

# ナノスケールで滑り距離を制御した 動摩擦の測定

井上大輔

電気通信大学大学院 情報理工学研究科

先進理工学専攻

博士(理学) 学位申請論文

2014年3月



# ナノスケールで滑り距離を制御した動摩擦の測定

博士論文審査委員会

主査 鈴木 勝 教授

委員 阿部 浩二 教授

委員 中村 淳 教授

委員 中村 仁 准教授

委員 佐々木 成朗 教授



著作権所有者

井上大輔  
2014 年

# Dynamical frictional force of nanoscale sliding

Daisuke INOUE

abstract

In nano- or micro scale systems the surface effects, such as the frictional and stictional behaviors, are of great importance because of their large surface-to-volume ratio. Even in macroscopic bodies, their friction and stiction are governed by small contacting asperities, the area of which is much smaller than the apparent area of contact. To control the surface effects, understanding of small contacting asperities has an industrial significance.

To study the frictional and stictional behaviors at a nano-sized contact, I have developed a new apparatus which combined a quartz crystal microbalance (QCM) with an atomic force microscope (AFM), and have measured the energy dissipation and the effective stictional force due to the sliding down to the atomic distance. In this system, the loading force is controlled by AFM, while the stictional force and the energy dissipation per unit distance (the dynamical frictional force) are directly measured by changes in the resonance frequency and the  $Q$ -factor of the quartz resonator. This apparatus has an advantage of controlling easily sliding distance by changing the applied alternative voltage. I have measured these forces for highly oriented pyrolytic graphite (HOPG),  $C_{60}$  fullerene and Au substrates using Si or  $Si_3N_4$  cantilevers. The sliding distance was controlled the range of 0.01 to 10 nm. It was found that the nanoscale contact has a common feature. When the sliding distance is sufficiently smaller than the lattice constant, the dynamical frictional force is proportional to the amplitude. As the sliding distance reaches around the lattice constant, it undergoes a transition. Following the transition, it does not depend on amplitude, i.e., the force does not depend on sliding velocity, or the Amontons-Coulomb-like behavior, although it does not increase proportionally with normal load. The observed behavior is qualitatively understood by a simple one-dimensional Tomlinson model.

# ナノスケールで滑り距離を制御した動摩擦の測定

井上 大輔

## 概要

摩擦現象は我々の日常生活にもっともなじみ深い物理現象である．しかしながら，そのメカニズムには未だに不明な点も多い．近年の計算機の発達と走査プローブ顕微鏡 (SPM) や表面間力測定装置 (SFA) 等の計測技術の発展により，ミクロな視点から摩擦のメカニズムの解明を目指すナノトライボロジーが発展している．ミクロな視点による摩擦現象の理解は摩擦の制御へと繋がり，理学的のみならず工学的にも重要な意味を持っている．摩擦は見かけの接触面積で一樣に起こるわけではなく，真実接触面と呼ばれるナノスケールの接触面において，荷重，温度，湿度や物性に依存する形で起こる．その為，ナノスケールの接触面における力の情報は摩擦現象を理解するうえで重要である．また，摩擦はしばしばエネルギーの散逸の物理であると言われる．例えば，固体に運動エネルギーを与え有限の速度で滑らせると固体はしばらく滑った後に止まる．このとき，固体の並進運動エネルギーは摩擦によって散逸し固体内部の分子の運動に非可逆的に変換される．つまり『ナノスケールの接触面』において『どのようにエネルギーが散逸していくのか』を知ることが摩擦現象の理解には必要である．

本論文は，ナノスケールの接触面における摩擦によるエネルギー散逸の測定を目的とし，それを可能とするために原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバランズ法 (QCM) を組み合わせたエネルギー散逸顕微鏡の開発と種々の基板におけるエネルギー散逸測定の報告である．本論文は以下の 6 章から成る．

第 1 章では本研究に先立ち，摩擦研究の歴史，特にトムリンソンによる原子的スケールにおける摩擦モデルの紹介し，ナノスケールの接触面におけるエネルギー散逸の理解の重要性について述べる．

第 2 章では本研究に関連する先行研究を紹介する．Mate らのコンタクトモード AFM を用いた摩擦力測定からは基板のポテンシャル構造を反映した摩擦力像が得られている．Pfeiffer らのラテラルダイナミックモード AFM では探針と基板の接触に伴う AFM カンチレバーの共振周波数の変化やエネルギーの減衰が観測されている．更に，Johannsmann らの開発したナノインデントと水晶振動子を組み合わせたインデントプローブ QCM を用いたマイクロメートルスケールの接触面におけるエネルギー散逸測定を紹介する．

第 3 章では，本研究で新しく作成した実験装置について説明する．まず，AFM を用いた荷重の検出方法について述べる．次に，応力およびエネルギー散逸の測定に用いた QCM について説明する．QCM に用いる水晶振動子には AT カットと

SC カットの二種類を使用した．AT カット水晶は室温付近での温度特性が良く長期安定度に優れ，SC カット水晶は  $Q$  値が高いため高感度でエネルギー散逸を測定することが可能である．本研究は，鋭い AFM 探針を厚み滑り振動中の水晶振動子の電極 (基板) に接触させることでナノスケールの接合部を形成し，接合部におけるスティフネスとエネルギー散逸の変化を QCM により水晶振動子の共振周波数の変化と  $Q$  値の変化として高感度に検出するという特徴を持っている．本測定手法は，水晶振動子の厚み滑り振動の振幅は入力電圧の振幅を変えることで簡単に制御できること，更には基板に働く力を応力と摩擦力の成分に分解し同時に測定できるという利点を持つ．

第 4 章では，エネルギー散逸顕微鏡本体の構成と測定に使用した (1) グラファイト (Gr) 基板，(2)  $C_{60}$  フラーレン基板および (3) Au 基板の試料作製法を説明する．

第 5 章では，種々の基板における実験結果について述べる．本研究では，I 動摩擦力の基板ポテンシャル周期依存性，II 動摩擦力の基板速度依存性，III 動摩擦力の荷重依存性の 3 点に着目し実験を行った．I については，ポテンシャル周期の有意に異なる 2 基板を用意し，滑り距離 0.01nm から 10nm の範囲で動摩擦力の測定を行った．測定基板は AT カット水晶上に Gr 基板 (格子周期 0.246 nm)， $C_{60}$  フラーレン基板 (格子周期 1.0 nm) を用意した．II については，水晶振動子の高次振動モードを用いて，同一の探針・基板において振動速度のみを変化させた上で，動摩擦力の基板振幅依存性を測定した．III については微小荷重用の光てこ AFM と高感度な SC カット水晶を用いて測定を行った．測定 I は自己検出方式 AFM と AT カット水晶，測定 II および III は光てこ方式 AFM と SC カット水晶 (Au 基板) を用いた．測定 I により，それぞれの基板のポテンシャル周期を境に周波数シフト  $\Delta f_R/f_R$  と  $Q$  値の変化  $\Delta(1/Q)$  の振る舞いが大きく変わることが明らかになった．測定 II で得られた動摩擦の基板振幅依存性は測定 I で得られた結果と定性的に同じであり，更に  $\Delta(1/Q)$  の極大は同一速度ではなく同一振幅において起きており，摩擦の振る舞いは基板の振動振幅によって変化することが明らかとなった．測定 III では，測定 I では得られなかった応力やエネルギー散逸の荷重依存性が観測された．この荷重依存性は冪的な振る舞いをしており，探針先端と基板の弾性変形により定性的に説明できる．動摩擦の基板振幅依存性は，1 次元 Tomlinson モデルを用いて定性的に説明することができる．モデルによれば，ポテンシャル周期以下の振幅では探針は基板ポテンシャルの極小点近傍で振動しており，この運動によってエネルギーが散逸する．その一方でポテンシャル周期を超える領域では，ポテンシャル障壁を越えて加速して駆け降りるという運動に変化するため，小振幅領域に比べてエネルギー散逸量は大きくなる．しかし，単位長さあたりのポテンシャルの数は一定であるので単位長さ当たりのエネルギー散逸 (平均動摩擦力) は一定となると説明される．

第 6 章では本論文の結論をまとめ、今後の展望について述べた。

以上、本論文では、新しく開発したエネルギー散逸顕微鏡を用いて、荷重、基板振幅、基板速度を制御した動摩擦測定について報告している。測定により探針が基板ポテンシャル障壁を越えるか、超えないかが摩擦の振る舞いを決めるということが明らかになった。



# 目次

第1章	序論	3
第2章	ナノトライボロジー研究の手法	7
2.1	走査プローブ顕微鏡の原理	8
2.1.1	走査プローブ顕微鏡の構成要素	8
2.1.2	走査プローブ顕微鏡の位置制御技術	8
2.1.3	原子間力顕微鏡の原理	11
2.1.4	摩擦力顕微鏡の原理	14
第3章	実験原理	31
3.1	AFMの原理	31
3.2	荷重の測定方法	32
3.2.1	自己検出方式による荷重の検出	33
3.2.2	光てこ方式による荷重の検出	36
3.3	QCMの原理	40
3.3.1	水晶の特性	40
3.4	共振振動数の追尾法	50
3.5	位置合わせ機構	54
3.5.1	除振台	58
第4章	実験方法	59
4.1	顕微鏡全体の構成	59
4.2	試料作製法	66
4.2.1	グラファイト基板	66
4.2.2	C <sub>60</sub> 基板	67
4.2.3	Au基板	68
第5章	結果と考察	69
5.1	グラファイト基板	69
5.1.1	Si探針による測定	69
5.1.2	グラファイトフレーク探針による測定	77

5.2	$C_{60}$ フラーレン基板 . . . . .	83
5.3	Au 基板 . . . . .	87
5.4	1 次元 Tomlinson モデル . . . . .	92
第 6 章 結論		99
付 録 A 1 次元 Tomlinson モデルの小振幅極限における解析解		103

# 第1章 序論

摩擦は我々が日常生活を送る上で最も馴染みのある物理現象である．摩擦をいかにして減らすか？という試みは紀元前 1880 年頃の古代エジプト文明期のレリーフにも見られ，石像を運搬する際に石像が乗ったそりの前方の地面に液体らしきものを注いで滑り摩擦を軽減し，ソリを滑りやすくしている様子が描かれている [1, 2]．摩擦の研究は中世ルネサンス期に Leonardo da Vinci によるものが最初と言われ，すべり摩擦の実験の様子が手稿に残されている．その後，17 世紀に Amontons，18 世紀には Coulomb によって固体の滑り摩擦に関する経験則がまとめられた．これらは Amontons-Coulomb の法則，または Coulomb の摩擦法則として現在まで知られている．

1. 摩擦力は見かけの接触面積に依らない (第 1 法則)．
2. 摩擦力は荷重に比例する (第 2 法則)．
3. 動摩擦力は最大静止摩擦力よりも小さい (第 3 法則)．
4. 動摩擦力は速度に依らず一定である (第 4 法則)．

摩擦の起こる原因と，Amontons-Coulomb の法則が成り立つ機構については古くから議論がなされ，凸凹説と呼ばれる説が提案された．この説は固体の表面はどれだけ平坦に見えても細かく見れば凸凹しているという事実に立脚している．そのような凸凹した表面を持つ 2 つの固体を重力下でお互いに滑らそうとすれば，上の物体表面の凸は下の物体表面の凸を乗り越えなければならず，それに必要な力が摩擦力であるという考えである．このモデルを用いると第 4 法則を除く Amontons-Coulomb の法則のは力の釣り合いや，摩擦力のした仕事により説明される．今日においてマクロな摩擦の発生機構として信じられている学説の元となったのは凝着説（または分子説）と呼ばれるもので 18 世紀中頃に Desaguliers によって提唱されたものである．2 つの固体を接触させて荷重を掛け表面を接触させたとき，表面の凸凹により 2 つの固体の凸の部分だけが真に接触することとなる．この接触している凸同士の部分のことを真実接点，その面積の総和を真実接触面積と呼ぶ．真実接点では，分子間，または原子間相互作用によって凝着が生じる．真実接点形成されている状態で横に滑らせる場合，真実接点における凝着を断ち切らなければならない．このときに必要な力が摩擦力であるという考え方が凝着説である．

凝着説が凸凹説に取って代わり広く信用されるに至ったのは、20 世紀に入り表面加工技術が進歩したことが大きく影響している。Hardy は十分に洗浄したガラス面の摩擦実験から、レンズ程度によく磨いたガラス表面のほうが、粗く仕上げたガラス表面よりも大きな摩擦を示すことを発見した。この実験事実は、より凸凹している面の方が摩擦が大きくなるという凸凹説では説明ができなかった。また、表面の摩耗痕の拡大も観察され、摩擦は分子間の交錯によるエネルギーの損失だけではなく、表面の破壊を伴う現象であると認識されるようになった。

また、Holm の高真空下での摩擦実験では、清浄表面は高真空下で大きな摩擦力を示し、わずかな気体分子の吸着により摩擦力は急激に小さくなるということが示された。この事実は真実接触点に介在物が存在することで真実接触部のせん断に必要な力が小さくなったということを示しており、凝着説が広く信じられる根拠となった [3]。

更に Bowden と Tabor らは多数の真実接触面では降伏応力を越えるような圧力がかかり塑性変形を伴った凝着が起き、摩擦はその凝着接合部を切断する力であると説明した。現代において凝着説と呼ばれるモデルは、彼らのモデルのことを指す。これよりマクロなスケールでの摩擦が理解されるようになった [4]。

マクロなスケールの摩擦は、無数のミクロなスケールの真実接触点の集合がその振る舞いを決めている。では微視的な視点に立ったとき、例えば 1 つの真実接触点や、原子スケールで凸凹が無く平坦で清浄な面では摩擦はどのように振る舞うのだろうか、という理学的な興味が生まれる。このような微視的な視点からの摩擦研究はそのスケールに応じ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る。これらの研究は新しい計測技術の開発に伴い、近年になってようやく可能となった [5, 6]。

1985 年の Binnig による走査型トンネル顕微鏡 (STM) および原子間力顕微鏡 (AFM) の発明 [7, 8] と、それを更に発展させた摩擦力顕微鏡 (FFM) の開発はナノトライボロジー研究を大きく進展させた一因であろう。FFM の開発者である Mate らは電解研磨したタングステン探針を、原子スケールで平坦で清浄なグラファイト壁か面上でスキャンし、水平力がグラファイトの格子周期を反映して変化することを発見した [9]。

ほぼ時を同じくして、Israelachvili らの表面間力測定装置 (SFA) によるナノスケールの間隙に潤滑剤を閉じ込めた際の潤滑剤分子の構造を反映した摩擦力の変動 [10–12] や、Hirano らによる雲母の清浄表面による基板構造を反映した摩擦力の滑り方位依存性 [13] が確認された。さらに、Krim らによる水晶マイクロバランス (QCM) による振動基板と希ガス分子の物理吸着膜を用いた理想摩擦実験 [14, 15] など多種多様なナノスケールでの摩擦研究が行われることとなった。先端技術による実験と計算機シミュレーションによりナノスケールでの摩擦研究は大きく進

展している [2, 16, 17] .

ナノスケールでの摩擦研究は，摩擦の理解という理学的な興味だけではなく，その先にある摩擦の制御とそれに伴うナノテクノロジーの発展という工学，産業的な側面からも非常に重要な分野である．

本研究は，ナノトライボロジー研究で用いられる技術である AFM と QCM を組み合わせることで，ナノスケールの接触領域での摩擦をエネルギー散逸として測定し，微視的視点から摩擦の振る舞いを明らかにすることを目的とした．本研究では，滑り距離を格子周期以下から数格子周期以上まで変化させ，それぞれの振幅においてエネルギー散逸の測定を行った．これにより典型的な固体-固体の接触に見られるような摩擦の発現には基板のポテンシャル障壁を越えることが重要であることを初めて見出した．



## 第2章 ナノトライボロジー研究の手法

走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) や水晶マイクロバランス法 (Quartz Crystal Microbalance: QCM), 表面間力測定装置 (Surface Force Apparatus: SFA) を始めとする新しい実験手法の開発と, 計算機の発達に伴うシミュレーションの発展により微視的なアプローチから摩擦のメカニズムの解明を目指すナノトライボロジー研究が発達している。ナノトライボロジー研究は, 摩擦のメカニズムを知りたいという理学的興味のみならず, 工学的にも重要な意味を持っている<sup>1</sup>。その為, MEMS(Micro Electro Mechanical Systems) や NEMS(Nano Electro Mechanical Systems) のような非常に小型の素子を作成する場合, 表面の効果を以下に制御するかが大きな問題となる。本節では, ナノトライボロジー研究の代表的な手法である SPM について概説する。

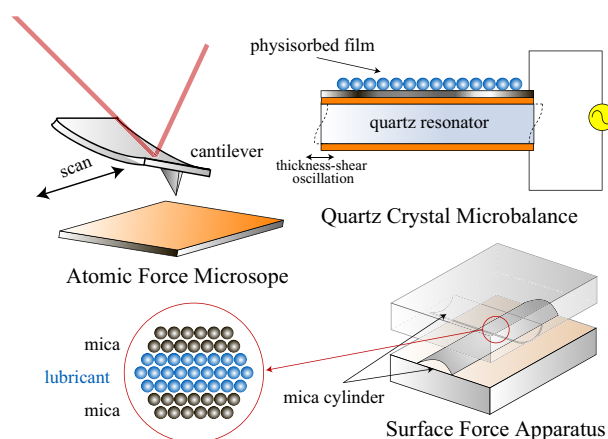


図 2.1: ナノトライボロジー研究の代表的な手法。

<sup>1</sup>マイクロメートルやナノメートルといった微細なスケールにおいては, 体積に対する表面の効果がスケールに反比例して大きくなるため, 凝着力や摩擦力の影響がマクロなスケールに比べ大きくなる。

## 2.1 走査プローブ顕微鏡の原理

SPMとは、鋭い探針(プローブ)を用いて探針と試料の相互作用の情報を取り出す装置の総称である。試料の情報としてどのような物理量を測定するかによってその呼称は変化する。探針-試料間に流れるトンネル電流を測定するものを走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)、探針-試料間に作用する原子間力<sup>2</sup>を測定するものを原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)と呼ぶ。AFMには様々な測定モードが存在し、試料表面の凸凹像の取得はもとより、試料表面の粘弾性の測定や、摩擦力(水平力)の測定など多岐にわたる。本章では、まずSPMでも特にAFMに焦点を絞って解説する。

### 2.1.1 走査プローブ顕微鏡の構成要素

SPMは、探針-試料間に働く様々な相互作用を検出しながら、ポジショナーを用いて表面を走査することで微小領域の形状や物性を測定する装置であり、

1. 駆動機構(スキャナー)
2. 探針(プローブ)
3. 検出器

から構成される。相互作用の検出に用いるプローブは測定したい物理量に応じて変わり、STMの場合は金や白金イリジウムといった導電性のプローブを用いてトンネル電流を検出する。一方で、AFMの場合はシリコン(Si)や窒化シリコン( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )製のカンチレバー(片持ち梁)を用い、原子間力の大きさをカンチレバーの撓みとして検出する。相互作用は一般的には探針-試料間の距離に依存して変化するため、高精度に相互作用を測定するにはナノメートルスケールで探針や試料の位置を制御する技術や、外乱を抑えるための除振技術が重要である。

### 2.1.2 走査プローブ顕微鏡の位置制御技術

本節ではSPMの構成要素である位置制御の技術と周辺技術について説明する。

#### 微動機構

探針-試料の間隔をナノメートルオーダーで制御する駆動機構(微動機構)には、圧電素子(ピエゾ素子)が採用されている。圧電素子は電気信号を機械的な変位への変換する素子である。圧電体は、印加した応力に対応して誘電分極を生じる一

---

<sup>2</sup>「原子間力」という表現は非常に曖昧で、試料と探針の間に作用する力の総称である。

次圧電効果 (ピエゾ効果), 逆に電場をかけるとひずみを生じる二次圧電効果 (逆ピエゾ効果) という電気機械変換効果を持っており, 圧電素子はこの逆ピエゾ効果を利用した素子である. 実用的な圧電セラミックスの多くはペロブスカイト構造をしている強誘電体で, 代表的なものとしてチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が挙げられる. SPM ではトライポッド型 [7] やチューブ型 [18,19] のピエゾ素子を用いたスキャナーが微動機構として用いられる (図 2.2). トライポッド型は一軸方向にしか変位しないピエゾ素子を  $xyz$  の 3 軸直交するように組み合わせた構造をしており,  $x$  軸方向に駆動させる際は  $x$  ピエゾに電圧を印加すれば良い. 一方, チューブ型は円筒型のピエゾ素子の外側に対向する 4 つの電極, 内側に 1 つの電極を付けた構造で, 内側と外側の電極間に電圧を印加した際に電極の面内方向 ( $z$  方向) に変位を生じさせる構造となっている.  $xy$  方向に変位させるには, 四分割された表面電極のうち, 対向する 2 つの電極に大きさが同じで逆符号の電圧を印加する. これにより, 正電圧が印加された電極面は  $z$  方向に伸び, 負電圧が印加された電極面は縮むため弓なりとなり (円筒の自由端は円弧を描くことになる),  $xy$  方向への走査が可能となる. この方式では  $xy$  方向への走査時に  $z$  方向の高さが一定にならないように思われるが, 円筒の直径が歪む量よりもずっと長いため, この円弧は直線と近似される. ピエゾ素子はナノメートルオーダーで簡単に位置制御が可能であるが, その変位にはヒステリシスがある為, ピエゾ素子を伸ばして再度縮めた場合, 印加電圧と変位の関係は同じ経路を辿らない.

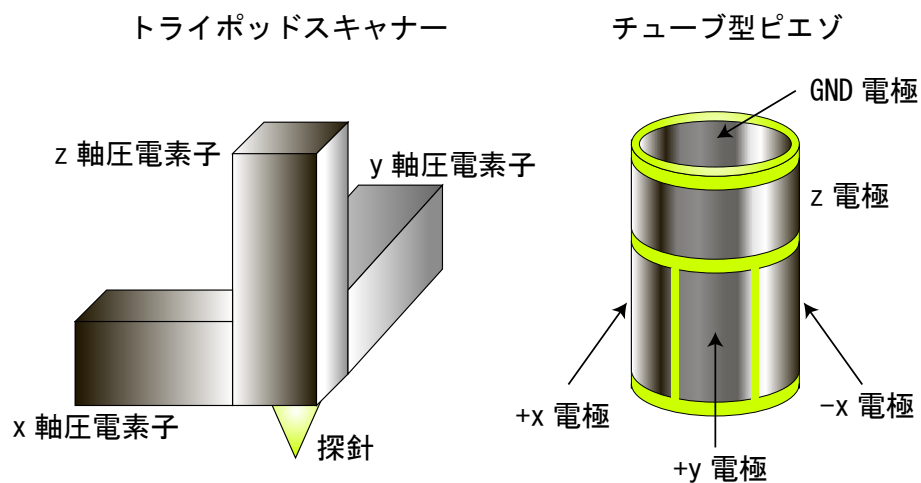


図 2.2: SPM で使用されるピエゾ素子の一例. (a) トライポッドスキャナー, (b) チューブ型ピエゾ.

## 粗動機構

微動用スキャナーの駆動範囲は最大で数百 nm が限界である．試料や探針の交換を数百 nm の間隙で行うのは不可能なため，ミリメートルオーダーで探針や試料の位置を制御する駆動機構 (粗動機構) が必要となる．代表的なものとして，マイクロメーターヘッドを用いた金属ステージやステッピングモーター，圧電素子を利用した慣性駆動方式のポジショナーが存在する．この圧電ポジショナーは真空中や低温環境でも使用できるため，多くの SPM で採用されている．

## 走査方式

スキャナーを  $xy$  方向に走査して，探針-試料間の相互作用を記録することをマッピングと呼ぶ．マッピングの際，スキャナーの走査方式としてラスタスキャンと呼ばれる方式がしばしば用いられる．この方式は  $x$  方向の高速スキャンと  $y$  方向の低速スキャンを組み合わせたもので， $x$  方向に 1 往復スキャンした後， $y$  方向に 1 ステップ分駆動し，再び  $x$  方向に 1 往復スキャンするというループを繰り返す．楕形の軌跡を描く．先に述べたように，スキャナーに用いる圧電素子にはヒステリシスがあるため，印加電圧に対して変位は往路と復路で重なることは無い．そのため，データの取り込みは高速スキャンの往路・復路毎に分ける必要がある．

## 除振・防風技術

探針-試料間距離をナノメートルオーダーで制御し相互作用を計測する SPM にとって振動は大敵である．実験室の扉の開け閉めはもとより，装置の近くを人が歩くだけでも検出シグナルにはノイズが重畳する．そのため，一般の SPM は除振台の上に設置される．除振の方式にはパッシブ型とアクティブ型の 2 種類が存在する．パッシブ型の除振台は入ってきた振動を，コイルばねやゴムなどの柔らかい材料の振動により吸収し振動エネルギーを消耗させることで除振する．一方，アクティブ型は除振台の周辺部に検出器を配置し，検出器が振動を感知すると逆位相の振動を励起して振動を打ち消す方式である．本研究ではコイルばねを用いたパッシブ型の除振台を使用している．

また，大気中で使用する AFM の場合，エアコンからの風がカンチレバーに当たるとも測定ノイズの原因となるため，AFM 全体を実験室の空気の対流から隔絶するために風除けをつけることも重要である．

### 2.1.3 原子間力顕微鏡の原理

AFM は片持ち梁 (カンチレバー) の先端に取り付けた鋭い探針 (ティップ) をプローブとして、探針に働く力 (原子間力) を検出する。力が働くとカンチレバーが撓むため、その撓みを検出する。撓みの検出方法には幾つか方法があり、AFM の開発者である Binnig らはカンチレバーの背面に STM 探針を対向させて撓みを測定した [8]。現代ではカンチレバーの背面にレーザー光を反射させ、その光を分割フォトダイオードで検出する「光てこ方式」や、カンチレバーの付け根に応力集中部を作成し、そこに歪みセンサーを仕込むことでカンチレバーの撓みを歪みセンサーの抵抗値の変化から検出する「自己検出方式」などが主流である。本節では、探針に働く力 (原子間力) と、凹凸像の取得方式について説明する。

探針に働く力 (原子間力)

「原子間力」という言葉は非常に曖昧で探針 試料間に働く力の総称である。2 物体間に働く代表的な力としては、van der Waals 力、共有結合力、静電気力、磁気力や Pauli の排他原理による斥力が挙げられる [20–22]。一般に 2 つの原子が有限の距離を隔てて対置された場合、図 2.5-(b) のような力が作用する。長距離では van der Waals 力の一種である分散力と呼ばれる引力が作用する。原子同士でなく分子同士の場合には、電気双極子に由来する van der Waals 力が更に作用することが知られる。様々な相互作用を取り込んだ経験則的なポテンシャルとして Lenard-Jones (L-J) 型と呼ばれるポテンシャルがしばしば用いられる。L-J ポテンシャル  $U_{L-J}$  は、

$$U_{L-J} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{z} \right)^6 \right] \quad (2.1.1)$$

という関数形で与えられる。 $z$  は原子間距離、 $\sigma, \epsilon$  はパラメータで、それぞれ平衡位置とポテンシャル深さに対応する。右辺第二項の距離の-6 乗に比例する項は、双極子相互作用に起因する引力項であり、第一項の-12 乗に比例する項は原子同士の接近に伴う電子雲の重なりに起因する斥力項である (Pauli の排他原理)。ポテンシャルの斥力項と引力項が釣り合う距離が平衡原子間距離  $\sigma$  となる。 $U_{L-J}$  を距離で微分した  $-\nabla U_{L-J}$  が孤立原子間に働く力である。

AFM は、探針側原子と基板側原子の間に働く力 (原子間力) を測定するものであるが、現実の探針や試料は多数の原子からなる。そのため、探針 試料間の相互作用は  $U_{L-J}$  を空間積分したものとなり距離依存性は非常に弱くなる。

フォース・ディスタンスカーブ

AFM 探針-基板間に働く相互作用  $U_{\text{tip-sample}}$  は、AFM 探針を半球、試料を平面に

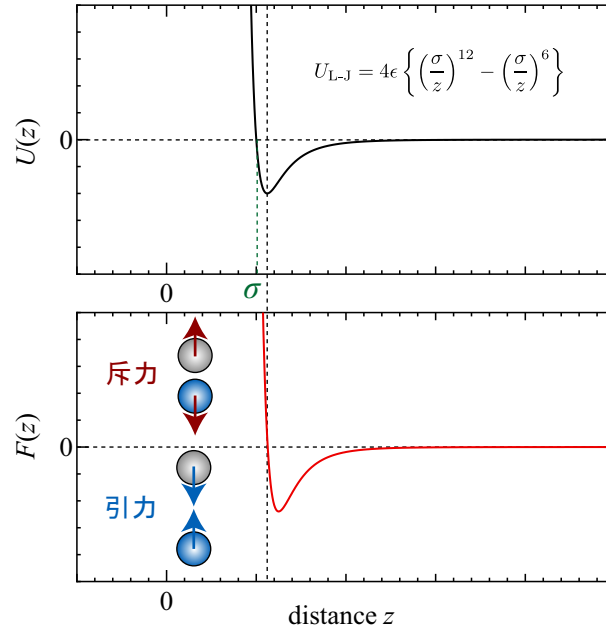


図 2.3: 孤立する 2 原子間に働く力 .

見立てて孤立原子間の相互作用  $U_{L-J}$  を空間積分したものになり，探針-基板間距離に対して-9 乗の依存性を持つ斥力項と-3 乗の依存性を持つ引力項となる．AFM 探針が感じる力は，これをさらに微分したものである．

カンチレバーはこの力を撓みとして検出するため，カンチレバーのサポート位置を  $z_0$ ，探針位置を  $z$  とした場合，

$$k(z - z_0) = -\nabla U_{\text{tip-sample}} = F_{\text{tip-sample}} \quad (2.1.2)$$

として探針-基板間に働く力を検出する．その為，横軸にカンチレバーのサポート位置（または試料の駆動距離）縦軸に力をプロットすると，図 2.4 中の緑線のような軌跡を描く．点  $\alpha$  は  $F_{\text{tip-sample}}$  の接線がカンチレバーの負荷線  $k(z - z_0)$  となっている特別な点で， $F_{\text{tip-sample}}$  と  $k(z - z_0)$  は 2 つの交点 L,R を持つ．その内，接点となっている交点は  $z_0$  の微小な減少に対して消失し，点 L だけが交点として残る．このとき，カンチレバーは引き込みにより急激に撓む．この現象をジャンプ・インと呼ぶ．一方，復路では点  $\beta$  で同様の現象が起き，これはジャンプ・アウトと呼ばれる．このときの最大の引き込みを最大凝着力と呼ぶ．コンタクトモードと呼ばれる AFM 画像取得法では，このカンチレバーの反り量を斥力領域の任意の値に保持するようにピエゾ素子にフィードバックをかけ，試料表面を走査させる．そうするとピエゾ素子の変位はそのまま試料の凸凹を表わす．

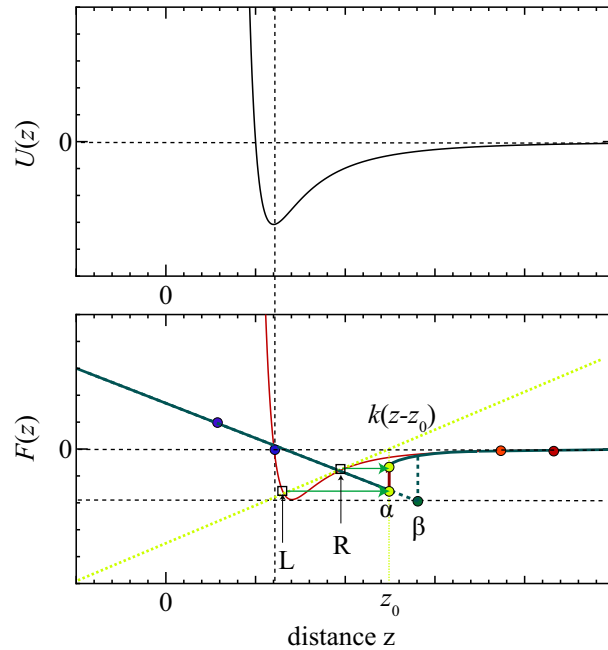


図 2.4: フォース・ディスタンスカーブ.

#### 凹凸像の取得方式

$z$  方向のピエゾの伸びを一定にした状態で表面をスキャンする．このとき，探針先端は試料表面をなぞるのでカンチレバーは試料の凹凸に応じて撓む．撓み量を  $z$  軸に， $xy$  軸に各測定点をプロットすると試料の凹凸像（トポグラフィー）が得られる．このような方式をコンスタント・ハイト方式と呼ぶ．試料がカンチレバーに比べて十分硬い場合にはカンチレバーの撓みは試料の凹凸の情報を再現する．しかし，試料が柔らかい場合には試料が変形してしまうため，正確な凹凸の情報が得られない．このような試料変形の効果をできるだけ小さくするには，探針-試料間の力をできるだけ小さく保ってスキャンする必要がある．このような方式をコンスタント・フォースモードと呼ぶ．この方式では，探針-試料間の力を一定に保つためにカンチレバーの撓みを検出し，その撓み量が自分で定めた目標値になるように試料ステージを上下に動かすフィードバック制御が必要となる．これまでに紹介したコンスタント・ハイトモードおよびコンスタント・フォースモードは DC モードと呼ばれる．

これらの他に，AFM の像取得方式にはカンチレバーを励振させるタッピングモードと呼ばれるモードが存在する．このモードは DC モードに対して AC モード（ダイナミックモード）と呼ばれる．コンスタント・フォースモードの導入によ

り試料変形の効果は取り除かれたが、探針と試料は常に接触状態にあるため試料には横方向の力が働く。横方向のみ力が働いている場合でも、カンチレバーは $z$ 方向に撓み得るため、それが誤差となる。更に、脆い試料の場合はスキャン時に破壊される可能性があった。そこで試料にかかる横方向の力をできるだけ軽減するために開発されたのがタッピングモードである。このモードはカンチレバーを共振周波数付近で $z$ 方向に振動させる。DCモードに比べタッピングモードでの探針と試料の接触時間は極めて短く試料に働く横方向の力も小さくなる。タッピングモードの場合、探針と試料が近づき、探針が試料から周期的に斥力相互作用を受けるようになるとカンチレバーの振動振幅が減少する。この振動振幅が一定となるようにフィードバック制御（コンスタント・アンプリチュードモード）を行う。

#### 2.1.4 摩擦顕微鏡の原理

水平力 (Lateral Force) や摩擦力 (Frictional Force) の測定ができる AFM は、水平力顕微鏡 (Lateral Force Microscope: LFM) や摩擦力顕微鏡 (Frictional Force Microscope: FFM) と呼ばれ、ナノトライボロジー研究において強力な研究手法の一つである。LFM も AFM と同様にコンタクトモードとダイナミックモードが存在する。

コンタクトモードはその名の通り、探針と試料を接触させた状態で試料表面を1往復滑らせそのときの水平力を測定する方法である。ダイナミックモードは、探針または試料のどちらかを振動させ、その振動周波数を参照し検出信号 (水平力) をロックイン検波する方法で様々なバリエーションがある。ダイナミックモード LFM の一般的な方法は、カンチレバー自身の検出共振モードを用いる方法で、タッピングモード AFM の水平振動バージョンとも言える。検出共振の励起には、 piezo アクチュエータによる音響励振、パルス光を断続的に照射し熱膨張振動を与える光励振やカンチレバー自身の熱運動を利用する方式などがある [23–27]。また、一見変わった方法としては横波トランスデューサーを試料下部に設置し、カンチレバーの検出共振周波数に等しい周波数で振動させておくことで、探針と試料の接触により振動を伝達させる方式がある [28]。これら共振を用いたダイナミックモード LFM は共鳴の  $Q$  値から摩擦などによって生じたエネルギー散逸を検出することが可能である。

上記の他にカンチレバーの検出共振モードを使わない非共振のダイナミックモード LFM として、piezo チューブに正弦波を入力し振動させる方式 [29–31] や、水晶振動子の厚み滑り振動を用いるものがある [32, 33]。特に前者は、正弦波の周波数を変えることで滑り速度を自由に覚えて測定できるというメリットがある。ま

た，水晶振動子の厚み滑り振動を用いた測定の場合，水晶振動子の共鳴曲線から接触に伴う応力やエネルギー散逸を得ることができる．近年では，ナノインデント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も開発されている [34–37] ．

本章では，

- コンタクトモード (DC モード) LFM
- ダイナミックモード LFM
  - － カンチレバー励振方式
  - － 試料励振方式
- 非共振ダイナミックモード LFM
  - － ピエゾチューブ正弦駆動方式
- 水晶マイクロバランスを用いたエネルギー散逸顕微鏡

を過去に行われた研究例と共に各測定モードの原理を紹介する．

## コンタクトモード LFM

AFM はカンチレバーの鉛直方向の撓みだけでなく、水平方向の撓み (捩れ) を検出することで水平力の検出も可能である。一般的な LFM による水平力の測定はコンタクトモード (DC モード) によるもので、荷重が一定となるようにフィードバックをかけた状態でカンチレバーで試料表面をスキャンすることで水平力像を得る。

摩擦力は、水平力の履歴曲線 (ヒステリシスループ) から計算により求めることができる。水平力像の取得と同じく荷重一定の条件下でカンチレバーを 1 往復走査させ、各点における水平力を記録する。図 2.5 は水平力のヒステリシスループの例である。このヒステリシスループを囲む面積は摩擦のした仕事  $W$  に等しく、 $W$  を走査距離  $\Delta x$  で割ることで走査中の平均の摩擦力を得ることができる。

KBr などのイオン結晶 [38–40]、壁かい性の高い層状物質である雲母 (mica) [41–45] やグラファイト [9, 46–50] や金属単結晶表面は FFM の研究対象としてしばしば用いられ、試料表面のポテンシャル構造を反映したヒステリシスループが得られている。

図 2.6 に示したのは Mate らによる高配向熱分解グラファイト (HOPG) の壁かい面における摩擦力測定の結果である [9]。図 2.6-(A) は摩擦力測定の装置図である。彼らは電界研磨した W ワイヤーをカンチレバーとし、光てこ方式によりカンチレバーの捩れを測定した。図 2.6-(B) は荷重  $1.8 \times 10^{-6}$  N における水平力像であり、スケールは  $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$  である。像の明暗は水平力の大小に対応し、約  $0.25 \text{ nm}$  周期のうろこ状のパターンが観測されていることが分かる。一枚一枚のうろこの境界で明暗が分かれており、これは限界までカンチレバーが捩れた後、スリップを起こした為に捩れが解放され、水平力が最小となる瞬間を表わしている。

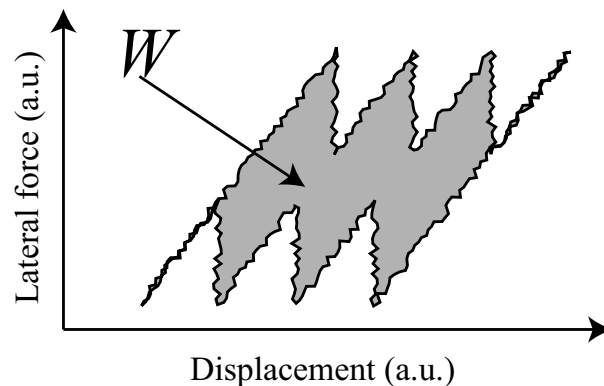


図 2.5: ヒステリシスループ。

スリップ前のカンチレバーがスリップを始めるまでの状態はスティックと呼ばれ、図 2.6-(B) の摩擦力像は  $0.25 \text{ nm}$  周期のスティック-スリップ運動を反映している。

図 2.6-(C) は、様々な荷重における水平力のヒステリシスループである。使用したカンチレバーはばね定数  $k = 2500 \text{ N/m}$  の W ワイヤである。荷重の増加に伴いヒステリシスループの囲む面積が増大していること、 $2.4 \times 10^{-5} \text{ N}$  の荷重では  $0.25 \text{ nm}$  周期のパターンがヒステリシスループ上に現れていることが分かる。この  $0.25 \text{ nm}$  という周期はグラファイトのハニカム構造の周期と同じである。最下段の荷重  $5.6 \times 10^{-5} \text{ N}$  の場合は鋸歯状のプロファイルとなっている。図 2.6-(C)-c) では、スリップの際の水平力のドロップが  $2.5 \times 10^{-7} \text{ N}$  の箇所と、その 2 倍の  $5.0 \times 10^{-7} \text{ N}$  の 2 種類が存在していることが分かるが、前者は 1 回の滑り (シングルスリップ)、後者は 2 回の滑り (ダブルスリップ) があったことを示している。このスティックスリップと呼ばれる現象は、カンチレバーの復元力と基板の作りだすポテンシャルによって引き起こされる現象である。最初は探針は基板ポテンシャル極小付近でスティックしているが、カンチレバーの走査に伴い弾性エネルギーを蓄える。このエネルギーが蓄えられる限界を超えるとスリップが起こり、エネルギー的に安定な近隣のサイトへ飛び移る運動を示している。ダブルスリップはシングルスリップが連続的に起きたもので、ジャンプの際にシングルスリップの 2 倍の距離を動

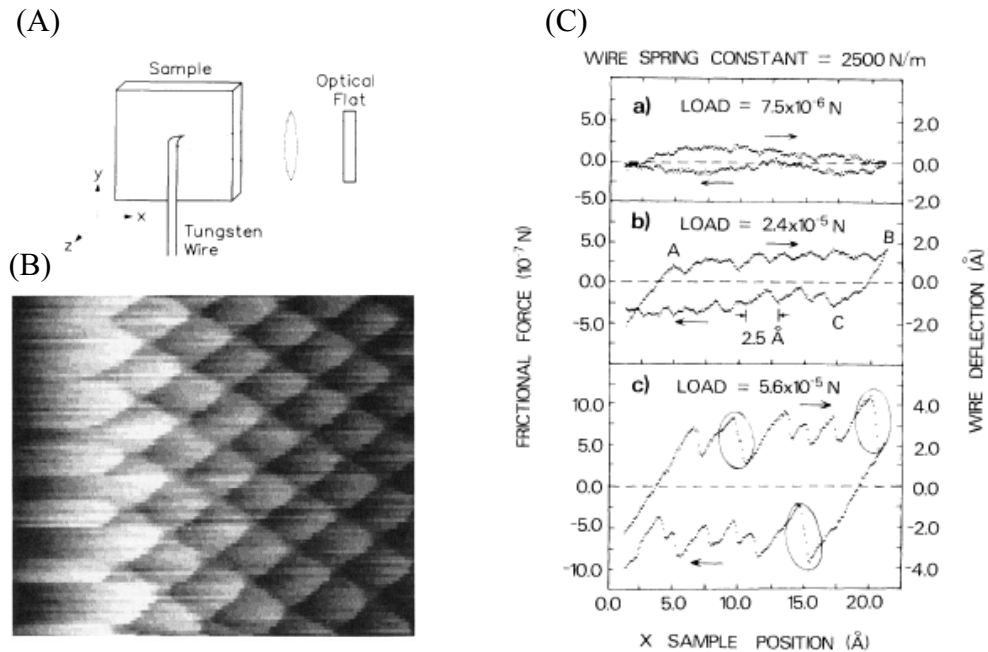


図 2.6: (A) 摩擦力測定の装置図 . (B) グラファイトの格子周期を反映した摩擦力像 . (C) 水平力のヒステリシスループ [9] .

いている。

ヒステリシスループの形状から，探針は2種類の力を経験していると解釈できる．1つは周期的な保存力であり，もう1つは一定で運動の方向に対して逆向きの非保存力である．探針や試料の準静的な変形は保存力に寄与するが，スリップなどの急激な運動に伴うエネルギー散逸は非保存力に寄与する．図 2.6-(C)-b) では，水平力の周期的な変調振幅は  $2 \times 10^{-7}$  N である．その一方，非周期的な成分は約  $3 \times 10^{-7}$  N である．荷重の増加に伴い，保存力・非保存力ともに大きくなるが，保存力の変調振幅の成長はスリップ運動によってかき消される．

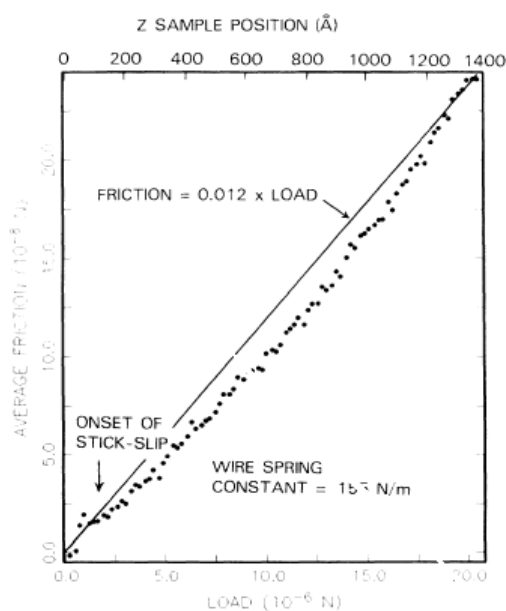


図 2.7: W 探針-グラファイト基板における摩擦力の荷重依存性 [9] .

図 2.7 に示したのは，グラファイト基板における摩擦力の荷重依存性である．これは，ヒステリシスループを取得し摩擦力を求めるというプロセスを様々な荷重で行った結果である．この実験はばね定数  $k = 155$  N/m のカンチレバーで行われ，スティック-スリップは  $2 \times 10^{-6}$  N で初めて観測されている<sup>3</sup>．摩擦力は荷重に比例して上昇しており，典型的な Amontons-Colomb 摩擦を示していることが分かる．

以上が基板の持つサブナノスケールオーダーのポテンシャル構造を反映した摩擦力測定の結果である．この研究以降，ナノトライボロジー研究は一層活発になった．グラファイトはもとより雲母やイオン結晶表面など様々な試料でナノスケー

<sup>3</sup>先に示したヒステリシスループではスティック-スリップは約  $5 \times 10^{-5}$  N がオンセットであるが，これは使用したカンチレバーのバネ定数の違いを反映している

ル摩擦の精密な測定が数多く行われた [45,47] .

また , カンチレバーを振動させることでより高分解能な像の取得を目的とした新測定技術の開発も同時に発展していった .

当時 , Mate らの得た像は探針-グラファイト基板による原子スケールの摩擦力像と考えられていたが , 現在では探針に付着したグラファイトフレークとグラファイト基板による摩擦力像であると解釈されている [46] .

## ダイナミックモード LFM

近年，試料の損傷の軽減や，高分解能な像の取得，動的な摩擦の振る舞いを知るためにダイナミックモードと呼ばれる測定技術が発達した．凹凸像の取得で紹介したタッピングモード AFM はダイナミックモード AFM の一種で，カンチレバーを外力によって垂直方向に振動させ，AFM シグナルをロックイン検波することでより高分解能な像の取得を可能とした．それと同様の考えに基づき，カンチレバーの捩れ共振モードを利用して水平方向に励振させ，LFM シグナルをロックイン検波するダイナミックモード LFM が開発された．カンチレバーの共振周波数は水平方向では MHz のオーダーで，従来の LFM のスキャン速度 (nm/s オーダー) に対して cm/s オーダーという非常に高速なものとなる．カンチレバーの捩れ共振の励起にはカンチレバーそのものを振動させる方式 [23] と，試料を振動させた状態でカンチレバーと接触させることで振動を伝達させる方式 [28] が存在する．ここでは，ダイナミックモード LFM として Pfeiffer らによる研究 [23] と Reinstädtler らの横波振動子を用いた研究 [28] を紹介する．

### カンチレバー励振方式

2002 年，Pfeiffer らは超高真空 (UHV) 内においてカンチレバーの捩れ (torsion) 共振モードを利用したダイナミックモード LFM を開発した [23]．捩れモードの励起は，垂直方向に振動するピエゾアクチュエーターに捩れモードの共振周波数 (約 3 MHz) のサイン波を入力することで行っている．一見，垂直方向の共振が励起されてしまうように思われるが捩れモードの持つ  $Q$  値が高さと，正確に捩れモードの共振周波数に合わせることで捩れ共振の励起に成功している．

彼らは Cu 単結晶の (100) 面に Ar イオンスパッタリングを施すことで清浄表面を用意し，そこでダイナミックモード LFM によるマッピングを行った<sup>4</sup>．マッピングは，試料から一定の距離だけ浮いた非接触状態で行っており (トンネル電流が一定となる様にフィードバック制御をしている)，凸凹像の取得と同時に，カンチレバーの共振周波数の変化  $\Delta f$  を記録している． $\Delta f$  は，1 サイクル辺りに感じる水平力の大きさ  $F$  と関係しており，両者の関係は以下の式で結び付けられる．

$$\Delta f(x) = -\frac{f_0}{\pi k_t A} \int_{-1}^1 \frac{F(x + Au)}{\sqrt{1 - u^2}} du. \quad (2.1.3)$$

ここで  $k_t$  はカンチレバーの捩れのばね定数， $A$  は振動振幅である．(2.1.3) から分かるように，カンチレバーは 1 サイクル辺りに感じる水平力の総和に比例して，共振周波数を変化させる．

<sup>4</sup>Cu 単結晶 (100) 面は約 100 nm 幅の範囲で原子レベルで平坦なテラスを形成することが知られている

図 2.8-a) は, Cu(100) 面における  $\Delta f$  のマップであり, 図 2.8-b) は, 図 2.8-(a) 中の白線のプロファイルである. 高さプロファイルから, Cu(100) 面の左テラスは右テラスよりも 0.15 nm だけ下がっていることが分かる. 平坦な場所で水平方向に振動する際は, 探針の右側と左側から受ける力 (復元力) が釣り合うために周波数シフトは発生しない. しかし, テラス壁や不純物との相互作用により, 探針が受ける相互作用の密度が振動方向に対して非対称となる場合, その非対称の具合により引力または斥力的な力を受ける. 引力の場合は負の周波数シフト, 逆に斥力の場合は正の周波数シフトを生じる.<sup>5</sup> テラス壁に近づいた水平位置 20 nm 付近ではテラス壁からの引力的な相互作用により負の周波数シフトを生じ, テラスを超えたところで斥力的な相互作用により正の周波数シフトに転じている.

ダイナミックモード LFM は非接触によるイメージングの他に, 接触モードで, 接触面のスティフネスの情報を得ることができる. カンチレバーの捩れ共振モードは, 探針と基板が接触すると接触面の水平スティフネスにより共振周波数が立ち上がる. さらに荷重の増加に伴いスティフネスが増加することにより共振周波数が更に上昇する [51]. また, 共振周波数の変化と同時に  $Q$  値もスティフネスの増加に伴い変化する<sup>6</sup>.  $Q$  値の変化  $\Delta(1/Q)$  はエネルギー散逸率  $\Delta D$  であるので, 接触によるエネルギー散逸を検出することができる.

図 2.9 に示したのは, 垂直および水平方向に共振させたカンチレバーを用いたダイナミックモード測定の結果である. このダイナミックモード測定では常にカンチレバー振幅  $A$  が一定となるようにフィードバック制御を行っている<sup>7</sup>. 図 2.9-(a)

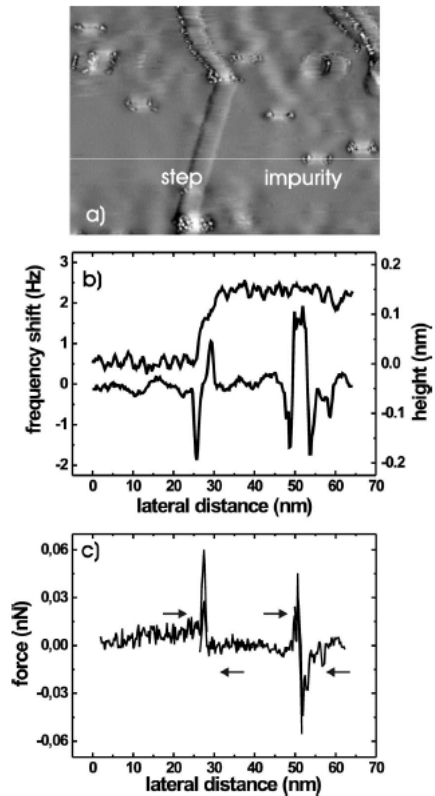


図 2.8: (a) Cu(100) 面における周波数シフト像, (b) トポ像および周波数シフト像のプロファイル, (c) 周波数シフトから変換した水平力のプロファイル [23].

<sup>5</sup> この振る舞いは一般的なタッピングモード AFM と同様である. タッピングの場合, 探針が表面に近づくと静電気力や van der Waals 力による斥力効果が大きくなり, タッピングの周波数が上昇する.

<sup>6</sup> 探針の振動と試料が平行でない場合, 接触に伴い共振周波数が減少する方向に変化する

<sup>7</sup> コンスタントアンプリチュード (定振幅) モードと呼ばれ, エネルギー散逸の測定が可能なモー

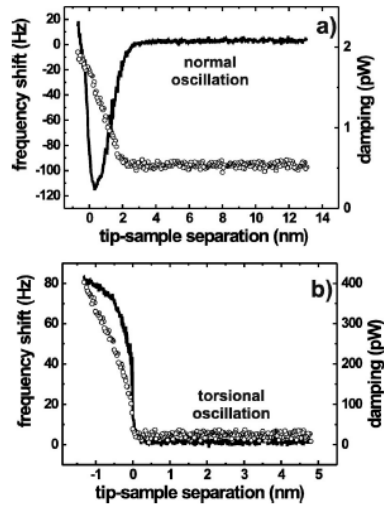


図 2.9: ダイナミックモード AFM におけるカンチレバーの共振周波数の変化およびエネルギー散逸の探針-基板間距離依存性．(a) 垂直振動 ( $f_0 = 154\,905$  Hz,  $A = 30$  nm,  $Q = 21000$ ,  $k_n = 25.7$  N/m), (b) 水平振動 ( $f_0 = 1\,270\,283$  Hz,  $A = 6$  nm,  $Q = 19000$ ,  $k_t = 2925$  N/m) [23]．

から分かるように，カンチレバーを試料に対して垂直に励振させた際は探針-試料間距離が 2 nm を下回ると，引力を反映して負の周波数変化を生じると共にエネルギー散逸が緩やかに立ち上がる．その後，探針-試料間距離が 0.2 nm を切ると斥力相互作用により正の周波数変化に転じる．その際のエネルギー散逸は最大で 2 pW に達し，1 サイクルあたりに換算すると 80 eV に相当する<sup>8</sup>．

図 2.9-(b) に示した水平振動における周波数変化や散逸の挙動は，垂直振動のそれと異なっている．水平振動では探針と基板の接触に伴い，共振周波数の急激な立ち上がりと同時にカンチレバーの振動振幅を一定に保持するために必要な励起パワー，すなわち散逸してしまうエネルギーの補てん分 (damping) も急峻な立ち上がりを見せ，-1 nm の探針-基板間距離で 400 pW のエネルギー散逸を測定している．これは 1 サイクル当たりの 2000 eV のエネルギーが散逸していることに等しい．この値は，コンタクトモード FFM においてポテンシャル深さが高々 1 eV 程度であるのに対してとてつもなく大きい．彼らはこの大きな散逸量に対しせん断波の励起を想定している<sup>9</sup>．

ドである．このモードの他に，カンチレバーの共振を励起するアクチュエータの振幅を一定にするコンスタントエキサイテーション (定励起) モードもしばしば用いられる

<sup>8</sup>カンチレバーの垂直振動周波数は  $f_0 = 154\,905$  Hz で単位時間当たりのエネルギー散逸が 2 pW であるので，1 サイクル当たりのエネルギー散逸量は  $2\text{ pW}/154\,905\text{ Hz} = 80\text{ eV}$  である．

<sup>9</sup>測定は捩れのパネ定数  $k_t = 2925$  N/m のカンチレバーを振幅  $A = 6$  nm で共振させている．これは復元力として  $k_t A = 18\text{ }\mu\text{N}$  もの力が 1.3 MHz の速度で加えられていることに相当する．カ

## 試料励振方式

本節では，カンチレバーの音響励振以外のダイナミックモード LFM 測定として，試料をカンチレバーの捩れ共振周波数で水平方向に振動させた状態で，カンチレバーを接触させることでカンチレバーの捩れ共振を誘起する方式を紹介する．2003 年，Reinstädtler らは横波トランスデューサー (shear wave transducer) の上に試料を固定し，カンチレバーを接触させた状態でトランスデューサーに印加する交流電圧の周波数スイープを行った [28]．その際，カンチレバーからの捩れ信号を低周波ロックインアンプ (Stanford Research 社，SR 830 DSP) を用いて検波している．

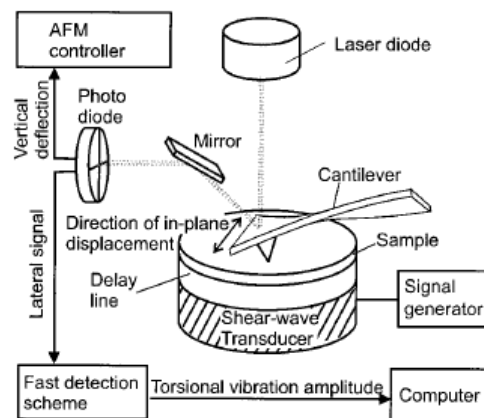


図 2.10: 横波トランスデューサーと AFM を組み合わせた LFM [28].

図 2.10 に彼らの装置のセットアップを示す．彼らの使用した Panametrics 社のトランスデューサー V-153，V-156 は MHz 帯に共振点を持ち，入力電圧を変えることでトランスデューサーの振動振幅を変えることができる．それに対し，使用したカンチレバー (Nanosensors 社製) の捩れ共振周波数は 240 kHz 付近と，トランスデューサーの共振点よりも低い．測定試料には Si 基板と，Si 基板上に 5 nm 厚の Z-DOL と呼ばれる潤滑剤を塗布したものを使用している．

図 2.11 に Si 基板における捩れ信号振幅の周波数依存性を示した．探針と試料は接触状態にあり，47 nN の荷重が印加されている<sup>10</sup>．励起電圧 4 V は振動振幅で 0.2 nm に相当する．励起電圧が 2 V 以下では周波数特性は Lorentz 型であり，カンチレバーの捩り共振周波数である 240 kHz 付近で最大を示す．励起電圧が 4 V 以上ではカンチレバー先端は基板と接触しヒンジのように振る舞っており，そこを中心にせん断波が励起される．

<sup>10</sup>このときの凝着力は 15 nN で，Derjaguin-Muller-Toporpc(DMT) モデルから Si 探針と Si 基板における接触半径は 5 nm と見積もられる．

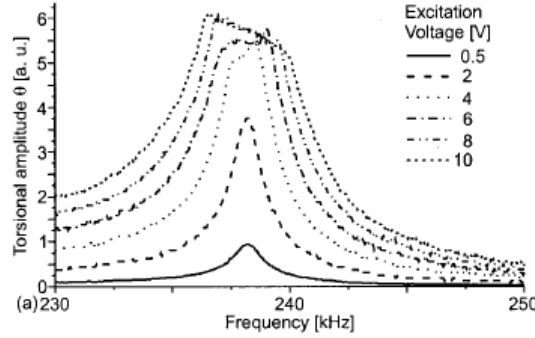


図 2.11: Si 基板におけるカンチレバーの捩れ振動振幅の周波数依存性 [28].

を超えると，共振のピーク付近が切り落とされたような平坦な形状に変化していることが分かる．この平坦な領域の幅は励起電圧の上昇に伴って広がっていく．この平坦な領域では探針先端は滑っているものと考えられる．

この Lorentz 線型のカーブは，水平方向の力  $F_{\text{lat}}$  を

$$F_{\text{lat}} = -K[h\theta(t) - a(t)] - d_K h \frac{d}{dt}[h\theta(t) - a(t)], \quad (2.1.4)$$

というバネによる復元力と速度比例の減衰項を仮定して，カンチレバーの梁の振動の方程式を解くとカンチレバーの捩れ信号強度  $\theta(\omega)$  の理論式が得られる．ここで， $K$  は水平方向の接触スティフネス， $d_K$  は粘弾性減衰係数であり， $h$  は探針の高さ， $\theta$  はカンチレバーの捩れ角， $a$  はトランスデューサーの振動振幅である．カンチレバーの捩れ角の周波数特性は，

$$\theta(\omega) = \frac{\sin\left(\frac{\omega L}{v} \sqrt{K^2 + (d_K \omega)^2}\right)}{\sqrt{\left[\frac{c_T}{h^2 v} \omega \cos\left(\frac{\omega L}{v}\right) + K \sin\left(\frac{\omega L}{v}\right)\right]^2 + \left[d_K \omega \sin\left(\frac{\omega L}{v}\right)\right]^2}} \quad (2.1.5)$$

で与えられる．ここで， $c_T = ab^3 G/3$  はカンチレバーの捩りのばね定数， $G$  はせん断応力， $v = \sqrt{c_T/\rho J}$  は捩れ振動の移送速度， $J$  は梁の極慣性モーメントである．得られた捩れ共振のスペクトルを (2.1.5) でフィッティングを行うことで，接触部の有効的なばね定数  $K$  や散逸の強さ  $d_K$  を得ることができる<sup>11</sup>．

図 2.12-(a) は，上述の方法で探針先端が滑っている場合のデータをフィッティングしたものである．このとき得られたフィッティングパラメータは  $K \simeq 70 \text{ N/m}$ ， $d_K = 1.14 \times 10^{-6} \text{ Ns/m}$  である．彼らが使用したカンチレバーの捩れのばね定

<sup>11</sup> 共振の最大値付近が欠け落ちてする場合も裾のデータを用いて (2.1.5) でフィッティングを行うことで共振の  $Q$  値を求めることができる．

数は  $c_T = 124 \text{ N/m}$  である．接触面がばねの様に働く場合，そのステイフネスは  $\kappa = 8aG^*$  で与えられる [52, 53]．先に述べたように荷重  $47 \text{ nN}$  では接触半径は約  $5 \text{ nm}$  で，Si-Si の接触の場合は  $G^* = 21.9 \text{ GPa}$  である．これより  $\kappa \simeq 880 \text{ N/m}$  と見積もられる．

図 2.12-(b) は，フィッティングから得られる共振の  $Q$  値のトランスデューサー励起電圧依存性である．先に述べたように  $Q$  値は散逸エネルギー  $\Delta E$  と  $Q = 2\pi E/\Delta E$  結びついている．励起電圧が  $6 \text{ V}$  を超えたあたりから  $Q$  値の減少が見られるが，これは図 2.11-(a) で平坦領域が出現する励起電圧にほぼ等しい．つまり，探針の滑りに伴って  $Q$  値が減少＝エネルギー散逸の増加が起きていることを意味する．

彼らは，共鳴カーブに平坦領域が現れる振幅（臨界振幅）以下の小振幅領域では探針は試料表面にスティックした状態で，粘弾性的な力により基板の運動に追従している（＝モデルが想定した共鳴カーブが得られる）と考えている．この振幅領域では，マイクロスリップ（micro slip）と呼ばれる接触面の外周部が部分的に滑ることによりステイフネスの減少やエネルギー散逸が起きているとしている．この現象は，接触面全体が滑りだす前でのみ観測され，更に振動振幅を増加させて臨界振幅を超えると滑り摩擦が生じる．

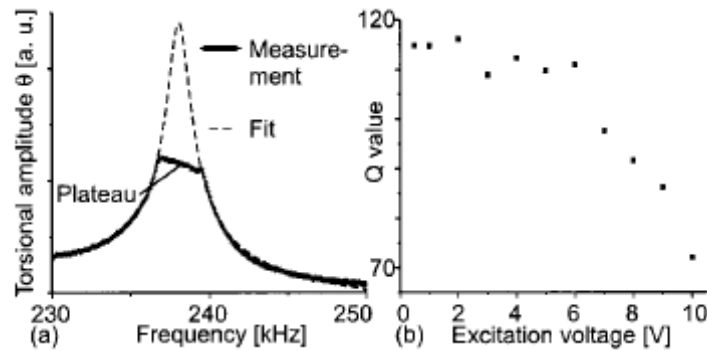


図 2.12: Si 基板におけるカンチレバーの捩れ振動振幅の周波数依存性 [28].

## 非共振ダイナミックモード LFM

近年では、試料をカンチレバーの共振周波数帯域外の適当な周波数で振動させ LFM シグナルをロックイン検波する手法 (非共振ダイナミックモード LFM) も登場している。試料の振動方法は、AFM の微動機構であるチューブ型ピエゾに交流電圧を印加するもの、水晶振動子の厚み滑り振動を用いるものなど様々である。Krotil らはパルスフォースモード AFM<sup>12</sup> に、水平方向の試料振動を加えた CODY モード [31] を開発した。CODY モードでは垂直方向の典型的な周波数は 1 kHz であり、水平方向は 100 kHz 程度である。後者の信号を参照信号として、LFM シグナルをロックインで検出している。

また、Heim らは水平方向の振動を加えるためのアクチュエータとして MHz 帯の AT カット水晶振動子を用いている。厚み滑り振動を行う水晶振動子電極に AFM 探針を接触させ、その際の AFM シグナルや FFM シグナルを振幅変調を用いて検波する手法を開発した [33]。水晶振動子を用いる場合、滑り速度は mm/s ~ cm/s にまで達し、これはコンタクトモードによる測定よりもはるかに高速である。これらの手法は、カンチレバーの捩れ振動を用いず試料を強制的に振動させるため、探針が試料と接触した状態での滑りを観測できる。更に、水晶振動子を共振状態で用いる場合、LFM シグナルの取得だけでなく水晶振動子の応答から基板に働く力 (探針-試料の接触に伴うスティフネスやエネルギー散逸の変化量) を同時に得ることができるという利点を持つ。

本節では、水晶振動子とインデンターを用いたトライボロジー研究手法を紹介する。1999 年、Laschitsch らはインデンターと AT カット水晶振動子を組み合わせた装置を開発した [34]。図 2.13 に彼らの実験装置図と、Au 蒸着球-Au 電極における測定結果を示す。図 2.13 から分かるように、厚み滑り振動を行う水晶電極に対してインデンターを用いて半径 3.5 mm の球を近付け、その都度、インピーダンスアナライザーを用いて水晶振動子の共振カーブを取得している。水晶振動子電極にインデンタープローブが接触すると、接触面の情報を反映して共振カーブが変化する。接触面の弾性スティフネスは共振周波数と、エネルギー散逸は共振の半値幅と関連している。接触に伴い水晶振動子から見れば、スティフネスが追加され、変形や摩擦によるエネルギーロスが加わるため、接触時と非接触時では、接触時の方が共振周波数は高く、半値全幅は広がる (ただし、固体間の接触の場合)。

図 2.13 の右側は、Au 蒸着球と Au 電極における典型的なデータである。両者が接触するまでは、共振周波数と半値幅の変化はほぼ一定で 0 である。接触する

<sup>12</sup>試料台 ( $z$  ピエゾ) をカンチレバーに対して垂直方向に正弦波形で振動させ、カンチレバーを試料に接触・引きはがしを繰り返すモードである。フォースカーブから最大凝着力やスティフネスの情報が得られる。

と，共振周波数は押し込みに伴って連続的に立ちがる．その一方で半値幅は接触に伴って急激に立ち上がりピークを取った後は，押し込み距離に依らずほぼ一定である．興味深いことに，周波数の変化はインデンターの押し込み距離に対して冪的に増加し，その冪は  $1/3$  である．これは，周波数変化が押し込み距離もとい荷重に対して  $1/3$  乗に比例して増加していることを意味する．この冪は，半球と平面の接触における接触半径の荷重依存性と同じである．

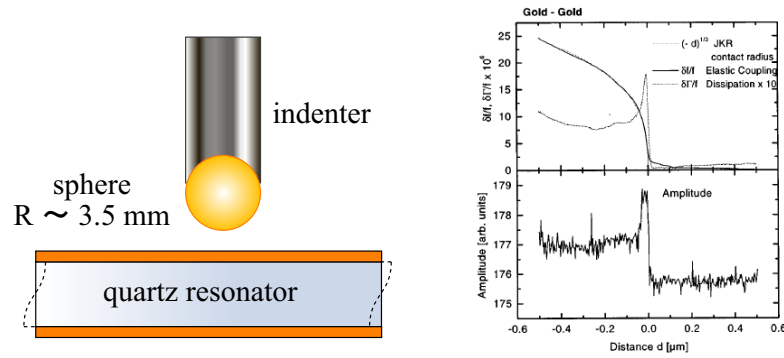


図 2.13: ナノインデンター-QCM 装置と Au-Au 接触における典型データ [34].

彼らは，プローブ先端の接触面は基板上でスティックし基板と同じ振幅で振動しているが，接触面の外周部は MHz オーダーの振動により変形を伴う (=音波が発生する) モデルを用いて，水晶振動子の応答の理論式を構築した．

$$\begin{aligned}
 \delta f^* &= \delta f + i\delta\Gamma = \frac{if_0}{\pi} \frac{Z_L}{Z_q} \\
 &= \frac{f_0}{\pi Z_q} \frac{1}{r_e^2} \frac{K r_c}{\omega} (1 + i k r_c) \\
 &\sim \frac{f_0}{\pi Z_q} \frac{1}{r_e^2} \frac{\kappa}{\omega} (1 + i k r_c)
 \end{aligned} \tag{2.1.6}$$

第一式は，QCM の一般的な関係式である．第二式以降は，上述の仮定から決定した負荷インピーダンス  $Z_L$  を代入したものである． $r_e$  は水晶振動子電極の半径， $Z_q$  は水晶の音響インピーダンスであり，使用した水晶により一意に定まる．その他のパラメータはプローブと基板の接触部の情報で， $\kappa = K r_c$  は接触面の有効的なばね定数で，弾性率  $K$  と接触半径  $r_c$  の積で定義される． $k$  は発生した音波の波数である．このモデルによれば，周波数変化は  $r_c$  に比例し，半値幅の変化 (=エネルギー散逸) は  $r_c^2$  すなわち接触面積に比例すると考えられる．

彼らはプローブや基板の種類を変え同様の測定を行っているが，物質の組み合わせによって周波数や半値幅の変化の挙動は異なることも報告している．フルオ

ロカーボン-フルオロカーボンの場合，金-真鍮やガラス-真鍮や金-金に比べてエネルギー散逸が極めて小さいことが明らかになっている．

フルオロカーボン-フルオロカーボンについては，水晶振動子の高調波を用いた周波数依存性や駆動レベル（振動振幅）を変えての測定も行われており，その結果を図 2.14 に示す．

図 2.14-(a) は，基本波 4 MHz の水晶振動子の 3 倍波 (12 MHz) と 5 倍波 (20 MHz) における周波数変化と半値幅の変化の駆動距離依存性である．接触に伴って周波数と半値幅が増加するのは共通である．駆動距離 1  $\mu\text{m}$  における周波数変化  $\delta f/f$  は 12 MHz は約 23 ppm であるのに対し，20 MHz では約 11 ppm で，共振周波数が 2 倍になると周波数の変化は約半分となっている．これは，先のモデルで  $\delta f/f$  が  $1/\omega$  でスケールアップされていることと一致する．一方，駆動距離 1  $\mu\text{m}$  における半値幅の変化  $\delta\Gamma/f$  は，12 MHz で 0.3 ppm であるのに対して 20 MHz では 0.5 ppm である．12 MHz に対して 20 MHz の方が波長が短い (= 波数が大きい) ためにこのような関係となる．

図 2.14-(b) は，同一周波数において水晶振動子の振幅を 10 倍 (エネルギー換算で 100 倍) 変化させた場合の周波数変化  $\delta f/f$  と半値幅の変化  $\delta\Gamma/f$  の駆動距離依存性である．大振幅でスリップが発生する場合， $\delta f/f$  は振動振幅依存性を示すと考えられるが，1.3 mW と 0.013 mW の両者の結果の間に有意な差は見られず，どちらの振幅においてもプローブは基板上にスティックされていることを示唆している．

更に，同チームはインピーダンスアナライザーに変わる新たな測定手法も開発した [36]．その手法は，水晶振動子に印加する交流電圧にパルスを掛け算することで，パルスが ON のときだけ水晶振動子は厚み滑り振動を行う．その後，パルスが OFF になってからの減衰信号をデジタルオシロスコープで検出するというパルス NMR 的な方法である<sup>13</sup>．図 2.15 に示したのは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球と Au 電極の接触における周波数変化  $\delta f/f$  と半値幅の変化  $\delta\Gamma/f$  の基板振幅依存性である．基板振幅は最大で 6 nm 程度であり，測定における荷重領域から典型的な接触半径は 10-50  $\mu\text{m}$  である．図 2.15 から分かるように水晶振動子の基板振幅が 0.5 nm を超えると，基板振幅の上昇に伴い周波数変化  $\delta f$  が減少する．その一方で，半値幅の変化  $\delta\Gamma$  は 0.5 nm 以下の基板振幅では非常に小さいが，0.5 nm を超えると急激に立ち上がり，基板振幅の上昇と共に単調に増加している．Vittorias によれば，基板振幅の増加に伴う  $\delta f$  の減少と  $\delta\Gamma$  の増加は Mindlin の部分滑り (partial slip) が起きてい

<sup>13</sup>減衰振動波形の周波数は共振周波数  $f$  であり，包絡線の時定数が半値幅  $\Gamma$  の情報となる．実験上は適当な位相補正  $\phi_0$  を加えた

$$y(t) = A \cdot e^{-2\pi\Gamma t} \cdot \cos(2\pi f t + \phi_0) \quad (2.1.7)$$

にフィッティングさせることで  $f, \Gamma$  を得ている．

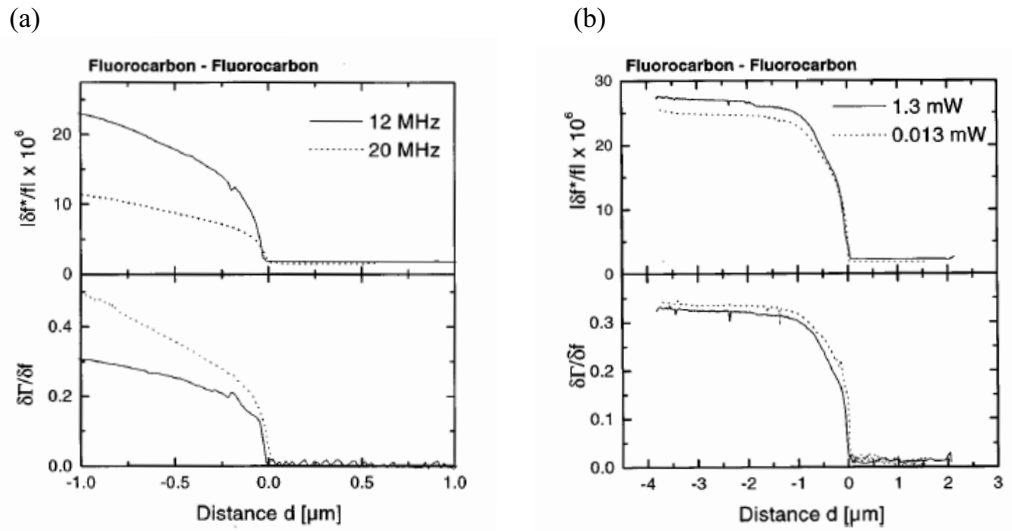


図 2.14: フルオロカーボン-フルオロカーボンにおける周波数変化  $\delta f/f$  と半値幅の変化  $\delta\Gamma/f$  の駆動距離依存性．(a) 振動周波数を変えた場合，(b) 振動振幅を変えた場合 [34]．

る場合に見られる振る舞いである [54]．基板が周期的に振動する場合，接触面の外延部は周期的に接着・脱離を繰り返すことによって生じる部分的な滑りで，先に紹介した Reinstädle らの研究においても同様の振る舞いが見られている．

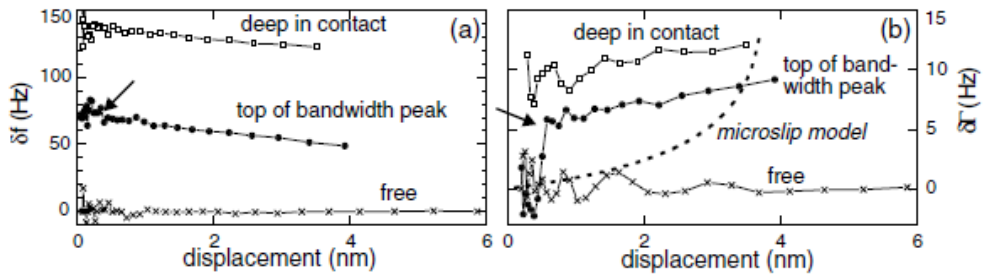


図 2.15:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球と Au 電極における (a) 周波数変化  $\delta f$  および (b) 半値幅の変化  $\delta\Gamma$  の振動振幅依存性 [34]．



## 第3章 実験原理

本研究で開発した顕微鏡は，厚み滑り振動を行う水晶振動子に AFM カンチレバー探針を接触させることでナノスケールのジャンクションを作成し，その接触部における応力やエネルギー散逸を測定する．基板に印加している荷重を測定する力 (フォース) センサーとしての AFM システム，基板に働く力 (応力や摩擦力) を測定する QCM システム，荷重や試料位置を制御するための粗動・微動機構により構成される．

本章では，これらの原理について述べる．

### 3.1 AFM の原理

AFM は鋭い探針のついた片持ち梁 (カンチレバー) を試料に接触させ，カンチレバーの撓みの変化から探針 試料間に働く力を測定している．カンチレバーの撓みの検出方法には様々な方法があり，AFM の開発者である Binnig は，導電性カンチレバーと走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて，トンネル電流を測定することでカンチレバーの変位を検出した [8]．その他に，Fabry-Perot 干渉計を用いるもの，キャパシタンス測定から変位を求めるもの等，様々な形式がある．本研究では，付け根に piezo 抵抗を配置したカンチレバーによる自己検出方式と，カンチレバー背面のミラーコート部にレーザー光を当てて変位を検出する光てこ方式を用いた．これらの方式については後ほど説明することとし，本節では，カンチレバーの力学的特性や探針の弾性変形について述べる．

カンチレバーのばね定数  $k$  は，カンチレバーの形状，材質によって決まる．AFM の開発当初はタングステン (W) ワイヤーを電解研磨することで探針を作成する方法が取られていたが，現在，市販されている AFM カンチレバーは半導体リソグラフィを用いて作られており，シリコン (Si) や窒化シリコン ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 製のものが一般的である．

用途によって様々な形状のカンチレバーが作成されており，三角形 (V 型) と短冊形が主流である．凸凹像を取得する場合は横方向の力で擦れにくくばね定数の小さい三角形のものが良くつかわれる．逆に摩擦力 (水平力) 像を取得したい場合は横方向の力で擦れやすい短冊形が用いられる．

## カンチレバーの剛性

図 3.1 に典型的な短冊型カンチレバーの模式図を示した．このような形状のカンチレバーの場合，垂直方向のばね定数  $k_n$  は，

$$k_n = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (3.1.1)$$

である．ここで  $E$  はカンチレバー素材の Young 率である．また，捩れのばね定数  $k_T$  および水平方向のばね定数  $k_l$  は，

$$k_T = \frac{Gwt^3}{3ld^2} = \frac{Ewt^3}{6(1+\nu)ld^2} \quad (3.1.2)$$

$$k_l = \frac{Ew^3t}{4l^3} \quad (3.1.3)$$

で表わされる [2, 55] ．

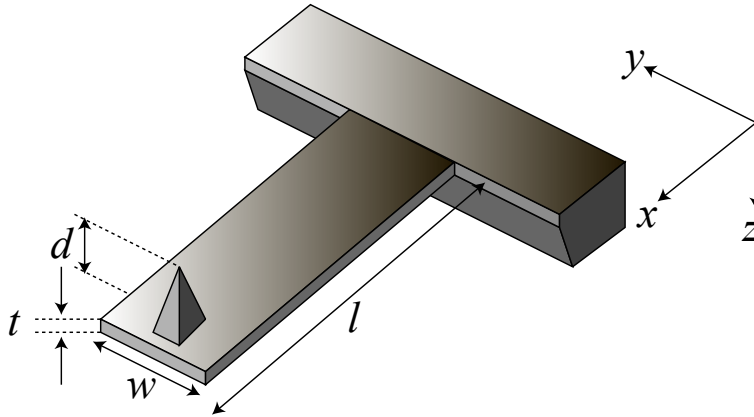


図 3.1: 典型的な短冊形 AFM カンチレバー ．

## 3.2 荷重の測定方法

本研究では  $\mu\text{N}$  から  $\text{nN}$  の微小荷重下で測定するに当たり，AFM で用いられる 2 種類のフォースセンサー技術を用いた．1 つはマイクロカンチレバーの応力集中部にピエゾ抵抗を設置することで荷重（正確にはトルク）を測定する自己検出型カンチレバー，もう 1 つは市販の AFM で用いられる光てこ方式カンチレバーを用いた荷重検出法である．

### 3.2.1 自己検出方式による荷重の検出

自己検出型カンチレバーは，カンチレバーの付け根の応力集中部にピエゾ抵抗経路を作成することで，応力の変化をピエゾ抵抗の変化として検出する．このピエゾ抵抗の変化はブリッジ回路等で簡単に測定することができ，後述の光てこ方式の様に光学系が不要であるという利点がある．

#### 使用したカンチレバー

実験にはセイコーインスツル社製の Si 製自己検出型カンチレバー PRC400 を用いた [56] .. 図 3.2 に PRC400 の光学顕微鏡写真を，表 3.2.1 に PRC400 カンチレバーの寸法を示した．

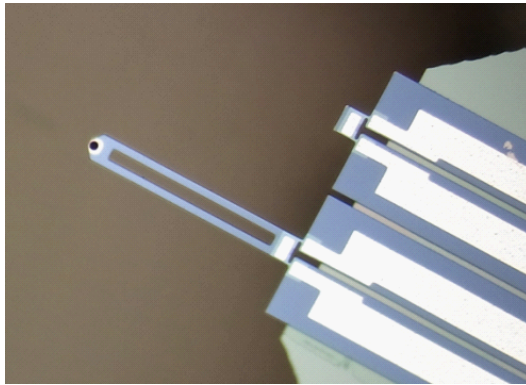


表 3.1: PRC400 の寸法．

parameter	value
Lever length $l$ ( $\mu\text{m}$ )	400
Lever width $w$ ( $\mu\text{m}$ )	50
Lever thickness $t$ ( $\mu\text{m}$ )	4-5
Tip radius $R$ (nm)	20-50
Tip height $d$ ( $\mu\text{m}$ )	6-8
Resistance ( $\Omega$ )	400-700

図 3.2: PRC400 の光学顕微鏡写真．

#### 測定原理

本研究ではピエゾ抵抗の変化量  $\Delta R/R$  を Wheatstone ブリッジ回路を用いて検出している．一般に寸法が長さ  $l$ ，幅  $w$ ，厚さ  $t$  で抵抗率が  $\rho_0$  の抵抗体のもつ抵抗値  $R_0$  は

$$R_0 = \rho_0 \frac{l}{wt} \quad (3.2.1)$$

で表わされる．抵抗体に何らかの応力が加わることで抵抗体の寸法が変化する，更に圧電体の場合は応力によって電荷分布が変化するために抵抗率が変化する．この様な場合，抵抗値の変化量  $\Delta R$  は

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta w}{w} - \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \quad (3.2.2)$$

となる．更に Poisson 比  $\sigma$  を導入すれば，

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta t}{t} = -\sigma \frac{\Delta l}{l} \quad (3.2.3)$$

と書き直せる．簡単のためにひずみ  $\epsilon = \Delta l/l$  を導入し，応力感度  $G$  を定義すると，

$$G = \frac{\Delta R/R}{\epsilon} = 1 + 2\sigma + \frac{\Delta\rho/\rho_0}{\epsilon} \quad (3.2.4)$$

である．右辺の第一項および第二項は力学的な抵抗体の形状変化による抵抗値の変化率を示し，右辺第三項は電気物性的な抵抗率の変化による抵抗値の変化率を示している．

半導体の場合，応力が加わると結晶がひずむことで半導体中のキャリア密度や移動度が変化するために抵抗率が変化する． piezo 抵抗値の場合， $\Delta\rho/\rho_0$  の効果が支配的である．一軸方向の応力  $\delta$  が piezo 抵抗に加わった場合，抵抗体の抵抗値の変化は

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \pi_L \delta \quad (3.2.5)$$

で表わされる [57, 58]．ここで  $\pi_L$  は縦方向の piezo 抵抗係数である．

Wheatstone ブリッジ回路を用いて荷重 (トルク) を検出する場合の感度は，

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4\Delta V}{V} = \pi_L \frac{6\tau}{(2a)t^2}, \quad (3.2.6)$$

で表わされる [59]．ここで  $V$  は Wheatstone ブリッジの励起電圧 (本実験では 1 V)， $\Delta V$  は Wheatstone ブリッジからの出力電圧である． $\pi_L$  は Si<110> の piezo 抵抗係数であり，PRC400 を実験で用いた Ohmichi らの文献中には  $\pi_L = 4.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$  が平均値として提示されている<sup>1</sup>． $\tau = lN$  はトルクである． $(2a)$  は応力集中部の幅である．PRC400 の付け根はコの字型になっており幅  $a$  の応力集中部が 2 箇所存在するため  $2a$  となっている．

PRC400 の寸法を代入すると，感度は

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4\Delta V}{V} = \frac{5.4 \times 10^{-6}}{\text{nN}} N \quad (3.2.7)$$

となり，1 nN の荷重はブリッジ出力電圧として 1.35  $\mu\text{V}$  となると見積もられる．実際の測定では，ブリッジの出力を低雑音プリアンプ (LI-75A，エヌエフ測定ブロック) で 100 倍に増幅したものをデジタルボルトメータ (HP34401A，ヒューレットパッカー) で検出している．<sup>2</sup> そのため，1 nN の荷重は約 0.14 mV になると

<sup>1</sup> piezo 抵抗係数  $\pi_L$  はドーピング量やイオン注入エネルギー量などによって変化する．

<sup>2</sup> デジボルトは積算時間によって分解能が変化する．本実験では HP34401A は 50 Hz の電源ノイズを取り除く為に 1PLC (パワーラインサイクル) = (1/50 s) 以上のモードを使用している．デフォルトでは低速 5 桁に設定されており，積分時間は 0.02 s である．

見積もられ，これはデジボルで測定可能な大きさである．実際に較正したところ，実験に用いたカンチレバーの感度は理論式の約半分で荷重 1 nN に対する出力電圧の変化 (プリアンプによる増幅後) は 0.05 mV 程度であった<sup>3</sup>．

## 測定回路

図 4.1 に実際に使用した回路図を示す．PRC400 の piezo 抵抗 (補償用・カンチレバー共) に 600 ~ 700  $\Omega$  の抵抗値でバラつきがあることに加え，測定環境によってドリフトを生じる．そのため，カンチレバーに力が働いていないときのブリッジ出力電圧を 0 に近付けるために Wheatstone ブリッジにダイヤル形可変抵抗器 (278610，横河電機) を組み込み，バランスを取っている．図 4.1 の一段目 (赤枠) は LM399H を用いた基準電圧回路である．1 番端子の短絡電圧は 6.95 V であり，この出力を抵抗分割回路を用いて 1 V とした後に二段目 (青枠) のボルテージフォロワーを通すことで 1 V の安定化直流電圧としてブリッジ回路の励起用電源とした．三段目 (緑枠) は典型的な Wheatstone ブリッジ回路である．ブリッジ回路の出力は差動アンプで増幅しデジボルで測定する [60] ．

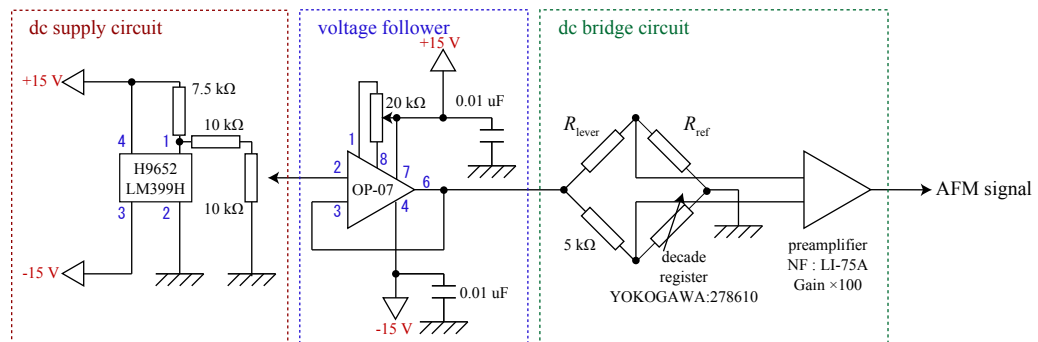


図 3.3: 自己検出型カンチレバーによる荷重検出用のブリッジ回路．

<sup>3</sup> $\Pi_L$  はイオンドーピング量に大きく依存することが知られる．今回使用したロットではイオンドーピング量に違いがあり， $\Pi_L$  が低下していたと考えられる．

### 3.2.2 光てこ方式による荷重の検出

AFM はカンチレバーの撓み変位を計測している．AFM の発明者である Binnig は当初，STM の探針と導電性カンチレバーの間に流れるトンネル電流を測定することで，カンチレバーの撓み変位を求めていた [8]．その後，より簡便な方法として光干渉法，臨界角プリズム法，光てこ法などが用いられるようになった．本研究ではデザインが単純な光てこ法を用いた．

#### 分割ダイオードによるスポット位置の検出

光てこ法はカンチレバー背面のミラーコート部分にレンズで絞った半導体レーザー光を当て，その反射光を分割フォトダイオード (SPD) に導く．フォトダイオード (PD) は，半導体の pn 接合部に光を照射すると電流が発生する受光素子で，受光強度によって光電流量が変化する．SPD は PD が 2 個または 4 個並べられた素子で，それぞれの PD が生じる光電流の差を検出することで，スポットがどちら方向に移動したかが分かる [2, 61, 62]．探針が試料と接触し，カンチレバーが撓むと反射角度が変化すると，SPD 上のスポットが移動するので PD の光電流の差が変化する．カンチレバーの先端付近の変位  $\delta z$ ，傾きの変化  $\Delta\theta$  の間には，

$$\delta z = \frac{3L\delta\theta}{2} \quad (3.2.8)$$

という関係がある．カンチレバー先端が  $\delta\theta$  傾くと，レーザーの反射角度は  $2\delta\theta$  変わるのので，カンチレバーから SPD の間の距離を  $D$  とすると，SPD 位置での反射レーザースポット位置の変化  $\delta d$  は  $2D\delta\theta$  となる．SPD 上でのレーザースポット直径を  $2d$  とすると，スポット径に対するスポットの移動量の比は，

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{2D\delta\theta}{d} = \frac{4D\delta z}{3Ld} \quad (3.2.9)$$

となる．SPD とカンチレバーの間隔  $D$  を広げると感度が上がるように見えるが，レーザー光は使用するレンズやファイバー等によって有限の拡がり角を持つため， $D$  を大きくするにつれてスポット径  $d$  も大きくなる． $D/d$  はレンズの拡がり角によって決まる [63]．使用するカンチレバーの幅 ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) 以下に絞ることが好ましい<sup>4</sup>．

<sup>4</sup>カンチレバーから漏れたレーザー光は試料表面にあたり，そこからの反射光が PSD に入射することがある．このような場合，カンチレバーからの反射光と試料表面からの反射光が干渉し，フォース・ディスタンスカーブ上に正弦波形状のうねりとして現れる．また，AFM 像の取得をする場合，AFM シグナルの感度を稼ぐために反射光強度が大きい方が有利である．

## 測定回路 (トランスインピーダンス回路)

光でこ方式の測定回路は、Si PIN フォトダイオード (S5981, 浜松ホトニクス) と PD に入射した光によって生じた電流 (光電流) を電圧に変換する I-V 変換器と、各 PD の出力電圧を加減算することでスポットが上下左右のどちらに移動したかを判定する加算・減算回路から構成される。

まずはオペアンプを用いた I-V 変換器であるトランスインピーダンスアンプについて説明する [64]。図 3.4 に一般的なトランスインピーダンスアンプの回路図を示した。この回路は PD から発生した微弱な電流をトランスインピーダンス  $R_2$  で電圧に変換して出力する回路である。PD の等価回路は図中の赤鎖線で示すように、定電流源、および並列に接続されたダイオードの寄生容量  $C_1$ 、および内部抵抗  $R_1$  によって構成される。S5981 の仕様は、赤色  $\lambda \simeq 600$  nm の光に対する受光感度は約  $0.4$  A/W である [22, 65]。光源として用いるのは出力パワーが  $1$  mW 前後の半導体レーザーであるので、最大で約  $I_{in} = 0.4$  mA の光電流が生じると考えられる。トランスインピーダンスアンプのゲインはオペアンプの負帰還抵抗  $R_2$  で決まる。

$$R_2 = \frac{V_{out}}{I_{in}} \quad (3.2.10)$$

半導体レーザーからの出射光が全部入射しても  $V_{out}$  が飽和しないようにするには、 $I_{in} R_2$  がオペアンプの出力可能電圧範囲を超えないように  $R_2$  を設定すれば良い。出力可能電圧が  $15$  V、 $1$  mW のパワーのレーザーを  $0.4$  A/W の受光感度の PD で検出する際に出力が飽和しないようにするには、トランスインピーダンスの値を

$$R_2 = \frac{15 \text{ V}}{0.4 \times 1 \times 10^{-3}} \simeq 37500 \text{ } \Omega, \quad (3.2.11)$$

よりも小さく設定すれば良い。本研究で用いたトランスインピーダンスアンプでは  $R_2 = 33 \text{ k}\Omega$  とした。<sup>5</sup>負帰還回路の  $C_2$  は安定性を確保するためのもので、使用するオペンアンプの入力容量  $C_{in}$ 、フォトダイオードの寄生容量  $C_1$  との組み合わせで、どの程度の容量を追加すればよいかが決まる。

$$C_2 = \sqrt{\frac{C_1 + C_{in}}{2\pi Q^2(\text{GBW})R_2}} \quad (3.2.12)$$

ここで、 $C_1 \gg C_{in}$  の場合、 $C_1 + C_{in} \simeq C_1$  と近似できる。S5981 の端子間容量  $C_1$  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を決める定数で、臨界制動条件下で  $Q = 1/\sqrt{2}$  である。また、使用する低オフセット低ド

<sup>5</sup> $R_2$  の上限値に対して  $33 \text{ k}\Omega$  では余裕が無いように思われるが、これはあくまで  $1$  枚の PD でレーザーダイオードのパワーをすべて受けた場合の値である。本研究では PD が  $4$  枚の SPD を使用している為、 $4$  倍程度余裕があることになる。

リフト JFET 入力オペアンプ LF412 の広利得帯域幅 (GBW) は 4 MHz であることから，安定化容量  $C_2$  には，

$$C_2 \simeq \sqrt{\frac{35 \times 10^{-12}}{\pi \times 4 \times 10^6 \times 33 \times 10^3}} = 9.2 \text{ pF} \quad (3.2.13)$$

よりも大きい容量を与えれば良い．本実験で用いた回路では  $C_2 = 47 \text{ pF}$  とした．  
 以上のように定めた  $R_2, C_2$  からトランスインピーダンスアンプの極周波数  $f_z$  は，

$$f_z = \frac{1}{2\pi R_2 C_2} = \frac{1}{2\pi \times 33 \times 10^3 \times 47 \times 10^{-12}} \simeq 100 \text{ kHz} \quad (3.2.14)$$

となる．回路のオープンループゲインとノイズゲインの周波数特性が一定となる周波数の上限  $f_p$  は

$$f_p = \frac{1}{2\pi R_2 C_1} = \frac{1}{2\pi \times 33 \times 10^3 \times 35 \times 10^{-12}} \simeq 140 \text{ kHz} \quad (3.2.15)$$

となる． $f_p, f_z$  共に XY スキャンを行う際の周波数に比べて十分高いため測定上問題は無い．

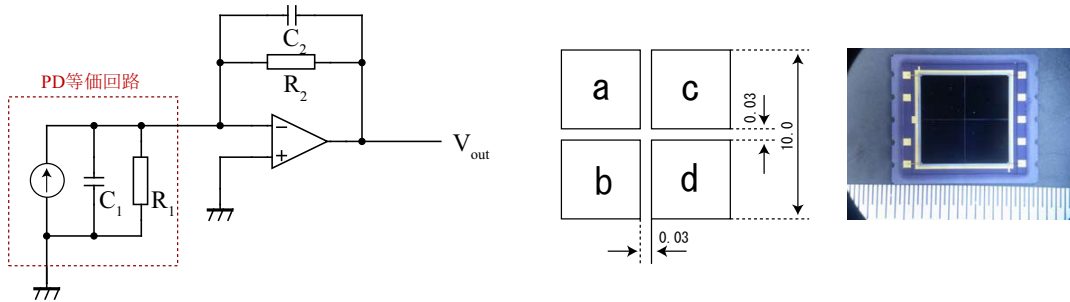


図 3.4: トランスインピーダンスアンプ． 図 3.5: Si PIN フォトダイオード S5981.

これまでは PD で受けたレーザー光を電圧に変換するための回路の構成および設計について述べた．SPD を用いて，スポットが上下左右のどこに移動したかを知るには，トランスインピーダンス回路を PD の数だけ用意し，それらが変換した光電圧を加算・減算する必要がある．図 3.6 は，実際の測定に使用した回路である．図 3.6 の第一段の回路は前述のトランスインピーダンス回路である．SPD の 4 枚の PD のそれぞれに 1 つのトランスインピーダンス回路が接続されている．PD1 の光電圧を  $V_1$ ，PD2, PD3, PD4 についてもそれぞれ  $V_2, V_3, V_4$  として，各 PD を図のように配置した場合，カンチレバーの垂直方向の撓み (AFM シグナル)  $V_{AFM}$  は，

$$V_{AFM} = (\text{上面の受光量}) - (\text{下面の受光量}). \quad (3.2.16)$$

その一方で，捩れ方向の撓み (FFM シグナル)  $V_{\text{FFM}}$  は，

$$V_{\text{FFM}} = (\text{左面の受光量}) - (\text{右面の受光量}). \quad (3.2.17)$$

から得られるので，

$$V_{\text{AFM}} = (V_1 + V_2) - (V_3 + V_4) \quad (3.2.18)$$

$$V_{\text{FFM}} = (V_1 + V_4) - (V_2 + V_3) \quad (3.2.19)$$

となるように加減算回路を設計すれば，上下方向，左右方向への反射スポットの移動が検出できる．

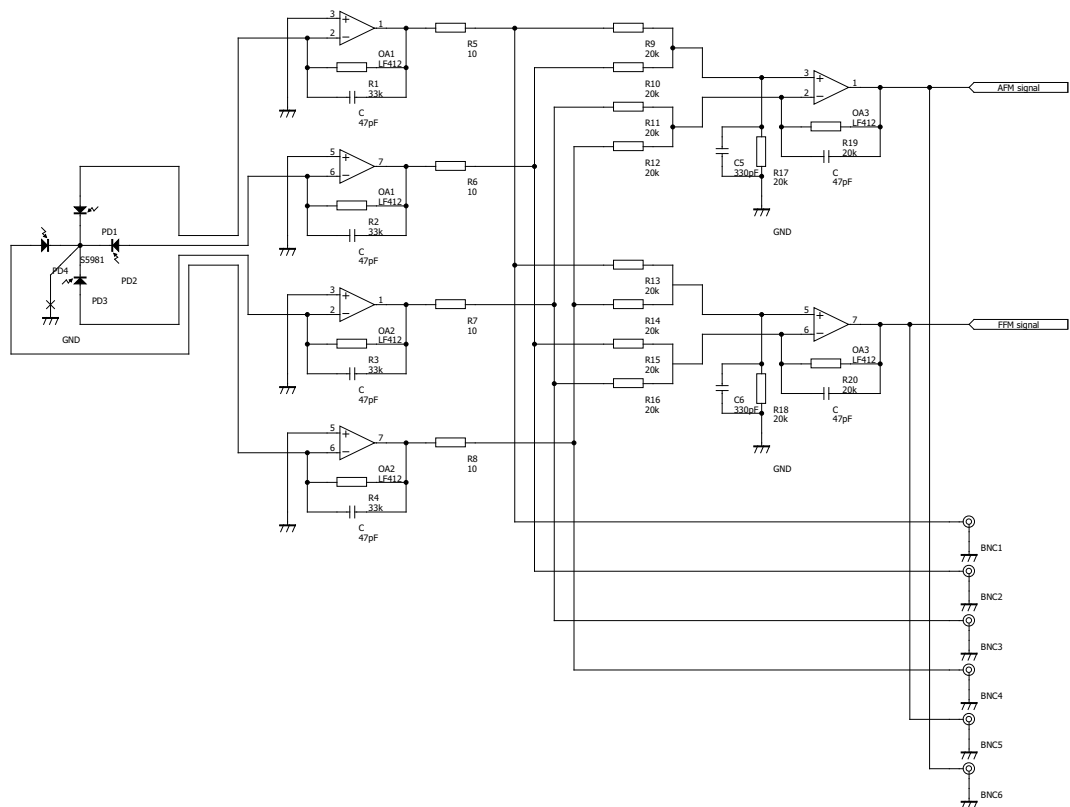


図 3.6: トランスインピーダンスアンプおよび加減算回路．

### 3.3 QCMの原理

本研究では，前節の最後で述べたような水平力の履歴の測定からではなく，厚み滑り振動を行う水晶振動子と AFM 探針を接触させた際の水晶振動子の共振振動数および  $Q$  値の変化から接触面における応力や摩擦によるエネルギー散逸を測定している．本節では，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．

#### 3.3.1 水晶の特性

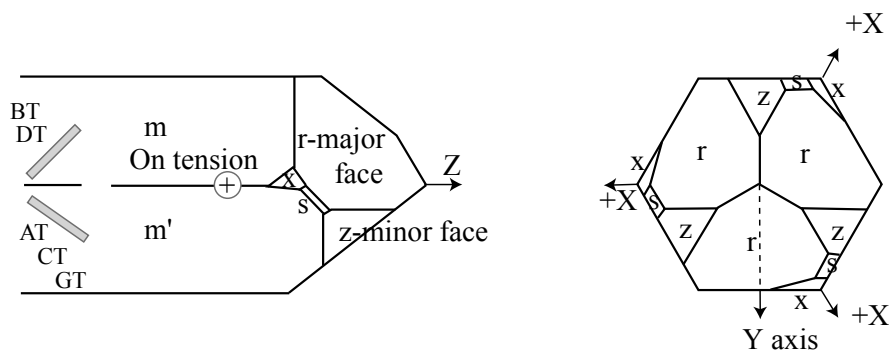


図 3.7: 右水晶の外形．

1880 年，Pierre，Jacques Curie 兄弟は水晶やトルマリンなどの圧電結晶に外部から力を加えると誘電分極により焦電電荷が現れる現象を発見した．これは圧電効果 (ピエゾ効果) と呼ばれる現象である [66]．また，圧電効果の逆現象として，外部から結晶に電場を加えると結晶が歪む逆圧電効果 (逆ピエゾ効果) と呼ばれる現象がある．圧電結晶は密度，切り出し角度，寸法によって固有の振動モードと共振振動数を持つ．圧電振動子はこの性質を利用し，共振回路等と組み合わせることで高い周波数精度を持ったクロックとして時計やコンピュータなどのエレクトロニクスに組み込まれている．特に圧電結晶の一つである水晶は，天然に産出されるものの他に，高温・高圧環境を利用した水熱温度差法によって製造する人工水晶が安定的に供給されており，工業的に広く普及している．水熱温度差法で合成される水晶は  $\alpha$  水晶の単結晶である． $\alpha$  水晶は圧電性を有する三方晶系の結晶であるが，温度  $573^{\circ}\text{C}$  で非圧電性で六方晶系の  $\beta$  水晶へと転移することが知られている．水晶は  $\text{SiO}_2$  から成り，図に示される外形を持つ．水晶を構成する Si と O 原子は図 3.7 に示される  $Z$  軸 (光軸) に沿ってらせん状に積みあがった配列をとる．このらせん構造により水晶の結晶は旋光性を持ち，その旋光性により右水

晶や左水晶と区別されるが，物性定数は右水晶，左水晶は全く同じである．水晶振動子の振動モード，振動周波数を決める切り出し角度を間違えなければ右水晶，左水晶でも特性に影響を与えない．一般的には右水晶が使用されている．本研究では，厚み滑り振動子として AT カットおよび SC カット水晶を用いている．AT カットや SC カット，その他の カットと呼ばれる水晶振動子は水晶の結晶軸（対称軸）に対して，どれだけの角度を回転させて水晶板を切り出したかを示している．当然のことながら，切り出し角度が異なれば，それぞれの水晶板の物性値は変わってくる．

### 二重回転カット水晶板における物性定数の変換

$\alpha$  水晶は三方晶系に属し，1 本の三回対称軸  $X_3$  と 3 本の二回対称軸を持つ．二回対称軸の内的一本を  $X_1$  と呼ぶこととし，右手系の直交座標系  $X_i$  を考える ( $X_i; i = 1, 2, 3$ )<sup>6</sup>．座標系  $X_i$  を， $X_3$  軸周りに  $+\phi$  回転した後に， $X_1$  軸周りに  $+\theta$  回転させた後の新座標系を  $x_i$  とする．ここで現れる角度  $(\phi, \theta)$  は水晶板の切り出し角度に対応する． $x_i$  と  $X_i$  は Wigner の回転行列の積で結びつき，

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi \cos \theta & \cos \phi \sin \theta & \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta & -\cos \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

である．弾性定数  $c_{rstu}$ ，ピエゾ電気定数  $e_{rst}$ ，誘電率  $\epsilon_{rs}$  は回転後の座標系  $x_i$  についてのものである．元の  $\alpha$  水晶の結晶軸系  $X_i$  におけるそれぞれの物性値は， $c_{ijkl}^0, e_{ijk}^0, \epsilon_{ij}^0$  と表記することとしたとき，座標系  $x_i$  の各物性値は結晶軸系  $X_i$  の物性値と上記の変換行列の要素  $l_{ij}$  を用いて以下のように書き表わされる [67]．

<sup>6</sup>  $X_2$  は  $X_1, X_3$  に垂直な軸として定める．

$$\begin{aligned}
c_{rstu} &= \sum_{ijkl} c_{ijkl}^0 l_{ri} l_{sj} l_{tk} l_{ul} \\
e_{rst} &= \sum_{ijk} e_{ijk}^0 l_{ri} l_{sj} l_{tk} \\
\epsilon_{rs} &= \sum_{ij} \epsilon_{ij}^0 l_{ri} l_{sj}
\end{aligned} \tag{3.3.2}$$

$\alpha$  水晶の場合，その対称性から弾性定数，圧電定数，誘電率は以下のように簡約化される<sup>7</sup>．

$$\begin{aligned}
c_{22}^0 &= c_{11}^0, \quad c_{23}^0 = c_{13}^0, \quad c_{24}^0 = -c_{14}^0 = -c_{56}^0, \quad c_{55}^0 = c_{44}^0, \quad c_{66}^0 = (c_{11}^0 - c_{12}^0)/2, \\
c_{15}^0 &= c_{16}^0 = c_{25}^0 = c_{26}^0 = c_{34}^0 = c_{35}^0 = c_{45}^0 = c_{46}^0 = 0, \\
e_{11}^0 &= -e_{12}^0 = -e_{26}^0, \quad e_{14}^0 = -e_{25}^0, \\
e_{13}^0 &= e_{15}^0 = e_{16}^0 = e_{21}^0 = e_{22}^0 = e_{23}^0 = e_{24}^0 = e_{31}^0 = e_{32}^0 = e_{33}^0 = e_{34}^0 = e_{35}^0 = e_{36}^0 = 0, \\
\epsilon_{11}^0 &= \epsilon_{22}^0, \quad \epsilon_{12}^0 = \epsilon_{23}^0 = \epsilon_{31}^0 = 0.
\end{aligned} \tag{3.3.3}$$

(3.3.3), (3.3.4) より，角度  $(\phi, \theta)$  で切り出した水晶板についての各物性値は以下の式から求められる．

$$\begin{aligned}
c_{rstu} &= c_{11}^0 \left[ l_{r1} l_{s1} l_{t1} l_{u1} + l_{r2} l_{s2} l_{t2} l_{u2} + \frac{1}{2} (l_{r1} l_{s2} + l_{r2} l_{s1}) (l_{t1} l_{u2} + l_{u2} l_{t1}) \right] \\
&+ c_{12}^0 \left[ l_{r1} l_{s1} l_{t2} l_{u2} + l_{r2} l_{s2} l_{t1} l_{u1} - \frac{1}{2} (l_{r1} l_{s2} + l_{r2} l_{s1}) (l_{t1} l_{u2} + l_{u2} l_{t1}) \right] \\
&+ c_{13}^0 (l_{r1} l_{s1} l_{t3} l_{u3} + l_{r3} l_{s3} l_{t1} l_{u1} + l_{r2} l_{s2} l_{t3} l_{u3} + l_{r3} l_{s3} l_{t2} l_{u2}) \\
&+ c_{14}^0 [(l_{r1} l_{s1} - l_{r2} l_{s2}) (l_{t2} l_{u3} + l_{t3} l_{u2}) + (l_{t1} l_{u1} - l_{t2} l_{u2}) (l_{r2} l_{s3} + l_{r3} l_{s2}) \\
&\quad + (l_{r3} l_{s1} + l_{r1} l_{s3}) (l_{t1} l_{u2} + l_{t2} l_{u1}) + (l_{r1} l_{s2} + l_{r2} l_{s1}) (l_{t3} l_{u1} + l_{t1} l_{u3})] \\
&+ c_{33}^0 (l_{r3} l_{s3} + l_{t3} l_{u3}) \\
&+ c_{44}^0 [(l_{r2} l_{s3} + l_{r3} l_{s2}) (l_{t2} l_{u3} + l_{t3} l_{u2}) + (l_{r3} l_{s1} + l_{r1} l_{s3}) (l_{t3} l_{u1} + l_{t1} l_{u3})],
\end{aligned} \tag{3.3.4}$$

$$\begin{aligned}
e_{rst} &= e_{11}^0 (l_{r1} l_{s1} l_{t1} - l_{r1} l_{s2} l_{t2} - l_{r2} l_{s1} l_{t2} - l_{r2} l_{s2} l_{t1}) \\
&+ e_{14}^0 (l_{r1} l_{s2} l_{t3} + l_{r1} l_{s3} l_{t2} - l_{r2} l_{s3} l_{t1} - l_{r2} l_{s1} l_{t3}),
\end{aligned} \tag{3.3.5}$$

$$\epsilon_{rs} = \epsilon_0^{11} (l_{r1} l_{s1} + l_{r2} l_{s2}) + \epsilon_0^{33} l_{r3} l_{s3}. \tag{3.3.6}$$

<sup>7</sup>弾性定数については  $6 \times 6$  行列，圧電定数は  $3 \times 6$  行列，誘電率は  $3 \times 3$  行列であるので，各々 36, 18, 9 個の行列要素を持つが対称性により独立な要素の数は減じられる．

$\alpha$  水晶の Bechmann 値は，それぞれ

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

である [68]．単位は  $c_{pq}^0$  は  $10^9 \text{N/m}^2$ ， $e_{pq}^0$  は  $\text{C/m}^2$ ， $\epsilon_{pq}^0$  は  $10^{-12} \text{F/m}$  である．本研究では AT カット水晶振動子と SC カット水晶振動子を振動子として用いている．AT カット水晶振動子は切り出し角度  $(\phi, \theta) = (0, 35^\circ 15')$  であり，SC カット水晶振動子は  $(\phi, \theta) = (21^\circ 56', 33^\circ 56')$  である．

水晶振動子の厚みと共振周波数

AT カット，SC カットは共に厚み滑り振動子である．厚み滑りの共振周波数  $f_R$  は振動子の厚み  $d$  と，水晶振動子を伝わる音速  $v_{\phi, \theta}$  によって定まる<sup>8</sup>．

$$\begin{aligned} f_R &= \frac{m}{2d} \left( 1 - \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{k_{26}^2}{m^2} \right) v_{\phi, \theta} \\ &\simeq \frac{m}{2d} v_{\phi, \theta} = \frac{m}{2d} \sqrt{\frac{c_{66}^D}{\rho}}, \quad m = 1, 3, 5, \dots, 2n+1, \dots \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

ここで， $c_{66}^D$  は電場  $D$  一定下における水晶板の弾性定数であり， $\rho$  は水晶の密度である． $k_{26}$  は電気機械結合係数で，

$$k_{26}^2 = \frac{e_{26}^2}{c_{66}^E \epsilon_{22}^S} \quad (3.3.8)$$

で定義される．誘電率の添え字  $S$  は応力一定を意味し，弾性率の添え字  $E$  は電界一定を意味する．弾性定数  $c_{66}^D$  は，以下の式により表わされる．

$$c_{66}^D = c_{66}^E \left( 1 + \frac{e_{26}^2}{c_{66}^E \epsilon_{22}^S} \right) \quad (3.3.9)$$

(3.3.9) 式中の各物性値は  $\alpha$  水晶の Bechmann 値と切り出し角度から計算によって求めることができる．AT カットの場合は， $(\phi, \theta) = (0, 35^\circ 15')$  であり，それぞれの定数は以下のとおりである．

$$\begin{aligned} \rho &= 2.649 \times 10^3 \text{kg/m}^3 \\ c_{66}^E &= 29.00 \times 10^9 \text{Pa}, \quad e_{26} = -0.0952 \text{C/m}^2, \quad \epsilon_{22}^S = 44.96 \times 10^{-12} \text{F/m} \\ c_{66}^D &= 29.23 \times 10^9 \text{Pa}, \quad k_{26}^2 = 6.90 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (3.3.10)$$

<sup>8</sup>水晶振動子の端面に，電極両面が開放端となる振動モードが立つことを考えると，厚みが決まれば共振周波数は一意に定まる

である．よって，横波の伝わる速さは，

$$v_{AT} = \sqrt{\frac{c_{66}^D}{\rho}} = 3.321 \times 10^3 \text{ m/s.} \quad (3.3.11)$$

実験では大真空製 SMD-49(基本周波数 3.26 MHz) と多摩デバイス製 SEN-5P(基本周波数 5 MHz) を用いている．(3.3.7) より，水晶振動子の厚み  $d$  はそれぞれ，

$$\begin{aligned} d_{3.26\text{MHz}} &= \frac{1}{2f_R} \sqrt{\frac{c_{66}^D}{\rho}} = \frac{1}{2 \times 3.26 \times 10^6} \cdot 3.321 \times 10^3 = 0.509 \text{ mm}, \\ d_{5\text{MHz}} &= \frac{1}{2f_R} \sqrt{\frac{c_{66}^D}{\rho}} = \frac{1}{2 \times 4.99 \times 10^6} \cdot 3.321 \times 10^3 = 0.332 \text{ mm}. \end{aligned}$$

である．

同様に，SC カットについては， $(\phi, \theta) = (21^\circ 56', 33^\circ 56')$  より，

$$\begin{aligned} \rho &= 2.649 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \\ c_{66}^E &= 38.70 \times 10^9 \text{ Pa}, \quad e_{26} = -0.0295 \text{ C/m}^2, \quad \epsilon_{22}^S = 39.77 \times 10^{-12} \text{ F/m} \\ c_{66}^D &= 38.73 \times 10^9 \text{ Pa}, \quad k_{26}^2 = 5.64 \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

であるから，

$$v_{SC} = \sqrt{\frac{c_{66}^D}{\rho}} = 3.823 \times 10^3 \text{ m/s.} \quad (3.3.13)$$

実験では多摩デバイス製 (基本周波数 3.36 MHz) を用いており，厚みは  $d$  は

$$d_{3.36\text{MHz}} = \frac{1}{2f_R} \sqrt{\frac{c_{66}^D}{\rho}} = \frac{1}{2 \times 3.36 \times 10^6} \cdot 3.823 \times 10^3 = 0.569 \text{ mm} \quad (3.3.14)$$

である．

### 水晶振動子の基板振幅

水晶振動子の基板振幅について考える．圧電体は加えた電流に比例してひずみを生じる．圧電体内部での損失を考慮しないときには共振時の振幅は無限大となる．しかし，現実には用いる水晶振動子には機械的損失や誘電的損失が存在し，共振時においてもある有限の振幅となる．水晶振動子の  $Q$  値の逆数は，1 サイクルあたりに水晶振動子が蓄えるエネルギーに対して，どれだけのエネルギーがロスするかを表す量である．Johannsmann らによれば，水晶振動子の基板振幅  $A_u$  は

$$A_u = \frac{4}{(\pi n)^2} d_{26} Q V_{in} \quad (3.3.15)$$

で表わされる [69,70] .  $n$  は水晶振動子のモード数 (基本周波数の場合  $n = 1$ ) ,  $Q$  は水晶振動子の  $Q$  値 ,  $V_{\text{in}}$  は入力電圧の片側振幅である .  $d_{26}$  は圧電歪み定数であり ,

$$d_{26} = \frac{e_{26}}{c_{66}^D} \quad (3.3.16)$$

で  $e_{26}$  と結びついている [69] <sup>9</sup> . そのため , AT カット水晶振動子と SC カット水晶振動子で値が異なり ,

$$d_{26}^{(\text{AT})} = 3.1 \times 10^{-12} \text{ m/V}, \quad (3.3.17)$$

$$d_{26}^{(\text{SC})} = 7.6 \times 10^{-13} \text{ m/V} \quad (3.3.18)$$

である <sup>10</sup> .

### 水晶振動子の蓄えるエネルギーと散逸エネルギー

水晶振動子が 1 サイクルあたりに蓄えるエネルギー  $E$  は , 水晶振動子の基板振幅  $A_u$  を用いて以下のように書き表わされる .

$$E = \frac{1}{4} M_c \omega_R^2 A_u^2. \quad (3.3.19)$$

ここで ,  $M_c$  は水晶振動子の質量で , 電極面積を  $S$  , 厚みを  $d$  とした場合  $M_c = \rho S d$  である . この式は高次の振動モードについても成り立つ . 振動子の  $Q$  値が  $Q$  のとき , 水晶振動子の内部で散逸するエネルギー  $E_{\text{loss}}$  は ,

$$\frac{1}{Q} = \frac{E_{\text{loss}}}{2\pi E} \quad (3.3.20)$$

である . 水晶振動子の状態に何らかの変化があり , エネルギー散逸  $\Delta E$  が生じた場合  $Q$  値が変化する ( $Q \rightarrow Q'$ ) . このときの  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  は

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{1}{Q'} - \frac{1}{Q} = \frac{E_{\text{loss}} + \Delta E}{2\pi E} - \frac{E_{\text{loss}}}{2\pi E} = \frac{\Delta E}{2\pi E} \quad (3.3.21)$$

であるから ,  $\Delta(1/Q)$  が測定が分かれば , 追加のエネルギー散逸が求められる . 本研究では , AFM 探針と水晶振動子上の基板の接触前後の  $Q$  値の逆数の差を取ることで , 接触に伴う散逸エネルギーを求めている .

<sup>9</sup>Johannsmann らは  $d_{26} = e_{26}/G_q$  ( $G_q$  は AT カット水晶の剛性率) と記載しているが , 代入している値は AT カットの  $c_{66}^D$  である . バルクの水晶の  $G_q$  と誤解されるのを避けるためにあえて弾性定数で示した .

<sup>10</sup>Johannsmann らの振幅換算式は , 水晶振動子に  $V_{\text{in}}$  の電圧が印加されているときに成り立つ . インピーダンス整合の関係で正しく  $V_{\text{in}}$  が印加されていない可能性がある場合は , 出力電圧から基板振幅を見積もることもできる [71] .

### 共振の $Q$ 値と振幅の関係

水晶振動子の共振の  $Q$  値と振幅の関係を求めるにあたり，単振動をする質点に，速度比例の抵抗が働く系 (Maxwell モデル) を考える．このモデルの運動方程式は，

$$m\ddot{x} = -m\omega_0^2 x - 2m\gamma\dot{x} \quad (3.3.22)$$

である．両辺を整理し，

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (3.3.23)$$

式の解は， $\gamma^2 < \omega_0^2$  ならば，

$$x = Ae^{j\omega t}e^{-\gamma t}, \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \quad (3.3.24)$$

という減衰振動で与えられる．この系に対して振動数  $\omega_e$  で振動する外力を加えた強制振動を考える．

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = Fe^{j\omega_e t} \quad (3.3.25)$$

この式の解 (定常解) は，以下の式で与えられる．

$$x = Ae^{j(\omega_e t - \delta)} \quad (3.3.26)$$

$$A = \frac{F}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_e^2)^2 - (2\gamma\omega_e)^2}} \quad (3.3.27)$$

$$\delta = \arctan\left(\frac{2\gamma\omega_e}{\omega_0^2 - \omega_e^2}\right) \quad (3.3.28)$$

ここで， $A$  は振幅を表す．振幅  $A$  は， $0 < \gamma/\omega_0 < 1/\sqrt{2}$  ならば， $\omega_e = \sqrt{\omega_0^2 - 2\gamma^2}$  のときに最大となり，このときの  $\omega_e$  を共振角振動数と呼ぶ．振幅  $A$  の 2 乗が半分となる角振動数の幅 (半値全幅)  $\Delta\omega$  は  $\Delta\omega = 2\gamma$  である．ゆえに  $Q$  値は，

$$Q = \frac{\sqrt{\omega_0^2 - 2\gamma^2}}{\Delta\omega} \simeq \frac{\omega_0}{2\gamma} \quad (3.3.29)$$

である．最後は  $\gamma$  が十分に小さいという近似のもとでの変形である．この条件下で，外力の振動数が系の固有振動数  $\omega_0$  に近い場合を考えると，振幅  $A$  は以下のように書き表わすことができる．

$$A \simeq \frac{F}{2\gamma\omega_0}. \quad (3.3.30)$$

$Q$  値を  $A$  を用いて書き直すと,

$$Q = \frac{\omega_0^2}{F} A \quad (3.3.31)$$

となる．式によれば共振の  $Q$  値と振幅  $A$  は外力一定の条件下で比例することが分かる．つまり，エネルギー散逸 ( $Q$  値の逆数) を知りたければ，振幅  $A$  を測定すれば良いということが分かる．系の始状態の  $Q$  値を  $Q_0$ ，終状態の  $Q$  値を  $Q'$  としたとき，その間におけるエネルギー散逸の変化は，

$$\begin{aligned} \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) &= \frac{1}{Q'} - \frac{1}{Q_0} \\ &= \frac{F}{\omega_0^2} \left( \frac{1}{A'} - \frac{1}{A_0} \right) \\ &= -\frac{A_0}{Q_0} \left( \frac{A' - A_0}{A_0 A'} \right) \\ &= -\frac{1}{Q_0} \frac{\Delta A}{A'} \end{aligned} \quad (3.3.32)$$

となる．この式は一般的な強制振動系で「外力一定の条件下」におけるエネルギー散逸の変化と振幅の関係を結びつけるものである．水晶振動子の等価回路は単純には LCR 直列共振回路で表わされる．実験では水晶振動子に常に一定振幅の外力，即ち交流電圧を印加している (= 外力一定の条件を満たす) ので，水晶振動子を透過してきた電流の振幅を測定すれば， $Q$  値の逆数の変化を知ることができる．

### 水晶振動子の等価回路

水晶振動子の等価回路は，図 3.8 に示すような LCR 直列共振回路で表わされる．この回路は古典的な Butterworth-van Dyke 回路 (BvD 回路) と呼ばれる． $r_Q$  は水晶振動子の等価直列抵抗， $L_Q$  は等価直列インダクタンス， $C_Q$  は等価直列容量である． $C_0$  は水晶振動子の保持電極のもつ容量  $C_h$  と，対向電極の持つ容量  $C_e$  の和で浮遊容量である．一般的な水晶振動子では， $C_1 \ll C_0$  であり，共振周波数近傍では図 3.9 の LCR 直列回路を用いることができる．水晶振動子に外部から交流起電力  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{j\omega_e t}$  が加わった場合を考える．このとき，電圧の釣り合いの式は，

$$r_Q I + \frac{Q}{C_Q} = \mathcal{E} + \mathcal{E}_{\text{induced}} = \mathcal{E} - L_Q \frac{dI}{dt} \quad (3.3.33)$$

である．ここで  $Q$  は電荷であり，電流  $I = dQ/dt$  であるので，

$$L_Q \frac{d^2 Q}{dt^2} + r_Q \frac{dQ}{dt} + \frac{1}{C_Q} Q = \mathcal{E} \quad (3.3.34)$$

と書き直せる．これは，前節の (3.3.23) と同型の式である．(3.3.34) を解くと，

$$I(t) = I_0 e^{j(\omega_e t - \delta)} \quad (3.3.35)$$

$$I_0 = \frac{\mathcal{E}_0}{L} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_e^2)^2 - (2\gamma\omega_e)^2}} \quad (3.3.36)$$

$$\delta = \arctan \left( \frac{2\gamma\omega_e}{\omega_0^2 - \omega_e^2} \right) \quad (3.3.37)$$

である．共振振動数と減衰定数は  $\omega_0 = 1/LC$ ，  $\gamma = R/2L$  で定義している．従って，この回路の  $Q$  値は，

$$Q = \frac{\omega_0}{2\gamma} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (3.3.38)$$

である．Maxwell モデルのアナロジーから，この回路の  $Q$  値の変化  $\Delta(1/Q)$  は回路を通過してきた電流の振幅  $I_0$  の変化を検出すれば良いことが分かる．

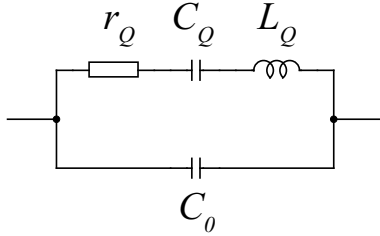


図 3.8: 水晶振動子の等価回路．

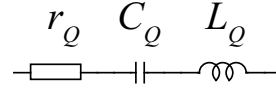


図 3.9: 共振時における水晶振動子の等価回路．

摩擦，弾性接触や音波の発生が生じる場合の水晶振動子の等価回路

水晶振動子に何も起きていない場合の等価回路は図 3.8 に示した．LCR 直列共振回路は音響分枝 (acoustic branch)，もう一方の浮遊容量の回路を電気分枝 (electric branch) という呼び方をする．水晶振動子に AFM 探針が接触し，摩擦，弾性接触，音波の発生を伴うエネルギー散逸が生じた場合，水晶振動子の等価回路の音響分枝上に負荷インピーダンス  $Z_L$  が追加される [34]．

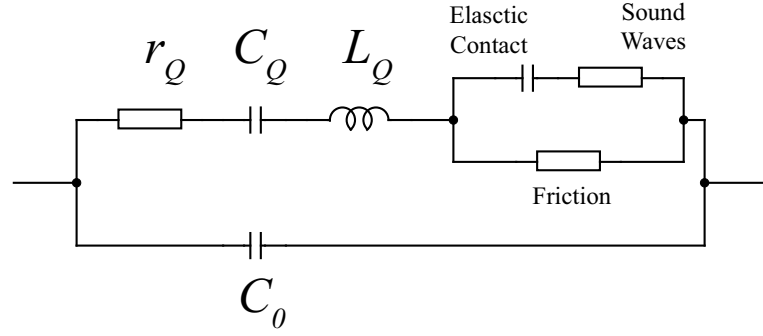


図 3.10: 水晶振動子と AFM 探針が接触した場合の等価回路 .

### 水晶振動子の測定回路

水晶振動子の測定回路は図 3.11 で示される . ここで ,  $I$  は水晶振動子を通る電流 ,  $r_0$  は発振器の内部抵抗 ,  $R, C$  は検出部の入力抵抗および結合容量である . 測定可能な電圧は , 図 3.11 中に示す  $V_{\text{in}}, V_{\text{out}}$  である . 回路の合成インピーダンス  $Z_{\text{tot}}$  は ,

$$\begin{aligned} Z_{\text{tot}} &= r_0 + r_Q + \frac{1}{j\omega C_Q} + j\omega L_Q + \left( \frac{1}{R} + j\omega C \right)^{-1} \\ &= r_0 + r_Q + \frac{1}{j\omega C_Q} + j\omega L_Q + \frac{R}{1 + j\omega C R} \end{aligned} \quad (3.3.39)$$

と表わされる . ここで  $R \ll 1/j\omega C$  のとき ,

$$\begin{aligned} Z_{\text{tot}} &\simeq r_0 + r_Q + \frac{1}{j\omega C_Q} + j\omega L_Q + R \\ &= r_0 + r_Q + R + j\omega_0 L_Q \left( \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) \\ &= (r_0 + r_Q + R) \left\{ 1 + jQ \left( \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.3.40)$$

ここで ,  $\omega_0, Q$  は以下のように定義した .

$$\omega_0^2 = \frac{1}{L_Q C_Q}, \quad (3.3.41)$$

$$Q = \frac{\omega_0 L_Q}{R + r_0 + r_Q} = \frac{1}{R + r_0 + r_Q} \sqrt{\frac{L_Q}{C_Q}}. \quad (3.3.42)$$

一方，逆の極限で  $R \gg 1/j\omega C$  のとき，

$$Z_{\text{tot}} \simeq r_0 + r_Q + \frac{1}{j\omega C_Q} + j\omega L_Q + \frac{1}{j\omega C} \quad (3.3.43)$$

$$= (r_0 + r_Q) \left\{ 1 + jQ' \left( \frac{\omega}{\omega'_0} - \frac{\omega'_0}{\omega} \right) \right\} \quad (3.3.44)$$

と書き表せる． $\omega'_0, Q'$  はそれぞれ，

$$\omega'^2_0 = \frac{1}{L_Q} \left( \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C} \right), \quad (3.3.45)$$

$$Q' = \frac{\omega'_0 L_Q}{r_0 + r_Q} = \frac{1}{r_0 + r_Q} \sqrt{L_Q \left( \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C} \right)}, \quad (3.3.46)$$

と定義した．

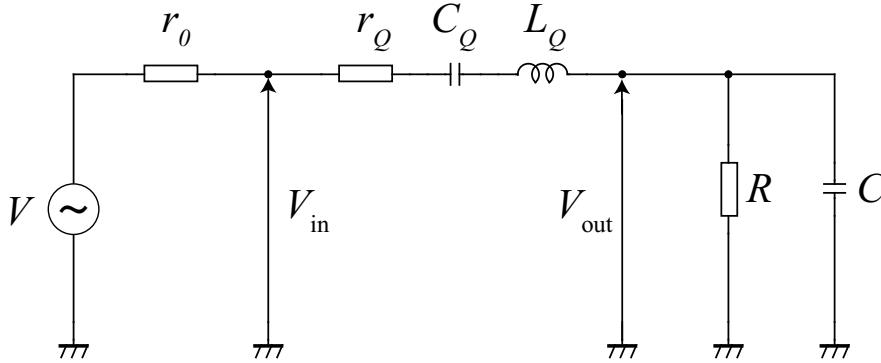


図 3.11: 水晶振動子の測定回路．

### 3.4 共振振動数の追尾法

前節で QCM 法に関する計算式を述べたが，それらを用いるには水晶振動子が共振状態にある必要がある．水晶振動子の共振周波数は温度などの周囲の環境によっても僅かに変化する．また，本実験のように振動中の水晶振動子に AFM 探針が接触しても共振周波数は変化する．QCM 法では共振周波数  $f_R$  と共振点での出力電圧  $A_{\text{out}}$  (から求められる  $Q$  値) を求めている．そのため，常に水晶振動子は共振状態にロックしておく必要がある．本節では，測定に用いた位相検波法と共振状態にロックするためのフィードバック制御の方法を説明する．本測定では，発振器 (SG) には Tektronix 社の AFG3022 や AFG3102 を用いた．ロックイン・アンプには Stanford Research Systems (SRS) 社の SR844 を用いた．

### ロックイン・アンプによる信号の検出

ロックイン・アンプは，入力信号に含まれるさまざまな信号成分のうち，参照信号と同一周波数の信号成分の電圧または電流の振幅および参照信号に対する位相差を測定することができる．発振器から水晶振動子への出力信号を

$$V_{\text{in}} = A_{\text{in}} \cos(\omega t) \quad (3.4.1)$$

水晶振動子からの信号を，

$$V_{\text{out}} = A_{\text{out}} \cos(\omega t - \theta) \quad (3.4.2)$$

とする．ただし， $\theta$  は水晶振動子における位相の遅れである．発振器からの出力は参照信号としてもう一系統あり，

$$V_{\text{ref}} = A_{\text{ref}} \cos(\omega t) \quad (3.4.3)$$

としてロックイン・アンプに入力される．ロックイン・アンプはこの参照信号  $V_{\text{ref1}} = V_{\text{ref}}$ ，それに対して  $90^\circ$  位相のずれた信号  $V_{\text{ref2}}$  を入力信号  $V_{\text{in}}$  と混合 (mixing) させる．参照信号と同相成分の混合は，

$$V_{\text{M1}} = A_{\text{out}} A_{\text{ref1}} \cos(\omega t - \theta) \cos(\omega t) \quad (3.4.4)$$

$$= \frac{1}{2} A_{\text{out}} A_{\text{ref1}} \{ \cos \theta + \cos(2\omega t - \theta) \} \quad (3.4.5)$$

である．第1項は直流成分，第2項は高周波の交流成分である．混合器出力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，

$$V_{\text{M1+FILT}} = \frac{1}{2} A_{\text{out}} A_{\text{ref1}} \cos \theta \quad (3.4.6)$$

となる．同様に  $90^\circ$  成分について，

$$V_{\text{M2}} = A_{\text{out}} A_{\text{ref2}} \cos(\omega t - \theta) \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.4.7)$$

$$= \frac{1}{2} A_{\text{out}} A_{\text{ref2}} \left\{ \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) + \cos\left(2\omega t - \theta - \frac{\pi}{2}\right) \right\} \quad (3.4.8)$$

こちらについても高周波成分を LPF を用いてカットする．

$$V_{\text{M2+FILT}} = \frac{1}{2} A_{\text{out}} A_{\text{ref2}} \cos\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2} A_{\text{out}} A_{\text{ref2}} \sin \theta \quad (3.4.9)$$

$V_{M1+FILT}$ ,  $V_{M2+FILT}$  から水晶振動子の信号の振幅  $A_{out}$  と位相  $\theta$  を求めることができる．

$$A_{out} = \frac{2}{A_{ref}} \sqrt{(V_{M1+FILT})^2 + (V_{M2+FILT})^2} \quad (3.4.10)$$

$$\theta = \arctan \left( \frac{V_{M2+FILT}}{V_{M1+FILT}} \right) \quad (3.4.11)$$

実際には，入力信号に対する AC アンプ，位相検波後の DC アンプによる増幅が入ることで感度を上昇させている．

同相成分の振幅検出によるフィードバック制御法

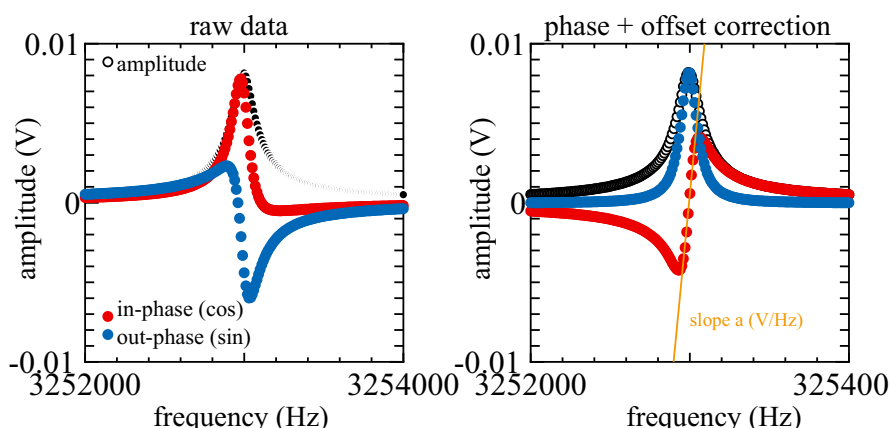


図 3.12: 表面実装型 AT カット水晶振動子 SMD49 の共鳴曲線．発振器 (AFG3022) の出力は 140 mV<sub>p-p</sub>，アッテネータは 0 dB で，室温・大気中で測定したものである．(左) 生データ，(右) 位相およびオフセット補正後．cos 成分のゼロクロス付近を通る直線がフィードバック制御の指標．

本研究では水晶振動子を共振状態でロックするために，適当な位相補正を施した同相信号 (cos) 成分が常に 0 となるように比例 (P) 制御をプログラム上で行っている．図 3.12 に表面実装型 AT カット水晶振動子 SMD49 の共鳴曲線を示した．左パネルに示すのは位相補正を施していない共鳴曲線である．出力信号の位相は，水晶振動子 (LCR 回路) やロックイン・アンプ等の回路によって遅れが生じる．出力振幅  $A_{out}$  が最大となる周波数を中心に 0 次の位相補正およびオフセット電圧の補正を行い，cos 成分が共振点を中心に反対称，sin 成分が対称な形状となるようにする．補正後の共鳴曲線は右パネルのようになる．

位相・オフセット補正後の cos 成分のカーブの共振点近傍での傾き  $a$  [V/Hz] はフィー

ドバック制御の強さを決めるうえでの指標となる．発振器 (FG) から周波数  $f_0$  の AC 電圧が出力され，補正後  $\cos$  成分出力が +1 V の場合，FG から水晶振動子に入力されている AC 電圧の周波数は共振点から  $1/a[\text{Hz}]$  だけずれていることを意味する．常に共振周波数でロックをしておくために FG からの出力を  $f - (1/a)$  だけ補正する．これにより常に水晶振動子は共振状態に保たれる．

### 共振振動数の精度

実験では  $\cos$  成分が 0 となる振動数を追尾し，その値を共振振動数として測定する．この  $\cos$  成分の信号のゆらぎの幅が狭いほど測定精度は高い．一般にこの幅は  $\cos$  成分の共振点近傍の傾きが急なほどよい．入力電圧を  $1/n$  に落として小振幅での測定をする場合，傾き  $a$  は  $n$  倍ゆるやかになる．その為，小振幅での測定ではゆらぎの幅が大きい．

また，同一の入力電圧に対しては  $Q$  値の大きい振動子ほど出力電圧が大きくなるので周波数安定度が高いことが多い．また，ロックインアンプの時定数  $\tau$  が長いほど  $S/N$  はよくなる．ランダムなノイズの場合， $\cos$  成分のゆらぎの幅は時定数に対して  $1/\sqrt{\tau}$  に比例して小さくなる．そのトレードオフとして応答速度が遅くなるため，測定の時間間隔に応じて時定数を調整する必要がある．

### 共振振動数および $Q$ 値の逆数の変化が示すもの

水晶マイクロバランス法は，基板に働く周期的な力  $F_{\text{sub}}(t)$  の水晶振動子の振動と同相成分の振幅 (Fourier 係数) を共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  として，水晶振動子の振動から  $90^\circ$  ずれた成分の振幅を  $\Delta(1/Q)$  として検出している [72]．

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = -\frac{1}{\omega_R M_c} \text{Re} \left( \frac{j F_{\text{sub}}}{v_{\text{sub}}} \right), \quad (3.4.12)$$

$$\Delta \left( \frac{1}{Q} \right) = -\frac{2}{\omega_R M_c} \text{Im} \left( \frac{j F_{\text{sub}}}{v_{\text{sub}}} \right). \quad (3.4.13)$$

$M_c$  は前出の水晶振動子の質量， $v_{\text{sub}}$  は基板の振動速度であり  $v_{\text{sub}} = \omega_R A_u$  である．ここで，基板に働く復元力として有効的なバネ定数  $\kappa$  を導入すると，

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = \frac{\kappa}{\omega_R^2 M_c} \quad (3.4.14)$$

である．これは水晶振動子と探針先端が完全に固着している場合を仮定している<sup>11</sup>一方で， $\Delta(1/Q)$  はそもそも 1 サイクルあたりのエネルギー散逸率  $\Delta D$  である．

$$\Delta D = \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) = \frac{\Delta E}{2\pi E}. \quad (3.4.15)$$

---

<sup>11</sup> $\text{Re}(F_{\text{sub},0}) = -\kappa A_u$  .

ゆえに，1 サイクルあたりのエネルギー散逸の総量  $\Delta E$  は，

$$\Delta E = 2\pi E \cdot \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) = \frac{1}{2} \pi M_c (\omega_R A_u)^2 \cdot \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) \quad (3.4.16)$$

である． $\Delta E$  を水晶振動子の 1 サイクルあたりの移動距離で割ったものを平均動摩擦力  $\langle F \rangle_{\text{ave}}$  と定義すれば，

$$\langle F \rangle_{\text{ave}} = \frac{\Delta E}{4A_u} = \frac{\pi}{8} \omega_R^2 M_c A_u \cdot \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) \quad (3.4.17)$$

により，単位長さあたりのエネルギー散逸が求められる．

### 3.5 位置合わせ機構

#### 粗動機構

本研究では，attocube system 社のリニアポジショナー ANPz100 と attoFLEx100<sup>12</sup>．attoFLEx100 が  $x$  または  $y$  方向，ANPz100 が  $z$  方向の粗動機構である．このポジショナーは摩擦を用いたスティックスリップ方式<sup>13</sup>を採用しており，低温下や高真空下でも位置制御が可能である．ポジショナーはピエゾアクチュエーター，ガイディングロッド，フレキシブルメンブレン，チタン製のフレームおよびスライディングブロックから成る．ピエゾアクチュエーターに鋸歯状パルスを入力することで動作する．図 3.13 を例にとりて，動作原理を説明する．スライディングブロックはガイドロッドを挟み込む形になっており，ガイドロッド上を滑るようにして動くことができる．ガイドロッドの付け根にはピエゾアクチュエータが接合されており，このピエゾアクチュエータを急激に伸縮させることでスライディングブロックが尺取り虫のように動く．図 3.13-(C) の左側に示したのはピエゾアクチュエータに印加する鋸歯状パルスである．それぞれの番号の状態は以下となる．(1): 静止している初期状態である．(2): ピエゾアクチュエータに急激に電圧を印加し，ピエゾアクチュエータを伸ばす．このとき，スライディングブロックの慣性が大きいためガイディングロッドの位置だけが右側に動く．(3): ピエゾアクチュエータに印加する電圧をゆっくりとゼロに戻す．このときピエゾアクチュエータはゆっくりと縮むため，ガイドロッド/スライディングブロック間に静止摩擦力が働いたまま (ガイドロッドとスライディングブロックの相対位置は変わらないま

<sup>12</sup> 本体に刻印が無いいため正式な型番は不明．attocube の 2005 年度版カタログに掲載されている．ANPz100 とはねじ位置のアサインメントが異なるため，接続には自作のアタッチメントを必要とする．

<sup>13</sup> 慣性駆動 (inertial drive) とも．

ま) 変位する．従って，固定フレームは動かずにスライディングブロックだけが駆動する．当然の事ながら，駆動距離は印加する鋸歯パルスの振幅によって変化する．仕様上は，鋸歯の電圧が 120 V に対して室温環境で  $3\ \mu\text{m}$  のステップとなっている．低温環境では 120 V に対して  $500\ \text{nm}$  のステップサイズである．実際に慣性駆動のステップサイズを校正したところ，75 V の入力電圧に対して  $1.64\ \mu\text{m}$  の駆動であった．

この方式は鋸歯状パルスを印加した回数によってスライディングブロックの駆動量を制御できる．ANPz100 の最大変位 (トラベル) は約 6 mm，attoFLEx100 のトラベルは約 5 mm である．ANPz100 および attoFLEx100 の駆動には，立ち上がりの急峻な鋸歯パルスが必要である．DA ボードなどで鋸歯パルスを作成し高電圧アンプを通して増幅して使用する場合は，高電圧アンプの応答速度が問題となる．attocube system 社の高電圧アンプ ANC300 では問題無く駆動する．鋸歯状パルスではなく直流電圧でオフセット駆動させることで，後述の微動機構としても使用可能である．

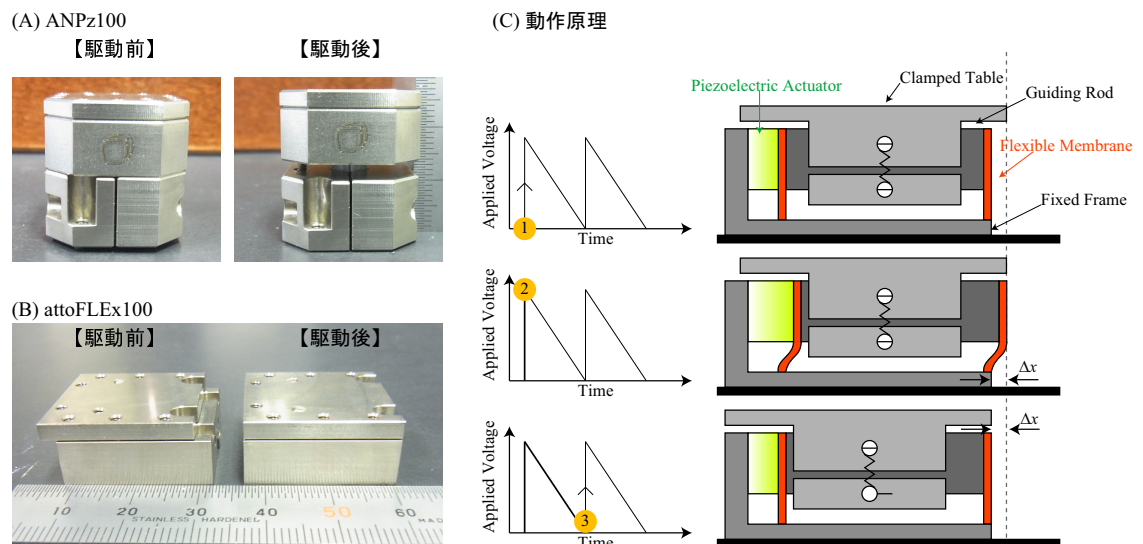


図 3.13: (A)  $z$  方向粗動機構 ANPz100 の写真, (B)  $x$  または  $y$  方向粗動機構 attoFLEx100 の写真および (C) 慣性駆動の動作原理．

### 微動機構

粗動機構で大まかな位置を合わせた後，微動機構により AFM 探針と試料を接触させる．微動機構にはチューブ型圧電素子 (型番: Z20H9x10C-EYX(C-601)5 分割) を用いた．使用した素子は，チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT,  $\text{Pb}(\text{Zr}\cdot\text{Ti})\text{O}_3$ ) の C-601 という材質を用い，表面は 5 分割電極となっている． 製作は富士セラミッ

クス社に依頼した．仕上げ寸法は外径 10 mm，内径 9 mm，長さ 20 mm である．電極 A,B,C,D は  $xy$  方向の走査に用い，電極 E は  $z$  方向への伸縮に用いる．内側の電極 G は共通のグラウンド電極である．各電極には長さ 200 mm のテフロン皮膜リード線が取り付けられており，その先端に PCB レセプタクルを半田付けしている．高電圧アンプと PCB レセプタクルの間はツイストペア銅線でつないである．

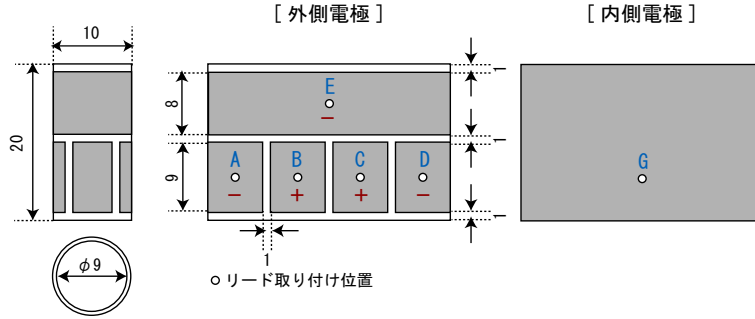


図 3.14: チューブ型圧電素子 Z20H9x10C-EYX(C-601) 5 分割の寸法．

$z$  方向の駆動には電極 E に電圧を印加すれば良いが， $x$  または  $y$  方向の駆動には，対向電極 2 枚に絶対値が等しく符号が反転した電圧を印加する．電極の極性は，高電圧をかけて分極させた圧電セラミックスの分極方向を表し，正 (+) の高電圧をかけた方を + 極性，負 (-) の高電圧をかけた方を - 極性と呼ぶ． $x$  の + 極性に正の電圧を印加した場合，+ 電極付近は伸長する．このとき，対向電極の  $x$  の - 極性電極に負の電圧を印加した場合，- 電極は収縮する．これによりチューブ型圧電素子は弧を描くように  $xy$  方向に変位する．

チューブ型圧電素子の電極に触れると感電の危険性があるので，アルミニウム製の保護シールド内に固定した．チューブ型圧電素子の上端には試料固定用のマグネットがスタイキャスト 2850FT で接着してある<sup>14</sup>．チューブ型圧電素子の  $z$  方向の変位量  $\Delta z$  は，電極の長さを  $l_z$ ，素子の厚みを  $h$ ，電気機械結合定数を  $d_{31}$  とすると，

$$\Delta z = \frac{l_z}{h} d_{31} V_z \quad (3.5.1)$$

で与えられる [2, 73]．今回用いた素子では  $l_z = 8 \text{ mm}$ ， $h = 0.5 \text{ mm}$ ， $d_{31}^{\text{C-601}} = 210 \text{ pm/V}$  であるので，

$$\Delta z = 3.8 \times 10^{-9} \cdot V_z \quad (3.5.2)$$

と与えられる．実際の較正結果は，

$$\Delta z^{\text{expl}} = 3.59 \times 10^{-9} \cdot V_z \quad (3.5.3)$$

<sup>14</sup> 平行度を確保するために治具を作成して接着している

である． $x, y$  方向の変位量には若干注意を要する． $xy$  方向はピエゾチューブが弓なりに変形して変位するため，角度  $\theta$  rad の屈曲に対する駆動距離が，ピエゾチューブ先端にホルダーなどを取り付けた場合，大きくなる．電極の長さを  $l_x$ ，試料と試料ホルダーを合わせた厚みを  $l_s$  として，電圧  $V_x$  で  $\Delta x$  だけ変位させたとする．X+ 電極に  $+V_x$ ，X- 電極に  $-V_x$  を印加し，電極部分が共に  $\Delta l$  だけ変位したとすると，

$$l_+ = l_x + \Delta l \quad (3.5.4)$$

$$l_- = l_x - \Delta l \quad (3.5.5)$$

である．素子の屈曲の外半径を  $\Delta r$ ，仮想的な弧の中心までの距離を  $r$  としたとき，角度  $\theta$  は

$$\theta = \frac{\Delta l}{\Delta r} = \frac{l_-}{r} \quad (3.5.6)$$

である．元の状態からの  $x$  方向変位  $\Delta x$  は幾何学的に

$$\Delta x = (r + \Delta r)(1 - \cos \theta) + l_s \sin \theta \quad (3.5.7)$$

$$\simeq \left( l_- \frac{\Delta r}{\Delta l} + \Delta r \right) \cdot \frac{\theta^2}{2} + l_s \theta \quad (3.5.8)$$

$$= \left\{ \frac{1}{2}(l_- + \Delta l) + l_s \right\} \theta \quad (3.5.9)$$

$$= \left( \frac{1}{2}l_x + l_s \right) \frac{\Delta l}{\Delta r} \quad (3.5.10)$$

となる． $x$  電極の伸び量は  $z$  方向の伸縮と同様に計算可能で，

$$\Delta l = \frac{l_x}{h} d_{31} V_x \quad (3.5.11)$$

である．

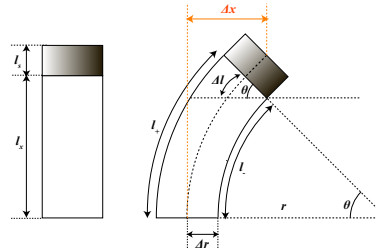


図 3.15: チューブ型圧電素子の  $x$  方向変位．

### 3.5.1 除振台

顕微鏡本体は、低固有振動数除振台 (25BM-4, minus-k technology 社製) の上に載せ、上から防風用のアクリルケースを被せている。25BM-4 はバネ式のパッシブ型の除振台で電源やエアーコンプレッサーを必要としない。最大許容荷重は 11 kg である。図 3.16 は BM-4 シリーズの振動伝達率である。固有振動数は 0.5 Hz 付近に存在し、10 Hz 以上の周波数に対して -60 dB の伝達率であり、一般的な空気ばねの除振台よりも 10 倍程度除振性能に優れている [74]。

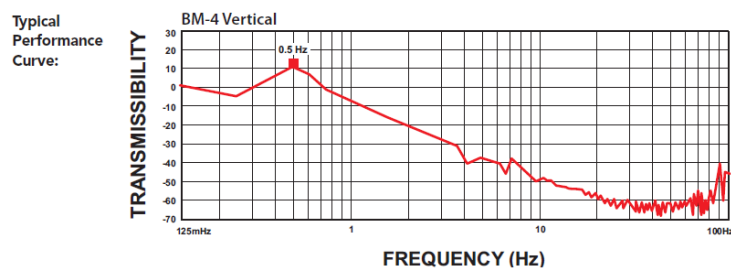


図 3.16: 低固有振動数除振台 BM-4 の振動伝達率 [74]。

## 第4章 実験方法

本研究では，原子間力顕微鏡 (AFM) と水晶マイクロバラン (QCM) 法を組み合わせたエネルギー散逸顕微鏡を用いて，グラファイト， $C_{60}$  蒸着膜，金基板について動摩擦によるエネルギー散逸の測定を行った．グラファイトおよび  $C_{60}$  蒸着膜の測定には，自己検出型カンチレバーを用いた高荷重の測定を，金基板については，光てこ方式カンチレバーを用いて低荷重条件で測定を行った．この章では，エネルギー散逸顕微鏡の製作と構成，および試料作製法について述べる．

### 4.1 顕微鏡全体の構成

#### 位置決め機構

AFM の荷重検出に自己検出型を用いる場合も，光てこ方式を用いる場合でも駆動機構は共通である．駆動機構は，

1. XYZ 軸アルミステージ (シグマ光機，TBM シリーズ)
2. リニアポジショナー (attocube，ANPz100 および attoFLEx100)
3. ピエゾチューブ (富士セラミックス，C-601)

をスタックして用いる．

#### 慣性駆動系統

ピエゾ素子は大容量性の負荷を持つ<sup>1</sup>ため，高速で大きな振幅でピエゾ素子を駆動させるには大きな電源容量を持った特殊なアンプが必要となる．そのため，リニアポジショナーの慣性駆動に DA ボードやファンクションジェネレータで作成した鋸歯波をアンプで増幅して使用する場合は注意が必要である．図 4.1 に実際の測定に用いた装置の配線を示す．本研究の初期段階では，ANPz100 の駆動に DA ボード (PEX-340416，インターフェース) で作成した波形をパルス対応増幅型ピエゾ電源 (ENP-015A，エコー電子) で 15 倍に増幅する方法を用いた．専用コントローラ (ANC300, attocube) を導入してからは，慣性駆動の制御は全てこちらに移

<sup>1</sup>ANPz100 は室温で 700 nF，attoFLEx100 は 3500 nF の容量を持つ．

行した．ANC300 はマルチチャンネルのピエゾコントローラで，最大 6 チャンネルの出力を持つ．本研究では 3 チャンネルに専用モジュール (ANM300, attocube) をインストールすることで，ANPz100 および attoFLEx100 の慣性駆動とマッピングを行う際のスキャンコントローラとして使用した．ANC300 は ANM300 モジュールで出力周波数と電圧を設定し，フロントパネルのトグルスイッチで手動でリニアポジショナーを駆動することに加え，USB や Ethernet で計算機と接続することで遠隔操作が可能である．さらにフロントパネルの AC-IN と DC-IN の BNC 端子入力を使用することで，高電圧アンプとしての使用も可能である．マッピングでコンスタントフォースモードを用いる場合は，フィードバック入力を ANPz100 に出力するモジュールの DC-IN に入れば良い<sup>2</sup>．

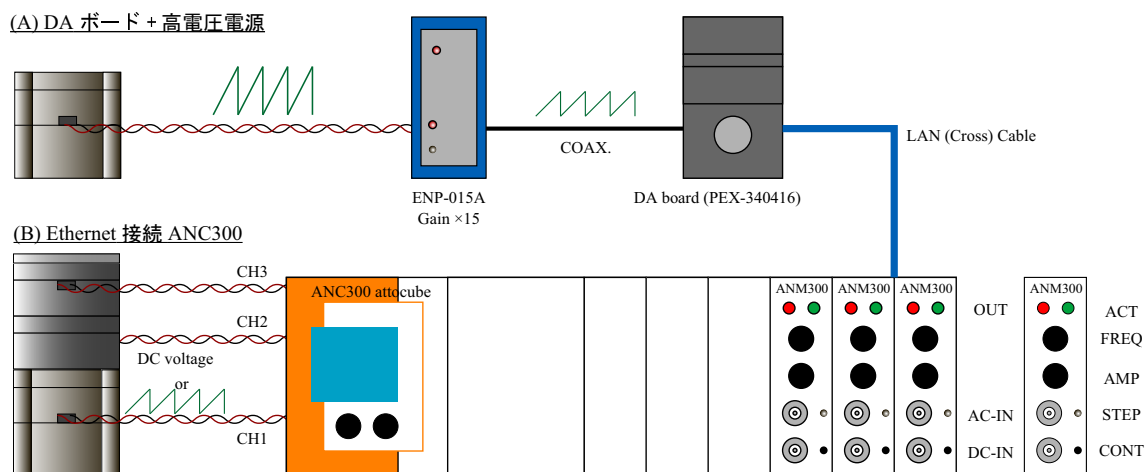


図 4.1: リニアポジショナーの駆動方法．(A) DA ボード出力を高電圧アンプ，(B) 専用コントローラ (ANC300) ．

<sup>2</sup>フィードバック回路に 10 Hz 程度のローパスが付いていない場合は，ANC300 側でデジタルのローパスフィルターを噛ませる必要がある．これを忘れると発振が起きる．

## ピエゾチューブ系統

微動機構として用いるピエゾチューブには，高電圧ピエゾ電源 (M2663B，メステック) を用いた． $z$  方向は高電圧ピエゾ電源 (M2663-B，メステック) を GPIB 制御して遠隔操作している． $xy$  方向については，DA ボード (PEX-340416) の 4 チャンネルのアナログ出力を用いる．ピエゾチューブを  $x$  方向に動かす場合は，対向する電極間に逆符号で絶対値が等しい電圧を印加する必要があるため， $xy$  方向の駆動には 4 チャンネルが必要となる．アナログ出力は自作のアンプを経由し，高耐電圧の同軸ケーブルで装置近傍まで配線する．同軸ケーブルの両端はアンプ側は BNC 端子，チューブ側は 2 ピンの PCB レセプタクルに加工し，チューブの各電極から伸びている細線に繋ぐ．

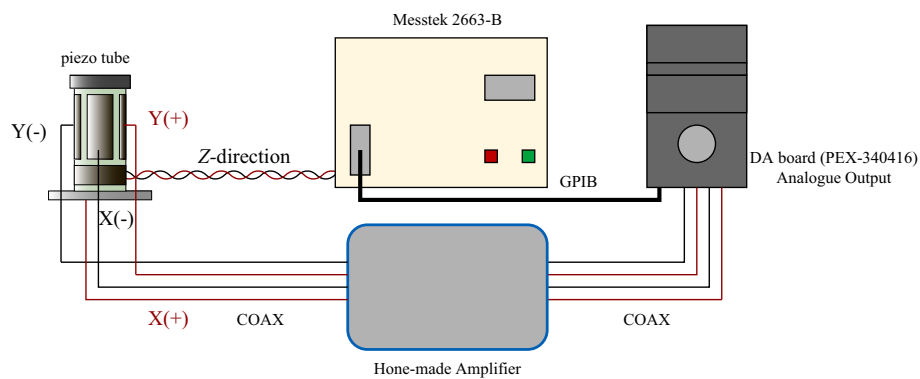


図 4.2: ピエゾチューブの駆動方法． $z$  方向は GPIB 接続した高電圧アンプ (M2663-B) で， $x, y$  方向は DA ボードのアナログ出力を自作高電圧アンプを通して増幅しピエゾチューブへ印加する．

## 荷重検出ユニット

### 自己検出型の場合

図 4.3 に自己検出型カンチレバー PRC400 と、この製品を用いた場合の荷重検出ユニットを示した。PRC400 は GE ワニスでアルミニウム治具に接着され、各電極は銀線と銀ペーストまたはハンダで固定してある<sup>3</sup>。ブリッジ回路ボックス (回路は図を参照) には、PRC400 からの出力とダイヤル形可変抵抗器 (278610, 横河) を繋ぐ。ボックスの差動出力は低雑音プリアンプ (LI-75A, エヌエフ測定ブロック) で増幅され、デジボル (HP34401A, HP) で検出する。カンチレバーが試料と接していない状態でのデジボルでのモニター電圧が 0 mV に近づくようにダイヤル形可変抵抗器を調節する。自己検出型カンチレバーとリファレンスレバーのピエゾ抵抗値は 600 ~ 700  $\Omega$ 、ブリッジ回路の固定抵抗には 5.3 k $\Omega$  の金属皮膜抵抗を用いているので、通常では可変抵抗器の値は 5 k $\Omega$  程度である。

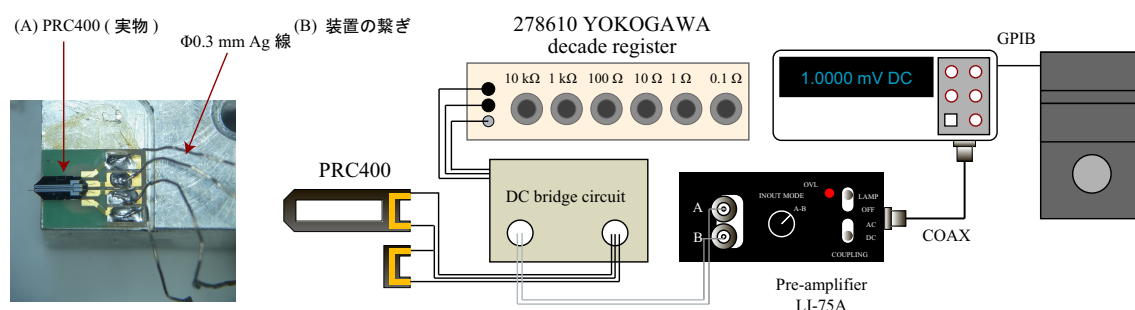


図 4.3: 自己検出型の荷重検出ユニット。(A)PRC400 の写真, (B) 装置配線。

### 光てこ方式の場合

光てこ方式では、荷重はカンチレバーの背面で反射した光を四分割ダイオードを用いて検出する。図 4.4 に光てこ方式 AFM の検出部を示した。半導体レーザーモジュールの出射口にシングルモードファイバーを接続している。ファイバーの終端にコリメートレンズを配置し、カンチレバーの背面上でスポットが最も集光されるように設定している<sup>4</sup>。反射光は、コリメートレンズと対称な位置に置いた四分割ダイオード (S5981, 浜松ホトニクス) で検出される。四分割ダイオードのすぐ近くに電流-電圧変換回路 (トランスインピーダンスアンプ) と加減算回路を

<sup>3</sup>ハンダでボンディングを行う場合はあまり加熱しすぎないように注意する必要がある。事前に短く切ったハンダ線を電極上に置いておき、ハンダごてを当ててハンダを溶かす。ピンセットを用いて銀線を電極近くまで移動させたら、片手にハンダごてもう一方に銀線と挟んだピンセットを持ち、ハンダが溶けた瞬間に銀線をハンダに突き刺す。この作業は光学顕微鏡下で行う。

<sup>4</sup>カンチレバーの幅と同程度まで絞ることが可能である

配置しており，AFM と FFM の両シグナルはデジボルで検出している．測定には Olympus 製の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  カンチレバー OMCL-RC800PSA および OMCL-RC800PSB-を用いた．

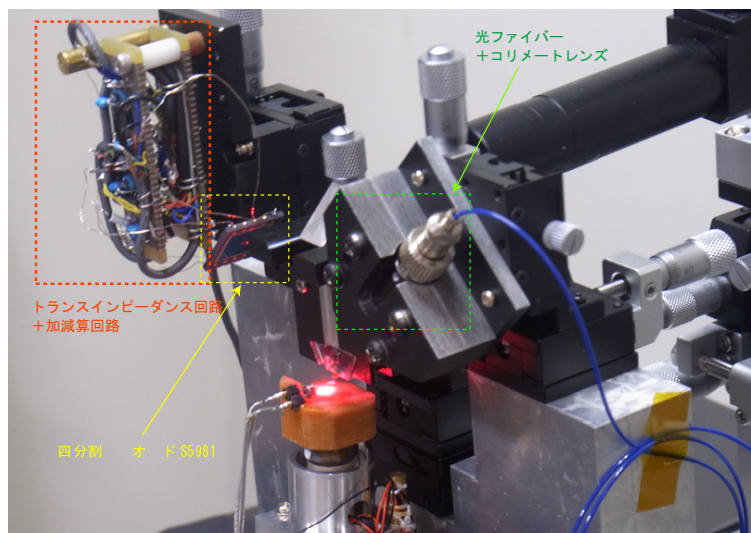


図 4.4: 光てこ方式の荷重検出ユニット．

#### 水晶マイクロバランスユニット

水晶マイクロバランスユニットは，水晶振動子とファンクションジェネレータ (AFG3012 または AFG3112, Tektronix) と高周波ロックインアンプ (SR844, Stanford Research) から構成される．AFG3012 は USB, SR840 は GPIB で計算機と繋がっている．ファンクションジェネレータの出力周波数は常に共振周波数となるようにロックがかけられる．ファンクションジェネレータのチャンネル 1 は水晶振動子へ，チャンネル 2 は高周波ロックインアンプの参照入力へ配線する．チャンネル 1 とチャンネル 2 の出力周波数と位相は同期している．チャンネル 2 の出力電圧は  $1\text{ V}_{\text{p-p}}$  で固定である．チャンネル 1 については，測定したい振動振幅となるように出力電圧とアッテネータの強さを調整する．アッテネータを通過し，適当な振幅となった交流信号は同軸ケーブルを通して水晶振動子へ印加される．アッテネータと水晶振動子を繋ぐ同軸ケーブルは，片側が BNC コネクタ，もう片側が MMCX のメスコネクタとなっている．水晶振動子側のコネクタは MMCX のオスコネクタになっており，試料交換時は MMCX コネクタから先だけを交換すれば良いようになっている．水晶振動子を通過した交流信号は，高周波ロックインアンプへ入力する．ノイズ対策として，MMCX のコネクタのシースの部分 (GND) を交差・接触させて銅線でかきめる．これによりファンクションジェネレータと

高周波ロックインアンプの GND が共通となる．また，同軸ケーブルはぐらつくことが無いように紐でしっかりと固定する．これに加えて，試料である水晶振動子をしっかりと固定することも重要であるが，こちらについては後ほど述べる．

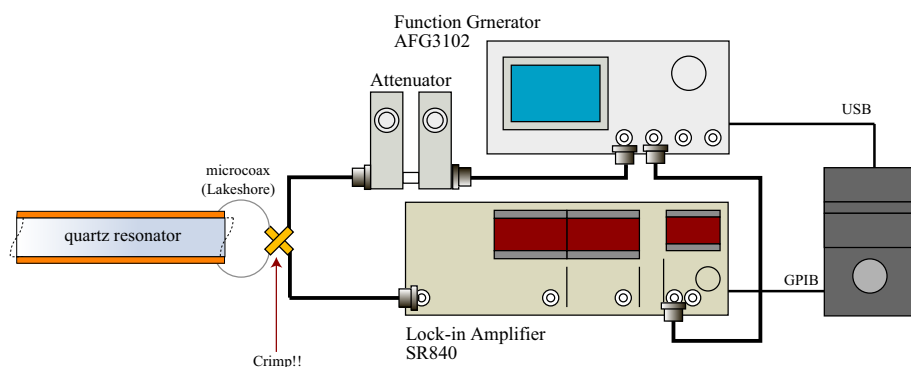


図 4.5: 水晶マイクロバンスユニット．

## 顕微鏡の外観

図 4.6 に自己検出型カンチレバーを用いた顕微鏡の写真およびブロックダイアグラムを，図 4.7 に光てこ方式を用いた顕微鏡の写真およびブロックダイアグラムを示した．両者は荷重の測定ユニットが異なるだけで，水晶マイクロバンスの構成は共通である．顕微鏡は除振台の上に置き，風除けのアクリルカバーを被せて測定を行う．

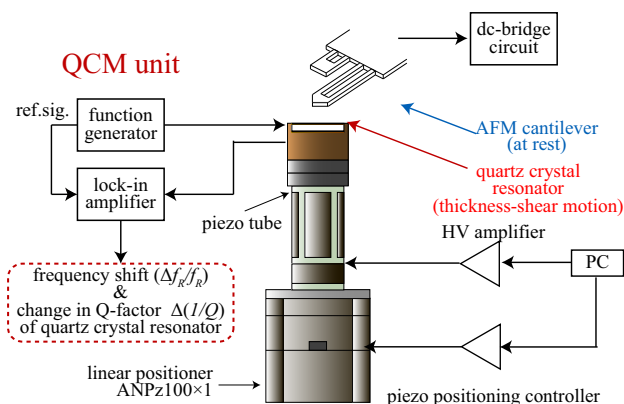
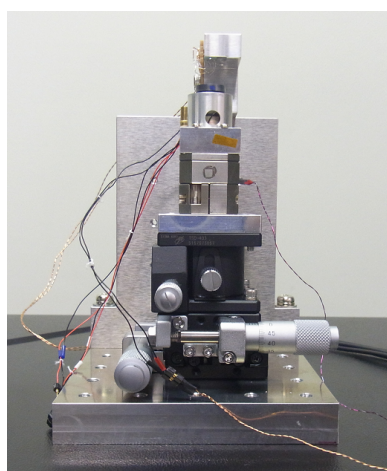


図 4.6: 自己検出型カンチレバーを用いた顕微鏡の構成．

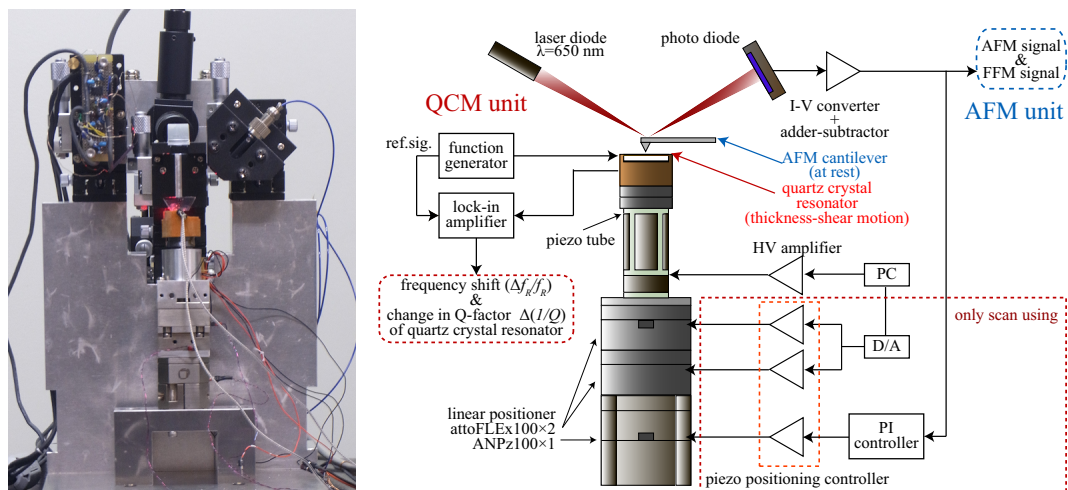


図 4.7: 光てこ方式を用いた顕微鏡の構成 .

## 測定方法

基本的な測定の流れは以下の通りである .

1. 水晶振動子を顕微鏡本体にセットし , QCM システムと接続する .
2. 入力電圧を固定し , 共振点を中心に  $\pm 2.5\Delta f$  程度の範囲で出力電圧の周波数特性を測定する .
3. 適当な位相およびオフセット補正を施し , in-phase 成分が共振点を中心に反対称 , quadrature-phase 成分が反対称となるようにする .
4. 位相補正後の in-phase 成分の共振点近傍の傾きから周波数ロックのフィードバックの強さを決定する .
5. 水晶振動子を共振状態でロックしつつ , ピエゾチューブに一定速度で電圧を印加する .
6. このときの発振器出力周波数が共振周波数  $f_R$  であり , ロックインで検出される振幅が共振状態における振幅  $A_{out}$  である .

## 4.2 試料作製法

### 4.2.1 グラファイト基板

グラファイトは炭素原子のみからなる物質である．グラファイトの結晶構造は図 4.8 に示すように，グラフェンシートが ABAB $\cdots$  といった規則性をもって積層した層状物質である．格子定数は  $a = 0.246 \text{ nm}$  ,  $c = 0.667 \text{ nm}$  である．面内の構造は強固な共有結合 ( $\text{sp}^2$ ) による蜂の巣格子となっている．隣接する炭素原子間の距離は  $0.142 \text{ nm}$  である．一方， $z$  方向についてはグラフェンシートとグラフェンシートが van der Waals 力で弱く結合しており，面間距離は  $0.34 \text{ nm}$  であり，容易にへき開する．

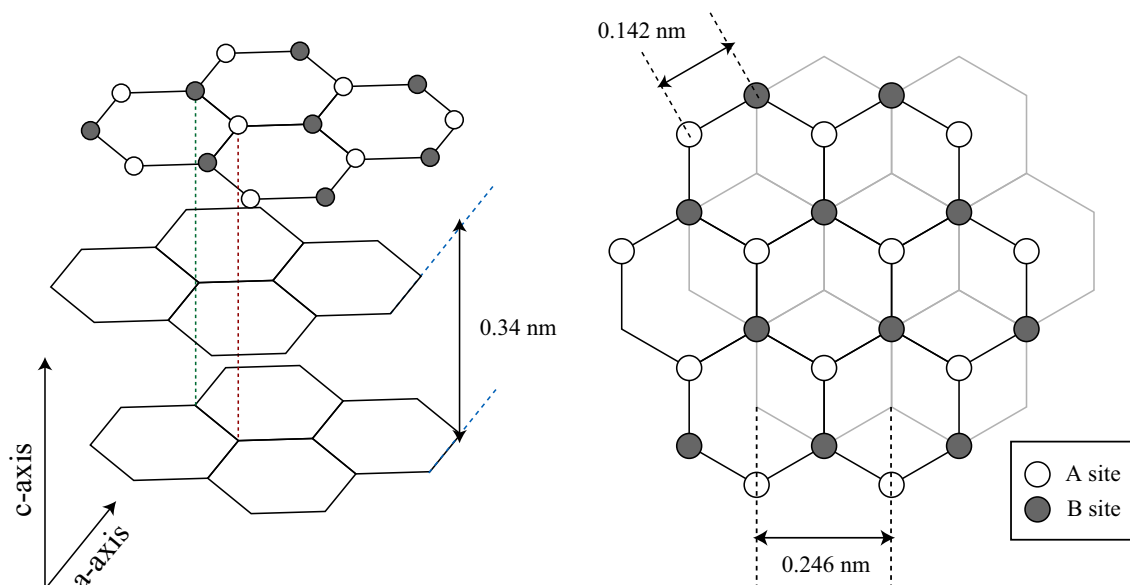


図 4.8: グラファイトの構造．

本研究では水晶振動子の金属電極上にグラファイト基板を GE ワニスを用いて接着し，測定基板とした．測定に用いた水晶振動子は大真空社製の SMD-49 型の表面実装型 AT カット水晶振動子で基準周波数は  $3.26 \text{ MHz}$  前後である．金属製の缶にパッケージングされており，図のような棒形的水晶振動子で，金属電極は砂擦りの銀で非常に粗い．このパッケージング状態での  $Q$  値は約  $6 \times 10^4$  程度である．これを糸鋸などを用いて大気中に曝露し，基板等を接着すると  $Q$  値は約  $2 \times 10^4$  程度もしくはそれ以下まで低下する．エネルギー散逸率  $\Delta D$  は

$$\Delta D = \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) = -\frac{1}{Q} \frac{\Delta A_{\text{out}}}{A_{\text{out}}} \quad (4.2.1)$$

で表わされる．エネルギー散逸の感度は， $Q$  値が大きければ大きいほど高い．また，出力振幅の変化量  $\Delta A_{\text{out}}/A_{\text{out}}$  の S/N も重要である．通常，共振状態での周波数の安定度は 0.02 Hz の変動幅内に収まり，振幅の安定度は 0.02 % 程度である．そのため，エネルギー散逸率の検出感度は概ね  $10^{-8} = 0.01\text{ppm}$  となる．

グラファイト基板を張り付けても  $Q$  値を落とさないためには，接着剤の GE ワニスを薄く塗りグラファイト基板を水晶振動子の中央部に張り付ける．はみ出た GE ワニスをアルコール等の有機溶媒をしみこませた綿棒で拭い去るなどの工夫が必要である．最後に 130°C で 1 時間加熱し GE ワニスを熱硬化させる．グラファイト基板が分厚く重い場合は発振が見えないので，ポストイットやスコッチテープなどでグラファイトを薄く裂く．

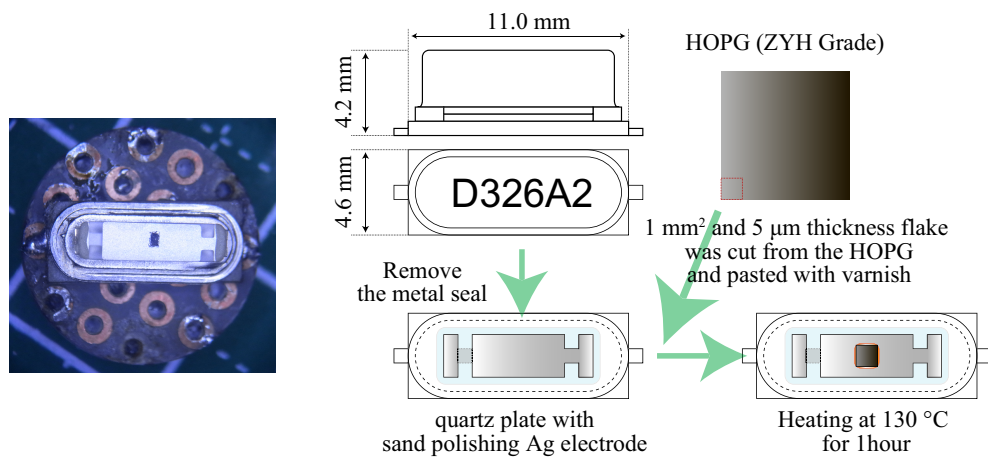


図 4.9: グラファイト試料作成手順．

#### 4.2.2 $C_{60}$ 基板

$C_{60}$  分子は直径 0.7 nm の球状分子で，室温付近では fcc 構造をとることが知られている． $C_{60}(111)$  面は  $C_{60}$  分子が 1 nm の間隔で細密充填を取った構造となっており，グラファイト基板や金属基板の格子定数が 0. 数 nm であるのに対して有意に格子周期が大きい．

本研究では，多摩デバイス社製 5 MHz AT カット水晶振動子の金電極 (ポリッシュ) の上に，真空蒸着法により  $C_{60}$  分子膜を作成した．蒸着条件は  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa の高真空下で，タングステンボートを 420 °C に加熱した．蒸着速度は 0.3 ML/min である．蒸着前後での水晶振動子の共振周波数の変化から，約 90 分子層蒸着されたと判断した．

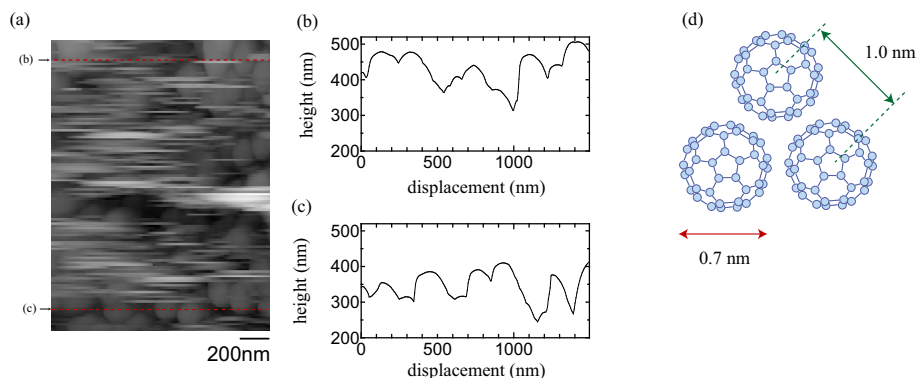


図 4.10: (a)  $C_{60}$  蒸着膜の凸凹像 (愛知教育大学 三浦研究室 石川誠博士より提供) , (b), (c) 破線部のプロファイル , (d)  $C_{60}$  分子の構造と並び方 .

図 4.10 に作成した試料の AFM 像を示した . 約 200 nm 周期のコラゲーションが確認された . 結晶粒界と思われる 100 nm オーダーの谷間が見られるが , 単一のグレイン内では比較的平らであることが分かる . AT カット水晶振動子はベークライト製の自作ホルダーにワニスで固定し , 先端にばね電極を取り付けた極細同軸ケーブルで接続した . 水晶振動子に張力が働かないように極細同軸はベークライトの外周部にワニスと糸でしっかりと固定した .

### 4.2.3 Au 基板

多摩デバイス社製の基本周波数 3.36 MHz の SC カット水晶振動子の Au 電極を測定基板として用いた . 固定方法は , AT カット水晶振動子と同じくベークライト製の自作ホルダーにワニスで固定するが , SC カット水晶の外延部にベークライトが触れないこと , ワニスを大量に付けないなどの工夫が必要である .

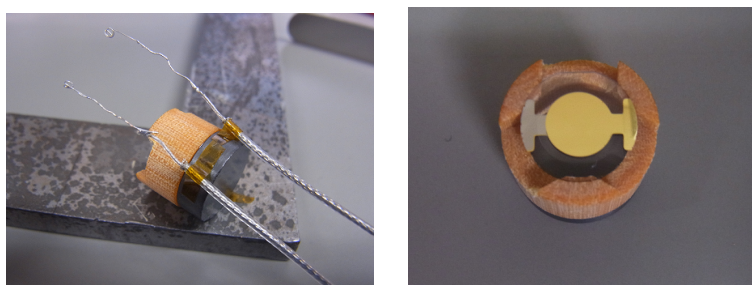


図 4.11: ベークライト製ホルダーと SC カット水晶振動子 .

## 第5章 結果と考察

### 5.1 グラファイト基板

本節では3.26 MHzのATカット水晶振動子上にHOPG(Union Carbide社, ZYHグレード)基板をワニスで接着した試料の測定結果を述べる．慣性駆動用ピエゾ素子(ANPz100, attocube社)に高電圧アンプ(M2663B, メステック社)を用いて0.1 V/sのレートで印加し, 0-40 Vの範囲で印加電圧を変化させた．これは $z$ 方向の駆動距離にして最大2400 nmの伸縮であり, 基板の駆動速度は6 nm/sに相当する<sup>1</sup>．測定には, ばね定数2-3 N/mのSi探針の自己検出カンチレバー PRC400およびその先端にグラファイトフレークをエポキシ接着剤で接着した特製カンチレバーの2種類を用いた．

#### 5.1.1 Si探針による測定

##### 試料位置依存性

図5.1はSi探針-HOPG基板における荷重 $N$ , 共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ ,  $Q$ 値の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ のステージ位置依存性である．実験は室温・大気中で行われ, 湿度は約40%である．色の違いは基板振幅の違いを示しており, 実線がアプローチ, 破線はリトラクトの際のデータである．横軸の試料位置は, 探針と基板の接触点(ジャンプイン)を0として適当に平行移動している．

図5.1-(a)のフォース・ディスタンスカーブにおいてアプローチ時に引き込み(ジャンプイン)が観測された後は, 荷重 $N$ はピエゾステージの駆動距離に対して直線的に上昇していることが分かる．リトラクト時も同様に駆動距離が減少するにつれて, 荷重 $N$ は直線的に減少し, ジャンプイン地点よりも350 nmほど縮んだところで約-200 nNの引き込みと共にジャンプアウトを起こしている．この引き込みの深さ(凝着力)は-170 ~ -220 nNの範囲でばらついているが, 小振幅の方が凝着力が大きくなる傾向がある．

図5.1-(b)の共振周波数の変化 $\Delta f_R/f_R$ は, いずれの振動振幅についても AFM

<sup>1</sup>ANPz-100は1Vの印加に対し約60 nm伸びる．

探針と基板の接触に伴って急激に立ち上がる．また，AFM 探針が基板から外れる際は，直ちに接触前の共振周波数に戻る．接触後の荷重依存性については，振動振幅が 0.15 nm 以下の領域では荷重の増加に伴って緩やかに上昇していることが分かる．一方で，0.27 nm 以上の領域では荷重依存性は殆んど無く平坦なままである．興味深いことに，共振周波数の変化量には基板振幅に依存性を示し，基板振幅の低下に伴って，共振周波数の変化量は増加している．基板振幅の変化に対する，共振周波数の変化の割合は 0.27 nm 以上の大振幅の領域では大きく，0.15 nm 以下の小振幅領域では変化の割合は緩やかである．

図 5.1-(c) の  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  も AFM 探針と基板の接触時に急激に立ち上がり，AFM 探針が基板から外れる際には接触前の状態へと戻る．接触後はピエゾステージの駆動距離には強く依存せずほぼ一定である．ただし，リトラクト時において初めてジャンプインが観測されたピエゾ位置に到達すると，僅かであるが  $Q$  値の逆数の変化量が立ち下がることもある（基板振幅 0.15 nm や 0.27 nm がその典型的な例である）． $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  にも基板振幅依存性が存在するが，その振る舞いは  $\Delta f_R/f_R$  のそれとは大きく異なる．その最大の特徴は，基板振幅 0.27 nm で  $\Delta(1/Q)$  が極大を示すというところにある． $\Delta(1/Q)$  も 0.15 nm 以下の小さな基板振幅領域では，基板振幅の変化に対する  $1/Q$  の変化の割合は小さい．しかし，基板振幅が 0.27 nm に到達すると小さい基板振幅領域に比べ約 3 倍もの値となる．その後は基板振幅の上昇に伴って単調に  $\Delta(1/Q)$  は減少していく．

前章でも述べたように，水晶振動子の共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  は系のもつせん断剛性 (shear stiffness) の変化を示し， $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  はエネルギー散逸率の変化を示す．図 5.1 からは，AFM 探針が水晶振動子上の基板に接触することで  $\Delta f_R/f_R$  と  $\Delta(1/Q)$  の上昇が観測された．これらは，AFM 探針の接触に伴って接触面が形成されることによって (1) 系全体のせん断剛性が上昇したこと，(2) 水晶振動子のエネルギー散逸量が上昇したことを示している．

図 5.2 は実験系のスケッチと等価力学モデルで，質量  $M_c$  をばね  $K$  で繋いだ系が水晶振動子を示し，質量  $M_c$  より上側が探針の接触に伴って追加された効果をモデル化したものである．カンチレバー+探針 (tip)+接触面の効果を取り入れた有効的なばね  $\kappa$  を有効質量  $m$  で繋ぎ，エネルギー散逸のソースとしてダッシュポット  $\eta$  を繋いでいる． $\kappa$  と  $\eta$  を直列に繋いだものは Maxwell モデルと呼ばれ，並列に繋いだものは Voigt モデルと呼ばれる．

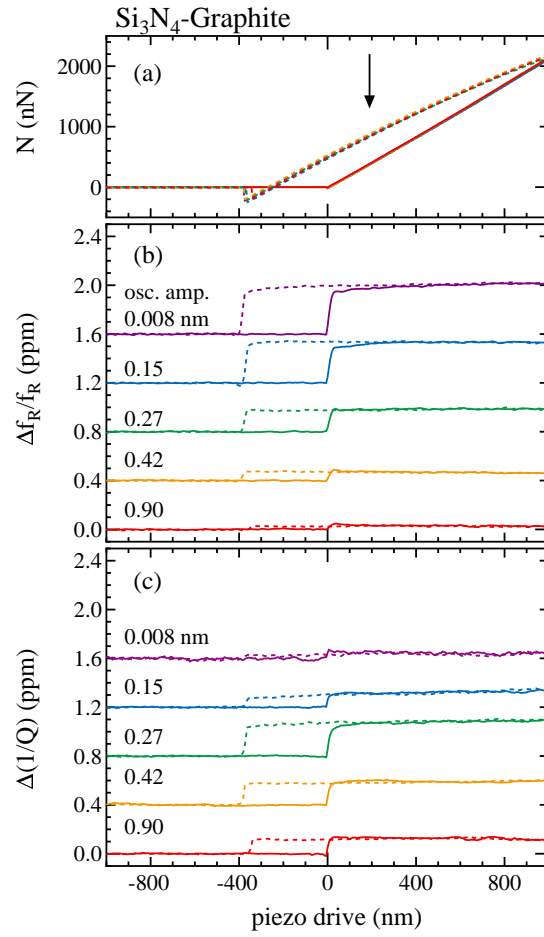


図 5.1: Si 探針-HOPG 基板における (a) 荷重  $N$ , (b) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  および (c)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  のステージ位置依存性．図中の右側の数字は基板振幅を示し，色の違いがそれぞれの基板振幅に対応する．

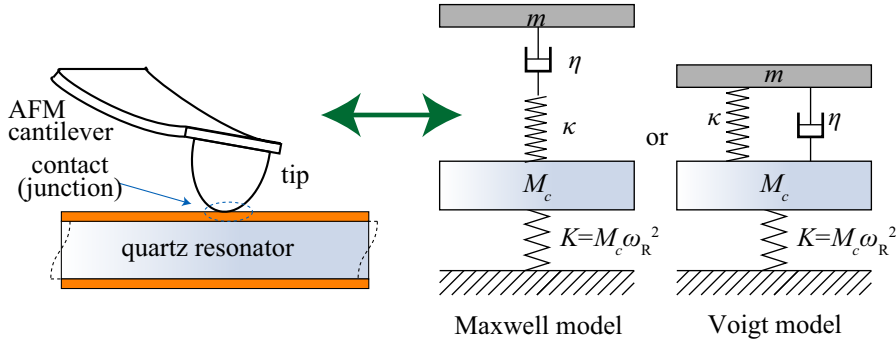


図 5.2: 水晶振動子と AFM 探針の接触の力学モデル .

## 接触面積の評価と有効的なばね定数

### 接触面の効果

探針と基板の間に接合部が形成されると，AFM 探針部だけではなく接触面もばねの様に働くことが知られている [53]．先に述べたカンチレバー+探針+接触面で形成される有効的なばねの内，どこが支配的であるかを調べる上で，接触面積を評価することは有効である．ナノトライボロジー研究ではしばしば接触面積の評価にマクロな弾性変形のモデルである Hertz モデルが用いられる．探針を半径  $R$  の半球に，基板を反無限平面として弾性接触による接触面積を求める方法である．

Si 探針と HOPG 基板の接触面積を見積もることを考えてみる．探針の引きはがし時，フォースディスタンスカーブに現れる引き込みは -200 nN 前後であるため，接触面積を評価するには Hertz モデルでは不十分で，凝着力を考慮する必要がある．凝着力を考慮した接触のモデルには JKR モデルと DMT モデルがあることは第 2 章で述べた．そのどちらを採用するかを判定するために Tabor パラメータを計算する．Si 探針について，Young 率  $E_t = 1.5 \times 10^{11}$  N/m<sup>2</sup>，Poisson 比  $\nu_t \simeq 0.3$  である．一方，グラファイト基板は  $E_s = 2.0 \times 10^{11}$  N/m<sup>2</sup>， $\nu_s \simeq 0.3$  である．以上から，有効的な Young 率  $E^*$  は，

$$E^* = \frac{4}{3} \left( \frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right)^{-1} \quad (5.1.1)$$

$$= \frac{4}{3} \left( \frac{1 - 0.3^2}{1.5 \times 10^{11}} + \frac{1 - 0.3^2}{2.0 \times 10^{11}} \right)^{-1} \quad (5.1.2)$$

$$= 1.3 \times 10^{11} \text{ N/m}^2 \quad (5.1.3)$$

となる．これに表面エネルギー  $\gamma = 0.11$  J/m<sup>2</sup>，探針-表面間隙  $z_0 = 0.3$  nm，を

代入すると Tabor パラメータ  $\Phi$  は、

$$\Phi = \left( \frac{9R\gamma^2}{4K^2z_0^3} \right)^{1/3} \quad (5.1.4)$$

$$= 39R^{1/3} \quad (5.1.5)$$

となる．ここで、カンチレバーのカタログ値  $R = 20 \text{ nm}$  を代入すると  $\Phi = 0.11$  となり、DMT モデルを採用するのが適当かと思われる．DMT モデルを用いて接触面積を評価すると、

$$A_c = \pi \left( \frac{R}{K} (F_l + F_0) \right)^{2/3} = 9.0 \times 10^{-13} \cdot (F_l - F_0)^{2/3} \quad (5.1.6)$$

であり、 $F_l = 1000 \text{ nN}$  では  $A_c = 100 \text{ nm}^2$  と見積もられる．これはグラファイトの単位格子の面積で換算して 2000 個程度に相当する．しかしながら、この接触面積の大きさはあくまで目安であることを言及しておく．-200 nN という大きな凝着力は曲率半径  $R = 20 \text{ nm}$  の探針ではつじつまが合わない．DMT モデル、JKR モデルに関わらず凝着力  $F_{\text{pull-off}}$  は

$$F_{\text{pull-off}} = -\frac{3}{2}\pi\gamma R \quad (\text{JKR}) \quad (5.1.7)$$

$$F_{\text{pull-off}} = -2\pi\gamma R \quad (\text{DMT}) \quad (5.1.8)$$

程度の大きさである．系の  $\gamma = 0.1 \text{ J/m}^2$  程度であることを考えると、-10 nN 前後の凝着力であるはずであり、フォースディスタンスカーブに現れる凝着力-200 nN となるには  $R \sim 300 \text{ nm}$  である必要がある．この測定では  $2\mu\text{N}$  近い荷重により 15 GPa 程度の圧力が探針にかかっていると考えられる．この圧力は探針素材の Si の降伏応力 8 GPa を超えており、探針が塑性変形を起こしている可能性がある．この場合、有効的な曲率半径が大きくなる、もしくは放物線的なカーブでなくなっていることが予想される<sup>2</sup>．仮に  $R \simeq 300 \text{ nm}$  の半球を仮定すると、接触半径は、

$$A_c = 5.5 \times 10^{-12} \cdot (F_l - F_0)^{2/3} \quad (5.1.11)$$

<sup>2</sup>Carpick らによると、探針形状のプロファイルが  $z = c \cdot r^n$  で表わされるとき、ジャンプアウト直前の接触面積  $A_c$  は

$$A_c = \pi \left[ \left( \frac{6\pi\gamma}{K} \right) \frac{1}{[n(n+1)c\Psi]^2} \right]^{2/(2n-1)}, \quad (5.1.9)$$

$$\Psi = \frac{\left(\frac{n}{2}\right)! 2^n}{(n+1)!}, \quad (n = \text{even}) \quad (5.1.10)$$

と表わされる．具体的な荷重依存性の式までは、論文中で言及されていないが探針形状のプロファイルが  $z = c \cdot r^n$  のときの接触面積の荷重依存性は荷重の  $2/(2n-1)$  乗に比例すると類推される．探針が何らかの理由で摩耗した場合、荷重依存性は摩耗していない場合に得られる  $2/3$  乗よりも緩やかな荷重依存性になると考えられる．

であり， $F_l = 1000 \text{ nN}$  では  $A_c = 600 \text{ nm}^2$  となる．また，接触直後  $F_0 = 0 \text{ nN}$  のときで  $A_c = 190 \text{ nm}^2$  程度の接触面積が形成されている．さて，Carpick らによると接触面がばねとして働くときの強さは  $k_{\text{contact}}$  は

$$k_{\text{contact}} = 8r_c G^* \quad (5.1.12)$$

で与えられる．ここで  $A_c = \pi r_c^2$  であり， $G$  は有効的な剛性率で

$$G^* = \left( \frac{2 - \nu_t}{G_t} + \frac{2 - \nu_1}{G_t} \right)^{-1} \quad (5.1.13)$$

である．ここに Si の剛性率  $G_t = 58 \text{ GPa}$ ，HOPG の剛性率  $G_s = 77 \text{ GPa}$  を代入すると， $G^* \simeq 19 \text{ GPa}$  である．以上から，接触直後 ( $F_l = 0 \text{ nN}$ ) の接触面による水平方向の有効的なばね定数は，

$$k_{\text{contact}} = 8r_c G^* = 8 \cdot 7.8 \times 10^{-9} \cdot 19 \times 10^9 \sim 1200 \text{ N/m} \quad (5.1.14)$$

と見積もられる．

#### カンチレバーの捩れのばね定数と探針のばね定数

PRC400 の寸法から決まる捩れのばね定数  $k_{\text{lever}}$  は，

$$k_{\text{lever}} = \frac{Gwt^3}{3ld^2} = \frac{60 \times 10^9 \cdot 50 \times 10^{-6} \cdot (4 \times 10^{-6})^3}{3 \cdot 400 \times 10^{-6} \cdot (6 \times 10^{-6})} \simeq 4000 \text{ N/m} \quad (5.1.15)$$

と見積もられる<sup>3</sup>．

さらに，カンチレバーの探針がばねのように振る舞う場合のばね定数  $k_{\text{tip}}$  については，Lantz らによって Si カンチレバーや  $\text{Si}_3\text{N}_4$  探針の  $k_{\text{tip}}$  が実験的に求められており，Si の場合  $k_{\text{tip}} = 84 \text{ N/m}$  である [75]．一般的に，カンチレバー+探針+接触面から構成される複合系のばね定数  $k_{\text{eff}}$  は，

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_{\text{lever}}} + \frac{1}{k_{\text{tip}}} + \frac{1}{k_{\text{contact}}} \quad (5.1.16)$$

の様に逆数和で結ばれ，一番弱いばねの効果が支配的となる．そのため， $k_{\text{lever}} = 4400 \text{ N/m}$ ， $k_{\text{tip}} = 89 \text{ N/m}$ ， $k_{\text{contact}} = 1200 \text{ N/m}$  による構成される連成系では， $k_{\text{eff}} = 90 \text{ N/m}$  となるように思われる．しかしながら， $k_{\text{eff}} = 90 \text{ N/m}$  が接続されたとき水晶振動子の周波数変化は  $0.01 \text{ ppm}$  程度にしかならず，実験によって得られた  $\Delta f_R / f_R = 0.25 \sim 0.3 \text{ ppm}$  という値を説明できない．逆に  $\Delta f_R / f_R =$

<sup>3</sup>この値は完全な長方形型のカンチレバーについてのばね定数であり，PRC400 は中空構造となっているためこの値が適切であるかは分からない．

0.25 ~ 0.3 ppm という値は有効的なばね定数  $\kappa$  に換算すると 1800~2200 N/m であり,  $k_{\text{contact}} = 1200 \text{ N/m}$  に近い値となっている.  $\Delta f_R/f_R$  は緩やかではあるが, 荷重の上昇とともに大きくなっており, 複合ばね系で荷重に対し依存性を持つのは  $k_{\text{contact}}$  だけであるということ, MHz オーダーの非常に高速な振動に対しては慣性の大きいカンチレバー本体や探針部の変形が追いつかないため複合ばね系への寄与が無くなり, 結果的に接触面に起因するばねの効果だけが見えると考えられる.

## 基板振幅依存性

図 5.3 は、Si 探針-HOPG 基板における (a) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$ , (b)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$ , (c) 有効的なばね定数  $\kappa$ , (d) 平均動摩擦力を基板振幅に対してプロットしたもので、データは図 5.1 からある荷重における  $\Delta f_R/f_R$  と  $\Delta(1/Q)$  を抜き出したものであり、一定の荷重を印加した状態で連続的に基板振幅を変えたものではない。

ここでは荷重 400 nN および 1000 nN を代表点に選んだ。縦軸、横軸は共に対数目盛である。図 5.3-(a) を見ると分かるように、荷重 400 nN におけるグラファイト基板の共振周波数の変化量  $\Delta f_R/f_R$  は、小さい基板振幅から 0.15 nm まではほぼ一定でおよそ 0.36 ppm である。それ以上の大きい振幅では、 $\Delta f_R/f_R$  は下降する。このとき下降の割合は両対数目盛で傾き-1 であり、 $\Delta f_R/f_R$  は基板振幅に反比例する。荷重 1000 nN においても基板振幅依存性の定性的な振る舞いは同じで、小さい基板振幅領域では  $\Delta f_R/f_R \sim 0.4$  ppm である。基板振幅が 0.15 nm より大きくなると、 $\Delta f_R/f_R$  は基板振幅に反比例して減少する。 $\Delta f_R/f_R$  から求められる有効的なばね定数  $\kappa$  (図 5.3-(c)) は、 $\kappa = M_c \omega_R^2 \Delta f_R/f_R$  で定数倍してあるだけのため、その振る舞いは変わらない。400 nN 荷重下での小振幅における  $\kappa$  は 2800 N/m、1000 nN 荷重下では 3000 N/m である。

一方、図 5.3-(b) に示した荷重 400 nN における  $Q$  値の逆数の増加量  $\Delta(1/Q)$  は特徴的な振る舞いをしている。増加量は小さい基板振幅から 0.1 nm まではほぼ一定でおよそ 0.05 ppm であり、ある基板振幅で増加量が急激に立ち上がり、0.27 nm の基板振幅で極大値をとる。これよりも大きい基板振幅では  $\Delta(1/Q)$  は下降する。この下降の割合も両対数目盛で傾き-1 であり、基板振幅に反比例して減少していることが分かる。共振周波数と  $Q$  値の逆数の増加量の振る舞いが変化する基板振幅はグラファイトの格子定数 (=0.246 nm) に近い。1000 nN 荷重下での  $\Delta(1/Q)$  も 400 nN のときと同様の振る舞いである。

図 5.3-(d) に示したのは、平均動摩擦力の基板振幅依存性である。小さい基板振幅では、平均動摩擦力は基板振幅に比例して上昇する。その後、基板の格子定数と近い基板振幅で急激に立ち上がり、格子定数よりも大きい基板振幅では一定となる。QCM 法において、基板振幅を変えということは基板の振動速度も同時に変えることとなる。即ち、格子定数よりも基板振幅が小さい領域では平均動摩擦力は速度に比例する。その一方で、格子定数よりも大きい基板振幅領域では速度に依存しないという Amontons-Coulomb 様の振る舞いをしめしていることが分かる。

以上から分かるように、基板に働く有効的なばね  $\kappa$  や平均動摩擦力は基板振幅が基板ポテンシャルの周期と同程度になると劇的に変化する。直感的な解釈としては、0.1 nm 以下の低振幅領域では、探針側原子が基板ポテンシャルの極小値付

近にロック (スティック) されているので  $\kappa$  が一定であり，その絶対値は接触面積のスティフネスの効果と同程度のオーダーになっている．その一方で，基板振幅がポテンシャル周期を超えることで探針側原子のロックが解かれることにより急激にばね定数は減少する．それと同じくして平均動摩擦力の基板振幅依存性が典型的な固体-固体間の摩擦に似た振る舞いとなっていることから，基板振幅がポテンシャル周期以上になった付近から滑り始める (スリップ) と考えられる．

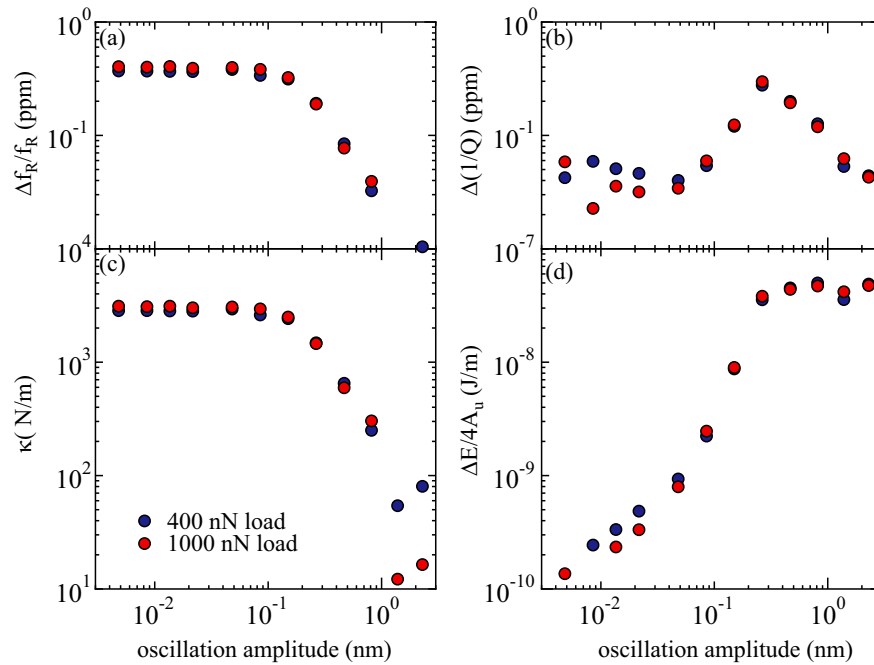


図 5.3: Si 探針-HOPG 基板における (a) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  , (b)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  , (c) 平均動摩擦力の基板振幅依存性．

### 5.1.2 グラファイトフレーク探針による測定

自己検出型カンチレバー探針の先端部にグラファイトフレークを取り付けた特製カンチレバーを用いた，グラファイト-グラファイト系の測定結果について述べる．

#### ステージ位置依存性

図 5.4 にグラファイトフレーク探針-HOPG 基板における荷重  $N$  , 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  ,  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  のステージ位置依存性である．実験は

室温・大気中で行われ、湿度は約 40% である。色の違いは基板振幅の違いを示しており、実線がアプローチ、破線がリトラクト時のデータである。横軸の試料位置は、探針と基板の接触点 (ジャンプイン) を 0 としている。

フレークカンチレバーは、前節の測定で用いた自己検出型カンチレバーに  $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$  サイズで厚みが約  $5 \mu\text{m}$  の HOPG フレークをエポキシ接着剤で取り付けたものである。荷重はブリッジ回路を用いて、自己検出型カンチレバーの付け根でのトルクによるピエゾ抵抗の変化を検出しており、ブリッジ出力電圧の変化率  $\Delta V/V$  から計算しており、その変換式は Si 探針の場合と同じである。

図 5.4-(a) のフォースディスタンスカーブの傾き、即ちばね定数が何も付いていない状態のばね定数  $k = 2.2 \text{ N/m}$  よりも小さくなっているのは、グラファイトフレークの弾性効果によるものであると考えられる。

フレーク探針と基板の接触に伴って、共振周波数の変化と  $Q$  値の逆数の変化が増加し、フレーク探針が基板からジャンプアウト際に元に戻る振る舞いは、Si 探針の場合と同様のふるまいである。しかしながら、各々の荷重依存性および基板振幅依存性は Si 探針のそれとは異なる。フレーク探針を基板に押し付けるときの共振周波数の増加は小さい基板振幅では大きく、基板振幅が  $0.1 \text{ nm}$  以上で減少する。荷重に対する変化は接触直後に急峻に立ち上がった後、緩やかに増加する。この傾向は小さい基板振幅から大きい基板振幅まで共通の特徴である。一方、 $Q$  値の逆数の増加は小さい基板振幅では大きいのは共振周波数の変化と同様の傾向であるが、Si 探針のときのような極大値をとるような振る舞いは見せず、 $0.6 \text{ nm}$  の基板振幅まで一定値をとる。その後、基板振幅の増加に伴って  $Q$  値の逆数の変化は減少していく。

#### 荷重依存性と接触面積の評価

図 5.5 に様々な基板振幅における  $\Delta f_R/f_R$  および  $\Delta(1/Q)$  の荷重依存性を示した。赤が  $\Delta f_R/f_R$  であり、青は  $\Delta(1/Q)$  である。データは図 5.4 のものと同一で、アプローチ時のみを示した。

図中の破線は、それぞれの振幅における  $\Delta f_R/f_R$  および  $\Delta(1/Q)$  に対して、 $c_1 + c_2 F_l^{2/3}$  ( $c_1, c_2 = \text{係数}$ ) でフィットした結果である。いずれの基板振幅もよく試行関数と一致していることが分かる。

探針先端にグラファイトフレークを接着しているため、探針形状が放物線的になっているかは定かではないが、フォースディスタンスカーブに現れた約  $200 \text{ nN}$  の凝着力に対して、グラファイト-グラファイトの表面エネルギー  $\gamma = 0.70 \text{ mJ/m}^2$  から有効的な曲率半径を求めると  $R_{\text{eff}} = 430 \text{ nm}$  となることが分かった。これらの値を用いて、Tabor パラメータを計算すると  $\Phi = 0.2$  となる。これは JKR モデルと DMT モデルの中間的な振る舞いであり、ジャンプアウト地点でも有限の接

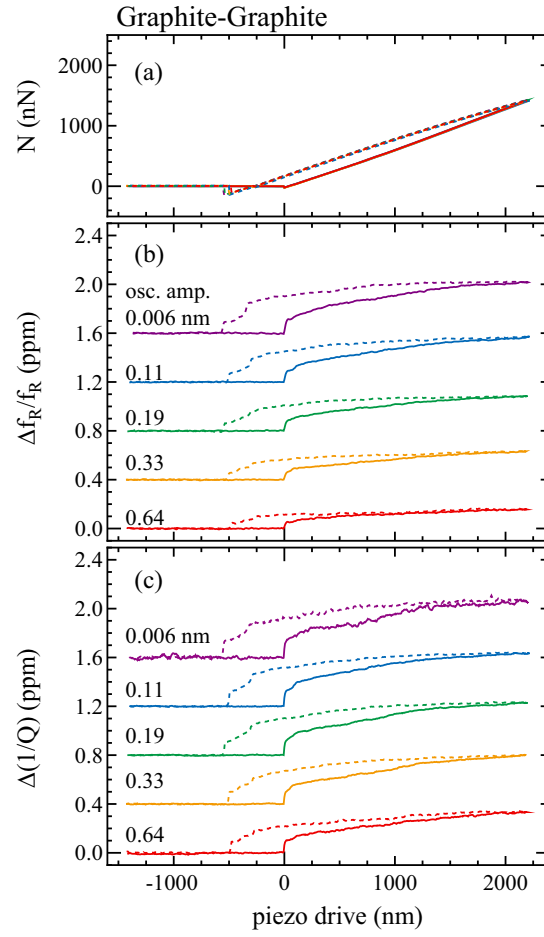


図 5.4: HOPG 探針-HOPG 基板における (a) 荷重  $N$ , (b) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  および (c)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  のステージ位置依存性．図中の右側の数字は基板振幅を示し，色の違いがそれぞれの基板振幅に対応する．

触面積を有し，荷重に対しては  $2/3$  乗の依存性を示す．<sup>4</sup> これらのパラメータをもとに接触面積  $A_c$  を見積もると，1000 nN の荷重に対して  $A_c = 7.3 \times 10^{-16} \text{ m}^2$  となる．この接触面がばねとして働くとは仮定した場合のばね定数は，

$$k_{\text{contact}}^{\text{Gr-Gr}} = 8r_c G^* = 8 \cdot 1.5 \times 10^{-8} \cdot 2.3 \times 10^{10} \simeq 2800 \text{ N/m} \quad (5.1.17)$$

と見積もられる．

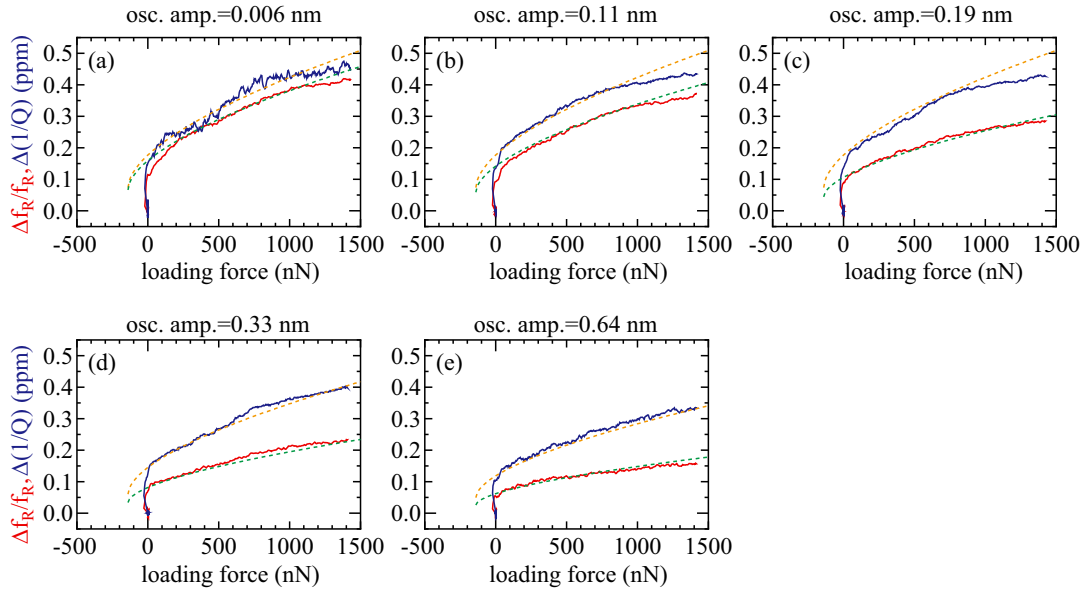


図 5.5: HOPG 探針-HOPG 基板における共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  および  $Q$  値の逆数の変化の荷重依存性．

### 基板振幅依存性

図 5.6 に HOPG 探針-HOPG 基板における (a) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$ ，(b)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$ ，(c) 有効的なばね定数  $\kappa$ ，(d) 平均動摩擦力を基板振幅依存性を示した．縦軸および横軸は対数目盛である．データは図 5.6 からある荷重における  $\Delta f_R/f_R$  および  $\Delta(1/Q)$  を抜き出したものである．ここでは代表点として，100 nN および 1000 nN を選んでいる．凝着力約 200 nN を考慮すると，荷重

<sup>4</sup>DMT モデルではジャンプアウト地点で接触面積は 0 となるが，JKR モデルではジャンプアウト地点でも有限の接触面積を持つ．JKR-DMT の中間モデルでは JKR モデルで与えられるほどの接触面積は持たないが，ある有限の接触面積を持つことが知られている．

1000 nN 時の接触面積は 100 nN 時の 2.5 倍である。<sup>5</sup> 荷重 100 nN におけるグラファイト探針-グラファイト基板における  $\Delta f_R/f_R$  は、小さい基板振幅から 0.1 nm まではほぼ一定で 0.16 ppm である。0.1 nm から 0.6 nm の基板振幅では、共振周波数の増加量は緩やかに下降する。0.6 nm 以上の大きい振幅では、共振周波数の増加量は基板振幅に反比例しながら下降していることが分かる。それに対し、小さい振幅領域での荷重 1000 nN におけるグラファイト基板の共振周波数の変化量は 200 nN のそれに比較し約 2.4 倍の 0.38 ppm であり、先に見積もった接触面積比の割合と非常に近い。基板振幅依存性については、100 nN のものと定性的には同じで、0.1 nm から 0.6 nm の振幅領域で緩やかに下降し、0.6 nm 以上の大きい基板振幅では急激に下降する。有効的なばね定数  $\kappa$  に換算すると、100 nN 荷重下では  $\kappa = 1200 \text{ N/m}$ 、1000 nN 荷重下では  $3000 \text{ N/m}$  である。この値は、先に計算した接触面のばね定数  $k_{\text{contact}}^{\text{Gr-Gr}} = 2800 \text{ N/m}$  に近い値である。

一方、図 5.6-(c) に示した  $\Delta(1/Q)$  の基板振幅依存性については荷重 100 nN の場合は、小さい基板振幅から 0.4 nm まではほぼ一定で 0.19 ppm である。0.6 nm 以上の大きい振幅では  $Q$  値の逆数の増加量は下降する。それに対して、荷重 1000 nN の場合、 $Q$  値の逆数の増加量は小さい基板振幅から 0.4 nm までほぼ一定の 0.40 ppm である。これは荷重 100 nN のときの  $Q$  値の増加量の 2.1 倍である。1000 nN の場合も、基板振幅が 0.6 nm を超えると  $Q$  値の逆数の増加量は下降を始める。このときの傾きは、両対数目盛でほぼ -1 であり、基板振幅の逆数に比例して下降していることが分かる。

図 5.6-(d) の平均動摩擦力の基板振幅依存性については、基板振幅 0.6 nm 以下の領域では、基板振幅に比例して平均動摩擦力が大きくなる。それよりも大きい振幅領域では、基板振幅に依らずほぼ一定の平均動摩擦力を示す。平均動摩擦力の振る舞いが変わる振幅は、Si 探針のときは 0.27 nm であったが、グラファイトフレーク探針の場合は大振幅側にシフトし 0.90 nm である。Si 探針とフレーク探針での違いは、基板に対する探針側原子の感じるポテンシャルが異なるためではないかと考えられる。Si 探針とグラファイト基板の場合は、探針の感じる基板のポテンシャルはグラファイトのホロウサイト（六員環の中心）の間隔で 0.246 nm である。しかし、グラファイトフレークの場合、フレークと基板のグラファイトの位置関係にも寄るが、コメンシュレート（整合）となった場合、グラファイト基板から感じるポテンシャルは、Si の場合のそれよりも長周期となり最近接のポテンシャル極小点間隔で 0.284 nm、第二隣接で 0.5 nm 程度となることが知られて

<sup>5</sup>弾性接触を仮定すると、

$$\frac{A_c(100 \text{ nN})}{A_c(1000 \text{ nN})} \propto \left( \frac{100 - (-200)}{1000 - (-200)} \right)^{2/3} \simeq 2.5.$$

いる [46].

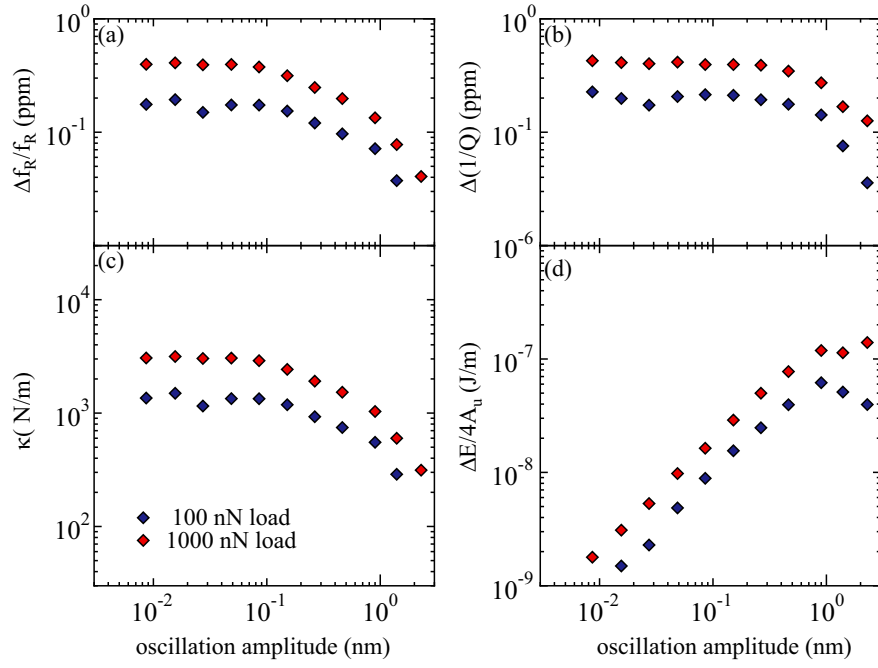


図 5.6: HOPG 探針-HOPG 基板における (a) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  , (b)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  , (c) 平均動摩擦力の基板振幅依存性 .

## 5.2 C<sub>60</sub> フラーレン基板

Si 探針-グラファイト基板の測定から，基板の格子周期 (ポテンシャル周期) を境に平均動摩擦力の振る舞いに変化することが明らかとなった．そこで，グラファイトのポテンシャル周期 0.246 nm よりも有意にポテンシャル周期の異なる C<sub>60</sub> 基板で同様の測定を行った．C<sub>60</sub> は室温では fcc 構造を取り，(111) 面における C<sub>60</sub> 分子の間隔は 1.0 nm である．C<sub>60</sub> 基板は，5 MHz の AT カット水晶振動子 (SEN-5P, 多摩デバイス) のポリッシュ Au 基板上に C<sub>60</sub> を真空蒸着することにより作成した．蒸着前後の水晶振動子の共振周波数の変化から約 90 分子層堆積していることが分かっている．荷重の印加に際しては，慣性駆動のピエゾ素子では駆動距離が大きすぎるため，微動用のピエゾチューブ (PZT) に高電圧アンプ (M2663B, メステック社) を用いて，-100~100 V の範囲で電圧を印加した．PZT は 1V の印加に対して 3.6 nm 伸長するため，フルストロークで 720 nm の駆動距離を確保している．電圧の上昇速度は 1 V/s としたので，基板の  $z$  方向の駆動距離は 3.6 nm/V である．荷重の測定には，これまでと同じく自己検出型カンチレバー PRC400 を使用した．

### ステージ位置依存性

図 5.7 は Si 探針-C<sub>60</sub> 基板における荷重  $N$ ，共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$ ， $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  のステージ位置依存性である．実験は室温・大気中で行われ，湿度は約 40% である．色の違いは基板振幅の違いを示し，実線がアプローチ時，破線がリトラクト時のものである．横軸の試料位置は探針と基板の接触点を 0 としている．

図 5.7-(a) のフォース・ディスタンスカーブにおいてアプローチ時に -20 nN 前後のジャンプインが観測された後，荷重  $N$  はピエゾステージの上昇に伴って直線的に上昇している．ピエゾステージの下降の際も同様に直線的に減少している．ジャンプアウト時の荷重 (凝着力) は -100 から -400 nN に分布している．往復で同じ経路を通らないのは，ピエゾ素子のヒステリシスによるものである．

図 5.7-(b) の共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  は，いずれの基板振幅についても AFM 探針と基板の接触に伴って立ち上がり，その後は荷重の上昇に伴い単調に増加している．また，AFM 探針が基板から外れると接触前の  $\Delta f_R/f_R$  に戻る． $\Delta f_R/f_R$  の立ち上がり量が基板振幅に依存するのは，グラファイト基板のときと同様であるが， $\Delta f_R/f_R$  が基板振幅に大きく依存しているのは，0.79 nm よりも大振幅の領域であり，グラファイト基板の 0.27 nm という境界振幅よりも大きくなっている．

図 5.7-(c) の  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  についても，Si 探針-グラファイト基板における結果と同様の傾向を示している．AFM 探針と C<sub>60</sub> 基板の接触に伴い，

$\Delta(1/Q)$  は立ち上がる．ただし，AFM 探針と  $C_{60}$  基板の接触時に大きく立ち上がった後は荷重が増加しても  $\Delta f_R/f_R$  ほどは大きく変化はしない．しかしながら，引き離しの際，ジャンプインが起きた試料位置よりも試料が下に来ると (破線の  $z < 0$  の領域) では，荷重が減少するにつれて  $\Delta(1/Q)$  が分数冪的に減少していることが分かる．これは，エネルギー散逸に関する接触面の領域はジャンプイン時に形成された面積  $A_0$  が支配的で，荷重増加に伴う増加面積はエネルギー散逸に対する寄与が小さい一方で，引き離し時には弾性変形的に接触面が減少していることを示唆している．

$\Delta(1/Q)$  の立ち上がり量も基板振幅に依存し，基板振幅 0.79 nm で極大を示す．0.79 nm よりも大きい基板振幅では，基板振幅の上昇に伴い  $\Delta(1/Q)$  は減少する．一方，0.79 nm よりも小さい基板振幅では， $\Delta(1/Q)$  の立ち上がり量は極大値に比べて半分以下にまで小さくなっている．

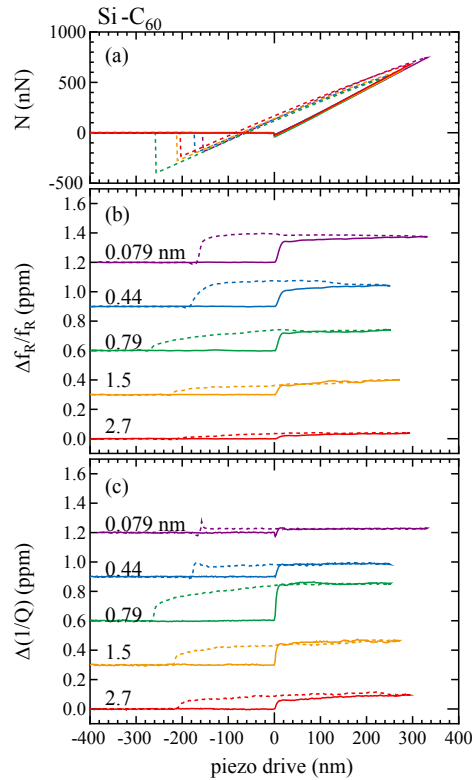


図 5.7: Si 探針- $C_{60}$  基板における共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  および  $Q$  値の逆数の変化の荷重依存性．

## 基板振幅依存性

図 5.8 は Si 探針- $C_{60}$  基板における荷重 400 nN における (a) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$ , (b)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$ , (c) 有効的なばね定数  $\kappa$ , (d) 平均動摩擦力の基板振幅依存性を示した．縦軸および横軸は対数目盛であり，比較のために  $Si_3N_4$  探針-グラファイト基板のデータもプロットした．

$C_{60}$  基板における  $\Delta f_R/f_R$  および  $\Delta(1/Q)$  の基板振幅依存性はグラファイト基板のそれと定性的に同じの振る舞いをする．小さい基板振幅で  $\Delta f_R/f_R$  および  $\Delta(1/Q)$  は一定であるのに対して，基板振幅が上昇すると  $\Delta f_R/f_R$  は下降し，また  $\Delta(1/Q)$  は上昇に転じ，極大を示した後下降する．基板振幅が大きい範囲で  $\Delta f_R/f_R$  および  $\Delta(1/Q)$  の下降は，測定範囲に限られることもあり明確では無いが，対数目盛での傾きがほぼ-1 であり，基板振幅に反比例して下降していることが分かる．

しかしながら，定量的にはグラファイト基板における基板振幅依存性とは大きく異なる．図 5.8 から明らかなように，共振周波数の変化の増加量が下降を始める基板振幅や， $Q$  値の逆数の変化の増加量が極大を示す基板振幅は共に大振幅側に移動している． $Q$  値の逆数の変化の増加量が極大を示す基板振幅は 0.8 nm であり，この値は  $C_{60}(111)$  面の格子定数 ( $C_{60}$  分子の間隔) 1.0 nm に近い． $Q$  値の逆数の変化から換算した平均動摩擦力についても同様で，0.8 nm よりも小さい基板振幅では基板振幅依存性を見せ，粘性摩擦的に振る舞う．その一方で，大きい基板振幅では基板振幅に依存せず一定の値をとり，Amontons-Colomb 様摩擦を示している．

$\Delta f_R/f_R$  から見積もられる有効的なばね定数  $\kappa$  の値は，グラファイトの場合とほぼ同程度で 2500 N/m である． $C_{60}$  の Young 率  $E = 15$  GPa，Poisson 比  $\nu = 0.2$  から [76]， $E^* = 27$  GPa，PRC400 の曲率半径  $R = 100$  nm とすると，

$$A_c = 7.5 \times 10^{-12} \cdot (F_l - F_0)^{2/3} \quad (5.2.1)$$

$F_l = 400$  nN， $F_0 = -100$  nN では  $A_c = 4.7 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup> である．この接触面によるばね定数は， $C_{60}$  の剛性率  $G = 6.3$  GPa から， $G^* = 3.4$  GPa を用いて， $k_{\text{contact}}^{\text{Si-}C_{60}} = 330$  N/m と見積もられるが，実験値はこの見積より 7.5 倍程度大きい．

Si 探針による，格子定数の有意に異なる 2 種類の基板による測定結果から，有効的なばね定数と摩擦によるエネルギー散逸は，振動振幅が格子定数 (ポテンシャル周期) と同程度となると振る舞いを変えることが明らかになった．

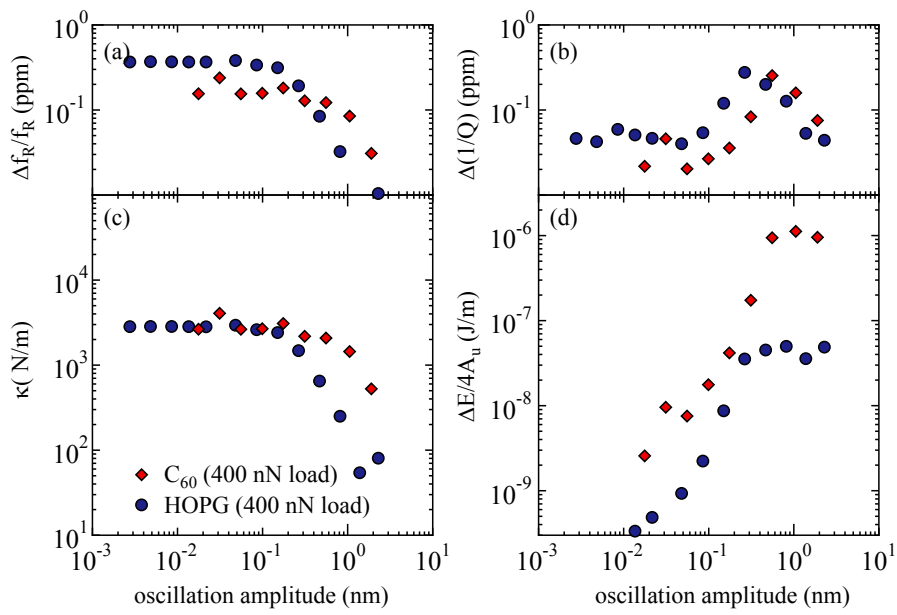


図 5.8: Si 探針-C<sub>60</sub> 基板における (a) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  , (b)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  , (c) 平均動摩擦力の基板振幅依存性 .

### 5.3 Au 基板

本節では、基本周波数 3.36 MHz の SC カット水晶振動子の Au 基板の測定結果を述べる。SC カット水晶振動子は  $Q$  値が高いという利点があり、エネルギー散逸の感度向上が見込める。更に、3 次や 5 次のオーバートーンの周波数安定度が良いため、同一の基板-探針によって振動周波数を変えての測定が可能となる。また、ばね定数の小さなカンチレバーを使用するために、AFM の荷重検出系を自己検出型カンチレバー用のブリッジ回路から、四分割ダイオードと半導体レーザーを用いた光てこ方式に変更している。

荷重の印加に際しては、微動用の piezoelectric (PZT) に -100~100 V の電圧を印加し、フルストロークで 720 nm の駆動距離を確保した。カンチレバーは Olympus 製の型番 OMCL-RC800PSA の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製の長方形型のものを用いた。OMCL-RC800PSA には、長さや幅が異なる 4 本のカンチレバーが付いているが、本測定では WL と呼ばれる  $k_n = 0.1 \text{ N/m}$  のカンチレバーを用いた。測定はロックイン・アンプの時定数を 300 ms に設定し、300 ms 毎に 1 V ずつ PZT への印加電圧を上昇させた。

#### ステージ位置依存性

図 5.9 は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  探針-Au 基板における荷重  $N$ 、共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$ 、 $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  のステージ位置依存性である。測定には 3 次のオーバートーンを用いており、 $f_R = 9.956 \text{ MHz}$  であり。実験は室温・大気中で行い、湿度は約 40 % であった。色の違いは基板振幅の違いを示しており、実線がアプローチ、破線がリトラクト時を示している。横軸のステージ位置は探針と基板の接触時 (ジャンプイン) の高さが 0 となるように平行移動している。図 5.9-(a) のフォース・ディスタンスカーブにおいて、ジャンプインの前およびジャンプアウトの後にうねりが見えているが、これは基板からの反射光とカンチレバーの反射光の干渉によるものである。約 -4 nN のジャンプインが観測された後、荷重  $N$  は piezoelectric の駆動距離に対し直線的に上昇している。引き離し時も同様に減少する。ジャンプアウト時の引き込みは -30~-40 nN である。

図 5.9-(b) の共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  は、いずれの振動振幅についても AFM 探針と基板の接触に伴って上昇する。また、AFM 探針が基板から外れた後は、接触前の共振周波数に戻る。基板振幅が 0.12 nm 以下の領域では冪的な荷重依存性が見えている。 $\Delta f_R/f_R$  は基板振幅に依存し、基板振幅の減少に伴って単調に増加している。

図 5.9-(c) の  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  も AFM 探針と基板の接触に伴って立ち上がり、AFM 探針が基板から外れる際に接触前の状態へと戻る。 $\Delta(1/Q)$  も、こ

れまでの測定と同傾向の基板振幅依存性を示し，基板振幅 0.12～0.18 nm で極大を示す．これよりも大きい基板振幅では，基板振幅の上昇に伴って  $\Delta(1/Q)$  は減少する．その一方で，0.06 nm 以下の小さい基板振幅では基板振幅依存性を示さずほぼ一定の 0.004 ppm を示す．荷重依存性については，大振幅領域では荷重に依存した弾性変形に起因するような冪的な荷重依存性を示すが，小振幅領域では荷重に依存せずほぼ一定の値を示していることが分かる．

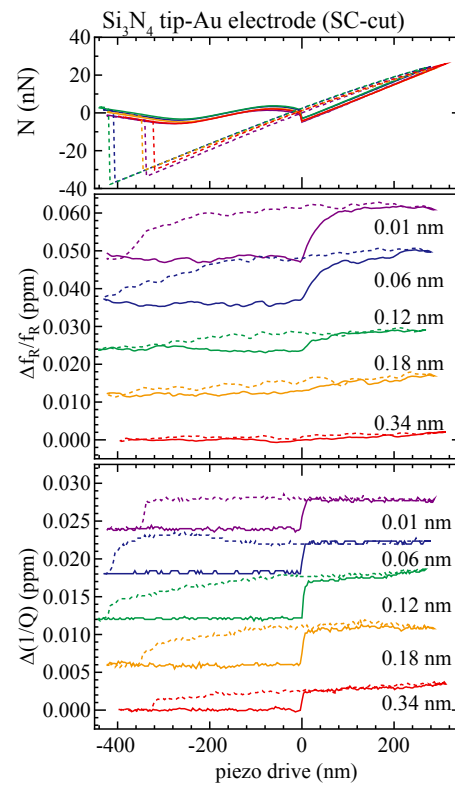


図 5.9:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  探針-Au 基板における (a) 荷重  $N$  (b) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$  , (c)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  の試料位置依存性．

## 接触面積の評価と有効的なばね定数

### カンチレバーの効果

測定に使用しているカンチレバー，OMCL-RC800PSA-1 は短冊型窒化シリコンカンチレバーで，長方形形状をした典型的なカンチレバーである．その中でも WL レバーは，長さ  $l = 200 \mu\text{m}$ ，幅  $w = 40 \mu\text{m}$ ，厚み  $t = 800 \text{ nm}$ ，探針高さ  $d = 2.9 \mu\text{m}$ ，

探針曲率半径  $R = 20 \text{ nm}$  という寸法である．ゆえに，寸法から垂直方向のばね定数  $k_n$  および捩りのばね定数  $k_T$  はそれぞれ以下のように求められる．

$$k_n = \frac{Ewt^3}{4l^3} = \frac{1.5 \times 10^{11} \cdot 40 \times 10^{-6} \cdot (800 \times 10^{-9})^3}{4 \cdot (200 \times 10^{-6})^3} = 0.10 \text{ N/m},$$

$$k_T = \frac{Ewt^3}{6(1+\nu)ld^2} = \frac{1.5 \times 10^{11} \cdot 40 \times 10^{-6} \cdot (800 \times 10^{-9})^3}{6 \cdot (1+0.3) \cdot 200 \times 10^{-6} \cdot (2.9 \times 10^{-6})^2} = 230 \text{ N/m}.$$

また， $\text{Si}_3\text{N}_4$  探針のばね定数は Carpick らの結果から， $k_{\text{tip}} = 39 \text{ N/m}$  である [53]．

### 接触面の効果

$\text{Si}_3\text{N}_4$  探針と Au 基板の接触を考える．フォースディスタンスカーブから得られたジャンプアウト時の凝着力を  $F_0 = -30 \text{ nN}$  として DMT モデルから接触面積を評価する． $\text{Si}_3\text{N}_4$  探針については， $E_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 1.5 \times 10^{11} \text{ Pa}$ ， $\nu_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0.3$ ， $R = 20 \text{ nm}$  である．一方，Au の物性値は  $E_{\text{Au}} = 7.8 \times 10^{10} \text{ Pa}$ ， $\nu_{\text{Au}} = 0.44$  である．ゆえに，有効的な Young 率は  $E^* = 7.9 \times 10^{10} \text{ Pa}$  と求められる．以上から，接触面積  $A_c$  は，

$$A_c = 1.25 \times 10^{-12} \cdot (F_l - F_0)^{2/3} \quad (5.3.1)$$

から求められる． $F_l = 10 \text{ nN}$  の場合， $A_c = 1.47 \times 10^{-17} \text{ m}^2$  である．この接触面のばねとしての寄与は，

$$k_{\text{contact}} = 8r_c G^* = 196 \text{ N/m}. \quad (5.3.2)$$

ただし， $G_{\text{Au}} = 2.7 \times 10^{10} \text{ Pa}$ ， $G_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 5.8 \times 10^{10} \text{ Pa}$  から求めた有効的な剛性率  $G^* = 1.13 \times 10^{10} \text{ Pa}$  を用いた．

### 凝着力の基板振幅依存性

図 5.10 に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  探針 Au 基板における凝着力の基板振幅依存性を示した．凝着力はある基板振幅 (または速度) を境に，基板振幅の上昇に対して単調に減少していることが分かる．Au 表面は親水性の表面であるため，水の架橋 (メニスカス・ブリッジ) により大きな凝着力が現れる．Noel らのサーキュラーモード AFM による CVD 金表面における凝着力の測定では速度依存性が現れている [29]．彼らの報告では，探針の走査速度  $V = 6 \mu\text{s/s}$  の場合には  $42 \text{ nN}$  の凝着力が，走査速度  $V = 600 \mu\text{s/s}$  の場合にはジャンプインと凝着力が同程度となり  $8 \text{ nN}$  である．凝着力の速度依存性には遷移領域が存在し，金基板の場合は  $160 \sim 897 \mu\text{m/s}$  の範囲で凝着力が減少している．図 5.10 では，基板振幅  $0.05 \text{ nm}$  (速度換算で  $2 \text{ mm/s}$ ) あたりから凝着力の減少が起きている．先に示した図 5.9 では，基板振幅  $0.05 \text{ nm}$

以下の領域では  $\Delta(1/Q)$  の試料位置依存性 (荷重依存性) が見えない．それに対し，凝着力の弱化が起きてからは  $\Delta(1/Q)$  はべき的な試料位置依存性を見せている．これは，0.05 nm 以下の基板振幅では基板表面に付着した水の影響が大きいが，基板を大きく振ると表面の水分子が削がれることで，探針と基板の接触面の情報が得られると解釈できる．Noel らの凝着力の減少が始まる閾値の速度と，本研究の凝着力の減少が始まる速度 (振幅) の違いについては測定モードによるものであると考えられる．サーキュラーモード AFM は，ピエゾチューブに円形の軌跡を描かせることで広い範囲を等速度で表面を走査するモードで，走査速度は円の半径または印加する交流電圧の周波数で決まる．それに対し，水晶振動子を用いた手法では周波数は固定で振幅を変化させるため走査する範囲は速度毎に異なること，更に振動の両端で速度が 0 となる瞬間が存在するためその僅かな時間で水分子の再凝集が起きうるため，サーキュラーモードの結果とは必ずしも一致しない．

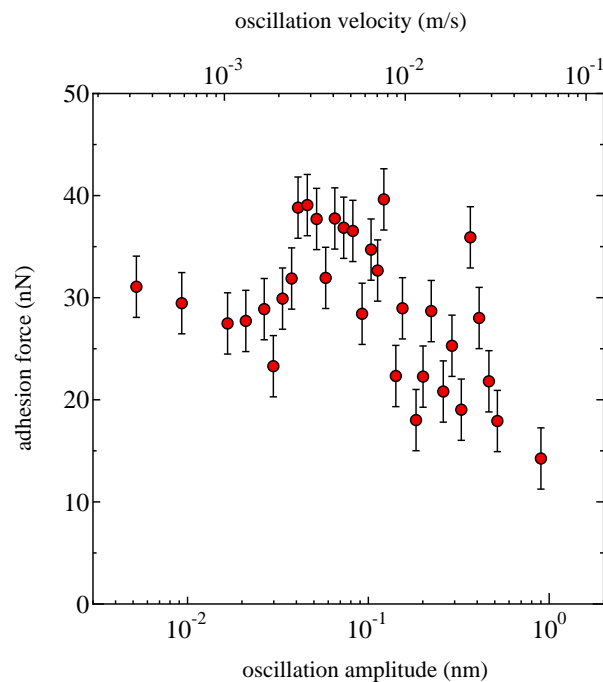


図 5.10:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  探針-Au 基板における凝着力の基板振幅依存性．

### 基板振幅依存性

図 5.13 に荷重 10 nN での  $\text{Si}_3\text{N}_4$  探針 Au 基板における (a) 共振周波数の変化， $\Delta f_R/f_R$ ，(b)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$ ，(c) 有効的なばね定数  $\kappa$ ，(d) 平均動摩擦力の基板振幅依存性を示した．赤丸は 3.36 MHz の SC カット水晶振動子の 3 次の

オーバートーン (3rd O/T) で  $f_R = 9.956$  MHz, 緑三角は 5 次のオーバートーン (5th O/T) で  $f_R = 16.567$  MHz である。図 5.13-(a) から分かるように, 3rd O/T および 5th O/T 共に約 0.1 nm 付近まで一定で, それぞれ 0.01 ppm と 0.008 ppm である。基板振幅が 0.1 nm を超えると, 基板振幅に反比例して  $\Delta f_R/f_R$  は減少する。この結果の興味深いところは, 3rd O/T および 5th O/T という異なる周波数で振動していても同じ基板振幅で  $\Delta f_R/f_R$  に異常が起きるということにある。つまり, 応力の振る舞いは速度  $v = \omega_R A_u$  では無く, 基板振幅  $A_u$  が決めているということの意味している。エネルギー散逸についても同様のことが言え, 図 5.13-(b) から分かるように,  $\Delta(1/Q)$  の極大値は 3rd O/T と 5th O/T 共に基板振幅 0.12 nm 付近に存在していることが分かる。極大値を示す振幅よりも大振幅の領域では, 基板振幅に反比例して  $\Delta(1/Q)$  が減少する傾向が見られており, これまでの実験結果とも定性的に一致している。

有効的なばね定数  $\kappa$  については,  $\kappa = M_c \omega_R^2 \cdot (\Delta f_R/f_R)$  に SC カット水晶振動子の質量  $M_c = 2.96 \times 10^{-5}$  kg を代入して計算から求めているので, 基板振幅依存性は  $\Delta f_R/f_R$  と同様である。平均動摩擦力については, 0.12 nm よりも大きい基板振幅ではほぼ一定の Amontons-Coulomb 様の振る舞いを見せ, 小振幅領域では基板振幅に依存する粘性摩擦的な振る舞いをしている。

## 5.4 1次元 Tomlinson モデル

Si 探針を用いたポテンシャル周期が有意に異なる 2 基板の測定から，格子定数と基板振幅の大小関係により摩擦の振る舞いが変わることが明らかとなった．この結果は，定性的には次のように理解できる．小さい基板振幅では，AFM 探針は基板の周期ポテンシャルの極小点の近くで振動し，エネルギー散逸が小さい．一方，基板振幅が格子定数程度になると，AFM 探針は基板の周期ポテンシャルを乗り越えることが可能となる．ポテンシャル障壁を乗り越え，次のポテンシャル極小点に向かうときにすべり速度の速い運動が発生する．これにより大きなエネルギー散逸が生じる．その後のエネルギー散逸の大きさは，乗り越えたポテンシャル障壁の数に比例するので，すべり距離あたりのエネルギー散逸，即ち平均動摩擦力は一定となる．

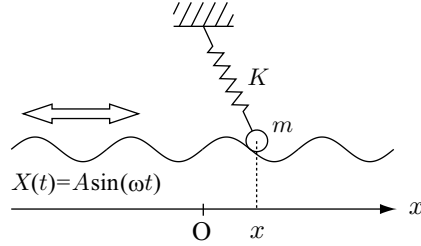


図 5.11: 1 次元 Tomlinson モデル

AFM 探針の基板に対する滑り運動は 2 次元平面内の運動であり，しばしば 2 次元 Tomlinson モデルによるシミュレーションが行われる [77, 78]．本節では簡単な 1 次元 Tomlinson モデルで測定結果の再現を試みた．モデルでは基板ポテンシャルを，振幅  $U_0$  で変動する正弦波に，カンチレバーや AFM 探針，AFM 探針-基板の接合部などの効果を質量  $m$  の質点とばね定数  $K$  のばねに置き換えた (図 5.11)．また，エネルギー散逸のソースとして，AFM 探針と基板振動の相対速度に比例する粘性摩擦を想定した．基板振動を  $X_s(t) = X_{s0} \cos(\omega_R t)$ ，探針位置を  $X_t$  と表わすと，AFM 探針もとい質点  $m$  の運動方程式は，

$$m \frac{d^2 X_t}{dt^2} = -K X_t - H \left( \frac{dX_t}{dt} - \frac{dX_s(t)}{dt} \right) - \frac{2\pi}{a} \sin \left\{ \frac{2\pi}{a} [X_t - X_s(t)] \right\} \quad (5.4.1)$$

と表わされる [79, 80]．ここで  $H$  は粘性摩擦の係数である<sup>6</sup>．また， $a$  は基板のポテンシャル周期である．右辺第 1 項はばねによる復元力，第 2 項は速度比例の散逸項，第 3 項は探針がポテンシャルから受ける力に対応する．通常の AFM シミュ

<sup>6</sup> $\eta$  の大文字．

レーションであれば, (5.4.1) を解いて探針位置 vs. 水平力をプロットすればよい. 本研究では, AFM 探針の運動によるエネルギー散逸を QCM 法によって検出している. QCM 法は基板の感じる力  $F_{\text{sub}}(t)$  のうち, 基板の振動と同位相成分を周波数変化, 基板の振動から  $90^\circ$  ずれた成分を  $Q$  値の逆数の変化として検出している [54, 72].

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = -\frac{1}{\omega_R^2 M_c} \cdot \frac{1}{X_{s0}} \langle F_{\text{sub}}(t) \cos(\omega_R t) \rangle_t \quad (5.4.2)$$

$$\Delta \left( \frac{1}{Q} \right) = -\frac{2}{\omega_R^2 M_c} \cdot \frac{1}{X_{s0}} \langle F_{\text{sub}}(t) \sin(\omega_R t) \rangle_t \quad (5.4.3)$$

$$(5.4.4)$$

ここで,  $M_c$  は水晶振動子の質量,  $\langle \dots \rangle_t$  は 1 周期分の時間平均を意味し,

$$\langle \dots \rangle_t = \frac{1}{T} \int_0^T \dots dt \quad (5.4.5)$$

である.<sup>7</sup> つまり, AFM-QCM のシミュレーションとしては (5.4.1) を数値的に解き基板に働く力  $F_{\text{sub}}(t)$  を得, これの Fourier 係数を求めればよい.

以下に具体的な解析法を述べる. まず (5.4.1) を計算機上で解くにあたって無次元時間  $\tau = \omega_R t$  および無次元距離  $x = \frac{2\pi}{a} X$  を導入して, 運動方程式を無次元化する.<sup>8</sup>

$$\frac{d^2 x_t}{d\tau^2} = -\frac{K}{m\omega_R^2} x - \frac{H}{m\omega_R} \left( \frac{dx_t}{d\tau} - \frac{dx_s}{d\tau} \right) - \frac{4\pi^2 U_0}{m\omega_R^2 a^2} \sin(x_t - x_s) \quad (5.4.6)$$

簡単のため,  $\dot{x} = dx/d\tau$ ,  $k = K/m\omega_R^2$ ,  $\eta = H/m\omega_R$ ,  $u_0 = 4\pi^2 U_0/m\omega_R^2 a^2$  と置き,

$$\ddot{x} = -kx - \eta(\dot{x}_t - \dot{x}_s) - u_0 \sin(x_t - x_s) \quad (5.4.7)$$

を無次元化した系の運動方程式である. 無次元化した基板に働く力  $f_{\text{sub}}$  は

$$f_{\text{sub}} = \eta(\dot{x}_t - \dot{x}_s) + u_0(x_t - x_s) \quad (5.4.8)$$

である. 実際のシミュレーションでは以下に示す手順で, 実験結果の再現を試みる.

1. 無次元化基板振幅  $x_{s0}$  とパラメータ  $k, \eta, u_0$  を与え, (A.0.5) を解く.
2. 無次元化した基板に働く力の Fourier 係数  $\langle f_{\text{sub}} \cos \tau / x_{s0} \rangle_\tau$ ,  $\langle f_{\text{sub}} \sin \tau / x_{s0} \rangle_\tau$  を求める.

<sup>7</sup> 基板に働く力の Fourier 係数を求めているということである.

<sup>8</sup> (5.4.1) を無次元時間および無次元距離に変換して, 両辺を  $m\omega_R^2$  で割った.

3. 1 および 2 を格子周期の  $1/10$  から 10 倍程度までの範囲で計算する .

4. 実験結果と合うように 3 の結果に適当な比例係数  $c$  をかけて調整する .

ところで ,

$$\langle \cdots \rangle_\tau = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cdots d\tau \quad (5.4.9)$$

である . 無次元化した状態で計算した Fourier 係数は

$$\left\langle \frac{f_{\text{sub}}}{x_{s0}} \cos \tau \right\rangle_\tau = m\omega_R^2 \left\langle \frac{F_{\text{sub}}}{X_{s0}} \cos \omega t \right\rangle_t \quad (5.4.10)$$

で実際の物理量に再変換されるので , フィットニングに用いた比例定数  $c$  は ,

$$c = \frac{m\omega_R^2}{\omega_R^2 M_c} = \frac{m}{M_c} \quad (5.4.11)$$

となり , 水晶振動子の質量に対する有効的な質点の質量の比に相当する .

## Gr および C<sub>60</sub> 基板の場合

図 5.12 に 1 次元 Tomlinson モデルによる計算結果を示す．モデル計算は定性的に測定結果を再現する．使用したパラメータは表 5.1 に示した．共振周波数と  $Q$  値の逆数の変化の増加量は小さい基板振幅では一定となる．その後，基板振幅が格子定数程度となると，共振周波数変化の増加量は振動しながら下降する．一方， $Q$  値の逆数の変化の増加量は急激に上昇し，その後，極大を示した後下降する．計算結果にのみ現れる振動の効果は，単一質点の計算であるため，ポテンシャル周期と間隔で共鳴が起こることに起因しており，実際には原子数 100 個以上の接触であるためポテンシャル周期に分布が生じるため振動現象は見られないと考えられる．

小さい基板振幅でのモデル計算の平均動摩擦力は基板振幅に比例して上昇する．これは AFM 探針が周期ポテンシャルの極小付近で粘性抵抗を受けて振動することによる．一方，基板振幅が格子定数程度となったときの平均動摩擦力の増加は，AFM 探針の stick-slip 運動によるものと考えられる．

使用したパラメータについて，他の FFM 研究で用いられた数値と簡単に比較を行う．まず有効質量  $m$  であるが，FFM のコンタクトモード測定では  $m$  として  $10^{-8} \sim 10^{-10}$  kg がしばしば用いられる [49, 77]． $10^{-10}$  kg というオーダーは Si ないし Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 製カンチレバーの質量に相当する．それに対し，今回モデルから得られた  $10^{-13}$  kg オーダーの質量はかなり小さいが，このオーダーはカンチレバー探針の質量  $m_{\text{tip}}$  として用いられる値と同じである [81]．

つぎにばね定数  $K$  については，Gr，C<sub>60</sub> 共に  $10^3$  kg オーダーである．これは，周波数変化  $\Delta f_R/f_R$  から得られた有効的なばね定数  $\kappa$  と同程度であり先に述べたように接触面に起因するばね定数でないかと考えられる．

減衰係数  $\eta$  についてであるが，FFM 研究において  $\eta$  は連成振動における臨界減衰を仮定し  $\eta = 2\sqrt{Km}$  が与えられることが多い．今回得られたパラメータを代入すると， $\eta \sim 10^{-5}$  Ns/m オーダーであり，計算で用いたパラメータ組に比較して同程度である<sup>9</sup>．

最後にポテンシャル障壁  $U_0$  であるが，こちらについては 0. 数 meV から 1 eV という量がしばしば用いられる．しかしながら，計算で得られた  $U_0$  は eV 換算で 75 eV(Gr)，1900 eV(C<sub>60</sub>) であり非常に大きく，これらのパラメータ組の物理的な起源については未だ不明な点も多く，さらなる理解が求められる．<sup>10</sup>

<sup>9</sup>Reinstädler らの大気中のダイナミックモード LFM 測定では減衰係数  $d_K = 1.14 \times 10^{-6}$  Ns/m が報告されている．[28]

<sup>10</sup>Pfeiffer らのダイナミックモード LFM でも擦れ共振モードで得られたエネルギー散逸は 400 pW と報告されている．これは 1 サイクル当りに換算すると 2000 eV に相当する．[23]

表 5.1: 1 次元 Tomlinson モデルで用いたパラメータ

	Graphite	C <sub>60</sub>
$a$ (nm)	0.246	1.0
$f_R$ (MHz)	3.25	4.99
$m$ (kg)	$3.1 \times 10^{-13}$	$4.8 \times 10^{-13}$
$K$ (N/m)	$3.2 \times 10^3$	$5.1 \times 10^3$
$\eta$ (Ns/m)	$2.5 \times 10^{-5}$	$3.9 \times 10^{-5}$
$U_0$ (J)	$1.2 \times 10^{-17}$	$3.1 \times 10^{-16}$

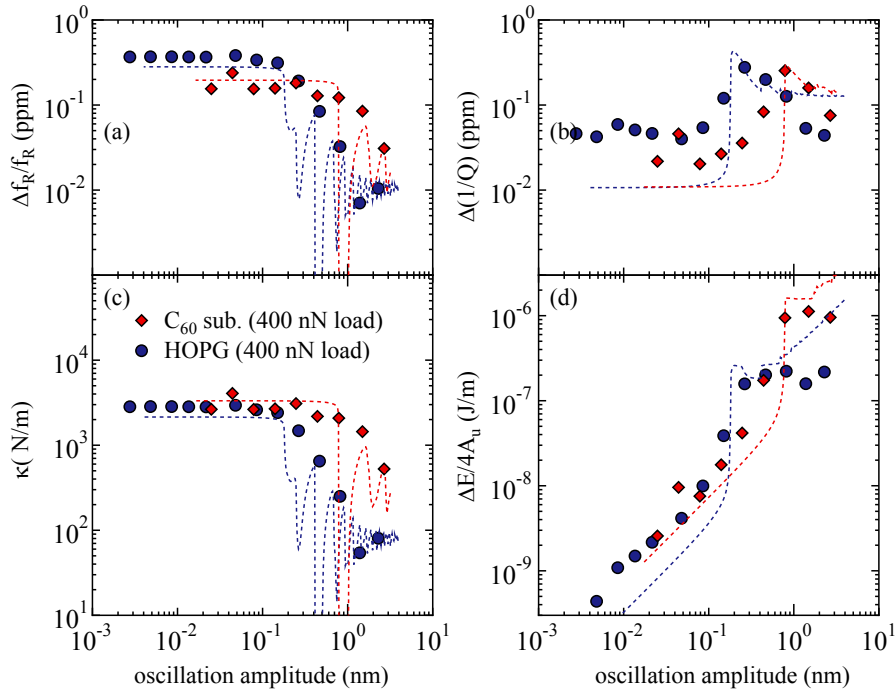


図 5.12: 1 次元 Tomlinson モデルによる計算結果と実験結果の比較 . (a) 共振周波数変化 , (b)  $Q$  値の逆数の変化 , (c) 平均動摩擦力の基板振幅依存性 .

## Au 基板の場合

図 5.13 中の実線は，1 次元 Tomlinson モデルを用いて 3rd O/T の基板振幅依存性をフィッティングしたものである．計算パラメータは， $m = 5.0 \times 10^{-14}$  kg， $k = 5700$  N/m， $U_0 = 2.6 \times 10^{-18}$  J， $\eta = 4.6 \times 10^{-6}$  Ns/m であり，ポテンシャル周期として Au 原子の間隔  $a = 0.23$  nm を与えた．

質点の質量  $m$  は，これまでの計算結果と同じオーダー  $10^{-13}$  kg 程度と見積もられた．これは先に述べたように AFM 探針の質量と同じオーダーの量である． $K$  は実験結果よりも 1 桁程度大きい． $U_0$  については，10 nN の荷重での接触面積が  $15 \text{ nm}^2$  であることを考えると接触面内には約 400 個の Au 原子が存在していると考えられることから，1 サイトあたりのポテンシャル障壁は  $7.2 \times 10^{-21}$  J = 45 meV 程度である．ポテンシャルの深さについては，吸着原子種との組み合わせによって変わるので一概には議論できないが，一般的に金属基板の場合は自由電子の染み出しにより絶縁体や半金属基板に比べてポテンシャルが浅くなることが知られており，希ガスと Au 基板の場合，ポテンシャル深さは概ね 10 meV 前後である [82]．

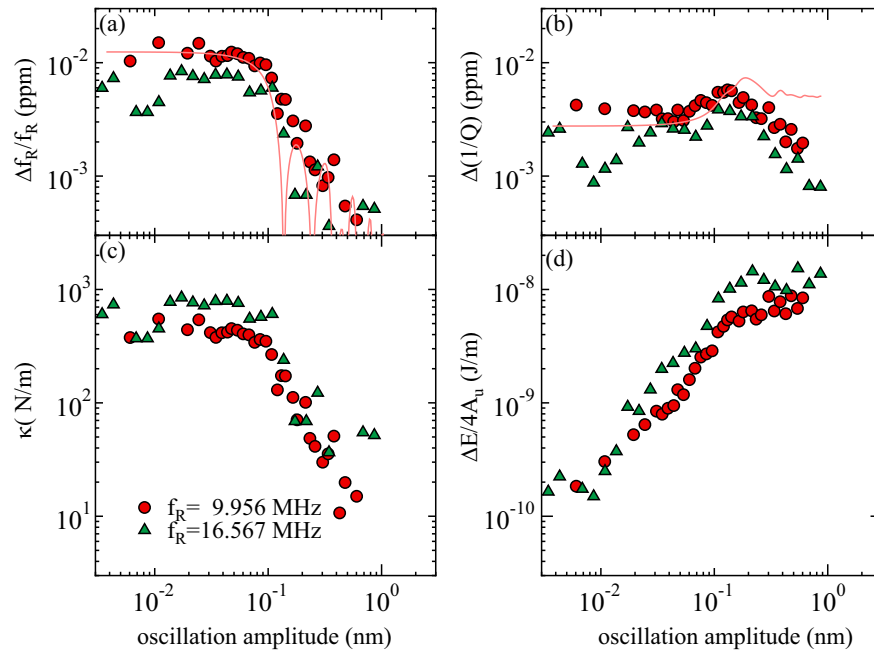


図 5.13:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  探針-Au 基板における (a) 共振周波数の変化  $\Delta f_R/f_R$ ，(b)  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$ ，(c) 有効的なばね定数  $\kappa$ ，(d) 平均動摩擦力の基板振幅依存性．荷重は 10 nN で，3 次オーバートーン (赤丸)，5 次オーバートーン (緑三角) である．



## 第6章 結論

本研究では、原子間力顕微鏡と水晶マイクロバランスを組み合わせたナノスケール滑りで滑り距離を制御し、エネルギー散逸として摩擦力を測定するエネルギー散逸顕微鏡の開発と、様々な基板におけるエネルギー散逸測定の結果を行い、以下のような知見を得た。

- AFM 探針と水晶振動子の接触に伴って、共振周波数と  $Q$  値の逆数が変化する。
- 共振周波数変化  $\Delta f_R/f_R$  と  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  は、水晶振動子の基板振幅に依存する。
  - 小さい基板振幅では  $\Delta f_R/f_R$   $\Delta(1/Q)$  は基板振幅に依存せず一定である。
  - 基板振幅が基板の格子定数と同程度となると  $\Delta f_R/f_R$  は基板振幅の上昇に伴い減少する。その一方で、 $\Delta(1/Q)$  は急激に立ち上がり極大値を取る。
  - $\Delta(1/Q)$  が極大を示した後は、 $\Delta(1/Q)$  は基板振幅に反比例して減少する。
- $\Delta(1/Q)$  を単位長さ当たりのエネルギー散逸 (= 平均動摩擦力) として評価すると、基板振幅が格子定数以下では基板振幅 (速度) に依存する粘性摩擦様の振る舞いを見せ、格子定数以上の振幅では滑り距離に依らず一定の Amontons-Coulomb 様摩擦の振る舞いを見せる。
- 平均動摩擦力の基板振幅依存性は 1 次元 Tomlinson モデルにより定性的に説明することができる。
  - 小振幅領域では、探針は基板ポテンシャルの極小点付近で振動を行い、このときの基板と探針の相対速度に比例してエネルギーを散逸する。
  - ポテンシャル障壁を超えることができるようになると、ポテンシャル極大点から次の極小点に向かう際に加速され、これにより大きなエネルギーを散逸する。
  - 大振幅領域でのエネルギー散逸は、超えたポテンシャル障壁の数に比例する。その為、単位長さ当たりのエネルギー散逸は一定となる。



# 謝辞

本論文は、著者が電気通信大学大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻 博士後期課程在学中に同大学院の鈴木勝教授の指導のもと、谷口淳子助教、愛知教育大学の三浦浩治教授、石川誠博士と共同で行った研究をまとめたものです。水晶マイクロバランス法と原子間力顕微鏡を用いたエネルギー散逸顕微鏡の開発は、著者が同大学電気通信学部4年のときから開始され、その翌年(博士前期課程1年次)から、著者が本プロジェクトに本格的に参加いたしました。それから今日に至るまで、町田慎悟君、筏有加さん、棚原翔平君を始めとする多くの研究室メンバーの協力により本研究をまとめることができました。

お忙しい中、審査委員を引き受けて下さった電気通信大学の阿部浩二教授、中村淳教授、中村仁准教授、成蹊大学の佐々木成朗教授には本論文作成にあたり多くの助言を頂きました。佐々木成朗教授や、共同研究者である愛知教育大学の三浦浩治教授、石川誠博士には国内・国際学会を始めとする様々な機会で議論をしていただきました。これら6名の先生方にお礼申し上げます。

最後に、9年もの長い間大学に通うことを許し、雨の日も雪の日も送り迎えをしてくれた両親に深く感謝します。



# 付 録 A 1 次元 Tomlinson モデルの 小振幅極限における解析解

AFM を用いた摩擦研究ではしばしば Tomlinson モデルを用いた解析がなされる．このモデルではカンチレバーはばね定数  $K$  のばねに繋がれた質点  $m$  に置き換えられる．その一方で基板のポテンシャルは，格子定数  $a$  の周期を持った振幅  $U_0$  正弦波形のコラゲーションポテンシャルと見なす．更に，エネルギー散逸項として速度比例の減衰項を加える．コンタクトモード LFM のように，基板は静止した状態で探針を基板上を速度  $V_M = X_M t$  で運動させる場合，系の運動方程式は以下のように書き表わせる．

$$m \frac{d^2 X_t}{dt^2} = K(X_M - X_t) - H \frac{dX_t}{dt} - U_0 \frac{2\pi}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a} X_t\right). \quad (\text{A.0.1})$$

基板が時間と共に振動する様なダイナミックモード LFM の場合は，速度比例の減衰項は探針と基板の相対速度に比例し，基板から受ける力は探針と基板の相対位置によって変化するため，以下のように修正を行う．

$$m \frac{d^2 X_t}{dt^2} = -K X_t - H \left( \frac{dX_t}{dt} - \frac{dX_s}{dt} \right) - U_0 \frac{2\pi}{a} \sin\left\{ \frac{2\pi}{a} (X_t - X_s) \right\}. \quad (\text{A.0.2})$$

ここで， $X_s(t) = X_{s0} \cos(\omega_R t)$  は基板変位である．(A.0.2) を無次元時間  $\tau = \omega_R t$  および無次元距離  $x = \frac{2\pi}{a} X$  を導入して，無次元化する．

$$\frac{d^2 x_t}{d\tau^2} = -\frac{K}{m\omega_R^2} x - \frac{H}{m\omega_R} \left( \frac{dx_t}{d\tau} - \frac{dx_s}{d\tau} \right) - \frac{4\pi^2 U_0}{m\omega_R^2 a^2} \sin(x_t - x_s) \quad (\text{A.0.3})$$

各項の係数は，無次元化ばね定数  $k$ ，無次元化粘性係数  $\eta$ ，無次元化基板ポテンシャル振幅  $u_0$  である．

$$k = \frac{K}{m\omega_R^2}, \quad \eta = \frac{H}{m\omega_R}, \quad u_0 = \frac{4\pi^2 U_0}{m\omega_R^2 a^2} \quad (\text{A.0.4})$$

簡単のため， $\ddot{x} = d^2 x / d^2 \tau$ ,  $\dot{x} = dx / d\tau$  と表記すると，(A.0.3) は

$$\ddot{x} = -kx - \eta(\dot{x}_t - \dot{x}_s) - u_0 \sin(x_t - x_s) \quad (\text{A.0.5})$$

と書き表わせる．

小振幅極限<sup>1</sup>では，(A.0.3) は解析的に解くことが可能で，このときの運動方程式は

$$\ddot{x}_t = -kx_t - \eta(\dot{x}_t - \dot{x}_s) - u_0(x_t - x_s) \quad (\text{A.0.6})$$

となる．十分時間が経ったとき，特解は (A.0.6) に  $x_t = x_{t0}e^{i\tau}$ ,  $x_s = x_{s0}e^{i\tau}$  を代入し，

$$i^2x_{t0} = -kx_{t0} - i\eta(x_{t0} - x_{s0}) - u_0(x_{t0} - x_{s0}), \quad (\text{A.0.7})$$

これを両辺  $x_{t0}, x_{s0}$  について整理し，

$$(u_0 + k - 1 + i\eta)x_{t0} = (u_0 + i\eta)x_{s0} \quad (\text{A.0.8})$$

であるから，

$$\begin{aligned} x_{t0} &= \frac{u_0 + i\eta}{u_0 + k - 1 + i\eta} x_{s0} \\ &= \frac{(u_0 + i\eta)(u_0 + k - 1 - i\eta)}{(u_0 + k - 1 + i\eta)(u_0 + k - 1 - i\eta)} x_{s0} \end{aligned} \quad (\text{A.0.9})$$

$$= \frac{u_0(u_0 + k - 1) + \eta^2 + i\eta(k - 1)}{(u_0 + k - 1)^2 + \eta^2} x_{s0} \quad (\text{A.0.10})$$

無次元化した基板に働く力  $f_{\text{sub}}$  は

$$f_{\text{sub}} = \eta(\dot{x}_t - \dot{x}_s) + u_0(x_t - x_s) \quad (\text{A.0.11})$$

である． $f_{\text{sub}}$  を  $x_{s0}$  で書き表わすことを考える．

$$\begin{aligned} x_t - x_s &= \frac{u_0(u_0 + k - 1) + \eta^2 + i\eta(k - 1)}{(u_0 + k - 1)^2 + \eta^2} x_{s0}e^{i\tau} - x_{s0}e^{i\tau} \\ &= \frac{u_0(u_0 + k - 1) + \eta^2 + i\eta(k - 1) - (u_0 + k - 1)^2 - \eta^2}{(u_0 + k - 1)^2 + \eta^2} x_{s0}e^{i\tau} \\ &= \frac{(u_0 + k - 1)(1 - k) + i\eta(k - 1)}{(u_0 + k - 1)^2 + \eta^2} x_s \end{aligned} \quad (\text{A.0.12})$$

同様に，

$$\dot{x}_t - \dot{x}_s = \frac{-\eta(k - 1) + i(u_0 + k - 1)(1 - k)}{(u_0 + k - 1)^2 + \eta^2} x_s \quad (\text{A.0.13})$$

(A.0.12), (A.0.13) を (A.0.11) に代入し，

$$f_{\text{sub}} = \frac{1 - k}{(u_0 + k - 1)^2 + \eta^2} \{u_0(u_0 + k - 1) + \eta^2 + i\eta(k - 1)\} x_s \quad (\text{A.0.14})$$

---

<sup>1</sup>より正確には  $(x_t - x_s) \ll 1$  極限

QCM において周波数変化  $\Delta f_R/f_R$  および  $Q$  値の逆数の変化  $\Delta(1/Q)$  は ,

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = -\frac{1}{\omega_R M} \Re \left( \frac{iF_{\text{sub}}}{V_s} \right), \quad \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) = -\frac{2}{\omega_R M} \Im \left( \frac{iF_{\text{sub}}}{V_s} \right) \quad (\text{A.0.15})$$

で与えられる . 但し , これは電極の両面に一様に力が働いている場合の式であるので , 片面のみを考慮する場合は ,

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = -\frac{1}{2\omega_R M} \Re \left( \frac{iF_{\text{sub}}}{V_s} \right), \quad \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) = -\frac{1}{\omega_R M} \Im \left( \frac{iF_{\text{sub}}}{V_s} \right) \quad (\text{A.0.16})$$

である . 無次元化した基板に働く力  $f_{\text{sub}}$  を元の次元に戻すには ,  $m\omega_R^2$  を乗じて  $a/2\pi$  で割れば良い . ゆえに ,

$$F_{\text{sub}} = m\omega_R^2 \frac{1-k}{(u_0+k-1)^2 + \eta^2} \{u_0(u_0+k-1) + \eta^2 + i\eta(k-1)\} X_{s0} e^{i\omega_R t} \quad (\text{A.0.17})$$

また ,  $V_s = i\omega_R X_{s0} e^{i\omega_R t}$  であるから ,

$$\frac{iF_{\text{sub}}}{V_s} = m\omega_R \frac{1-k}{(u_0+k-1)^2 + \eta^2} \{u_0(u_0+k-1) + \eta^2 + i\eta(k-1)\} \quad (\text{A.0.18})$$

(A.0.18) を (A.0.16) に代入し , ,

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = -\frac{m}{M} \frac{(1-k)\{u_0(u_0+k-1) + \eta^2\}}{(u_0+k-1)^2 + \eta^2} \quad (\text{A.0.19})$$

$$\Delta \left( \frac{1}{Q} \right) = +\frac{m}{M} \frac{\eta(1-k)^2}{(u_0+k-1)^2 + \eta^2} \quad (\text{A.0.20})$$

を得る . 周波数変化の符号は無次元化ばね定数  $k = K/m\omega_R^2 > 1$  のとき正となる . その一方で , エネルギー散逸率の符号は  $\eta > 0$  で常に正となる .



## 参考文献

- [1] D. Dowson, editor. *History of Tribology*. Professional Engineering Publishing, 1997.
- [2] B. Bhushan, editor. *Nanotribology and Nanomechanics An Introduction*. Springer, 2005.
- [3] R. Holm, editor. *Electrical Contacts*. Springer, 1946.
- [4] F. P. Bowden and D. Tabor, editors. *The Friction and Lubrication of solid*, Vol. 1,2. Clarendon, 1950, 1964.
- [5] 松川宏 (編) . 摩擦の物理. 岩波書店, 2012.
- [6] B. N. J. Persson, editor. *Sliding Friction*. Springer, 1998.
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 49, pp. 57–61, Jul 1982.
- [8] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, pp. 930–933, Mar 1986.
- [9] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 59, pp. 1942–1945, Oct 1987.
- [10] J. N. Israelachvili, editor. *Intermolecular and Surface Forces, 3rd edition*. Elsevier, 2010.
- [11] M. L. Gee, P. M. McGuiggan, J. N. Israelachvili, and A. M. Homola. Liquid to solidlike transitions of molecularly thin films under shear. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 93, No. 3, 1990.
- [12] P. A. Thompson and M. O. Robbins. Origin of stick-slip motion in boundary lubrication. *Science*, Vol. 250, No. 4982, pp. 792–794, 1990.

- [13] M. Hirano, K. Shinjo, R. Kaneko, and Y. Murata. Anisotropy of frictional forces in muscovite mica. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 67, pp. 2642–2645, Nov 1991.
- [14] J. Krim, D. H. Solina, and R. Chiarello. Nanotribology of a kr monolayer: A quartz-crystal microbalance study of atomic-scale friction. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 66, pp. 181–184, Jan 1991.
- [15] C. Mak and J. Krim. Quartz-crystal microbalance studies of the velocity dependence of interfacial friction. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, pp. 5157–5159, Sep 1998.
- [16] W. Zhong and D. Tománek. First-principles theory of atomic-scale friction. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 64, pp. 3054–3057, Jun 1990.
- [17] N. Sasaki, K. Kobayashi, and M. Tsukada. Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, Vol. 54, pp. 2138–2149, Jul 1996.
- [18] G. Binnig and D. P. E. Smith. Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 57, No. 8, 1986.
- [19] C. J. Chen. In situ testing and calibration of tube piezoelectric scanners. *Ultramicroscopy*, Vol. 42-44, Part 2, pp. 1653 – 1658, 1992.
- [20] 日本表面科学会（編）．表面・界面分析の基礎と応用．日本表面科学会, 2010.
- [21] 日本表面科学会（編）．ナノテクのための物理入門．共立出版, 2007.
- [22] 日本表面科学会（編）．ナノテクのための工学入門．共立出版, 2007.
- [23] O. Pfeiffer, R. Bennewitz, A. Baratoff, E. Meyer, and P. Grütter. Lateral-force measurements in dynamic force microscopy. *Phys. Rev. B*, Vol. 65, p. 161403, Apr 2002.
- [24] A. Socoliuc, E. Gnecco, S. Maier, O. Pfeiffer, A. Baratoff, R. Bennewitz, and E. Meyer. Atomic-scale control of friction by actuation of nanometer-sized contacts. *Science*, Vol. 313, No. 5784, pp. 207–210, 2006.
- [25] F. F. Canova, S. Kawai, C. C., K. Kan’no, T. Glatzel, B. Such, A. S. Foster, and E. Meyer. Energy loss triggered by atomic-scale lateral force. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 110, p. 203203, May 2013.

- [26] S. Kawai, S. Kitamura, D. Kobayashi, and H. Kawakatsu. Dynamic lateral force microscopy with true atomic resolution. *Applied Physics Letters*, Vol. 87, No. 17, pp. –, 2005.
- [27] S Kawai and H. Kawakatsu. Surface-relaxation-induced giant corrugation on graphite (0001). *Phys. Rev. B*, Vol. 79, p. 115440, Mar 2009.
- [28] M. Reinstädtler, U. Rabe, V. Scherer, U. Hartmann, A. Goldade, B. Bhushan, and W. Arnold. On the nanoscale measurement of friction using atomic-force microscope cantilever torsional resonances. *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 16, 2003.
- [29] Olivier Noël, Pierre-Emmanuel Mazeran, and Hussein Nasrallah. Sliding velocity dependence of adhesion in a nanometer-sized contact. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 108, p. 015503, Jan 2012.
- [30] H. Nasrallah, P.-E. Mazeran, and O. Noel. Circular mode: A new scanning probe microscopy method for investigating surface properties at constant and continuous scanning velocities. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 82, No. 11, 2011.
- [31] H.-U. Krottil, Th. Stifter, and O. Marti. Lock-in technique for concurrent measurement of adhesion and friction with the scanning force microscope. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 72, No. 1, 2001.
- [32] J. F. Lübben and D. Johannsmann. Nanoscale high-frequency contact mechanics using an afm tip and a quartz crystal resonator. *Langmuir*, Vol. 20, No. 9, pp. 3698–3703, 2004.
- [33] L.-O. Heim and D. Johannsmann. Oscillation-induced static deflection in scanning force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 78, No. 1, pp. 013902 1–6, 2007.
- [34] A. Laschitsch and D. Johannsmann. High frequency tribological investigations on quartz resonator surfaces. *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, No. 7, 1999.
- [35] B. Borovsky, J. Krim, S. A. Syed Asif, and K. J. Wahl. Measuring nanomechanical properties of a dynamic contact using an indenter probe and quartz crystal microbalance. *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, No. 12, 2001.

- [36] S. Berg and D. Johannsmann. High speed microtribology with quartz crystal resonators. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 91, p. 145505, Oct 2003.
- [37] A. Laschitsch, L. E. Bailey, G. W. Tyndall, C. W. Frank, and D. Johannsmann. Frictional properties of perfluoropolyether monolayers investigated with quartz resonators. *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 17, 2001.
- [38] R. Lüthi, E. Meyer, M. Bammerlin, L. Howald, H. Haefke, T. Lehmann, C. Loppacher, H.-J. Güntherodt, T. Gyalog, and H. Thomas. Friction on the atomic scale: An ultrahigh vacuum atomic force microscopy study on ionic crystals. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 14, No. 2, pp. 1280–1284, 1996.
- [39] E. Gnecco, R. Bennewitz, A. Socoliuc, and E. Meyer. Friction and wear on the atomic scale. *Wear*, Vol. 254, No. 9, pp. 859 – 862, 2003. Papers presented at the 280th We-Hereaus Seminar Integrating Friction and Wear Research.
- [40] P. Steiner, R. Roth, E. Gnecco, A. Baratoff, S. Maier, T. Glatzel, and E. Meyer. Two-dimensional simulation of superlubricity on nacl and highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. B*, Vol. 79, p. 045414, Jan 2009.
- [41] R. Erlandsson, G. Hadziioannou, C. M. Mate, G. M. McClelland, and S. Chiang. Atomic scale friction between the muscovite mica cleavage plane and a tungsten tip. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 89, No. 8, 1988.
- [42] Y. Hoshi, T. Kawagishi, and H. Kawakatsu. Velocity dependence and limitations of friction force microscopy of mica and graphite. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 39, No. Part 1, No. 6B, pp. 3804–3807, 2000.
- [43] S. Fujisawa, Y. Sugawara, S. Morita, S. Ito, S. Mishima, and T. Okada. Study on the stick-slip phenomenon on a cleaved surface of the muscovite mica using an atomic force/lateral force microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 12, No. 3, 1994.
- [44] S. Kopta and M. Salmeron. The atomic scale origin of wear on mica and its contribution to friction. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 113, No. 18, 2000.
- [45] U. D. Schwarz, O. Zwörner, P. Köster, and R. Wiesendanger. Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. ii. mica and germanium sulfide. *Phys. Rev. B*, Vol. 56, pp. 6997–7000, Sep 1997.

- [46] Kouji Miura, Naruo Sasaki, and Shu Kamiya. Friction mechanisms of graphite from a single-atomic tip to a large-area flake tip. *Phys. Rev. B*, Vol. 69, p. 075420, Feb 2004.
- [47] Udo D. Schwarz, Oliver Zwörner, Peter Köster, and Roland Wiesendanger. Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. i. carbon compounds. *Phys. Rev. B*, Vol. 56, pp. 6987–6996, Sep 1997.
- [48] H. Hölscher, U. D. Schwarz, O. Zwörner, and R. Wiesendanger. Consequences of the stick-slip movement for the scanning force microscopy imaging of graphite. *Phys. Rev. B*, Vol. 57, pp. 2477–2481, Jan 1998.
- [49] O. Zwörner, H. Hölscher, U.D. Schwarz, and R. Wiesendanger. The velocity dependence of frictional forces in point-contact friction. *Applied Physics A*, Vol. 66, No. 1, pp. S263–S267, 1998.
- [50] S. Fujisawa, K. Yokoyama, Y. Sugawara, and S. Morita. Analysis of experimental load dependence of two-dimensional atomic-scale friction. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, pp. 4909–4916, Aug 1998.
- [51] T. Drobek, R. W. Stark, and W. M. Heckl. Determination of shear stiffness based on thermal noise analysis in atomic force microscopy: Passive overtone microscopy. *Phys. Rev. B*, Vol. 64, p. 045401, Jun 2001.
- [52] K. L. Johnson, editor. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, 1985.
- [53] R. W. Carpick, D. F. Ogletree, and M. Salmeron. Lateral stiffness: A new nanomechanical measurement for the determination of shear strengths with friction force microscopy. *Applied Physics Letters*, Vol. 70, No. 12, 1997.
- [54] E. Vittorias, M. Kappl, H.-J. Butt, and D. Johannsmann. Studying mechanical microcontacts of fine particles with the quartz crystal microbalance. *Powder Technology*, Vol. 203, No. 3, pp. 489 – 502, 2010.
- [55] W. T. Thomson and M. D. Dahleh, editors. *Theory of Vibration with Applications, 5th edition*. Prentice Hall, 1998.
- [56] H. Takahashi, K. Ando, and Y. Shirakawabe. Self-sensing piezoresistive cantilever and its magnetic force microscopy applications. *Ultramicroscopy*,

- Vol. 91, pp. 63 – 72, 2002. Proceedings of the third International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures.
- [57] R. Kassing and E. OesterSchlze, editors. *Sensors for scanning probe microscopy*. Kluwer, 1997.
  - [58] Y. Kanda. Piezoresistance effect of silicon. *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 28, No. 2, pp. 83 – 91, 1991.
  - [59] E. Ohmichi and T. Osada. Torque magnetometry in pulsed magnetic fields with use of a commercial microcantilever. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 73, No. 8, 2002.
  - [60] M. Ishikawa, R. Harada, N. Sasaki, and K. Miura. Visualization of nanoscale peeling of carbon nanotube on graphite. *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 8, pp. –, 2008.
  - [61] D. Sarid, editor. *Scanning Force Microscopy; with applications to electric, magnetic, and atomic forces*. Oxford University Press, 1991.
  - [62] R. Wiesenanger, editor. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and applications*. Cambridge University Press, 1994.
  - [63] 安藤敏夫 (編). (高速)原子間力顕微鏡の基礎とナノバイオへの展開. 金沢大学, 2006.
  - [64] 川田章弘. トランス・インピーダンス・アンプ設計の基礎, 2008.
  - [65] Si pin フォトダイオード s5980, s5981, s5870 データシート, 2011.
  - [66] 池田拓郎 (編). 圧電材料学の基礎. オーム社, 1984.
  - [67] R.D. Mindlin. Frequencies of piezoelectrically forced vibrations of electroded, doubly rotated, quartz plates. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 20, No. 2, pp. 141 – 157, 1984.
  - [68] R. Bechmann. Elastic and piezoelectric constants of alpha-quartz. *Phys. Rev.*, Vol. 110, pp. 1060–1061, Jun 1958.
  - [69] Diethelm Johannsmann and Lars-Oliver Heim. A simple equation predicting the amplitude of motion of quartz crystal resonators. *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, No. 9, pp. –, 2006.

- [70] B. Borovsky, B. L. Mason, and J. Krim. Scanning tunneling microscope measurements of the amplitude of vibration of a quartz crystal oscillator. *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, No. 7, 2000.
- [71] 細見斉子. グラファイト基板上の  $^4\text{He}$  吸着膜の摩擦力. PhD thesis, 電気通信大学, 2007.
- [72] N. Hosomi and M. Suzuki. Sliding friction of multilayer  $^4\text{He}$  films adsorbed on graphite. *Phys. Rev. B*, Vol. 77, p. 024501, Jan 2008.
- [73] 齋藤広大. 極低温走査プローブ顕微鏡の開発とナノスケール非接触摩擦の研究. PhD thesis, 慶應義塾大学, 2011.
- [74] Bm-4 bench top vibration isolation platform spec sheet.
- [75] M. A. Lantz, S. J. O'Shea, A. C. F. Hoole, and M. E. Welland. Lateral stiffness of the tip and tip-sample contact in frictional force microscopy. *Applied Physics Letters*, Vol. 70, No. 8, 1997.
- [76] H. Coufal, K. Meyer, R.K. Grygier, M. Vries, D. Jenrich, and P. Hess. Measurement of the elastic properties of evaporated c60 films by surface acoustic waves. *Applied Physics A*, Vol. 59, No. 1, pp. 83–86, 1994.
- [77] H. Hölscher, U.D. Schwarz, and R. Wiesendanger. Modelling of the scan process in lateral force microscopy. *Surface Science*, Vol. 375, pp. 395 – 402.
- [78] C. Fusco and A. Fasolino. Velocity dependence of atomic-scale friction: A comparative study of the one- and two-dimensional tomlinson model. *Phys. Rev. B*, Vol. 71, p. 045413, Jan 2005.
- [79] J. S. Helman, W. Baltensperger, and J. A. Holyst. Simple model for dry friction. *Phys. Rev. B*, Vol. 49, pp. 3831–3838, Feb 1994.
- [80] R. Guerra, A. Vanossi, and M. Urbakh. Controlling microscopic friction through mechanical oscillations. *Phys. Rev. E*, Vol. 78, p. 036110, Sep 2008.
- [81] U. Rabe, K. Janser, and W. Arnold. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 67, No. 9, 1996.

- [82] W. A. Steele. The physical interaction of gases with crystalline solids: I. gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surface Science*, Vol. 36, No. 1, pp. 317 – 352, 1973.

# 関連論文の印刷公表の方法及び時期

1. "Dynamical frictional force of nanoscale sliding"  
Daisuke Inoue, Shingo Machida, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki,  
Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
Physical Review B, Vol. 86, 115411-1,-4 (2012).
2. "Dynamic Friction of Nano-Sliding between Graphite"  
Daisuke Inoue, Shingo Machida, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki,  
Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol.10, 100-102 (2012).
3. "Development of a combined atomic force microscope with an AT-cut quartz resonator"  
Daisuke Inoue, Nariko Hosomi, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki  
, Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
Journal of Physics : Conference Series, Vol.258, 012019-1,-5 (2010).



# 報文目録と講演目録

## 報文目録

1. "Dynamical frictional force of nanoscale sliding"  
Daisuke Inoue, Shingo Machida, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki, Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
Physical Review B, Vol. 86, 115411-1,-4 (2012).
2. "Dynamic Friction of Nano-Sliding between Graphite"  
Daisuke Inoue, Shingo Machida, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki, Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol.10, 100-102 (2012).
3. "Development of a combined atomic force microscope with an AT-cut quartz resonator"  
Daisuke Inoue, Nariko Hosomi, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki, Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
Journal of Physics : Conference Series, Vol.258, 012019-1,-5 (2010).
4. "ナノ滑りの動摩擦力"  
鈴木勝, 井上大輔  
表面科学 第34巻 第2号, 73-78 (2013).

## 講演目録

### 国際学会

5. "Development of a combined atomic force microscope with an AT cut quartz resonator"

Daisuke Inoue, Nariko Hosomi, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki, Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
International Conference on Science of Friction 2010 (ICSF2010), Ise-Shima,  
Japan, Sep. 2010.

6. "Loading force dependence in the resonance frequency and Q-value of the AT-cut quartz resonator by a small contact"

Daisuke Inoue, Nariko Hosomi, Kouetsu. Mikami, Kei Noda, Toshio Mouri,  
J. Taniguchi, Masaru Suzuki, Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
International Conference on Science of Friction 2010 (ICSF2010), Ise-Shima,  
Japan, Sep. 2010.

7. "Dynamic Friction of Nano-Sliding between Graphite"

Daisuke Inoue, Shingo Machida, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki, Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
International Symposium of Surface Science 6 (ISSS-6), Hunabori, Japan,  
Dec. 2011.

8. "Development of a combined optical lever atomic force microscope with a quartz crystal microbalance"

Daisuke Inoue, Shingo Machida, Yuka Ikada, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki, Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
Tribo-lyon 2013, Lyon, France, Sep. 2013.

9. "Nano-scale Measurements of the Energy Dissipation Using a Quartz Crystal Resonator"

Daisuke Inoue, Shingo Machida, Junko Taniguchi, Masaru Suzuki, Makoto Ishikawa, and Kouji Miura,  
World Tribology Congress 2013, Torino, Italy, Sep. 2013.

## 国内学会

10. "AFM-QCM によるグラファイトの摩擦力測定"

井上大輔, 細見斉子, 谷口淳子, 鈴木勝, 石川誠, 三浦浩治  
日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学, 2011 年 3 月.

11. "AFM-QCM によるグラファイトの摩擦力測定 II"

井上大輔, 細見斉子, 谷口淳子, 鈴木勝, 石川誠, 三浦浩治  
日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011 年 9 月.

12. "AFM-QCM によるグラファイトの摩擦力測定 III"  
井上大輔，細見斉子，谷口淳子，鈴木勝，石川誠，三浦浩治  
日本物理学会第 67 回年次大会，関西学院大学，2012 年 3 月.
13. "フラーレン基板上的のナノ滑り摩擦"  
井上大輔，町田慎悟，谷口淳子，鈴木勝，石川誠，三浦浩治  
日本物理学会 2012 年秋季大会，横浜国立大学，2012 年 9 月
14. "水晶振動子により滑り距離を制御した動摩擦力の測定"  
井上大輔，町田慎悟，谷口淳子，鈴木勝，石川誠，三浦浩治  
京都大学基礎科学研究所研究会「摩擦，レオロジー，地震の新展開 異なる  
階層と舞台をつなぐ」，京都大学，2012 年 11 月
15. "ナノスケールで制御された動摩擦の測定"  
井上大輔，町田慎悟，谷口淳子，鈴木勝，石川誠，三浦浩治  
第 32 回表面科学学術講演会，東北大学，2012 年 11 月
16. "光てこ AFM 探針と水晶振動子によるナノ滑り摩擦の測定"  
井上大輔，町田慎悟，谷口淳子，鈴木勝，石川誠，三浦浩治  
日本物理学会第 68 回年次大会，広島大学，2013 年 3 月

## 著者略歴

井上 大輔（いのうえ だいすけ）

1987 年 2 月 13 日 神奈川県に生まれる

2005 年 4 月 電気通信大学 電気通信学部 量子・物質工学科入学

2009 年 3 月 電気通信大学 電気通信学部 量子・物質工学科卒業

2009 年 4 月 電気通信大学大学院 電気通信学研究科 量子・物質工学専攻  
博士前期課程入学

2011 年 3 月 電気通信大学大学院 電気通信学研究科 量子・物質工学専攻  
博士前期課程修了

2011 年 4 月 電気通信大学大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻  
博士後期課程入学

2014 年 3 月 電気通信大学大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻  
博士後期課程修了予定