱が容易である ことから接着固定よりも利便性を有する.磁石固定の利点として,試料の固定角 度を自由に変えられることが可能であるという点がある.また,ネジ固定の利点 は,カンチレバーの磁気励振などFM-AFMの他の部分に磁気的なシステムを使用 した際にも利用できる点が挙げられる.これらはそれぞれ用途によって選択可能 である.

4.2.5 Z探針スキャナとカンチレバー取付機構

デザイン

本研究では、3種類のカンチレバー取付機構を考案し、比較検討を行った。一つ 目はカンチレバーステージに直接接着剤で固定する接着固定(図4.5(a))である。こ ちらは確実に固定されるため、機械的な強度が強くなり、寄生共振の発生が抑えら れる。しかしながら、試料の着脱は難しいことや、液中観察の際に観察溶液がカン チレバーの母材の背面の接着剤部分まで回り込み、観察系が汚染されるといった 危険性がある。二つ目は薄いステンレス製の板バネをステージ後部にスポット溶 接で固定し、カンチレバーをステージと板バネの間に挟み込むように固定する板 バネ固定(図4.5(b))である。三つ目は同様の板バネに穴をあけておき、ステージ 後部にあけられたネジ穴を使用して板バネをネジ固定し、カンチレバーをステー ジと板バネの間に挟み込むように固定するネジ固定(図4.5(c))である。接着固定、 板バネ固定のステージの長さはアクチュエータと同程度に設計されているが、ネ ジ固定はネジ穴加工が必要であったため、1 mm 程度後ろ側にはみ出ている。

周波数特性

図 4.5(ii) は COMSOL で計算した周波数応答特性のシミュレーション結果である. 接着固定では 50~70 kHz に 2 つの寄生ピーク (Mode 1, Mode 2) と 110 kHz



図 4.5: Z 探針スキャナの周波数応答特性



図 4.6: Z 探針スキャナの振動モード

に大きなピーク (Mode 3) がある. これらの振動モードを解析した結果を図 4.6 に 示す. これにより, Mode 1 はアクチュエータが前後に振れ, Mode 2 は左右に振 れるモードであることが分かる. Mode 3 はカンチレバーが垂直方向に振れるモー ドであることが分かった.

この3つの振動モードは、同様に板バネ固定にも存在する.しかしながら、ネジ 固定はさらに別の振動モード (Mode 4) が加わっているのが分かる.この振動モー ドを分析した結果、後ろ側のはみ出した部分が上下に揺れるモードであることが 判明した.また、同様にステージの大きさが変わったことにより Mode 1 が大きく なり、Mode 2 が他の振動モードによって隠れてしまうなど、他の固定方法と違う 周波数応答を示した.

図 4.5(iii) は実際にスキャナを作成して測定した実験結果である. 接着固定では, 振幅の周波数応答において, 50 kHz と 100 kHz にピークが見られた. これらをシ ミュレーションと比較した結果,それぞれ Mode 1 と Mode 3 に相当すると考え られる. Mode 2 に相当するピークは実験値からは見つけられなかったが,シミュ レーションでも非常に小さなピークであったため,他のピークに埋もれて見えな いという可能性がある. 振幅の応答は 10 kHz まで一定であり,位相遅れが少ない ことから,十分に高速 FM-AFM で使用可能である性能を有するが,接着剤を利用 していることで着脱が難しいといった問題がある.

板バネ固定の周波数応答特性は、シミュレーションと大きく異なる結果を示した. Mode 1 及び Mode 3 のピークが見えるが、さらにシミュレーションにはなかった 非常に大きなピークが 30 kHz 付近で出現した.これは、板バネの形がシミュレー ションのものと異なっていたり、そもそも板バネにて抑える力が弱く、カンチレ バーがうまく保持されないためだと考えられる.板バネを幾つか製作してみたが 30 kHz のピークは抑えられなかった.加えて、目標値である 10 kHz での位相遅れ も接着固定の 2 倍程度と大きいため、板バネ固定は高速 FM-AFM で使用すること は難しいと考えられる.

ネジ固定の周波数特性はシミュレーションと似た結果を示した. Mode 2 は恐ら く小さすぎるため検出できなかったが, Mode 1,3,4 に相当すると考えられるピー クは出現した. こちらは 10 kHz にて振幅の応答が一定だったことに加えて, 位相 遅れも接着固定と同程度であった. さらにネジ固定はカンチレバーの着脱が容易 でルーチンワークが可能であることから, 接着固定よりも利便性が高いと考えら れる.

4.3 低ノイズ広帯域高圧アンプの開発

4.3.1 高圧アンプと分解能

高速分離型スキャナを開発したことによって,高速性と利便性の両立は達成で きた.しかしながら,分解能は機械的な部分だけではなく電気的なノイズによって も制限される.特に,スキャナの制御信号を増幅してスキャナへ伝達するための 高圧アンプは,元から制御信号に加わっている外来的な電気的ノイズを増幅する だけでなく,その回路構成やファンなどの冷却機構そのものがノイズ源となって いる場合や,不必要な電圧レンジまでサポートすることでノイズが増加する場合 がある.

高圧アンプには、目的に応じて高容量負荷の対応と広帯域性が求められる.ア クチュエータは回路的には容量成分となっており、アクチュエータを駆動させる ためには大きな電流が必要となる.多種類のスキャナの使用を考えると、それら のスキャナの負荷容量を考えた高圧アンプを使用する必要がある.また、我々が 目指す高速 FM-AFM のような 100 kHz 程度の高周波信号に追従する必要がある場 合には、その周波数が使用可能な広帯域性が必要となる.しかしながら、出力が 発振しないように、かつ高負荷容量や広帯域性を有するような回路の設計は非常 に難しく、現在市販されている汎用高圧アンプにおいてそのような性質を両立す る製品は存在しない.

本研究では分解能と広帯域を両立するために,分離型スキャナ専用の広帯域低 ノイズ高圧アンプを作成する.

4.3.2 要求仕様

XY 試料スキャナで使用しているアクチュエータは AE0203D04F(NEC Tokin) であり、印加可能電圧は0~150 Vとなっている.それぞれの方向で2つずつ用い ており、逆方向の動作をする必要があるため、+75 Vを中心に一方が他方の逆方 向となる信号が必要となる.また、Z 探針スキャナで使用しているアクチュエー タは PL033(PI) であり、印加可能電圧は0~100 Vとなっている.しかしながら、 高速 FM-AFM において原子分解能観察を行うことを考えると、必要最低限の走査 距離しか必要としないため、20~60V でのみ使用する設計とする.

以上のような電圧レンジを踏まえ、本研究で開発する低ノイズ高圧アンプの設計の仕様は表 4.2 とする.

表 4.2: 低ノイズ広帯域高圧アンプの仕様

入力数	$3 \operatorname{ch} (X, Y, Z)$
入力レンジ	\pm 10 V
出力数	5 ch $(X, \overline{X}, Y, \overline{Y}, Z)$
出力レンジ	X, Y: 0 ~ 150 V Z: 20 ~ 60 V
周波数帯域	100 kHz 以上
最大容量負荷	100 nF 以上
<i>X ノ</i> イズ	10 pm 以下
Zノイズ	1 pm 以下

4.3.3 回路構成

図 4.7 に開発した低ノイズ高圧アンプの回路構成を示す. Z 探針スキャナ用高圧 アンプ回路では、まず入力 (-10 V ~ +10 V) を 1/2(-5 V ~ +5 V) にする. そ の後 +10 V を反転加算回路で加え (-5 V ~ -15 V), -4 倍することによって仕 様の電圧 (+20 V ~ +60 V) を得ることができる.

また *XY* 試料スキャナ用高圧アンプ回路は,*X* 方向及び*Y* 方向は同じ構成である.また,これらはそれぞれ1つの入力 (*X*, *Y*) から2つの出力 (*X* と \overline{X} , *Y* と \overline{Y}) を生成しなければならない.まず入力 (-10 V ~ +10 V) に +10 V を反転加算回路で加え (0 V ~ -20 V), -7.5 倍の増幅器を通すことによって仕様の電圧 (0 V ~ +150 V) を得ることができる.逆方向に関しては入力の段階で分岐し,-1 倍して,その後同じ回路を通すことで逆方向電圧を生成できる.

アクチュエータは電気回路的に容量成分として表現できるため,容量を直接出 力に接続すると発振を起こす恐れがある.出力部分に抵抗 R₀を挿入することで発 振を抑えることが可能であるが, R₀が大きすぎるとエネルギー損失が生じる.発 振を起こさない最低限の抵抗を測定したところ, 8.2 Ω がそれに該当することが分 かった.

また, R_0 を挿入することで RC 回路となるため,低域フィルタ (Low-pass Filter: LPF)を構成することが分かっている.その帯域 B_d は $B_d = 1/2\pi C_L R_0$ で求められる.実際のアクチュエータの容量はXY 試料スキャナが約 95 nF,Z 探針スキャナが約 75 nF であったため,帯域は 204 kHz, 260 kHz となり,帯域の理論値が仕様を満たすことを確認できた.



図 4.7: 低ノイズ広帯域高圧アンプの回路構成

4.3.4 帯域・ノイズ評価

図 4.8 は入力を短絡して取得した出力電圧のノイズスペクトル密度である.出力 は容量負荷を使用しない場合と, $C_L = 100$ nFを使用した場合の Z 及び X を測定 してある.容量負荷がない場合,2~3 MHz 付近にピークが出現している.しか しながら実際のアクチュエータ接続を想定した容量負荷を使用した場合は,ピー クが抑えられている.そのため,実際の FM-AFM 観察には影響しないものと考え られる.

 C_L を接続した場合は、LPFを形成するため約 200 kHz からノイズ密度が低下する. そのため、X 及び Z の帯域は約 200 kHz に制限されることになるが、十分に仕様を満たす値となった. また、X 及び Z のそれぞれのノイズ密度は 396 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$, 196 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ であった. スキャナの感度は X 方向が 32.3 nm/V、Z 方向が 6.0 nm/V であることを考慮し、これらを帯域の 200 kHz で使用しても、X ノイズ、Z ノイズはそれぞれ 5.7 pm、0.53 pm となり、これらも仕様を満たす値であることが確認できた.



図 4.8: 低ノイズ広帯域高圧アンプのノイズスペクトル密度

4.4 性能評価

4.4.1 スキャニングシステムのフィードバック帯域

測定と定義方法

分離型高速スキャナの周波数応答特性と低ノイズ高圧アンプの帯域は測定でき たが、それらを組み合わせた実際の測定系で探針-試料間制御帯域(フィードバッ ク帯域)を測定する必要がある.

図4.9に、本研究における測定方法を示す. XY 試料スキャナ及び Z 探針スキャ ナはどちらもネジ固定方式を用いた.まず、コンタクトモードのセットアップを使 用して、探針を試料に強く押し付けた状態にしておき、探針のたわみが一定にな るようにフィードバックを掛ける.また、FRA5097の微小な参照信号を Z 探針ス キャナのフィードバック信号に加算しておき、その微小信号に対してどの程度追 従できるかを周波数応答を測定することによって求める.この時の PID フィード バックゲインはフィードバック帯域が一番大きくなるように適当な値に調整する. 本研究では、位相遅れが -45°となる周波数をフィードバック帯域と定義する.



図 4.9: 探針-試料間フィードバック帯域の測定方法



図 4.10: Q コントロールのブロック図

Q コントロール

上記のような測定方法の利点として,実際のセットアップに非常に近い状態で 測定できるという点がある.そのため,システム全体として存在する寄生共振に よる律速周波数が判別できる.

実際にはこのような共振のピークにより、位相遅れが-45°よりも低周波数で振幅応答が一定でなくなり、結果として定義値よりも低い値で速度が制限される場合がある.そのようなピークを抑えるために、Qコントロールと呼ばれるシステムが考案されている[70].

単一の共振ピークを持つ周波数応答特性 *R*(*s*) は,理想的には二次系の伝達関数 として次式のように表現できる.

$$G(s) = \frac{\omega_0^2}{s^2 + \omega_0 s/Q_0 + \omega_0^2}$$
(4.1)

このシステムについて,図 4.10(a) のような T(s) のオペレータを持つフィード バックループを形成することで伝達関数を $D(s)(\omega_1, Q_1 のシステム)$ に変換するこ とを考える.この D(s) は次式のように表される.

$$D(s) = \frac{R(s)}{1 - R(s)T(s)}$$
(4.2)

また,上式より*T*(*s*)は次式のようになる.

$$T(s) = \frac{1}{R(s)} - \frac{1}{D(s)} = \left(\frac{s^2}{\omega_1^2} + \frac{s}{Q_1\omega_1} + 1\right) - \left(\frac{s^2}{\omega_0^2} + \frac{s}{Q_0\omega_0} + 1\right)$$
(4.3)

ここで 2 次の項を消去するために, $\omega_0 = \omega_1$ と置くと, T(s) は次のように変形できる.

$$T(s) = -\left(\frac{1}{Q_0} - \frac{1}{Q_1}\right)\frac{s}{\omega_1} = gs \tag{4.4}$$

この H(s) は1次の項しか存在しないため,最右辺のように定数ゲインgの微分 オペレータとして表現でき,図4.10(b)のように書き換えることができる.この回 路構成を実際に用いるためには,スキャナのステージの変位に相当する信号を正 確かつリアルタイムに計測する必要がある.この手法として,スキャナの応答特 性評価に用いたヘテロダインレーザ変位計が考えられるが,これをAFM 計測中に 使用することは困難である.また,ステージの変位によって変形し,それによって 容量成分が変化するキャパシティブセンサ [75] も考案されているが,これを用い るためには分離型スキャナの設計を変更する必要がある.

そこで本研究では、図 4.10(c) のようなモックスキャナ(Mock scanner)を用いた Q コントロール回路を FPGA* に実装した.モックスキャナは、実際のスキャナの伝達関数 R(s) と同じ関数 M(s) を有する仮想スキャナである.この構成ではステージ変位をリアルタイムで計測する必要はないため、比較的簡単に実装できる.

測定結果

測定した高速スキャニングシステムのフィードバック周波数応答特性を図 4.11 に示す. *Q*コントロールを導入する前 (図 4.11(a)) は, *Z* 探針スキャナの寄生共振 の影響と思われる鋭いピークが 30 kHz 付近にあったが, この 30 kHz を消去する ように Q コントロールを行うことによりほぼ抑えられている (図 4.11(b)). また, 同時に, 10 kHz 付近にあった大きな共振ピークも緩やかになることを確認した.

Qコントロール導入前の帯域は約12 kHz であり,目標値を満たしていたが,ピークの存在により,さらに低周波で速度が制限されると考えられる.Qコントロー

^{*}ここで用いた FPGA は,周波数検出器や AFM コントローラでも使用している.第5章,第6章にて詳しく説明する.

ル導入後は帯域が8 kHz となり目標値を下回ったが,結果的にピークは抑えられたため,導入前の状態よりも高速に制御が可能となると考えられる.また,どちらにせよ帯域が10 kHz に抑えられてしまった原因として,シミュレーションには現れなかったカンチレバーステージによる寄生共振が考えられるため,Zチップスキャナのさらなる改善を行う必要がある.



図 4.11: 高速スキャニングシステムの探針-試料間フィードバック帯域

4.4.2 コンタクトモードイメージング

マイカイメージング

図 4.12 に、開発した高速スキャニングシステムを使用して高速に観察した PBS 溶液中におけるマイカの AFM 像を示す. AFM 像はコンタクトモードにてスキャ ンレート 78Hz, ピクセル数 128 × 64, 0.82 sec/frame で得られた. 図 4.12(a)–(d) における探針速度はそれぞれ $v_t = 0.39, 0.59, 1.17, 1.56 \mu m/s$ である. マイカの原 子スケールの凹凸の周期は 0.52 nm であるため,探針速度と周期から凹凸の検出 周波数を見積もると, 0.75, 1.13, 2.25, 3 kHz となり,高速に原子の凹凸を検出で きていることが分かる.

また,取得した像の高さ方向の二乗平均平方根 (root-mean square: RMS) を求め, $2\sqrt{2}$ を掛けることにより,図形の凹凸の大きさの平均 z_{pp} が求まる. それぞれの図形の z_{pp} は 3.93, 3.79, 3.38, 3.29 pm であった. 探針速度が最も速い z_{pp} は探針速度が最も遅い場合と比較して 16% 程度しか低下しておらず,3 kHz の探針一試料間制御速度を必要とする構造も十分に検出できていることが分かる.

カルサイトイメージング

図 4.13 は純水中においてカルサイト表面をコンタクトモードで観察した AFM 像である. $20 \times 10 \text{ nm}^2$ の AFM 像を 66 枚の連続したイメージを取得しており,図 4.13(a)–(d) はその中の 20 sec 毎に抽出した AFM 像を示している. ピクセル数が 200×200 ,探針速度は 4μ m/s であり, 2 sec/frame で複数の原子分解能 AFM 像の 連続取得に成功した. また,カルサイトの原子スケールの凹凸間隔は 0.5 nm 程度 であるため,凹凸の検出周波数は 8 kHz であった. また,このイメージはカルサ イトの結晶成長の様子を観察したものであり,開発したシステムはこのような現 象を原子分解能で高速に観察できる能力を有することを示した.

しかしながら,結晶成長の境界部分が不明瞭になっている.これはコンタクト モードを使用したため,原子数個分にて探針-試料間相互作用が平均化されたた め推測される.よって,高速 FM-AFM を開発し,真の原子分解能による観察を行 うことが望まれる.



図 4.12: 開発したシステムによる PBS 溶液中におけるマイカの AFM 像



図 4.13: 開発したシステムによる純水中におけるカルサイトの AFM 像 (a) 0sec., (b) 20 sec., (c) 40sec., (d) 60sec.

4.5 まとめ

本章では、高速走査かつ利便性を有する分離型スキャナを開発した。特に、Z方向には10 kHz以上という帯域を維持しつつ、カンチレバーが交換可能で取り付け 容易ななネジ固定方式を実装することができた。一方で、XYスキャナにも、容 易に試料の交換が可能なネジ固定方式を採用し、ルーチンワークが簡単にできる 設計とした。

また、帯域とノイズ性能を両立するために、分離スキャナ専用の高圧アンプを 設計・開発した。これらを組み合わせたスキャニングシステムを使用して、マイ カおよびカルサイト表面の高速・原子分解能観察を達成した。本章で観察した方 式はコンタクトモードであり、第5章で開発する周波数検出器を組み合わせれば、 高速 FM-AFM として非接触な原子分解能観察が可能となる。
第5章

低遅延・広帯域周波数検出器 の開発

5.1 周波数検出器

5.1.1 周波数検出器の概要

探針-試料間の距離が変化することによって探針と試料の間に働く相互作用力 も変わり、それに応じてカンチレバーの共振周波数が変化する.周波数検出器は、 このような共振周波数の変化量(周波数シフト、 $\Delta \omega$)*を検出する装置である. これは、AFMによる表面形状観察と同時に $\Delta \omega$ をマッピングすることで表面の特 性解析に利用されるものや、 $\Delta \omega$ が一定になるように探針-試料間距離を制御する FM-AFMに用いられている.

よく用いられる周波数検出器として,位相同期ループ(Phase-locked loop: PLL) 回路がある.これは,入力信号の周波数と位相を出力する回路であり,機能とし ては非常に単純ではあるが,非常に応用範囲が広い[76].例えば,周波数変調され た入力信号の搬送波周波数に同期した信号を作り,この搬送波成分を取り除くこ とによって信号の復調(周波数変調信号の同期検波,FM 復調)が可能である.そ の他にも,周波数が時々刻々と変化する信号を追跡するような機能(トラッキン グ)や,任意の周波数の信号を高精度に生成する機能(周波数シンセサイザ),ま た同期している信号以外の雑音成分を大きく抑制する機能(アクティブフィルタ) などにも用いることができる.そのためAFMに限らず,発電機の周波数制御[77] やテレビの受信機[78],人工衛星の電波受信[79],ディジタル通信での同期[80]な ど,幅広い分野において用いられている.

^{*}本論文において主に周波数は f と表記しているが,本章では正弦波等を含む数式を多用するため, 角周波数表記 ω (= $2\pi f$)も用いる.すなわち,共振周波数 $\omega_0 = 2\pi f_0$,周波数シフト $\Delta \omega = 2\pi \Delta f$. また,「 $\omega = x$ Hz」と書かれているものは周波数表記であるため,実際の角周波数として用いるに は 2π を乗算する必要がある.

5.1.2 周波数検出器の問題点

PLL 回路は回路構成上帯域を向上することが難しく,高速な探針-試料間距離 制御に用いることが困難であるという問題があった.この問題を解決するために, これまでにも広帯域な周波数検出器が開発されている.[81-85]しかしながら,そ の共振周波数の設定やノイズ成分の問題から,探針-試料間距離制御ループに組 み入れることが難しい.

近年,Mitaniらにより,回路構成を改良した新たな方式のPLL 回路が提案され, その帯域改善に成功している.[41]しかしながら,提案されたPLL 回路は遅延が 大きく,これを探針-試料間距離制御ループ中に用いることによって遅延がさら に増大するため,結果として制御帯域を制限するといった問題があった.本研究 では,このPLL 回路の構成をさらに最適化した,低遅延・広帯域 PLL 回路を提案 し,その性能を評価する.

5.2 位相同期ループ(PLL)

5.2.1 周波数シフトの検出とカンチレバーの励振

PLL 回路による $\Delta \omega$ の検出機構を解説する前に,カンチレバーの励振・検出信号と $\Delta \omega$ の関係を理解する必要がある.FM-AFM の原理より,カンチレバーは常にその時の共振周波数で振動している必要がある.すなわち,カンチレバーの励振信号の周波数は,相互作用力など外部から力が何も与えられていないフリーの共振周波数 ω_0 と試料表面との相互作用によって生じる周波数シフト $\Delta \omega$ の和となる.この励振信号 S_{exc} は,以下の式で表される.

$$S_{exc} = \cos\left\{(\omega_0 + \Delta\omega)t\right\} \tag{5.1}$$

相互作用力が変化しない場合, Δω は変わらず, 励振信号と同じ周波数の振動が 検出される.しかしながら,水平・垂直位置の移動などにより,少しでも相互作用 力が変化した場合,それに応じて共振周波数も変化する.この時,上記励振信号 によって振動するカンチレバーの瞬間的な検出信号 *S*_{det} は以下のとおりとなる.

$$S_{det} = A\cos\left\{(\omega_0 + \Delta\omega)t + \phi\right\}$$
(5.2)

ここで、Aはカンチレバーの振動振幅である.また、 ϕ は励振周波数と共振周波 数の僅かなずれによって生じる位相差である.この ϕ が常にゼロとなるように $\Delta \omega$ を制御すれば、常に励振周波数が共振周波数と等しくなり、また Δω をリアルタ イムに検出できるようになる.

本論文では、表記を簡略化するため、特に断りがない場合は励振・検出信号周 波数を ω と表記する. ω と ω_0 , $\Delta \omega$ は、以下のような関係となる.

$$\omega = \omega_0 + \Delta\omega \tag{5.3}$$

5.2.2 PLL 回路の基本構成

PLL 回路の基本構成を図 5.1 に示す. PLL は基本的に「位相比較器 (PC)」,「ルー プフィルタ (LF)」,「電圧制御発振器 (VCO)」の3つによって構成される. 第一に, 入力された信号と VCO の出力信号の位相を PC で比較し,位相差を検出する.次 に,その位相差信号を LF に入力し,その出力によって VCO を制御する仕組みと なっている. LF では PLL が形成しているフィードバックループの応答を制御して おり, PLL 全体の特性を決定している. これらの要素について詳しく述べる.



図 5.1: PLL の基本構成

位相比較器 (PC)

位相比較器 (Phase Comparator: PC) は入力信号と VCO の出力信号の位相成分 を比較し、その差を出力する.この出力信号には、元々入力信号に含まれていた 雑音成分や,位相を検出する段階で発生した高調波成分・雑音成分が含まれている.通常,これらの成分は PC に含まれている LPF で取り除く.

ループフィルタ (LF)

PLLのフィードバックループの応答を制御し,安定化させる目的でループフィ ルタ (Loop Filter: LF)が用いられる. LF が有するゲインや遮断周波数等のパラ メータにより,PLL全体の応答特性が決定される.通常,アナログ回路では応答 性が良いラグリードフィルタ (Lag-lead Filter)が用いられる.デジタル回路で作成 する場合には低域通過フィルタ (Low-Pass Filter: LPF)を用いる.

電圧制御発振器 (VCO)

PLL 回路における出力信号を生成する発振器として,電圧制御発振器 (Voltagecontrolled oscillator: VCO) が用いられる. VCO は周波数信号 ω に相当する信号 を入力すると,正弦波 sin(ωt) もしくは余弦波 cos(ωt) を出力する.アナログ回路 では,LC 発振回路や水晶発振子など,入力電圧に対して発振周波数が線形に変化 する素子を使用する.特に PLL 回路内部では,LF の出力電圧が入力されること から,入力信号と参照信号の位相差に比例して発振周波数が出力されると言い換 えることもでき,この変化によって位相や周波数成分が同期される.

5.2.3 アナログ PLL とデジタル PLL

PLL 回路にはアナログ素子のみで構成するアナログ PLL と,部分的に,もしく は全てをデジタル回路で構成するデジタル PLL が存在する.以下では,両者の違 いについて説明する.

アナログ PLL

アナログPLLは、PLLの要素が主にアナログ素子で構成されているものを指す. アナログ素子の選択や設計仕様次第で非常に高周波な信号に対しても動作が可能 である.近年では集積回路技術が進歩したこともあり、PLLの機能を持った標準 ICが普及しており、様々な電子機器に搭載されている.

安定性や速度など,様々な要素を重視したアナログ PLL が幾つも存在している ため,用途により選択することができる.しかしながらアナログ PLL はアナログ素 子を用いているため,パラメータの変更が難しいといった欠点がある.つまり,カ ンチレバーの共振周波数 f₀ に伴って最適値を設定する必要がある LPF のパラメー タなどが固定もしくは狭い範囲でしか変更できないため,自由度が小さく,比較 的大きくパラメータを変更する必要がある FM-AFM には適さないと考えられる.

デジタル PLL

部分的にデジタル回路の構成を用いている PLL 回路を,デジタル PLL という. 特に,PLL を構成するほぼ全ての要素がデジタル回路で構成されている PLL は, 完全デジタル PLL と呼ばれる.デジタル PLL では,PLL 回路の速度や安定性を決 定する LF のパラメータを動的に変更することが可能であるため,使用するカンチ レバーや観察環境に合わせて最適なパラメータに調整することが可能である.ま た,アナログ素子を使用した際の温度による抵抗値等の変化や,アナログ回路の 微小配線間に発生する浮遊容量などがないという利点もある.さらに,デジタル 演算の処理速度の向上により,より高速・高周波な信号を処理できるようになった り,同じ速度で計算量が上昇するため高精度に信号処理が行えるようになるなど, 全体的に性能が向上する.

近年開発されている FM-AFM は, FPGA を用いたデジタル PLL を用いている ものが多い.

5.3 開発環境

NI LabVIEW

PLL 回路の開発環境として,ループのコントロールやパラメータの変更などを 逐次行うためのコンピュータにて動かすホストプログラムと,実際に計測・制御 信号を入出力するハードウェアの統合は非常に重要である.本研究ではそのよう なホストプログラムとハードウェアの統合性や互換性が優れ,データの解析や視 覚化を簡単に行うことが可能な NI LabVIEW(National Instruments) を使用した.

NI LabVIEW では C++や JAVA のような構文を各形式ではなく,ブロックダイ アグラムのようにワイヤでつないでいく感覚でプログラムを作成するため,視覚 的にわかりやすいといった特長を持つ.また,ブロックを自分で定義することもで き,それらのコードを簡単に再利用できる.さらに,FPGA も NI LabVIEW で設 計できるほか,コンパイルすることなくシミュレーションが可能である.以上の ような特徴から,従来の環境よりも非常に短時間で設計できることが期待される.

FPGA

FPGA(Filed-Programmable Gate Array)は、未接続の論理ゲートを多数備えて いるシリコンチップである.これらの論理ゲートはソフトウェアによって配線を 指定し、FPGAの機能を定義する.配線情報や回路構成などをビットストリーム と呼ばれる構成ファイルにコンパイルし、そのファイルを FPGA にダウンロード することで所望の動作を行う.また、FPGA は完全に再構成可能であるため、新 しいビットストリームをダウンロードする毎に、即座に新しい動作に切り替わる. FPGA は以下のような利点を有する.

柔軟性

搭載する機器専用に設計されたチップは長期間の製造プロセスが必要となる. 一方で,FPGAは即座に再構成が可能であるため,短時間の間に動作試験 を繰り返すことが可能である.また,完成したシステムのアップデートも, ハードウェアやボードの再設計に時間をかけることなく機能を向上させるこ とが可能である.

パフォーマンス

FPGA は順次実行ではなく,可能な範囲で最大限の並列処理を実行するため, クロックサイクルあたりの性能が向上する.また,ハードウェアレベルで入 出力制御を行う為,高速な応答が可能となっている.

信頼性

コンピュータに使用される中央演算装置 (CPU) のようなプロセッサベース システムでは、1度に1つの手順のみが実行されるため、複数のタスクを時 間的に制御するためにオペレーティングシステム (OS) が必要となる.しか しながら、FPGA は論理ゲートを「物理的に配線した」実装であるため、OS を使用せず、単独での動作が可能である.そのため、真の並列処理と、各タ スク専用に設計されたハードウェアによって信頼性が大きく向上する.

演算処理負荷の軽減

FPGA は大規模な乗算などの演算処理負荷の高い処理の負荷を軽減し, CPU に他のタスクを当てられるようにすることが可能である. 画像処理のような 比較的大規模な演算処理や,本研究で開発する高速 AFM のような高速処理 などが必要なアプリケーションに最適である.

コスト

前述したように、専用のカスタムチップの開発に必要な製造・組み立てライ

ンにかかる大規模な時間やコストと比較すると、プログラム可能な FPGA の 設計にかかる時間・コストは無視できる程度に小さい.

FPGA は単体では動作せず,入出力段でアナログーデジタル変換を行う機能や, FPGA とホスト PC の間でデータを受け渡しする機能などを搭載したボード基盤 が必要となる.このような FPGA ボードは各社が販売しており,ボードによって 入出力のポート数や最大サンプリングレート,アップデートレートなどが異なる.

本研究では、NI LabVIEW において FPGA の設計やコンパイルが可能な National Instruments 製の FPGA ボード PXIe-7966R を使用した. このボードには A/D, D/A 変換を行うアナログアダプタモジュール NI 5781 を取り付けており、入出力の仕様はこのモジュールによって決定される. これらの仕様を表 5.1 に示す.

FPGA チップ	Virtex-5 SX95T(Xilinx)
クロックレート	100 Mclock/s
入力ポート数	2
出力ポート数	2
最大入力サンプリングレート	100 MSPS
最大出力アップデートレート	100 MSPS

表 5.1: FPGA ボードの仕様

5.4 FM-AFMにおけるPLL

5.4.1 M-PLL と乗算式位相比較器

従来のFM-AFMでは、乗算式位相比較器を使用した M-PLL(Multiplication-based PLL) が用いられている。M-PLLの構成を図 5.2 に、乗算式位相比較器のブロック 図を 5.3 に示す。M-PLL の構成は、PLL の基本構成とほぼ同じである。FM-AFM で使用する際に、LF の出力を周波数シフト ($\Delta \omega$)、VCO の出力をカンチレバーの 励振信号として利用している。

乗算式位相比較器では、入力されたカンチレバーの変位信号とVCOの出力信号 の位相差を出力している。VCOから出力された励振信号 $\cos(\omega t)$ を用いてカンチ レバーを振動させておき、あるタイミングで探針-試料間相互作用の変化に伴っ て ω_0 も変化したと仮定する。この時カンチレバーの振動信号は、励振信号からの 位相遅れ ϕ を有する余弦波 $A\cos(\omega t + \phi)$ となる。ここで、Aはカンチレバーの振







図 5.3: 乗算式位相比較器のブロック図

幅である.この信号は PLL に入力された後,2つの参照信号とともにそれぞれ乗 算器(Multiplier)に入力する.この参照信号は VCO の出力信号(すなわち励振 信号)を利用して生成しており、一方は余弦波信号 $\cos(\omega t)$ の状態で残し、もう一 方は位相を $\pi/2$ 移相回路を使用して正弦波信号 $\sin(\omega t)$ に変換する.これらの乗算 による出力は以下の式で表される.

$$\cos(\omega t) \times A\cos(\omega t + \phi) = \frac{A}{2} \left\{ \cos(\phi) + \cos(2\omega t + \phi) \right\}$$
(5.4)

$$-\sin(\omega t) \times A\cos(\omega t + \phi) = \frac{A}{2} \left\{ \sin(\phi) - \sin(2\omega t + \phi) \right\}$$
(5.5)

これらの結果は、DC 成分 $(\cos(\phi) \otimes \sin(\phi))$ と 2 ω 成分 $(\cos(2\omega t + \phi) \otimes \omega t - \sin(2\omega t + \phi))$ に分けることができる. この内、2 ω 成分を後段の LPF で取り除 くことで、DC 成分のみを取り出し、偏角演算器 $(\tan^{-1}(Y/X))$ に入力する.入 力信号、偏角演算結果は以下のとおりとなる.

$$X = A\cos(\phi) \tag{5.6}$$

$$Y = A\sin(\phi) \tag{5.7}$$

$$\tan^{-1}\left(\frac{Y}{X}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{A\sin(\phi)}{A\cos(\phi)}\right) = \phi$$
(5.8)

以上の過程により、位相差 φ を出力することが可能となる.

ここで用いる LPF は、2ω 成分が回路内に混入しフィードバックループが発振 することを防ぐために、必ずカットオフ周波数が2ωよりも低い必要となる。しか しながら、カットオフ周波数を低くすることによって LPF の時定数が大きくなり、 遅延が大きくなる。従って、フィードバックループの応答速度は LPF の遅延によ り決定され、M-PLL による FM-AFM の応答帯域は 10 kHz 以下に制限される.

5.4.2 S-PLL と減算式位相比較器

M-PLL は乗算により発生する高調波を抑制する LPF が律速していたため,高速 FM-AFM での使用を考慮した新たな PLL が開発された [41,42]. 位相差を乗算では なく減算によって求める減算式位相比較器を用いることから,S-PLL(Subtractionbased PLL) と呼ばれる.S-PLL の構成を図 5.4 に,減算式位相比較器のブロック 図を 5.5 に示す.

S-PLL では、まず変位信号 $A\cos(\omega t + \phi)$ を位相検出器 (Phase Detector: PD) と 呼ばれる装置に入力する. PD では単純に入力を分岐して、片方を $-\pi/2$ 移相回路

に入力することで. $A\sin(\omega t + \phi)$ を生成する.これらの余弦波・正弦波を偏角演算することで、以下のような出力を得ることができる.

$$X = A\cos(\omega t + \phi) \tag{5.9}$$

$$Y = A\sin(\omega t + \phi) \tag{5.10}$$

$$\tan^{-1}\left(\frac{Y}{X}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{A\sin(\omega t + \phi)}{A\cos(\omega t + \phi)}\right) = \omega t + \phi$$
(5.11)

このように、位相検出器では変位信号の位相成分 $\omega t + \phi$ を取り出すことができ る.この信号から ϕ を得るため、 ωt を減算する必要があるが、この参照信号 ωt を 生成するために Phase-output VCO (ϕ -VCO)を用いる.正弦波・余弦波を出力す る通常の VCO と違い、P-VCO は 0 から 2 π まで線形増加し、位相回転によって 0 へ急速に戻る、のこぎり波のような位相信号を出力する。位相検出器の出力に対 して ϕ -VCO の出力を減算し、得られた ϕ を LF に入力する。LF の出力である周 波数シフトを使用して ϕ -VCO の発振周波数を制御する。 ϕ -VCO から得られた位 相信号は、同位相を有する余弦波 cos(ωt) へと変換され、励振信号としても利用さ れる。

M-PLLと比較すると、フィードバックループは信号波形ではなく位相情報の処 理を行っており、減算型位相比較器である減算器とLF, φ-VCOのみで構成されて いる.この構成は高調波が発生しないため、それを抑制するLPFが回路内に存在 しない.また、乗算と比較して負荷が非常に軽い減算のみで位相の比較を行って いる.これらのことから、このフィードバックループには律速する要素が存在せ ず、M-PLLよりも応答速度が速く、FM-AFMの応答帯域が大幅に改善される.

しかしながら,回路内に LPF が存在しないことにより,外乱がフィードバック ループ内に混入する恐れがある.この外乱の影響でフィードバックループの応答 が不安定になる危険性があるため,安定性が高いとは言えない.

5.5 振幅・位相検出器の実装方法の検討

5.5.1 振幅·位相検出器の実装

S-PLL では LPF や乗算がフィードバックループに存在しないため高速・広帯域 である利点を有する一方, LPF がないためループ内に雑音が混入しやすく発振す る恐れがあるという欠点を有する.フィードバックループの安定性と高速性を両 立するためには,変位信号を入力する位相比較器に群遅延が小さなフィルタを実 装する必要があると考えられる.



図 5.4: S-PLL の構成



図 5.5: 減算式位相比較器のブロック図

雑音を低減するフィルタとして,低域通過フィルタ (Low-pass filter: LPF)の 他にも,帯域通過フィルタ (Band-pass filter: BPF),帯域除去フィルタ (Bandelimination filter: BEF),高域通過フィルタ (High-pass filter: HPF)が挙げられ る.本研究では,これらのフィルタを用いた振幅・位相検出器を提案し,これら のレイテンシやノイズを評価して比較検討を行う.

5.5.2 振幅・位相検出器の基本構成

(a) LPF



(b) BPF and HPF



図 5.6: 励振信号・参照信号生成部のブロック図

振幅・位相検出器はロックイン検出に近い構成となっており,変位信号を参照信 号で乗算し,特定の周波数成分をフィルタで通過もしくは除去している.その為, カンチレバーを振動させる励振信号と,検出に必要な周波数成分を持つ参照信号 を発生させる必要がある.その為,振幅・位相検出器は振幅・位相検出部に加え て励振信号・参照信号生成部を設ける必要がある.

図 5.6 に励振信号・参照信号生成部のブロック図を示す.詳細な原理は次節以降 に記述するが、LPF 型検出器と BPF・HPF 型検出器で構成が少し異なっている. 基本的には ϕ -VCO に定数 $\delta(\omega)$ を入力して特定の周波数 ω の位相情報を出力した 後、正弦波・余弦波生成器に入力することで、その周波数の正弦波 $\sin(\omega t)$ や余弦 波 $\cos(\omega t)$ を得る仕組みとなっている.これらの正弦波・余弦波は励振信号や参照 信号として用いられる.図 5.6(a) の LFP 型では周波数 ω を有する励振信号を参照



図 5.7: 振幅・位相検出部のブロック図

信号としても利用していることに対し,BPF型・HPF型では $\omega_s - \omega \ge \omega_s$ の2つの 位相情報を出力しておき,これらを減算して得られた ω を励振信号に, $\omega_s - \omega \ge \omega_s$ 参照信号として利用している.なお,BPF型では $\omega_s = \omega_c$,HPF型では $\omega_s = 2\omega$ となっているが,これらについても次節以降で詳述する.

図 5.7 は振幅・位相検出部のブロック図である.初めに、カンチレバーの変位信号を励振信号・参照信号生成部から得られた参照信号と乗算する.これによって発生する複数の周波数成分に対して、特定の成分のみを通過させるように IIR フィルタを使用している.フィルタ出力部には極座標変換器が設けられており、これによってカンチレバー変位信号の振幅 A(正確には A/2) や、位相差 ϕ が含まれる位相情報を出力することができる.LPF型では位相情報として ϕ が出力されるが、BPF型・HPF型では位相情報に対して励振信号・参照信号生成部の $\omega_s t$ で減算を行うことによって ϕ を得ることができる.

極座標変換器は入力 X, Y に対し,振幅成分として $\sqrt{X^2 + Y^2}$,位相成分として $\tan^{-1}(Y/X)$ を出力する.本研究で使用している NI LabVIEW には CORDIC ア ルゴリズム [86] を使用して計算する関数が既に用意されているため,特に独自の プログラムを構築する必要はない.

FPGA における位相データの扱い

FPGA上に実装した回路の詳細な構成を解説する前に、本研究における位相デー タの取り扱いについて説明する. 位相信号 ωt は、通常 0 から 2π へと増加し、位 相回転によって再び 0 へ戻る. 位相差 ϕ もまた 0 から 2π の値に制限される. しか しながら、無理数である π を FPGA 上において可能な限り正確に再現するには、 膨大なビット数が必要となり,またこのビット数によるデータ処理についてもリ ソースや処理時間の面で不利となる.

そこで本研究では、FPGA における位相信号を 10 bit の整数部を持つ固定小数 点数(Fixed-point number)を用いて表現する. すなわち,0から2πを1024分割 し、2πを「1024」というデータとして考える[†]. その詳細な対応を表 5.2 に示す. ただし、整数部が10 bit であることから、2π(「1024」)という数字は存在しない. それ以上に増加しようとすると、オーバフローによって0(「0」)へと戻るため、 このオーバフローを位相回転として考慮することができる. ただし本研究では、想 定しない不具合に備えて、モジュロと呼ばれる2πを超えた際の処理を明示した箇 所を設けている.

表 5.2: FPGA における位相データの扱い

Phase	0	$2\pi \times (1023/1024)$	2π			
FPGA (Decimal)	$\langle 0 \rangle_F = 0$	$\langle 2\pi \rangle_F - 1 = 1023$	$\langle 2\pi \rangle_F = 1024$			
FPGA (Binary)	00 0000 0000	11 1111 1111	$(1)00 \ 0000 \ 0000$			

Phase-output VCO (ϕ -VCO)



図 5.8: *ϕ*-VCO のブロック図. Mod はモジュロであり,実際の FPGA では [0, 1024) に制限する.

図 5.8 に ϕ -VCO のブロック図を示す. ϕ -VCO は特定の周波数の位相情報を出力 する要素となっている. 1 クロックあたりの位相増加量に相当する定数 $\delta(\omega)$ を入

[†]次節以降,この FPGA における位相データを一般的な表記で扱うために,位相 θ における固定小数点数を $\langle \theta \rangle_F$ とし,変数のように扱う.つまり, $\langle 0 \rangle_F = 0$, $\langle 2\pi \rangle_F = 1024$ とする.

力し,それに対して単位遅延素子である Z⁻¹ で保持しておいた 1 クロック前の出 力を加算することによって,出力が線形的に増加するフィードバックループを形 成している.この δ(ω) 及びフィードバックループ出力のデジタル値 ωt [n] は,次 式で表される.

$$\delta(\omega) = \frac{f}{f_{clock}} \times \langle 2\pi \rangle_F = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega}{f_{clock}} \times \langle 2\pi \rangle_F \tag{5.12}$$

$$\omega t[n] = \{\delta(\omega) + \omega t[n-1]\} \mod \langle 2\pi \rangle_F \tag{5.13}$$

ここで、 f_{clock} は FPGA のクロック周波数であり、本研究で使用する FPGA の f_{clock} は 100 MHz である(表 5.1).

出力が 2π を超えた時に 2π で減算するモジュロ(出力を $\langle 0 \rangle_F$ から $\langle 2\pi \rangle_F$ に制限 する)をループに組み込むことで、ループ出力を位相信号として利用できる. $\delta(\omega)$ の値が大きいほどフィードバックループ1回あたりの出力の増加量が大きくなる ため、のこぎり波の周期が短くなり、周波数が大きくなると考えることもできる. 後段は位相情報にオフセットを加える加算器と、この加算によって位相が π を超 えないようにするモジュロを接続している.このオフセットは、振幅・位相検出 器の回路の遅延等により発生する不要な位相差を調整するために設けている.

正弦波·余弦波発生器(Wave generator)

ゆ-VCOの出力である位相信号は、加減算等の必要な処理が行われた後、正弦波・ 余弦波発生器に入力される.正弦波・余弦波発生器のブロック図を図5.9に示す. 前述したように、本研究における位相信号はデジタル値として処理しており、そ の整数値は0~1023の1024通りである.これらの整数部に対応するアドレスを 有するメモリを FPGA 上に確保しておき,1024 等分された一周期の正弦波もしく は余弦波の値をメモリに格納しておくことによって,位相情報がメモリを参照し, それに対応した正弦波や余弦波の値を出力することが可能となっている.しかし ながら、位相ステップが小数を有する場合があり、位相情報のデジタル値が小数を 含む場合がある.そのため、メモリを参照する前に、あらかじめ整数部と小数部を 分けておき,整数部で該当メモリとその次のメモリを参照する.それらの差分を とり,小数部を掛けて該当メモリの出力と加算することによって線形補間(Linear interpolation)を行った正弦波・余弦波を出力することができる.なお、本研究で のメモリに格納した正弦波・余弦波の大きさは16 bitの整数値(-32768~32767) である.参照信号として利用する場合は振幅調整を行わず,整数値のまま使用す る.励振信号として利用する際には、所望のアナログ値が得られるような小数を 乗算し、D/A 変換器を通して出力する.なお、通常の AFM において一定の振幅

(a) Block diagram



図 5.9: (a) 正弦波・余弦波発生器のブロック図. Mod はモジュロであり, 実際の FPGA では [0, 1024) に制限する. (b)Sin のメモリデータ. (c)Cos のメモリデータ.

を得るためには自動利得制御(AGC)回路を用いるが.本研究で開発する位相・ 周波数検出器では振幅も同時に得られるため,この振幅が一定になるような PI 制 御を行う.この PI 制御を行う回路も FPGA 内に実装されている.

ディジタルフィルタ



図 5.10: IIR フィルタのブロック図

アナログフィルタの場合はインダクタンス成分やキャパシタンス成分を有する素 子などを使用した回路を構築する.しかしながら、本研究では FPGA のデジタル 値に対してフィルタリングを行う為、デジタルフィルタを設計する必要がある.デ ジタルフィルタは主に有限インパルス応答(Finite impulse response: FIR)フィル タや無限インパルス応答(Infinite impulse response: IIR)フィルタが用いられる. FIR フィルタの入出力特性は、以下の式で表される.

$$y[n] = a_0 x[n] + a_1 x[n-1] + a_2 x[n-2] + \dots + a_N x[n-N]$$

=
$$\sum_{i=0}^{N} a_i x[n-i]$$
 (5.14)

ここで, x[n] は入力, y[n] はフィルタ出力である.また, a_i (i = 0, 1, 2, ..., N) はフィルタの係数であり, N はフィルタの次数 (Order) を表す.また, Z 変換 ($y[n] \rightarrow Y(z), x[n] \rightarrow X(z)$) 及び遅延のシフト操作 ($x[n-k] \rightarrow z^{-k}X(z)$) を行うことによって, FIR フィルタの伝達関数 H(z) は以下のように表される.

$$H(z) = \frac{Y(z)}{X(z)} = a_0 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2} + \dots + a_N z^{-N}$$
$$= \sum_{i=0}^N a_i z^{-i}$$
(5.15)

FIR フィルタは IIR フィルタと比較して回路構成が簡単であり、またフィード バックループを持たないことから、比較的安定に動作する.しかしながら、フィル タの遮断(カットオフ:Cut-off)特性が弱く、鋭い遮断特性を得るためには数十 次の FIR フィルタが必要となるため、結果的に大規模な回路構成となり、さらに データ処理遅延(Latency)が大きくなる.

一方で, IIR フィルタはの入出力特性及び伝達関数 H(z) は, 次式で表される.

$$y[n] = a_0 x [n] + a_1 x [n-1] + a_2 x [n-2] + \dots + a_P x [n-P] + b_1 y [n-1] + b_2 y [n-2] + \dots + b_Q y [n-Q] = \sum_{i=0}^{P} a_i x [n-i] + \sum_{j=1}^{Q} b_j y [n-j]$$
(5.16)

$$H(z) = \frac{Y(z)}{X(z)} = \frac{a_0 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2} + \dots + a_P z^{-P}}{1 - b_1 z^{-1} + b_2 z^{-2} + \dots + b_Q z^{-Q}}$$
$$= \frac{\sum_{i=0}^{P} a_i z^{-i}}{1 - \sum_{j=1}^{Q} b_j z^{-j}}$$
(5.17)

IIR はフィードバックループを形成する必要があるため,複雑な回路となり,また FIR フィルタと比較して安定的ではない.しかしながら,FIR よりも少ない演算数で鋭い遮断特性が得られるため,ディジタル回路を小型化することができ,またデータ処理遅延も小さくすることができる.

またディジタルフィルタは、様々な設計手法によって異なる遮断特性を得るこ とができる.この中には、標準的に用いられるバタワース(Butterworth)特性や、 チェビシェフ(Chebyshev)特性、楕円(Elliptic)特性などが存在するが、特に チェビシェフ特性は通過域でのリプル(Ripple)があるものの、優れた遮断特性を 有する.

本研究では IIR フィルタを採用し,4次の IIR フィルタを構築した(図 5.10). また,チェビシェフ特性を付与するよう設計を行っている.これらのフィルタは 係数を変化させることで,LPFや BPF,HPF などの構築や,カットオフ周波数, 信号強度の変更が可能である.本研究では入力信号に対して出力信号が,通過域 でのリプルが±0.1 dB 以内,除去周波数帯で-40 dB 以下となるようにそれぞれ のフィルタを設計した.IIR フィルタの係数を決定する関数も NI LabVIEW に用 意されており,フィルタの種類やカットオフ周波数,信号強度,フィルタの次数を 決定することで係数が計算される.

5.5.3 位相検出器

考案した位相検出器の検出原理及び検出時に用いる偏角演算式をそれぞれ図 5.11(i)(ii)に示す.本研究では位相差 φ を持つ項を検出するために,LPF,BPF, BEF,HPF などのフィルタを用いた検出器を考案し,帯域や遅延などの比較検討 を行った.

また、それぞれの構成で用いるフィルタについて、前述したディジタルフィル タによって構成する場合の群遅延を計算した(図 5.11(iii)). ここで計算した群遅 延は $\omega_0 = 3$ MHz のカンチレバーを使用した場合を想定しているが、本研究で用 いるカンチレバーが取りうる範囲の ω_0 であれば、DC や ω_0 近辺、またその他関係 する周波数帯における遅延はほぼ似た特性形状を有する.

これらの詳細な解説や FPGA への実装方法は次節以降で解説する.

5.5.4 LPF 型検出器

図 5.11(a) に示した LPF を用いた位相比較器のブロック図を図 5.12 に示す.第 一に,変位信号と同じ周波数成分を有する正弦波信号と余弦波信号を,それぞれ位 相遅れ φ を含む変位信号と乗算する.これらの乗算器の出力は以下のようになる.



図 5.11: 各位相検出器の検出原理とフィルタの遅延. (a)LPF, (b)BPF, (c)BEF, (d)HPF. また, (i) 信号の乗算とフィルタによる成分の遮断及び抽出方法, (ii) 得られた信号の偏角演算式, (iii) 用いるフィルタの群遅延特性. ただし, 群遅延特性 $\omega = 3$ MHz, $\omega_{IF} = 10$ MHz としてフィルタを設計した場合の特性.

$$A\cos(\omega t + \phi) \times \cos(\omega t) = \frac{A}{2} \left\{ \cos(\phi) + \cos(2\omega t + \phi) \right\}$$
(5.18)

$$A\cos(\omega t + \phi) \times \sin(\omega t) = \frac{A}{2} \left\{ -\sin(\phi) + \sin(2\omega t + \phi) \right\}$$
(5.19)

ただし実際には、式 5.19 において $-\sin(\phi)$ ではなく $\sin(\phi)$ を得るために、参照 信号である $\sin(\omega t)$ を $-\sin(\omega t)$ とするか、もしくは参照信号 $\sin(\omega t)$ との乗算後に 出力反転処理(「-1」と乗算することと同義)のどちらかを実施する必要がある.

また,得られた信号における 2ω の成分を LPF で抑制し,DC 成分を次のように 極座標変換することで信号振幅と同時に位相差 φ を得ることができる.

$$\sqrt{X^2 + Y^2} = \sqrt{\left(\frac{A}{2}\cos(\phi)\right)^2 + \left(\frac{A}{2}\sin(\phi)\right)^2} = \frac{A}{2}$$
 (5.20)

$$\tan^{-1}\left(\frac{Y}{X}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{\sin(\phi)}{\cos(\phi)}\right) = \phi \tag{5.21}$$

この構成は、LPF によって高周波側が遮断されるため、高周波雑音は確実に抑 制される.極座標変換において ϕ が出力されているため、そのまま LF に入力する ことができる.そのため、LPF 型検出器は位相情報でフィードバックループを構 築できないことから、 ϕ -VCO ではなく通常の VCO を用いて正弦波信号・余弦波 信号を生成し、位相比較器に入力する必要がある.すなわち、これは LPF を含む 位相フィードバックループとなり、M-PLL と全く同じ構成となる.

また,LPF は一般的に通過域における群遅延が大きく,カンチレバーの変位信 号が入力されてから位相差が出力されるまでに大きな遅延時間が発生する.例え ば,図 5.11(a)(iii) に示した例では,φ出力に必要な成分である DC における群遅延 が 38 clk (380 ns) 程度であり,比較的大きいことが分かる.さらに,M-PLL では LPF がフィードバックループの中に存在する構成の為,さらに遅延が大きくなる.

5.5.5 BPF 型検出器

これまでに開発された S-PLL の位相比較器は,変位信号に対して直交な信号を 生成し,変位信号と直交信号に対して極座標変換を行う必要があった.この直交 成分は位相を正確に $\pi/2$ 遅延することで生成されるが,その際にヒルベルト変換 と呼ばれる BPF が用いられた.しかしながら,液中 FM-AFM におけるカンチレ バーの ω_0 は 100 kHz から 4 MHz 程度までであるが,このような幅広い入力周波 数範囲を持つヒルベルト変換器は,信号の通過域において大きな遅延を持つ.そ



図 5.12: LPF 型位相比較器のブロック図

の為,このヒルベルト変換器を含む PLL を使用してカンチレバーを励振した際に は,励振ループ内に大きな遅延要素が含まれることから,AFMの探針-試料間距 離制御ループの制御帯域はあまり改善しないという,実用上の問題が存在した.

この入力周波数範囲を拡大するための,最も一般的な方法は,BPFを用いたヘ テロダイン(Heterodyne)変換回路を用いることである(図5.11(b)).BPFを用 いた振幅・位相検出器のブロック図を図5.13に示す.この方式では,BPFにて励 振周波数及びFM復調帯域以外の低域・高域雑音を抑制する狙いがある.

初めに、変位信号の周波数 ω よりも十分に大きな値 ω_{IF} を決定する.この値を 使用して、 $\omega_{IF} - \omega$ の周波数を持つ正弦波信号・余弦波信号を生成し、変位信号と 乗算する.その結果、以下のような出力となる.

$$A\cos(\omega t + \phi) \times \cos((\omega_{IF} - \omega)t)$$

$$= \frac{A}{2} \left[\cos(\omega_{IF}t + \phi) + \cos((\omega_{IF} - 2\omega)t + \phi) \right] \qquad (5.22)$$

$$A\cos(\omega t + \phi) \times \sin((\omega_{IF} - \omega)t)$$

$$= \frac{A}{2} \left[\sin(\omega_{IF}t + \phi) + \sin((\omega_{IF} - 2\omega)t + \phi) \right] \qquad (5.23)$$

これらの信号は、 ω_{IF} 成分 ($\cos(\omega_{IF}t + \phi)$, $\sin(\omega_{IF}t + \phi)$) と $\omega_{IF} - 2\omega$ 成分 ($\cos((\omega_{IF} - 2\omega)t + \phi)$, $\sin((\omega_{IF} - 2\omega)t + \phi)$) の2つの周波数成分に分けること ができる.ここで、BPFを使用して ω_{IF} 成分を抽出する.また、これらの信号を 極座標変換することにより、信号振幅及び位相信号 $\omega_{IF} + \phi$ を取り出すことがで きる.

$$\sqrt{X^2 + Y^2} = \sqrt{\left(\frac{A}{2}\cos(\omega_c t + \phi)\right)^2 + \left(\frac{A}{2}\sin(\omega_c t + \phi)\right)^2} = \frac{A}{2}$$
(5.24)

$$\tan^{-1}\left(\frac{Y}{X}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{\sin(\omega_c t + \phi)}{\cos(\omega_c t + \phi)}\right) = \omega_c t + \phi \tag{5.25}$$

 ϕ -VCO から位相信号 $\omega_c t$ を出力しておき、この信号で極座標変換の位相出力を 減算することで ϕ を得ることができる.

この位相比較器の大きな特徴として,乗算器とBPFにより周波数をωからω_{IF} にアップコンバージョンするヘテロダイン変換を用いている点が挙げられる.BPF により取り出す周波数はω_{IF}とその周辺(FM復調帯域幅程度)に固定される.そ の為,カンチレバーの共振周波数によって大きくカットオフ周波数を変更する必 要があったLPF方式とは違い,BPFの通過帯域はFM復調帯域幅によって多少増 減する程度であるため,フィルタが設計し易い構造となっている.

位相情報だけでPLLを形成することができる.この方式は,終段の減算器を減算 型位相比較器として用いる S-PLL として構成できる.これにより,BPF がフィー ドバックループ内に存在しないことから,LPF 型位相比較器よりも位相復調帯域 が広いと考えられる.また,必要帯域以外はBPF で低域・高域ともに抑制してる ため,対雑音性は高いと考えられる.

しかしながら,BPFの通過域での遅延時間は比較的大きく,ヒルベルト変換と 同様に励振ループの応答速度を著しく低下させる.例えば,5.11(b)(iii)に示した 例では,信号の通過域(ω_{IF})において 41.3 clk (413 ns)という比較的大きな遅 延を持つため,AFMの動作速度を向上させることは難しい.



図 5.13: BPF 型位相比較器のブロック図

5.5.6 BEF 型検出器

BPF 型検出器の問題を解決できる方法の一つとして, BPF ではなく BEF を用 いる構成が考えられる (図 5.11(c)). この構成では, 信号処理に必要な ω_{IF} 成分の みを BPF で通過させるのではなく、不要な成分である $\omega_{IF} - 2\omega$ 成分のみを BEF で除去する. BEF の通過域での遅延時間は、LPF や BPF と比較して小さいため、 励振ループの遅延は大幅に低減される.例えば、5.11(c)(iii) に示した例では、信 号の通過域にける遅延が 5 clk(50 ns)であり、LPF や BPF の場合に比べて、大 幅に低減されていることが分かる.ただし、共振周波数(ω_0)が小さい場合には、 抽出すべき信号の周波数(ω_{IF})と除去すべき信号の周波数($\omega_{IF} - 2\omega$)が近づく. 非常に Q 値の高い狭帯域 BEF を用いることで、これらの信号の分離抽出は可能で あるが、その場合には、通過域でやはり大きな遅延を生じるため、高速な AFM 計 測を実現することができない.

5.5.7 HPF 型検出器

ヘテロダイン変換による検出器の問題は、抽出すべき信号の周波数(ω_{IF})の除 去すべき信号の周波数($\omega_{IF} - 2\omega$)に対する比 $[R = (\omega_{IF})/(\omega_{IF} - 2\omega)]$ が1に 近づくほど深刻になる.したがって、これを解決するためには、Rが最大となる ように ω_{IF} を設定すればよい. Rの定義から、 $\omega_{IF} = 2\omega$ のとき Rが最大になるこ とが分かる.この時、不要信号成分は ω の値に関わらず、常にほぼ DC 成分とな る(図 5.11(d)).したがって、これを除去するためには BEF ではなく、HPF を用 いればよい.抽出すべき信号の周波数である 2ω において、十分小さな遅延を持つ HPF を設計することは、比較的容易である.

HPFを用いた位相比較器のブロック図を図 5.14 に示す.HPF は通過域である高 域の遅延が小さいという特徴がある.LPF 型位相比較器と同様に変位信号と同じ 周波数 ω の正弦波信号と余弦波信号を生成し,それぞれ変位信号と乗算する.こ れらの結果は式 (5.18)(5.19) と同じになる.次に,HPF 型位相比較器では HPF に て DC 成分を抑制し,2ω 成分を出力する.これらの信号を極座標変換することに よって,以下の結果が得られる.

$$\sqrt{X^2 + Y^2} = \sqrt{\left(\frac{A}{2}\cos(2\omega t + \phi)\right)^2 + \left(\frac{A}{2}\sin(2\omega t + \phi)\right)^2} = \frac{A}{2}$$
(5.26)

$$\tan^{-1}\left(\frac{Y}{X}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{\sin(2\omega t + \phi)}{\cos(2\omega t + \phi)}\right) = 2\omega t + \phi \tag{5.27}$$

特に位相情報として $2\omega t + \phi$ が得られるので、 $2\omega t$ で減算することで ϕ を取り出 す構成となる.

HPF で抑制する成分は,理論的には DC 成分のみであるため,カットオフ周波数は DC 成分が十分に抑制できる程度であれば問題なく,フィルタの設計が非常

に簡単となる.また上述したように,HPF は通過域での遅延が非常に小さく,さ らに BPF 型位相比較器と同様に減算による位相比較が行えるため,位相情報のみ のフィードバックループが形成できる.その為,これらの3種類の中でも位相復 調帯域が広いと考えられる.



図 5.14: HPF 型検出器のブロック図

5.6 位相検出器の性能評価

5.6.1 ノイズ評価

仮想環境でのノイズ性能

振幅・位相検出器において,変位信号の位相成分を復調する際に,位相ノイズが 混入する.この位相ノイズは第2章のPM-AFMでも議論しているが,単純にカン チレバーのブラウン運動によるノイズ n_c が振幅 A の変位信号に混入していると考 えると,位相ノイズ n_o の理論値は次のように単純な式で求めることができる [36].

$$n_{\phi} = \sqrt{2} \frac{n_c}{A} \tag{5.28}$$

特に,振幅・位相検出器による位相ノイズは,理論値と比較的良い一致を示す ことで知られている.そこで,開発した振幅・位相検出器の位相ノイズを測定し, 理論値と一致しているか,また励振信号の成分などがどの程度含まれているかを 測定した.

測定方法を図 5.15(a) に示す.発振器は FPGA に実装している振幅・位相検出器の励振信号をそのまま用いている.この信号にアナログ回路で製作したノイズ発生器に入力し, n_cのノイズが加算された信号を検出器に入力する.検出器にて復



図 5.15: 位相検出器の性能測定セットアップ. (a) 仮想環境でのノイズ性能評価, (b) 実際のカンチレバーを用いたノイズ性能評価, (c) 帯域およびレイテンシの評価.

調された信号を FFT アナライザに入力してノイズスペクトルを測定した.また, スペクトルから復調可能帯域におけるノイズ量を見積もった.本研究では FFT ア ナライザとして, AFM コントローラ「ARC2」(Asylum Research)の FFT 機能 を使用した.

本研究では、発振器の周波数として $\omega_0 = 150$ kHz 及び $\omega_0 = 3$ MHz の 2 種類に ついて測定した. これらはそれぞれ汎用カンチレバー NCH(Nanoworld) 及び近年 開発された小型カンチレバー USC(Nanoworld) の共振周波数の典型値である. ま たこれらに対して、それぞれのカンチレバーにおけるブラウン運動ノイズに相当 する $n_c = 50.0 \ \mu V / \sqrt{\text{Hz}}, n_c = 0.32 \ \mu V / \sqrt{\text{Hz}}$ のノイズを FPGA 外部で加算した. ノイズ発生器として、ファンクションジェネレータ「WF1974」(エヌエフ回路設 計ブロック)を使用し、オペアンプを用いた自作のアナログ加算器にて発振器出 力と加算している.

図 5.16(a) は LPF 型検出器のノイズスペクトルである. $\omega_0 = 150 \text{ kHz}$ のスペクトルでは, 75 kHz 付近で減衰している. これは LPF により高周波側が遮断されているためであると考えられる. しかしながら,励振信号の周波数である ω_0 やその二倍波である $2\omega_0$ にピークが残っており,出力にはこれらの影響が残っていると考えられる.

図 5.16(b) は BPF 型検出器のノイズスペクトルである. BPF の通過帯域は $\omega_0 =$ 150 kHz のときは 200 kHz, $\omega_0 = 3$ MHz のときは 600 kHz 程度であり,それぞれ これらの周波数付近で減衰していることが分かる. これらに関しても,励振信号 の周波数である ω_0 やその二倍波である $2\omega_0$ にピークが残っており,さらに BPF で は通過域に残っているため,出力が大きく歪んでいると考えられる.

図 5.16(c) は HPF 型検出器のノイズスペクトルである. HPF では特にフィルタ にて帯域を制限しておらず,他の2つのピークと比較して高周波側まで平坦な応 答が見られている.励振信号の周波数である ω_0 やその二倍波である $2\omega_0$ にピーク が残っているが, ω_0 に関しては多少小さくなっている.これは入力段に HPF を設 け,直流成分を遮断しているためだと考えらえる.

これらのノイズスペクトルから算出した位相ノイズを,理論値と比較した結果 を図 5.17 に示す.これらはフィルタの種類にかかわらず,全て理論値とほぼ一致 していることが分かる. $\omega_0 = 3$ MHz では若干理論値から外れている場合もある が,これはアナログノイズ発生器において 1 MHz の LPF が挿入されていたため, 3 MHz 付近のノイズ量が一定ではなかったためだと推測される.



図 5.16: 位相検出器のノイズスペクトル. (a)LPF 型検出器, (b)BPF 型検出器, (c)HPF 型検出器.



図 5.17: 位相ノイズの比較

HPF 型検出器のカンチレバー接続時のノイズ性能と復調波形

前述したノイズスペクトルは、カンチレバーのブラウン運動ノイズの代わりと してノイズ発生器を用いた仮想的な環境で測定された結果である.この中でも特 に性能が良いと考えられる HPF 型検出器にて、実際に液中におけるカンチレバー を用いたノイズ性能を評価した.測定セットアップを図 5.15(b) に示す.励振信号 を使用してカンチレバーを振動させ、その変位信号を位相検出器に入力する.そ の後、位相信号を FPGA 外部に出力し、その信号のスペクトルを FFT アナライザ で計測する.

本研究では、カンチレバーとして USC(Nanoworld, k = 55.9 N/m, $\omega_0 = 3.19$ MHz, Q = 5.4)を使用した. このカンチレバーを共振周波数で振動させておき、 その振幅 A がそれぞれ 0.1 nm 及び 0.5 nm のときの位相ノイズスペクトルを測定 した (5.18(a)). どちらのスペクトルも、特定の周波数までおおよそ一定の値を 取った後に、緩やかに減衰していることが分かる. この周波数はカンチレバーの 応答帯域である $f_0/2Q$ と一致しており、開発した位相検出器は少なくともカンチ レバーの応答帯域以上の帯域を有することが確認できた. また、式 (5.28)を書き 直すと、次式のようになり、カンチレバーのパラメータを用いた位相ノイズの理 論値を算出できる [36].

$$n_{\phi} = \sqrt{\frac{4k_B T Q}{\pi f_0 k A^2}} \tag{5.29}$$

この理論値は、図中の赤点線で示されており、スペクトルのフラットな領域と ほぼ一致していることが分かる.この結果は、カンチレバーのブラウン運動によ るノイズと比較して,開発した位相検出器から発生するノイズが無視できるくら い小さいことを示している.

また,正しく位相検出器にて位相復調ができることを確認するために,FPGAの外部から入力された変調信号と位相検出器から出力された復調波形をオシロスコープで比較した.測定セットアップを図 5.15(c)に示す.第一に,FPGA 外部のファンクションジェネレータにて変調信号(100 kHz の正弦波)を生成しておき,これを FPGA に入力する.これを,FPGA 内で生成された搬送波(3 MHz の正弦波)に対して位相変調を行う.この信号は外部に出力せず,そのまま FPGA 内部で位相検出器に入力する.この位相検出器出力を復調信号として外部に出力し,オシロスコープにて変調信号と比較する.

この結果を図 5.18(c) に示す.変調信号、復調信号ともに正弦波が現れているこ とが分かる.また,出力波形には目立ったノイズも無いことから,開発した位相 検出器において変調信号が正確に復調されたと考えることができる.さらに,変 調信号と復調信号には位相差,すなわち測定系における遅延(レイテンシ)が現 れている.このレイテンシは約 0.97 µs であったが,これはオシロスコープ上で解 析したデータであるため,誤差を含む可能性がある.別の実験系で測定評価した レイテンシを次節で解説する.



図 5.18: HPF 型検出器のカンチレバー接続時のノイズ性能と復調波形. (a)USC カンチレバー接続状態における無変調時のノイズスペクトル.赤点線は理論値. (b) 外部変調信号 In と復調信号 Out のオシロスコープ波形.



図 5.19: 位相検出器の周波数応答. (a) 測定セットアップ及び変調方法, (b)-(g) 周波数応答. (b)(c)LPF 型位相検出器, (d)(e)BPF 型位相検出器, (f)(g)HPF 型位相検出器. (f)(g)HPF型位相検出器. また, (b)(d)(f) $f_0 = 150$ kHz, (c)(e)(g) $f_0 = 3$ MHz.

5.6.2 帯域・レイテンシ評価

振幅・位相検出器に使用されているフィルタが持つ遅延特性は、フィルタの種類 やカットオフ周波数に依存して変化する.検出器をPLLに導入し、FM-AFMで自 励発振ループやZフィードバックループを形成した場合には、個々の要素の遅延 や位相遅れを最小化することが望まれていることから、検出器のレイテンシを測 定し、検討する必要がある.本研究は、周波数応答分析器「FRA5097」(NF)を使 用し、変調信号となる正弦波(周波数: $\phi_{mod}(t)$)を出力する.これを検出器が実 装してある同じ FPGA に入力して、励振信号を搬送波として位相変調を行う.そ の被変調信号(位相成分: $\omega_0t + \phi_{mod}(t)$)は位相検出器に入力され、位相検出器 及び位相比較器によって復調した信号と変調信号の位相差を周波数応答測定した. 振幅及び位相遅れの周波数応答から、それぞれ位相検出器の帯域とレイテンシを 算出した.この測定は、前節の変復調波形比較と同じセットアップを用いている (図 5.15(c)).A/D,D/A 変換などによる遅延を避け、位相検出器のレイテンシを 正確に測定するために、変調された励振信号は FPGA 内部で直接位相検出器に入 力されている.この測定においても励振信号周波数として 150 kHz,3 MHz を使 用した.

図 5.19(b)(c) は LPF 型検出器の周波数応答である. こちらも $f_0 = 150$ kHz のと きに 75 kHz で振幅応答が遮断されている. これはノイズ測定と同様にカットオフ 周波数の設定によって高周波数側が遮断されたためと考えられる. $f_0 = 3$ MHz に おいても同様にカットオフ周波数の 1.5 MHz で遮断されていた.

図 5.19(d)(e) は BPF 型検出器の周波数応答である. $f_0 = 150$ kHz のときに 200 kHz で振幅応答が遮断されているのは、ノイズ測定と同様に通過域の設定によって遮断されたためと考えられる. $f_0 = 3$ MHz においても 600 kHz で遮断されていた.

図 5.19(f)(g) は HPF 型検出器の周波数応答である. $f_0 = 150$ kHz のときに 150 kHz 及び 300 kHz で振幅応答が減衰している. これは励振信号の周波数とその二 倍波が HPF によって除去されたためだと考えられる. $f_0 = 3$ MHz のときにも同 様に 3 MHz 及び 6 MHz で振幅応答が減衰していた. しかしながら, これらの減衰 よりも高域側で再び平坦な応答になった理由は不明であり, 今後解明する必要が ある.

これらの振幅応用から復調帯域を、位相遅れからレイテンシを算出した結果を 表 5.3 に示す. 一般的に LPF は遅延は通過域での遅延が大きいことが知られてお り、表からも一番大きな遅延を有していることが分かる.また、HPF は低周波数 側の遅延は大きいが、通過域である高周波数側の遅延は小さいことから、レイテ ンシが小さいと予想されていたが、表からも一番レイテンシが小さいということ

が判明した.

これらの結果は実際に PLL を形成した段階で変化すると考えられるため,全ての位相検出器において PLL における遅延も測定し,比較検討を行う必要がある.

	LPF		BPF		HPF	
f_0	Bandwidth	Latency	Bandwidth	Latency	Bandwidth	Latency
$150 \mathrm{~kHz}$	90.58 kHz	9.14 μs	239.3 kHz	$1.90 \ \mu s$	$139.5 \mathrm{~kHz}$	$1.07 \ \mu s$
3 MHz	1.778 MHz	$1.49~\mu{\rm s}$	$604.3 \mathrm{~kHz}$	$1.25 \ \mu s$	2.839 MHz	$0.88 \ \mu s$

表 5.3: 振幅・位相検出器の復調帯域・レイテンシ評価

5.6.3 高速 PM-AFM イメージング

我々は FM-AFM の高速化を目標としているが,位相比較器を FPGA に実装し たことによって Δφが取得できるため,高速 PM-AFM として動作させることが可 能となっている.そこで本研究では,帯域やレイテンシ性能が最も優れいていた HPF 型位相検出器を使用して,高速 PM-AFM イメージングを実施した.本研究 において,既にノイズスペクトルからノイズパフォーマンスを定量的に評価して いるが,実用に耐えうることを高速イメージングによって確認する.

PM-AFMでは一定周波数の励振信号に対してカンチレバーの振動による位相遅 れ(励振信号に対する位相差)が一定になるように探針-試料間距離を制御する方 式である.その為,励振信号の周波数を変更する必要がなく,自励発振ループを形 成する必要がないことから,非常に簡単な構成となっている.PM-AFM はカンチ レバーを振動させるための発振器を備えているが,本研究では FPGA に実装され ている位相比較器の基準位相(PLL における $\Delta \omega = 0$ の時の Phase-Output VCO の出力)で作成した余弦波を使用する.

第4章ではコンタクトモードによるカルサイトの結晶成長の様子を高速に原子 分解能で観察している.しかしながら、コンタクトモードの問題点である探針や 試料の摩耗,またJump-to-Contact などの影響により,結晶境界が不明瞭であっ たため,真の原子分解能像が得られいないことが分かった.そこで,PM-AFMを 用いたカルサイトの高速ダイナミックモードイメージングを実施し,AFM 像をコ ンタクトモードの場合と比較した.

図 5.20 は高速 PM-AFM で取得した,純水中におけるカルサイト表面の AFM 像 である. 20 × 20 nm² の画像を連続で取得しており,図 5.20 はその中の約 20 sec. 毎に抽出した AFM 像を示している. ピクセル数が 500 × 500 であり,2 sec/frame で複数の高速ダイナミックモード原子分解能観察に成功した. コンタクトモード の AFM 像と比較して,結晶の境界が明瞭になっており,これは真の原子分解能観 察を達成したことを示している.また,本研究で提案・実装した HPF 型位相検出 器が実際のイメージングに耐えうる性能を有することを確認できた.



図 5.20: 高速 PM-AFM によるカルサイトの AFM 像. (a)0 sec., (b)20 sec., (c)32 sec., (d)40 sec.

5.7 PLLの実装

本研究で提案した HPF 型検出器を,実際に減算型位相比較器と組み合わせて使用し,これを用いた S-PLL を実際に FPGA に実装した.また,LPF 型検出器による乗算型位相比較器を用いた M-PLL を同じ FPGA に実装し,回路構成を比較した.

5.7.1 実装方法

前述したとおり、PLLは位相比較器、ループフィルタ(LF)、VCOで構成されている.この内、位相比較器(位相検出器部を含む)及び VCO については前節で実装方法の検討及び性能評価を行った.本研究で開発する PLL は、FPGA 上に実装

されたこれらに対し,LFを追加で実装することにより実現できる.用いるFPGA 及びアナログアダプタモジュールは同じものを使用した.

ループフィルタ(LF)

LFのブロック図を図 5.21 に示す. LF は位相比較器から出力されたカンチレバー 励振信号と参照信号との位相差 ϕ を入力し,カンチレバー共振周波数の変化量 $\Delta \omega$ を出力する装置である.ただし,この参照信号(励振信号)を出力する VCO もし くは ϕ -VCO に $\Delta \omega$ を入力して位相フィードバックを出力しないと正しい $\Delta \omega$ が得 られない.

この回路は、第一に入力を2分割し、それぞれ2つのゲイン要素(K_p , K_i)と 乗算する. K_i 側では Z^{-1} によって逐次一つ前の出力と加算する積分動作を行う. また、これらの信号処理を行った2つの信号は、最終的に加算され $\Delta \omega$ として利用 される. 積分回路中に存在するリミッタ(I gain limitter)は、積分動作によって 出力が無限大に増幅しないよう、ある程度の上限、下限で制限する回路となる. 一 方で、出力直前にあるリミッタ(Lock range limitter)は、カンチレバーの ω_0 に 対して必要以上に $\Delta \omega$ が増幅して PLL が発振するのを防ぐ役割を有する.

この LF の構成には 2 つの機能の側面がある.第一には,フィルタという名前の 通り,この構成は 1 次の IIR フィルタと同じである.2 つ存在するリミッタを無視 すると,入出力関係及び伝達関数 *H*_{LF} は以下の式で表される.

$$\Delta \omega = (K_p + K_i \frac{1}{1 - z^{-1}})\phi$$
(5.30)

$$H_{LF} = \frac{\Delta\omega}{\phi} = K_p + K_i \frac{1}{1 - z^{-1}}$$
$$= \frac{(K_p + K_i) - K_p z^{-1}}{1 - z^{-1}}$$
(5.31)

伝達関数 H_{LF} が式 eq:IIR と同じ形を持つことが分かる.通常,このフィルタは LPF のように扱われる.これは、急峻な形状の ϕ が直接 VCO に入力されること で PLL が発振しやすくなるのを防ぐ、安定化の目的として用いられる.前述した ように LPF は通過域で遅延を持つが、この LF は特定の周波数で遮断する設計や、 急峻な遮断性能を必要としないため、回路構成が簡単となり、群遅延も比較的小 さい.

またこのLFは、フィードバックループにおける PI 制御器としての役割も有する.特に、I ゲイン (Integral gain) K_i はループの帯域を大きく左右するパラメータである.すなわち、 K_i が大きいほど PLL の帯域も向上するが、特定の値よりも

更に大きくするとループが発振しやすくなる.発振しない*K_i*の上限は,ω₀などの カンチレバーのパラメータで決定される.本研究における帯域及びレイテンシの 測定は,発振しない程度に最適化された*K_p*,*K_i*を使用して計測している.



図 5.21: ループフィルタ (LF) のブロック図.

5.7.2 LPF 型検出器による M-PLL

帯域、レイテンシなどのパフォーマンスを比較するため、本研究ではLPF型位相 検出器を使用した従来のPLL(M-PLL)も同じFPGA上に実装した.このM-PLL の構成を図 5.22(a)に示す.位相検出器終段のLPFから出力された ϕ はループフィ ルタ(LF)に入力される.前述したように、このLFはフィードバックループの 安定化を行う要素であり、この出力が周波数シフト $\Delta\omega$ となる.また $\Delta\omega$ は ω_0 に 相当する信号と加算し、 $\omega_0 + \Delta\omega$ (= ω)を得る.この信号は、 ϕ -VCOに入力され る.ここでは、入力した周波数の位相に相当するノコギリ波信号を生成するため、 ($\Delta\omega+\omega_0$)tが出力される.その後、この位相信号は正弦波・余弦波に変換され、カ ンチレバーの励振信号や位相検出器の乗算器に入力する参照信号に使用される.

この回路はLPFを含む位相比較器,LF,VCO(ϕ -VCO)によるフィードバックループを形成している.しかしながら,前節でも言及したように,位相検出器のLPFのレイテンシが大きく,ループによって遅延が増大するため,広帯域が得られないという問題がある.

5.7.3 HPF 型検出器による S-PLL

本研究で提案した HPF 型位相検出器を使用した PLL (S-PLL)の構成を図 5.22(b) に示す. HPF 型位相検出器からは $(2\omega + \Delta \omega)t + \phi$ が出力され,これを位相比較器
(減算器)にて $(2\omega + \Delta\omega)t$ で減算する.この演算結果である ϕ は, M-PLLと同様 にLFに入力される.その出力 $\Delta\omega$ は、 $2\omega_0$ に相当する信号と加算され、 $2\omega_0 + \Delta\omega$ となる.これは ϕ -VCOに入力され、位相信号であるノコギリ波 $(2\omega_0 + \Delta\omega)t$ が出 力される.この位相信号は参照信号として減算型位相比較器に入力される.

すなわち, S-PLL におけるフィードバックループは,減算器,LF,φ-VCOのみ で構成されるため,ループにおける遅延が非常に小さく,広帯域化を達成できる と考えられる.さらに,位相検出器には HPF が用いられていることから,回路全 体のレイテンシを最小限にできる.

5.8 PLLの性能評価

実装した PLL について,遅延や帯域,の特性を測定・比較した.またノイズ性 能を評価することによって,原子分解能観察に耐えうる性能を有することを確認 した.

5.8.1 ノイズ性能

カンチレバー接続時のノイズ性能

PLL 回路においても、実際にカンチレバーを取り付けて、原子分解能観察に耐 えうるノイズ性能かどうかを確認した.使用したカンチレバーは、従来のカンチレ バーである NCH および 5 章で詳述する小型カンチレバーの USC である.この測定 セットアップを図 5.23(a) に示す.FFT アナライザは ARC2 (Asylum Research)を 使用している.第一に、PLL 回路の励振信号(φ-VCO 出力を位相成分とした Cos 変換器出力)を光熱励振装置に入力し、溶液中のカンチレバーを共振周波数で振 動させる.また、この振動信号を低ノイズ変位検出器で検出し、PLL の変位信号 に入力する.その後、PLL により出力された Δω を FPGA 外部に出力し、その信 号のスペクトルを FFT アナライザで計測する.

これらの結果,どのノイズパフォーマンスにおいても,低周波数領域ではほぼ 一定値であり,特定の周波数以上で減衰した(図 5.24).この周波数は,カンチレ バーの応答限界周波数 *f*₀/2*Q* と一致している.

一方で、カンチレバーのブラウン運動による $\Delta \omega$ ノイズの理論値 $n_{\Delta \omega}$ は、以下 の式により計算できる [34].

$$n_{\Delta\omega} = \sqrt{\frac{k_B T f_0}{\pi k Q A^2}} \tag{5.32}$$







図 5.23: PLL の性能測定セットアップ. (a) ノイズスペクトル測定, (b) 波形及び 帯域・レイテンシ測定.

ここで,Aは振幅を示す.この理論値は,図中の赤点線で示されており,位相検出 器と同様,スペクトルのフラットな領域とほぼ一致していることが分かる.すな わち,開発した PLL 回路で検出されたノイズは,そのほぼ全てがカンチレバーの ブラウン運動によるものであり,PLL 回路そのもののノイズが無視できるほど小 さい.その為,開発した PLL 回路は十分に原子分解能観察が可能である性能を有 することが示された.

復調波形

また、PLLを使用して正しく周波数変調信号を復調ができることを確認するために、位相検出器での波形比較と同様に、FPGAの外部から入力された変調信号とPLLから出力された復調波形をオシロスコープで比較した.この測定セットアップを図 5.23(b)に示す.励振信号及び変位信号はカンチレバーに接続せず、FPGA内で直接接続している.第一に、FPGA外部のファンクションジェネレータから正弦波を出力し、これを変調信号として使用する.この変調信号をFPGAに入力し、FPGA内で生成された搬送波に対して周波数変調を行う.この被変調信号をFPGA内でPLLの変位信号入力に接続し、PLLの $\Delta\omega$ 信号をFPGA外部に出力する.この時、 $\Delta\omega$ が復調信号であるため、これをオシロスコープにて変調信号と比較する.本研究では、変位信号に相当する搬送波として $f_0 = 150$ kHz 及び



図 5.24: PLL 回路のノイズパフォーマンス.

 $f_0 = 3$ MHz を使用し,これに対してそれぞれ 10 kHz, 100 kHz の正弦波を変調信 号として用いた.また,波形上でレイテンシを比較するために,従来の PLL であ る M-PLL でも同様の波形計測を行った.

図 5.25 に, M-PLL 及び S-PLL における変復調波形を示す. M-PLL, S-PLL の どちらも変調信号の正弦波が復調信号に再現されていることが分かる. また, 復 調信号に大きなノイズ成分は見られなかった. また, オシロスコープで測定した レイテンシは, $f_0 = 150$ kHz では, M-PLL が 24.0 μ s であり, S-PLL が 10.0 μ s で ある. 一方で, $f_0 = 3$ MHz では, M-PLL が 3.80 μ s であり, S-PLL が 1.80 μ s と なった. これらの結果より, どちらの周波数においても M-PLL よりも S-PLL の 方が小さいレイテンシとなることが示された. この測定についても, 次節で周波 数応答測定を行い, 正確なレイテンシを測定する.



図 5.25: PLL 回路に入力した変調波形に対する復調波形. (a)LPF 型位相検出器 を用いた M-PLL, (b)HPF 型位相検出器を用いた S-PLL. また, (i) $f_0 = 150$ kHz, (ii) $f_0 = 3$ MHz.

5.8.2 帯域・レイテンシ評価

PLL 回路の帯域・レイテンシを測定する上で,初めに PLL 回路そのもののパフォーマンスを計測するために,FPGA 内部で励振信号出力部と変位信号入力部を 直接接続した上で,周波数応答測定を行った.この測定セットアップを図 5.23(b) に示す.この測定では,励振信号と変位信号を FPGA に直接接続した場合と,実際 に液中においてカンチレバーを接続した場合の両方のパフォーマンスを比較する.

ここでは、位相検出器及び位相比較器での帯域・レイテンシ測定と同様に、周 波数応答分析器「FRA5097」(NF)を使用した.この周波数応答分析器から出力さ れる正弦波(周波数:ω_{mod}(t))を変調信号として FPGA に入力し、通常の励振信 号を搬送波として周波数変調を行う.この被変調信号(位相成分:[ω₀ + ω_{mod}(t)]t) を励振信号出力とし、FPGA 内で直接変位信号入力部に接続するか、外部に出力 して実際にカンチレバーを振動させるために用いられる.ここで入力された変位 信号は PLL によって復調され、変調信号である正弦波を Δω 出力から取り出すこ とができる.この時の変調信号と復調信号の振幅及び位相遅れを測定する.この 変調信号をスイープすることによって、振幅及び位相遅れの周波数応答をプロッ トし、この測定結果より PLL 単体もしくはカンチレバー接続時の PLL における帯 域とレイテンシを算出した.なお、帯域については得られた測定結果における振 幅が –3 dB 低下する周波数を、遅延は位相遅れが一定の遅延のもとに発生するこ とから線形フィッティングを実施して評価している.

第一に, A/D, D/A 変換などによる遅延を最小化し, PLL 単独のパフォーマン スを正確に測定するために, 励振信号と変位信号を FPGA 内で直接接続した時の 帯域・レイテンシを測定した. 測定セットアップ及び変調方法を図 5.26(a) に示す. この測定においても励振信号(搬送波)周波数 f₀ として 150 kHz, 3 MHz を使用 した. これらの周波数応答測定結果を図 5.26(b)-(e) に示す. どの測定においても, 特定の周波数まで振幅が一定であり, その後減衰している. この周波数は, どち らの場合においても S-PLL の方が高いことが分かる.

また,実際のAFM環境における帯域を測定するために,変調信号をカンチレ バーに入力した時の帯域・レイテンシも測定した.この測定セットアップ及び変調 方法を図 5.27(a)に示す.この測定では,カンチレバーとして NCH (Nanoworld), USC (Nanoworld)を使用し,どちらも共振周波数を搬送波として励振信号を調 整した.これ以外のセットアップや変調方法は,前述の PLL 単独測定と同じであ る.この周波数応答測定結果を図 5.27(b)-(e)に示す.これらの結果には,励振信 号及び検出信号の入出力における A/D, D/A 変換による遅延だけでなく,カンチ レバー振動時の応答遅れも含まれている.さらに,測定された振幅特性は,PLL 単独での測定結果よりも低い周波数で減衰している.これは,カンチレバーの応



図 5.26: PLL の周波数応答. (a) 測定セットアップ及び変調方法, (b)-(e) 周波数応答. (b)(c)LPF 型位相検出器を用いた M-PLL, (d)(e)HPF 型位相検出器を用いた S-PLL. また, (b)(d) $f_0 = 150$ kHz, (c)(e) $f_0 = 3$ MHz.

答帯域によって,計測された帯域も制限されてしまうためであると考え得られる.

これらの周波数応答測定より算出した帯域・レイテンシの値を表 5.4 及び表 5.5 に示す.全体的に比較すると,表 5.4 の $f_0 = 150$ kHz や NCH カンチレバー使用時よりも,表 5.5 の $f_0 = 3$ MHz や USC 使用時の方が帯域・レイテンシともに良い結果を示すことが分かる.レイテンシにおいては,低周波数の方が一周期の時間が長いため、これによって波形処理に時間がかかるためであるとも考えられる.しかしながら,より大きな問題として,フィルタの群遅延の差が挙げられる.これは,LPF と HPF のどちらのフィルタの設計においても,カットオフ周波数が 0 に近いほど群遅延が大きくなるため,特に M-PLL においては帯域及びレイテンシが致命的に悪化すると考えられる.

表 5.4: PD+PC, PLL, カンチレバーを接続した PLL の帯域・レイテンシ1 ($f_0 = 150 \text{ kHz}$, NCH カンチレバー)

	PD+PC		PLL		PLL+Cantilever	
	Bandwidth	Latency	Bandwidth	Latency	Bandwidth	Latency
M-PLL	00.6 kHz	0.1.40	15 / ŀHz	<u> </u>	9 55 kHz	66 49
(LPF)	90.0 KHZ	$9.1 \ \mu s$	10.4 KHZ	$25 \ \mu s$	2.55 KHZ	$00 \ \mu s$
S-PLL	140 kHz	$1.07 \ \mu s$	75.0 kHz	$6.6 \ \mu s$	4.21 kHz	$45 \ \mu s$
(HPF)						
Rate	$\times 1.54$	×0.12	$\times 4.87$	$\times 0.29$	$\times 1.65$	$\times 0.68$

表 5.5: PD+PC, PLL, カンチレバーを接続した PLL の帯域・レイテンシ2 ($f_0 = 3$ MHz, USC カンチレバー)

	PD+PC		PLL		PLL+Cantilever	
	Bandwidth	Latency	Bandwidth	Latency	Bandwidth	Latency
M-PLL	1 71 MUa	15.49	69.6 kUz	4.1.40	FG 9 bHz	16 40
(LPF)	1.71 MINZ	$1.0 \ \mu s$	02.0 KHZ	$ $ 4.1 μ s	JU.2 KHZ	$4.0 \ \mu s$
S-PLL	2.99 MHz	$0.97 \ \mu s$	305 kHz	$1.6 \ \mu s$	$165 \mathrm{~kHz}$	$3.2 \ \mu s$
(HPF)						
Rate	×1.75	$\times 0.65$	×4.87	$\times 0.39$	$\times 2.94$	×0.70

また,どちらの場合においても,M-PLLよりも S-PLL の方が帯域・レイテンシ ともに改善されることがわかる(図 5.28 及び図 5.29).特に PLL においては,帯



図 5.27: カンチレバーを取り付けた PLL の周波数応答. (a) 測定セットアップ及び変 調方法, (b)-(e) 周波数応答. (b)(c)LPF 型位相検出器を用いた M-PLL, (d)(e)HPF 型位相検出器を用いた S-PLL. また, (b)(d)NCH カンチレバー, (c)(e)USC カン チレバー.

域、レイテンシともにそれぞれ 4.8 倍、40 %未満に改善されることが示された.また、実際に USC カンチレバーを接続した際の帯域に、従来の 3 倍程度の差が現れている.特に、M-PLL においては、カンチレバーの応答帯域である $f_0/(2Q)$ (150 kHz 程度)を大きく下回っている.これは、PLL 単独の時点で $f_0/(2Q)$ 以下であることから、カンチレバーの応答帯域よりも PLL の帯域の方が低いことを示している.その為、従来の M-PLL では、カンチレバーが持つパフォーマンスを十分に活用することが難しい.一方で、S-PLL においては、PLL 単独でも 300 kHz 程度の帯域を有しており、カンチレバーの応答帯域を超えている.またカンチレバー接続時の帯域は $f_0/(2Q)$ に近い値を示しており、これは PLL の性能ではなくカンチレバーの応答帯域によるものであることを示している.その為、S-PLL を用いることによって、USC カンチレバーの応答帯域を活用することができ、十分に高速・高分解能観察に用いることができるパフォーマンスを有していると考えられる.

5.9 まとめ

本研究では、高速 FM-AFM で用いるための周波数検出器として、低遅延かつ 広帯域な PLL の開発に取り組んだ.従来の PLL では遅延の大きな LPF を用いた M-PLL が主流であったが、本研究では遅延の比較的小さな HPF を用いた S-PLL を提案し実際に実装して性能を測定した.

その結果,帯域が従来の4.9倍,遅延が従来の40%程度に改善できることが示 された.また,原子分解能に耐えうるノイズパフォーマンスを有しており,十分 に高速・原子分解能観察に利用できることが確認できた.



図 5.28: PC, PLL, カンチレバーを取り付けた PLL の帯域及びレイテンシ1 ($f_0 = 150 \text{ kHz}$, NCH カンチレバー). 青は LPF による PC もしくは LPF を用いた M-PLL, 赤は HPF による PC もしくは HPF を用いた S-PLL.



図 5.29: PC, PLL, カンチレバーを取り付けた PLLの帯域及びレイテンシ2 ($f_0 = 3$ MHz, USC カンチレバー). 青は LPF による PC もしくは LPF を用いた M-PLL, 赤は HPF による PC もしくは HPF を用いた S-PLL.

第6章

高速周波数変調原子間力顕 微鏡

6.1 装置構成

本研究ではこれまでに、分離型高速スキャナや広帯域低ノイズ高圧アンプから 成る高速スキャニングシステムを開発し、FPGAを用いた低遅延・広帯域 PLLの 実装に取り組んだ.これらの要素以外にも、FM-AFM に必要な律速要因の改善に 関する研究が行われている.我々が目標とする高速 FM-AFM の装置構成を図 6.1 に示す.従来の FM-AFM の構成(図 3.10)との違いを、表 6.1 に示す.

本章では、本研究で携わっていない要素であるカンチレバーやその励振機構に ついて紹介する.

	従来の FM-AFM	高速 FM-AFM
カンチレバー	汎用(液中: $f_0 > 100 \text{ kHz}$)	小型(液中: $f_0 > 1.5$ MHz)
励振機構	音響励振法	光熱励振法
スキャナ	チューブスキャナなど	分離型高速スキャナ
高圧アンプ	汎用(市販)	独自の広帯域低ノイズ高圧アンプ
PLL	M-PLL	S-PLL

表 6.1: 従来の FM-AFM と高速 FM-AFM の違い

6.1.1 小型カンチレバー

第2章でも言及しているが、FM-AFMを用いるうえで力検出限界 δF_{FM} は非常に重要であり、装置の分解能が決定されるパラメータである.以下に、力検出限



図 6.1: 高速 FM-AFM の装置構成

界の式を再掲する.

$$\delta F_{FM} = \sqrt{\frac{4kk_BTB}{\pi Qf_0}} \tag{6.1}$$

ここで, k, f_0 , Qはそれぞれカンチレバーのバネ定数 (N/m), 共振周波数 (Hz), Q値である.また, k_B はボルツマン定数, Tは温度 (K), Bは周波数シフト帯域 (Hz) である.

液中において原子分解能観察を行う際に,力検出限界 δF_{FM} は 10 pN 以下であ ることが望まれる.例えば,室温 (T = 297 K)において汎用のカンチレバーを用 いて原子分解能観察を行う際に,B = 1 kHz で表面形状像を取得することが可能 である (表 6.2).ただし,このカンチレバーは探針-試料間距離制御ループ中で 使用されるため,実際の走査帯域 B_{FB} は 10 ~ 100 Hz 程度となり,比較的平坦な 表面における原子像の取得に1フレーム当たり 50~100 秒程度の時間がかかる.複 雑な構造の観察や,さらに高速に走査するためには,より大きな周波数シフト帯 域が必要となるため,結果的に力検出限界の値が大きくなり,原理的に原子分解 能が得られなくなることが分かる.

近年、この δF_{FM} をより小さくするため、汎用カンチレバーの数十倍の f_0 を有する小型カンチレバーが開発された.これにより、 δF_{FM} を維持したまま Bを 50倍程度改善することが示され、原子分解能が得られる条件で1枚当たり1~2秒程度で表面形状像を取得することが可能となる.

表 6.2 は,従来のカンチレバー及び小型カンチレバーのパラメータである.従来のカンチレバーとして,液中の原子分解能観察で汎用的に用いられている NCH (Nanoworld)を参考値とした.一方で,小型カンチレバーはUSC (Nanoworld) [34] を参考値としている.USC の液中における共振周波数 f_0 は NCH の 20 倍以上であり,Q値やバネ定数 k はほぼ等しい.これによって,同じ δF_{FM} の場合において帯域が約 20 倍以上改善するため,1フレーム当たり 1~2 秒程度で原子分解能観察が可能となる見込みである.また,高周波数カンチレバーである AC55 (Olympus) についても、参考値を示す.これは、USC と比較して f_0 が低く、k が比較的高いという特徴がある.その為、同じ δF_{FM} の場合では、USC の方が高い帯域が得られる.しかしながら、NCH よりも広い帯域が得られ、現状 AC55 の方が安価であることから、高速 FM-AFM のテストカンチレバーとして用いることがある.

6.1.2 光熱励振

従来の FM-AFM セットアップでは,カンチレバーを共振周波数で振動するため に音響励振法が用いられていた.音響励振法は第2章でも述べたように,カンチレ 表 6.2: カンチレバーのパラメータ. どれも室温 (T = 297 K),液中環境下における参考値.液中における共振周波数 f_0 , Q 値,バネ定数 k, $\delta F_{FM} = 10$ pN における周波数シフト帯域 B,想定される探針-試料間制御帯域 B_{FB} を比較.

	汎用カンチレバー	小型カンチレバー	高周波数カンチレバー
製品	NCH (Nanoworld)	USC (Nanoworld)	AC55 (Olympus)
f_0	$150 \mathrm{~kHz}$	$3.5 \mathrm{~MHz}$	$1.5 \mathrm{~MHz}$
Q値	10	10	10
k	20 N/m	20 N/m	80 N/m
В	1 kHz	$50 \mathrm{~kHz}$	$6.3 \mathrm{~kHz}$
B_{FB}	10~100 Hz	$0.5 \sim 5 \text{ kHz}$	60~600 Hz



図 6.2: カンチレバーの SEM 像. (a)NCH, (b)USC.

バーの母材を支えるステージの裏に配置された圧電素子(ピエゾアクチュエータ: Piezo actuator)を振動させることで、振動がステージを伝搬し、カンチレバーに 伝達する方法である.しかしながら、この音響励振法は機械的な振動を直接伝え る方法であるため、液中で観察を行っている場合はカンチレバーを通じて溶液も 振動することになる.これによって溶液が触れるすべての機械構造部に振動が伝 わってしまい、不要な振動成分が発生する.そのため、カンチレバーの振動から 得られる周波数スペクトルには共振周波数だけでなく、不要な成分が多数存在す る複雑なものとなる.特に不要な成分は高周波側に多く、高共振周波数を持つ小 型カンチレバーではPLLによる Δf の取得や自励発振が難しくなる.

また,音響励振法で用いる圧電素子には帯域が存在する.共振周波数の高いカ ンチレバーを,その共振周波数で振動させる場合,それ以上の帯域を有する圧電 素子を用いる必要がある.この帯域は圧電素子の素材や形状に依存し,特に形状 が小型かつ薄いほど帯域が向上する.ただし,このような圧電素子は駆動量が小 さくなるため,探針部に伝わる振動が小さくなり,カンチレバーの振幅が小さく なるといった恐れがある.

このような問題を解決するために光熱励振法 (Photothermal Excitation) が開発 された.この方法では、バイメタル (Bimetallic strip) 効果と呼ばれる特性を用い ている.バイメタル効果を説明する簡易図を図 6.3(a) に示す.バイメタル効果は 熱膨張率とヤング率が異なる 2 種類の金属を張り合わせた物質に熱エネルギーを 与えた際に、その物質が歪んで曲がる特性である.

光熱励振法では,まず初めにカンチレバーを構成する金属とは異なる金属を探 針側もしくは背面に薄く蒸着する.そのカンチレバーをステージに固定し,熱エ ネルギーを供給するレーザをカンチレバーの根本に照射することにより,熱エネ ルギーを直接カンチレバーへ与える.これによってカンチレバーを湾曲するよう に歪ませることができるが,レーザ強度を変調することによって任意の周波数で カンチレバーを振動させることが可能となる.音響励振法ではカンチレバーに対 して間接的に機械振動を伝えることで他の部分の振動も誘発していたが,光熱励 振法ではカンチレバーに直接エネルギーを与えて振動させているため,他の機械 構造が振動せず,純粋なカンチレバーの振動スペクトルのみを計測することが可 能となる [34,40,87,88].

本研究で用いた光熱励振セットアップのモデル図を図 6.3(b) に示す.本研究で は、シリコンカンチレバーの背面に金をスパッタコータを用いて蒸着した.また、 励振するためのレーザとして赤外光を使用し、カンチレバー振動検出用として使 用する赤色レーザとは波長が異なる.また、この赤外レーザが振動検出信号に混 入しないよう、赤外光を遮断するフィルタをフォトディテクタに装着した.



図 6.3: (a) バイメタル効果の簡易図. (b) 光熱励振のモデル図

6.2 高速 AFM コントローラの開発

AFM 計測を行うには、上記のような要素を組み合わせて制御を行う SPM もし くは AFM コントローラが必要となる.このコントローラには、探針-試料間距離 制御ループの速度や安定性を調整する PI 回路や、スキャナの走査信号、データ収 録システムが含まれている.

この AFM コントローラについても多くのメーカが開発しており,その特長や用 途によって使い分けることができる.近年では高速 AFM 用のコントローラも販売 されており,高速化された PI 回路や高速データ収録システムが搭載されている. しかしながらこれらのコントローラは安定なシステムである反面,特定のシステ ムに最適化された設計になっているものや,機能の拡張が難しいといった欠点を 有する.

本研究では高速 FM-AFM を制御するための独自の AFM コントローラも開発した. コントローラは PLL と同様に FPGA 上に実装した。使用した FPGA は PLL のものと同じである。

6.2.1 探針-試料間距離制御用 PI コントローラ

FPGA 上に実装した PI コントローラを図 6.4 に示す. この PI コントローラは探 針ー試料間距離に相当する $\Delta \omega$ が一定となるよう, Z スキャナを駆動する信号を 調整するシステムである.



図 6.4: PI コントローラのブロック図

この PI コントローラは, PLL 回路で用いたループフィルタとほぼ同じ構成であ る. ただし, この PI コントローラでは, 終段で特にリミッタを入れる必要性は無 いため,構成から除外した. また入力部には, 目標値(Set point)から PLL より 出力された Δω を減算するシステムが備わっている. PI コントローラは, この差 分がゼロとなるように出力を調整している. なお, ループフィルタでは, 位相差 φ は必ずゼロになるように調整していたため, 常にセットポイントがゼロとなるこ とから, 減算器そのものが必要ない.

この PI コントローラは従来より用いられていたシステムであるが,この速度は FPGA のクロック周波数に依存する.本研究で用いているシステムのクロック周波 数は 100 MHz 程度であり,市販されているコントローラよりも十分に高速である.

6.3 探針-試料間制御帯域

実際に探針-試料間制御帯域を確認するために,高速 FM-AFM を組み上げ, Z フィードバック信号の周波数応答測定を行った.使用した高速 FM-AFM のセット アップは表 6.1 の通りである.この測定では,カンチレバーとして AC55 を使用し, 通常の AFM 観察通りに試料表面に探針を近づけ,探針-試料間距離が一定になる ようフィードバックがかかった状態で行った.なお,用いた試料はカルサイトで あり,純水中において計測している.

この周波数応答測定は、周波数応答分析器 FRA5087(エヌエフ回路設計ブロック)を使用した.測定セットアップを図 6.5(a) に示す.フィードバックがかかった 状態状態で、周波数応答分析器から正弦波 V_{mod}を出力し、δωを一定に保つよう探 針ー試料間距離制御する PI コントローラの出力に加算する.この信号は、高圧ア ンプに入力され、Ζスキャナを駆動する信号として使用される.その後は、通常 の FM-AFM と同様に,カンチレバーの変位信号をフォトディテクタで検出して, プリアンプを通した後,PLL 回路に入力される.ここで出力された $\Delta \omega$ を一定に 保つように PI コントローラが Z 制御信号を調整するが,この時出力される信号は $V_z - V_{mod}$ となる.これは,Z 制御信号 V_z によって探針-試料間距離が一定に保た れている状況に, V_{mod} が加算されると,この V_{mod} を打ち消すようにフィードバッ クが働くためである.すなわち,Z 制御信号に V_{mod} を加えても,PI コントローラ の出力が $V_z - V_{mod}$ となることによって,実際に Z スキャナに入力される信号は V_z で変化しない. V_{mod} をスイープすることにより,このフィードバックループが どの程度の周波数の V_{mod} まで追従できるかを確認し,これを探針-試料間制御帯 域とした.

この周波数応答測定の結果を図 6.5(b) に示す.振幅の応答は、周波数応答分析 器の出力 $V_{out} = V_{mod}$ と、入力 $V_{in} = V_z - V_{mod}$ の大きさの振幅比である.ただし、 それぞれの周波数における振幅であるため、ほぼ DC とみなせる V_z は無視され、 $|V_{in}| = |V_{mod}|$ となる.この振幅の応答は、ある程度の周波数まではほぼ一定であ り、その後減衰する.また、位相遅れについても、 V_{out} 及び V_{in} の位相差を計算し た.ただし、 V_{in} については、スイープ信号が反転 ($-V_{mod}$)された状態で入力さ れるため、測定結果は 180° 回転させている.

このような周波数応答測定による帯域の評価には2通りの方法があり,どちら の評価方法もよく用いられている.一つは,振幅の応答において,応答が一定値 から –3 dB 減衰する箇所の周波数を帯域としており,本研究で得られた結果では 11.5 kHz であった.もう一つは,位相遅れが –45°となる周波数を帯域とするもの であり,同様に5.23 kHz であった.これらの探針 – 試料間距離制御帯域は,表6.1 で見積もった帯域よりも広いことが分かる.この帯域は NCH カンチレバーよりも 十分に良いパフォーマンスであり,FM-AFM における高速走査に用いることがで きることを示している.また,この測定を USC カンチレバーで行った場合,更に 広い帯域が得られると考えられる.

6.4 まとめ

本章では、第4章及び第5章でそれぞれ開発したスキャナ、PLLを用いた高速 FM-AFMのセットアップについて解説した.高速FM-AFMでは、従来よりも比 較的共振周波数が高い小型カンチレバーを用いることで、1フレーム1~2秒で原 子分解能観察できる見込みであることを示した.また、このカンチレバーを振動 させることができる光熱励振法について解説した.さらに、探針-試料間距離と 相関がある $\Delta \omega$ を一定に保つようなZスキャナ駆動信号を出力する PI コントロー



(b) Frequency response



図 6.5: (a) 測定セットアップ. (b) 周波数応答

ラを FPGA 上に実装した.

これらの要素を組み合わせ,実際に周波数応答測定を行ったところ,探針-試料間距離制御帯域が5kHz以上得られた.これにより,高速・高分解能観察を実施するために十分なパフォーマンスを有することが示された.

第7章

カルサイト結晶溶解過程の高 速・原子分解能観察

7.1 研究背景と目的

第1章で述べたように,溶液中における表面では原子・イオンレベルで生じる 動的な挙動が数多く存在しているが,従来の技術を利用してこれらの現象を直接 観察することが難しかった.この問題を解決するために,本研究では溶液環境下 における高速・原子分解能観察を可能とする高速 FM-AFM を開発した.

高速 FM-AFM における最初のアプリケーションとして,カルサイトと呼ばれる イオン結晶を選択した.近年,AFM を用いたカルサイト表面の解析が進展してお り,特に FM-AFM を利用したテラス上の原子分解能観察が達成されている [28]. また,カルサイトが溶液中で結晶成長・溶解する様子は高速 AFM でも観察されて おり [44],その方位や速度から,定量的な評価が行われている.しかしながら,成 長・溶解が生じる箇所における原子・イオンの挙動を直接捉えることが難しく,結 晶成長・溶解メカニズムの確立には至っていない.

本章では、開発した高速 FM-AFM を利用して、カルサイト結晶溶解過程のス テップ近傍において高速・原子分解能観察を行うことを目的とする.また得られ た AFM 像の解析結果をもとに、結晶溶解メカニズムを提案し、従来から提唱され ているメカニズムと比較・検討を行う.

7.2 カルサイト

7.2.1 結晶構造

カルサイト(方解石: Calcite)はイオン結晶の一つであり,組成は炭酸カルシウム(CaCO₃)である.炭酸カルシウムによる結晶には,カルサイトのほかにアラ

ゴナイト(霰石: Aragonite), ヴァテライト(vaterite)などが存在し, それぞれ 結晶構造が異なる [89]. CaCO₃ 過飽和溶液における pH や温度, 圧力などに依存 して構造が変化するが, この中でもカルサイトは常温・常圧で安定相を取るため, 自然環境で産出されるほとんどの CaCO₃ 結晶はカルサイトである.

カルサイトは三方晶系の結晶であり、三方向に完全にへき開することができる. そのへき開面は (1014) であり、また完全へき開後は平行六面体の形をとる.

(1014)において,カルシウムイオン(Ca²⁺)とカーボネートイオン(CO₃²⁻)は それぞれ [421] 方向に対して一列ずつ規則正しく並んだ構造を持つ.特にカーボ ネートイオンは,酸素原子が(1014)最表面を向く角度で存在する.この角度は一 つおきに逆向きとなるため,最表面の酸素原子の位置もずれてジグザグ状に並ぶ. (1014)最表面の次の単原子層は,最表面におけるカーボネートイオンの位置にカ ルシウムイオンが,カルシウムイオンの位置にカーボネートイオンが存在し,そ れ以降の層についても交互に並ぶ構造を有する.



図 7.1: カルサイト (1014) 面の原子スケールモデル図

7.2.2 へき開面の単原子ステップ

イオン結晶が溶液中で成長・溶解する際に,結晶表面に単原子分の層状構造を 形成し,その末端部分でイオンが吸着・脱離を繰り返しており,これによって単原 子層の面積が変化する.これは,この末端部分の段差におけるイオンの自由エネ ルギーが原子レベルで平坦な表面(テラス:Terrace)と比較して小さいためであ ると考えられている.この単原子層状構造の末端部分は単原子ステップ,もしく は単純にステップ(Step)と呼ばれる. これまでの AFM を用いた研究などから,溶液中に含まれる分子や pH によって ステップが形成される方位や形状が変化することが知られている [90].特に純水 中では, [481] 及び [441] に対して平行に形成される.

また同じ方位のステップでも,結晶成長・溶解で進行する方向によってステップ の構造が異なる. [481] と [441] については,ステップの垂直方向の角度が異なる 鋭角ステップ(Acute Step)と鈍角ステップ(Obtuse Step)の2種類が存在する. これらのステップは進行速度が異なり,成長・溶解どちらについても鈍角ステップ のほうが速い [91,92]. これは,鋭角ステップ近傍の水和構造が安定的であるのに 対し,鈍角ステップ近傍は不安定になりやすいためであると考えられている [93]. 本論分では,進行速度が速い鈍角ステップは + 記号を(例えば [441]₊),遅い鋭角 ステップは – 記号を付与し区別する.なお,[481]₊ と [441]₊,[481]₋ と [441]₋ に 関しては,それぞれ同じ構造を有する.



図 7.2: カルサイト (1014) 面にある単原子ステップのモデル図

7.2.3 結晶成長

結晶成長・溶解過程については、未解明な点が残されてはいるものの、AFM を はじめとする実験結果や熱統計力学による理論解析、近年ではシミュレーション などを用いた研究が盛んに行われており、そのメカニズムが徐々に明らかになって きている.特に炭酸カルシウムの結晶成長は、生物における骨や歯の生成、海中 におけるサンゴの成長など、バイオミネラリゼーションの観点から、その現象解 明が強く求められており、数多くの研究成果が報告されている [94,95].

カルサイトをはじめとする結晶の成長メカニズムに関する有名な理論の一つに, Burton, Cabrera, Frank らが1951 年に発表した BCF 理論がある [96]. これは結 晶成長の基点となる核が結晶表面上に生成され,その核かららせん状にステップ が形成されていくという理論である.カルサイトも [481] と [441] を辺とした四角 形のらせん状に成長している様子が AFM により観察されている.

結晶成長中のステップ近傍において,イオンがステップに吸着する様子につい ては定量的な観察が達成されていないが,理論に基づくメカニズムが多く提唱さ れている.特に,成長中においてもイオンの脱離は存在し,吸着と脱離の割合を 見ると吸着のほうが多いため成長するとされているため,吸着・脱離を繰り返す ステップ近傍ではイオンが多く拡散していると考えられている.この拡散に関し てもモデルが提唱されており,ステップの下段付近でのみ拡散している表面拡散 モデル [96] と,上下段どちらも含めた領域で拡散する堆積拡散モデル [97] が有名 である.特にこの問題に関しては,らせん状に成長するステップの間隔を制限・制 御する重要な要素のひとつとして拡散領域やメカニズムがあるため,現在でもな お議論され続けている.

溶液からの結晶成長は,結晶の組成であるイオンの過飽和溶液中で生じる.こ の過飽和濃度が高くなると,成長速度も上昇する.特定の量の溶液のみで長時間 の実験を行うと,結晶成長によって溶液中のイオン量が減少し,結果として過飽 和濃度が減少することから,成長速度が制御しにくい.そのため,溶液を流動(フ ロー: Flow)させながら過飽和濃度を一定に保つように制御するのが一般的であ る [91].しかしながら,ステップ近傍においては拡散によって濃度が高くなるた め,局所的な成長速度を制御することは難しい.

7.2.4 結晶溶解

結晶の溶解過程については,現在は結晶成長よりも議論は少ないが,今後注目 される分野の一つである.

結晶溶解については,結晶成長と同様の理論を適用する見方が大勢である.溶 解時には核が生成され,その部分から[481]と[441]を辺とする平行四辺形のエッ チピットを形成しながら溶解していく.また,溶解もステップ近傍でイオンが拡 散していると見られ,表面拡散や堆積拡散モデルなどが議論されている.

結晶成長とは逆に,溶液が飽和濃度以下である場合は溶解過程となる.その溶 解速度も溶液の濃度によって制御が可能である.カルサイトは難溶性の物質であ るため,イオンが全く含まれない純水環境においても,その溶解速度は速くとも 数 nm/s 程度である.

7.3 実験条件

本研究では、カルサイトの結晶溶解過程におけるステップ近傍の様子を高速 FM-AFM を用いて原子分解能観察することを目的とする.この結晶溶解過程は純水環境において観察する.これは、溶液中におけるイオンの影響を避け、単純に水分子とカルサイトを構成するイオンによる相互作用に限定した上で溶解過程を観察及びメカニズムを議論するためである.また、数 nm/s 程度の溶解速度であれば 十分に高速 FM-AFM でその場観察が可能である.

本研究で使用したカルサイトの結晶は,有限会社クリスタルベースで購入した ものを使用した.大きな結晶を破砕してできた結晶片の中から5×5×2 mm³程度 の大きさのものを選び,分離型スキャナのサンプルホルダ上にエポキシ系接着剤 で固定した.その後,この結晶片をへき開し,すぐに50 µlの純水をへき開面に滴 下した.本実験は長くても1時間程度で終了するため,溶液をフローさせずに観 察を行った.

本実験では、開発した高速 FM-AFM を用いて共振周波数一定モードで観察した. 使用したカンチレバーはオリンパス社の AC55(共振周波数 $f_0 = 1.5$ MHz, Q = 10, バネ定数 k = 80)を使用した. これは、Nanoworld 社の USC(共振周波数 $f_0 = 3.5$ MHz, Q = 10, バネ定数 k = 20)と比較して共振周波数は若干低下しているものの、従来のカンチレバーよりも十分高いため、高速な観察が可能である. 加えて、現在のところ AC55 は USC よりも安価であることから、再現性や定量的な比較のために複数回行う実験には最適であると考えられる.

7.4 高速 FM-AFM によるリアルタイム観察

7.4.1 溶解過程の広域スキャン

イメージング結果

はじめに本研究で開発した高速 FM-AFM の動作検証を行うために,溶解過程に おけるエッチピット全体の様子を高速観察した.これらの AFM 像は 500×500 nm² のスケールで 5 sec/frame で取得している.

一連のAFM 像から、2つの核を有する数段のエッチピットが存在しており、また面積が徐々に大きくなっていることから、純水中において溶解していることが分かる.これらの核の距離が近いことから、それぞれの核に対するエッチピットがある程度大きくなった瞬間に、境界部分が溶けてひとつのエッチピットを形成している様子が観察されている.また、大きなエッチピットの角部分に存在して

いた領域も,あるタイミングで急に消えるように溶けて平行四辺形状のエッチピットに変化する様子がわかる.

このような広範囲かつ高速な AFM 観察は従来の高速 AFM でも達成されているが、本研究で開発した高速 FM-AFM においても同様に観察できることが確認できた.



図 7.3: 高速 FM-AFM によるカルサイト溶解過程の広域スキャン

7.4.2 テラスにおける高速原子分解能観察

また,開発した高速 FM-AFM を使用して,カルサイト結晶表面のテラス部分に おける高速原子分解能観察を行った.このイメージは 10×10 nm² のスケールで, 2 sec/frame で取得している.原子の大きさがサブナノメータであるため,この観 察スケールは十分に原子の凹凸が見える範囲である.

取得されたイメージには、サブナノメータの大きさの凹凸が見える.これらの 凹凸の形状は、フィードバックパラメータの変更やドリフトの影響によって変化 し、ドット状やリング状、ジグザグ状のコントラストなどが観察されている.こ の変化は探針-試料間の距離によって変化すると考えられ、現在、分子動力学法 によるシミュレーションにより検証が続けられている.

ただし、これらのコントラストの変化は従来のFM-AFM でも生じており、また 多数の類似したコントラストも観察されている.そのため、従来のFM-AFM と同 様の原子分解能像が高速に取得できていることが確認できた.

7.4.3 結晶溶解過程におけるステップ近傍の観察

上述したテラスと同様の観察により,我々はステップ近傍における高速・原子分 解能観察を達成した.この AFM 像は 10×10 nm² のスケールで,2 sec/frame で取 得している.

連続イメージにおける初期のフレームは明るいコントラストであったが、イメージにおける右下方向から左上方向にかけて徐々に暗い領域に変化していく様子が捉えられている.この AFM 像におけるコントラストは、高さが高い部分を明るく、低い部分が暗くなるように表示されている.そのため、この明るいコントラストの領域と暗いコントラストの領域はそれぞれテラスの上層と下層のテラスを示しており、上層の原子が溶解して下層の原子が見えるようになると考えられる.また、この上層と下層の境界部分がステップに相当する.

7.4.4 ステップ近傍における遷移領域の発見

本研究で得られた結晶溶解過程のイメージで、上層と下層の境界部分に当たる ステップ近傍においてこれらの層とは異なるコントラストの領域が観察された.境 界部分を含む平均ラインプロファイルを見ると、上層と下層の高さの差は0.31 nm であり、これはカルサイトの単原子ステップの高さに相当する.しかしながら、こ のステップ近傍に現れた領域は0.12~0.17 nm 程度で平坦である.



図 7.4: 高速 FM-AFM で得られたテラスにおけるコントラストパターン. (a) ドット状, (b) リング状, (c) ジグザグ状, (d) 点欠陥及びその周りのコントラスト変化. 白矢印は点欠陥.

(a)



 $\begin{array}{c|c} & & & 0.15 \text{ nm} \\ & & & 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \\ & & 2 \\ & & 2 \\ & & 4 \\ & & & 6 \\ & & 8 \\ \end{array}$

図 7.5: (a) 高速 FM-AFM によるステップ近傍の連続原子分解能イメージ, (b)A-B 間における平均高さプロファイル.

また,このコントラストの詳細を確認するために,パターンマッチングアルゴ リズムを使用して,上層,下層およびステップ近傍の領域における平均イメージを 計算した.その結果,上層,下層のテラスはジグザグのコントラストであるのに 対し,ステップ近傍の領域は輝点が規則正しく並んだようなコントラストが示さ れていた.そのため,この領域にはテラスとは別の構造が存在すると考えられる.

このような領域は従来の高速 AFM や FM-AFM では報告されていなかった.こ れは、高速 AFM においては分解能が足りないことからステップ周辺の局所構造の 観察が難しく、一方で FM-AFM は観察時間がかかりすぎてステップ近傍の構造が 平均化されてしまい、両者とも正しいステップの形状が反映されていなかったた めであると推測される.そのため、本研究で開発した高速 FM-AFM によって、ス テップ近傍に存在する特殊な構造の領域が世界で初めて明らかとなった.今後本 論文では、テラスの上層から下層へ遷移する過程で生じることから、この領域を 遷移領域(Transition Region)と呼ぶ.

7.5 遷移領域の解析

7.5.1 探針による影響

本研究で開発した高速 FM-AFM により,これまで見えていなかった構造が確認 された.しかしながら,このような構造は装置や探針の影響で出現し,正しい表 面形状が得られていない場合も考えられる.本節では,このような表面によらな い影響を検証した.

スキャンによる効果

本研究で得られた遷移領域の解析において,第一に考えたのは探針のスキャン による影響である. AFM における計測において,探針-試料間距離制御帯域が小 さいために,急峻な構造を持つ試料表面を高速に観察した際に,探針が正確に凹 凸の形状に対して追従できず,正しい表面形状が得られない場合がある.

本研究で開発した高速 FM-AFM は、カルサイトのステップ構造を走査するのに 十分な探針-試料間距離制御帯域を有しているが、別の観点からスキャンによる 効果の可能性を検証した.高速 FM-AFM では、探針がラスタースキャンした際に 得られる AFM 像が2つあり、一つは得られる AFM 像に対して探針が左から右へ 動く走査ラインを画像化した Trace 像、もうひとつは逆に右から左へ動く走査ライ ンを画像化した Retrace 像である.すなわち、本研究で得られた AFM 像において、 Trace像はステップの上層から下層へ探針が移動する際の効果を,Retrace像はス テップの下層から上層へ探針が移動する際の効果を反映していると考えられる.

従来のFM-AFM のような探針-試料間距離制御帯域が不足している場合,特に ステップ構造のような高い位置から低い位置へ走査する際には,探針がゆっくりと 低い位置へ着地するように動き,ステップ近傍でなだらかに高さが変化する AFM 像が得られる場合がある.逆に低い位置から高い位置へ走査する場合は,探針が ステップに限界まで近づいた後,急にステップを乗り越えるような動きをするた め,急峻な構造を有する AFM 像が得られることから,2つの AFM 像は異なる形 状を持つ.

実際に得られた AFM 像を比較すると, Trace 像, Retrace 像ともに遷移領域の コントラストが得られていることが分かる.また,両者のラインプロファイルを 計測したが,遷移領域の高さが同じ程度であり,また形状もなだらかではなく平 坦に近い.以上から,得られた遷移領域はスキャンによる影響ではないと考えら れる.



図 7.6: Trace 像と Retrace 像の比較

探針形状による効果

次に考えたのは,探針先端の形状による効果である.理想的な AFM では,鋭い探針に備わる先端の原子1個が試料表面原子と相互作用した際の力を検出する. しかし,実際には探針先端の形状が抉れているものや,探針側部にイオンが吸着する場合がある.その結果として,それぞれが離れた位置に存在する2個以上の 先端原子を持つ探針となって、走査中にこれらが次々と同じひとつの表面原子と 相互作用する可能性がある.このとき得られる AFM 像には、全く同じ形状の凹 凸が2つ以上複製したように描写されることになる.また表面に複数の凹凸があ る場合には、先端原子の位置関係から、上記の複製が同じ方向を向く場合がある. このような状態をアーティファクト(Artifact)と呼び、正しい AFM 像が得られ ない要因の一つとされる.

このアーティファクトを検証するために、本研究では複数の探針を使用して遷 移領域が再現するかを検証した.その結果、多数のステップにおいて遷移領域と 考えられるコントラストが見つかった.全ての実験で探針形状が変化するとは考 えにくいことから、この遷移領域は探針形状による効果、すなわちアーティファ クトではないと考えられる.

7.5.2 ステップ近傍における水和の影響

表面による効果として考えられるのは,表面上に形成された水和の影響である. ステップ構造による水和構造の変化や,溶解によって水和を再構成する過程の影響などを検証した.

ステップ形状による水和構造

詳細は後述するが、へき開面においてカルシウムやカーボネートイオンは整列 した構造を有し、これらのイオンの影響によって水和も層状の構造を形成するこ とが報告されている.しかしながら、急激に高さが変化するステップの近傍にお ける水分子は、ステップだけでなくテラスのイオンにも影響すると考えられ、そ の効果は複雑となる.そのため、このステップの形状による水和構造によって遷 移領域が出現すると考えた.

この水和構造に関しては、シミュレーションを用いた解析が多数報告されてお り、その中にはテラスだけでなくステップ近傍の水分子の挙動を計算したものも ある [98]. そのステップにより複雑な水和構造を持つ領域があることも報告され、 その幅はおよそ 0.4 nm 程度であった.一方で、本研究で得られた水和構造の幅は およそ 2 nm と、シミュレーションよりも広い範囲で存在することが分かる.ただ し、報告されているシミュレーションは静止状態において単純に形状による効果 を検証しているため、本研究で得られたイメージのように結晶溶解によってステッ プが逐次動いている影響は考慮されていない.そのため、遷移領域においてステッ プ形状の効果が全くないとは言い切れないが、少なくともその効果だけでは説明 が困難である.



図 7.7: 探針ごとの比較. (a)-(c) 各探針によるステップ近傍の高速 FM-AFM 像, (d)(c) における平均ラインプロファイル.

ステップ進行による水和の緩和

ステップ位置が逐次変化する上で考慮する必要がある点として,水和構造の変 化と再構成,すなわち水和の緩和がある.溶解によって下層のテラスが出現して から,その部分が水和構造をとるまで時間がかかり,その間は近傍で水分子が拡 散していると考えられる.その拡散領域が遷移領域として現れるのではないかと 考えた.

しかしながら、水和構造の緩和時間は長くてもマイクロ秒程度であるといわれ ている.それに対し本研究で得られた AFM 像では、ステップが到来して遷移領域 が始まってからその遷移領域が終了するまでの時間はおよそ5フレーム、すなわ ち10 秒程度であった.これらを比較してもオーダが何桁も異なることから、この 遷移領域は水和構造の緩和によるものとは考えにくい.



図 7.8: 遷移領域の残留. 上側のテラスが遷移領域に変化してから、さらに下側の テラスに変化するまでにかかる時間はおよそ 10 秒.
7.5.3 方位依存性

カルサイト (10ī4) 面での結晶溶解過程では、平行四辺形状にエッチピットが形成され、それぞれの方位に対してステップが進行するように溶解する.また、これら4つの方位全てで遷移領域が確認されているが、ステップの形状や進行速度から、これらについて方位依存性が存在する可能性がある.そこで、複数の探針を使用して実験を行い、遷移領域について速度や幅、高さについて方位ごとに検討した.

カルサイトのエッチピットには溶解速度が遅い鋭角ステップと速い鈍角ステップ が存在することが報告されている.本研究でも検証してみたところ,純水中にお いてこの速度依存性が再現されており,鈍角ステップよりも鋭角ステップのほう が2倍程度早いことが分かる.

本研究では、これまで下層よりも高い遷移領域に注目してきたが、本実験において下層よりもさらに低い遷移領域も存在することが確認された。下層を基準とし、下層よりも高い領域をプラス、低い領域をマイナスとし、それぞれ別に検証した。しかしながら、どの方位においても、プラス、マイナスともに平均高さが変わらず、方位依存性が無いと考えられる。さらに、幅についても検証したが、こちらに関しても特定の方位やステップ形状で差が見られていない。この幅については、速度依存性も検証したが、線形的な依存性は見られなかった。

よって本実験では,遷移領域の方位依存性は無いものと考えた.

7.5.4 テラスと遷移領域のコントラスト

前述したように、本研究でえられた遷移領域のコントラストは、テラスのコン トラストと異なっている.このコントラストの由来を確認することで、構造を解 明できると考え、テラスと遷移領域のそれぞれについて比較検討を行った.

テラス

本研究で得られたテラスのコントラストはジグザグ構造を有している.実際の イオンは粒子形に近い形であることから,これのジグザグは水和構造由来のもの であると考えられる.

これまでに、カルサイトのテラス上の水和構造を3次元走査力顕微鏡(3D-SFM) で可視化したという研究報告がある[61].これと比較すると、表面から特定の高さ の位置における XY 平面像上にジグザグの形状のコントラストが存在することが



図 7.9: 遷移領域の方位依存性. (a) 溶解速度, (b) 下側のテラスを基準とした遷移 領域の高さ, (c) 遷移領域の幅, (d) 溶解速度と幅の関係.

確認できる.シミュレーションとの比較により,このジグザグ形状の水和構造は, カーボネートイオンの酸素原子上に構成される第二水和層であることが分かる.

一方で,カルサイトの原子モデルとも比較した.カーボネートイオンの表面近 くに存在する酸素原子の位置関係が,上記の水和構造と同様にジグザグに位置し ていることが分かる.

これらの結果から、本研究で得られたテラスのコントラストは、カーボネート イオン上にできた第二水和層の上を直接探針が走査していると考えられる.



図 7.10: テラスにおける走査軌跡モデル. 探針は CO₃ イオンの上に形成される第 二水和層の上を走査していると考えられる.

遷移領域

遷移領域には、いくつかの輝点が存在するコントラストとなっている.これら に対して印をつけてみたところ、どの輝点も特定の距離を持ちながら規則正しく 並んでいるように見える.

この輝点をもとに,遷移領域の構造解析を試みた.しかしながら遷移領域自体 が初めてみられる現象であり,既知のカルサイト原子モデルでは説明ができない 構造を有すると考えられる.そこで既に解析されているテラスの構造と比較する ために,上層のテラスにジグザグの由来にあわせて現行の原子モデル図を重ねた. その結果,遷移領域上の輝点は,上層のカルサイトが並ぶ位置の延長線上に存在 することが判明した.またその密度は,およそテラスを構成するカルサイトイオ ンの半分程度となっている.

以上のことから,遷移領域上に存在する輝点は,上層を構成してた溶解前のカ ルサイトに係る要素であると考えられる.



図 7.11: 上側のテラスに原子モデルを置いた高速 FM-AFM イメージ. 遷移領域の ドットコントラストが、上側のテラスのカルシウムイオンの延長線上に存在する.

7.6 遷移領域の構造と結晶溶解メカニズム

ここまでカルサイトの溶解過程においてステップ近傍に存在する遷移領域について、様々な観点から解析を行ってきた.我々はこれが上層を構成していたカルシウムイオンの要素である可能性を指摘したが、現状のところ確実な構造はまだ分かっていない.現在、この構造をより詳細に決定付けるために、シミュレーションによって検証を続けている.

しかしながら、ここまで解析されてきた点から様々なモデル系を想定すること ができる.本節では、遷移領域の構造として可能性のあるモデルをいくつか紹介 し、結晶溶解のメカニズムを検討する.



図 7.12: 吸着イオンである場合の遷移領域モデル図.

7.6.1 遷移領域モデル

水和カルシウムイオンの吸着構造

まず検討されるのは、単純に溶解する前のカルシウムイオンが水和し、それが 吸着した構造である.溶液中に存在するカルシウムイオンは基本的に水和殻を形 成しているが、水和するタイミングがステップからの脱離後ではなく脱離前に生 じると考えられる.これは前述したように水和の緩和がほぼ瞬間的に生じるため である.また、水和に向かう水分子が、ステップにおけるイオン同士の結合の手 を切断して溶解の助けとするモデルも提案されている [99].

しかしながら、本モデルでシミュレーションを行ったところ、吸着構造をとる 前に溶液中に拡散してしまう.少なくとも秒スケールで吸着していなければなら ないことから、現在のところ本モデルの検討価値は薄い.

水和した水酸化カルシウムの吸着構造

カルシウムイオンの上には、第一水和層を形成する水分子が強く吸着している. この水分子が解離吸着し、カルシウムイオンと結合することで、水酸化カルシウム Ca(OH)₂ となる.この水酸化カルシウムはセメント等の材料としてもよくもちられる.

カルシウムイオンが脱離前に水酸化カルシウムとなり、その状態のカルシウム 原子上に水和構造ができたと考えると、やはり単原子ステップ未満の高さの遷移 領域として見えると考えられる.実際に、この条件でシミュレーションを行ったと ころ、水和カルシウムよりも長時間表面に吸着していた.さらに、ステップ近傍 において OH 基が強く結合している可能性を示唆した報告も存在する [100,101].

しかしながら,水和カルシウムに CO₂を加えた際には炭酸水素カルシウム及び H₂O が生成されるが,その逆過程は熱力学観点から生じにくいとされており,本 モデルの妥当性を究明していく必要がある.

7.6.2 結晶溶解メカニズム

本論文において,いくつかの遷移領域のモデルを紹介した.しかし,紹介した どのモデルにおいても共通の結晶溶解メカニズムを提案することができる.

少なくとも従来の見解では、結晶溶解時はイオンがステップから脱離した後、ス テップ近傍を拡散するといったメカニズムが主流であった.この拡散にも表面拡 散と堆積拡散が存在し、今もなお議論されている.しかしながら、これらは共通 して、どのようにステップから脱離するかは提案されていなかった. 本研究で開発した高速 FM-AFM を利用することで遷移領域の存在が明らかにな り、これが溶解前のカルシウムイオンの要素であることが判明した.これがどの ような組成かは分からないが、少なくとも一度吸着構造をとることには違いない. そのため、結晶溶解のメカニズムとして、ステップのイオンは直接脱離せず、一 度吸着構造をとった後に脱離する二段階溶解方式であることを提案する.

7.7 まとめ

本章では、これまでに開発した高速 FM-AFM を使用してカルサイトの結晶溶解 過程におけるステップ近傍を高速・原子分解能観察することに成功した.また、得 られたイメージから、世界で初めて遷移領域の存在を明らかにした.

この遷移領域は,装置や探針の影響ではなく,またステップの構造由来や緩和 時間では説明できないことを明らかにした.さらに,テラスにおける構造を解明 し,遷移領域の輝点が上層のカルシウム位置の延長線上にいることから,溶解前 のカルシウムイオンに関する構造であることが判明した.

現段階ではどのような組成かは判明していないものの,少なくとも結晶溶解に おいては一度吸着構造をとってから脱離する二段階溶解であると提案できる.

高速 FM-AFM によって,結晶溶解過程における原子スケールの描像が徐々に明 らかとなってきている.本研究で得られた結果により,ステップ近傍で生じる拡 散に関する議論や結晶溶解の制御方法において進展が見込まれ,結晶学に大きく 貢献できると考えられる.

第8章

結論

8.1 総括

本研究では、固液界面現象を原子分解能で高速に観察するために、高速周波数変 調原子間力顕微鏡(高速 FM-AFM)の開発に取り組んだ.第一に、分離型高速ス キャナ及び広帯域低ノイズ高圧アンプを開発し、コンタクトモードにて高速原子 分解能観察を達成した.また周波数シフトを取得するための PLL に必要な振幅・ 位相検出器の実装方法の検討に取り組み、これを実際に PLL として動作させた際 の性能を評価した.さらにカンチレバーや励振装置など既に高速・広帯域化され たシステムと組み合わせ、高速 FM-AFM を制御するための高速なデータ取得や探 針-試料間位置制御システムを行うコントローラの開発に取り組んだ.開発した 高速 FM-AFM を使用してカルサイトの結晶溶解過程におけるステップ近傍の高速 原子分解能観察を行い、そのメカニズム解明に取り組んだ.

本節では、本研究で得られたデータに関する総括を述べる.

高速スキャニングシステムの開発

我々は、高速液中原子分解能 AFM に必要な高速スキャニングシステムの開発に 取り組んだ.高速スキャナは XY 方向と Z 方向に走査を分離し、さらに試料やカ ンチレバーの取付方法を改良することによって従来のスキャナの 10 倍程度の高速 性と利便性の両立を達成した.また、このスキャナを高速に駆動可能な帯域と原子 分解能を得ることができる低ノイズ性を両立した専用の高圧アンプを開発し、コ ンタクトモードにて液中におけるカルサイトの高速原子分解能観察を達成した.

低遅延・広帯域 PLL の開発

高速 FM-AFM に実装する PLL について,高速性を維持したままフィードバックループの安定性を確保するために,振幅・位相検出器に LPF, HPF, BPF などのフィルタを使用した新たな位相比較器を考案・開発し,FPGA に実装した.その結果として,HPF を利用した位相検出器の遅延が非常に小さく,帯域も広いことが判明した.

その後,LPFによる位相検出器を用いた従来の乗算型 PLL および,上記の HPF による位相検出器を用いた減算型 PLL を実装し,その性能を評価した.その結果, 減算型 PLL はノイズパフォーマンスを維持しながら,遅延・帯域ともに大幅に改 善されることが示された.

高速 FM-AFM 及び制御コントローラの開発

開発したスキャニングシステムや PLL,そしてこれまでに開発されている小型 カンチレバーや光熱励振装置を組み合わせて,高速 FM-AFM システムを構築した.

また,高速 FM-AFM を実際に制御するためのコントローラの開発に取り組んだ. FPGA を使用して,自作の FM-AFM において高速にデータ収録を行うシステムや,XY 方向にラスタースキャンを行うための信号生成システム,また周波数シフトなどのフィードバックパラメータを一定に保つような高速探針-試料間距離制御システムを開発した.

カルサイトの高速 FM-AFM 観察

開発した高速 FM-AFM を使用し,カルサイトの結晶溶解過程におけるステップ 近傍の高速原子分解能観察を達成した.その結果,ステップに沿って存在する単 原子未満の大きさの遷移領域を世界で初めて確認した.

この遷移領域はステップが溶解するのカルシウムイオンに関連する成分が吸着 構造をとったものである.本研究により,カルサイトはイオンが一度吸着構造を とってから溶解する二段階溶解となっていることが判明した.

8.2 今後の展望

結晶成長過程における高速原子分解能観察

本研究ではカルサイトの結晶溶解過程を観察し,遷移領域の可視化に成功した. しかしながら,逆に結晶成長過程する際に遷移領域が存在するかは未知数である. 現在注目されているカルサイトの結晶成長過程におけるステップ近傍の高速原子 分解能観察を行い,そのメカニズムが明らかになれば,結晶学のみならずバイオ テクノロジーや産業にも大きなインパクトを与えると考えられる.

塩化ナトリウム結晶における結晶成長・溶解過程の解析

カルサイトの次のターゲットとして考えられるのは、塩化ナトリウム(NaCl) 結晶である.食塩としても知られており、身近なイオン結晶の一つであるが、こ の結晶に関しても成長・溶解現象が生じる.こちらでの結晶溶解過程を捉え、遷 移領域の存在が確認できれば、恐らく遷移領域は多くの結晶にとって共通の現象 であると言える.

高速3次元計測への応用

高速 FM-AFM の次の課題として,高速 3 次元力分布計測 (3D-SFM) の開発を行いたいと考えている.高速 3D-SFM は,高速 FM-AFM において XY 方向への水平走査に加えて Z 方向にも高速に正弦波変調を行い,(x,y,z)の各点の共振周波数変化 Δf を検出することで,空間的な局所力分布を測定する方式である.この手法を用いることで,液中における原子の上に形成される水和構造の観察が可能になり,固液界面での相互作用が明らかになると考えられる.その結果,鉱物の結晶成長や生体分子の動的な挙動などのメカニズムが解明されると期待されている.

生体試料観察への応用

上記の高速 FM-AFM や 3D-SFM は試料への影響が比較的少なく,原子・分子分 解能で観察可能な装置であるため,生体分子などの真の原子分解能観察によってバ イオサイエンス分野の発展に貢献できると考えられる.従来の FM-AFM はフィー ドバックの速度が遅いため,細胞に含まれる微小管等大きな構造を有する生体分 子を観察する際に,探針の衝突による構造の破壊を招いたり,それを防ぐために 非常に低速な走査を行う必要があった.高速 FM-AFM では高速なフィードバック により従来よりも高速な走査でも正確に凹凸に追従できると考えられる.

また,高速 3D-SFM においては,時間的に変化する水和構造の変化を観察でき ると考えらえる.バクテリオロドプシン (bR) と呼ばれる生体分子は特定波長の光 を照射することによって短時間形状が変化することが知られているが,同時に水 和構造も変化すると考えられている.このような試料に対して,高速 3D-SFM は 非常に有効であり、水和構造をはじめとした固液界面現象に関する研究に大きく 貢献できると考えられる.

謝辞

本研究を行うにあたり、丁寧かつ熱心に御指導をして下さいました福間剛士先 生に感謝の意を表します. 淺川雅先生には研究の進捗を気にかけていただき, 適 切な助言を頂きました. 深く感謝いたします. 技術補佐員の宮崎美沙緒さんには 研究や学生生活の面で様々なサポートをしていただきました. ここに感謝いたし ます.

東北大学の塚本勝男先生には、カルサイトの結晶構造や溶解現象についての知 識や有用な意見を頂きました.フィンランドの Aalto University の Adam S. Foster 先生, Peter Spijker 氏, John Tracey 氏には、カルサイト溶解過程のシミュレー ションを実施していただきました.感謝いたします.埼玉大学の小林成貴先生に は、研究で使用した試料のデータや、計測に関するアドバイスなど、研究に必要 不可欠な情報を数多く教えて頂きました.ここに感謝いたします.

福間研究室の配属されてから3年もの間,共に困難を乗り越え,励まし合い,こ こまで支えてくださった板倉史朗くん,片桐由智くんに心より感謝いたします.ま た,博士後期課程2年の稲田なつみさん,博士後期課程候補生の宮澤佳甫くんに は,同じ博士号取得を目指す仲間として大学,研究生活の両面において大変お世 話になりました.また,福間研究室における6年もの間にお世話になった先輩,後 輩諸氏に感謝いたします.

最後に,金沢大学に編入学した当初からの仲間である編入学生諸君,学生生活 を支えてくれた両親をはじめ,学生生活を送る上でお世話になった多くの方々に 感謝いたします.

参考文献

- [1] G. E. Moore. *Electronics*, Vol. 38, p. 114, 1965.
- [2] A. Ishizaka and Y. Shiraki. J. Electrochem. Soc., Vol. 133, p. 666, 1986.
- [3] J. Robertson. Rep. Prog. Phys., Vol. 69, p. 327, 2005.
- [4] A. Kudo and Y. Miseki. Chem. Soc. Rev., Vol. 38, p. 253, 2009.
- [5] J. Blundy, K. Cashman, and M. Humphreys. *Nature*, Vol. 443, p. 76, 2006.
- [6] L. Liu, A. Laio, and A. Michaelides. Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 13, p. 13162, 2011.
- [7] N. Holmberg, J. Chen, A. S. Foster, and K. Laasonen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, p. 17437, 2014.
- [8] M. Tanaka and E. Sackmann. Nature, Vol. 437, p. 656, 2005.
- [9] E. Abbe. Archiv f
 ür mikroskopische Anatomie (in German), Vol. 9, p. 469, 1873.
- [10] E. Abbe. The Monthly Mocroscopical Journal, Vol. 13, p. 77, 1875.
- [11] E. Ruska. The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy. Hirzel, 1980.
- [12] M. von Ardenne. Zeitschirift für Physik (in German), Vol. 109, p. 553, 1938.
- [13] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 49, p. 57, 1982.
- [14] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Phys. Rev. Lett., Vol. 56, p. 930, 1986.

- [15] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. J. Appl. Phys., Vol. 61, p. 4723, 1987.
- [16] T. Ando, N. Kodera, E. Takai, D. Maruyama, K. Saito, and A. Toda. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 98, p. 12468, 2001.
- [17] T. Ando. Nanotechnology, Vol. 23, p. 062001, 2012.
- [18] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Ruger. J. Appl. Phys., Vol. 69, p. 668, 1991.
- [19] T. Fukuma, T. Ichii, K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige. Appl. Phys. Lett., Vol. 86, p. 034103, 2005.
- [20] T. Fukuma, Y. Ueda, S. Yoshioka, and H. Asakawa. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 104, p. 016101, 2010.
- [21] O. Marti, H. O. Ribi, B. Drake, T. R. Albrecht, C. F. Quate, and P. K. Hansma. *Science*, Vol. 239, p. 50, 1988.
- [22] J. Mou, D. M. Czajkowsky, Y. Zhang, and Z. Shao. *FEBS Lett.*, Vol. 371, p. 279, 1995.
- [23] N. Kodera, D. Yamamoto, R. Ishikawa, and T. Ando. *Nature*, Vol. 468, p. 72, 2010.
- [24] H. Asakawa, K. Ikegami, M. Setou, N. Watanabe, M. Tsukada, and T. Fukuma. *Biophys. J.*, Vol. 101, p. 1270, 2011.
- [25] H. Asakawa, S. Yoshioka, K. Nishimura, and T. Fukuma. ACS NANO, Vol. 6, p. 9013, 2012.
- [26] T. A. Land, J. J. D. Yoreo, and J. D. Lee. Surf. Sci., Vol. 384, p. 136, 1997.
- [27] G. E. Fantner, G. Schitter, J. H. Kindt, T. Ivanov, K. Ivanova, R. Patel, N. Holten-Andersen, J. Adams, P. J. Thumer, I. W. Rangelow, and P. K. Hansma. *Ultramicroscopy*, Vol. 106, p. 881, 2006.
- [28] S. Rode, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, and A. Kühnle. Langmuir, Vol. 25, p. 2850, 2009.

- [29] N. Kobayashi, S. Itakura, H. Asakawa, and T. Fukuma. J. Phys. Chem. C, Vol. 117, p. 24388, 2013.
- [30] T. Arai, M. Koshioka, K. Abe, M. Tomitori, R. Kokawa, M. Ohta, H. Yamada, K. Kobayashi, and N. Oyabu. *Langmuir*, Vol. 31, p. 3876, 2015.
- [31] B. Reischl, M. Watkins, and A. S. Foster. J. Chem. Theory Comput., Vol. 9, p. 600, 2013.
- [32] R. Solmaz, G. Kardas, M. Culha, B. Yazici, and M. Erbil. *Electrochim. Act.*, Vol. 53, p. 5941, 2008.
- [33] A. Sasahara and M. Tomitori. J. Vac. Sci. Technol., Vol. 28, p. C4C5, 2010.
- [34] T. Fukuma, K. Onishi, N. Kobayashi, A. Matsuki, and H. Asakawa. Nanotechnology, Vol. 23, p. 135706, 2012.
- [35] T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige, and H. Yamada. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 76, p. 053704, 2005.
- [36] T. Fukuma and J. I. Kilpatrick S. P. Jarvis. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 77, p. 043701, 2006.
- [37] T. Fukuma. Rev. Sci. Instrum., Vol. 80, p. 023707, 2009.
- [38] O. Marti, A. Ruf, M. Hipp, H. Bielefeldt, J. Colchero, and J. Mlynek. Ultramicroscopy, Vol. 42, p. 345, 1992.
- [39] G. C. Ratcliff and D. A. Erie. Appl. Phys. Lett., Vol. 72, p. 1911, 1998.
- [40] D. Kiracofe, K. Kobayashi, A. Labuda, A. Raman, and H. Yamada. Rev. Sci. Instrum., Vol. 82, p. 013702, 2011.
- [41] Y. Mitani, M. Kubo, K. Muramoto, and T. Fukuma. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 80, p. 083705, 2009.
- [42] T. Fukuma S. Yoshioka and H. Asakawa. Rev. Sci. Instrum., Vol. 82, p. 073707, 2011.
- [43] S. Fukuda, T. Uchihashi, and T. Ando. Rev. Sci. Instrum., Vol. 86, p. 063703, 2015.

- [44] I. S. Bozchalooi, A. C. Houck, J. AlGhamdi, and K. Youcef-Toumi. Ultramicroscopy, Vol. 160, p. 213, 2016.
- [45] J. N. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press Ltd., London, 1992.
- [46] P. M. Morse. Vol. 34. 1929.
- [47] G. Mie. Annalen der Physik (in German), Vol. 11, p. 657, 1903.
- [48] J. E. Jones. Proc. R. Soc. Lond. A, Vol. 106, p. 463, 1924.
- [49] Y. Liang, D. R. Baer, J. M. Mccoy, J. E. Amonette, and J. P. Lafemina. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 60, p. 4883, 1996.
- [50] S. Kerisit and S. C. Parker. J. Am. Chem. Soc., Vol. 126, p. 10152, 2004.
- [51] 重川秀実,吉村雅満,河津璋. 走査プローブ顕微鏡-正しい実験とデータ解 析のために必要なこと-,共立出版株式会社,2009.
- [52] D. C. Prieve and N. A. Frej. *Langmuir*, Vol. 6, p. 396, 1990.
- [53] J. Israelachvili, Y. Min, M. Akbulut, A. Alig, G. Carver, W. Greene, K. Kristiansen, E. Meyer, and N. Pesika. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 73, p. 036601, 2010.
- [54] J. Ostmeyer, S. Chakrapani, A. C. Pan, E. Perozo, and B. Roux. *Nature*, Vol. 501, p. 121, 2013.
- [55] D. Krepkiy, M. Mihailescu, J. A. Freites, E. V. Schow, D. L. Worcester, K. Gawrisch, D. J. Tobias, S. H. White, and K. J. Swartz. *Nature*, Vol. 462, p. 473, 2009.
- [56] M. S. Cheung, A. E. García, and J. N. Onuchic. Proc. Natl. Acad. Sci., Vol. 99, p. 685, 2002.
- [57] P. Raiteri and J. D. Gale. J. Am. Chem. Soc., Vol. 132, p. 17623, 2010.
- [58] G. Dong, P. Teo, Z. K. Wickens, and R. H. Grubbs. *Science*, Vol. 333, p. 1609, 2011.
- [59] T. Fukuma. Sci. Technol. Adv. Mater., Vol. 11, p. 033003, 2010.

- [60] K. Kobayashi, N. Oyabu, K. Kimura, S. Ido, K. Suzuki, T. Imai, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Yamada. J. Chem. Phys., Vol. 138, p. 184704, 2013.
- [61] Y. Araki, K. Tsukamoto, R. Takagi, T. Miyashita, N. Oyabu, K. Kobayashi, and H. Yamada. *Cryst. Growth Des.*, Vol. 14, p. 6254, 2014.
- [62] T. Fukuma, B. Reishl, N. Kobayashi, P. Spijker, F. F. Canova, K. Miyazawa, and A. S. Foster. *Phys. Rev. B*, Vol. 92, p. 155412, 2015.
- [63] J. B. Pethica and W. C. Oliver. Phys. Scri. T, Vol. 19, p. 61, 1987.
- [64] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton. Science, Vol. 248, p. 454, 1990.
- [65] R. Nishi, I. Houda, T. Aramata, Y. Sugawara, and S. Morita. Appl. Surf. Sci., Vol. 157, p. 332, 2000.
- [66] S. Heike and T. Hashizume. Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 3620, 2003.
- [67] N. Sasaki and M. Tsukada. Jpn. J. Appl. Phys. Part II, Vol. 39, p. L1334, 2000.
- [68] Michel Gauthier and Masaru Tsukada. Surf. Sci., Vol. 495, p. 204, 2001.
- [69] S. M. R. Akrami, H. Nakayachi, T. Watanabe-nakayama, H. Asakawa, and T. Fukuma. *Nanotechnology*, Vol. 25, p. 455701, 2014.
- [70] K. Miyazawa, H. Izumi, T. Watanabe-nakayama, H. Asakawa, and T. Fukuma. *Nanotechnology*, Vol. 26, p. 105707, 2015.
- [71] T. Ando, T. Uchihashi, and T. Fukuma. Progress in Surface Science, Vol. 83, p. 337, 2008.
- [72] A. D. L. Humphris, M. J. Miles, and J. K. Hobbs. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, p. 034106, 2005.
- [73] J. H. Kindt, G. E. Fantner, J. A. Cutroni, and P. K. Hansma. Ultramicroscopy, Vol. 100, p. 259, 2004.
- [74] G. Schitter, P. J. Thurner, and P. K. Hansma. *Mechatronics*, Vol. 18, p. 282, 2008.

- [75] F. C. Tabak, E. C. M. Disseldorp, G. H. Wortel, A. J. Katan, M. B. S. Hesselberth, T. H. Oosterkamp, J. W. M. Frenken, and W. M. van Spengen. *Ultramicroscopy*, Vol. 110, p. 599, 2010.
- [76] B. Bhikkaji, M. Ratnam, and S. O. S. Moheimani. Sens. Actuat. A, Vol. 135, p. 700, 2007.
- [77] F. M. Gardner. PHASELOCK TECHNIQUES, 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [78] L. Huber, B. T. Irving, and M. M. Jovanović. *IEEE T. Power Electr.*, Vol. 24, p. 1992, 2009.
- [79] A. I. Bo, G. E. Jian-Hua, and W. Yong. *IEEE T. Broadcast.*, Vol. 50, p. 56, 2004.
- [80] A. Razavi, D. Gebre-Egziabher, and D. M. Akos. *IEEE T. Aero. Elec. Sys.*, Vol. 44, p. 2008, 2008.
- [81] A. EI Moghazy, G. Maral, and A. Blanchard. *IEEE T. Commun.*, Vol. 28, p. 1197, 1980.
- [82] U. Dürig, H. R. Steinauer, and N. Blanc. J. Appl. Phys., Vol. 82, p. 3641, 1997.
- [83] C. Loppacher, M. Bammerlin, F. Battiston, M. Guggisberg, D. Müller, H. R. Hidber, R. Lüthi, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., Vol. 66, p. S215, 1998.
- [84] K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itoh, T. Horiuchi, and K. Matsushige. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 72, p. 4383, 2001.
- [85] D. Kobayashi, S. Kawai, and H. Kawakatsu. Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, Vol. 43, p. 4566, 2004.
- [86] Z. Khan, C. Leung, B. A. Tahir, and B. W. Hoogenboom. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 81, p. 073704, 2010.
- [87] J. E. Volder. IRE Transactions on Electronic Computers, Vol. EC-8, p. 330, 1959.

- [88] N. Umeda, S. Ishizaki, and H. Uwai. J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 9, p. 1318, 1991.
- [89] H. Adam, S. Rode, M. Schreiber, K. kobayashi, H. Yamada, and A. Kühnle. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 85, p. 023703, 2014.
- [90] Y. Araki, K. Tsukamoto, N. Oyabu, K. Kobayashi, and H. Yamada. Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, p. 08KB09, 2012.
- [91] J. Klasa E. Ruiz-Agudo, L. J. Wang, C. V. Putnis, E. Valsami-Jones, M. Menneken, and A. Putnis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 117, p. 115, 2013.
- [92] A. J. Gratz, P. E. Hillner, and P. K. Hansma. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 57, p. 491, 1993.
- [93] H. H. Teng, P. M. Dove, C. A. Orme, and J. J. D. Yoreo. Science, Vol. 282, p. 724, 1998.
- [94] N. H. de Leeuw and S. C. Parker. Phys. Rev. B, Vol. 60, p. 13792, 1999.
- [95] C. Wu, K. Zhao, X. Wang, M. Cao, H. Xu, and J. R. Lu. Cryst. Growth Des., Vol. 12, p. 2594, 2012.
- [96] H. Noda. Polymer Journal, Vol. 47, p. 84, 2015.
- [97] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank. *Phil. Tras. Roy. Soc. London Ser.*, Vol. A243, p. 299, 1951.
- [98] M. Maruyama, K. Tsukamoto, G. Sazaki, Y. Nishimura, and P. G. Vekilov. Cryst. Growth Des., Vol. 9, p. 127, 2009.
- [99] D. Spagnoli, S. Kerisit, and S. C. Parker. J. Cryst. Growth, Vol. 294, p. 103, 2006.
- [100] R. Shiraki, P. A. Rock, and W. H. Casey. Aquatic Geochemistry, Vol. 6, p. 87, 2000.
- [101] S. L. S. Stipp. *Molecular Simulation*, Vol. 28, p. 497, 2002.
- [102] S. Kerisit, S. C. Parker, and J. H. Harding. J. Phys. Chem., Vol. 107, p. 7676, 2003.

研究実績

発表論文

- K. Miyata, S. Usho, S. Yamada, S. Furuya, K. Yoshida, H. Asakawa and T. Fukuma, "Separate-type scanner and wideband high-voltage amplifier for atomic-resolution and high-speed atomic force microscopy", *Rev. Sci. Instrum.*, 84 (2013) 043705
- K. Miyata, H. Asakawa and T. Fukuma, "Real-time atomic-resolution imaging of crystal growth process in water by phase modulation atomic force microscopy at one frame per second", *Appl. Phys. Lett.*, **103** (2013) 203104
- 3. S M R Akrami, <u>K. Miyata</u>, H. Asakawa and T. Fukuma, "High-speed Atomic Force Microscopy with Atomic-Scale Resolution Using Separate-Type XY and Z Scanners with Screw Cantilever Holding Mechanism", *Proceedings of* the 5th International Conference on Nanostructures., 2 (2014) 962
- 4. S M R Akrami, <u>K. Miyata</u>, H. Asakawa and T. Fukuma, "High-speed Z tip scanner with screw cantilever holding mechanism for atomic-resolution atomic force microscopy in liquid", *Rev. Sci. Instrum.*, **85** (2014) 126106
- 5. <u>K. Miyata</u>, K. Miyazawa, S. M. R. Akrami and T. Fukuma, "Improvements in fundamental performance of liquid-environment atomic force microscopy with true atomic resolution", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** (2015) 08LA03
- J. Tracey, K. Miyazawa, P. Spijker, <u>K. Miyata</u>, B. Reischl, F. Canova, A. Rohl, T. Fukuma and A. Foster, "Understanding 2D atomic resolution imaging of the calcite surface in water by frequency modulation atomic force microscopy", (submitted to *Nanotechnol.*)

招待講演(本人登壇分)

1. <u>宮田一輝</u>,淺川雅,福間剛士,「高速液中 FM-AFM によるカルサイト結晶成 長過程の原子分解能観察」, 19a-D5-1,第 61 回応用物理学会春季学術講演 会,青山学院大学(2014 年 3 月)

国際会議発表(本人登壇分)

- K. Miyata, S. Yamada, H. Asakawa and T. Fukuma, "Development of Separatetype High-Speed Scanner for SPM", 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM18), S4-11, Atagawa, Japan (December, 2010)
- K. Miyata, S. Furuya, H. Asakawa and T. Fukuma, "Improvement in the Usability of Sample and Cantilever Holding Mechanisms for Separate-type High-Speed AFM Scanner", 19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM19), S4-14, Hokkaido, Japan (December, 2011)
- K. Miyata, H. Asakawa and T. Fukuma, "Development of High-speed Atomicresolution AFM for in-situ Imaging of Solid-liquid Interfaces", 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20), S3-6, Okinawa, Japan (December, 2012)
- K. Miyata, H. Asakawa and T. Fukuma, "Atomic-resolution imaging in liquid at 1 s/frame with low-latency phase detector", 16th International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM2013), PI-1, Maryland, USA (August, 2013)
- K. Miyata, H. Asakawa and T. Fukuma, "Atomic-resolution Imaging of Crystal Growth Process by High-speed FM-AFM", ACSIN-12 & ICSPM21, 6pB1-3, Tsukuba, Japan (November, 2013)
- K. Miyata, H. Asakawa and T. Fukuma, "High-speed Atomic-resolution FM-AFM Imaging of Calcite Crystal Growth", 17th International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM2014), OW14, Tsukuba, Japan (August, 2014)
- K. Miyata, H. Asakawa and T. Fukuma, "High-speed Atomic-resolution Imaging of Calcite Crystal Dissolution Process by FM-AFM", The 22nd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM22), S10-3, Atagawa, Japan (December, 2014)

- K. Miyata, P. Spijker, A. S. Foster and T. Fukuma, "Atomic-resolution Imaging of Calcite Dissolution Processes by High-speed FM-AFM", 18th International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM2015), P-Tue-15, Cassis, France (September, 2015)
- K. Miyata, J. Tracy, P. Spijker, A. S. Foster, K. Miyazawa and T. Fukuma, "Visualizing Intermediate State in Calcite Dissolution by High-speed FM-AFM", The 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), S4-73, Hokkaido, Japan (December, 2015)

国内学会発表(本人登壇分)

- 1. <u>宮田一輝</u>,宇正智史,淺川雅,福間剛士,「複合型走査プローブ顕微鏡用の薄型中空スキャナの開発」,17a-P12-22,第71回応用物理学会学術講演会,長崎大学(2010年9月)
- 2. <u>宮田一輝</u>,淺川雅,福間剛士,「高速液中AFMのための分離型スキャナの開 発」,12p-E2-13,第73回応用物理学会学術講演会,松山大学(2012年9月)
- 3. <u>宮田一輝</u>,淺川雅,福間剛士,「高速液中ダイナミックモード AFM による原 子分解能観察の実現」,29p-D3-3,第60回応用物理学会春季学術講演会,神 奈川工科大学(2013 年 3 月)
- 4. <u>宮田一輝</u>,淺川雅,福間剛士,「低遅延・広帯域 PLL を用いた液中 FM-AFM による高速原子分解能観察」,19a-D2-6,第74回応用物理学会秋季学術講演 会,同志社大学(2013年9月)
- 5. <u>宮田一輝</u>,宮澤佳甫,淺川雅,福間剛士,「高速液中 FM-AFM を用いたカル サイト結晶成長過程の解析」,18p-PA8-3,第75回応用物理学会秋季学術講 演会,北海道大学(2014年9月)

受賞

1. <u>宮田一輝</u>,「低遅延・広帯域 PLL を用いた液中 FM-AFM による高速原子分解 能観察」,第 35 回(2013 年秋季)応用物理学会講演奨励賞(2014 年 3 月)

参考文献

特許

- 1. 福間剛士,<u>宮田一輝</u>,「信号検出回路及び走査型プローブ顕微鏡」,特願 2013-070575(平成 25 年 3 月 28 日出願)
- 2. 福間剛士, <u>宮田一輝</u>,「信号検出回路及び走査型プローブ顕微鏡」, PCT / JP2014 / 001198(平成 26 年 3 月 4 日 PCT 出願)

研究補助金

 <u>宮田一輝</u>,「高速3次元走査型力顕微鏡の開発と固液界面現象の時間発展計測 への応用」,日本学術振興会科学研究費助成事業特別研究員奨励費(平成 27-28年度)