

修士論文の和文要旨

研究科・専攻	大学院 情報理工 学研究科 先進理工学 専攻 博士前期課程		
氏 名	棚原 翔平	学籍番号	1433060
論文題目	水晶マイクロバランズを利用したナノすべり摩擦のエネルギー散逸像の測定		

要 旨

摩擦現象は最も身近な物理現象のひとつであるが、そのメカニズムの詳細は未だに解明されていない。近年、表面制御技術の進展や原子間力顕微鏡(AFM)や摩擦力顕微鏡(FFM)などの計測技術の発展により、ミクロな視点から摩擦を解明しようとするナノトライボロジーという分野が確立した。我々はこれまで、原子間力顕微鏡(AFM)と水晶マイクロバランズ(QCM)を組み合わせたエネルギー散逸顕微鏡(AFM-QCM)を用いて、ナノスケール接触面におけるエネルギー散逸および有効的な弾性力を測定してきた。これまでの研究から、ナノスケール接触面のエネルギー散逸および有効的な弾性力は基板周期ポテンシャルを反映した基板振幅依存性を示すことが明らかになってきた。

共振状態の水晶振動子上の試料基板に AFM 探針を接触させると、接触面のエネルギー散逸や有効的な弾性力の増加により水晶振動子の Q 値および共振周波数 f_R が変化する。試料基板と AFM 探針を接触させた状態で AFM 探針を走査させると、試料基板の表面構造によってエネルギー散逸や有効的な弾性力がさらに変化する。AFM-QCM では表面の AFM でトポ像を測定すると同時に、QCM によるエネルギー散逸像および有効的な弾性力像を取得できる。

本研究では、3MHz SC-cut 水晶振動子の中心に HOPG(高配向熱分解グラファイト)基板を貼りつけた試料を用意し、トポ像と同時にエネルギー散逸像および有効的な弾性力像を測定した。図 1 に Si_3N_4 探針-HOPG 基板における典型的な表面スキャン像を示す。測定は室温大気中で行われ、スキャン範囲は $500 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$ 、分割数は 128×64 である。図 1(a)はトポ像であり、グラファイトの典型的なステップ構造が測定されている。このステップの高さは 4 nm で 12 層程度の構造であると考えられる。図 1(b)は Q 値の逆数の変化、つまりエネルギー散逸像であり、ステップ構造の部分でエネルギー散逸の増加が観察されている。図 1(c)は共振周波数 f_R の変化、つまり有効的な弾性力像であり、エネルギー散逸と同様に、ステップ構造で弾性力の増加が観察されている。

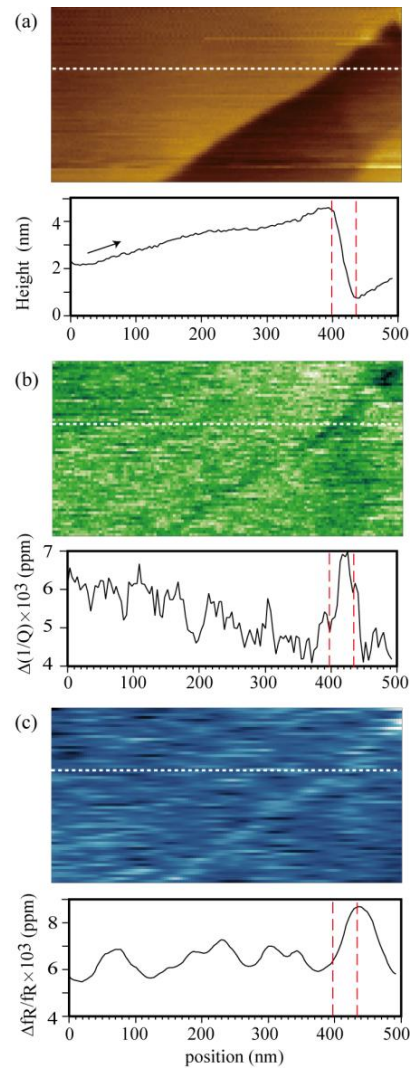


図 1. Si_3N_4 探針-HOPG 基板における (a) トポ像, (b) エネルギー散逸像, (c) 有効的な弾性力像

平成 27 年度 修士論文

水晶マイクロバランスを利用した
ナノすべり摩擦のエネルギー散逸像の測定

電気通信大学大学院 情報理工学研究科

先進理工学専攻 応用物理工学コース

学籍番号 1433060

氏名 棚原 翔平

主任指導教員 鈴木 勝 教授

指導教員 佐々木 成朗 教授

提出年月日 平成 28 年 2 月 23 日

目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	過去の研究	5
2.1	摩擦力顕微鏡 (FFM)	6
2.2	タッピングモード AFM	10
2.3	水平励振ダイナミックモード AFM	11
2.4	ナノインデント-水晶マイクロバランス (QCM)	12
2.5	エネルギー散逸顕微鏡 AFM-QCM	13
第 3 章	実験原理	19
3.1	AFM の原理	19
3.2	QCM の原理	26
3.3	ピエゾ駆動機構	33
3.4	トポ像の取得モード	35
第 4 章	実験方法	37
4.1	AFM-QCM の全体構成	37
4.2	試料作製	42
4.3	測定方法	45
第 5 章	実験結果と議論	47
5.1	Force-Distance カーブ測定	47
5.2	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板における表面スキャン測定	49
第 6 章	結論	73
	参考文献	75

目次

1.1	見かけの接触面積と真実接触面積.	2
2.1	STM の概念図. トンネル電流が一定になるようにピエゾ素子で高さ制御する [2].	5
2.2	摩擦力顕微鏡 (FFM) の概念図 [3].	7
2.3	(a)7.5 μm , 24 μm , 56 μm の荷重における摩擦力の探針位置依存. (b)2 nm \times 2 nm のラスタースキャン像 [3].	7
2.4	2 nN の荷重で測定された HOPG 表面のトポ像 (左) およびトポ像 Z と水平力 F_{Lat} の断面図 [4].	8
2.5	水平力の荷重依存性. 上図はステップを上る過程, 下図はステップを下る過程. 円と黒五角形は 2 原子層, 白四角は 4 原子層, 黒四角とひし形は 10 原子層 [4].	9
2.6	曲率の大きな探針を使用した場合のグラファイト基板のステップ構造における (a) トポ像および (b) 水平力像 [6].	10
2.7	曲率の大きな探針を使用した場合の露出したステップおよび埋没したステップにおけるラインスキャンによる水平力. (a) は実験結果, (b) は MD シミュレーションによる計算結果 [6].	10
2.8	Si(111) 表面の周波数一定モードにおける (a)non-contact AFM 像, (b) 時間平均トンネル電流像, (c) カンチレバー励振電圧像.	11
2.9	ステップ付近における静電気力やファンデルワールス力の模式図. 下のテラスでは有効的な相互作用が強く, 共振周波数が減少する.	11
2.10	Cu(100) 基板における (a) 周波数シフト像, (b) トポ像および周波数シフト像の断面図.	12
2.11	金-真鍮, 酸化シリコン-真鍮, フルオロカーボン-フルオロカーボンをそれぞれ接触させた時の周波数変化とエネルギー損失正接 [9].	13

2.12	原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバランス (QCM) を組合せたエネルギー散逸顕微鏡	14
2.13	AT-cut 水晶振動子を用いた測定における (a) 荷重 N , (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (c) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性 [10].	15
2.14	(a) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (b) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$, (c) 平均動摩擦力の基板振幅依存性. グラファイト基板 (□) およびフラーレン基板 C_{60} (○)[10].	17
2.15	1 次元 Tomlinson モデル	18
3.1	V 型カンチレバーの模式図. F 点は探針の先端位置を意味する.	20
3.2	光てこ方式 AFM の概念図.	22
3.3	トランスインピーダンスアンプ.	23
3.4	Si PIN フォトダイオード S5981 の寸法. 単位は mm.	24
3.5	トランスインピーダンスアンプアンプおよび加減算回路. オペアンプは AD8512 または AD8513 を使用した.	25
3.6	水晶の切り出し角度.	26
3.7	3 MHz SC-cut 水晶振動子の共鳴曲線. ファンクションジェネレータからの出力は 280 mV_{pp} で 20 dB 減衰した水晶振動子に入力している. (左) 生データ, (右) 位相およびオフセット電圧補正後の曲線. 補正後の \cos 成分のゼロクロス付近の傾きがフィードバック制御に使われる.	31
3.8	慣性駆動の原理.	34
3.9	ピエゾチューブ z 方向用電極の概念図.	34
3.10	PI 制御回路.	36
4.1	光てこ型 AFM ユニット.	38
4.2	TR400PSA の寸法. [18]	39
4.3	ピエゾスキャナーユニット.	40
4.4	エネルギー散逸顕微鏡 (AFM-QCM) の全体写真.	41
4.5	エネルギー散逸顕微鏡 (AFM-QCM) のブロックダイアグラム.	42
4.6	グラファイトの格子構造.	43
4.7	HOPG の貼りつけ手順. (1) つまようじ等で少量の GE ワニスを乗せる. (2) 綿棒でワニスの量を調節しながら薄く延ばす. (3) $\phi 1$ に打ち抜いた HOPG を中心に貼り, はみ出たワニスを綿棒でふき取る. (4) 電気炉で 130°C で 1 時間加熱した後, ポストイットでグラファイトを剥ぐ. (5) 水晶振動子が発振し, Q 値が十分な値になるまで複数回薄く剥ぐ.	43

4.8	ステンレス球を利用した水晶振動子ホルダーと HOPG 付き SC-cut 水晶振動子.	44
5.1	典型的な Force-Distance カーブ.	48
5.2	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像.	50
5.3	$y = 85$ nm におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の断面図.	53
5.4	$y = 220$ nm におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の断面図.	54
5.5	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の垂直荷重依存性.	56
5.6	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の垂直荷重依存性の断面図.	57
5.7	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の基板振幅依存性.	59
5.8	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の基板振幅依存性の断面図.	60
5.9	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の基板振幅依存性 (Backward).	61
5.10	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の基板振幅依存性の断面図 (Backward).	62
5.11	1次元トムリンソンモデル.	63
5.12	1次元トムリンソンモデルによるステップ構造を考慮した基板ポテンシャルにおけるエネルギー散逸および有効的な弾性力の基板振幅依存性.	67
5.13	Si ₃ N ₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像 (Constant-height モード).	70
5.14	$y = 100$ nm におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の断面図 (Constant-height モード).	70
5.15	$y = 300$ nm におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の断面図 (Constant-height モード).	71

表目次

4.1	アプライドテクノ社製 STK-650MH-06 の仕様表	38
4.2	TR400PSA の仕様表	39
5.1	1次元トムリンソンモデルで用いたパラメータ	66

第 1 章

序論

摩擦は最も身近な物理現象のうちのひとつであると言える。床の上の物体に外力を加えて動かそうとするとき、その運動を妨げようとする力が働く。この運動を妨げようとする力を摩擦力という。摩擦を制御しようという試みは古くには古代エジプト時代から行われていたと言われている。巨大な石像をソリに乗せ、ソリの下に液体を撒きながら大勢でソリを引っ張る様子が、古代遺跡に残るレリーフに描かれている。液体を潤滑剤として用いる手法は現代でも一般的に使われており、自動車等のエンジンオイルは正にその類である。15 世紀には、一般的には画家として有名なレオナルド・ダ・ヴィンチが摩擦の研究を行っており、摩擦実験のスケッチも残されている。

マクロな系での固体-固体間の摩擦にはアモンソン-クーロンの法則と呼ばれる次の経験則が成り立つ [1].

1. 摩擦力は見かけの接触面積に依らない。
2. 摩擦力は荷重に比例する。
3. 動摩擦力は最大静摩擦力より小さく滑り速度に依存しない。

このうち 1, 2 の法則はすでにダ・ヴィンチによって発見されていたが埋もれていた。しかし 19 世紀になってアモンソンとクーロンが再発見したことにより、そのような名称で呼ばれている。アモンソン-クーロンの法則が成り立つ機構については古くから議論されてきた。そのうち代表的な節が凹凸説である。固体表面はどれだけ平らに見えても実は微視的には凹凸があり、その表面同士を接触させて重力下で滑らそうとすれば、上の固体の凸は下の固体の凸を乗り越えなければならない。この乗り越える力が摩擦力である、と考えるのが凹凸説である。この説は、単純なモデル計算においてはアモンソン-クーロンの法則を正しく再現する。この説が本当に正しいとすると、表面は平らで滑らかであればあるほど摩擦力は小さい、ということになる。しかしながら、これは実験的に正しくない。ある程度粗い表面なら、表面を滑らかにしていくと摩擦係数は小さくなる。しかしある滑

らかさを境に，今度は滑らかにすればするほど摩擦係数は大きくなるのである [1]．この事実は，凹凸説による摩擦機構の説明の不十分さを示している．

近年，摩擦の発生機構として有力だと言われているのが凝着説である．固体表面はどれだけ平らに見えても微視的には凹凸がある，という立場は同様である．2つの個体を重力下で接触させた場合，表面の凹凸のために固体表面全体が接触することはできず，お互いの凸同士が真に接触することになる．この凸同士接触した部分を真実接触点と呼び，真実接触点の総和を真実接触面と呼ぶ (図 1.1)．真実接触点では原子間力などの作用によって凝着が生じ，互いに滑らせるにはその凝着を切らなければならない．その凝着を切るのに必要な力が摩擦力である，と考えるのが凝着説である．今日，この凝着説は摩擦の発生機構として広く信じられている．

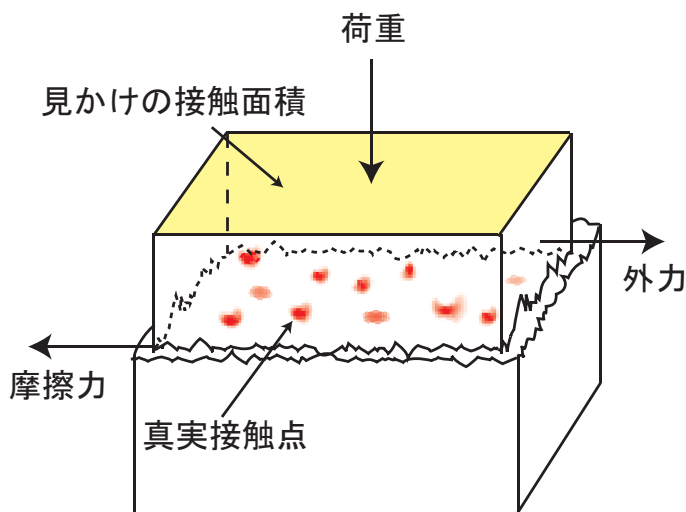


図 1.1 見かけの接触面積と真実接触面積．

真実接触点における摩擦現象は理学的にも工学的にもとても興味深いものである．近年，原子間力顕微鏡 (AFM) の発明や水晶マイクロバランス法 (QCM) などの計測技術の発展により，微視的視点から摩擦を解明しようという研究が盛んになってきた．さらに計算機の発展も，微視的なスケールでの計算機シミュレーションを可能にし，摩擦の研究に大きく貢献している．この微視的視点における摩擦研究はマイクロトライボロジーやナノトライボロジーと呼ばれている．

ナノトライボロジー研究は，摩擦現象の理解という理学的興味のみならず，ナノマシンやハイテク潤滑剤への応用等の工学的な側面からも非常に重要な分野である．

本研究では，原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバランス (QCM) を組み合わせることで，ナノスケール接触面の動摩擦によるエネルギー散逸を測定できるエネルギー散逸顕微鏡 (AFM-QCM) を開発した．水晶振動子上の試料基板表面を AFM 探針で 2 次元的

にスキャンし，一般的な AFM によるトポ像と QCM によるエネルギー散逸像を同時計測することで，ナノスケールの表面構造とエネルギー散逸の振舞を明らかにすることを目的とした。

第 2 章

過去の研究

1983 年, Binnig らは金属の探針とシリコン基板を用いて, 探針-基板間のトンネル電流を測りながら基板表面を走査し, 原子スケールの表面観察をする走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) を開発した (図 2.1)[2]. これが大きなブレイクスルーとなり, 走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM) を用いたナノスケールにおける表面測定が発展していった. さらに 1986 年に Binnig らはその STM 技術を応用し, 探針-基板間の原子間力を測定する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) を開発した. これにより, 導電性のない試料基板でもナノスケールの表面測定が可能になった. さらにはその AFM が発展し, ナノスケールにおける摩擦力を測定する摩擦力顕微鏡 (Frictional Force Microscope, FFM) が誕生した. このような SPM の発展により, ナノスケールの視点から摩擦のメカニズムを解明を試みるナノトライボロジーという分野が確立した.

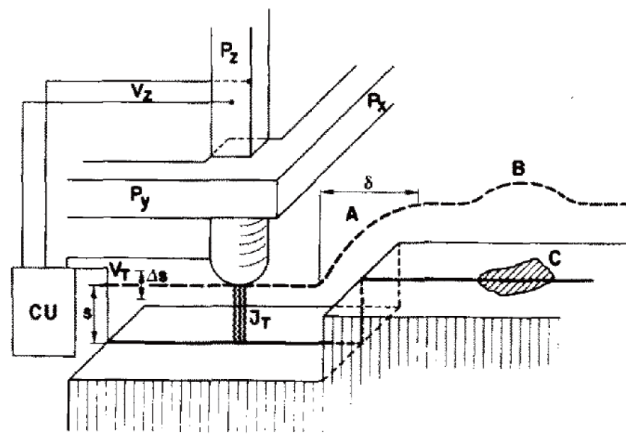


図 2.1 STM の概念図. トンネル電流が一定になるように piezo 素子で高さ制御する [2].

2.1 摩擦力顕微鏡 (FFM)

AFM 探針と試料基板を接触させ水平方向にスキャンすることで、探針が受ける水平力や摩擦力を測定できる。これらは水平力顕微鏡 (LFM) や摩擦力顕微鏡 (Frictional Force Microscope, FFM) と呼ばれる。1987年、Mateらはタングステン探針を HOPG(高配向熱分解グラファイト) 表面に接触させて走査し、探針が受ける水平力から探針-基板間の摩擦力を測定した [3]。図 2.2 は摩擦力顕微鏡 (FFM) の概念図である。この FFM は光てこ方式を採用しており、探針が水平力を受けることによりタングステンワイヤーが捻れるのを、タングステンワイヤーの背面に当てた光の動きを検出することで測定する。図 2.3(a) は3種の荷重における摩擦力の位置依存測定結果である。大荷重では摩擦力が周期的に変化し、その周期はおよそ 0.25 nm である。この周期はグラファイトの格子定数 0.246 nm とほぼ等しく、これはタングステン探針がグラファイト基板格子に凝着 (スティック) し摩擦力がある大きさまでくると探針が滑り出す (スリップ) という動きを繰り返すことで観測される。この運動をスティック-スリップ運動という。さらに摩擦力のヒステリシスループの面積は摩擦がした仕事を意味しており、図 2.3(a) におけるヒステリシスループに着目すると、平均摩擦力が荷重が大きくなるにつれて増加しているのが分かる。図 2.3 (b) はラスタースキャンによる原子スケールの摩擦力像である。サイズは 2 nm×2 nm であり、原子スケールの摩擦構造が観察できている。明暗は摩擦力の大きさを意味し、摩擦力はフルスケールで 1.8×10^{-6} N である。明るい部分で摩擦力が最大になり急に暗くなるところでスリップが起きている。この格子はグラファイトの典型的な六員環構造が観察されているわけではなく、また格子間隔も 0.4 nm 程度とグラファイトの格子定数より大きく観察されており、多少疑問の残る結果ではあったものの、ナノスケールにおいて摩擦力像を初めて観察したことはとても重要であり、その後ナノトライボロジー研究が大きく発展するきっかけとなった。

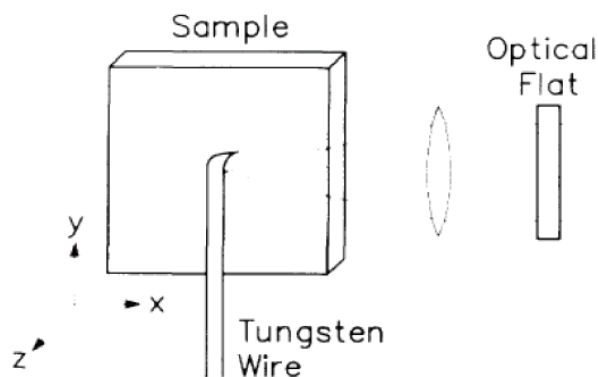


図 2.2 摩擦力顕微鏡 (FFM) の概念図 [3].

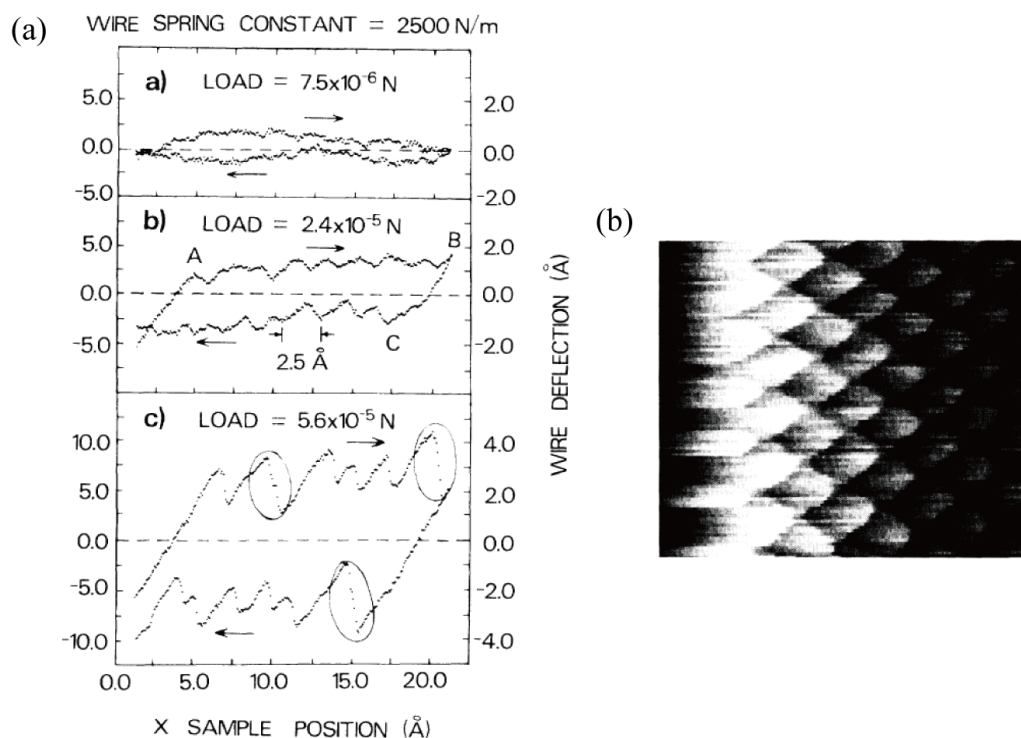


図 2.3 (a) $7.5 \mu\text{m}$, $24 \mu\text{m}$, $56 \mu\text{m}$ の荷重における摩擦力の探針位置依存. (b) $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ のラスタースキャン像 [3].

1997 年には Muller らが原子ステップ構造における摩擦力を FFM で測定した [4]. 測定は超高真空 (UHV) で行われ, 試料には HOPG(高配向熱分解グラファイト), 探針には Si_3N_4 が用いられている. 図 2.4 はグラファイト表面におけるトポ像およびステップ構造付近におけるトポと水平力の断面図である. ステップのエッジでは上る時も下る時も

水平力の増加が観測されている。ステップを上る過程では水平力はステップの下のテラスのエッジ部分で最大になる。探針はステップの下のエッジ部分で凝着され、トルクが凝着を破るまでカンチレバーが振れる。それから探針はスリップしステップの上のテラスへ移動する。下る過程ではステップの上のテラスのエッジ部分で凝着され同様の振舞を示す。図 2.5 はステップの昇降に対する水平力の荷重依存性である。ステップを上る過程では水平力は荷重に単調に比例し、またステップの高さに比例する。しかしながらステップ下る過程では荷重に依存せず、ステップの高さにはわずかに依存する。

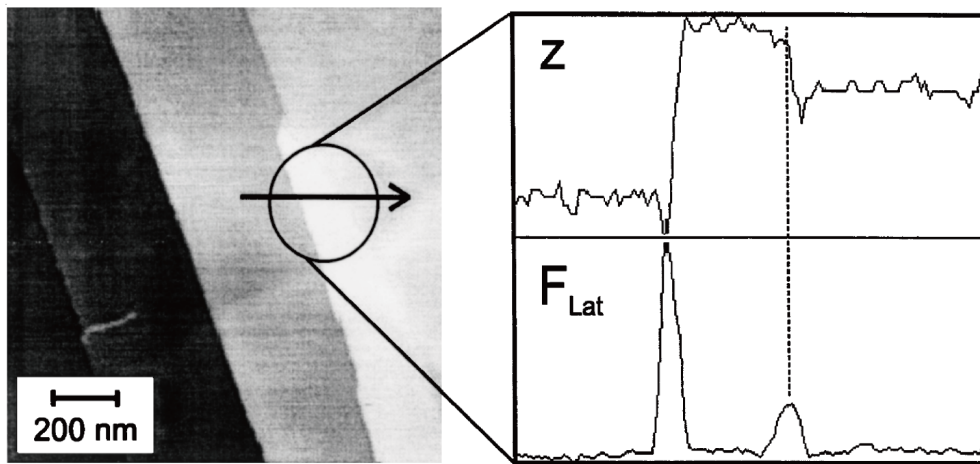


図 2.4 2 nN の荷重で測定された HOPG 表面のトポ像 (左) およびトポ像 Z と水平力 F_{Lat} の断面図 [4].

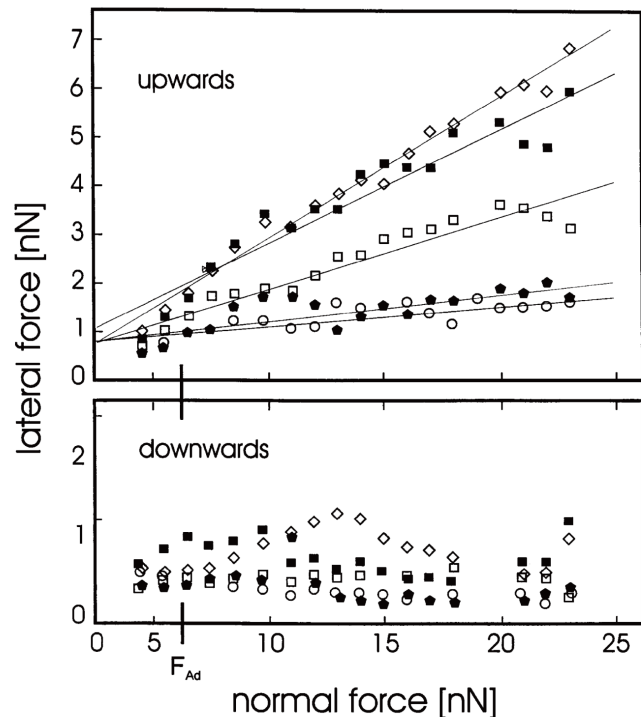


図 2.5 水平力の荷重依存性. 上図はステップを上る過程, 下図はステップを下る過程. 円と黒五角形は 2 原子層, 白四角は 4 原子層, 黒四角とひし形は 10 原子層 [4].

2015 年, Ye らはグラファイトの原子ステップ構造において, 表面に露出したステップ構造および埋もれた 2 層目以下のステップ構造による水平力の変化を測定し, また, 探針先端の曲率による水平力の変化を測定した [5][6]. さらに分子動力学 (MD) 法を用いて水平力の解析を行っている. 図 2.6 は曲率の大きい探針を使用した時の (a) トポ像および (b) 水平力像である. 図の右上から左下に向かって伸びているステップ構造は表面に露出したのもで, 図の左上から右下に伸びているステップ構造は 2 層目以下の埋もれたステップ構造である. 水平力像を見ると, 露出したステップ構造では大きな水平力が観測されているのに対して, 埋もれたステップ構造では水平力は小さい. 図 2.7(a) は曲率の大きい探針を使用したときのラインスキャンの結果である. Forward はステップを下る方向, Backward はステップを上る方向である. 水平力はステップを上る場合の方が大きく, また, 露出したステップにおける水平力は埋もれたステップにおける水平力に比べておよそ 3 倍大きい. 図 2.7(b) は MD シミュレーションによる水平力の計算結果である. 露出したステップにおける水平力と埋もれたステップにおける水平力の大きさの変化を定量的に再現している.

FFM を用いて摩擦力・水平力のスキャン方向や垂直荷重に対する依存性, またステッ

プの露出や埋没，探針の曲率に対する依存性などの詳細な測定も行われるようになった。

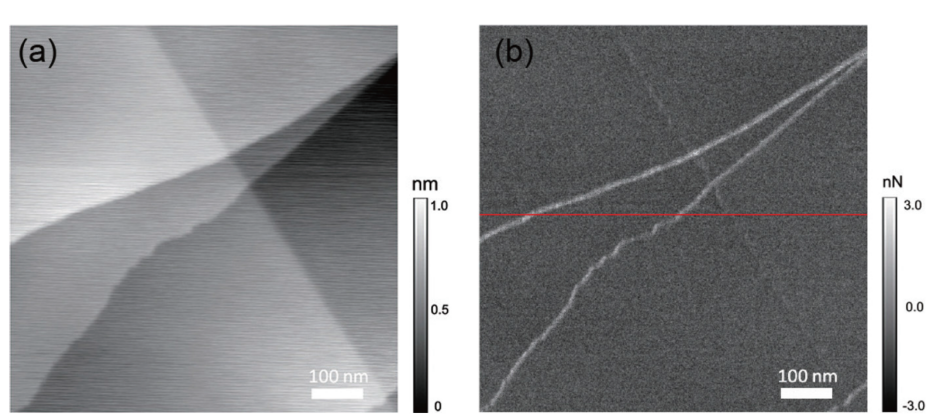


図 2.6 曲率の大きな探針を使用した場合のグラファイト基板のステップ構造における (a) トポ像および (b) 水平力像 [6].

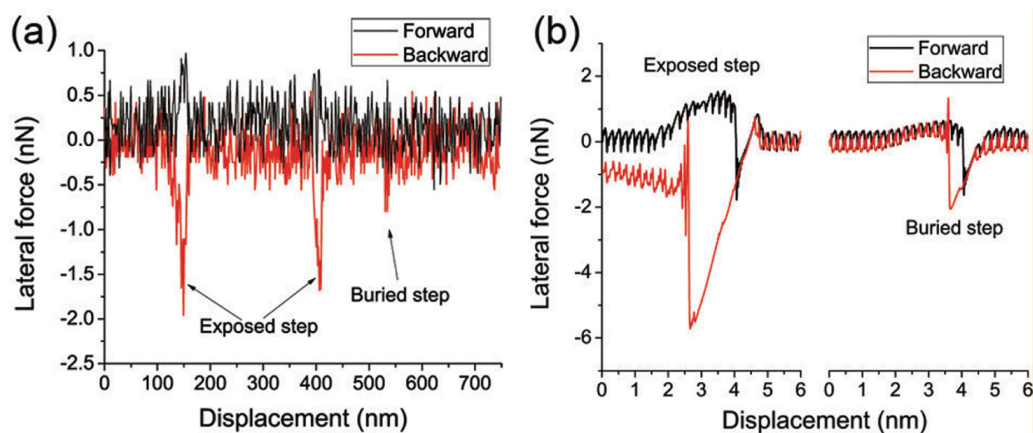


図 2.7 曲率の大きな探針を使用した場合の露出したステップおよび埋没したステップにおけるラインスキャンによる水平力. (a) は実験結果, (b) は MD シミュレーションによる計算結果 [6].

2.2 タッピングモード AFM

AFM にはカンチレバーを励振させてその周波数変化などから表面状態の観察するダイナミックモード AFM というものがある. そのひとつがタッピングモード AFM である. 2000 年, Guggisberg らは Si(111)-(7×7) 表面のステップ構造付近において非接触タッピングモード AFM で表面スキャンを行った [7]. さらにこの装置はダイナミックモード STM としても測定できる. AFM カンチレバーを試料基板と垂直の方向に振動させ, 接触しないようにファンデルワールス力の引力領域まで近づける. 探針-試料間の原子間力

による相互作用を，カンチレバーの共振周波数の変化から測定することができる．AFM カンチレバーの共振周波数や時間平均トンネル電流を一定にすることで高さにフィードバックをかけることで，フィードバック電圧によるトポ像と同時に時間平均のトンネル電流や励振振幅による像も測定できる．図 2.8 はシリコン基板のステップ構造付近におけるタッピングモード AFM のトポ像，時間平均トンネル電流像，カンチレバー励振電圧像である．ステップのテラスの上下では探針が受ける相互作用の大きさが違うため，周波数一定モードなのにも関わらず，全ての像でステップの上下で明暗が現れると考えられている．(図 2.9)

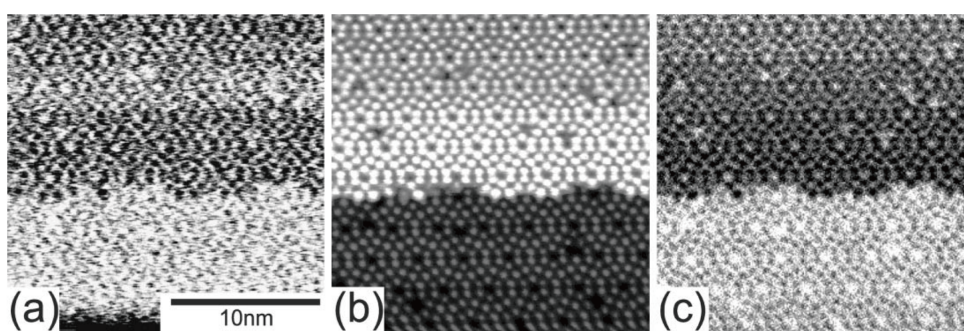


図 2.8 Si(111) 表面の周波数一定モードにおける (a)non-contact AFM 像，(b) 時間平均トンネル電流像，(c) カンチレバー励振電圧像.

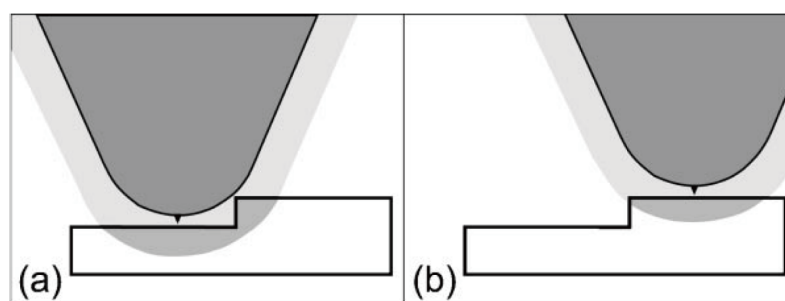


図 2.9 ステップ付近における静電気力やファンデルワールス力の模式図．下のテラスでは有効的な相互作用が強く，共振周波数が減少する．

2.3 水平励振ダイナミックモード AFM

タッピングモードが試料基板に対して垂直に励振させるのに対し，水平方向に振動させる水平励振ダイナミックモード AFM というものがある．2002 年，Preiffer らはカンチ

レバーのねじれ共振モードを利用して Cu(100) 基板と水平方向に探針を振動させ、その周波数変化を見ることで表面測定を行った [8]. 図 2.10 は (a)Cu(100) 基板の周波数シフト像, (b) トポ像および周波数シフト像の断面図である. ステップ構造の下のテラスでは負の周波数変化が起き、上のテラスに到達すると正の周波数変化が起きている. 負の周波数変化はファンデルワールス力の引力によって発生し、正の周波数変化は斥力によって発生する. また不純物はトポ像の断面図では見えておらず、周波数シフト像の方が感度が高い.

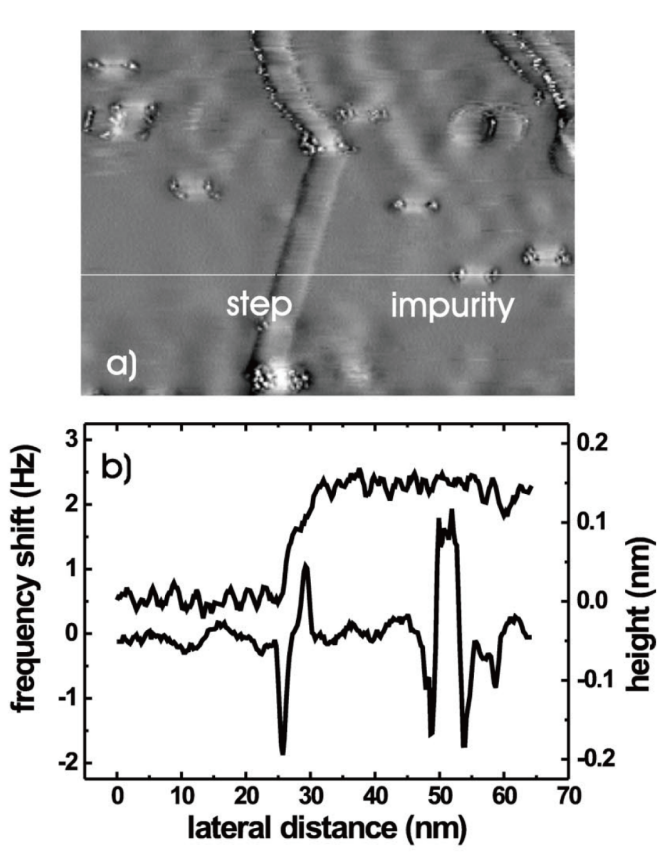


図 2.10 Cu(100) 基板における (a) 周波数シフト像, (b) トポ像および周波数シフト像の断面図.

2.4 ナノインデント-水晶マイクロバランス (QCM)

ダイナミックモードで水平力を測るもうひとつの方法が水晶マイクロバランス (QCM) である. 1999 年, Laschitsch と Johannsmann は MHz 帯の水晶振動子を摩擦測定に利用した [9]. 水晶振動子を用いた摩擦測定は, 4~100 MHz という高周波で行うため相対速度が速く, 磁気ディスクドライブと近いオーダーとなる. 10MHz 水晶振動子に曲率

半径 3.5 mm 程度の小球を接触させて荷重を与え，それによる共振周波数と半値幅の変化を測定した．周波数の増加は有効的な弾性変形によって生じ，また半値幅の現象は摩擦によるエネルギー散逸によって生じる．図 2.11 は金-真鍮，酸化シリコン-真鍮，フルオロカーボン-フルオロカーボンをそれぞれ接触させた時の周波数変化とエネルギー損失正接である．金-真鍮の金属同士の接触では接触後鋭いエネルギー散逸が見られるが，フルオロカーボン同士はエネルギー散逸が小さく鋭い立ち上がりは見られない．金属同士の摩擦によるエネルギー散逸が大きいのは合理的だと考えられる．このように水晶振動子を使って水平力を測定する方法もある．

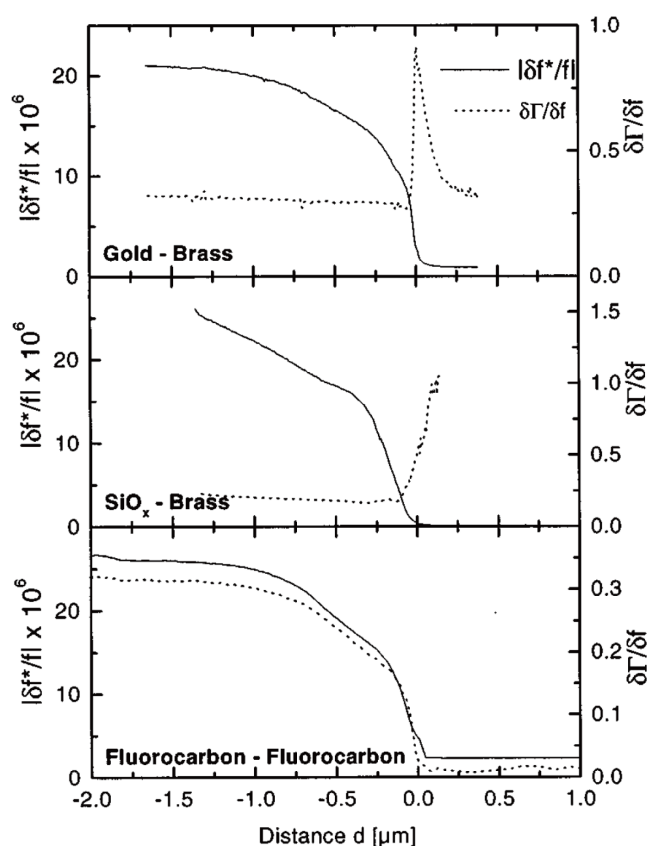


図 2.11 金-真鍮，酸化シリコン-真鍮，フルオロカーボン-フルオロカーボンをそれぞれ接触させた時の周波数変化とエネルギー損失正接 [9]．

2.5 エネルギー散逸顕微鏡 AFM-QCM

我々の研究室では従来までのコンタクトモード AFM と水晶マイクロバランス (QCM) を組み合わせることで動摩擦によるエネルギー散逸を直接的に測定できる AFM-QCM を

開発した。井上らは水晶振動子上の試料と AFM 探針を接触させてナノ接触をつくり，ナノすべり摩擦を発生させ，それによる水晶振動子の共振周波数 $\Delta f_R/f_R$ と Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ を測定することで，ナノ接触における有効的な弾性力やエネルギー散逸を求めてきた [10]。さらに水晶振動子は励起電圧を変化させることで原子スケールで振動振幅を制御することができるため，ナノすべりにおける振動振幅 (すべり速度) 依存性を詳細に調べることができる。

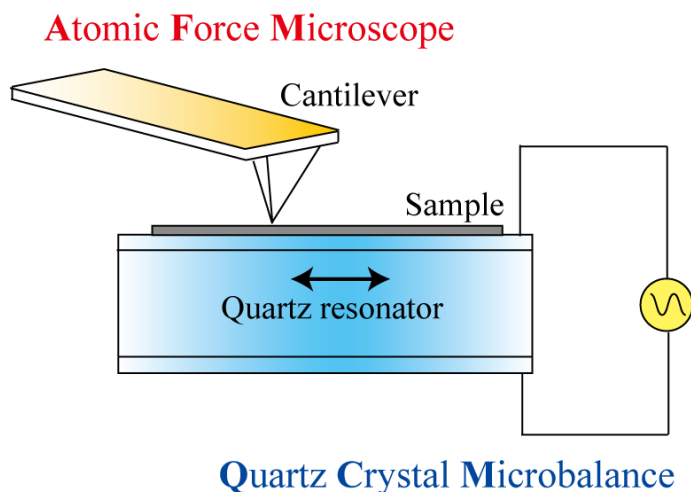


図 2.12 原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバランス (QCM) を組合せたエネルギー散逸顕微鏡

図 2.13 に自己検出型 AFM と 5MHz AT-cut 水晶振動子を用いて測定した，いくつかの基板振幅における (a) 荷重 N ，(b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ ，(c) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性を示す [10]。振幅は 0.03 - 3 nm の範囲で制御され，そのときの最大すべり速度は 0.6 - 60 mm/s となる。グラファイト基板を貼り付けた MHz 帯 AT-cut 水晶振動子と AFM 探針を引き離れた状態から，接触させ，さらに荷重をかけていくという過程における水晶振動子の共振周波数と Q 値の変化を測定した。共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ は基板振幅が小さくなるにつれて大きくなり， Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ は基板振幅 0.27 nm で最大になっているのが分かる。グラファイトの格子定数は 0.25 nm であり，基板格子とエネルギー散逸・有効的な弾性力との関係性が示唆される。

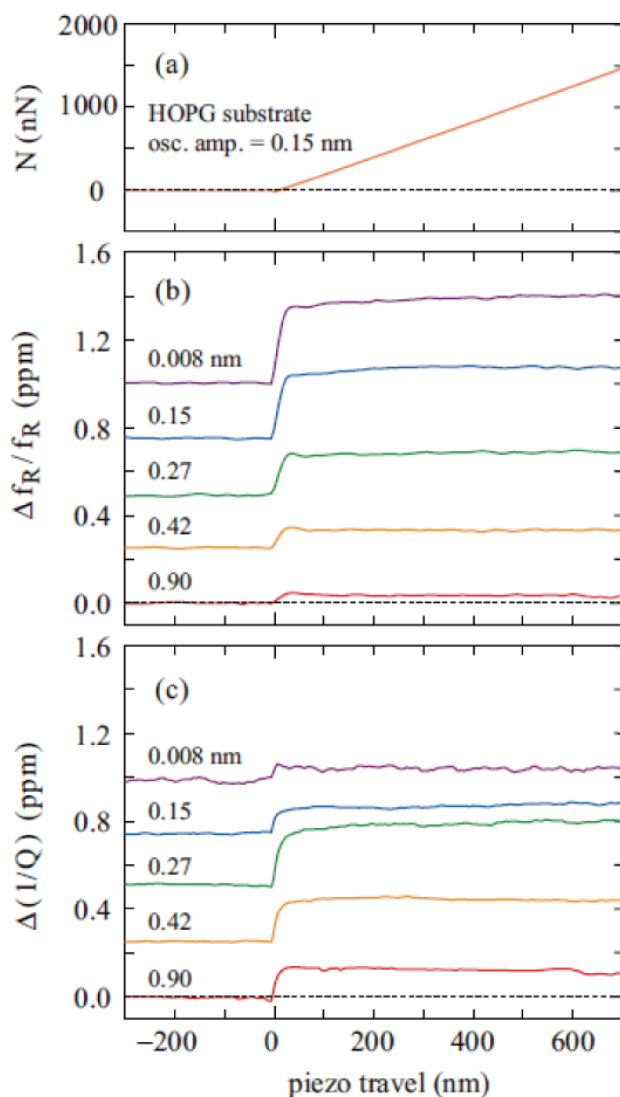


図 2.13 AT-cut 水晶振動子を用いた測定における (a) 荷重 N , (b) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (c) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ の試料位置依存性 [10].

図 2.14 はある荷重における (a) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ と (b) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$, (c) 平均動摩擦力の基板振幅依存性を示す. グラファイト基板とフラーレン C_{60} 蒸着膜基板の結果を合わせて示しており, 両測定とも定性的には同じ振舞となっている. (a) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ はグラファイト基板の場合, 小さい基板振幅からおよそ 0.2 nm までは一定の値を示し, その後減少する. C_{60} の場合は小さい振幅から 0.8 nm まで一定の値を示し, その後減少する. 一方, (b) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$ はグラファイト基板の場合, ピークを示すのは 0.3 nm 付近で, C_{60} の場合は 0.8 nm 付近である. 0.8 nm は C_{60} 結晶の [111] 面の格子定数に近い. これらの結果から共振周波数の変化と Q 値の変化は基板

振幅が格子定数付近で振舞を変えることが分かった。

これらの結果からすべり距離あたりの平均エネルギー散逸，つまり平均動摩擦力を求められる．図 2.14(c) は平均動摩擦力の基板振幅依存性を示している．小さい基板振幅ではグラファイト基板と C₆₀ 蒸着膜ともに基板振幅に対して比例して上昇する．その後，格子定数付近の基板振幅で急激に上昇し，さらにそれ以上の振幅ではほぼ一定となる．つまり，格子定数より小さな基板振幅 (すべり距離) では摩擦力は速度に比例する粘性摩擦的な振舞を示し，格子定数を超える振幅では速度に依らない動摩擦的な振舞を示すことが明らかになった．

このような平均動摩擦力の基板振幅依存性は定性的には 1 次元トムリンソンモデルで説明できる．1 次元トムリンソンモデルでは基板を正弦波で変化する周期ポテンシャル，AFM 探針と接触面の弾性変形による効果を質量 m と質点とばね定数 K のばねに置き換える．また，エネルギー散逸は AFM 探針と基板運動の相対速度に比例する粘性摩擦と仮定する．このモデルによると，小振幅領域では質点は周期ポテンシャルの極小付近で振動するのに対し，格子間隔よりも大きい振幅領域では質点が基板の周期ポテンシャル障壁を乗り越えるナノ滑りが起こるため，エネルギー散逸が大きくなると考えられる．さらに大きな振幅領域でのエネルギー散逸は，質点が乗り越えたポテンシャル障壁の数に比例する．そのため，単位長さあたりのエネルギー散逸，つまり，平均動摩擦力は一定になると考えられる．このように先行研究により基板ポテンシャル周期とすべり距離 (基板振幅) との関係が明らかになっている．

図 2.14(c) の実線および破線は，それぞれグラファイト基板および C₆₀ 蒸着膜のモデル計算である．ここで重要なのはモデル計算ではエネルギー散逸に関するパラメータは粘性摩擦の比例定数 η のみであり，この一つのパラメータで振動振幅の広い範囲について測定結果を定性的に説明できるということである．

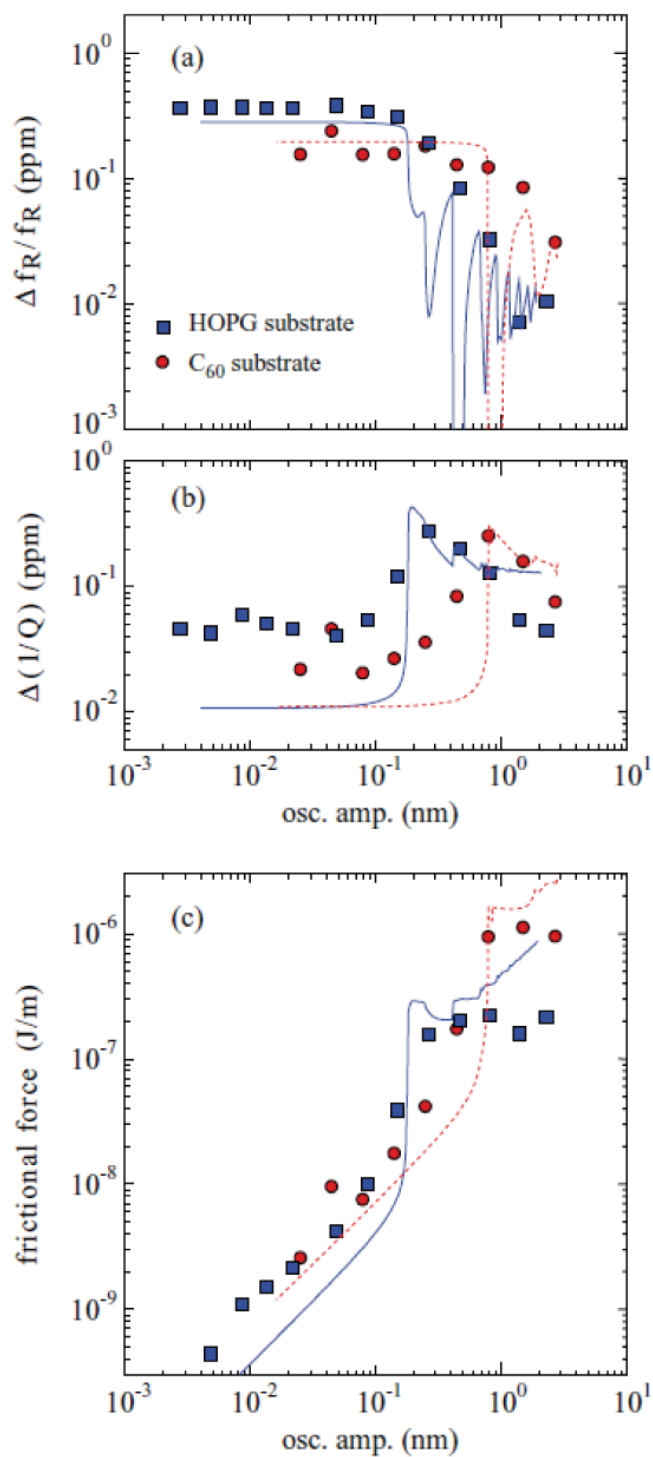


図 2.14 (a) 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$, (b) Q 値の変化 $\Delta(1/Q)$, (c) 平均動摩擦力の基板振幅依存性. グラファイト基板 (■) およびフラーレン基板 C_{60} (●)[10].

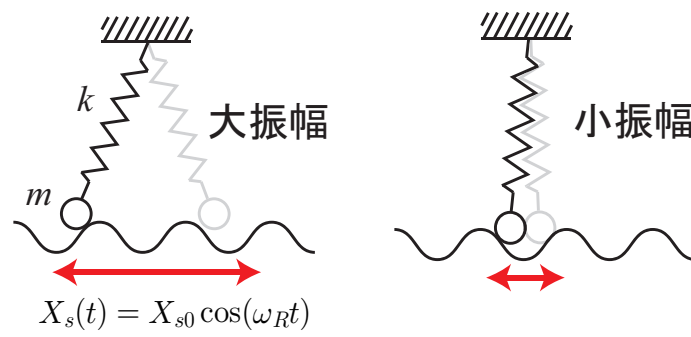


図 2.15 1次元 Tomlinson モデル

第 3 章

実験原理

我々の研究室ではコンタクトモードの原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバランス (QCM) を組み合わせることで、ナノ接触におけるすべり摩擦を測定できるエネルギー散逸顕微鏡 (AFM-QCM) を開発してきた。水晶振動子にかかる励起電圧を変えることで \AA 以下のオーダーまで振動振幅 (すべり距離) を制御できる。ナノスケール接触面の有効的な弾性力とエネルギー散逸率を、水晶振動子の共振周波数と Q 値の変化から求めることができる。ここでは、主に荷重の測定・制御に使われる AFM と、主に基板に働く応力や摩擦力を測定するために使われる QCM の原理を説明する。

3.1 AFM の原理

AFM とはカンチレバー (片持ち梁) の先端についた鋭い探針を試料表面に接触させ、探針と試料との間に働くファンデルワールス力などの力をカンチレバーのたわみやねじれから読み取り、測定・制御するものである。Binnig らによって AFM が開発された当初は、カンチレバーのたわみを検出する方法として STM が用いられた。導電性の AFM カンチレバーの背面に STM 探針を近づけ、その間のトンネル電流を測ることでカンチレバーのたわみの変位を測定していた [11]。その後半導体のエッチング技術が発達したことにより、安価なシリコン (Si) や窒化シリコン (Si_3N_4) 製のカンチレバーが主流となった。本研究では Si_3N_4 製カンチレバーの背面にレーザー光を当て、反射光をフォトダイオードで検出して変位を測定する「光てこ方式」を用いた。

3.1.1 カンチレバー

カンチレバーには様々な形状のものがああり、主に短冊 (長方形) 型と V-Shaped (V 型) と呼ばれる三角形型がある。AFM によりトポ像を測定する場合はねじれにくくたわみやすいバネ定数の小さな V 型カンチレバーはよく用いられる。これに対して水平力を測定

する FFM などでは比較的ねじれやすい短冊型のカンチレバーがよく用いられる。本研究ではカンチレバーは主にトポ像の取得を目的として使われるため、V型カンチレバーを用いることにした。

図 3.1 は V 型カンチレバーの模式図である。カンチレバーの先端についた探針が試料に接触するとカンチレバーがたわみ、トルクが発生することで試料に荷重をかける。したがってカンチレバーのたわみやねじれのバネ定数は荷重や水平力の測定・制御のために重要な要素である。V 型カンチレバーの垂直方向のバネ定数の計算にはいくつかの式が提案されているが、1995 年に J. E. Sader が提案したものが次式である [12]。

$$k = \frac{Et^3d}{2L^3} \cos \theta \left\{ 1 + \frac{4d^3}{b^3} (3 \cos \theta - 2) \right\}^{-1} \quad (3.1.1)$$

ここで E はカンチレバーの素材のヤング率である。これはカンチレバー先端の探針に、左右対称の荷重が加わったときを仮定している。この式による計算結果は有限要素法による計算結果と 2% 以下の誤差がある。図 4.2, 表 4.2 に示したカタログ値を用いて、測定に使用した TR400PSA について計算すると、

$$k_{cal} = 0.016 \text{ N/m} \quad (3.1.2)$$

となる。パラメータとして $E = 1.5 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$, $t = 0.4 \mu\text{m}$, $d = 30.2 \mu\text{m}$, $L = 200 \mu\text{m}$, $b = 166 \mu\text{m}$, $\theta = 22.5^\circ$ を用いた。TR400PSA のカンチレバーのばね定数のカタログ値は 0.02 N/m である。実際に用いたカンチレバーの形と比較して、図 3.1 の模式図は簡略化されており、カタログ値と計算値の誤差の要因となっていると考えられる。

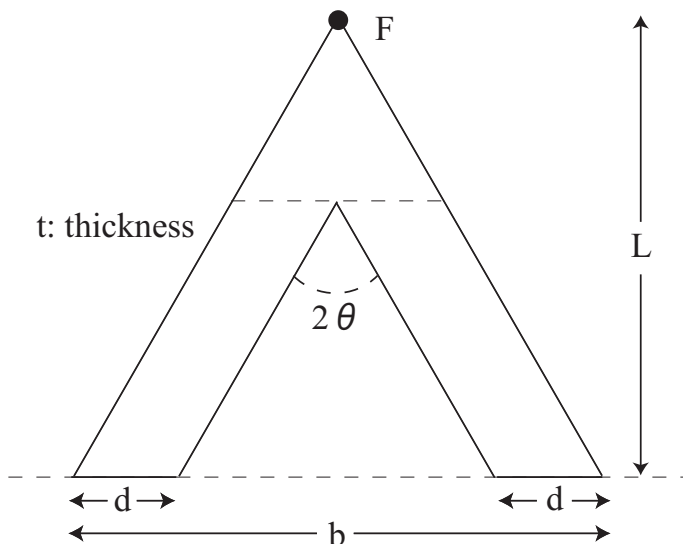


図 3.1 V 型カンチレバーの模式図。F 点は探針の先端位置を意味する。

3.1.2 光てこ方式 AFM のカンチレバー変位測定

光てこ型カンチレバーでは、カンチレバー背面のミラー部分にレーザー光を集光し、その反射光を 2 または 4 分割フォトダイオードで検出することでカンチレバーのたわみ及びねじれを測定する。フォトダイオードは半導体の受光素子に光が当たると光の強度に応じて光電流を生じる。分割されたフォトダイオードのそれぞれの素子からの光電流量の差を見ることでレーザー光のスポット位置の変化を検出するのである。実際には I-V 変換回路を通じて光電流を電圧に変換して検出し、それぞれの光電圧差を測定することでフォトダイオードにおけるスポット位置の変位、つまりカンチレバーのたわみやねじれを測定している。

カンチレバーの先端が δz 変位したときのカンチレバーの傾き $\delta\theta$ は

$$\delta z = \frac{3L\delta\theta}{2} \quad (3.1.3)$$

で表される。カンチレバーの先端が $\delta\theta$ 傾くとレーザーの反射光の角度は $2\delta\theta$ 変化する。カンチレバーの先端から 4 分割フォトダイオードまでの距離を D とすると、スポット位置の変位 δs は

$$\delta s = D \tan(2\delta\theta) \approx 2D\delta\theta \quad (3.1.4)$$

で表される。スポットの直径を $2s$ とするとスポット径に対するスポット位置の変位は

$$\frac{\delta s}{s} = \frac{2D\delta\theta}{s} \quad (3.1.5)$$

$$= \frac{4}{3} \frac{D\delta z}{Ls} \quad (3.1.6)$$

となる。4 分割フォトダイオードの距離 D とスポット径 $2s$ は比例の関係にあり、 $D/2s$ はレンズの広がり角によって決まる。カンチレバーからレーザー光が漏れると、試料表面に当たりその反射光もフォトダイオードに入ってしまう。測定のノイズとなる可能性があるため、レーザー光のスポット径はカンチレバーの幅以下に絞るのが理想である。

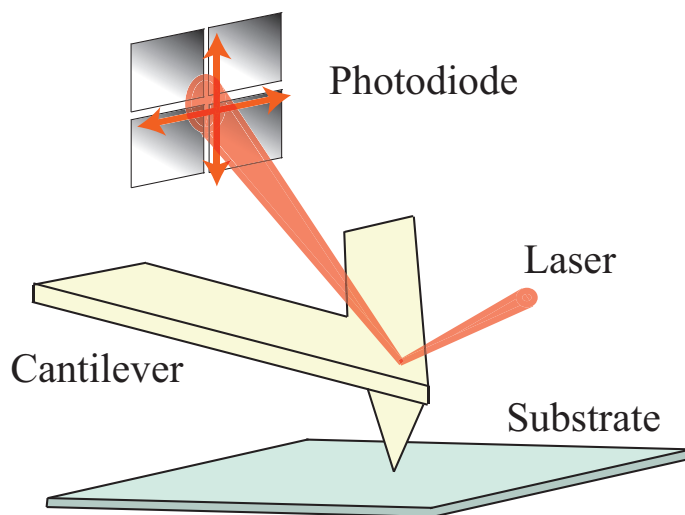


図 3.2 光てこ方式 AFM の概念図.

レーザー光がフォトダイオードに入射すると、フォトダイオードは光電流を発生させるが、その電流はとても微量である。よって I-V 変換回路で電圧に変換して出力することで計測を容易にする必要がある。この回路は一般的にトランスインピーダンスアンプと呼ばれ、オペアンプを用いて作製される [13]。図 3.3 は一般的なトランスインピーダンスアンプの回路図ある。フォトダイオードの等価回路は図中の赤線内の回路で表される。

トランスインピーダンスアンプのゲインは R_2 によって決定される。フォトダイオードからの光電流を I_{in} とし、そのときの出力電圧 V_{out} とすると、

$$R_2 = \frac{V_{out}}{I_{in}} \quad (3.1.7)$$

となる。研究に使用したフォトダイオード (S5981 浜松ホトニクス) の受光感度は 0.4 A/W であり、使用した半導体レーザーの出力パワーは 1 mW 程度である。また、オペアンプの出力可能電圧は $\pm 15 \text{ V}$ であり、出力が飽和しないように R_2 を設定する必要がある。よって

$$R_2 = \frac{15 \text{ V}}{0.4 \text{ A/W} \times 1 \times 10^{-3} \text{ W}} \sim 37.5 \text{ k}\Omega \quad (3.1.8)$$

よりも小さな R_2 を設定しなければならない。本研究では R_2 に $33 \text{ k}\Omega$ の抵抗を用いた。

C_2 はトランスインピーダンスアンプの負帰還安定性を確保するために必要である。

$$C_2 = \sqrt{\frac{C_1 + C_{in}}{2\pi \times Q^2 \times \text{GBW} \times R_2}} \quad (3.1.9)$$

ここで C_1 はフォトダイオードによって決まる容量であり, C_{in} は使用するオペアンプの入力容量である. 一般的に C_{in} は C_1 と比較して小さい値であり $C_1 + C_{in} \sim C_1$ と近似できる. S5981 の容量はデータシートより 35 pF である. Q は回路の安定性とセトリング特性 (待ち時間) を決める定数で, 臨界制動条件において $Q = 1/\sqrt{2}$ である. また, GBW はオペアンプの利得帯域幅のことであり, 本研究で使した LF412 の場合, 4 MHz である. よって回路を安定させるためには, C_2 の値を

$$C_2 \sim \sqrt{\frac{35 \times 10^{-12} \text{ F}}{\pi \times 4 \times 10^6 \text{ Hz} \times 33 \times 10^3 \Omega}} = 9.2 \text{ pF} \quad (3.1.10)$$

より大きくすれば良い. 本研究では $C_2 = 47 \text{ pF}$ とした.

このトランスインピーダンスアンプのノイズゲインが増加しはじめる極周波数 f_z とカットオフ周波数 f_p が存在する. 本研究に使した R_2 と C_2 を用いてそれらを計算すると,

$$f_z = \frac{1}{2\pi C_2 R_2} = \frac{1}{2\pi \times 47 \times 10^{-12} \text{ F} \times 33 \times 10^3 \Omega} \approx 100 \text{ kHz} \quad (3.1.11)$$

$$f_p = \frac{1}{2\pi C_1 R_2} = \frac{1}{2\pi \times 35 \times 10^{-12} \text{ F} \times 33 \times 10^3 \Omega} \approx 140 \text{ kHz} \quad (3.1.12)$$

となる. AFM-QCM において表面スキャン測定を行う周期は 1 点あたり 0.02 ~ 0.3 s 程度なので, これらの周波数は十分に高い. このように I-V 変換回路すなわちトランスインピーダンスアンプは設計されている.

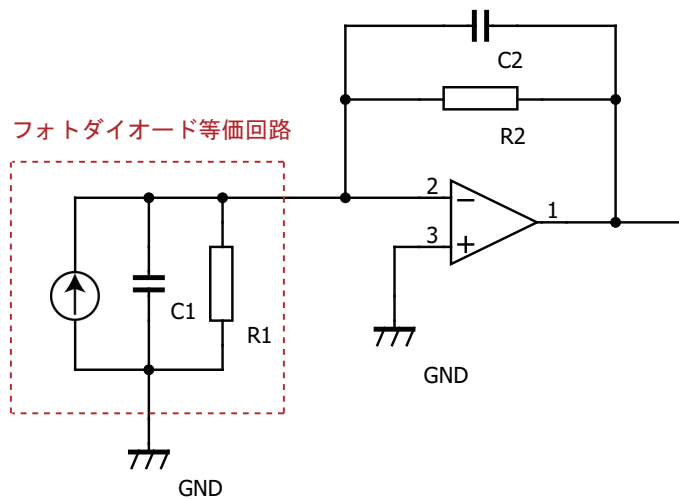


図 3.3 トランスインピーダンスアンプ.

続いて 4 分割ダイオードでどのように AFM および FFM の測定を行うかについて説明する. 4 分割フォトダイオードではそれぞれの素子が受けた光の強度を知ることができ

る。I-V 変換回路を通じてそれぞれを光電圧にした後、それらを加減算することでカンチレバーのたわみ (AFM シグナル) 及びねじれ (FFM シグナル) を測定できる。カンチレバーのたわみ (AFM シグナル) は垂直方向の動きであるため、光のスポットの動きは 4 分割フォトダイオードに対して、

$$V_{\text{AFM}} = (\text{上部の受光量}) - (\text{下部の受光量}) \quad (3.1.13)$$

となる。またカンチレバーのねじれ (FFM シグナル) は水平方向の動きであるため、光のスポットの動きは

$$V_{\text{FFM}} = (\text{左部の受光量}) - (\text{右部の受光量}) \quad (3.1.14)$$

となる。よって図 3.4 のようにチャンネルが割り当てられているとすると、

$$V_{\text{AFM}} = (V_1 + V_2) - (V_3 + V_4) \quad (3.1.15)$$

$$V_{\text{FFM}} = (V_1 + V_4) - (V_2 + V_3) \quad (3.1.16)$$

となるように加減算回路を組めば、カンチレバーのたわみやねじれを光電圧から測定できる。また、この加減算回路はローパスフィルターも兼ねており、

$$f_p = \frac{1}{2\pi C_1 R_2} = \frac{1}{2\pi \times 330 \times 10^{-12} \text{ F} \times 20 \times 10^3 \Omega} \approx 24 \text{ kHz} \quad (3.1.17)$$

となり、高周波成分をカットできるように設計されている。図 3.5 は実際に測定に使用したトランスインピーダンスおよび加減算回路である。PD1~4 と $V_1 \sim V_4$ を対応させ、加減算回路で AFM シグナルおよび FFM シグナルをそれぞれ出力している。

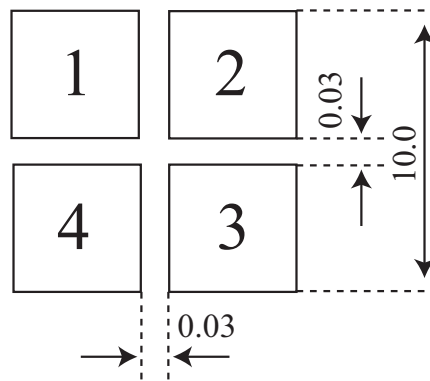


図 3.4 Si PIN フォトダイオード S5981 の寸法。単位は mm.

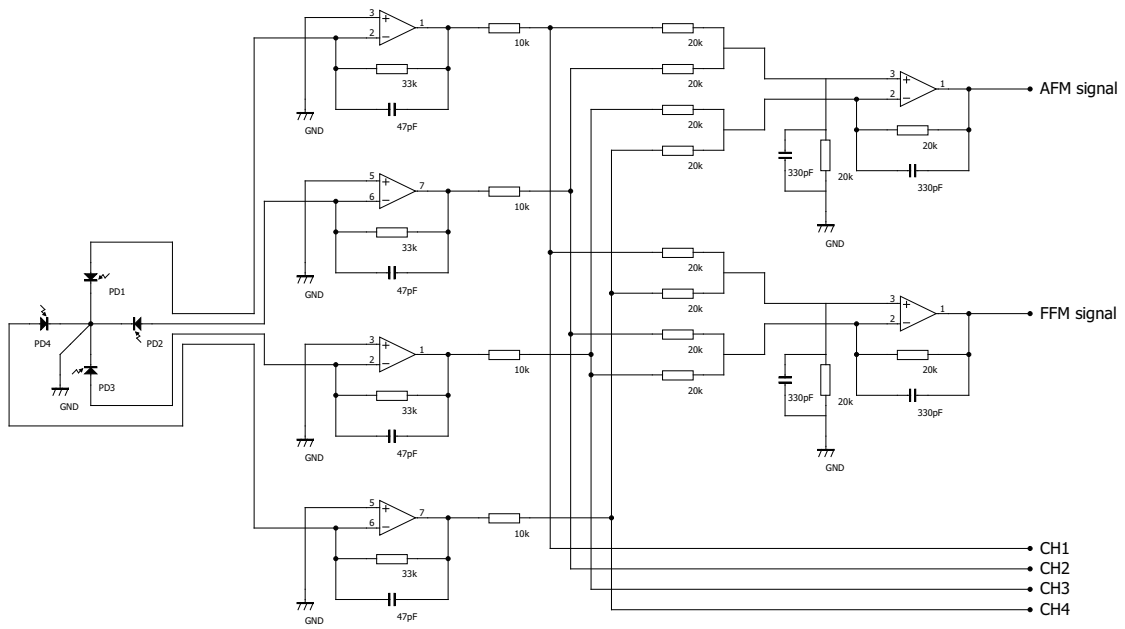


図 3.5 トランスインピーダンスアンプおよび加減算回路. オペアンプは AD8512 または AD8513 を使用した.

3.2 QCM の原理

我々の研究室では，測定試料を水晶振動子に貼り付けることで，AFM 探針-試料基板間のナノスケール接触面における応力や摩擦力を水晶振動子の共振周波数および Q 値の変化から測定している．ここでは水晶振動子を用いたセンシング技術である水晶マイクロバランス (QCM) 法について説明する．

3.2.1 水晶振動子の切り出し角度と物性定数

水晶は圧電体であり，外部から力を加えると誘電分極により電圧を発生する (ピエゾ効果)．そして反対に，電圧を加えると結晶が歪む (逆ピエゾ効果)．また水晶は厚さや切り出し角によって固有の共振周波数を持っており，交流電圧を印加することで振動する． Q 値が高く周波数精度が高いことから，現在でも時計やテレビ，カーナビ，携帯電話やコンピュータなどの基準信号・タイミング制御信号として広く利用されている．水晶は石英 (SiO_2) でできており，現在の水晶振動子は人工的に作られた水晶でできている． $573\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で結晶化された水晶は α -水晶 (低温水晶) と呼ばれ， $573\text{ }^\circ\text{C}$ では圧電性のない β -水晶 (高温水晶) へと変化する．我々の研究室では SC-cut や AT-cut，音叉型と呼ばれる水晶振動子を利用しているが，それらは α -水晶の結晶軸に対してどの角度に切り出したかによって決まる．

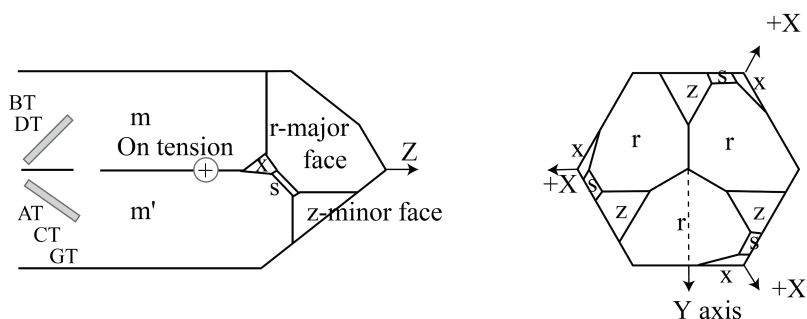


図 3.6 水晶の切り出し角度.

α -水晶は 1 つの 3 回対称軸と，4 つの 2 回対称軸を持つ．そのうちのひとつを X_1 と置き，右手系直交座標 $X_i (i = 1, 2, 3)$ を考える． X_i 座標において X_3 軸周りを ϕ 回転させ，さらに X_1 軸回りを θ 回転させた座標を x_i とする． x_i 座標の方向余弦 l_{ij} は X_i 座標に対

して,

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} \quad (3.2.1)$$

そして

$$\begin{aligned} l_{11} &= \cos \phi & l_{12} &= \sin \phi & l_{13} &= 0 \\ l_{21} &= -\sin \phi \cos \theta & l_{22} &= \cos \phi \cos \theta & l_{23} &= \sin \theta \\ l_{31} &= \sin \phi \sin \theta & l_{32} &= -\cos \phi \sin \theta & l_{33} &= \cos \theta \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

となる [14]. 水晶の厚さは x_2 軸と平行にカットされ, また, そのエッジは x_1 と平行にカットされる.

水晶の物性定数である弾性定数 c_{rstu} , ピエゾ電気定数 e_{rst} , 誘電率 ϵ_{rs} は回転後座標 x_i におけるものであり, X_i 軸におけるそれぞれの物性定数を c_{ijkl}^0 , e_{ijk}^0 , ϵ_{ij}^0 とすると,

$$\begin{aligned} c_{rstu} &= c_{ijkl}^0 l_{ri} l_{sj} l_{tk} l_{ul} \\ e_{rst} &= e_{ijk}^0 l_{ri} l_{sj} l_{tk} \\ \epsilon_{rs} &= \epsilon_{ij}^0 l_{ri} l_{sj} \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

の全ての i, j, k に対しての足し合わせである. α -水晶の場合, その対称性から簡約化され, まとめると,

$$\begin{aligned} c_{rstu} &= c_{11}^0 \left[l_{r1} l_{s1} l_{t1} l_{u1} + l_{r2} l_{s2} l_{t2} l_{u2} + \frac{1}{2} (l_{r1} l_{s2} + l_{r2} l_{s1}) (l_{t1} l_{u2} + l_{t2} l_{u1}) \right] \\ &+ c_{12}^0 \left[l_{r1} l_{s1} l_{t2} l_{u2} + l_{r2} l_{s2} l_{t1} l_{u1} - \frac{1}{2} (l_{r1} l_{s2} + l_{r2} l_{s1}) (l_{t1} l_{u2} + l_{t2} l_{u1}) \right] \\ &+ c_{13}^0 (l_{r1} l_{s1} l_{t3} l_{u3} + l_{r3} l_{s3} l_{t1} l_{u1} + l_{r2} l_{s2} l_{t3} l_{u3} + l_{r3} l_{s3} l_{t2} l_{u2}) \\ &+ c_{14}^0 [(l_{r1} l_{s1} - l_{r2} l_{s2}) (l_{t2} l_{u3} + l_{t3} l_{u2}) + (l_{t1} l_{u1} - l_{t2} l_{u2}) (l_{r2} l_{s3} + l_{r3} l_{s2}) \\ &\quad + (l_{r3} l_{s1} + l_{r1} l_{s3}) (l_{t1} l_{u2} + l_{t2} l_{u1}) + (l_{r1} l_{s2} + l_{r2} l_{s1}) (l_{t3} l_{u1} + l_{t1} l_{u3})] \\ &+ C_{33}^0 (l_{r3} l_{s3} + l_{t3} l_{u3}) \\ &+ c_{44}^0 [(l_{r2} l_{s3} + l_{r3} l_{s2}) (l_{t2} l_{u3} + l_{t3} l_{u2}) + (l_{r3} l_{s1} + l_{r1} l_{s3}) (l_{t3} l_{u1} + l_{t1} l_{u3})] \\ e_{rst} &= e_{11}^0 (l_{r1} l_{s1} l_{t1} - l_{r1} l_{s2} l_{t2} - l_{r2} l_{s1} l_{t2} - l_{r2} l_{s2} l_{t1}) \\ &+ e_{14}^0 (l_{r1} l_{s2} l_{t3} + l_{r1} l_{s3} l_{t2} - l_{r2} l_{s3} l_{t1} - l_{r2} l_{s1} l_{t3}) \\ \epsilon_{rs} &= \epsilon_{11}^0 (l_{r1} l_{s1} + l_{r2} l_{s2}) + \epsilon_{33}^0 l_{r3} l_{s3} \end{aligned}$$

となる [14]. さらに, α -水晶の Bechmann 値は

$$\begin{aligned} c_{11}^0 &= 86.74 & c_{14}^0 &= -17.91 & e_{11}^0 &= 0.171 & e_{14}^0 &= -0.0406 \\ c_{12}^0 &= 6.98 & c_{33}^0 &= 107.2 & \epsilon_{11}^0 &= 39.21 & \epsilon_{33}^0 &= 41.03 \\ c_{13}^0 &= 11.91 & c_{44}^0 &= 57.94 & & & & \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

であり, c_{pq}^0 , c_{ip}^0 , c_{ij}^0 の単位はそれぞれ 10^9 N/m², C/m², 10^{-12} F/m である [15]. これを元に SC-cut や AT-cut の切り出し角度に応じて計算することで, それぞれの物性定数を求めることができる.

3.2.2 水晶振動子の基板振幅

水晶振動子の厚みすべり振動の基板振幅を制御できることは QCM の重要なテクニックのひとつであり、水晶に印加する交流電圧を変化させることで振幅をコントロールできる。Johannsmann らは Mason 等価回路モデルを元に水晶振動子の振動振幅を推測した [16]。さらに、この式による計算結果と AFM や SEM を用いた実験による振幅測定の結果とを比較し、計算結果が実験結果と一致することを確認している。水晶振動子の片基板振幅 A_u は

$$A_u = \frac{4}{(\pi n)^2} d_{26} Q V_{in} \quad (3.2.5)$$

と表され、 n は振動モード、 d_{26} は圧電歪み定数、 Q は水晶振動子の Q 値、 V_{in} は入力電圧の片振幅である。 d_{26} はピエゾ電気定数 e_{26} 水晶の剛性率 G_q を用いて

$$d_{26} = \frac{e_{26}}{G_q} \quad (3.2.6)$$

と表される。ここでの G_q は切り出した角度における水晶の剛性率であり c_{66} に対応する。SC-cut 水晶振動子の場合、その切り出し角度は $(\phi, \theta) = (21^\circ 56', 33^\circ 15')$ であり、前節の式から e_{26} 、 c_{66} を計算すると

$$e_{26} = -2.947 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2 \quad (3.2.7)$$

$$c_{66} = 38.70 \times 10^9 \text{ N/m}^2 \quad (3.2.8)$$

となる。これより SC-cut 水晶振動子における d_{26} の値は

$$d_{26} = 7.6 \times 10^{-13} \text{ m/V} \quad (3.2.9)$$

である。

3.2.3 水晶振動子によるエネルギー散逸および有効的な弾性力の測定

我々は AFM 探針が試料基板に及ぼした摩擦力や弾性力などの力を QCM 法によって測定している。QCM 法では基板に働いた周期的な力 $F_{\text{sub}}(t)$ に対して同位相成分を周波数変化 $\Delta f_R/f_R$ として、 90° 成分を Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ として検出している [17]。

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = -\frac{1}{\omega_R M_c} \text{Re} \left(\frac{j F_{\text{sub},0}}{v_{\text{sub},0}} \right) \quad (3.2.10)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = -\frac{2}{\omega_R M_c} \text{Im} \left(\frac{j F_{\text{sub},0}}{v_{\text{sub},0}} \right) \quad (3.2.11)$$

ここで M_C は水晶振動子の質量, $f_R(\omega_R)$ は共振周波数 (共振角振動数), $v_{\text{sub},0}$ は基板の振動速度の最大値である. 基板に働く弾性力の有効的なバネ定数として κ を導入すると共振周波数変化は

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = \frac{\pi}{\omega_R^2 M_C} \kappa \quad (3.2.12)$$

となる. よって共振周波数の変化を測定すれば, 接触面の有効的なバネ定数を求めることができる. さらに Q 値の逆数の変化は接触面のエネルギー散逸率 D と結びつき,

$$\Delta D = \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{\Delta E}{2\pi E} \quad (3.2.13)$$

となる. ここで, ΔE は 1 サイクルあたりのエネルギー散逸, E は振動により振動子に蓄えられるエネルギーである. Q 値と振動振幅 A は外力一定の条件下では比例する. したがって変化前の Q 値および振幅を Q_0 および A_0 , 変化後の Q 値および振幅を Q' および A' とすると, $Q'/Q_0 = A'/A_0$ の関係が成り立つ. このとき, エネルギー散逸率の変化は

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{1}{Q'} - \frac{1}{Q_0} \quad (3.2.14)$$

$$= \frac{1}{Q_0} \frac{A_0}{A'} - \frac{1}{Q_0} \quad (3.2.15)$$

$$= \left(\frac{A_0 - A'}{A'} \right) \frac{1}{Q_0} \quad (3.2.16)$$

となる. 外力一定という条件は, 実験において水晶振動子に印加する交流電流を一定にすることである. したがって水晶振動子への入力電圧を一定にしながら, 水晶振動子の出力電圧の変化を測定することにより, エネルギー散逸率 $\Delta(1/Q)$ の変化を求めることができる.

3.2.4 共振周波数の追尾方法

前節のように QCM 法でエネルギー散逸や有効的な弾性力を測定するためには，水晶振動子を常に共振状態に保たなければならない．AFM 探針と試料基板とのすべり摩擦によって変化した共振周波数や振幅の変化を正確に測定する必要がある．ここでは，ロックインアンプによる信号検出と共振周波数の追尾方法について説明する．

ロックインアンプによる信号検出

水晶振動子からの出力信号には測定したい信号の他にも様々なノイズが含まれている．ロックインアンプは入力信号と参照信号を掛けあわせ，入力信号のうちの参照信号と同じ周波数の信号成分を取り出し，その電圧や電流と，参照信号との位相差をそれぞれ測ることができる．測定では，ロックインアンプの参照信号には水晶振動子への入力と同じ信号を，ロックインアンプの入力信号には水晶振動子からの出力を，それぞれ入力する．発振器から水晶振動子への入力信号，すなわちロックインアンプ参照信号を

$$V_{\text{ref}} = A_{\text{ref}} \cos(\omega t) \quad (3.2.17)$$

とし，水晶振動子からの出力信号を

$$V_{\text{out}} = A_{\text{out}} \cos(\omega t - \theta) \quad (3.2.18)$$

とする． θ は水晶振動子における位相遅れである．ロックインアンプは参照信号と同相成分 $V_{\text{ref1}} = V_{\text{ref}}$ と， 90° 位相のずれた成分 V_{ref2} を入力信号 V_{in} を掛け合わせる．参照信号と同相成分の入力信号を掛け合わせると

$$V_{\text{M1}} = A_{\text{out}} A_{\text{ref1}} \cos(\omega t - \theta) \cos(\omega t) \quad (3.2.19)$$

$$= \frac{1}{2} A_{\text{out}} A_{\text{ref1}} \{ \cos \theta + \cos(2\omega t - \theta) \} \quad (3.2.20)$$

となる．第1項は直流成分，第2項は高周波の交流成分である．さらにこの信号 V_{M1} をローパスフィルター (LPF) を通して高周波成分をカットすると，

$$V_{\text{M1+Filter}} = \frac{1}{2} A_{\text{out}} A_{\text{ref1}} \cos \theta \quad (3.2.21)$$

となる．同様に 90° 成分についても掛け合わせると

$$V_{\text{M2}} = A_{\text{out}} A_{\text{ref2}} \cos(\omega t - \theta) \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad (3.2.22)$$

$$= \frac{1}{2} A_{\text{out}} A_{\text{ref2}} \left\{ \cos \left(\theta + \frac{\pi}{2} \right) + \cos \left(2\omega t - \theta - \frac{\pi}{2} \right) \right\} \quad (3.2.23)$$

となる。同様に LPF を通して高周波成分をカットすると、

$$V_{M2+Filter} = \frac{1}{2} A_{out} A_{ref2} \cos\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2} A_{out} A_{ref2} \sin\theta \quad (3.2.24)$$

となる。この $V_{M1+Filter}$, $V_{M2+Filter}$ の 2 成分から水晶振動子の出力信号の振幅 A_{out} と位相差 θ を求めることができる。

$$A_{out} = \frac{2}{A_{ref}} \sqrt{(V_{M1+Filter})^2 + (V_{M2+Filter})^2} \quad (3.2.25)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{V_{M2+Filter}}{V_{M1+Filter}}\right) \quad (3.2.26)$$

この信号をモニターすることで振動振幅の変化を測定し、さらに共振周波数追尾のためのフィードバック制御を行うのである。

共振周波数追尾のためのフィードバック制御

我々は水晶振動子を常に共振状態にロックするために、水晶振動子の出力信号の同相 (cos) 成分を制御している。水晶振動子の出力信号は回路による位相遅れが生じる。そのため図 3.7(左) のような歪んだ曲線に対して、位相補正およびオフセット電圧補正を行うことで、図 3.7(右) のように同相 (cos) 成分は共振周波数に対して反対称になるように、また 90° (sin) 成分が対称的になるようにする。

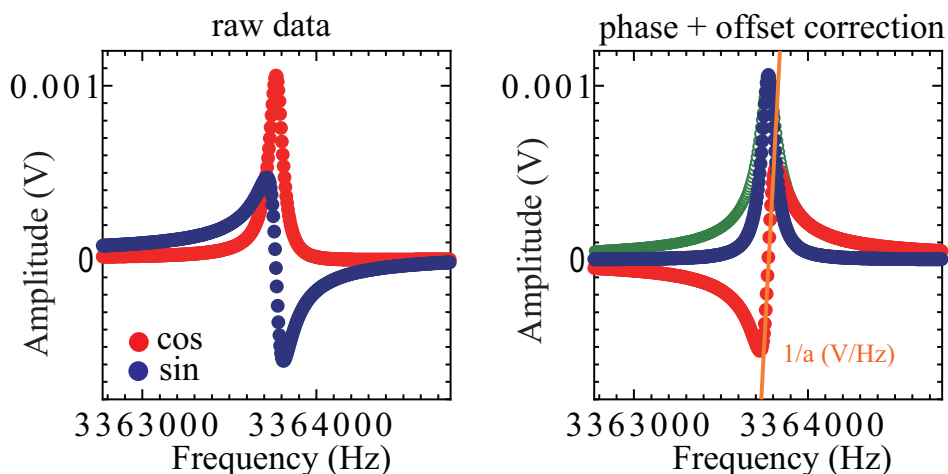


図 3.7 3 MHz SC-cut 水晶振動子の共鳴曲線。ファンクションジェネレータからの出力は 280 mV_{pp} で 20 dB 減衰した水晶振動子に入力している。(左) 生データ, (右) 位相およびオフセット電圧補正後の曲線。補正後の cos 成分のゼロクロス付近の傾きがフィードバック制御に使われる。

このように補正を加えた cos 成分のゼロ点は共振周波数点と一致する。つまり cos 成分

が常に0になるようにフィードバック制御を行えば共振状態に常にロックできる。具体的な手順としては、共振点付近の \cos 成分の傾き a Hz/V を比例定数に用いて比例 (P) 制御を行っている。出力電圧の補正後の \cos 成分が +1 V の場合は、 $+a$ Hz だけ共振点からずれていることになる。そこで発振器の出力周波数を $-a$ Hz 変化させれば、共振状態をキープすることができるのである。

3.3 ピエゾ駆動機構

本研究では AFM 探針に対して水平方向の位置制御や垂直方向の荷重制御のために、Attocube 社製のリニアポジショナーや富士セラミックス社製のピエゾチューブが用いられている。ここではそれらの動作原理について説明する。

Attocube 社製 ANPz100 および ANPx101

測定では水平方向の位置制御のために 2 つの ANPx101 を用い、垂直方向の粗動駆動のために ANPz100 を用いている。リニアポジショナーはピエゾ素子の逆圧電効果と摩擦による慣性駆動を利用して位置制御を行っている。リニアポジショナー内のピエゾアクチュエーターに対してノコギリ歯状の波形を入力することで動作する。リニアポジショナーは主に、ピエゾアクチュエーターとガイディングロッド、試料台から成り立つ。ノコギリ歯に対するリニアポジショナーの動きを図 3.8 に示した。

1. 静止している状態。
2. ゆっくり印加電圧を上げることで、ピエゾアクチュエーターが伸びるのに対して試料台も一緒に動く。
3. 急激に電圧を下げるとピエゾアクチュエーターは素早く縮むが、試料台は慣性によりその位置に残る。

これを繰り返すことにより、ピエゾポジショナーの試料台は連続したノコギリ波に対して尺取り虫のように動く。また、ノコギリ波の振幅の大きさを変えることにより、1 ステップ当たり移動距離も制御できる。校正結果によると ANPx101 および ANPz100 は 1V で 50 nm 伸び、最大変位はおよそ 5 mm である。

ANPx101 と ANPz100 は、Attocube 社製の高電圧アンプ ANC300 を用いることで簡単にノコギリ波で制御することができ、さらにはオフセット電圧制御をすることで微動機構としても利用できる。xy スキャンで表面観察を行うときはこのオフセット制御を利用して測定している。

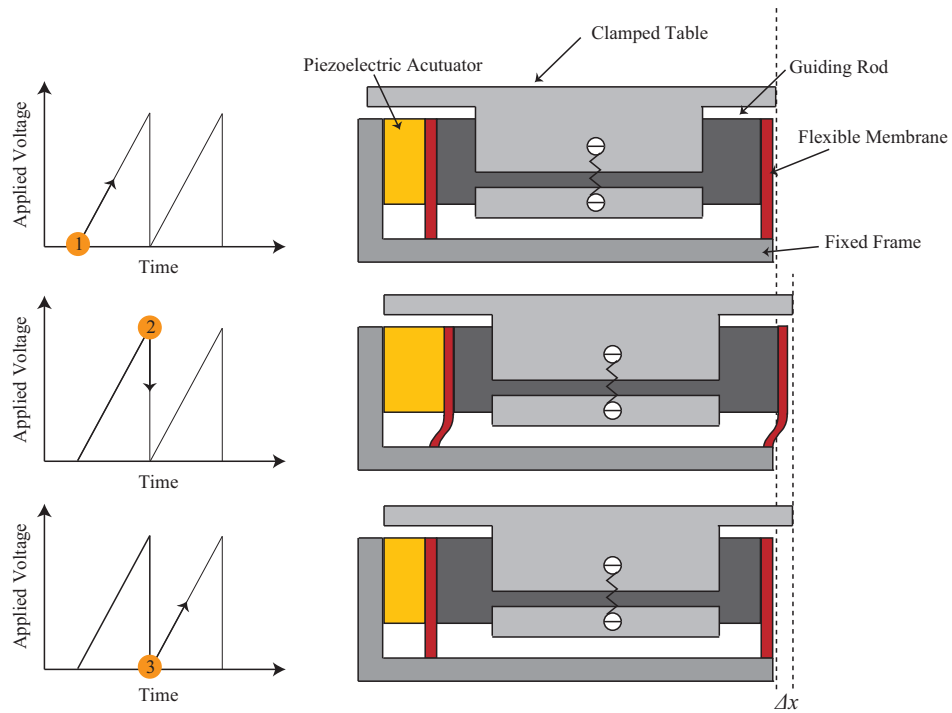
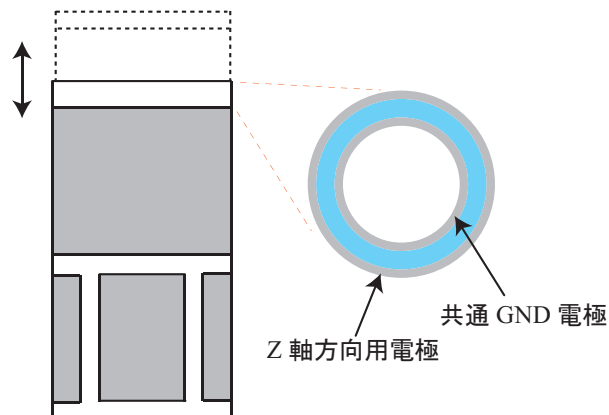


図 3.8 慣性駆動の原理.

荷重の制御には細かな制御を必要とするため、微動機構として富士セラミックス社のピエゾチューブ（型番：Z20H9 × 10C-EYX (C-601) 5 分割）を用いた。図 3.9 にピエゾチューブの概要図を示す。内側の GND に対して外側の電極に電圧を印加すると、逆ピエゾ効果により垂直方向に伸びる。校正結果によると 3.59 nm/V の割合で z 方向に伸びるため、ANPz100 より細かな位置制御を行えることが分かる。

図 3.9 ピエゾチューブ z 方向用電極の概念図.

3.4 トポ像の取得モード

AFM-QCM によるエネルギー散逸像は、基板に AFM 探針を接触させた状態で x, y 方向に走査させることにより得られる。このとき一般的にふたつの測定モードがあり、それぞれ Constant-height モード、Constant-force モードと呼ばれる。

Constant-height モードの場合、基板に探針を接触させて走査すると、基板の凹凸に合わせてカンチレバーのたわみが変化する。AFM シグナルの変化や共振周波数の変化、基板振幅の変化などから像を取得することができる。

一方 Constant-force モードでは、荷重を一定に保つためにピエゾチューブなどの駆動機構をフィードバック制御しながら走査する。荷重が一定であるため、理想的には AFM シグナルは一定であり、AFM シグナルからの AFM 像は得られない。しかしながら、荷重を一定に保つために駆動機構に送られたフィードバック電圧は基板の凹凸を反映して出力されるため、フィードバック電圧から AFM 像を得ることができる。また基板振幅の変化による像 (エネルギー散逸像) は高感度に測定できる。

Constant-force モードは、試料に必要以上に大きな荷重をかけて試料を傷つける恐れが少なく、また凹凸の大きな試料の場合でも探針が基板から離れることなく測定できる、などのメリットがある。また摩擦力は一般的に荷重に比例するので、一定荷重の摩擦力測定は重要である。デメリットとしてはフィードバック制御の積算時間のために、スキャン時間が延びてしまうことなどが挙げられる。

フィードバック制御回路

図 3.10 は Constant-force モードのためのフィードバック制御回路として設計・作製した PI 制御回路の回路図である。主にレファレンス電圧源、減算回路、加算回路、比例 (P) 回路、積分 (I) 回路から構成されている。比例回路の比例ゲインは 1 倍、積分回路の積分時間は 0.022 秒となっている。またその比例ゲインおよび積分時間は可変抵抗により調節できる。REF102P により安定的に出力される ± 10 V の電圧を抵抗分割することにより基準値 (レファレンス電圧) を設定できる。また、回路のアウトプットの直前に 3.3 V ツェナーダイオードを直列に繋ぎ、急な大電圧でピエゾ素子を破壊しないよう設計した。

フィードバック回路のインプット側には AFM シグナルが入力される。レファレンス電圧を一定にしたい AFM シグナル値に設定すると、インプット電圧とレファレンス電圧の差がゼロになるようにフィードバック回路が働く。具体的には、インプット電圧とレファレンス電圧の差を比例回路および積分回路に入力し、それらの出力電圧が足し合わされてアウトプット電圧として出力される。このフィードバック回路はピエゾチューブ用高圧電源 (M2663B) に接続されている。高圧電源で 30 倍に増幅された後ピエゾチューブに

入力され、試料基板位置を制御する仕組みとなっている。試料基板の凹凸によって変化する AFM シグナルに対して、フィードバック回路でピエゾチューブを制御することで、Constant-force モードでの測定が可能となる。ツェナーダイオードによりフィードバック回路からの出力電圧は最大で $\pm 3.3\text{ V}$ となっているため、実際にピエゾチューブにかかる電圧は増幅後最大で $\pm 99\text{ V}$ であり、ピエゾチューブの最大変位で $\pm 360\text{ nm}$ である。

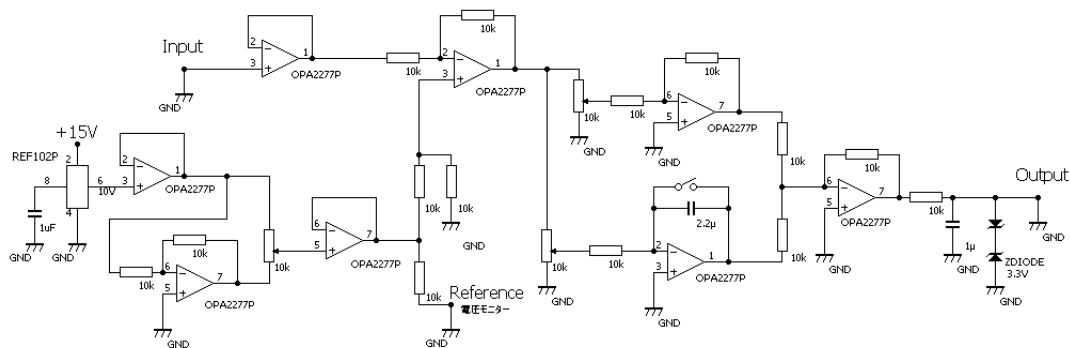


図 3.10 PI 制御回路.

第 4 章

実験方法

我々はナノスケール接触面における動摩擦によるエネルギー散逸を測定するために、原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバランス (QCM) を組み合わせたエネルギー散逸顕微鏡 (AFM-QCM) を開発した。ここでは実際に使用したエネルギー散逸顕微鏡の構成と、試料作製について説明する。

4.1 AFM-QCM の全体構成

4.1.1 光てこ型 AFM ユニット

本測定では荷重検出方法として光てこ方式を採用した。光てこ方式は、カンチレバーの背面にレーザー光を当て、その反射光を 4 分割フォトダイオードで位置検出することにより荷重を測定する。図 4.1 に実際に使用した光てこ型 AFM ユニットの構成を示した。半導体レーザーはアプライドテクノ社製 STK-650MH-06 を使用した。レーザー光をコリメートレンズによって集光し、カンチレバーの背面上で最も集光されるように位置合わせをする。これによりカンチレバーの幅と同程度 (20 nm 程度) のスポット径に調整できる。カンチレバーには V 型の Olympus 社製 TR400PSA を使用した (図 4.2)。表 4.2 にカンチレバーの仕様表を示した。TR400PSA は従来の製品より厚さが半分になっており、そのためバネ定数が小さく、微小荷重での測定が可能である。4 分割フォトダイオードは浜松ホトニクス社製 S5981 を使用した。光電流は図 3.5 に示した回路にそれぞれ入力され、HP 社製デジタルマルチメータ HP34401A で検出される。

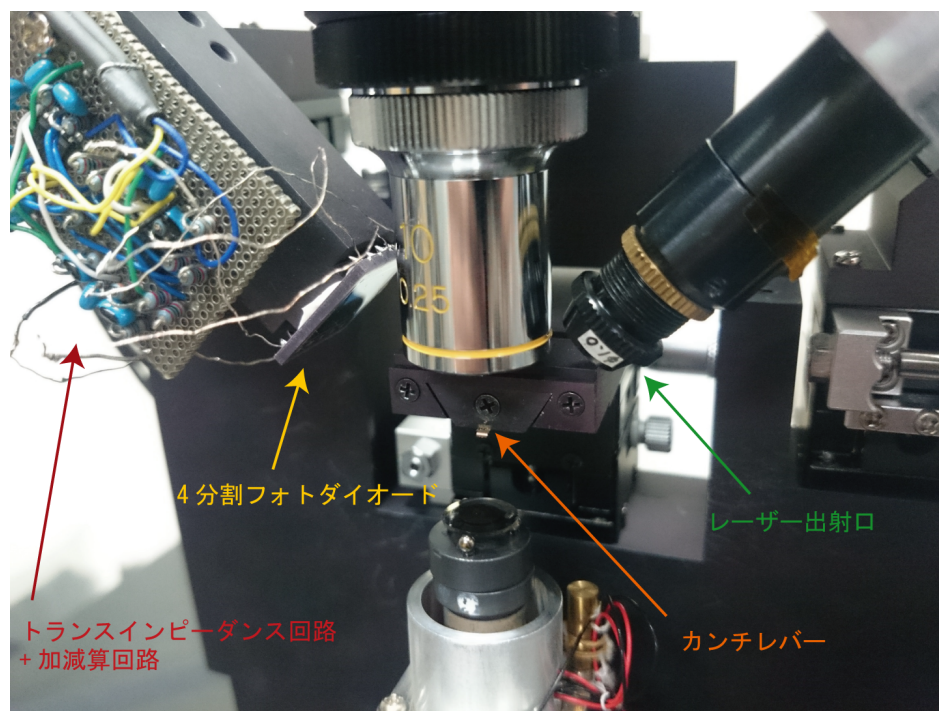


図 4.1 光てこ型 AFM ユニット.

表 4.1 アプライドテクノ社製 STK-650MH-06 の仕様表

	STK-650MH-06
使用レーザー素子タイプ	650 nm, 5 mW, $\phi 5.6$, アノードコモンタイプ
光出力	1.0 mW (レンズ通過後)
外径	$\phi 14$
光学系	MST レンズ (絞り $\phi 1.5$)

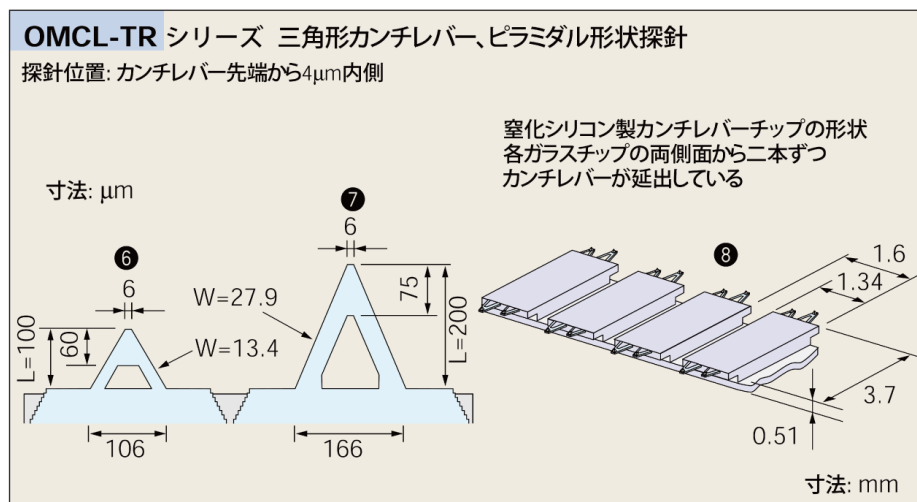


図 4.2 TR400PSA の寸法. [18]

表 4.2 TR400PSA の仕様表

	TR400PSA
バネ定数 (N/m)	0.02
形状	三角形
厚さ (μm)	0.4
寸法	図 4.2 参照
探針の高さ (μm)	2.9
探針の曲率半径 (nm)	15
材質	Si_3N_4
ヤング率 (N/m^2)	1.5×10^{11}

4.1.2 QCM ユニット

QCM ユニットとしては水晶振動子の他に、ファンクションジェネレータ (AFG3102, Tektronix) と高周波ロックインアンプ (SR844, Stanford Research) から成り立っている。ファンクションジェネレータの Ch1 からの出力信号はアッテネータ (減衰器) を通して適切な電圧に減衰した後、水晶振動子に入力される。そして水晶振動子からの出力信号はロックインアンプの input に入力される。また、ファンクションジェネレータの Ch2 の出力信号は高周波ロックインアンプの参照電圧 (reference) として入力される。この Ch1 と Ch2 の出力は同周期・同位相となっている。ファンクションジェネレータからアッテネータとロックインアンプ、アッテネータから水晶振動子、水晶振動子からロックインアンプはそれぞれ同軸ケーブルで繋がれており、全ての GND が共通となるようにした。さ

らに同軸ケーブルは紐やテープなどで固定し、ノイズを減らすようにする。AFG3102とSR844はコンピュータと繋がっており、ファンクションジェネレータの出力信号が常に水晶振動子の共振周波数となるように制御される。

4.1.3 ピエゾスキャナーユニット

ピエゾスキャナーユニットは、 z 方向制御のためのANPz100(粗動)とピエゾチューブ(微動)、 x, y 方向制御のためはattoFLEx100とANPx101、Attocube専用コントローラー(ANC300, attocube)、そしてピエゾチューブ用高圧電源(M2663B, メステック)から成り立つ。ANC300は3チャンネルの出力を持ち、Ch1にANPz100、Ch2に x 方向用のattoFLEx100、Ch3に y 方向用のANPx101をそれぞれ接続している。ANC300は設定した電圧と周波数でのこぎり歯を手動で出力でき、さらにコンピュータと接続することで慣性駆動やオフセット駆動を制御することもできる。これを利用して探針と試料基板が接触する位置を自動で合わせる事もできる。表面スキャンを行う際は、計算機を通じてANC300を制御し x, y 方向にオフセット駆動させる。

コンスタントフォースモードでスキャンするには、 z 方向への細かい制御が必要になる。その際は前節で述べたフィードバック回路からの出力電圧をM2663Bに入力しピエゾチューブを制御する。M2663Bは入力信号を30倍に増幅した後ピエゾチューブに出力信号を送るため、フィードバック回路の比例定数および積分定数は適切に選ばなければならない。

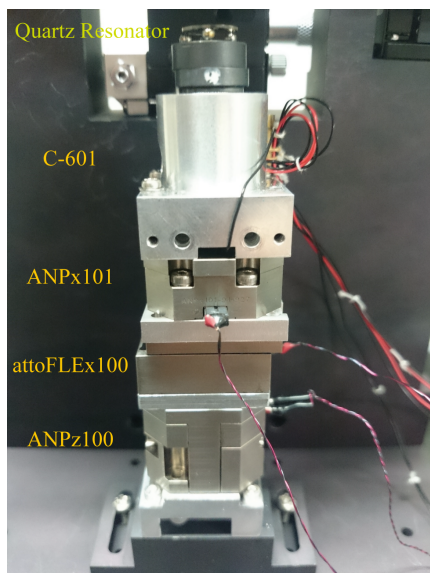


図 4.3 ピエゾスキャナーユニット。

4.1.4 エネルギー散逸顕微鏡 (AFM-QCM) 全体図

図 4.4 および図 4.5 は AFM-QCM 装置の全体写真およびブロックダイアグラムである。顕微鏡は除振台の上に置かれ、さらに風よけのためにアクリルカバーで覆って測定を行った。

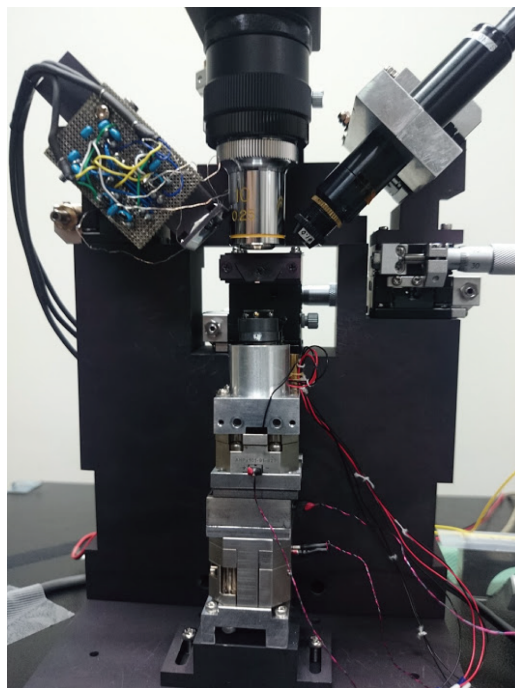


図 4.4 エネルギー散逸顕微鏡 (AFM-QCM) の全体写真。

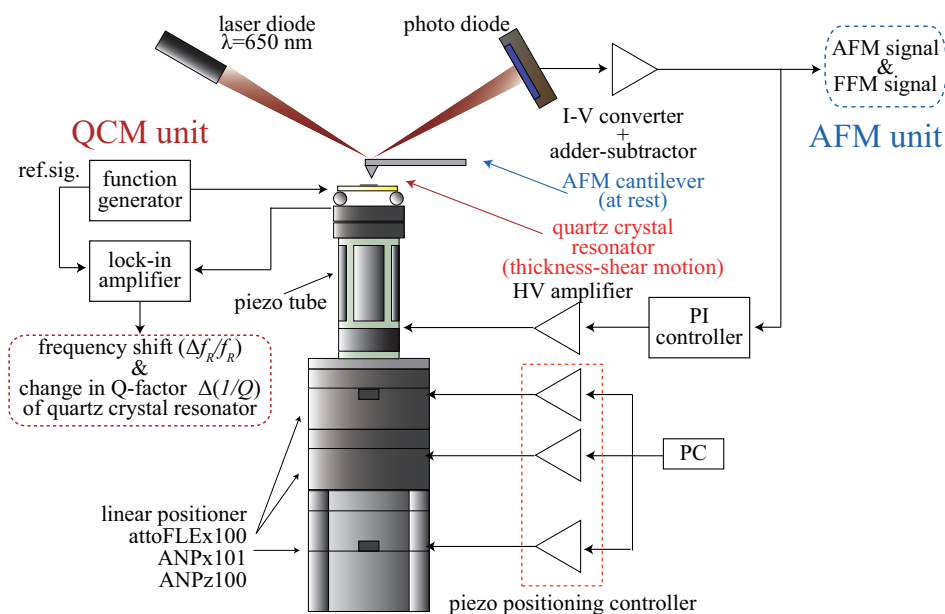


図 4.5 エネルギー散逸顕微鏡 (AFM-QCM) のブロックダイアグラム。

4.2 試料作製

4.2.1 グラファイト基板

多摩デバイス社製の 3.36 MHz SC-cut 水晶振動子の電極の中心に高配向熱分解グラファイト (HOPG) 基板を貼り付け、試料基板とした。グラファイトは劈開性に優れ、テープで剥がすなどして平坦な表面を簡単に生成することができる。φ1 の穴あけポンチで HOPG を打ち抜き、水晶振動子の中心に少量の GE ワニスで貼り付けた。Q 値を保つために、はみ出したワニスアルコールを染み込ませた綿棒などで綺麗に拭き取るなどの注意も必要である。そしてワニスを熱硬化させるために電気炉で 130°C で 1 時間加熱した。さらに加熱後、ポストイットを利用してグラファイト基板を剥いでいき、しっかり発振し Q 値が戻るまで薄く剥ぐ必要がある。水晶振動子のホルダーは φ12 の磁石の上に φ2 のステンレス球を 3 つ貼り付けたものを自作した (図 4.8)。ステンレス球の上に水晶振動子を貼ると、接触面積を最小限に抑えられ、Q 値の減少を最小限に抑えられる。さらに水晶とステンレス球は GE ワニスを接着剤として利用して貼り付けた。この時も GE ワニスの量を必要最小限に抑えることで Q 値を高く保つことができる。極細同軸ケーブルの先端に付けたばね電極を用いて、水晶振動子と発振器およびロックインアンプを接続した。グラファイト基板付き水晶振動子の Q 値は 3×10^4 程度で、3 倍波は共振が観測できな

かった。

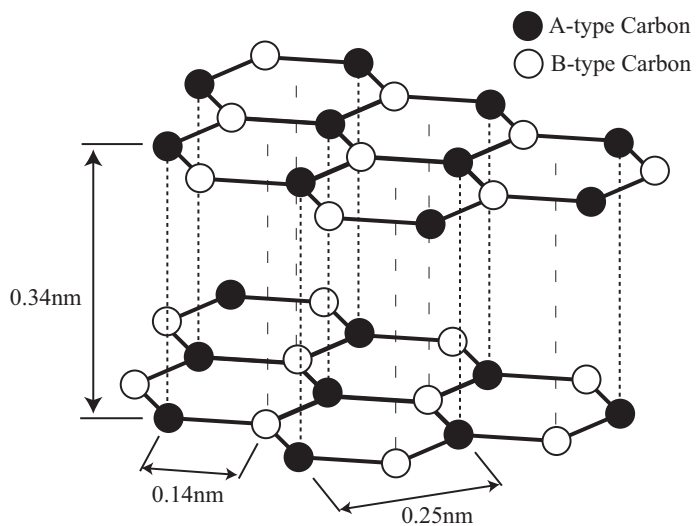


図 4.6 グラファイトの格子構造.

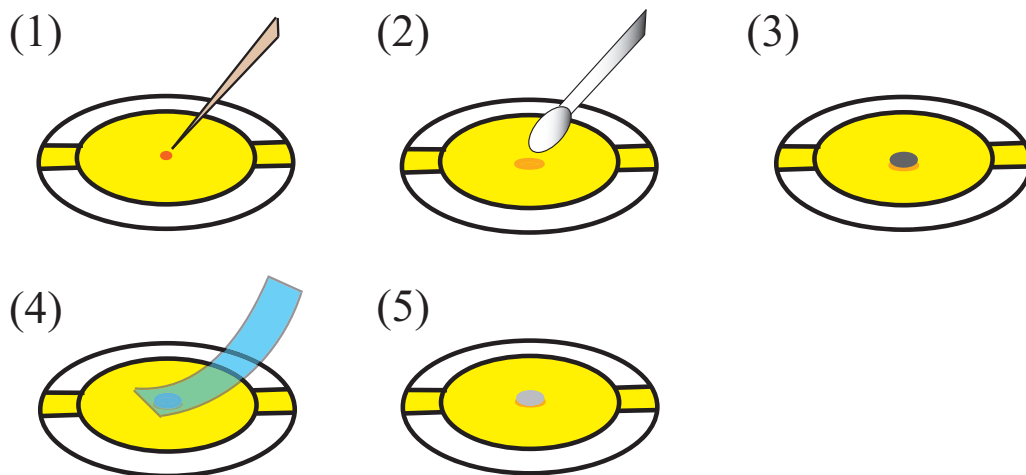


図 4.7 HOPG の貼りつけ手順. (1) つまようじ等で少量の GE ワニスを乗せる. (2) 綿棒でワニスの量を調節しながら薄く延ばす. (3) φ1 に打ち抜いた HOPG を中心に貼り, はみ出たワニスを綿棒でふき取る. (4) 電気炉で 130°C で 1 時間加熱した後, ポストイットでグラファイトを剥ぐ. (5) 水晶振動子が発振し, Q 値が十分な値になるまで複数回薄く剥ぐ.



図 4.8 ステンレス球を利用した水晶振動子ホルダーと HOPG 付き SC-cut 水晶振動子.

4.3 測定方法

AFM 探針を試料基板に接触させ、Constant-Force モードでラスタースキャンを行うことでトポグラフィ像、周波数シフト像、およびエネルギー散逸像の同時取得を試みた。基本的な測定手順は以下のようになっている。

1. 測定したい振幅を決め、水晶振動子への入力電圧を固定し、水晶振動子の共鳴曲線を測定する。
2. 共鳴曲線の補正を行うことで、共振周波数追尾のためのパラメータ (位相, \cos 成分オフセット, \sin 成分オフセット) を決める。
3. 補正後の \cos 成分のゼロクロス付近の傾きから、フィードバック制御のためのスロープ定数を求める。
4. カンチレバー上でのレーザーのスポット径が最小になるよう調整し、4 分割ダイオードの位置調整をして AFM シグナルのゼロ点を合わせる。
5. 自動アプローチプログラムにて試料基板と AFM 探針を接触させ、接触したら荷重の調整を行う。
6. Constant-force 測定の場合は、フィードバック (PI) 回路を起動してピエゾチューブに信号を入力し、荷重を一定に保つようコントロールする。
7. 表面スキャンプログラムを起動し、スキャン範囲および分割数を指定する。
8. 水晶振動子を常に共振状態にロックしながらラスタースキャンを行い、ピエゾチューブにかけたフィードバック電圧 (トポ情報) とファンクションジェネレータの出力周波数 (有効的な弾性情報)、ロックインアンプで検出される振幅 (エネルギー散逸情報) を同時に記録していく。
9. 測定後、SPM 解析フリーソフト Gwyddion を用いて、データの解析を行う。

第 5 章

実験結果と議論

5.1 Force-Distance カーブ測定

AFM シグナルとカンチレバーの変位の関係を探るために行うのが Force-Distance カーブ測定である。試料基板と探針が非接触の状態からピエゾチューブを伸ばしていき、試料基板と探針を接触させて荷重をかける。その後、今度はピエゾチューブを縮めていき、試料基板と探針を引き離す、という測定を行う。本研究で使用した光てこ方式における AFM シグナルとカンチレバー (TR400PSA) について、Force-Distance カーブ測定を行った。これにより、AFM シグナルの電圧値とカンチレバーのたわみの変位 (探針が基板に及ぼした荷重) についての関係を求めることができるのである。この値は表面スキャンにおいて荷重を決めたり、Constant-Force モードのパラメータを決めるのにとっても重要な値である。

図 5.1 は TR400PSA による典型的な Force-Distance カーブである。縦軸は AFM シグナル、横軸はピエゾチューブの変位である。ピエゾチューブが伸び AFM 探針が基板に近づくと、原子間力の引力作用により AFM 探針が基板に引っ張られ、AFM シグナルがマイナス方向に急激に動いて接触する (ジャンプインと呼ばれる)。接触後はピエゾチューブの変位と AFM シグナルはほとんど比例関係にある。折り返してピエゾチューブが縮む場合も同様に、ピエゾチューブの変位と AFM シグナルは比例する。さらに AFM シグナルがマイナスになっても AFM 探針と基板はすぐには離れず、ジャンプイン時よりも大きく引き込まれた後ジャンプアウトする。一般的にジャンプアウトはジャンプインよりも大きく引き込まれる。これは AFM 探針と基板の凝着力によるものだと考えられている。アプローチとリトラクトにヒステリシスがあるのはピエゾチューブの特性によるものである。一般的にピエゾ素子の印加電圧と変位の関係にはヒステリシスループが生じる。

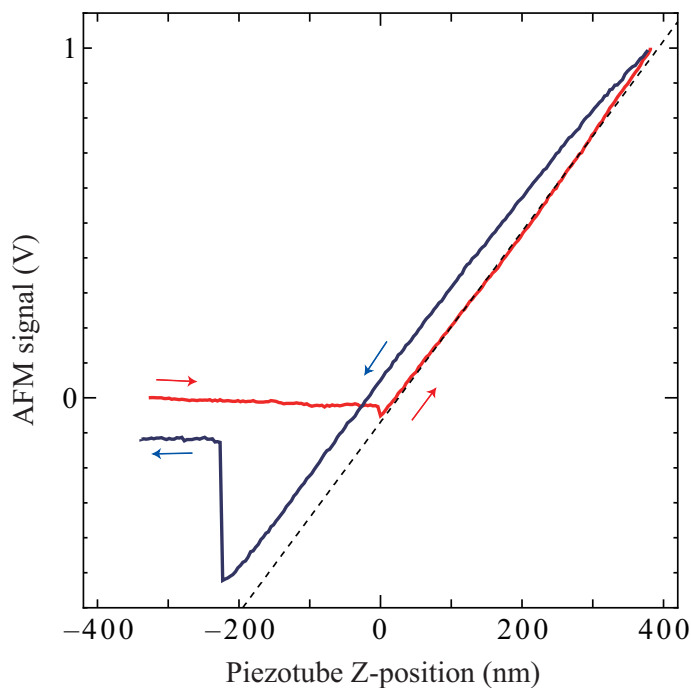


図 5.1 典型的な Force-Distance カーブ.

接触後の傾き a はカンチレバーの先端付近の変位と AFM シグナル電圧との関係を表しており，図 5.1 から以下のように読み取れる．

$$a = 2.72 \times 10^{-3} \quad \text{V/nm} \quad (5.1.1)$$

これより，AFM シグナルとカンチレバーのたわみの変位 d (nm) の関係を求められ，さらにカンチレバーのばね定数は既知であるから AFM シグナルと垂直荷重 L (nN) の関係も求められる．

$$d = 3.7 \times 10^2 \times V_{\text{AFM}} \quad \text{nm} \quad (5.1.2)$$

$$L = 7.3 \times V_{\text{AFM}} \quad \text{nN} \quad (5.1.3)$$

ここでカンチレバーのばね定数は TR400PSA のデータシートより 0.02 N/m を用いた．

5.2 Si₃N₄ 探針-HOPG 基板における表面スキャン測定

前章で説明したように 3.36 MHz SC-cut 水晶振動子の中心に $\phi 1$ に打ち抜いた HOPG を貼り付けた。表面スキャン測定では、水晶振動子を共振状態に保ちながら AFM 探針を接触させ、Constant-force モードで表面スキャンを行った。この HOPG 基板付 SC-cut 水晶振動子の基本波の共振周波数は 3.363MHz で、 Q 値は 2.7×10^4 であった。高調波 (オーバートーンは共振が確認できず、測定できなかった。表面スキャンはラスタースキャンと呼ばれる方式で行う。ラスタースキャンは 1 次元的なスキャンの繰り返しで 2 次元像を取る方式であり、 x 方向に指定の距離進んだあと折り返して y 軸上に戻り、そこから y 軸方向に進んだあとまた x 方向に進む、ということ繰り返す。

5.2.1 典型的なスキャン像および断面図

図 5.2 は Si₃N₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像である。測定は室温・大気中で行われ，気温は 26°C，湿度は 30 %程度であった。表面スキャンは Attocube のオフセット駆動を利用しており，500 nm × 250 nm の範囲を 128×64 分割で行った。1 ラインのスキャン時間は 8.8 s 程度で，スキャン速度は 110 nm/s となる。対して SC-cut 水晶振動子の振動振幅はグラファイトの格子定数程度の 0.24 nm で，周波数 3.36 MHz を考慮すると基板振動の最大速度 $v_{\max} = A_u \omega = 2500 \mu\text{m/s}$ となり，スキャン速度は水晶振動子の振動速度に対して 4 桁小さい。また表面スキャンは Constant-force モードで行われ，荷重は約 3 nN でフィードバックをかけた。スキャンはラスタースキャンであるため， x 方向をプラス方向とマイナス方向とに動いた 2 種類のデータが測定される。図 5.2 の左側の Forward は x 方向をプラス方向に進んだデータで，右側の Backward はマイナス方向に進んだデータである。

図 5.2(a) は AFM ユニットから測定されるトポ像である。荷重を一定にするためにかかるフィードバック電圧を記録することにより測定される。フィードバック電圧からピエゾチューブが実際に動いた変位を求めることができ，これが基板表面のトポグラフィ情報となる。図の右上から左斜め下に見られる直線的な構造は，グラファイトの典型的なステップ構造のエッジ部分である。図 5.2(b) は QCM ユニットの水晶振動子の Q 値の変化から測定されるエネルギー散逸像である。図の明暗の暗い場所は Q 値が減少している場所であり，すなわちエネルギー散逸が増加したところである。ちょうどステップ構造のエッジ部分でエネルギー散逸が増加しており，ステップ構造とエネルギー散逸の関連性がうかがえる。図 5.2(c) は水晶振動子の共振周波数変化から測定される有効的な弾性力像である。図の明暗の明るい場所は共振周波数が大きい場所であり，有効的なバネ定数 k が

増加したことを意味する。エネルギー散逸像と同様に，ステップ構造のエッジ部分で有効的な弾性力は増加しており，ステップ構造と有効的な弾性力の関係性が見受けられる。ステップエッジにおけるエネルギー散逸および有効的な弾性力の増加は，ステップエッジの結合の切れた未結合手(ダングリングボンド)によって引き起こされると考えられる。ダングリングボンドは共有結合を失ったボンドであり化学的に不安定状態である。探針原子が近づくとステップエッジでは相対的に強い引力を生じ，探針原子が凝着される形になる。その凝着によって有効的な弾性力が増加しエネルギー散逸も増加すると考えられる。

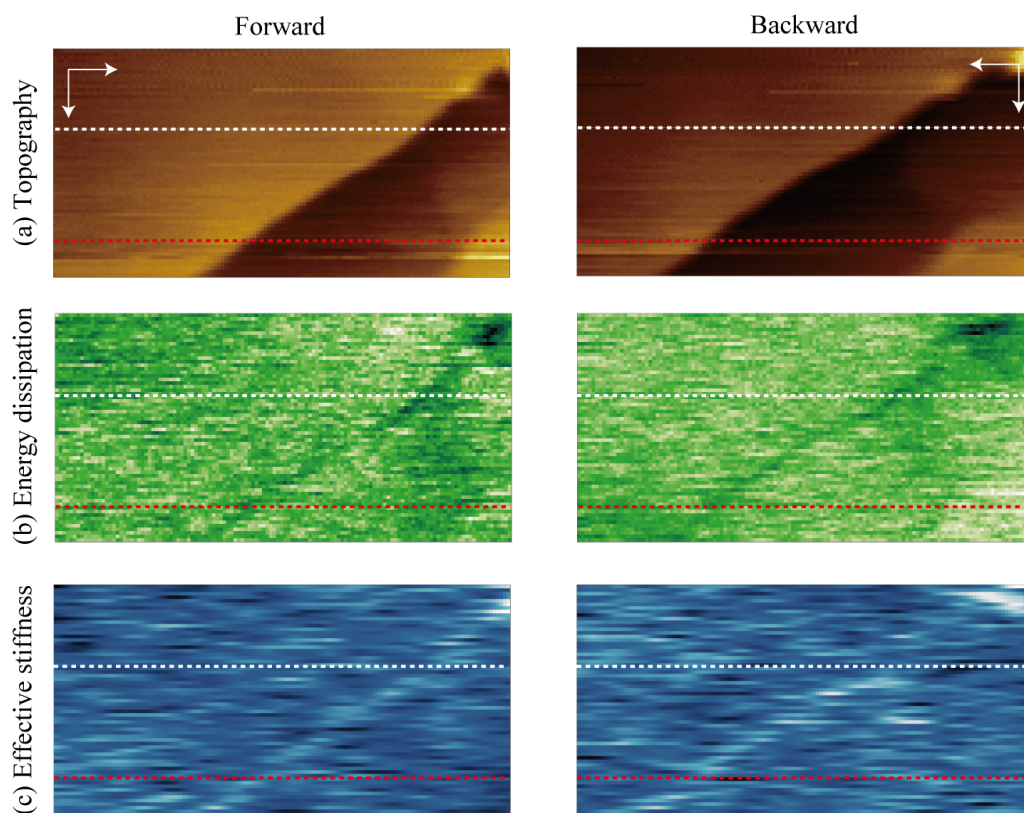


図 5.2 Si₃N₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像。

図 5.3 および図 5.4 はそれぞれ図 5.2 の白点線および赤点線における断面図である。白点線は $y = 85 \text{ nm}$ における断面で，赤点線は $y = 220 \text{ nm}$ における断面である。さらにこの断面図は，ホワイトノイズ成分を減らすために 3 ライン近傍で平均化している。

図 5.3(a) は図 5.2 の白点線におけるトポ像の断面図である。グラファイトのステップ構造が明瞭に観察されている。観測されたステップの高さは 4 nm 程度である。グラファイトの層状構造の層間間隔は 0.34 nm であることから，12 層程度のステップということ

になる。Forward と Backward でステップ位置が移動しているのは、 piezo素子のヒステリシスによるものである。図中の赤点線はステップ構造の部分を囲んでおり、エネルギー散逸像や弾性力像との比較のために引いた。また Forward はステップ構造を下る方向、Backward はステップを上る方向となっている。

図 5.3(b) はエネルギー散逸像の断面図である。Forward 方向における $\Delta(1/Q)$ は、ステップ構造の少し手前から増加し始め、ステップ部分の真ん中付近でピークを取ったあと、ステップ下のテラスに向かうにつれて徐々に減少していく。Backward 方向でも大まかな振る舞いは同様である。また、Forward・Backward 共にステップ構造による $\Delta(1/Q)$ の変化量は 3×10^{-3} ppm 程度である。これより 1 サイクルあたりのエネルギー散逸 ΔE を計算すると、

$$\Delta E = 2\pi E \times \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) \approx 6 \text{ eV} \quad (5.2.1)$$

となる。ここで $E = (1/4)M_c\omega_R^2 A_u^2$ であり、 M_c は水晶振動子の質量で 2.96×10^{-5} kg である。

Chen らによると、グラファイトの AB 積層構造の層間結合エネルギーは PBE/DFT-D2 法により 1 原子あたり 55.15 meV と計算されている [19]。ステップ構造近傍で起こるエネルギー散逸は、ステップ構造エッジ部分のダングリングボンドから探針が受ける相互作用であると考えられ、このような結合エネルギーの影響を受けていると思われる。探針を基板から引き離すリトラクトのとき、フォースディスタンスカーブに引き込みがあり実際には凝着力があるが、ここでは簡単にするために凝着力を考慮しない Hertz モデルで接触面積を考える。Si₃N₄ 探針についてはヤング率 $E_t = 1.5 \times 10^{11}$ N/m²、ポアソン比 $\nu_t \sim 0.3$ であり、グラファイト基板についてはヤング率 $E_s = 2.0 \times 10^{11}$ N/m²、ポアソン比 $\nu_s \sim 0.3$ である。よって接触面の有効的なヤング率は

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right)^{-1} \quad (5.2.2)$$

$$= \left(\frac{1 - 0.3^2}{2.0 \times 10^{11} \text{ N/m}^2} + \frac{1 - 0.3^2}{1.5 \times 10^{11} \text{ N/m}^2} \right)^{-1} \quad (5.2.3)$$

$$= 1.4 \times 10^{11} \text{ N/m}^2 \quad (5.2.4)$$

となる。荷重 3 nN のとき、よって接触半径 r_c および接触面積 S_c はそれぞれ

$$r_c = \left(\frac{3RL}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.2.5)$$

$$= \left(\frac{3 \times 15 \times 10^{-9} \text{ m} \times 3 \times 10^{-9} \text{ N}}{4 \times 1.4 \times 10^{11} \text{ N/m}^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.2.6)$$

$$= 6.3 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (5.2.7)$$

$$S_c = \pi r_c^2 = 1.2 \text{ nm}^2 \quad (5.2.8)$$

となる。ここで探針の曲率半径 $R = 15 \text{ nm}$ を使用した。よって表面スキャンの間は、10 個程度の原子が接触していると考えられる。この 10 個の原子がそれぞれ 12 層のステップ構造エッジ部分のダングリングボンドの結合エネルギーの影響を受けると考えると、1 サイクルあたりに乗り越えるエネルギー ΔE_{cal} は、

$$\Delta E_{cal} = 10 \times 12 \times 55.15 \times 10^{-3} \approx 7 \text{ eV} \quad (5.2.9)$$

と見積もられる。単純な計算ではあるが測定値と近い値であり、合理的であると思われる。グラファイト 1 層のステップによるエネルギー散逸を測定したい場合は $0.5 \sim 1 \text{ eV}$ 程度の感度、 $\Delta(1/Q)$ でいうと $0.5 \times 10^{-3} \text{ ppm}$ 程度の感度が必要となる。

図 5.3(c) は有効的な弾性力像の断面図である。Forward 方向では $\Delta f_R/f_R$ はステップ構造の手前で一旦減少したあと増加に転じ、下のテラスに到達したところでピークを取る。Backward 方向の場合は、ステップ構造の手前で一度減少したあと増加し始め、上のテラスに到達したところでピークを取る。これにより、スキャン時の周波数増減の振舞はステップ構造を下るか上るかに依らず、ステップに近づくときに一旦減少したあと増加し始め、ステップ超えるときにピークを取ることが分かる。負の周波数変化は原子間力の引力によって引き起こされ、正の周波数変化は斥力によって引き起こされる。ステップ構造におけるダングリングボンドと AFM 探針の原子が、ある程度近づくとき最初は引力を及ぼし、ある距離以下になると斥力を及ぼすという、レナード-ジョーンズ・ポテンシャルライクな振舞になっていると考えられる。また、ステップ構造による $\Delta f_R/f_R$ の変化量は Forward・Backward 共に $2 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ ppm}$ 程度である。これから有効的なバネ定数 κ を計算すると

$$\kappa = \omega_R^2 M_c \frac{\Delta f_R}{f_R} = 20 \sim 30 \text{ N/m} \quad (5.2.10)$$

となる。さらに片振幅 A_u を用いてバネ定数 $\kappa = 20 \text{ N/m}$ として水平力 F_l を計算すると、

$$F_l = \kappa A_u \approx 2 \text{ nN} \quad (5.2.11)$$

となり、コンタクトモード FFM を使用した過去の実験と比較しても妥当な値であると言える [4]。

図 5.4 は赤点線における断面図である。大まかな振舞は図 5.3 と同様である。エネルギー散逸はステップ構造に近づくと増加し始め、ステップ構造の中央付近でピークを取り、元に戻る。そしてステップ構造による $\Delta(1/Q)$ の変化量は $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ ppm 程度である。また有効的な弾性力像も図 5.3 と同様に、ステップ構造に近づくと一旦減少し増加に転じたあと、ステップを過ぎるところでピークを取る。そしてステップ構造による $\Delta f_R/f_R$ の変化量は $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ ppm である。エネルギー散逸像および有効的な弾性力像とともに断面図にはノイズやゆらぎがあるが、ステップ構造によるそれぞれの振舞や変化量はある程度正確に測定できていると考えられる。

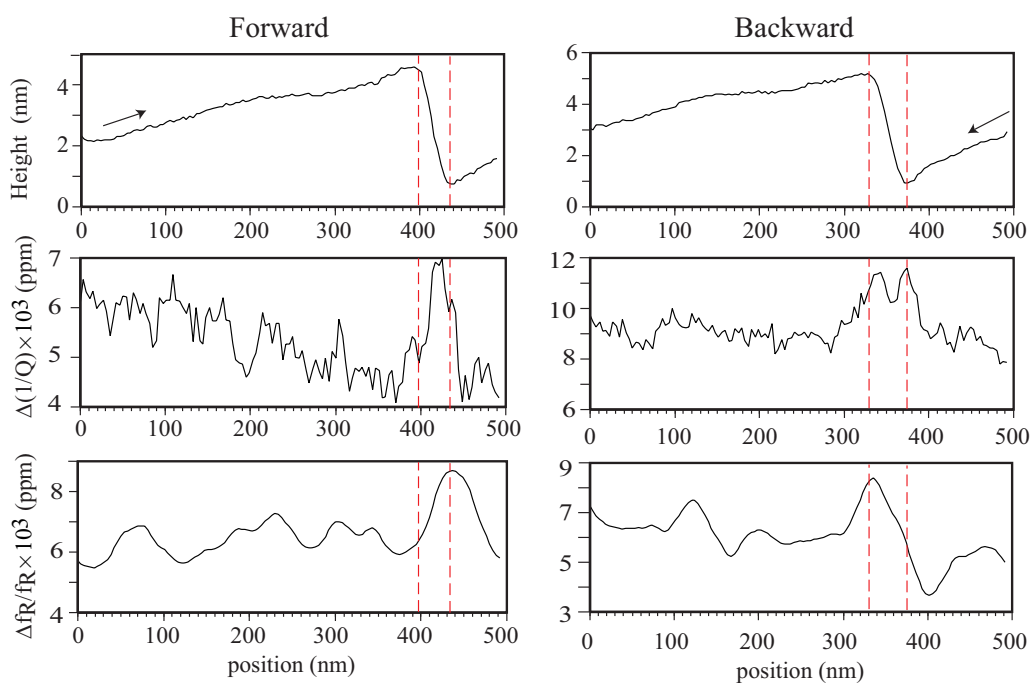


図 5.3 $y = 85$ nm におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の断面図。

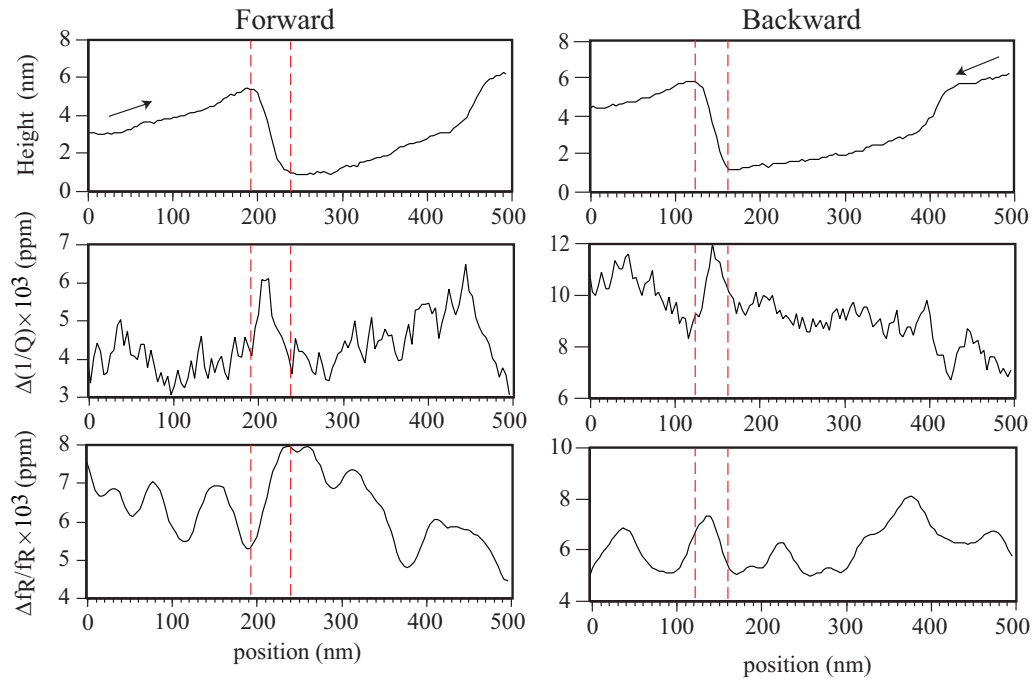


図 5.4 $y = 220$ nm におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の断面図。

5.2.2 エネルギー散逸像および有効的な弾性力像の垂直荷重依存性

図 5.5 は Si₃N₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の垂直荷重依存性である．測定は室温・大気中で行われ，気温は 23°C，湿度は 25 % 程度であった．表面スキャンは Attocube のオフセット駆動を利用しており，1000 nm × 500 nm の範囲を 128×64 分割で行った．1 ラインのスキャン時間は 8.8 s 程度で，スキャン速度は 220 nm/s となる．SC-cut 水晶振動子の振動振幅は，ステップ構造におけるエネルギー散逸や有効的な弾性力の増加が最も大きいと考えられる 0.24 nm とした．周波数 3.36 MHz を考慮すると，基板振動の最大速度 $v_{max} = A_u\omega = 2500 \mu\text{m/s}$ となり，スキャン速度は水晶振動子の振動速度に対して 4 桁小さい．スキャンはラスタースキャンで行っているが，Forward と Backward に大きな差はないので Forward のデータのみを載せている．表面スキャンは Constant-force モードで行われ，一定荷重を 0 ~ 10.8 nN の範囲で徐々に変えながらスキャンを行った．

図 5.5(a), (b), (c), (d), (e), (f) はそれぞれ一定荷重 0 nN, 1.4 nN, 3.6 nN, 5.8 nN, 7.2 nN, 10.8 nN の時のスキャン像である．温度ドリフト等により，徐々に位置が移動した．トポ像には全てにおいて 2 段のステップ構造が観察されており，Forward の場合はステップを上る方向となる．エネルギー散逸像ではどの一定荷重においてもステップ構造部分で $\Delta(1/Q)$ が増加しており，有効的な弾性力像でも同様に，どの一定荷重においてもステップ構造部分で $\Delta f_R/f_R$ は増加している．定量的な説明は断面図を比較して行うこととする．

図 5.6(a), (b), (c), (d), (e), (f) はそれぞれ一定荷重 0 nN, 1.4 nN, 3.6 nN, 5.8 nN, 7.2 nN, 10.8 nN の時のスキャン像の断面図である．図 5.5 の点線における断面図で，ホワイトノイズを省くために 5 ライン近傍で平均化している．トポ像の断面図より，ステップ構造の高さは 4 ~ 5 nm 程度であり，12 ~ 15 層程度のステップ構造であると考えられる．

図 5.6 の中央列は $\Delta(1/Q)$ の変化の断面図であり，全ての一定荷重においてステップ構造に差し掛かったところで $\Delta(1/Q)$ は増加し始め，ステップの中央付近でピークを取るような典型的な振舞となっている．しかしながら，ステップ構造による $\Delta(1/Q)$ の変化量は，小荷重領域 (a)0 nN と (b)1.4 nN では 1×10^{-3} ppm 程度であるが，(c)3.6 nN の一定荷重では 3×10^{-3} ppm 程度と増加している．さらにその変化量は (f)10.8 nN まで 3×10^{-3} ppm 程度でほぼ一定となっている．また有効的な弾性力像においても，全ての一定荷重においてステップ構造に差し掛かるところで一旦減少してから増加し始め，ステップを乗り越えたところでピークを取る，という典型的な振舞となっている．しかし，小荷重領域 (a)0 nN と (b)1.4 nN では 1×10^{-3} ppm 弱程度であるが，(c)3.6 nN 以上の

一定荷重では $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ ppm 程度に増加している。

これよりステップ構造によるエネルギー散逸と有効的な弾性力の増加は荷重に対してべき的に変化すると考えられる。

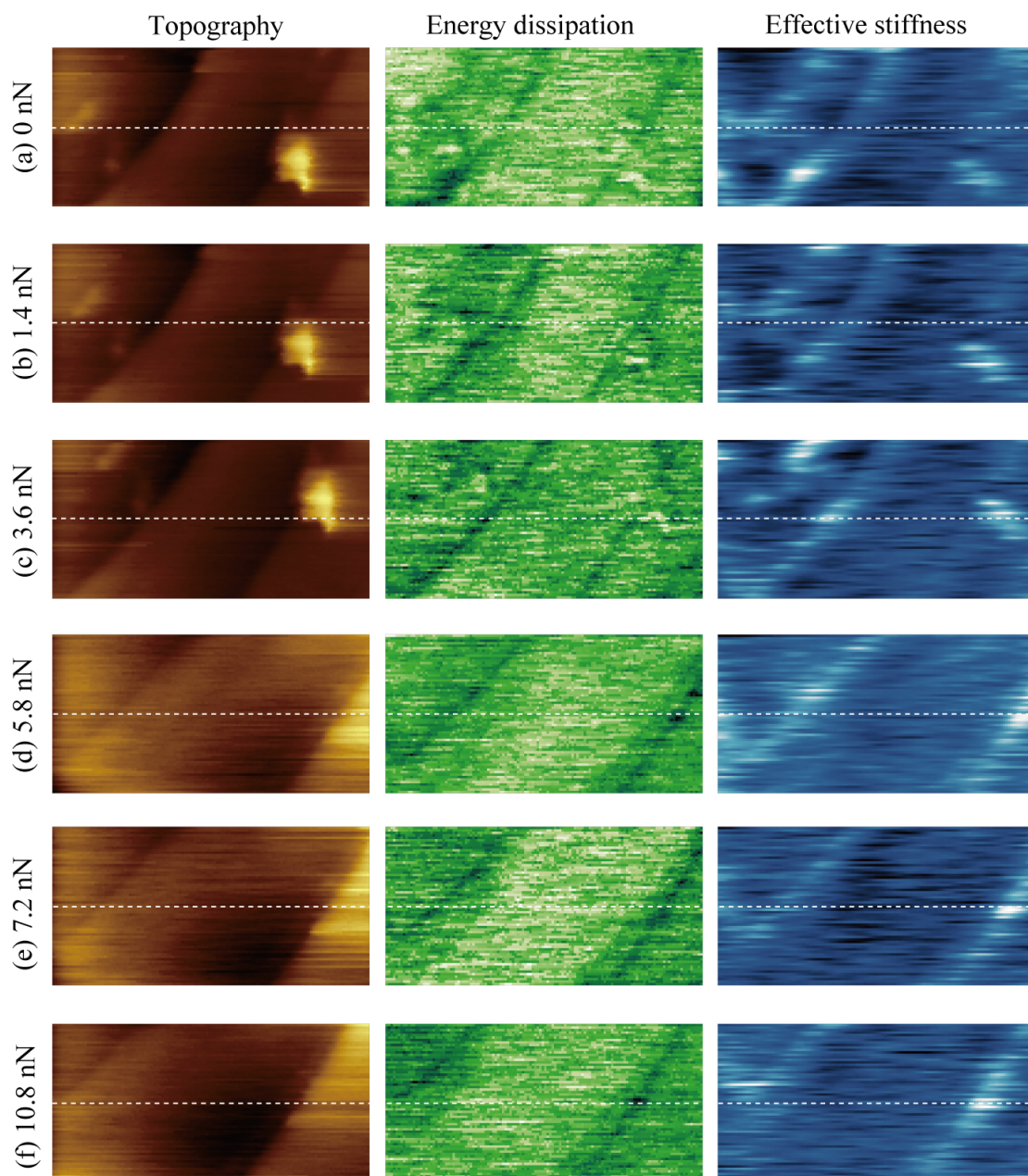


図 5.5 Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の垂直荷重依存性。

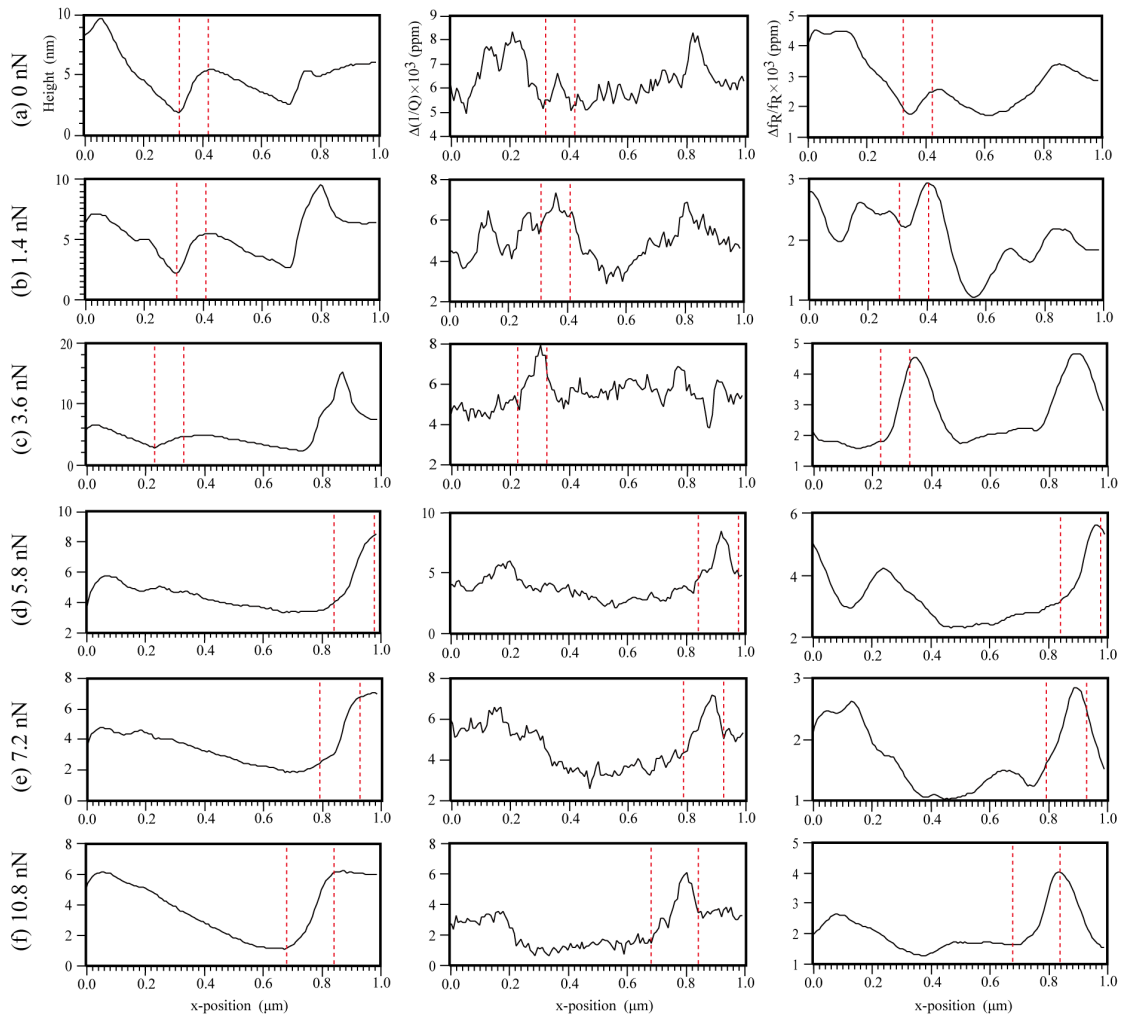


図 5.6 Si₃N₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の垂直荷重依存性の断面図。

5.2.3 エネルギー散逸像および有効的な弾性力像の基板振幅依存性

図 5.7 は Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の基板振幅依存性である. 測定は室温・大気中で行われ, 気温は 24°C , 湿度は 30% 程度であった. 表面スキャンは Attocube のオフセット駆動を利用しており, $1000\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ の範囲を 128×64 分割で行った. 1 ラインのスキャン時間は 8.8 s 程度で, スキャン速度は 220 nm/s となる. SC-cut 水晶振動子の振動振幅は $0.012 \sim 0.36\text{ nm}$ の範囲で変化させた. 周波数 3.36 MHz を考慮すると, 大振幅における基板振動の最大速度 $v_{max} = A_u \omega = 3800\ \mu\text{m/s}$ となり, スキャン速度は水晶振動子の振動速度に対して 4 桁小さい. 表面スキャンは Constant-force モードで行われ, 荷重は約 3 nN でフィードバックをかけた.

図 5.7(a), (b), (c), (d), (e) はそれぞれ基板振幅 0.012 nm , 0.024 nm , 0.12 nm , 0.24 nm , 0.36 nm の時のスキャン像である. トポ像ではどの振幅でも同じ構造が見えており, これらの基板振幅の範囲ではトポ像の取得には影響を与えない. グラファイト基板の典型的なステップ構造が 2 段見えており, Forward の場合はステップを上る方向となる. エネルギー散逸像ではグラファイトの格子定数程度の基板振幅である (d) 0.24 nm 前後では, ステップ構造におけるエネルギー散逸の増加が観察されているが, 格子定数より一桁小さい (a) 0.012 nm や (b) 0.024 nm ではステップ構造によるエネルギー散逸は観察できない. さらに, 格子定数のオーダーの基板振幅でも, 格子定数とほぼ等しい (d) 0.24 nm に比べると (c) 0.12 nm や (d) 0.36 nm ではステップ構造によるエネルギー散逸の増加が観測されにくい. また有効的な弾性力像でも同様で, 格子定数よりも一桁小さい (a) 0.012 nm や (b) 0.024 nm では有効的な弾性力の増加は観測されにくい. ここでもグラファイトの格子定数程度の基板振幅である (c) 0.12 nm や (d) 0.24 nm のときにステップ構造による弾性力の増加が観測されやすい. 定量的な説明は断面図を比較して行うこととする.

図 5.8(a), (b), (c), (d), (e) はそれぞれ基板振幅 0.012 nm , 0.024 nm , 0.12 nm , 0.24 nm , 0.36 nm の時のスキャン像の断面図である. 図 5.7 の点線における断面図で, ホワイトノイズを省くために 5 ライン近傍で平均化している. トポ像の断面図より, 大きなステップ構造の高さは 2 nm 程度であり, 6 層程度のステップ構造であると考えられる. また, 大きなステップ構造の間に小さいステップ構造も見えており, これが 1 層分の原子ステップだと思われる.

図 5.8(d) 0.24 nm のエネルギー散逸像の断面図より, 大きなステップ構造における $\Delta(1/Q)$ の変化量は $2 \times 10^{-3}\text{ ppm}$ 程度で, ステップ構造の中央付近でピークを取っており, 前項の振舞がここでも再現されている. しかしながらステップ構造でピークを取る振舞は格子定数前後の振幅である (c), (d) でも観察されている. 対して小振幅領域では, 全

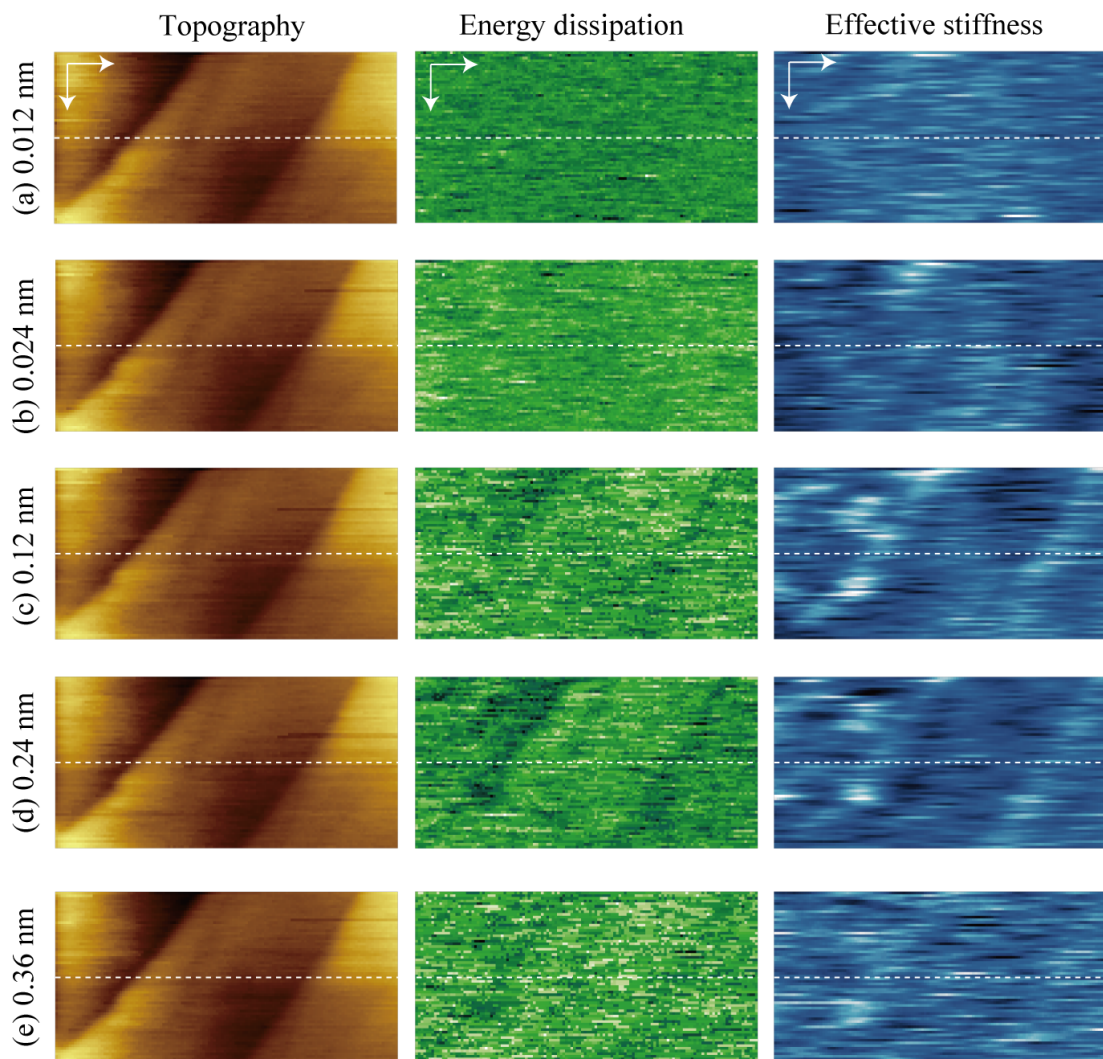


図 5.7 Si₃N₄ 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の基板振幅依存性.

体的にノイズが大きいことを考慮しても，ステップ構造に近づくと $\Delta(1/Q)$ が増加しステップの中央付近で 2×10^{-3} ppm 程度のピークを取るという振舞は見られない．またどの振幅においても，1 層のステップ構造ではエネルギー散逸の変化は感度不足で測定できていない．

同様に有効的な弾性力像においても，大きなステップ構造の手前から $\Delta f_R/f_R$ が減少し増加に転じたあと，ステップを超えるところでピークを取る，という前項で説明した典型的な振舞は，格子定数付近の基板振幅では 1×10^{-3} ppm 程度の変化量で観察できるが，

小振幅領域では見られない。またどの振幅においても、1層のステップ構造では $\Delta f_R/f_R$ の変化は感度不足で測定できていない。

エネルギー散逸の起源の解明には、格子定数より遥かに大きな基板振幅やより細かい振幅制御などの更なる詳細な測定が必要ではあるものの、今回の測定からステップ構造によるエネルギー散逸や有効的な弾性力の増加は、基板振幅がひとつの重要な役割を担っていることが分かる。

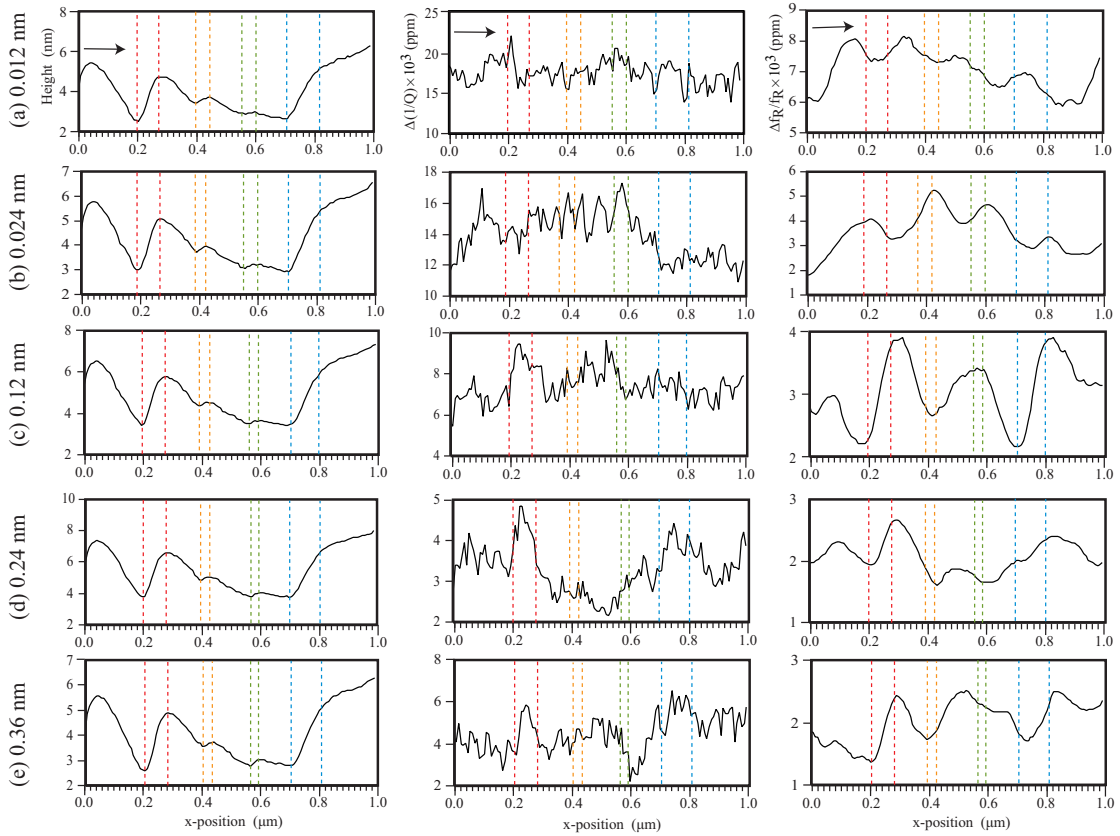


図 5.8 Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の基板振幅依存性の断面図。

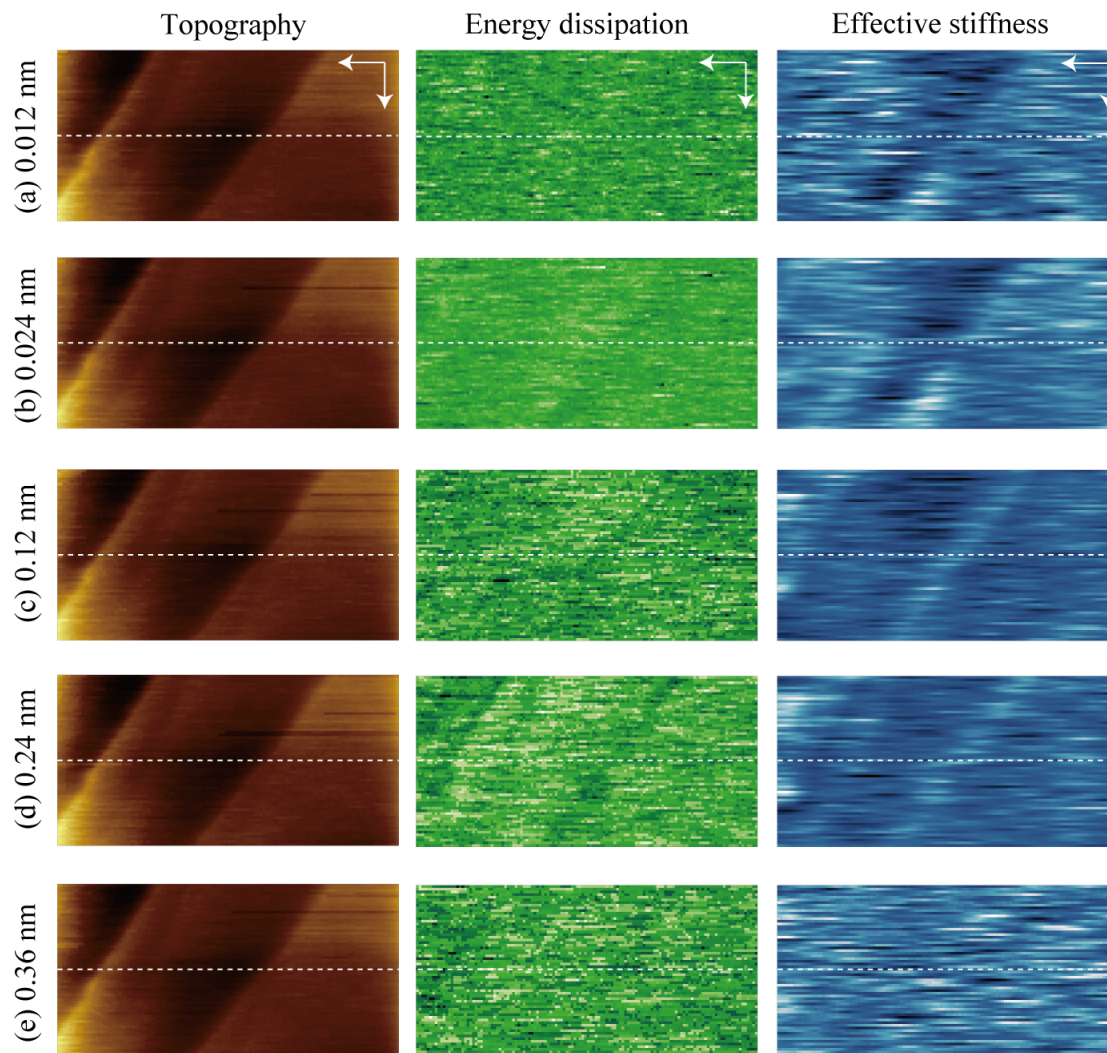


図 5.9 Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の基板振幅依存性 (Backward).

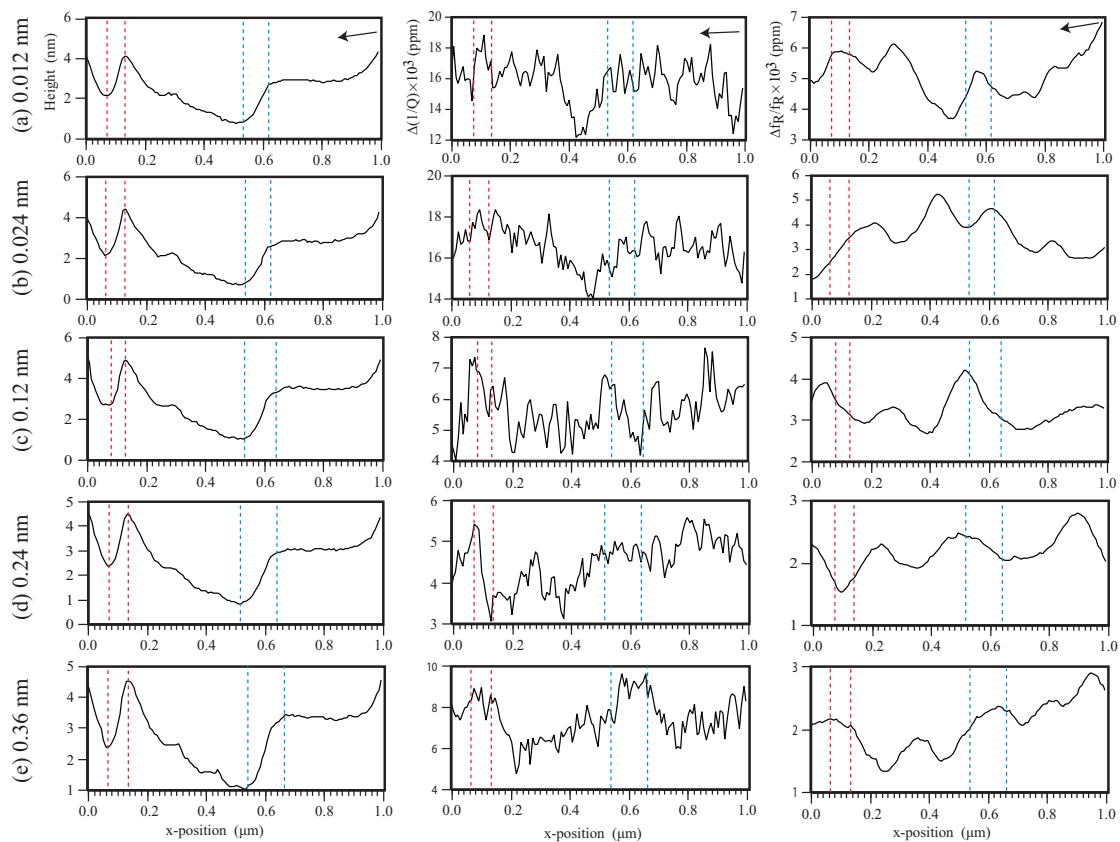


図 5.10 Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像，エネルギー散逸像，有効的な弾性力像の基板振幅依存性の断面図 (Backward).

5.2.4 1次元トムリンソンモデルによるエネルギー散逸および有効的な弾性力の基板振幅依存性

Si₃N₄ 探針-HOPG 基板における実験により得られたエネルギー散逸像および有効的な弾性力像には基板振幅依存性が存在し、基板格子定数付近で振舞が変化することが明らかになった。この基板振幅依存性の振舞は1次元トムリンソンモデルを用いて定性的に理解できる。1次元トムリンソンモデルでは探針と試料基板の接触面の効果を質点とばねに置き換える。さらに基板ポテンシャルを正弦波で表す。測定と同様に基板ポテンシャルを振動させ、質点とばねを走査し、基板が受ける力を求めることで実験の様子を再現することができる。

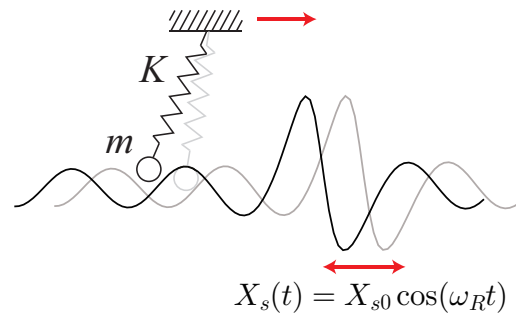


図 5.11 1次元トムリンソンモデル。

1次元トムリンソンモデルでは、ばね定数 K 、質点の質量 m 、基板ポテンシャルの振幅 U_0 、基板振幅 X_{s0} 、探針位置 X_t をパラメータとして運動方程式を立てると以下のようになる。

$$m \frac{d^2 X_t}{dt^2} = -K X_t - H \left(\frac{dX_t}{dt} - \frac{dX_s(t)}{dt} \right) - \frac{2\pi}{a} \sin \left\{ \frac{2\pi}{a} (X_t - X_s(t)) \right\} \times F_{\text{Lorentz}}(X_t - X_s(t)) \quad (5.2.12)$$

エネルギー散逸の起源として、速度に比例する粘性摩擦を考慮に入れており、 H は粘性摩擦係数である。水晶振動子による基板振動は $X_s(t) = X_{s0} \cos(\omega_R t)$ と表している。また、ステップ構造の基板ポテンシャルは、ダングリングボンドによりポテンシャルが増加していることが予測でき、正弦波にローレンツ関数を掛け合わせることで表している。右辺第1項はばねの復元力項、第2項は粘性摩擦項、第3項は探針が基板ポテンシャルから受ける力である。QCM法では基板の感じる力 $F_{\text{sub}}(t)$ のうち、基板振動と同相成分を周

波数変化, 基板振動と逆位相成分を Q 値の逆数の変化として検出している [17].

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = -\frac{1}{\omega_R^2 M_c} \cdot \frac{1}{X_{s0}} \langle F_{\text{sub}}(t) \cos(\omega_R t) \rangle_t \quad (5.2.13)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = -\frac{2}{\omega_R^2 M_c} \cdot \frac{1}{X_{s0}} \langle F_{\text{sub}}(t) \sin(\omega_R t) \rangle_t \quad (5.2.14)$$

M_c は水晶振動子の質量である. $\langle \dots \rangle_t = \frac{1}{T} \int_0^T \dots dt$ であり, 1 周期分の時間平均である. これは基板に働く力のフーリエ係数を求めることに相当する. 式 (5.2.12) を数値的に解き, 基板に働く力 f_{sub} の時間変化を求めることで, QCM により検出される $\Delta f_R/f_R$ と $\Delta(1/Q)$ を計算できる.

実際の計算では無次元時間 $\tau = \omega_R t$ および $x = (2\pi/a)X$ を用いて運動方程式を無次元化したあとに, ルンゲ-クッタ法を用いて数値的に解く.

$$\ddot{x}_t = -kx_t - \eta(\dot{x}_t - \dot{x}_s) - u_0 \sin(x_t - x_s) \quad (5.2.15)$$

ここでは $\dot{x} = dx/d\tau$, $k = K/m\omega_R^2$, $\eta = H/m\omega_R^2$, $u_0 = 4\pi^2 U_0/m\omega_R^2 a^2$ と置いた. この無次元化した系の運動方程式において, 基板に働く力 f_{sub} は

$$f_{\text{sub}} = +\eta(\dot{x}_t - \dot{x}_s) + u_0 \sin(x_t - x_s) \quad (5.2.16)$$

となる. この運動方程式をルンゲ-クッタ法で解析的に解き, 基板振動の 1 周期分の基板に働く力 f_{sub} とそのフーリエ係数 $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \cos \tau \rangle_\tau$, $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \sin \tau \rangle_\tau$ を求める. x_s をスキャンすることでそれらの値の基板ポテンシャル上での場所依存を求め, さらに基板振幅を変えて計算することで, ステップ構造におけるエネルギー散逸と有効的な弾性力の基板振幅依存性の再現を試みる.

1. x 方向のスキャン範囲と分割数を指定し, 1 点あたりの基板位置移動距離 ΔX_s と 1 点あたりの測定時間を指定する.
2. パラメータ m , K , H , a を与え, それぞれ無次元化パラメータに変換する.
3. 基板振幅のパラメータである X_{s0} を指定し, 同様に無次元化する.
4. ルンゲ-クッタ法を用いて 1 周期辺りの無次元化した基板に働く力 f_{sub} とそのフーリエ係数 $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \cos \tau \rangle_\tau$, $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \sin \tau \rangle_\tau$ を求める. このとき, 基板振動と同相成分 $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \cos \tau \rangle_\tau$ は QCM の共振周波数変化 $\Delta f_R/f_R$ に対応し, 逆位相成分は $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \sin \tau \rangle_\tau$ は Q 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ に対応する.
5. x 方向に ΔX_s だけ移動する.
6. 4 および 5 を繰り返し, 全スキャン範囲のそれぞれの点における無次元化した基板に働く力 f_{sub} とそのフーリエ係数 $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \cos \tau \rangle_\tau$, $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \sin \tau \rangle_\tau$ を求め

る。ここで求めたフーリエ係数は無次元化された値であり、その値は $\Delta f_R/f_R$ と $\Delta(1/Q)$ の測定値と単純比較できない。

7. 3 に戻り、異なる基板振幅 X_{s0} を指定して、さらにラインスキャンを行う。

上記の手順で複数の基板振幅におけるラインスキャンを行うことで、ステップエッジポテンシャルにおけるエネルギー散逸や有効的な弾性力の基板振幅依存性のシミュレーションを行う。

計算したフーリエ係数は無次元化された値であり、式 (5.2.13) に用いられる実際の物理量とは

$$\left\langle \frac{f_{\text{sub}}}{x_{s0}} \cos \tau \right\rangle_{\tau} = \frac{1}{m\omega_R^2} \left\langle \frac{F_{\text{sub}}}{X_{s0}} \cos \omega t \right\rangle_t \quad (5.2.17)$$

$$\left\langle \frac{f_{\text{sub}}}{x_{s0}} \sin \tau \right\rangle_{\tau} = \frac{2}{m\omega_R^2} \left\langle \frac{F_{\text{sub}}}{X_{s0}} \sin \omega t \right\rangle_t \quad (5.2.18)$$

という関係がある。ここで $\langle \dots \rangle_{\tau}$ は時間平均

$$\langle \dots \rangle_{\tau} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots d\tau \quad (5.2.19)$$

である。したがって $\Delta f_R/f_R$ と $\Delta(1/Q)$ とするためにはパラメータ c として

$$c = \frac{m\omega_R^2}{\omega_R^2 M_c} = \frac{m}{M_c} \quad (5.2.20)$$

を得られた計算値に乗ることが必要である。このパラメータは振動基板の質量と有効質量の比に等しい。

図 5.12 は 1 次元トムリンソンモデルによるステップを考慮したポテンシャル構造におけるエネルギー散逸及び有効的な弾性力の基板振幅依存性の計算結果である。計算に使用したパラメータは、先行研究の井上らのパラメータを使用しており、表 5.1 に示した [10]。基板に働く力 f_{sub} のフーリエ係数 $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \sin \tau \rangle_{\tau}$ 、 $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \cos \tau \rangle_{\tau}$ は、それぞれエネルギー散逸 $\Delta(1/Q)$ および有効的な弾性力 $\Delta f_R/f_R$ に比例する値であり、パラメータ c は掛けていない。また、図中の赤点線はステップ構造を考慮した基板ポテンシャルであり、ステップ構造による効果は \sin 波に切片 1 のローレンツ関数 $F_{\text{Lorentz}}(x_s)$ を掛けることで表している。

$$\begin{cases} F_{\text{Lorentz}}(x_s) = 1 + \frac{A}{\pi} \frac{\gamma}{(x_s - x_0)^2 + \gamma^2} \\ \gamma = 0.05 \times 10^{-9} \\ A = 2 \times 10^{-9} \end{cases}$$

γ と A は実際に計算に使用した値である。

図 5.12 の基板振幅はそれぞれ (a) 0.012 nm, (b) 0.24 nm, (c) 1.00 nm である. グラファイトの格子定数より一桁小さい (a) 0.012 nm の基板振幅では, $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \sin \tau \rangle_{\tau}$ はステップ構造によるポテンシャルピーク部分において明確な変化は見られず, $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \cos \tau \rangle_{\tau}$ においてもポテンシャルピーク部分で特に変化は見られない. 基板格子定数より小さな振幅では, 質点がポテンシャルの谷にトラップされているため, ポテンシャルピーク部分でもそれを乗り越えることができないため, エネルギー散逸も有効的な弾性力も増加しない. それに対し (b) 0.24 nm の基板格子定数程度の基板振幅では, $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \sin \tau \rangle_{\tau}$ はポテンシャルピーク部分の両側で極大となり, $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \cos \tau \rangle_{\tau}$ もポテンシャルピークの部分で増加している. 格子定数程度の振幅になるとポテンシャルピーク部分を乗り越えるようになり, 基板と質点の相対速度が増すためエネルギー散逸が増加する. またポテンシャルピークでの凝着によりバネの働きも大きくなるため, 有効的な弾性力も増加する. $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \sin \tau \rangle_{\tau}$ つまりエネルギー散逸がダブルピークを取っているのは, トムリンソンモデルが実際の測定系に比べて非常に単純であるからだと考える. 測定では原子 10 個程度の接触面になっているため, 実際の測定では 10 個の原子におけるエネルギー散逸が平均化され, 計算で得られるようなダブルピークはとらないと考えられる. さらに大きな (c) 1.00 nm の基板振幅では, $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \sin \tau \rangle_{\tau}$ はポテンシャルピーク部分で増加しており, 今度は $\langle (f_{\text{sub}}/x_{s0}) \cos \tau \rangle_{\tau}$ は変化が見られない. 格子定数より大きな振幅ではポテンシャルピークを簡単に乗り越え基板と質点の相対速度が大きくなるため, ポテンシャルピーク部分でエネルギー散逸は増加するが, 凝着によるバネの働きは抑えられ, 有効的な弾性力はあまり増加しない.

このように, ステップ構造において小振幅ではエネルギー散逸や有効的な弾性力があまり増加しないのに対し, 格子定数程度の振幅ではそれらが増加するのを, 1次元トムリンソンモデルによって定性的に表すことができる. また, 測定では 0.36 nm の基板振幅までしか測定できていないため, 確認できていないが, 1 nm 程度の振幅になるとステップ構造による有効的な弾性力の増加は測定されなくなるだろうと考えられる.

表 5.1 1次元トムリンソンモデルで用いたパラメータ

	Graphite
a (nm)	0.246
f_R (MHz)	3.363
m (kg)	3.1×10^{-13}
K (N/m)	3.2×10^3
η (Ns/m)	2.5×10^{-5}
U_0 (J)	1.2×10^{-17}

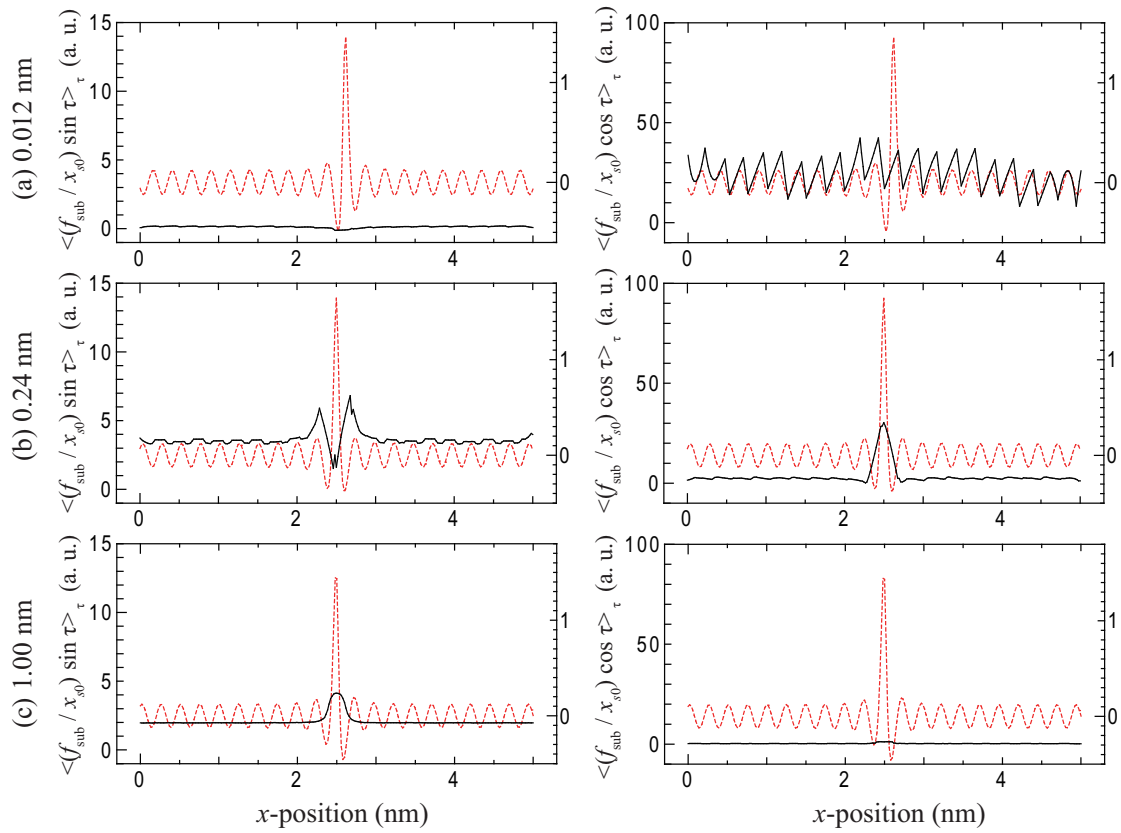


図 5.12 1次元トムリンソンモデルによるステップ構造を考慮した基板ポテンシャルにおけるエネルギー散逸および有効的な弾性力の基板振幅依存性.

5.2.5 Constant-Height モードにおける典型的なスキャン像および断面図

これまでの測定は Constant-Force(荷重一定) モードで行われている。使用した AFM-QCM 装置は、Constant-Height(高さ一定) モードでも測定できる。Constant-Height モードでは、 z 方向駆動ピエゾチューブにフィードバック電圧をかけることなく表面スキャン測定を行うことで、表面の凹凸をカンチレバーのたわみから測定する。QCM によるエネルギー散逸像と有効的な弾性力像の取得は Constant-Force モードと同様である。

図 5.13 は Constant-Height モードにおけるトポ像、エネルギー散逸像、有効的な弾性力像である。Constant-Force モードの場合と同様に、測定は室温・大気中で行われ、気温は 24°C 、湿度は 30 % 程度であった。スキャン範囲は $1000\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ で、分割数は 128×64 である。水晶振動子の基板振幅は 0.24 nm である。Forward ではステップ構造を上る方向、Backward ではステップ構造を下る方向である。

図 5.13(a) はカンチレバーのたわみから測定されるトポ像である。Constant-Force モードと同様にグラフィットの典型的なステップ構造が測定されており、図の左から右に向かうに従ってステップ構造を上っていくようになっている。図 5.13(b) は水晶振動子の $\Delta(1/Q)$ の変化量から測定されるエネルギー散逸像である。図の明暗が暗い場所は Q 値が減少しているところであり、エネルギー散逸が増加している。Constant-Force モードの時と同様に、ステップエッジ部分でエネルギー散逸が増加している。図 5.13(c) は水晶振動子の共振周波数変化から測定される有効的な弾性力像である。図の明暗の明るい場所は共振周波数が増加しているところであり、有効的なバネ定数 k が増加しているところである。Constant-Force モードの時と同様に、ステップエッジ部分で有効的な弾性力が増加している。

図 5.14 および図 5.15 はそれぞれ図 5.13 の白点線および赤点線における断面図である。白点線は $y = 100\text{ nm}$ における断面で、赤点線は $y = 300\text{ nm}$ における断面である。さらにこの断面図は、ホワイトノイズ成分を減らすために 3 ライン近傍で平均化している。図 5.14(a) およびまた図 5.15(a) は図 5.13 のトポ像の白点線および赤点線における断面図である。どちらの断面図においてもグラフィットのステップ構造が明瞭に観察されており、観測されたステップの高さは 3 nm であり、10 層程度のステップ構造だと考えられる。図 5.14(b) および図 5.15(b) はエネルギー散逸像の白点線および赤点線における断面図である。Constant-force モードの場合はステップ構造の中央付近で $\Delta(1/Q)$ の変化量のピークが現れていたが、Constant-Height モードの場合はステップ構造を過ぎた辺りでピークが現れている。つまりスキャン方向がステップを上る方向の場合は、下のテラスから上のテラスに上った辺りで、ステップを下る方向の場合は上のテラスから下のテラスに下った辺りでピークが現れている。さらに、右側のステップ構造の部分に着目する

と、Backward では Forward に比べてステップ構造から遅れて散逸のピークが現れている。Constant-Height モードでは、微小であるが上のテラスでは荷重が増加しており、凝着力が増加し凝着摩耗などの塑性変形が生じている可能性がある。上のテラスから下のテラスに下るときにその凝着摩耗の効果が現れ、散逸ピークがステップ構造から遅れて現れると考えられる。ステップ構造による $\Delta(1/Q)$ の変化量は $1.5 \sim 3 \times 10^{-3}$ ppm であり、Constant-Force モードの場合と同程度である。また、ステップエッジ以外の場所では、上のテラスでも下のテラスでも $\Delta(1/Q)$ の値はほぼ一定である。Constant-Height モードの場合は上のテラスと下のテラスで荷重が多少変化するにも関わらず、 $\Delta(1/Q)$ の値はほぼ一定であるということは、エネルギー散逸にはこの範囲では荷重依存性はないということになる。つまりステップエッジ部分のエネルギー散逸の増加は、荷重の変化によってもたらされるものではなく、ステップ構造と AFM 探針とのファンデルワールス力などの相互作用によるものであると考えられる。

図 5.14(c) および図 5.15(c) は有効的な弾性力像の白点線および赤点線における断面図である。エネルギー散逸像のときと同様、Constant-Force モードの場合と比較して $\Delta f_R/f_R$ のピークの位置がずれている。 $\Delta f_R/f_R$ はステップエッジの手前から減少した後、ステップエッジを超えてしばらく進んだあとにピークを取るような形になっている。また Constant-Force と比較すると変化の振舞が全体的に間延びした形になっている。エネルギー散逸と同様に、有効的な弾性力には荷重依存性はなく、ステップエッジにおける弾性力の増加は、ステップ構造と AFM 探針とのファンデルワールス力などの相互作用によるものであると考えられる。

Constant-Height モードでの測定結果では、荷重が変化するステップ構造のテラス上下においてエネルギー散逸や有効的な弾性力に違いはない。よって、ステップエッジにおけるエネルギー散逸や有効的な弾性力の増加は、荷重の変化によって引き起こされるわけではないことを示している。

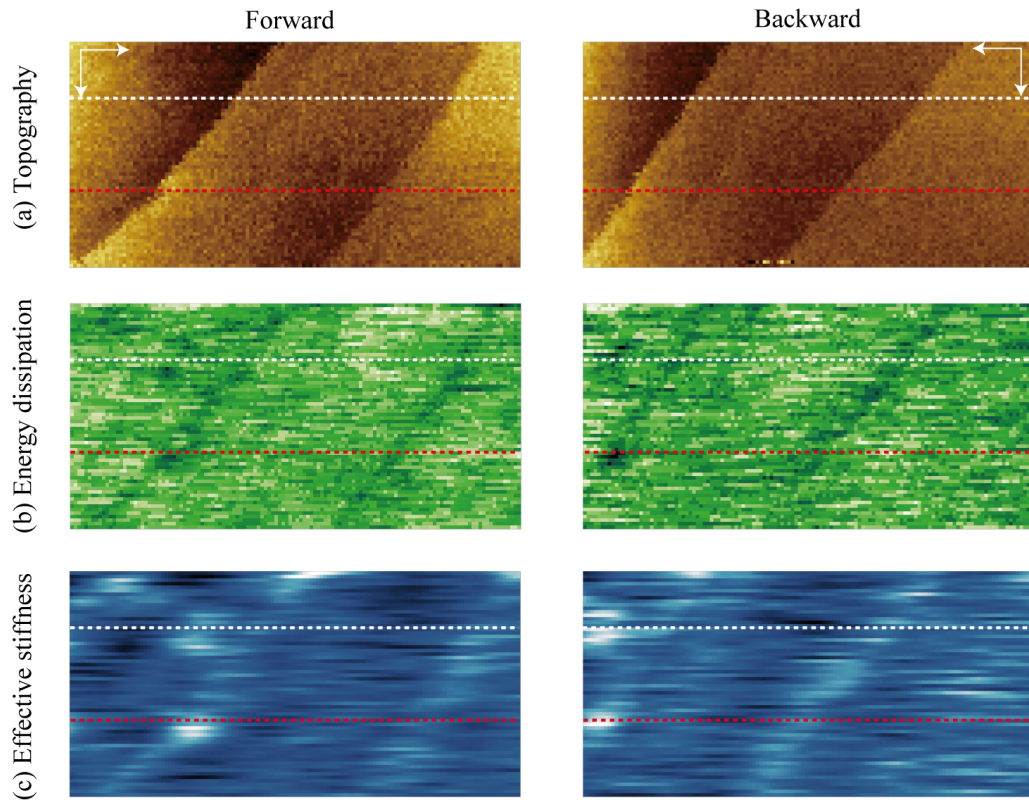


図 5.13 Si_3N_4 探針-HOPG 基板におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像 (Constant-height モード).

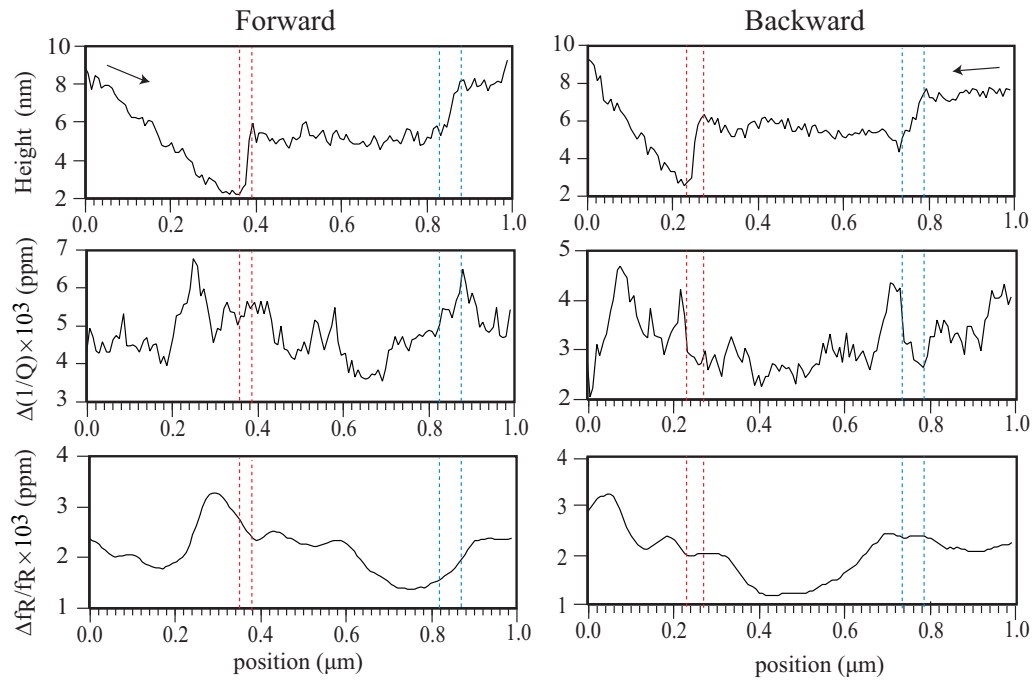


図 5.14 $y = 100 \text{ nm}$ におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の断面図 (Constant-height モード).

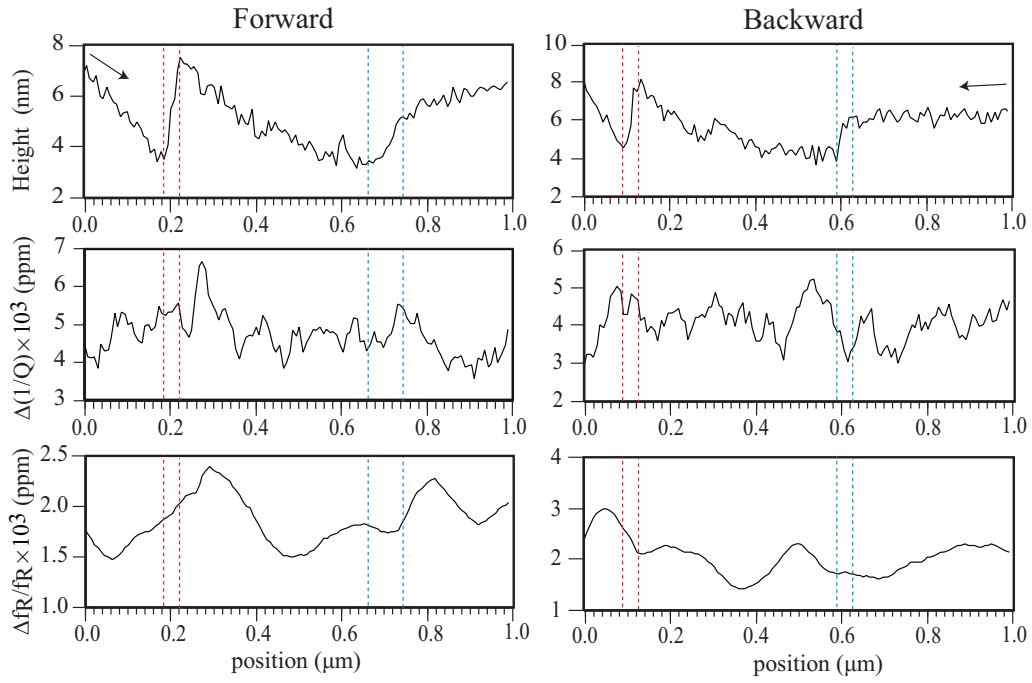


図 5.15 $y = 300$ nm におけるトポ像, エネルギー散逸像, 有効的な弾性力像の断面図 (Constant-height モード).

第6章

結論

本研究では、光てこ型原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバランス法 (QCM) を組み合わせることで、ナノスケール接触面におけるエネルギー散逸を測定できるエネルギー散逸顕微鏡 (AFM-QCM) を開発し、また AFM 探針を基板表面に接触させて2次元的にスキャンすることにより表面構造とエネルギー散逸や有効的な弾性力の関係性を調べる測定を行い、以下のような結論に至った。

- AFM 探針をグラファイト基板上で接触させながら走査すると、グラファイトのステップ構造においてエネルギー散逸や有効的な弾性力が増加する。
- エネルギー散逸の増加はステップ構造に近づくとき増加し始め、ステップの中央付近でピークを取り、ステップを過ぎると元に戻る。
 - この振舞はステップ構造を上るか下るかのスキャン方向に依らず同じ振舞を示す。
 - ステップ構造による $\Delta(1/Q)$ の変化量は 3×10^{-3} ppm 程度であり、これより1サイクルあたりのエネルギー散逸 ΔE を計算すると 6 eV 程度となる。
 - 小荷重領域においては 1×10^{-3} ppm 程度の変化量だが、大荷重では 3×10^{-3} ppm 程度の変化量となる。この荷重依存性の振舞は直線的ではなく、べき的に近い振舞いとなっている。
 - 基板振幅がグラファイト基板の格子定数程度のとき、エネルギー散逸像は最も明瞭に観察され、格子定数より1桁小さい小振幅領域ではほぼ観察できない。
- 有効的な弾性力はステップ構造に近づくとき一旦減少したあと増加し始め、ステップを過ぎるときにピークを取る。
 - この振舞はステップを上る場合も下る場合も、ステップに近づくとき減少してから増加して構造を過ぎるときにピークを取る。
 - 負の共振周波数変化は原子間力の引力作用を意味し、正の周波数変化は斥力作用を意味することから、ステップ構造に対してある程度の距離まで引力、さら

に近づくと斥力に転じるという，レナード-ジョーンズ・ポテンシャル的な振舞だと考えられる．

- ステップ構造による $\Delta f_R/f_R$ の変化量は $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ ppm 程度であり，有効的なバネ定数で $20 \sim 30$ N/m 程度，水平力で 2 nN 程度になる．
- 小荷重領域においては 1×10^{-3} ppm 程度の変化量だが，大荷重では $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ ppm 程度の変化量となる．この荷重依存性の振舞は直線的ではなく，べき的に近い振舞いとなっている．
- 基板振幅がグラファイト基板の格子定数程度のとき，エネルギー散逸像は最も明瞭に観察され，格子定数より 1 桁小さい小振幅領域ではほぼ観察できない
- ステップ構造におけるエネルギー散逸と有効的な弾性力の基板振幅依存性は， 1 次元トムリンソンモデルを用いて定性的に説明できる．
 - 小振幅では基板ポテンシャルの谷で探針がトラップされており，ステップ構造におけるポテンシャルピークを乗り越えられない．
 - 格子定数程度の振幅になると，ステップ構造におけるポテンシャルピークを乗り越えられるようになるため，エネルギー散逸と有効的な弾性力が増加する．

参考文献

- [1] 松川 宏, 「摩擦の物理」, 岩波書店, (2012).
- [2] G. Binnig and H. Rohrer, Surf. Sci. **126**, 236 (1983).
- [3] C. M. Mate, M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, Phys. Rev. Lett. **59**, 17 (1987).
- [4] T. Muller, M. Lohrmann, T. Kasser, O. Marti, J. Mlynek, and G. Krausch, Phys. Rev. Lett. **79**, 5066 (1997).
- [5] Z. Ye, A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, and A. Martini, Appl. Phys. Lett. **103**, 081601 (2013).
- [6] Z. Ye and A. Martini, Appl. Phys. Lett. **106**, 231603 (2015).
- [7] M. Guggisberg, M. Bammerlin, A. Baratoff, R. Luthi, Ch. Loppacher, F. M. Battiston, J. Lu, R. Bennewitz, E. Meyer, and H. -J. Guntherodt, Surf. Sci. **461**, 255 (2000).
- [8] O. Pfeiffer, R. Bennewitz, A. Baratoff, and E. Meyer, Phys. Rev. B **65**, 161403 (2002).
- [9] A. Laschitsch and D. Johannsmann, J. Appl. Phys. **85**, 3759 (1998).
- [10] D. Inoue, S. Machida, J. Taniguchi and M. Suzuki, Phys. Rev. B **86**, 115411 (2012).
- [11] G. Binnig and C. F. Quate, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [12] J. E. Sader, Rev. Sci. Instrum. **66**, 4583 (1995).
- [13] 川田章弘, トランス・インピーダンス・アンプ設計の基礎,
<http://www.tij.co.jp/jp/lit/an/jaja098/jaja098.pdf>.
- [14] R. D. Mindlin, Int. J. Solids Structures **20**, 141 (1984).
- [15] R. Bechmann, Phys. Rev **110**, 1060 (1958).
- [16] D. Johannsmann, J. Appl. Phys. **100**, 094505 (2006).
- [17] N. Hosomi and M. Suzuki, Phys. Rev. B **77**, 024501 (2008).
- [18] Olympus, MICRO CANTILEVER OMCL SERIES, <http://probe.olympus->

global.com/jp/pdf/catalog01J.pdf.

- [19] X. Chen, F. Tian, C. Persson, W. Duan, and N. Chen, *SCIENTIFIC REPORTS*, **3** 3046 (2013).

謝辞

本研究を進めるにあたり、お世話になりました全ての方々に深く感謝申し上げます。

主任指導教員である鈴木勝教授には研究を進めるにあたり、機械工作から測定結果の考察や研究発表まで、様々な場面で熱心にご指導を頂きました。様々なスキルを身につけることができ、卒研から修士課程までの3年間を鈴木研究室で過ごせたことは、とても有意義な経験となりました。深く感謝申し上げます。

副指導教員である佐々木成朗教授には、研究分野が近いこともあり、私の研究に対する助言を数多く頂きました。ご期待頂いていた実験結果を示すことができず悔しい思いもありますが、ご多忙にも関わらず丁寧にご指導くださったことに大変感謝しております。

愛知教育大学の三浦浩治先生や石川誠さんには、学会などで議論させて頂き、大変お世話になりました。また、研究設備の見学もさせて頂き、研究に対するモチベーションを高めるきっかけとなりました。ありがとうございました。

研究室OBの井上大輔さんには、実験の準備段階である試料作製や機械工作、研究の進め方や研究結果に対する考察への助言など、一から十までご指導・ご協力頂きました。おかげさまで井上さんが卒業した後もしっかりと研究に取り組むことができました。大変感謝しております。

谷口淳子助教や博士課程2年の出村健太さんには、普段の研究生活での助言や研究発表の際のアドバイスなどを頂きました。真摯に研究に取り組む姿勢にとっても刺激を受けました。大変お世話になりました。ありがとうございました。

同期の小山田さん、田中君、平出君は、それぞれの個性が強く、おかげで毎日楽しく過ごすことができました。卒業後もたまに会って近況報告し合えればいいなと思います。30歳でのお食事会は忘れずに。

修士1年の上條君、小林君、学部4年の中道君、福島君、鈴木君、石橋君、谷口君、それぞれの年代に特色があつてとても楽しかったです。皆のおかげで笑いの絶えない毎日を送ることができました。修士過程の2年間は思ったより時間が短いので、1日1日を大切に、たまには息抜きしながら研究頑張ってください。

最後に修士課程までの長い間、私の学業と健康を支えてくれた両親と祖父母に心より感

謝の意を表し，謝辞と致します。