

Title	水晶振動子力センサーを組み込んだ透過型電子顕微鏡法による金ナノ接点の機械特性の研究
Author(s)	石塚, 慧介
Citation	
Issue Date	2020-03-25
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/16662">http://hdl.handle.net/10119/16662</a>
Rights	
Description	Supervisor:大島 義文, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

水晶振動子力センサーを組み込んだ

透過型電子顕微鏡法による

金ナノ接点の機械特性の研究

石塚 慧介

主指導教員 大島 義文

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [マテリアルサイエンス]

令和2年3月

---

# 目次

<b>第 1 章 序論</b> .....	1
1.1 背景 .....	1
1.2 本研究の主旨 .....	6
1.3 本論文の構成 .....	7
<b>第 2 章 測定原理</b> .....	10
2.1 透過型電子顕微鏡 .....	10
2.2 AFM 法を応用した力測定 .....	13
2.3 長辺振動水晶振動子 .....	20
2.4 量子化伝導 .....	30
<b>第 3 章 実験装置および手法</b> .....	33
3.1 実験装置 .....	33
3.2 測定系 .....	37
3.3 センサー基板の作製プロセス .....	43
3.4 ナノ接点の作製法 .....	45
3.5 ナノ接点の測定法 .....	47
<b>第 4 章 力測定のための校正手法等</b> .....	48
4.1 TEM 観察を用いた LER 変位検出感度の決定 .....	48
4.2 熱ノイズ測定を用いた LER の有効ばね定数の決定 .....	53
4.3 振動振幅と測定値の関係 .....	57
4.4 まとめ .....	58
<b>第 5 章 Au ナノ接点の塑性変形プロセス</b> .....	59
5.1 実験結果概要 .....	59
5.2 解析モデル .....	63
5.3 解析結果 .....	65

---

5.4 まとめ.....	82
<b>第6章 Au ナノ接点のヤング率.....</b>	<b>83</b>
6.1 本測定手法でヤング率を取得するために.....	83
6.2 ヤング率算出手法と結果.....	84
6.3 まとめ.....	92
<b>第7章 総括.....</b>	<b>93</b>
<b>付録 A.....</b>	<b>95</b>
<b>付録 B.....</b>	<b>100</b>
<b>研究業績.....</b>	<b>102</b>
<b>謝辞.....</b>	<b>104</b>

# 第1章

## 序論

### 1.1 背景

#### 1.1.1 これまでのナノ物性測定手法

1930年代に透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)が、1980年代に走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)[1]や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)[2]のプローブ顕微鏡が発明された。後に原子分解能を達成するこれらの構造評価手法は、原子や分子のスケールで新しい材料の発見や物性解明に大きな寄与を果たしてきた。現在のナノ材料(1~100 nmの寸法を有する材料)やナノ材料の開発や制御を行う超微細加工技術であるナノテクノロジー[3]への関心の高まりの中において、これらは未だ強力な評価手法であるが、同時に新規の評価手法も求められつつある。ナノ材料の中でも特に寸法が10 nm以下の領域では、単位体積あたりの表面原子の割合(比表面積)が増加することにより、材料全体の性質として、材料表面の特性が強くなり現れることが知られている[4-5]。つまり、同じ原子や分子で構成された材料でも、バルク材料とナノ材料では物性が大きく異なることがある。このような比表面積が非常に大きい材料に見られる特殊な物性は表面効果(界面効果)と呼ばれ、今日の様々な分野で研究対象となっている。近年では、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)の作製技術を応用し、構成要素にナノ材料を用いたNEMS(Nano Electro Mechanical Systems)[6]の研究が盛んに行われている。機械要素の小型化には機械応答速度の向上、消費電力の低減などのメリットがある。しかし、前述のようにマクロスケールとナノスケールでは材料物性に変化が生じることから、ナノ材料のヤング率、弾性ひずみ、塑性ひずみなどの基礎的な機械的性質の理解はデバイスの構造小型化、信頼性、適切な設計のために必要不可欠である。ゆえに、ナノスケール金の機械的性質を解明することには大きな意義がある。ナノデバイスの構成材料、またはデバイスと電源との接続材料として最良候補の一つに金が考えられている。金は銀、銅に次ぐ高い電気伝導率をもち、かつ、耐食性、展性/延性に優れているといった特性を有しているからである。

TEMの強みの一つは、像観察の即時性にある。そのため、古くから他のシステムと組み合わせたin-situ計測が行われてきた。Tatlockらは、TEMカラム内に環境制御セルを導入し、試料へのガス導入や温度制御を行うことで硫化タンタルのインターカレーションの研究を行った(図1.1)[7]。Bakerは化学反応セルを用いて、触媒反応の研究を

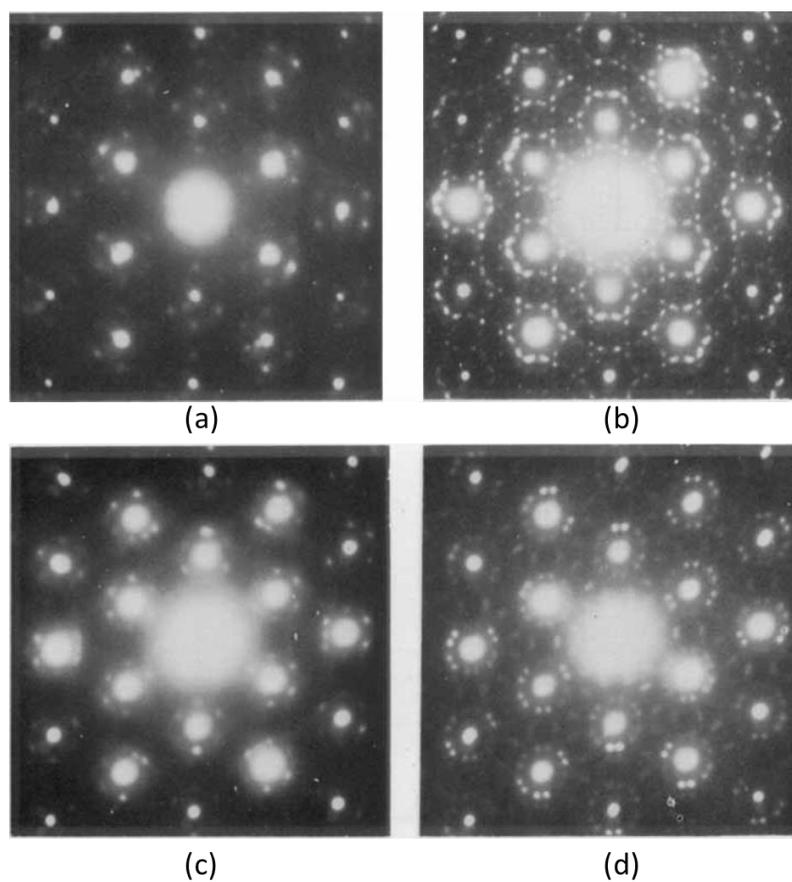


図 1.1 セルに  $\text{N}_2\text{H}_4$  導入後の  $1\text{T-TaS}_2$  の電子線回折像[7]  
 (a) 80 K、 (b) 室温、 (c) 360 K、 (d) 湿った空気と反応後

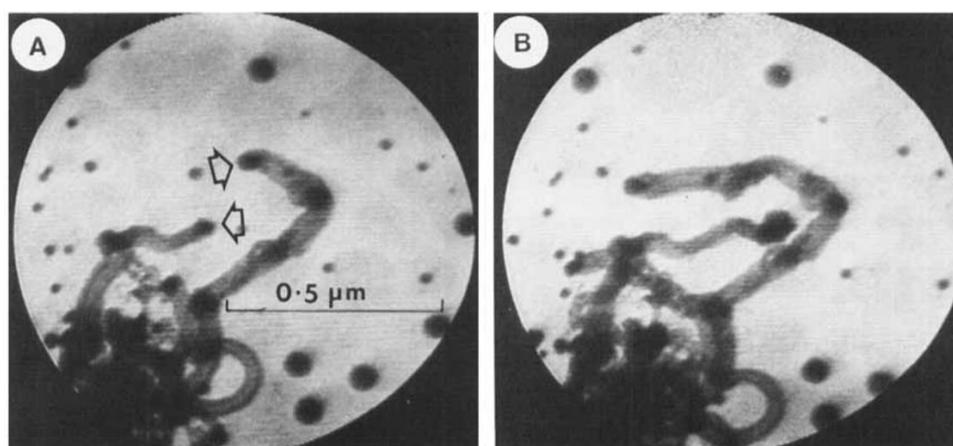


図 1.2 コバルトを触媒としたカーボンフィラメントの成長[8]  
 像 A, B の撮像間隔は 10 s

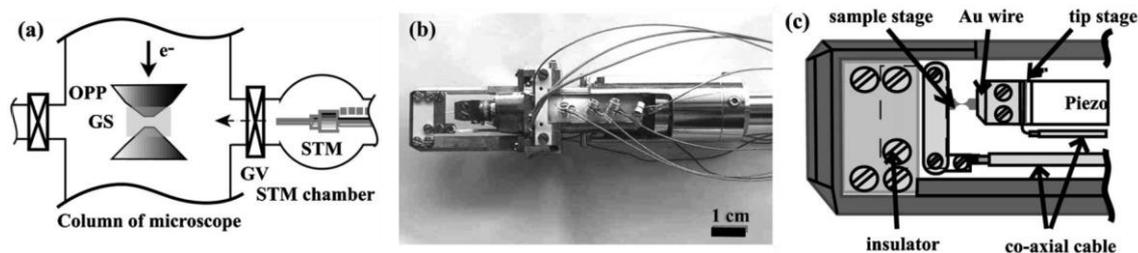


図 1.3 TEM-STM[11]

行った (図 1.2) [8]。Póczy らは、薄膜成長のその場観察を行い、ガス状汚染が結晶化の速さに大きく影響することを明らかにした[9]。2000 年前後には、TEM 試料室内にプローブ顕微鏡の機構を導入した手法が開発されている。Onishi らは、TEM にミニチュア STM を組み込んだ手法 (TEM-STM 法) を開発し、金ナノ接点の量子化コンダクタンスの研究を行った[10]。これにより、接点の変形に対応してコンダクタンスが不連続に変化することを明らかにした。当該手法は、シングルナノスケールの構造物であるナノ接点を観察し制御しながら変形させられる。この点において、それまでにナノ接点研究に用いられた手法と比較して非常に優れている。Oshima らは、TEM-STM 法 (図 1.3) を用いて、金ワイヤーの引き伸ばし方向と結晶方位の関係によって金ナノ接点を取りうる接点構造やコンダクタンスの変化が異なることを明らかにした[11]。引き伸ばしが[110] 方位の場合、ナノ接点は最終的に原子ワイヤー状となり、この時コンダクタンスは量子化準位の整数倍に表れ階段状の変化を示す。一方、[100] 方位に引き伸ばした場合、接点形状は *bottleneck* となり、そのコンダクタンス変化は明瞭な階段状にはならないことが見出された。

*in-situ* TEM 法は、試料の変形や動きが観察可能であるため、力学物性の観察においても力を発揮する。Poncharal, Wang らは、TEM 観察下において電場を用いてカーボンナノチューブを変位または振動させ、その量を TEM 像から読み取ることで弾性率を明らかにしている[12,13]。Tang らは、プローブを用いて窒化ホウ素ナノチューブの引張試験を行い、機械特性を調べた[14]。Chen らは、ガリウムヒ素/アモルファスアルミナのコア/シェルワイヤーに圧縮試験を実施し、ヤング率を求めた[15]。近年では、測定に必要な素子 (配線、力検知系、駆動系など) を MEMS チップに統合して TEM 試料ホルダーに組み込む例も増えている[16-20]。

STM、AFM は、単なる顕微鏡としてだけではなく、ナノスケールの物性測定にも応用されている。STM の場合は、走査型トンネル分光法 (Scanning Tunneling Spectroscopy: STS) [21-23]が挙げられる。STS は STM の走査を間欠的に停止させながら、探針 - 試料表面間の印加電圧 - トンネル電流特性を測定する。トンネル電流の大きさは、試料の表面電子状態密度を反映しており、これを印加電圧で微分した量などから、表面電子密度のエネルギーに対する分布を知ることができる。これにより、試料表面形状と表面電子

状態密度を一度に取得できる。AFM の場合は、ナノスケールの力学測定に応用されている。直径が数十から数百 nm のナノワイヤーに対して、曲げ試験（金ワイヤー[24]、酸化亜鉛ワイヤー[25]、ニッケルワイヤー[26]）が行われた。しかし、特筆すべきはシングルナノ以下のスケールでの力学的性質の測定に用いられている点であろう。Agraitらはナノ接点の塑性変形を観察し、接点に印加された力と電気伝導から、接点のヤング率と降伏応力を見積もった[27,28]。Untiedtらは半径 2 nm 以下の金ナノ接点に対して力学/電気伝導同時測定を実施し接点の変形機構について研究を行った[29]。Rubio-Bollingerらは金の原子鎖の力学測定を行い、原子鎖の破断に要する力がバルク中の結合の2倍以上になる可能性を示唆した[30]。

### 1.1.2 力学物性の測定手法と課題

力学物性を測定する手法は、曲げ手法[12,13,24-26]、引張・圧縮法[14,15,27-32]、ナノインデンテーション法[33-35]、共振法[12,13]に大別できる。測定機構のジオメトリから組み合わせに不適当なインデンテーション法以外の手法は、これまでに TEM を組み合わせた測定が行われている。しかしながら、これらは TEM を十分に活かしているとは言い難い。図 1.4 に該当する手法で撮像された TEM 像を示した。低倍率での撮像となっており、原子分解能は無い。測定の前後に高分解能像を得ることは可能と考えられるが、測定中の高分解能観察は難しいと言える。共振法（図 1.4 a）は明らかであるが、曲げ手法（図 1.4 b）、圧縮法（図 1.4 c）も試料の変位が大きいため、測定中に高分解能観察を続けることは困難であると考えられる。ナノ材料の物性は、表面構造や結晶方位、結晶性などに対して敏感である。力学測定は、測定の操作がそれらを変えてしまう可能性がある。ゆえに、材料の高分解能観察を行いながら力学物性の測定が可能な手法は大きなアドバンテージを持つ。

TEM と組み合わせず、プローブ顕微鏡単体で行われた力学測定[27-30]は、引張距離が数 nm のスケールで測定を行っている。このような測定であれば、測定中も高分解能観察が可能であると考えられる。しかし、これらの手法は力の検出にカンチレバーを用いている。カンチレバーによる力の検出は、フックの法則に基づいて行う。つまり、カンチレバーの変位を正確に検出する機構が別途必要になる。TEM の試料室は、通常ごく狭い。TEM への組み込みを考えた場合、複雑な機構は障害になる。本研究では、この問題を解決するため、力の検出に水晶振動子を用いる。水晶振動子は圧電素子であるため、変位（ひずみ）の検出は、導線だけで行える。また、水晶振動子は、周波数変調（Frequency modulation: FM）AFM[36]に使用される力センサーである。FM 法を力学測定に応用した場合、測定可能な量はばね定数の次元の量となることも利点となる。ナノ材料のばね定数を測定しようとした場合、ナノスケールの材料寸法の数パーセントのひずみを正確に測定しなければならないからである。水晶振動子には、振動の精度が高く、

小振幅で測定が行える長辺振動水晶振動子（Length Extension Resonator: LER）[37]を使用する。

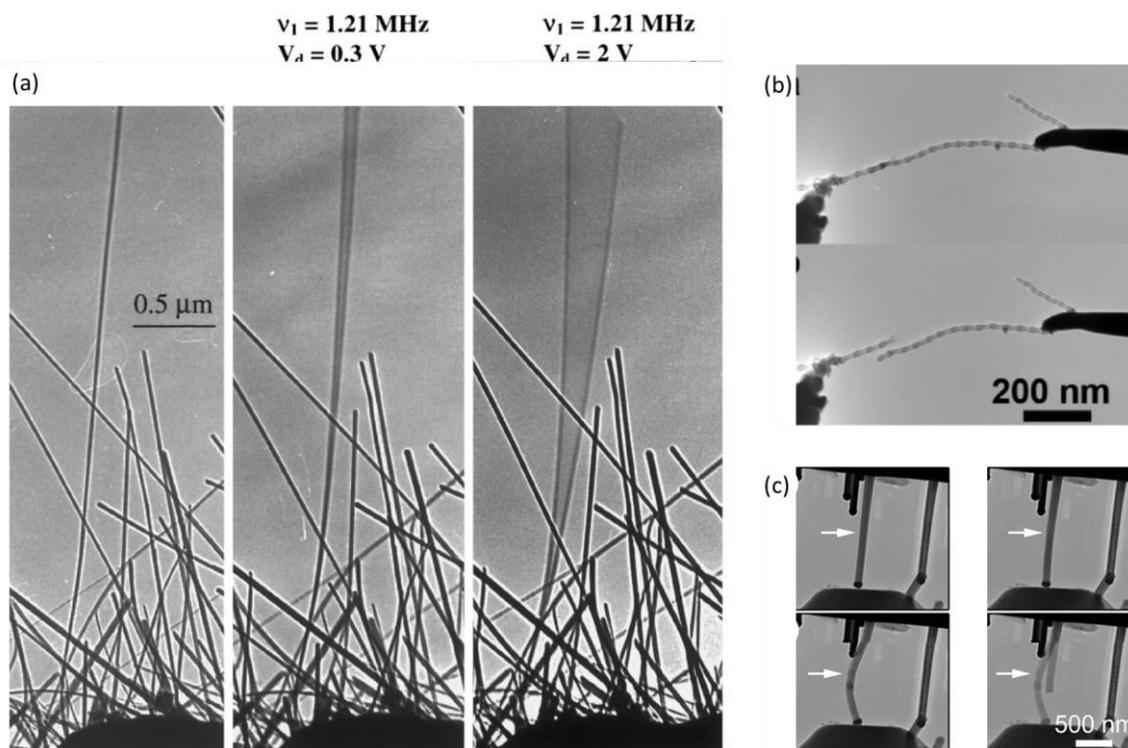


図 1.4 試料及び観察スケール (a) [13] (b) [14] (c) [15]

### 1.1.3 ナノ物性の計算・理論研究

昨今の計算機の高速化、大容量化に伴い、シミュレーションによる材料や構造物の諸特性を予測が可能となってきた[38]。ナノ材料の物性解明に対し、計算・理論的手法を用いた力学物性に関する研究の多くは分子動力学(Molecular Dynamics: MD)シミュレーション法を使用している。金属ナノ材料に限らず、シリコンなどの半導体ナノ材料の物性評価にも MD 法は用いられる[39,40]。金属ナノ材料の場合、金[41-45]、銀[46]、銅[47,48]、アルミ[49]、テルル化ビスマス[50]などの産業的に応用が見込まれる金属を中心に研究報告がなされている。第一原理計算があまり見られない要因として、材料として意味のある大きさで、かつ、ナノスケールのサンプルは計算量が大きくなってしまいうためであると考えられる。第一原理計算結果が出揃っていない現状において、信頼性のある実験結果を提供できれば、理論計算分野の発展にも寄与できると考えられる。

## 1.2 本研究の主旨

本研究の主旨は以下の2点である。

- ◆ TEM と FM-AFM を組み合わせた、シングルナノスケールでの高分解能観察と同時に行える力学測定手法を開発する。  
装置の開発、測定システムの開発、測定の信頼性担保のための校正手法の確立を行う。
- ◆ 上記手法により、Au ナノ接点の力学特性の測定を行う。  
近年、ナノ接点を用いて摩擦の起源探索が注目されている[51]。そこで、接点の塑性変形機構について知見を得ることを目的とする。

## 1.3 本論文の構成

### 第1章

研究の背景・目的と論文の構成を述べる。

### 第2章

研究全般に関わる測定原理について記述する。

### 第3章

実験装置および測定手法について述べる。

### 第4章

測定に用いるセンサー（LER）の校正手法について述べ、校正結果を記す。

### 第5章

Au ナノ接点の塑性変形プロセスについて述べる。塑性変形のモデルを用い、測定データと比較検討することで変形プロセスを明らかにする。

### 第6章

Au ナノ接点のヤング率について述べる。測定データからヤング率算出を行う手法を提案し、算出結果を記す。

### 第7章

以上を総括する。

## 参考文献

- [1] G. Binnig and H. Rohrer, *Surface Science* **126**, 236 (1983).
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Physical Review Letter* **56**, 930 (1986).
- [3] N. Taniguchi, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part2*, Japan Society of Precision Engineering, p.18 (1974).
- [4] M. A. Meyers and K. K. Chawla, *Mechanical behavior of materials*, Cambridge university press, (2008).
- [5] N. Agrait, *Physical Reports* **377**, 81 (2003).
- [6] H. G. Craighead, *Science* **290**, 1532 (2000).
- [7] G. J. Tatlock and J.V. Acrivos, *Philosophical Magazine B* **38**, 81 (1978).
- [8] R. T. K. Baker, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **19**, 161 (1979).
- [9] J. F. Pócza, A. Barna, P. B. Barna, I. Pozsgai and G. Radnóczy, *Japanese Journal of Applied Physics* **13**, 525 (1974).
- [10] H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
- [11] Y. Oshima, K. Mouri, H. Hirayama and K. Takayanagi, *Surface Science* **531**, 209 (2003).
- [12] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte and W. A. de Heer, *Science* **283**, 1513 (1999).
- [13] Z. L. Wang, P. Poncharal and W. A. de Heer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1025 (2000).
- [14] D. -M. Tang, C. -L. Ren, X. Wei, M. -S. Wang, C. Liu, Y. Bando and D. Golberg, *ACS Nano* **5**, 7362 (2011).
- [15] Y. Chen, Q. Gao, Y. Wang, X. An, X. Liao, Y. -W. Mai, H. H. Tan, J. Zou, S. P. Ringer and C. Jagadish, *Nano Letters* **15**, 5279 (2015).
- [16] M. A. Haque and M. T. A. Saif, *Sensors and Actuators A* **97-98**, 239 (2002).
- [17] A. Nafari, D. Karlen, C. Rusu, K. Svensson, H. Olin and P. Enoksson, *Journal of Microelectromechanical System* **17**, 328 (2008).
- [18] R. Agrawal, B. Peng, E. E. Gdoutos, and H. D. Espinosa, *Nano Letter* **8**, 3668 (2008).
- [19] H. D. Espinosa, R. A. Bernal and T. Filleter, *Small* **8**, 20 (2012).
- [20] C. Cao, J. Y. Howe, D. Perovic, T. Filleter and Y. Sun, *Nanotechnology* **28**, 28LT01 (2016).
- [21] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, *Physical Review Letters* **56**, 1972 (1986).
- [22] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio and A. P. Fein, *Surface Science* **181**, 295 (1987).
- [23] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, *Surface Science* **181**, 346 (1987).
- [24] B. Wu, A. Heidelberg and J. J. Boland, *Nature Materials* **4**, 525 (2005).
- [25] C. Q. Chen and J. Zhu, *Applied Physics Letters* **90**, 043105 (2007).
- [26] L. Wang, P. Liu, P. Guan, M. Yang, J. Sun, Y. Cheng, A. Hirata, Z. Zhang, E. Ma, M. Chen and X. Han, *Nature Communications* **4**, 2413 (2013).

- 
- [27] N. Agraït, G. Rubio, and S. Vieira, *Physical Review Letterw* **74**, 3995 (1995).
- [28] N. Agraït, G. Rubio and S. Vieira, *Langmuir* **12**, 4505 (1996).
- [29] C. Untiedt, G. Rubio, S. Vieira and N. Agraït, *Physical Review B* **56**, 2154 (1997).
- [30] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, Agraït, K. W. Jacobsen and S. Vieira<sup>1</sup>, *Physical Review Letters* **87**, 026101 (2001).
- [31] J.-H. Seo, Y. Yoo, N.-Y. Park, S.-W. Yoon, H. Lee, S. Han, S.-W. Lee, T.-Y. Seong, S.-C. Lee, K.-B. Lee, P.-R. Cha, H. S. Park, B. Kim, and J.P. Ahn, *Nano Letters* **11**, 3499 (2011).
- [32] F. Xu, Q. Q. Qin, A. Mishra, Y. Gu, and Y. Zhu, *Nano Research* **3**, 271 (2010).
- [33] J. D. Kiely, and J. E. Houston, *Physical Review B* **57**, 12588 (1998).
- [34] X. Li, H. Gao, C. J. Murphy, and K. K. Caswell, *Nano Letters* **3**, 1495 (2003).
- [35] G. Feng, W. D. Nix, Y. Yoon, and C. J. Lee, *Journal of Applied Physics* **99**, 074304 (2006).
- [36] F. J. Giessibl, *Reviews of Modern Physics* **75**, 949 (2003).
- [37] T. An, T. Eguchi, K. Akiyama and Y. Hasegawa, *Applied Physics Letters* **87**, 133114 (2005).
- [38] 尾方 成信, 第一原理分子動力学法とその応用 日本ゴム協会誌 第 72 巻 647-652 (1999).
- [39] K. Kang and W. Cai, *Philosophical Magazine* **87**, 2169 (2007).
- [40] K. Kang and W. Cai, *International Journal of Plasticity* **26**, 1387 (2010).
- [41] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, and K.W. Jacobsen, *Physical Review B* **57**, 3283 (1998).
- [42] J. K. Diao, K. Gall, and M. L. Dunn, *Nano Letters* **4**, 2431 (2004).
- [43] H. S. Park, K. Gall, and J. A. Zimmerman, *Journal of Mechanics and Physics of Solids* **54**, 1862 (2006).
- [44] Y. -H. Wen, Y. Zhang, Q. Wang, J. -C. Zheng, Z. -Z. Zhu, *Computational Materials Science* **48**, 513 (2010).
- [45] C. -D. Wu and H. -W. Tsai, *Journal of Molecular Modeling* **23**, 114 (2017).
- [46] B. Mortazavi, A. A. Khatibi and C. Politis, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **6**, 644 (2009).
- [47] W. Liang, M. Zhou and F. Ke, *Nano Letter* **5**, 2039 (2005).
- [48] A. J. Cao, Y. G. Wei, and S. X. Mao, *Applied Physics Letters* **90**, 151909 (2007).
- [49] Y. Liu, D. Shao, Y. Zeng, W. Wang and M. Lu, *Advances Intelligent Systems Research* **136**, 139 (2016).
- [50] Y. Tong, F. J. Yi, L. S. Liu, and Q. J. Zhang, *Journal of Electronic Materials* **39**, 1730 (2010).
- [51] 佐藤 隆昭, 藤田 博之, 実接触点のその場観察について 表面科学 38 巻 105-110 (2017).

## 第2章

# 測定原理

### 2.1 透過型電子顕微鏡

本研究では透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を使用する。TEM はナノ構造評価に不可欠なツールとして多くの分野で用いられている。TEM の特徴は、アトムオーダーの高い空間分解能で物質の結晶 (非晶) 構造を視覚的に評価できる点であり、例えば半導体のヘテロ接合部の欠陥構造評価や金属材料の粒界偏析物の同定などに威力を発揮している。また、本研究ではナノ領域の実空間像を得ることを主な目的として TEM を使用しているが、TEM は試料の特定領域の実空間像と電子回折像を得ることに加えて、エネルギー分散特性 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) や電子エネルギー損失スペクトル法 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS) など分析電子顕微鏡 (Analytical Electron Microscope: AEM) として試料の化学組成や電子状態の分析を高い空間分解能で行えることも大きな特徴である。

(薄膜) 試料に入射された電子線によって、透過電子や散乱電子、あるいは、特性 X 線などとして試料の情報を外部に運び出すことができる。このうち、透過電子や弾性散乱電子(透過するもの、反射するもの)、2次電子からは試料の形態や原子構造の情報が得られ、それぞれ TEM や走査透過型電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM)、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 像の観察に利用される。一方、特性 X 線や非弾性散乱電子は、それぞれ EDS、EELS による分析に用いられる。

#### 2.1.1 結像

図 2.1 に示すように、試料に入射した電子波は Bragg 条件を満たすと入射方向から  $2\theta$  異なる方向に回折波を生じる。試料後方の対物レンズによって透過波と回折波を収束すると、後焦点面には透過波と複数の回折点(それぞれある  $2\theta$  の値に対応する) が形成される。これらの回折点の集まりが回折図形である。後焦点面を通過した電子は対物レンズの像面に達すると顕微鏡像を形成する。

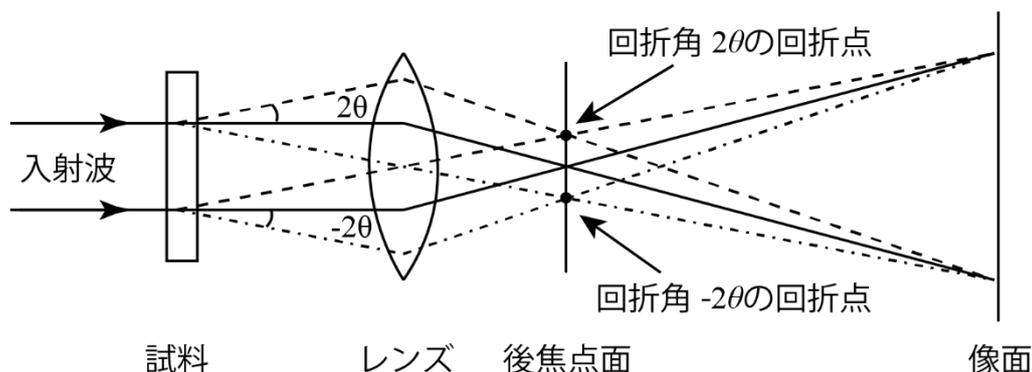


図 2.1 レンズによる結像の模式図

透過波を実線、回折角 $2\theta$ の回折波を点線、 $-2\theta$ の回折波を鎖線で示した。

### 2.1.2 光学系

電子顕微鏡の光学系を図 2.2 に示す。電子銃から放出された電子線は、集束レンズにより集束されて試料に入射する。試料を透過または試料で回折した電子は対物レンズで集束され、後焦点面には電子回折図形を、像面には試料を射影した像をそれぞれ形成する。(a) のように対物レンズの像面を中間レンズと投射レンズで拡大すると、観察面（蛍光版、カメラ）状に顕微鏡像が得られ、(b) のように対物レンズの後焦点面を拡大すると電子回折図形が得られる。本研究では、カメラで顕微鏡像を記録することでナノ接点の構造を評価した。

### 2.1.3 照射系

照射系は電子銃部と照射系レンズ部から構成される。電子銃部は電子を発生させ、発生した電子を集束・加速する部分である。電子を発生させる電子源は熱電子放出型と電界放出型に分類できる。さらに熱電子放出型はタングステン型と LaB6 型に分類され、電界放出型はショットキー型と冷陰極電界放出型に分類される。一般的に、タングステン型、LaB6 型、ショットキー型、冷陰極電界放出型の順に輝度は高くなり、電子のエネルギー幅、ビーム径は小さくなる。

TEM で用いる電子線は、一般的に数十から数百 kV の加速電圧で加速されている。これに対して電子の静止エネルギーは、およそ 511 keV であるため、TEM で用いる電子線は相対論効果を考慮して扱う必要がある。例えば、電圧  $V$  で加速された電子の波長  $\lambda$  は、相対論的エネルギー保存則： $E^2 = (eV + m_0c^2)^2 = m_0^2c^4 + c^2p^2$  と物質波の式： $\lambda = h/p$  から、以下の式で表現できる。

$$\lambda = \frac{h}{2m_0eV\{1 + eV/(2m_0c^2)\}} \quad (2.1)$$

ここで、 $e$ 、 $m_0$ 、 $c$ 、 $p$  および  $h$  はそれぞれ素電荷、電子の静止質量、光速、電子の相対論的運動量およびプランク定数である。この式を用いると、波長は加速電圧 80 kV および 200 kV において、それぞれ 0.042 Å、及び 0.025 Å となる。このように原子（格子間隔）に比べても十分に小さい波長を持ちながらも、荷電粒子であるために電場・磁場レンズによって結像が容易であることが、電子線を用いた顕微鏡法の利点と言える。

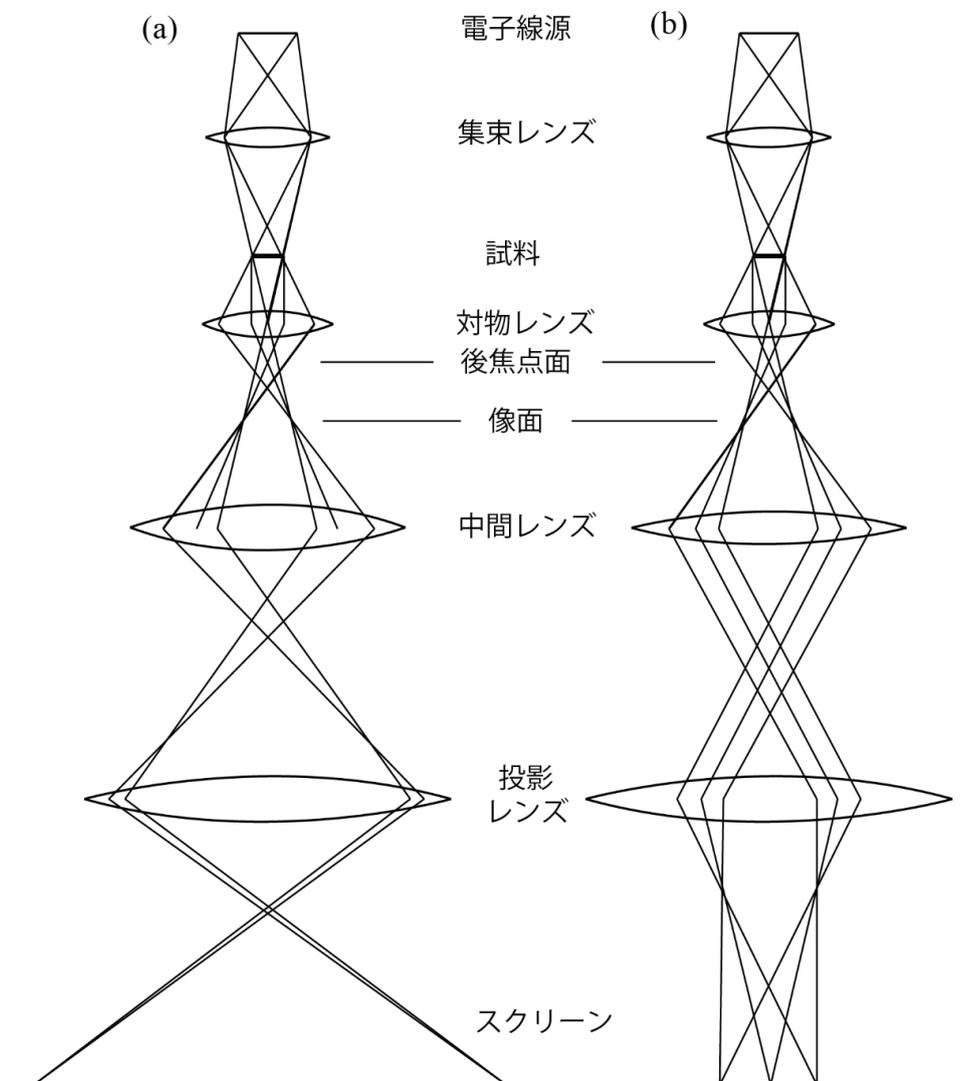


図 2.2 (a) 対物レンズの像面を拡大すると顕微鏡像が得られる。  
(b) 対物レンズの後焦点面を拡大すると回折図形が得られる。

## 2.2 AFM 法を応用した力測定

FM 法は、非接触（ノンコンタクトモード）AFM で用いられる力測定手法である。本節では、他の代表的な原子間力顕微鏡手法であるコンタクトモードに触れたのちに FM 法について概説し、本研究目的に照らし合わせて両者を比較する。

### 2.2.1 コンタクトモード AFM

コンタクトモード AFM は、自由端に探針を取り付けた片持ち梁（カンチレバー）が試料との間に働く力により変形する量（カンチレバーの反り量）を検出するという機構を持つ。反り量の検出には光てこ方式を用いることが現在では一般的である。探針と試料の間に働く力が一般的に原子間力と呼ばれているため原子間力顕微鏡（AFM）の名が付けられた。

2 つの中性原子の間にはその距離に応じて図 2.3 のように力が作用する。2 つの原子の間が長距離の場合はファンデルワールス(Van der Waals; VdW) 力が引力として働き、両者が接近すると化学結合力がより強い引力として働く。また、両者の電子が重なるほど接近すると、パウリの排他律による強い統計的斥力が働く。化学結合力が働く距離より原子同士が接近すると、距離の変化に対して原子間力が大きく変化する。コンタクトモード AFM では斥力領域でこれを利用し、探針先端と試料表面の原子間力が一定になるような探針に対する試料位置を探索しながら表面を走査することで、高さ方向に高い分解能を持った情報を得ることができる（力の測定にある程度の誤差があっても、対応する距離誤差は小さい）。

測定の模式図を図 2.4 に示した。探針と試料の間に作用する力の大きさは、フックの法則に従いカンチレバーの反り量と対応する。ピエゾ素子を使用して試料を  $z$  方向に移動させ、カンチレバーが任意の反り量になる位置を  $xy$  平面上の各点で探索することにより、表面の凹凸像を得ることができる。カンチレバーの反り量を知るためにはレーザーと分割フォトダイオードを用いる。カンチレバーの片面、または、両面は通常金でコーティングされており小さな鏡になっている。カンチレバーにレーザーを照射すると反射光の向きは反り量によって変化する。任意の反り量でのフォトダイオード状の反射光位置を基準とし、試料位置  $z$  にフィードバックをかけることで、カンチレバーが任意の反り量になる  $z$  を探索する。

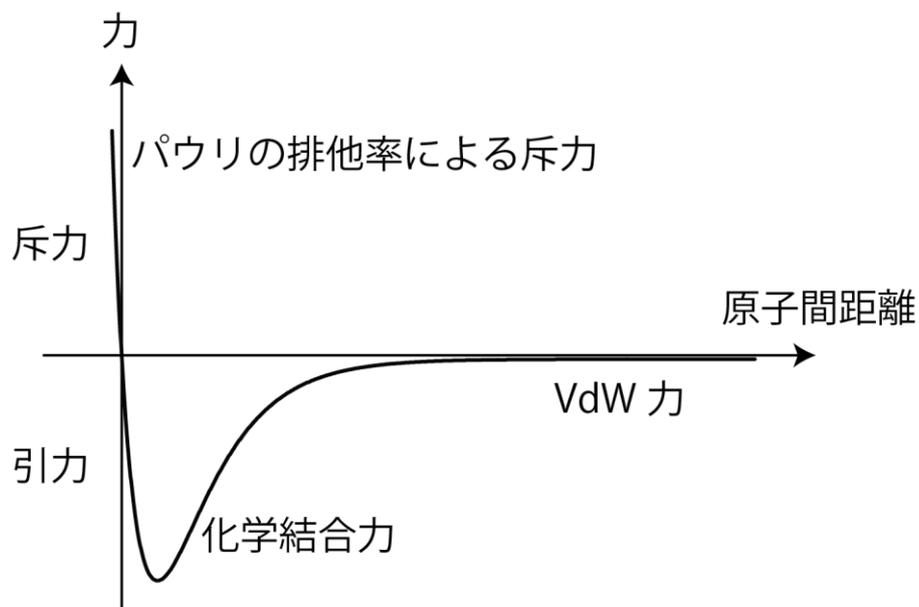


図 2.3 2 原子の間に働く力の模式図

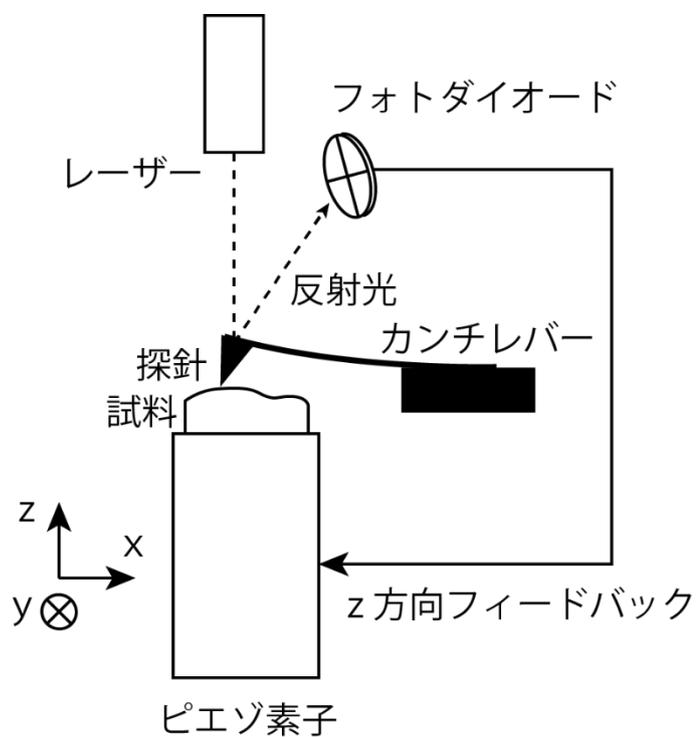


図 2.4 斥力領域で測定を行っているコンタクトモード AFM の模式図

ここまで、表面観察について述べたが、コンタクトモードはもちろん力学測定にも応用できる。この場合はフィードバックをかけず、カンチレバーの反り量とばね定数からカンチレバーに、すなわち探針先端部に作用している力を知ることができる。このとき力の分解能は反り量の計測分解能とカンチレバーのばね定数で決まる。力の分解能を向上させるための方法の一つは、反り量の計測分解能を向上させることである。もう一つは、小さなばね定数を持つカンチレバーを使用することである。ばね定数が小さいほど単位力あたりのカンチレバー反り量は大きくなり、力の分解能向上が見込める。しかし、原子間力のような距離依存性を持つ力に対して、小さなばね定数のカンチレバーを使用した測定には、力学測定が行えない領域が広がる問題がある。測定が可能、とは、測定する力とカンチレバーの復元力が釣り合っている状態が安定して存在することである。釣り合いの状態であればフックの法則により求まるカンチレバーの復元力の大きさはそのまま、カンチレバーが感じている力の大きさととなる。測定する力として、先ほど紹介した原子間力を仮定し、試料表面とカンチレバーの探針先端に作用するとする。試料表面を原点とし、力を受けていない時の探針先端の座標を  $z_0$ 、力を受けた時の座標を  $z$  とする。カンチレバーのばね定数を  $k$  とすると、カンチレバーの復元力は  $F_c(z, z_0) = -k(z - z_0)$  である。原子間力を  $F_A(z)$  と表記すれば釣り合いの式は、

$$F_A(z) + F_c(z, z_0) = 0 \quad (2.2)$$

$$F_A(z) = k(z - z_0) \quad (2.3)$$

となる。図 2.5 には、 $F_A(z)$  を実線で示し、 $-F_c(z, z_0)$  を点線で示す。これらの交点は、試料-探針距離が異なるいくつかの  $z_0$  における釣り合い可能な状態を表している。交点の  $z$  軸座標は釣り合い状態におけるカンチレバーの変位を示す。なお、 $z_a < z_b < z_c < z_d < z_e$  である。 $z_0 = z_a$  の時、釣り合い可能な状態は a で示される 1 点のみである。 $z_0$  の値を増加させると、 $z_0 = z_b$  では b, b' のように 2 点になり、 $z_b < z_0 < z_d$  では c, c', c' のように 3 点の釣り合い可能な状態が現れる。さらに  $z_0$  を増加させると、 $z_0 = z_d$  で d, d' のように 2 点になり、これより大きな  $z_0$  では、e のように 1 点に戻る。次に、 $z_0$  を  $z_a$  から  $z_e$  まで変化させた(試料とカンチレバーを引き離れた)場合に、実現可能な釣り合い状態を考える。 $z_a \leq z_0 < z_b$  では、 $z_0$  に対してただ一つに定まる釣り合い可能状態が a と b の間に連続的(釣り合い状態におけるカンチレバー変位  $z$  が連続的)に存在するため、釣り合いはこれらの状態を順次遷移する。 $z_b \leq z_0 \leq z_c$  では、 $z_0$  に対して複数の釣り合い状態が存在するが、大きな外乱が無い限りは、 $b \rightarrow c \rightarrow d$  と連続的に遷移する。 $z_d < z_0 \leq z_e$  では、 $z_0$  に対して釣り合い状態が 1 つになるため、釣り合い状態は  $d' \rightarrow e$  の間を連続的に遷移する。よって、試料とカンチレバーを引き離れた場合に実現される釣り合い状態の遷移は、 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow d' \rightarrow e$  となるが、このうち  $d \rightarrow d'$  の遷移は不連続である。そのため、カンチレバーの変位は不連続に変化し、探針が試料から突然離れる。また、図中の c', b', c' で表される釣り合い状態を経ることはない。この現象は Jump-off-contact と呼ばれる。

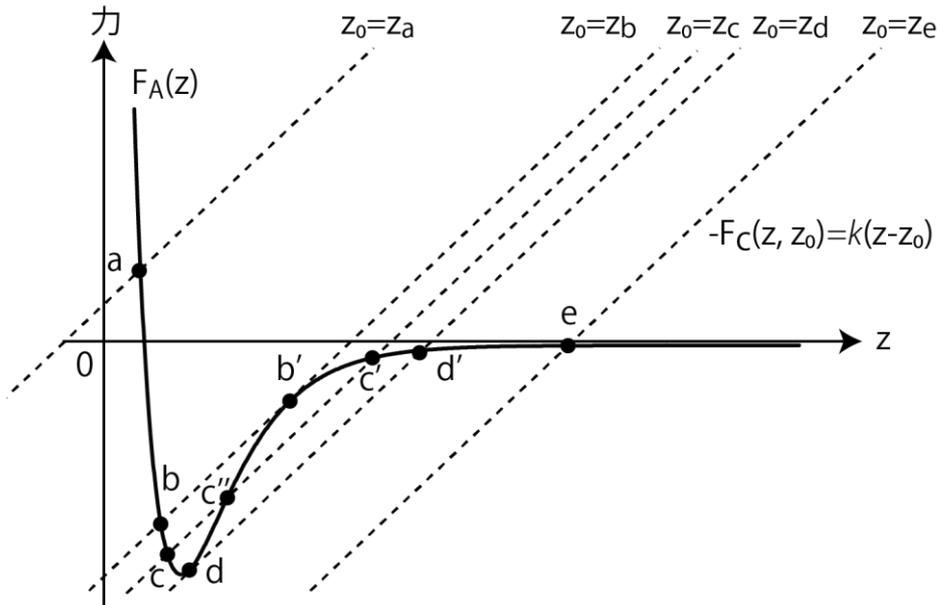


図 2.5 カンチレバーの弾性力と原子間力の釣り合いについて

一方、試料とカンチレバーを近づけていった場合の釣り合い状態の遷移は、 $e \rightarrow d' \rightarrow c' \rightarrow b' \rightarrow b \rightarrow a$  となる。この場合は、 $b' \rightarrow b$  の遷移が不連続となり、探針と試料が突然接触する。この時、 $c''$ ,  $d$ ,  $c$  で表される釣り合い状態を経ることはない。こちらの現象は **Jump-to-contact** と呼ばれる。以上から、試料と探針を引き離れた場合も近づけた場合もカンチレバーの位置が不連続に変位する領域が存在する。これらの領域では釣り合いの力(=原子間力)を測定することができない。図 2.5 では  $F_A(z)$  のうち、点  $d$  と点  $b'$  の間は測定不可能である。また、図中の点線の傾きはカンチレバーのばね定数  $k$  であるため、ばね定数が小さい程、測定不可能な領域が広がり、大きい程狭くなる。

### 2.2.2 FM-AFM

コンタクトモードの説明では、原子間距離がごく小さい時、原子間力が距離に対して敏感であることを利用して像を得ていると述べた。つまり、原子間力でなくとも、原子、または表面間距離に敏感な量を用いて表面の高分解能観察が行える。例えば、走査トンネル顕微鏡 (STM) はトンネル電流を利用しており、ここで紹介する FM-AFM も原子間力そのものではない別の量を利用している。2 原子間の相互作用ポテンシャルは以下のようなモデルで考えられている。

$$U_L(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

$$U_M(r) = D_e(e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}) \quad (2.5)$$

ここで、(2.4) 式は、レナードジョーンズポテンシャルであり、 $\epsilon$  と  $\sigma$  はそれぞれポテンシャルの深さと粒子径に関係のあるパラメータである。また、(2.5) 式はモースポテンシャルであり、 $r_e$  は平衡間原子距離、 $D_e$  と  $a$  はそれぞれポテンシャルの深さと広さに関係するパラメータである。双方とも  $r$  は原子間距離である。原子間力はこれらを距離  $r$  で微分したものであるとみなせ、これは  $r$  が小さい領域で急激な変化を示す。では原子間力をさらに微分したばね定数の次元の値はどうであろうか。式を見ると、この値も原子間力同様に距離に対して急激な変化を示すであろうことは予想できる。これを利用しているのが周波数変調型原子間力顕微鏡(FM-AFM) である。

FM-AFM は、センサーを振動させながら試料表面に接近させ、センサーと試料の間に作用する相互作用をセンサーの共振周波数の変化として検出する手法である。一般的には探針と試料が離れた状態で測定が行われることから、先に述べたコンタクトモードに対してこちらはノンコンタクトモード AFM とも呼ばれる。FM-AFM は、1995 年に超高真空環境下で原子分解能像の取得を達成[1]してからも進歩を遂げており、今日では大気中、液中環境下でも応用がされている。センサーとして初期はカンチレバー、現在はこれに加えて水晶振動子が用いられている。

探針部が振幅  $A$  で振動しているセンサーと試料を接近させた状態を考える。センサーの有効質量を  $\mu^*$ 、ばね定数を  $k$  とする。また、振動する探針の振動中心位置を  $q$ 、振動中心から見た探針位置を  $q'(t)$  とすると、試料表面を基準にした探針位置は  $Q(t) = q'(t) + q$  となる(図 2.6)。探針と試料間の相互作用ポテンシャルを  $V_{ts}(Q)$  とすると、センサーの運動方程式は

$$\mu^* \frac{d^2 q'}{dt^2} = -kq' + F_{ts}(Q) \quad (2.6)$$

と書ける。ただし、 $F_{ts}(Q) \equiv \left. \frac{dV_{ts}}{dQ} \right|_Q$  とした。また、 $\frac{d^2 Q}{dt^2} = \frac{d^2 q'}{dt^2}$  の関係を用いた。相互作用

$V_{ts}$  がいない場合の振動を単振動

$$q'(t) \equiv A \cos(2\pi f_0 t) \quad (2.7)$$

とすると、この時の振動数はセンサーの固有振動数(共振周波数)

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu^*}} \quad (2.8)$$

となる。 $-A \leq q' \leq A$  において、 $\frac{dF_{ts}}{dq'} = -\frac{d^2 V_{ts}}{dq'^2} = -k_{ts}$  なる  $k_{ts}$  が存在する時、センサーの共

振周波数は

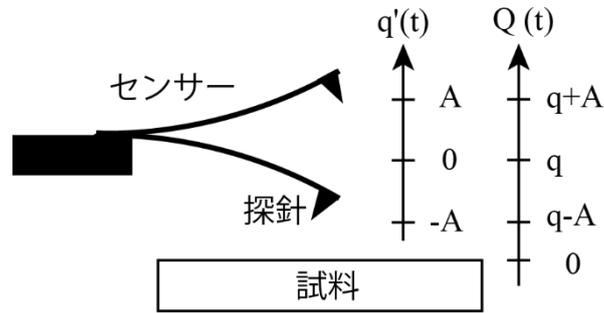


図 2.6 座標の定義

$$\Delta f \equiv f - f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{ts}}{\mu^*}} \quad (2.9)$$

だけ変化する。ここで  $k_{ts} \ll k$  のとき

$$\begin{aligned} \Delta f &= f_0 \left( 1 + \frac{k_{ts}}{k} \right)^{\frac{1}{2}} - f_0 \\ &\cong f_0 + \frac{k_{ts}}{2k} f_0 - f_0 \\ &= \frac{k_{ts}}{2k} f_0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

となる。従って、センサーの共振周波数変化  $\Delta f$  を取得することから、探針-試料間の等価ばね定数  $k_{ts}$  を得ることができる。この部分の詳細は付録 A に記述した。

ナノ接点も力学測定に焦点を当ててコンタクトモードと FM 法を比較する。まず、直接取得できる値は、コンタクトモードが力、FM 法がばね定数であるが、これらは一長一短である。例えば力が直接測定できれば、ナノ接点や原子ワイヤの降伏応力や破断応力を測定できる。すなわち塑性変形の特性を見るのに都合が良い。しかし弾性変形領域を観察するには、接点のひずみを評価しなければならず、ナノ領域でこれは困難である。対して、ばね定数、弾性定数が直接測定できると弾性変形領域の評価はしやすい。しかし、接点に印加されている力を知ろうとすると（積分して力の次元にするための）弾性定数の空間分布と積分定数に当たる値が必要になる。

次に測定精度と測定可能領域について考える。先に述べたようにコンタクトモードは精度を向上させるためばね定数の小さなセンサーを使用すると、Jump off/to Contact により測定ができない領域が増える。FM 法においてもセンサーにカンチレバーを用いた場合は Jump off/to Contact による問題は避けられないが、水晶振動子を用いることでこれを低減できる可能性がある。カンチレバーのばね定数は大きくても数 10N/m である

が、FM-AFM で使用される一般的な音叉型水晶振動子のばね定数は  $1000\text{N/m}$  以上にもなり、カンチレバーと比べ力勾配が大きな領域の測定が行えるからである。

以上の理由から本研究にはコンタクトモードではなく FM 法での力測定を用いる。また水晶振動子には音叉型よりさらに大きなばね定数を持つ、次節で紹介する長辺振動水晶振動子を用いる。

## 2.3 長辺振動水晶振動子

本研究では、FM 法による力センサーとして長辺振動水晶振動子(Length Extension Resonator; LER) を用いる(図 2.7)。これを選択した理由の一つは 2.2 節で触れたように力勾配の大きい領域、すなわち原子の結合領域の力を測定するためである。一般的な水晶振動子のばね定数が  $10^3$  N/m 程度であるのに対し、LER のばね定数は  $10^5$  N/m 程度と大きく、結合領域の力測定により適していると言える。また、この高い剛性は TEM 観察の面からも有利である。剛性が高いほどセンサー振幅を小さくしやすいからである。これについては、本節後半で触れる。本研究で使用する LER は STATEK 社の製品 (3EXW-1073) であり、ロッド 1 本あたりのばね定数はおよそ  $7.5 \times 10^5$  N/m、共振周波数 1 MHz である。この節では、LER 固有の性質と、水晶振動子全般の性質について記述する。

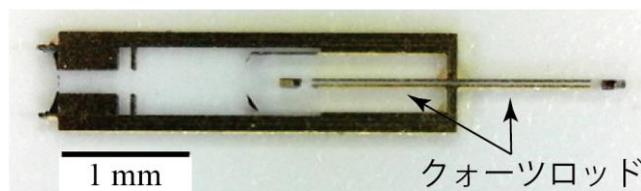


図 2.7 LER 外観

### 2.3.1 LER の振動モデル

LER は水晶から作成されている。水晶は自発分極しているため(逆)圧電効果を示す。そのため、機械励振の他に交流電圧の印加による電気励振が可能である。またこれは、振動を電氣的に検知できることも意味している。電氣的な励振および振動検知には LER に蒸着されている金電極を用いる。LER の電極の配置を図 2.8(a) に示す。電極は、赤と青で示した 2 系統があり、これらは電氣的に結合していない。また、これらはロッドの両側面に蒸着されている。電気励振には、片一方の電極にのみ電圧を印加する。交流電圧が印加されると、逆圧電効果によって、ロッドの軸方向に応力が発生し、ロッドが伸長/収縮する(図 2.8(b))。ロッドの変形に伴い、ロッド側面には圧電効果による誘起電荷が生じるため、電圧を印加していない電極を通じてこれを検出することで、振動の検出が行える。

図 2.9 に示したモデルで LER の振動を考える。ロッドはばね定数  $k_c$  で基板に固定されているとする。ロッド中央(点 c)の自然長位置からの変位を  $q_c$  とする。 $q_c = 0$  の時の 2 本のロッドのそれぞれの自然長位置からの変位を  $q_1, q_2$  とする。ロッド 1 本あたりのばね定数を  $k_{LER}$  とする。また、さらにロッド一本当たりの有効質量を  $\mu^*$ 、一方の

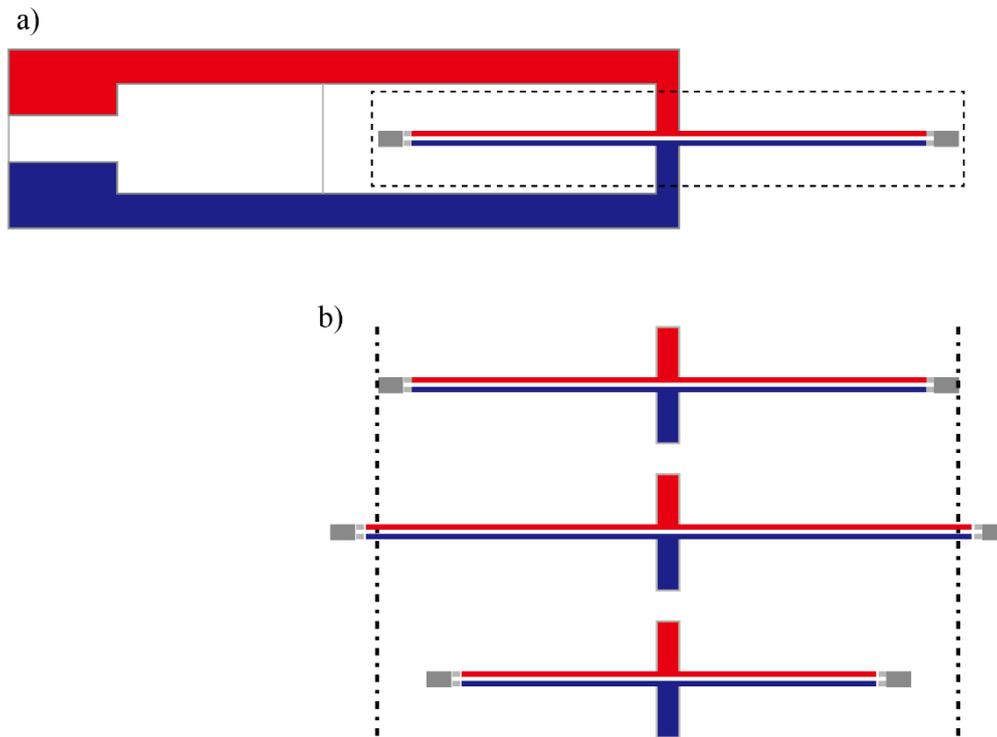


図 2.8 (a)LER の電極の模式図 (b)LER の振動の模式図

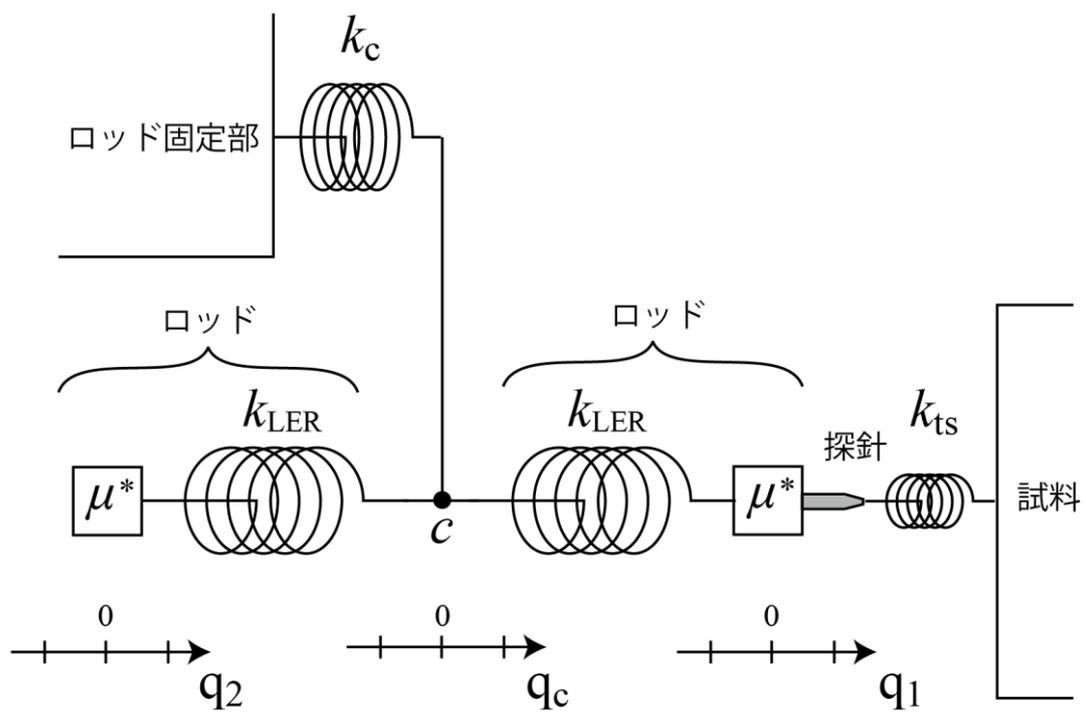


図 2.9 LER の振動モデル

ロッド先端に取り付けられた探針に作用する外力の等価ばね定数を  $k_{ts}$  とする。この時振動の運動方程式は以下のように書ける。

$$\begin{cases} \mu^* \frac{\partial^2 q_1}{\partial t^2} = -k_{ts} q_1 - k_{LER}(q_1 - q_c) \\ \mu^* \frac{\partial^2 q_2}{\partial t^2} = -k_{LER}(q_2 - q_c) \end{cases} \quad (2.11)$$

ここで、図 2.9 の点 c 力の釣り合いから以下の関係が得られる。

$$\begin{aligned} -k_c q_c &= -k_{LER}(q_1 - q_c) - k_{LER}(q_2 - q_c) \\ (2k_{LER} + k_c)q_c &= k_{LER}(q_1 + q_2) \\ q_c &= \frac{1}{2 + \frac{k_c}{k_{LER}}}(q_1 + q_2) \end{aligned} \quad (2.12)$$

以下のように  $\kappa$  を定義すると、

$$\kappa \equiv \frac{1}{2 + \frac{k_c}{k_{LER}}} \quad (2.13)$$

式(2.12)は  $q_c = \kappa(q_1 + q_2)$  と書き換えることができる。このとき式(2.11)は以下のように書き換えられる。

$$\begin{cases} \mu^* \frac{\partial^2 q_1}{\partial t^2} = -(k_{ts} + k_{LER} - k_{LER}\kappa)q_1 + k_{LER}\kappa q_2 \\ \mu^* \frac{\partial^2 q_2}{\partial t^2} = k_{LER}\kappa q_1 - k_{LER}(1 - \kappa)q_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 q_1}{\partial t^2} = -\omega_0^2 \left( \frac{k_{ts}}{k_{LER}} + 1 - \kappa \right) q_1 + \omega_0^2 \kappa q_2 \\ \frac{\partial^2 q_2}{\partial t^2} = \omega_0^2 \kappa q_1 - \omega_0^2 (1 - \kappa) q_2 \end{cases} \quad (2.14)$$

ただし、 $\omega_0^2 \equiv \frac{k_{LER}}{\mu^*}$  とした。ここで、

$$\mathbf{M} \equiv \omega_0^2 \begin{pmatrix} \frac{k_{ts}}{k_{LER}} + 1 - \kappa & -\kappa \\ -\kappa & 1 - \kappa \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{Q} \equiv \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

と定義すれば、式(2.14)は以下のように行列表記できる。

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{Q} = -\mathbf{M} \mathbf{Q} \quad (2.17)$$

ロッドの変位が単振動  $q_i = A \cos(\omega_i t + \phi_i)$ 、かつ、2本の周波数が同一  $\omega = \omega_1 = \omega_2$  であると仮定すると

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{Q} = -\omega^2 \mathbf{Q} = -\mathbf{M} \mathbf{Q} \quad (2.18)$$

であるから、 $\omega^2$ は $\mathbf{Q}$ を固有ベクトルとした $\mathbf{M}$ の固有値である。ゆえに $\det(\mathbf{M} - \omega^2 \mathbf{E}) = 0$ より

$$\begin{vmatrix} \frac{k_{ts}}{k_{LER}} + 1 - \kappa - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} & -\kappa \\ -\kappa & 1 - \kappa - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \end{vmatrix} = 0$$

$$\left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 - 2\left(\frac{k_{ts}}{2k_{LER}} + 1 - \kappa\right)\left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right) + \frac{k_{ts}}{k_{LER}}(1 - \kappa) + 1 - 2\kappa = 0$$

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = \left(\frac{k_{ts}}{2k_{LER}} + 1 - \kappa\right) \pm \sqrt{\left(\frac{k_{ts}}{2k_{LER}}\right)^2 + \kappa^2}$$

$$\omega_{\pm}^2 = \omega_0^2 \left\{ \left(\frac{k_{ts}}{2k_{LER}} + 1 - \kappa\right) \pm \sqrt{\left(\frac{k_{ts}}{2k_{LER}}\right)^2 + \kappa^2} \right\} \quad (2.19)$$

が得られる。根号の前の正負はそれぞれ、ロッドが逆位相、同位相で振動した場合の解に対応する。 $k_{ts} \rightarrow 0$ の極限では、 $\omega_{\pm}^2 = \omega_0^2$ 、 $\omega^2 = (1 - 2\kappa)\omega_0^2$ となる。ロッド固定部のばね定数 $k_c$ を含む $\kappa$ は、同位相の解だけに現れる。これは、ロッドが逆位相で振動する場合、ロッド固定部に加わる力が打ち消されるためである。本研究で用いるのは逆位相の振動であるので、以下では $\omega_{\pm}^2$ を $\omega^2$ と表記して議論を進める。ロッドのばね定数が外力のばね定数より十分に大きい時 ( $k_{LER} \gg k_{ts}$ )、

$$\omega^2 \approx \omega_0^2 \left\{ \left(\frac{k_{ts}}{2k_{LER}} + 1 - \kappa\right) + \kappa \right\} = \omega_0^2 \left(1 + \frac{k_{ts}}{2k_{LER}}\right)$$

$$\omega \approx \omega_0 \left(1 + \frac{k_{ts}}{4k_{LER}}\right) \quad (2.20)$$

よって外力の等価ばね定数と LER の周波数変化の関係は

$$\begin{aligned} \Delta f &= \frac{1}{2\pi} (\omega - \omega_0) \\ &= \frac{\omega_0}{2\pi} \left(1 + \frac{k_{ts}}{4k_{LER}}\right) - \frac{\omega_0}{2\pi} \\ \Delta f &= \frac{k_{ts}}{2 \times 2k_{LER}} f_0 \end{aligned} \quad (2.21)$$

となる。式(2.10)と比較すると、LERの有効ばね定数はロッド1本のばね定数の2倍と

なることがわかる。

### 2.3.2 弾性体の縦振動

LER のロッドの振動は弾性体の縦振動である。前述のとおり、ロッドが逆位相で振動するモードの時、ロッドの固定部分には力が加わらない。よってロッドの振動は一端固定の縦振動で表現することができる。一様な断面積  $S$  を持つ長さ  $L$  の棒を考える。ヤング率を  $E$ 、密度を  $\rho$  とする。時間  $t$  における棒の長さ方向にある任意の点  $x$  での自然長位置を基準とした変位を  $u(x,t)$  で与えると、点  $x$  における応力は以下で与えられる。

$$E \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \quad (2.22)$$

よって、点  $x$  から点  $x + \Delta x$  にわたる微小領域の運動方程式は

$$\begin{aligned} S\Delta x \frac{\partial}{\partial x} \left( E \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right) &= \rho S\Delta x \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} \\ \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} &= \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (2.23)$$

となる。これを解くと

$$u(x,t) = A \cos(\zeta x + \phi) \cos(\omega t + \psi) \quad (2.24)$$

を得る。ただし、 $A, \zeta, \omega, \phi, \psi$  は定数であり、 $\omega = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \zeta$  である。 $\zeta$  は弾性波の波数であ

り、 $\omega$  は振動の角周波数である。一端( $x=0$ )固定の境界条件 ( $u(0,t) = 0, \frac{\partial u(L,t)}{\partial x} = 0$ ) を

課すと、 $\phi = \frac{\pi}{2}(2m-1), \zeta = \frac{\pi(2n-1)}{2L}$  ( $m, n$  は自然数) が得られる。ここで  $n$  は  $n$  次の振動モードであることを意味する。 $n$  次の単振動のみを考えると、 $A$  は振動振幅であり、 $\psi$  は無視できる。 $n$  次の単縦振動をしている弾性体の点  $x$  における自然長位置を基準とした変位  $u_n(x,t)$  は

$$u_n(x,t) = A_n \sin(\zeta_n x) \cos(\omega_n t) \quad (2.25)$$

であり、固有周波数は

$$f_n = \frac{\omega_n}{2\pi} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \frac{(2n-1)}{4L} \quad (2.26)$$

である。

### 2.3.3 水晶振動子の等価回路

水嶋振動子の回路特性は、LCR回路として考えることができる。キャパシタとインダクタを含む回路のインピーダンスは、インピーダンスの虚数部が0となるとき極値をとる。例えば、コンデンサ  $C$  とコイル  $L$  と抵抗  $R$  を1つずつだけ含む回路を考える(図 2.10 a)。直列接続のときのインピーダンス  $Z$  は、

$$\begin{aligned} Z &= R + \frac{1}{j\omega C} + j\omega L \\ &= R + j\left(-\frac{1}{\omega C} + \omega L\right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

であるから、 $\omega = 1/\sqrt{CL}$  のとき虚数部が0となり極小値をとる(直列共振)。すなわち、回路両端の電位差が極小となり、電流が極大となる。並列接続のときのアドミタンス  $Y$  は、

$$\begin{aligned} Y &= \frac{1}{R} + j\omega C + \frac{1}{j\omega L} \\ &= \frac{1}{R} + j\left(\omega C - \frac{1}{\omega L}\right) \end{aligned} \quad (2.28)$$

であるから、 $\omega = 1/\sqrt{CL}$  のとき虚数部が0となり極小値をとる(直列共振)。このときインピーダンスは極大となる。すなわち、回路両端の電位差が極大となり、電流が極小となる。またこのとき、コンデンサとコイルを含む閉じた経路のインピーダンスが極小となることがわかる。並列共振時は回路中のループ電流が極大となる。

水晶振動子は回路中において図 2.11 (a) に示す等価回路で表すことができる。 $R_1$  は等価直列抵抗、 $C_1$  は等価直列容量、 $L_1$  は等価直列インダクタンス、 $C_0$  は寄生容量である。 $C_1$  の逆数は振動子ばね定数に、 $L_1$  は振動子の有効質量に対応する。水晶振動子のインピーダンス  $Z_c$  は以下で表される。

$$Z_c = \frac{\left(R + \frac{1}{j\omega C_1} + j\omega L\right) \frac{1}{j\omega C_0}}{R + \frac{1}{j\omega C_1} + j\omega L + \frac{1}{j\omega C_0}} \quad (2.29)$$

この虚数部分は以下のように書ける。

$$\text{Im}[Z_c] = \frac{\left\{\left(\frac{L}{C_0} - \frac{1}{\omega^2 C_0 C_1}\right)\left(\omega L - \frac{1}{\omega C_1} - \frac{1}{\omega C_0}\right) - \frac{R^2}{\omega C_0}\right\}}{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C_1} - \frac{1}{\omega C_0}\right)^2} \quad (2.30)$$

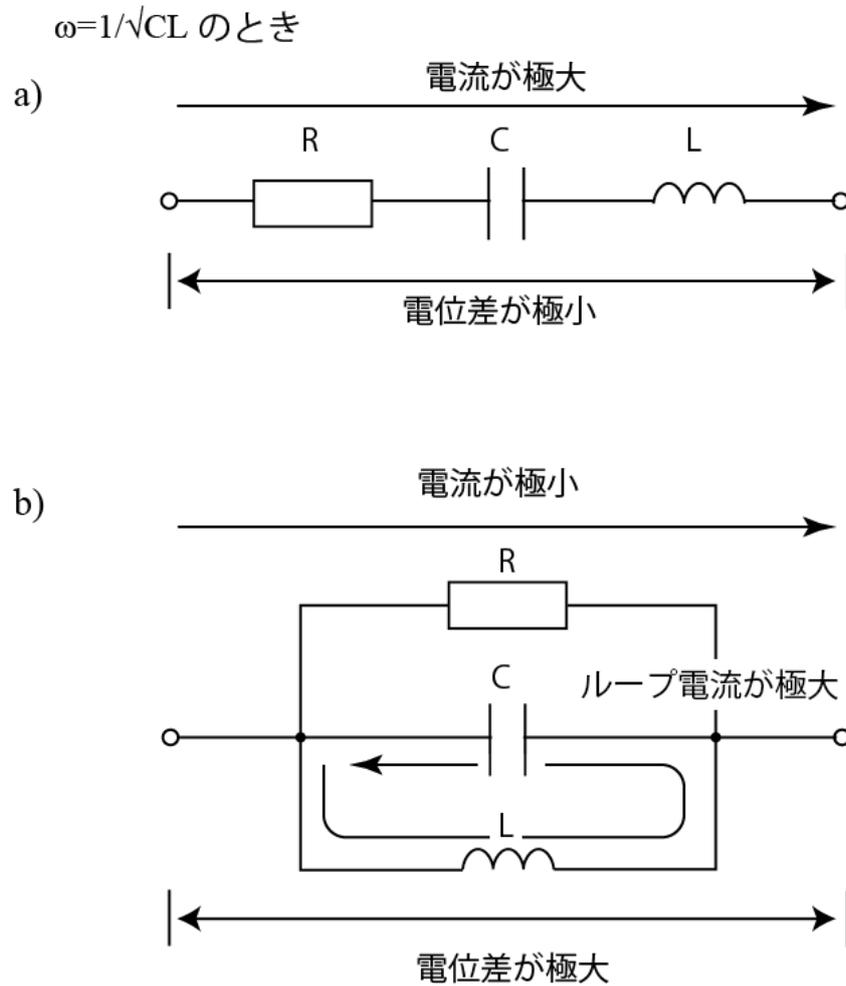


図 2.10 LCR 回路の共振状態 (a)直列 (b)並列

$R^2 \ll \omega C_0$  の条件の下で、 $\text{Im}[Z_c] = 0$  を満たす周波数  $f (= 2\pi\omega)$  を求めると、

$$\left(\frac{L}{C_0} - \frac{1}{\omega^2 C_0 C_1}\right) \left(\omega L - \frac{1}{\omega C_1} - \frac{1}{\omega C_0}\right) = 0 \quad (2.31)$$

より、

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \quad (2.32)$$

$$f_a = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 \left(\frac{C_1 C_0}{C_1 + C_0}\right)}} \quad (2.33)$$

が得られる。これらは、それぞれ直列共振周波数( $f_r$ ) と並列共振周波数( $f_a$ ) である。これらはそれぞれ図 2.11(b),(c) に示した経路のインピーダンスが最小となる周波数で

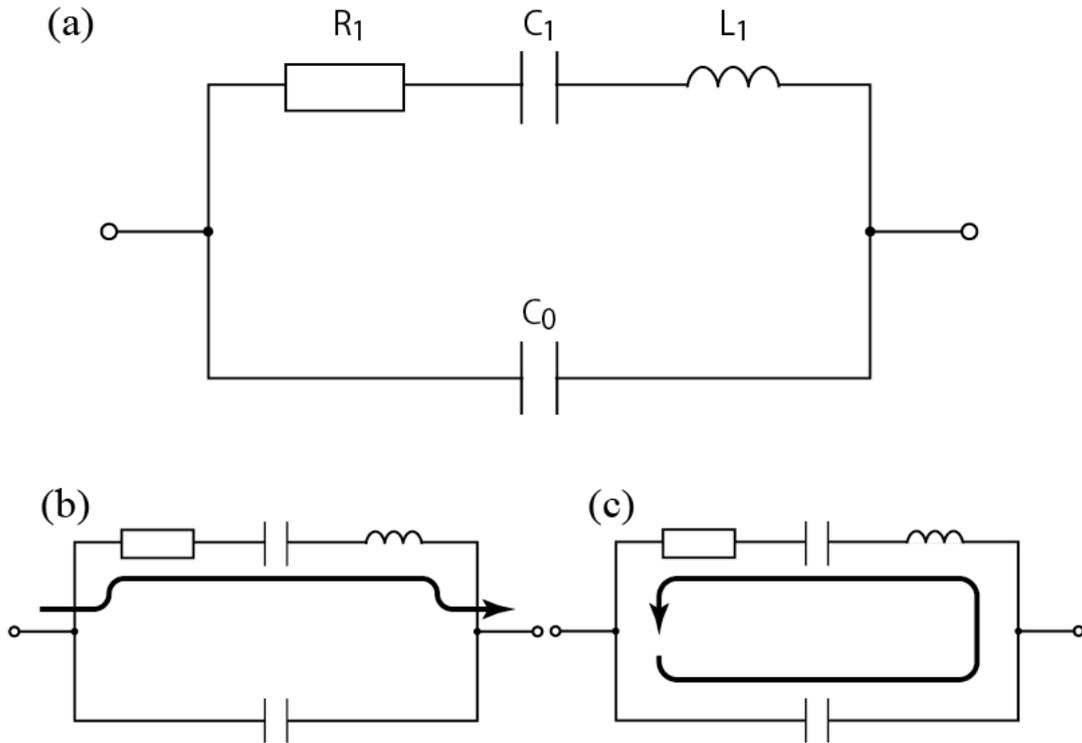


図 2.11 (a) 水晶振動子の等価回路

(b) 直列共振時に支配的な電流経路 (c) 並列共振時に支配的な電流経路

あることがわかる。すなわちこれらの周波数では回路を透過する電流（直列共振）と回路中をループする電流（並列共振）がそれぞれ極大となる。ここで、 $f_a$  は

$$\begin{aligned}
 f_a &= \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \sqrt{\frac{C_1 + C_0}{C_0}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \left(1 + \frac{C_1}{C_0}\right)^{1/2} \\
 &\approx \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \left(1 + \frac{C_1}{2C_0}\right) \\
 &= f_r \left(1 + \frac{C_1}{2C_0}\right) \tag{2.34}
 \end{aligned}$$

となる。となり、一般的に $C_1/C_0$ は1/200 から 1/400 程度であるので $f_a$ は $f_r$ よりわずかに高い値となる。 $Z$  の虚数成分（水晶振動子のリアクタンス）は図 2.12 (a) のように $f_r$ と $f_a$ 間の周波数に対してのみ誘導性となる。このため入出力の位相差は $f_r$ と $f_a$ の付近で大きく変化する(図 2.12 (b))。この性質は正確な発振に利用されている。発信器は、簡単には、帰還をかけた増幅器と共振回路を接続することで、共振回路が共振する周波数だけを増幅発振している。この共振回路には、コンデンサやコイルが用いられる

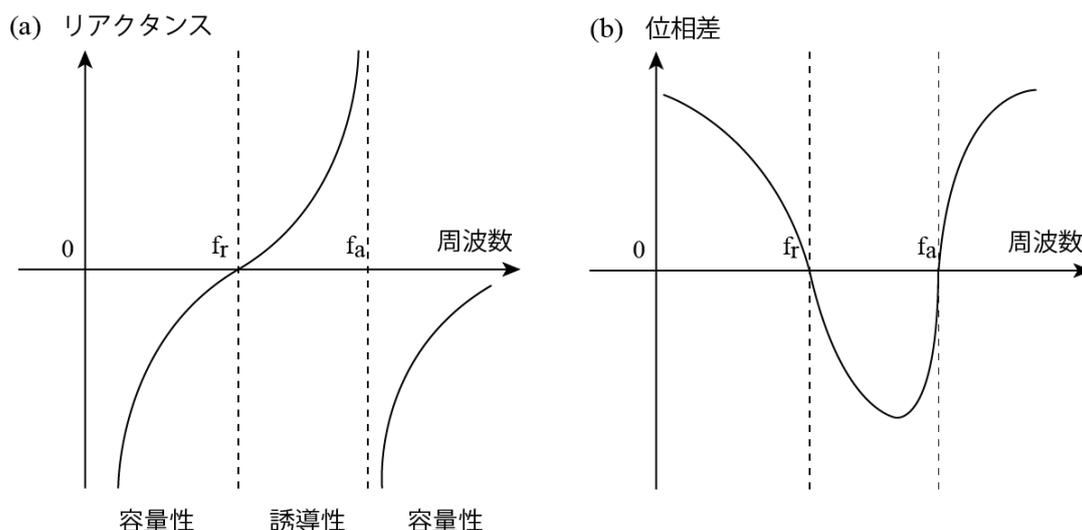


図 2.12

- (a) 水晶振動子のリアクタンスの周波数特性  
 (b) 入出力信号の位相差と周波数の関係

が、これらには温度特性があり、温度により共振周波数が大きく変化してしまう。これらの素子と比較して、水晶振動子は非常に安定している。そこで、共振回路そのものを水晶振動子と置き換えたり、コイルの部分水晶振動子に置き換えることで（水晶振動子は限られた周波数の範囲でしかコイルとして働かないため）、安定した発振が可能となる。

また、水晶振動子の性質は、（共振）周波数の正確な検知にも利用できる。AFM手法の一つであるFM法において、センサーの共振周波数の変化から探針-試料間の等価ばね定数が得られることは2.2.2節で触れた。このセンサーとして水晶振動子を用いると高い精度の測定が可能となる。これには水晶振動子の周波数と入出力信号の位相差を利用する。位相差は共振周波数付近で急峻に変化するため、位相差が0となるようにフィードバックをかけることで、振動子を共振周波数で精度よく振動させることができる。すなわち、その瞬間の共振周波数が精度よく検知できる。このフィードバックにはPLL(Phase Locked Loop)制御が用いられる。PLL制御の基本回路構成を図2.13に示す。PLL制御は位相比較器（PFD：Phase Frequency Detector）、ローパスフィルタ、電圧制御型発振器（VCO：Voltage Controlled Oscillator）、分周器などで構成される負帰還回路である。入力信号と出力信号の位相が一致している状態、つまり回路が共振状態の場合、PFDは何も検知せず、パルス信号を発しない。そのためVCOへの入力電圧は0となる。この場合、VCOはあらかじめ設定された周波数で自励発振し、出力がPFDにフィードバックされる。一方、入出力信号の周波数がずれて位相差が生まれた場合、PFDによって位相差が検知され、誤差パルス信号がLPFに送られる。

LPF を通過した誤差パルス信号は位相差に対応した直流電圧となる。VCO は入力電圧に対応して、出力信号の周波数を変化させ、入出力信号の位相差が0になるように制御する。

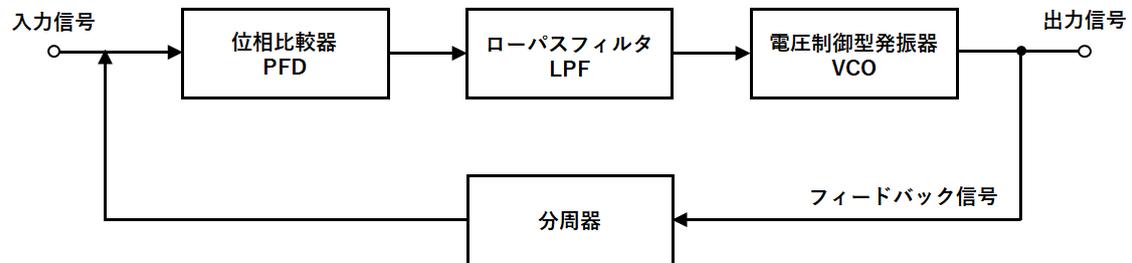


図 2.13 PLL 制御の基本回路構成

### 2.3.4 振動子の $Q$ 値

$Q$  値とは共振の安定性を示し、振動子の評価に用いることができる値である。 $Q$  値は以下のように定義される無次元量である。

$$Q = 2\pi \frac{\text{振動系に蓄えられているエネルギー}}{\text{振動 1 周期の間に散逸するエネルギー}}$$

## 2.4 量子化伝導

### 2.4.1 バリステック輸送

マクロスケールの物質中を流れる伝導電子は一般に格子振動や不純物散乱により拡散的な伝導を示す。これらの散乱を受けるまでに電子が移動できる距離の平均値が平均自由行程であり、金属中の伝導電子の場合数十 nm である。仮に平均自由行程より十分に小さな（金属であれば数 nm 以下の）物質中であれば、散乱の影響を無視することができ、電子は弾道的に輸送される。

### 2.4.2 ランダウアーの公式

ナノ接点のようなナノスケールの伝導体内では伝導電子のバリステック輸送が実現していると考えられ、散乱が無視できる。そのため、一見、電気抵抗が無限小であるように考えられる。しかし実際には電子の波動性により、外部から伝導体に入射できる電子の数が制限されることにより実効的な抵抗を持つ。このときコンダクタンス  $G$  は、フェルミエネルギー以下の伝導チャンネルの数  $N_c$  と各チャンネルの透過率  $T_j$  で決定され、以下のランダウアーの式で表現できる[2]。

$$G = G_0 \sum_j^{N_c} T_j \quad (2.35)$$

$G_0 = 2e^2/h$  はコンダクタンス量子である。また、理想的なバリステック伝導では、 $T_j = 1$  である。

### 2.4.3 半古典論による伝導チャンネル数

断面が正方形( $a \times a$ ) のワイヤ内を電子が伝導するモデルを考える。ワイヤの軸方向は  $z$  軸、ワイヤの断面は  $xy$  平面と並行であるとする。電子は  $z$  方向には自由に運動できるが、 $x, y$  方向には閉じ込められることにより離散化した固有エネルギー  $E_x, E_y$  を持つようになる。従って、電子のエネルギーは

$$E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_e^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2} \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 \quad (n \geq 1) \quad (2.36)$$

$$E_y = \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_e^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2} \left( \frac{m\pi}{a} \right)^2 \quad (m \geq 1) \quad (2.37)$$

$$E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e^2} \quad (2.38)$$

となる。 $\hbar$  はディラック定数、 $k_x, k_y, k_z$  はそれぞれ  $x, y, z$  方向の波数、 $m_e$  は電子質量である。また、 $n, m$  は自然数である。伝導電子のエネルギーは、 $E = E_x + E_y + E_z$  となる。ある  $(n, m)$  に対して  $E_x, E_y$  は定数になるため、伝導電子のエネルギーバンドは、式 2.38 のバンドを  $(n, m)$  に応じて平行移動したものとなる。 $(n, m)$  の組み合わせと  $E(k_z)$  の関係を図 2.13 に示した。伝導に寄与できるのはフェルミエネルギー近傍の電子のみである。図 2.13 を例とした時、フェルミエネルギー以下の状態を持つ  $(n, m) = (1, 1), (1, 2), (2, 1), (2, 2)$  だけがコンダクタンスチャンネルとして寄与でき、チャンネル数は 4 となる。また、電子がコンダクタンスに寄与できる条件は  $E_x + E_y \leq E_F$  で表される。従って、(2.36)、(2.37) 式から以下の関係が得られる。

$$\frac{n^2 + m^2}{4} \leq \frac{S}{\lambda_F^2} \quad (2.39)$$

$S = a^2$  はワイヤの断面積、 $\lambda_F$  はフェルミ波長である。断面積が小さくなると上式を満たす  $(n, m)$  の組み合わせが少なくなることが分かる。この  $(n, m)$  の組み合わせの数がコンダクタンスチャンネル数である。

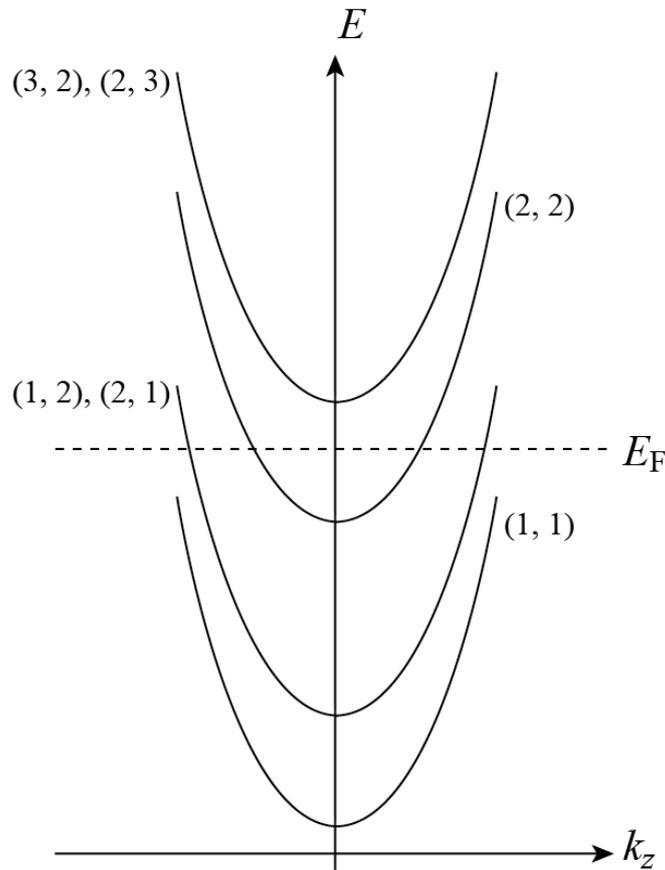


図 2.13 伝導電子のエネルギーバンド模式図

参考文献

- [1] F. J. Giessible, *Science* **267**, 68 (1995).
- [2] R. Landauer, *IBM Journal of Research and Development* **1**, 223 (1957).

## 第3章

# 実験装置および手法

### 3.1 実験装置

本節では Au ナノ接点の構造観察に使用する超高真空透過型電子顕微鏡と、TEM 試料ホルダー (TEM-AFM ホルダー) について説明する。

#### 3.1.1 超高真空透過型電子顕微鏡(UHV-TEM)

一般的な TEM の場合、観察中に電子線照射によって試料表面に汚れ (コンタミネーション) が付着する現象が起こる。これは試料室中の炭化水素系の残留ガス分子が電子線によって解離することで試料表面にアモルファスカーボンの堆積物ができるからだと考えられている。試料表面に形成されたコンタミネーション層は、TEM 像のコントラスト比を悪化させ、構造観察の妨げになる。物性測定に対する悪影響はさらに大きい。特に測定対象が小さくなるほど、表面体積比が大きくなるため、コンタミネーション由来の特性を計測してしまう可能性がある。UHV-TEM は試料室真空度を  $10^{-7}$  Pa オーダーに保つことができるため、電子線照射により炭化水素系の汚れを分解し主に  $\text{CO}_2$  ガスとして昇華することで取り除かれる。UHV-TEM を用いることで汚染を減少させ、清浄な試料表面を得ることが出来る。

図 3.1 に、本研究で用いた日本電子株式会社製 UHV-TEM (JEM2000FXVB) の外観を示す。当該 TEM の試料室は、イオンポンプおよびチタンサブリメーションポンプによって排気されており、試料室の最大到達真空度は  $10^{-7}$  Pa オーダーに達する。対物レンズの球面収差は 0.705 mm であり、高分解能像の点分解能は 0.21 nm である。電子銃は電界放出型である。

構造観察時の加速電圧は 200 kV、測定環境は室温(300 K)、超高真空( $2 \times 10^{-6}$  Pa)である。

### 3.1.2 TEM-AFM ホルダー

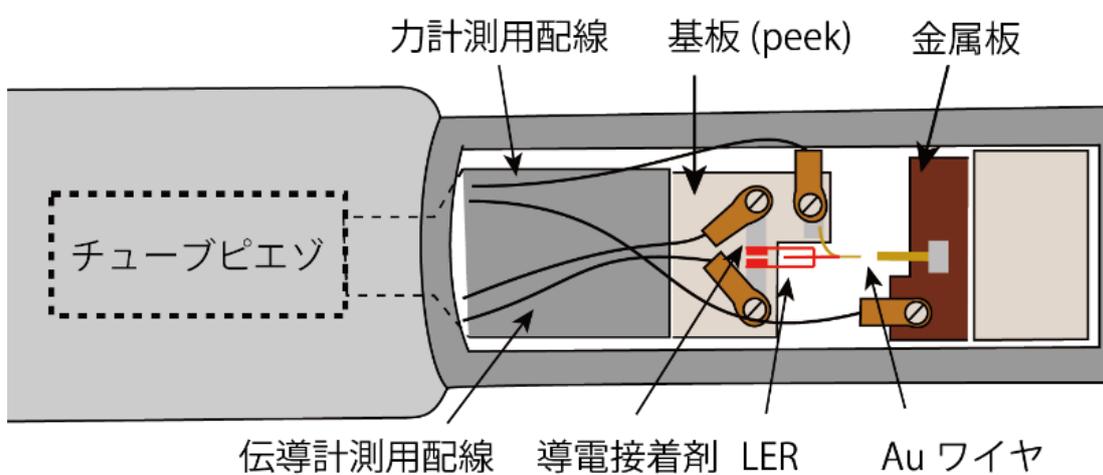
本研究では、独自開発した TEM 試料ホルダー (TEM-AFM ホルダー) を利用し、ナノ接点の力学計測と構造観察を同時に行った。図 3.2 にホルダーの外観および模式図を示す。観察部近傍は LER、LER を固定した peek 基板、LER 先端に固定した  $\phi$  10 $\mu\text{m}$  の Au ワイヤ、 $\phi$  200 $\mu\text{m}$  の Au ワイヤで作製した対向電極、センサー基板駆動用のチューブピエゾ、その他計測用配線で構成される。LER はホルダーから取り外し可能な peek 基板に熱硬化エポキシ樹脂によって固定した。LER 励振用の電極、および伝導計測に使用する電極は peek 基板上に導電接着剤によって作製した。これらの詳細は 3.3 節にて説明する。計測用配線はホルダー基部の BNC 端子から出力される。



図 3.1 UHV-TEM の外観



(a) ホルダー外観



(b) 観察部模式図

図 3.2 TEM-AFM ホルダー

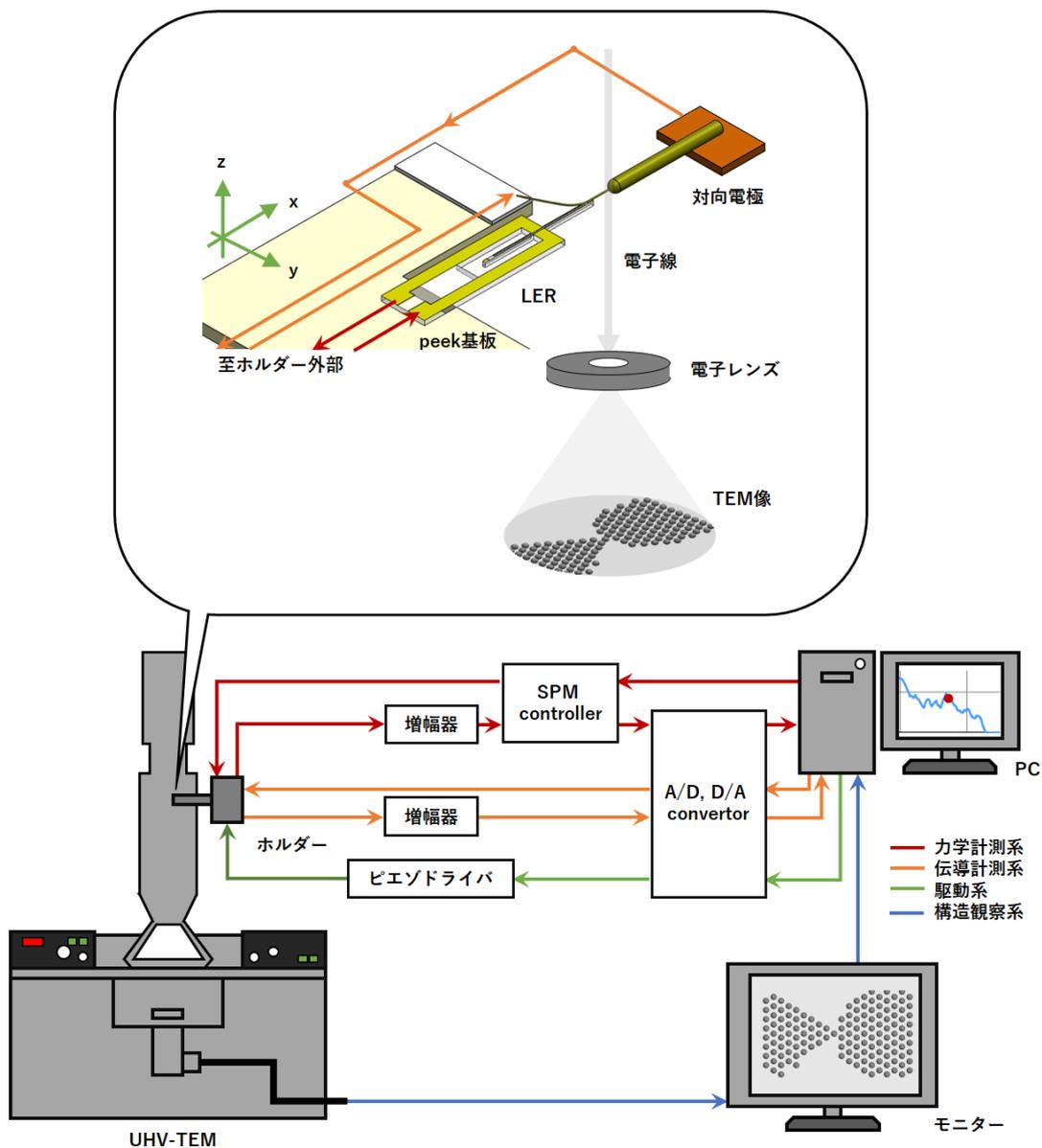


図 3.3 測定系の模式図

## 3.2 測定系

図 3.3 に測定系の模式図を示す。測定系は力学計測系、伝導計測系、駆動系、構造観察系に大別される。本節では各々の系での使用機材と信号経路について説明する。

### 3.2.1 力学測定系

前述のように本研究の力学計測は LER をセンサーとして使用し、FM 法を用いてナノ接点の等価ばね定数を測定する。FM 法ではセンサーの共振周波数変化量から等価ばね定数を算出するため、接点を作製する前のセンサーの共振周波数を測定する必要がある。振幅を一定に保った励振信号（交流電圧）を LER に入力し、出力された交流電圧の振幅を測定する。この測定を LER の共振周波数 1 MHz 近傍の周波数帯域で行い、出力信号の周波数特性を調べる。図 3.4 に出力信号の振幅と入力信号周波数の関係を示す。縦軸が出力信号の振幅、横軸が掃引中心周波数からのシフト量を示す。出力信号の振幅が最大となる周波数を共振周波数とした。

共振時の入出力信号の位相差は本来 0 であるが、この共振周波数で励振時の励振信号と出力信号の位相差は 0 にならない。これは測定回路内に含まれるリアクタンスの分だけオフセットされるからである。信号増幅にチャージアンプ（キャパシタンスアンプ）を用いており、信号の大部分がキャパシタを経由するため、典型的には  $\frac{\pi}{2}$  の位相差が生じる。位相同期回路を用いてこのオフセットを維持するようにフィードバック制御を行い、振動子の共振状態を維持する。ナノ接点を作製すると接点との相互作用でセンサー見かけ上の共振周波数が変化し、これに伴い入出力の位相差も変化する。このとき、センサーは瞬間的に共振状態でなくなるが先程と同様にこの位相の変化をオフセット値になるように制御するとセンサーは再び共振状態に戻る。フィードバック制御後の共振周波数と基準の共振周波数から変化量を算出する。また、同様のフィードバック制御を LER の振動振幅にも行い、約 70pm の振幅を維持した。上記のセンサーの励振、共振周波数の測定、位相同期回路による位相のフィードバック制御及び共振周波数変化の算出には SPECS 社製 Nanonis OC4 Oscillation Controller (SPM controller) を使用した。図 3.5、表 3.1 に SPM controller の外観および仕様を示す。

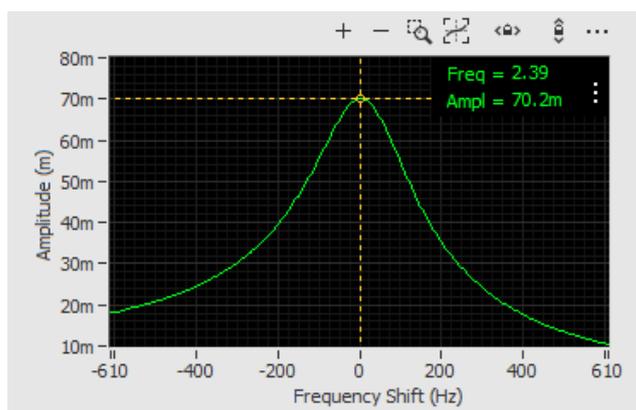


図 3.4 LER の共振周波数測定結果



図 3.5 SPM controller の外観

表 3.1 SPM controller の仕様

励振出力	周波数成分	14-bit, 40 MS/s	アナログミキサで混合後出力 ±10 V, ±1 V, ±100 mV, ±10mV
	振幅成分	16-bit, 1 MS/s	
シグナル入力	プリアンプ :	ディバイダ 1, 1/10, VGA ゲイン 1-1000	
	A/D 変換 :	14-bit, 40 MS/s	
外部への アナログ出力		16-bit, 1 MS/s, ±10 V	

以下では力学計測系での使用機材と信号経路について説明する。図 3.6、表 3.2 にチャージアンプの外観および仕様を示す。図 3.7、表 3.3 に A/D, D/A converter の外観および仕様を示す。力学計測系では、主に PC→SPM controller→LER→増幅器（チャージアンプ）→SPM controller→A/D converter→PC の順に信号が伝達される。最初に、PC 上において SPM controller の操作を行い、SPM controller から peek 基板上の LER に励振信号（交流電圧）を入力する。LER は励振信号によって逆圧電効果を起こし、伸縮すると同時に、反対側の電極には圧電効果によって微弱な電荷（振動信号）が誘起される。振動信号は FEMTO Messtechnik GmbH 社製 Kolibri Preamp (HQA-15M-10T) によって電圧に変換され、SPM controller に入力される。SPM controller は励振信号と振動信号から共振周波数の変化量を算出し、対応したアナログ信号を A/D converter に入力する。A/D converter はアナログ信号をデジタル信号に変換し、計測データを PC へ出力する。A/D, D/A converter には NATIONAL INSTRUMENTS 社製 NI PXI 6289 を使用する。



図 3.6 チャージアンプの外観

表 3.2 チャージアンプの仕様

帯域幅	250 Hz – 15 MHz
ゲイン	10 V/pC

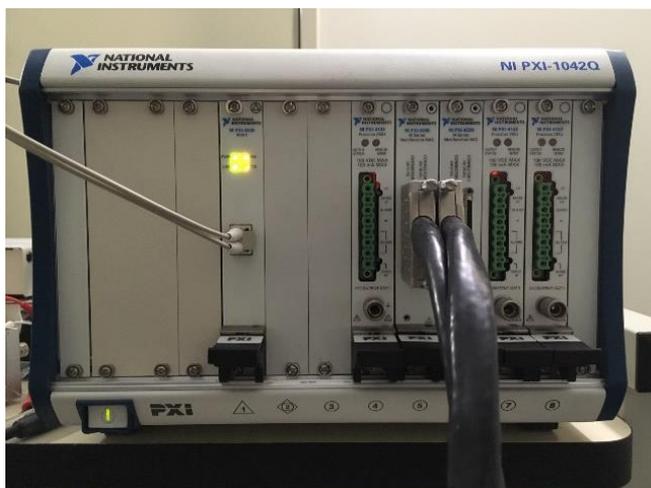


図 3.7 A/D, D/A converter の外観

表 3.3 A/D, D/A converter の仕様

A/D	18-bit, 500 kS/s, $\pm 0.1 \text{ V} - \pm 10 \text{ V}$
D/A	16-bit, 1.25 MS/s, $\pm 1 \text{ V} - \pm 10 \text{ V}$

### 3.2.2 電気伝導測定系

力学計測と同時にナノ接点の伝導計測を行う。伝導計測は独自に作製した LabVIEW のプログラムにより行った。最初に PC 上からプログラムを操作し、D/A converter からバイアス電圧を出力する。出力されたバイアス電圧はナノ接点に印加され、電流が流れる。流れた電流は電流アンプで電圧に変換され、電圧値を A/D converter により読み取る。読み取られた値は、力学計測の結果と同期させて記録した。電流アンプには FEMTO 社製 DLPCA-200 を使用した。図 3.8, 表 3.4 に電流アンプの外観および仕様を示す。配線の都合上、バイアス電圧が印加される範囲はナノ接点だけではなく、D/A converter から電流アンプの入力端子間になる。よって計測系で直接得られる抵抗値はナノ接点の抵抗値と D/A converter の出力インピーダンス、電流アンプの入力インピーダンスを直列に接続した合成抵抗である。直列接続の合成抵抗はそれぞれの抵抗の足し合わせなので計測データから各インピーダンスを除いて、ナノ接点の抵抗値を算出した。

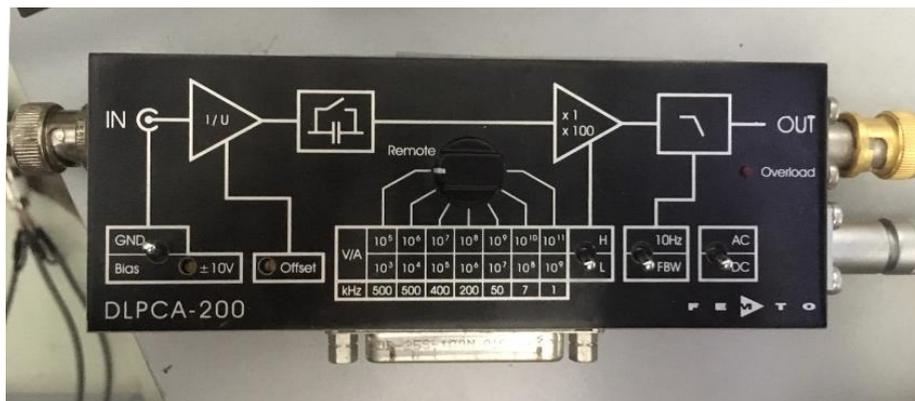


図 3.8 電流アンプの外観

表 3.4 電流アンプの仕様

ゲイン	$10^3 - 10^{11}$ V/A
最大出力電圧	$\pm 10$ V

### 3.2.3 駆動系

ナノ接点は  $\phi 10 \mu\text{m Au}$  ワイヤーの探針と、 $\phi 200 \mu\text{m Au}$  ワイヤーの先端部を接触させることで作製する。ワイヤーの先端部を接触させ、ナノ接点の作製/観察を行うには nm オーダーでの正確な位置制御が必要となる。TEM-AFM ホルダーでは3軸制御が可能な piezo 素子を駆動させ、センサーの位置制御を行う。図 3.9、表 3.5 に駆動に用いた piezo ドライバの外観および仕様を示す。piezo ドライバには MESS-TEK 社製 M-2680 を使用した。

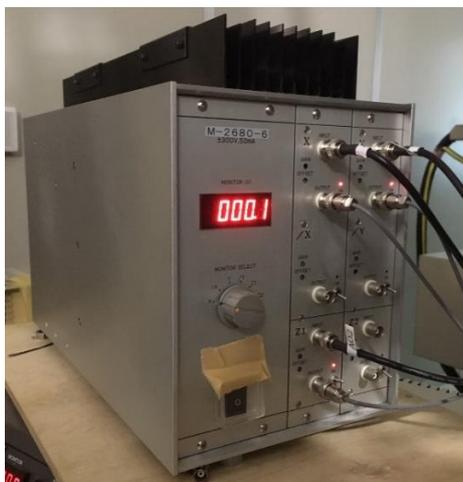


図 3.9 piezo ドライバの外観

表 3.5 piezo ドライバの仕様

最大チャンネル数	6
出力電圧	$\pm 300 \text{ V}$
周波数特性	30 kHz
ゲイン	0~30
出力ノイズ (無負荷時)	2 mVrms

### 3.2.4 構造観察系

TEM 撮像には GATAN 社製 Model 832 CCD Camera を使用する。撮影条件などの設定は専用ソフトウェアの GATAN Digital Micrograph によって行う。なお、各々の計測値と TEM 像は PC モニター上に表示された TEM 像に計測値と対応するカウンタを添えてハードキャプチャで記録し対応させる。

### 3.3 センサー基板の作製プロセス

本節ではFM 法力学計測に使用する探針および、センサー基板の作製プロセスについて説明する。図 3.10 にセンサー基板作製プロセスの概要を示す。予め、peek 基板には5つの穴あけ加工が施されている。内訳は基板をピエゾで駆動するステージにねじ止めする穴が2つ、力学計測用配線と圧着端子をねじ止めする穴が2つ、伝導計測用配線と圧着端子をねじ止めする穴が1つである。穴あけ加工時に作られたバリを取り除き、表面を#1000、2000の紙やすりで研磨する。研磨後の基板はアセトンで超音波洗浄を行う(図 3.10 ①)。次に熱硬化樹脂(絶縁)を用いて基板裏に LER を固定する。LER の振動子が TEM ホルダーの軸と平行になるように角度を調整後、電気炉で加熱して樹脂を硬化させる(図 3.10 ②)。次に熱硬化樹脂(銀粒子含有、導電)を用いて力学計測用配線を基板表に作製する。配線は抵抗を小さくするために短絡しない範囲で太く作製する(図 3.10 ③)。次に絶縁樹脂を用いて LER を再度固定する。樹脂を LER の根元全体を覆うように塗布してから電気炉で加熱し、樹脂を硬化させる(図 3.10 ④)。この工程によって peek 基板と LER の接着がより強固となる。その結果、基板へのエネルギー散逸量が小さくなり Q 値の減少を小さくできる。次に絶縁樹脂を用いて LER の振動子の先端に Au ワイヤ( $\phi 10\mu\text{m}$ )を接着する(図 3.10 ⑤)。Au ワイヤは、端部を接着するのではなく中央部を接着する。ワイヤの一端が peek 基板に接触する長さとする。振動子への影響を小さくするため、接着に用いる樹脂は限りなく少なくする。次に導電性樹脂を用いて、peek 基板側に伸ばしたワイヤを基板に接着する。これは伝導計測用配線となる。加えて、TEM 観察中のチャージアップを防ぐために、観察部付近の peek 部全体に導電性樹脂を塗布する(図 3.10 ⑥)。上記のプロセスでは熱硬化樹脂(絶縁)として Epoxy Technology 社製 EPO-TEK H65-175MP を、熱硬化樹脂(銀粒子含有、導電)として Epoxy Technology 社製 EPO-TEK H20E を使用した。

図 3.10 ⑦-⑨は LER 先端部の拡大模式図である。LER に取り付けられた Au ワイヤの一端と手動ステージを接着剤で固定し(図 3.10 ⑧)、ステージを遠ざけて Au ワイヤを引きちぎることで探針を作製した

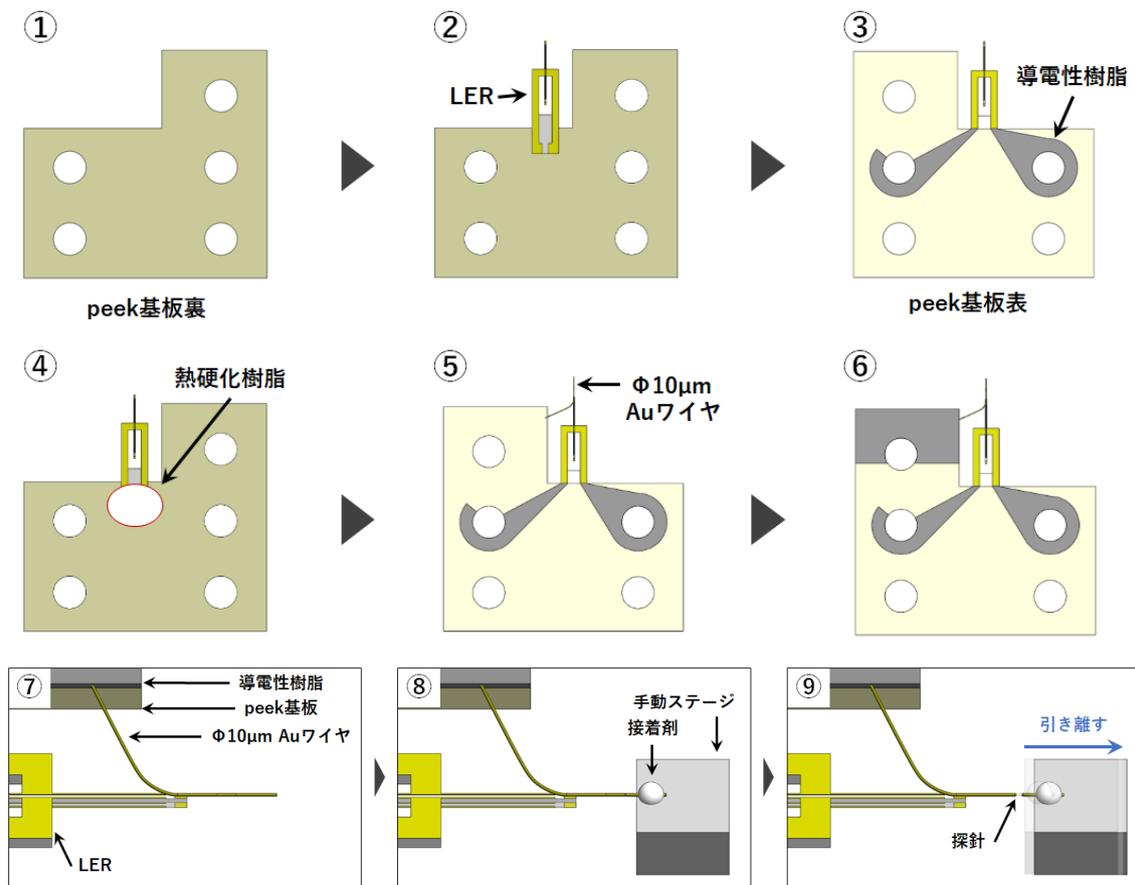


図 3.10 センサー基板作製プロセスの概要

### 3.4 ナノ接点の作製法

Au ナノ接点の力学測定を行うため、接点を力学センサーと試料の間に形成した。今回は TEM 観察を考慮して 2 本のワイヤーを接触させる手法で接点を作製した。図 3.11(a) は探針と平面な試料面の間に接点を作製した図である。試料によって電子線が遮られ接点の観察ができない状態を示している。図はわかりやすく試料を大きく傾けているが、ナノ接点は試料表面から遠くとも数十 nm の位置に形成すると考えても、試料の大きさを考慮すると僅かな傾きがあるだけで接点の観察が難しくなる。図 3.11(b) は、ワイヤー間に接点を作製した図である。この場合は、接点近傍に厚みのある部分がなく、少々傾いた状態で接点形成されたとしてもその観察が行える。そこで、ナノ接点は  $\phi$  10  $\mu\text{m}$  の Au ワイヤーの探針と  $\phi$  200  $\mu\text{m}$  の Au ワイヤーの間に作製した。TEM 観察下において 3 軸制御が可能な piezo 素子を駆動させて探針の位置制御を行い、ワイヤーを接触させてナノ接点を作製する。探針は piezo 素子によって X, Y 軸に  $\pm$  約 1  $\mu\text{m}$ 、Z 軸に  $\pm$  0.3  $\mu\text{m}$  駆動が可能であるため、探針位置を調整しながら繰り返し接点を作製できる。径の異なるワイヤーを用いた理由は、それぞれのワイヤーに求められる性質が異なるためである。LER に探針として接着するワイヤーは、LER の振動に及ぼす影響を小さくしたいため、細い (軽い)  $\phi$  10  $\mu\text{m}$  とした。一方、対向電極に接着されるワイヤーには、アライメントのしやすさとその保持力を考慮して適度な剛性が求められるため、 $\phi$  200  $\mu\text{m}$  とした。

ワイヤー先端部を接触させた後に、ナノ接点近傍の清浄化を行う。現計測環境では TEM 観察を行う際に、TEM ホルダーを一度、大気に暴露する必要がある。そのため、探針、Au ワイヤー表面に付着したヒドロカーบอนを積極的に取り除く必要がある。そこで、伝導計測系を利用し、ナノ接点に比較的大きいバイアス電圧(100~400 mV)を印加し、ジュール熱によるアニーリングを行う。その後、力学計測、構造観察を行う。

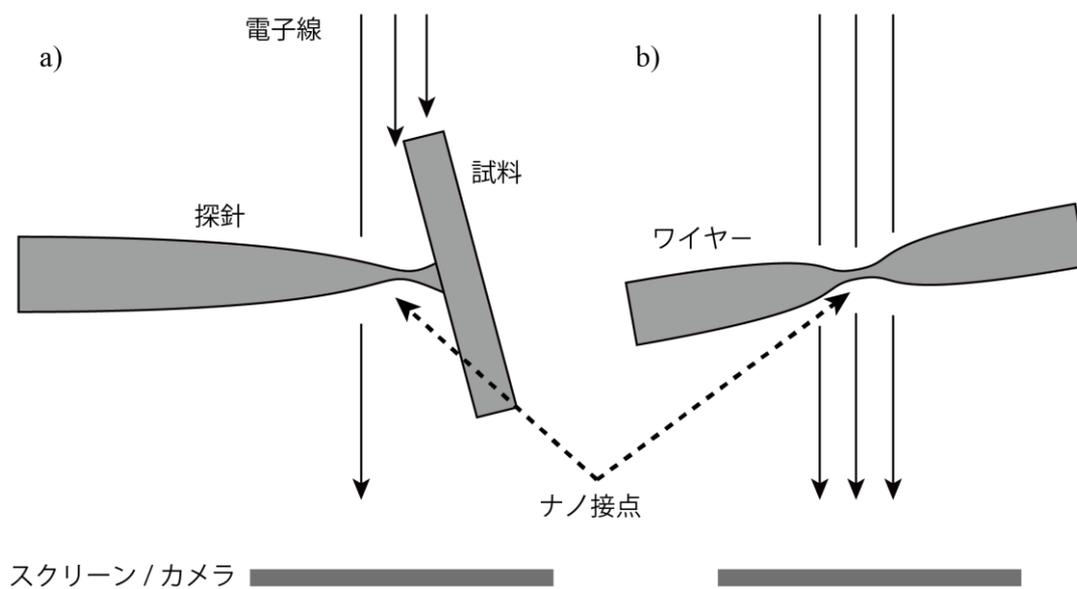


図 3.11 センサー基板作製プロセスの概要

### 3.5 ナノ接点の測定法

ナノ接点の物性測定は接点を引き離すことによる細線化(シニング) プロセス中(図3.12)に行った。接点に引っ張り応力を印加すると、接点がさらに細い接点へと塑性変形する。接点部分は他の部分より細く、応力が集中するためである。一般には、単原子接点の測定を行うため、接点が完全に破断するまで引っ張りを行う。細線化中の測定は、一度に様々な太さの接点を測定できる点に利点がある。

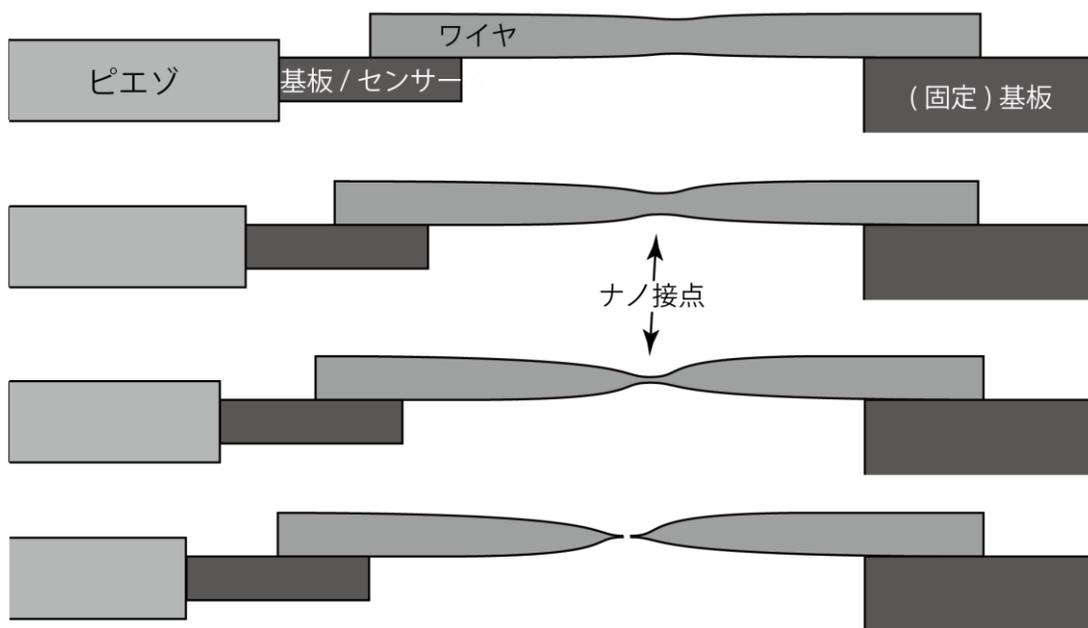


図 3.12 ワイヤ引き離しによる細線化プロセス

## 第4章

# 力測定のための校正手法等

### 4.1 TEM 観察を用いた LER 変位検出感度の決定

本測定系での LER の振動測定は、チャージアンプを介して増幅された LER の変形に起因する誘起電荷の検出により行っている。実際の振動振幅は、振動振幅と誘起電荷またはアンプで増幅された誘起電圧の関係（変位検出感度）から見積もることができる。以下では変位検出感度の定義として

$$\text{変位検出感度 } S \text{ (nm/mV)} = \frac{\text{LER の振動振幅}}{\text{チャージアンプの出力電圧}}$$

を用いる。LER の振動振幅は本測定における重要なパラメータである。変位検出感度は、慣例的には熱ノイズの測定から得られている。振動子は、電氣的、機械的に励振を行っていない場合でも、環境の熱エネルギーによる励振により微小な振動をしている。熱エネルギーと振動振幅の関係は、振動子のばね定数をパラメータとして記述することができる。この関係を用いて、温度から振動振幅を見積もり、これと検出電圧の比較から変位検出感度が求められてきた。この手法に用いられる振動子のばね定数は、振動子の寸法と弾性率から算出されている。しかし、Sugimoto らは、LER の場合は寸法と弾性率から求まる静的なばね定数と共振状態における有効ばね定数には 23% もの差があることを指摘している[1]。そのため、熱ノイズを用いた手法とは異なる変位検出感度の測定手法が求められる。そこで、本研究では、TEM 像から LER の振動振幅を算定し、その時の検出電圧との比較から変位検出感度を得る手法を考案した。

#### 4.1.1 解析モデル

当該手法に用いる TEM 像は、励振した LER の探針近傍のアモルファスの像を用いた。座標空間( $x$ )における一次元のアモルファス像コントラストは以下の式で表現できる。

$$f(x) = \sum_i \alpha_i \sin(k_i x + \delta_i) + C \quad (4.1)$$

ここで、 $k_i$ はコントラストをフーリエ級数表現した際のある要素の波数である。アモルファスは非周期であるため、この値は全ての実数をとる。 $\alpha_i$ は各周期の強度(理想的には全て等しい)とレンズ系の伝達関数の絶対値の積である。 $\delta_i$ は位相項であり、任意の値を取りうる。ただし、すべての $\delta_i$ が同じ値を取ることはない。 $C$ は透過(直接)光強度に対応

する。アモルファスが $(x)$ と並行な座標空間 $(x')$ 上で振幅 $A$ 、周期 $T$ の調和振動 ( $x'(t) = A \sin(\frac{2\pi}{T}t)$ ) している場合を考える。調和振動の周期より十分に長い時間に渡りアモルファスを観察する場合、観察により得られるコントラストは $(x')$ 上のそれぞれの点にアモルファスが存在する時に得られるコントラスト $\beta(x')$

$$\beta(x') = \sum_i \alpha_i \sin(k_i(x - x') + \delta_i) + C \quad (4.2)$$

に存在時間の重みを掛けた量の時間積分となる。重みは調和振動1周期中にアモルファスが $x'$ に存在する時間の長さであるので、逆正弦分布

$$p(x') = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 - x'^2}} \quad (4.3)$$

で表現できる。ゆえに、振動するアモルファスを観察した際に得られるコントラスト $g(x)$ は、

$$g(x) = \int_{-A}^A dx' p(x') \beta(x') \quad (4.4)$$

となり、これを計算すると

$$g(x) = \sum_i J_0(k_i A) \alpha_i \sin(k_i x + \delta_i) + C \quad (4.5)$$

を得ることができる（導出は付録B参照）。ここで、 $J_0$ は0次の第一種ベッセル関数である。式(4.1)、(4.5)を比較すると、 $f(x)$ と $g(x)$ フーリエ変換した関数には以下の関係があることが分かる。

$$J_0(kA) \mathcal{F}[f(x)](k) = \mathcal{F}[g(x)](k) \quad (k \neq 0) \quad (4.6)$$

FFT像の強度はフーリエ変換により得られた値の絶対値なので

$$|J_0(kA)| |\mathcal{F}[f(x)](k)| = |\mathcal{F}[g(x)](k)| \quad (k \neq 0) \quad (4.7)$$

となる。ここで、 $|\mathcal{F}[f(x)](k)|$ と $|\mathcal{F}[g(x)](k)|$ は、振動している/いないアモルファス像のFFT像に対応する。つまり、式(4.7)は、振幅 $A$ で振動しているアモルファス像のFFT像は、振動していない像のFFT像を $|J_0(kA)|$ で変調したものになることを表している。ゆえに変調の仕方から振幅 $A$ を算出することができる。ただし、 $f(x)$ と $g(x)$ に対応するTEM像を厳密に比較して変調を求めることはできないし、しなくてもよい。上記の議論はアモルファス構造の時間変化を考慮していないため、厳密に式4.7を検証できる像を取得するのは現実的には不可能である（振動している像を撮りながら振動していない像を撮る必要がある）。ただし、いくら時間変化しようともアモルファスであることは変わらないため、FFT像はどのような $f(x)$ に対しても明瞭な周期を持たず、コントラストは $k$ に対してなだらかに変化する。一方、 $|J_0(kA)|$ は $J_0(kA)$ のゼロ点まわりで急峻に減少する関数である。よって、厳密な $f(x)$ が不明な場合でも $|\mathcal{F}[g(x)](k)|$ の極小値の分布から $|J_0(kA)|$ （つまり振幅 $A$ ）について検討することができる。

### 4.1.2 測定および解析結果

撮像は、チャージアンプの出力電圧が一定に保たれるよう励振電圧にフィードバックをかけながら行った。フィードバックのセットポイントを順次変更しながら撮像した TEM 像と、対応する FFT 像を図 4.1 に示す。出力電圧が 0、すなわち非振動の状態では、TEM 像はくっきりとしており、FFT 像には円形のコントラストが現れている。出力電圧が大きくなる、すなわち振動振幅が大きくなるに従い、TEM 像はぼやけ、FFT 像には縞状のコントラストが現れる。縞の明暗の間隔は出力電圧が大きい程狭くなっている。縞の暗部（コントラストの極小）は、 $J_0(kA)$  のゼロ点に対応する。ゼロ点は、 $kA = \frac{2\pi A}{\lambda} = 2.405, 5.520, 8.654, \dots$  であることから、縞の間隔が小さくなることは、振動振幅が大きくなっていることを示す。また、振動方向は、縞に直交する向きである。

各出力電圧における振幅  $A$  の決定の具体例を以下に述べる。図 4.2 (a) は出力電圧 450 mV におけるアモルファスの FFT 像である。図中の矢印で示した部分のような振動方向に沿った像強度を測定する。強度は図 4.2 (b) に実線で示した。図 4.2 (b) の破線は  $\left| J_0 \left( \frac{2\pi A}{\lambda} \right) \right|$  である。 $A$  を変化させて図 4.2 (b) のようにそれぞれの極小値が一致する値を探索する。図 4.2 における  $A$  は  $A = 1.00 \text{ nm}$  であった。

複数の出力電圧に対して上記と同様の処理を行い、振幅  $A$  を決定した。図 4.3 に得られた出力電圧と振幅の関係を示す。破線は近似直線であり、図中の式に対応する。測定結果は再現性良く直線に乗っていると見える。この直線の傾きが変位検出感度である。つまり、本研究で使用した LER の変位検出感度は  $S=0.0022 \text{ nm/mV}$  である。近似曲線の切片の値は  $4.9 \text{ pm}$  である。力学計測に使用する振幅は、上記の感度で換算して  $66 \text{ pm}$  であるので、切片の値をそのまま誤差と捉えると、振幅の不確かさが 7% 程存在することになる。これは、本研究の測定においては許容できる値である。

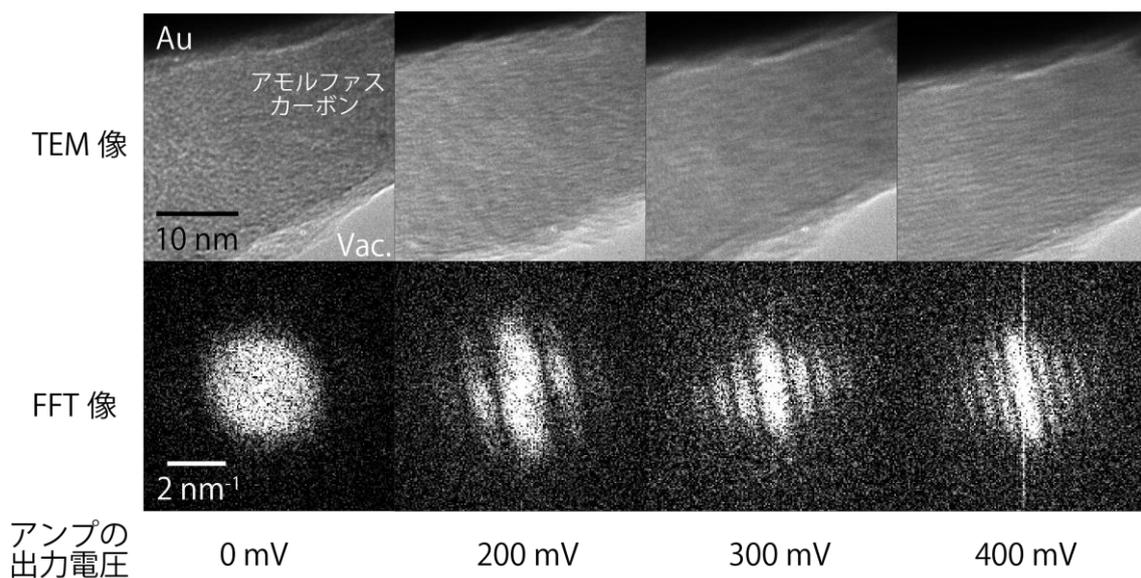


図 4.1 TEM を用いた振動観察例

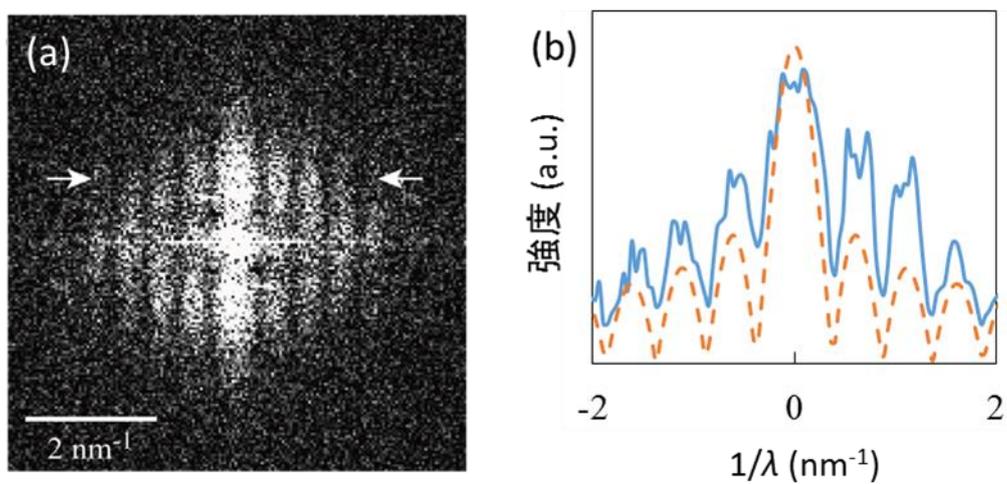


図 4.2

- (a) 振動しているアモルファスの FFT 像 像は見やすいように回転させてある。  
 (b) 実線：(a)の矢印で挟んだ部分の像強度 破線：ベッセル関数

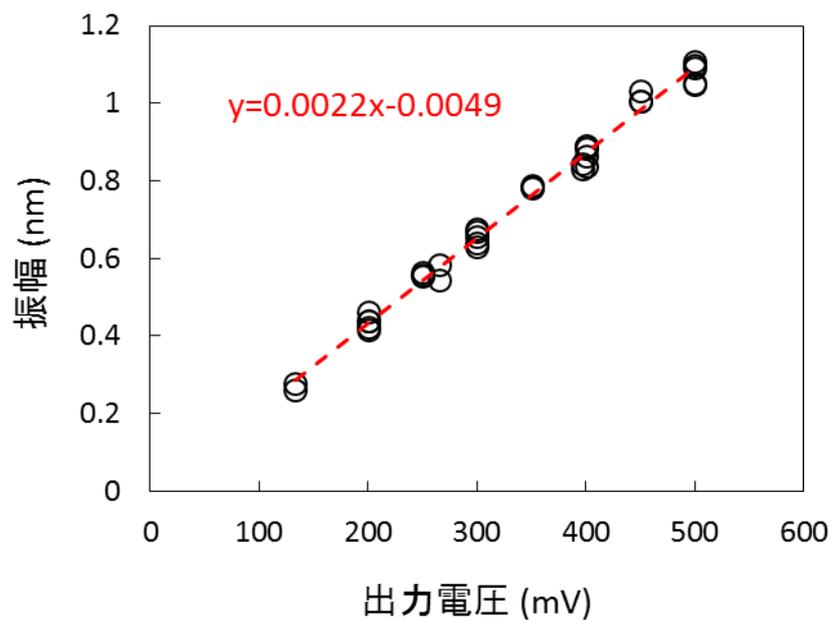


図 4.3 振幅と出力電圧のまとめ

## 4.2 熱ノイズ測定を用いた LER の有効ばね定数の決定

本研究では FM 法を用いた Au ナノ接点の力学計測を実施する。これには、2 章 2 節で述べた試料の等価ばね定数と振動子の共振周波数変化関係（式 2.10、2.21）を利用する。これらの式を見ると、LER の有効ばね定数が重要なパラメータであることが分かる。言い換えると、LER の有効ばね定数の正確な見積もりは、力学計測の信頼性に直結する。本研究では、共振状態における LER の有効ばね定数の新たな測定法を提案する。

共振状態における有効ばね定数の測定には、熱ノイズ測定を利用する。前節で触れたように、熱ノイズ測定はこれまで振動子の変位検出感度の測定に利用されてきた。この際には振動子のばね定数を決定済みのパラメータとして扱い、変位検出感度を未知数とした解析が行われる。しかし今回は、前節において振動子の変位検出感度を決定できた。そこで、変位検出感度を決定済みのパラメータとして扱い、振動子のばね定数を未知数とした解析を行い、ばね定数を決定する。

### 4.2.1 解析モデル

熱よる励振は、全周波数成分に渡る振幅が様な力での励振とみなせる。温度  $T$  の下で振動子に作用するこの力の密度（熱励振力密度） $F'_{th} = F_{th}/\sqrt{B}$  は以下のように書ける [2]。

$$F'_{th} = \sqrt{4k_B T \gamma} = \sqrt{4k_B T \frac{m\omega_0}{Q}} \quad (4.8)$$

ここで、 $B$  は帯域、 $\gamma = \frac{m\omega_0}{Q}$  は振動子の機械的抵抗、 $\omega_0$  は振動子の共振角周波数、 $Q$  は振動子の  $Q$  値である。図 4.4 のような機械抵抗による減衰を含む強制振動モデルを考えると、運動方程式は、

$$\mu^* \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + kx = f \quad (4.9)$$

である。 $\mu^*$ 、 $k$ 、 $x$  は、それぞれ振動子の有効質量、ばね定数、変位であり、 $f$  は励振力である。変位  $x$  と励振力  $f$  を角周波数  $\omega$  を用いて以下のように表す。

$$\begin{cases} x = X e^{i\omega t} \\ f = F e^{i\omega t} \end{cases} \quad (4.10)$$

このとき運動方程式は、 $\omega_0 \equiv \sqrt{\frac{k}{\mu^*}}$  を用いて

$$-\omega^2 X + i \frac{\omega \gamma}{\mu^*} X + \omega_0^2 X = \frac{F}{\mu^*} \quad (4.11)$$

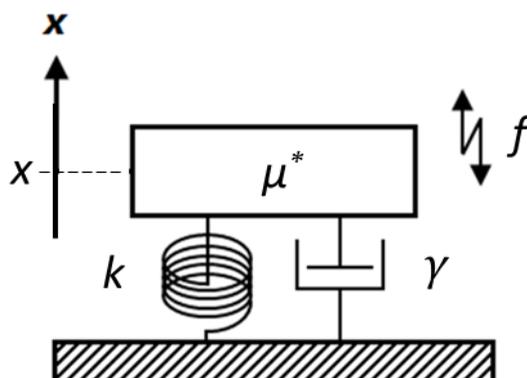


図 4.4

となる。ここから

$$\begin{aligned} \frac{X}{F} &= \frac{1/\mu^*}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\omega\gamma}{\mu^*}} \\ &= \frac{1/\mu^*}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\frac{\omega\omega_0}{Q}} \\ \left| \frac{X}{F} \right| &= \frac{1}{k} \sqrt{\frac{1}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0 Q}\right)^2}} \end{aligned} \quad (4.12)$$

となり、励振力振幅と振動振幅の絶対値の関係を得た。よって振幅 $F_{th}$ の熱励振によりもたらされる熱振動振幅 $X_{th}$ の絶対値は

$$|X_{th}| = \frac{|F_{th}|}{k} \sqrt{\frac{1}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0 Q}\right)^2}} \quad (4.13)$$

となる。振動振幅の検出は、アンプを用いて電圧に変換して行う。熱振動に伴う熱ノイズ電圧 $V_{th}$ は、変位検出感度 $S$  [m/V]を用いて、

$$V_{th} = \frac{|X_{th}|}{S} = \frac{|F_{th}|}{Sk} \sqrt{\frac{1}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0 Q}\right)^2}} \quad (4.14)$$

と書ける。実際に取得できる量は、熱ノイズ電圧密度 $V'_{th} = V_{th}/\sqrt{B}$ であるのでその表記は、

$$V'_{th} = \frac{|F_{th}|}{Sk\sqrt{B}} \sqrt{\frac{1}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0 Q}\right)^2}}$$

$$V'_{th} = \frac{|F'_{th}|}{Sk} \sqrt{\frac{1}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{Q}\right)^2}}$$

$$V'_{th} = \frac{1}{S} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi k f_0 Q \left[ \{1 - (f/f_0)^2\}^2 + \left(\frac{f/f_0}{Q}\right)^2 \right]}} \quad (4.15)$$

となる。フロアノイズ密度 $n_{\text{def}}$ を考慮して、熱ノイズ電圧密度の周波数特性を表す以下の式が得られる。

$$V'_{th} = \frac{1}{S} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi k f_0 Q \left[ \{1 - (f/f_0)^2\}^2 + \left(\frac{f/f_0}{Q}\right)^2 \right]} + n_{\text{def}}^2} \quad (4.16)$$

測定した熱ノイズ電圧密度に対して、式 4.16 を用いたフィッティングを行うことで振動状態の有効ばね定数を得る。

## 4.2.2 測定および解析結果

熱ノイズ電圧密度の測定には Rohde&Schwarz 社製スペクトラムアナライザ（R&S@FSP Spectrum Analyzer）を使用した。図 4.5 と表 4.1 に外観と仕様を記載した。また、測定条件を表 4.2 に記載した。測定条件に複数の掃引時間と積算回数が記されているのは、条件の適当さを確認するための測定を行ったためである。詳細は後述するが、記載の掃引時間と積算回数であればどの組み合わせでも適当な条件であることが分かった。

解析は、レーベンバーグ・マーカート法を用いた最小二乗フィッティングにより行った。モデル関数は式 4.16 を用い、 $k, Q, f_0, n_{\text{def}}$  をフィッティングパラメータとした。その他は既知のパラメータとして、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K,  $T=293$  K,  $S=2.2 \times 10^{-9}$  m/V を用いた。図 4.6 に熱ノイズ電圧密度スペクトルの測定例とフィッティング例を示した。8 つのスペクトルを取得し、フィッティングを行った結果、 $k$ の平均値として  $1.43 \times 10^6$  N/m を得た。標準偏差は  $0.03 \times 10^6$  N/m であった。このように結果のばらつきは小さいため、熱ノイズスペクトル密度の測定条件は適当であったと考えられる。



図 4.5 スペクトラムアナライザ外観

表 4.1 スペクトラムアナライザの仕様

測定範囲	9 k – 13 GHz
分解能帯域幅	1 – 10 MHz
入力インピーダンス	50 Ω

表 4.2 測定条件

測定帯域	10 Hz
掃引周波数範囲	7.5 kHz
掃引中心周波数	995.044 kHz
掃引時間	15, 30 s
積算回数	500, 1000
測定点数	1601

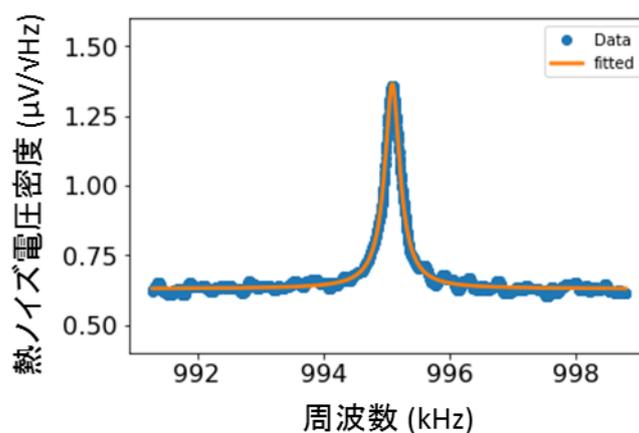


図 4.6 熱ノイズ電圧密度スペクトルとフィッティングカーブ

### 4.3 振動振幅と測定値の関係

等価ばね定数測定は、力センサーの振動振幅を試料に印加することで行われる。印加される歪が材料の弾性限界を超えた場合、正しい測定は行えなくなる。そこで、振動振幅を変化させて測定値との関係を検証した。

接点の太さを保ちながら測定するために、コンダクタンス値が一定になるようにピエゾ素子変位にフィードバックをかけながら測定を行った。目標コンダクタンス値は  $26 G_0$  とした。図 4.7(a), (b) は測定中の等価ばね定数と振動振幅の変化である。また(c)には、振動振幅と等価ばね定数の関係を示した。振幅が  $250 \text{ pm}$  を越えると等価ばね定数が有意に減少した。 $300 \text{ pm}$  において撮像した TEM 像(iii)は明らかに他の像より不鮮明である。これは、振動により像がぼけているだけではなく結晶構造も不安定になっている影響もあると考えられる。

本研究の測定で用いる振幅値は  $66 \text{ pm}$  であるので、少なくとも  $30 G_0$  程度の細さまでは十分正しい測定が行えることが分かった。

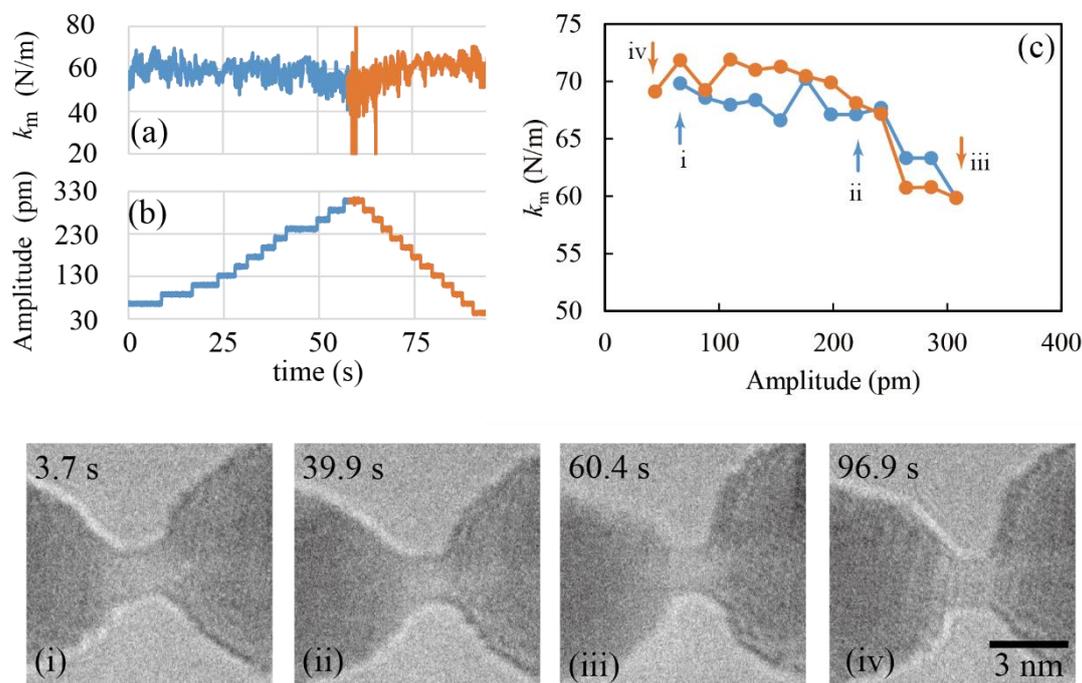


図.4.7 振動振幅の大きさと測定の関係

## 4.4 まとめ

水晶振動子の変位検出感度と有効ばね定数の新しい測定法を確立した。水晶振動子の振動振幅を TEM 像の FFT 像から算出する方法を考案し、これを用いて変位検出感度を決定した。熱ノイズスペクトルの取得とフィッティングから、共振状態における有効ばね定数を算出した。本研究でセンサーとして使用した LER の変位検出感度と有効ばね定数は、それぞれ、 $0.0022 \text{ nm/mV}$ 、 $1.43 \times 10^6 \text{ N/m}$  である。振動振幅と測定値の関係を検証し、材料の許容範囲を超えた歪を与えると測定値に明確な影響があることを確認した。

## 参考文献

- [1] Y. Sugimoto and J. Onoda, *Applied Physics Letters* **115**, 173104 (2019).
- [2] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, *Journal of Applied Physics* **69**, 668 (1991).

## 第5章

# Au ナノ接点の塑性変形プロセス

本章では、Au ナノ接点の力学特性として、引き伸ばし応力による細線化過程の塑性変形プロセスについて記述する。

### 5.1 実験結果概要

図 5.1, 5.3, 5.5 ①~⑥は各結晶方位を軸とした金ナノ接点の細線化過程から得られた TEM 像である。図中の左側が LER で励振している探針、右側が対向電極の Au ワイヤである。LER の振動方向は図の横方向である。力学測定中の LER は振幅 66 pm (励振電圧 400-450  $\mu$ V) で振動している。LER の変位量は、探針、対向電極、接点全体に歪みとして分散しているため、接点近傍の格子の変位は 66 pm よりも小さくなる。そのため、LER を励振している力学測定中でも格子分解能を達成した TEM 像を取得できる。

図 5.2, 5.4, 5.6 は各結晶方位を軸とした金ナノ接点の細線化過程における等価ばね定数とコンダクタンスの変化である。縦軸はそれぞれ等価ばね定数とコンダクタンスを示し、横軸は引き伸ばした時間を示している。ただし、引き伸ばし速度は一定ではない。これは、駆動部の機械的ドリフトが大きいためである。例えば図 5.3 の 4 s 付近では、等価ばね定数とコンダクタンスが増加している。これは、ワイヤーを押し込む方向のドリフトが増大することで、接点が太くなったためである。図 5.1, 5.3, 5.5 のように、ナノ接点を引き伸ばしていくと、応力が集中する最小断面近傍にくびれが生じ、塑性変形を繰り返しながら細くなる。細くなっていくとナノ接点の最小断面積が変化し、それに応じてコンダクタンスとばね定数が変化する。

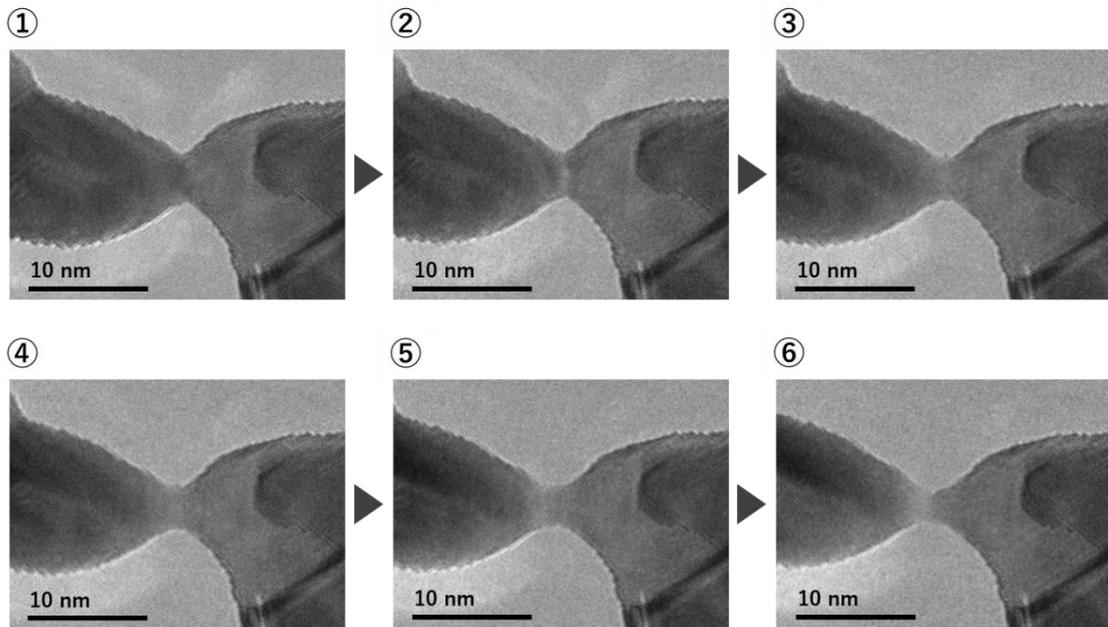


図 5.1 [100]を軸とした Au ナノ接点の細線化過程

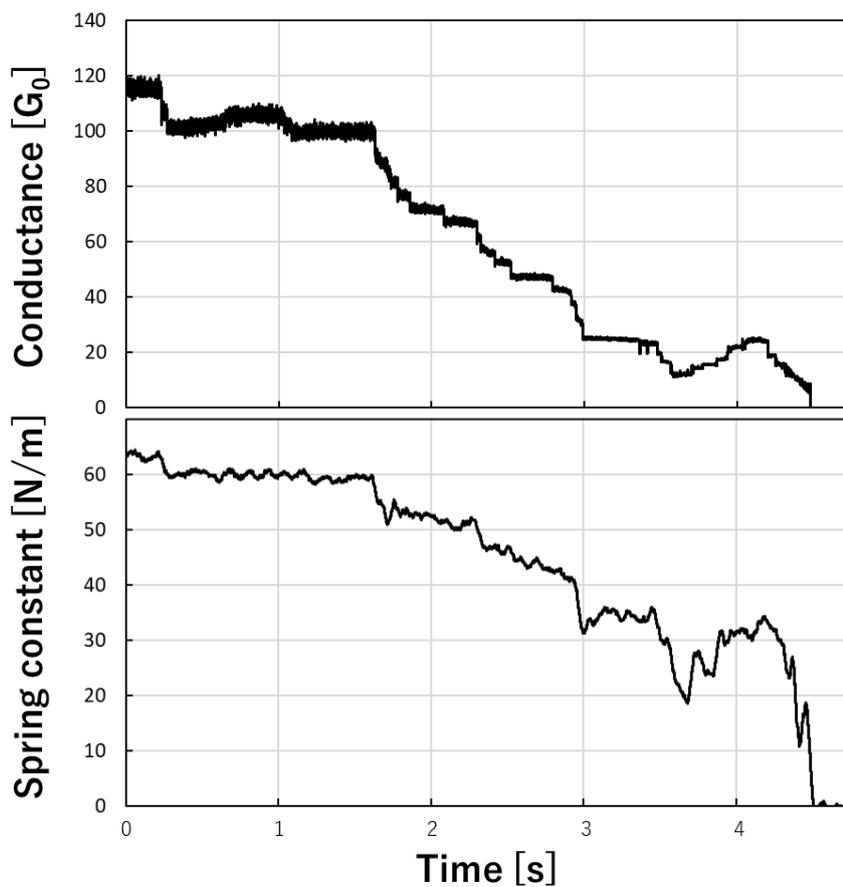


図 5.2 [100]Au ナノ接点の細線化過程における等価ばね定数とコンダクタンスの変化

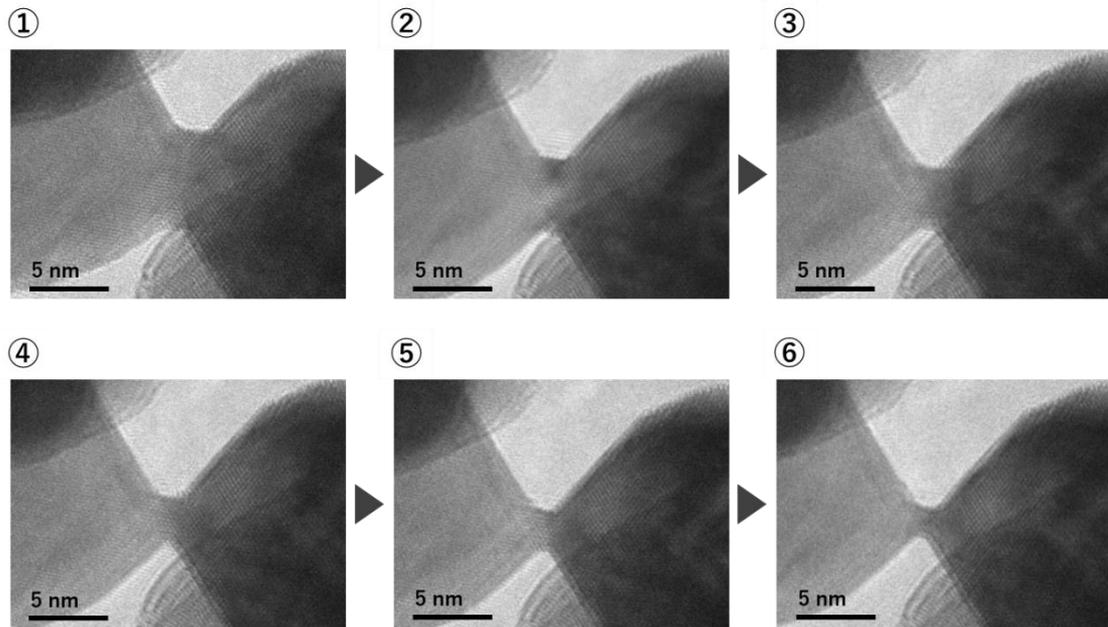


図 5.3 [110]を軸とした金ナノ接点の細線化過程

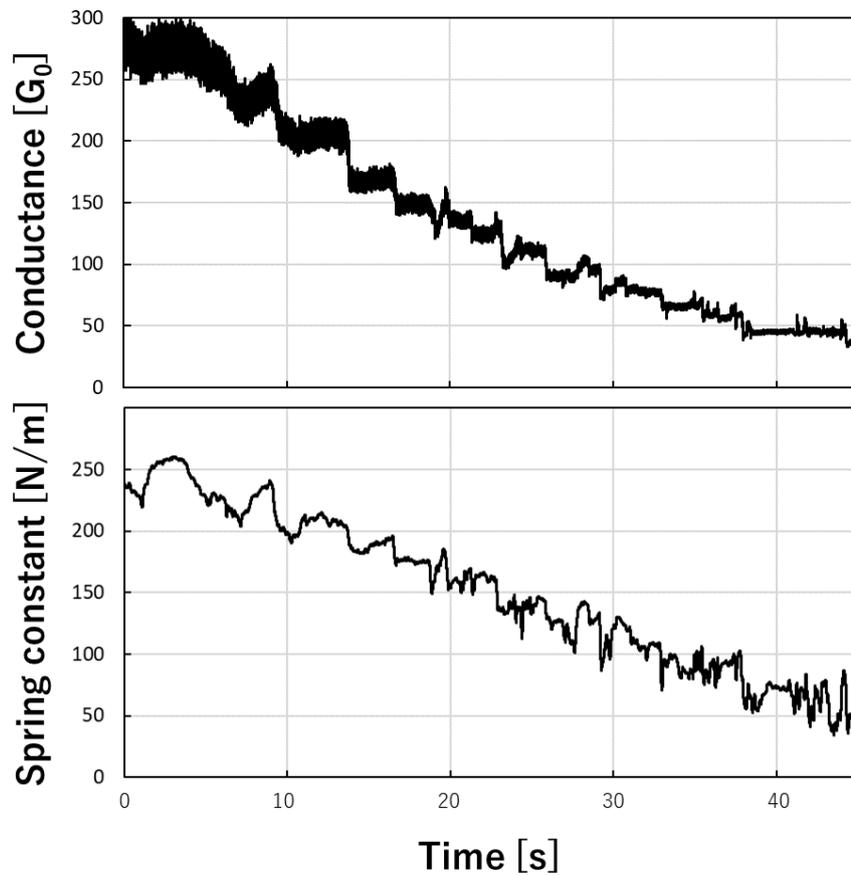


図 5.4 [110]Au ナノ接点の細線化過程における等価ばね定数とコンダクタンスの変化

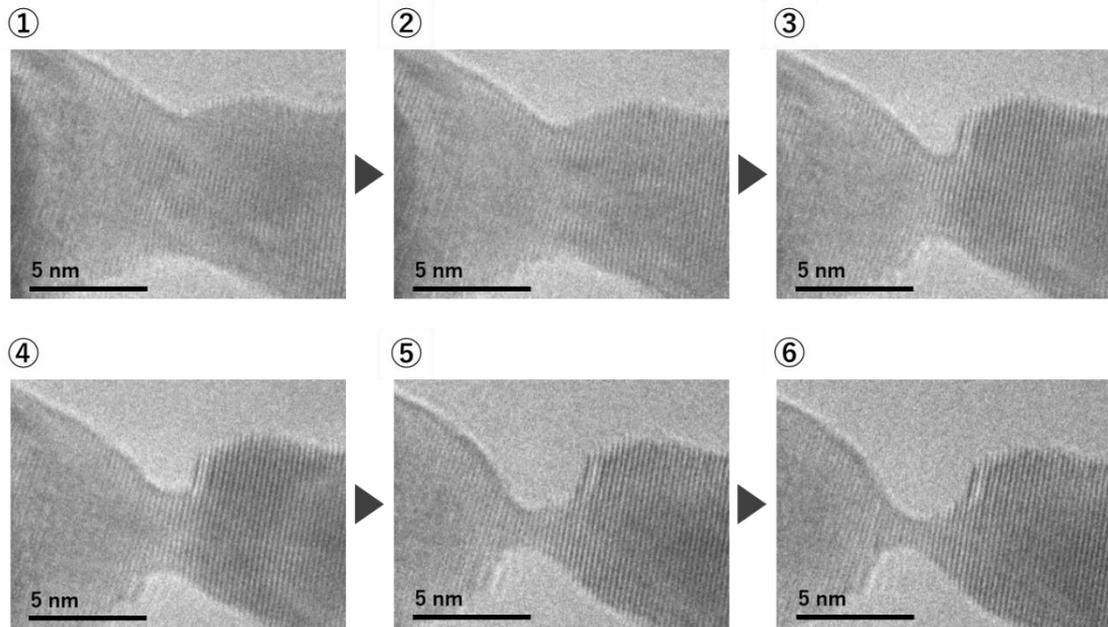


図 5.5 [111]を軸とした金ナノ接点の細線化過程

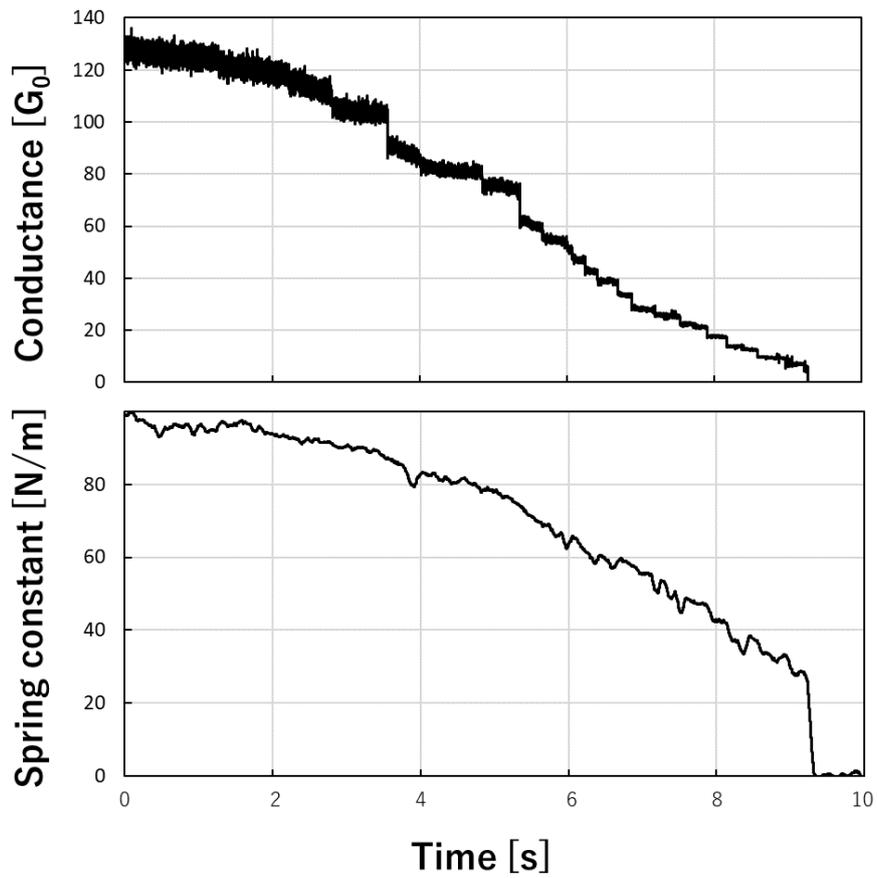


図 5.6 [111]Au ナノ接点の細線化過程における等価ばね定数とコンダクタンスの変化

## 5.2 解析モデル

接点の塑性変形は、応力が集中するくびれの最狭部近傍で生じる。そのため、接点のある部分より太い部分は、接点の細線化過程において不変であると見なせる。そこで、測定値として現れる等価ばね定数 $k_m$ は、変形部分 $k_{NC}$ と不変部分 $k_b$ の等価的なばねの直列結合であると考える。

$$\frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_{NC}} + \frac{1}{k_b} \quad (5.1)$$

Untiedt らも同様の考えでナノ接点の変形プロセスに関する考察を行っている[1]。彼らは $k_{NC}$ を示す部分の形状を、スラブ(板)モデルで表現した(式 5.2, 5.3 および図 5.7)。

$$S_n = \frac{S_{n-1}\zeta_{n-1}}{\zeta_{n-1} + \Delta\tau} \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{k_{NC}} = \frac{1}{E} \left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\zeta_{i-1} + \Delta\tau - \zeta_i}{S_i} + \frac{\zeta_{n-1} + \Delta\tau}{S_n} \right) \quad (5.3)$$

$E$ はヤング率、 $S$ はスラブの断面積である。式 5.2 は変形前後における体積の保存から得られる。 $\zeta$ は塑性変形長と呼ばれるパラメータであり、接点のひらき角に関わるパラメータである。Untiedt らは $\zeta$ について

$$\zeta = \chi_0 S^n \quad (5.4)$$

式 5.4 の関数形を用いて議論を行った。定義から、 $\chi_0$ は接点の開き角、 $n$ は接点側面の曲率に影響する値であることがわかる。

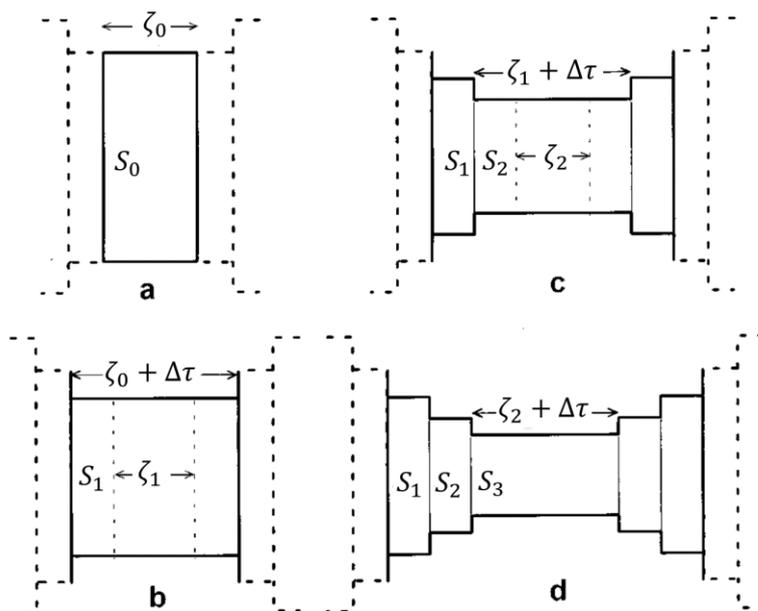


図 5.7 Untiedt らのスラブモデル[1]

ここでは  $n=1/2$  としたモデルについて考える。スラブの断面を円と仮定すると、その半径を  $r$  とし、 $\zeta$  は  $\zeta = \chi_0 \sqrt{\pi} r$  と書ける。接点のひらき角を  $2\theta$  とすると、

$$\begin{aligned} \tan \theta &= \frac{r_{i-1} - r_i}{(\zeta_{i-1} + \Delta\tau - \zeta_i)/2} \\ &= \frac{r_{i-1} - r_i}{(\chi_0 \sqrt{\pi} r_{i-1} + \Delta\tau - \chi_0 \sqrt{\pi} r_i)/2} \\ &= \frac{2}{\left(\chi_0 \sqrt{\pi} + \frac{\Delta\tau}{r_{i-1} - r_i}\right)} \end{aligned} \quad (5.5)$$

となるため、 $r_{i-1} - r_i$  が一定とみなせる範囲で、このモデルは開き角が半径または断面積によらず一定の場合を表現できる。ここで

$$\begin{aligned} r_{i-1} - r_i &= \sqrt{\frac{1}{\pi}} (\sqrt{S_{i-1}} - \sqrt{S_i}) \\ &= \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left( \sqrt{S_{i-1}} - \sqrt{\frac{S_{i-1} \zeta_{i-1}}{\zeta_{i-1} + \Delta\tau}} \right) \\ &= \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left( \sqrt{S_{i-1}} - \sqrt{\frac{S_{i-1}}{1 + \Delta\tau/\zeta_{i-1}}} \right) \end{aligned} \quad (5.6)$$

であるから、開き角が一定となるのは

$$\frac{\Delta\tau}{\zeta} = \frac{\Delta\tau}{\chi_0 \sqrt{\pi} r} \ll 1 \quad (5.7)$$

を満たす範囲である。以下、特に断りのない限りは  $n=1/2$  としてモデル計算を行う。コンダクタンス値は、シャービンの式[2]

$$G = G_0 N = G_0 \frac{\pi S}{\lambda_F^2} = G_0 \frac{\pi^2 r^2}{\lambda_F^2} \quad (5.8)$$

を用いて半径に換算できる。 $\lambda_F$  はフェルミ波長であり、Au では 0.52 nm である[3]。

### 5.3 解析結果

#### 5.3.1 [110]接点

[110]方位の接点から得られた測定等価ばね定数とコンダクタンスの関係を図 5.8 に示した。示すデータは接点の作製と破断を繰り返し連続的に取得したものである。等価ばね定数の値は、各カーブについてコンダクタンスの大きな領域ではリニア様に変化し、コンダクタンスの小さな領域ではなめらかな弧を描くように変化している。データ系列 ii は  $230 G_0$ 、iii は  $180 G_0$  付近で等価ばね定数の変化が変わっていることが分かる。系列 i も他に比べ不明瞭であるがグラフの範囲外で同様の傾向を示した。

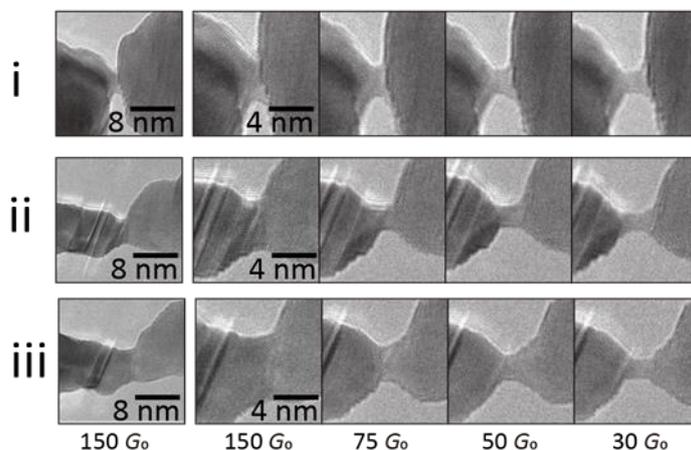
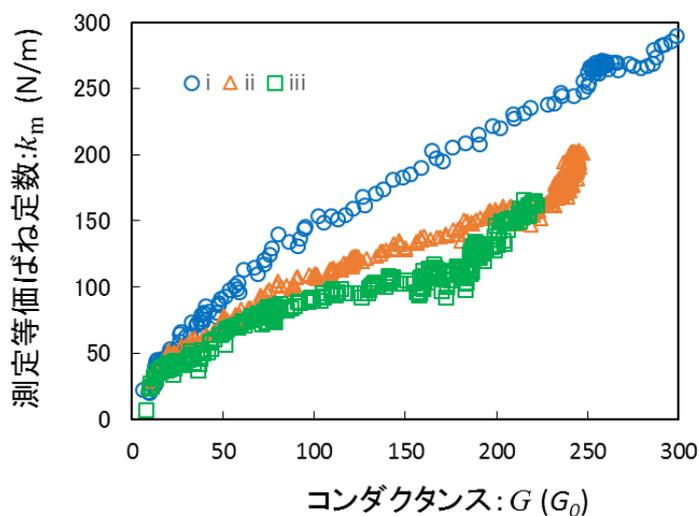


図 5.8 [110]接点から得られた測定等価ばね定数とコンダクタンスの関係及び対応する TEM 像

まず、コンダクタンス値が高い領域について検討を行う。図 5.9 に図 5.8-iii に対応する TEM 像を示した。点線の左の暗いコントラストに着目すると、 $220 G_0$  から  $190 G_0$  にかけては、引き伸ばしによる細線化ではなく矢印方向の滑りが大きいことがわかる。一方、 $180 G_0$  になると引き伸ばしによる細線化が顕著である。 $k_m - G$  カーブ状に現れた傾きの不連続点は、塑性変形機構に違いがあることを表していると考えられる。

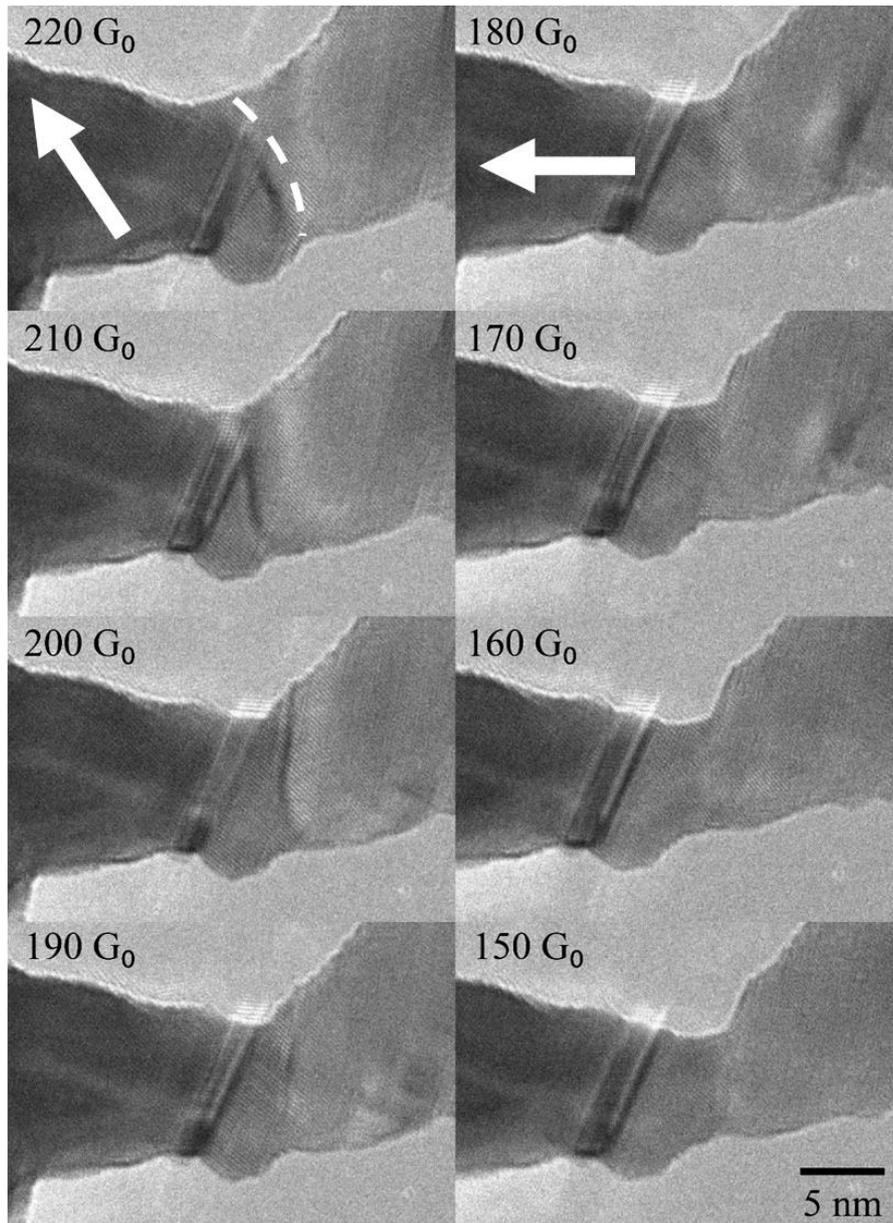


図 5.9 (図 5.8-iii) に対応する接点の TEM 像

変形機構について、接点の滑り変形は広い領域で変形を引き起こしていることから塑性変形長が大きいと特徴づけられ、伸び変形は比較的狭い領域で変形を引き起こしていることから（塑性）変形長が小さいと特徴づけられる。式 5.4 に示したように、（塑性）変形長は、 $\chi_0$  および  $n$  で表現される。ここでは、 $n$  の変化でカーブに現れた傾きの不連続が説明できるか検討する。式 5.3, 5.4 に基づいて、ナノ接点の伸長途中で  $n$  が変化した際のカーブの振る舞いを計算した（図 5.10）。比較対象とするデータは系列 iii である。 $n$  はコンダクタンス  $180 G_0$  以上で 0.88、未満で 0.5（接点のひらき角一定）とした。他のパラメータは、 $\chi_0 = 0.30$ 、 $\Delta\tau = 0.02 \text{ nm}$ 、 $S_0 = 20 \text{ nm}^2$ 、 $E = 45 \text{ GPa}$ 、 $k_b = 800 \text{ N/m}$  とした。以下では接点の軸方向の単位長さ当たりの半径の変化量を  $\tan\theta$  として、開き角  $2\theta$  を定義する。このパラメータによる開き角は、非一定領域で  $35\text{-}38^\circ$ 、一定領域で  $102^\circ$  である。 $k$ - $G$  カーブの傾きの不連続性は再現できたが、 $180 G_0$  以上での傾きが測定データに比べて若干小さい。今問題としている部分では、高コンダクタンス領域の  $n$  を大きくすれば、変形長が長くなり、傾きが大きくできる。しかし、モデル計算でこれ以上の傾きを得ようとする、以下に示すように、実際の変形や測定値との乖離が大きくなるという問題がある。上記パラメータにおける変形長を図 5.11 に示した。高コンダクタンスでの変形長は、 $3.4\text{-}4.2\text{ nm}$  であり、実際の変形と明らかに矛盾する値ではない。しかし、 $n$  の値を大きくすることで変形長を大きくすると、TEM 像の結果と矛盾する。また、モデルでは、変形長の長さを持つ断面積一定の部分が変形すると仮定しているため、大きな変形長を仮定すると算出されるばね定数が非常に小さくなるという問題もある。上記のようにモデルを用いて測定値を定量的に説明できない理由の一つとして、モデルが仮定している変形領域の太さ一様性を実際の接点が満たしていないことが考えられる。ただし、定量的な議論は難しいとしても、定性的には、変形長（変形領域）の急激な変化によって、 $k$ - $G$  カーブの傾きに現れる不連続点を説明できている。つまり、 $k$ - $G$  カーブに現れる不連続な傾きの変化は、塑性変形機構に変化があったことを示していると言える。

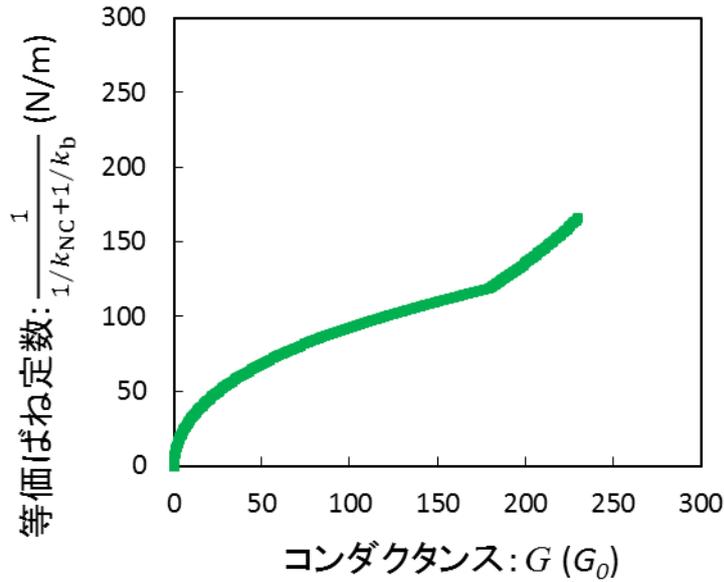


図 5.10 接点の伸長途中にパラメータ  $n$  が減少した場合のばね定数の振る舞い

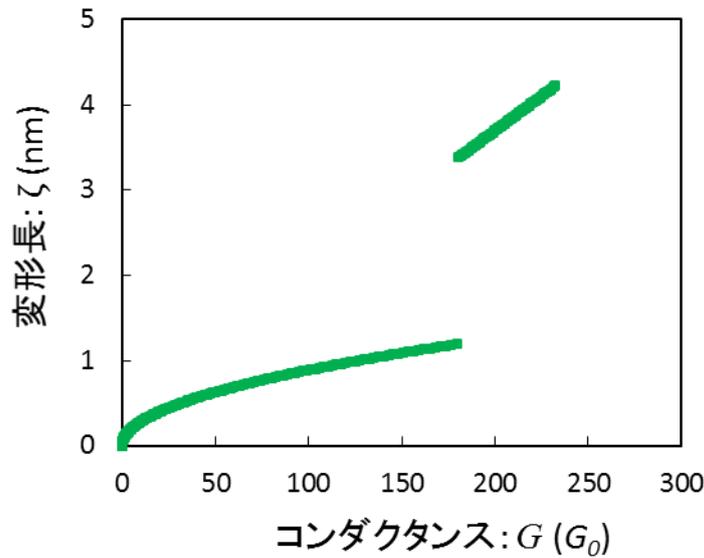


図 5.11 接点の伸長途中にパラメータ  $n$  が減少した場合の変形長の振る舞い

次に、変形領域が接点のくびれ近傍に限られる伸び変形について考える。図 5.8 を見ると、この領域の  $k$ - $G$  カーブの傾きなどがデータごとに異なっている。しかし TEM 像を見ると同じコンダクタンス値を示す接点の長さは、データごとに大きく異なっているように見えない。ばね定数が断面積と長さから決まると考えると、これらの接点のばね定数に大きな差は無いはずである。測定データに現れた差の要因として 2 つの可能性が

考えられる。一つは $k_b$ の違いである。測定値は、くびれ部分のばね定数を直接示すのではなく、接点基部のばね定数も含む (式 5.1)。つまり、接点のくびれ部分が同じばね定数を示したとしても、基部の形状によって測定値が異なる可能性がある。もう一つは、断面形状の影響である。これらの接点の断面形状は同じとは限らない。同じコンダクタンス値を示す接点でも TEM 像で測定できる見かけの太さが異なっていることがある (例えば  $75 G_0$ )。これは、断面積が等しくても形状が異なることを意味する。このような断面形状によって弾性特性が異なる可能性がある。

まず前者について検討する。図 5.12 に図 5.8 の縦軸 (測定等価ばね定数 $k_m$ ) を逆数にしたプロットを示した。また図 5.13 には、ii, iii について i との差を示した。伸び変形領域 (ii:  $220 G_0$  以下、iii:  $180 G_0$  以下) における接点 ii, iii の $k_m^{-1}$ と接点 i の $k_m^{-1}$ の差は、それぞれコンダクタンスによらずほぼ一定であることが分かる。このことから、これは各接点における不変量である $k_b^{-1}$ の差に対応すると考えられる。また、この結果は $k_{NC}$ の振る舞いが接点 i, ii, iii の間で変わらないことを示唆する。これは同時に、断面形状の寄与が支配的ではないことを示唆する。ただし、 $50 G_0$  以下では $k_m^{-1}$ の差のばらつきが大きいため、この領域については慎重な検討が必要である。

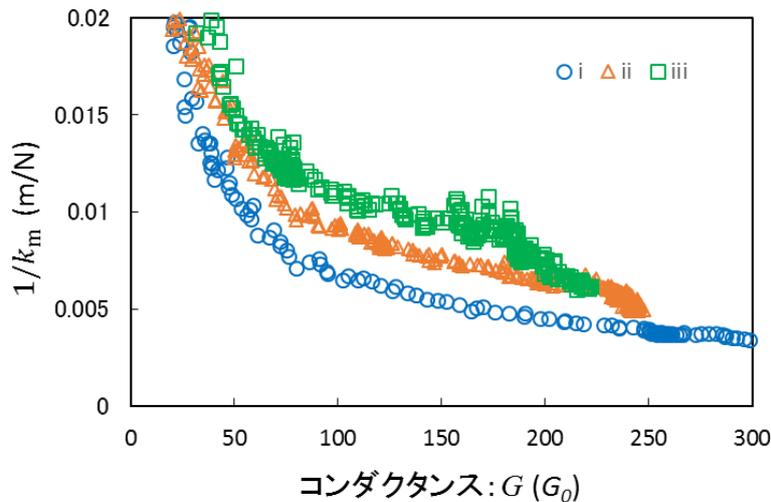


図 5.12 図 5.8 の縦軸を逆数にした再プロット

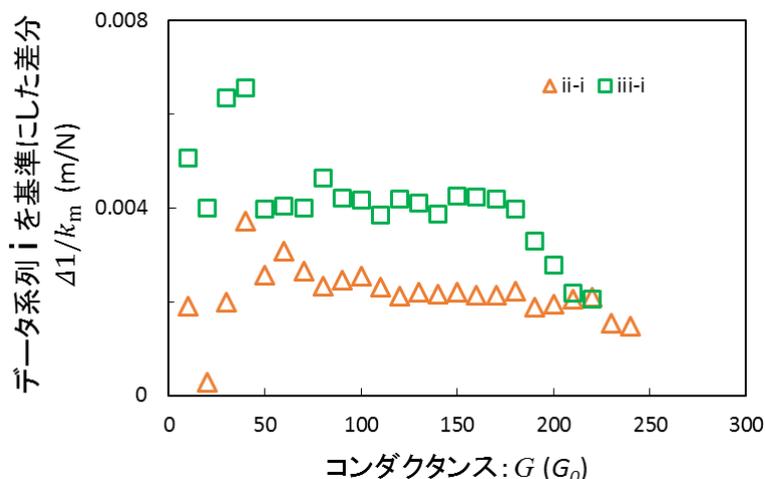


図 5.13 図 5.12 のカーブの差分

上述のように接点によらず特徴的な $k_{NC}(G)$ の存在が示唆された。測定値からこの量を取り出すには $k_b$ の絶対値を見積もる必要がある(図 5.13 に示した値は $k_b$ の差である。)。そこで、まずは接点の定義として、接点が伸び変形に移行する直前を基準(不変部分)とし、そこから伸び変形により形成されたより細い部分を接点とみなす(図 5.14)。基準状態で測定したばね定数を $k_b$ とした。TEM 像によりこの基準状態を見積もったところ、i, ii, iii についてコンダクタンスがそれぞれ  $223 G_0$ ,  $128 G_0$ ,  $110 G_0$  の状態を基準状態とした。測定した定数 $k_m$ から $k_b$ の寄与を差し引いた結果を図 5.15 に示す。 $k-G$  カーブは全体を見ると特に一致していない。これは、データごとの基準状態の断面積が異なるためである。しかし、接点のくびれが十分に細くなり、太い部分の差の影響が無くなってくると、カーブがよく一致してくることがわかった ( $40 G_0$  以下)。測定値をそのままプロットした際(図 5.8)には見えなかった傾向が見えるようになった。なお、基準状態のコンダクタンス値は、図 5.8 における傾きの変化点に対応するコンダクタンス値と異なっている。これは、接点近傍の歪の変化などが落ち着き、基部形状の不変性が明瞭になった状態を基準状態としたためである。

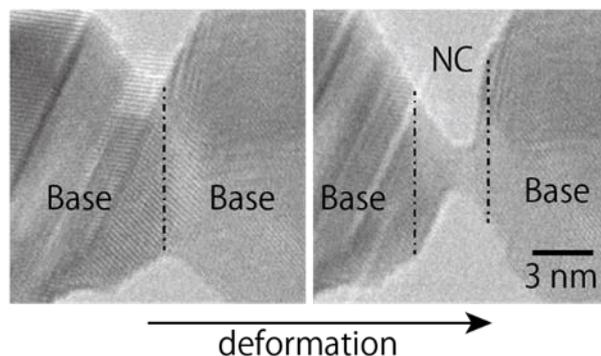


図 5.14 基部と接点

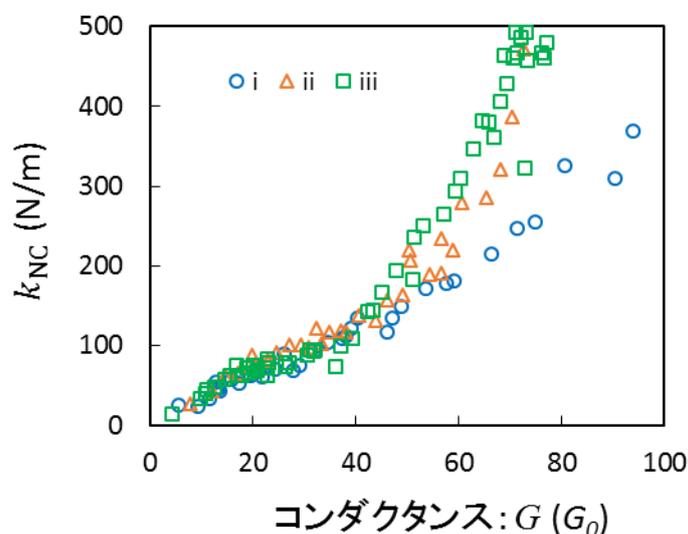


図 5.15 基準状態のばね定数の寄与を差し引いたプロット

ところで先程定義した基準状態は、必ずしも伸び変形に移行した状態でなくてもよいはずである。重要なのは、基部の不変性である。例えば、接点 i の場合、 $223 G_0$  以下のどの状態を基準としてもよい。そこで、基部の太さを接点 iii に揃え  $110 G_0$  とし、解析を行った結果を図 5.16 に示す。カーブは概ね一致しており、接点の変形プロセスに規則性があることを強く示唆する。

また、 $20 G_0$  付近において、 $k-G$  カーブ曲線に特徴的な変化が見られる。図 5.7 のモデルを用いて、 $\chi_0 = 0.30$ 、 $\Delta\tau = 0.02 \text{ nm}$ 、 $S_0 = 9.5 \text{ nm}^2$ 、 $E = 45 \text{ GPa}$  とパラメータを置くことによって、 $k-G$  カーブの曲線を計算から再現することを試みた (図 5.17)。しかし、計算から得られた  $k-G$  カーブは、実験の  $k-G$  カーブに比べ曲率の変化が小さい。この曲率変化は、接点くびれ部分 (太さがほぼ一定のワイヤー部分) の長さが引き伸ばし過程で減少していることで説明できる。つまり、細くもなるが短くもなるため、等価ばね定数の減少が停留する。データ、モデル計算の双方でこの傾向は確認された (図 5.18, 19)。ただし、図 5.18 は、TEM 像上でくびれの長さを定義することが困難なため、長さ変化の傾向を示している。

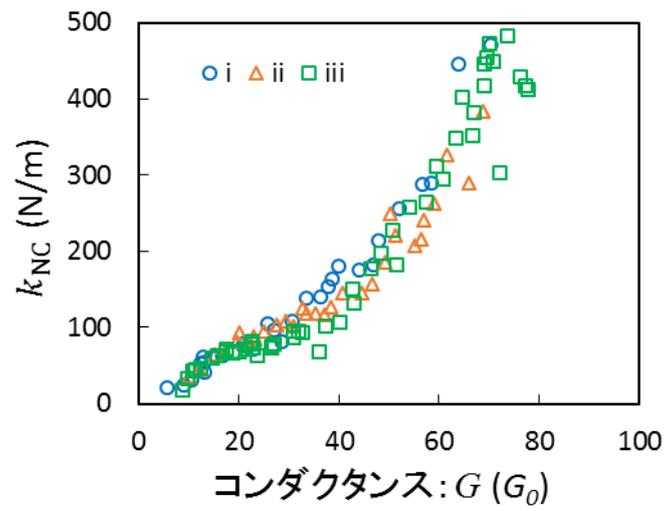


図 5.16 基準状態を  $110 G_0$  としてそれより太い部分の寄与を差し引いたプロット

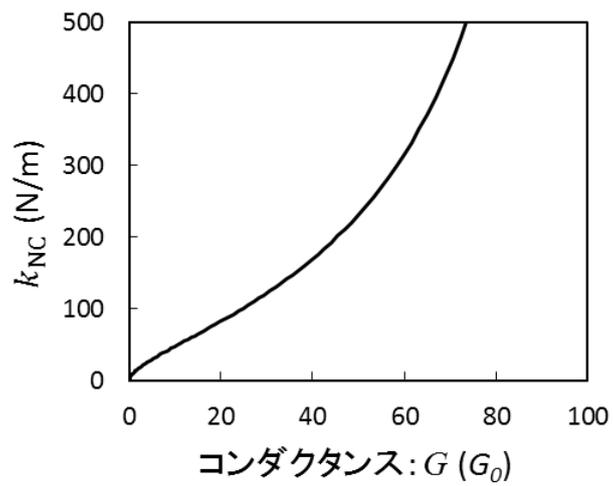


図 5.17 図 5.16 を表現するモデル計算の結果

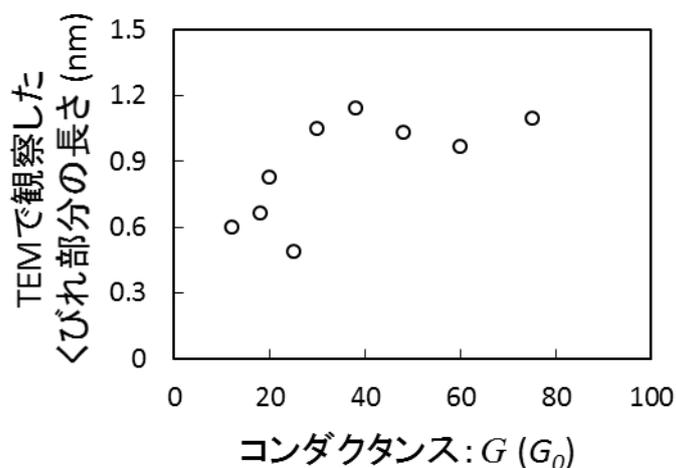


図 5.18 TEM 観察による接点くびれ長さとコンダクタンスの関係

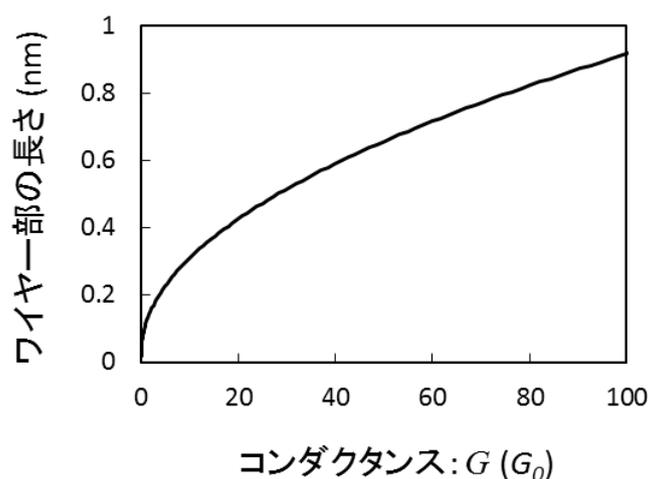


図 5.19 ワイヤー部の長さのモデル計算値

モデルで仮定されている変形よりも接点くびれの長さが減少する可能性として以下が考えられる。図 5.20 のように、ワイヤー状の接点最狭部の表層が剥がれるように塑性変形することが Kurui らにより観察されている[4]。この変形で拡散した原子はその後弾性にほとんど寄与しないと考えるのが自然である。この種類の塑性変形では、モデルで仮定している体積保存が破れている。弾性に寄与する部分の体積が減少すれば、接点くびれの長さはモデルと比較すると短くなる（伸びていないから）。このことが、 $20 G_0$  近傍の  $k-G$  カーブ曲率に変化をもたらしていると考えられる。

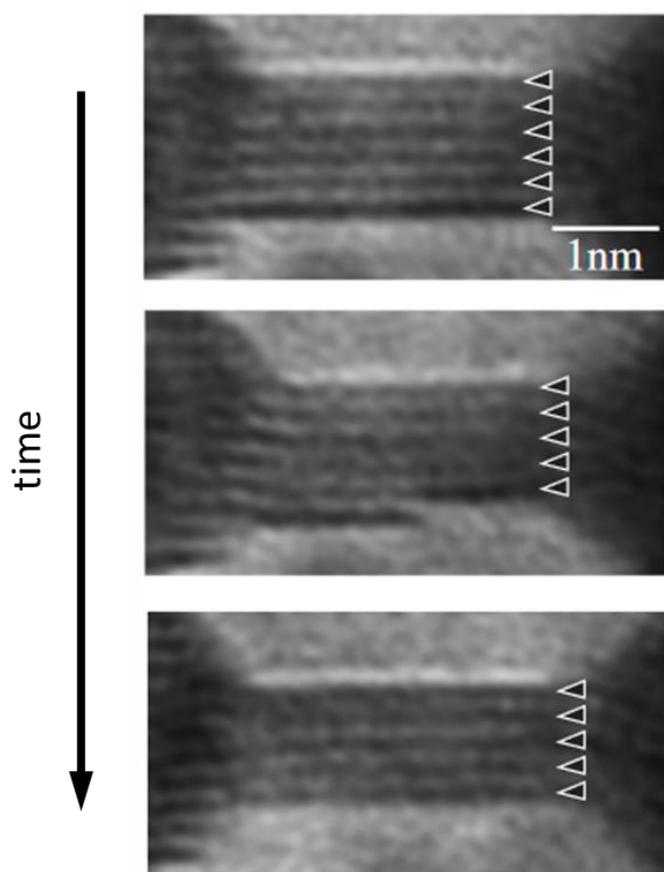


図 5.20 [110]接点間に架橋した[110]ナノワイヤーの細線化[4]

[100]接点から得た計 8 本の  $k$ - $G$  カーブを図 5.21 にまとめた。各接点における高コンダクタンス領域の急峻なばね定数変化部分が興味深いことに特定のカーブを描いているように見える。この領域では接点の変形が比較的広範囲で生じていると解釈したが、その変形が無秩序ではない可能性を示唆する。また基準状態の最小断面を  $110 G_0$  として処理した結果を図 5.22 に示した。

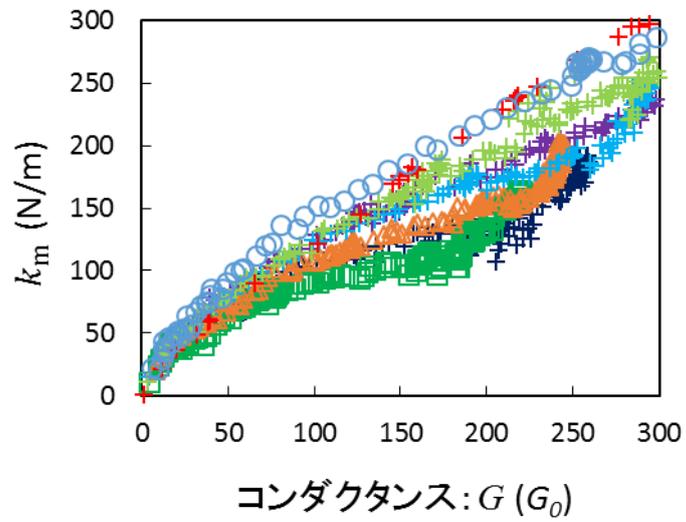


図 5.21 [110]接点から得られた測定ばね定数とコンダクタンスの関係

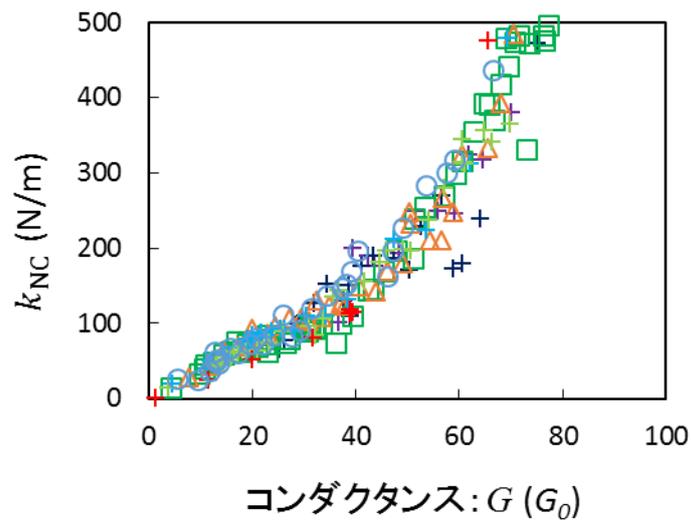


図 5.22 図 5.21 ([110]接点) から  $110 G_0$  より細かい部分の寄与を取り出した結果

## 5.3.1 [100]接点

[100]接点から得られた測定等価ばね定数とコンダクタンスの関係を図 5.23 に示した。[110]接点のようにカーブが大きくばらついていない。これは、細い接点を狙って連続的に測定したデータであり、接点作製に伴う基部の変形がごくわずかなためである。図 5.24 には、[110]接点と同様に、断面が  $110 G_0$  より細い部分の寄与を抜き出した結果を示す。[110]接点に比べてコンダクタンスの大きい部分の散乱が大きい。図 5.23 上の傾きが小さいため、測定ばね定数の誤差が大きくなってしまっているためである。ばね定数のモデル計算結果を図 5.25, 26 に示した。用いたパラメータは、共通部分が  $\chi_0 = 0.57$ 、 $\Delta\tau = 0.02 \text{ nm}$ 、 $E = 65 \text{ GPa}$  であり、 $S_0$  はそれぞれ  $20$  および  $9.5 \text{ nm}^2$ 、図 5.25 の  $k_b$  は  $100 \text{ N/m}$  とした。接点のひらき角  $2\theta$  は  $67^\circ$  に相当する。[100]接点の実験結果にはモデルと異なる特徴的な振る舞いはなかった。

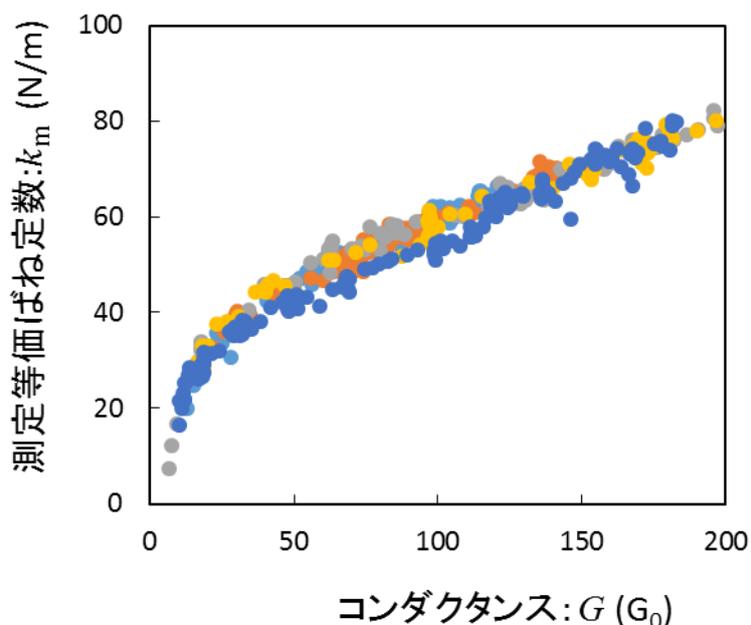


図 5.23 [100]接点から得られた測定等価ばね定数とコンダクタンスの関係

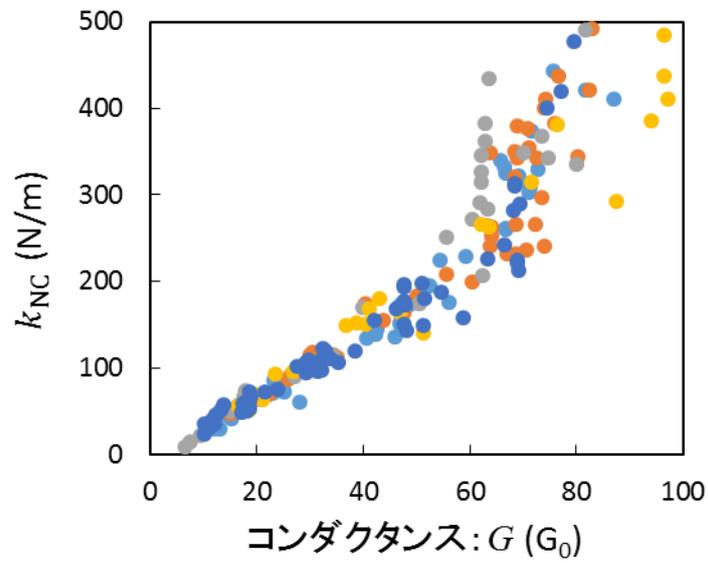


図 5.24 図 5.23 ([100]接点) から  $110 G_0$  より細い部分の寄与を取り出した結果

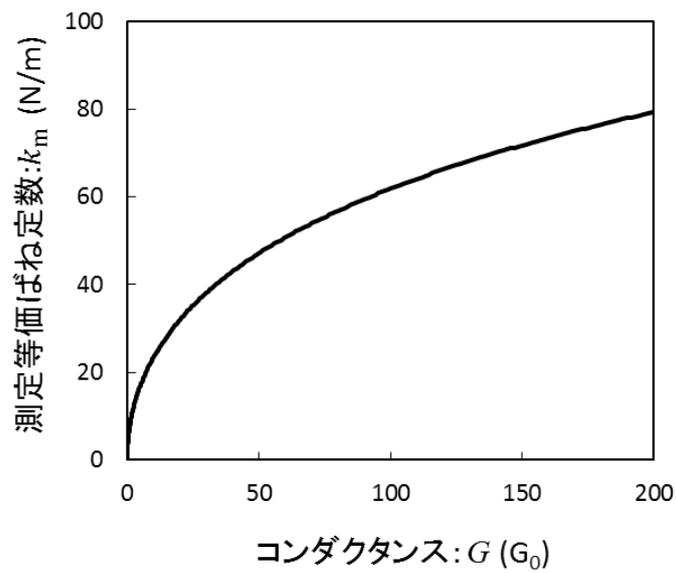


図 5.25 [100]接点の示すばね定数のモデル計算値

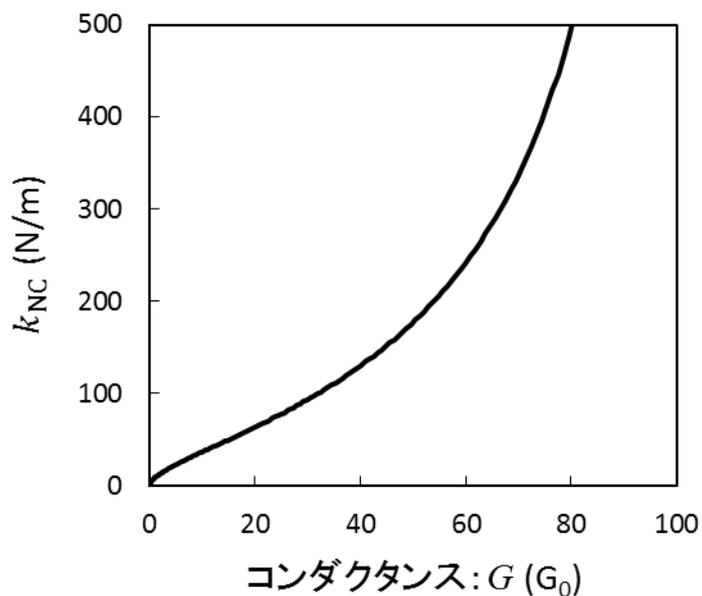


図 5.26 [100]接点の  $110 G_0$  より細い部分のばね定数のモデル計算値

### 5.3.2 [111]接点

[111]接点から得られた測定等価ばね定数とコンダクタンスの関係を図 5.27 に示した。カーブには i 及びその他、ii と iii、iv と v の 3 つの傾向があった。[110]接点の場合と同様に i を基準としてばね定数の逆数の差分を確認した (図 5.28)。ii と iii に関して、差分はほぼ一定であり、基部のばね定数の差を取り除けば i と同様の  $k$ - $G$  カーブを示すことが分かる。一方、iv と v の示すカーブは  $30 G_0$  以下で他と明らかに異なることが分かる。そこで、 $30 G_0$  より十分に小さいコンダクタンス値における接点形状にどのような差異があるのかについて TEM 像で確認した。図 5.29 に、接点 i の  $10 G_0$  に対応する TEM 像と接点 v の  $14 G_0$  に対応する TEM 像を示す。投影された接点の開き角に差異は認められなかった。

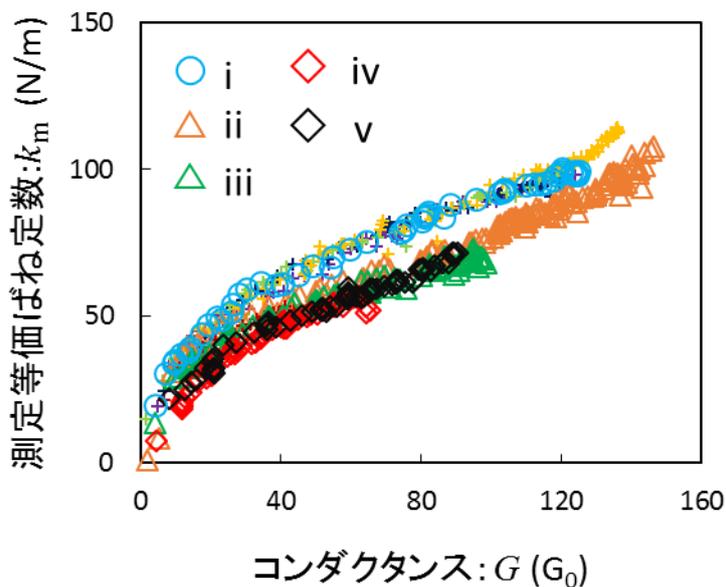


図 5.27 [111]接点から得られた測定等価ばね定数とコンダクタンスの関係

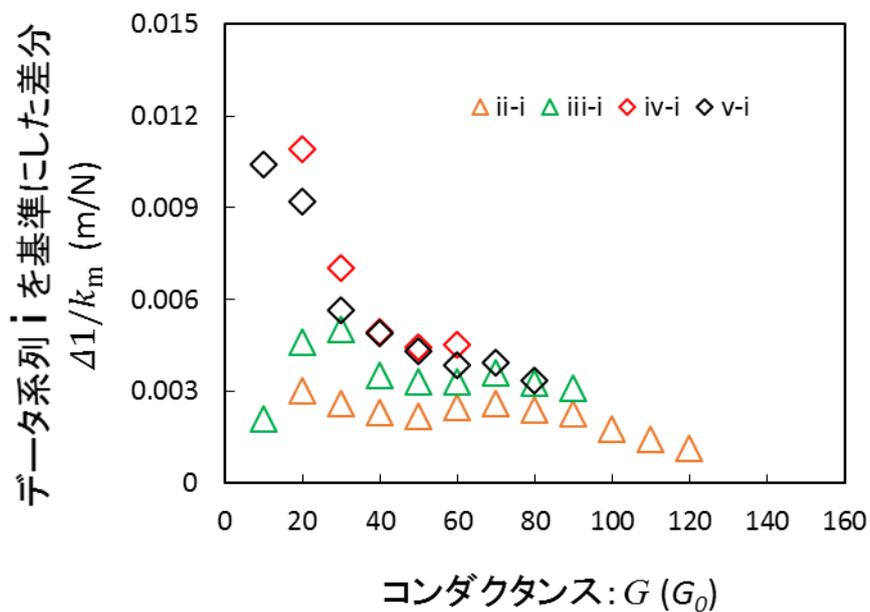


図 5.28 [111]接点の等価ばね定数の逆数の差

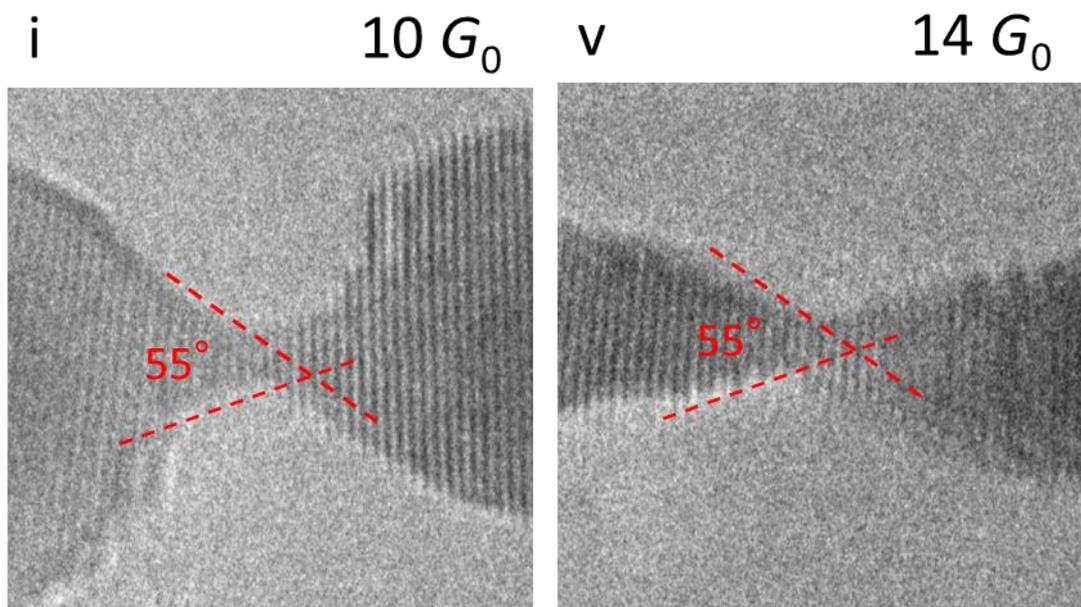


図 5.29 系列 i と v の接点くびれ部分の TEM 像

次に、[111]接点の開き角には図 5.30 の複数の種類が存在しうると考えて検討を行った。等価的な開き角は、面間隔と B 層の原子による面積の関係から算出した。接点 i と v の  $k$ - $G$  カーブから断面が  $35 G_0$  より細い部分の寄与を抜き出し図 5.31(a)に示した。また、接点のひらき角  $2\theta$  を  $76^\circ$  および  $49^\circ$  としてモデル計算した結果を図 5.31(b)に示した。モデル計算は実験値をよく再現できており、(111)面の B 層の原子配置の違いを反映して、 $k$ - $G$  カーブの傾向が異なっていたことが示唆された。

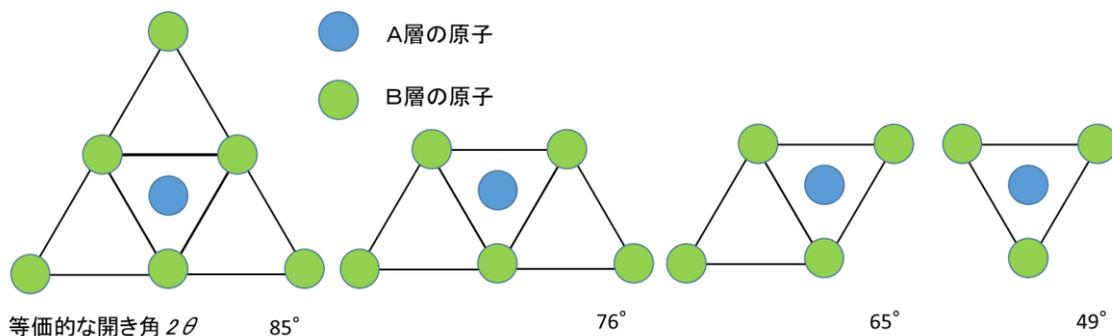


図 5.30 (111)面の B 層の原子配置と[111]接点の開き角の関係

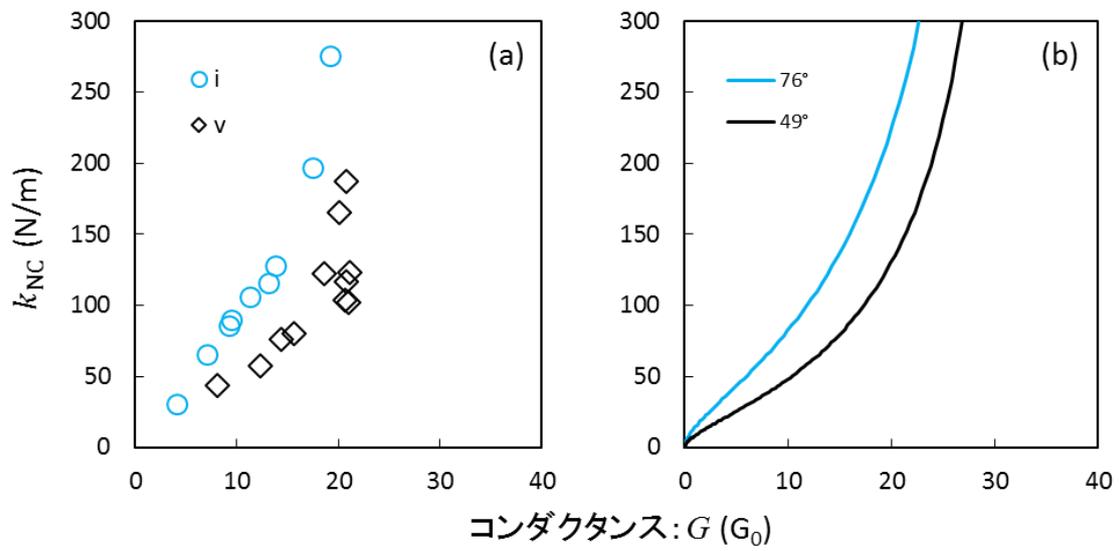


図 5.31  $35 G_0$  より細い部分の示すばね定数  
 (a) 系列 i 及び v の値 (b) 開き角が異なる場合のモデル計算値  
 なおヤング率は  $80 \text{ GPa}$  として計算した。

## 5.4 まとめ

接点の塑性変形プロセスについてスラブモデルを用いた検討を行った。Au ナノ接点を塑性変形させた際のばね定数とコンダクタンス（最小断面積）の関係は高い再現性を持つことを発見した。塑性変形プロセスの変化（滑り、伸び）が等価ばね定数—コンダクタンス カurveにおける傾きの不連続性として現れる可能性を見出した。[110]方位の接点は、 $20-30 G_0$  以上では変形プロセスをモデルによって説明できた。ただし、接点がより細い部分では、モデルで仮定している変形部分の体積保存を満たさないと考えると説明できた。[100]接点は、ほぼモデル通りの振る舞いを見せた。[111]接点では  $30 G_0$  より細い部分で2通りの変形プロセスが確認できた。これは原子配置の違いによる接点開き角の違いと考えると説明ができた。

## 参考文献

- [52] C. Untiedt, G. Rubio, S. Vieira and N. Agraït, *Physical Review B* **56**, 2154 (1997).
- [53] Y. V. Sharvin, *Zh. Eksp Sov.Phys.JETP* 21,655 (1965) V.I. Fal'ko and G. B. Lesovik *Solid State Comm* 84 (1992) 835.
- [54] Y. Oshima and Y. Kurui, *Physical Review B* **87**, 081404 (2013).
- [55] Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 123601 (2007).

## 第6章

# Au ナノ接点のヤング率

本章では、Au ナノ接点の力学特性として、ヤング率の取得手法の検討と結果について記述する。

### 6.1 本測定手法でヤング率を取得するために

本測定手法は、FM-AFM を応用した力学測定により試料の等価ばね定数を測定しながら TEM 観察により試料形状を取得できる手法である。一方、ヤング率を算出するシンプルな方法は試料のばね定数と寸法を測定することである。当手法は一見、ヤング率算出に非常に適しているように思えるが実際はそうではない。大きな問題は、力学測定のためのプローブと試料が一体という点である。これは、試料形状の正確な測定や測定値の解釈を難しくする。具体的には、測定値 $k_m$ を

$$\frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_{NC}} + \frac{1}{k_b} \quad (6.1)$$

とみなした時の接点のどの部分が $k_{NC}$ の寄与を持つのか、その部分の形状はどのようなか、 $k_b$ の値は何か、等である。この問題の克服のために以下に述べる手法でヤング率取得を試みた。

## 6.2 ヤング率算出手法と結果

### 6.2.1 フィットtingを用いた方法

$k_{NC}$ を正確に測定できる接点の最小断面積、またはその半径の関数として表現することで、形状の推定を簡易かつ正確に行うことを目的とした。また、フィッティングにより確からしい  $k_b$  の値を取得することも目的とした。実施するために、前章の式 5.2, 5.3 を接点の最小断面の半径の関数としてそれぞれ式 6.2, 6.3 に書き換えた。ただし接点の開き角は一定と仮定している。

$$\pi r_0^2 l_0 = \pi r^2 l + \frac{2\pi}{3} (r_0^2 h - r^2 h') \quad (6.2)$$

$$\frac{1}{k_{NC}} = \frac{1}{E} \left\{ 2 \int_{h'}^h \frac{dy}{\pi y^2 \tan^2 \theta} + \frac{l}{\pi r^2} \right\} \quad (6.3)$$

$y$  は接点の軸方向の座標であり、 $h = r_0 / \tan \theta$  ,  $h' = r / \tan \theta$  である。式 6.2, 6.3 より、接点のばね定数を最狭部半径の関数として得ることができた (式 6.4)。 $r_0$  は基部と接点の境界面の半径であり、 $l_0$  基部間の接点の太さが一定であるときの長さである。

$$\frac{1}{k_{NC}(r)} = \frac{1}{E} \left\{ \frac{r_0^2 l_0}{\pi r^4} + \frac{2(r^3 - r_0^3)}{3\pi r^4 \tan \theta} + \frac{2}{\pi \tan \theta} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \right\} \quad (6.4)$$

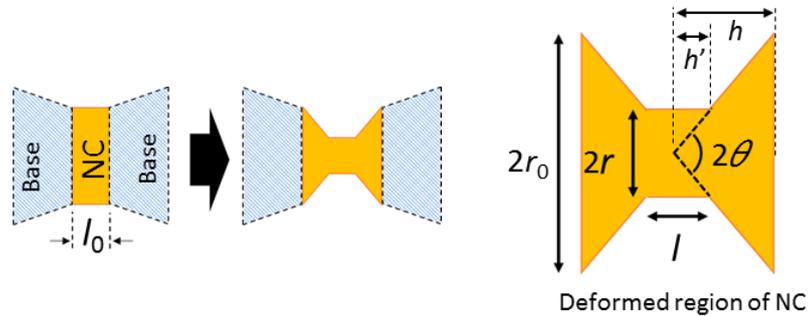


図 6.1 開き角を一定とみなした時の接点形状モデル

前章の議論により、[110]接点は低コンダクタンスにおいてモデルで仮定している体積一定を満たさない可能性がある。また[111]接点は変形途中で接点の開き角が変わる可能性がある。そのような部分を含まないコンダクタンス範囲でのフィッティングは可能かもしれない。しかし、フィッティング範囲を限定し狭くすること、これに伴い範囲内のデータに大きな動きがなくなることは、フィッティング結果の信頼性を下げる。そこでここでは、データのほとんど全領域に関してモデルを用いて、変形途中でパラメータを変更することなく、表現できると考えられる[100]接点についてヤング率を取得する。図 6.2 は図 5.23 に示したカーブの 2 本に対してフィッティングを行った結果である。最適化曲線と測定値はよく一致している。得られたヤング率については後に議論する。

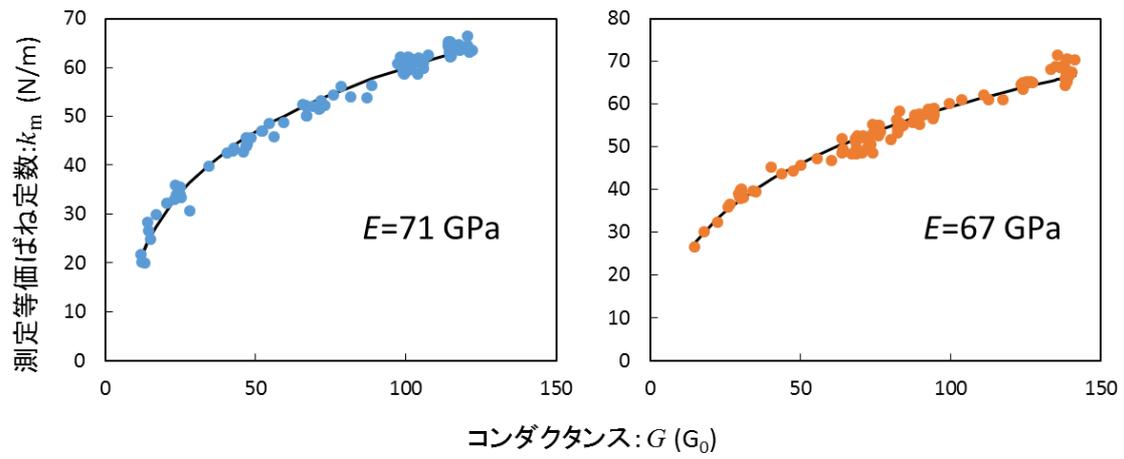


図 6.2 モデル関数によるフィッティング結果

### 6.2.2 ばね定数の差と形状の差を比較する手法

測定値からヤング率を取得するには $k_b$ の処理が課題の一つであることは前述した。フィッティング手法では $k_b$ をフィッティングパラメータとすることでこれを解決した。ここでは、接点の細線化過程において $k_b$ が不変であることを利用して $k_b$ を処理する。接点の塑性変形前後に測定された等価ばね定数をそれぞれ $k_{m1}, k_{m2}$ とし、塑性変形を起こした領域の変形前後のばね定数を $k_{NC1}, k_{NC2}$ とする。この時、測定値の逆数の差を考えると以下のようになる。

$$\frac{1}{k_{m2}} - \frac{1}{k_{m1}} = \left( \frac{1}{k_{NC2}} + \frac{1}{k_b} \right) - \left( \frac{1}{k_{NC1}} + \frac{1}{k_b} \right) = \frac{1}{k_{NC2}} - \frac{1}{k_{NC1}} \quad (6.5)$$

右辺は変形部分の形状とヤング率で記述できる項であるので、TEM像やコンダクタンス値をもとに形状を取得することでヤング率を得ることができる。図6.3に示したものは、最もシンプルにこの手法を適用した例である。この例では、基部に挟まれた単一のディスク形状であるナノ接点が塑性変形により、3つのディスクに変形したと考えている。ディスクの断面積はコンダクタンスから求め、ディスクの境界を接点の幅を基準に定めることでディスクの厚さを求める。変形前後の計4種類のディスクに関してヤング率が一定であると仮定すれば、ヤング率は直ちに求まる。この例で求められたヤング率は接点(a), (b)についてそれぞれ 85, 68 GPaであった。なおこの接点は[110]方位の接点である。モデルで表現が難しい変形をする場合でも変形前後の形状を測定できればヤング率を算出することができる。しかし、このシンプルな手法には問題がある。接点形状を簡単に記述するために、基部とここでディスク形状として近似したナノ接点の境界が非変形部分と変形部分の境界と理想的には一致している必要がある。測定ばね定数の差分を取る手法では、変形部分（または接点）として扱い、形状を取得する必要のある領域内に実際には非変形な部分が存在しても構わない。境界を変形前後で等しく定めることができれば、差分を取ることで打ち消されるためである。ヤング率算出に用いる形状を取得する範囲の境界を非変形部分と変形部分の真の境界に近づけるほど、境界における断面積は小さくなり、変形前後における境界位置の誤差が算出されるヤング率に大きく影響することになる。

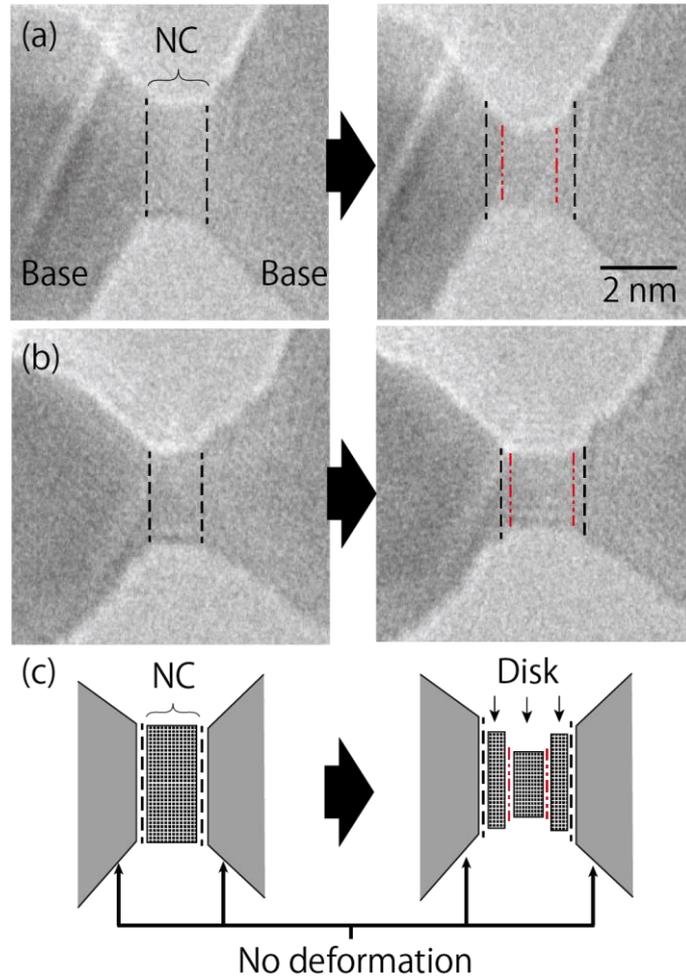


図 6.3 接点の変形の近似

基部に挟まれた1つのディスクが3つのディスクに変化したとした

境界の定め方の誤差を軽減するために、真に変形している部分より十分に広い範囲の形状を取得してヤング率の算出を行うこととした。広い範囲の形状を扱うことから上記のシンプルな近似は行えない。接点の形状は図 6.4 のように接点の輪郭をトレースすることで取得した。変形部分はディスクの組み合わせとして処理する。つまり測定値は以下のように表現される。

$$\frac{1}{k_m} = \sum_i \frac{t}{E_i A_i} + \frac{1}{K} \quad (6.6)$$

$K$  は非変形部分のばね定数である。また  $E_i$  はディスクごとのヤング率である。輪郭のトレースからディスクの厚さと断面積  $L$ ,  $A_i$  を得る。ただし、 $A_i$  に関してトレースから得られる情報は投影された直径である。接点の断面は必ず真円上であるわけではないため、必要に応じてコンダクタンス値を用いた補正を行う。コンダクタンス値からは接点の

最小断面積を得られるため、これと投影された最小幅の関係を利用する。塑性変形が図6.5のように表現できる場合を考える。ヤング率がディスク断面積にのみ依存する仮定すると、

$$\frac{1}{k_{m1}} = \sum_{i=1}^1 \frac{t}{E(A_{1i}) A_{1i}} + \sum_{i=2} \frac{t}{E(A_{1i}) A_{1i}} + \frac{1}{K} \quad (6.7)$$

$$\frac{1}{k_{m2}} = \sum_{j=1}^3 \frac{t}{E(A_{2j}) A_{2j}} + \sum_{j=4} \frac{t}{E(A_{2j}) A_{2j}} + \frac{1}{K}$$

$$\frac{1}{k_{m2}} - \frac{1}{k_{m1}} = \sum_{j=1}^3 \frac{t}{E(A_{2j}) A_{2j}} - \sum_{i=1}^1 \frac{t}{E(A_{1i}) A_{1i}}$$

さらに変形に関与したディスクに関してヤング率が一定であると見なせるとき、

$$\frac{1}{k_{m2}} - \frac{1}{k_{m1}} = \frac{1}{E} \left( \sum_{j=1}^3 \frac{t}{A_{2j}} - \sum_{i=1}^1 \frac{t}{A_{1i}} \right) = \frac{1}{E} \left( \sum_{j=1} \frac{t}{A_{2j}} - \sum_{i=1} \frac{t}{A_{1i}} \right) \quad (6.7)$$

よって、測定ばね定数の逆数の差分と $\sum_{i=1} \frac{t}{A_i}$ の差分から変形に関与した領域のヤング率が分かる。以下では $\sum_{i=1} \frac{t}{A_i}$ を形状因子と呼称する。

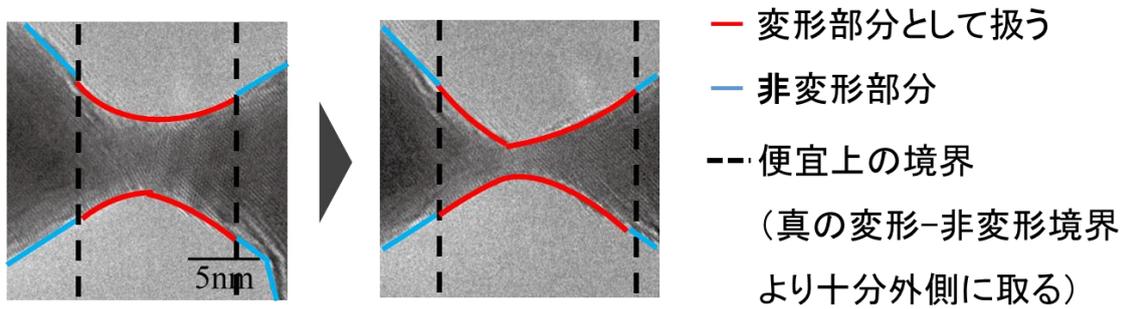


図 6.4 接点の輪郭をトレースして形状を取得  
 また、輪郭を利用して境界設定の精度を向上させる

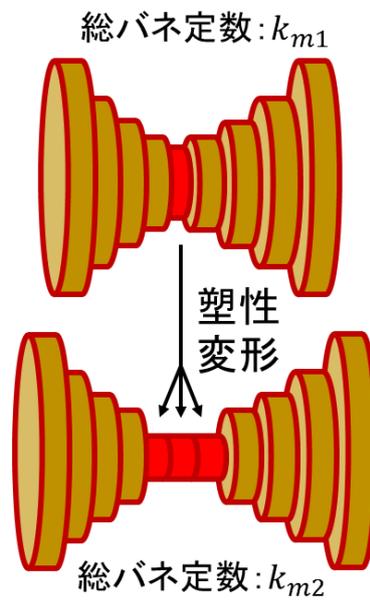


図 6.5 ディスクの組み合わせで表現した接点の塑性変形の模式図  
 基部は省略されている。

[111], [110], [100] の各方位について、それぞれ2種類の接点を引き伸ばして変形させた際に得られた形状因子の変化と  $k_m^{-1}$  の変化の関係を図 6.6 に示す。式 6.7 から、グラフ上の傾きがヤング率に対応する。例えば、[111]<sub>1</sub> 接点の傾きは、軸の単位を考慮して、100 GPa に対応することが分かる。原点から伸びる 100 GPa に相当する傾きの直線を想定すると、多数のプロットはその上に乗る傾向にある。しかし、[110]方向の接点は他とは異なる傾向を示している。

さらに詳細な検討を行うため、図 6.7 のように接点の直径と等価的なヤング率の関係を調べた。図 6.7 は図 6.6 内の連続する4点から傾き（ヤング率）を求め、4点の中で最も細い接点の直径との関係を示している。この直径は、断面が真円であるとして換算したものである。全体的に 90 GPa を中心に分布しているが、図 6.6 でも確認できたように[110]接点は他より小さな値を示している。また、[111]<sub>1</sub> および[100]<sub>2</sub> 接点から得られたヤング率も 3.5 nm 付近で他と異なる大きな値を示している。これは、図 6.6 内の4点からそれぞれ傾きを求めているが、測定誤差の影響が大きかったためと考えられる。ゆえに[111]接点のヤング率はおよそ 100 GPa、[100]接点のヤング率はおよそ 75 GPa と算出された。一方、[110]接点の結果は、直径 2 nm 近傍で複数のプロットから 50 GPa 以下のヤング率が得られた。これは、測定誤差では説明できない。解釈の一つとして、2 nm 程度の直径をもつ[110]接点は、大きな歪み下での測定している可能性があり、平衡状態にある物質のヤング率ではなく、応力-歪曲線が非線形な領域から得られたヤング率を観測している可能性がある。本実験ではセンサーの振動振幅を一定として測定を行ったため、接点の形状に応じてくびれ部分の歪み量が異なる。[110]接点は開き角が大きいため、比較的細長く成長する[111], [100]接点に比べて、くびれ部分に歪みが集中する。この効果は接点直径が小さくなるほど顕著であり、直径 2 nm の[110]接点は、2倍程度大きく歪む可能性がある。なお、直径 4 nm の [110]接点のヤング率は 80 GPa 程であった。

算出されたヤング率をまとめると、[111]接点はおよそ 100 GPa であり、バルク値 116 GPa と大きく変わらない。また、前章のモデル計算では、[111]接点に関して 80 GPa を用いたが、100 GPa であっても傾向に変化ない。[100]接点はおよそ 75 GPa と算出された。バルク値は 42 GPa であるから、その2倍に近い値が得られた。70 GPa 程度のヤング率は、ばね定数とコンダクタンスの関係を説明するのにちょうど良いことが、前章のモデル計算や本章のフィッティング結果から明らかにできた。また、接点寸法に依存した振る舞いは確認できなかったため、寸法効果はないと考えられる。[110]接点は、直径 4 nm ではバルク値の 81 GPa と同様の値を示した。しかし、3 nm ほどを境にそれ未満では 50 GPa 弱とバルク値より比較的低い値を示した。なお、直径 3 nm は  $82 G_0$  に対応する。前章の[110]接点の議論は、これより十分細い部分と太い部分を対象としていたため、ヤング率の変化は大きく影響しないと考えられる。

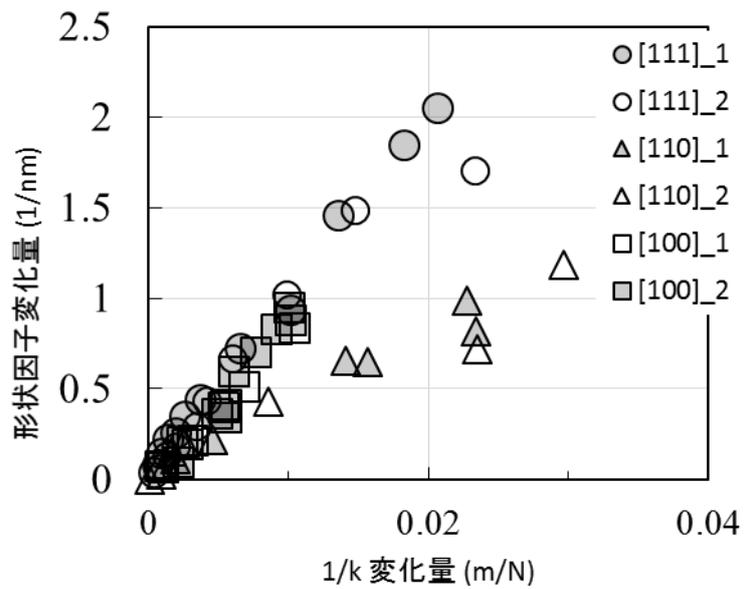


図 6.6 形状因子変化量と  $k^{-1}$  変化量の関係  
傾きがヤング率に対応する。

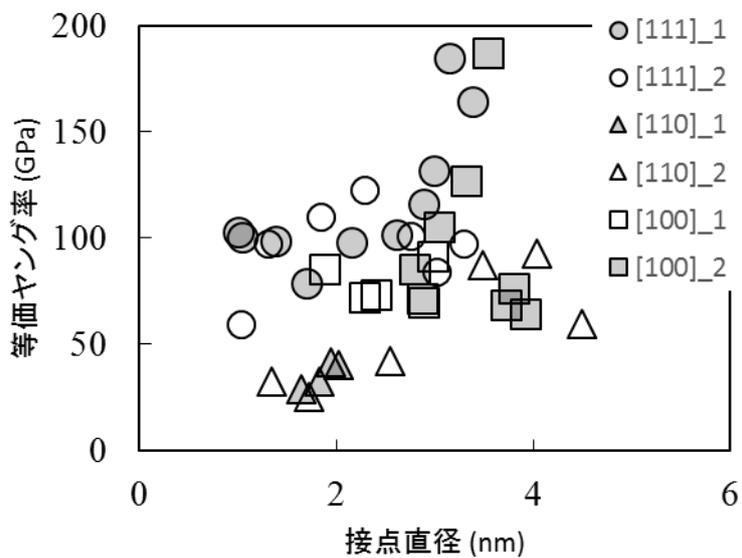


図 6.7 接点の直径と算出されたヤング率の関係

### 6.3 まとめ

Au ナノ接点のヤング率の評価手法を提案・検討し、実際にヤング率を算出した。一つは、接点の変形モデルによるフィッティングである。モデルに従う理想的な変形をする接点に対しては有効であると考えた。今回は[100]接点に適用し、他の結果と矛盾しないヤング率を算出できた。測定対象が[100]接点であることを確認できさえすれば、TEM像を用いずとも等価ばね定数とコンダクタンス測定だけでヤング率の算出が行える可能性がある。もう一つは、測定値の変化と接点形状の変化からヤング率を求める手法である。形状を取得する領域の境界の定め方が重要となる。接点の狭い範囲に注目してヤング率を求めようとする場合、境界設定の誤差が算出値を不確かにする可能性がありうる。一方、接点の広い範囲の形状を測定した場合、処理が煩雑にはなるが境界設定の誤差は小さくなる。

算出されたヤング率は、[111]はバルク値と同様、[100]はバルク値の2倍ほど、[110]はバルク値付近から接点が細くなると減少した。[100]の結果は接点の形状に依存するものと考えられる。[110]の結果は接点に印加される歪の大きさによるものと考えられる。

## 第7章

# 総括

本論および本研究についてまとめる。

第1章では、これまでのナノ物性探索手法について述べた。

第2章では、本研究で必要となる知識について記述した。

第3章では、本研究で開発した透過型電子顕微鏡と周波数変調方式原子間力顕微鏡の同時測定手法について述べた。力センサーとして長辺振動水晶振動子を組み込んだ TEM 試料ホルダーを開発した。これに伴い、センサー部分のデザインやナノ接点の作製方法を検討した。TEM 像、力センサーから得られる等価ばね定数、コンダクタンスを同時に測定できる測定システムを構築した。

第4章では、等価ばね定数の測定確度向上のため、水晶振動子の変位検出感度と有効ばね定数の新たな計測法を開発した。TEM 像を用いた振動測定の理論を考案し、これを用いて変位検出感度の決定を行った。また、熱ノイズスペクトルから、振動子の有効ばね定数を取得する方法を提案した。振動振幅と測定値の関係について検証を行った。

第5章では、接点の塑性変形プロセスについてスラブモデルを用いた検討を行った。Au ナノ接点を塑性変形させた際のばね定数とコンダクタンス（最小断面積）の関係は高い再現性を持つことを発見した。塑性変形プロセスの変化（滑り、伸び）が等価ばね定数—コンダクタンス カーブに傾きの不連続性として現れる可能性を見出した。[110]方位の接点は、 $20\text{--}30 G_0$  以上では変形プロセスをモデルによって説明できた。[100]接点は、ほぼモデル通りの振る舞いを見せた。[111]接点では  $30 G_0$  より細い部分で2通りの変形プロセスが確認できた。これは原子配置の違いが接点開き角の違いとして現れると考えると説明ができた。

第6章では、Au ナノ接点のヤング率の評価手法を検討し、実際にヤング率を算出した。接点の変形モデルによるフィッティングは、モデルに従う理想的な変形をする接点に対しては有効であり、今回は[100]接点に適用し、他の結果と矛盾しないヤング率

を算出できた。測定値の変化と接点形状の変化からヤング率を求める手法では、境界設定の誤差を減らすために接点の広い範囲の形状を測定しヤング率を算出した。た場合、処理が煩雑にはなるが境界設定の誤差は小さくなる。

算出されたヤング率は、[111]はバルク値と同様、[100]はバルク値の2倍ほど、[110]はバルク値付近から接点が細くなると減少した。[100]の結果は接点の形状に依存するものと考えられる。[110]の結果は接点に印加される歪の大きさによるものと考えられる。

## 付録 A

振動子の振動方向に沿った一次元座標系を考える。振動子が座標依存のある外力 $F_{ts}$ を受けながら振動する時の運動方程式は以下の式になる。

$$\mu^* \frac{d^2 q'}{dt^2} = -kq' + F_{ts}(q') \quad (\text{A.1})$$

ここで、 $\mu^*$ は振動子の有効質量であり、 $q'$ は外力を受ける探針の振動中心から見た相対位置である。振動子

動きは基準周波数 $f$ のフーリエ級数を用いて次のように表現できるとする。

$$q'(t) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \cos(m2\pi ft) \quad (\text{A.2})$$

式(A.2)を式(A.1)に代入すると、式(A.3)が得られる。

$$\sum_{m=0}^{\infty} a_m [-(m2\pi f)^2 \mu^* + k] \cos(m2\pi ft) = F_{ts}(q') \quad (\text{A.3})$$

式(A.3)に三角関数の直交条件(A.4)を用いると、基準周波数の整数倍の周波数成分 $mf$ に対する外力の寄与は、式(A.5)で表される。

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \cos(mx) \cos(lx) dx &= \pi \delta_{ml} (1 + \delta_{m0}) \quad (\text{A.4}) \\ \int_0^{1/f} dt \sum_{m=0}^{\infty} a_m [-(m2\pi f)^2 \mu^* + k] \cos(m2\pi ft) \cos(l2\pi ft) \\ &= \int_0^{1/f} dt F_{ts}(q') \cos(l2\pi ft) \\ \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi f} \sum_{m=0}^{\infty} a_m [-(m2\pi f)^2 \mu^* + k] \cos(m\theta) \cos(l\theta) \\ &= \int_0^{1/f} dt F_{ts}(q') \cos(l2\pi ft) \end{aligned}$$

$$a_m [-(m2\pi f)^2 \mu^* + k] \pi (1 + \delta_{m0}) = 2\pi f \int_0^{1/f} dt F_{ts}(q') \cos(m2\pi ft) \quad (\text{A.5})$$

結局カンチレバーの動きは単一の周波数で表現できる ( $q'(t) \approx A \cos(2\pi ft)$ ) とすると、式(A.5)は以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} A [-(2\pi f)^2 \mu^* + k] \pi &= 2\pi f \int_0^{1/f} dt F_{ts}(q') \cos(2\pi ft) \\ \frac{k}{2f} [-(2\pi f)^2 \mu^* / k + 1] &= \frac{1}{A} \int_0^{1/f} dt F_{ts}(q') \cos(2\pi ft) \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

ここで、相互作用が無い時の共振周波数は $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu^*}}$  であるから、(A.7)が得られる。

$$\frac{1}{2f} \left[ -\left(\frac{f}{f_0}\right)^2 + 1 \right] = \frac{1}{kA} \int_0^{1/f} dt F_{ts}(q') \cos(2\pi ft) \quad (\text{A.7})$$

さらに、相互作用によってもたらされた共振周波数の変化を $\Delta f$ として、 $f = f_0 + \Delta f$  とすれば

$$\frac{1}{2f} \left[ -\left(1 + \frac{\Delta f}{f_0}\right)^2 + 1 \right] = \frac{1}{kA} \int_0^{1/f} dt F_{ts}(q') \cos(2\pi ft) \quad (\text{A.8})$$

となる。ここまでは、振動子の振動が単振動であること以外の近似は行っていない。

測定により取得する量は(A.8)左辺の $f$ または $\Delta f$ である。 $\Delta f$ は通常 $f_0$ に対して小さいため、 $|\Delta f| \ll f$  であるとして(A.8)左辺は次のように変形される。

$$(\text{A.8})\text{左辺} \approx \frac{1}{2f} \left[ -\left(1 + \frac{2\delta f}{f_0}\right) + 1 \right] = -\frac{\Delta f}{ff_0} \quad (\text{A.9})$$

(A.8)右辺は、積分変数を $q'(t) = A \cos(2\pi ft)$ に変換し、 $q'(t)$ の対称性に基づき区間変更を行うと次のように変形できる。

$$\begin{aligned} (\text{A.8})\text{右辺} &= \frac{2}{kA} \int_A^{-A} \frac{dq'}{-2\pi f A \sin(2\pi ft)} F_{ts}(q') \cos(2\pi ft) \\ &= \frac{1}{kA} \int_{-A}^A dq' \frac{1}{\pi f A} \frac{1}{\sqrt{1 - \cos^2(2\pi ft)}} F_{ts}(q') \cos(2\pi ft) \\ &= \frac{1}{kfA^2} \int_{-A}^A dq' \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 - A^2 \cos^2(2\pi f_0 t)}} A \cos(2\pi ft) F_{ts}(q') \\ &= \frac{1}{kfA^2} \int_{-A}^A dq' \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 - q'^2}} q' F_{ts}(q') \\ (\text{A.8})\text{右辺} &= \frac{1}{kfA^2} \langle q' F_{ts}(q') \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

ただし、

$$\langle q' F_{ts}(q') \rangle \equiv \int_{-A}^A dq' \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 - q'^2}} q' F_{ts}(q') \quad (\text{A.11})$$

とした。このように(A.8)右辺は、外力 $F_{ts}$ の重み付き平均(A.11)を用いて表現できる。ここで、 $F_{ts}(q')$ の勾配に-1を掛けた量(等価ばね定数)を

$$\frac{dF_{ts}(q')}{dq'} = -k_{ts}(q') \quad (\text{A.12})$$

と定義する。式(A.12)の関係を用いると、式(A.10)は式(A.13)のように書ける。

$$\frac{d}{dq'} \sqrt{A^2 - q'^2} = -\frac{q'}{\sqrt{A^2 - q'^2}} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned}
\text{(A.8)右辺} &= \frac{1}{kfA^2} \int_{-A}^A dq' \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 - q'^2}} q' F_{\text{ts}}(q') \\
&= \frac{1}{2kf} \frac{2}{\pi A^2} \left\{ \left[ F_{\text{ts}}(q') \sqrt{A^2 - q'^2} \right]_{-A}^A + \int_{-A}^A dq' k_{\text{ts}}(q') \sqrt{A^2 - q'^2} \right\} \\
&= \frac{1}{2kf} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A dq' k_{\text{ts}}(q') \sqrt{A^2 - q'^2} \\
\text{(A.8)右辺} &= \frac{\langle k_{\text{ts}}(q') \rangle}{2kf} \tag{A.14}
\end{aligned}$$

ただし、

$$\langle k_{\text{ts}}(q') \rangle \equiv \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A dq' k_{\text{ts}}(q') \sqrt{A^2 - q'^2} \tag{A.15}$$

とした。よって式(A.9)、式(A.14)から

$$\Delta f = \frac{\langle k_{\text{ts}}(q') \rangle}{2k} f_0 \tag{A.16}$$

相互作用による振動子の共振周波数変化量は、相互作用の等価ばね定数の重み付き積分(A.15)の値によって決まる。ここまでは振動子の振動中心を基準とした座標で議論をしてきた(振動子の位置は固定とした)が、別の点を基準とし、振動中心座標が変化する場合を考える。ここでは外力が試料表面と振動子探針の間に働くとして、試料表面を原点とする。振動子の振動中心は $q(t)$ とする。このとき、振動子探針の座標は $Q(t) = q'(t) + q(t)$ である。式(A.5)等を見ると分かるように、振動子探針の座標は振動の1周期または半周期に渡る積分の中だけに出てくる量である。よってその時間スケールで見ても変動が無ければ、式の上では定数として扱ってよい。この時、 $\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{dq'(t)}{dt}$  であるから、式(A.10)

は

$$\begin{aligned}
\text{(A.8)右辺} &= \frac{2}{kA} \int_{A+q}^{-A+q} \frac{dQ}{-2\pi f A \sin(2\pi f t)} F_{\text{ts}}(Q) \cos(2\pi f t) \\
&= \frac{1}{kfA^2} \int_{-A+q}^{A+q} \frac{1}{\pi} \frac{dQ}{\sqrt{A^2 - A^2 \cos^2(2\pi f_0 t)}} A \cos(2\pi f t) F_{\text{ts}}(Q) \\
&= \frac{1}{kfA^2} \int_{-A+q}^{A+q} dQ \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 - (Q - q)^2}} (Q - q) F_{\text{ts}}(Q)
\end{aligned} \tag{A.17}$$

となる。ここで、

$$\frac{d}{dq'} \sqrt{A^2 - (Q - q)^2} = -\frac{Q - q}{\sqrt{A^2 - (Q - q)^2}} \tag{A.18}$$

であるため、(A.14)に対応する式の導出も同様に行える。よって以下の式を得る。

$$\langle k_{\text{ts}}(Q) \rangle \equiv \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A+q}^{A+q} dQ k_{\text{ts}}(Q) \sqrt{A^2 - (Q - q)^2} \quad (\text{A.17})$$

$$\delta f = \frac{\langle k_{\text{ts}}(Q) \rangle}{2k} f_0 \quad (\text{A.18})$$

ここまで振動中心の座標 $q(t)$ が振動周期 $1/f$ の時間スケールで見ても不変であるとして議論した。一般的な音叉型水晶振動子の水晶振動子の共振周波数は約 33 kHz であるので、 $1/f \sim 30 \mu\text{s}$ 、振幅を 1 nm とすると振動速度は最大約 200  $\mu\text{m/s}$  である。本研究で用いた長辺振動水晶振動子の共振周波数は約 1 MHz であるので、 $1/f \sim 1 \mu\text{s}$ 、振幅を 80 pm とすると振動速度は最大約 500  $\mu\text{m/s}$  である。 $q(t)$ の変動は、測定のためのセンサー位置変更やドリフトにより生じる。実験的には $\delta f$ を取得可能な時間スケールで見ても変動が無ければよい。

ところで、AFM 観察においてフォースカーブを取得する場合や、本研究のように力学特性(等価ばね定数)に着目する場合は、測定値 $\delta f$ から目的量 $k_{\text{ts}}$ の積分値しか得られないのは都合が悪い。これらの目的で測定を行う場合、興味があるのは局所的な $k_{\text{ts}}$ の値( $k_{\text{ts}}$ 、または $F_{\text{ts}}$ の座標依存性)だからである。そこで、この積分(A.15)の振る舞いについて検証する。等価ばね定数 $k_{\text{ts}}$ の形が

$$k_{\text{ts}}(Q) = \alpha Q + \beta = \alpha(q' + q) + \beta \quad (\text{A.19})$$

のように座標の 1 次関数で表現できる場合を考える。ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ は定数である。

$$\langle k_{\text{ts}}(Q) \rangle = \frac{2}{\pi A^2} \left\{ \alpha \int_{-A+q}^{A+q} dQ (Q - q) \sqrt{A^2 - (Q - q)^2} + (\alpha q + \beta) \int_{-A+q}^{A+q} dQ \sqrt{A^2 - (Q - q)^2} \right\} \quad (\text{A.20})$$

$(Q - q) = A \cos \theta$  と置換すると積分部分それぞれ以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} & \int_{-A+q}^{A+q} dQ (Q - q) \sqrt{A^2 - (Q - q)^2} \\ &= - \int_0^\pi -A \sin \theta d\theta A \cos \theta \sqrt{A^2 - A^2 \cos^2 \theta} \\ &= A^2 \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta \cos \theta = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

$$\int_{-A+q}^{A+q} dQ \sqrt{A^2 - (Q - q)^2} = A^2 \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta = \frac{\pi A^2}{2}$$

ゆえに

$$\langle k_{\text{ts}}(Q) \rangle = \frac{2}{\pi A^2} (\alpha q + \beta) \frac{\pi A^2}{2} = \alpha q + \beta \quad (\text{A.22})$$

となるが、式(A.19)を見ると、この値は振動中心における等価ばね定数であることが分かる。この結果は、式(A.17)として示した重み付き積分の重み部分の対称性による。重

み部分は  $q$  を中心として対称になっている。ゆえに、積分範囲において等価ばね定数が、先程の 1 次関数のように、 $q$  を中心として対称である場合、積分結果は振動中心  $q$  における等価ばね定数となる。この条件の下で、共振周波数の変化量と振動中心における等価ばね定数  $k_{ts}(q)$  は、以下の式により関連付けることができる。

$$\Delta f = \frac{k_{ts}(q)}{2k} f_0 \quad (\text{A.23})$$

よって、ポテンシャルで見たときに座標の 3 次関数で表現できる相互作用であれば、その等価ばね定数の座標依存性を共振周波数変化の測定から知ることができる。しかし、実際に測定対象となる原子間力は、3 次関数よりもはるかに急峻な変化を示す。そこで、測定を行う際には、積分範囲、すなわち振動振幅を小さくする必要がある。その範囲内で相互作用が低次の関数で近似できる時、式(A.23)が成り立つと言える。

## 付録 B

4章1節の式4.4から式4.5を導出する過程を記述する。まず、

$$\beta(x') = \sum_i \alpha_i \sin(k_i(x - x') + \delta_i) + C \quad (4.2)$$

$$p(x') = \frac{1}{\pi \sqrt{A^2 - x'^2}} \quad (4.3)$$

$$g(x) = \int_{-A}^A dx' p(x') \beta(x') \quad (4.4)$$

より、

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{1}{\pi} \int_{-A}^A dx' \left[ \frac{1}{\sqrt{A^2 - x'^2}} \left\{ \sum_i \alpha_i \sin(k_i(x - x') + \delta_i) + C \right\} \right] \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_i \int_{-A}^A dx' \frac{\alpha_i \sin(k_i(x - x') + \delta_i)}{\sqrt{A^2 - x'^2}} + C \end{aligned} \quad (B.1)$$

となる。ここで、 $x' = A \sin \theta$  として積分変数を変換すると、

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{1}{\pi} \sum_i \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \alpha_i \sin(k_i(x - A \sin \theta) + \delta_i) + C \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_i \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \alpha_i [\sin(k_i(x - A \sin \theta)) \cos \delta_i \\ &\quad - \cos(k_i(x - A \sin \theta)) \sin \delta_i] + C \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_i \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \alpha_i [\sin(k_i x + \delta_i) \cos(k_i A \sin \theta) \\ &\quad - \cos(k_i x + \delta_i) \sin(k_i A \sin \theta)] + C \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_i \alpha_i [\sin(k_i x + \delta_i) \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \cos(k_i A \sin \theta)] + C \end{aligned} \quad (B.2)$$

$\because \sin(k_i A \sin \theta)$  は  $\theta$  に関して奇関数

となる。次に、式 B.2 に対して以下の関係を適用する。

$$\begin{aligned} \cos(z \sin \theta) &= J_0(z) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_{2m}(z) \cos(2m\theta) \\ \sin(z \sin \theta) &= 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m+1}(z) \sin\{(2m+1)\theta\} \end{aligned} \quad (B.3)$$

これにより

---

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{1}{\pi} \sum_i \alpha_i [\sin(k_i x + \delta_i) \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \{J_0(k_i A) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_{2m}(k_i A) \cos(2m\theta)\}] + C \\ &= \sum_i J_0(k_i A) \alpha_i \sin(k_i x + \delta_i) + C \end{aligned} \quad (4.5)$$

が得られた。

## 研究業績

### 原著論文

1. J. Zhang, K. Ishizuka, M. Tomitori, T. Arai and Y. Oshima: “Atomic scale mechanics explored by in situ transmission electron microscopy with a quartz length-extension resonator as a force sensor”, *Nanotechnology* **31** (2020) 205706.
2. K. Ishizuka, M. Tomitori, T. Arai, and Y. Oshima: “Mechanical analysis of gold nanocontacts during stretching using an in-situ transmission electron microscope equipped with a force sensor”, *Applied Physics Express* **13** (2020) 025001.

### 国際学会

1. K. Ishizuka, T. Murakami, Y. Kobori, M. Tomitori, T. Arai and Y. Oshima: “Estimation for Young’s Modulus of Au Nanowires by TEM combined with AFM”, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN14), Sendai, Japan, Oct. 2018. oral
2. K. Ishizuka, T. Murakami, Y. Kobori, M. Tomitori, T. Arai and Y. Oshima: “Young’s Modulus of Single-Nano-Scale Gold Nanowires Estimated by TEM-AFM”, 19th International Microscopy Congress (IMC19), Sydney, Australia, Sep. 2018. poster
3. K. Ishizuka and Y. Oshima: “In-situ TEM observation of jump-to-contact at gold nano-gap”, 20th International Vacuum Congress (IVC20), Busan, Korea, Aug. 2016. oral

### 国内学会

1. 石塚慧介, 小堀雄稀, 見寺悠伽, 富取正彦, 新井豊子, 大島義文: “FM-AFM/TEM 法による Au ナノ接点の力学・構造同時計測”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 札幌, 2019 年 9 月 口頭
2. 石塚慧介, 小堀雄稀, 見寺悠伽, 富取正彦, 新井豊子, 大島義文: “サブ 10nm スケールにおける金ナノ接点の定量的弾性評価”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2019 年 3 月 口頭
3. 石塚慧介, 村上拓, 富取正彦, 新井豊子, 大島義文: “金接点弾性のシングルナノスケールでの特異的寸法依存性”, 日本物理学会第 73 回年次大会, 野田, 2018 年 3 月 口頭
4. 石塚慧介, 村上拓, 富取正彦, 新井豊子, 大島義文: “シングルナノスケールにおける金接点弾性の寸法効果”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京,

2018年3月 口頭

5. 石塚慧介, 村上拓, 橋下遼太, 富取正彦, 新井豊子, 大島義文: “TEM 観察下での FM-AFM を用いた金ナノ接点のヤング率測定”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 2017 年 9 月 口頭
6. 石塚慧介, 村上拓, 橋下遼太, 富取正彦, 新井豊子, 大島義文: “TEM-FM-AFM 法による金ナノ接点のヤング率測定”, 2017 年真空・表面科学合同講演会, 横浜, 2017 年 8 月 口頭
7. 石塚慧介, 村上拓, 橋下遼太, 大島義文, 富取正彦, 新井豊子: “周波数変調原子間力顕微鏡を組み込んだ透過型電子顕微鏡による金ナノ接点の力学 - 構造特性の同時測定”, 2016 年真空・表面科学合同公演会, 名古屋, 2016 年 12 月 口頭
8. 石塚慧介, 村上拓, 橋下遼太, 大島義文, 富取正彦, 新井豊子: “周波数変調原子間力顕微鏡を組み込んだ透過型電子顕微鏡による金ナノ接点の力学特性の計測”, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢, 2016 年 9 月 口頭
9. 石塚慧介, 大島義文: “TEM-STM 法による Jump to Contact 形状依存性の解明”, 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会, 仙台, 2016 年 6 月 口頭
10. 石塚慧介, 大島義文: “金ナノギャップ接触プロセスにおける形状依存性”, 日本物理学会第 71 回年次大会, 仙台, 2016 年 3 月 口頭

## 謝辞

主指導教員である大島義文教授には、透過型電子顕微鏡法の原理やその場観察法のノウハウを始め、研究に対する姿勢・考え方、生活面に至るまでご指導ご鞭撻を賜りました。自由に研究が行える環境を整えていただいたことでのびのびと研究が行えました。また、外部発表の機会を数多く頂いたことで貴重な経験ができました。心より御礼申し上げます。

博士前期課程からの副指導教員である富取正彦教授には、装置作りの豊富な経験・知識から様々な助言や提案を賜りました。また、煩雑になりがちな私の説明を粘り強く聞いていただき、簡潔で分かりやすい表現の仕方を丁寧にご指導いただきました。心より感謝いたします。

共同研究者であり、本論文の審査委員も引き受けてくださった金沢大学自然科学研究科の新井豊子教授には、非接触原子間力顕微鏡の専門家の視点からの鋭い指摘を多数賜りました。この鋭い指摘により、勉強する機会を数多く頂いたと思っています。誠に感謝いたします。

本論文の審査委員を引き受けてくださった安東秀准教授には、博士前期の副テーマ研究において非常に丁寧にご指導いただきました。原子間力顕微鏡法についての理解を深めることができました。感謝いたします。

本論文の審査委員を引き受けてくださった本郷研太准教授には、博士後期の副テーマ指導教官としてもお世話になりました。ご多忙にもかかわらず報告書などを熱心に添削していただきました。感謝いたします。

本研究に共に携わった卒業生・学生の皆様には、様々な場面で研究を支えていただきました。金沢大学自然科学研究科を修了された橋下遼太氏には、本研究で用いた試料ホルダーの設計にご尽力いただきました。同研究科を修了された村上拓氏には、開発したホルダーを実用化する過程で大きな協力を頂きました。また、同研究科を修了される見寺悠伽氏には、高品質な力学センサーを作製していただきました。当研究室の修了生である小堀雄稀氏には、熱心な実験により興味深いデータを数多く取得していただきました。当研究室の Jiaqi Zhang 氏には、実験・データ解析手法などについていくつもの鋭い質問を頂きました。皆様に深く感謝いたします。

多くの方に支えられることで研究を進めることができました。これまでご支援を頂きました全ての皆様に深く感謝申し上げます。

本研究の一部は、科研費 15H03522、18H01825 および 18H03879 の支援を受けて実施されました。