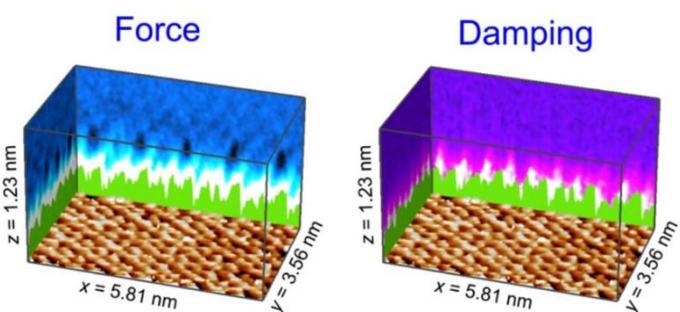
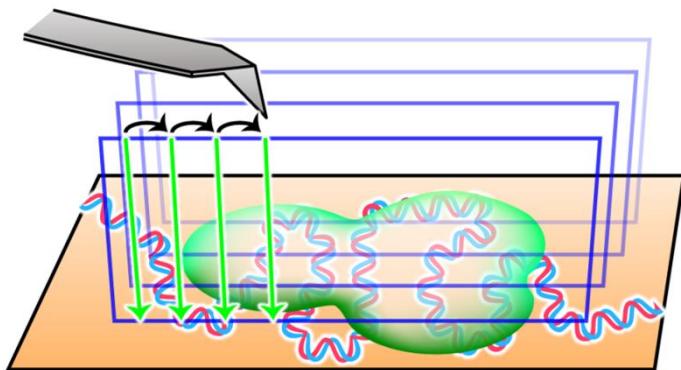
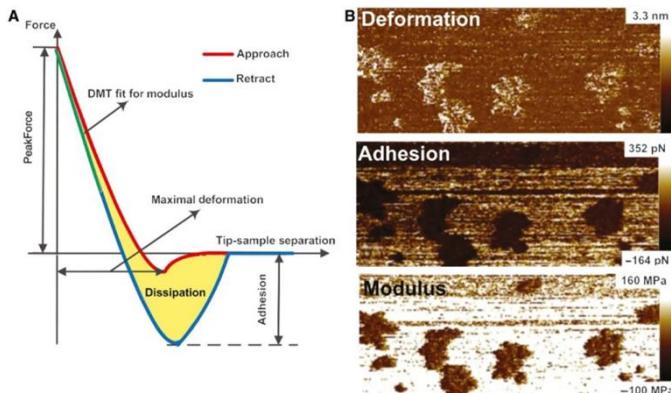


Quick Guide for 3D Force Mapping

3Dフォースマップの基本概念



K. Umeda et al., Phys. Rev. Lett., 122, 116001 (2019).



K. Xu et al., Nanotechnol. Rev. 7 605–621 (2018)

探針を試料に近づけていくと、探針が試料表面から力を受けるため、カンチレバーのDeflectionが変化する。探針-試料間距離に対して、Deflection信号を計測したものをフォースカーブと呼ぶ。このフォースカーブ測定を表面上の各ピクセル上で繰り返すことで、3Dボリュームデータを取得する計測を3Dフォースマップと呼ぶ(フォースボリューム、ピークフォーススタッピングなど、別の呼び方もある)。

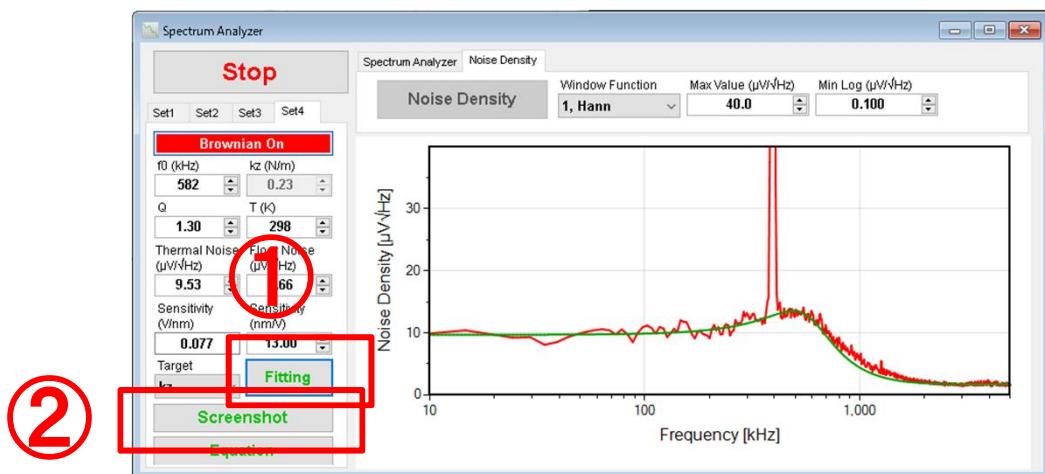
3Dフォースマップの大きなメリットは、通常の表面形状測定とは異なり、三次元的なフォースフィールドを可視化できるということに加えて、それぞれのフォースカーブを理論的に解析することで、表面形状と同時に様々な表面物性情報も定量的に得られるということである。

逆にデメリットは、通常の表面形状測定と比べて、フレームレートが小さくなるということである。

3Dフォースマップを取得する前に行う操作

1. ブラウニアーフィッティング

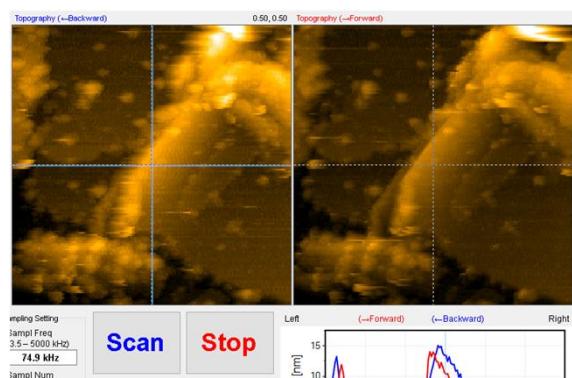
フォースカーブの解析にカンチレバーのばね定数(k_z)が必要となるので、ブラウニアーノイズを理論式でフィッティングすることで求める。フィッティングのために、カンチレバーの変位検出のSensitivity(V/nm)が必要となる。とりあえず、典型的な値を入力しておき、実験後の解析時に厳密に見積もった値で補正を行う。Fittingボタンを押してフィッティングした後に、Screenshotボタンを押すことで、プログラムにフィッティング完了したと通知できる。Screenshotボタンを押さずにスキャンしようとすると、確認のためのエラーメッセージが表示されるので必ず押すようにする。



2. 形状像取得

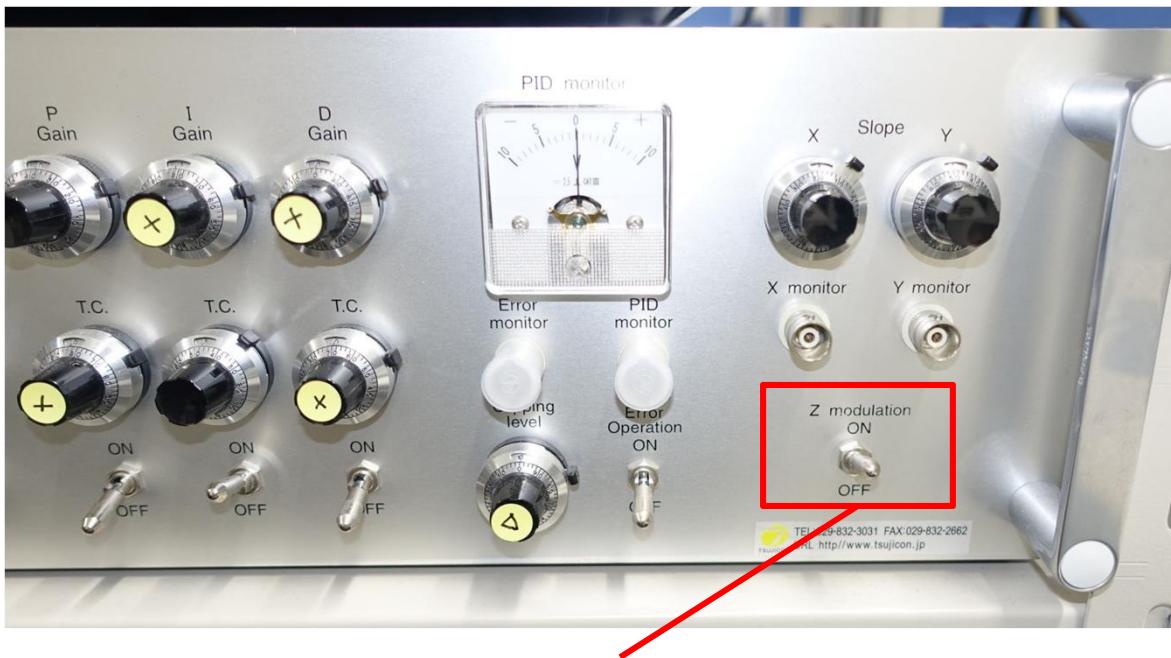
このときスロープ補正を必ず行う。

フォースマップ測定時に、表面凹凸よりもZレンジが小さいと探針が表面にクラッシュしてしまうため、ここで得られた凹凸の高さ情報がZレンジが正常かどうかの判定にも用いられる。



コントローラーの設定

ツジ電子製フィードバック回路のフロントパネル

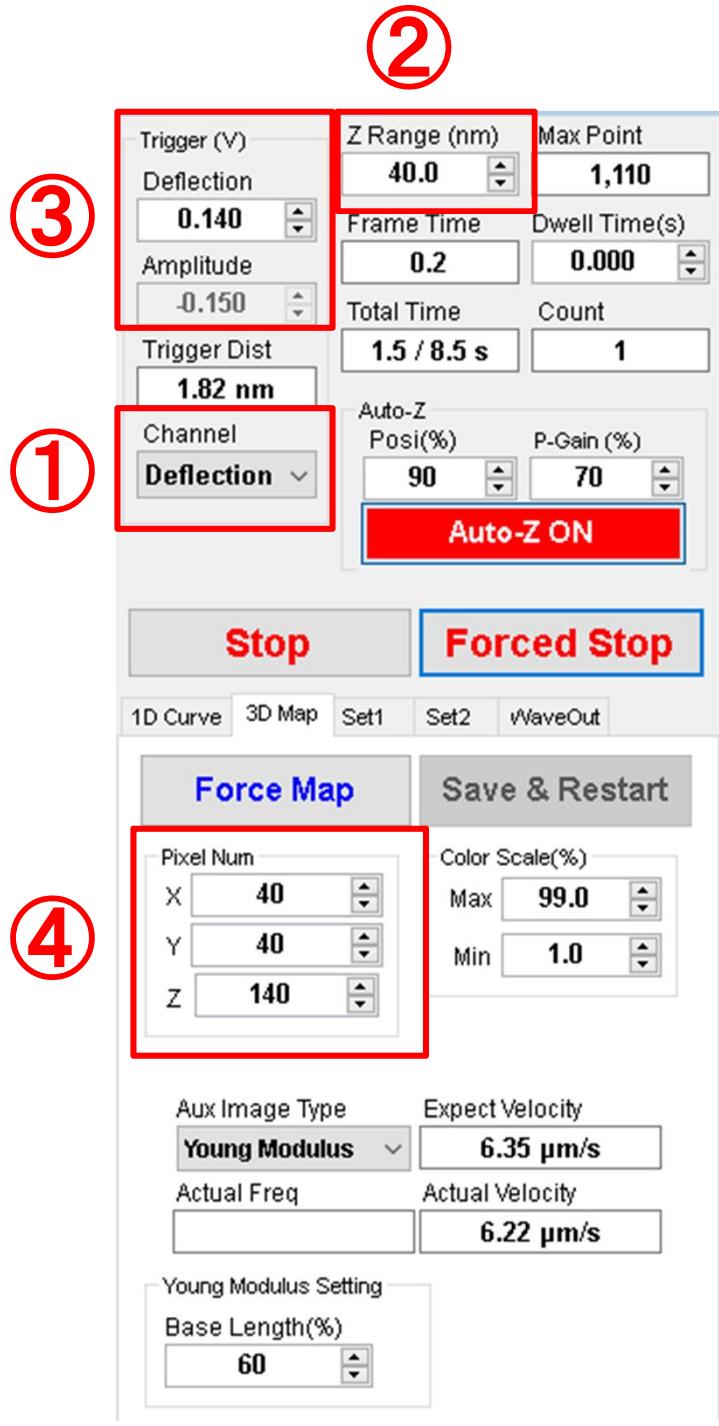


“Z Modulation”スイッチがオンになっていることを確認する。万が一、オフになっていたら、オンに設定する。

念のため、フィードバック回路の背面のZ modulation inのコネクターとAD3のCH4がBNCで接続されていることを確認する。

Z Modulationはフォースカーブ測定を行わない場合も、常時オンにしておいて問題無い。

測定前のパラメータ設定



Trigger Channel:

測定開始前にTrigger ChannelがDeflectionになっていることを確認する。前回使用したChannelが保存され、プログラム起動時に復元されるので、前回Amplitudeで測定した場合には、Amplitudeとなっているので気をつける。

Z Range:

Z方向のスキャンレンジを設定する。

Trigger (V):

信号が何Vに達したらアプローチをストップしリトラクトを行うかの電圧を設定する。電圧を大きくするほど、大きなフォースで観察することになる。

Trigger SettingのReferenceをFar Valueに設定してあると、遠方の電圧を0とした時の電圧を設定する。Absoluteだと、絶対値を設定する。

ヤング率を求めるためには、分子が壊れない程度に大きな力で押し込む必要がある。

Pixel Num:

XYZのピクセル数を設定する。ピクセル数を増やすと解像度が上がるが、測定時間が長くなる。定量的なヤング率測定をしたい場合には、Z方向のピクセル数を十分に大きくする必要がある。

Aux Image Type:

2CHに表示するイメージの種類を設定する。ただし、計測中は定性的な評価しかできず、定量的な評価は、3D Force Map Viewerを用いる必要がある。

Young Modulus Base Length (%):

ヤング率フィッティングがうまくいかない場合に調節する。

測定開始のための操作

スイッチ回路がある場合



(トリガーDeflection) :

ハードウェアの変更は必要ないので、ソフトウェア上でフォースマップ開始ボタンを押すだけで良い。

(トリガーAmplitude) :

Deflection用の設定だとフォースマップ開始とともに、励振が止まってしまうため、励振信号だけはスイッチ回路を通さないようにBNCケーブルの接続を変更する。

スイッチ回路がない場合

(トリガーDeflection) :

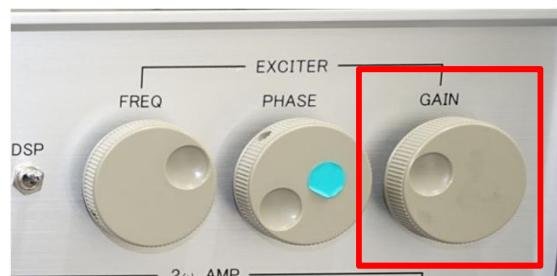
①フィードバック回路のフィードバックノブをRunからHoldに切り替える。

②フーリエ振幅計測器のGAINをゼロにする。

フォースマップ終了後に、形状像モードに戻る場合も、①→②の順番に元に戻す。



①



②

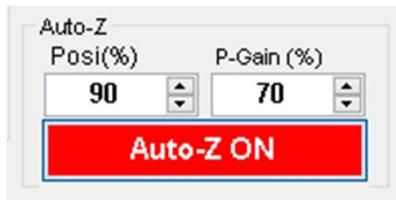
(トリガーAmplitude) :

ハードウェアの変更は必要ないので、ソフトウェア上でフォースマップ開始ボタンを押すだけで良い。

測定中のパラメータ設定



Offset (nm):

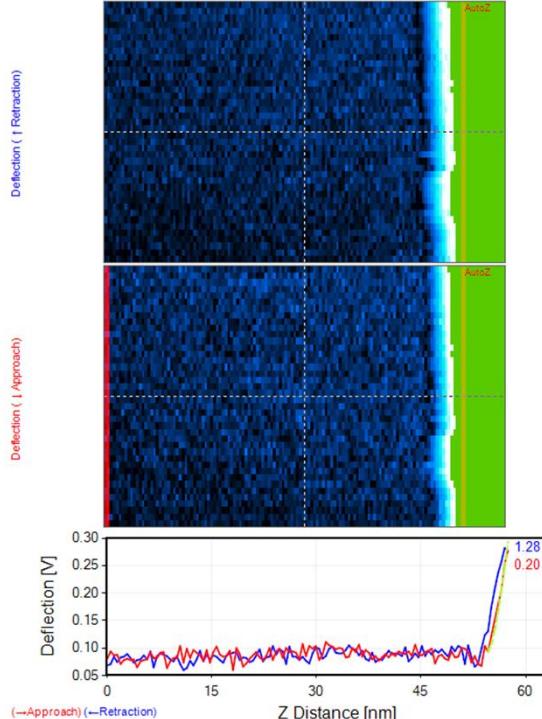


緑のバーがスキャンを行うレンジを示す。ドリフトにより位置がずれた場合、スライダーを動かして、Z位置を補正する必要がある。

Auto-Z:

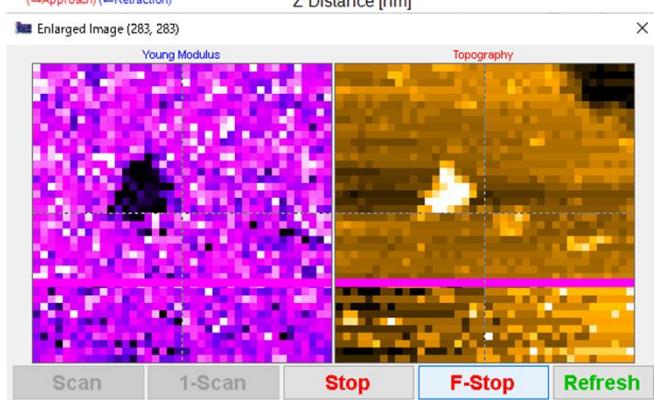
Auto-ZがONになっている場合には、Posiの位置が表面になるように自動で調節してくれる。P-Gainは自動補正する速度を調節する。

Zピエゾレンジが端まで来た際は、形状像イメージングの時と同様に、ミドルクリックを押すことでステッピングモーターを自動駆動することができる。



イメージ中央から取得したデータが1Dプロファイルに表示される。赤線はアプローチ、青線はリトラクト、緑線はHertzモデルフィッティングを示している。

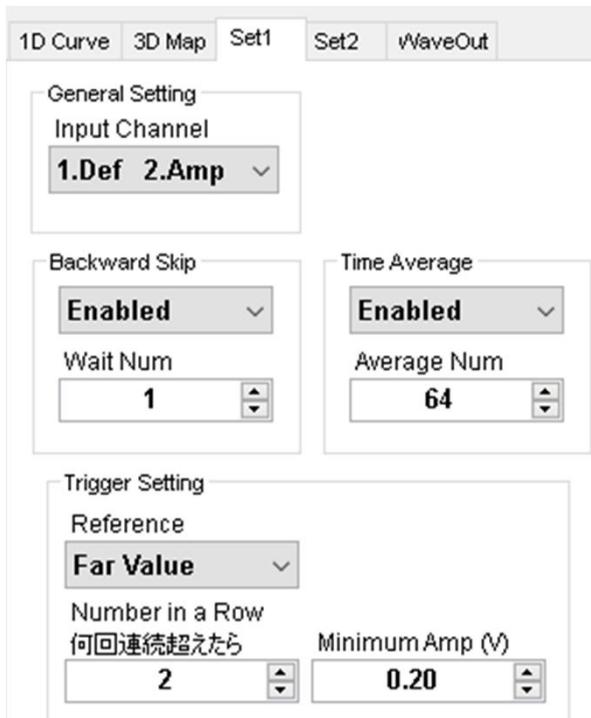
グラフの右上に示す青色で書かれたテキストにフォースカーブの中での最大フォースが表示される。この値を目安に試料を破壊しない程度にトリガーを設定する。



右に再構成した表面形状像、左にAux Image Typeで設定した像が表示される。

表面形状像取得時と同じで、イメージ上を右クリックすると、そこがイメージの中心になるようにオフセット駆動することができる。

その他の設定



Input Channel:

Amplitudeでトリガーをかける場合に、位相を同時に取得したい場合、設定を行う。Deflectionをトリガーとして使用する場合には設定を変更しない。

Backward Skip:

リトラクトのスキップすることで、フォースカーブの取得時間を半分にすることができる。Pull-offやenergy dissipationの解析にはリトラクトデータが必要だが、ヤング率の解析にはアプローチデータだけがあれば良いので、高速に取得したい場合、有効にする。Adhesionが強い場合には、Pull-offのテールが遠方まで伸びるため、Deflectionが下がってしまうことがある。この場合、遠方での待機時間(Wait Num)を大きくするか、Backward SkipをDisabledにするしかない。

Time Average :

各ピクセルで複数回サンプリングし時間平均するかを設定する。これを有効にすると、試料をトリガーをより小さくすることができるため、壊さずに観察できるようになる。アクチンなど壊れやすい試料には有効。トリガーをAmplitudeとして使用した場合でのみ使用し、Deflectionでは基本的には使用しない。取得時間が長くなるため、通常は無効の方が良い。

Approach Retraction Velocity:

アプローチ・リトラクト速度を上げるには、Pixel Num Zを下げる。速度を下げるには逆に上げれば良い。もし、低速で取得したい場合に、ピクセル数が大きくなり過ぎる場合や、ピクセル数を変えずに、速度を下げたい場合には、Time AverageをEnabledにして、Average Numを調節する。フォースカーブ取得中のサンプリング周波数は約30 kHzであり、最大の速度はこれによって制限される。トリガーをかけなくても良いのなら、技術的に更に高速での取得は可能。

3Dフォースマップの取得を行った後に行う操作

1. Sensitivityの算出

レーザーの当てる位置やフォーカスによって、Sensitivityは±20%程度変動するため、カンチレバー毎にSensitivityを見積もることが望ましい。

(レーザーの当てる位置をカンチレバーの根元に近づけるほどに、変位電圧値は小さくなるので、 V/nm は小さく、 nm/V は大きくなっていく)

Sensitivityを求めるためには、固い表面上にトリガーを大きくした状態でフォースカーブあるいはフォースマップを取得する必要がある。このため、探針がダメージを受けるリスクが高いため、実験の最後に行なうことが望ましい。

マイカなどの固い表面が露出している場合には、その上のフォースカーブで後からSensitivityを見積もることができるため、測定後に再度劈開したマイカ上での測定は不要となる。

もし柔らかい分子で表面全体が覆われている場合には、測定後にマイカを劈開し直し、同じカンチレバーを使ってマイカ上でフォースカーブ測定を行い、Sensitivityを求めておく。同じロットのカンチレバーであれば同等のSensitivityになることが多いため、それほど厳密な測定を行わないのであれば、ロット毎にSensitivityを求めておくのでも問題無い。

Quick Guide for 1D Force Curve

1Dフォースカーブを用いる利点

ほとんどケースは3Dフォースマップを用いた方が良い。ただし、1Dフォースカーブには3Dフォースマップにはない、以下のような利点がある。

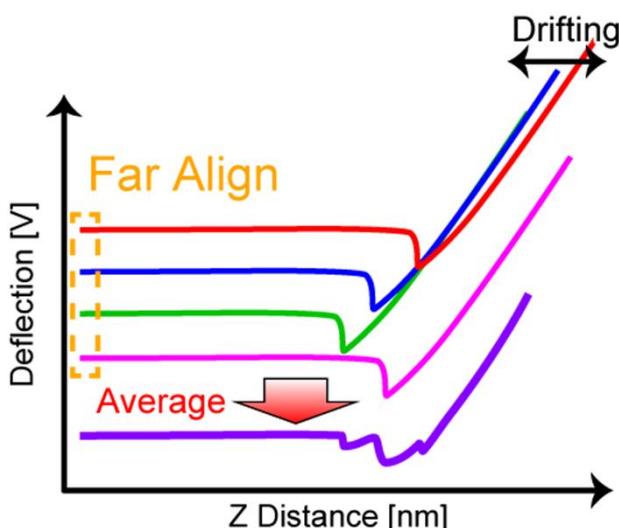
3DフォースマップのAuto-Zはイメージ毎にドリフト補正を行うため、Z方向のピクセル数を増やすことが難しい問題がある。

1Dフォースカーブは、各ライン毎にドリフト補正を行うため、Z方向のピクセル数を増やすことができる利点がある。

更に3Dデータの場合、Background subtractやSlope計測などの詳細な解析はViewerでしか行うことができないが、1Dフォースカーブの場合、実験しながら行うことができる。

また、場所依存性を測定しない場合には、3Dデータが不要なケースが多いため、その場合に1Dフォースカーブを活用する。

Average Curves

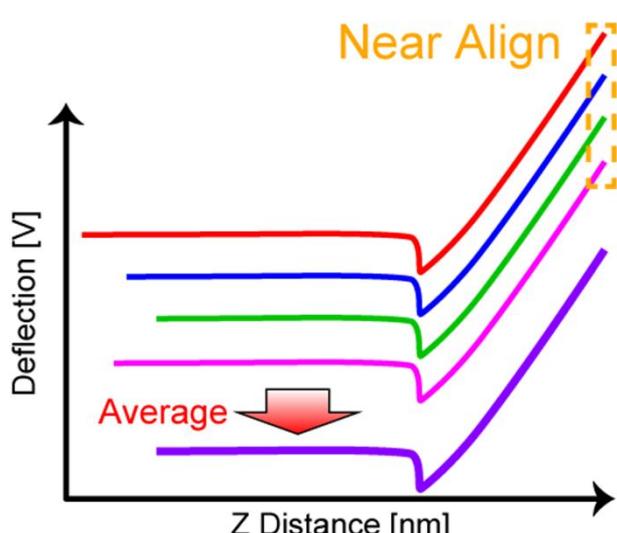


Average Curves

NearAlign

Near Limit (%)
20.0

Far Limit (%)
4.00



フォースカーブの定量解析のために、複数カーブの平均をとった方が良いが、Z方向のドリフトが問題となる。

平均を取る方法には以下の二種類がある。
Far Align:

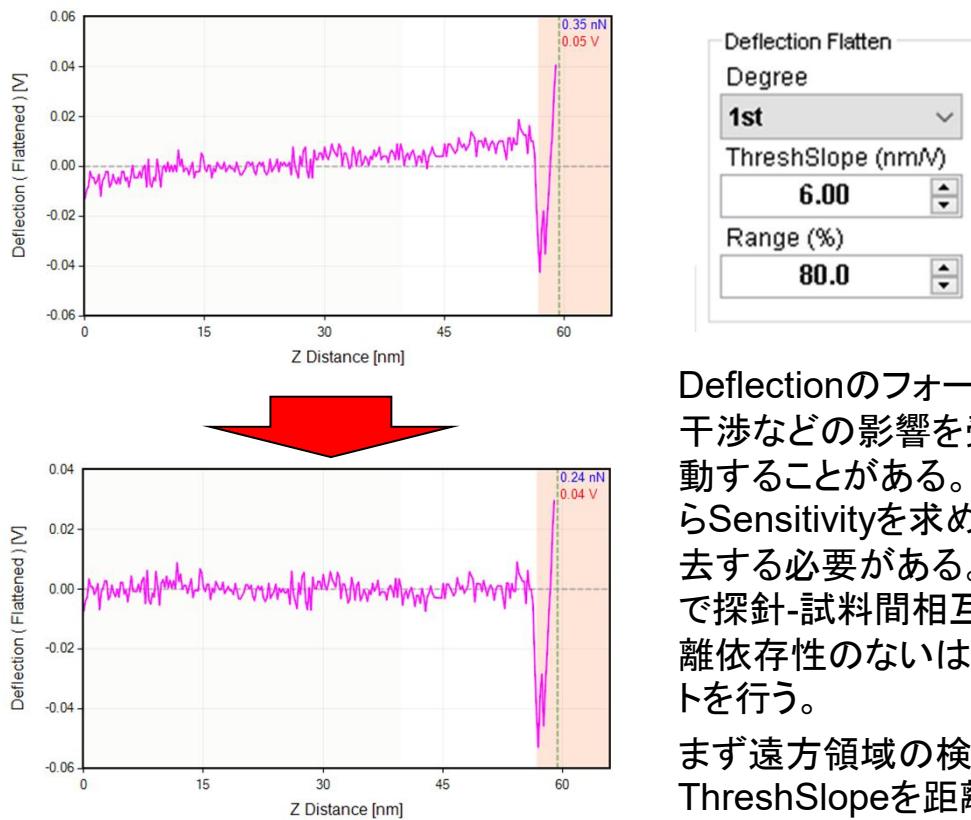
取得したフォースカーブをそのまま平均化する方法であり、Z方向のドリフトが大きい場合、試料の位置がずれるために、正常な平均カーブを取得できない。

Near Align:

試料最近傍点を揃えた後で平均化する方法であり、ドリフトがあっても正常な平均カーブを取得することができる。

そのため、ほとんどケースではNear Alignを使用すれば良い。

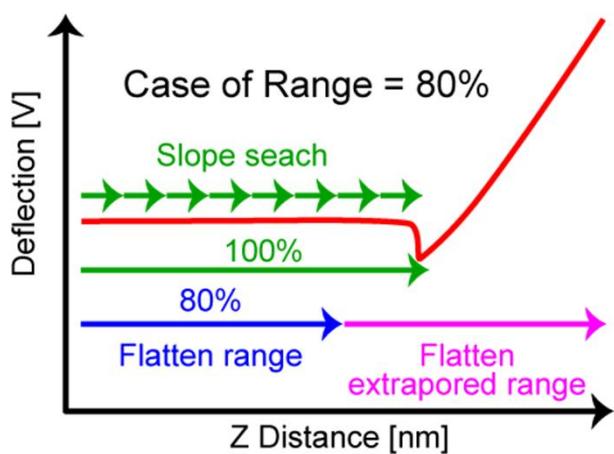
Deflection Flatten



Deflectionのフォースカーブは、レーザーの干渉などの影響を受けて、距離とともに変動することがある。フォースカーブの傾きからSensitivityを求める際に、この影響を除去する必要がある。そのため、以下の手順で探針-試料間相互作用のない本来なら距離依存性のないはずの領域で多項式フィットを行う。

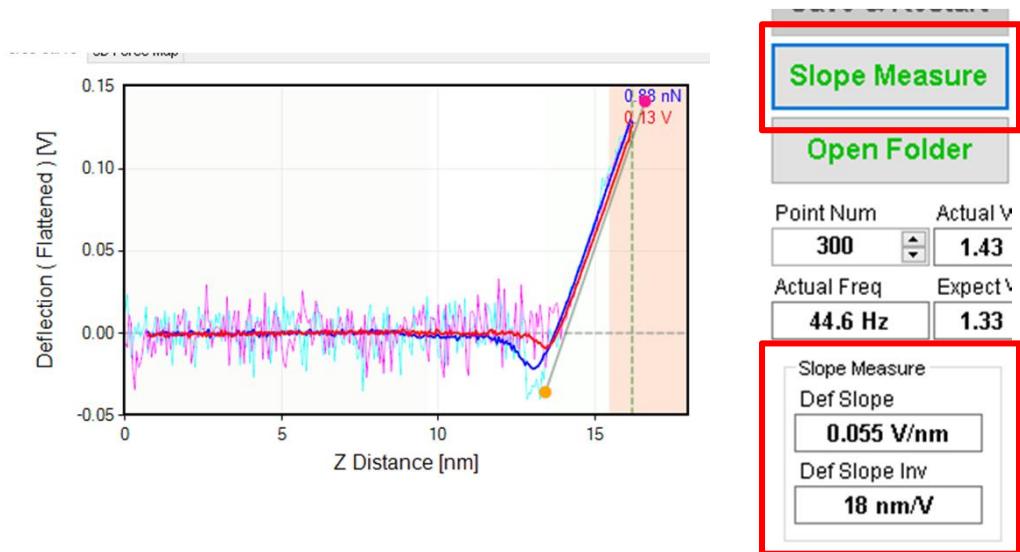
まず遠方領域の検出のために、
ThreshSlopeを距離をサーチし、そこを探針が試料と相互作用した領域を検出する。
そこから、Rangeで設定したパーセント領域で多項式フィッティングを行う。

得られた多項式を近傍領域まで外挿することでフォースカーブ全体での傾きを除去する。



Slope Measure

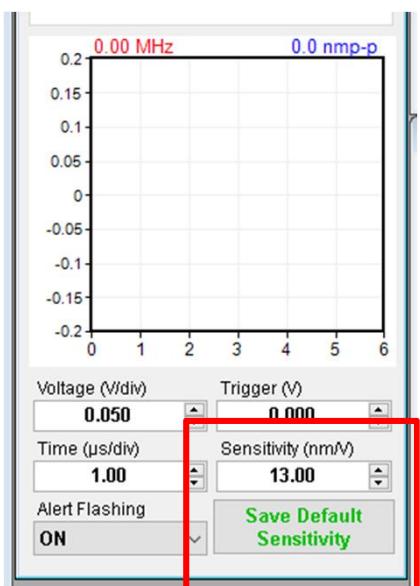
3Dフォースマップデータの定量的な解析のためには、正確な Sensitivityが必要となる。Sensitivityはピエゾを動かした時のカンチレバー変位電圧値で割り算することで算出される。そのため、予めZピエゾの校正を正しく行っておく必要がある。



Sensitivityを見積もるために、Slope Measureボタンを押す。

チャート上で左クリックと右クリックで、それぞれラインの始点と終点を設定する。

これにより、Slope Measureボックスに Sensitivityに相当するslopeが表示される。



測定したsensitivityはZ Piezoウインドウの、 Sensitivityに値を入力した後に、Save Default Sensitivityボタンを押すと、ソフトウェア起動時のデフォルト値として使用することができる。

Theory of Force Curve Measurement

感度の補正式

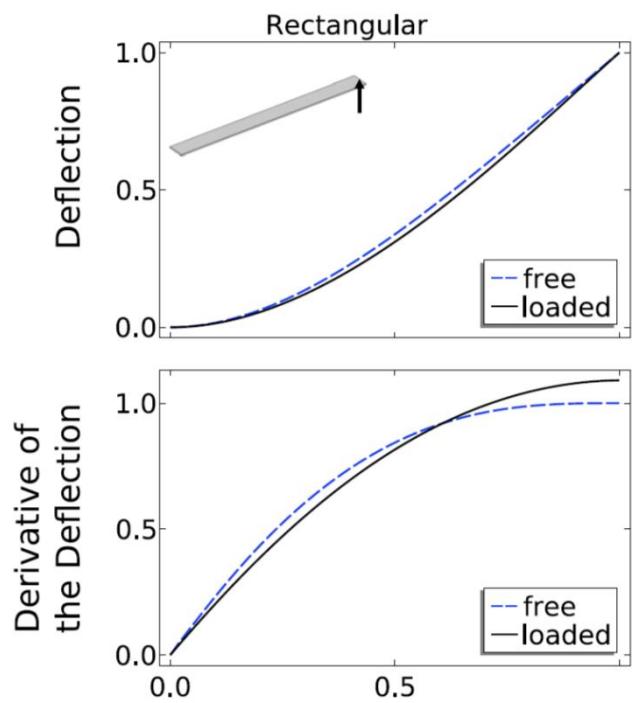
高速AFMにおいて、カンチレバーの変位を検出するため、光てこ法(OBD)が用いられている。光てこ法は、カンチレバーの変位(z)そのものを計測するわけではなく、カンチレバー変位の微分(dz/dx)（角度とも言える）を計測する手法である。 dz/dx はzに比例するため、同じ振動モードに対しては、InvOLS (Inverse of optical sensitivity) からzを求めることができる。一方で、スタティックモードとダイナミックモードでは振動モードが異なるため、 dz/dx とzの比例係数およびInvOLSが異なる。スタティックモードでは、カンチレバー先端にのみフォースが加わるため、カンチレバーは急峻に変位する。一方で、ダイナミックモードや熱振動では、カンチレバー全体にフォースが加わるため、カンチレバーはなだらかに変位する。別の言い方をすると、ダイナミックモードではQ値の影響により、1次共振あるいは2次共振による変位のみを検出できるのに対し、DC変位はQ値の影響がないため、全共振モードの変位が考慮されるとも言える。スタティックモードとダイナミックモードでのInvOLSの換算係数 χ は次式で表される。

$$\chi = \frac{\text{InvOLS}_{\text{free}} [\text{m/V}]}{\text{InvOLS}_{\text{end}} [\text{m/V}]} = \frac{\frac{d}{dx}(z_{\text{loaded}})}{\frac{d}{dx}(z_{\text{free}})}$$

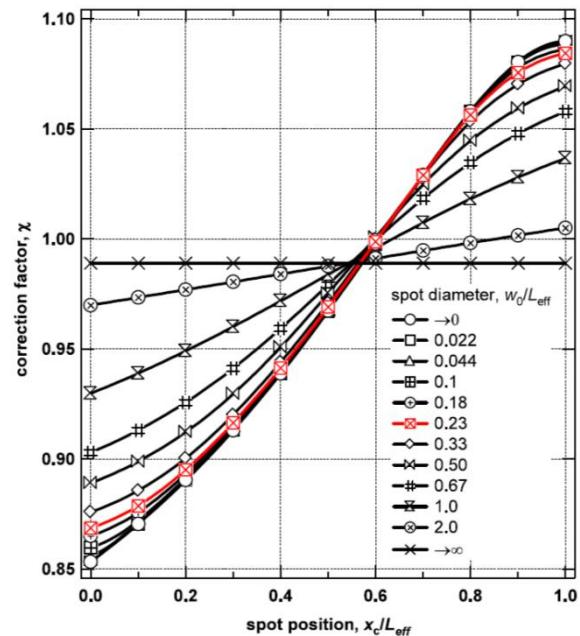
≈ 1.090 (for rectangular cantilever)

ただし、補正係数は、カンチレバー上のレーザースポットを当てる位置とレーザースポットサイズによって異なる。スポットが無限小でカンチレバー先端に当たった場合には、1.09になるが、高速AFMではスポットサイズはカンチレバーサイズと同程度であり、Sum値が最大になるようにして合わせるため、カンチレバーの中央付近に照射することになる。そのため、補正係数は1あるいは1以下になると考えられ、後でも述べるように補正を考慮する必要がない。Brukerなどの市販のAFM装置の場合には、大きなカンチレバーを使用するため、カンチレバーサイズに対してレーザースポットが小さいため、この補正効果を考慮に入れている。

- Rev. Sci. Instrum. **85**, 113702 (2014)
- J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **116**, 703-727 (2011)
- Rev. Sci. Instrum. **78**, 093705 2007
- Front. Phys. 8:301(2020)



Rev. Sci. Instrum. **92**, 045001 (2021).



Nanotechnology **15** (2004) 1344–1350

ばね定数の補正式(振動モードの補正)

スタティックモードとダイナミックモードでは振動モードが異なるため、ばね定数も異なる。ダイナミックモードでは、1次共振モードに相当する変位の仕方をするのに対し、スタティックモードでは、高次共振モードも同時に変位できるため、カンチレバー全体が変位することができる。そのため、スタティックモードの方がばね定数はわずかに小さく見積もられる。

$$\beta = \frac{k_c}{k_1}$$
$$\approx 0.971 \text{ (for rectangular cantilever)}$$

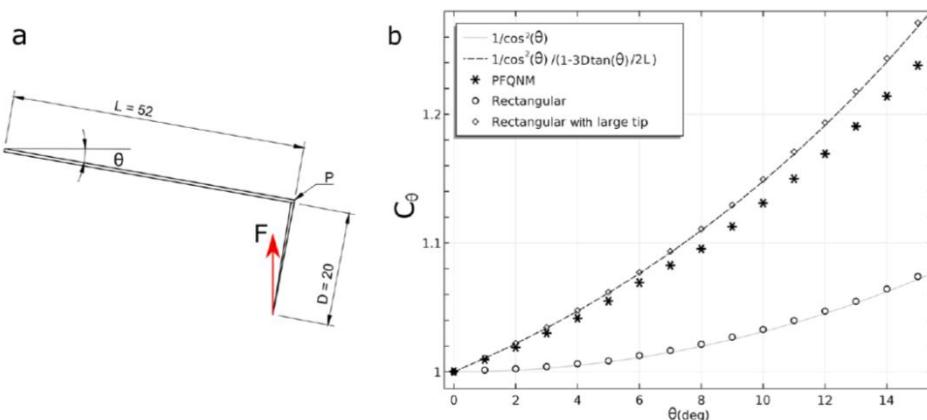
- J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **116**, 703-727 (2011)
- Rev. Sci. Instrum. **85**, 113702 (2014)
- Rev. Sci. Instrum. **80**, 035110 2009
- Nanotechnology **6** (1), 1-7 (1995)

ばね定数の補正式(傾き角の補正)

更に、光てこ法では、カンチレバーを12度程度傾けた状態で設置されるため、探針-試料間力はカンチレバー表面に対して垂直ではなく、わずかに斜めから印加されることとなる。そのため、電子顕微鏡により測定したカンチレバーの寸法から、材料力学の式を使って算出したばね定数を実際のAFM測定に使いたい場合には、5%程度大きくする必要がある。また、ある装置でばね定数をキャリブレーションしたカンチレバーを、傾き角の異なる別の装置で使いたい場合にも、補正が必要となる。ただし、ほとんどの計測では、同じ装置を使って、ブラウニアンフィッティングから求めたばね定数を用いるため、この換算は考慮する必要がない。

$$k_\theta = C_\theta k_c$$
$$C_\theta = \left[\cos^2 \theta \left(1 - \frac{3D}{2L} \tan \theta \right) \right]^{-1}$$
$$\approx 1.05 \text{ (for rectangular cantilever)}$$

where D is the tip height and L is the cantilever's length.



Rev. Sci. Instrum. **92**, 045001 (2021).

高速AFMフォースカーブ測定における補正

- 通常のフォースカーブ測定では、まずフォースカーブのスロープよりInvOLSを求める。
- このスタティックモードを使ったInvOLS_{end}を基にして、ブラウニアンフィッティングを行い、ばね定数のキャリブレーションを行う。
 - そして、このダイナミックモードによるばね定数を使って、フォースカーブ測定を行う。
- そのため、フォースカーブ測定において、得られたInvOLSはそのまま用いて良いが、得られたばね定数は補正係数を考慮する必要がある。感度の補正係数も考慮に入れたばね定数の補正係数は次式で表される。

$$\begin{aligned}k_c &= \beta k_1 \\&= \beta \frac{k_B T}{\text{InvOLS}_{\text{free}}^2 \langle V^2 \rangle} \\&= \frac{\beta}{\chi^2} \frac{k_B T}{\text{InvOLS}_{\text{end}}^2 \langle V^2 \rangle} \\&\approx 0.8175 \frac{k_B T}{\text{InvOLS}_{\text{end}}^2 \langle V^2 \rangle} \quad (\text{for rectangular cantilever})\end{aligned}$$

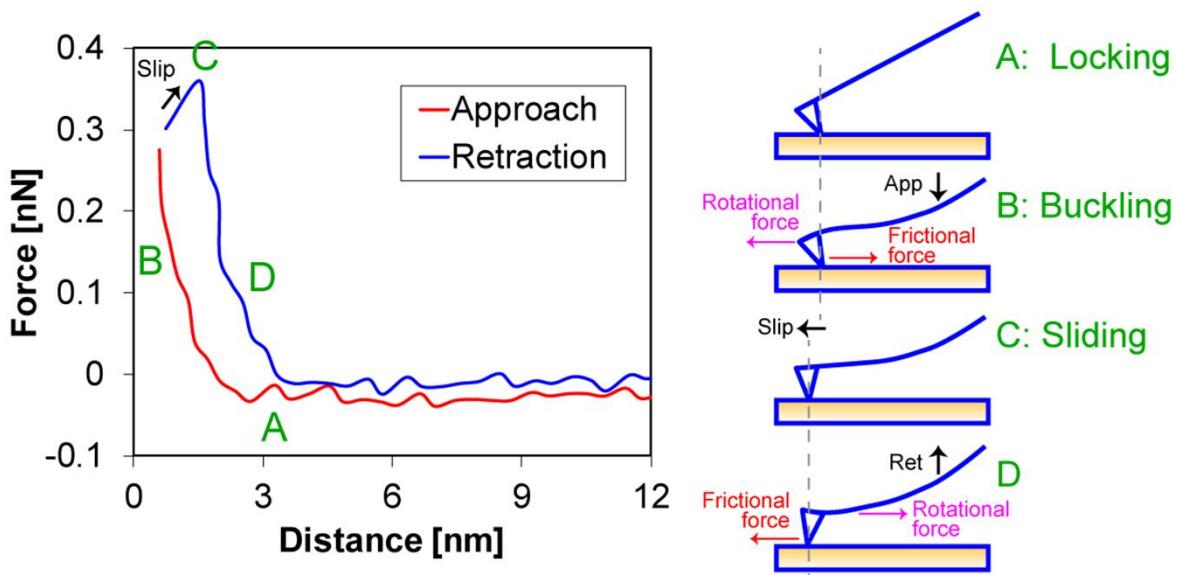
つまり、0.1 N/mのカンチレバーを使った場合、0.122 N/mのばね定数に見積もられるということを意味する。

ただし、上で述べたように、高速AFMではレーザースポットサイズとカンチレバーのサイズがほとんど同じであるため、 χ は1あるいは1以下の値になると考えられ、ばね定数単体の補正係数もそれほど大きくないため、全体としての補正係数はほとんど無視できる程度であると考えられる。そのため、UMEXソフトにおいては、この補正係数を考慮に入れていない。

- Rev. Sci. Instrum. **78**, 063701 2007
- J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **116**, 703-727 (2011)

フォースカーブヒステリシスの原理

マイカなどの固い表面上においてフォースカーブ測定を行うと、以下の図のように、リトラクトカーブがアプローチよりも上側にシフトしたヒステリシスが発生することがある。これは、カンチレバーを12度程度傾けた状態で設置しているため、探針に対して面内(in-plane)方向に発生した力と、探針先端と表面間に働く摩擦力が釣り合うことで探針が回転するために起きる現象である。光てこ法では、探針の変位そのものではなく、変位角度を検出するため、探針の回転が変位として検出されてしまうために起きる。



- B. カンチレバーは試料との接触により変位し、水平方向に近づくにつれ、探針は左方向にシフトしようとする。しかし、アプローチの際、探針先端は試料表面と接触することで、摩擦力により動けないため、カンチレバーの先端はお辞儀するような形で下方向に折れ曲がることになる(つまり、カンチレバーの変位がS字形になる)。そのため、実際の変位よりも小さく見積もられることになる。
C. 試料表面深くまで押し込んだ後に、アプローチを停止すると、摩擦力がなくなるため、探針はスリップして安定状態となる。
D. リトラクトの際には、逆に探針は右方向にシフトしようとするが、摩擦力によって動けないため、探針はアプローチとは逆方向に回転することとなる。そのため、リトラクトカーブはアプローチカーブを遠方方向にシフトさせたような曲線となる。

文献によると、ピエゾのヒステリシスやクリープもまたヒステリシスに影響するが、摩擦力の影響の方が大きいと言われている。

光てこ法ではなく、光干渉法を使うと、このヒステリシスは表れなくなる

- Langmuir **9**, 3310 (1993).
- Rev. Sci. Instrum. **76**, 053706 (2005).
- J. Phys. Conf. Ser. **61**, 805 (2007).
- J. Appl. Phys. **107**, 044305 (2010).
- J. Appl. Phys. **135**, 035104 (2024).
- https://www.jvss.jp/chapter/kanto/files/2024_kenbi/Seminar2024_04.fld/Oxford.pdf