OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | ケルビンプローブフォース顕微鏡における交流電圧制御法と二重バイアス変調ヘテロダイン周波数変調法の開発 |
| Author(s) | 宮崎, 雅大 |
| Citation | 大阪大学, 2023, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/91920 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

# ケルビンプローブフォース顕微鏡における交流電圧制御法と二重バイアス変調ヘテロダイン周波数変調法の開発

宮崎 雅大

2022 年 12 月

大阪大学 大学院 工学研究科

# 目次

第 1 章 序論 ..... 1
1.1 研究背景 ..... 1
1.2 研究目的 ..... 11
1.3 本論文の構成 ..... 11
第 2 章 AFM と KPFM の原理 ..... 12
2.1 概要 ..... 12
2.2 探針試料間に働く相互作用力 ..... 12
2.3 AFM における力検出方式 ..... 14
2.4 カンチレバーの力学特性 ..... 16
2.5 FM-AFM における周波数ノイズ ..... 20
2.7 KPFM の測定原理 ..... 22
2.9 FM-KPFM における周波数シフト ..... 25
2.10 ヘテロダイン FM-KPFM の原理 ..... 27
第 3 章 原子間力顕微鏡の装置構成 ..... 30
3.1 概要 ..... 30
3.2 極低温超高真空原子間力顕微鏡 ..... 30
3.3 AFM ステージ ..... 32
3.4 試料ホルダー ..... 36
第 4 章 AC bias KPFM の開発と SPV の直接測定 ..... 38
4.1 概要 ..... 38
4.2 序論 ..... 38
4.3 AC-KPFM による SPV 測定の理論 ..... 39
4.4 実験方法 ..... 50
4.5 結果と考察 ..... 52
4.6 結論と展望 ..... 55
第 5 章 二重バイアス変調ヘテロダイン FM-KPFM の開発 ..... 56
5.1 概要 ..... 56
5.2 序論 ..... 56
5.3 理論 ..... 57
5.4 実験方法 ..... 60
5.5 結果と考察 ..... 61
5.7 結論と展望 ..... 64
第 6 章 クラスター分析による化学種の自動識別 ..... 65
6.1 概要 ..... 65

6.2 序論 ..... 65
6.3 理論 ..... 66
6.4 実験方法 ..... 74
6.5 結果と考察 ..... 75
6.7 結論と展望 ..... 77
第 7 章 結論と展望 ..... **78**

補足 ..... 79
謝辞 ..... 85
参考文献 ..... 86
研究業績 ..... 101

# 第 1 章　序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 走査型プローブ顕微鏡

固体表面の性質や現象を解析するために、様々な表面分析手法がある。例えば、X 線回折、電子線回折、電子顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscope : SPM、図 1.1）などである。それぞれの方法には、測定できる物理量や分解能に制限があるので、目的に応じて適切な分析手法を選ぶことが重要となる。

原子スケールの表面形状を観測できる表面分析法として、走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope : STM）[1]や原子間力顕微鏡（Atomic Force Microcope : AFM）[2]がある。STM は 1981 年に Binning、Rohrer、Gerber らによって開発され、後に AFM は 1986 年に Binning、Quate、Gerber らによって開発された。これらは SPM の一種であり、探針を固体表面にナノメートルオーダーの間隔まで近づけることで、STM はトンネル電流を、AFM は原子間力を測定する。これらの物理量はオングストロームオーダーの減衰長をもつので、最表面の表面構造に敏感であり、原子スケールの空間分解能で表面を観察することが出来る[3-5]。STM はトンネル電流を検出するので、試料表面の状態密度（density of states : DOS）に関する情報が得られる。しかし、トンネル電流を検出に用いるので、絶縁体試料の分析は行えないという欠点がある。一方 AFM は探針と試料間に働く相互作用力を検出に用いるので、絶縁体試料の分析も可能であるという利点がある。

AFM をベースに開発された顕微鏡の一種にケルビンプローブフォース顕微鏡（Kelvin Probe Force Microscope : KPFM）がある[6,7]。KPFM とは、AFM とケルビン法[8]を組み合わせた顕微鏡であり、試料の表面ポテンシャルを高い分解能で測定することが出来る。KPFM では、探針と試料間に AC 電圧を印加することで、相互作用力の中から静電気力のみを選択的に計測する。そして静電気力を打ち消すように DC 電圧をフィードバック制御することで、探針と試料の仕事関数差に相当する接触電位差（Contact Potential Difference : CPD）を測定することが出来る（図 1.2）。走査中は探針の仕事関数は一定とみなせるので、試料の仕事関数分布を測定することができる。KPFM は AFM をベースとした手法であることから、ナノメートルの高空間分解能で仕事関数の分布を可視化することができ、現在では原子スケールの空間分解能も実現されている[9-11]。

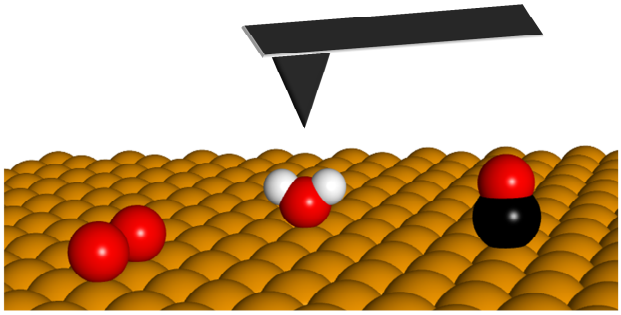

図 1.1　走査型プローブ顕微鏡の概略図

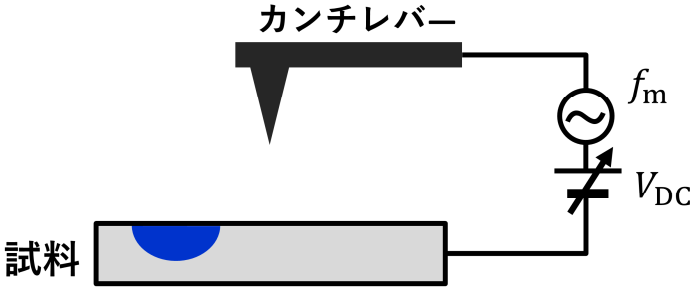


図 1.2　ケルビンプローブフォース顕微鏡の概略図

### 1.1.2 KPFM とヘテロダイン検波方式

ヘテロダインとは二つの信号を乗算することで、元の信号とは異なる周波数の信号に変換することである。入力信号の周波数を$f_{\mathrm{in}}$、参照信号の周波数を$f_{\mathrm{ref.}}$、出力信号の周波数を$f_{\mathrm{out}}$とすると、ヘテロダイン検波におけるそれらの関係は三角関数の性質により、次のように表される（図 1.3）。

$$\cos 2\pi f_{\mathrm{in}}t \times \cos 2\pi f_{\mathrm{ref.}}t = \frac{1}{2}\{\cos 2\pi(f_{\mathrm{in}} + f_{\mathrm{ref.}})t + \cos 2\pi(f_{\mathrm{in}} - f_{\mathrm{ref.}})t\} \tag{1.1}$$

ヘテロダインは標的の信号を扱いやすい周波数に変換することを目的に、信号処理やラジオの分野で使用されることがある。SPM の分野でも、その性能や機能を拡張するために、ヘテロダイン検波方式の応用が研究されている。応用例として、検出帯域外の高周波信号の測定や利用[12-16]、空間分解能の向上[17-19]、光熱効果の抑制[20-22]などが挙げられる。KPFM においても近年、同様の目的でヘテロダイン検波方式を応用した手法が提案されている。特に周波数変調法 KPFM（frequency modulation KPFM：FM-KPFM）[23]においては、PLL の帯域外（数 kHz 以上）に現れる高周波の信号を、PLL の帯域内に移す目的で使われた[12]。この手法により、従来に比べて高周波の AC 電圧を探針試料間に印加して、その応答信号を測定することが可能となった。しかしヘテロダイン検波方式を KPFM に応用するとき、静電気力の基本波成分$F_{\mathrm{ele}}^{\mathrm{1st}}$と二倍波成分$F_{\mathrm{ele}}^{\mathrm{2nd}}$のいずれかが失われてしまうという問題がある。$F_{\mathrm{ele}}^{\mathrm{1st}}$と$F_{\mathrm{ele}}^{\mathrm{2nd}}$を同時に検出できれば、オープンループ型 KPFM の走査、表面下情報の取得、静電容量的クロストークの除去が可能となるので、$F_{\mathrm{ele}}^{\mathrm{1st}}$と$F_{\mathrm{ele}}^{\mathrm{2nd}}$を同時に検出可能な新たな手法が望まれている。

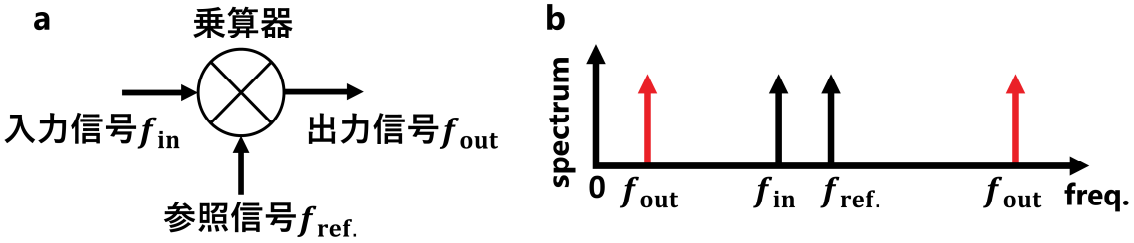


図 1.3　(a)ヘテロダインの概略図と(b)ヘテロダインにおける信号のスペクトラム

### 1.1.3 SPM による化学種の識別

AFM あるいは STM による原子スケールでの表面観察では、まず初めに結晶表面の原子種を特定することが課題となる[24-27]。例えば、触媒反応のように表面での化学反応を観察することが目的の場合、原子種の特定は必須の過程となる。しかし、いずれの原子も似通った球状のコントラストとして観察されることが多く、その原子種を識別することは簡単ではないという問題がある（図 1.4）。特に表面構造が未知の場合や、ガスを暴露して表面に複数の吸着種が存在することが予想される場合には、表面の原子種を識別することは困難となる。STM 観察においては、原子種を識別する手段として、トンネル分光法[28]や非弾性トンネル分光法[29]が挙げられる。いずれもトンネル電流の電圧依存を測定する手法であり、試料表面の DOS や振動状態に関する情報を得ることが出来る。AFM においては、原子種を識別する手段として、相互作用力の距離依存性（フォースカーブ）[24,30]あるいは電圧依存性（Kelvin probe force spectroscopy：KPFS）[31,32]の測定が挙げられる。フォースカーブから相互作用力の最大引力や減衰長、KPFS から試料表面の CPD や静電容量勾配に関する情報を得ることが出来る。いずれにしても原子種を識別するためには、AFM や STM から得られる情報を増やし、それらを包括的に解析することが求められる。例えば AFM の走査と同時に、STM や KPFM も同時に実行し、それらのデータを包括的に解析することなどが効果的である。一方で取得するデータが増加することで、全てのデータを人の手で詳細に解析することが困難になるという問題もある。

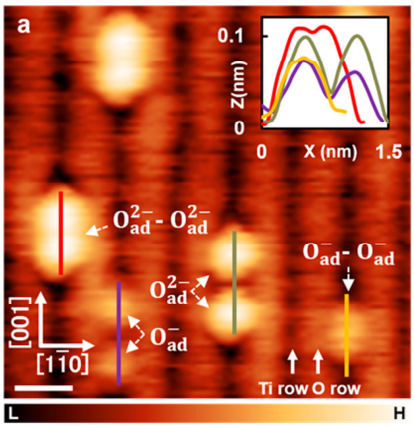


図 1.4　AFM 画像の例。試料は $O_2$ を室温で暴露したルチル型 $TiO_2$(110)表面[33]

### 1.1.4 $TiO_2$ 光触媒

二酸化チタン（$TiO_2$）は優れた光触媒材料として知られている[34,35]。光触媒材料とは、光を照射することによって触媒作用を示す物質のことである。バンドギャップ以上のエネルギーの光を照射した時、電子が伝導体に励起され、励起電子は還元力、正孔は酸化力をもつ（図 1.5）。$TiO_2$ は光触媒材料として最もよく使用されている物質であり、その特徴として、触媒活性の高さ、化学的安定性、安価であることなどが挙げられる。$TiO_2$ の酸化分解力は非常に強力であり、ほとんど全ての有機物を分解して、二酸化炭素と水にすることができる。応用例として、有害物質の分解（大気浄化・浄水・除菌・脱臭）や、水を分解して水素エネルギーを取りだす人工光合成反応などがある。このように光照射によって水が酸素と水素に分解される現象は本田・藤嶋らによって発見され、本田-藤嶋効果と呼ばれる[36]。また $TiO_2$ は超親水作用をもつ。超親水作用とは水の接触角が 5 度以下になる現象である。超親水作用と酸化還元による有害物質の分解作用の効果は組み合わせが良く、応用例として防汚性をもつ住宅の窓ガラスや外壁などに利用されている。$TiO_2$ 光触媒の課題として、太陽光の一部しか光触媒反応に利用できていないという問題がある。なぜなら $TiO_2$ の光の吸収帯は紫外光領域に存在しているが、太陽光スペクトラムのうち紫外光の割合は約 3%に過ぎないからである。太陽光スペクトラムの多くは可視光領域に存在しているので、触媒活性を向上させるために、可視光応答型光触媒の研究が盛んに行われている。その方法として、ドーピング、可視光増感化合物、他の半導体材料との組み合わせ（Z スキーム）などが研究されている。一方で、光触媒反応のメカニズムは不明な点が多く、$TiO_2$ 光触媒の活性を向上させるために、反応機構の解明が望まれている。

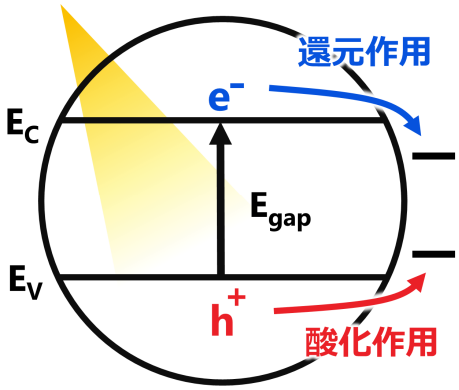


図 1.5　光触媒の酸化還元作用

$TiO_2$ の結晶構造にはルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型の 3 種類がある。アナターゼ型とブルッカイト型は準安定構造であり、高温（約 900 度以上）に加熱することでルチル型に転移する。ルチル型 $TiO_2$ は熱的に最も安定な結晶構造であり、ルチル型に一度転移すると低温に戻してもルチル型を維持する。ルチル型 $TiO_2$ (110)表面の構造を図 1.6 に示す。2 配位の酸素原子（$O_{2c}$）が[001]方向に整列することで形成する酸素列（$O_{br}$ 列 : bridging oxygen

row）が最表面に突き出た構造をしている。酸素列の間には、5 配位のチタン原子（$Ti_{5c}$）が[001]方向に整列することで形成する Ti 列が存在する。ルチル型 $TiO_2$(110)表面には欠陥構造や吸着物構造がいくつか知られている。例えば $O_{br}$ 列の $O_{2c}$ 原子の脱離によって形成される酸素空乏欠陥（$O_V$：oxygen vacancy）や、$O_{br}$ 列に H 原子が結合してできる $OH_{br}$ 欠陥（bridging OH）である。$OH_{br}$ 欠陥は $O_V$ に $H_2O$ 分子が乖離吸着することで形成されることが多く、このとき $OH_{br}$ 欠陥が[001]方向に 2 つ並んだ構造 $2OH_{br}$（double-$OH_{br}$ 欠陥）が生じやすい[37]。$O_V$ 欠陥は電子を二つ、$OH_{br}$ 欠陥は電子を一つ $TiO_2$ 表面に供給することが知られており、その余剰電子は $TiO_2$ 結晶との静電気的相互作用力によってポーラロンとして存在している[38-43]。その他の欠陥として高さが 325 pm のステップ構造[44-46]や、表面下欠陥が存在している。ステップ端の原子は低配位数であることや[47,48]、ステップ近傍で表面ポテンシャルが減少している様子が KPFM によって観察されており（図 1.7）[49]、ステップ構造は触媒活性サイトの一つであると考えられている[50-53]。表面下欠陥として、$OH_{br}$ 欠陥の H 原子が $TiO_2$ 表面下に侵入することで生じる表面下 H 欠陥（$H_{sub}$：subsurface H）[54-57]、$TiO_2$ 結晶格子中の 3 配位の酸素原子（$O_{3c}$）が欠損することで生じる表面下酸素空乏欠陥（$O_{Vsub}$：subsurface oxygen vacancy）[58-60]、$TiO_2$ 格子中に形成される Ti 中間体（$Ti_{int}$：interstitial Ti）などがある[61-63]。いずれの欠陥構造も、余剰電子の供給源、あるいはトラップサイトとしてはたらくので、これらの欠陥構造は表面近くの電子状態および触媒活性に影響を及ぼす。

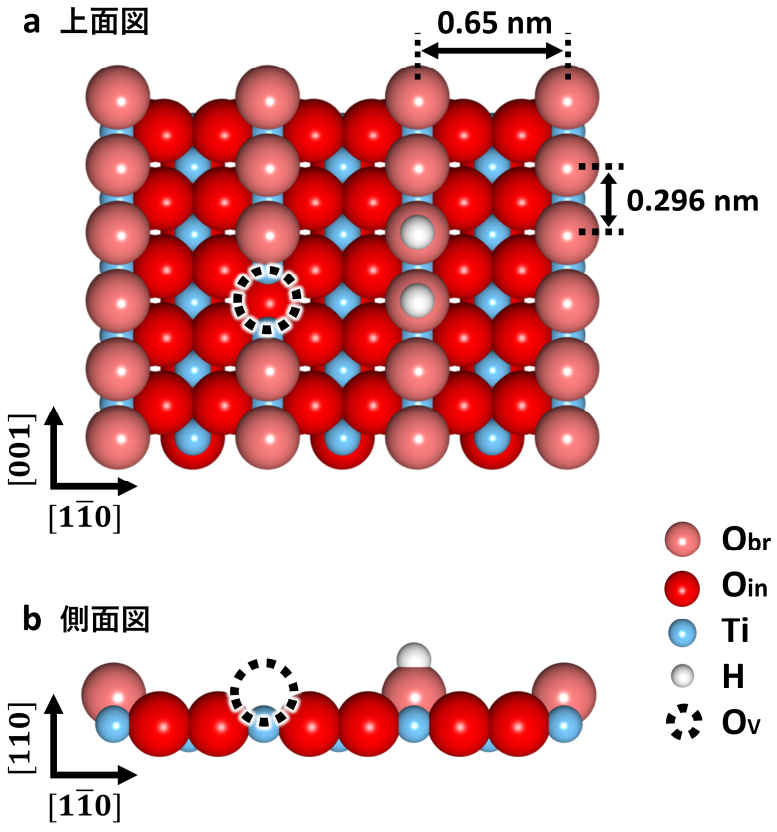


図 1.6　ルチル型 $TiO_2$(110)表面のモデル図。(a)上面図、(b)側面図

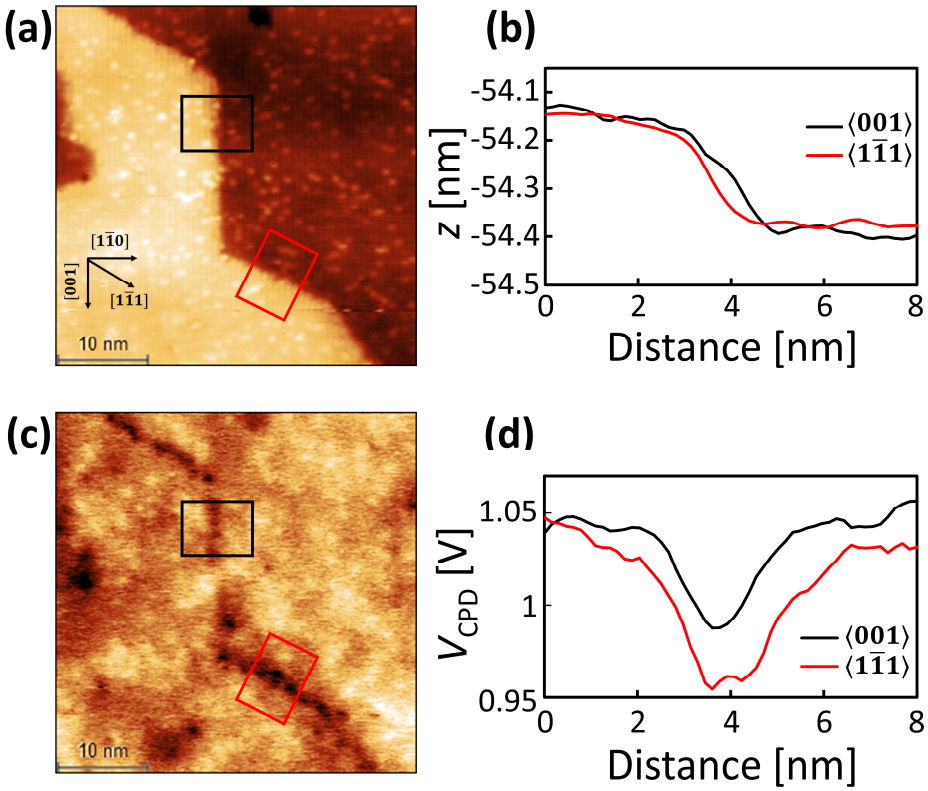


図 1.7　ルチル型 $TiO_2$(110)表面におけるステップ周辺の AFM/KPFM 像[49]。(a) AFM 像、(b)高さプロファイル、(c) CPD 像、(d) CPD プロファイル

次に、ルチル型 $TiO_2$(110)表面に $O_2$ 分子が吸着したことで生じる化学種とその電荷状態について述べる（図 1.8）。表面に吸着した O 原子は、活性酸素種の生成や CO の酸化反応に関わるので、触媒機構を解明するうえで、その吸着状態を理解することは非常に重要である。80 K などの極低温環境では $O_2$ 分子は $Ti_{5c}$ 原子に物理吸着する。$O_2$ 分子の吸着構造は[001]方向に対して平行と斜め配位の二種類ある[64]。室温環境では $O_2$ 分子は $Ti_{5c}$ 原子に乖離吸着し、２つの吸着 O 原子（$O_{ad}$：oxygen adatom）が形成される[65,66]。あるいは $O_v$ 欠陥に吸着した $O_2$ 分子が乖離することで $O_{ad}$ が形成される[67,68]。$O_{ad}$ には 3 種類の電荷状態があり、0 価の$O^0_{ad}$、1 価の$O^-_{ad}$、そして 2 価の$O^{2-}_{ad}$である[33,69-72]。最も安定なのは$O^{2-}_{ad}$であるが、$O_2$ 分子が乖離吸着するときに、$TiO_2$ に余剰電子が不足していると、$O^-_{ad}$が形成される。

また $TiO_2$ 表面では $O_{ad}$ と H 原子が結合することで $Ti_{5c}$ 原子に吸着した OH 基（$OH_t$：terminal OH）が存在する[73-78]。$OH_t$ は $OH_{br}$ と似た構造であるが、これらは異なる性質を示すことが知られており、$OH_{br}$ は酸性、$OH_t$ は塩基性の性質を示す。この違いは、OH 基の配位数の違いに由来しており、$OH_{br}$ は Ti 原子に対して 2 配位であるが、$OH_t$ は 1 配位である。$OH_t$ と $OH_{br}$ の帯電状態の違いは KPFM によって原子スケールで観察され、$OH_t$ は負帯電、$OH_{br}$ は正帯電であることが確認された（図 1.9）[73]。$OH_t$ と $OH_{br}$ の性質の違いは、$TiO_2$ 表面における触媒反応の多様性に繋がっていると予想される。さらに他の酸素種として、$H_2O_2$ や $HO_2$ などの活性酸素種の存在も確認されている[79-88]。

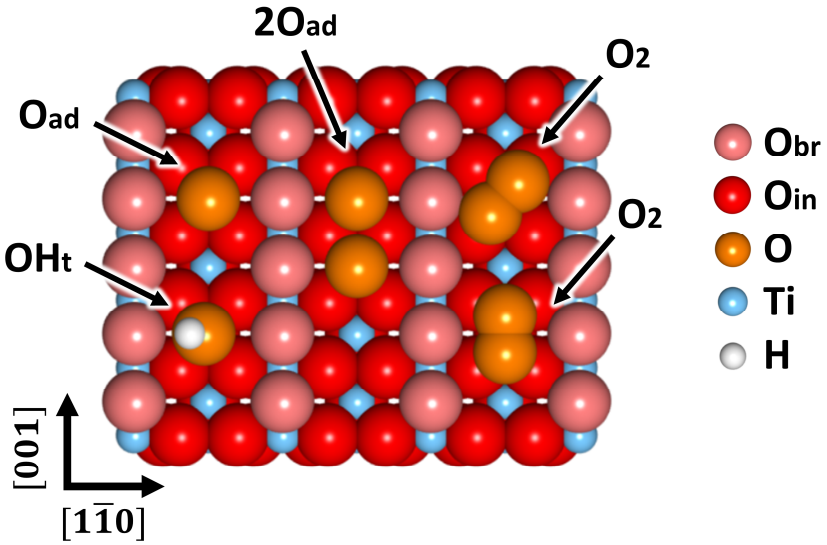


図 1.8　酸素が吸着したルチル型 $TiO_2$(110)表面のボールモデル図

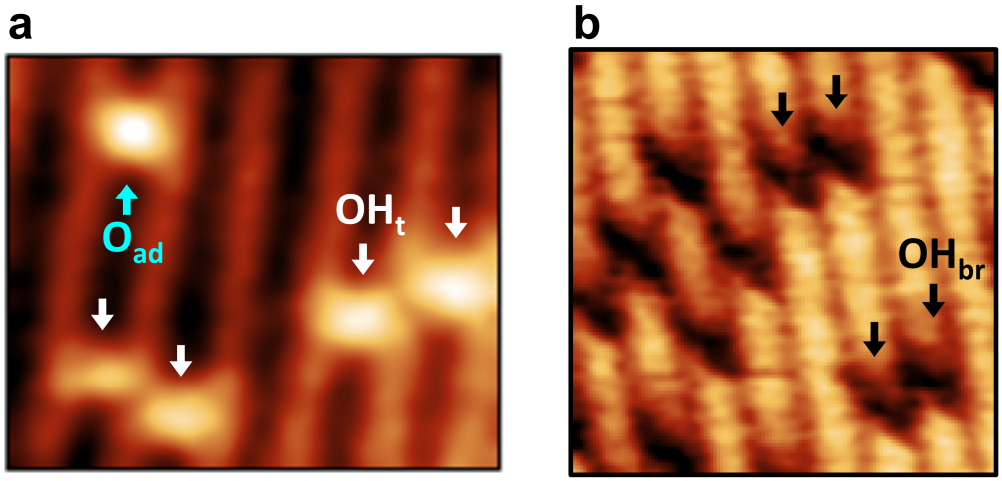


図 1.9　ルチル型 $TiO_2$(110)表面における(a) $OH_t$ と(b) $OH_{br}$ の KPFM 像[73]。明線は $O_{br}$ 列、暗線は Ti 列である

### 1.1.5 $TiO_2$ 光触媒と表面光起電力

表面光起電力（Surface photovoltage：SPV）とは、光照射による表面電位変化のことである[89,90]。これは、光照射によって励起した電子と正孔が試料表面近くに再分布することで生じる（図 1.10）。SPV から得られる情報として、試料のバンド構造[91,92]、励起キャリアの寿命[93-96]、少数キャリアの拡散長[97,98]、プラズモニック効果[99-105]などがある。従って、SPV 測定は光触媒材料や光エレクトロニクスの特性を評価するうえで重要な手法の一つとなる。

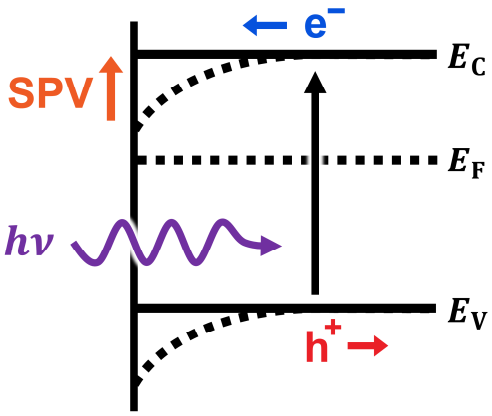


図 1.10　SPV の模式図

光触媒活性の要因の一つとして、励起キャリアの寿命の長さが挙げられる。なぜなら光照射によって生成した励起キャリアがバルクから表面に移動し、それらが再結合するまでの寿命において、励起キャリアが酸化還元作用を示すからである。多くの光触媒反応においてルチル型よりアナターゼ型 $TiO_2$ の方が高い触媒活性を示すことが知られている。その理由として、ルチル型は直接遷移型のバンド構造であるのに対して、アナターゼ型は間接遷移型のバンド構造をもつので、アナターゼ型の方が励起キャリアの寿命が長いからであると考えられてきた。しかし光触媒反応が $TiO_2$ 表面で起こることを考えると、そのようなバルクにおけるキャリアの性質ではなく、表面近傍のポテンシャル障壁（バンド曲がり）を考慮したキャリアのダイナミクスを考えることが重要であると松田らによって指摘された[96]。松田らは時間分解光電子分光法により $TiO_2$ 表面における SPV の時間変化を測定することで、励起キャリアの寿命と表面ポテンシャル障壁の関係を示した（図 1.11）。その結果、キャリアの寿命はポテンシャル障壁の大きさに依存してピコ秒からマイクロ秒のスケールで変化することを発見した。またこの現象は表面における熱電子放出モデルを適用することで説明できることが示された。さらに表面でのポテンシャル障壁が同じであれば、ルチル型よりアナターゼ型 $TiO_2$ 表面において励起キャリアの寿命は長くなることが示された。特にアナターゼ型よりルチル型 $TiO_2$ 表面でポテンシャル障壁が 0.15eV 以上高くなければ、アナターゼ型 $TiO_2$ の方が励起キャリアの寿命は長くなることが示された。これらの結果はルチル型よりアナターゼ型 $TiO_2$ 表面で励起キャリアの寿命が長くなりやすいことを意味しており、アナターゼ型の方が高い触媒活性を示すという結果を支持するものである。このように、触媒活性は表面ポテンシャル障壁の影響を強く受けることが明らかにされたので、その空間分布あるいは時間変化をさらに高分解能に測定することが重要な課題となった。

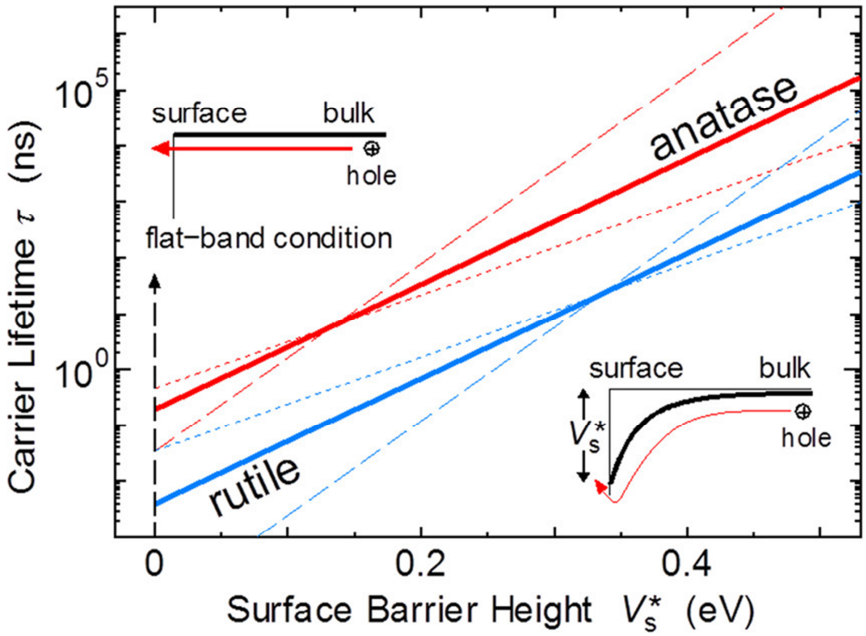


図 1.11　ルチル型 $TiO_2$(110)表面とアナターゼ型 $TiO_2$(001)表面における励起キャリアの寿命と表面ポテンシャル障壁の関係[96]

### 1.1.6 KPFM と SPV 測定

KPFM は表面電位を高空間分解能に測定できる手法であることから SPV 測定に適しており、サブμmの局所的な SPV を測定することが出来る。立間らは KPFM を用いて Au/$TiO_2$ 表面における SPV を測定することで、励起キャリアのダイナミクスが波長に依存している様子を約 100 nm の空間分解能で観測した（図 1.12）[100,101]。UV 光照射下では $TiO_2$ の価電子帯から伝導体へ電子が励起し、その励起電子が Au 構造体に捕獲されることで Au は負に帯電し、Au の表面ポテンシャルは増加した。一方で近赤外光照射下では、プラズモン効果によって Au 内部で電子が励起し、その励起電子が $TiO_2$ へ移動することで Au は正に帯電し、Au の表面ポテンシャルは減少した。このような波長に依存したキャリアダイナミクスは光電子分光法などのマクロスケールの顕微鏡によって確認されていたが、KPFM を駆使することでサブμmの高空間分解能で実空間において観察することが可能となった。また光の偏光方向を変化させることで、プラズモン効果の偏光依存性をサブμmの空間分解能で観測したという報告もある[102,103]。

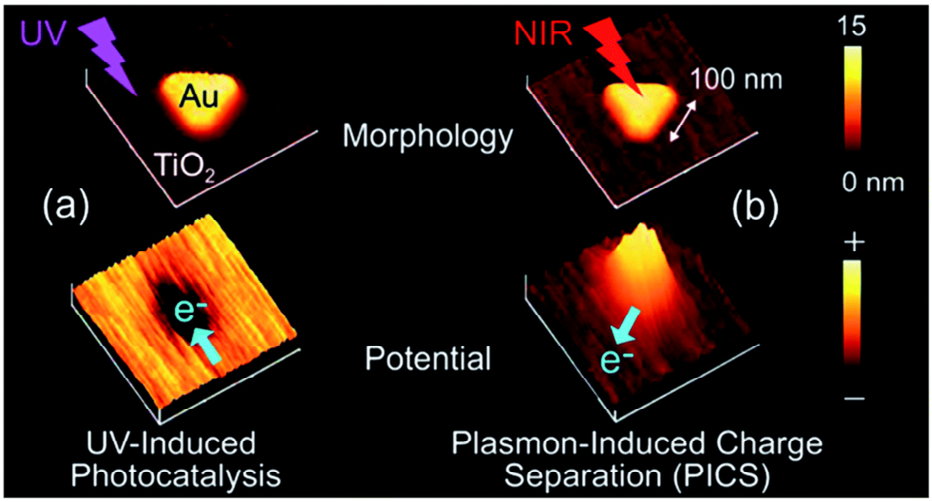


図 1.12　Au/$TiO_2$ 表面おける光誘起電荷分離現象の波長依存[100,101]。(a) UV 照射下、(b) 近赤外光照射下

通常、KPFM による SPV 測定では、暗時と光照射時の CPD の差分を取ることで SPV が決定される（$SPV = CPD_{light} - CPD_{dark}$、図 1.13）。本論文では、この手法を差分法と呼ぶことにする。差分法は最も簡単に SPV を測定する方法であり、従来の KPFM の構成をそのまま使用できることから、局所的な SPV を測定するために最も採用される方法である。しかし差分法では二度の画像化が必要であることから、時間分解能や空間分解能が制限されるという課題がある。特に二度の画像化間に生じるドリフトや探針先端の変化によって、測定精度が低下するという問題がある。近年では、一度の画像化で SPV 分布を定量的に可視化する手法がいくつか提案されているが[106-110]、課題も多く普及しているとは言えない状況にある。

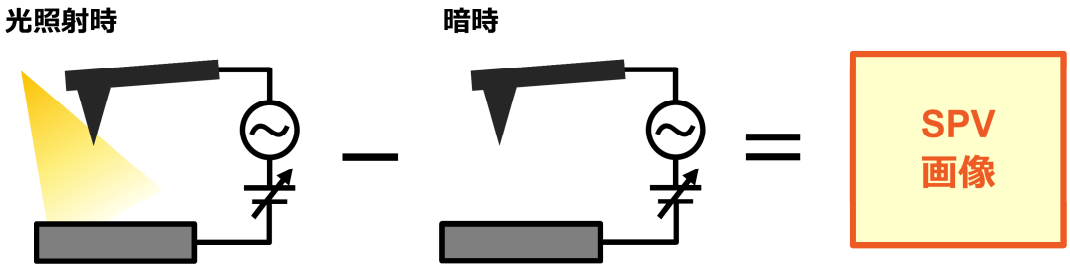


図 1.13　KPFM の差分法による SPV 測定

## 1.2 研究目的

以上の背景を踏まえて本研究の第一の目的は、KPFM をベースとして SPV を直接画像化できる手法を新たな開発することである。SPV を直接画像化することで、SPV 測定の分解能・精度の向上を目指す。次に第二の目的は、ヘテロダイン方式の FM-KPFM において、静電気力の基本波成分$F_{\mathrm{ele}}^{\mathrm{1st}}$と二倍波成分$F_{\mathrm{ele}}^{\mathrm{2nd}}$を同時に取得できる手法を新たに開発することである。本手法により、高周波の交流電圧を用いた FM-KPFM の多機能化を目指す。さらに第三の目的は、プローブ顕微鏡で得られたデータから、クラスター分析を用いて化学種を自動で識別する手法を開発することである。本手法では、ノイズ除去やドリフト補償などの前処理も自動で実行することで、多数のデータに適用できることを目指す。

## 1.3 本論文の構成

本論文は全 7 章で構成されている。各章の概要を以下に記す。

第 1 章では、本論文全体の背景、課題、目的について述べる。

第 2 章では、AFM と KPFM の原理について述べる。

第 3 章では、実験で用いた AFM の装置構成について述べる。

第 4 章では、AC bias KPFM の開発と SPV の直接測定について述べる。

第 5 章では、二重バイアス変調ヘテロダイン FM-KPFM の開発について述べる。

第 6 章では、クラスター分析による化学種の自動識別について述べる。

第 7 章では、本論文の結論と今後の展望について述べる。

# 第 2 章　AFM と KPFM の原理

## 2.1 概要

本章では、原子間力顕微鏡(AFM)とケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)の原理について述べる。はじめに探針試料間に働く相互作用力について述べる。次に AFM における力検出方式について述べる。次にカンチレバーの力学特性について述べる。次に FM-AFM の周波数ノイズについて述べる。次に KPFM の測定原理について述べる。次に FM-KPFM における周波数シフトについて述べる。最後にヘテロダイン FM-KPFM の原理について述べる。

## 2.2 探針試料間に働く相互作用力

探針試料間にはたらく相互作用力は、主に次の三つに分類される。長距離相互作用力であるファンデルワールス力（$F_{\mathrm{vdW}}$：van der Waals force）と静電気的相互作用力（$F_{\mathrm{ele}}$：electrostatic force)、そして短距離相互作用力である化学的相互作用力（$F_{\mathrm{chem}}$：chemical force）である[111,112]。これらの相互作用力は、二原子間に働く相互作用力として一般には定義されるが、AFM では探針と試料の間にはたらく相互作用力を測定するので、探針形状を考慮したモデルを考える必要がある。本節では、円錐の先端に球のキャップが付いた探針モデル（図 2.1）[113]における探針試料間相互作用力について述べる。

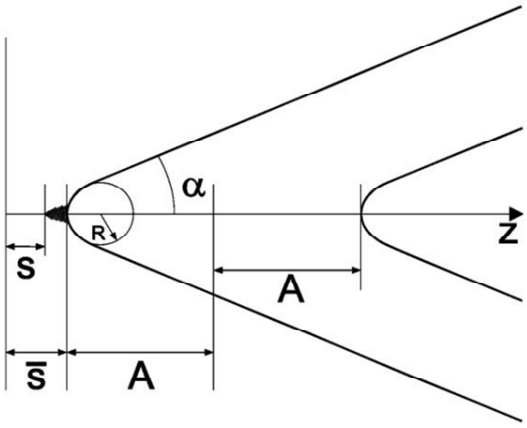


図 2.1　探針モデル[113]

### 2.2.1 ファンデルワールス力

ファンデルワールス力とは原子あるいは分子間にはたらく比較的弱い相互作用力の一つであり、次の三つの起源がある。瞬間的に誘起される双極子間にはたらく London 分散力、永久双極子と誘起双極子間にはたらく Debye 力、永久双極子間にはたらく Keesom 力であ

る。図 2.1 の探針モデルではファンデルワールス力は次のように表される[113]。

$$F_{\mathrm{vdW}} = -\frac{H}{6}\left[\frac{R}{\bar{s}^2} + \frac{\tan^2\alpha}{\bar{s} + R_\alpha} - \frac{R_\alpha}{\bar{s}(\bar{s} + R_\alpha)}\right] \tag{2.1}$$

ここで、$H$は探針および試料の Hamaker 定数の幾何学平均、$R$は探針先端の球の半径、$\alpha$は円錐の角度、$\bar{s} = s + h$は探針-試料間距離と探針先端のナノチップの高さの和、$R_\alpha = R(1 - \sin\alpha)$である。第一項は球と無限に広がった平板とのファンデルワールス力、第二項は円錐と無限に広がった平板とのファンデルワールス力、第三項は補正項である。

### 2.2.2 静電気的相互作用力

静電気的相互作用力とは、電荷間にはたらくクーロン力に由来する相互作用力であり、長距離力に分類される。クーロン力の大きさはよく知られているように、電荷に比例し、距離の二乗に反比例する（$F_{\mathrm{Coulomb}} = k\frac{q_1 q_2}{r^2}$）。AFM においては、探針と試料がコンデンサを形成するモデルを考え、コンデンサにはたらく静電気的相互作用力を考える。探針と試料が形成するコンデンサの静電エネルギー$U$ は、静電容量を$C$、探針試料間の電位差を$V$とすると、$U = CV^2/2$と表される。AFM では試料表面に垂直な方向（Z 方向）の相互作用力が支配的となるので、探針試料間の静電気的相互作用力$F_{\mathrm{ele}}$は次のように記述される。

$$F_{\mathrm{ele}} = -\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{1}{2}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z}V^2 \tag{2.2}$$

ここで、$\partial \mathrm{C}/\partial z$は静電容量勾配であり、$\partial \mathrm{C}/\partial z < 0$なので$F_{\mathrm{ele}}$は引力的相互作用力となる。図 2.1 の探針モデルでは$F_{\mathrm{ele}}$は次のように記述される[113]。

$$F_{\mathrm{ele}} = -\pi\varepsilon_0(V_{\mathrm{s}} - V_{\mathrm{c}})^2\left\{\frac{R}{\bar{s}} + k(\alpha)^2\left[\mathrm{In}\left(\frac{L}{\bar{s} + R_\alpha}\right) - 1\right] - \frac{R[1 - \mathrm{k}(\alpha)^2\cos^2\alpha/\sin\alpha]}{\bar{s} + R_\alpha}\right\} \tag{2.3}$$

$L$は探針の長さ$(L \gg \bar{s})$、$\varepsilon_0$は真空誘電率、$V_{is}$は試料バイアス、$V_{\mathrm{c}}$は接触電位差を表す。また$k(\alpha) = 1/\ln[\cot(\alpha/2)]$である。第一項は探針モデルの球と無限平面間、第二項は円錐と無限平面間の静電気的相互作用力、第三項は補正項である。上式より、静電気的相互作用力は探針試料間距離 d の$-1$乗に比例する長距離力なので、通常、原子分解能は得られない。しかしイオン結晶表面では正イオンと負イオンの原子が交互に規則的に配列することで、試料表面の面直方向に指数関数的に減衰するポテンシャルが周期的に形成される。従って探針先端に極性があるときには、指数関数的な静電気的相互作用力が原子分解能測定に寄与する[114-118]。

### 2.2.3 化学的相互作用力

化学的相互作用力$F_{\mathrm{chem}}$とは、探針先端の原子と試料表面上の原子の波動関数が重なることによって生じる力であり、短距離力に分類される。$F_{\mathrm{chem}}$は指数関数的に変化し、その減衰長は約 100 pm 程度と極めて小さい。従って$F_{\mathrm{chem}}$は図 2.1 の探針モデルを使わずに、二原子間にはたらく相互作用力として記述されることが多い。二原子間にはたらくポテンシャルはモースポテンシャル$U_{\mathrm{chem}}$を用いて次のように表される。

$$U_{\mathrm{chem}} = U_0\left[\exp\left(-2\frac{s-s_0}{\lambda}\right) - 2\exp\left(-\frac{s-s_0}{\lambda}\right)\right] \tag{2.4}$$

$U_0$は原子間の結合エネルギー、$s_0$は平衡位置、$\lambda$は共有結合による相互作用力の減衰長を表す。上式より化学的相互作用力は、$U_{\mathrm{chem}}$を距離sで微分することで、次のように記述される。

$$F_{\mathrm{chem}} = \frac{2U_0}{\lambda}\left[\exp\left(-2\frac{s-s_0}{\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{s-s_0}{\lambda}\right)\right] \tag{2.5}$$

このように化学的相互作用力は指数関数的な距離依存性を示し、近距離の領域において支配的な相互作用力となる。

## 2.3 AFM における力検出方式

AFM の力検出方式は接触方式、タッピング方式、非接触方式の 3 つに大別される。

接触方式とは、カンチレバーを振動させずに、探針を試料表面に接触させながら走査する方式である。カンチレバーの直接的な変位から表面形状を測定する。初期の AFM では主にこの接触方式が用いられたが、探針が試料に接触することで、探針先端や試料表面の破壊が起きやすく、高分解能での測定が困難であるという課題がある。

タッピング方式とは、カンチレバーを励振させ、周期的に探針と試料表面を接触させながら走査する方式である。このとき斥力相互作用によるカンチレバーの振動振幅の変位から試料の表面形状を測定することが多い。短時間ではあるが、探針先端を試料表面に接触させるので、探針先端や試料表面の破壊が起きやすく、高分解能での測定が困難であるという課題がある。

非接触方式とは、カンチレバーを振動させ、探針と試料表面を接触させずに走査する方式である。非接触方式では主に引力領域で走査することから、探針先端や試料表面の破壊を防ぐことができ、高分解能を得ることが可能である。この方式はさらに、振幅変調モード（AM : amplitude modulation）[119]、エネルギー散逸モード（DM : dissipation mode）[120-122]、位相変調モード（PM : phase modulation）[123-130]、周波数変調モード（FM : frequency modulation）[131]の四種類に分類される（図 2.2）。(1) AM モードでは一定の励振振幅と励振周波数でカンチレバーを励振し、カンチレバーの振動振幅の変位から表面形状を観察する。AM モードで測定する振動振幅の応答時間は Q 値に反比例するので（$\tau_{\mathrm{AM}} \propto Q^{-1}$）、超高真空環境のような Q 値が極めて高くなる条件での測定には不向きである。(2) DM モードでは、カンチレバーの振動振幅が一定になるように励振振幅を制御する。探針試料間相互作用力によって励振振幅が変化するので、その変位から表面形状を観察する。このとき、振動振幅は PI 制御によって一定に保たれているので、DM モードの応答時間は Q 値に依存せず、超高真空下にも適した走査方式となっている。(3) PM モードでは一定の励振周波数でカンチレバーを励振し、カンチレバーの位相変位から表面形状を観察する。位相変化の応答自体は速いが、励振振幅一定の PM モード（CE-PM : constant excitation PM）[123-127]では、位相変位は振

動振幅変化に依存しているので、CE-PM モードの応答時間は Q 値に依存する（$\tau_{\mathrm{CE-PM}} \propto Q^{-1}$）[127]。また CE-PM モードでは、カンチレバー振動の双安定条件に由来する不安定性の問題がある。一方で、振動振幅一定の PM モード（CA-PM：constant amplitude PM）[128-130]では、振動振幅は PI 制御によって一定に保たれているので、応答時間は Q 値に依存せず、不安定性の問題も無い。(4) FM モードではカンチレバーの振動周波数が共振周波数に一致するように、励振周波数を制御する。探針試料間相互作用力によって励振周波数が変化するので、その変位から表面形状を観察する。振動振幅一定の FM モード（CA-FM）では、FM モードの応答時間は Q 値に依存しない。また励振周波数変化に寄与する相互作用力は保存力のみとなり、保存力と散逸力を切り離して測定することが出来る。このとき散逸力は励振振幅変化から決定される。このように CA-FM モードは、超高真空中での動作に適しており、かつ保存力を選択的に測定出来るという利点があるので、原子分解能での観察に最も用いられる方法である。通常、FM-AFM はこの CA-FM モードのことを指す。一方で励振振幅一定の FM モード（CE-FM）[132-135]では、励振周波数変化に寄与するのは、保存力と散逸力の両方である。保存力による励振周波数変化の応答時間は Q 値に依存しないが、散逸力は振幅を変化させるので、散逸力による励振周波数変化の応答時間は Q 値に依存する。CE-FM では、散逸力や斥力によって振動振幅が小さくなるので、相互作用領域が斥力領域に入りづらく、探針と試料が接触せずに安定に走査しやすいという利点がある。

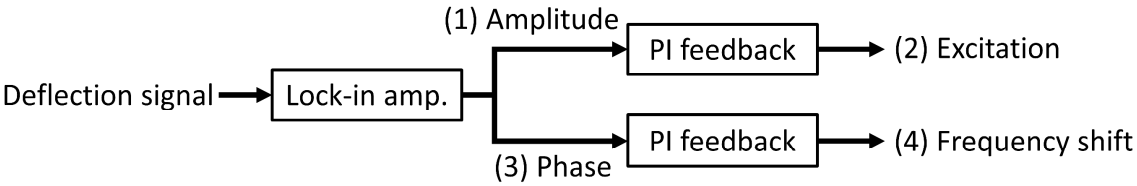


図 2.2　非接触 AFM において高さ制御に利用可能な 4 つの信号

## 2.4 カンチレバーの力学特性

### 2.4.1 探針試料間相互作用力$F_{\mathrm{ts}} = 0$のとき

本節ではカンチレバーの運動方程式とその力学特性について述べる。カンチレバーの運動は、図 2.3 に示すような試料に垂直な方向（Z 方向）の一次元運動として考えることができる。カンチレバーを周波数$f(=\omega/2\pi)$で励振し、探針試料間相互作用力$F_{\mathrm{ts}}[z] = 0$のとき、カンチレバーの運動は次の運動方程式で記述される[111,112]。

$$m\frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{m\omega_0}{Q}\frac{dz}{dt} - kz + F_{\mathrm{exc}}\cos\omega t \tag{2.6}$$

ここで$\omega_0 = \sqrt{k/m}$の関係式より上式は次のようになる。

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{\omega_0}{Q}\frac{dz}{dt} - \omega_0^2 z + \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\cos\omega t \tag{2.7}$$

定常時の解として、次のような余弦波を仮定する。

$$z(t) = A(\cos\omega t - \phi) \tag{2.8}$$

ここで$\phi$は位相遅れ、$A$はカンチレバーの振動振幅である。上式を式(2.7)に代入すると次の式が得られる。

$$\begin{aligned}\left\{(\omega_0^2 - \omega^2)\mathrm{A}\cos\phi + \frac{\omega\omega_0}{\mathrm{Q}}\mathrm{A}\sin\phi - \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\right\}\cos\omega t \\ + \left\{(\omega_0^2 - \omega^2)\mathrm{A}\sin\phi - \frac{\omega\omega_0}{\mathrm{Q}}\mathrm{A}\cos\phi\right\}\sin\omega t = 0\end{aligned} \tag{2.9}$$

これが全ての$t$に対して成り立つには、三角関数の恒等式より、上式の{}内がゼロでなければならない。従って次の条件式が得られる。

$$(\omega_0^2 - \omega^2)\mathrm{A}\cos\phi + \frac{\omega\omega_0}{\mathrm{Q}}\mathrm{A}\sin\phi - \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}} = 0 \tag{2.10}$$

$$(\omega_0^2 - \omega^2)\mathrm{A}\sin\phi - \frac{\omega\omega_0}{\mathrm{Q}}\mathrm{A}\cos\phi = 0 \tag{2.11}$$

式(2.10) $\times \sin\phi -$ 式(2.11) $\times \cos\phi$と式(2.10) $\times \cos\phi +$ 式(2.11) $\times \sin\phi$より、次式が得られる。

$$\sin\phi = \frac{\omega\omega_0}{Q}\frac{k}{\omega_0^2}\frac{1}{F_{\mathrm{exc}}}A \tag{2.12}$$

$$\cos\phi = (\omega_0^2 - \omega^2)\frac{k}{\omega_0^2}\frac{1}{F_{\mathrm{exc}}}A \tag{2.13}$$

$\cos^2\phi + \sin^2\phi = 1$の関係式より、振幅$A$と位相$\phi$は次のように表される。

$$A = \frac{1}{k}\frac{F_{\mathrm{exc}}}{\sqrt{\left(1-\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2 Q^2}}} \tag{2.14}$$

$$\tan\phi = \frac{\omega\omega_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)Q} \tag{2.15}$$

ここでカンチレバーを共振周波数で励振しているときを考える（$f = f_0$）。励振ピエゾの振幅を$A_{\mathrm{exc}}$とすると、$F_{\mathrm{exc}} = kA_{\mathrm{exc}}$となるので、振幅$A$と位相$\phi$は次のようになる。

$$A = \frac{Q}{k}F_{\mathrm{exc}} = QA_{\mathrm{exc}} \tag{2.16}$$

$$\phi = \pi/2 \tag{2.17}$$

このように、カンチレバーを共振周波数$f_0(=\omega_0/2\pi)$で励振し、探針試料間相互作用力$F_{\mathrm{ts}} = 0$のとき、カンチレバーの振幅は励振ピエゾの振幅$A_{\mathrm{exc}}$の$Q$倍となる。また、励振信号に対して、カンチレバーの位相は$\pi/2$遅れている。

なお式(2.15)を位相$\phi$について解くと次式が得られる。

$$\phi = \arctan\frac{\omega\omega_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)Q} \tag{2.18}$$

位相$\phi$の共振周波数$f_0(=\omega_0/2\pi)$における傾きは次のようになる。

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial\omega}\right|_{\omega_0} = \frac{\omega_0(\omega_0^2-\omega^2)Q + \omega\omega_0 2\omega Q}{(\omega_0^2-\omega^2)^2Q^2}\left.\frac{1}{1+\frac{\omega^2\omega_0^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2Q^2}}\right|_{\omega_0} \tag{2.19}$$

$$= \frac{2}{\omega_0}Q$$

従って位相$\phi$の共振周波数$f_0(=\omega_0/2\pi)$における傾きからQ値を求めることが出来る。この手法は位相スロープ法と呼ばれる[136]。他にQ値を求める方法として、共振ピーク幅の測定、振動振幅の伝達関数の測定、振動振幅の減衰の時定数の測定などがある[136]。

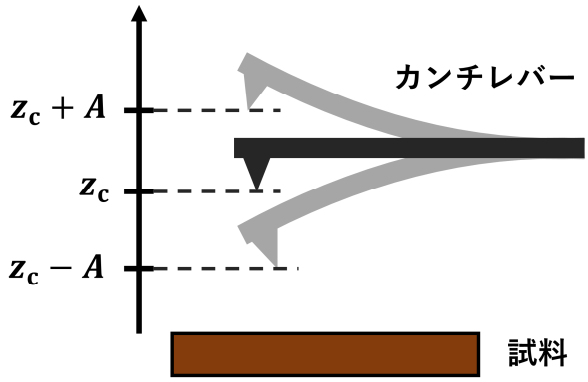


図 2.3　カンチレバーの振動モデル

### 2.4.2 探針試料間相互作用力$F_{\mathrm{ts}} \neq 0$のとき

次に、探針試料間相互作用力$F_{\mathrm{ts}}[z] \neq 0$のときを考える。このとき、カンチレバーの運動は次の運動方程式で記述される[111,112]。

$$m\frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{m\omega_0}{Q}\frac{dz}{dt} - kz + F_{\mathrm{exc}}\cos\omega t + F_{\mathrm{ts}} \tag{2.20}$$

ここで$\omega_0 = \sqrt{k/m}$の関係式より上式は次のようになる。

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{\omega_0}{Q}\frac{dz}{dt} - \omega_0^2 z + \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\cos\omega t + \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{ts}} \tag{2.21}$$

定常時の解として、次のような余弦波を仮定する。

$$z(t) = z_{\mathrm{c}} + A(\cos\omega t - \phi) \tag{2.22}$$

$z_{\mathrm{c}}$はカンチレバーの平衡位置である。上式を式(2.21)に代入すると、次式が得られる。

$$(\omega_0^2 - \omega^2)A\cos(\omega t - \phi) + kz_{\mathrm{c}} = \frac{\omega_0\omega}{Q}A\sin(\omega t - \phi) + \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\cos\omega t + \frac{\omega_0^2}{k}\mathrm{F_{ts}} \tag{2.23}$$

式(2.23)に$(\cos\omega t - \phi)$を掛けて一周期$T = 2\pi/\omega$で積分すると、三角関数の直交性より上式は次のようになる。

$$\int_0^T (\omega_0^2 - \omega^2)A\cos^2(\omega t - \phi)\,dt$$

$$= \int_0^T \frac{\omega_0\omega}{Q}A\sin(\omega t - \phi)\cos(\omega t - \phi)\,dt$$

$$+ \int_0^T \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\cos\omega t\cos(\omega t - \phi)\,dt + \int_0^T \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{ts}}\cos(\omega t - \phi)\,dt$$

$$\therefore \int_0^T (\omega_0^2 - \omega^2)A\frac{1}{2}dt = 0 + \int_0^T \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\frac{1}{2}\cos\phi\,dt + \int_0^T \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{ts}}\cos(\omega t - \phi)\,dt$$

$$\therefore A(\omega_0^2 - \omega^2) = \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\cos\phi + \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{c}} \tag{2.24}$$

ここで$F_{\mathrm{c}}$は$F_{\mathrm{ts}}$のフーリエ級数展開の$\omega$成分（$\mathrm{n} = 1$）のうち、$z(t)$と同相成分のフーリエ係数のことであり、保存力と呼ばれる。なお、$F_{\mathrm{ts}}$のフーリエ級数展開の$\omega$成分（$\mathrm{n} = 1$）のうち、$z(t)$と$\pi/2$位相がずれた成分のフーリエ係数のことを散逸力$F_{\mathrm{d}}$と呼ぶ。$F_{\mathrm{c}}$と$F_{\mathrm{d}}$はそれぞれ次のように記述される。

$$F_{\mathrm{c}} = \frac{\omega}{\pi}\int_0^T F_{\mathrm{ts}}\cos(\omega t - \phi)\,dt \tag{2.25}$$

$$F_{\mathrm{d}} = \frac{\omega}{\pi}\int_0^T F_{\mathrm{ts}}\sin(\omega t - \phi)\,dt \tag{2.26}$$

ここで、$\Delta\omega = \omega - \omega_0$とする。$\Delta\omega \ll \omega_0$であるから、次の近似式が得られる。

$$\begin{aligned}(\omega_0^2 - \omega^2) &= -(\omega - \omega_0 + 2\omega_0)(\omega - \omega_0) \\ &= -(\Delta\omega + 2\omega_0)\Delta\omega \\ &\approx -2\omega_0\Delta\omega\end{aligned} \tag{2.27}$$

上式を式(2.24)に代入すると次のようになる。

$$-2\omega_0\Delta\omega A = \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\cos\phi + \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{c}}$$

$$\therefore \Delta f = -\frac{f_0}{2kA}F_{\mathrm{exc}}\cos\phi - \frac{f_0}{2kA}F_{\mathrm{c}} \tag{2.28}$$

また式(2.23)に$(\sin\omega t - \phi)$を掛けて一周期$T = 2\pi/\omega$で積分すると、三角関数の直交性より次の式が得られる。

$$\begin{aligned}&\int_0^T (\omega_0^2 - \omega^2)A\cos(\omega t - \phi)\sin(\omega t - \phi)\,dt \\ &= \int_0^T \frac{\omega_0\omega}{Q}A\sin^2(\omega t - \phi)\,dt + \int_0^T \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\cos\omega t\sin(\omega t - \phi)\,dt \\ &+ \int_0^T \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{ts}}\sin(\omega t - \phi)\,dt\end{aligned}$$

$$\therefore 0 = \int_0^T \frac{\omega_0\omega}{Q}A\frac{1}{2}dt - \int_0^T \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\frac{1}{2}\sin\phi\,dt + \int_0^T \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{ts}}\sin(\omega t - \phi)\,dt$$

$$\therefore 0 = \frac{\omega_0\omega}{Q}A - \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{exc}}\sin\phi + \frac{\omega_0^2}{k}F_{\mathrm{d}}$$

$$\therefore A = (F_{\mathrm{exc}}\sin\phi - F_d)\frac{\omega_0 Q}{\omega k} \tag{2.29}$$

FM-AFM では$\phi = \pi/2$となるように PLL で位相$\phi$を制御しているので、$\Delta f$と$A$は次のようになる。

$$\begin{aligned}\Delta f &= -\frac{f_0}{2kA}F_{\mathrm{c}} \\ &= -\frac{f_0}{2kA}\frac{\omega}{\pi}\int_0^T F_{\mathrm{ts}}[z_{\mathrm{c}} + A\cos(\omega t - \phi)]\cos(\omega t - \phi)\,dt\end{aligned} \tag{2.30}$$

$$A = (F_{\mathrm{exc}} - F_{\mathrm{d}})\frac{\omega_0 Q}{\omega k} \tag{2.31}$$

上式から分かるように、励振振幅一定の FM モード（CE-FM）では、散逸力によって振動振幅$A$が変化する。ゆえに$\Delta f$は$A$の関数なので、$\Delta f$は保存力$F_{\mathrm{c}}$と散逸力$F_{\mathrm{d}}$からの寄与を含む。一方で、振動振幅一定の FM モード（CA-FM）では、散逸力による振幅変化を打ち消すように励振力$F_{\mathrm{exc}}$を制御するので、振動振幅$A$は一定となり、$\Delta f$は散逸力の影響を受けずに、保存力からの寄与のみによって決まる。なお式(2.31)は変数変換によって以下のように記述さ

れることも多い。

$$\begin{aligned}\Delta f &= -\frac{f_0}{2kA}\frac{\omega}{\pi}\int_0^T F_{\mathrm{ts}}[z_{\mathrm{c}}+A\cos(\omega t-\phi)]\cos(\omega t-\phi)\,dt \\ &= -\frac{f_0}{kA\pi}\int_{-1}^{1} F_{\mathrm{ts}}[z_{\mathrm{c}}+Au]\frac{u}{\sqrt{1-u^2}}du, \qquad u=\cos(\omega t-\phi) \\ &= -\frac{f_0}{kA^2\pi}\int_{-A}^{A} F_{\mathrm{ts}}[z_{\mathrm{c}}+u]\frac{u}{\sqrt{A^2-u^2}}du, \qquad u=A\cos(\omega t-\phi) \\ &= -\frac{f_0}{kA^{1.5}}\frac{1}{\sqrt{2}\pi}\int_0^{2A}\frac{F_{\mathrm{ts}}[d+u]}{\sqrt{u}}\frac{1-\frac{u}{A}}{\sqrt{1-\frac{u}{2A}}}du, \quad u=A+A\cos(\omega t-\phi)\end{aligned} \tag{2.32}$$

小振幅近似の下では、探針試料間相互作用力$F_{\mathrm{ts}}$は$z=z_{\mathrm{c}}$のまわりでテイラー展開すると次のように表される。

$$F_{\mathrm{ts}} = F_{\mathrm{ts}}|_{z_{\mathrm{c}}} + \left.\frac{\partial F_{\mathrm{ts}}}{\partial z}\right|_{z_{\mathrm{c}}} A\cos\omega t \tag{2.33}$$

上式と式(2.30)から次式が得られる

$$\begin{aligned}\Delta f &= -\frac{f_0}{2kA}\frac{\omega}{\pi}\int_0^T F_{\mathrm{ts}}[z_{\mathrm{c}}+A\cos(\omega t-\phi)]\cos(\omega t-\phi)\,dt \\ &= -\frac{f_0}{2kA}\frac{\omega}{\pi}\int_0^T \left(F_{\mathrm{ts}}|_{z_{\mathrm{c}}} + \left.\frac{\partial F_{\mathrm{ts}}}{\partial z}\right|_{z_{\mathrm{c}}} A\cos\omega t\right)\cos(\omega t-\phi)\,dt \\ &= -\frac{f_0}{2k}\left.\frac{\partial F_{\mathrm{ts}}}{\partial z}\right|_{z_{\mathrm{c}}}\end{aligned} \tag{2.34}$$

このように、小振幅近似の下では周波数シフトは探針試料間相互作用力の勾配に比例することが分かる。$F_{\mathrm{ts}}$は逆べき乗則（$\propto \mathrm{z}^{-\mathrm{n}}$）で表されることが多く、このとき$F_{\mathrm{ts}}$の勾配は$\propto \mathrm{z}^{-(\mathrm{n}+1)}$となるので、測定信号の距離依存性が強まり、高い空間分解能が FM 法で得られる起源となっている。

## 2.5 FM-AFM における周波数ノイズ

FM-AFM では探針試料間相互作用力による信号をカンチレバー運動の周波数として検出する。このとき、測定系には有限のノイズが存在しており、検出される周波数シフトはノイズの影響を受ける。従って、FM-AFM の分解能は周波数ノイズによって制限される。FM-AFM における周波数ノイズ密度$n_{\mathrm{FM}}[\mathrm{Hz}/\sqrt{\mathrm{Hz}}]$は次のように記述される[137]。

$$\begin{aligned}n_{\mathrm{FM}} &= \sqrt{n_{\mathrm{therm}}^2 + n_{\mathrm{detect}}^2 + n_{\mathrm{osc}}^2} \\ &= \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}Tf_0}{\pi kQA^2} + \frac{2n_{\mathrm{ds}}^2}{A^2}f_{\mathrm{m}}^2 + \frac{n_{\mathrm{ds}}^2}{2Q^2A^2}f_0^2}\end{aligned} \tag{2.35}$$

ここで、$n_{\mathrm{therm}}$は熱ノイズ密度、$n_{\mathrm{detect}}$は検出系ノイズ密度、$n_{\mathrm{osc}}$は励振ノイズ密度、$n_{\mathrm{ds}}$は変検出系ノイズ密度、$f_{\mathrm{m}}$は共振周波数を基準とした周波数（$f_{\mathrm{m}} = f - f_0$）である。帯域 B で周波数が測定されるとき、周波数ノイズ$\delta f$[Hz]は$n_{\mathrm{FM}}$を 0 から B まで積分することで次のように記述される。

$$\begin{aligned}\delta f &= \sqrt{\int_0^B \frac{k_{\mathrm{B}} T f_0}{\pi k Q A^2} df_{\mathrm{m}} + \int_0^B \frac{2n_{\mathrm{ds}}^2}{A^2} f_{\mathrm{m}}^2 df_{\mathrm{m}} + \int_0^B \frac{n_{\mathrm{ds}}^2}{2Q^2A^2} f_0^2 df_{\mathrm{m}}} \\ &= \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}} T f_0}{\pi k Q A^2} B + \frac{2n_{\mathrm{ds}}^2}{3A^2} B^3 + \frac{n_{\mathrm{ds}}^2}{2Q^2A^2} f_0^2 B}\end{aligned} \tag{2.36}$$

従って FM-AFM 測定に含まれる周波数ノイズ$\delta f$を最小化するには、高い Q 値が得られる UHV 環境が望ましい。また測定環境を低温にすることで、熱ノイズが減少し、周波数ノイズ$\delta f$を抑えることができる。また Q 値は温度と負の相関があるので[138-140]、Q 値の観点でも、周波数ノイズ$\delta f$を抑えるためには低温環境が望ましい。また周波数ノイズ$\delta f$を抑えるためには、帯域$B$は小さい方が良いが、信号の応答速度が遅くなるので、画像取得時間との兼ね合いで帯域$B$は決定される。なお、測定感度を向上させるためには、周波数ノイズ$\delta f$を最小化させるような工夫が最適であるとは限らない。なぜなら測定感度は測定信号とそのノイズ比（SNR : signal-to-noise ratio）で決定されるからである。FM-AFM の場合は、SNR は次のように表される。

$$\mathrm{SNR} = \frac{\Delta f}{\delta f} \tag{2.37}$$

ここで$\Delta f$は$f_0,\ k,\ A$,の関数であることに注意されたし。Giessibl らによると SNR を最大化するためには、探針試料間相互作用力の減衰長と同程度の振幅$A$を用いることが望ましい[141]。ただし振幅$A$が小さくなり、カンチレバーの復元力$kA$が引力相互作用より小さくなると、カンチレバーが試料に引き込まれて衝突する現象（jump-to-contact）が生じるという問題がある[111]。従って、測定に最適なパラメータの選定には、測定環境、測定感度、画像取得時間、安定走査などの複合的な観点から決定する必要がある。

なお式(2.35)の周波数ノイズ密度$n_{\mathrm{FM}}$は振動振幅$A$と$n_{\mathrm{ds}}$の関数と見ることができる。従って、相互作用力が無視できるほど探針試料間距離が十分に大きく、カンチレバーをある振動振幅$A$で振動させているときに、周波数ノイズ密度$n_{\mathrm{FM}}$（$\Delta f$信号の FFT スペクトラム）を測定し、$A$と$n_{\mathrm{ds}}$をフィッティングパラメータとして式(2.35)でフィッティングすることで、振動振幅$A$と$n_{\mathrm{ds}}$を求めることが出来る[142-144]。

## 2.7 KPFM の測定原理

ケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）とは、試料と探針間の接触電位差（Contact Potential Difference : CPD）を測定する顕微鏡である[6,7]。CPD とは試料と探針の仕事関数の差として定義される。探針の仕事関数を基準にすると、CPD は次のように記述される（図 2.4）。

$$V_{\mathrm{CPD}} = (\phi_{\mathrm{sample}} - \phi_{\mathrm{tip}})/e \tag{2.38}$$

ここで$V_{\mathrm{CPD}}$は CPD、$\phi_{\mathrm{sample}}$と$\phi_{\mathrm{tip}}$はそれぞれ試料と探針の仕事関数、$e$は素電荷である。仕事関数はフェルミ準位と真空準位の差として定義される。つまり、電子を物質の外（真空準位）までフェルミ準位から取り出すために必要なエネルギーのことである。仕事関数はバルクからの寄与（バルク項）と表面からの寄与（表面項）によって決まる（図 2.5）。バルク項の起源は、電子の交換相関ポテンシャルであり、金属内部の電子間の相互作用に依存する。一方で表面項の起源には、表面での電気二重層やドーパント、結晶面[145,146]、表面再構成、吸着物、金属–半導体接合、励起キャリアの捕獲と再結合などがある[91]。従って仕事関数を測定することで表面特性に関する様々な情報を得ることができる。

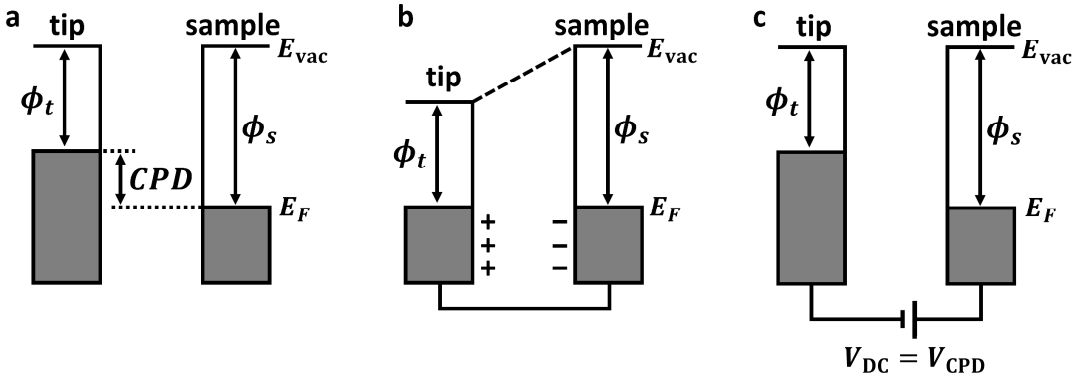


図 2.4　接触電位差 CPD とバンド図。(a)探針と試料が非接触の時、(b)接触時、(c)$V_{\mathrm{DC}} = V_{\mathrm{CPD}}$のとき

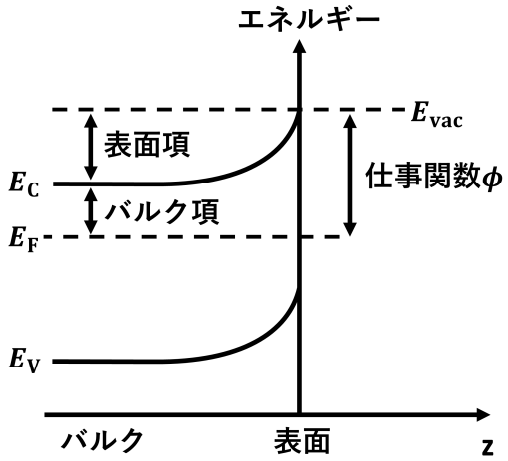


図 2.5　仕事関数とバンド図

KPFM において、試料に DC 電圧を印加するとき（探針は GND）、探針と試料間の電位差$V$は次のようになる。

$$V = V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} \tag{2.39}$$

従って、探針試料間の静電気的相互作用力$F_{\mathrm{ele}}$は次のようになる。

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{ele}} &= \frac{1}{2}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z}V^2 \\ &= \frac{1}{2}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z}(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 \end{aligned} \tag{2.40}$$

ここで、$\partial \mathrm{C}/\partial z$は静電容量勾配であり、$\partial \mathrm{C}/\partial z < 0$である。つまり$F_{\mathrm{ele}}$は常に引力相互作用となる。探針試料間相互作用力の他の成分である vdW 力と化学的相互作用力は、一般的に$V_{\mathrm{DC}}$に依存しない相互作用力として扱ってよい。つまり$V_{\mathrm{DC}}$に依存する相互作用力は静電気的相互作用力のみとなる。従って上式より、$V_{\mathrm{DC}}$を掃引したとき探針試料間相互作用力は$V_{\mathrm{DC}}$の二次関数となり、その頂点を与える$V_{\mathrm{DC}}$は CPD に等しくなる。このように、$V_{\mathrm{DC}}$を掃引することで CPD を求める方法を静電気力分光法あるいは Kelvin probe force spectroscopy（KPFS）という（図 2.6）[31,32]。また KPFS のデータをフィッティングすることで$\partial \mathrm{C}/\partial z$に関する情報を得ることが出来る。KPFS は CPD を求めるための簡単な方法の一つであるが、測定時間が長いという問題がある。一点で KPFS を行うために必要な時間は数秒程度である。仮に一秒で KPFS を行い、X–Y 面上の$256 \times 256$ピクセルで CPD 分布を測定しようとすると、必要な時間は約 18 時間となる。長時間の測定は熱ドリフトの影響を受けやすいので、特に室温環境においてこのような測定は困難である。また長時間の測定では探針変化の影響を受けやすくなるので、測定精度が低下するという問題もある。

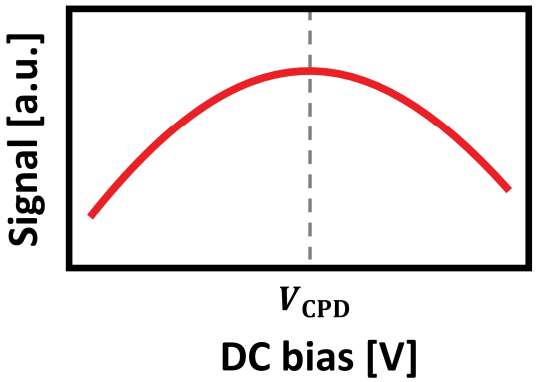


図 2.6　KPFS の概略図

KPFM では、探針試料間に DC 電圧と周波数$f_{\mathrm{m}}(= \omega_{\mathrm{m}}/2\pi)$の AC 電圧を印加することで CPD を測定する。このとき、$F_{\mathrm{ele}}$は次のようになる。

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{ele}} &= \frac{1}{2}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z}V^2 \\ &= \frac{1}{2}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z}(V_{\mathrm{DC}} + V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_{\mathrm{m}}t - V_{\mathrm{CPD}})^2 \end{aligned} \tag{2.41}$$

$F_{\mathrm{ele}}$は周波数成分ごとに次のように記述される。

$$F_{\mathrm{DC}} = \frac{1}{2}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z}(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 + \frac{1}{4}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z}V_{\mathrm{AC}}^2$$

$$F_{\mathrm{m}} = \frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z}(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_{\mathrm{m}}t \qquad (2.42)$$

$$F_{2\mathrm{m}} = \frac{1}{4}\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial z}V_{\mathrm{AC}}^2\cos 2\omega_{\mathrm{m}}\,t$$

KPFM では基本波成分$F_{\mathrm{m}}$に由来する変位信号をロックイン検出し、その信号がゼロになるように$V_{\mathrm{DC}}$をフィードバック制御する（図 2.7）。このとき$V_{\mathrm{DC}}$は CPD に等しくなるので、$V_{\mathrm{DC}}$の値から CPD が分かる。このように測定値と基準値を比較して制御する方法を零位法と呼ぶ。走査中は探針の仕事関数は一定とみなせるので、KPFM 走査によって試料表面の相対的な仕事関数分布を測定することが出来る。トポグラフィー測定と同時に KPFM を動作させる利点として、CPD の違いによる静電気力の影響を除去することで真のトポグラフィーが得られるということが挙げられる[147,148]。なお$V_{\mathrm{DC}}$によるフィードバック制御を行わずに、基本波成分$F_{\mathrm{m}}$による変位信号自体を画像化する手法は静電気力顕微鏡（EFM：electrostatic force microscopy）と呼ばれる[149,150]。また$F_{2\mathrm{m}}$に由来する変位信号をロックイン検出することで、$\partial \mathrm{C}/\partial z$に関する情報を得ることが出来る。なお KPFM 走査によって$V_{\mathrm{DC}} = V_{\mathrm{CPD}}$が満たされているとき、$F_{\mathrm{DC}}$成分は非ゼロであり、$(\partial \mathrm{C}/\partial z)V_{\mathrm{AC}}^2$に比例する値となる。この信号は AFM 測定に寄与するので、$\partial \mathrm{C}/\partial z$に由来する相互作用力を AFM 測定に含めたくないときには、$V_{\mathrm{AC}}$の大きさは小さく設定することが望ましい。

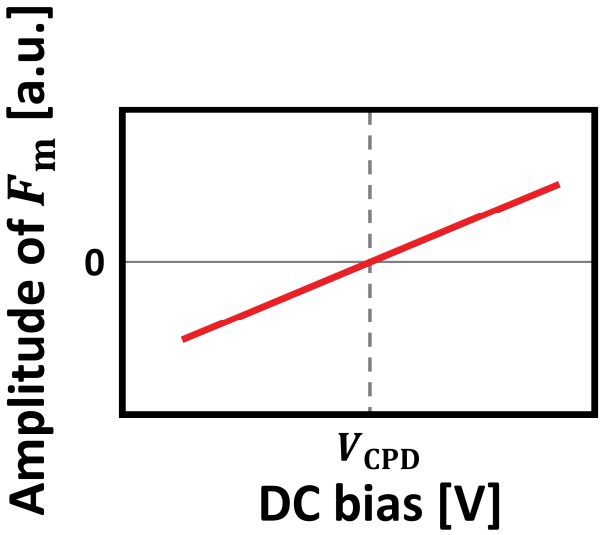


図 2.7　静電気力$F_{\mathrm{m}}$の振幅と DC 電圧の関係

## 2.9 FM-KPFM における周波数シフト

本節では、KPFM における静電気力$F_{\mathrm{ele}}$と周波数シフトの関係を述べる。カンチレバーが$z(t) = z_{\mathrm{c}} + A\cos\omega t$で振動し、試料電圧$V_{\mathrm{s}} = V_{\mathrm{DC}} + V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_{\mathrm{m}}t$を印加したときを考える。ここで、$z_{\mathrm{c}}$はカンチレバーの平衡位置、$A$は振動振幅である。$\partial\mathrm{C}/\partial\mathrm{z}$はテイラー展開によって次のように記述される。

$$\frac{\partial C}{\partial z} \approx \left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z_{\mathrm{c}}} + \left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_{\mathrm{c}}} A\cos\omega t \tag{2.43}$$

このとき、静電気力は次のようになる。

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{ele}} &= \frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}V^2 \\ &= \frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z_{\mathrm{c}}} + \left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_{\mathrm{c}}} A\cos\omega t\right)(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} + V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_{\mathrm{m}}t)^2 \\ &= \frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z_{\mathrm{c}}} + \left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_{\mathrm{c}}} A\cos\omega t\right)\{(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 + \frac{1}{2}V_{\mathrm{AC}}^2 \\ &\qquad + 2(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_{\mathrm{m}}t + \frac{1}{2}V_{\mathrm{AC}}^2\cos 2\omega_{\mathrm{m}}t\} \end{aligned} \tag{2.44}$$

従って小振幅近似の下では$F_{\mathrm{ele}}$による周波数シフトは次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta f &= -\frac{f_0\omega}{2\pi kA}\int_0^{2\pi/\omega} F_{\mathrm{ts}}\cos\omega t\, dt \\ &= -\frac{f_0\omega}{2\pi kA}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}}\left[\frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z_{\mathrm{c}}} + \left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_{\mathrm{c}}} A\cos\omega t\right)\left\{(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 + \frac{1}{2}V_{\mathrm{AC}}^2\right.\right. \\ &\qquad \left.\left. + 2(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_{\mathrm{m}}t + \frac{1}{2}V_{\mathrm{AC}}^2\cos 2\omega_{\mathrm{m}}t\right\}\right]\cos\omega t\, dt \end{aligned} \tag{2.45}$$

三角関数の直交性より$\Delta f$は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta f = -\frac{f_0\omega}{2\pi kA}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}}\left[\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_{\mathrm{c}}} A\cos\omega t\left\{(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 + \frac{1}{2}V_{\mathrm{AC}}^2\right.\right. \\ \left.\left. + 2(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_{\mathrm{m}}t + \frac{1}{2}V_{\mathrm{AC}}^2\cos 2\omega_{\mathrm{m}}t\right\}\right]\cos\omega t\, dt \end{aligned} \tag{2.46}$$

$\omega_{\mathrm{m}} \ll \omega$であることから、一周期積分において$\omega_{\mathrm{m}}, 2\omega_{\mathrm{m}}$の項は時間変化しない定数とみなせるので、$\Delta f$は周波数成分ごとに次のように記述される。

$$\Delta f_{\mathrm{DC}} = -\frac{f_0}{4k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_c}\left\{(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 + \frac{1}{2}V_{\mathrm{AC}}^2\right\}$$
$$\Delta f_{\mathrm{m}} = -\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_c}(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_{\mathrm{m}}t \qquad (2.47)$$
$$\Delta f_{2\mathrm{m}} = -\frac{f_0}{8k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_c}V_{\mathrm{AC}}^2\cos 2\omega_{\mathrm{m}}t$$

従って変調周波数$f_{\mathrm{m}}$の交流電圧を印加したとき、$f \pm f_{\mathrm{m}}$成分の静電気力によって$\Delta f$は周波数$f_{\mathrm{m}}$で振動する（図 2.8）。$\Delta f_{\mathrm{m}}$をロックインアンプで検出し、$\Delta f_{\mathrm{m}}$がゼロになるように$V_{\mathrm{DC}}$をフィードバック制御することで CPD が得られる（図 2.9）。$\Delta f_{\mathrm{m}}$の信号は$V_{\mathrm{AC}}$に比例するので、十分な感度を得るために、$V_{\mathrm{AC}}$は1 V以上に設定されることが多い。また$f \pm 2f_{\mathrm{m}}$成分の静電気力によって$\Delta f$は周波数$2f_{\mathrm{m}}$で振動する。$\Delta f_{2\mathrm{m}}$は$V_{\mathrm{DC}}$と$V_{\mathrm{CPD}}$に依存しておらず、静電容量勾配に比例している。静電容量勾配は誘電定数[151-153]やキャリア密度[154,155]に依存するので、$\Delta f_{2\mathrm{m}}$の測定により、これらの物理量の相対分布を可視化することができる。

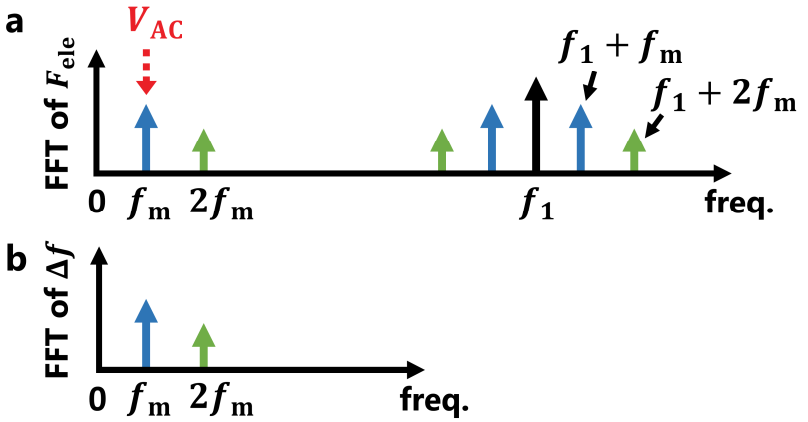


図 2.8　FM-KPFM における(a)静電気力$F_{\mathrm{ele}}$と(b)$\Delta f$のスペクトラム

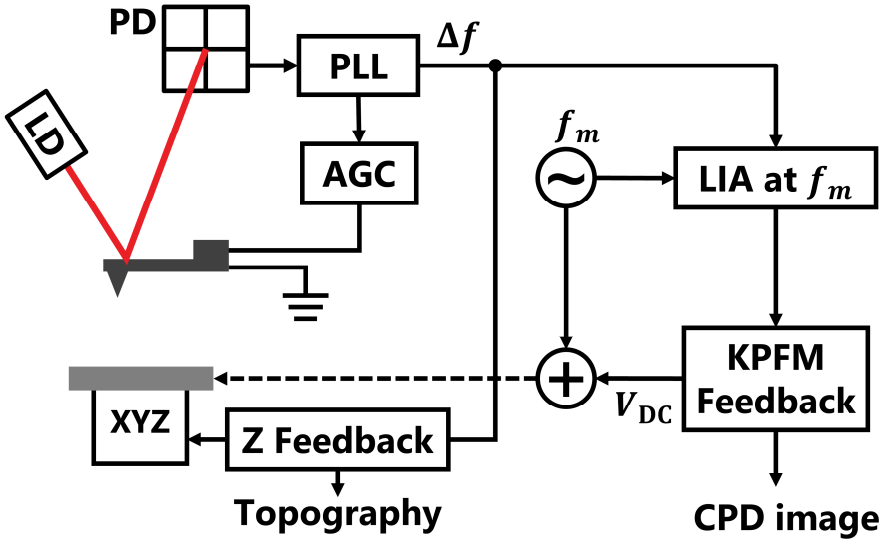


図 2.9　FM-KPFM の回路構成

## 2.10 ヘテロダイン FM-KPFM の原理

本節ではヘテロダイン FM-KPFM（hetero-FM KPFM）[12]の原理について述べる。hetero-FM KPFM では、周波数$2f_1 + f_\mathrm{m}$ (あるいは $2f_1 - f_\mathrm{m}$)の AC 電圧を探針試料間に印加する。ここで$f_1$はカンチレバーの第一共振周波数である。小振幅近似の下では、探針試料間の静電気的相互作用力は次のように記述される。

$$\begin{aligned} F_\mathrm{ele} &= \frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}V^2 \\ &= \frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}} + \left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_\mathrm{c}} A\cos\omega_1 t\right)\{V_\mathrm{DC} - V_\mathrm{CPD} + V_\mathrm{AC}\cos(2\omega_1 + \omega_\mathrm{m})t\}^2 \\ &= \frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}} + \left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_\mathrm{c}} A\cos\omega_1 t\right)\left\{(V_\mathrm{DC} - V_\mathrm{CPD})^2 + \frac{1}{2}V_\mathrm{AC}^2\right. \\ &\qquad \left. + 2(V_\mathrm{DC} - V_\mathrm{CPD})V_\mathrm{AC}\cos(2\omega_1 + \omega_\mathrm{m})t + \frac{1}{2}V_\mathrm{AC}^2\cos(4\omega_1 + 2\omega_\mathrm{m})t\right\} \end{aligned} \tag{2.48}$$

周波数シフトと相互作用力の関係式(2.30)より、$F_\mathrm{ele}$によって変調される$\Delta f$は次のように記述される。

$$\begin{aligned} \Delta f &= -\frac{f_0\omega_1}{2\pi kA}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_1}} F_\mathrm{ele}\cos\omega_1 t\,dt \\ &= -\frac{f_0\omega_1}{2\pi kA}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_1}}\left[\frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z_c} + \left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_c} A\cos\omega_1 t\right)\left\{(V_\mathrm{DC} - V_\mathrm{CPD})^2 + \frac{1}{2}V_\mathrm{AC}^2\right.\right. \\ &\qquad \left. + 2(V_\mathrm{DC} - V_\mathrm{CPD})V_\mathrm{AC}\cos(2\omega_1 + \omega_\mathrm{m})t \right. \\ &\qquad \left.\left. + \frac{1}{2}V_\mathrm{AC}^2\cos(4\omega_1 + 2\omega_\mathrm{m})t\right\}\right]\cos\omega_1 t\,dt \end{aligned} \tag{2.49}$$

三角関数の直交性により$\Delta f$は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta f = -\frac{f_0\omega_1}{2\pi kA}\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_c} A\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_1}}\left[\left\{(V_\mathrm{DC} - V_\mathrm{CPD})^2 + \frac{1}{2}V_\mathrm{AC}^2\right\}\cos\omega_1 t\right. \\ \left. + 2(V_\mathrm{DC} - V_\mathrm{CPD})V_\mathrm{AC}\cos(\omega_1 + \omega_\mathrm{m})t\right]\cos\omega_1 t\,dt \end{aligned} \tag{2.50}$$

$\omega_\mathrm{m} \ll \omega_1$であることから、一周期積分において$\omega_\mathrm{m}$の項は時間変化しない定数とみなせるので、$\Delta f$は周波数成分ごとに次のように記述される。

$$
\begin{aligned}
\Delta f &= \Delta f_{\mathrm{DC}} + \Delta f_{\mathrm{m}} \\
\Delta f_{\mathrm{DC}} &= -\frac{f_0}{4k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_{\mathrm{c}}} \left\{(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 + \frac{1}{2}V_{\mathrm{AC}}^2\right\} \\
\Delta f_{\mathrm{m}} &= -\frac{f_0}{4k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_{\mathrm{c}}} (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_{\mathrm{AC}} \cos\omega_{\mathrm{m}} t
\end{aligned}
\tag{2.51}
$$

従って周波数$2f_1 + f_{\mathrm{m}}$の交流電圧を印加したとき、$f_1 + f_{\mathrm{m}}$で振動する静電気力によって$\Delta f$は周波数$f_{\mathrm{m}}$で振動する（図 2.10）。FM-KPFM と同様に$\Delta f_{\mathrm{m}}$をロックインアンプで検出し、$\Delta f_{\mathrm{m}}$がゼロになるように$V_{\mathrm{DC}}$をフィードバック制御することで CPD が得られる。このように、印加する交流電圧の周波数$2f + f_{\mathrm{m}}$と、KPFM 測定に利用される周波数シフト信号の周波数$f_{\mathrm{m}}$が異なるので、本手法を heterodyne-FM KPFM とよぶ。本手法の利点は、PLL の帯域を超えた高周波の交流電圧を試料に印加し、その静電気的な応答を測定できるという点である[12,13]。信号雑音比に関して、hetero-FM KPFM における$\Delta f_{\mathrm{m}}$の大きさは FM-KPFM と比べて半分になることから、ノイズレベルが同程度なら信号雑音比は半分となる。

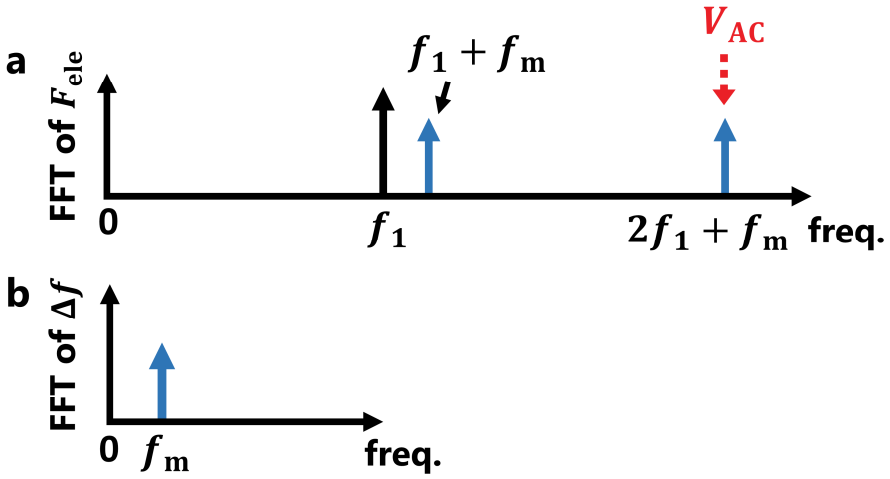


図 2.10　heterodyne-FM KPFM における(a)静電気力$F_{\mathrm{ele}}$と(b)$\Delta f$のスペクトラム

hetero-FM KPFM の回路構成について述べる（図 2.11）。周波数$2f_1 + f_{\mathrm{m}}$の交流電圧を生成するために、PLL で共振周波数$f_1$を検出し、その倍波$2f_1$を生成する。そして変調器（modulator：MOD）を用いて$2f_1$と$f_{\mathrm{m}}$から$2f_1 + f_{\mathrm{m}}$を生成し、試料に印加する。あとは通常の FM-KPFM と同様に周波数$f_{\mathrm{m}}$で変調された$\Delta f_{\mathrm{m}}$をロックインアンプにより検出し、その信号がゼロとなるように DC 電圧をフィードバック制御することで CPD 像が得られる。

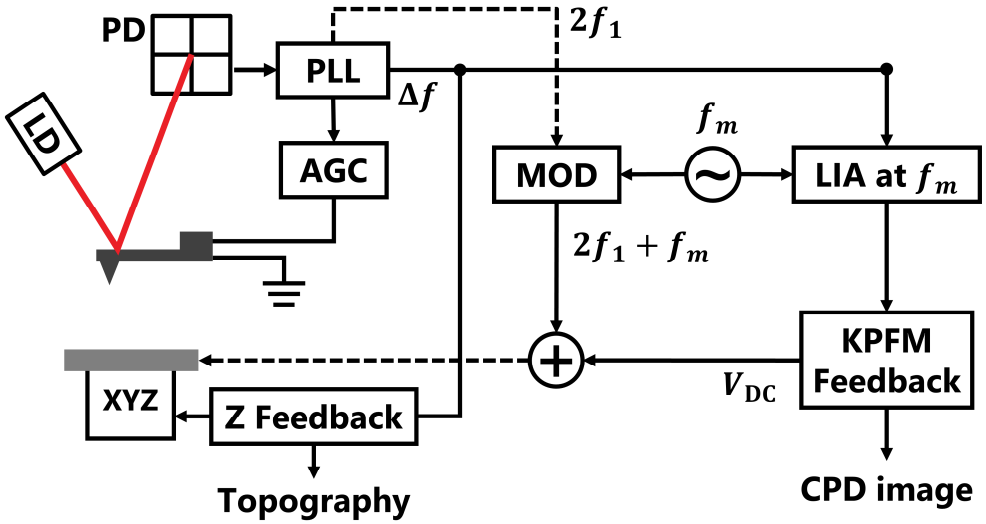


図 2.11　ヘテロダイン FM-KPFM の回路構成

# 第 3 章　原子間力顕微鏡の装置構成

## 3.1 概要

本章では、本研究のベースとなる極低温超高真空原子間力顕微鏡(LT-UHV-AFM)の装置構成について述べる。初めに超高真空環境と極低温環境について述べる。次に AFM 装置の除震機構について述べる。次に AFM ステージについて述べる。最後に試料ホルダーについて述べる。

## 3.2 極低温超高真空原子間力顕微鏡

高分解能に AFM で表面観察を行うためには、超高真空かつ極低温環境が望ましい。超高真空環境で測定を行う利点は、試料表面の汚染を防ぐことと、カンチレバーのQ値が向上することで AFM の測定感度が良くなることである[156]。また極低温環境で測定を行う利点は、熱エネルギーによる吸着種の運動を抑えられること、熱ドリフトが抑えられること、探針先端が安定すること、カンチレバーの Q 値が向上することで AFM の測定感度が良くなることである[138-140]。本節では実験に用いた AFM 装置の超高真空環境と極低温環境について述べる。また AFM 装置の除震機構についても述べる。

### 3.2.1 超高真空環境

本研究では、複数の真空ポンプを組み合わせることで$10^{-11}$ Torr 台の超高真空環境を実現した（図 3.1）。まず、$10^{-7}$ Torr 台を実現するためにドライスクロール真空ポンプ（SH-110, Agilent Technologies）とターボ分子ポンプ（Agilent TwistTorr 304 FS, Agilent Technologies）を用いた。次に$10^{-10}$ Torr 台の超高真空を実現するために、真空容器全体を 100 度以上に加熱（ベーキング）することで、真空容器に残留する気体分子の脱ガス処理を行った。ドライスクロール真空ポンプとターボ分子ポンプは機械式ポンプに分類され、作動時に振動を伴うため、SPM 観察に不向きであるという欠点がある。そこで機械的振動を抑えて、低ノイズでの SPM 測定を行うために、機械的可動部の無いイオンポンプとチタンゲッターポンプのコンビネーションポンプ（Agilent Technologies）も用いた。コンビネーションポンプにより、$10^{-11}$ Torr 台の超高真空に到達する。また極低温環境に到達することで、真空容器の壁面からの脱ガスを抑えられるので、真空度はさらに向上する。

超高真空環境での実験を維持しやすいように、真空容器は導入室、処理室、観測室の三つに区切られている。導入室とは試料やカンチレバーを大気中から真空容器に搬入するための真空室である。導入室のみ真空を破ることで、処理室と観測室の超高真空環境を維持することが出来る。処理室とは、実験用の前処理を試料やカンチレバーに行うための真空室であ

る。前処理の内容は主に $Ar^+$スパッタリングとアニーリングである。前処理の過程で真空度が一時的に悪化するので、観測室と区切ることで、観測室の超高真空環境を維持する目的がある。観測室とは AFM 測定を行うための真空室であり、常に超高真空環境が維持される。

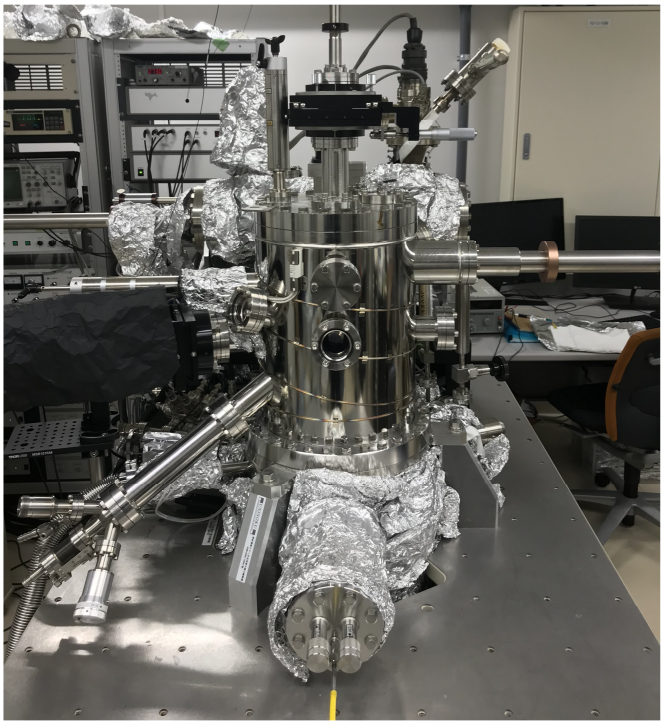

図 3.1　AFM 装置の全体写真

### 3.2.2 極低温環境

液体窒素（$LN_2$）を用いたクライオスタットにより、測定環境を 80 K の極低温に維持した（図 3.2）。タンクに注入された $LN_2$ が気化し、少しずつ冷却ステージに流れ込むことで冷却ステージが 80 K に到達する。AFM ステージを冷却ステージに押し当てることで、AFM ステージを効率的に 80 K の極低温に到達させる。ただし AFM 測定時には AFM ステージの振動を抑えるために、AFM ステージは冷却ステージには押し当てずに、除震ばねで吊るされた状態に維持する。このとき AFM ステージの冷却は、熱輻射および AFM ステージと冷却ステージに架橋された銅網線の熱伝導によって行われる。なお網動線は AFM ステージへの振動混入源になりうるので、AFM ステージの冷却を維持できる範囲で、その数は少ない方が好ましい。冷却部全体は二層の熱遮蔽シールドによって覆われており、80 K の極低温環境を $LN_2$ の追加無しに約一週間にわたって維持できる。

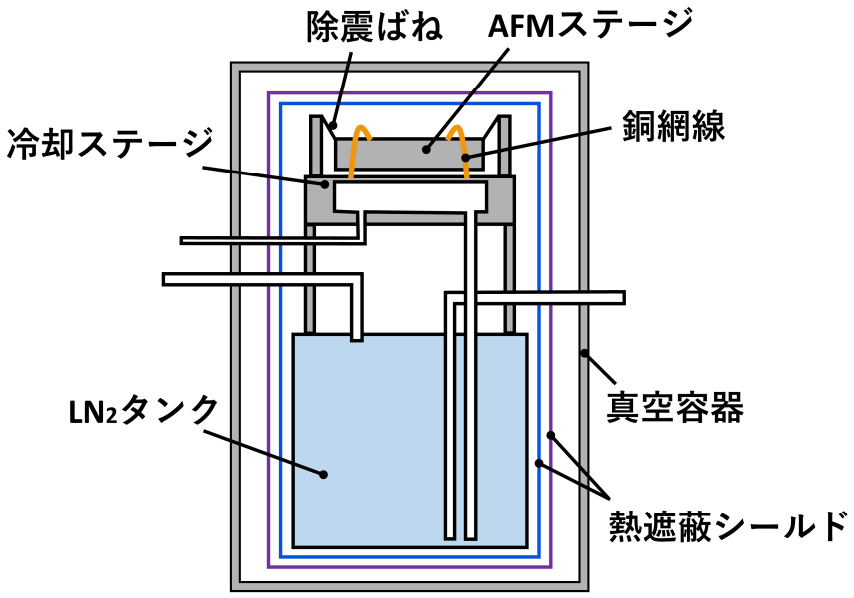


図 3.2　AFM 装置のクライオスタットの概略図

### 3.2.3 除震機構

低ノイズに AFM 測定を行うためには、建物やその床からの振動が AFM ステージに混入しないことが重要である。本研究では振動を抑えるための除震機構としてアクティブ除振台（AVI-400LP、ヘルツ株式会社）、空気ばねによるパッシブ除震台（倉敷化工株式会社）、そして AFM ステージのバネ吊り除震を採用した。アクティブ除振とは、除震台の変位をセンサーで検出し、その変位が最小になるようにアクチュエータで能動的にフィードバック制御することで振動を抑えることである。特徴として、パッシブ除震にあるような低周波共振をもたないので、低周波の振動に対して特に有効である。空気ばねによるパッシブ除震とは、空気ばねによって受動的に振動を吸収することで振動の混入を抑えることである。空気ばねは、アクティブ除震に比べて比較的高い周波数の振動に対して特に有効である。バネ吊り除震とは、AFM ステージをバネで吊るすことで外部からの振動を低減することである。このように、3 段の除震機構を用いることで振動の低減を行った。

## 3.3 AFM ステージ

AFM ステージとは AFM 測定を行う場所であり、様々な要素部品で構成される（図 3.3）。主な構成部品は、試料ステージ、カンチレバーステージ、光てこアライメントのためのファイバーステージとミラー、カンチレバーの変位検出のためのフォトダイオードである。本節では各要素部品について述べる。また短冊状の試料を固定し、アニーリングなどの前処理を行うための試料ホルダーの構成について述べる。

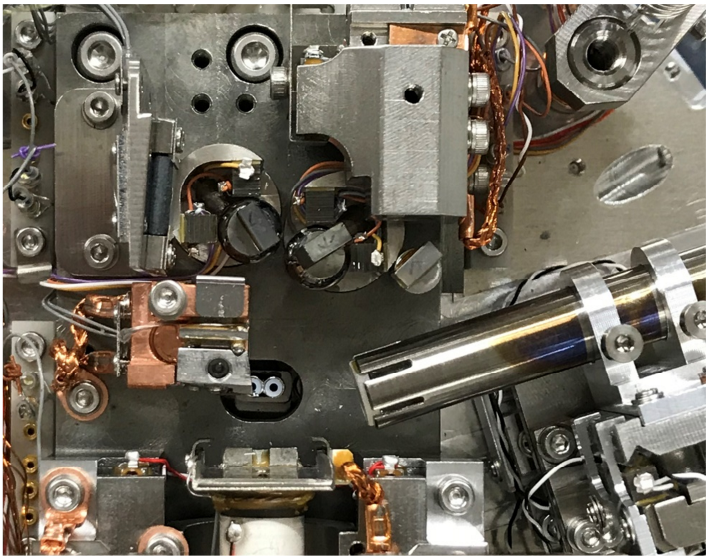

図 3.3　AFM ステージの写真

### 3.3.1 試料ステージ

試料ステージとは試料ホルダーを固定するための場所である。試料ステージには磁石が組み込まれており、磁力によって試料ホルダーを固定する。試料ステージは、探針試料間距離をナノメートル程度の精度で制御するための粗動機構と、XYZ 方向にピコメートルの高い精度で制御するための微動機構をもつ。微動機構には、円筒上に 5 分割（+X, –X, +Y, –Y, Z）に配置したピエゾを用いた（図 3.4）。ピエゾとは電圧を印加することで変位を生じる材料であり、1 pm 程度の微小変位を高精度に制御することが出来る。粗動機構には、ピエゾを用いた慣性駆動方式を採用した（図 3.5）。慣性駆動方式とは、ピエゾにのこぎり状の電圧を印加し、対象物を滑らせることによって位置調整を行う方式である。印加電圧の変化が遅いときには静止摩擦力によって対象物はピエゾの動きに追従する。しかし印加電圧の変化が急激なときには慣性力が静止摩擦力を上回ることによって対象物はピエゾの動きに追従できずに滑りが生じる。この動きを繰り返すことによって対象物の位置を調整することが出来る。

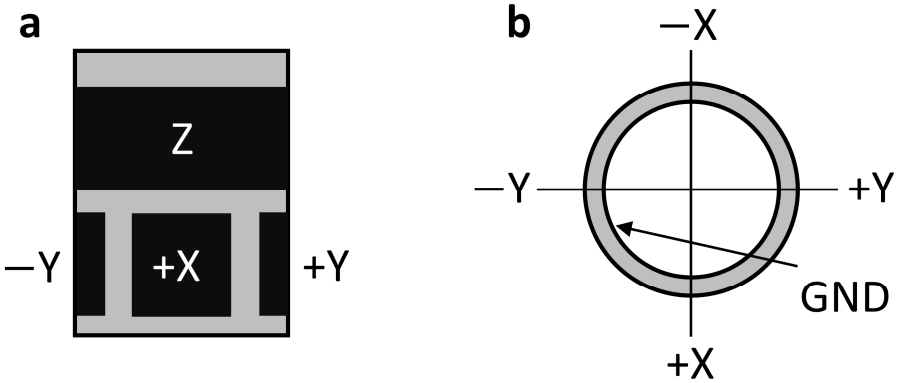


図 3.4　ピエゾによる微動機構。(a)側面図、(b)上面図

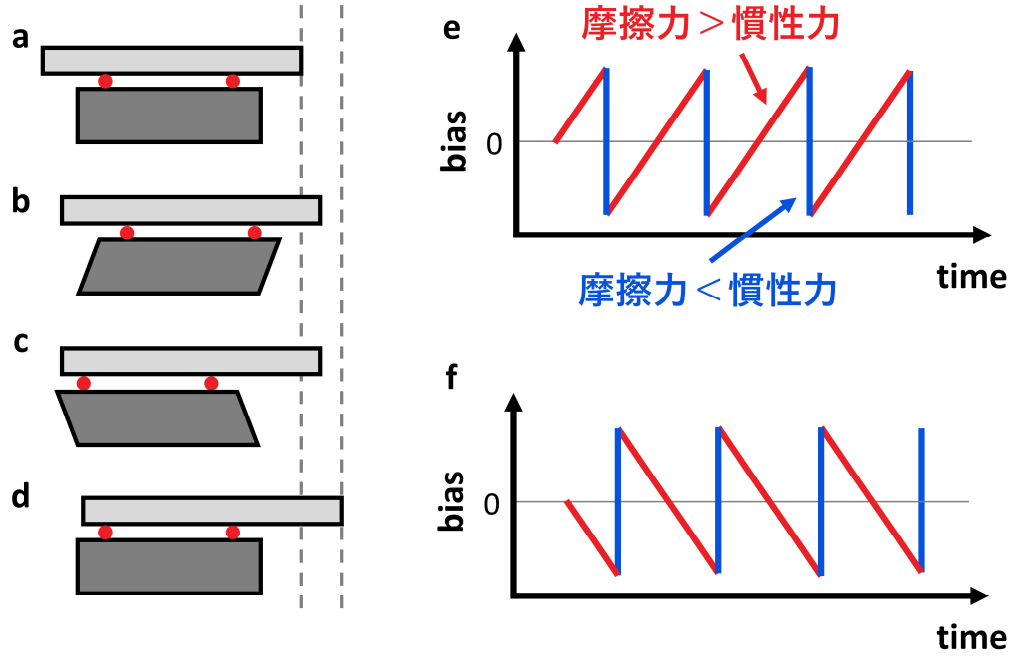


図 3.5　慣性駆動方式による粗動機構。(a-d)慣性駆動運動の模式図。(e)前進と(f)後進時の印加電圧

### 3.3.2 カンチレバーステージ

カンチレバーステージとはカンチレバーホルダーを保持および励振するための台である。カンチレバーステージには磁石が設置されてあり、磁力によってカンチレバーホルダーを固定する。またカンチレバーステージには、カンチレバーを励振するためのピエゾが設置されてあり、ピエゾを振動させることでカンチレバーホルダーごとカンチレバーを励振する（図 3.6）。このような励振法を、ピエゾ励振法あるいは音響励振法と呼ぶ。なおカンチレバーをカンチレバーホルダーに固定するとき、板バネだけでなくグラファイトペースト（応研商事）を用いることでカンチレバーの Q 値を向上させている[157]。

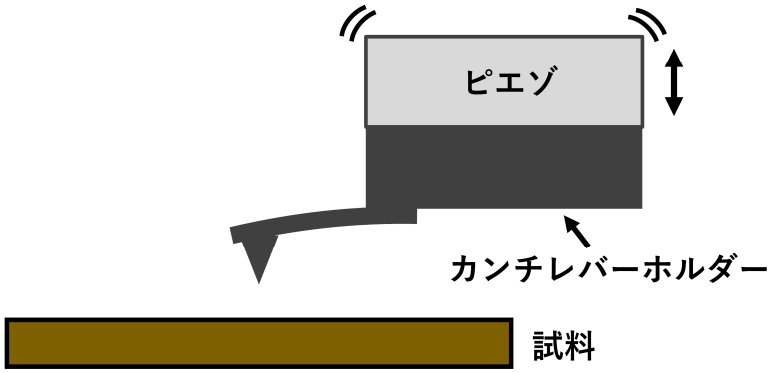


図 3.6　カンチレバーの音響励振法

### 3.3.4 光てこ法によるカンチレバーの変位検出

カンチレバーの変位検出には光てこ法（OBD : optical beam deflection）[158,159]を用いた。光てこ法とは、カンチレバーの背面に光を照射し、その反射光の変位を分割フォトダイオードによって検出する方法である（図 3.7）。本研究では、変位検出のために 4 分割のフォトダイオードを用いた。各フォトダイオードの光量を A、B、C、D としたときに、Z 方向の変位は$(A + C) - (B + D)$によって決定される。また X 方向の変位は$(A + B) - (C + D)$によって決定される。レーザーには波長 831 nm のスーパールミネッセントフォトダイオード（ANRITSU）を用いた。

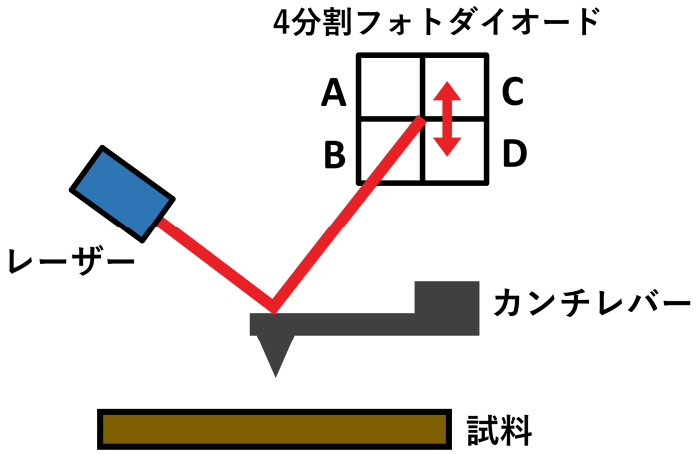


図 3.7　光てこ法による変位検出

AFM ステージ上には、レーザー光をカンチレバー背面に集光し、4 分割フォトダイオードの中心に光路を調整するために、ファイバーステージとミラーを設置している（図 3.8）。ファイバーステージは、真空容器外部からのファイバーの出射口と凸レンズで構成される。この凸レンズによってファイバー出射口からの光をカンチレバー背面に集光する。ファイバーステージは、慣性駆動方式のピエゾによって、光軸方向に位置調整が可能である。ミラーはステンレス製のボール（SUS ボール）に固定されており、SUS ボールを 3 軸方向に回転させることでミラーの角度を調整できる。温度変化に伴う膨張・収縮によるミラーの破損を防ぐために、ミラーと SUS ボール間に Ti 板を挿入している。Ti の熱膨張率は、ミラー（ガラス）と SUS の熱膨張率のおよそ中間である。

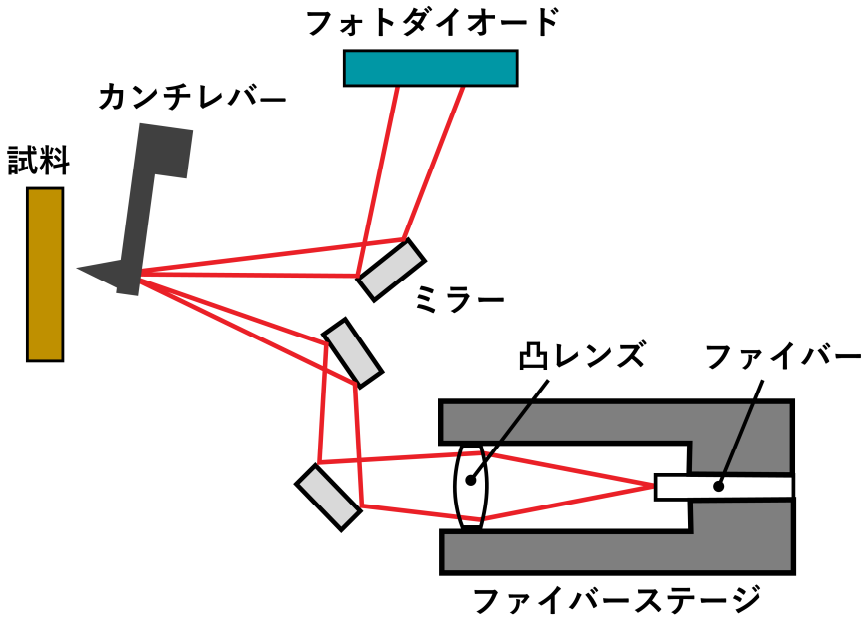

図 3.8　光てこ系の概略図

## 3.4 試料ホルダー

試料ホルダーとは試料を固定するための台である。試料ホルダーの背面には磁性ステンレスが設置してあり、試料ステージ上の磁石によって試料ホルダーは試料ステージに固定される。本研究では試料にルチル型 $TiO_2$(110)を用いた。$TiO_2$(110)基板のサイズは$10 \times 2.5 \times 0.5$ mmであり、測定側の表面には鏡面処理が施されている。方位精度は$(110) \pm 0.5°$である。清浄で平坦なルチル型 $TiO_2$(110)表面を作製するために、$TiO_2$ を約 993 K の高温に加熱（アニーリング）する必要がある。$TiO_2$ を真空中の処理室でアニーリングするために、図 3.9 のように試料を試料ホルダーに設置した。不純物をもたない $TiO_2$ は絶縁体であるので、一般的な加熱方法である通電加熱を行えないという問題がある。そこで $TiO_2$ のアニーリングには、$TiO_2$ 背面に配置した Ta 箔（厚さ 0.01 mm、株式会社ニラコ）を通電加熱することによって間接的に $TiO_2$ を加熱した。加熱によって Ta 箔が変形することを防ぐために、Ta 箔は厚さ 0.1 mm の PBN シート（pyrolytic boron nitride：熱分解窒化ホウ素）で挟まれている。また $TiO_2$ 直下の PBN シートには、$TiO_2$ に電流を流さないための絶縁層としての役割もある。PBN の特徴は、高熱伝導性、高絶縁性、高温下で高強度、耐食性、そして低い熱膨張係数である。試料ホルダーの背面には通電加熱用の電極が配置されてあり、ここに電圧を印加することで Ta 箔の通電加熱を行う。Ta 箔と電極の接触を強めるために、Ta 箔がネジに沿うように配置している。$TiO_2$ の試料上部の片側には Ta 箔が、他方の片側には PBN シートを配置している。この Ta 箔は $TiO_2$ が帯電することを防ぐためであり、この PBN シートは通電加熱時に $TiO_2$ に電流が流れることを防ぐためである。試料をカンチレバーにアプローチするときに、試料ホルダーの一部がカンチレバーステージに接触することを防ぐために、試

料上部の金属プレートを折り曲げている（図 3.9d）。また一部のネジの頭部はダイヤモンドやすりで削って薄くしている。

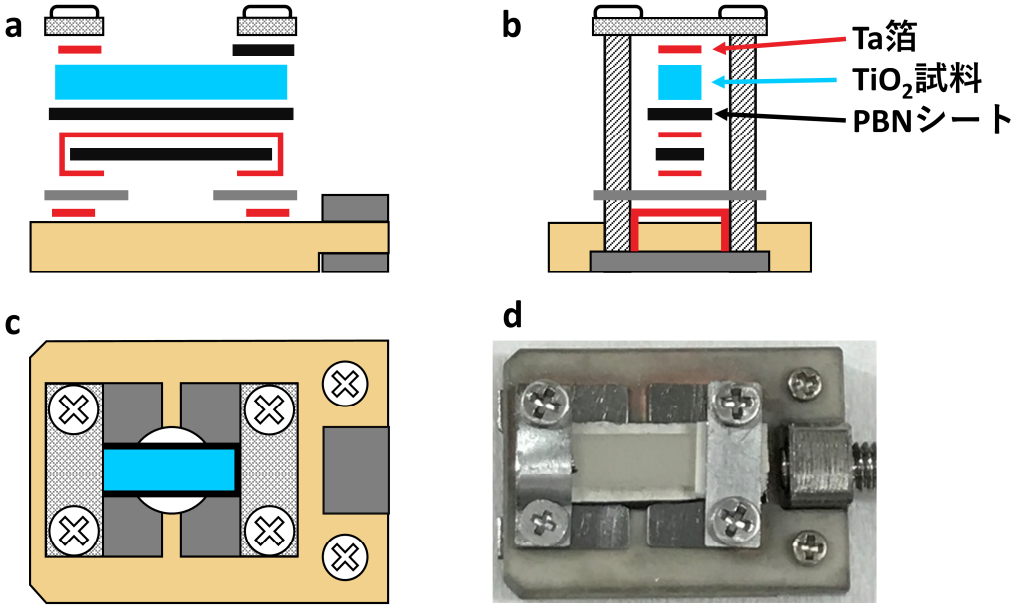


図 3.9　試料ホルダーの構成。(a)長手面と(b)短手面における積層構造の断面図。(c)上面の模式図と(d)写真

# 第 4 章　AC bias KPFM の開発と SPV の直接測定

## 4.1 概要

表面光起電力（Surface photovoltage：SPV）測定は光エレクトロニクスや光触媒材料の特性を評価するうえで重要な手法の一つである。SPV 分布をサブμm以下の高い空間分解能で測定する方法として、ケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）がよく用いられる。KPFM による従来の SPV 測定法では、暗時と明時でそれぞれ画像化を行うので、画像化間での熱ドリフトや探針先端の変化によって空間分解能や測定精度が低下するという問題があった。本研究では、AC 電圧のフィードバック制御によって復調信号を補償するという新たな測定法を提案する（AC bias KPFM : AC-KPFM）[160]。AC-KPFM では SPV の直接画像化が可能となるので、SPV 測定の空間分解能と測定精度を向上することが出来る。また AC-KPFM では差分法による SPV 測定法に比べて$10^1$~$10^8$倍高速な SPV 応答の測定が可能となる。

## 4.2 序論

SPV とは光照射によって生じる表面電位の変化のことであり[89,90]、試料のバンド曲がり[91,92]、励起キャリアの寿命[93-96]、少数キャリアの拡散長[97,98]、プラズモン効果[99-105]などを SPV 測定から決定することが出来る。サブμm以下の高空間分解能での SPV 測定には、KPFM が利用されることが多い。KPFM による従来の SPV 測定では、暗時と明時で連続的に画像化を行うことで SPV を決定する（以下、差分法と呼ぶ）。

$$\mathrm{SPV} = \mathrm{CPD_{light}} - \mathrm{CPD_{dark}} \tag{4.1}$$

差分法では、暗時と明時の画像を比較するので、二度の画像化が必要であるという欠点がある（それぞれ数十分程度）。また、光照射時に測定系が熱平衡に至るまで数十分程度待たなければいけないので、SPV 画像の取得には約 1 時間必要という問題がある。さらに、二度の画像化間に生じる熱ドリフトや探針先端の変化が SPV 測定の空間分解能や測定精度を低下させてしまうという問題がある。

これらの課題を解決するために、SPV を直接画像化する手法が近年報告されている。Streicher らは二つのロックインアンプを直列に使う手法（tandem SPV-KPFM）[106]を提案したが、tandem SPV-KPFM は DC 電圧をフィードバック制御に使うので、サブ秒程度の遅い SPV しか測定できないという欠点があった。菅原らは二つのロックインアンプを並列に使う手法（parallel SPV-KPFM）[107]を提案した。Parallel SPV-KPFM は DC 電圧によるフィードバック制御を行わないオープンループ型 KPFM の考えに基づいているので、tandem SPV-KPFM より高速な SPV 応答を測定できる利点がある。しかし、parallel SPV-KPFM の欠点として、異なる 2 つの周波数の変調信号から SPV を決定するので、SPV の定量化には復調用

のロックインアンプの帯域によって決まる伝達関数$G(\omega)$を考慮した補正が必要となる。また近年、SPV の時間分解測定を目的とする手法も提案されているが[108-110]、課題として、SPV の定量化に補正が必要、長い測定時間が必要、計測機器が高価であり操作がやや煩雑であるなどが挙げられる。

本研究では、SPV 分布を直接かつ定量的に測定できる手法を新たに提案する。本手法は復調信号の補償に AC 電圧をフィードバック制御するという特徴があるので、AC bias KPFM（AC-KPFM）と名付けた。なお本手法は、AC 電圧を活用した STM よる SPV の直接測定法[161,162]に着想を得ている。本論では、AM 法と FM 法における AC-KPFM の理論を記述し、FM 法における AC-KPFM の実験結果を示す。また AC-KPFM の最小検出感度について述べる。また AC-KPFM を EFM と組み合わせることで、SPV と静電容量勾配を同時に測定できる手法を提案する。また AC-KPFM における熱膨張の影響についても述べる。

## 4.3 AC-KPFM による SPV 測定の理論

### 4.3.1 AC-KPFM の理論

光強度を周波数$f_l$で余弦波形状に変調させた光を試料に照射するときを考える。SPV と光強度の関係は対数であることが知られているが[89,90,163-165]、本節では光強度変調の振幅がそれほど大きくなく、SPV と光強度の関係が線形に近似できると仮定する。このとき、光照射によって生じる SPV は次のように記述される（図 4.1）。

$$f_{\mathrm{SPV}} = \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)V_{\mathrm{SPV}} \tag{4.2}$$

ここで SPV 変化のピークピーク値は$V_{\mathrm{SPV}}$とした。そして、SPV 変化と同じ周波数かつ位相を同期させた交流電圧$V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_l t$を試料に印加する（図 4.1）。このとき、探針試料間に働く静電気力は次のようになる。

$$F_{\mathrm{ele}} = \frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\left[V_{\mathrm{DC}} + V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_l t - \left\{V_{\mathrm{CPD}} + \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)V_{\mathrm{SPV}}\right\}\right]^2 \tag{4.3}$$

この式は周波数成分ごとに次のように分けられる。

$$F_{\mathrm{DC}} = \frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)^2 + \frac{1}{4}\frac{\partial C}{\partial z}\left(V_{\mathrm{AC}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)^2 \tag{4.4}$$

$$F_l = \frac{\partial C}{\partial z}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\left(V_{\mathrm{AC}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\cos\omega_l t \tag{4.5}$$

$$F_{2l} = \frac{1}{4}\frac{\partial C}{\partial z}\left(V_{\mathrm{AC}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)^2\cos 2\omega_l t \tag{4.6}$$

上式から分かるように、基本波成分$F_l$の振幅は$V_{\mathrm{AC}}$に線形に依存しており、正（負）の SPV が生じたときには、$F_l$の復調信号は正（負）の$V_{\mathrm{AC}}$方向にシフトする（図 4.2）。SPV を決定

するために、$F_l$をロックインアンプにより検出し、$F_l$信号を打ち消すように振幅$V_{AC}$をフィードバック制御する。このとき次の条件式が成り立つ。

$$V_{SPV} = 2V_{AC} \tag{4.7}$$

従って、$V_{AC}$の大きさを出力することで、SPV を直接測定することが可能となる。

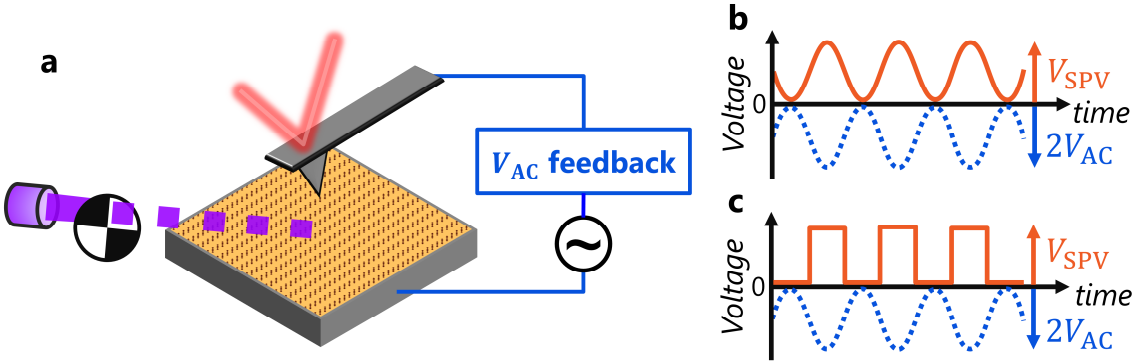


図 4.1　AC-KPFM による SPV の直接測定法の概略図。(a) AC-KPFM の概略図。光を(b)余弦波形状あるいは(c)矩形波形状に光強度変調した時の SPV と AC 電圧の波形

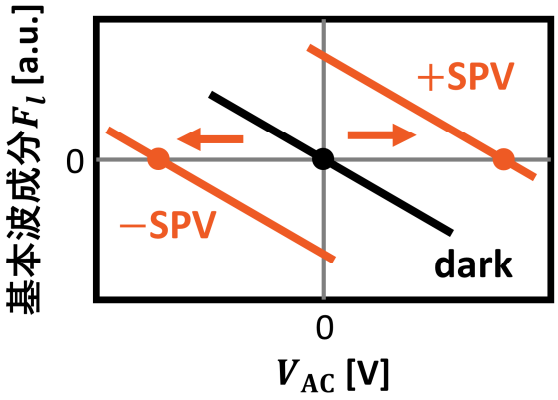


図 4.2　基本波成分$F_l$の$V_{AC}$依存

次に、光強度が矩形波形状で変調されるときを考える。矩形波形状は、光強度変調にチョッパーを用いたときに生成されることが多い。このとき SPV の変化はフーリエ級数を用いて次のように記述される。

$$f_{SPV} = \frac{1}{2}V_{SPV} + \frac{2V_{SPV}}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{2n-1}\cos(2n-1)\omega_l t \tag{4.8}$$

光強度を矩形波形状に変調する利点は、SPV と光強度の関係が非線形な場合でも上式が成り立つことである。つまり、余弦波形状による光強度変調とは違って、光強度変調の振幅が小さいときという条件外でも上式は成り立つ。このとき探針試料間に働く静電気力は次のようになる。

$$F_{\mathrm{ele}} = \frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\left[V_{\mathrm{DC}} + V_{\mathrm{AC}}\cos\omega_l t - \left\{V_{\mathrm{CPD}} + \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}} + \frac{2V_{\mathrm{SPV}}}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{2n-1}\cos(2n-1)\omega_l t\right\}\right]^2 \tag{4.9}$$

$F_{\mathrm{ele}}$の基本波成分は次のように記述される。

$$F_l = \frac{\partial C}{\partial z}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\left(V_{\mathrm{AC}} - \frac{2}{\pi}V_{\mathrm{SPV}}\right)\cos\omega_l t \tag{4.10}$$

そして SPV を決定するために、基本波成分$F_l$をロックインアンプにより検出し、$F_l$信号を打ち消すように$V_{\mathrm{AC}}$をフィードバック制御する。このとき次の条件式が成り立つ。

$$V_{\mathrm{SPV}} = \frac{\pi}{2}V_{\mathrm{AC}} \tag{4.11}$$

従って、$V_{\mathrm{AC}}$の大きさを出力することで、SPV を直接測定することが可能となる。このように AC-KPFM では、光強度を余弦波形状あるいは矩形波形状で変調したいずれの場合でも、SPV を直接かつ定量的に測定することが出来る。

なお本項では光照射によって SPV が生じることで表面電位のみが変化すると仮定しており、光照射によって静電容量は変化しない場合を考えている。従って、光照射によって静電容量が変化する場合は、その変化を考慮した理論を構築することが望ましい[108]。光照射によって静電容量変化が生じているかを実験的に確認する方法として、光照射時と暗時の KPFS から静電容量勾配を決定し、それらの値を比較するという手順が挙げられる。

### 4.3.2 AM 法における AC-KPFM の理論

AM 法では、静電気力によって周波数$f_l$で変調されるカンチレバーの振幅変化を測定する。$F_l$による振幅変化をロックインアンプにより検出し、その変化を補償するように$V_{\mathrm{AC}}$をフィードバック制御することで SPV を決定する。AM 法では測定感度を向上させるために$f_l$はカンチレバーの第一（第二）共振周波数近くに設定されることが多い。このとき、カンチレバーの第二（第一）共振周波数は AFM 測定に割り当てられる。これらの共振周波数は通常、kHz から MHz の領域であるので、測定される SPV の時間スケールはマイクロ秒からミリ秒領域となる。この時間スケールは従来の差分法により測定される SPV の時間スケール（数秒から数時間）に比べて極めて速い。なぜなら差分法では暗時と明時で二度の画像化が必要となるからである。ただし AC-KPFM において、変調周波数$f_l$は試料本来の SPV 応答が光強度の変化に十分追従できるように設定する必要がある。そうでなければ、SPV 変化が余弦波形状あるいは矩形波形状に追従できなくなり、SPV 測定の定量性が損なわれることになる。なお十分に追従できない場合でも、SPV 変化が基本波$f_l$成分をもつなら、試料表面の相対的な SPV 分布を AC-KPFM によって直接測定することは可能である。

AM 法における AC-KPFM の空間分解能、エネルギー分解能、そして画像取得時間は従来

の AM-KPFM のそれと同程度である。なぜなら両手法とも静電気力$\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\Delta V^2$による振幅変化を測定しており、電圧フィードバック制御の応答時間が画像取得時間を決定するからである。このとき、電圧フィードバック制御に AC 電圧と DC 電圧のいずれを使うかは、その応答時間に影響を及ぼさない。なお厳密には、AC-KPFM では光照射によるノイズが加算される分、従来の AM-KPFM より分解能は少し低下する。また AM 法における AC-KPFM で十分な感度を得るためには、式(4.10)における$\left|V_{\mathrm{DC}}-V_{\mathrm{CPD}}-\frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right|$の値が、典型的には、100 mV 以上となるように$V_{\mathrm{DC}}$を設定する必要がある。

### 4.3.3 FM 法における AC-KPFM の理論

FM 法では、静電気力$F_l$によって周波数$f_l$で変調されるカンチレバーの周波数変化$\Delta f_l$を測定する。小振幅近似[166]の下では、$\Delta f_l$は次のように記述される。

$$\begin{aligned}\Delta f_l &= -\frac{f_0}{2k}\frac{\partial F_l}{\partial z}\\ &= \begin{cases} -\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}}-V_{\mathrm{CPD}}-\frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\left(V_{\mathrm{AC}}-\frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\cos\omega_l t, & \text{余弦波光変調} \\ -\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}}-V_{\mathrm{CPD}}-\frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\left(V_{\mathrm{AC}}-\frac{2}{\pi}V_{\mathrm{SPV}}\right)\cos\omega_l t, & \text{矩形波光変調} \end{cases}\end{aligned} \tag{4.12}$$

$\Delta f_l$をロックインアンプで検出し、その振幅を打ち消すように$V_{\mathrm{AC}}$をフィードバック制御するとき、次のようになる。

$$\mathrm{SPV} = \begin{cases} 2V_{\mathrm{AC}}, & \text{余弦波光変調} \\ \frac{\pi}{2}V_{\mathrm{AC}}, & \text{矩形波光変調} \end{cases} \tag{4.13}$$

このように、光強度を余弦波形状あるいは矩形波形状で変調したいずれの場合でも、$V_{\mathrm{AC}}$の出力から SPV を直接かつ定量的に測定することが出来る。

FM 法における AC-KPFM の回路図を図 4.3 に示す。FM 法では、変調周波数$f_l$は PLL の帯域によって約数 kHz 以内に制限される。従って、FM 法における AC-KPFM で測定可能な SPV の時間応答は約ミリ秒スケールとなる。これは、差分法により測定される SPV の時間スケール（数秒から数時間）に比べて十分速い。FM 法における AC-KPFM の空間分解能、エネルギー分解能、そして画像取得時間は従来の FM-KPFM のそれと同程度である。なぜなら両手法とも静電気力勾配$\frac{1}{2}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\Delta V^2$による$\Delta f$変化を測定しており、電圧フィードバック制御の応答時間が画像取得時間を決定するからである。なお、FM 法における AC-KPFM で十分な感度を得るためには、式(4.10)における$\left|V_{\mathrm{DC}}-V_{\mathrm{CPD}}-\frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right|$の値が、典型的には、1 V 以上となるように$V_{\mathrm{DC}}$を設定する必要がある。

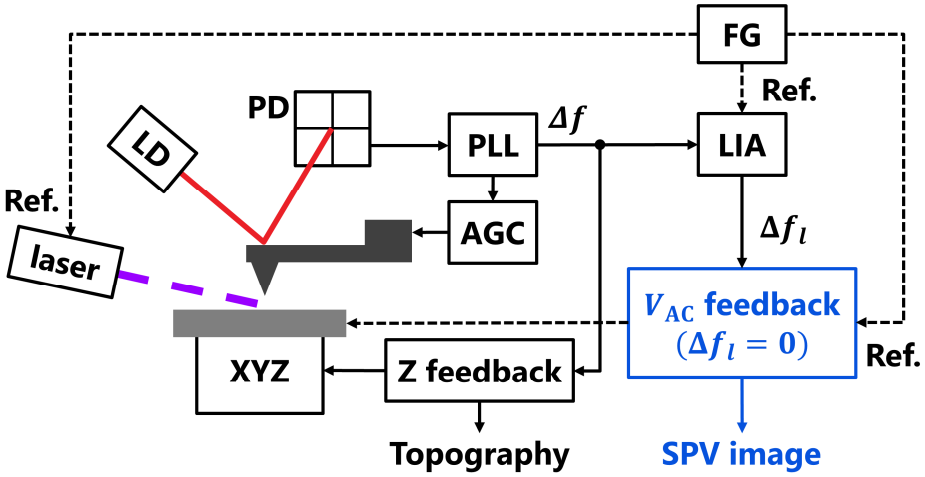


図 4.3　FM 法における AC-KPFM の回路構成

### 4.3.4 FM 法における AC-KPFM の最小検出感度

FM 法ではカンチレバー振動の周波数変化を測定するので、その精度は周波数測定に含まれるノイズに影響される。AC-KPFM における周波数ノイズ$\delta f$は FM-KPFM における周波数ノイズ[137]と同程度であり、次式で表される。

$$\begin{aligned}\delta f &= \sqrt{\int_{f_l-\frac{B}{2}}^{f_l+\frac{B}{2}} \frac{k_B T f_0}{\pi k Q A^2} df_l + \int_{f_l-\frac{B}{2}}^{f_l+\frac{B}{2}} \frac{2n_{\mathrm{ds}}^2}{A^2} f_l^2 df_m + \int_{f_l-\frac{B}{2}}^{f_l+\frac{B}{2}} \frac{n_{\mathrm{ds}}^2}{2Q^2A^2} f_0^2 df_l} \\ &= \sqrt{\frac{k_B T f_0}{\pi k Q A^2} B + \frac{2n_{\mathrm{ds}}^2}{3A^2}\left(3f_l^2 B + \frac{B^3}{4}\right) + \frac{n_{\mathrm{ds}}^2}{2Q^2A^2} f_0^2 B}\end{aligned} \tag{4.14}$$

光強度を矩形波形状で変調するとき、小振幅近似[166]の下では、AC-KPFM で測定される周波数シフト$\Delta f_l$は次のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta f_l &= -\frac{f_0}{2k}\frac{\partial F_l}{\partial z} \\ &= -\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\left(V_{\mathrm{AC}} - \frac{2}{\pi}V_{\mathrm{SPV}}\right)\cos\omega_l t\end{aligned} \tag{4.15}$$

従って SN 比が 1 となるときを考えると、最小検出感度$\delta V$は次のように記述される。

$$\delta V = \frac{\delta f}{\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)} \tag{4.16}$$

上式より、本研究における典型的な$\delta f$は約 0.1 Hz であり、$\delta V$は約 1 mV であった。推定に用いたパラメータは$T = 80$ K, $Q = 10{,}000$, $k = 650$ N/m, A = 500 pm, $f_0 = 910$ kHz, $f_l = 100$ Hz, $B = 10$ Hz, $n_{\mathrm{ds}} = 100$ fm/$\sqrt{\mathrm{Hz}}$, $\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 111.25$ Hz/V$^2$, $\left|V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right| = 1$ Vである。$\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$の値はケルビンプローブフォーススペクトロスコピー（KPFS）

[31,32]によって決定した（図 4.4）。KFPS のデータは$\Delta f(V) = a_1 V^2 + b_1$によってフィッティングし、$2a_1$の値が$\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$に等しくなる。

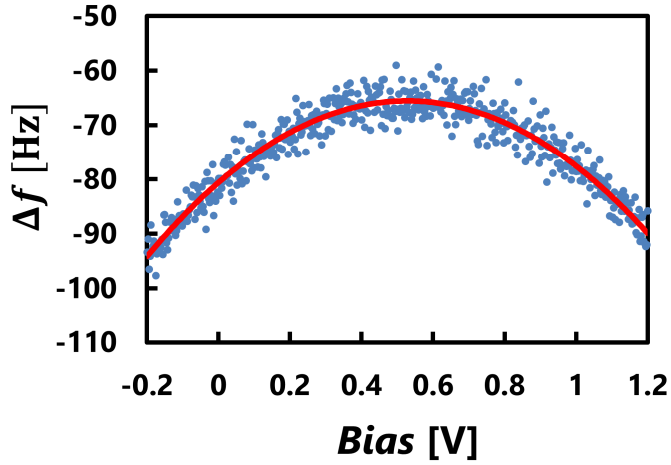


図 4.4　$TiO_2$(110)表面上における KPFS 測定。青丸は実験データ、赤実線はフィッティング結果である

なお本項では、周波数ノイズの起源としては熱ノイズ密度$n_{\mathrm{therm}}$、検出系ノイズ密度$n_{\mathrm{detect}}$、励振ノイズ密度$n_{\mathrm{osc}}$を考慮した。しかし実際には、他の要因によって AC-KPFM の最小検出感度$\delta V$は影響される。例えば$\delta V$を悪化させる要因として、熱ドリフトノイズ、光源の不安定性に由来するノイズ、光強度変調の精度に由来するノイズ（例えば、チョッパーにおけるジッターノイズ）、平均効果などがある。ここでの平均効果とは、探針直下以外からの相互作用力が測定に含まれることで生じる分解能の低下を指す[167-169]。また$\delta V$を向上させる要因として、データの加算平均処理がある。SPM 測定においては、測定時間を長くすることでデータを加算平均し、SN 比を向上させるという工夫が行われることがある。このように、$\delta V$は多くの要因によって決まるが、全ての要因を定量的に記述することは難しいので、本項では上記のノイズのみ考慮して最小検出感度$\delta V$を推定した。

### 4.3.5 AC-KPFM と EFM の複合

本節では、AC-KPFM と EFM[149,150]の複合による SPV と静電容量勾配の同時測定法の開発について述べる。SPV 分布の起源は試料のバンド構造やキャリア密度の分布に依存していると予想されるので、SPV と同時に静電容量勾配も測定できれば、SPV の起源のより詳細な解明に繋がる。しかし、これらの物理量を同時に測定する手法は未だ提案されていない。本研究では、AC-KPFM と EFM を組み合わせることで、SPV と静電容量勾配を同時に測定する手法を新たに提案する。

AC-KPFM[160]では SPV を測定するために周波数$f_l$で光強度を変調したレーザーを試料に照射する。そして、そのときに生じる SPV 変化に位相を同期させた AC 電圧$V_l \cos \omega_l t$を試料に印加する。EFM を AC-KPFM に組み合わせるために、$V_m \cos \omega_m t$の AC 電圧を試料に同時に印加する（図 4.5）。このとき、小振幅近似[166]の下で、静電気力による周波数シフト

$\Delta f$は次のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta f &= -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \mathrm{C}}{\partial z^2}\Delta V^2 \\ &= -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \mathrm{C}}{\partial z^2}[V_{\mathrm{DC}} + V_m \cos\omega_m t + V_l \cos\omega_l t - \{V_{\mathrm{CPD}} + S(\omega_l)\}]^2\end{aligned} \tag{4.17}$$

$S(\omega_l)$は SPV 変化の関数であり、光強度を変調する波形に依存する。光強度を余弦波形状に変調するとき、SPV 変化は次のようになる。

$$\mathrm{S}(\omega_l) = \frac{1}{2}(1 + \cos\omega_l t)V_{\mathrm{SPV}} \tag{4.18}$$

一方で光強度を矩形波形状に変調するとき、SPV 変化は次のようになる。

$$\mathrm{S}(\omega_l) = \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}} + \frac{2V_{\mathrm{SPV}}}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{2n-1}\cos(2n-1)\omega_l t \tag{4.19}$$

従って式(4.17)から$\Delta f$の基本波成分と二倍波成分は次のようになる。

$$\begin{aligned}\Delta f_m &= -\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)V_m \cos\omega_m t \\ \Delta f_{2m} &= -\frac{1}{4}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}V_m^2 \cos 2\omega_m t \\ \Delta f_l &= -\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)(V_l - \beta \cdot V_{\mathrm{SPV}})\cos\omega_l t\end{aligned} \tag{4.20}$$

ここで$\beta$は光強度変調の波形に依存して、次のように記述される。

$$\beta = \begin{cases}\dfrac{1}{2}, & \text{余弦波光変調} \\ \dfrac{2}{\pi}, & \text{矩形波光変調}\end{cases} \tag{4.21}$$

SPV を決定するために、$\Delta f_l$がロックインアンプにより測定され、$\Delta f_l$を打ち消すように AC 電圧の振幅$V_l$をフィードバック制御する。このとき、SPV と$V_l$の関係は次のようになる。

$$\mathrm{SPV} = \begin{cases}2V_l, & \text{余弦波光変調} \\ \dfrac{\pi}{2}V_l, & \text{矩形波光変調}\end{cases} \tag{4.22}$$

このように、SPV と AC 電圧の振幅の関係は、AC-KPFM を単独で操作するときと同じである。SPV 測定と同時に、$\Delta f_{2m}$を検出することで$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$の分布が得られる。このように、AC-KPFM と EFM を複合することで SPV と静電容量勾配を同時に測定することが可能となる。本手法の画像取得時間は AC-KPFM における AC 電圧フィードバックの応答時間によって決まる。その応答時間は従来の FM-KPFM における DC 電圧フィードバックと同程度である。

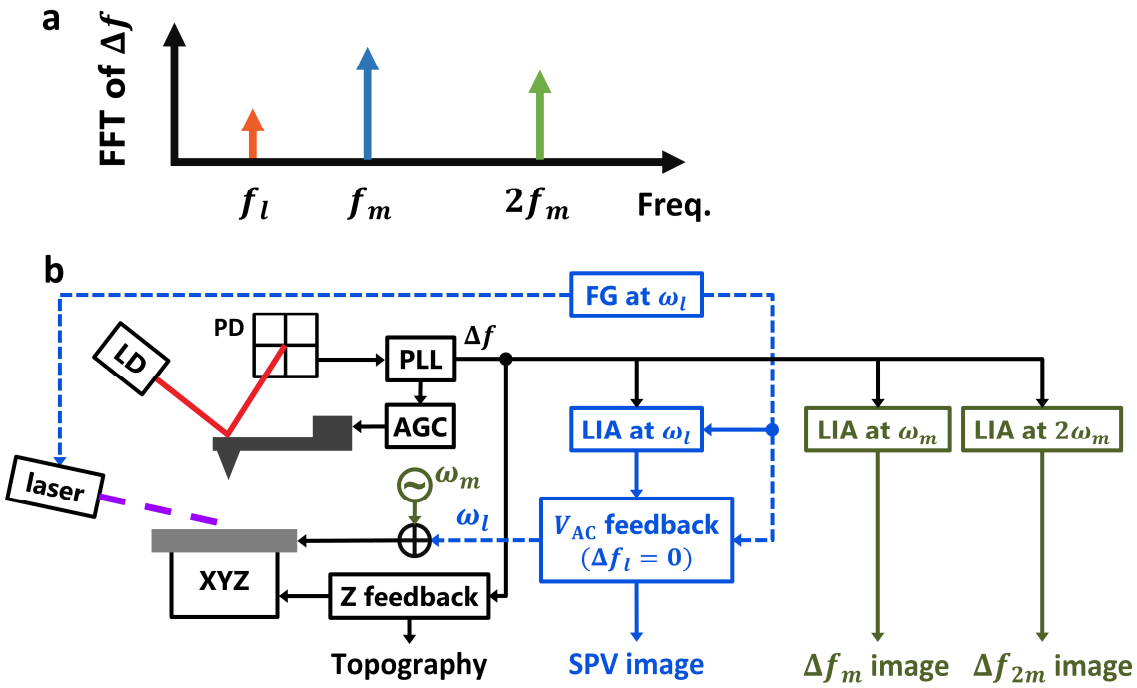


図 4.5　AC-KPFM と EFM の複合。(a) $\Delta f$スペクトラム、(b)ブロックダイアグラム

### 4.3.6 AC-KPFM における熱膨張の影響

本節では、光照射による熱の影響について述べる。光強度と熱膨張には線形の関係がある[170-172]。従って光強度を周波数$f_l$で変調したとき、探針と試料の熱膨張により探針試料間距離が$f_l$で変調され、周波数シフト$\Delta f$が周波数$f_l$で変調されることが予想される。つまりSPV を定量的に決定するためには、SPV 変化による周波数シフト$\Delta f_{\mathrm{SPV}}$と、熱膨張による周波数シフト$\Delta f_{\mathrm{therm}}$を区別する必要がある。本節では、余弦波形状で変調した熱膨張による周波数シフト$\Delta f_{\mathrm{therm}}$が、AC-KPFM 測定にどのように影響するかについて考える。

光強度を余弦波形状で変調した時、熱膨張によって探針試料間距離が光強度と同相の余弦波形状で次のように変調されると仮定する（図 4.6）。

$$\Delta z_{\mathrm{therm}}(t) = \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_{\mathrm{therm}} \tag{4.23}$$

ここで$\omega_l$は光強度の変調周波数、$\delta z_{\mathrm{therm}}$は光照射による探針試料間距離変化のピークピーク値である。カンチレバーが共振周波数$f_1$で振動しており、ここに熱膨張による探針試料間距離変化$\Delta z_{\mathrm{therm}}(t)$が加わるとき、カンチレバーの位置は次のように記述される。

$$\begin{aligned} z(t) &= z_c + A\cos\omega_1 t + \Delta z_{\mathrm{therm}}(t) \\ &= z_c + A\cos\omega_1 t + \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_{\mathrm{therm}} \end{aligned} \tag{4.24}$$

従って、小振幅近似の下では、探針試料間相互作用力と周波数シフト$\Delta f$の関係は次のようになる。

$$\begin{aligned}\Delta f &= -\frac{f_0\omega_1}{2\pi kA}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_1}} F[z(t)]\cos\omega_1 t\,dt \\ &= -\frac{f_0\omega_1}{2\pi kA}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_1}} F\left[z_\mathrm{c} + A\cos\omega_1 t + \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}\right]\cos\omega_1 t\,dt\end{aligned} \tag{4.25}$$

ここで$F[z(t)]$に関して、$z(t) = z_\mathrm{c} + \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}$の周りでテイラー展開すると次のようになる。

$$F[z(t)] = F|_{z_\mathrm{c}+\frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}} + \left.\frac{\partial F}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}+\frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}} A\cos\omega_1 t \tag{4.26}$$

このとき、$\omega_l \ll \omega_1$であることから周波数シフト$\Delta f$は次のようになる。

$$\begin{aligned}\Delta f &= -\frac{f_0\omega_1}{2\pi kA}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_1}}\left[F|_{z_\mathrm{c}+\frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}}\right. \\ &\qquad \left. + \left.\frac{\partial F}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}+\frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}} A\cos\omega_1 t\right]\cos\omega_1 t\,dt \\ &= -\frac{f_0}{2k}\left.\frac{\partial F}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}+\frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}}\end{aligned} \tag{4.27}$$

次に$\delta z_\mathrm{therm}$が相互作用力の減衰長より十分小さいと仮定したとき、$\left.\frac{\partial F}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}+\frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}}$に関して$z(t) = z_\mathrm{c}$の周りでテイラー展開すると次のようになる。

$$\left.\frac{\partial F}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}+\frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}} = \left.\frac{\partial F}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}} + \left.\frac{\partial^2 F}{\partial z^2}\right|_{z_\mathrm{c}} \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm} \tag{4.28}$$

従って、周波数シフト$\Delta f$は次のようになる。

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k}\left\{\left.\frac{\partial F}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}} + \left.\frac{\partial^2 F}{\partial z^2}\right|_{z_\mathrm{c}} \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm}\right\} \tag{4.29}$$

ここで、熱膨張の影響が無いとき（$\delta z_\mathrm{therm} = 0$）の周波数シフトを次のように記述する。

$$\Delta f_\mathrm{DC} = -\frac{f_0}{2k}\left.\frac{\partial F}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}} \tag{4.30}$$

このとき、熱膨張の影響があるとき（$\delta z_\mathrm{therm} \neq 0$）の周波数シフト$\Delta f$は次のように記述される。

$$\Delta f = \Delta f_\mathrm{DC}(z_\mathrm{c}) + \left.\frac{\partial \Delta f_\mathrm{DC}}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}} \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm} \tag{4.31}$$

従って、熱膨張による周波数シフト$\Delta f_\mathrm{therm}$は次のように記述される。

$$\Delta f_\mathrm{therm} = \left.\frac{\partial \Delta f_\mathrm{DC}}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}} \frac{1}{2}(1+\cos\omega_l t)\delta z_\mathrm{therm} \tag{4.32}$$

以上の計算から、熱膨張による探針試料間距離変化$\delta z_\mathrm{therm}$と$\Delta f_\mathrm{therm}$の関係が得られた。上式から明らかなように、熱膨張による周波数シフト$\Delta f_\mathrm{therm}$は DC 成分と$\omega_l$成分をもち、いずれも$\left.\frac{\partial \Delta f_\mathrm{DC}}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}}$と$\delta z_\mathrm{therm}$に比例している。$\left.\frac{\partial \Delta f_\mathrm{DC}}{\partial z}\right|_{z_\mathrm{c}}$は FM-AFM における$\Delta f$–z スペクトロスコ

ピーの数値微分によって求めることが出来るので、その結果と AC-KPFM で得られる$\Delta f_l$が強い相関を示すとき、$\Delta f_l$は熱膨張による寄与が大きいと判断できる。

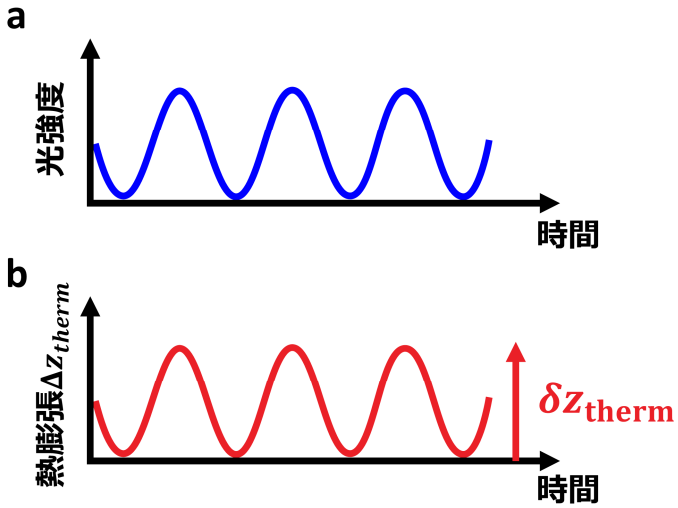


図 4.6　(a)光強度と(b)熱膨張の概略図

次に、$\Delta f_{\mathrm{therm}}$が AC-KPFM における SPV 測定にどのように影響するかについて述べる。光強度を周波数$\omega_l$で余弦波形状に変調するときを考える。AC-KPFM における$\omega_l$成分に、上式の熱膨張による周波数シフト$\Delta f_{\mathrm{therm}}$が加わるとき、周波数シフトの$\omega_l$成分は次のように表される。

$$\Delta f_l = -\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\left(V_{\mathrm{AC}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\cos\omega_l t + \left.\frac{\partial \Delta f_{\mathrm{DC}}}{\partial z}\right|_{z_c}\frac{1}{2}\,\delta z_{\mathrm{therm}}\cos\omega_l t \tag{4.33}$$

$$= \left\{-\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\left(V_{\mathrm{AC}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right) + \left.\frac{\partial \Delta f_{\mathrm{DC}}}{\partial z}\right|_{z_c}\frac{1}{2}\,\delta z_{\mathrm{therm}}\right\}\cos\omega_l t$$

上式から分かるように$\Delta f_l$を$V_{\mathrm{AC}}$の関数と見たときに、SPV による効果は$\Delta f_l$を横方向にシフトさせ、熱膨張による効果は$\Delta f_l$を上下方向にシフトさせる（図 4.7）。AC-KPFM により$\Delta f_l$がゼロになるように$V_{\mathrm{AC}}$をフィードバック制御するとき、次の式が得られる。

$$V_{\mathrm{AC}} = \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}} + \frac{\left.\frac{\partial \Delta f_{\mathrm{DC}}}{\partial z}\right|_{z_c}\frac{1}{2}\delta z_{\mathrm{therm}}}{\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)} \tag{4.34}$$

上式から明らかなように、熱膨張が無いとき（$\delta z_{\mathrm{therm}} = 0$）には、$V_{\mathrm{AC}}$の値から SPV を定量的に求めることができる。しかし、熱膨張があるときには（$\delta z_{\mathrm{therm}} \neq 0$）、SPV 以外の影響が SPV 測定にクロストークとして含まれることが分かる。

また式(4.33)において、光照射により SPV と熱膨張のどちらか一方のみが生じる場合を考える。光照射により SPV のみが生じるとき（$\delta z_{\mathrm{therm}} = 0$）、周波数シフトの$\omega_l$成分は次のようになる。

$$\Delta f_l = -\frac{f_0}{2k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\left(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\left(V_{\mathrm{AC}} - \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}\right)\cos\omega_l t \tag{4.35}$$

従って$\Delta f_l$の振幅は$V_{\mathrm{DC}}$に比例しており、その x 切片は$V_{\mathrm{CPD}} + \frac{1}{2}V_{\mathrm{SPV}}$となる（図 4.8a）。一方で、光照射により熱膨張のみが生じるとき（$V_{\mathrm{SPV}} = 0$）、周波数シフトの$\omega_l$成分は次のようになる。

$$\Delta f_l = \left.\frac{\partial \Delta f_{\mathrm{DC}}}{\partial z}\right|_{z_c} \frac{1}{2}\ \delta z_{\mathrm{therm}} \cos\omega_l t \tag{4.36}$$

$\Delta f_{\mathrm{DC}}$は暗時の周波数シフトなので、引力領域においてその勾配$\frac{\partial \Delta f_{\mathrm{DC}}}{\partial z}$の正負は常に一定である。つまり$V_{\mathrm{DC}}$の掃引に対して、$\Delta f_l$の振幅は常に非ゼロである（図 4.8b）。故に、$\Delta f_l$の$V_{\mathrm{DC}}$依存を測定することで、$\Delta f_l$の起源が SPV か熱膨張なのかをおおまかに判別することが出来る。特に、$\Delta f_l$の起源に SPV が含まれないことを証明したい場合には、この識別方法は有効である。

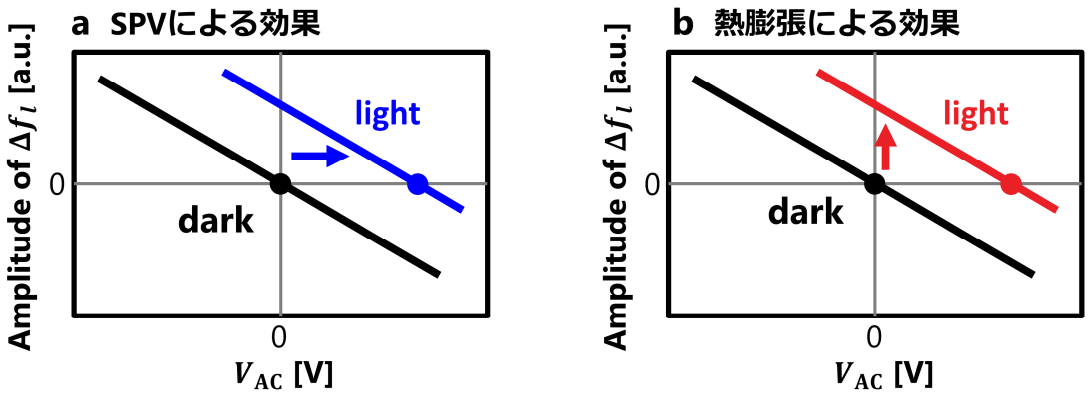


図 4.7　$\Delta f_l$の復調信号の$V_{\mathrm{AC}}$依存。(a) SPV による効果は横方向に、(b)熱膨張による効果は上下方向に$\Delta f_l$をシフトさせる

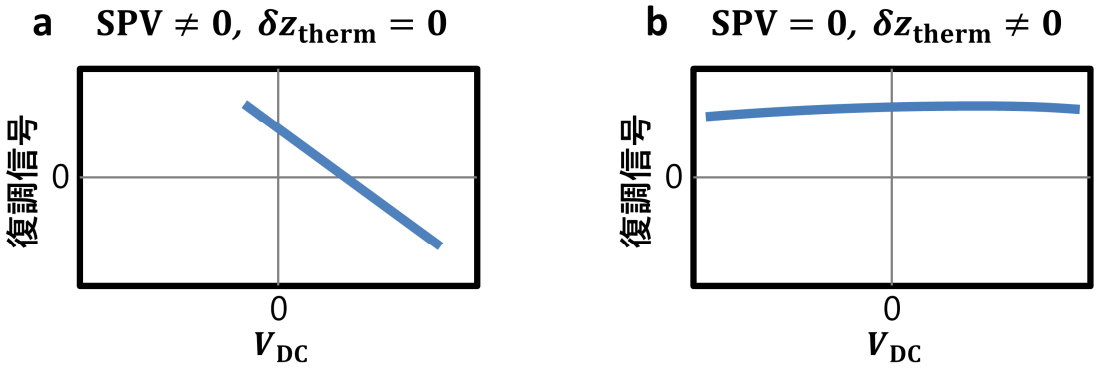


図 4.8　$\Delta f_l$の復調信号の$V_{\mathrm{DC}}$依存。(a) SPV が存在し熱膨張がゼロのとき、(b) SPV がゼロで熱膨張が存在するとき

## 4.4 実験方法

実験には極低温超高真空原子間力顕微鏡（UNISOKU）を用いた。温度は 80 K で、ベース真空度は$5 \times 10^{-11}$ Torr である。AFM の走査には FM 法[131]を用いた。カンチレバーの振動振幅は 500 pm で一定になるように AGC により制御した。カンチレバーの変位検出には光てこ法[141,142]を用いた。AFM の信号処理と制御には Nanonis（SPECS）を用いた。

AC-KPFM の動作には FM 法を用いた。このとき、SPV 像は AFM 像と同時に取得される。AC 電圧と DC 電圧は試料に印加した（探針 GND）。AC 電圧の生成とフィードバック制御にはデジタルロックインアンプ（HF2LI, Zurich Instruments）を用いた。光強度変調はチョッパー（MC2000B、MC1F10、Thorlabs）を用いて矩形波形状に変調した。その変調周波数$f_l$はロックインアンプからの AC 電圧を外部参照として利用している。また SPV と AC 電圧の位相が同期するように、それらの位相を調整している。本実験環境では、AC-KPFM の最小検出感度は$\delta V_{\mathrm{min}} = 1$ mV程度である（4.3.4 項参照）。また本実験では IV 変換器を通してトンネル電流も同時に測定している。これは SPV に対する光電流の影響[173-175]を考慮するためである。

紫外光（UV）源には He–Cd レーザー（IK5651R-G、金門光波）を用いた。波長は 325 nm であり、光強度は連続式可変型 ND フィルター（NDM4/M、Thorlabs）により約 2 mW に調整した。光強度の測定にはサーモパイル式のレーザーパワーメーターを用いた（KPM-1000, 金門光波）。パワーメータへの光の分岐には、紫外光の透過率が高い溶融石英のビームスプリッタを用いた（50:50 比、BSW20、Thorlabs）。光源から出射したレーザーは UV 光用のマルチモードファイバー（金門光波）にカップルさせている。ファイバー出射口には、UV 域強化アルミニウムコーティングされた反射型コリメーター（RC02FC-F01、Thorlabs）を設置している。これは軸外放物面ミラーをベースにしているので、色収差を抑えることができる。光学素子の多くは、光学ケージシステム（30 mm 幅、Thorlabs）により同一光軸上に配置した（図 4.9）。コリメーターは二軸のあおり角度（$\theta, \varphi$）が調節可能なキネマティックマウント（KC1/M, Thorlabs）によりケージシステムに組み込んだ。AFM 装置外で平行ビームをつくるためのレンズには溶融石英の平凸レンズを用いた（Thorlabs）。また集光位置に連続可変アイリス（CP20S、Thorlabs）を設置し、光学的ノイズを抑えた。光学ケージシステムは XY 移動マウント（UNISOKU）により、真空チャンバーのビューポート（ICF70 石英 UV グレード、コスモ・テック）に固定している。従って、光学ケージ全体を XY 方向に移動させることが出来る。レーザースポットを探針直下に集光するために、超高真空中の試料近くに非球面平凸レンズ（A397-A、Thorlabs）を設置している。レンズの位置は xyz スキャナーによって三方向に微調整可能である。試料上でのビーム径は約 500 μm、照射角度は約 17 度である（図 4.9）。カンチレバーの変位検出のためのフォトダイオードの前には、UV 光による影響を抑えるために、光学バンドパスフィルタ（BP845、Midwest Optical Systems）を設置している。

カンチレバーには Ir コートの Si カンチレバー（NANOSENSORS, SD-T7L100）を用いた。共振周波数は約 913 kHz、ばね定数は約 650 N/m、Q 値は 7,748 である。探針は $Ar^+$スパッタリング（0.8 keV, $5 \times 10^{-7}$ Torr, 5 min）により、汚れや酸化膜を除去した。試料にはルチル型 $TiO_2$(110)（クリスタルベース社）を用いた。ルチル型 $TiO_2$ のバンドギャップは 3.0 eV[176]であり、紫外光照射により SPV が生じることが知られている[96,177-179]。清浄な $TiO_2$(110)表面の作製のために、$Ar^+$スパッタリング（1 keV, $1 \times 10^{-6}$ Torr, 15 min）とアニーリング（993 K, $2 \times 10^{-10}$ Torr 以下, 30 min）を数サイクル繰り返した。

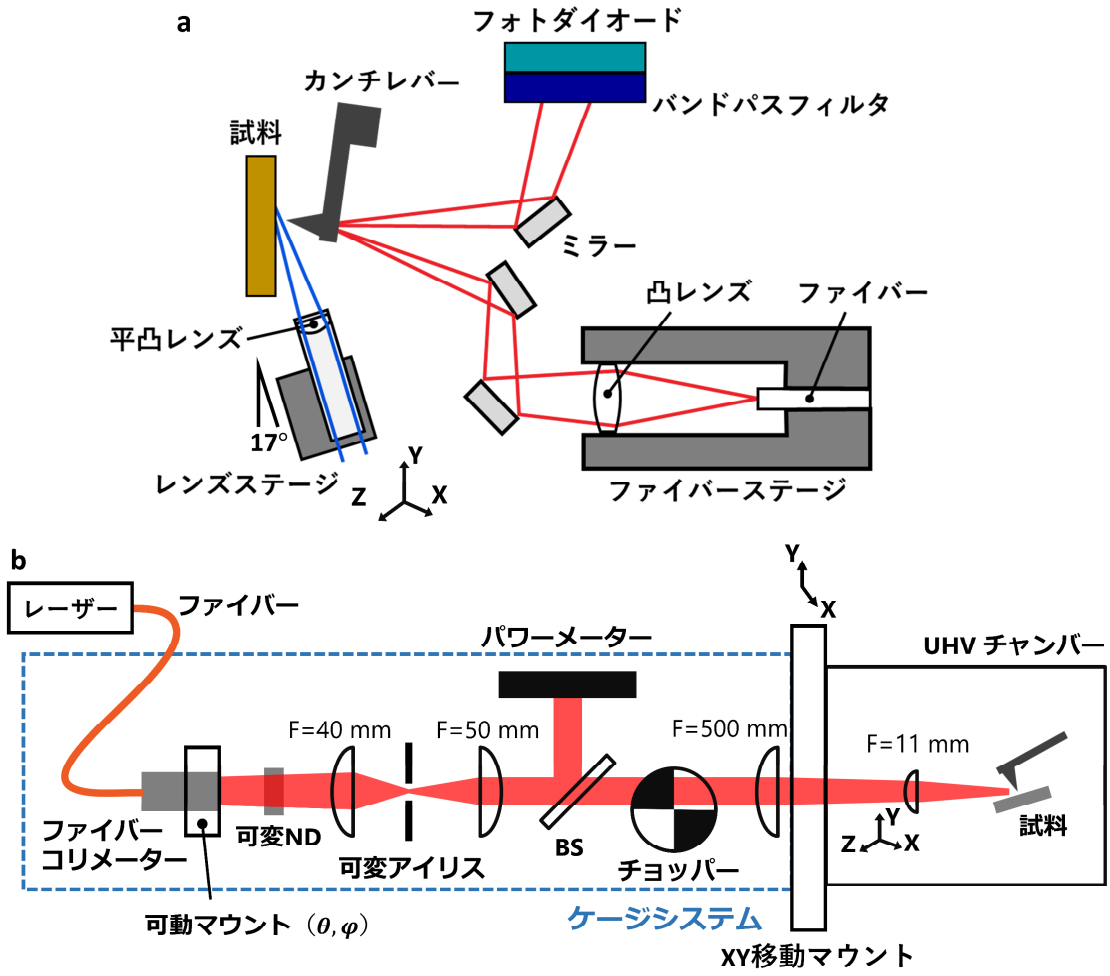


図 4.9　(a) AFM ステージ上の光学系全体の概略図、(b)外部光学系の概略と(c)写真

## 4.5 結果と考察

初めに、FM 法における AC-KPFM で SPV 信号の検出を確認した。$f_l = 100$ Hzで光強度を変調させた UV 光を試料に照射したときの$\Delta f$のスペクトラムを図 4.10 に示す。なお UV 光を照射したときに、PD の出力は増加しなかった。また、探針を試料から遠ざけているときは SPV による信号は観察されなかったが、探針を試料に近づけたときのみ、100 Hz にピークが観察された（図 4.10a)。つまり、UV 光が PD に直接入射することによるアーティファクトは無いと判断できる。このとき$\Delta f_l$の信号強度が十分強くなるように$V_{DC}$は$-300$ mV に設定した（CPD ≈ 600 mV)。次に、SPV 変化に位相を同期させた AC 電圧を試料に印加し、100 Hz でのピークの振幅の$V_{AC}$依存を測定した。図 4.10c に示すように、100 Hz でのピークの振幅は$V_{AC}$に線形に依存していた。これは式(4.12)に示す$\Delta f_l$の性質に一致している。暗時では$\Delta f_l$信号の x 切片は 0 V であったが、UV 照射下ではその x 切片は 22.1 mV であった。従って式(4.13)の矩形波変調における関係式から、SPV の大きさは 34.7 mV と決定される。また図 4.10b に示すように$V_{AC} = 22.1$ mVのとき、100 Hz でのピークは消失した。これは AC 電圧が SPV 変化を補償していることを示す。なお、ルチル型 $TiO_2$(110)表面における SPV の本来の応答時間はナノ秒スケールであり、光強度変調$f_l = 100$ Hzに十分追従することができる[96,180]。以上のように FM 法における AC-KPFM で SPV 信号が上述の理論に一致することを確認した。

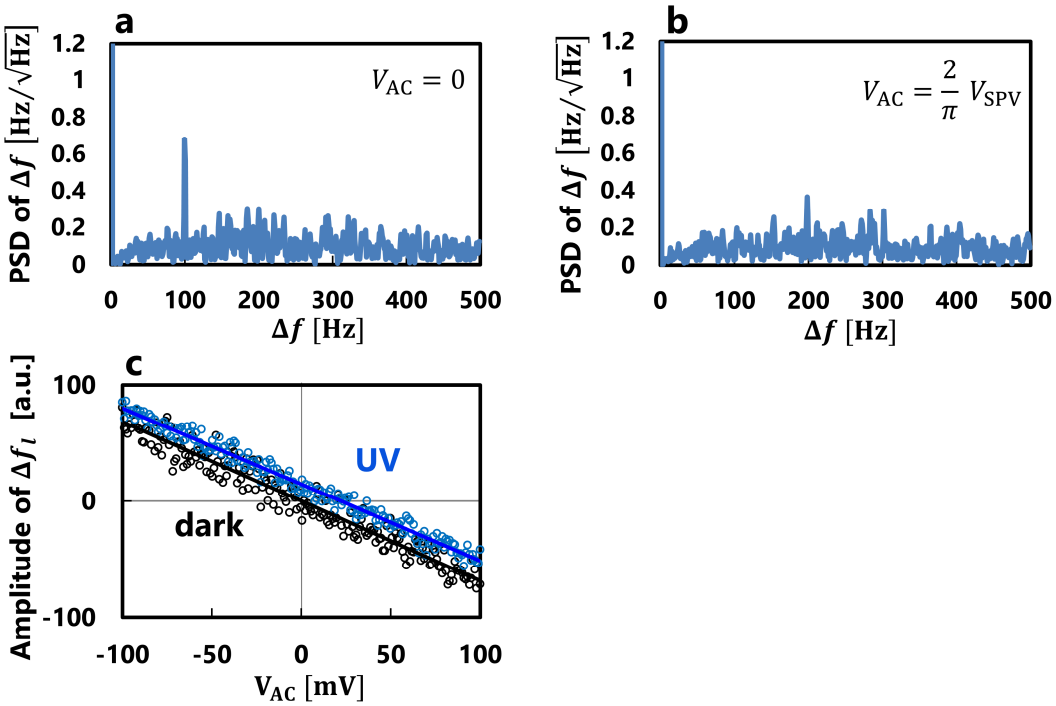


図 4.10　(a) $V_{AC} = 0$ V、(b) $V_{AC} = \frac{2}{\pi} V_{SPV}$のときの$\Delta f$スペクトラム。(c)暗時と UV 照射下における基本波成分$\Delta f_l$の$V_{AC}$依存。円形は実験値、実直線は一次関数でのフィッティング結果である

ここで、本実験において SPV の正負は決定できていないことに注意されたし。なぜなら、ロックインアンプにおいて SPV を打ち消すように AC 電圧の位相を同期することはできるが、光の on/off 状態をロックインアンプでは識別できていないからである。従って SPV の正負を決定するためには、トリガー電圧を利用するなどして、光の on/off 状態を識別できるような工夫が必要である。あるいは数点で良いので DC 電圧を用いた KPFS[31,32]による SPV 測定を行えば、SPV の正負を決定することが出来る。

次に AC-KPFM による SPV 分布の直接画像化を行った。図 4.11a にルチル型 $TiO_2$(110)表面の AFM 像を示す。テラスとステップ構造が観察され、表面は単ステップ高さ（325 pm）[44]以内の平坦さであった。次に、図 4.11b に AFM 像と同時に取得した SPV 像を示す。このときトンネル電流は検出されなかったので、光電流による SPV への影響は無視できる。SPV プロファイルを図 4.11c に示す。これらの結果が示すように、AC-KPFM により不均一に分布する局所的な SPV 分布を観察することに成功した。その空間的広がりは約10 – 50 nm であり、エネルギー的広がりは約数 mV であった。これらの分解能は差分法による SPV 測定の先行研究より優れている。なぜなら、差分法では二度の画像化間における熱ドリフトが分解能を低下させてしまうからである。AC-KPFM では SPV を直接測定することが出来るので、熱ドリフトによる分解能の低下を受けないという利点がある。

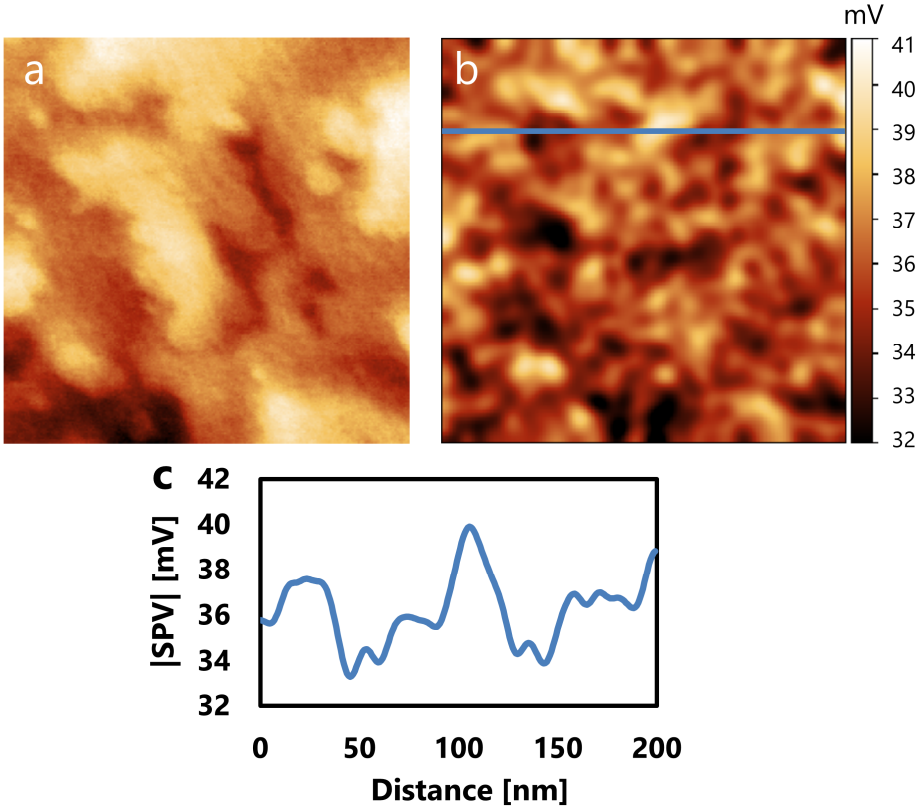


図 4.11　AC-KPFM による $TiO_2$(110)表面上の SPV の直接画像化。(a)トポグラフィー像、(b) SPV 像、(c)図 b の青実線上における SPV プロファイル。取得画像のサイズは200 × 200 $nm^2$である

半導体試料において、電場分布はデバイの遮蔽長$L_{\mathrm{D}}$によって決まる空間的広がりをもつことが知られている[91]。

$$L_{\mathrm{D}} = \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}} T \varepsilon_0 \varepsilon_r}{e^2 n}} \tag{4.37}$$

ここで$k_{\mathrm{B}}$はボルツマン定数、$T$は温度、$\varepsilon_0$は真空誘電率、$\varepsilon_r$は半導体の比誘電率、$e$は素電荷、$n$はキャリア密度である。$TiO_2$ のキャリア密度$n$は結晶の色から定性的に見積もることができ[181-183]、その値は約$10^{16} - 10^{18}$ $\mathrm{cm}^{-3}$（水色）であった。$TiO_2$ の$\varepsilon_r$は文献値 170 を用いた[184,185]。上式より、80 K では $TiO_2$ におけるデバイの遮蔽長$L_{\mathrm{D}}$は$8 - 80$ nmと推定される。この値は AC-KPFM で測定された SPV の空間的広がりと一致している。なおルチル型 $TiO_2$ に対する UV 光の侵入長は約 130 nm である[186,187]。本実験では、トポグラフィー像と SPV 像に有意な相関関係は観察されなかった。観察された不均一な SPV 分布の起源は、試料の欠陥準位密度、トラッピングサイトの分布[188-190]に関係していると考えられる。より詳細に SPV の起源を調べるためには、SPV の光強度依存や波長依存を測定することが有効である。

次に AC-KPFM で測定される SPV の時間スケールに関して述べる。AC-KPFM で測定される SPV の時間スケールは光強度変調の周波数$f_l$によって決定される。その時間スケールはサブマイクロ秒からミリ秒スケールであり、差分法により測定される SPV の時間スケール（数秒から 1 時間）に比べて非常に速い。従って、AC-KPFM と従来の差分法による SPV 測定では、異なる起源による SPV を観測していると考えられる。例えば、キャリアの再結合（ピコ秒からミリ秒）[191]、イオン伝導（ミリ秒から数秒）[192]、表面光化学反応（マイクロ秒から数時間）[193-195]などである（図 4.12）。特に $TiO_2$ のような光触媒材料では、キャリアの再結合に関連する速い SPV を測定するために、AC-KPFM は非常に重要な手法になると予想している。なぜなら、従来の差分法で測定される遅い SPV は表面光化学反応による表面終端の変化からの寄与も含んでしまっているという欠点があるが、AC-KPFM はこの課題を克服できるからである。また AC-KPFM において、SPV の変調周波数依存を測定することは、SPV の起源やその時定数を決定するために非常に有効であると考えられる。現状では、変調周波数はカンチレバーの伝達関数や PLL の帯域によって制限されるという課題がある。しかしこの問題は、ヘテロダイン検波方式[12-22]の導入によって将来的に解決可能であると予想している。

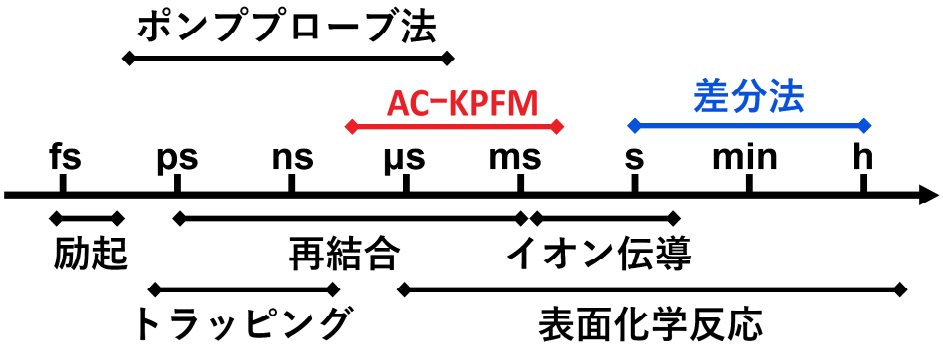


図 4.12　SPV の測定法と物理現象の時間スケール

## 4.6 結論と展望

本研究では、AC bias KPFM（AC-KPFM）という新たな手法を提案した。AC-KPFM では、SPV 変化を打ち消すように AC 電圧をフィードバック制御することで SPV 分布を直接測定することが出来る。SPV を直接測定することで、従来の差分法で問題となっていた熱ドリフトや探針変化の影響を除くことが出来るので、AC-KPFM は空間分解能とエネルギー分解能に優れた手法となる。本手法は標準的なロックイン検出技術に基づいており、導入および操作が簡単であるという利点がある。さらに AC-KPFM では従来法に比べて速い SPV 応答（サブマイクロ秒からミリ秒）が測定可能となる。本手法は AM 法と FM 法のいずれにも適用可能なので、真空中・大気中・液中における SPV 測定に貢献できると期待している。また将来的には、ヘテロダイン検波方式を導入することで光熱効果の抑制[20-22,196,197]や、より速い SPV 現象の測定が可能になると予想している。さらに AC-KPFM で提案した AC 電圧をフィードバック制御するという方法は、SPV 測定だけでなく、電場、磁場[198,199]、応力場[200,201]のような外乱によって生じる電位変化を直接測定するためにも応用可能である。

# 第 5 章　二重バイアス変調ヘテロダイン FM-KPFM の開発

## 5.1 概要

ヘテロダイン検波方式を KPFM に導入することは、KPFM の性能を向上させるために有効である。しかし、ヘテロダイン方式では一般的に静電気力の基本波と二倍波成分を同時に取得することが困難であるという欠点がある。この問題を解決するために、本研究では、二重バイアス変調ヘテロダイン FM KPFM（Dual-bias modulation heterodyne FM KPFM, DM-hetero-FM KPFM）を提案する。本手法では、周波数$2f_1 \pm f_m$の交流電圧を探針試料間に印加する。DM-hetero-FM KPFM では、接触電位差（CPD）と静電容量勾配を PLL の帯域を超えた高周波電圧（数 MHz）に対して同時に測定することが出来る。さらに、本手法により高周波での FM-KPFM をオープンループ型で動作可能となるので、半導体上や液中での KPFM 測定に貢献することが期待される。

## 5.2 序論

KPFM は試料表面の静電気的性質をナノメートルや原子スケールの高空間分解能で測定できる優れた手法である。KPFM では周波数$f_{\mathrm{m}}$の AC 電圧を探針試料間に印加することで、基本波成分$F_{\mathrm{ele}}^{1\mathrm{st}}$と二倍波成分$F_{\mathrm{ele}}^{2\mathrm{nd}}$の静電気力が生じる[7]。$F_{\mathrm{ele}}^{1\mathrm{st}}$は CPD と静電容量勾配に比例しており、$F_{\mathrm{ele}}^{2\mathrm{nd}}$は静電容量勾配に比例している。

$$F_{\mathrm{ele}}^{1\mathrm{st}} \propto \frac{\partial \mathrm{C}}{\partial \mathrm{z}}(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_{\mathrm{AC}} \cos \omega_{\mathrm{m}} t \tag{5.1}$$

$$F_{\mathrm{ele}}^{2\mathrm{nd}} \propto \frac{\partial \mathrm{C}}{\partial \mathrm{z}} V_{\mathrm{AC}}^2 \cos 2\omega_{\mathrm{m}} t \tag{5.2}$$

ここで$\partial \mathrm{C}/\partial \mathrm{z}$は探針試料間の静電容量勾配、$V_{\mathrm{DC}}$は DC 電圧、$V_{\mathrm{CPD}}$は CPD である。$F_{\mathrm{ele}}^{1\mathrm{st}}$をロックインアンプで検出し、$F_{\mathrm{ele}}^{1\mathrm{st}}$を打ち消すように$V_{\mathrm{DC}}$をフィードバック制御することで、CPD が求まる（$V_{\mathrm{DC}} = V_{\mathrm{CPD}}$）。また$F_{\mathrm{ele}}^{2\mathrm{nd}}$をロックインアンプで測定することで、$\partial \mathrm{C}/\partial \mathrm{z}$の分布を測定することができ、誘電率[151-153]やキャリア密度[154,155]、あるいは量子ドットが形成する静電容量[202-204]などに関する有益な情報を得ることが出来る。さらに$F_{\mathrm{ele}}^{2\mathrm{nd}}$検出の応用として、オープンループ型 KPFM の動作[205-208]、表面下情報の取得[209]、静電容量的クロストークの除去[210-212]などが挙げられる。このように、$F_{\mathrm{ele}}^{1\mathrm{st}}$だけでなく$F_{\mathrm{ele}}^{2\mathrm{nd}}$を同時に検出することは、表面物性の解析において非常に有用である。

ヘテロダインとは信号の乗算により周波数を変換する技術であり、SPM の性能や機能を

向上させるために広く使われている。例えば、高周波信号の解析[12-16]、分解能の向上[17-19]、そして光熱効果の抑制[20-22]などが挙げられる。しかしヘテロダイン方式を KPFM に導入するとき、$F_{\mathrm{ele}}^{1\mathrm{st}}$と同時に$F_{\mathrm{ele}}^{2\mathrm{nd}}$を検出することが困難になるという問題がある。この問題を解決するために、本研究では、従来のヘテロダイン FM KPFM（hetero-FM KPFM）[12]を改良し、二重バイアス変調の技術を使うことで、CPD と静電容量勾配を同時に取得する手法を新たに提案する。

## 5.3 理論

始めに、hetero-FM KPFM[12]について簡単に説明する。hetero-FM KPFM では、周波数$2f_1 + f_{\mathrm{m}}$ (あるいは $2f_1 - f_{\mathrm{m}}$)の AC 電圧を探針試料間に印加する。ここで、$f_1$はカンチレバーの第一共振周波数である。このとき、AC 電圧とカンチレバー振動のミキシング（乗算演算）によって静電気力$F_{\mathrm{ele}}^{1\mathrm{st}}$は周波数$f_1 + f_{\mathrm{m}}$ (あるいは $f_1 - f_{\mathrm{m}}$)に現れる。この$F_{\mathrm{ele}}^{1\mathrm{st}}$は、$f_{\mathrm{m}}$で変調された周波数シフト$\Delta f_{\mathrm{m}}$として検出される。$\Delta f_{\mathrm{m}}$を打ち消すように DC 電圧をフィードバック制御することで、CPD が得られる。しかし、$F_{\mathrm{ele}}^{2\mathrm{nd}}$はカンチレバーの共振周波数近くに現れないので、$F_{\mathrm{ele}}^{2\mathrm{nd}}$を同時に検出できないという問題がある（図 5.1）。

この問題を解決するために、二重バイアス変調ヘテロダイン FM KPFM（Dual-bias modulation heterodyne FM KPFM, DM-hetero-FM KPFM）を新たに提案する。本手法では、周波数$2f_1 \pm f_m$の交流電圧を探針試料間に印加する。カンチレバー振動が$z(t) = z_{\mathrm{c}} + A\cos\omega_1 t$のとき、$\partial \mathrm{C}/\partial \mathrm{z}$はテイラー展開によって次のように記述される。

$$\frac{\partial C}{\partial z} \approx \left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z_{\mathrm{c}}} + \left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_{\mathrm{c}}} A\cos\omega_1 t \tag{5.3}$$

ここで、$z_{\mathrm{c}}$はカンチレバーの平衡位置、$A$は振動振幅である。このとき探針試料間に働く静電気力は次のようになる。

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{ele}} &= \frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}V^2 \\ &= \frac{1}{2}\left(\left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z_{\mathrm{c}}} + \left.\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right|_{z_{\mathrm{c}}} A\cos\omega_1 t\right) \times [V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} \\ &\qquad + V_h\cos\{(2\omega_1 + \omega_{\mathrm{m}})t + \theta_h\} + V_l\cos\{(2\omega_1 - \omega_{\mathrm{m}})t + \theta_l\}]^2 \end{aligned} \tag{5.4}$$

ここで、$V_h$, $V_l$, $\theta_h$, $\theta_l$,はそれぞれ$2f_1 \pm f_{\mathrm{m}}$における AC 電圧の振幅と位相である。$F_{\mathrm{ele}}$は展開すると次のようになる。

$$
\begin{aligned}
F_{\mathrm{ele}} = {} & \frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\bigg|_{z_c} [V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}} + V_h \cos\{(2\omega_1 + \omega_{\mathrm{m}})t + \theta_h\} + V_l \cos\{(2\omega_1 - \omega_{\mathrm{m}})t + \theta_l\}]^2 \\
& + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_c} A\left[\left((V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 + \frac{1}{2}V_h^2 + \frac{1}{2}V_l^2\right)\cos\omega_1 t\right. \\
& \quad + (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_h \cos\{(3\omega_1 + \omega_{\mathrm{m}})t + \theta_h\} \\
& \quad + (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_h\{\cos\omega_1 t \cos(\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_h) - \sin\omega_1 t \sin(\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_h)\} \\
& \quad + (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_l \cos\{(3\omega_1 - \omega_{\mathrm{m}})t + \theta_l\} \\
& \quad + (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})V_l\{\cos\omega_1 t \cos(-\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_l) - \sin\omega_1 t \sin(-\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_l)\} \\
& \quad + \frac{1}{2}V_h^2 \cos\omega_1 t \cos\{(4\omega_1 + 2\omega_{\mathrm{m}})t + 2\theta_h\} \\
& \quad + \frac{1}{2}V_l^2 \cos\omega_1 t \cos\{(4\omega_1 - 2\omega_{\mathrm{m}})t + 2\theta_l\} \\
& \quad + V_h V_l \cos\omega_1 t \cos\{2\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_h - \theta_l\} \\
& \quad \left. + V_h V_l \cos\omega_1 t \cos\{4\omega_1 t + \theta_h - \theta_l\}\right]
\end{aligned}
\tag{5.5}
$$

小振幅近似の下では、三角関数の直交性により、静電気力$F_{\mathrm{ele}}$によって変調される周波数シフトは次のようになる。

$$
\begin{aligned}
\Delta f = {} & -\frac{f_0\omega_1}{2\pi kA}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_1}} F_{\mathrm{ele}} \cos\omega_1 t \, dt \\
= {} & -\frac{f_0\omega_1}{2\pi kA}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_1}} \left[\frac{1}{2}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_c} A\left\{\left((V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 + \frac{1}{2}V_h^2 + \frac{1}{2}V_l^2\right)\cos\omega_1 t\right.\right. \\
& \quad + (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})\cos\omega_1 t\,\{V_h \cos(\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_h) + V_l \cos(-\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_l)\} \\
& \quad \left.\left. + V_h V_l \cos\omega_1 t \cos\{2\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_h - \theta_l\}\right\}\right] \cos\omega_1 t \, dt
\end{aligned}
\tag{5.6}
$$

この式は周波数成分ごとに次のように記述される。

$$\Delta f = \Delta f_{\mathrm{DC}} + \Delta f_{\mathrm{m}} + \Delta f_{\mathrm{2m}} \tag{5.7}$$

$$\Delta f_{\mathrm{DC}} = -\frac{f_0}{4k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_{\mathrm{c}}} \left\{(V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})^2 + \frac{1}{2}V_h^2 + \frac{1}{2}V_l^2\right\} \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned}\Delta f_{\mathrm{m}} &= -\frac{f_0}{4k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_{\mathrm{c}}} (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})\{V_h \cos(\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_h) + V_l \cos(\omega_{\mathrm{m}} t - \theta_l)\} \\ &= -\frac{f_0}{4k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_c} (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})\{(V_h \cos\theta_h + V_l \cos\theta_l)\cos\omega_{\mathrm{m}} t \\ &\qquad + (-V_h \sin\theta_h + V_l \sin\theta_l)\sin\omega_{\mathrm{m}} t\} \\ &= -\frac{f_0}{4k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_{\mathrm{c}}} (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})\sqrt{V_h^2 + V_l^2 + 2V_h V_l \cos(\theta_h + \theta_l)}\,\sin(\omega_{\mathrm{m}} \mathrm{t} + \theta_\alpha)\end{aligned} \tag{5.9}$$

$$\Delta f_{\mathrm{2m}} = -\frac{f_0}{4k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_{\mathrm{c}}} V_h V_l \cos\{2\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_h - \theta_l\} \tag{5.10}$$

ここで$f_0$はカンチレバーの第一次自由共振周波数、$k$はばね定数である。また$\theta_\alpha$は以下を満たす。

$$\tan\theta_\alpha = \frac{V_h \cos\theta_h + V_l \cos\theta_l}{-V_h \sin\theta_h + V_l \sin\theta_l} \tag{5.11}$$

従って$\Delta f_{\mathrm{m}}$をロックインアンプで検出し、その信号を打ち消すように$V_{\mathrm{DC}}$をフィードバック制御することで CPD が得られる。同時に$\Delta f_{\mathrm{2m}}$をロックインアンプで検出することで$\partial^2 C/\partial z^2$が得られる。なお$\Delta f_{\mathrm{2m}}$を検出するためには、$f_{\mathrm{m}}$は PLL の帯域の半分以下に設定する必要がある。また式(5.9)に示すように$\Delta f_{\mathrm{m}}$の振幅は$\theta_h$と$\theta_l$に依存する干渉波形である。つまり$\Delta f_{\mathrm{m}}$は$\theta_h$と$\theta_l$に依存して、強め合う条件と弱め合う条件がある。従って$\Delta f_{\mathrm{m}}$の検出感度を高めるためには、波形が強め合う条件を満たすように$\theta_h$と$\theta_l$を設定する必要がある。例えば、$\theta_h = -\theta_l$のとき、$\Delta f_{\mathrm{m}}$は次のように記述され、$\Delta f_{\mathrm{m}}$の検出感度は最大となる。

$$\Delta f_{\mathrm{m}} = -\frac{f_0}{4k}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\bigg|_{z_{\mathrm{c}}} (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}})(V_h + V_l)\cos(\omega_{\mathrm{m}} t + \theta_h) \tag{5.12}$$

なお$\Delta f_{\mathrm{2m}}$の振幅は$\theta_h$と$\theta_l$に依存しないことに注意されたし。また DM-hetero-FM KPFM の空間分解能、エネルギー分解能、そして画像取得時間は従来の hetero-FM KPFM[12]のそれと同程度である。なぜなら両手法とも静電気力勾配$\frac{1}{2}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\Delta V^2$による$\Delta f$変化を測定しており、DC 電圧フィードバック制御の応答時間が画像取得時間を決定するからである。

興味深いことに、印加する交流電圧の周波数が$2f_1 \pm f_{\mathrm{m}}$でなくとも、2 つの周波数の差が$2f_{\mathrm{m}}$であるような条件であれば、式(5.10)は成立し、$\Delta f_{\mathrm{2m}}$は検出される。つまり、例えば周波数$f_{\mathrm{carrier}} \pm f_{\mathrm{m}}$の交流電圧を試料に印加し、周波数$f_{\mathrm{carrier}}$を任意の範囲で掃引すると、$\Delta f_{\mathrm{2m}}$の周波数依存を測定することが出来る。このとき式(5.10)に示すように、$\Delta f_{\mathrm{2m}}$の振幅は 2 つの周波数の位相である$\theta_h$と$\theta_l$に依存しない。従って、DM-hetero-FM KPFM を応用することで、静電容量勾配の周波数依存を、PLL の帯域やカンチレバーの共振周波数に制限されずに測定することが出来る。ただし厳密には、$f_{\mathrm{c}}$の値によっては式(5.10)で表される成分以外の信

号が周波数シフト$\Delta f$を$2f_{\mathrm{m}}$で変調するときがあるので、本手法を用いて静電容量勾配の周波数依存を定量的に測定するときには注意が必要である。

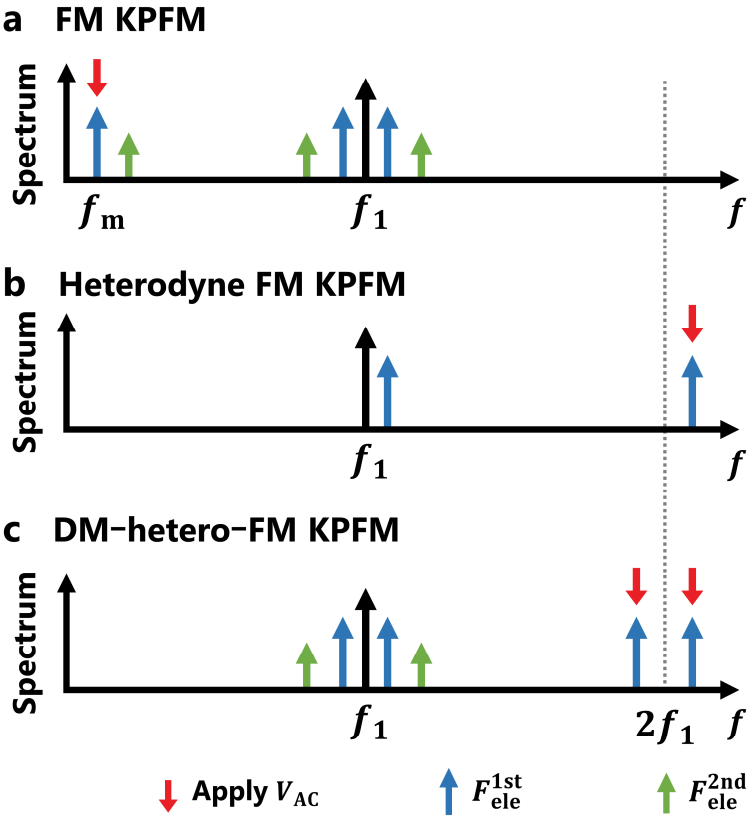


図 5.1　種々の KPFM における静電気力と AC 電圧のスペクトラム。(a) FM KPFM、(b) Heterodyne FM KPFM、(c) DM-hetero-FM KPFM

## 5.4 実験方法

実験は極低温超高真空原子間力顕微鏡（UNISOKU）で行った。ベース真空度は$7 \times 10^{-11}$ Torr、温度は 80 K である。AFM の走査には FM 法[131]を用いた。カンチレバーの振動振幅は 700 pm となるように AGC で制御した。カンチレバーの変位検出には光てこ法[158,159]を用いた。AFM の信号処理と制御には Nanonis（SPECS）を用いた。静電容量的カップリングによるアーティファクトを抑えるために、AC 電圧と DC 電圧は試料に印加した（探針 GND）[213,214]。周波数$2f_1 \pm f_{\mathrm{m}}$の AC 電圧の生成、$\Delta f_{\mathrm{m}}$と$\Delta f_{2\mathrm{m}}$の検出（図 5.2）にはデジタルロックインアンプを用いた（HF2LI, Zurich Instruments）。カンチレバーには Ir コートの Si カンチレバーを用いた（NANOSENSORS, SD-T7L100）。ばね定数は約 650 N/m、共振周波数は約 895 kHz、Q 値は 12,971 である。試料にはルチル型 $TiO_2$(110)（クリスタルベース社）を用いた。清浄な $TiO_2$(110)表面をつくるために、$Ar^+$スパッタリング（1 keV, $1 \times 10^{-6}$ Torr, 15 min）とアニーリング（993 K, $2 \times 10^{-10}$ Torr 以下, 30 min）を数サイクル繰り返した。

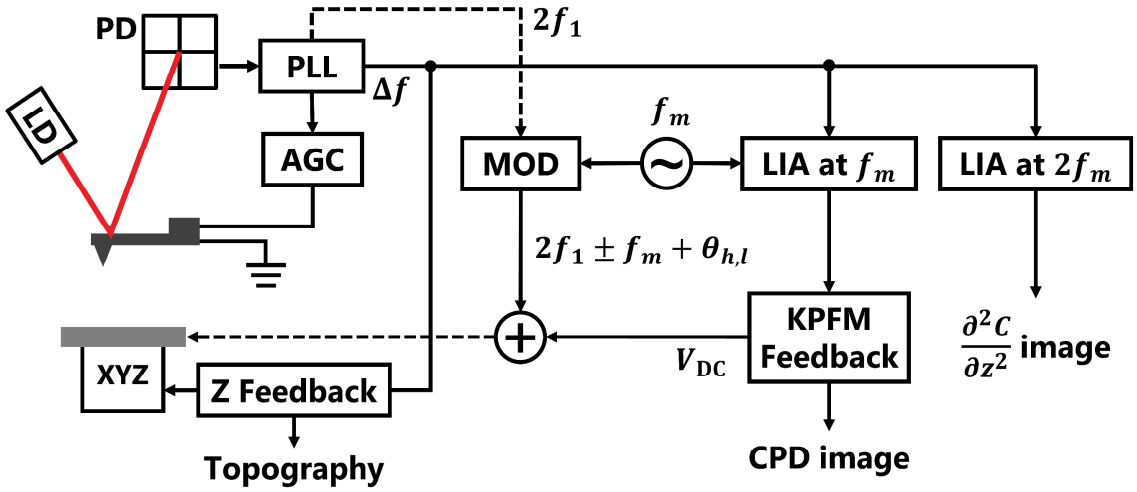


図 5.2 二重バイアス変調ヘテロダイン FM KPFM の回路図。MOD は$2f_1 \pm f_m$の AC 電圧を生成するための変調器（modulator）であり、デジタルロックインアンプ（HF2LI、Zurich Instruments）を用いた

## 5.5 結果と考察

初めに、FM KPFM、hetero-FM KPFM、DM-hetero-FM KPFM における周波数シフト$\Delta f$のスペクトラムを比較した。FM KPFM では周波数$f_m$(= 300 Hz)の AC 電圧によって$\Delta f_m$と$\Delta f_{2m}$が誘起された（図 5.3a）。hetero-FM KPFM では周波数$2f_1 - f_m$の AC 電圧によって$\Delta f_m$のみ誘起された（図 5.3b）。これは hetero-FM KPFM の理論に一致する[12]。一方で、DM-hetero-FM KPFM では周波数$2f_1 \pm f_m$の AC 電圧によって$\Delta f_m$と$\Delta f_{2m}$の両方が誘起された（図 5.3c）。また$V_{DC} = V_{CPD}$のとき、$\Delta f_m$のピークは消失した（図 5.3d）。これは上述の DM-hetero-FM KPFM の理論に一致する。ここで CPD は KPFS[31,32]によって決定した（図 5.4）。またここで、$f_1 = f_0 + \Delta f_{set}$であり、$\Delta f_{set}$は FM-AFM において高さ制御に用いる$\Delta f$のセットポイントである。

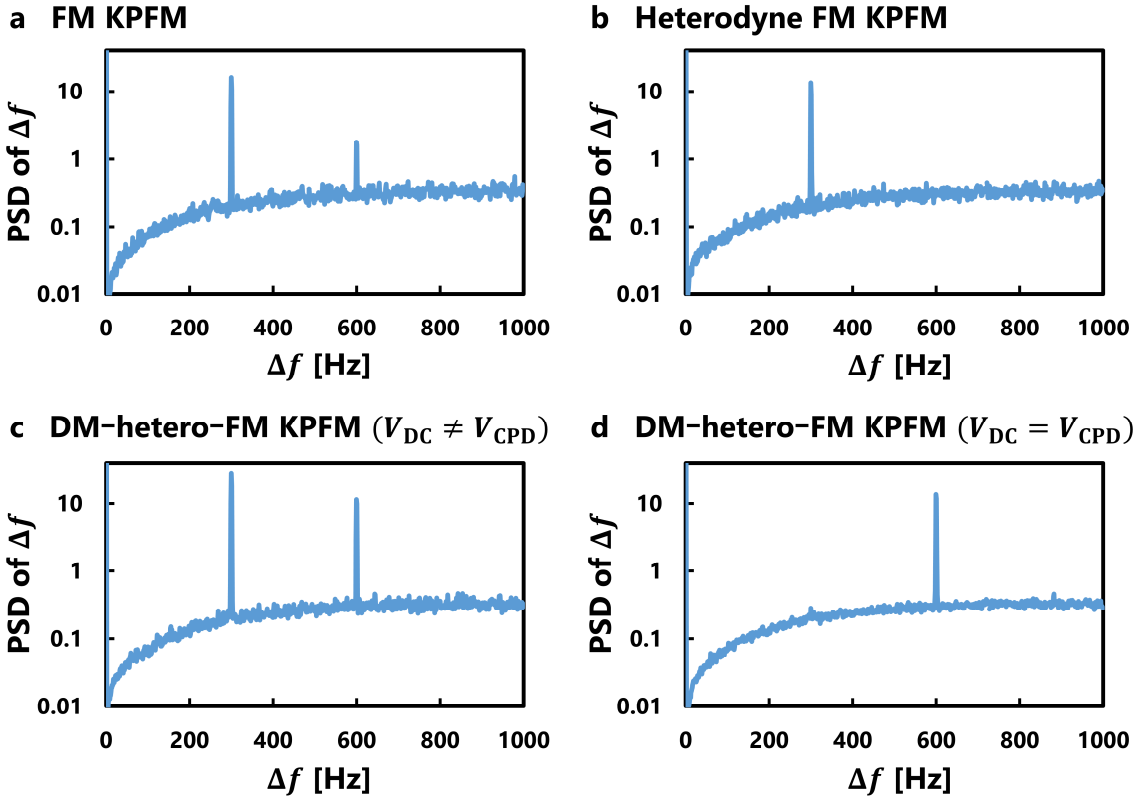


図 5.3　種々の KPFM における$\Delta f$のスペクトラム。(a) FM KPFM（$V_{AC} = 250$ mV）、(b) hetero-FM KPFM（$V_{AC} = 250$ mV）、(c) $V_{DC} \neq V_{CPD}$と(d) $V_{DC} = V_{CPD}$における DM-hetero-FM KPFM（$V_l = V_h = 500$ mV）。$f_m = 300$ Hzである

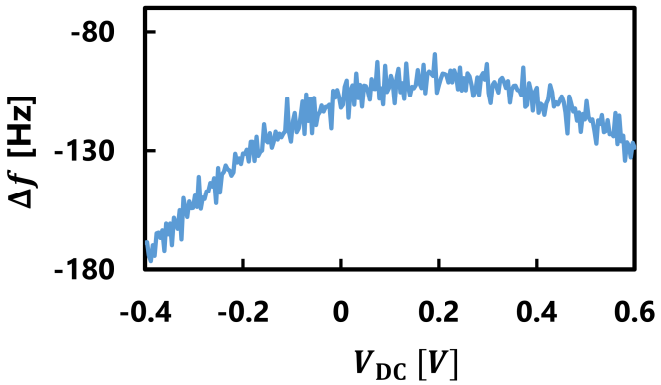


図 5.4　$TiO_2$(110)表面上での KPFS

次に、$|\Delta f_m|$の$V_{DC}$依存を測定した結果を示す。図 5.5a に示すように$|\Delta f_m|$は$V_{DC}$に線形に依存していた。これは式(5.9)に一致する。また$|\Delta f_m|$の最小値を与える$V_{DC}$から CPD が求まる。次に$|\Delta f_m|$が$\theta_h$と$\theta_l$に依存して干渉する様子を測定した。このとき$\theta_h$と$\theta_l$の一方は固定して、他方の位相$\theta$を0度から360度まで掃引した時の$|\Delta f_m|$を測定した。図5.5b に示すように、$|\Delta f_m|$は位相に依存した波形を示した。これは$|\Delta f_m|$が$\theta_h$と$\theta_l$に依存して干渉している結果であり、式(5.9)に測定ノイズ$n$を追加した次式によるフィッティング結果（図 5.5b の赤実線）によく

一致している。

$$|\Delta f_{\mathrm{m}}| = \left| \frac{f_0}{4k} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\Big|_{z_c} (V_{\mathrm{DC}} - V_{\mathrm{CPD}}) \sqrt{V_h^2 + V_l^2 + 2V_h V_l \cos(\theta_h + \theta_l)} + n \right| \tag{5.13}$$

位相が 304 度のとき$|\Delta f_{\mathrm{m}}|$は最大となり、これは強め合う条件に相当する。

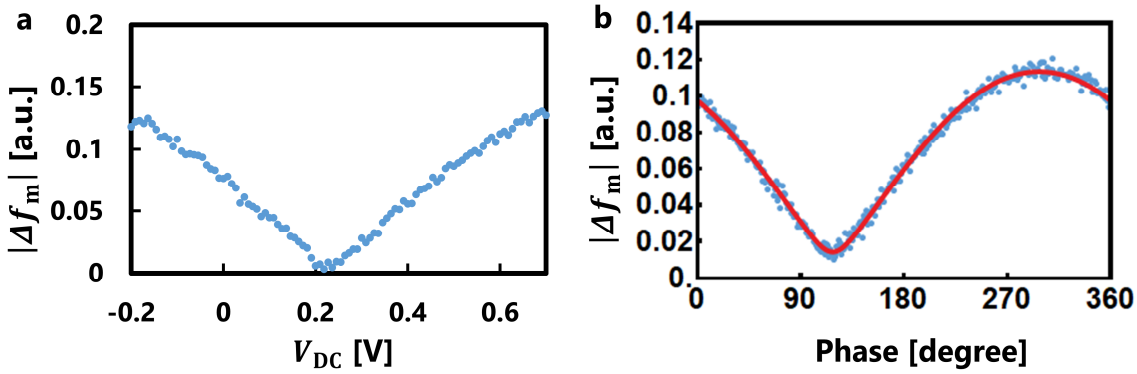


図 5.5　DM-hetero-FM KPFM における$|\Delta f_{\mathrm{m}}|$信号。(a) $V_{\mathrm{DC}}$依存、(b)位相$\theta$依存（$V_l = V_h =$ 500 mV)。図 b において青丸は実験データ、赤実線は式(5.13)によるフィッティング結果である

さらに$|\Delta f_{\mathrm{m}}|$と$|\Delta f_{2\mathrm{m}}|$の AC 電圧依存を測定した結果を示す。このとき位相は 304 度に設定しており、$|\Delta f_{\mathrm{m}}|$が最大となる条件で測定を行った（式 5.12)。図 5.6 に示すように、$|\Delta f_{\mathrm{m}}|$と$|\Delta f_{2\mathrm{m}}|$は AC 電圧の振幅$V_h$と $V_l$に対して線形に依存していた。これは式(5.10)に一致する。

以上のように、DM-hetero-FM KPFM における$\Delta f_{\mathrm{m}}$と$\Delta f_{2\mathrm{m}}$を測定し、その信号が上述の理論に一致することを確認した。

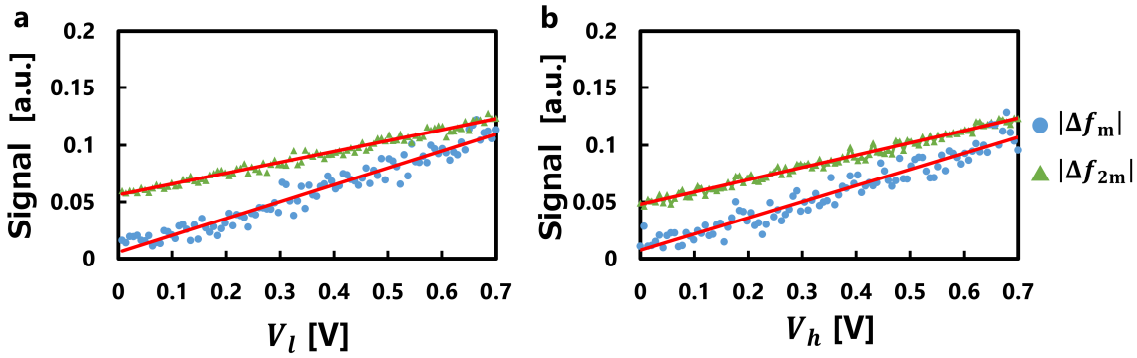


図 5.6　DM-hetero-FM KPFM における$|\Delta f_{\mathrm{m}}|$と$|\Delta f_{2\mathrm{m}}|$信号。(a) AC 電圧の振幅$V_l$と(b)振幅$V_h$依存。赤実線は線形にフィッティングした結果である

## 5.7 結論と展望

本研究では、二重バイアス変調ヘテロダイン FM KPFM（DM-hetero-FM KPFM）を開発した。本手法により、FM 法において PLL の帯域を超えた高周波（数 MHz）の AC 電圧に対して、CPD と$\partial^2 C/\partial z^2$の同時測定が可能となる。また従来のヘテロダイン FM KPFM[12]では困難であった二倍波成分を同時に取得できることから、オープンループ型の走査が可能となる。液中での KPFM 走査では、意図しない化学反応を抑制するために、高周波の AC 電圧を用いたオープンループ型 KPFM が望まれており[206,207,215]、本手法によりその実現が可能となる。また本手法で提案した二重バイアス変調によるヘテロダイン方式は、ヘテロダイン AM KPFM[17,20]においてもその機能拡張に有効であると期待している。

# 第 6 章　クラスター分析による化学種の自動識別

## 6.1 概要

SPM による研究において、表面吸着種の識別は、SPM データ解析の第一歩目ともいえる重要な課題である。しかし表面吸着物は似通った球状のコントラストとして観察されることが多く、その化学種を識別することは簡単ではないという問題がある。本研究では、クラスター分析を用いることで、複数のチャネルから表面吸着種を自動で識別する解析ソフトの開発に取り組んだ。また本解析ソフトでは、多数のデータを扱えるように、クラスター分析に必要な一連の前処理（ドリフト補償、ノイズ除去、原子列の識別など）を自動で行えるようにした。開発した解析ソフトを用いて、ルチル型 $TiO_2$(110)表面の AFM 像を解析することで、複数のチャネルの画像から異なる化学種を自動で識別できることを確認した。本手法により、複数のチャネルから化学種を自動で識別することが可能となり、多数のデータに適用することで、人の手による解析では見過ごされていた情報などを発見的に獲得することが期待される。

## 6.2 序論

走査型プローブ顕微鏡（SPM）により、物質表面に吸着した化学種を原子スケールで識別することが可能となり、その分布やダイナミクスに関する研究が盛んに行われている。化学種の特定は、SPM データ解析の第一歩目ともいえる重要な課題であるが[24-27,151]、多くの吸着物は似通った球状のコントラストとして観察されるので、それらを識別することは簡単ではないという問題がある。また近年、画像取得の高速化[216,217]や、複数のチャネル（表面形状、トンネル電流、静電気力など）の同時取得[218-221]などの進歩により、全てのデータを人の手で詳細に解析することは困難になりつつある。

最近では、AI（Artificial Intelligence）ブームに代表されるように、情報科学や統計学を活用した新たなデータ解析が注目されている。SPM の分野でも近年、統計学的処理を応用した研究が報告されており、例えば、AI 駆動による自動操作を目指した DeepSPM[222]、機械学習を用いた探針の自動修善[223]や分子構造の自動解析[224]、多次元データの自動解析[225]、多変量解析の応用[226]などが報告されている。このような研究は、ここ数年で活発に報告され始めたが、現状では、SPM のデータ解析は人の手作業で行われていることが多く、情報科学や統計学の活用は十分ではないと言える。

本研究ではクラスター分析[227,228]を用いることで、複数のチャネルから表面吸着種を自動で識別する解析ソフトの開発に取り組んだ。また、多数のデータを解析できるように、クラスター分析に必要な一連の前処理（ドリフト補償、ノイズ除去、原子列の識別など）を自

動で行えるようにした。

## 6.3 理論

### 6.3.1 自動解析の概要

本研究の目的はクラスター分析により、複数のチャネル画像から化学種を識別することである。クラスター分析を実行するうえで問題となるのは、クラスター分析を実験生データに適用することが望ましくないという点である。なぜなら、実験生データは測定ノイズやドリフトの影響を受けており、クラスター分析の結果がその影響を大きく受けるからである。通常、これらの測定ノイズやドリフトは解析ソフトを用いて人の手で除去されることが多い。しかし多数のデータを解析したい場合は、人の手による画像処理では時間がかかるので、これらの前処理を自動化することが望ましい。そこで本研究では、クラスター分析の前にいくつかの前処理を自動で実行できるようにした。前処理を含む自動解析の全工程を図 6.1 に示す。自動解析の流れは、データの読み込み、ノイズ除去およびドリフト補償、原子列の識別、データの標準化、クラスター分析、結果の出力となる。次項以降では、各工程について説明する。

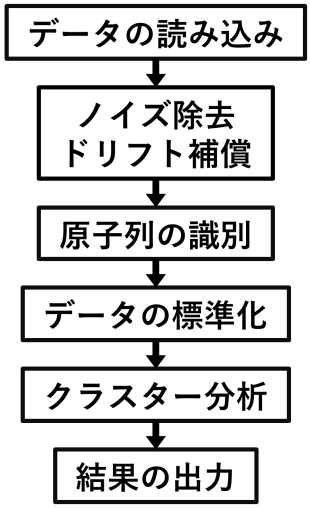


図 6.1　自動解析の工程

### 6.3.2 Z 方向のドリフトの補償

図 6.2 に示すように AFM で得られる生データは、ドリフトの影響によって歪んだ画像となることが多い。特に Z 方向（試料面直方向）のドリフトは画像解析の妨げとなることが多いので、Z 方向のドリフトを補償することは必須の前処理となる。Z 方向のドリフトを補償するためによく行われる方法として、subtract average 法がある。Subtract average 法では、取得した画像の各行からその平均値を差し引くという処理を行う。この処理により、遅いスキ

ャン方向へのZ方向のドリフトを補償することが出来る。同様の手法としてsubtract median法がある。Subtract median法では、各行の平均値ではなく中央値をその行から差し引く処理を行う。Subtract median法はsubtract average法に比べて、ドリフトの推定が吸着物の存在に影響されにくいという利点がある。しかしsubtract median法も吸着物の影響を完全に除くことは難しく、吸着物の存在によってドリフトの影響を正確に補償できないという問題がある（図6.3dの黒矢印で示した行）。

そこで本研究では、新たな代表値として、各行の極小値の中央値を採用することでドリフトの補償を精度よく行った。図6.3eに示すように、subtract average法やsubtract median法に比べて、吸着物の存在に影響されずに正確にドリフトを補償することに成功した。筆者の知る限りでは、極小値の中央値を代表値に採用したのは、本研究が初めてである。



図6.2　$TiO_2$(110)表面のAFM画像におけるZ方向のドリフトの影響。AFM画像のサイズは$10 \times 10\ nm^2$

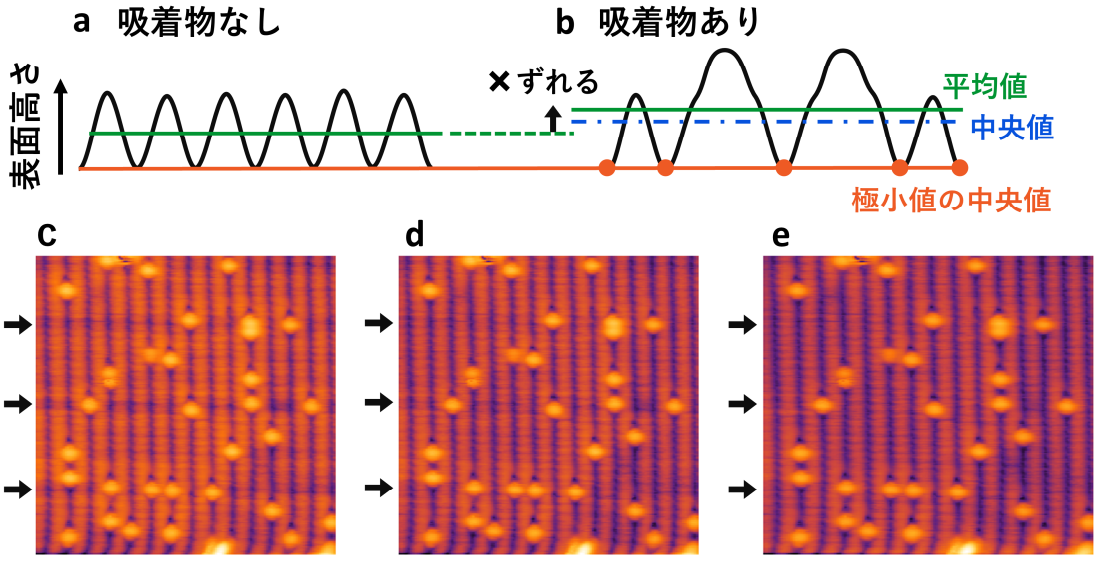


図 6.3　Z方向のドリフト補償。(a)吸着物がない行と(b)吸着物がある行における代表値。(c) subtract average法、(d) subtract median法、(e)極小値の中央値を代表値としたZドリフトの補償結果。試料は$O_2$暴露した$TiO_2$(110)表面である。AFM画像のサイズは$10 \times 10\ nm^2$

### 6.3.3 ノイズ除去

Z 方向のドリフトを補償したのち、測定ノイズの除去を行う。画像に含まれるノイズ除去法として、一般的に、平均値や中央値、あるいはガウス分布で特徴づけられる移動平均フィルターが用いられることが多い。あるいは、特定の周波数によるノイズを除去したい場合には、画像を二次元フーリエ変換した後に、周波数空間でそのノイズを除去し、二次元逆フーリエ変換によってノイズを除いた画像を生成するという方法がよく使われる。どの方法をノイズ除去に採用するかは、ノイズの種類や測定環境に応じて決定することが望ましい。本研究では最も一般的なノイズ除去法の一つとして、ガウス分布で特徴づけられた移動平均フィルタを採用した（図 6.4c）。

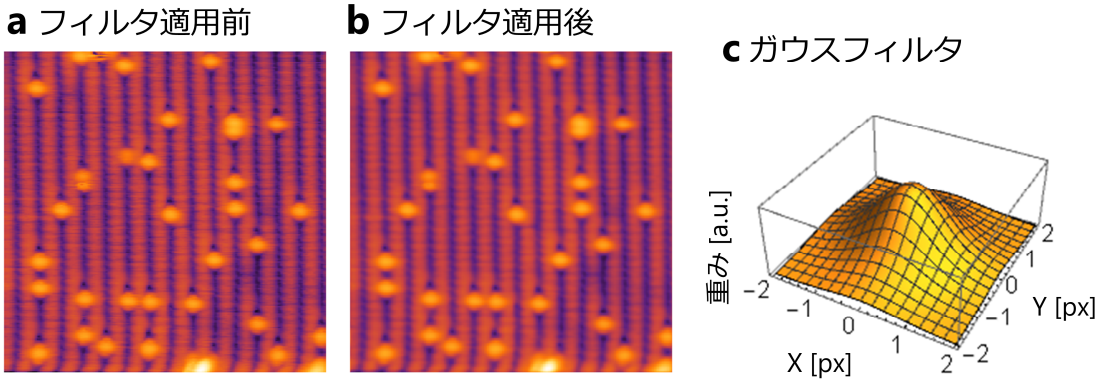


図 6.4　AFM 画像のノイズ除去。(a)フィルタ適用前、(b)フィルタ適用後、(c)ガウス分布で重みづけられた移動平均フィルタ

### 6.3.4 XY 方向のドリフト補償

ノイズ除去を行った後に、XY 方向（試料面内方向）のドリフトの補償を行う。XY 方向のドリフトを補償する簡単な方法として、アフィン変換がある。アフィン変換とは、画像を平行移動・拡大・回転・せん断するための数学的処理のことである。ここでせん断とは、正方形や長方形を平行四辺形に変形する処理のことであり、スキュー（skew）やシア（shear）と呼ばれることもある。アフィン変換による補償は、ドリフトが線形である場合には有効であるが、ドリフトが非線形である場合には有効ではないという問題がある。SPM 測定では、クリープ現象[229]や長時間の測定においては非線形な熱ドリフトが生じるので[230,231]、別の補償方法が必要となる。

本研究では、相互相関関数を用いて XY 方向のドリフトを補償した。本手法では、X 方向のドリフトを補償するために、n 行離れた行同士の相互相関関数$C_{i,i+n}(\Delta x)$を計算する。

$$C_{i,\,i+n}(\Delta x) = \sum_{x} z_i(x)\, z_{i+n}(x + \Delta x) \tag{6.1}$$

ここで$z_i(x)$は第 i 行目のデータ、$x$は画像の$x$座標、$\Delta x$は X 方向への任意のシフト量である。XY 方向のドリフトを補償するために適した n は通常、1 から 5 程度である。X 方向へのドリフトが無い場合は、$C_{i,\,i+n}(\Delta x)$を最大にする$\Delta x$はゼロとなることが期待される。一方で、

X 方向へのドリフトがある場合は、$C_{i,\,i+n}(\Delta x)$を最大にする$\Delta x$が第 i 行と第i + n行間のドリフト量（$\Delta x_{\mathrm{drift}}(i)$）と等しくなる。つまり$\Delta x_{\mathrm{drift}}(i)$は、ある n 行間の局所的なドリフト量に相当する。なおドリフト量は時間に対して滑らかであると考えられるので、求めた$\Delta x_{\mathrm{drift}}(i)$にベジエ関数をフィッティングすることで滑らかな$\Delta x_{\mathrm{drift}}(i)$生成している。そして第 i 行目までのドリフト量$\Delta X_{\mathrm{drift}}(i)$は、局所的なドリフト量$\Delta x_{\mathrm{drift}}(i)$の積分で表される。

$$\Delta X_{\mathrm{drift}}(i) = \int_1^i \Delta x_{\mathrm{drift}}(i)\, di \tag{6.2}$$

このようにしてドリフト量$\Delta X_{\mathrm{drift}}(i)$が求まる。ドリフトを補償するためには、$-\Delta X_{\mathrm{drift}}(i)$を各 i 行に作用すればよい。同様の処理を各列に対して行うことで、Y 方向のドリフトを補償することができる。

図 6.5 に X 方向のドリフト量の推定結果と、ドリフト補償前後の画像を示す。図 6.5a,b から分かるように、ドリフト量は非線形であることが分かる。特にY = 250 px付近では、急激なX方向のドリフトが生じており、これは画像化開始時に生じたクリープ現象に由来する。相互相関を用いたドリフト補償の特徴は、このような非線形なドリフトも補償することが出来ることである。またドリフト量がやや大きい画像に対してドリフト補償を行った結果を図 6.6 に示す。図 6.6 から分かるように、ドリフト量が大きい場合でも、本手法によってドリフトを補償することが出来る。

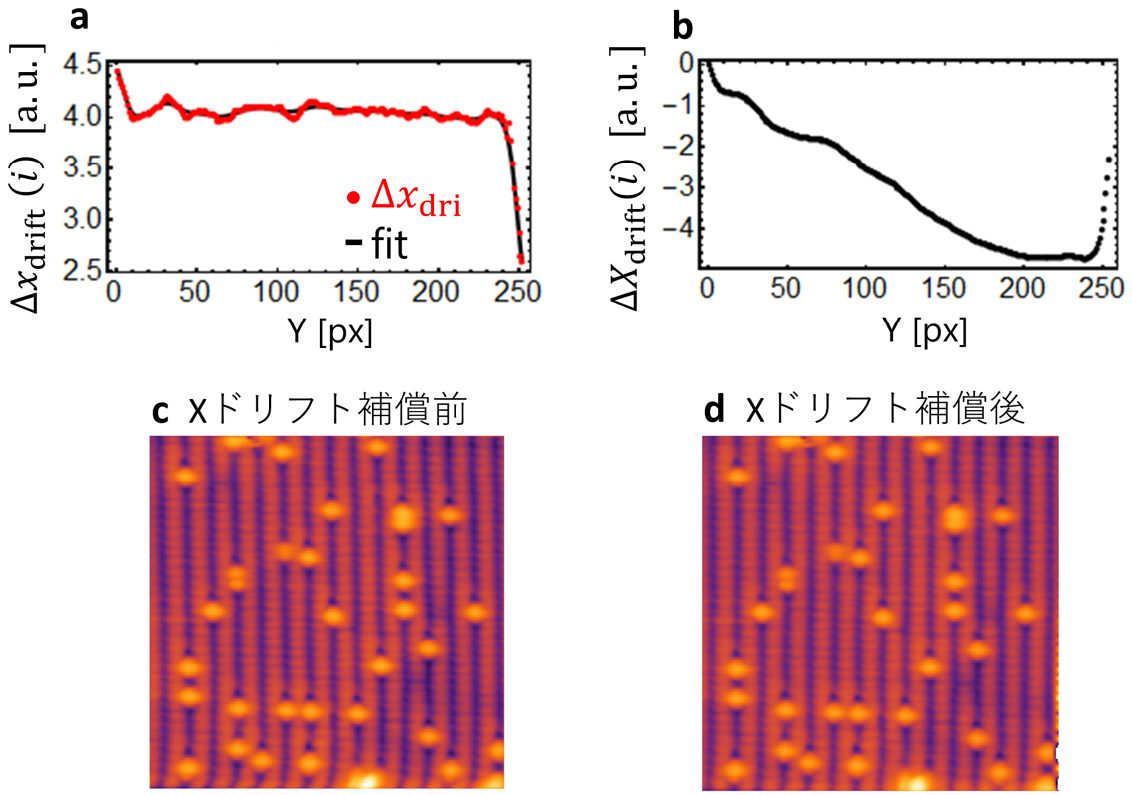


図 6.5　X 方向のドリフト補正。(a) 局所的なドリフト量$\Delta x_{\mathrm{drift}}(i)$と、(b)全体のドリフト量$\Delta X_{\mathrm{drift}}(i)$の推定。(c)ドリフト補正前と(d)ドリフト補正後の AFM 画像

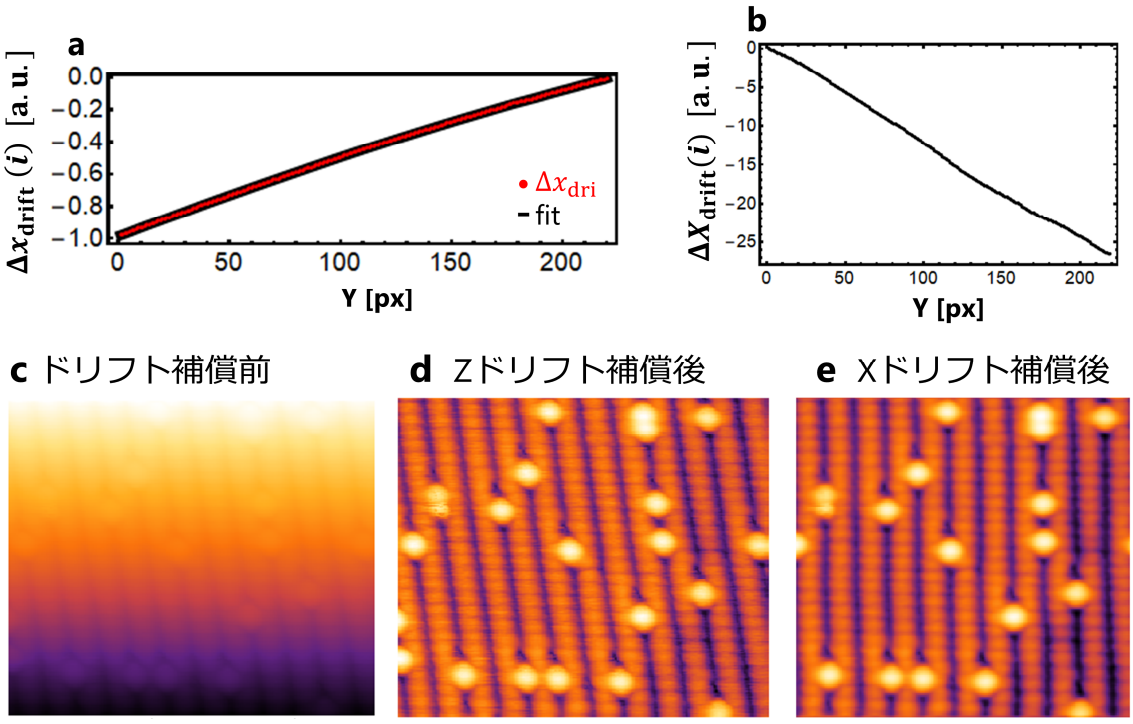


図 6.6　相互相関によるドリフト補正。(a) 局所的なドリフト量$\Delta x_{\mathrm{drift}}(i)$と、(b)全体のドリフト量$\Delta X_{\mathrm{drift}}(i)$の推定。(c)ドリフト補正前、(d)Z ドリフト補正後、(e)X ドリフト補正後の AFM 画像

次に $TiO_2$(110)表面のような列構造をもたない表面において相互相関によるドリフト補償を行った結果を示す。図 6.7 に Si(111)-(7×7)表面におけるドリフト補正の結果を示す。ここでは図 6.7a の画像は、Si(111)-(7×7)表面のアドアトムの位置にガウス関数型のポテンシャルを配置することで計算によって生成した。このとき時間とともに線形に増加する X ドリフトを計算に含むことで、X ドリフトの影響を受けた Si(111)-(7×7)表面に相当する画像を生成した。そして図 6.7a の画像に対して、相互相関によるドリフト補正を行った結果が図 6.7b である。補正後の結果から分かるように、$TiO_2$(110)表面にみられるような列構造が無い場合でも、相互相関によるドリフト補正は有効であることが分かる。

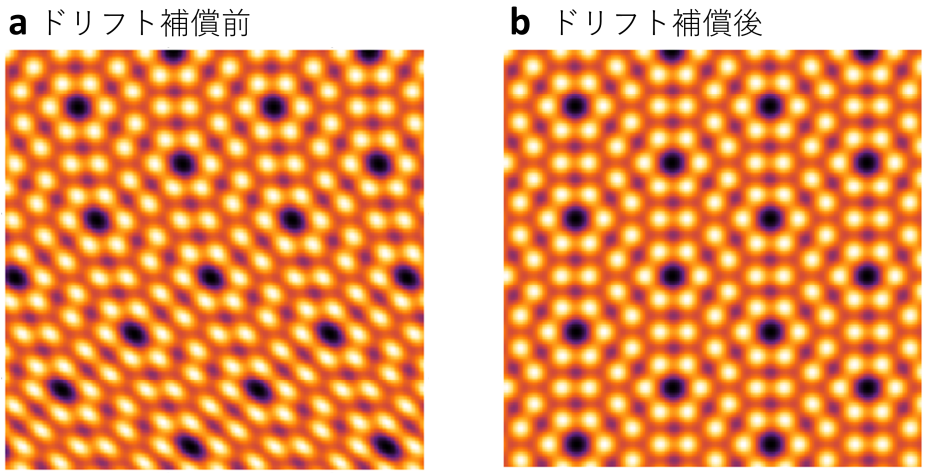


図 6.7　Si(111)-(7×7)表面における X ドリフト補正。(a)ドリフト補償前と(b) X ドリフト補償後の画像

### 6.3.5 原子列の識別

ドリフト補償の後、原子列の識別を行う。ルチル型 $TiO_2$(110)表面は、$O_{br}$ 列と Ti 列が交互に並んだ構造をしている。ある化学種が表面に吸着した時、それが $O_{br}$ 列と Ti 列のいずれに吸着してるかでその化学的性質が異なることが多い。例えば、ヒドロキシ基（OH）は $O_{br}$ 列にも Ti 列にも形成されることが知られている[37,73]。$O_{br}$ 列に形成されるヒドロキシ基（$OH_{br}$：bridging OH）は酸性であるが、一方で Ti 列に形成されるヒドロキシ基（$OH_t$：terminal OH）は塩基性であることが知られている。従って、吸着物上で測定される信号が同じであったとしても、その吸着物がいずれの列に吸着しているかで、化学種を識別する必要がある（図 6.8）。

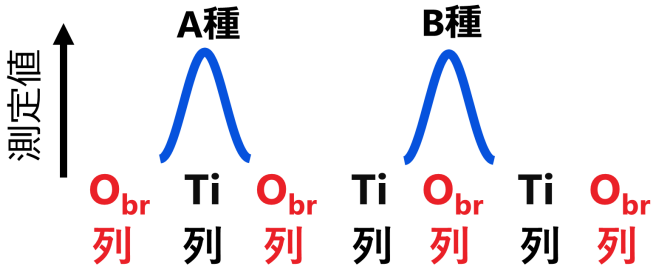


図 6.8　原子列の識別の必要性

原子列の識別は以下の手順で行った。まず、第 i 列の全ての行の平均値を求める。これを全ての列に対して行うことで、全行の平均が求まる（図 6.9a)。次に全行の平均の極値の位置を求める。これは $O_{br}$ 列と Ti 列の中心座標に相当する。次に原子列の周期性を定式化するために、極値の位置を次の式によりフィッティングする。

$$f_{\mathrm{grid}}(x) = ax + b \tag{6.3}$$

ここで$a$は原子列の間隔、$b$は列の開始位置に相当するフィッティングパラメータである。$a$と$b$の値から図 6.9c のような表面構造の周期性を表す画像を作成できる。この画像をクラス

ター分析に加えることで、表面構造の周期性を考慮したクラスター分析が可能となる。

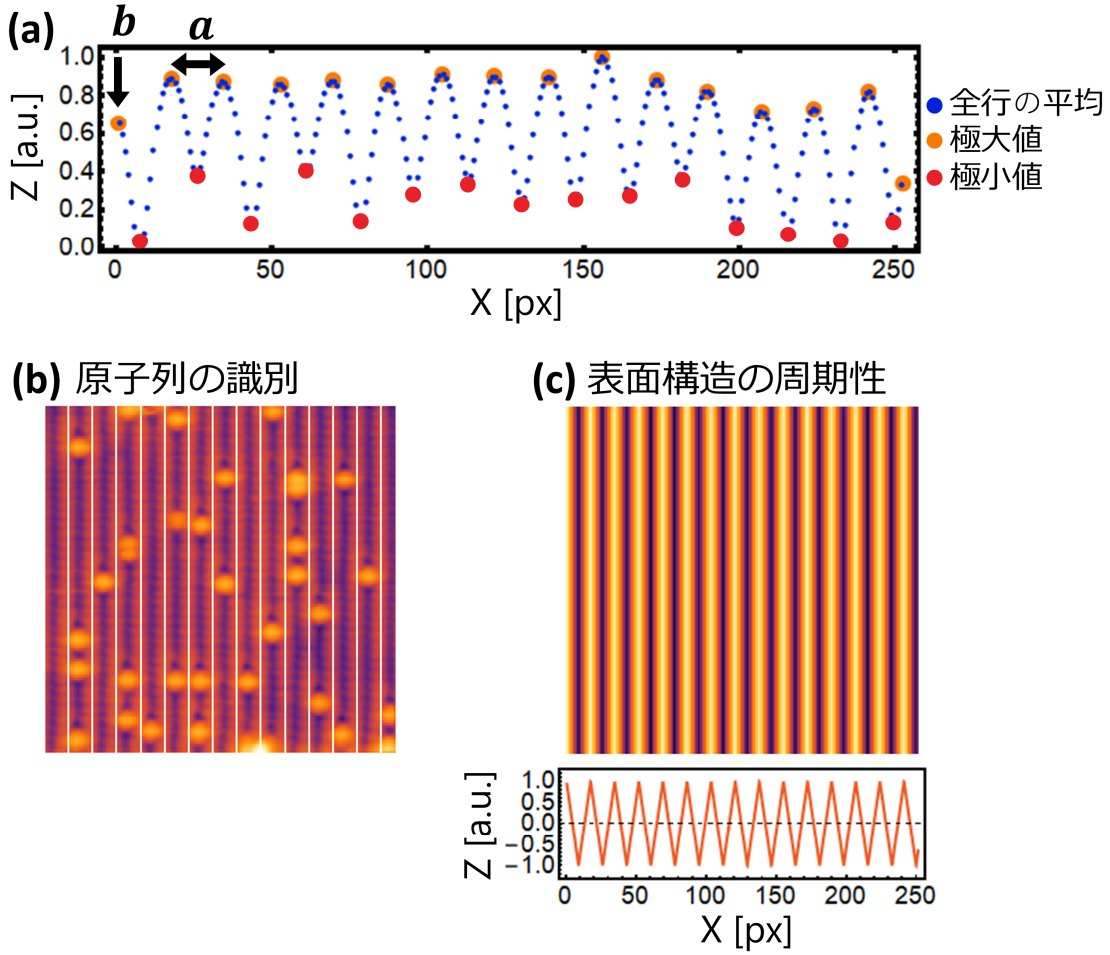


図 6.9　原子列の識別。(a)全行の平均とその極値座標、(b) AFM 画像と推定した原子列の位置（白実線）の重ね合わせ、(c)生成した表面構造の周期性の画像

### 6.3.6 データの標準化

最後にクラスター分析を行う前に、各チャネル（表面形状、トンネル電流、CPD など）のデータの標準化を行う。なぜなら各チャネルは物理量が異なるので、スケールの違いを補正する必要があるからである。データの標準化を行わなかった場合、あるチャネルのデータが過大評価されてクラスター分析されるという結果になってしまう。スケールの補正には Z スコアを用いた。

$$z_{\mathrm{score}} = \frac{h - \bar{h}}{\sigma} \tag{6.4}$$

ここで$h$はあるチャネルのデータ、$\bar{h}$は$h$の平均値、$\sigma$は標準偏差である。上式に示すように、Z スコアは、データからその平均値を差し引き、データの標準偏差で割ることで求められる。Z スコアの特徴は、ゼロ平均、分散が 1 であるという点であり、チャネル間のスケールの違いを補正することが出来る（図 6.10）。

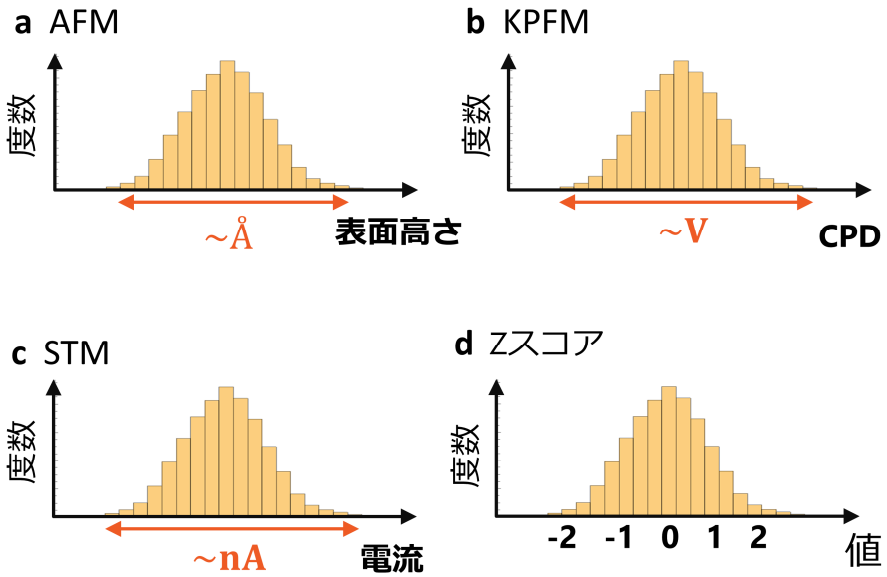


図 6.10　各チャネルのスケールの違いとデータの標準化。(a) AFM、(b) KPFM、(c) STM のデータのヒストグラムの例。(d) Z スコアにより標準化されたデータのヒストグラム

### 6.3.7 クラスター分析

前処理を終えた後、クラスター分析を行う。クラスター分析とは、各要素間の類似度を計算し、類似度に基づいてデータを分類する方法である[227,228]（図 6.11）。クラスター分析は教師無し学習であることから、未知の測定対象に対しても有効であるという特徴がある。SPM による表面分析では、未知の表面構造や状態を解析することが多いので、教師無し学習であるクラスター分析が適切であると考えた。

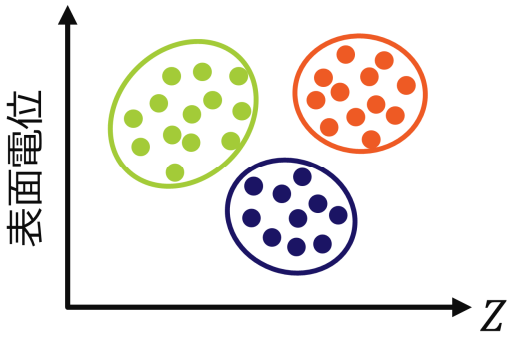


図 6.11　クラスター分析の概略図

クラスター分析の手法として、類似度の定義や分類するアルゴリズムの違いによってさまざまな方法が提案されている（図 6.12）。各手法の詳細に関しては専門書[227,228]に任せることとする。採用する手法に応じて異なる結果が得られるので、どの手法を採用するかは非常に重要である。適切な手法の選び方として、各手法の特性に基づいて最適な手法を選択することが理想的である。しかし現実的には、どの手法が研究目的あるいは実験データに適しているかを予測することは困難である。従って、実験的あるいは経験的にクラスター分析の手法が選択されることが多い。本研究では、表 6.1 に示す手法をテストすることで、どの

手法が適しているかを決定した。結果として、k–平均法と、平均あるいはフォード基準を用いた凝集アルゴリズムが適していると判断した。

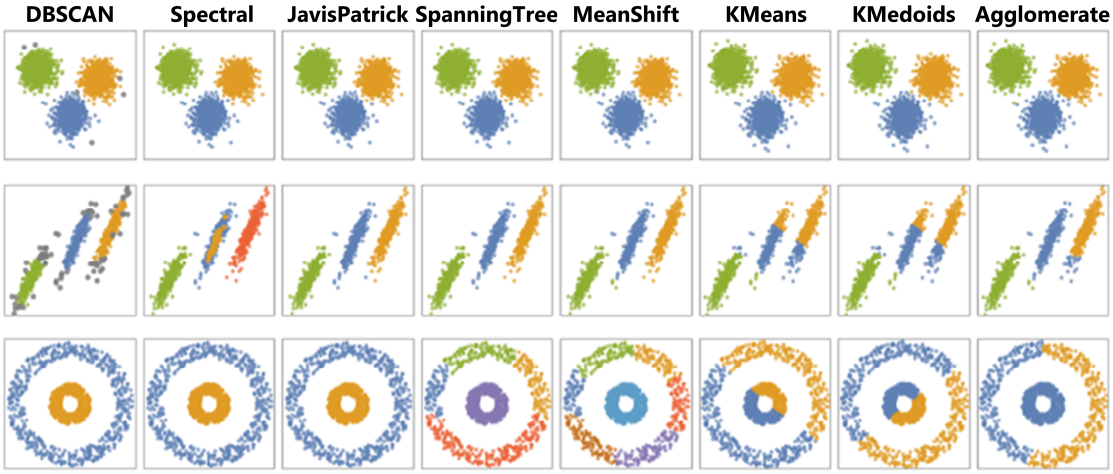


図 6.12　クラスター分析の手法と分類結果の違い[232]

表 6.1　テストに用いたクラスター分析の手法と略説[232]

| 手法名 | 略説 |
|---|---|
| Agglomerate | 単一の結合クラスタ化アルゴリズム |
| DBSCAN | ノイズがあるアプリケーションの密度に基づいた空間クラスタ化 |
| GaussianMixture | ガウス混合アルゴリズムのバリエーション |
| JavisPatrick | Jarvis-Patrick クラスタ化アルゴリズム |
| KMeans | k 平均クラスタ化アルゴリズム |
| KMedoids | メドイドの周りでのクラスタ化 |
| MeanShift | 平均シフトクラスタ化アルゴリズム |
| NeighborhoodContraction | データ点を高密度領域にシフトさせる |
| SpanningTree | 最小全域木に基づいたクラスタ化アルゴリズム |
| Spectral | スペクトラルクラスタ化アルゴリズム |

## 6.4 実験方法

実験は極低温超高真空原子間力顕微鏡（UNISOKU）で行った。ベース真空度は$4 \times 10^{-11}$ Torr、温度は 80 K である。AFM の走査には FM 法[131]を用いた。カンチレバーの振動振幅は 500 pm となるように AGC で制御した。AFM の信号処理と制御には Nanonis（SPECS）を用いた。カンチレバーの変位検出には光てこ法[158,159]を用いた。カンチレバーには Ir コートの Si カンチレバーを用いた（NANOSENSORS, SD-T10L100）。ばね定数は約 1500 N/m、共振周波数は約 800 kHz、Q 値は 34,009 である。試料にはルチル型 $TiO_2$(110)（フルウチ化学）を用いた。清浄な $TiO_2$(110)表面は、$Ar^+$スパッタリング（$1\ \mathrm{keV}, 1 \times 10^{-6}\ \mathrm{Torr}, 15\ \mathrm{min}$）

とアニーリング（$993\ \mathrm{K}, 2\times10^{-10}$ Torr 以下, $30\ \mathrm{min}$）を数サイクル繰り返すことで作製した。解析ソフトの実装には Mathematica の組み込み関数を用いた[233]。

## 6.5 結果と考察

$TiO_2$(110)表面において AFM で取得したトポグラフィー像とエネルギー散逸像[111,112]の生データを図 6.13a,b に示す。トポグラフィー像は Z 方向のドリフトの影響を強く受けていることが分かる。またエネルギー散逸像ではノイズの影響が大きく、表面の特徴を捉えにくい状態となっている。これらの画像に対して、本解析ソフトの自動処理により得られた結果を図 6.13 に示す。処理後では、ドリフト補償とノイズ除去により、表面の特徴を捉えやすい画像データとなっている（図 6.13c,d）。図 6.13c の画像化は hole モード[234-237]によって行われ、明線は $O_{br}$ 列、暗線は Ti 列、明線上の暗点は $OH_{br}$ である。また原子列の自動識別により生成した表面構造の周期性の画像を図 6.13e に示す。そして前処理後のトポグラフィー像、エネルギー散逸像、表面構造の周期性の画像をクラスター分析した結果を図 6.13f に示す。クラスター分析に用いた手法は k 平均法である。同じ化学種に分類されたものは同じ色で表示されている。$O_{br}$ 列と Ti 列はそれぞれ赤色と水色で示されており、原子列に応じた分類に成功していることが分かる。また橙色は表面下の欠陥[63,190,238,239]、黄色は $OH_{br}$ 欠陥に対応している。緑色で示された吸着物は、化学種を特定することは出来ていないが、酸素欠陥に吸着した何らかの分子だと思われる。このように、クラスター分析を用いて複数のチャネルを解析することで、一つのチャネルだけでは得られない特徴を瞬時に発見することが出来る。

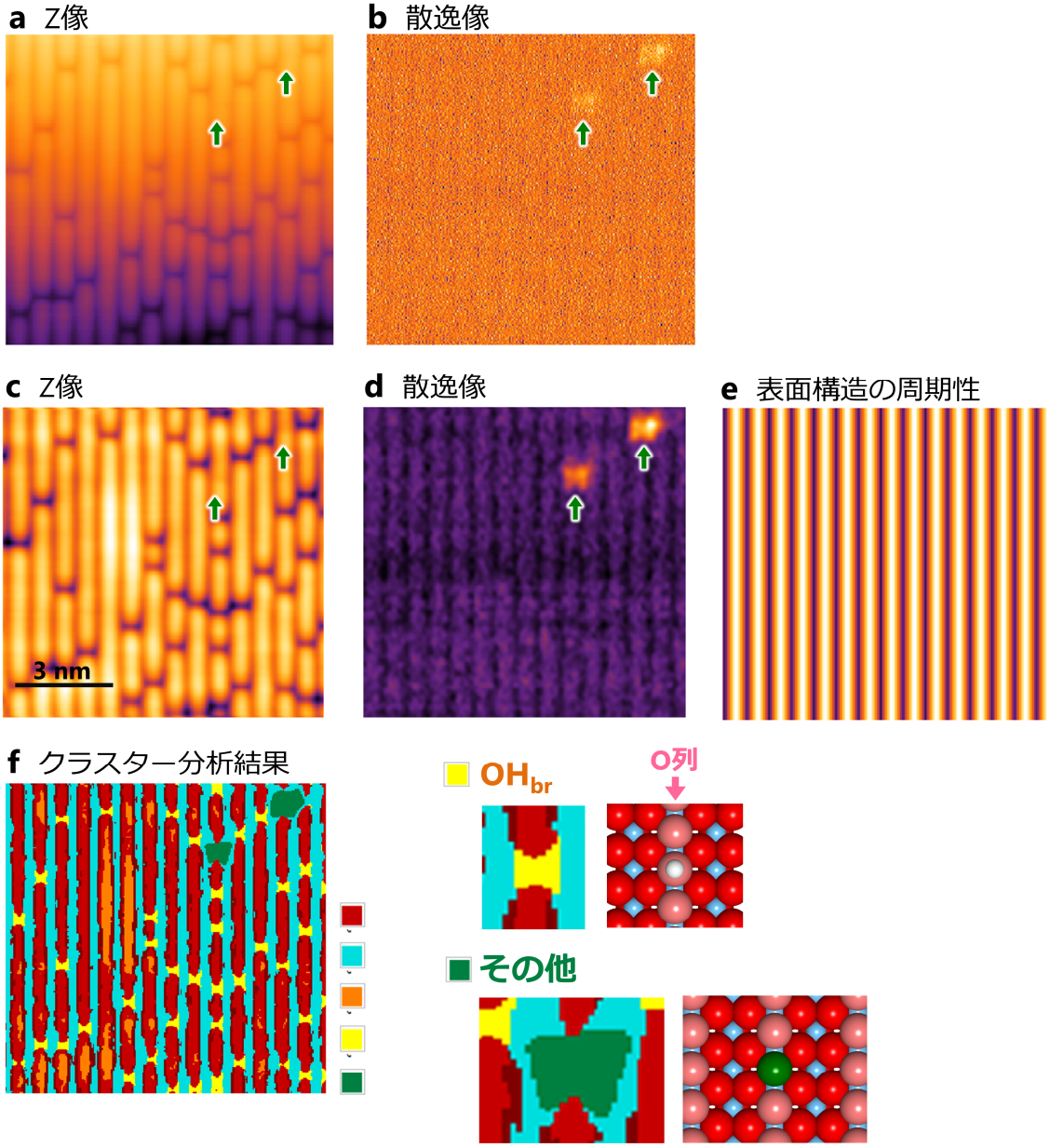


図 6.13　$TiO_2$(110)表面における AFM 像のデータの前処理とクラスター分析の結果。(a)トポグラフィー像と(b)エネルギー散逸像の生データ。ドリフト補償とノイズ除去を行った後の(c)トポグラフィー像と(d)エネルギー散逸像。(e)トポグラフィー像から生成した表面構造の周期性の画像。(f)クラスター分析結果とボールモデル図。AFM 画像のサイズは10 × 10 $nm^2$である

## 6.7 結論と展望

本研究では、クラスター分析による化学種の自動識別ソフトを開発した。また多数のデータを処理できるように、クラスター分析の精度向上に必要な前処理の自動化も行った。開発した解析ソフトを用いて、ルチル型 $TiO_2$(110)表面の AFM 画像を解析することで、複数のチャネルの画像から異なる化学種を自動で識別できることを確認した。本手法により、複数のチャネルから化学種を自動で識別することが可能となり、多数のデータに適用することで、人の手による解析では見過ごされていた情報などを発見的に獲得することが期待される。今後は、さらに他の解析手法と組み合わせることで、より高度な自動解析やデータの可視化を行っていきたい。

# 第 7 章　結論と展望

ケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）はナノスケールの高空間分解能で試料の表面電位を計測可能な顕微鏡であり、より新奇な表面物性を解明することを目的として、これまでその計測技術の改良・拡張が研究されてきた。本研究では、KPFM 法に基づいて SPV を直接画像化できる手法を新たに開発した（AC bias KPFM：AC-KPFM）。またヘテロダイン FM-KPFM に関して、高周波の交流電圧に対する基本波成分と二倍波成分の静電気力を同時に取得できる手法を新たに開発した（Dual-bias modulation heterodyne FM KPFM, DM-hetero-FM KPFM）。また、原子分解能での AFM 観察における吸着原子種の識別に関して、クラスター分析を用いることで、多次元データから自動で原子種を識別する解析手法を開発した。

第 1 章から第 3 章では、本論文の研究背景、AFM と KPFM の原理、実験に用いた AFM の装置構成について述べた。

第 4 章では、本研究で新たに開発した AC bias KPFM と SPV の直接測定について述べた。SPV を直接画像化することで、差分法による SPV 測定で問題となっていたドリフトや探針変化の影響を低減することができ、SPV 測定の空間分解能と測定精度を向上することに成功した。本手法は標準的なロックイン検出技術に基づいており、導入および操作が簡単であるという利点がある。また従来の差分法に比べて、約$10^1$~$10^8$倍高速な SPV 応答の測定が可能となる。さらに AC bias KPFM を EFM と組み合わせる手法を新たに提案し、SPV と静電容量勾配の信号を同時に検出することに成功した。本研究により、従来法に比べて簡単かつ高精度に SPV 測定が可能となったことで、表面光物性に関するミクロスコピックな研究に貢献できると考えている。特に、速い SPV 応答の二次元マップ、SPV 分布と誘電率やキャリア密度分布との関連付け、液中での SPV 分布の可視化などの研究が発展することを期待している。

第 5 章では、本研究で新たに開発した DM-hetero-FM KPFM について述べた。本手法により、PLL の帯域を超えた高周波の交流電圧（数 MHz）に対する静電気力の基本波成分と二倍波成分を同時に測定することが可能となった。従って高周波電圧に対する CPD と同時に、誘電率やキャリア密度といった物理量の測定が可能となる。また静電気力の二倍波を同時に検出する利点として、オープンループ型 KPFM の動作や、静電容量的クロストークの除去法の利用が挙げられる。特に液中での KFPM 走査では、高周波電圧を用いたオープンループ型 KPFM が望まれており、液中での KPFM 測定に活用されると期待している。

第 6 章では、クラスター分析を用いた多次元データの自動解析の開発について述べた。本手法により、多次元データから吸着化学種を自動で識別することに成功した。また多数のデータに適用できるようにドリフト補償やノイズ除去などの前処理も自動で行えるようにした。本手法を活用することで、人の手による解析では見過ごされていた情報を発見的に獲得することが期待される。今後は、機械学習や AI を活用したデータ分析を取り入れることで、より高度な自動解析やデータの可視化が可能になることを期待している。

# 補足

## 金属探針と半導体表面間における静電気力モデル

KPFM 測定における静電気力は、金属探針と金属試料表面間にはたらく相互作用力を仮定していることが一般的である。しかし実際には、探針あるいは試料が半導体であることが少なくないので、その実験系に合う静電気力のモデルを考えることが望ましい[240-243]。本節では、金属探針と半導体試料表面間における静電気力をテイラー展開を用いて記述する方法について述べる。

今、金属探針と半導体試料表面が金属–絶縁体–半導体構造（metal-insulator-semiconductor : MIS）を形成している時を考える。半導体表面上には絶縁体の酸化膜が形成されていないとする。また簡単のために、探針と試料の CPD はゼロであり、探針と試料が平行平板のコンデンサを形成しているモデルを考える。この時、探針試料間に働く静電気力は次のように表される。

$$F_{\mathrm{ele}} = -\frac{Q^2}{2\varepsilon_0} \tag{S1}$$

ここで$Q$は半導体の単位表面当たりに誘起される電荷であり、$\varepsilon_0$は真空の誘電率である。

交流電圧$V_{\mathrm{DC}} + V_{\mathrm{AC}} \cos 2\pi f_{\mathrm{m}} t$を探針試料間に印加するとき、周波数$f_{\mathrm{m}}$で変調された静電気力$F_{\mathrm{ele}}(f)$はテイラー展開によって次のように記述される。

$$F_{\mathrm{ele}}(f) = -\frac{dF_{\mathrm{ele}}}{dV} V_{\mathrm{AC}} \cos 2\pi f_{\mathrm{m}} t = -\frac{dF_{\mathrm{ele}}(Q)}{dQ} \frac{dQ}{dV_{\mathrm{s}}} \frac{dV_{\mathrm{s}}}{dV} V_{\mathrm{AC}} \cos 2\pi f_{\mathrm{m}} t \tag{S2}$$

ここで$V_{\mathrm{s}}$は半導体試料の表面ポテンシャルである。

次に半導体表面に誘起された電荷$Q$について考える。探針試料間に電圧を印加することで、半導体表面に蓄積層、空乏層、反転層が形成されることが知られている[244]。また半導体表面に界面準位が存在するとき、印加電圧によって表面準位とバルク間でキャリアの移動が生じる。当然、このキャリアの移動は半導体試料表面のポテンシャルに影響を及ぼし、探針試料間の静電気力に寄与する。電荷$Q$がどのように静電気力に寄与するかを考えるために、電荷$Q$を次のように記述する。

$$Q = Q_{\mathrm{s}} + Q_{\mathrm{it}} \tag{S3}$$

ここで$Q_{\mathrm{s}}$は半導体試料の表面ポテンシャル$V_{\mathrm{s}}$による電荷であり、$Q_{\mathrm{it}}$は界面準位による電荷である。n 型半導体の場合、$Q_{\mathrm{s}}$は$V_{\mathrm{s}}$の関数として次のように記述される[240,244]。

$$Q_{\mathrm{s}} = -\mathrm{sgn}(u)\frac{k_{\mathrm{B}}T}{e}\frac{\varepsilon}{L_{\mathrm{D}}}F(u) \tag{S4a}$$

$$F(u) = \left[\{\exp(u) - u + 1\} + \frac{n_{\mathrm{i}}^2}{N_{\mathrm{D}}^2}\{\exp(-u) + u - 1\}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{S4b}$$

$$u = \frac{eV_{\mathrm{s}}}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{S4c}$$

$$L_{\mathrm{D}} = \left(\frac{\varepsilon k_{\mathrm{B}}T}{2N_{\mathrm{D}}e^2}\right)^{1/2} \tag{S4d}$$

ここで$N_{\mathrm{D}}$はドーパント密度、$n_{\mathrm{i}}$は真性キャリア密度、$\varepsilon$は半導体の誘電率、$L_{\mathrm{D}}$は多数キャリア（n 型半導体の場合は電子）に対するデバイ長、$k_{\mathrm{B}}$はボルツマン定数、$e$は素電荷、$T$は温度である。

探針試料間に印加した電圧は、真空ギャップと半導体に分圧されるので、次の式が成り立つ。

$$V = V_{\mathrm{s}} - \frac{Q_{\mathrm{s}}(V_{\mathrm{s}})}{C_{\mathrm{g}}} \tag{S5}$$

ここで$C_{\mathrm{g}}$は真空ギャップにおける単位表面当たりの静電容量である。$Q_{\mathrm{s}}$は半導体試料の表面ポテンシャル$V_{\mathrm{s}}$による電荷であり、式(S4a-d)と(S5)を数値解析することで得られる。

今、正の電圧が探針に印加されることで（試料 GND）、電子に対する蓄積層が半導体表面に形成されるとき、$N_{\mathrm{D}}^2 \gg n_{\mathrm{i}}^2$かつ$\exp(u) \gg |u+1|$となるので、$Q_{\mathrm{s}}$は次のようになる[244]。

$$Q_{\mathrm{s}}(0) = -\frac{k_{\mathrm{B}}T}{e}\frac{\varepsilon}{L_{\mathrm{D}}}\exp\left(\frac{eV_{\mathrm{s}}}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{S6}$$

一方で、小さな負の電圧が探針に印加されることで、電子に対する空乏層が半導体表面に形成されるとき、$Q_{\mathrm{s}}$は次のようになる。

$$Q_{\mathrm{s}}(0) = \frac{\varepsilon}{L_{\mathrm{D}}}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{e}\right)^{1/2}\sqrt{|V_{\mathrm{s}}|} \tag{S7}$$

また比較的大きな負の電圧が探針に印加されることで、電子に対する反転層が半導体表面に形成されるとき、$Q_{\mathrm{s}}$は次のようになる。

$$Q_{\mathrm{s}}(0) = \frac{\varepsilon k_{\mathrm{B}}T}{eL_{\mathrm{D}}}\frac{n_{\mathrm{i}}}{N_{\mathrm{D}}}\exp\left(\frac{e|V_{\mathrm{s}}|}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{S8}$$

次に界面準位による電荷$Q_{\mathrm{it}}$について考える。界面準位とバルク間でのキャリアの移動（捕獲と脱捕獲）は Shockley-Read-Hall (SRH)統計によって説明される[245,246]。特に SRH 統計は Si のような間接遷移型半導体、あるいはキャリア密度が小さい場合の直接遷移型半導体において支配的なプロセスである。SRH 統計によるとキャリアの移動は時定数$\tau$をもち、それを決定するのはキャリアの密度、キャリアの捕獲断面積、熱運動速度、界面準位のエネルギー準位、温度などである。従って、時定数$\tau$で決まるカットオフ周波数$f_{\mathrm{c}}(= 1/2\pi\tau)$より交流電圧の周波数$f_{\mathrm{m}}$が小さいときには、$Q_{\mathrm{it}}$は交流電圧によるポテンシャル変化に追従する。

一方で、カットオフ周波数$f_c$より交流電圧の周波数$f_m$が大きいときには、$Q_{it}$は交流電圧によるポテンシャル変化に追従できなくなる。

次に、カットオフ周波数$f_c$に比べて低周波$f_m$の交流電圧$V_{AC}\cos 2\pi f_m t$を探針試料間に印加する場合を考える。このとき$Q_{it}$は交流電圧によるポテンシャル変化に追従するので、$dQ/dV_s$と$dV_s/dV$は次のように表される。

$$\frac{dQ}{dV_s}=\frac{d(Q_s+Q_{it})}{dV_s}=-(C_D+C_{it}) \tag{S9}$$

$$\frac{dV_s}{dV}=\frac{C_g}{C_g+C_D+C_{it}} \tag{S10}$$

ここで$C_D$は半導体試料の空乏層による単位表面当たりの静電容量であり、$C_{it}$は界面電荷による静電容量である。探針試料間に印加された電圧は、真空ギャップと半導体試料に分圧されるので次の式が成り立つ。

$$V_{DC}=V_s-\frac{Q_s+Q_{it}}{C_g} \tag{S11}$$

従って静電気力の基本波成分$F_{ele}(f_m)$は次のようになる。

$$\begin{aligned}F_{ele}(f_m)&=\frac{Q_s+Q_{it}}{\varepsilon_0}\frac{C_g(C_D+C_{it})}{C_g+C_D+C_{it}}V_{AC}\cos 2\pi f_m t\\&=\frac{C_g(V_s-V_{DC})}{\varepsilon_0}C_{LF}V_{AC}\cos 2\pi f_m t\end{aligned} \tag{S12}$$

ただし

$$C_{LF}=\frac{C_g(C_D+C_{it})}{C_g+C_D+C_{it}} \tag{S13}$$

であり、$C_{LF}$は低周波における探針試料間の静電容量である。$C_{LF}$の等価回路を図 S1a に示す。

今、カンチレバーが共振周波数$f_0$で振動しているとき、カンチレバーの位置$z(t)$は次のように記述される。

$$z(t)=z_c+A\cos 2\pi f_0 t \tag{S14}$$

ここで$z_c$はカンチレバーの平衡位置、$A$は振動振幅である。上式と$C_g=\varepsilon_0/z$の関係式より、次の式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{C_g}{\varepsilon_0}C_{LF}\right]\approx-(C_D+C_{it})\left[\frac{1}{{z_c}^2}-\frac{1}{\left(z_c+\frac{\varepsilon_0}{C_D+C_{it}}\right)^2}\right]A\cos 2\pi f_0 t \tag{S15}$$

交流電圧（周波数$f_m$）とカンチレバーの振動$f_0$のミキシングにより、周波数$f_0\pm f_m$に静電気力$F_{ele,L}(f_0\pm f_m)$が生じる。

$$F_{ele,L}(f_0\pm f_m)=-\frac{1}{2}(C_D+C_{it})\left[\frac{1}{{z_c}^2}-\frac{1}{\left(z_c+\frac{\varepsilon_0}{C_D+C_{it}}\right)^2}\right](V_s-V_{DC})V_{AC}A\cos(f_0\pm f_m)t \tag{S16}$$

FM 法では、上式の静電気力によって生じる周波数シフトの基本波成分$\Delta f_{\mathrm{L}}(f_{\mathrm{m}})$は次のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta f_{\mathrm{L}}(f_{\mathrm{m}}) &= -\frac{f_0}{2kA}\left[F_{\mathrm{ele,L}}(f_0+f_{\mathrm{m}})+F_{\mathrm{ele,L}}(f_0-f_{\mathrm{m}})\right] \\ &= \frac{f_0}{4k}(C_{\mathrm{D}}+C_{\mathrm{it}})\left[\frac{1}{{z_{\mathrm{c}}}^2}-\frac{1}{\left(z_{\mathrm{c}}+\frac{\varepsilon_0}{C_{\mathrm{D}}+C_{\mathrm{it}}}\right)^2}\right](V_{\mathrm{s}}-V_{\mathrm{DC}})V_{\mathrm{AC}}\cos 2\pi f_{\mathrm{m}}t\end{aligned} \tag{S17}$$

ここで$k$はカンチレバーのばね定数である。上式より、$\Delta f_{\mathrm{L}}(f_{\mathrm{m}})$の近距離成分を$V_{\mathrm{DC}}$の関数と見たときの傾きは$C_{\mathrm{D}}+C_{\mathrm{it}}$に比例することがわかる。

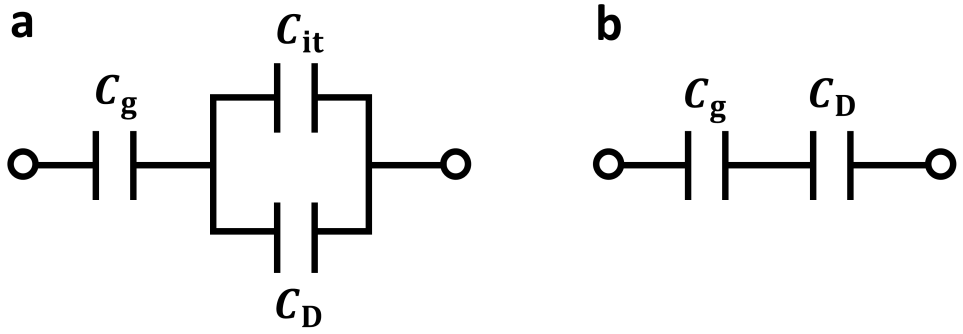


図 S1　探針試料間の静電容量の等価回路。(a) 低周波のとき、(b) 高周波のとき

次にカットオフ周波数$f_{\mathrm{c}}$に比べて高周波の交流電圧$V_{\mathrm{AC}}\cos 2\pi(2f_0+f_{\mathrm{m}})t$を探針試料間に印加する場合を考える。ここでは高周波の交流電圧を印加・検出する方法としてヘテロダイン FM-KPFM[12]を想定しているので、周波数は$2f_0+f_{\mathrm{m}}$あるいは$2f_0-f_{\mathrm{m}}$のときを考える。このとき$Q_{\mathrm{it}}$は交流電圧によるポテンシャル変化に追従しないので、$dQ/dV_{\mathrm{s}}$ と$dV_{\mathrm{s}}/dV$は次のように表される。

$$\frac{dQ}{dV_{\mathrm{s}}}=\frac{dQ_{\mathrm{s}}}{dV_{\mathrm{s}}}=-C_{\mathrm{D}} \tag{S18}$$

$$\frac{dV_{\mathrm{s}}}{dV}=\frac{C_{\mathrm{g}}}{C_{\mathrm{g}}+C_{\mathrm{D}}} \tag{S19}$$

探針試料間に印加された電圧は、真空ギャップと半導体試料に分圧されるので次の式が成り立つ。

$$V_{\mathrm{DC}}=V_{\mathrm{s}}-\frac{Q_{\mathrm{s}}}{C_{\mathrm{g}}} \tag{S20}$$

従って静電気力の基本波成分$F_{\mathrm{ele}}(2f_0+f_{\mathrm{m}})$は次のようになる。

$$F_{\mathrm{ele}}(2f_0+f_{\mathrm{m}}) = \frac{Q_{\mathrm{s}}}{\varepsilon_0}\frac{C_{\mathrm{g}}C_{\mathrm{D}}}{C_{\mathrm{g}}+C_{\mathrm{D}}}V_{\mathrm{AC}}\cos 2\pi(2f_0+f_{\mathrm{m}})t$$
$$= \frac{C_{\mathrm{g}}(V_{\mathrm{s}}-V_{\mathrm{DC}})}{\varepsilon_0}C_{\mathrm{HF}}V_{\mathrm{AC}}\cos 2\pi(2f_0+f_{\mathrm{m}})t \quad \text{(S21)}$$

ただし

$$C_{\mathrm{HF}} = \frac{C_{\mathrm{g}}C_{\mathrm{D}}}{C_{\mathrm{g}}+C_{\mathrm{D}}} \quad \text{(S22)}$$

であり、$C_{\mathrm{HF}}$は高周波における探針試料間の静電容量である。$C_{\mathrm{HF}}$の等価回路を図 S1b に示す。今、空乏層のキャパシタンス$C_{\mathrm{D}}$は$C_{\mathrm{D}} = |dQ_{\mathrm{s}}/dV_{\mathrm{s}}|$で与えられる。蓄積層が形成されているとき、式(S6)より$C_{\mathrm{D}}$は次のようになる。

$$C_{\mathrm{D}} = \frac{\varepsilon}{L_{\mathrm{D}}}\exp\left(\frac{eV_{\mathrm{s}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \gg C_{\mathrm{g}} \quad \text{(S23)}$$

$$\therefore C_{\mathrm{HF}} \cong C_{\mathrm{g}} \quad \text{(S24)}$$

一方で空乏層が形成されているとき、式(S7)より$C_{\mathrm{D}}$は次のようになる。

$$C_{\mathrm{D}} = \frac{\varepsilon}{L_{\mathrm{D}}}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{e}\right)^{1/2}|V_{\mathrm{s}}|^{-1/2} \ll C_{\mathrm{g}} \quad \text{(S25)}$$

$$\therefore C_{\mathrm{HF}} \cong C_{\mathrm{D}} \quad \text{(S26)}$$

また反転層が形成されているとき、式(S8)より$C_{\mathrm{D}}$は次のようになる。

$$C_{\mathrm{D}} = \frac{\varepsilon}{L_{\mathrm{D}}}\frac{n_{\mathrm{i}}^2}{N_{\mathrm{D}}^2}\exp\left(\frac{e|V_{\mathrm{s}}|}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \gg C_{\mathrm{g}} \quad \text{(S27)}$$

$$\therefore C_{\mathrm{HF}} \cong C_{\mathrm{g}} \quad \text{(S28)}$$

従って空乏層が形成されているとき、次式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{C_{\mathrm{g}}}{\varepsilon_0}C_{\mathrm{HF}}\right] \approx -C_{\mathrm{D}}\left[\frac{1}{{z_{\mathrm{c}}}^2}-\frac{1}{\left(z_{\mathrm{c}}+\frac{\varepsilon_0}{C_{\mathrm{D}}}\right)^2}\right]A\cos 2\pi f_0 t \quad \text{(S29)}$$

また蓄積層あるいは反転層が形成されているとき、次式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{C_{\mathrm{g}}}{\varepsilon_0}C_{\mathrm{HF}}\right] \approx -C_{\mathrm{g}}\frac{1}{{z_{\mathrm{c}}}^2}A\cos 2\pi f_0 t \quad \text{(S30)}$$

交流電圧（周波数$2f_0+f_{\mathrm{m}}$）とカンチレバーの振動$f_0$のミキシングにより、周波数$f_0+f_{\mathrm{m}}$に静電気力$F_{\mathrm{ele,H}}(f_0+f_{\mathrm{m}})$が生じる。空乏層が形成されているとき、$F_{\mathrm{ele,H}}(f_0+f_{\mathrm{m}})$は次のように表される。

$$F_{\mathrm{ele,H}}(f_0+f_{\mathrm{m}}) = -\frac{1}{2}C_{\mathrm{D}}\left[\frac{1}{{z_{\mathrm{c}}}^2}-\frac{1}{\left(z_{\mathrm{c}}+\frac{\varepsilon_0}{C_{\mathrm{D}}}\right)^2}\right](V_{\mathrm{s}}-V_{\mathrm{DC}})V_{\mathrm{AC}}A\cos(f_0+f_{\mathrm{m}})t \quad \text{(S31)}$$

一方で蓄積層あるいは反転層が形成されているとき、$F_{\mathrm{ele,H}}(f_0+f_{\mathrm{m}})$は次のように表される。

$$F_{\mathrm{ele,H}}(f_0+f_{\mathrm{m}})=-\frac{1}{2}C_{\mathrm{g}}\frac{1}{{z_{\mathrm{c}}}^2}(V_{\mathrm{s}}-V_{\mathrm{DC}})V_{\mathrm{AC}}A\cos(f_0+f_{\mathrm{m}})t \tag{S32}$$

FM 法では、上式の静電気力によって周波数シフトの基本波成分$\Delta f_{\mathrm{H}}(f_{\mathrm{m}})$が生じる。空乏層が形成されているとき、$\Delta f_{\mathrm{H}}(f_{\mathrm{m}})$は次のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta f_{\mathrm{H}}(f_{\mathrm{m}})&=-\frac{f_0}{2kA}F_{\mathrm{ele,H}}(f_0+f_{\mathrm{m}})\\&=\frac{f_0}{8k}C_{\mathrm{D}}\left[\frac{1}{{z_{\mathrm{c}}}^2}-\frac{1}{\left(z_{\mathrm{c}}+\frac{\varepsilon_0}{C_{\mathrm{D}}}\right)^2}\right](V_{\mathrm{s}}-V_{\mathrm{DC}})V_{\mathrm{AC}}\cos 2\pi f_{\mathrm{m}}t\end{aligned} \tag{S33}$$

一方で蓄積層あるいは反転層が形成されているとき、$\Delta f_{\mathrm{H}}(f_{\mathrm{m}})$は次のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta f_{\mathrm{H}}(f_{\mathrm{m}})&=-\frac{f_0}{2kA}F_{\mathrm{ele,H}}(f_0+f_{\mathrm{m}})\\&=\frac{f_0}{8k}C_{\mathrm{g}}\frac{1}{{z_{\mathrm{c}}}^2}(V_{\mathrm{s}}-V_{\mathrm{DC}})V_{\mathrm{AC}}\cos 2\pi f_{\mathrm{m}}t\end{aligned} \tag{S34}$$

上式より、$\Delta f_{\mathrm{H}}(f_{\mathrm{m}})$の近距離成分を$V_{\mathrm{DC}}$の関数と見たときの傾きは空乏層領域では$C_{\mathrm{D}}$に、蓄積層あるいは反転層領域では$C_{\mathrm{g}}$に比例することがわかる。

次に界面準位密度$D_{\mathrm{it}}$について考える。式(S17)と(S33)から分かるように、$\Delta f_{\mathrm{L}}(f_{\mathrm{m}})$と$\Delta f_{\mathrm{H}}(f_{\mathrm{m}})$の$V_{\mathrm{DC}}$依存を測定することで、その傾きからそれぞれ$C_{\mathrm{D}}+C_{\mathrm{it}}$と$C_{\mathrm{D}}$が求まる。従って、次式から$D_{\mathrm{it}}$が求められる[244]。

$$D_{\mathrm{it}}=\frac{C_{\mathrm{it}}}{e^2}=\frac{1}{e^2}[(C_{\mathrm{D}}+C_{\mathrm{it}})-C_{\mathrm{D}}] \tag{S35}$$

# 謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科物理学系専攻応用物理学コース博士後期課程に行われたものである。本研究を行うにあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました李艶君准教授、菅原康弘教授に深く感謝いたします。

本論文の副査をお引き受け頂いた、大阪大学ナノ物性工学領域の菅原康弘教授、先進電子デバイス研究分野の関谷毅教授、原子制御プロセス領域の桑原裕司教授、京都大学電子材料物性工学分野の小林圭准教授に深く感謝いたします。

理論計算の面で協力頂いた King's College London の Lev Kantorovich 教授、Slovak Academy of Sciences の Ivan Štich 教授に深く感謝いたします。

博士前期課程および後期課程に、実験装置の扱い方から AFM の基礎事項を指導して頂いた内藤賀公助教授、当研究室の卒業生である Huan Fei Wen 博士、Quanzhen Zhang 博士、安達有輝博士、山西絢介博士、和泉遼博士に深く感謝いたします。

有意義な研究生活を共に過ごした菅原・李研究室の博士後期課程の同僚である Jiuyan Wei 氏、Qiang Zhu 氏、Shanrong Zou 氏、Zhang Qu 氏、山本達也氏に深く感謝いたします。

最後に、学生生活を支えてくださいました家族に深く感謝いたします。

2022 年 12 月

# 参考文献


1. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett*. **49**, 57 (1982).
2. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett*. **56**, 930 (1986).
3. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, 7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett*. **50**, 120 (1983).
4. F. J. Giessibl, Atomic resolution of the Silicon (111)-(7×7) surface by atomic force microscopy. *Science* **267**, 68 (1995).
5. Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, and S. Morita, Defect motion on an InP(110) surface observed with noncontact atomic force microscopy. *Science* **270**, 1646 (1995).
6. M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett*. **58**, 2921 (1991).
7. W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, Kelvin probe force microscopy and its application. *Surf. Sci. Rep*. **66**, 1 (2011).
8. L. Kelvin, Contact electricity of metals. *Philos. Mag*. **46**, 82 (1898).
9. G. H. Enevoldsen, T. Glatzel, M. C. Christensen, J. V. Lauritsen, and F. Besenbacher, Atomic scale Kelvin probe force microscopy studies of the surface potential variations on the $TiO_2$(110) surface. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 236104 (2008).
10. F. Bocquet, L. Nony, C. Loppacher, and T. Glatzel, Analytical approach to the local contact potential difference on (001) ionic surfaces: Implications for Kelvin probe force microscopy. *Phys. Rev. B* **78**, 035410 (2008).
11. L. Kou, Y. J. Li, T. Kamijyo, Y. Naitoh, and Y. Sugawara, Investigation of the surface potential of $TiO_2$(110) by frequency-modulation Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology* **27**, 505704 (2016).
12. Y. Sugawara, M. Miyazaki, and Y. J. Li, Surface potential measurement by heterodyne frequency modulation Kelvin probe force microscopy in MHz range. *J. Phys. Commun*, **4**, 075015 (2020).
13. R, Izumi, Y. J. Li, Y. Naitoh, and Y. Sugawara, Study of high–low KPFM on a pn-patterned Si surface. *Microscopy* **71**, 98 (2022).
14. R. Fukuzawa, and T. Takahashi, Development of dual bias modulation electrostatic force microscopy for variable frequency measurements of capacitance. *Rev. Sci. Instrum*. **91**, 023702 (2020).
15. E. Matsuyama, T. Kondo, H. Oigawa, D. Guo, S. Nemoto, and J. Nakamura, Principles and application of heterodyne scanning tunnelling spectroscopy. *Sci. Rep*. **4**, 6711 (2014).
16. W. Krieger, T. Suzuki, M. Völcker, and H. Walther, Generation of microwave radiation in the tunneling junction of a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **41**, 10229 (1990).
17. Y. Sugawara, L. Kou, Z. Ma, T. Kamijo, Y. Naitoh, and Y. J. Li, High potential sensitivity in heterodyne amplitude-modulation Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett*. **100**, 223104 (2012).
18. J. L. Garrett, and J. N. Munday, Fast, high-resolution surface potential measurements in air with heterodyne Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology* **27**, 245705 (2016).

19. J. L. Garrett, M. S. Leite, and J. N. Munday, Multiscale functional imaging of interfaces through atomic force microscopy using harmonic mixing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 28850 (2018).

20. J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, Heterodyne technique in photoinduced force microscopy with photothermal effect. *Appl. Phys. Lett*. **110**, 123102 (2017).

21. J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, Heterodyne frequency modulation in photoinduced force microscopy. *Phys. Rev. Appl*. **9**, 024031 (2018).

22. J. Yamanishi, H. Yamane, Y. Naitoh, Y. J. Li, N. Yokoshi, T. Kameyama, S. Koyama, T. Torimoto, H. Ishihara, and Y. Sugawara, Optical force mapping at the single-nanometre scale. *Nat. Commun*. **12,** 3865 (2021).

23. S. Kitamura, and M. Iwatsuki, High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett*. **72**, 3154 (1998).

24. Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita, and Ó. Custance, Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature* **446**, 64 (2007).

25. F. Schulz, J. Ritala, O. Krejčí, A. P. Seitsonen, A. S. Foster, and P. Liljeroth, Elemental identification by combining atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy. *ACS Nano* **12**, 5274 (2018).

26. O. Stetsovych, M. Todorović, T. K. Shimizu, C. Moreno, J. W. Ryan, C. P. León, K. Sagisaka, E. Palomares, V. Matolín, D. Fujita, R. Perez, and O. Custance, Atomic species identification at the (101) anatase surface by simultaneous scanning tunnelling and atomic force microscopy. *Nat. Commun*. **6**, 7265 (2015).

27. C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, S. Mangel, F. Giustino, S. J. Jung, and K. Kern, Single-molecule vibrational spectroscopy of $H_2O$ on Anatase $TiO_2$(101). *J. Phys. Chem. C* **121**, 1182 (2017).

28. R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein, Tunneling spectroscopy of the Si(111)$2 \times 1$ surface. *Surf. Sci*. **181**, 295 (1987).

29. B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science* **280**, 1732 (1998).

30. H. Hölscher, W. Allers, U. D. Schwarz, A. Schwarz, and R. Wiesendanger, Determination of tip-sample interaction potentials by dynamic force spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4780 (1999).

31. L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl, and G. Meyer, Measuring the charge state of an adatom with noncontact atomic force microscopy. *Science* **324**, 1428 (2009).

32. Y. Adachi, J. Brndiar, H. F. Wen, Q. Zhang, M. Miyazaki, S. Thakur, Y. Sugawara, H. Sang, Y. J. Li, I. Štich, and L. Kantorovich, Electron dynamics of tip-tunable oxygen species on $TiO_2$ surface. *Commun. Mater*. **2**, 71 (2021).

33. Y. Adachi, H. F. Wen, Q. Zhang, M. Miyazaki, Y. Sugawara, H. Sang, J. Brndiar, L. Kantorovich, I. Štich, and Y. J. Li, Tip-induced control of charge and molecular bonding of oxygen atoms on the rutile $TiO_2$(110) surface with atomic force microscopy. *ACS Nano* **13**, 6917 (2019).

34. A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, $TiO_2$ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep*. **36**, 515 (2008).

35. U. Diebold, The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep*. **48**, 53 (2003).

36. A. Fujishima, and K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37 (1972).

37. R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, and F. Besenbacher,

Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile $TiO_2$(110). *Phys. Rev. Lett*. **87**, 266104 (2001).

38. P. G. Moses, A. Janotti, C. Franchini, G. Kresse, and C. G. Van de Walle, Donor defects and small polarons on the $TiO_2$(110) surface. *J. Appl. Phys.* **119**, 181503 (2016).
39. X. Mao, X. Lang, Z. Wang, Q. Hao, B. Wen, Z. Ren, D. Dai, C. Zhou, L. M. Liu, and X. Yang, Band-gap states of $TiO_2$(110): Major contribution from surface defects. *J. Phys. Chem. Lett*. **4**, 3839 (2013).
40. D. Zhang, M. Yang, and S. Dong, Improving the photocatalytic activity of $TiO_2$ through reduction. *RSC Adv.* **5**, 35661 (2015).
41. T. Minato, Y. Sainoo, Y. Kim, H. S. Kato, K. Aika, M. Kawai, J. Zhao, H. Petek, T. Huang, W. He, B. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, J. Yang, and J. G. Hou, The electronic structure of oxygen atom vacancy and hydroxyl impurity defects on titanium dioxide (110) surface. *J. Chem. Phys*. **130**, 124502 (2009).
42. M. Setvin, C. Franchini, X. Hao, M. Schmid, A. Janotti, M. Kaltak, C. G. Van de Walle, G. Kresse, and U. Diebold, Direct view at excess electrons in $TiO_2$ rutile and anatase. *Phys. Rev. Lett*. **113**, 086402 (2014).
43. C. Franchini, M. Reticcioli, M. Setvin, and U. Diebold, Polarons in materials. *Nat. Rev. Mater*. **6**, 560 (2021).
44. H. Onishi, and Y. Iwasawa, Reconstruction of $TiO_2$(110) surface: STM study with atomic-scale resolution. *Surf. Sci*. **313**, 783 (1994).
45. U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, and P. Varga, Intrinsic defects on a $TiO_2$(110) (1×1) surface and their reaction with oxygen: a scanning tunneling microscopy study. *Surf. Sci*. **411**, 137 (1998).
46. J. Stausholm-Møller, H. H. Kristoffersen, U. Martinez, and B. Hammer, A density functional theory study of atomic steps on stoichiometric rutile $TiO_2$(110). *J. Chem. Phys*. **139**, 234704 (2013).
47. U. Martinez, L. B. Vilhelmsen, H. H. Kristoffersen, J. Stausholm-Møller, and B. Hammer, Steps on rutile $TiO_2$(110): Active sites for water and methanol dissociation. *Phys. Rev. B* **84**, 205434 (2011).
48. H. F. Wen, M. Miyazaki, Q. Zhang, Y. Adachi, Y. J. Li, and Y. Sugawara, Direct observation of atomic step edges on the rutile $TiO_2$(110)-(1×1) surface using atomic force microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **20**, 28331 (2018).
49. M. Miyazaki1, H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, J. Brndiar, I. Štich, Y. J. Li, and Y. Sugawara, Imaging the surface potential at the steps on the rutile $TiO_2$(110) surface by Kelvin probe force microscopy. *Beilstein J. Nanotechnol*. **10**, 1228 (2019).
50. H. Takahashi, R. Watanabe, Y. Miyauchi, and G. Mizutania, Discovery of deep and shallow trap states from step structures of rutile $TiO_2$ vicinal surfaces by second harmonic and sum frequency generation spectroscopy. *J. Chem. Phys*. **134**, 154704 (2011).
51. M. Setvin, X. Hao, B. Daniel, J. Pavelec, Z. Novotny, G. S. Parkinson, M. Schmid, G. Kresse, C. Franchini, and U. Diebold, Charge trapping at the step edges of $TiO_2$ anatase (101). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 4714 (2014).
52. H. H. Kristoffersen, J. Ø. Hansen, U. Martinez, Y. Y. Wei, J. Matthiesen, R. Streber, R. Bechstein, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, B. Hammer, and S. Wendt, Role of steps in the dissociative

adsorption of water on rutile $TiO_2$ (110). *Phys. Rev. Lett*. **110**, 146101 (2013).

53. F. Behafarid, and B. R. Cuenya, Nano pinstripes: $TiO_2$ nanostripe formation by nanoparticle-mediated pinning of step edges. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 608 (2012).

54. E. J. Spahr, L. Wen, M. Stavola, L. A. Boatner, L. C. Feldman, N. H. Tolk, and G. Lüpke, Giant enhancement of hydrogen transport in rutile $TiO_2$ at low temperatures. *Phys. Rev. Lett*. **104**, 205901 (2010).

55. X. L. Yin, M. Calatayud, H. Qiu, Y. Wang, A. Birkner, C. Minot, and Ch. Wöll, Diffusion versus desorption: Complex behavior of H atoms on an oxide surface. *ChemPhysChem* **9**, 253 (2008).

56. Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, and Y. J. Li, Characterization and reversible migration of subsurface hydrogen on rutile $TiO_2$(110) by atomic force microscopy at 78 K. *J. Phys. Chem. C* **123**, 22595 (2019).

57. G. H. Enevoldsen, H. P. Pinto, A. S. Foster, M. C. R. Jensen, W. A. Hofer, B. Hammer, J. V. Lauritsen, and F. Besenbacher, Imaging of the hydrogen subsurface site in rutile $TiO_2$. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136103 (2009).

58. M. Setvín, U. Aschauer, P. Scheiber, Y. F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni, and U. Diebold, Reaction of $O_2$ with subsurface oxygen vacancies on $TiO_2$ anatase (101). *Science* **341**, 988 (2013).

59. H. Cheng, and A. Selloni, Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase $TiO_2$ and differences with rutile. *Phys. Rev. B* **79**, 092101 (2009).

60. H. Feng, Z. Xu, L. Ren, C. Liu, J. Zhuang, Z. Hu, X. Xu, J. Chen, J. Wang, W. Hao, Y. Du, and S. X. Dou, Activating titania for efficient electrocatalysis by vacancy engineering. *ACS Catal*. **8**, 4288 (2018).

61. K. Morita, T. Shibuya, and K. Yasuoka, Stability of excess electrons introduced by Ti interstitial in rutile $TiO_2$(110) surface. *J. Phys. Chem. C* **124**, 1602 (2017).

62. B. Wen, W. J. Yin, A. Selloni, and L. M. Liu, Defects, adsorbates, and photoactivity of rutile $TiO_2$(110): Insight by first-principles calculations. *J. Phys. Chem. Lett*. **9**, 5281 (2018).

63. S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira, G. K. H. Madsen, Z. Li, J. Ø. Hansen, J. Matthiesen, A. Blekinge-Rasmussen, E. Lægsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, The role of interstitial sites in the Ti3d defect state in the band gap of titania. *Science* **320**, 1755 (2008).

64. I. Sokolović, M. Reticcioli, M. Čalkovský, M. Wagner, M. Schmid, C. Franchini, U. Diebold, and M. Setvin, Resolving the adsorption of molecular $O_2$ on the rutile $TiO_2$(110) surface by noncontact atomic force microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*. **117**, 14827 (2020).

65. Y. Du, N. A. Deskins, Z. Zhang, Z. Dohnalek, M. Dupuisb, and I. Lyubinetsky, Formation of O adatom pairs and charge transfer upon $O_2$ dissociation on reduced $TiO_2$(110). *Phys. Chem. Phys. Chem*. **12**, 6337 (2010).

66. E. Lira, J. Ø. Hansen, P. Huo, R. Bechstein, P. Galliker, E. Lægsgaard, B. Hammer, S. Wendt, and F. Besenbacher, Dissociative and molecular oxygen chemisorption channels on reduced rutile $TiO_2$(110): An STM and TPD study. *Surf. Sci*. **604**, 1945 (2010).

67. Y. Du, Z. Dohná lek, and I. Lyubinetsky, Transient mobility of oxygen adatoms upon $O_2$ dissociation on reduced $TiO_2$(110). *J. Phys. Chem. C* **112**, 2649 (2008).

68. S. Tan, Y. Ji, Y. Zhao, A. Zhao, B. Wang, J. Yang, and J. G. Hou, Molecular oxygen adsorption behaviors on the rutile $TiO_2$(110)-1×1 surface: An in situ study with low-temperature scanning tunneling microscopy. *J. Am. Chem. Soc*. **113**, 2002 (2011).

69. Q. Zhang, Y. J. Li, H. F. Wen, Y. Adachi, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, J. Brndiar, L. Kantorovich, and I. Štich, Measurement and manipulation of the charge state of an adsorbed oxygen adatom on the rutile $TiO_2$(110)-1×1 surface by nc-AFM and KPFM. *J. Am. Chem. Soc*. **140**, 15668 (2018).

70. Y. Adachi, Y. Sugawara, and Y. J. Li, Remotely controlling the charge state of oxygen adatoms on a rutile $TiO_2$(110) surface using atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. C* **124**, 12010 (2020).

71. Q. Zhang, J. Brndiar, Y. Adachi, M. Konôpka, H. F. Wen, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, H. Sang, Y. J. Li, L. Kantorovich, and I. Štich, Voltage- and redox state-triggered oxygen adatom conductance switch. *J. Chem. Phys. C* **125**, 26801 (2021).

72. Y. Adachi, H. F. Wen, Q. Zhang, M. Miyazaki, Y. Sugawara, J. Brndiar, L. Kantorovich, I. Štich, and Y. J. Li, Charge state tristability of oxygen adatom on a rutile $TiO_2$(110)–(1×1) surface controlled by atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. C* **126**, 5064 (2022).

73. M. Miyazaki, Y. Sugawara, and Y. J. Li, Charge behavior of terminal hydroxyl on rutile $TiO_2$(110). *Langmuir* **37**, 10588 (2021).

74. H. F. Wen, Y. Adachi, Q. Zhang, M. Miyazaki, Y. Sugawara, and Y. J. Li, Identification of atomic defects and adsorbate on rutile $TiO_2$(110)-(1×1) surface by atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. C* **123**, 25756 (2019).

75. H. F. Wen, H. Sang, Y. Sugawara, and Y. J. Li, Dynamic behavior of OH and its atomic contrast with O adatom on the Ti site of $TiO_2$(110) at 78K by atomic force microscopy imaging. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 051602 (2020).

76. Y. Du, N. A. Deskins, Z. Zhang, Z. Dohnálek, M. Dupuis, and I. Lyubinetsky, Imaging consecutive steps of $O_2$ Reaction with Hydroxylated $TiO_2$(110): Identification of $HO_2$ and terminal OH intermediates. *J. Phys. Chem. C* **113**, 666 (2009).

77. N. G. Petrik, Z. Zhang, Y. Du, Z. Dohnálek, I. Lyubinetsky, and G. A. Kimmel, Chemical reactivity of reduced $TiO_2$(110): The dominant role of surface defects in oxygen chemisorption. *J. Phys. Chem. C* **113**, 12407 (2009).

78. Z. Zhang, Y. Du, N. G. Petrik, G. A. Kimmel, I. Lyubinetsky, and Z. Dohnálek, Water as a catalyst: Imaging reactions of $O_2$ with partially and fully hydroxylated $TiO_2$(110) surfaces. *J. Phys. Chem. C* **113**, 1908 (2009).

79. Y. Adachi, H. Sang, Y. Sugawara, and Y. J. Li, Single hydrogen atom manipulation for reversible deprotonation of water on a rutile $TiO_2$(110) surface. *Commun. Chem*. **4**, 5 (2021).

80. Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, and Yan Jun Li, Electrical engineering of the oxygen adatom and vacancy on rutile $TiO_2$(110) by atomic force microscopy at 78 K. *J. Phys. Chem. C* **123**, 28852 (2019).

81. H. F. Wen, Y. Sugawara, and Y. J. Li, Multi-channel exploration of O adatom on $TiO_2$(110) surface by scanning probe microscopy. *Nanomaterials* **10**, 1506 (2020).

82. Q. Zhu, Y. Adachi, Y. Sugawara, and Y. J. Li, Tip-induced dynamic behaviors of a water molecule and hydroxyl on the rutile $TiO_2$(110) surface. *J. Phys. Chem. C* **126**, 13062 (2022).

83. Y. Nosaka, and A. Y. Nosaka, Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chem. Rev*. **117**, 11302 (2017).

84. S. Tan, H. Feng, Q. Zheng, X. Cui, J. Zhao, Y. Luo, J. Yang, B. Wang, and J. G. Hou, Interfacial hydrogen-bonding dynamics in surface-facilitated dehydrogenation of water on $TiO_2$(110). *J. Am. Chem. Soc*. **142**, 826 (2020).

85. S. Tan, H. Feng, Y. Ji, Y. Wang, J. Zhao, A. Zhao, B. Wang, Y. Luo, J. Yang, and J. G. Hou, Observation of photocatalytic dissociation of water on terminal Ti sites of $TiO_2$(110)-1×1 surface. *J. Am. Chem. Soc*. **134**, 9978 (2012).

86. J. Lee, D. C. Sorescu, X. Deng, and K. D. Jordan, Water chain formation on $TiO_2$(110). *J. Phys. Chem. Lett*. **4**, 53 (2013).

87. J. Matthiesen, S. Wendt, J. Ø. Hansen, G. K. H. Madsen, E. Lira, P. Galliker, E. K. Vestergaard, R. Schaub, E. Lægsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher, Observation of all the intermediate steps of a chemical reaction on an oxide surface by scanning tunneling microscopy. *ACS Nano* **3**, 517 (2009).

88. H. Tian, B. Xu, J. Fan, and H. Xu, Intrinsic role of excess electrons in surface reactions on rutile $TiO_2$(110): using water and oxygen as probes. *J. Phys. Chem. C* **122**, 8270 (2018).

89. L. Kronik, and Y. Shapira, Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surf. Sci. Rep*. **37**, 1 (1999).

90. D. K. Schroder, Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications. *Meas. Sci. Technol*. **12**, 16 (2001).

91. Z. Zhang, and J. T. Yates, Jr., Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chem. Rev*. **112**, 5520 (2012).

92. D. C. Gleason-Rohrer, B. S. Brunschwig, and N. S. Lewis, Measurement of the band bending and surface dipole at chemically functionalized Si(111)/vacuum interfaces *J. Phys. Chem. C* **117**, 18031 (2013).

93. M. Takihara, T. Takahashi, and T. Ujihara, Minority carrier lifetime in polycrystalline silicon solar cells studied by photoassisted Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 021902 (2008).

94. Ł. Borowik, H. Lepage, N. Chevalier, D. Mariolle, and O. Renault, Measuring the lifetime of silicon nanocrystal solar cell photo-carriers by using Kelvin probe force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. *Nanotechnology* **25**, 265703 (2014).

95. K. Ozawa, S. Yamamoto, K. Mase, and I. Matsuda, A surface science approach to unveiling the $TiO_2$ photocatalytic mechanism: Correlation between photocatalytic activity and carrier lifetime. *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol*. **17**, 130 (2019).

96. K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto, R. Yukawa, S. Yamamoto, R. Hobara, K. Fujikawa, H. Sakama, and I. Matsuda, Electron–hole recombination time at $TiO_2$ single-crystal surfaces: influence of surface band bending. *J. Phys. Chem. Lett*. **5**, 1953 (2014).

97. E. O. Johnson, Measurement of minority carrier lifetimes with the surface photovoltage. *J. Appl. Phys*. **28**, 1349 (1957).

98. M. Takihara, T. Takahashi, and T. Ujihara, Study of minority carrier diffusion length in multicrystalline silicon solar cells using photoassisted Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett*. **95**, 191908 (2009).

99. M. Gwon, A. Sohn, Y. Cho, S. H. Phark, J. Ko, Y. S. Kim, and D. W. Kim, Plasmon-enhanced surface photovoltage of ZnO/Ag nanogratings. *Sci. Rep*. **5**, 16727 (2018).

100. T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, Plasmon-induced charge separation: chemistry and wide applications. *Chem. Sci.* **8**, 3325 (2017).

101. E. Kazuma, and T. Tatsuma, In situ nanoimaging of photoinduced charge separation at the

plasmonic Au nanoparticle-$TiO_2$ interface. *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1400066 (2014).

102. Y. Gao, W. Nie, Q. Zhu, X. Wang, S. Wang, F. Fan, and C. Li, The polarization effect in surface-plasmon-induced photocatalysis on Au/$TiO_2$ nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed*. **59**, 18218 (2020).

103. Y. Gao, F. Cheng, W. Fang, X. Liu, S. Wang, W. Nie, R. Chen, S. Ye, J. Zhu, H. An, C. Fan, F. Fan, and C. Li, Probing of coupling effect induced plasmonic charge accumulation for water oxidation, *Natl. Sci. Rev*. **8**, 151 (2021).

104. A. Jian, K. Feng, H. Jia, Q. Zhang. S. Sang, and X. Zhang, Quantitative investigation of plasmonic hot-electron injection by KPFM. *Appl. Surf. Sci*. **492**, 644 (2019).

105. T. Misaka, H. Ohoyama, and T. Matsumoto, Time-dependent measurement of plasmon-induced charge separation on a gold nanoparticle/$TiO_2$ interface by electrostatic force microscopy. *Sci. Rep*. **22**, 16678 (2022).

106. F. Streicher, S. Sadewasser, and M. Ch. Lux-Steiner, Surface photovoltage spectroscopy in a Kelvin probe force microscope under ultrahigh vacuum. *Rev. Sci. Instrum*. **80**, 013907 (2009).

107. Y. Sugawara, J. Yamanishi, T. Tokuyama, Y. Naitoh, and Y. J. Li, Atomic-resolution imaging of the optical near field based on the surface photovoltage of a silicon probe tip. *Phys. Rev. Appl*. **3**, 044020 (2015).

108. Z. Schumacher, Y. Miyahara, A. Spielhofer, and P. Grutter, Measurement of surface photovoltage by atomic force microscopy under pulsed illumination. *Phys. Rev. Applied* **5**, 044018 (2018).

109. L. Collins, M, Ahmadi, J, Qin, Y. Liu, O. S. Ovchinnikova, B. Hu, S. Jesse, and S. V. Kalinin, Time resolved surface photovoltage measurements using a big data capture approach to KPFM. *Nanotechnology* **29**, 445703 (2018).

110. B. Grévin, O. Bardagot, and Renaud Demadrille, Implementation of data-cube pump–probe KPFM on organic solar cells. *Beilstein J. Nanotechnol*. **11**, 323 (2020).

111. F. J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys*. **75**, 949 (2003).

112. R. García, and R. Pérez, Dynamic atomic force microscopy. *Surf. Sci. Rep*. **47**, 197 (2002).

113. M. Guggisberg, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, O. Pfeiffer, A. Abdurixit, V. Barwich, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and H. -J. G ü ntherodt, Separation of interactions by noncontact force microscopy. *Phys. Rev. B* **61**, 11151 (2000).

114. A. S. Foster, C. Barth, A. L. Shluger, and M. Reichling, Unambiguous interpretation of atomically resolved force microscopy images of an insulator. *Phys. Rev. Lett*. **86**, 2373 (2001).

115. F. J. Giessibl, and M. Reichling, Investigating atomic details of the $CaF_2$(111) surface with a qPlus sensor. *Nanotechnology* **16**, 118 (2005).

116. F. J. Giessibl, Theory for an electrostatic imaging mechanism allowing atomic resolution of ionic crystals by atomic force microscopy. *Phys. Rev. B* **45**, 13815 (1992).

117. L. Nony, F. Bocquet, C. Loppacher, and T. Glatzel, On the relevance of the atomic-scale contact potential difference by amplitude-modulation and frequency-modulation Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology* **20**, 264014 (2009).

118. J. E. Lennard-Jones, and B. M. Dent, Cohesion at a crystal surface. *Trans. Faraday Soc*. **24**, 92 (1928).

119. Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *J. Appl. Phys*. **61**, 4723 (1987).

120. M. Gauthier, and M. Tsukada, Theory of noncontact dissipation force microscopy. *Phys. Rev. B* **60**, 11716 (1999).

121. C. Loppacher, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, M. Guggisberg, M. Bammerlin, S. Schär, V. Barwich, A. Baratoff, and E. Meyer, Experimental aspects of dissipation force microscopy. *Phys. Rev. B* **62**, 13674 (2000).

122. M. Jaafar1, D. Martínez-Martín, M. Cuenca, J. Melcher, A. Raman, and J. Gómez-Herrero, Drive-amplitude-modulation atomic force microscopy: From vacuum to liquids. *Beilstein J. Nanotechnol*. **3**, 336 (2012).

123. R. Nishi, I. Houda, T. Aramata, Y. Sugawara, and S. Morita, Phase change detection of attractive force gradient by using a quartz resonator in noncontact atomic force microscopy. *Appl. Surf. Sci*. **157**, 332 (2000).

124. N. Kobayashi, Y. J. Li, Y. Naitoh, M. Kageshima, and Y. Sugawara, High-sensitivity force detection by phase-modulation atomic force microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys*. **45**, 793 (2006).

125. T. Fukuma, J. I. Kilpatrick, and S. P. Jarvis, Phase modulation atomic force microscope with true atomic resolution. *Rev. Sci. Instrum*. **77**, 123703 (2006).

126. Y. J. Li, N. Kobayashi, Y. Naitoh, M. Kageshima, and Y. Sugawara, Phase modulation atomic force microscopy in constant excitation mode capable of simultaneous imaging of topography and energy dissipation. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 121903 (2008).

127. T. Ichii, M. Negami, M. Fujimura, K. Murase, and H. Sugimura, Structural analysis of ionic-liquid/organic-monolayer interface by phase modulation atomic force microscopy utilizing a quartz tuning fork sensor. *Electrochemistry*, **82**, 380 (2014).

128. Y. Sugawara, N. Kobayashi, M. Kawakami, Y. J. Li, Y. Naitoh, and M. Kageshima, Elimination of instabilities in phase shift curves in phase-modulation atomic force microscopy in constant-amplitude mode. *Appl. Phys. Lett*. **90**, 194104 (2007).

129. H. Hölscher, Theory of phase-modulation atomic force microscopy with constant-oscillation amplitude. *J. Appl. Phys*. **103**, 064317 (2008).

130. Y. J. Li, N. Kobayashi, H. Nomura, Y. Naitoh, M. Kageshima, and Y. Sugawara, High-speed phase-modulation atomic force microscopy in constant-amplitude mode capable of simultaneous measurement of topography and energy dissipation. *Jpn. J. Appl. Phys*. **47**, 6121 (2008).

131. T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *J. Appl. Phys*. **69**, 668 (1991).

132. H. Ueyama, Y. Sugawara, and S. Morita, Stable operation mode for dynamic noncontact atomic force microscopy. *Appl. Phys. A* **66**, S295 (1998).

133. T. Uchihashi, Y. Sugawara, T. Tsukamoto, M. Ohta, and S. Morita, Role of a covalent bonding interaction in noncontact-mode atomic-force microscopy on Si(111)7×7. *Phys. Rev. B* **56**, 9834 (1997).

134. B. Gotsmann, and H. Fuchs, Dynamic AFM using the FM technique with constant excitation amplitude. *Appl. Surf. Sci*. **188**, 355 (2002).

135. A. Schirmeisen, H. Hölscher, B. Anczykowski, D. Weiner, M. M. Schäfer, and H. Fuchs, Dynamic force spectroscopy using the constant-excitation and constant-amplitude modes. *Nanotechnology* **16**, 13 (2005).

136. J. M. L. Miller, A. Ansari, D. B. Heinz, Y. Chen, I. B. Flader, D. D. Shin, L. G. Villanueva, and

T. W. Kenny, Effective quality factor tuning mechanisms in micromechanical resonators. *Appl. Phys. Rev.* **5**, 041307 (2018).

137. K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige, Frequency noise in frequency modulation atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 043708 (2009).

138. R. Lifshitz, and M. L. Roukes, Thermoelastic damping in micro- and nanomechanical systems. *Phys. Rev. B* **61**, 5600 (2000).

139. U. Gysin, S. Rast, P. Ruff, E. Meyer, D. W. Lee, P. Vettiger, and C. Gerber, Temperature dependence of the force sensitivity of silicon cantilevers. *Phys. Rev. B* **69**, 045403 (2004).

140. P. Mohanty, D. A. Harrington, K. L. Ekinci, Y. T. Yang, M. J. Murphy, and M. L. Roukes. Intrinsic dissipation in high-frequency micromechanical resonators. *Phys. Rev. B* **66**, 085416 (2002).

141. F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher, and J. Mannhart, Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy. *Appl. Surf. Sci.* **140**, 352 (1999).

142. I. Morawski, R. Spiegelberg, S. Korte, and B. Voigtländer, Combined frequency modulated atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy detection for multi-tip scanning probe microscopy applications. *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 123703 (2015).

143. J. Lübbe, M. Temmen, S. Rode, P. Rahe, A. Kühnle, and M. Reichling, Thermal noise limit for ultra-high vacuum noncontact atomic force microscopy. *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 32 (2013).

144. F. Hubera, and F. J. Giessibl, Low noise current preamplifier for qPlus sensor deflection signal detection in atomic force microscopy at room and low temperatures. *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 073702 (2017).

145. R, Nakamura, N. Ohashi, A. Imanishi, T. Osawa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, and Y. Nakato, Crystal-face dependences of surface band edges and hole reactivity, revealed by preparation of essentially atomically smooth and stable (110) and (100) n-$TiO_2$ (rutile) surfaces. *J. Phys. Chem. B* **5**, 1648 (2005).

146. A. Imanishi, E. Tsuji, and Y. Nakato, Dependence of the work function of $TiO_2$ (rutile) on crystal faces, studied by a scanning auger microprobe. *J. Phys. Chem. C* **111**, 2128 (2007).

147. S. Sadewasser, and M. Ch. Lux-Steiner, Correct height measurement in noncontact atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 266101 (2003).

148. S. Sadewasser, P. Carl, T. Glatzel, and M. Ch. Lux-Steiner, Influence of uncompensated electrostatic force on height measurements in non-contact atomic force microscopy. *Nanotechnology* **15**, 14 (2004).

149. P. Girard, Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors. *Nanotechnolgy* **12**, 485 (2001).

150. H. Cohen, T. Sapir, N. Borovok, T. Molotsky, R. Di Felice, A. B. Kotlyar, and D. Porath, Polarizability of G4-DNA observed by electrostatic force microscopy measurements. *Nano Lett.* **7**, 981 (2007).

151. L. Fumagalli, D. Esteban-Ferrer, A. Cuervo, J. L. Carrascosa, and G. Gomila, Label-free identification of single dielectric nanoparticles and viruses with ultraweak polarization forces. *Nat. Mater.* **11**, 808 (2012).

152. L. Fumagalli, G. Gramse, D. Esteban-Ferrer, M. A. Edwards, and G. Gomila, Quantifying the dielectric constant of thick insulators using electrostatic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183107 (2010).

153. M. J. Cadena, S. H. Sung, B. W. Boudouris, R. Reifenberger, and A. Raman, Nanoscale mapping of dielectric properties of nanomaterials from kilohertz to megahertz using ultrasmall cantilevers. *ACS Nano* **10**, 4062 (2016).

154. P. A. Rosenthal, E. T. Yu, R. L. Pierson, and P. J. Zampardi, Characterization of $Al_xGa_{1-x}As$/GaAs heterojunction bipolar transistor structures using cross-sectional scanning force microscopy. *J. Appl. Phys*. **87**, 1937 (2000).

155. K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige, Dopant profiling on semiconducting sample by scanning capacitance force microscopy. *Appl. Phys. Lett*. **81**, 2629 (2002).

156. J. Lübbe, M. Temmen, H. Schnieder, and M. Reichling, Measurement and modelling of non-contact atomic force microscope cantilever properties from ultra-high vacuum to normal pressure conditions. *Meas. Sci. Technol.* **22**, 055501 (2011).

157. J. Lübbe, L. Tröger, S. Torbrügge, R. Bechstein, C. Richter, A. Kühnle, and M. Reichling, Achieving high effective Q-factors in ultra-high vacuum dynamic force microscopy. *Meas. Sci. Technol.* **21**, 125501 (2010).

158. G. Meyer, and N. M. Amer, Novel optical approach to atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045 (1988).

159. T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige, and H. Yamada, Development of low noise cantilever deflection sensor for multienvironment frequency-modulation atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 053704 (2005).

160. M. Miyazaki, Y. Sugawara, and Y. J. Li, Direct measurement of surface photovoltage by AC bias Kelvin probe force microscopy. *Beilstein. J. Nanotechnol*. **13**, 712 (2022).

161. M. McEllistrem, G. Haase, D. Chen, and R. J. Hamers, Electrostatic sample-tip interactions in the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett*. **70**, 2471 (1993).

162. D. Gorelik, S. Aloni, and G. Haase, Single Cs adatoms at Si(001)2×1 surfaces: a local surface photovoltage imaging study. *Surf. Sci*. **432**, 265 (1999).

163. T. Hagen, S. Grafström, J. Kowalski, and R. Neumann, Photovoltaic characterization of semiconductors with STM. *Appl. Phys. A* **66**, 973 (1998).

164. K. Oldenburg, S. Speller, and I. Barke, A self-tracking method for local surface-photovoltage measurements on semiconducting surface. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. **50**, 204004 (2017).

165. L. K. Galbraith, and T. E. Fischer, Temperature- and illumination-dependence of the work function of Gallium Arsenide. *Surf. Sci.* **30**, 185 (1972).

166. F. J. Giessibl, Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B* **56**, 16010 (1997).

167. T. Hochwitz, A. K. Henning, C. Levey, and C. Daghlian, and J. Slinkman, Capacitive effects on quantitative dopant profiling with scanned electrostatic force microscopes. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 457 (1996).

168. H. O. Jacobs, H. F. Knapp, S. Miiller, and A. Stemmer, Surface potential mapping: A qualitative material contrast in SPM. *Ultramicroscopy* **69**, 39 (1997).

169. H. O. Jacob, P. Leuchtmann, O. J. Homan, and A. Stemmer, Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *J. Appl. Phys*. **84**, 1168 (1998).

170. A. V. Bragas, S. M. Landi, J. A. Coy, and O. E. Martinezm, Spectroscopic response of photoinduced currents in a laser-assisted scanning tunneling microscopy. *J. Appl. Phys*. **82**, 4153

(1997).

171. S. Grafström, J. Kowalski, R. Neumann. O. Probst, and M. Wörtge, Analysis and compensation of thermal effects in laser-assisted scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 568 (1991).

172. R. Huber, M. Koch, and J. Feldmann, Laser-induced thermal expansion of a scanning tunneling microscope tip measured with an atomic force microscope cantilever. *Appl. Phys. Lett*. **73**, 2521 (1998).

173. Y. Kuk, R. S. Becker, P. J. Silverman, and G. P. Kochanski, Optical interactions in the junction of a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett*. **65**, 456 (1990).

174. Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, Real-space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump–probe microscopy. *Nat. Photon*. **4**, 869 (2010).

175. A. J. Weymouth, T. Wutscher, J. Welker, T. Hofmann, and F. J. Giessibl, Phantom force induced by tunneling current: A characterization on Si(111). *Phys. Rev. Lett*. **106**, 226801 (2011).

176. L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel, Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *J. Am. Chem. Soc*. **118**, 6716 (1996).

177. A. Henning, G. Günzburger, R. Jöhr, Y. Rosenwaks, B. Bozic-Weber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, E. Meyer, and T. Glatzel, Kelvin probe force microscopy of nanocrystalline $TiO_2$ photoelectrodes. *Beilstein J. Nanotechnol*. **4**, 418 (2013).

178. L. R. Sheppard, T. Dittrich, J. Nowotny, and T. Bak, Surface photovoltage studies of nonstoichiometric rutile titanium dioxide. *Appl. Phys. Lett*. **96**, 072104 (2010).

179. M. Luna, M. Barawi, S. Gómez-Moñivas, J. Colchero, M. Rodríguez-Peña, S. Yang, X. Zhao, Y. H. Lu, R. Chintala, P. Reñones, V. Altoe, L. Martínez, Y. Huttel, S. Kawasaki, A. Weber-Bargioni, V. A. de la Peña ÓShea, P. Yang, P. D. Ashby, and M. Salmeron, Photoinduced charge transfer and trapping on single gold metal nanoparticles on $TiO_2$. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 50531 (2021).

180. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi. J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, Understanding $TiO_2$ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem. Rev*. **114**, 9919 (2014).

181. M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, A. M. Tyryshkin, M. K. Bowman, G. G. Dunham, and M. A. Henderson, The influence of the bulk reduction state on the surface structure and morphology of rutile $TiO_2$(110) single crystals. *J. Phys. Chem. B* **104**, 20 (2000).

182. E. Iguchi, K. Yajima, T. Asahina, and Y. Kanamori, Resistivities of reduced rutile ($TiO_2$) from 300 °K to exhaustion range. *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 597 (1974).

183. N. Nilius, N. Ernst, and H. -J. Freund, On energy transfer processes at cluster–oxide interfaces: silver on titania. *Chem. Phys. Lett*. **349**, 351 (2001).

184. R. A. Parker, Static dielectric constant of rutile ($TiO_2$), 1.6-1060°K. *Phys. Rev*. **124**, 1719 (1961).

185. J. Bonkerud, C. Zimmermann, P. M. Weiser, L. Vines, and Eduard V. Monakhov, On the permittivity of titanium dioxide. *Sci. Rep*. **11**, 12443 (2021).

186. M. H. Samat, A. M. M. Ali, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, and M. Z. A. Yahya, Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide $TiO_2$. *Results Phys*. **6**, 891 (2016).

187. Q. Deng, X. Han, Y. Gao, and G. Shao, Remarkable optical red shift and extremely high optical absorption coefficient of V-Ga co-doped $TiO_2$. *J. Appl. Phys*. **112**, 013523 (2012).

188. R. Qian, H. Zonga, J. Schneider, G. Zhou, T. Zhao, Y. Li, J. Yang, D. W. Bahnemann, and J. H.

Pan, Charge carrier trapping, recombination and transfer during $TiO_2$ photocatalysis: An overview. *Catal. Today* **335**, 78 (2019).

189. B. Liu, X. Zhao, J. Yu, I. P. Parkin, A. Fujishima, and K. Nakata, Intrinsic intermediate gap states of $TiO_2$ materials and their roles in charge carrier kinetics. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev*. **39**, 1 (2019).

190. J. Onoda, C. L. Pang, A. Yurtsever, and Y. Sugimoto, Subsurface charge repulsion of adsorbed H-adatoms on $TiO_2$(110). *J. Phys. Chem. C* **118**, 13674 (2014).

191. Y. Gao, W. Nie. X. Wang, F. Fan, and C. Li, Advanced space- and time-resolved techniques for photocatalyst studies. *Chem. Commun*. **56**, 1007 (2020).

192. J. Shi, Y. Li, Y. Li, D. Li, Y. Luo, H. Wu, and Q. Meng, From ultrafast to ultraslow: Charge-carrier dynamics of perovskite solar cells. *Joule* **2**, 879 (2018).

193. O. E. Dagdeviren, D. Glass, R. Sapienza, E. Cortés, S. A. Maier, I. P. Parkin, P. Grütter, and R. Quesada-Cabrera, The effect of photoinduced surface oxygen vacancies on the charge carrier dynamics in $TiO_2$ films. *Nano Lett*. **21**, 8348 (2021).

194. S. Fischer, O. S. Bokareva, E. Barsch, S. I. Bokarev, O. Kühn, and R. Ludwig, Mechanistic study of photocatalytic hydrogen generation with simple Iron Carbonyls as water reduction catalysts. *ChemCatChem* **8**, 404 (2016).

195. X. Zhan, C. Yan, Y. Zhang, G. Rinke, G. Rabsch, M. Klumpp, A. I. Schäfer, and R. Dittmeyer, Investigation of the reaction kinetics of photocatalytic pollutant degradation under defined conditions with inkjet-printed $TiO_2$ films – from batch to a novel continuous-flow microreactor. *React. Chem. Eng*. **5**, 1658 (2020).

196. N. Umeda, S. Ishizaki, and H. Uwai, Scanning attractive force microscope using photothermal vibration. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom*. **9**, 1318 (1991).

197. S. Sadewasser, N. Nicoara, and S. D. Solares, Artifacts in time-resolved Kelvin probe force microscopy. *Beilstein J. Nanotechnol*. **9**, 1272 (2018).

198. V. V. Dremov, S. Yu. Grebenchuk, A. G. Shishkin, D. S. Baranov, R. A. Hovhannisyan, O. V. Skryabina, N. Lebedev, I. A. Golovchanskiy, V. I. Chichkov, C. Brun, T. Cren, V. M. Krasnov, A. A. Golubov, D. Roditchev, and V. S. Stolyarov. Local Josephson vortex generation and manipulation with a magnetic force microscope. *Nat. Commun*. **10**, 4009 (2019).

199. Z. Chu, C. Dong, C. Tu, X. Liang, H. Chen, C. Sun, Z. Yu, S. Dong, and N. X. Sun, A low-power and high-sensitivity magnetic field sensor based on converse magnetoelectric effect. *Appl. Phys. Lett*. **115**, 162901 (2019).

200. Y. Hu, Y. Pan, Z. Wang, T. Lin, Y. Gao, B. Luo, H. Hu, F. Fan, G. Liu, and L. Wang, Lattice distortion induced internal electric field in $TiO_2$ photoelectrode for efficient charge separation and transfer. *Nat. Commun*. **11**, 2129 (2020).

201. M. M. Yang, D. J. Kim, and M. Alexe, Flexo-photovoltaic effect. *Science* **360**, 904 (2018).

202. M. Mucucci, K. Hess, and G. J. Iafrate, Electronic energy spectrum and the concept of capacitance in quantum dots. *Phys. Rev. B* **48**, 17354 (1993).

203. M. T. Woodside, and P. L. McEuen, Scanned probe imaging of single-electron charge states in nanotube quantum dots. *Science* **296**, 1098 (2002).

204. Y. Miyahara, A. Roy-Gobeil, and P. Grutter, Quantum state readout of individual quantum dots

by electrostatic force detection. *Nanotechnology* **28**, 064001 (2017).

205. O. Takeuchi, Y. Ohrai, S. Yoshida, and H. Shigekawa, Kelvin probe force microscopy without bias-voltage feedback. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 5626 (2007).

206. N. Kobayashi, H. Asakawa, and T. Fukuma, Nanoscale potential measurements in liquid by frequency modulation atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 123705 (2010).

207. N. Kobayashi, H. Asakawa, and T. Fukuma, Dual frequency open-loop electric potential microscopy for local potential measurements in electrolyte solution with high ionic strength. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 033709 (2012).

208. L. Collins, J. I. Kilpatrick, S. A. L. Weber, A. Tselev, I. V. Vlassiouk, I. N. Ivanov, S. Jesse, S. V. Kalinin, and B. J. Rodriguez, Open loop Kelvin probe force microscopy with single and multi-frequency excitation. *Nanotechnology* **24**, 475702 (2013).

209. M. J. Cadena, R. Misiego, K. C. Smith, A. Avila, B. Pipes, R. Reifenberger, and A. Raman, Sub-surface imaging of carbon nanotube–polymer composites using dynamic AFM methods. *Nanotechnology* **24**, 135706 (2013).

210. K. Okamoto, Y. Sugawara, and S. Morita, The elimination of the 'artifact' in the electrostatic force measurement using a novel noncontact atomic force microscope/electrostatic force microscope. *Appl. Surf. Sci.* **188**, 381 (2002).

211. M. Lee, W. Lee, and F. B. Prinz, Geometric artefact suppressed surface potential measurements. *Nanotechnology* **17**, 3728 (2006).

212. T. Wagner, H. Beyer, P. Reissner, P. Mensch, H. Riel, B. Gotsmann, and A. Stemmer, Kelvin probe force microscopy for local characterisation of active nanoelectronic devices. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 2193 (2015).

213. S. Bardet, M. Popoff, H. Diesinger, D. Deresmes, D. Théron, and T. Mélin, Cross-talk artefacts in Kelvin probe force microscopy imaging: A comprehensive study. *J. Appl. Phys.* **115**, 144313 (2014).

214. T, Mélin, S. Bardet, H. Diesinger, D. Théron, and D. Deresmes, Quantitative (artifact-free) surface potential measurements using Kelvin force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 036101 (2011).

215. K. Umeda, K. Kobayashi, N. Oyabu, Y. Hirata, K. Matsushige, and H. Yamada, Practical aspects of Kelvin-probe force microscopy at solid/liquid interfaces in various liquid media. *J. Appl. Phys.* **116**, 134307 (2014).

216. Y. F. Dufrêne, T. Ando, R. Garcia, D. Alsteens, D. Martinez-Martin, A. Engel, C. Gerber, and D. J. Müller, Imaging modes of atomic force microscopy for application in molecular and cell biology. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 295 (2017).

217. T. Ando, T. Uchihashi, and S. Scheuring, Filming biomolecular processes by high-speed atomic force microscopy. *Chem. Rev.* **114**, 3120 (2014).

218. H. F. Wen, Y. J. Li, E. Arima, Y. Naitoh, Y. Sugawara, R. Xu, and Z. H. Cheng, Investigation of tunneling current and local contact potential difference on the $TiO_2$(110) surface by AFM/KPFM at 78K. *Nanotechnology* **28**, 105704 (2017).

219. D. S. Jakob, H. Wang, G. Zeng, D. E. Otzen, Y. Yan, and X. G. Xu, Peak force infrared–Kelvin probe force microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 16083 (2020).

220. D. S. Jakob, N. Li, H. Zhou, and X. G. Xu, Integrated tapping mode Kelvin probe force

microscopy with photoinduced force microscopy for correlative chemical and surface potential mapping. *Small* **17**, 2102495 (2021).

221. B. Huang, E. N. Esfahani, and J. Li, Mapping intrinsic electromechanical responses at the nanoscale via sequential excitation scanning probe microscopy empowered by deep data. *Natl. Sci. Rev*. **6**, 55 (2019).

222. A. Krull, P. Hirsch, C. Rother, A. Schiffrin, and C. Krull, Artificial-intelligence-driven scanning probe microscopy. *Commun. Phys*. **3**, 54 (2020).

223. M. Rashidi, and M. Rashidi, Autonomous scanning probe microscopy in situ tip conditioning through machine learning. *ACS Nano* **12**, 5185 (2018).

224. B. Alldritt, P. Hapala, N. Oinonen, F. Urtev, O. Krejci, F. F. Canova, J. Kannala, F. Schulz, P. Liljeroth, and A. S. Foster, Automated structure discovery in atomic force microscopy. *Sci. Adv.* **6**, 6913 (2020).

225. X. Li, L. Collins, K. Miyazawa, T. Fukuma, S. Jesse, and S. V. Kalinin, High-veracity functional imaging in scanning probe microscopy via Graph-Bootstrapping. *Nat. Commun*. **9**, 2428 (2018).

226. J. Yamanishi, S. Iwase, N. Ishida, and D. Fujita, Multivariate analysis for scanning tunneling spectroscopy data. *Appl. Surf. Sci*. **428**, 186 (2018).

227. 佐藤義治, 多変量データの分類 判別分析・クラスター分析. 朝倉書店 (2009).

228. 上田尚一, クラスター分析. 朝倉書店 (2003).

229. 重川秀美 責任編集, 吉村雅満 責任編集, 河津璋 責任編集, 走査プローブ顕微鏡 正しい実験とデータ解析のために必要なこと. 共立出版 (2009).

230. S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, A. Baratoff, and E. Meyer, Interaction-induced atomic displacements revealed by drift-corrected dynamic force spectroscopy. *Phys. Rev. B* **83**, 035421 (2011).

231. B. J. Albers, T. C. Schwendemann, M. Z. Baykara, N. Pilet. M. Liebmann, E. I. Altman, and U. D. Schwarz, Three-dimensional imaging of short-range chemical forces with picometre resolution. *Nat. Nanotechnol*. **4**, 307 (2009).

232. FindClusters, Wolfram language documentation,

https://reference.wolfram.com/language/ref/FindClusters.html.ja?source=footer, (access 2022.11.3)

233. Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 13.1, Champaign, IL (2022)

234. A. Yurtsever, Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita, NC-AFM imaging of the $TiO_2$(110)-(1×1) surface at low temperature. *Nanotechnology* **21**, 165702 (2010).

235. G. H. Enevoldsen, A. S. Foster, M. C. Christensen, J. V. Lauritsen, and F. Besenbacher, Noncontact atomic force microscopy studies of vacancies and hydroxyls of $TiO_2$(110): Experiments and atomistic simulations. *Phys. Rev. B* **76**, 205415 (2007).

236. J. V. Lauritsen, A. S. Foster, G. H. Olesen, M. C. Christensen, A. Kühnle, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, M. Reichling, and F. Besenbacher, Chemical identification of point defects and adsorbates on a metal oxide surface by atomic force microscopy. *Nanotechnology* **17**, 3436 (2006).

237. Y. J. Li, H. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, E. Arima, Y. Kinoshita, H. Nomura, Z. Ma, L. Kou, Y. Tsukuda, Y. Naitoh, Y. Sugawara, R. Xu, and Z. Cheng, Stable contrast mode on $TiO_2$(110) surface with metal-coated tips using AFM. *Ultramicroscopy* **191**, 51 (2018).

238. Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, and Y. J. Li, Characterization and reversible migration of subsurface hydrogen on rutile $TiO_2$(110) by atomic force microscopy at 78 K. *J. Phys. Chem. C* **123**, 22595 (2019).

239. D. V. Potapenko, G. T. Gomes, and R. M. Osgood Jr., Correlation of H adsorption energy and nanoscale elastic surface strain on rutile $TiO_2$(110). *J. Phys. Chem. C* **120**, 21373 (2016).

240. S. Hudlet, M. S. Jean, B. Roulet, J. Berger, and C. Guthmann, Electrostatic forces between metallic tip and semiconductor surfaces. *J. Appl. Phys*. **77**, 3308 (1995).

241. L. Polak, and R. J. Wijngaarden, Two competing interpretations of Kelvin probe force microscopy on semiconductors put to test. *Phys. Rev. B* **93**, 195320 (2016).

242. J. Xu, J. Li, and W. Li, Calculating electrostatic interactions in atomic force microscopy with semiconductor samples. *AIP Adv*. **9**, 105308 (2019).

243. J. Xu, and D. Chen, Interpreting Kelvin probe force microscopy on semiconductors by Fourier analysis. *J. Appl. Phys*. **129**, 034301 (2021).

244. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices. 2nd ed., Wiley (1981).

245. S. Selberherr, Analysis and Simulation of Semiconductor Devices. Springer (1984).

246. D. K. Schroder, Semiconductor material and device characterization. 3rd ed.,Wiley (2015).

# 研究業績

**論文(査読あり)**

1. **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, “Dual-bias modulation heterodyne Kelvin probe force microscopy in FM mode”, *Appl. Phy. Lett*. **121**, 241602 (2022).
2. **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, “Direct measurement of surface photovoltage by AC bias Kelvin probe force microscopy”, *Beilstein J. Nanotechnology*, **13**, 712-720 (2022).
3. **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, “Charge behavior of terminal hydroxyl on rutile $TiO_2$(110)”, *Langmuir*, **37**, 10588 (2021).
4. **M. Miyazaki**, H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, J. Brndiar, I. Štich, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Imaging the surface potential at the steps on the rutile $TiO_2$(110) surface by Kelvin probe force microscopy”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **10**, 1228-1236 (2019).
5. **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, “Combination of electrostatic force microscopy and AC bias Kelvin probe force microscopy towards multifunctional imaging”, *submitted*.
6. **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, “Automatic processing and cluster analysis of AFM images at the atomic scale”, *submitted*.
7. Y. Sugawara, **M. Miyazaki**, and Y. J. Li, "Surface potential measurement by heterodyne frequency modulation Kelvin probe force microscopy in MHz range", *Journal of Physics Communications*, **4**, 075015 (2020).
8. T. Yamamoto, **M. Miyazaki**, H. Nomura, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Hybrid mode atomic force microscopy of phase modulation and frequency modulation”, *Microscopy* **00**, 1 (2022).
9. H. F. Wen, **M. Miyazaki**, Q. Zhang, Y. Adachi, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Direct observation of atomic step edges on the rutile $TiO_2$(110)-(1 × 1) surface using atomic force microscopy”, *Physical Chemistry Chemical Physics,* **20**, 28331 (2018).
10. R. Izumi, **M. Miyazaki**, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “High–low Kelvin probe force spectroscopy for measuring the interface state density”, *Beilstein J. Nanotechnol. accepted*.
11. Y. Adachi, H. F. Wen, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, J. Brndiar, L. Kantorovich, I. Štich, and Y. J. Li, “Charge state tristability of oxygen adatom on a rutile $TiO_2$(110)-(1 × 1) surface controlled by atomic force microscopy”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **126**, 5064 (2022).
12. Q. Zhang, J. Brndiar, M. Konôpka, F. H. Wen, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, R. Turanský, R. Xu, Z. H. Cheng, Y. Sugawara, I. Štich, and Y. J. Li, “Unraveling the charge states of Au nanoclusters on an oxygen-rich rutile $TiO_2$(110) surface and their triboelectrification overtune by nc-AFM and KPFM”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 27607 (2021).
13. Q. Zhang, J. Brndiar, Y. Adachi, M. Konôpka, H. F. Wen, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, H. Sang, Y. J. Li, L. Kantorovich, and I. Štich, “Voltage- and redox state-triggered oxygen adatom conductance switch”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 26801 (2021).
14. Y. Adachi, J. Brndiar, H. F. Wen, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, S. Thakur, Y. Sugawara, H. Sang, Y. J. Li, I. Štich, and L. Kantorovich, “Electron dynamics of tip-tunable oxygen species on $TiO_2$ surface”, *Communications Materials*. **2**, 71 (2021).
15. H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, “Contrast inversion of O adatom on rutile $TiO_2$(110)-(1×1) surface by atomic force microscopy imaging”, *Applied Surface Science*, **505**, 144623 (2020).

16. Y. Adachi, H. F. Wen, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, "Elucidating the charge state of Au nanocluster on the oxidized/reduced rutile $TiO_2$ (110) surface using non-contact atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy", *Nanoscale Advances*, **2**, 2371 (2020).
17. Y. Adachi, H. F. Wen, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, H. Sang, J. Brndiar, L. Kantorovich, I. Štich, and Y. J. Li, "Tip-induced control of charge and molecular bonding of oxygen atoms on the rutile $TiO_2$(110) surface with atomic force microscopy", *ACS Nano*, **13**, 6917-6924 (2019).
18. H. F. Wen, Y. Adachi, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, "Identification of atomic defects and adsorbate on rutile $TiO_2$(110)-(1×1) surface by atomic force microscopy", *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 25756-25760 (2019).
19. Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara. R. Xu, Z. H. Cheng, and Y. J. Li, "Electrical engineering of the oxygen adatom and vacancy on rutile $TiO_2$(110) by atomic force microscopy at 78 K", *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 28852-28858 (2019).
20. Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara. R. Xu, Z. H. Cheng, and Y. J. Li, "Characterization and reversible migration of subsurface hydrogen on rutile $TiO_2$ (110) by atomic force microscopy at 78 K", *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 22595-22602 (2019).
21. Q. Zhang, Y. J. Li, H. F. Wen, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, J. Brndiar, L. Kantorovich, and I. Štich, "Measurement and manipulation of the charge state of an adsorbed oxygen adatom on the rutile $TiO_2$(110)-(1×1) surface by nc-AFM and KPFM", *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 15668-15674 (2018).
22. 李 艷君, 安達 有輝, **宮崎 雅大**, 張 全震, 温 煥飛, 内藤 賀公, 菅原 康弘, "ケルビンプローブ力顕微鏡によるルチル型 $TiO_2$(110)表面上の吸着酸素分子の電荷状態と電荷操作に関する研究", *表面と真空*, **61**, 639-644 (2018).
23. H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Direct visualization of oxygen reaction with paired hydroxyl on $TiO_2$(110) surface at 78 K by atomic force microscopy", *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 17395-17399 (2018).

**国際会議**

1. **Masato Miyazaki**, Yasuhiro Sugawara, and Yan Jun Li, "Measurement of spatially resolved surface photovoltage on $TiO_2$(110) by ac bias KPFM" 23rd International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Nijmegen, Netherlands, August, 2022 (口頭発表、査読あり).
2. **Masato Miyazaki**, Yasuhiro Sugawara, and Yan Jun Li, "Charge behavior of terminal hydroxyl on rutile $TiO_2$(110) surface", The 5th international symposium on elucidation of next generation functional materials・surface and interface properties, Osaka, October, 2021 (口頭発表、査読なし、invited).
3. **M. Miyazaki**, H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Imaging of different adsorption states of $OH_t$ on the rutile $TiO_2$(110) surface by nc-AFM and KPFM at 80 K", The 22nd international conference on non-contact atomic force microscopy, Regensburg, Germany, July, 2019 （ポスター発表、査読あり）.
4. **M. Miyazaki**, H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Imaging of the electric distribution on the stepped surface on rutile $TiO_2$(110) using AFM/KPFM", 14th International conference on atomically controlled surfaces, Interfaces and nanostructures in

conjunction with 26th international colloquium on scanning probe microscopy, 22P044, Sendai, Japan, October, 2018 (ポスター発表、査読あり).

5. **M. Miyazaki**, H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Imaging of the electric distribution on the stepped surface on rutile $TiO_2$(110)", The 21st international conference on non-contact atomic force microscopy, Porvoo, Finland, September, 2018 (ポスター発表、査読あり).
6. Y. Sugawara, **M. Miyazaki**, Y. Adachi, and Y. J. Li, "Atomic resolution imaging of surface potential without band-bending effect on $TiO_2$(110) using heterodyne FM-KPFM", The 22nd international conference on non-contact atomic force microscopy, Regensburg, Germany, July, 2019 （口頭発表、査読あり）.
7. L. Kantorovich, Y. Adachi, J. Brndiar, H. F. Wen, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, S. Thakur, Y. Sugawara, H. Sang, Y. J. Li, and I. Štich, "New ultra-fast method for measuring tunneling rates between an AFM tip and on-surface species" 23rd International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Nijmegen, Netherlands, August, 2022 (口頭発表、査読あり).
8. Yuuki Adachi, Ján Brndiar, Huan Fei Wen, Quanzhen Zhang, **Masato Miyazaki**, Sourbh Thakur, Yasuhiro Sugawara, Hongqian Sang, Yan Jun Li, Ivan Štich, and Lev Kantorovich, "Electron dynamics of a single atom quantum dot tunable by AFM tip", The 5th international symposium on elucidation of next generation functional materials・surface and interface properties, Osaka, October, 2021 (口頭発表、査読なし、invited).
9. H. F. Wen,Y. Adachi, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, "Identification of atomic defects and atomic species on rutile $TiO_2$(110) surface at 78 K by AFM", The 4th international symposium elucidation of property of next generation functional materials and surface/interface, Osaka, December, 2019 （口頭発表、査読なし、invited）.
10. Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, "Charge state dependence of oxygen adatom conductance switching on rutile $TiO_2$(110) by nc-AFM/STM at 78 K", The 4th international symposium elucidation of property of next generation functional materials and surface/interface, Osaka, December, 2019 （口頭発表、査読なし、invited）.
11. Y. Adachi, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, "Synthesis and characterization of molecular oxygen on rutile $TiO_2$(110) surface using atomic force microscopy", The 4th international symposium elucidation of property of next generation functional materials and surface/interface, Osaka, December, 2019 （口頭発表、査読なし、invited）.
12. Y. Adachi, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, "Synthesis and characterization of molecular oxygen on rutile $TiO_2$(110) surface using atomic force microscopy", 27th international colloquium on scanning probe microscopy, S7-4, Shizuoka, December, 2019（口頭発表、査読あり）.
13. Y. Adachi, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, H. F. Wen, Y. Sugawara, and Y. J. Li, "Tip-induced control of molecular bonding and molecular rotation of oxygen adatoms on rutile $TiO_2$(110)", The 22nd international conference on non-contact atomic force microscopy, Regensburg, Germany, July, 2019 （口頭発表、査読あり）.
14. Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Cross-layer manipulation of the subsurface hydrogen on rutile $TiO_2$(110)-(1×1) by nc-AFM/STM at 78 K", The 22nd international conference on non-contact atomic force microscopy, Regensburg, Germany, July, 2019 （口頭発表、査読あり）.
15. H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Identification of atomic

surface defects and adsorbate on rutile $TiO_2$(110) surface by atomic force microscopy", 5th global nanotechnology congress and expo, Spain, December, 2018（口頭発表、招待講演）.

16. Y. Adachi, Y. J. Li, H. F. Wen, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Naitoh, J. Brndiar, I. Štich, and Y. Sugawara, "Reversible bond formation between oxygen atoms using charge manipulation on rutile $TiO_2$(110) surface", 14th International conference on atomically controlled surfaces, Interfaces and nanostructures in conjunction with 26th international colloquium on scanning probe microscopy, 22P049, Sendai, Japan, October, 2018 (ポスター発表、査読あり).
17. Y. Adachi, Y. J. Li, H. F. Wen, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Naitoh, J. Brndiar, I. Štich, and Y. Sugawara, "Reversible bond formation between oxygen atoms via charge manipulation on rutile $TiO_2$(110) surface", The 21st international conference on non-contact atomic force microscopy, Porvoo, Finland, September, 2018 (口頭発表、査読あり).
18. Y. Adachi, H. F. Wen, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. Naitoh, Y. J. Li, Y. Sugawara, J. Brndiar, I. Štich, and L. Kantrovich, "Reversible bond formation between oxygen atoms via charge manipulation on rutile $TiO_2$(110) surface". The 3rd international symposium on "Recent trends in the elucidation and function discovery of next generation functional materials of surface/interface properties", Osaka, June, 2018（口頭発表、査読あり、招待講演）.
19. Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Study of the charge states of oxygen adatoms on rutile $TiO_2$(110) by nc-AFM and KPFM at 78 K", The 6th Japan-China symposium on nanomedicine, Hiroshima, May, 2018（ポスター発表、査読なし）.
20. Y. Adachi, H. F. Wen, Q. Zhang, **M. Miyazaki**, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Reversible bond formation of oxygen atoms using charge manipulation on rutile $TiO_2$(110) surface", The 6th Japan-China symposium on nanomedicine, Hiroshima, May, 2018（ポスター発表、査読なし）.

**国内会議**

1. **宮崎 雅大**, 菅原 康弘, 李 艶君, "AC bias KPFM による $TiO_2$(110)表面上の表面光起電力の直接測定", 2022 年度関西薄膜・表面物理セミナー, オンライン, 2022 年 11 月,（口頭発表、査読なし）.
2. **宮崎 雅大**, 能登 健太, 菅原 康弘, 李 艶君, "交流電圧制御法 KPFM と EFM の複合による光起電力・接触電位差・静電容量の同時測定", 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-P03-6, 東北大学, 2022 年 9 月（ポスター発表、査読なし）.
3. **宮崎 雅大**, 菅原 康弘, 李 艶君, "ケルビンプローブ力顕微鏡の交流電圧制御による表面光起電力の直接測定", 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 26a-E105-2, 青山学院大学＋オンライン, 2022 年 3 月（口頭発表、査読なし）.
4. **宮崎 雅大**, 菅原 康弘, 李 艶君, "クラスター分析による表面の化学種の自動識別", 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-Z15-1, オンライン開催, 2021 年 3 月（口頭発表、査読なし、講演奨励賞受賞記念講演）.
5. **宮崎 雅大**, 菅原 康弘, 李 艶君, "複数チャネルのクラスタリングによる吸着種の自動解析", 2020 年度関西薄膜・表面物理セミナー, オンライン開催, 2020 年 11 月（口頭発表、査読なし）.
6. **宮崎 雅大**, 菅原 康弘, 李 艶君, "クラスター分析による表面の異なる化学種の自動識

別”, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 9a-Z06-8, オンライン開催, 2020 年 9 月（口頭発表、査読なし、講演奨励賞受賞）.

7. **宮崎 雅大**, 安達 有輝, 李 艶君, 菅原 康弘, “ヘテロダイン方式周波数変調ケルビンプローブ力顕微鏡による $TiO_2$(110)表面上のバンド曲がり量の測定”, 2019 年度関西薄膜・表面物理セミナー, あうる京北, 京都, 2019 年 11 月（口頭発表、査読なし）.
8. **宮崎 雅大**, 安達 有輝, 李 艶君, 菅原 康弘, “ヘテロダイン方式周波数変調ケルビンプローブ力顕微鏡によるバンド曲がりの影響を除いた表面電位測定”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-C310-3, 北海道大学, 2019 年 9 月（口頭発表、査読なし）.
9. **宮崎 雅大**, 温 煥飛, 張 全震, 安達 有輝, 内藤 賀公, 李 艶君, 菅原 康弘, “$TiO_2$(110)表面上に吸着した $OH_t$ の異なる吸着状態のイメージング”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 9p-PA5-7, 東京工業大学, 2019 年 3 月（ポスター発表、査読なし）.
10. **宮崎 雅大**, 温 煥飛, 張 全震, 安達 有輝, 内藤 賀公, 李 艶君, 菅原 康弘, “$TiO_2$(110)表面上の吸着酸素原子の電荷状態の解明”, 2018 年度関西薄膜・表面物理セミナー, あうる京北, 京都, 2018 年 11 月（口頭発表、査読なし）.
11. **宮崎 雅大**, 安達 有輝, 温 煥飛, 張 全震, 内藤 賀公, 李 艶君, 菅原 康弘, “ケルビンプローブ力顕微鏡による $TiO_2$(110)表面のステップにおける表面電位の測定”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月 (口頭発表、査読なし).
12. 菅原 康弘, **宮崎 雅大**, 李 艶君, “バルク状態と表面状態の表面電位を分離可能なケルビンプローブ力顕微鏡の開発”, 日本顕微鏡学会第 77 回学術講演会, 1pmB_S-16-01, つくば国際会議場, 2021 年 6 月（口頭発表、査読なし）.
13. 安達 有輝, 温 煥飛, 張 全震, **宮崎 雅大**, 菅原 康弘, H. Sang, J. Brndiar, L. Kantorovich, I. Štich 李 艶君, “原子間力顕微鏡を用いたルチル型酸化チタン表面上の酸素原子の電荷状態と結合状態の制御”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-D519-1, 上智大学, 2020 年 3 月（口頭発表、査読なし、講演奨励賞受賞記念講演）.
14. 安達 有輝, 張 全震, **宮崎 雅大**, 李 艶君, 菅原 康弘, “原子間力顕微鏡を用いたルチル型 $TiO_2$(110)表面上の吸着酸素原子の観察と電荷操作”, 2019 年度関西薄膜・表面物理セミナー, あうる京北, 京都, 2019 年 11 月（口頭発表、査読なし）.
15. Q. Zhang, H. F. Wen, Y. Adachi, **M. Miyazaki**, Y. Sugawara, and Y. J. Li, “Charge state dependence of oxygen adatom conductance switching on rutile $TiO_2$(110) by nc-AFM/STM at 78K”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-C310-7, 北海道大学, 2019 年 9 月（口頭発表、査読なし）.
16. 安達 有輝, 温 煥飛, 張 全震, **宮崎 雅大**, 菅原 康弘, H. Sang, J. Brndiar, L. Kantorovich, I. Štich, 李 艶君, “原子間力顕微鏡を用いた酸化チタン表面上の酸素原子の電荷状態と結合状態の制御”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-C310-6, 北海道大学, 2019 年 9 月（口頭発表、査読なし, 講演奨励賞受賞）.
17. 安達 有輝, 温 煥飛, 張 全震, **宮崎 雅大**, 内藤 賀公, 李 艶君, 菅原 康弘, “原子間力顕微鏡を用いたルチル型 $TiO_2$(110)表面上の吸着酸素原子の電荷状態の解明”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10a-W933-3, 東京工業大学, 2019 年 3 月（口頭発表、査

読なし）.

18. 安達 有輝, 温 煥飛, 張 全震, **宮崎 雅大**, 内藤 賀公, 李 艶君, 菅原 康弘, “ルチル型 $TiO_2$(110)表面上の吸着酸素原子の電荷状態の解明”, 2018 年度関西薄膜・表面物理セミナー, あうる京北, 京都, 2018 年 11 月（口頭発表、査読なし）.

**受賞**

1. 第 49 回（2020 年秋季）応用物理学会講演奨励賞
   **宮崎 雅大**, 菅原 康弘, 李 艶君, “クラスター分析による表面の異なる化学種の自動識別”, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 9a-Z06-8, オンライン開催, 2020 年 9 月（口頭発表、査読なし、講演奨励賞受賞）.
2. 第 47 回（2018 年秋季）応用物理学会講演奨励賞
   安達 有輝, 温 煥飛, 張 全震, **宮崎 雅大**, 菅原 康弘, H. Sang, J. Brndiar, L. Kantorovich, I. Štich, 李 艶君, “原子間力顕微鏡を用いた酸化チタン表面上の酸素原子の電荷状態と結合状態の制御”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-C310-6, 北海道大学, 2019 年 9 月（口頭発表、査読なし, 講演奨励賞受賞）.