

SPMの理論と汎用シミュレーション

塚田 捷 東北大学 WPI-AIMR

科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発事業

(要素技術プログラム) 汎用走査プローブ顕微鏡シミュレータ

平成16~H19年度 代表:塚田捷(早稲田大学)

(プロトタイプ実証実用化事業) 走査プローブ顕微鏡シミュレータ

平成21~H23年度 代表:柿沼良輔(AA&S)

2010.11.25 学振167、157委員会研究会
「半導体評価技術におけるSPMの新展開を探る」
産総研臨海副都心センター

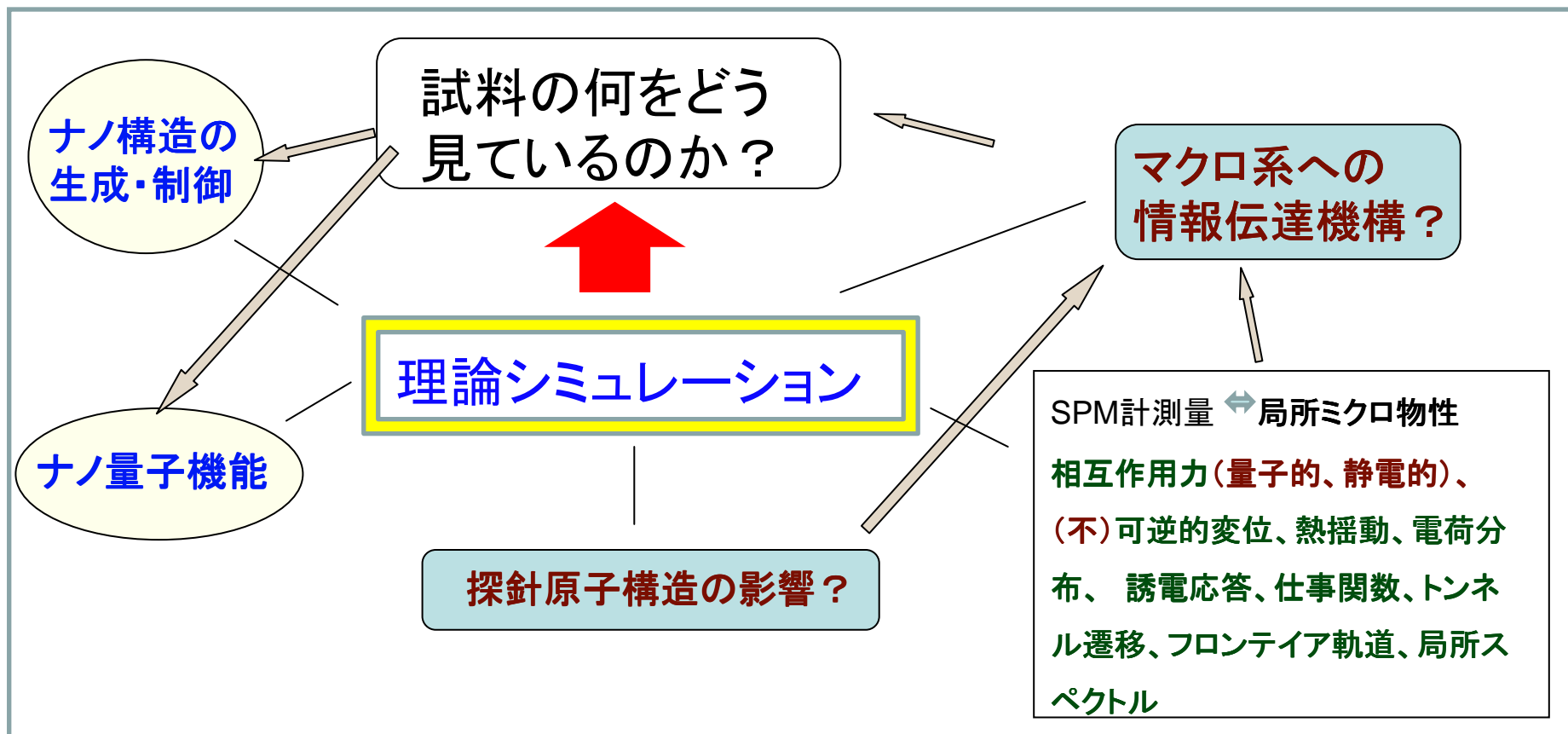
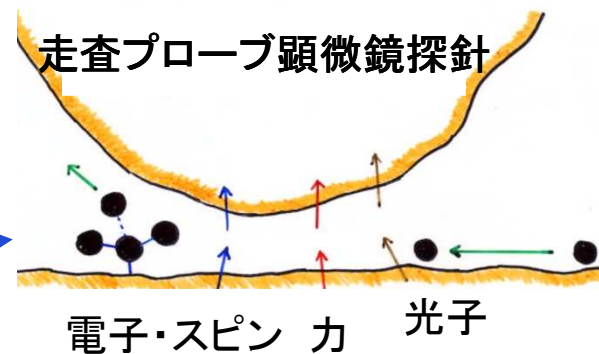
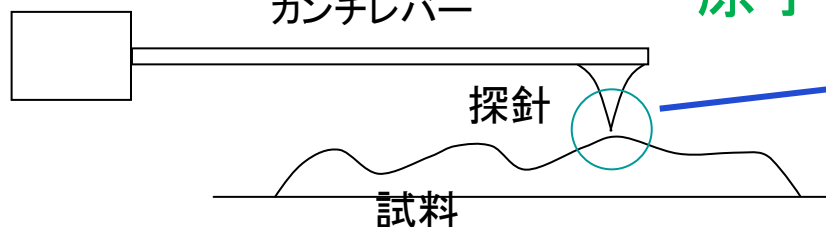
走査プローブ顕微鏡ファミリー

STM, AFM, KPFM, ...

圧電素子

巨視系

原子尺度系

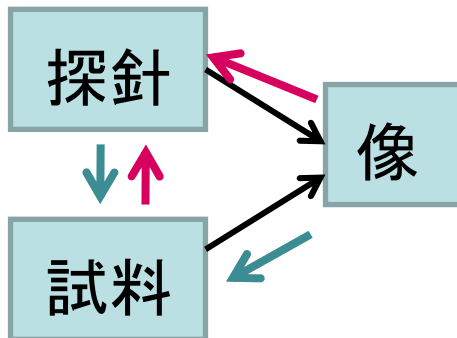
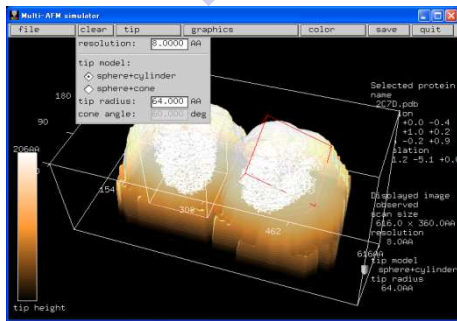


開発SPMシミュレーター一覧

1. 探針・試料・測定像の高速シミュレータ

幾何学的手法による瞬間的な画像予測
連続体力学計算で補完

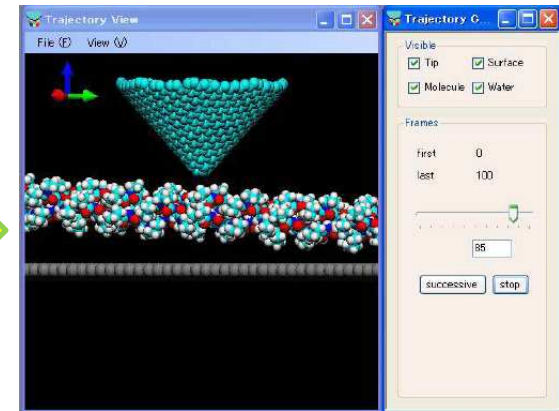
接触条件幾何学計算+有限要素法弾性体力学計算



3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

古典力学的手法による大規模な画像予測

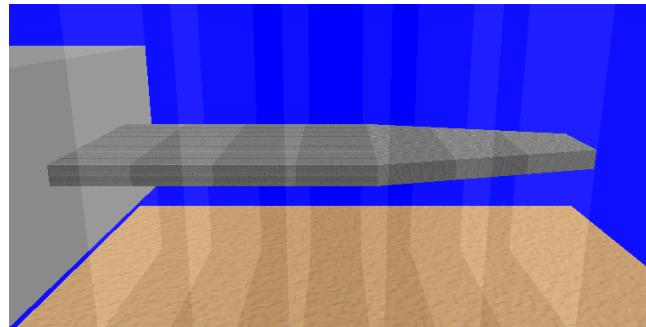
古典分子動力学法
古典力場法
3D-RISM法



2. 液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

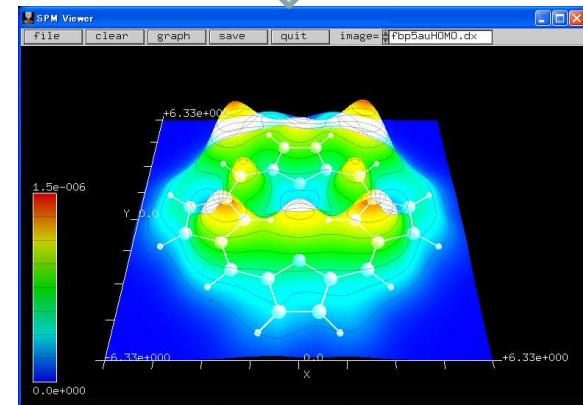
液中カンチレバー振動解析、粘弾性試料AFM計測解析、高速モードAFM解析、多重加振系解析

カンチレバーの弾性変形と流体抗力の有限要素計算



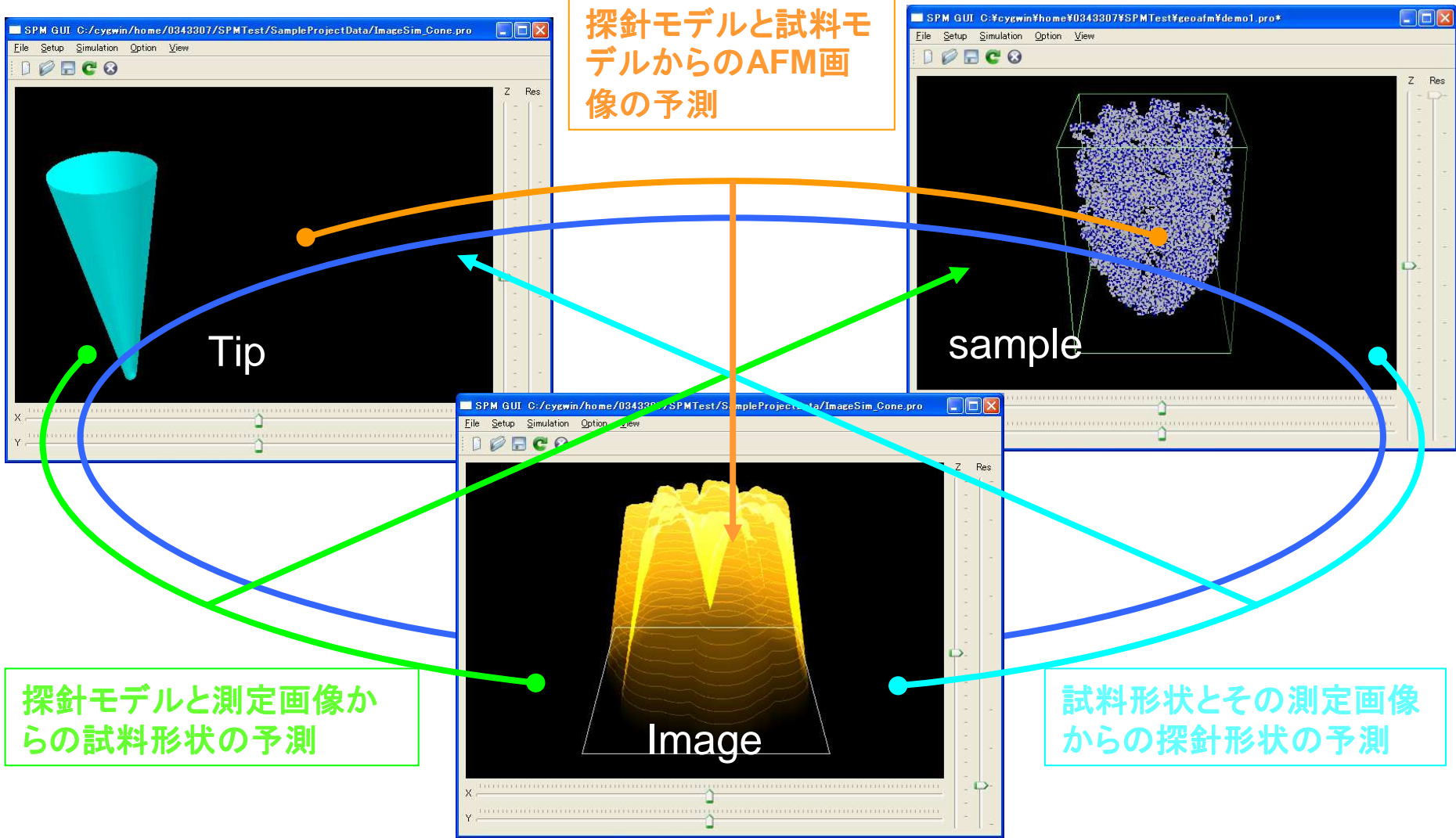
4. 量子論的AFM/STM像シミュレータ

量子力学的手法による高精度な画像予測
DFTB法、PR-DFTB法
DFT法



1. 探針・試料・測定像の高速相互予測シミュレータ

原子解像度より粗いメゾスケールでのAFM像を、幾何学的計算処理で瞬時に予測



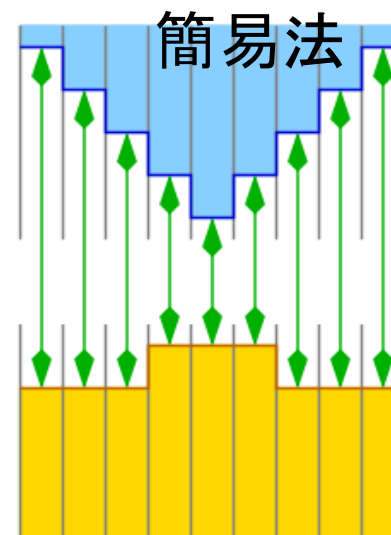
探針や試料が大きく変形する場合は有限要素弾性体力学法を併用、高精度の予測を実現

1. 探針・試料・測定像の高速相互予測シミュレータ

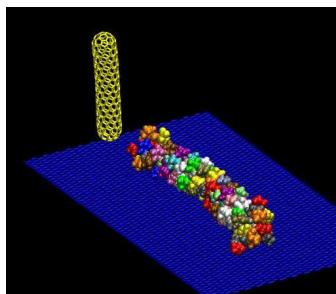
標準型および簡易高速型AFMシミュレーションの比較

通常のカ計算法
WS上で2週間

幾何学法による高速計算法
PC上で1秒

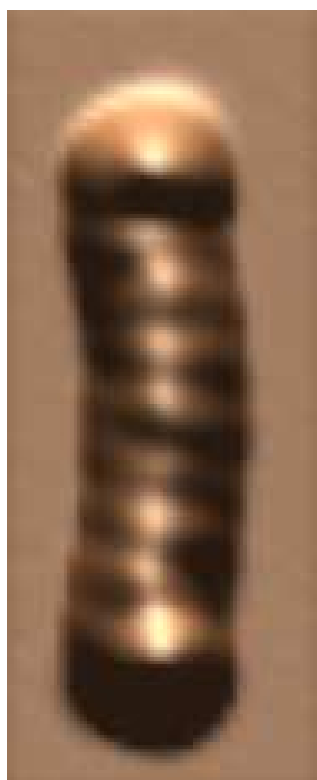


3. 原子・分子・ナノ材
料AFM像シミュレータ

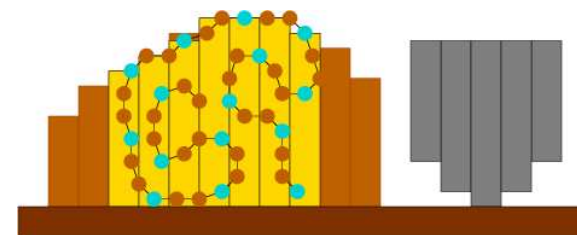


実験で観察されるAFM
像を良好に再現する。

探針はPROとGLYの
高さの違いを認識できる



1. 探針・試料・測定像の
高速シミュレータ

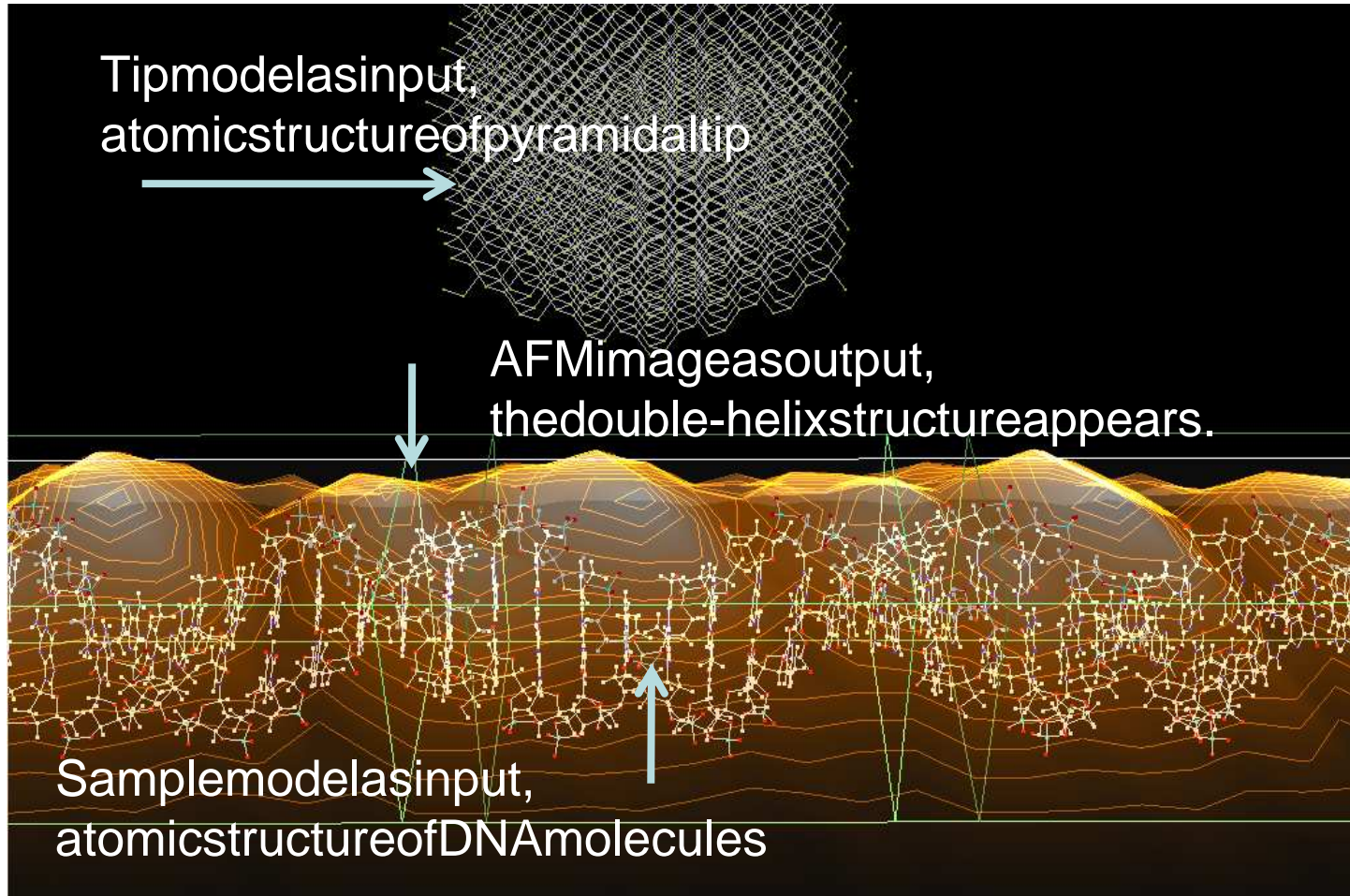


探針・試料の原子をメッシュに
分ける。メッシュごとに最高点
原子を決め、高さの差を測る。
幾何学的な計算で計算量が少
ない。

By 2×10^{-8} Shorter!!

1. 探針・試料・測定像の高速相互予測シミュレータ

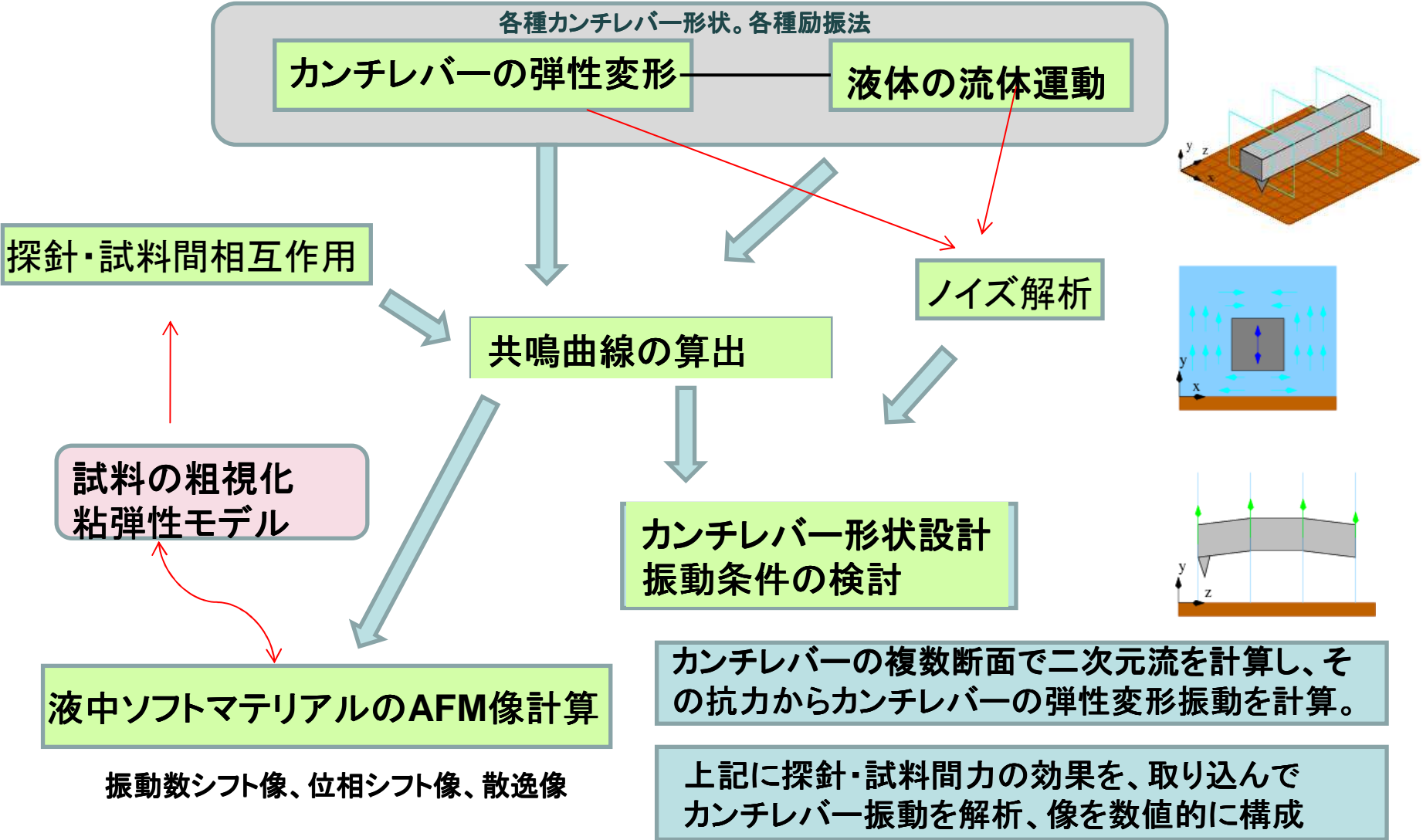
第1の機能: 画像の予測



測定に先立ちAFM画像を予想できる。

2. 液中ソフト材料AFMシミュレータ

液中の動的AFMに対応し、カンチレバー振動解析、液中での粘弾性試料SPM計測をシミュレーションする。高速AFM計測や2重加振モードの解析にも対応する。



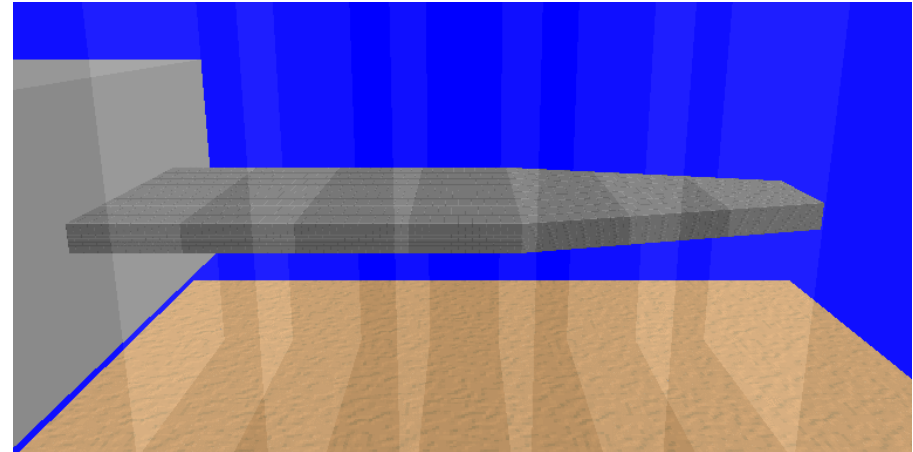
2. 液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

水中のカンチレバー振動の数値シミュレーション

弾性体としてのカンチレバーの変位振動と
流体力学とを有限要素法で同時に解く

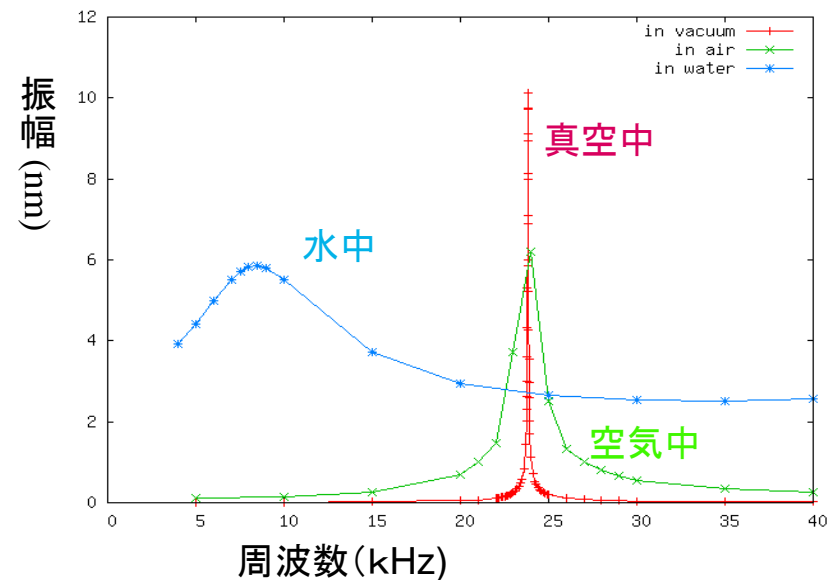
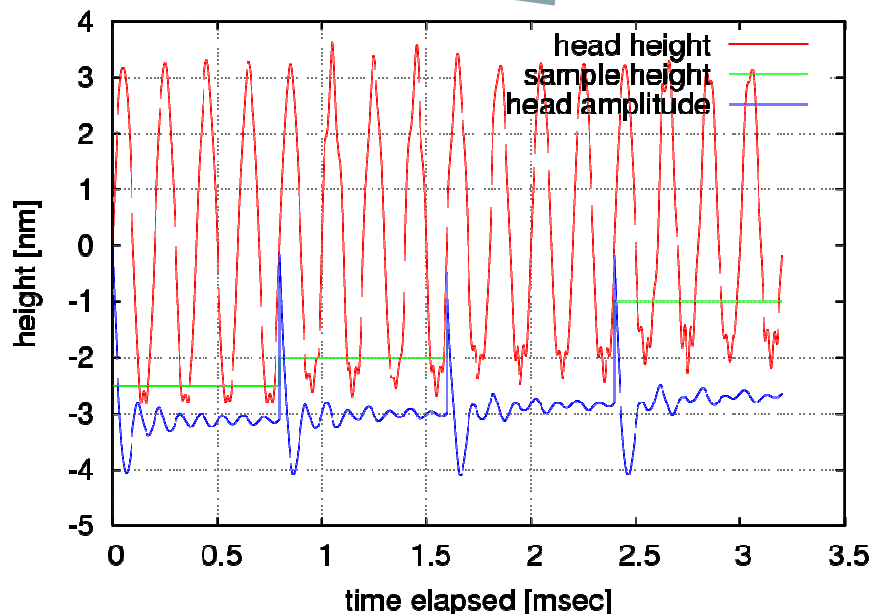
$$\rho S(z) \frac{\partial^2}{\partial t^2} h(z) = - \frac{\partial^2}{\partial z^2} EI(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} h(z) + F^{\text{liq}}(z)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla P + \frac{1}{\text{Re}} \Delta \mathbf{v}$$



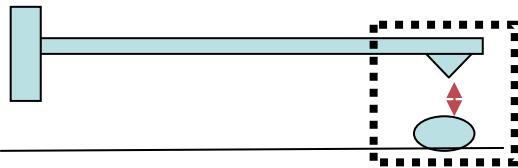
高速スキャン、
2重加振にも対応

フーリエ変換

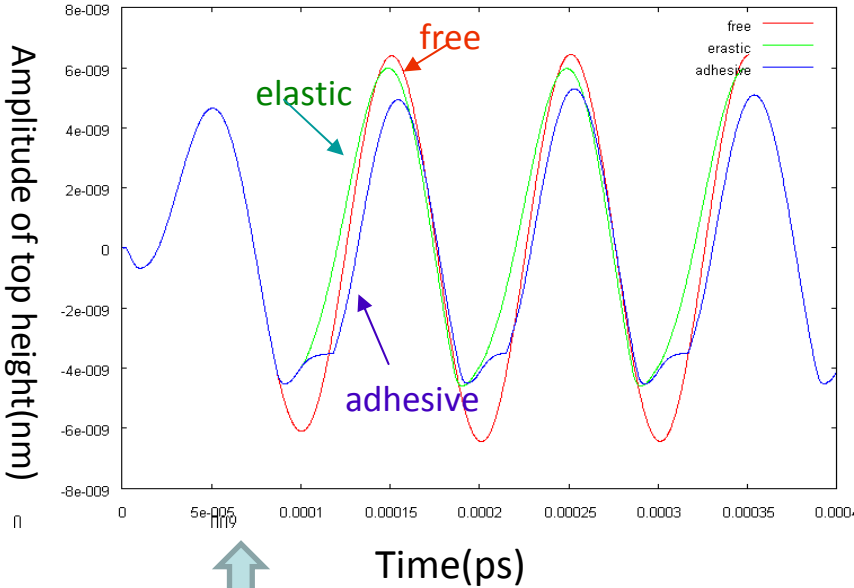


2. 液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

液中AFM計測におけるカンチレバー全体振動の解析



カンチレバー先端高さ

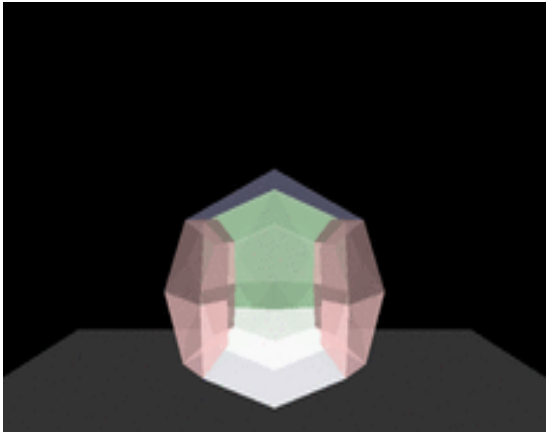
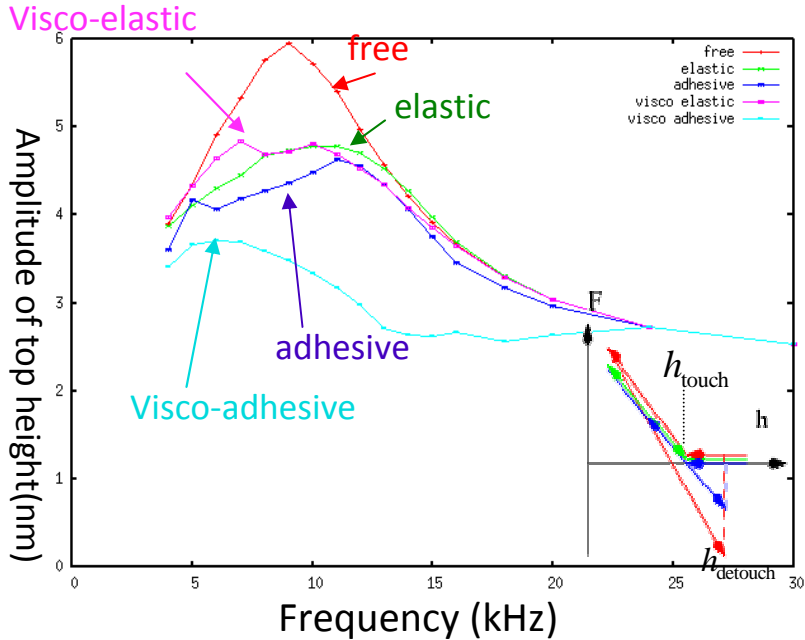


高速スキャン、2重加振によるAFM像のシミュレーションも可能とする！

分子動力学(MD)計算による
接近時の相互作用力計算

3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

先端高さの共鳴曲線



3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

古典力学的手法による大規模な画像予測

GUIによる入出力

探針の原子模型

試料の初期構造

探針・試料の変形

vanderWaals力

古典力場による探針・試料間の力

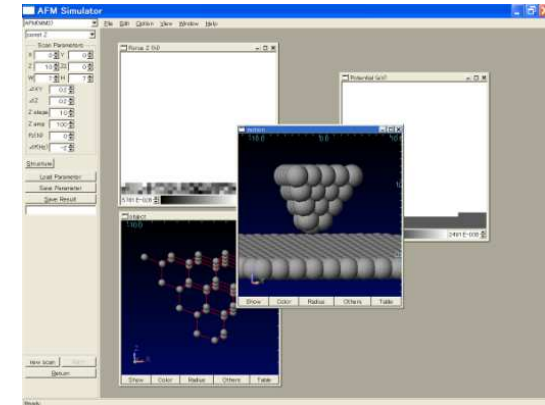
周波数シフト像

位相シフト像

散逸像

データベース構築と利用

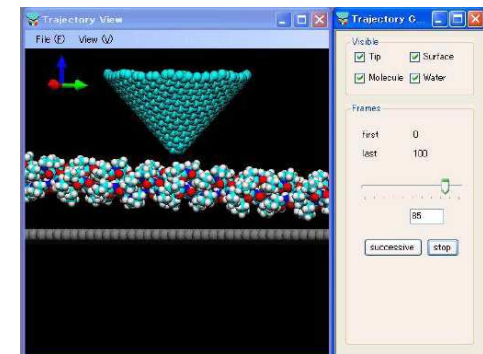
4. 量子論的AFM/
STM像シミュレータ
現実探針形成機能など



古典分子動力学法

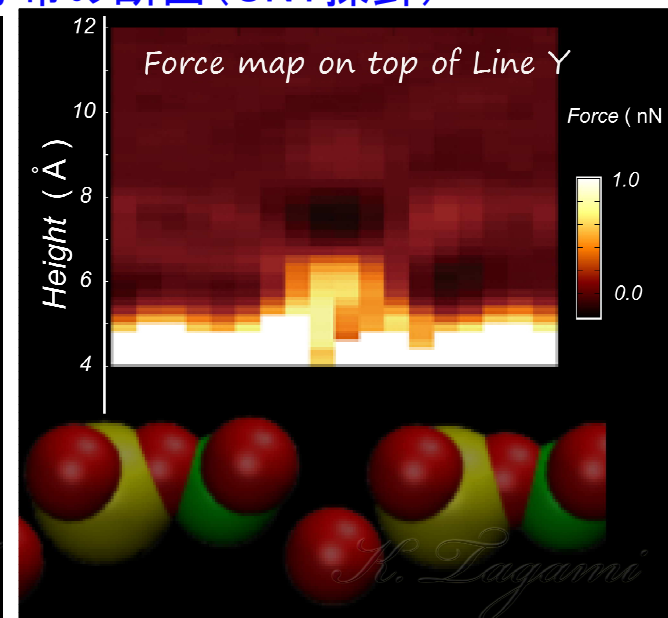
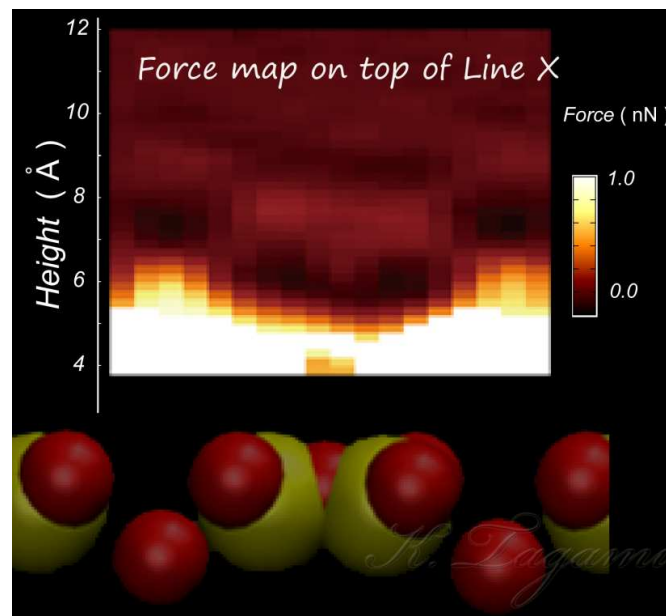
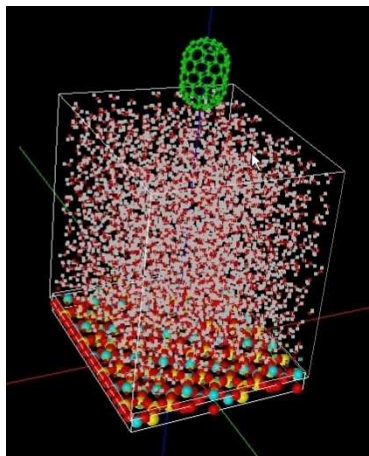
緩和法

3D-RISM法



3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

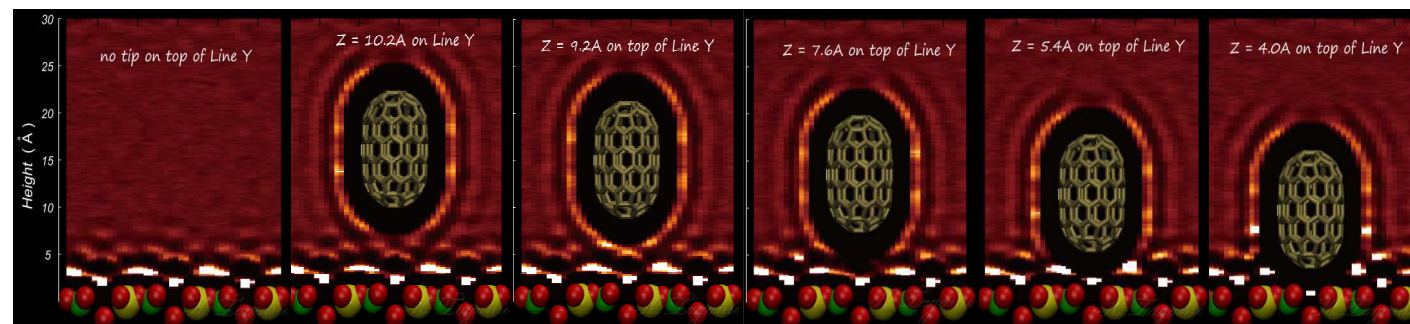
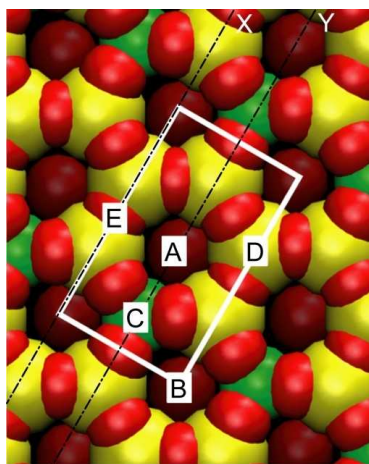
水中マイカ表面の3次元力分布の断面(CNT探針)



探針の受ける力 ↑

古典分子動力学(MD)によるAFMシミュレーション

↓ 水分子の分布



3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

水中マイカの力分布シミュレーション -2- Kイオンの効果

AFMimaging

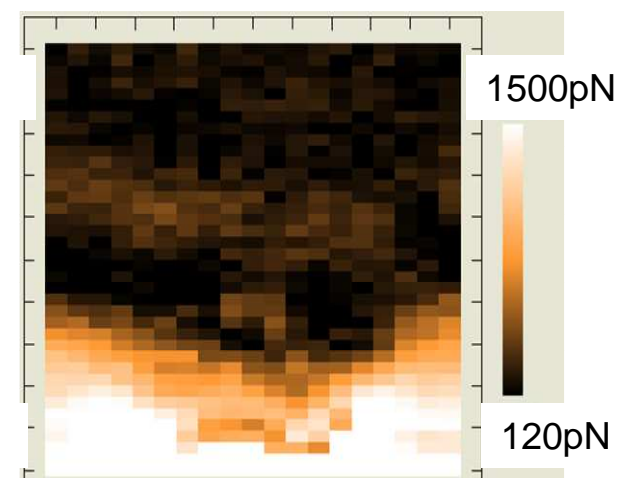
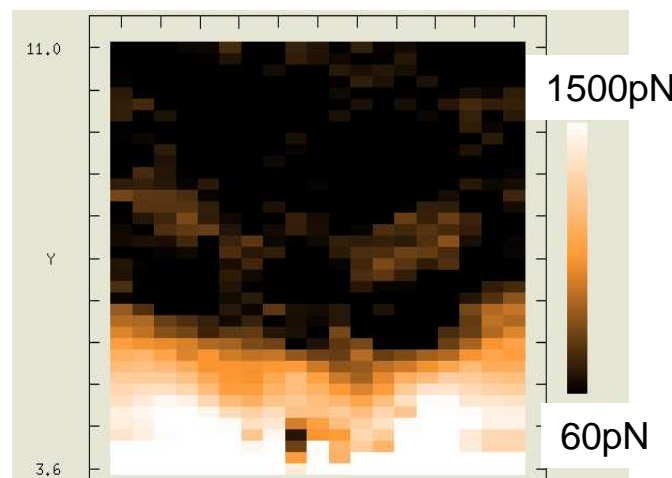
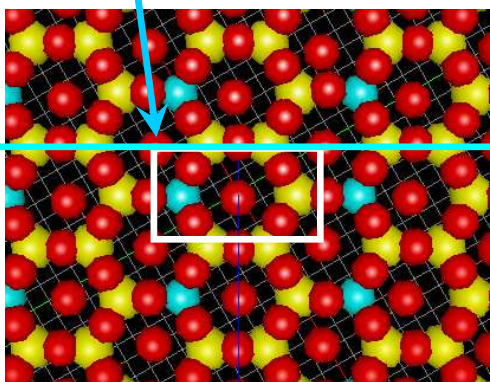
垂直面内のCNT探針の受ける力分布

Kイオンは、表面とバルク中を出入りしている

① K イオン なし

② K イオン あり

Slice position



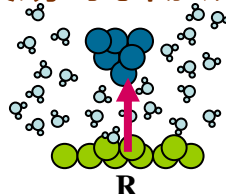
3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

RISM法 (the reference integral site model method)

MD(分子動力学)法では、激しく時間変化する力を扱わなければならない。

分布関数や自由エネルギーなど、熱平均(統計平均)された量で解析する。

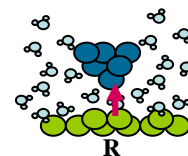
探針に実効的な働く力



$$F(\mathbf{R}) = -\frac{\partial W(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}}$$

探針と試料の位置関係
Rでの自由エネルギー
 $W(\mathbf{R})$

自由エネルギー



分子間全相関関数 \mathbf{h} = $\omega * \mathbf{c} * \omega + \omega * \mathbf{c} * \rho \mathbf{h}$

直接相関関数 ω 分子内分布関数 \mathbf{c} 原子種密度 ρ

合成積

短距離相互作用 長距離相互作用

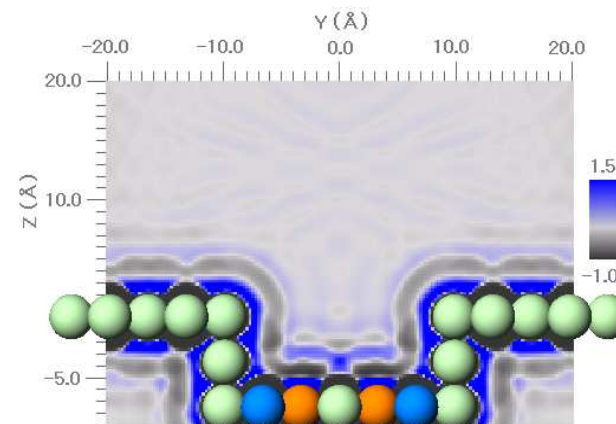
$$c_{ij} = \exp(-\beta u_{ij}^0 + t_{ij} - \beta \phi_{ij}) - 1 - t_{ij}$$

$$\mathbf{t} \equiv \mathbf{h} - \mathbf{c} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

自由エネルギー

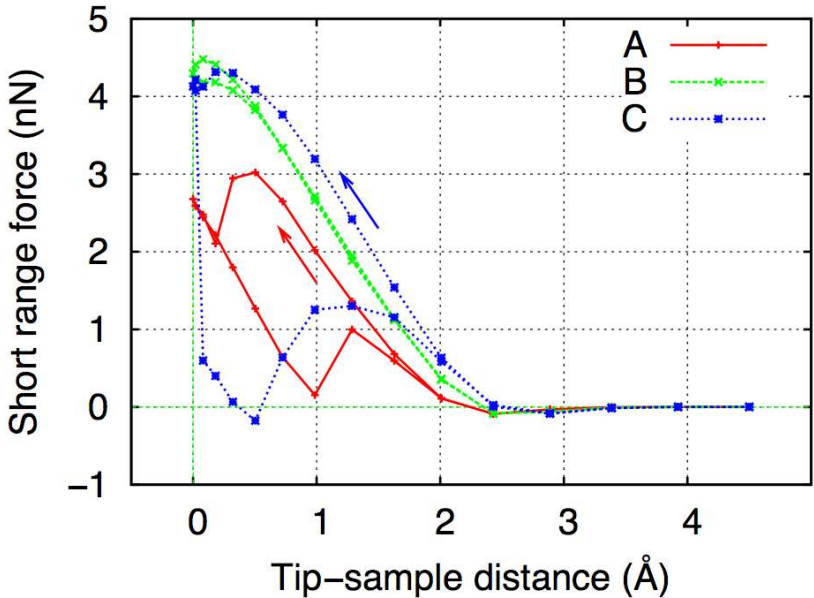
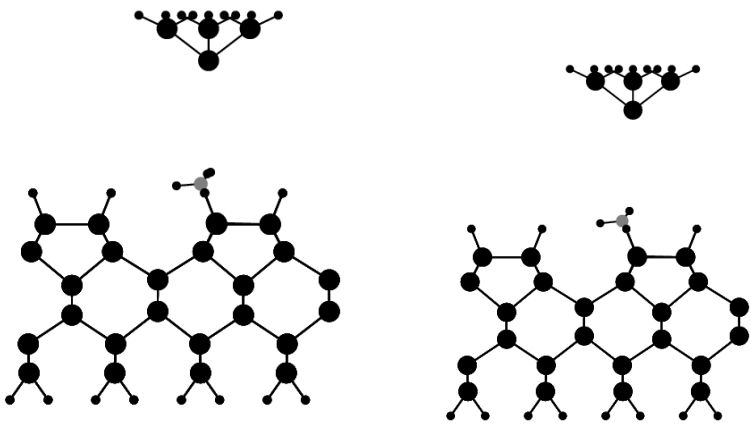
$$W(\mathbf{R}) = \rho k_B T \sum_{ij} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} [h_{ij}(\mathbf{r})]^2 - c_{ij}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} h_{ij}(\mathbf{r}) c_{ij}(\mathbf{r}) \right\}$$

分極したナノピット
周辺の水分子分布



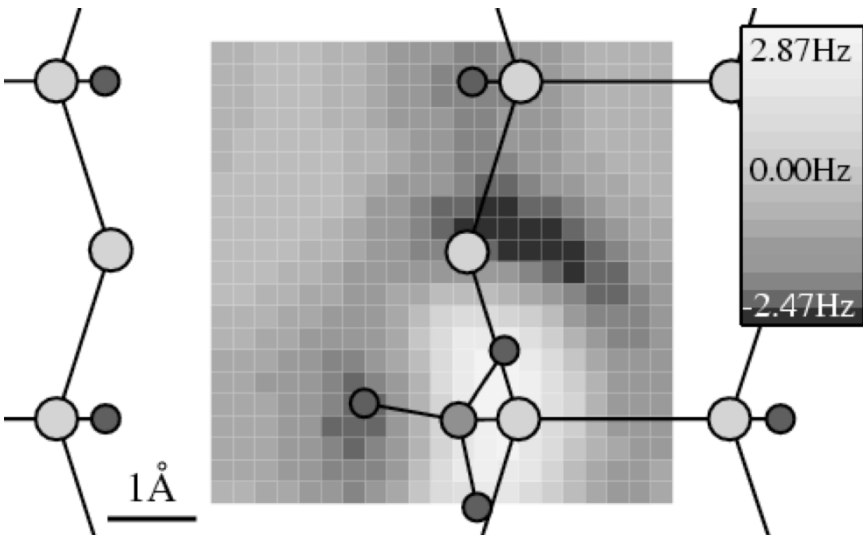
3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

H終端 Si(100)面上の
メチル基のncAFM像

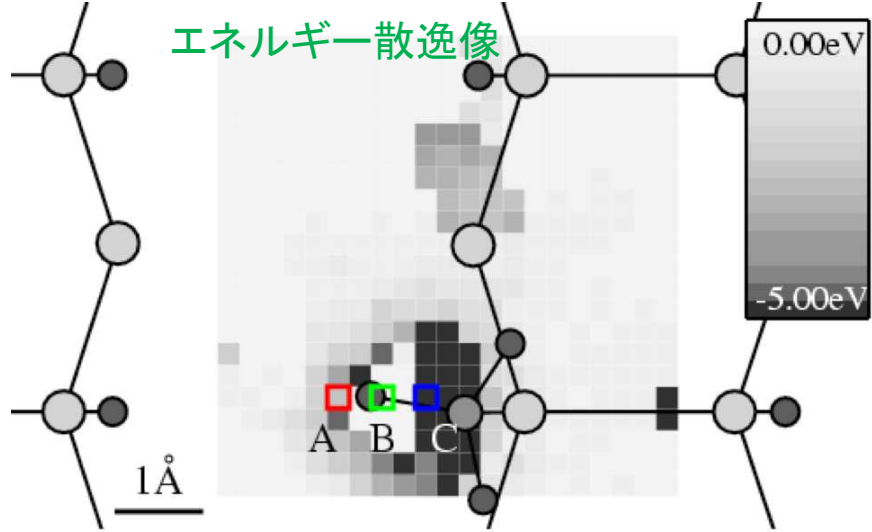


DFTB法による計算結果
DFTB法 = 第一原理DFT法に基礎をおく強束縛近似法

周波数シフト像 Constantheight



エネルギー散逸像



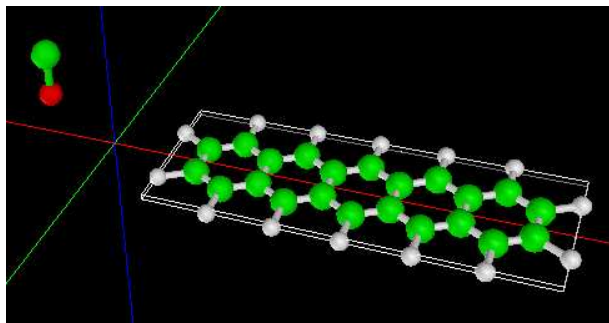
3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

エネルギー緩和法

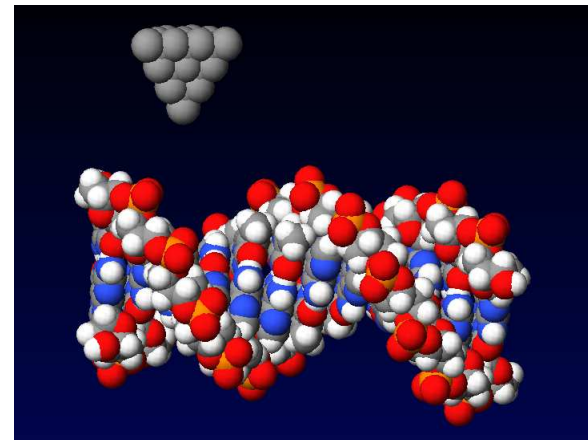
C探針によるDNAのAFM像

CO 探針によるペンタセンのAFM 像

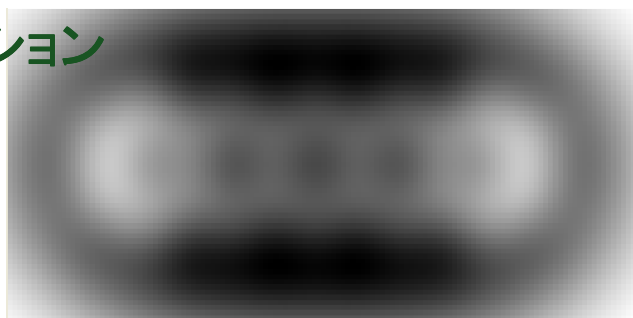
- ・分子構造固定
- ・探針高さ一定
- ・計算時間
PCで20分



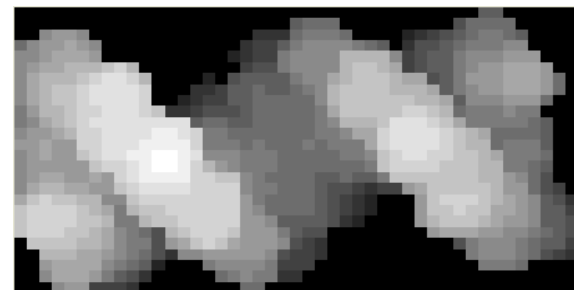
- ・DNA構造固定
- ・周波数一定
- ・計算時間
PCで3時間



シミュレーション

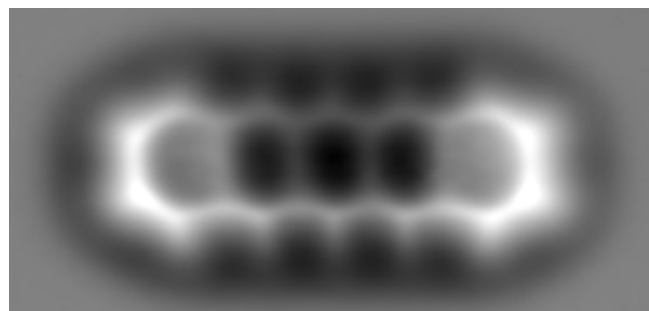


Tip C 1atom

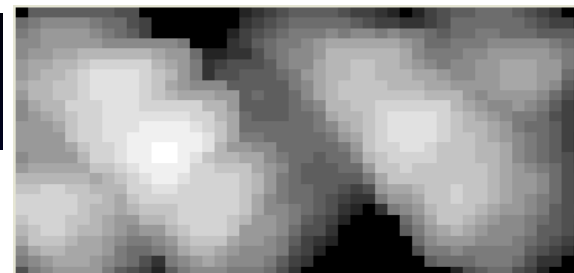
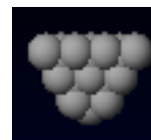


実験

L.Gross,F.Mohn,
N.Moll,P.Liljeroth,
G.Meyer,
SCIENCE,325
(2009)1110

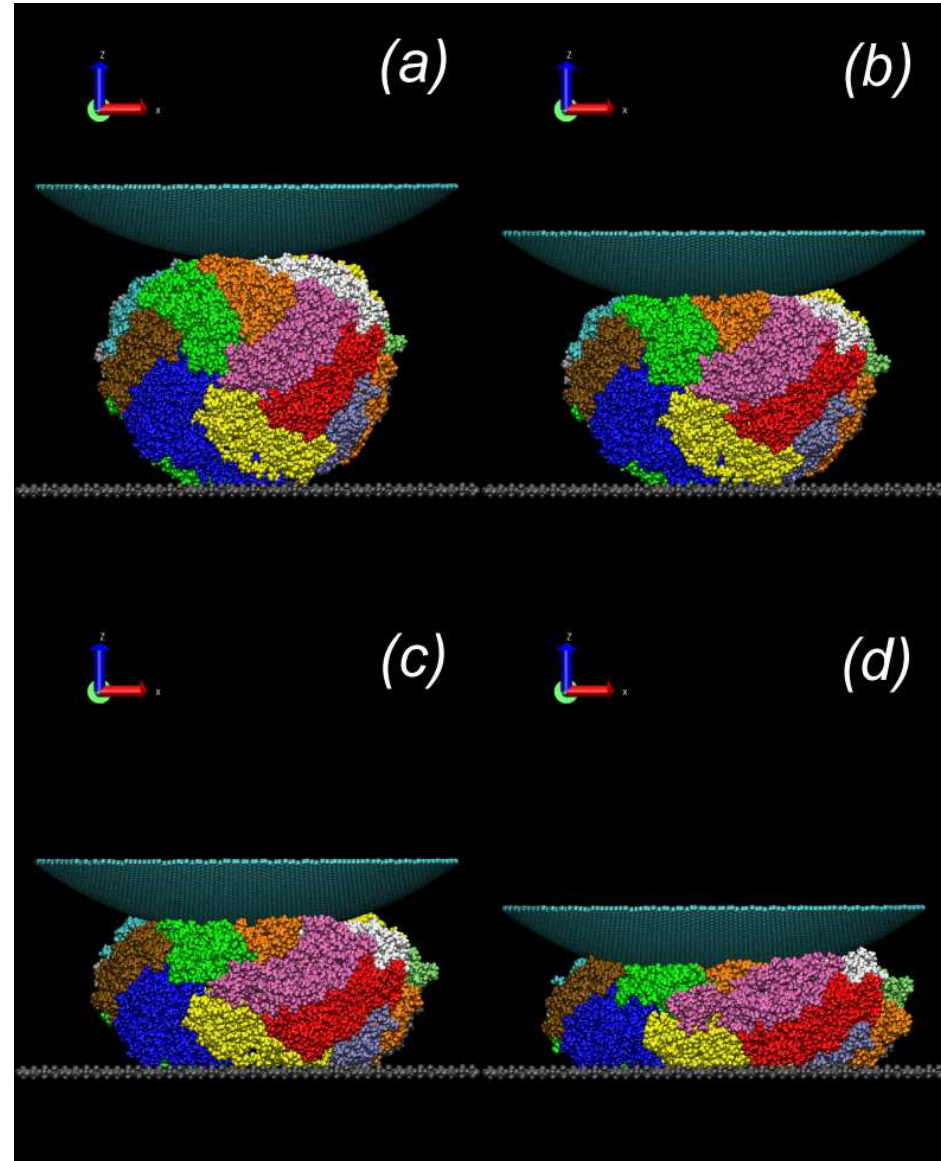
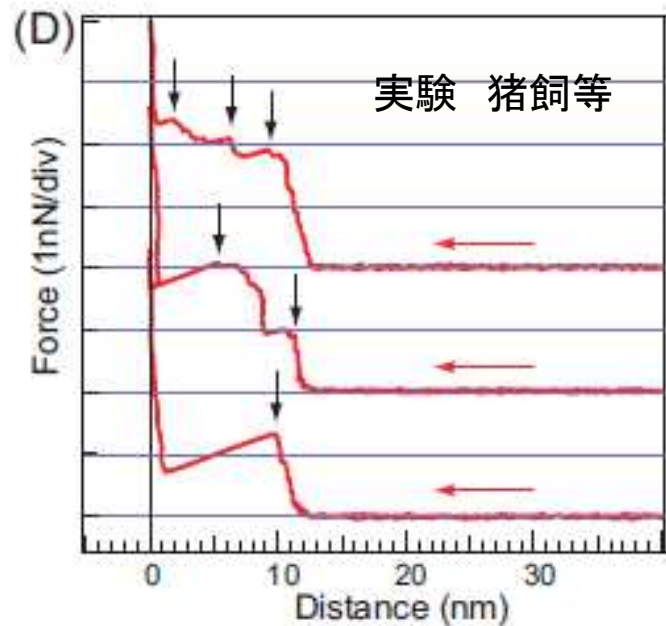
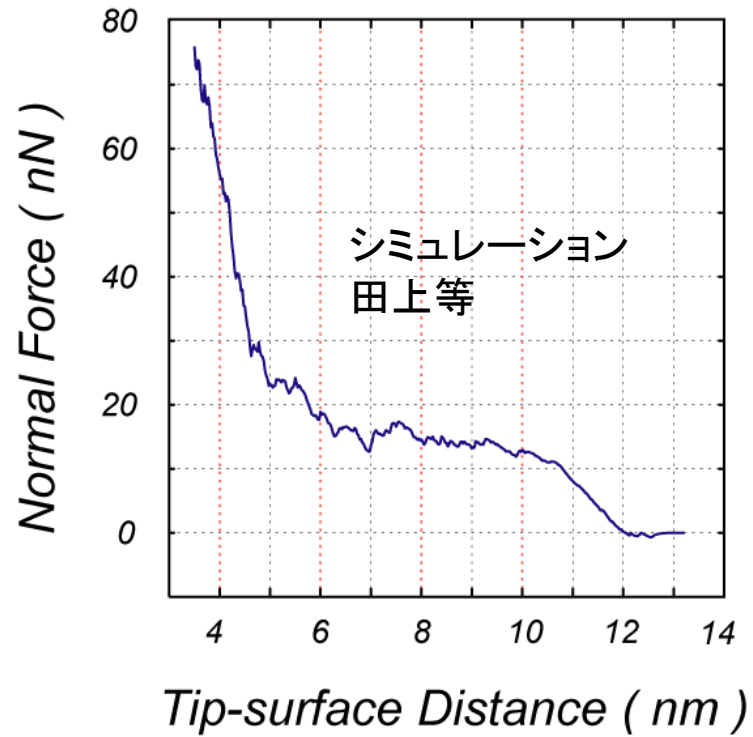


Tip C 29 atom



3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

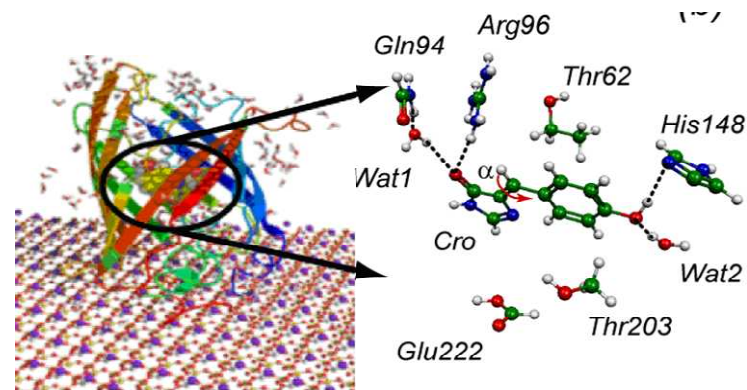
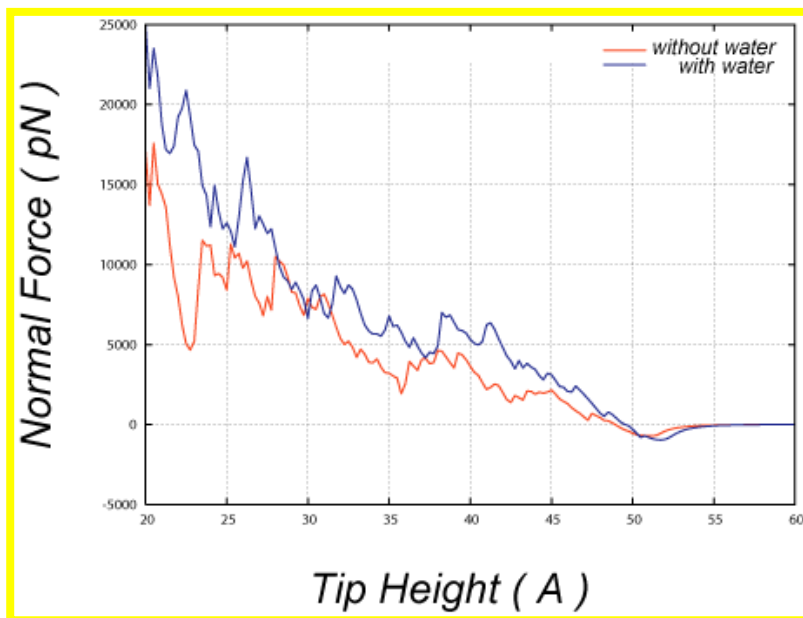
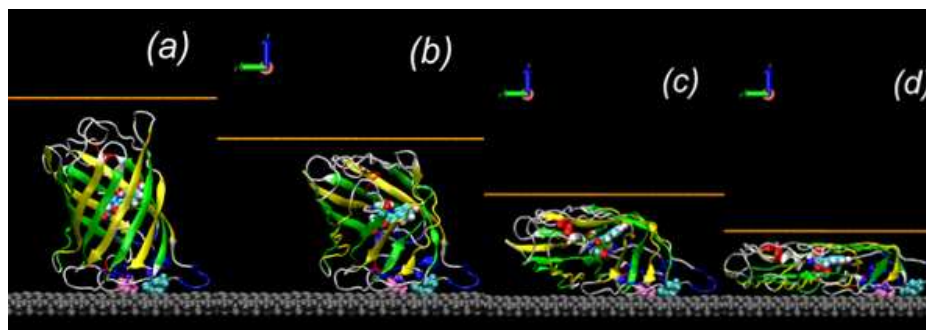
apo-ferritinの圧縮実験



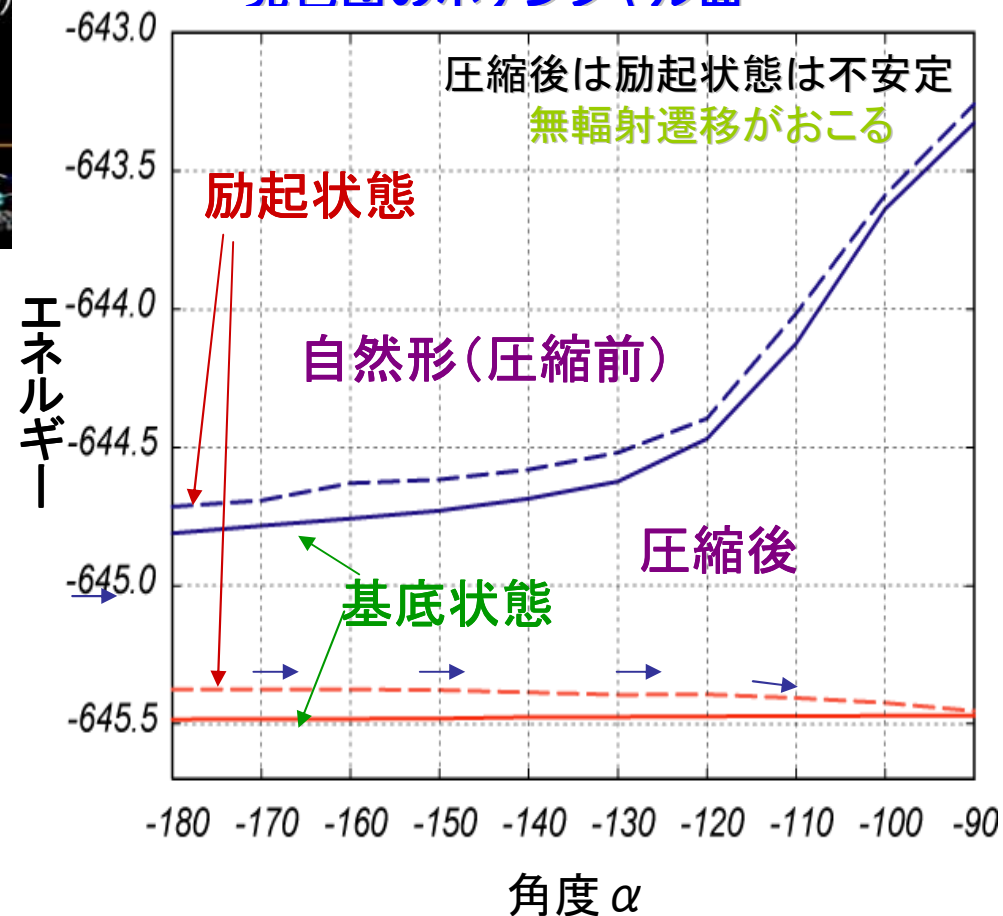
3. 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

平たい探針によるGFP圧縮のシミュレーション

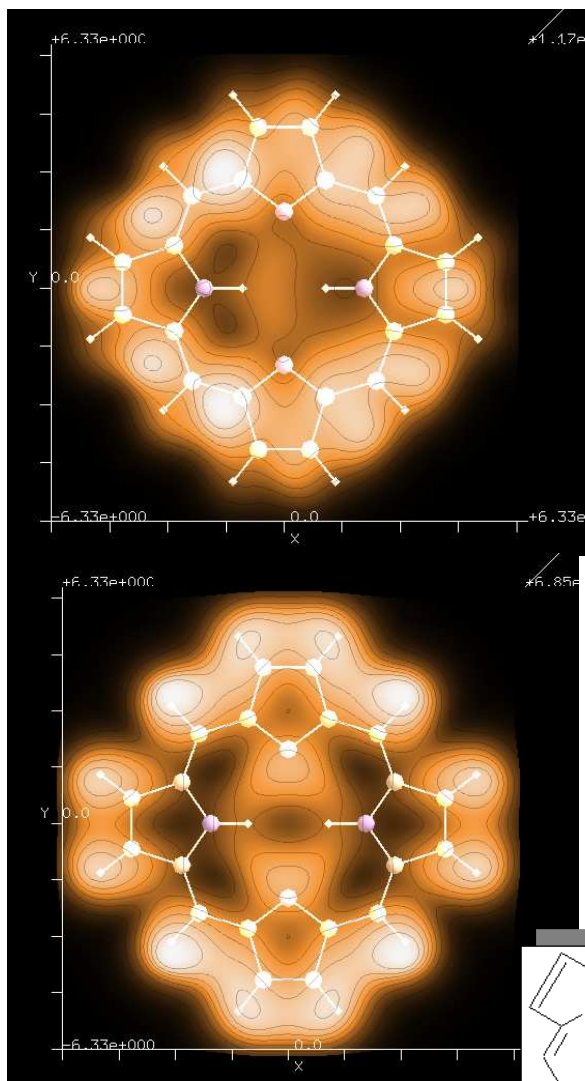
- グラファイト探針 マイカ基板
- 古典MD法と量子力学計算 (ONIOM法)



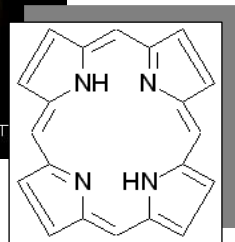
発色団のポテンシャル面



ポルフィリンのSTM像 (Wtip: 6s,5dorbitals)



(Wtip: 6s orbital)



4. 量子論的AFM/STM像シミュレータ

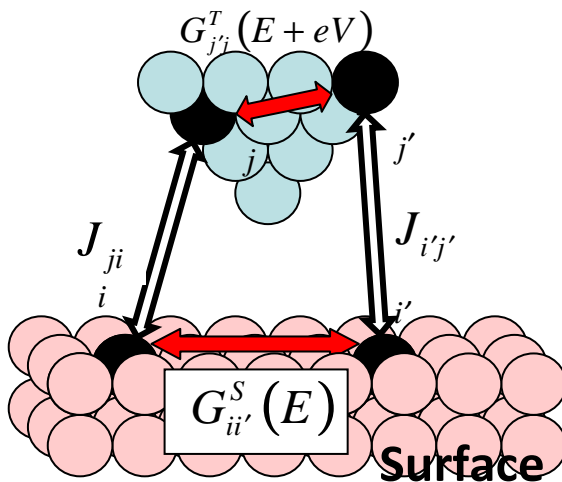
STM 像シミュレーション

$$I(\mathbf{R}, V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F^L}^{E_F^R} \sum_{ii'} G_{ii'}^S(E) J_{ij'}(\mathbf{R}) G_{jj'}^T(E+eV) J_{ji}(\mathbf{R}) dE$$

グリーン関数

トンネル行列要素

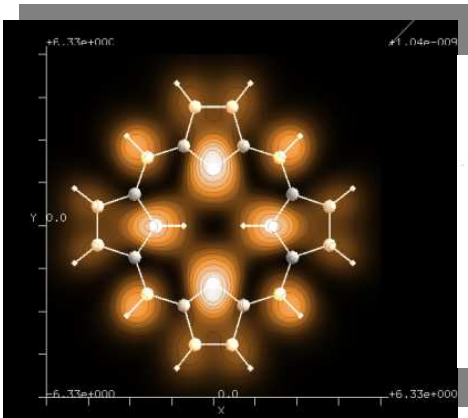
DFTB計算



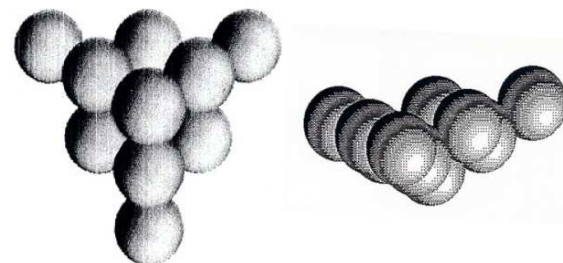
$$G_{ii'}^S(E) = \sum_v C_v^S C_v^{S*} \delta(E - E_v)$$

$$G_{jj'}^T(E) = \sum_\mu C_{j'}^T C_j^{T*} \delta(E - E_\mu)$$

LDOS



W₁₀[111] 探針模型

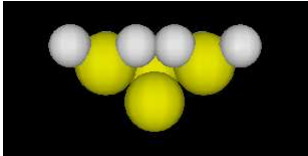


4. 量子論的AFM/STM像シミュレータ

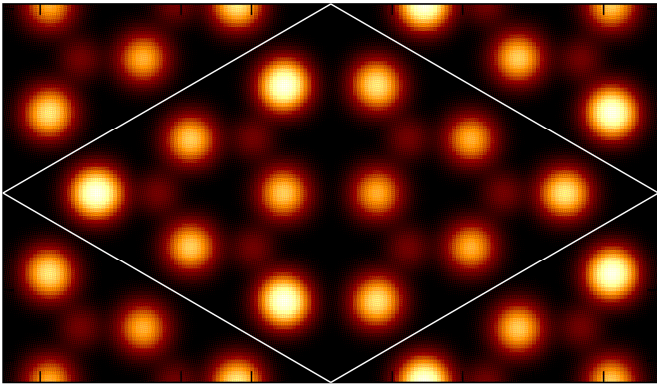
Si₄H₉ tip; 探針高さ = 4.0 Å

Bardeenの摂動法とDFTB法による
STM像のシミュレーション -トンネル電流の計算-

シミュレーション

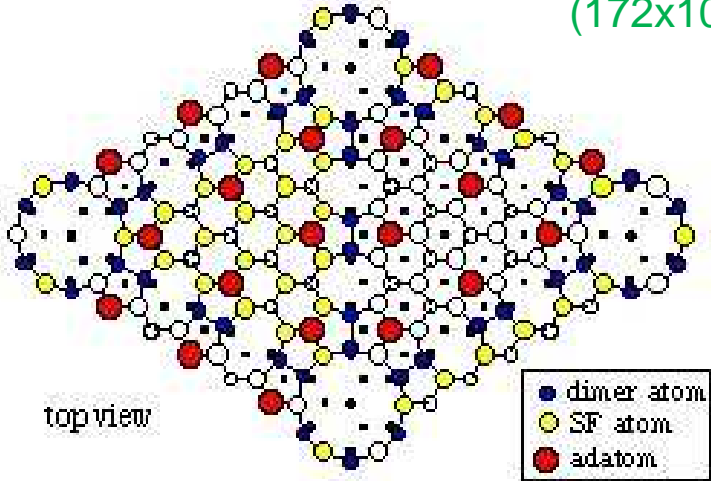


$$I(\mathbf{R}, V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F^L}^{E_F^R} \sum_{i'j'} G_{i'i'}^S(E) J_{i'j'}(\mathbf{R}) G_{jj'}^T(E+eV) J_{ji}(\mathbf{R}) dE$$



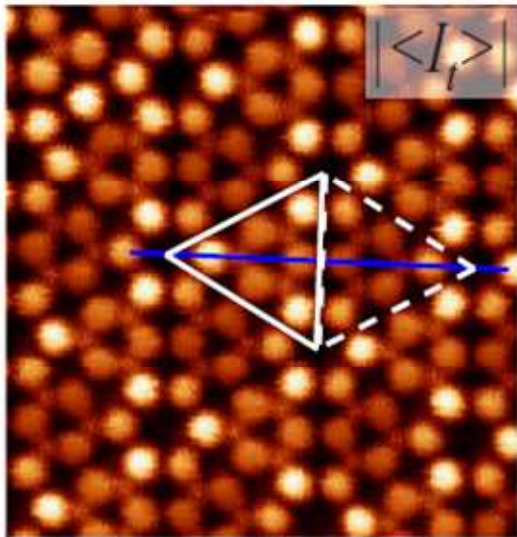
Si(111)-7x7DAS 構造

計算時間 1.5 時間
(172x100pixels)



Unit cell of Si(111)-7x7 DAS structure

実験 by Sawada et al. (2009)

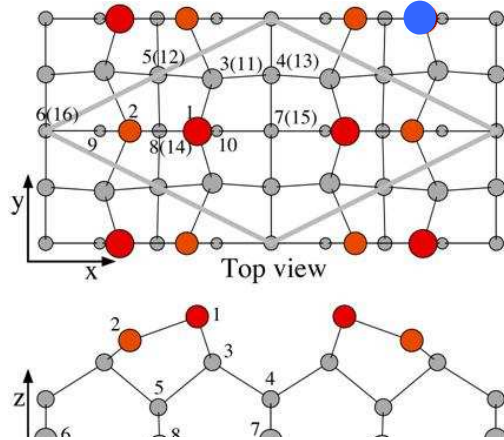


F領域とU領域の明るさの違いを再現
レストアトムがわずかに見えることを再現

4. 量子論的AFM/STM像シミュレータ

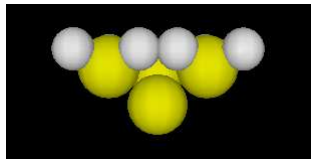
Si(001)-c(4x2) 表面上の不純物のSTMシミュレーション

不純物



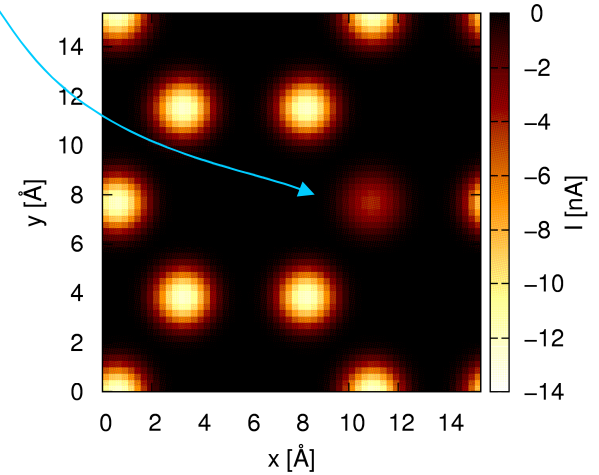
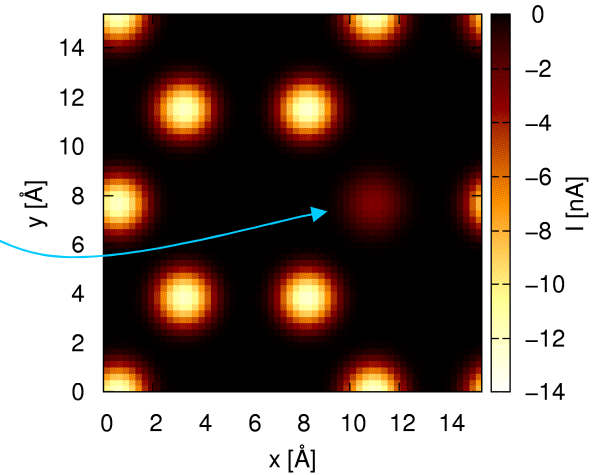
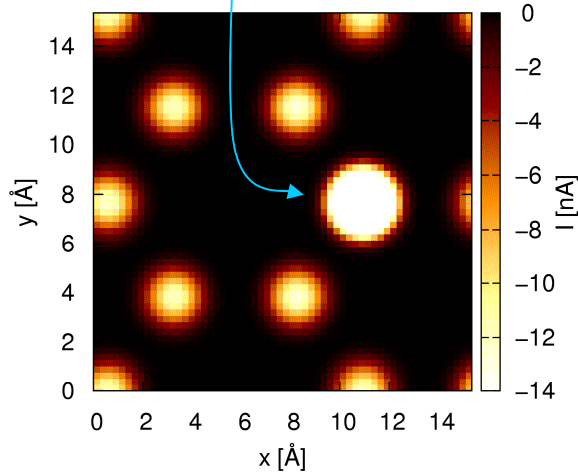
探針高さ=5.5 Å

$V_{\text{Surf}} = +1.0\text{V}$



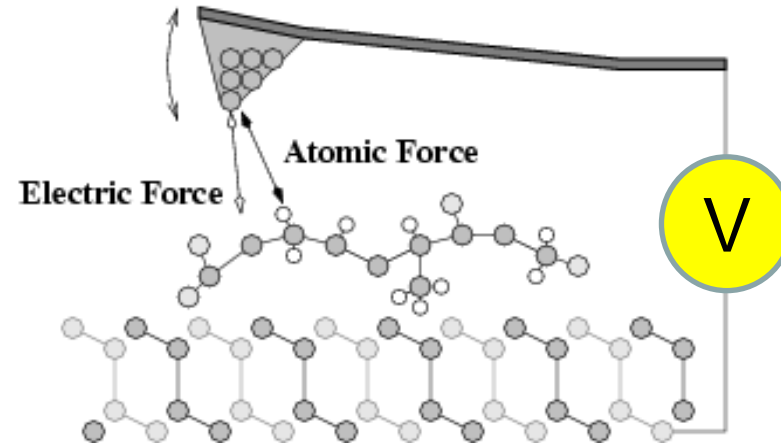
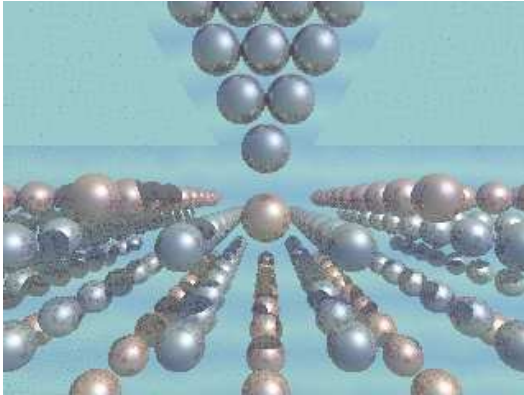
updimer 原子が置換された系

N
P
AI



4. 量子論的AFM/STM像シミュレータ

KPFM像のシミュレーション KPFMは何を見ているのか？

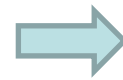


ゲート電圧 V_g により、より豊かな表面状態の情報が得られる可能性がある。

観察される“局所”接触電位差 V_{LCPD} とは何だろうか？

ポテンシャル/電荷分布
マイクロ分極
マイクロ誘電応答

実験情報の理解に
理論シミュレーションは必須

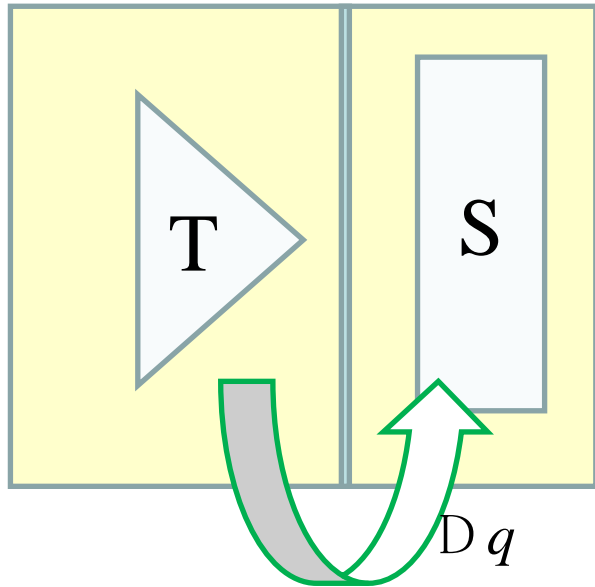


KPFM(V_{LCPD})像

KPFMシミュレーションの理論

Sの電荷分布を反映させて、Tの電子状態と電荷分布を計算する

Tの電荷分布を反映させて、Sの電子状態と電荷分布を計算する

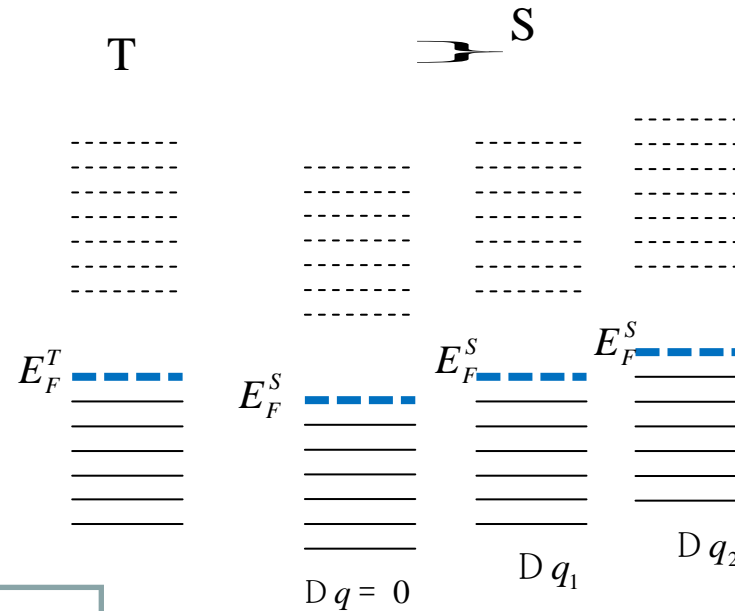


与えられた電荷移動 Dq について

$$H =$$

H_T	0
0	H_S

PR-DFTB 法

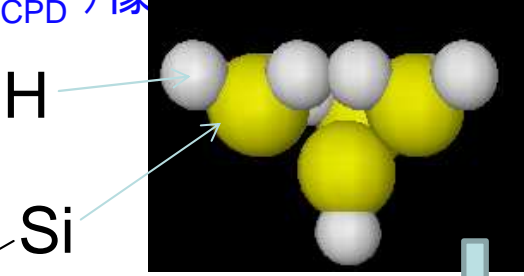
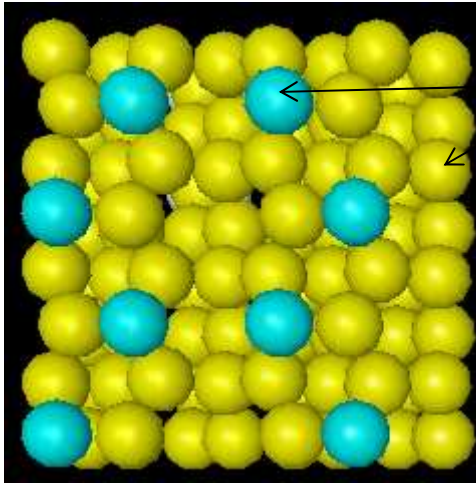


TとSのフェルミ準位の差は、電荷移動 Dq によって決定される。したがって、関係式 $E_F^A(Dq) - E_F^B(Dq) = e(V(Dq) - V_{LCPD})$ によって

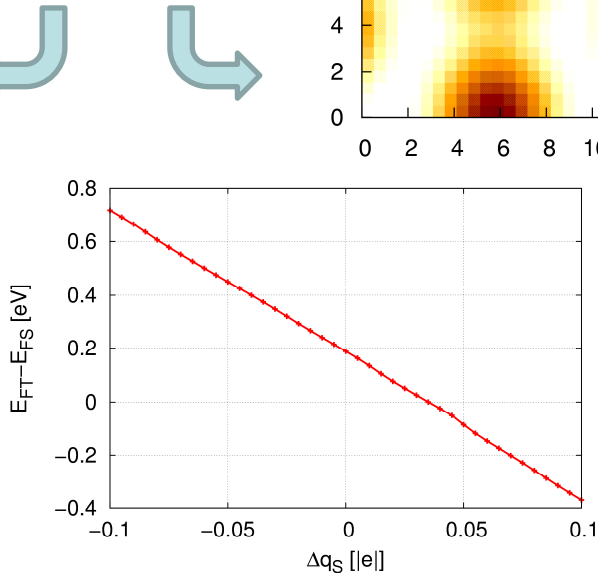
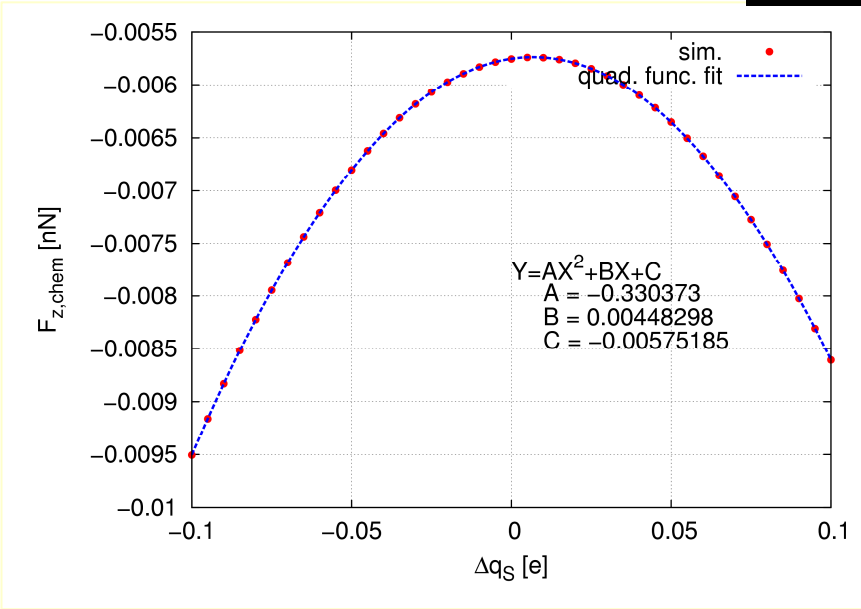
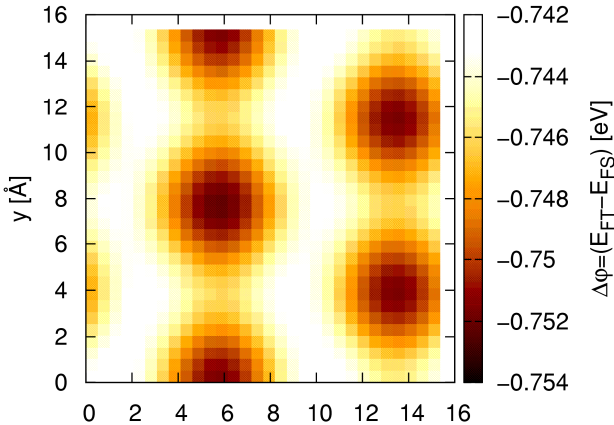
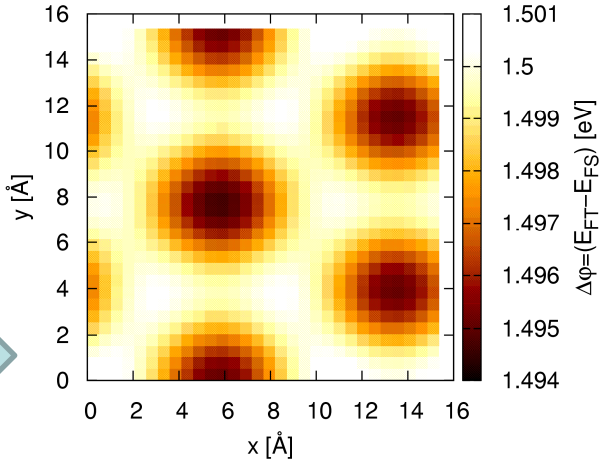
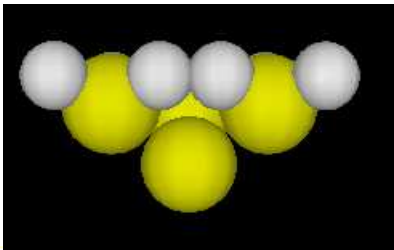
$V(Dq), V_{LCPD}$ が決定される。

4. 量子論的AFM/S TM像シミュレータ

PR-DFTB法によるKPFM(V_{LCPD})像
 -Si(001)-c(2x4)の場合



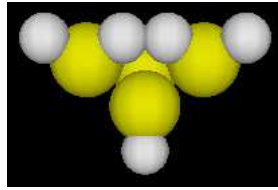
探針高さ 6Å



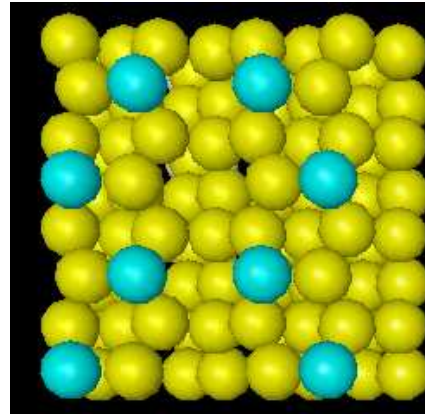
振幅
 ~0.01V

4. 量子論的AFM/STM像シミュレータ

清浄Si(001)-c(4x2)のKPFM像のシミュレーション

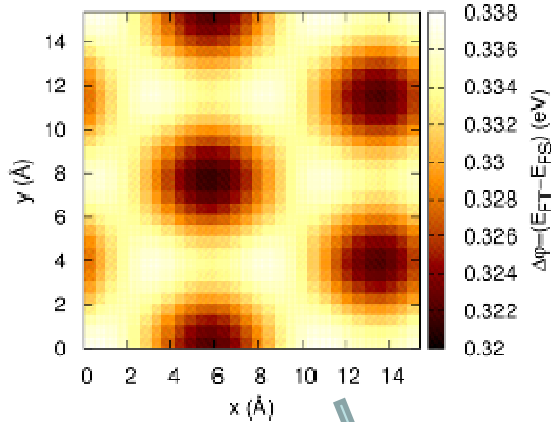


H-Si4H9探針

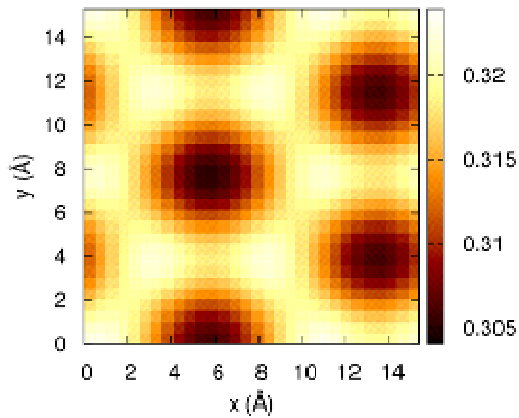


探針高さ

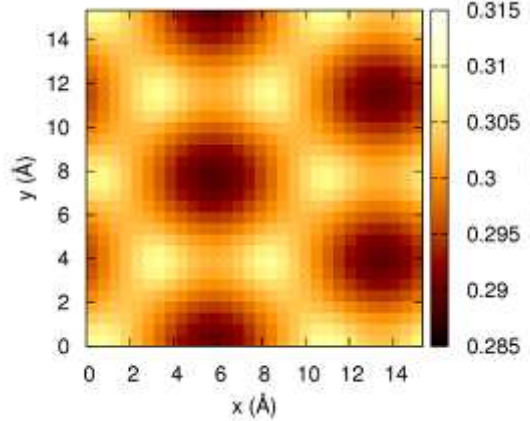
$z=4.5 \text{ \AA}$



$z=4.4 \text{ \AA}$

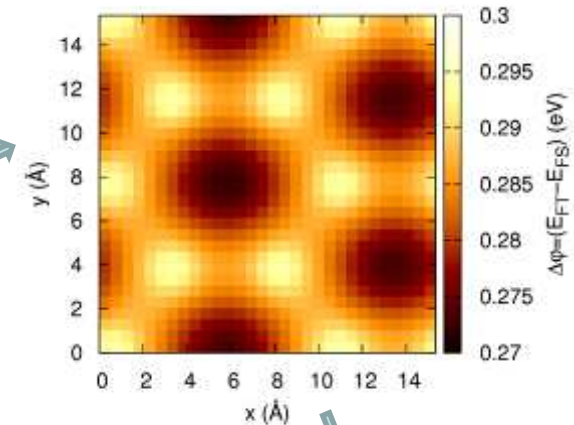


$z=4.3 \text{ \AA}$

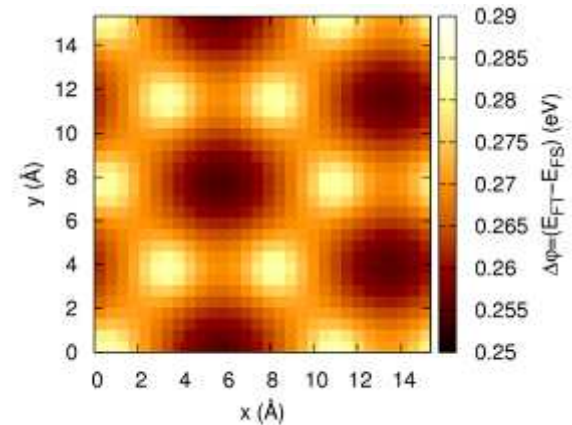


探針高さがある距離より
近づくと原子的分解能
の像となる

$z=4.2 \text{ \AA}$

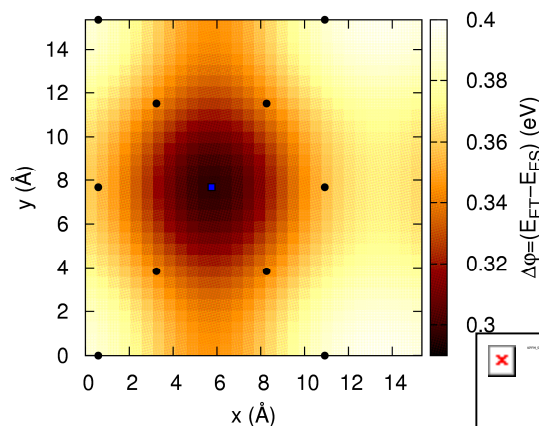
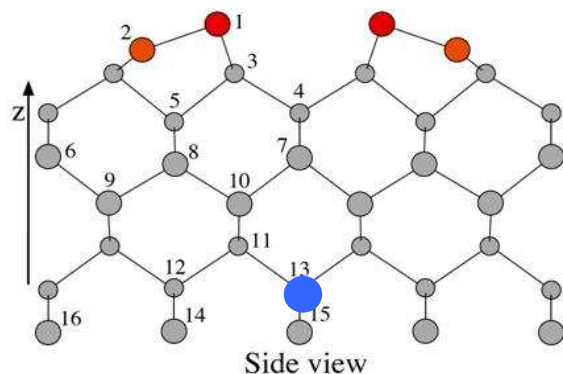
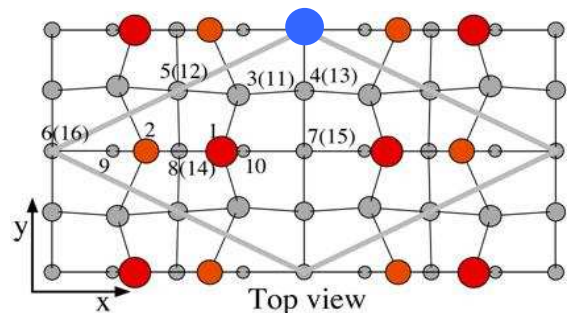
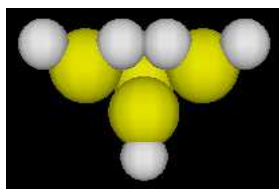


$z=4.1 \text{ \AA}$

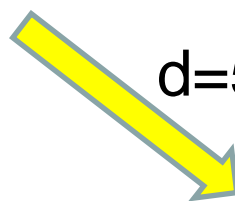


4. 量子論的AFM/STM像シミュレータ

PinSi(001)-c(4x2)



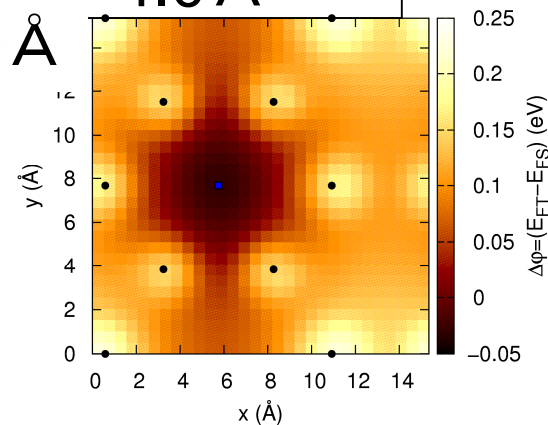
$d = 6.0 \text{ \AA}$



$d = 5.0 \text{ \AA}$

$d = 4.0 \text{ \AA}$

$d = 4.0 \text{ \AA}$



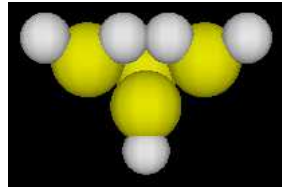
深い位置にあるドナーのKPFM像

遠方からでも電荷の影響で明瞭に見える！

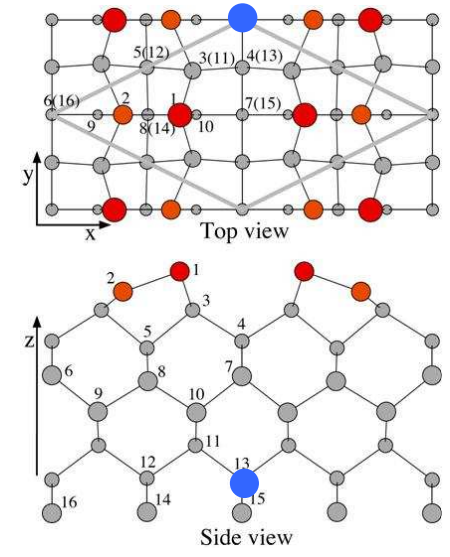
第7原子層のドナー不純物の影響が明瞭に観察される！！

4. 量子論的AFM/STM像シミュレータ

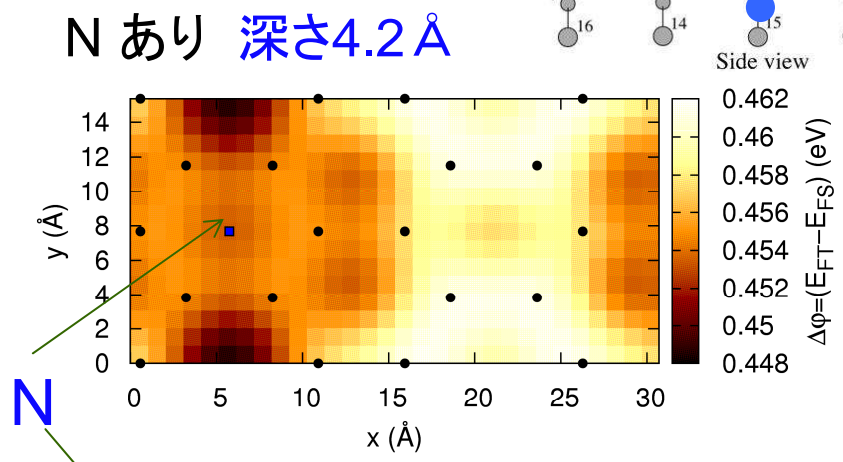
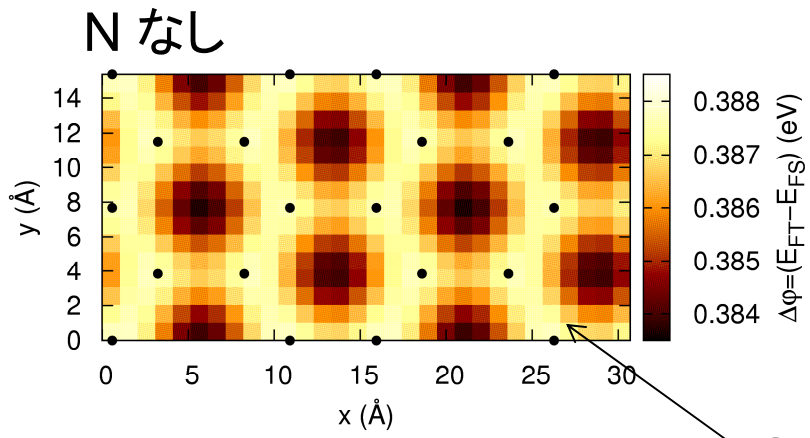
Si(001)-c(4x2)のKPFM像
埋め込まれたN不純物の効果



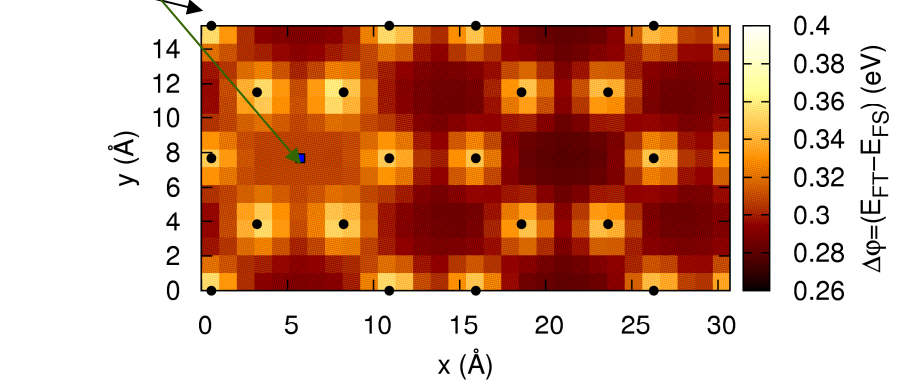
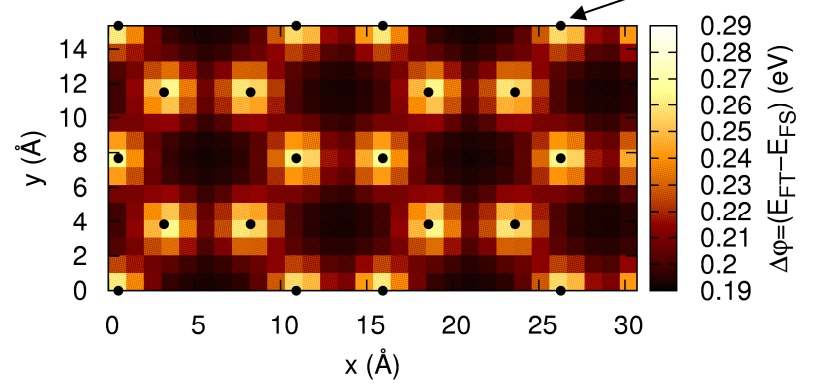
Si4H9探針



探針試料間距離 6.0 Å



探針試料間距離 4.0 Å



開発SPMシミュレータと適用系(緑;計画中)

関連シミュレータ	シミュレーション法	巨視系(M)/ 原子系(A)	高速計測(H)/ 2重加振(D)	液中計測(L)/ 真空中計測(V)
1. 探針・試料・測定像 高速シミュレータ	AFM 幾何学法 静・動力学法	M,A	---	---
		M	H,D	L,V
2. 液中ソフトマテリア ルAFMシミュレータ	分子力学法 てこ振動	A	H,D	L,V
		A+M	H,D	L,V
3. 原子・分子・ナノ材料 AFM像シミュレータ	KPFM PR-DFTB法 静電気学法	A	---	L,V
		M	---	L,V
4. 量子論的AFM/ STM像シミュレータ	STM DFTB法 MD+DFTB法	A	---	V
		A	---	L,V

今後の予定

H23年3月8日

H23年度中

説明セミナー実施

試供版頒布