

超伝導薄膜上物理吸着膜のナノ摩擦における エネルギー散逸機構の研究

Nano-Scale Friction of Physically Adsorbed Films on Superconducting Thin Substrate

M21助自69

代表研究者 谷 口 淳 子 電気通信大学 大学院情報理工学研究科 基盤理工学専攻 准教授
Junko Taniguchi Associate Professor, Graduate School of Informatics and Engineering,
Department of Engineering Science, University of Electro-Communications

Recent nanoscale device developments necessitate understanding the sliding friction on a nanometer scale. The interfaces between physisorbed films and substrates have been the model systems to study the contribution of electron and phonon systems to interfacial friction. In order to study the contribution of electronic friction from the variation of interfacial friction between the normal and the superconducting phases, we have started the measurements of the interfacial friction of ^4He adsorbed on indium evaporation film using the quartz microbalance technique. We have observed a gradual decrease of friction in a wide temperature range (2.9-3.6 K), including the superconducting transition temperature $T_c \sim 3.1$ K. It was different from the previous study in which a sudden decrease of friction occurs at T_c . In a monolayer region, the decrease of friction was so significant that the adsorbed ^4He almost decouples from the oscillation of the indium substrate. Further increasing the film thickness, it becomes suppressed. In the case of physisorption, where van der Waals bonding is dominant, the electronic friction is predicted to decay rapidly with increasing the adatom-substrate distance. It may be related to the large variation of friction between above and below T_c was observed not above the monolayer but in the monolayer. However, since the variation takes place in a wide temperature range, it is necessary to examine any other origins of the variation. In addition, the measurements of surface resistivity will also be necessary since it gives us the magnitude of electronic friction in the normal phase. Expansion of the research subject to superconducting metals with a high T_c may be useful for applications such as solid lubrication in a cryogenic and vacuum environment.

研究目的

近年の素子の微細化に伴い、原子スケールにおける摩擦の素過程の解明・および摩擦の制御は喫緊の課題となっている。その中で物理吸着膜の界面摩擦は原子スケールでの摩擦のメカニズムに重要な知見を与えるものとして興味をもたれている。特に、金属基板の場合、吸着膜からエネルギーが流れる先として伝導電

子(電子摩擦)とフォノン(フォノン摩擦)の二つがあるが、その比率についてはまだ定量的に明らかになっていない。これまで、超伝導金属基板上物理吸着膜を用いて、超伝導転移温度前後における摩擦の変化から、電子摩擦についての知見を得ようとする実験的試みはなされてきたものの、再現性に欠き、統一的な見解が得られていない。本研究では、従来の超伝導金属基板(鉛)に比べ酸化しにくいインジウ

ムを基板として、これまでの当研究者らの研究から基板の状態変化に対し摩擦が大きく変化することがわかってきた⁴Heを吸着種として用いて、超伝導転移温度前後における摩擦の変化から、電子摩擦の寄与について知見を得ることを目的としている。また、先行研究では、膜厚を第1層固相に固定した測定が行われてきたが、吸着種が希ガスの場合、ファンデルワールス相互作用によって電子摩擦が生じ、その際、基板表面からの距離(膜厚)に強く依存することが理論的に予想されている。本研究では複数の膜厚を用意することで、電子摩擦の膜厚依存についての知見を得ることも目的とした。

概 要

近年の素子の微細化に伴い、原子スケールにおける摩擦の素過程の解明・および摩擦の制御は喫緊の課題となっている。その中で物理吸着膜の界面摩擦は原子スケールでの摩擦のメカニズムに重要な知見を与えるものとして興味もたれている。特に、金属基板の場合、吸着膜からエネルギーが流れる先として伝導電子(電子摩擦)とフォノン(フォノン摩擦)の二つがあるが、その比率についてはまだ定量的に明らかになっていない。これまで超伝導金属基板上物理吸着膜を用いて、超伝導転移温度前後における摩擦の変化から、電子摩擦についての知見を得ようとする実験的試みはなされてきたものの再現性に欠き、統一的な見解が得られていない。本研究では、従来の超伝導金属基板(鉛)に比べ酸化しにくいインジウムを基板として、これまでの当研究者らの研究から基板の状態変化に対し摩擦が大きく変化することがわかってきた⁴Heを吸着種として用いて、超伝導転移温度前後における摩擦の変化から、電子摩擦の寄与について知見を得ることを目的としている。

インジウム基板は、電極のついていない水晶

振動子に蒸着したものをを用いた。酸化を抑えるため、蒸着装置を乾燥窒素で解放した直後に、インジウム付き水晶を試料セルに封入し、セル内を排気した。界面摩擦の変化は水晶マイクロバランス(QCM)法により測定した。また、⁴He吸着膜が滑り出す際、振動振幅、速度、加速度の中で支配的な物理量を明らかにするために、複数のモード(1,3,5倍波)で測定を行った。インジウム試料の超伝導転移温度は、マイスナー効果の出現を相互インダクタンスの変化として観測することで得ることとした。そのために、試料セル内の水晶振動子と中心軸を合わせて、セルの両側に二つのコイルを配置し、一方のコイルに低周波数の交流電流を流し、もう一方のコイルの誘導起電力を位相検波した。試料セルは、熱伝導の良い無酸素銅で製作されており、同じく無酸素銅で作られたねじ棒で冷凍機に取り付けられている。温度測定には、酸化ルテニウム抵抗温度計を用いた。⁴He吸着膜は、3つの膜厚($\sigma_n=5, 15, 25 \text{ atoms/nm}^2$)のものをを用意した。 $\sim 10 \text{ atoms/nm}^2$ で1原子層が完了し、 $5, 15 \text{ atoms/nm}^2$ では固相が、 25 atoms/nm^2 ではその上に液相が成長していると予想される。

2.9~3.9 Kの範囲で測定を行った結果、共振周波数、Q値の逆数ともに、先行研究で報告されているような、インジウムの超伝導転移温度 T_c での急激な変化は観測されなかった。一方で、複数の膜厚において、温度を下げるにつれて、 T_c より高温のある温度 T_s 以下で共振周波数が高くなる現象が観測された。これは、 T_s 以下で吸着膜が滑っていることを意味する。 T_s は測定条件によって変化し、より強い加速度が印加されたときに高温になる傾向が見られた。

T_s 以下での周波数上昇から、摩擦の低減の大きさを調べた。1原子層領域においては、 T_s より高温でほぼ固着していた吸着膜が最低温度付近で基板振動から完全にデカップルするほど大き

な摩擦の変化が起きている。一方、さらに面密度を増やしていくと、 T_3 からの摩擦の変化が小さくなることがわかった。これは、ファンデルワールス相互作用による電子摩擦が主に吸着膜の1原子層の寄与によることに起因している可能性がある。しかし、摩擦の変化が T_6 を含む広い温度範囲にわたって起きていることから、別の要因についても今後検討していく必要があると考えている。特に、QCM測定では界面摩擦全体を観測するため、電子摩擦の寄与を評価するためには、表面抵抗率の測定も並行して行い、電子摩擦の寄与の上限を得る必要があると考えている。

本研究では従来よりも低い温度で測定を行うことにより、問題となっていた測定中のコンタミネーションを低減することができた。また、膜厚による摩擦の変化についての知見を得られたことも重要な成果といえる。一方で、吸着 ^4He の質量感度が低いため、S/Nが低いという問題点が残った。今後、より重い希ガス(ArやKr)を用いるなどの改善が必要である。

本 文

背景

物理吸着膜の界面摩擦における重要課題の一つが、吸着膜からエネルギーが流れる過程である電子摩擦とフォノン摩擦の寄与を定量的に明らかにすることである。1998年、Krimらが水晶振動子の電極上に蒸着した鉛蒸着膜上窒素吸着膜において、超伝導相で界面摩擦が常伝導相に比べ半分程度に低下することを報告した。^[1]しかし、その後のTaborekらによる追試では転移温度前後で摩擦の有意な変化が観測されず^[2]、再現性が課題となっていた。その後も吸着種にXeなどの希ガスを用いた実験が行われているが、現在に至るまで統一的な理解は得られていない。その原因として超伝導薄膜表面の質(酸化、コンタミネーション、平坦性など)が挙げ

られている。本研究では、酸化の影響を低減するため、従来主に用いられてきた鉛の代わりに、イオン化傾向の高いインジウムを用いた。また、インジウムの超伝導転移温度(3.4 K)付近では ^4He 以外の物質は凍ってしまうため、測定中のコンタミネーションを低減することが可能である。

実験

超伝導金属基板の準備

通常市販されている水晶振動子はすでに金電極が蒸着されていることが多いが、蒸着したインジウムが拡散し、電気抵抗が増加してしまう。そこで、本研究では電極のついていないものを用いた。インジウム蒸着膜の膜厚は、電極として十分な強度を持たせるため0.1 μm のオーダーとなるように調整した。また、空気にさらされる時間を短縮するため、蒸着装置を乾燥窒素で解放した直後に、インジウム付き水晶を試料セルに封入し、セル内を排気した。空気にさらされたのは10分程度であった。

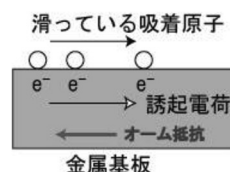


図1 電子摩擦の模式図。

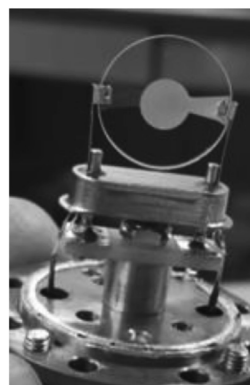


図2 インジウム付き水晶振動子。

2. 水晶マイクロバランス (QCM) 測定法

- (ア) オーバートーン水晶振動子の選択：先行研究において、鉛蒸着膜基板上の窒素吸着膜の滑りが報告されているものの、滑り出す際の振幅、速度、加速度の条件は明らかにされていない。一つの共振周波数のみでは、条件の中で、振幅、速度、加速度のどれが支配的なのかを特定できない。そこで、本研究ではオーバートーン水晶振動子を用いた。共振は基本(1)、3、5、7、9倍波まで観測されたが、7、9倍波は共振の振幅に比べて、オフセット(回路自身の共鳴など)が大きく、共振周波数の高精度な測定が困難であったため、1、3、5倍波で測定を行った。
- (イ) 測定法・条件：測定には透過法を用いた。共振周波数の追尾は、透過信号の0度成分が0となるようにフィードバックをかけることによって行った。表1は、水晶振動子の各モードにおけるQ値である。すべてのモードで 10^4 オーダーの高いQ値が得られた。また、水晶の内部抵抗による発熱で水晶振動子の温度が上がってしまう(^4He が水晶振動子上からセル内壁へ移動する)ことを避けるため、印加交流電圧は、10 mV程度に設定した。

3. 超伝導転移の測定

Krimらの実験では、界面摩擦測定用とは別に鉛が蒸着された水晶振動子を用意し、蒸着膜の抵抗を測定していた。超伝導転移温度が観測

表1 水晶振動子の各モードでのQ値、振動振幅、速度の最大値、加速度の最大値

	4 MHz	12 MHz	20 MHz
Q 値	1.2×10^4	6.2×10^4	9.4×10^4
印加交流電圧	14.0 mV	4.4 mV	14.0 mV
振動振幅	0.13 nm	11 pm	5.6 pm
最大速度	$5.2 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$1.4 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$1.1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
最大加速度	$2.1 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$	$1.6 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$	$2.2 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

された時間と吸着膜の滑りが観測された時間の間に1000 sオーダーのずれが生じ、その原因として2枚の水晶振動子の間で温度差が生じていた可能性が指摘されている。本研究では、摩擦を測定している超伝導金属基板そのものの転移温度を直接測定するために、試料のマイスナー効果を相互インダクタンスの変化として観測することにした。図3に示した測定系の模式図のように、試料セル内の水晶振動子と中心軸を合わせて、セルの外側に二つのコイル1、2を配置した。コイル1に低周波数(890 Hz)の交流電流を流し、コイル2の誘導起電力を位相検波した。

4. 極低温環境への測定系の設置

熱伝導のよい無酸素銅で製作された試料セルは、同じく無酸素銅で作られたねじ棒で1K冷凍機に取り付けられている。 ^4He ガスの導入ラインは、熱流入を抑えるため、内径0.3 mmの毛細管を使用している。また、温度測定には、酸化ルテニウム抵抗温度計を用いた。

吸着膜が基板に対して滑る際に予測される周波数・Q値の変化

吸着膜が基板に対して滑る際、最も簡単な

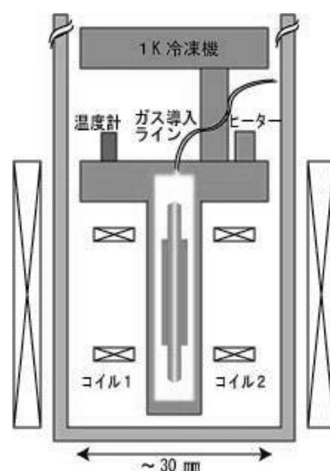


図3 測定系の模式図。

モデルとして、基板と吸着膜の間に粘性摩擦が働く、すなわち基板に対する滑り速度に比例した摩擦力が働く、というものがある。この場合、吸着膜の運動量が摩擦により $1/e$ となるまでの時間をスリップ時間 τ と呼び、共振周波数および Q 値の逆数(ΔQ^{-1})の変化は、 τ と以下のように関係づけられる。

$$\frac{\Delta f}{f_{0n}} = -\frac{\sigma}{M} \cdot \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$\Delta Q^{-1} = \frac{2\sigma}{M} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

ここで、 M , σ は水晶振動子、および吸着膜の面密度、 ω は角振動数である。共振周波数および Q 値は、 $\omega\tau$ の変化に対して、図4のような変化を示す。縦軸は吸着膜が基板に完全に固着している時の、吸着膜の質量による周波数の下がり $|\Delta f_{\max}| = \sigma/M$ で規格化している。 $\omega\tau$ が十分に小さいとき、すなわち摩擦力が十分に大きいときは、-1となり、共振周波数は吸着膜の質量に相当した下がりとなる。一方、 $\omega\tau$ が十分に大きい、すなわち摩擦力が十分小さいときには0となる。これは、吸着膜が振動から完全にでカップルしている(吸着膜の質量が有効的になくなっている)状態に相当する。基板と吸着膜の間に働く摩擦力が粘性摩擦である限り、基板の振動振幅によらず、 $\omega\tau = 1$ の時に共振周波数の変化率と ΔQ^{-1} が最大となる。

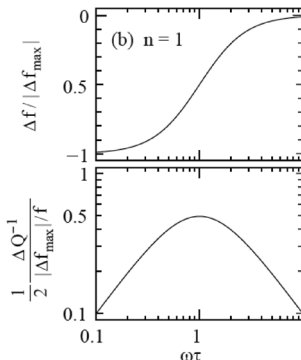


図4 $\omega\tau$ に対する共振周波数と Q 値の逆数の変化。

結果

^4He 吸着膜として、3つの膜厚(σ_n)のものを用意した。バルク ^4He は絶対零度まで固化しないが、 ^4He 吸着膜の場合、基板-吸着原子間相互作用のために、2原子層程度が固相となることが知られている。固相の厚さは基板-吸着原子間相互作用の強さによって決まり、インジウム基板上 ^4He 吸着膜の膜構造については未だ十分な研究はない。ただ、金基板上 ^4He 吸着膜の場合、 $\sim 10 \text{ atoms/nm}^2$ で1原子層が完了し、 $\sim 16 \text{ atoms/nm}^2$ で固相の上に液相が出現することが明らかにになっている。^[3] その類推から、5、15 atoms/nm^2 では固相が、25 atoms/nm^2 ではその上に液相が成長していると予想される。

各膜厚に対し、1、3、5倍波における共振周波数の温度変化を相互インダクタンス M_l とともに示したのが図5である。ここで周波数変化は、基準として用いた周波数 f_{0n} ($n (=1, 3, 5)$ はモード)で割って規格化している。また、比較のために3.7~3.8 Kで重なるようシフトしている。

相互インダクタンスの温度変化から、3.1 K付近で超伝導に転移していることがわかる。これはバルクのインジウムの転移温度(3.4 K)に比べて低い、薄膜にしたために転移温度が下がった可能性が考えられる。すべてのモード・膜厚で、インジウムの転移温度 T_c において、急激な変化は観測されず、 Q 値の逆数でも同様であった。一方で、複数の膜厚で、温度を下げるにつれて、 T_c より高温のある温度(T_s)から0 atoms/nm^2 の周波数よりも高くなる現象が観測された。

1倍波の場合、5 atoms/nm^2 では上昇が始まる温度 T_s は $3.25 \pm 0.05 \text{ K}$ 、15 atoms/nm^2 以降は $3.65 \pm 0.07 \text{ K}$ であった。また、上昇の大きさは、膜厚が大きくなるにつれて増加した。5倍波の場合も1倍波と同様に、膜厚を増すごとに、温度を下げていくにつれ、より大きく周波数が上昇する様子が観測され、 T_s は $3.55 \pm 0.05 \text{ K}$ だっ

た。3倍波は、実験上の問題で0 atoms/nm²のデータが得られなかったが、5、15 atoms/nm²がほぼ同じ温度変化を示したのに対し、25 atoms/nm²のみ、低温での周波数の上昇が観測され、 T_s は 3.3 ± 0.05 Kであった。周波数の上昇が膜厚によって有意に観測されなかった理由の一つとして、吸着ヘリウムの質量や摩擦の低減による周波数変化が、周波数のゆらぎ（絶対値の安定度）と同じオーダーであったことが考えられる。しかし複数のモードおよび膜厚で観測されたことから、 T_c より0.25-0.55 K高温で⁴He吸着膜が滑りだしている可能性は高いと考えられる。

膜厚を固定して(25 atoms/nm²で)、 T_s のモードによる違いに注目すると、3倍波に比べ、1,5倍波の値が高い。 T_s 付近では最大静止摩擦力が働いていると考えられ、表1にあるように、より強い加速度が印加された1,5倍波の方がより高温まで滑っている状態が出現した可能性が考えられる。今後、各モードで振動振幅をパラメー

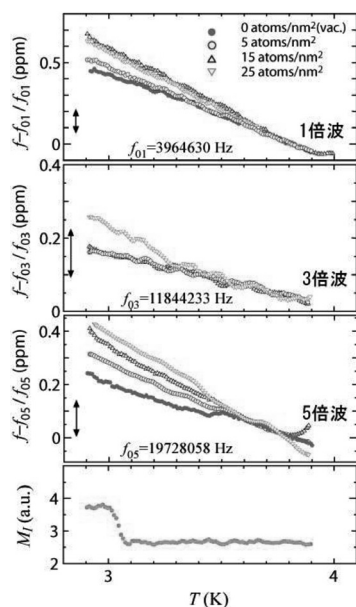


図5 1, 3, 5倍波における周波数の変化率、相互インダクタンスの温度変化。図中の矢印は10 atoms/nm²の⁴Heが吸着した時の質量による周波数の変化を示す。

タとして変化させた測定を行い、滑りはじめる加速度を比較する必要があると考えている。

膜厚に対する滑り摩擦の変化を見るために、最低温度付近の T_s からの周波数上昇を膜厚に対してプロットしたものが図6である。点線は、吸着膜が基板振動から完全にデカップルしている時の変化を示している。膜厚が薄い、特に1原子層領域では、点線とほぼ一致していることから、 T_s より高温でほぼ固着していた吸着膜が、最低温度付近では基板振動から完全にデカップルしていることがわかる。一方、さらに面密度を増やしていくと、点線を下回るようになる。すなわち、 T_s からの摩擦の変化が小さくなっていることがわかる。

ファンデルワールス相互作用による電子摩擦の場合、基板表面からの距離が離れると急速に減少することが予想されている。実際、銀の表面抵抗率のXe吸着膜による変化は、1層までは吸着膜の面密度に比例して増加するものの、1層完了以降はほとんど変化しないという実験結果が報告されている。^[4]表面抵抗率の増加は電子摩擦の増加に対応していることから、常伝導状態の電子摩擦は、吸着膜の1原子層が主に寄与していて、2層目以降の寄与が小さいことが予想される。常伝導相から超伝導相へ転移すると電子摩擦の寄与が低減するため、1原子層までは膜厚（面密度）にほぼ比例して摩擦が減少するものの、それ以降の変化はなまる

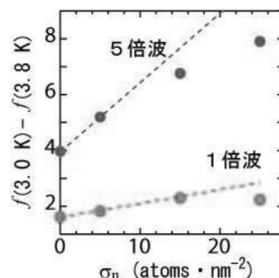


図6 低温での周波数上昇の膜厚依存

という図6のふるまいは、表面抵抗率の結果と矛盾しない。しかし、摩擦の変化が T_c のごく近傍だけでなく、広い温度範囲にわたって起きていることから、別の要因についても今後検討していく必要があると考えている。

1原子層における摩擦の変化は、粘性摩擦のモデルでは $\omega\tau \ll 1$ ($T > T_s$) から $\omega\tau \gg 1$ (最低温度付近) への変化に相当する。その過程で、図4にあるような ΔQ^{-1} のピークの出現が期待される。実際、Krimらは、摩擦の変化に伴う ΔQ^{-1} のピークを観測している。我々の測定でも、温度を下げるにつれて、周波数の変化に連動して ΔQ^{-1} も T_s 付近から低温側で0 atoms/nm²に比べて上昇する様子が観測された。ただ、S/Nが悪く、最低温度付近まではほぼ単調に増加しているのか、緩やかなピークを有しているのか不明であった。

まとめ

インジウム蒸着膜上⁴He吸着膜の界面摩擦の測定を、水晶マイクロバランス法を用いて行った。先行研究で報告された、 T_c で集中的に摩擦が変化する現象は観測されなかった。一方、 T_c を含む広い温度範囲にわたって、温度を下げるにつれて摩擦が低減するふるまいが観測された。摩擦の低減は、1原子層領域においては、最低温度付近で吸着膜が基板振動から完全にデカップルするほど大きい。それ以降は膜厚の増加とともになまっていく傾向にあった。これは、ファンデルワールス相互作用による電子摩擦が主に吸着膜の1原子層の寄与によることに起因している可能性がある。しかし、摩擦の変化が T_c を含む広い温度範囲にわたって起きていることから、別の要因についても今後検討していく必要があると考えている。本研究では従来よりも低い温度で測定を行うことにより、問題となっていた測定中のコンタミネーションを低減することができた。一方で、吸着⁴Heの質量感度と

共振周波数の揺らぎが同じオーダーのため、S/Nが悪いという問題点が残った。今後、より重い希ガスを用いるなどの改善が必要である。

参考文献

- [1] A. Dayo, W. Alnasrallah, and J. Krim, Phys. Rev. Lett. 80, 1690 (1998).
- [2] R. L. Renner, J. E. Rutledge, and P. Taborek, Phys. Rev. Lett. 83, 1261 (1999).
- [3] J. Taniguchi, K. Wataru, K. Hasegawa, M. Hieda, and M. Suzuki, AIP Conf. Proc. 850, 279 (2006).
- [4] C. Holzapfel, F. Stubenrauch, D. Schumacher A. Otto, Thin Solid Films 188, 7 (1990).

今後の研究の見通し

本研究では、インジウム蒸着膜上⁴He吸着膜の界面摩擦の測定を行った。先行研究で報告されたような T_c で集中的に摩擦が変化する現象は観測されず、超伝導転移温度 T_c を含む広い温度範囲にわたって、温度を下げるにつれて摩擦が低減するふるまいが観測された。そのため、摩擦の低減が電子摩擦の変化のみに起因するのかは特定できなかった。今後、表面抵抗率との同時測定、試料準備の両面で改善していく必要がある。前者に関しては、QCM測定では界面摩擦全体を観測するため、電子摩擦の寄与を評価するためには、あらかじめ電子摩擦の寄与の上限(常伝導相における電子摩擦)を表面抵抗率の測定から得ておく必要があるためである。後者の試料準備に関しては、ファンデルワールス相互作用によって生じる電子摩擦は、基板の電子系と吸着原子の間に酸化膜(絶縁層)が入ってしまうと大きく低減してしまうため、蒸着後、空気に触れさせずに(in situで)測定を行えるような測定系の構築が必要と思われる。また、将来的には、より高い超伝導転移温度を持つ物質を対象とした研究に展開していきたい。低温・真空環境下(宇宙空間など)での固体潤滑への応用が期待される。