



Title	固体表面間の相互作用力に関する研究
Author(s)	遠藤, 勝義
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054421
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

固体表面間の相互作用力に
関する研究

平成2年10月

遠藤勝義

固体表面間の相互作用力に
関する研究

平成 2 年 10 月

遠藤 勝義

目 次

第1章 序 章	1
第2章 固体表面および界面の電子のエネルギー状態の解析	10
1. 緒 言	10
2. 経験的tight binding法による固体表面電子の エネルギー状態の解析	10
2. 1 経験的tight binding法	11
2.1.1 経験的tight binding法	11
2.1.2 C,Si,Geの結晶内部の電子構造	15
2. 2 固体表面電子のエネルギー状態	18
2.2.1 Transfer matrix法	18
2.2.2 固体表面電子の局所状態密度	22
2.2.3 C,Si,Geの表面電子のエネルギー状態	26
3. 経験的tight binding法による界面電子のエネルギー状態の解析	29
3. 1 Recursion法	29
3.1.1 Recursion法	29
3.1.2 界面電子の局所状態密度	35
3. 2 接触界面における異種原子間の電子のエネルギー状態	38
4. 結 言	40
第3章 固体表面原子間の結合力に基づく相互作用力の解析	43
1. 緒 言	43
2. 表面エネルギーと界面エネルギーの原子論的解析	44
2. 1 二固体の接触	44
2. 2 表面エネルギー	45
2. 3 界面エネルギー	47
3. 固体表面電子のエネルギー状態を考慮した表面エネルギーの解析	51

3. 1	バルクおよび表面の電子のエネルギー状態	51
3. 2	電子のエネルギー状態を考慮した表面エネルギー	52
4.	弾性接触状態における球と平面間の相互作用力	54
4. 1	表面エネルギーとHerztの接触理論に基づく解析	54
4. 2	接触円外側の表面原子間力の影響を考慮に入れた解析	56
5.	結 言	60
第4章	固体表面原子間の結合力に基づく摩擦力の解析	63
1.	緒 言	63
2.	弾性接触状態における原子間力に基づく摩擦の概念	63
3.	界面原子の挙動と摩擦	66
3. 1	原子間力	66
3. 2	界面原子の挙動とひずみエネルギーの解放	67
3. 3	摩擦仕事と摩擦力の計算法	69
4.	摩擦力の計算結果および考察	72
4. 1	垂直荷重の影響	72
4. 2	結晶面方位、すべり方向依存性	73
4. 3	fcc金属の摩擦力	74
5.	結 言	75
第5章	大気中における固体表面間の相互作用力	78
1.	緒 言	78
2.	固体表面間のvan der Waals力に基づく相互作用力	78
2. 1	分散力	79
2. 2	双極子間の力（水素結合）	81
2. 3	van der Waals力に基づく球と平面間の相互作用力	83
3.	大気中における固体表面間の相互作用力の測定方法	84
3. 1	測定装置	84
3. 2	試料	85
3. 3	測定方法	87

4.	吸着分子層のある固体表面間の相互作用力	87
5.	真空蒸着膜の固体表面間の相互作用力	89
6.	結 言	91
第6章	超高真空中における同種金属表面間の相互作用力	94
1.	緒 言	94
2.	固体表面の化学結合力に基づく相互作用力	94
3.	相互作用力による接触部の塑性変形の可能性	96
3. 1	転位密度を考慮した微小領域での塑性変形の条件	96
3. 2	接触部塑性変形の臨界転位密度	97
4.	二固体表面間の接触領域と接触電気抵抗	99
4. 1	接触電気抵抗の概念	99
4. 2	接触領域と縮流抵抗	100
5.	超高真空中における相互作用力と接触領域の測定方法	102
5. 1	相互作用力の測定方法	103
5. 2	接触領域の測定方法	104
6.	超高真空中における同種金属表面間の相互作用力	105
7.	結 言	109
第7章	超高真空中における異種材料表面間の相互作用力	113
1.	緒 言	113
2.	ダイヤモンドによる金属の切削における摩擦現象	114
2. 1	微小切削における工具すくい面の摩擦係数の測定方法	114
2. 2	測定結果および考察	117
3.	超高真空中におけるダイヤモンドと金属表面間の相互作用力	119
4.	接触界面の電子のエネルギー状態による原子間力の考察	121
5.	結 言	123
第8章	水中における固体表面間の相互作用力	126
1.	緒 言	126

2. E E M (Elastic Emission Machining)	126
2. 1 E E Mの基礎概念	127
2. 2 E E Mの加工方法	128
2. 3 E E M加工表面のS T Mによる観察	129
2.3.1 測定装置	130
2.3.2 測定結果および考察	132
2. 4 E E Mの加工特性	135
2. 5 粉末粒子の表面処理と加工特性	136
2.5.1 粉末粒子の表面処理装置	137
2.5.2 表面処理をした粉末粒子によるE E Mの加工特性	138
3. 水中における相互作用力の測定方法	139
3. 1 水中における相互作用力の測定装置	140
3. 2 試料および超純水	141
4. 水中における固体表面間の相互作用力とE E Mの加工機構	141
5. 結 言	143
第9章 大気中および超高真空中における固体表面間の摩擦力	147
1. 緒 言	147
2. 弾性接触状態における摩擦力の測定方法	147
2. 1 微小摩擦力の測定方法	148
2. 2 相互作用力の影響を考慮した接触領域	150
3. 大気中における摩擦力	151
4. 超高真空中における摩擦力	155
5. 結 言	158
第10章 総 括	160
謝 辞	166

第1章 序 章

固体表面間の相互作用力^{1)~3)}とは、二固体の接触界面に生じる原子間の結合力いわゆる原子間力のマクロな観察結果である。ここでの原子間の結合力は、原子間で電子の授受があるいわゆる化学結合⁴⁾（共有結合、イオン結合、金属結合）による結合力および電子のやり取りはないが電子分布の偏りから発生する双極子モーメントに基づくvan der Waals力の総称である。この固体表面間の相互作用力は、超精密加工の加工機構や摩擦^{5) 6)}・摩耗現象、薄膜の初期成長過程のような工学的に意味のある固体の表面現象を支配している重要な因子である。また、最近では、走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope）⁷⁾の応用として、トンネル電流の代りに原子間力を利用することで絶縁体等の形状をサブナノメートルの精度で測定する原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope）⁸⁾が提案されており、原子間力は固体表面の評価にも応用されている。

たとえば、超精密加工の場合、特に最近のようにナノメートル、サブナノメートルの加工が現実のものとなり加工単位が原子の大きさに近くなると、その加工機構において固体表面間の相互作用力が果たす役割は大きくなっていく。その一例であるナノメートルオーダの精度を目指すダイヤモンド工具による金属の超精密切削では、工具と加工物間の相互作用力いわゆる親和性は、切削現象そのものを支配する要因となり、切削形態や仕上げ面精度に大きな影響を与える⁹⁾。また、原子単位の加工を実現した超精密研磨技術の例であるEEM（Elastic Emission Machining）^{10)~19)}においては、工具となる粉末粒子と加工物材料の組み合わせの違いによって加工速度が数10倍にわたって変化する²⁰⁾。このことは、EEMの加工機構が力学的な変形・破壊現象ではなく、粉末粒子と加工物の固体表面間の相互作用力を考慮しなければならないことを示唆している。摩擦の場合でも、最近の磁気記録媒体のように原子オーダで平坦な面が実用表面として現われ、これまでのような摩擦力は接触面に加わる垂直荷重に比例し見かけの接触面積には無関係であるというCoulombによる摩擦の法則には当て

はまらない現象も観察されるようになってきている²¹⁾。このような極めて平坦な表面間での摩擦は、いわゆる接触領域における真実接触部分の割合が大きくなり、その結果、摩擦力の原因は接触界面での原子間力となる。つまり、摩擦現象も摩擦面の形状精度が原子単位になれば、その要因は原子間力すなわち固体表面間の相互作用力ということになる。薄膜の初期成長過程の場合も、基板原子と蒸着原子間の結合力すなわち相互作用力の大小によって大きく影響を受ける。蒸着原子間の結合力がその原子と基板原子間の結合力と比較して大きい場合は、島状成長と呼ばれる成長様式になり、これは、薄膜成長の初期段階には3次元的な島が形成され、それが蒸着量の増加とともに成長して合体し、やがて連続な膜になる。一方、基板原子と蒸着原子間の結合力が蒸着原子間のそれより大きい場合は、層状成長と呼ばれる成長様式になり、これは、成長の初期から基板表面上に2次元的な層が形成され、第1層目から連続的な膜になる。このように、基板原子と蒸着原子間の結合力が薄膜の初期成長過程を支配し、成長過程が得られた薄膜の特性を左右する。したがって、何等かの方法で各種材料間の相互作用力を理論的に予測するか、測定することが可能であれば、超精密切削においては、工具と加工物の親和性が小さいすなわち高精度な切削が可能な材料の組み合わせを、また、EEMにおいては、最適なつまり加工速度が大きい粉末粒子と加工物材料の組み合わせを選ぶことができる。摩擦現象においては、摩擦係数の低い材料の組み合わせを、薄膜においても、基板原子と蒸着原子間の結合力つまり相互作用力が分れば成長様式を制御することも可能になる^{22)~24)}。このように、固体表面間の相互作用力は、工学的に重要な現象であり、理論的・実験的に解明されれば工学の多くの分野の発展に寄与することができる。

ここで、固体の表面現象を支配する相互作用力に関する従来の研究を概観してみる。固体表面間の相互作用力は、前述のように表面原子間の結合力であり、その要因はvan der Waals力または化学結合力である。van der Waals力は、気体の液化等を説明するために仮想的な力としてJ.D.van der Waalsによって導入され、量子力学の確立とともに1930年F.London²⁵⁾によって分子間の力として理論的に解析された。そして、1937年にH.C.Hamaker²⁶⁾によって分子間の力を積分することからマクロな固体間のvan der Waals力が理論的に求められた。

その後、1946年にH.B.G.CasimirとD.Polder²⁷⁾によって、F.Londonが導いた結果は分子間距離が小さいときにのみ成り立つ近似であることが示され、retarded van der Waals力と呼ばれる遠距離(0.1 μ m以上)で作用する力が明らかにされた。これらvan der Waals力の測定は、摩擦力をこの力で説明しようとした1928年のG.A.Tomlisonの実験²⁸⁾を初めとしていくつか試みられた。そして、1958年にB.V.Derjaguin等によってretarded van der Waals力の直接測定が成功した。B.V.Derjaguin等は、物体間の距離をニュートンリングを利用して測定しながら、遠距離で作用する力を測定し、理論的に予測された値との一致を得た²⁹⁾。その後、この種の測定は、試料間隔が小さくなるような努力が払われ、1972年にD.Tabor^{31) 32)}等によって原子オーダーで平坦なマイカのへき開面を使用して10nm以下の近距離で作用するvan der Waals力が測定された。さらに、トライボロジー的見地から、固体表面間の相互作用力は、いわゆる付着力として、二固体を接触させた後に、引き離すときに必要な力として測定された。この測定は、表面形状(表面あらさ)の影響を取り除くために、先端半径の小さい(1~10 μ m程度)チップと表面あらさの小さいプレート間の微小な接触領域で測定された。そして、チップとプレート間の相互作用力の理論的解析は、Hertzの接触理論と表面エネルギーの概念を用いてK.L.Johnson³²⁾, B.V.Derjaguin^{33) ~ 35)}, H.M.Pollock³⁶⁾, M.D.Pashley³⁷⁾等によって行なわれた。しかし、これらの解析結果は、仮定の違いから必ずしも一致しておらず、マクロな物理量である表面エネルギーが定量的評価は曖昧なまま用いられており、原子間の結合力という基本的な現象から出発して原子論的立場から解析したものではない。したがって、相互作用力の測定値から原子間力を見積もることはできず、相互作用力の材料の組み合わせによる相違等を定量的に評価することは不可能である。そして、チップとプレート間の相互作用力の測定は、大気中ではK.L.Johnson³⁸⁾, 河野等^{39) ~ 42)}によって行なわれており、真空中ではF.P.Bowden⁴³⁾, N.Gone⁴⁴⁾, J.B.Pethica⁴⁵⁾, D.Tabor, M.D.Pashley^{46) 47)}, H.M.Pollock^{48) 49)}等によって行なわれた。特に、超高真空中での相互作用力の測定の場合、接触界面では化学結合力が作用している可能性が大きい。しかし、先に述べたように、その測定結果を原子論または表面電子のエネルギー状態といった原子・電子レベルのミクロな物理量との関連から考察を行なっているものは皆無で

あり、相互作用力の解析の曖昧さから接触界面で化学結合が生じているという明確な結論を下しているものはほとんどない。これまで述べてきたように、固体表面間の相互作用力いわゆる原子間力の重要性は十分に認識されており、相互作用力の測定も、van der Waals力の測定に始まり、超高真空中における付着力の測定等数多く行なわれている。しかし、固体表面間の相互作用力を原子さらには電子と物質のミクロな構成要素の挙動から明らかにしようとする試みはほとんど皆無であり、相互作用力の定量的評価を十分に成し得る理論は完成されていないといっても過言ではない。したがって、相互作用力を原子・電子の挙動という素過程に基づき解析することが急務である。そして、工学の分野での発展に寄与するという意味では、超高真空中といった整えられた特殊な場だけでなく、大気中や水中といった実用上問題となる環境下での相互作用力の解明も重要である。

本研究では、二固体の表面が真に接触した場合の固体表面間の相互作用力を、原子論的立場から、さらには表面・界面の電子のエネルギー状態から理論的に解析するとともに、相互作用力を大気中や超高真空中、水中といった各種環境下で測定することによって、それぞれの場合の相互作用力の原因を明らかにしようとするものである。そして、摩擦力を相互作用力と同様に原子論的立場から解明し、また超精密加工の例である超精密切削およびEDMの加工機構における相互作用力が果たす役割を明らかにすることによって工学的分野への相互作用力の応用を試みている。本研究の概要を示すと以下になる。

まず、第2章では、固体表面間の相互作用力を理論的に明らかにするために必要な固体表面および界面の電子のエネルギー状態を量子力学に基づき理論的に解析する方法について説明している。さらに、表面および界面の電子のエネルギー状態を計算した結果を示している。その結果は、第3章で表面エネルギーを計算する場合と、第7章で異種原子間の結合力について考察する場合に用いている。

第3章と第4章では、相互作用力と摩擦力の原子論的立場からの解析を試みている。第3章では、弾性接触状態における球と平面間の相互作用力を理論的に解析している。まず、二固体間の接触界面で化学結合に基づく原子間の結合力が生じるという仮定のもとに原子論的立場から、表面エネルギー・界面エネ

ルギーを定量的に評価している。そして、Hertzの接触理論と表面エネルギー・界面エネルギーの概念を用い、さらに接触円外側の原子間力の影響を考慮に入れて、球と平面間の相互作用力を解析している。また、表面の電子のエネルギー状態を量子力学に基づいて計算し、表面エネルギーを計算している。第4章では、摩擦力は界面原子間の結合力によって生じると考え、弾性接触状態における摩擦現象を界面原子個々の挙動から原子論的に考察し、新しい摩擦の概念を提案している。

第5章と第6章では、大気中および超高真空中における固体表面間の相互作用力の測定を行なっている。第5章では、大気中における相互作用力の原因となるvan der Waals力について説明し、van der Waals力に基づく球と平面間の相互作用力を解析している。そして、大気中でチップとプレート間の相互作用力を測定し、その値の大きさから相互作用力の原因を考察している。その結果、大気中の相互作用力の第一の原因は、van der Waals力であることを明らかにしている。第6章では、第3章で解析したように清浄な二固体表面が真に接触した場合に、接触界面の原子間には化学結合が生じることを示すために、超高真空中で同種金属間の相互作用力を測定している。そして、実際に接触界面ではバルク内と同じ化学結合が生じていることを明らかにしている。

第7章と第8章では、固体表面間の相互作用力と超精密加工の加工現象との関連について考察している。第7章では、超精密加工であるダイヤモンド工具による金属切削を例に、その工具すくい面での摩擦現象と相互作用力の関係について議論している。摩擦係数および相互作用力を測定し、また第2章に従って求めた金属とダイヤモンドの界面電子のエネルギーからこれまで不可能であった異種原子間の結合力について考察している。第8章では、EEMの加工機構と相互作用力の関係について考察するために、水中における相互作用力を測定している。そして、水中での相互作用力は、EEMの加工現象と同じ現象によって支配されていることを示している。

第9章では、接触界面で化学結合に基づく原子間の結合力が発生するような清浄な表面間の摩擦力を大気中および超高真空中で測定し、第4章で提案した新しい摩擦の概念の妥当性を明らかにしている。

第10章は、本研究の総括であり、得られた結論を述べている。

参考文献

- 1) 森 勇蔵, 杉山和久, 遠藤勝義, 後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第1報) - 界面エネルギーの原子論的評価, 精密工学会誌, 52, 10(1986)129.
- 2) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第2報) - 超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域, 精密工学会誌投稿中
- 3) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏, 後藤英和: ダイヤモンドと金属の表面原子間の結合力に関する研究, 精密工学会誌投稿中
- 4) L.Pauling著, 小泉正夫訳: 化学結合論, 共立出版(1942)
- 5) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏: 摩擦力の原子論的考察(第1報) - 原子間相互作用に基づく摩擦の概念, 精密工学会誌, 56, 4(1990)679.
- 6) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏: 摩擦力の原子論的考察(第2報) - 弾性接触状態における摩擦力の測定, 精密工学会誌投稿中
- 7) G.Binnig and H.Rohrer: Appl.Phys.Lett.,40(1982)1781.
- 8) G.Binnig,C.F.Quate and Ch.Gerber:Atomic Force Microscope Phys.Rev.Lett.,56,9,(1986)930.
- 9) 井川直哉: 切削加工の精度限界, 機械の研究, 24,12(1972)1545.
- 10) 森 勇蔵, 津和秀夫, 杉山和久: E E M(Elastic Emission Machining)の基礎研究(第1報) - 極微小量弾性破壊の概念とその可能性, 精密機械, 43,5(1977)542.
- 11) 森 勇蔵, 井川直哉, 奥田 徹, 杉山和久, 山内和人: E E M(Elastic Emission Machining)による超精密数値制御加工法 - 流体の挙動と膜厚分布, 精密機械, 49,11(1983)1540.
- 12) 森 勇蔵: Elastic Emission Machiningとその表面, 精密機械, 46,6

(1980)659.

- 13) Y.Mori, K.Sugiyama and T.Okuda: Numerically Controlled Elastic Emission Machining, Proc.3rd Int.Conf.Prod.Engg., (1977)337.
- 14) 森 勇蔵, 井川直哉, 杉山和久, 奥田 徹, 山内和人: EEM(Elastic Emission Machining)の基礎研究(第2報) - 応力場から見た格子欠陥の発生、増殖の可能性, 精密機械, 51,6(1985)1187
- 15) 森 勇蔵, 山内和人: 原子の大きさに迫る加工, 精密機械, 51,1(1985)12.
- 16) 森 勇蔵, 山内和人, 遠藤勝義: Elastic Emission Machining, 精密工学会誌, 55,3(1989)46.
- 17) Y.Mori, K.Yamauchi and K.Endo: Elastic emission machining, Precision Eng., 9(1987)123.
- 18) Y.Mori, K.Yamauchi and K.Endo: Mechanism of atomic removal in elastic emission machining, Precision Eng., 10(1988)24.
- 19) Y.Mori, K.Yamauchi, K.Endo, T.Ide, H.Toyota, K.Nishizawa, M.Hasegawa: Evaluation of elastic emission machined surfaces by scanning tunneling microscopy, J.Vac.Sci.Technol., A8,1(1990)621.
- 20) 森 勇蔵, 杉山和久, 山内和人: Elastic Emission Machining - 粉末粒子、工作物間の界面現象の解析, 昭和59年度精機学会春季大会学術講演会論文集, (1984)769.
- 21) 河野彰夫: トライボロジーの新しい展開, 物理学会誌, 43,8(1988)579.
- 22) Yuzo Mori, Hui Wang, Katsuyoshi Endo, Kazuto Yamauchi, Takashi Ide and Hidekazu Goto: Design of a Large Current Liquid Metal Ion Source, Technology Reports of the Osaka University, 40(1990)103.
- 23) Yuzo Mori, Hui Wang, Katsuyoshi Endo, Kazuto Yamauchi, Takashi Ide and Hidekazu Goto: Substrate Surface Modification by Ion Irradiation. I: Formation of A Sn Ultra-Thin Films on the SiO₂ Substrate Modified by Sn⁺ Irradiation, Technology Reports of the Osaka University, 40 (1990) 303.
- 24) Yuzo Mori, Hui Wang, Katsuyoshi Endo, Kazuto Yamauchi, Takashi Ide and Hidekazu Goto: Substrate Surface Modification by Ion Irradia-

- tion. II: Low Temperature Epitaxial Growth of Au on the KCl Substrate Modified by Au^+ Irradiation, Technology Reports of the Osaka University, 40(1990)315.
- 25) Von F.London: Zur Theorie und Systematik der Molekularkrafte, Zietschrift Fur Physik, Bd.63(1930)17.
 - 26) H.C.Hamerker: The London-Van Der Waals Atraction between Spherical Particles, Physica, 4(1937)1058.
 - 27) H.B.G.Casimir and D.Polder: The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces, Phys. Rev., 73, (1948)360.
 - 28) G.A.Tomlinson: Molecular Cohesion, Phil.Mag., 6(1928)695.
 - 29) B.V.Derjaguin and I.I.Abrikossova: Direct Measurenebts of Molecular Attraction of Solids, J.Phys.Chem.Solids, 5(1958)1.
 - 30) D.Tabor, F.R.S. and R.H.S.Winterton: The Direct Meaurement of Normal and Retarded van der Waals Forces, Proc.Roy.Soc., A312(1969) 435.
 - 31) J.N.Israelachvili and D.Tabor: The Measurement of van der Waals Dispersion Forces in the Range 1.5 to 130 nm, Proc.Roy.Soc., A331 (1972) 19.
 - 32) K.L.Johnson, K.Kendall and A.D.Roberts: Surface Energy and the Contact of Elastic Solids, Proc.Roy.Soc., London, A324(1971)301.
 - 33) B.V.Derjaguin, V.M.Muller and Yu.P.Toporov: Effect of Contact Deformation on the Adhesion of Particles, Journal of Colloid and Interface Science, 53, 2(1975)314.
 - 34) V.M.Muller, V.S.Yuschchenko and B.V.Derjaguin: On the Influence of Molecular Forces on the Deformation of an Elastic Sphere and Its Stisking to a Rigid Plane, Journal of Colloid and Interface Science, 77, 1(1980)91.
 - 35) B.V.Derjaguin, V.M.Muller, Yu.P.Toporov and I.N.Aleinikova: The Role of the Pressing-on in the Adhesion of Elastic Particles, Powder Technology, 37(1984)87.

- 36) H.M.Pollock,D.Maugis and M.Barquins : The Force of Adhesion between Solid Surface in Contact, Appl.Phys.Lett.,33,9(1978)798.
- 37) M.D.Pashley,J.B.Pethica and D.Tabor : Adhesion and Micromechanical Properties of Metal Surfaces,Wear,100(1984)4.
- 38) D.Maudis and H.M.Pollock : Surface Force,Deformation and Adherence at Metal Microcontacts,Acta.Metall.32,9(1984)1323.
- 39) 河野彰夫 : マイクロアドヒージョンについて, 日本物理学会会誌, 32,7 (1977)584.
- 40) A.Kohn and S.Hyodo : The Effect of Surface Energy on the Micro-adhesion between Hard Solids,J.Phys.D,7(1974)1243.
- 41) 兵藤申一, 河野彰夫 : 固体相互の付着と分子間力, 潤滑,18,7,(1972)523.
- 42) 河野彰夫 : 物体間の van der Waals 力の測定, 表面、13,4(1975)251.
- 43) F.P.Bowden,F.R.S. and G.W.Rowe : The Adhesion of Clean Metals, Proc.R.Soc.,London,A233(1956)429.
- 44) N.Gane,P.F.Pfaelzer and D.Tabor : Adhesion between Clean Surfaces at Light Loads, Proc. Roy. Soc., London, A340 (1974) 495.
- 45) J.B.Pethica and D.Tabor : Contact of Characterised Metal Surfaces at Very Low Loads: Deformation and Adhesion,Surface Science,89 (1979)182.
- 46) M.D.Pashley and D.Tabor : Adhesion and Deformation Properties of Clean and Characterized Metal Micro-Contacts,Vacuum,31,10-12(1981) 619.
- 47) M.D.Pashley and J.B.Pethica : The Role of Surface Forces in Metal-Metal Contacts,J.Vac.Sci.Technol.,A3,3(1985)757.
- 48) H.M.Pollock,P.Shufflebottom and J.Skinner : Contact Adhesion between Solids in Vacuum:I.Single-Asperity Experiments,J.Phys.D: Appl.Phys.,10(1977)127.
- 49) H.M.Pollock : Contact Adhesion between Solids in Vacuum: II . Deformation and Interfacial Energy,J.Phys.D:Appl.Phys.,11(1978)39.

第2章 固体表面および界面の電子のエネルギー状態の解析

1. 緒言

固体表面間の相互作用力とは、二固体間の接触界面に生じる原子間力のことである。ここでの原子間力は、原子間で電子の授受があるいわゆる化学結合による結合力および電子のやり取りはないが電子分布の偏りから発生する双極子モーメントに基づくvan der Waals力の総称である。したがって、この固体表面間の相互作用力を理論的に明らかにするためには、表面および界面の電子のエネルギー状態を知る必要がある。特に、異種原子間の相互作用力の計算に際しては、原子間ポテンシャルを経験的に求めることは不可能であり、量子力学によって、界面電子のエネルギー状態を計算することは不可欠である。

本章では、表面エネルギーおよび異種原子間の界面のエネルギー状態を理論的に明らかにするために表面および界面の電子のエネルギー状態を量子力学に基づき解析する方法について説明する。そして、実際に二、三の例について電子のエネルギー状態を計算する。まず、表面エネルギーを理論的に明らかにするためには、表面に局在する電子のエネルギー状態を解析しなければならない。ここでは、tight binding近似のもとにtransfer matrix法を用いて表面電子の局所状態密度を計算する方法について説明し、その方法によってC, Si, Geの表面電子のエネルギー状態を計算する。次に、異種原子間の接触界面の電子のエネルギー状態をrecursion法を用いて解析する方法について説明し、その方法によってダイヤモンドと金属の界面の電子エネルギー状態を計算する。

2. 経験的tight binding法による固体表面電子のエネルギー状態の解析

ここでは、まず固体結晶内部の電子のエネルギー状態を計算する方法である経験的tight binding法について説明した後に、経験的tight binding法を表面に拡張する方法であるtransfer matrix法について説明する。

2. 1 経験的tight binding法

固体結晶内部の電子構造の解析方法としてtight binding法^{1)~3)}と呼ばれる方法がある。実際には、この方法に実験から得られたパラメータを適用する経験的tight binding法によって物質固有の電子構造を計算することができる。ここでは、経験的tight binding法について説明した後、それによって、C, Si, Geの結晶内部の電子構造いわゆるエネルギーバンドを計算した結果について述べる。

2.1.1 経験的tight binding法

多数の原子からなる固体中の電子のエネルギー状態は、時間に依存しない多電子系のSchrödinger方程式を解くことによって求めることができる。しかし、多電子系の方程式を解くことは困難であるため、一般には次式のような、一電子近似におけるSchrödinger方程式によって、固体中の電子のエネルギー状態を求める。

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

ここに、 H はHamiltonian、 Ψ は波動関数である。Tight binding法では、 Ψ を一電子波動関数 ϕ の線形結合 (linear combination) で表わし、さらに ϕ を原子軌道関数 ϕ (atomic orbital) の線形結合で表わす。また、一電子系のHamiltonian ; H は、次式のように示される。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

ここに、 $\mathbf{r}$ は注目している電子の位置ベクトル、 m は電子の質量、 $\hbar=h/2\pi$ で h はプランク定数である。そして、 $V(\mathbf{r})$ は一電子に作用する有効なポテンシャルエネルギーであり、すべての原子殻と今注目している電子以外のすべての電子からの作用が含まれている。また、結晶内の電子の場合、ポテンシャルエネルギー

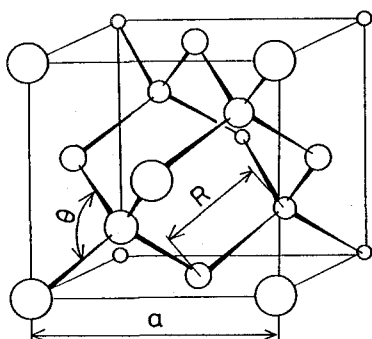


図2.1 ダイヤモンド構造

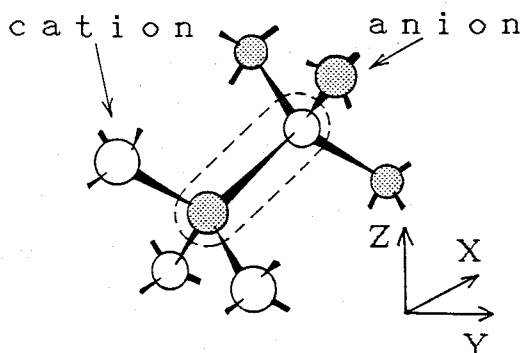


図2.2 ダイヤモンド構造の
Wigner-Seitzセル

— $V(\mathbf{r})$ は周期関数であるため、 ϕ はBloch^{1)~4)}関数でなければならない。したがって、 ϕ は次式のように表わされる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_j} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.3)$$

ここに、 $\mathbf{R}_j$ はWigner-Seitzセル²⁾の位置ベクトル、 ϕ は原子軌道関数、 $\mathbf{k}$ は波数ベクトルである。いま、Siを例に考えると、Siは図2.1に示したようなダイヤモンド構造であり、Wigner-Seitzセルはfcc構造である。そして、Wigner-Seitzセルには、図2.2に示したように2個の原子核が含まれ、閃亜鉛鉱型構造の場合、このうち一方をanion他方をcationと呼ぶ。ここで、原子軌道関数として図2.3に示したような軌道を用いるとすると、一電子波動関数としては、次の10個が得られる。

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\mathbf{R}_j} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_j) \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.4)$$

ただし、 $\alpha = 1 \sim 10$ 、 N_s はWigner-Seitzセルの数である。したがって、全波動関数 Ψ はこれらの線形結合によって次式のように表わす。

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

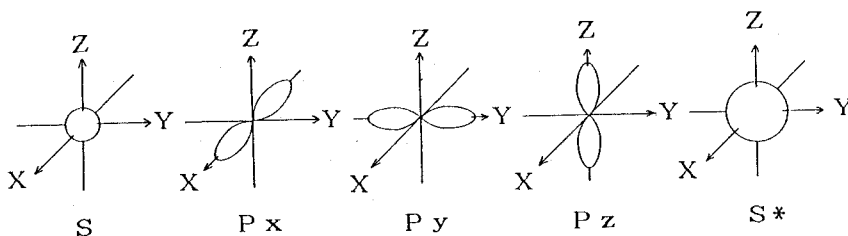


図2.3 原子軌道関数

そして、式(2.1)より電子のエネルギー固有値 E は、次式のように与えられる。

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\mathbf{r}}{\int \Psi^* \Psi d\mathbf{r}} \quad (2.6)$$

ここで、 C をパラメータとする変分法^{5) 6)}を適用することによって、 E の停留値を求めることができる。すなわち、

$$\frac{\partial E}{\partial C_\alpha^*} = 0 \quad (2.7)$$

とすると、次のような C に関する連立方程式が得られる。

$$\sum_{\beta} C_{\beta} (H_{\alpha\beta} - S_{\alpha\beta} E) = 0 \quad (2.8)$$

ただし、

$$H_{\alpha\beta} = \int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) H \psi_{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

$$S_{\alpha\beta} = \int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

ここに、原子軌道関数としてLöwdin orbitals⁷⁾のような正規直交基を考えると次のようになる。

$$S_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & (\alpha = \beta) \\ 0 & (\alpha \neq \beta) \end{cases} \quad (2.11)$$

次に、式(2.9)の積分を原子軌道関数同士の積分に分解し、最近接原子軌道関数同士の積分のみ0でないとすると、次のような連立方程式が得られる。

$$\begin{bmatrix}
E_s - E & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{ss}G_1^* & V_{sp}G_2^* & V_{sp}G_3^* & V_{sp}G_4^* & V_{s's}G_1^* \\
0 & E_p - E & 0 & 0 & 0 & -V_{sp}G_2^* & V_{pp}G_1^* & V_{pp'}G_4^* & V_{pp'}G_3^* & -V_{s'p}G_2^* \\
0 & 0 & E_p - E & 0 & 0 & -V_{sp}G_3^* & V_{pp'}G_4^* & V_{pp}G_1^* & V_{pp'}G_2^* & -V_{s'p}G_3^* \\
0 & 0 & 0 & E_p - E & 0 & -V_{sp}G_4^* & V_{pp'}G_3^* & V_{pp}G_2^* & V_{pp}G_1^* & -V_{s'p}G_4^* \\
0 & 0 & 0 & 0 & E_{s'} - E & V_{ss'}G_1^* & V_{s'p}G_2^* & V_{s'p}G_3^* & V_{s'p}G_4^* & V_{s's}G_1^* \\
V_{ss}G_1 & -V_{sp}G_2 & -V_{sp}G_3 & -V_{sp}G_4 & V_{s's}G_1 & E_s - E & 0 & 0 & 0 & 0 \\
V_{sp}G_2 & V_{pp}G_1 & V_{pp'}G_4 & V_{pp'}G_3 & V_{s'p}G_2 & 0 & E_p - E & 0 & 0 & 0 \\
V_{sp}G_3 & V_{pp'}G_4 & V_{pp}G_1 & V_{pp'}G_2 & V_{s'p}G_3 & 0 & 0 & E_p - E & 0 & 0 \\
V_{sp}G_4 & V_{pp'}G_3 & V_{pp'}G_2 & V_{pp}G_1 & V_{s'p}G_4 & 0 & 0 & 0 & E_p - E & 0 \\
V_{ss'}G_1 & -V_{s'p}G_2 & -V_{s'p}G_3 & -V_{s'p}G_4 & V_{s's}G_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s'} - E
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix}
C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \\ C_7 \\ C_8 \\ C_9 \\ C_{10}
\end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (2.12)$$

ただし、

$$E_s = \int \phi_{as}^*(\mathbf{r}) H \phi_{as}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

$$E_p = \int \phi_{ap_x}^*(\mathbf{r}) H \phi_{ap_x}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

$$V_{ss} = \int \phi_{as}^*(\mathbf{r}) H \phi_{cs}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

$$V_{sp} = \int \phi_{ap_x}^*(\mathbf{r}) H \phi_{cs}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

$$V_{pp} = \int \phi_{ap_x}^*(\mathbf{r}) H \phi_{cp_x}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

$$V_{pp'} = - \int \phi_{ap_x}^*(\mathbf{r}) H \phi_{cp_y}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

$$G_1 = 1 + \eta_x \eta_y + \eta_y \eta_z + \eta_z \eta_x \quad (2.19)$$

$$G_2 = -1 + \eta_x \eta_y - \eta_y \eta_z + \eta_z \eta_x \quad (2.20)$$

$$G_3 = -1 + \eta_x \eta_y + \eta_y \eta_z - \eta_z \eta_x \quad (2.21)$$

$$G_4 = -1 - \eta_x \eta_y + \eta_y \eta_z + \eta_z \eta_x \quad (2.22)$$

$$\eta_x = \exp\left(ik_x \frac{a_L}{2}\right) \quad (2.23)$$

$$\eta_y = \exp\left(ik_y \frac{a_L}{2}\right) \quad (2.24)$$

$$\eta_z = \exp\left(ik_z \frac{a_L}{2}\right) \quad (2.25)$$

このように、式(2.12)の固有値を求めれば、それが電子のエネルギーであり、その固有ベクトルがその状態における波動関数つまり原子軌道関数の係数ベクトルを示す。

そして、 $E_s, E_P, E_s', V_{ss}, V_{sp}, V_{pp}, V_{pp'}, V_{s'p}, V_{ss'}, V_{s's'}$ のパラメータが何等かの方法で決まれば、固体結晶内部の電子のエネルギー状態が計算できる。実験から得られた値から、これらのパラメータを求める方法が、経験的tight binding法である。以下に、実際の計算方法について述べる。

2.1.2 C, Si, Geの結晶内部の電子構造

ここでは、tight binding パラメータを求める方法について説明した後、その値を適用してC, Si, Geの結晶内部の電子構造を計算した結果について述べる。

図2.4にfcc構造における第1ブリルアンゾーンを示す。このうち Γ 点とX点、すなわち、 $k_\Gamma = 2\pi/a_L(0,0,0)$ 、 $k_X = 2\pi/a_L(1,0,0)$ では、式(2.12)における行列式はそれぞれ次のようになる。ここに、 a_L は格子定数である。

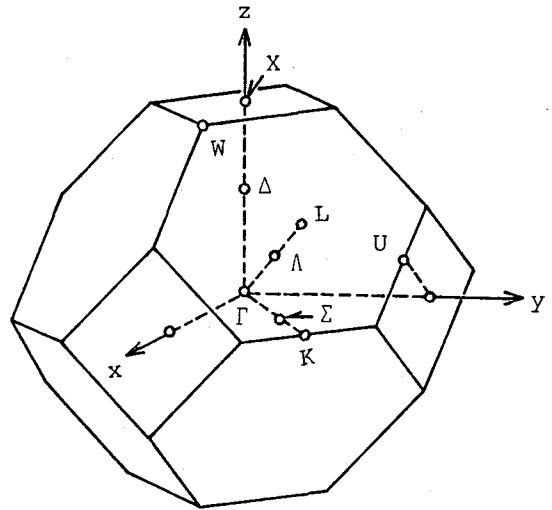


図2.4 fcc構造の第1ブリルアンゾーン

$$\begin{vmatrix}
E_s-E & 0 & 0 & 0 & 0 & 4V_{ss} & 0 & 0 & 0 & 4V_{ss} \\
0 & E_p-E & 0 & 0 & 0 & 0 & -4V_{pp} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & E_p-E & 0 & 0 & 0 & 0 & -4V_{pp} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & E_p-E & 0 & 0 & 0 & 0 & -4V_{pp} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & E_{s'}-E & 4V_{ss'} & 0 & 0 & 0 & 4V_{s's'} \\
4V_{ss} & 0 & 0 & 0 & 4V_{ss} & E_s-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -4V_{pp} & 0 & 0 & 0 & 0 & E_p-E & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -4V_{pp} & 0 & 0 & 0 & 0 & E_p-E & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -4V_{pp} & 0 & 0 & 0 & 0 & E_p-E & 0 \\
4V_{ss'} & 0 & 0 & 0 & 4V_{s's'} & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s'}-E
\end{vmatrix} = 0 \quad (2.26)$$

$$\begin{vmatrix}
E_s-E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4V_{sp} & 0 & 0 & 0 \\
0 & E_p-E & 0 & 0 & 0 & -4V_{sp} & 0 & 0 & 0 & 4V_{s'p} \\
0 & 0 & E_p-E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4V_{pp'} & 0 \\
0 & 0 & 0 & E_p-E & 0 & 0 & 0 & -4V_{pp'} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & E_{s'}-E & 0 & 4V_{s'p} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 4V_{sp} & 0 & 0 & 0 & E_s-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-4V_{sp} & 0 & 0 & 0 & -4V_{s'p} & 0 & E_p-E & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -4V_{pp'} & 0 & 0 & 0 & E_p-E & 0 & 0 \\
0 & 0 & -4V_{pp'} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_p-E & 0 \\
0 & 4V_{s'p} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s'}-E
\end{vmatrix} = 0 \quad (2.27)$$

これらEに関する方程式を解くことによって、 Γ , X点でのエネルギー値が求まる。経験的tight binding法^{8) 9)}では、 Γ , X点でのエネルギーは実験から得られた値を代入することによって、tight bindingパラメータと呼ばれる E_s, E_p ,

表2.1 Γ , X点における測定値 (単位 eV)

	Γ				X		
C	-27.27	0.00	7.68	18.18	-16.14	-7.88	5.48
Si	-12.50	0.00	3.43	4.10	-7.69	-2.86	1.13
Ge	-12.66	0.00	0.90	3.22	-8.76	-3.29	0.76

表2.2 経験的tight bindingパラメータ (単位 eV)

	C	Si	Ge
E_S	-4.5450	-4.2000	-5.8800
E_P	3.8400	1.7150	1.6100
E_S	11.3700	6.6850	6.39
V_{SS}	-22.7250/4	-8.3000/4	-6.7800/4
V_{SP}	15.2206/4	5.7292/4	5.4649/4
V_{PP}	3.8400/4	1.7150/4	1.6100/4
V_{PP}	11.6700/4	4.5750/4	4.9000/4
V_{SP}	8.2109/4	5.3749/4	5.2191/4
V_{SS}	0.0000	0.0000	0.0000
V_{SS}	0.0000	0.0000	0.0000

$E_S, V_{SS}, V_{SP}, V_{PP}, V_{PP}, V_{SP}, V_{SS}, V_{SS}, V_{SS}$ を決定する。表2.1にこれらの実験値を、表2.2にtight bindingパラメータの値を示す。また、以上の方法により求めたC, Si, Geのエネルギーバンド構造を図2.5~2.7に示す。

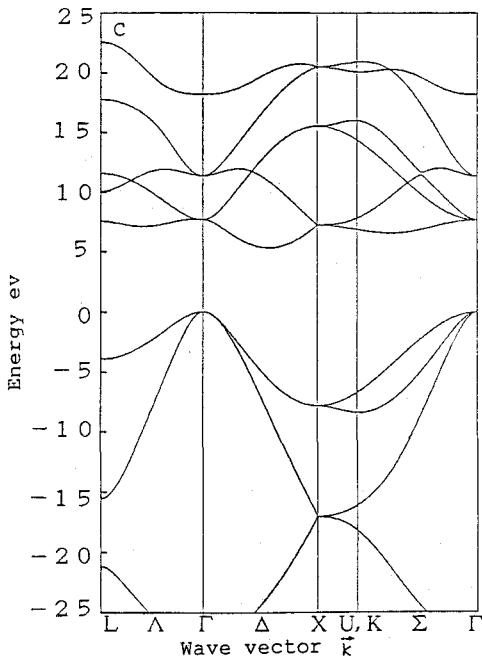


図2.5 Cのエネルギーバンド構造

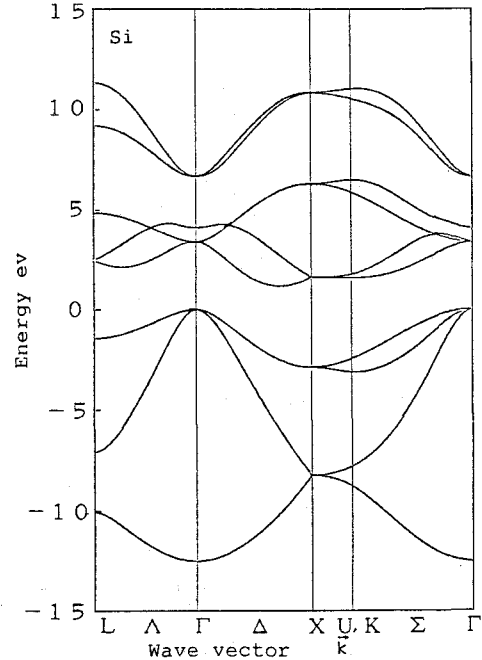


図2.6 Siのエネルギーバンド構造

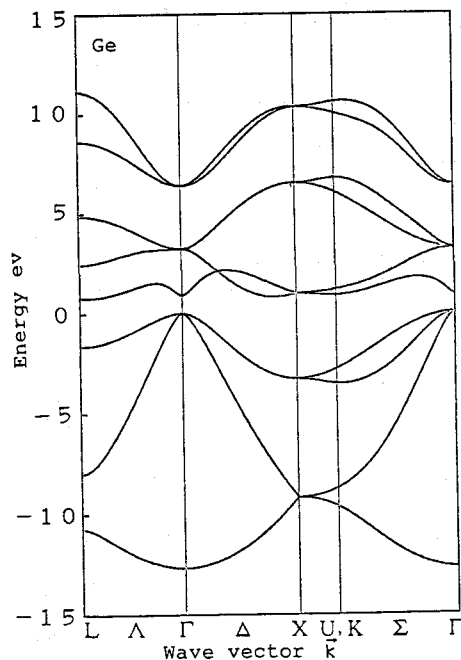


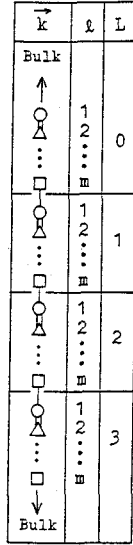
図2.7 Geのエネルギーバンド構造

2. 2 固体表面電子のエネルギー状態

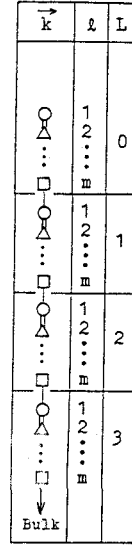
前節で示した方法は、表面のない結晶内部の場合にのみ適用できる。ここでは、transfer matrix法によって、表面原子の配置が結晶内部の配置と同じすなわち理想表面の電子のエネルギー状態について考える。

2.2.1 Transfer matrix法

Z軸を法線に持つ表面があるとする、ポテンシャルはX-Y平面内でのみ周期的であるとする事ができる。したがって、X-Y平面内ではBloch関数でなくてはならない。そこで、図2.8のように結晶をX-Y平面に平行な原子層に分割する。各原子層をprincipal layer; l とし、 $l=1, 2, \dots, m$ で一つの周期を成すと考え、これをsuper layer; L と呼ぶことにする。Tight binding法によって、 L 層中の



(a) バルク



(b) 理想表面

図2.8 Principal layer ; l と Super layer ; L

1 層における原子軌道関数から次のようなlayer orbitalを作ることができる。

$$\psi_{L,l,\alpha}^{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{\mathbf{R}_{\parallel}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{\parallel}} \phi_{L,l,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\parallel}) \quad (2.28)$$

ここに、 $N_{\parallel}$ は1内の原子数である。また、 α は1 原子の属する軌道の種類で、 $\alpha = 1, 2, \dots, \mu$ とする。そして、全波動関数 Ψ は ϕ の線形結合で表わす。

$$\Psi_E(\mathbf{r}) = \sum_{L,l,\alpha} C_{L,l,\alpha}^{\mathbf{k}_{\parallel},E} \psi_{L,l,\alpha}^{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

ここに、2. 1 と同様に $C_{L,l,\alpha}$ をパラメーターとする変分法を適用し、第1 近接principal layerまで考慮すると、次式が得られる。

$$\begin{bmatrix} C_{l+2}^L \\ C_{l+1}^L \end{bmatrix} = t_{l+2,l}^{L,L} \begin{bmatrix} C_{l+1}^L \\ C_l^L \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

$$\begin{bmatrix} C_1^{L+1} \\ C_m^L \end{bmatrix} = t_{1,m-1}^{L+1,L} \begin{bmatrix} C_m^L \\ C_{m-1}^L \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

$$\begin{bmatrix} C_2^{L+1} \\ C_1^{L+1} \end{bmatrix} = t_{2,m}^{L+1,L} \begin{bmatrix} C_1^{L+1} \\ C_m^L \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

ここに、 C_1^L は、 μ 個の要素からなる列ベクトルである。また、

$$t_{l+2,l}^{L,L} = \begin{bmatrix} H_{l+1,l+2}^{L,L}{}^{-1}(E - H_{l+1,l+1}^{L,L}) & -H_{l+1,l+2}^{L,L}{}^{-1}H_{l+1,l}^{L,L} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

$$t_{1,m-1}^{L+1,L} = \begin{bmatrix} H_{m,l}^{L,L+1}{}^{-1}(E - H_{m,m}^{L,L+1}) & -H_{m,l}^{L,L+1}{}^{-1}H_{m,m-1}^{L,L+1} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

$$t_{2,m}^{L+1,L} = \begin{bmatrix} H_{1,2}^{L+1,L+1}{}^{-1}(E - H_{1,1}^{L+1,L+1}) & -H_{1,2}^{L+1,L+1}{}^{-1}H_{1,m}^{L+1,L+1} \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

であり、 $H_{1,1}^{L+1,L+1}$ は次の要素からなる行列である。

$$\left[H_{l_1,l_2}^{L_1,L_2} \right]_{\alpha\beta} = \sum_{\mathbf{R}_{\parallel}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{\parallel}} \int \phi_{L_1,l_1,\alpha}(\mathbf{r})^* H \phi_{L_2,l_2,\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\parallel}) d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

以上の結果から、super layer間で次のような関係が導かれる。

$$\begin{bmatrix} C_2^{L+1} \\ C_1^{L+1} \end{bmatrix} = T_{L+1,L} \begin{bmatrix} C_2^L \\ C_1^L \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

ただし、

$$T_{L+1,L} = \left(t_{2,m}^{L+1,L} t_{1,m-1}^{L+1,L} \right) \left(\prod_{l=m}^3 t_{l,l+2}^{L,L} \right) \quad (2.38)$$

このTをtransfer matrix¹⁰⁾と呼ぶ。ここで、Tの固有ベクトルをe、固有値を λ とすると、

$$Te = \lambda e \quad (2.39)$$

と書けるから、式(2.37)の係数ベクトルとしてeを作用すると、

$$\begin{bmatrix} C_2^{L+1} \\ C_1^{L+1} \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} C_2^L \\ C_1^L \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

と表される。ここで、図2.8(a)のような表面のない結晶を考えると、電子密度がsuper layerを単位として周期的でなければならないため、次の条件が要請される。

$$|\lambda| = 1 \quad (2.41)$$

したがって、エネルギー E と波数ベクトル $\mathbf{k}_\mu$ を与えて T の固有値を求め、式(2.41)を満たす固有値があるかどうかを確かめることによって、エネルギーバンドを得ることができる。式(2.36)で第1近接までを考慮すると、2.1で決定したtight bindingパラメータを使って、電子のエネルギーバンド構造 (projected band structure) を求めることができる。

次に、図2.8の(b)のような理想表面を持つ結晶について考える。表面層において、変分法の結果は次のようになる。

$$(E - H_{11}^{00}) C_1^0 = H_{12}^{00} C_2^0 \quad (2.42)$$

ここで、波動関数 Ψ について考えると、

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{L=0}^{\infty} \mathbf{b}^\dagger T^L \mathbf{c} \quad (2.43)$$

ただし、

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} \psi_{L,2,1}(\mathbf{r}) \\ \vdots \\ \psi_{L,2,\mu}(\mathbf{r}) \\ \psi_{L,1,1}(\mathbf{r}) \\ \vdots \\ \psi_{L,1,\mu}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{c} = \begin{bmatrix} C_2^0 \\ C_1^0 \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

このとき、次のように展開できる。

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^{2\mu} \lambda_\alpha^L (e_\alpha^\dagger \mathbf{b})^* A_\alpha \quad (2.45)$$

ただし、

$$A_\alpha = \frac{\det(e_1 e_2 \cdots c \cdots e_{2\mu})}{\det(e_1 e_2 \cdots e_\alpha \cdots e_{2\mu})} \quad (2.46)$$

このとき、 A_α はCramerの定理より連立方程式

$$\begin{bmatrix} e_1 & e_2 & \cdots & e_{2\mu} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_{2\mu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_2^0 \\ C_1^0 \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

の解であるから、

$$\begin{bmatrix} C_2^0 \\ C_1^0 \end{bmatrix} = \sum_{\alpha=1}^{2\mu} A_{\alpha} e_{\alpha} \quad (2.48)$$

と表わせる。ところが、式(2.45)より、発散しないような波動関数を表現するために次のように規定する。

$$\begin{bmatrix} C_2^0 \\ C_1^0 \end{bmatrix} = \sum_{\alpha, |\lambda_{\alpha}| < 1}^{2\mu} A_{\alpha} e_{\alpha} \quad (2.49)$$

したがって、式(2.43)より、

$$\begin{bmatrix} -H_{1,2}^{0,0} & (E - H_{1,1}^{0,0}) \end{bmatrix} \sum_{\alpha, |\lambda_{\alpha}| < 1} A_{\alpha} e_{\alpha} = 0 \quad (2.50)$$

ところで、 $|\lambda| = 1$ とならないようなEでは、 $|\lambda|$ のうち、 $|\lambda_1| \cdots |\lambda_{\mu}| > 1$ で $|\lambda_{\mu+1}| \cdots |\lambda_{2\mu}| < 1$ である。そこで、

$$\begin{bmatrix} e_{\mu+1} & \cdots & e_{2\mu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_2 \\ S_1 \end{bmatrix} \quad (2.51)$$

とおくと、式(2.50)は、 A_{α} ($\alpha = \mu+1, \cdots, 2\mu$) についての連立方程式となり、次の条件が得られる。

$$\det \left[(E - H_{1,1}^{0,0}) S_1 - H_{1,2}^{0,0} S_2 \right] = 0 \quad (2.52)$$

この条件を満たすEが表面の電子準位である。

2.2.2 固体表面電子の局所状態密度

ここでは、2.2.1で述べたtransfer matrix法と、Green関数を用いて、電子の局所状態密度を求める方法について説明する。これは、あるエネルギーを持つ電子がどのくらい存在するものかを示すものであり、表面電子のエネルギー分布がどのように変化するかを調べることができ、表面エネルギーを計算する

うえでも極めて有効な方法である。

ここでも図2.8のような原子層を考えると、第m層の局所状態密度 (local density of states) は、次のように表される。

$$D_m(E) = \sum_{\alpha} \sum_{E_j} \left| C_{m,\alpha,E_j}^{k_{\parallel}} \right|^2 \delta(E - E_j) \quad (2.53)$$

ここに、Green関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を次のように定義する。

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{E_j} \frac{\Psi_{E_j}(\mathbf{r}) \Psi_{E_j}(\mathbf{r}')^*}{E - E_j} \quad (2.54)$$

したがって、

$$\begin{aligned} (H - E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V - E \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= - \sum_{E_j} \Psi_{E_j}(\mathbf{r}) \Psi_{E_j}(\mathbf{r}')^* \end{aligned} \quad (2.55)$$

となる。ここで、 Ψ が完全系であるとする次のようになる¹¹⁾。

$$(H - E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.56)$$

式(2.29)より次のように示される。

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{mn\alpha\beta} [G_{mn}]_{\alpha\beta} \psi_{m\alpha}^{k_{\parallel}}(\mathbf{r}) \psi_{n\beta}^{k_{\parallel}}(\mathbf{r}')^* \quad (2.57)$$

ただし、

$$[G_{mn}]_{\alpha\beta} = \sum_{E_j} \frac{C_{m\alpha}^{k_{\parallel} E_j} C_{n\beta}^{k_{\parallel} E_j^*}}{E - E_j} \quad (2.58)$$

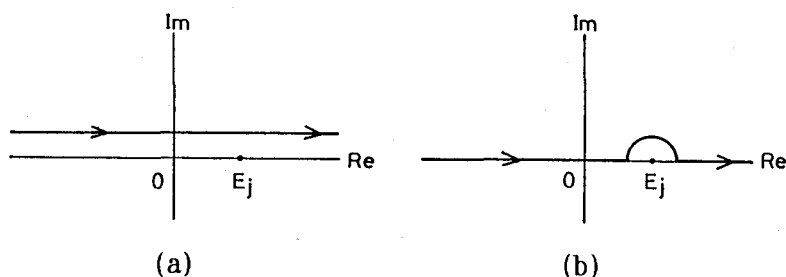


図2.9 積分経路

実際には、式(2.53)はEを含む微小領域で積分して、初めて意味をもつものであるが、そのとき E_j が積分領域に含まれると、そこで発散してしまう。そこで、図2.9(b)のように積分経路をとる。これは、図2.9(a)のような積分経路をとり、実軸に近づけていくのと数学的に同等である。そこで、式(2.64)を次式のように表わす^{1,2)}。

$$\begin{aligned}
 [G_{mn}]_{\alpha\beta} &= \sum_{E_j} \frac{C_{m\alpha}^{k_{\parallel} E_j} C_{n\beta}^{k_{\parallel} E_j^*}}{E - E_j + \epsilon i} \\
 &= P \sum_{E_j} \frac{C_{m\alpha}^{k_{\parallel} E_j} C_{n\beta}^{k_{\parallel} E_j^*}}{E - E_j} \\
 &\quad - i\pi \sum_{E_j} C_{m\alpha}^{k_{\parallel} E_j} C_{n\beta}^{k_{\parallel} E_j^*} \delta(E - E_j)
 \end{aligned} \tag{2.59}$$

ただし、PはCauchyの主値を示す。式(2.53)より

$$D_m(E) = -\frac{1}{\pi} I_m [tr G_{mm}] \tag{2.60}$$

次に、式(2.56), (2.57)より

$$\sum_{mn\alpha\beta} [G_{mn}]_{\alpha\beta} (H - E) \psi_{m\alpha}^{k_{\parallel}}(\mathbf{r}) \psi_{n\beta}^{k_{\parallel}}(\mathbf{r}')^* = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{2.61}$$

となる。これから、 ϕ が直交関数系であるとするとき次式のようになる。

$$\sum_m G_{ml} (H_{km} - E^\dagger \delta_{km}) = -\delta_{kl} \tag{2.62}$$

ただし、 $E^\dagger = E + \epsilon i$ である。これは、次のように表わせる。

$$\begin{bmatrix} \cdots & \cdots \\ \vdots & H_{11} - E^\dagger & H_{12} & \vdots \\ \vdots & H_{21} & H_{22} - E^\dagger & \vdots \\ \cdots & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cdots & \cdots \\ \vdots & G_{11} & G_{12} & \vdots \\ \vdots & G_{21} & G_{22} & \vdots \\ \cdots & \cdots \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \cdots & \cdots \\ \vdots & 1 & 0 & \vdots \\ \vdots & 0 & 1 & \vdots \\ \cdots & \cdots \end{bmatrix} \tag{2.63}$$

ただし、 H_{km} は

$$[H_{km}]_{\alpha\beta} = \int \psi_{k\alpha}^{k_{\parallel}}(\mathbf{r})^* H \psi_{m\beta}^{k_{\parallel}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.64}$$

である。式(2.63)から図2.8(a)のような構造において、Gが満たすべき関係を

求めると、2.2.1と同様にtransfer matrixを用いて次式が得られる¹³⁾。

$$\begin{bmatrix} G_{2,1}^{L+1} \\ G_{1,1}^{L+1} \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} G_{2,1}^L \\ G_{1,1}^L \end{bmatrix} \quad (2.65)$$

$$(E^\dagger - H_{1,1}^{L,L})G_{1,1}^L - H_{1,2}^{L,L}G_{2,1}^L - H_{1,m}^{L,L-1}G_{m,1}^{L-1} = 1 \quad (2.66)$$

$$\begin{bmatrix} G_{1,1}^{L+1} \\ G_{m,1}^{L+1} \end{bmatrix} = T' \begin{bmatrix} G_{1,1}^L \\ G_{m,1}^{L-1} \end{bmatrix} \quad (2.67)$$

ここに、T, T'の固有値を求めると、 $|\lambda_1| \cdots |\lambda_\mu| > 1$ 、 $|\lambda_{\mu+1}| \cdots |\lambda_{2\mu}| < 1$ となっている。そこで、T, T'の固有ベクトルをそれぞれ次式のようにおく。

$$\begin{bmatrix} e_1 & e_2 & \cdots & e_{2\mu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_4 & S_2 \\ S_3 & S_1 \end{bmatrix} \quad (2.68)$$

$$\begin{bmatrix} e'_1 & e'_2 & \cdots & e'_{2\mu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S'_4 & S'_2 \\ S'_3 & S'_1 \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

ここで、波動関数が発散しないという要請を入れると、次のように示される。

$$\begin{bmatrix} G_{2,1}^{L+1} \\ G_{1,1}^{L+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_2 & g_1 \\ S_1 & g_1 \end{bmatrix} \quad (2.70)$$

$$\begin{bmatrix} G_{1,1}^L \\ G_{m,1}^{L-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S'_4 & g_2 \\ S'_3 & g_2 \end{bmatrix} \quad (2.71)$$

ただし、 g_1, g_2 は任意の係数である。これより、

$$G_{2,1}^L = S_2 S_1^{-1} G_{1,1}^{L+1} \quad (2.72)$$

$$G_{m,1}^{L-1} = S'_3 S'_4{}^{-1} G_{1,1}^L \quad (2.73)$$

となり、これを、式(2.66)に代入すると次式のようになる。

$$G_{1,1}^L = \left[(E^\dagger - H_{1,1}^{L,L}) - H_{1,2}^{L,L} S_2 S_1^{-1} - H_{1,m}^{L,L-1} S'_3 S'_4{}^{-1} \right]^{-1} \quad (2.74)$$

これより式(2.60)を使って、L層の1層における局所状態密度を知ることができる。また、式(2.65)と(2.66)より、図2.8(b)の表面第1層における局所状態密度は、

$$G_{1,1}^0 = \left[(E^\dagger - H_{1,1}^{0,0}) - H_{1,2}^{0,0} S_2 S_1^{-1} \right]^{-1} \quad (2.75)$$

から求めることができる。

実際に、表面電子の局所状態密度を求めるためには、式(2.75)をあらゆる波数ベクトルについて計算し、足し合わせなければならない。つまり、第1ブリルアンゾーン内で積分しなければならない。しかし、これは極めて困難な作業である。ここでは、波数空間内で周期的な関数である物理量を第1ブリルアンゾーンで積分するときに有効な近似法である special k-point^{14)~16)}を用いて局所状態密度を計算する。

2.2.3 C,Si,Geの固体表面電子のエネルギー状態

これまで説明した transfer matrix法に従って、表面の原子配列は結晶内部と同じであるという理想表面を想定し、表面電子のエネルギー状態いわゆる局所状態密度をダイヤモンド構造のC,Si,Geを例に計算する。また、比較のために結晶内部すなわちバルクの電子エネルギー状態も同様に計算する。

表面およびバルクの局所状態密度を計算するフローチャートを図2.10に示す。まず、C,Si,Geの tight bindingパラメータ⁹⁾は表2.2に従う。そして、この tight bindingパラメータを用いて、図2.11、2.12に示すような(111)..
(100)の表面およびバルクの局所

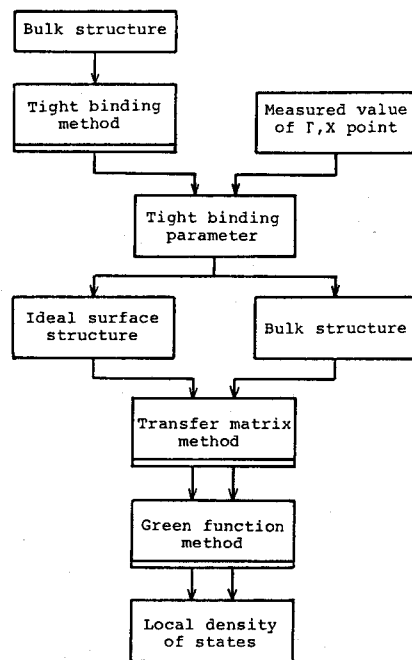


図2.10 バルクおよび理想表面の局所状態密度計算のフローチャート

状態密度を計算する。このC, Si, Geの(111)_s, (100)の表面およびバルクの局所状態密度の計算結果を図2.12~2.14に示す。この計算は、価電子帯の頂上を0eVと定めているため、0eVから伝導帯の底いわゆるバンドギャップ内の状態密度のピークが表面準位である。

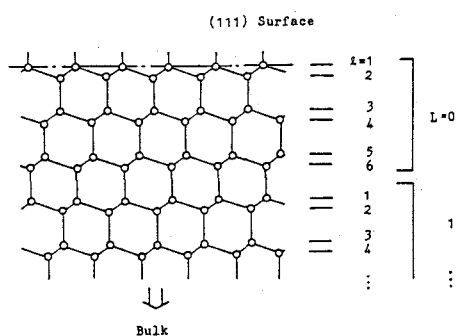


図2.11 ダイヤモンド構造(111)_s表面

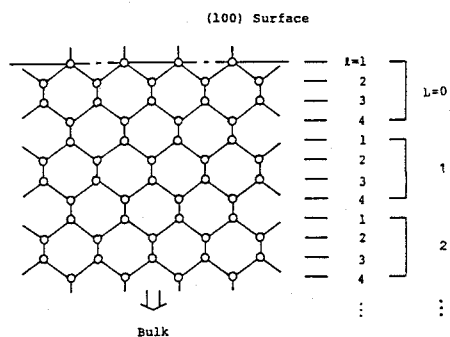
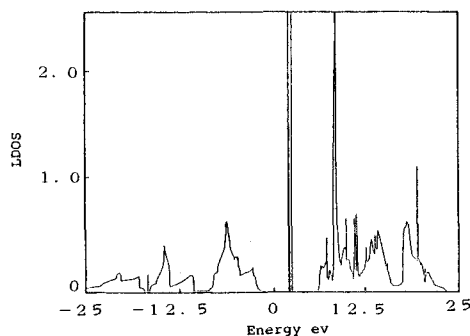
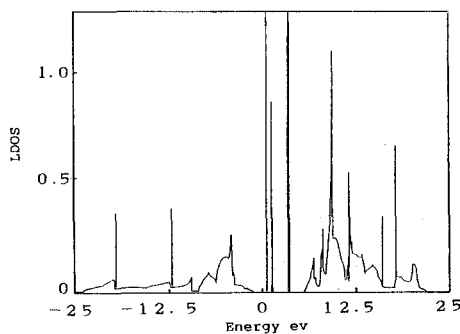


図2.12 ダイヤモンド構造(100)表面

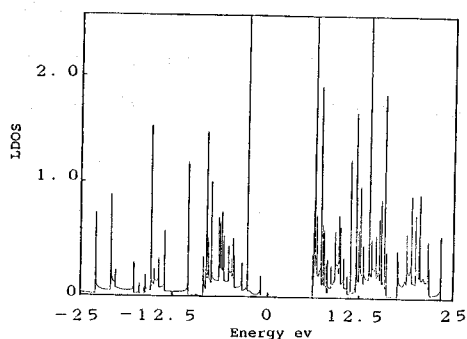


(a) (111)_s表面



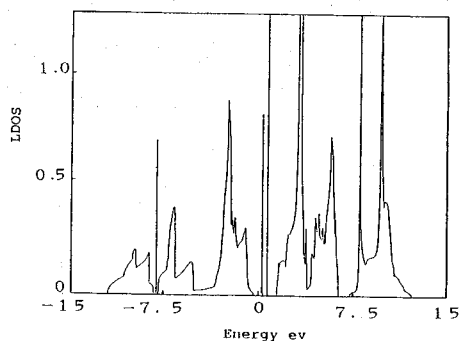
(b) (100)表面

図2.13 C電子の局所状態密度



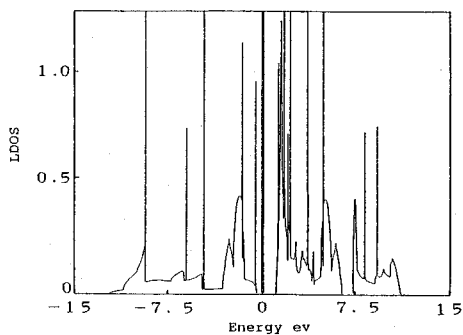
(c) バルク

図2.13 C電子の局所状態密度



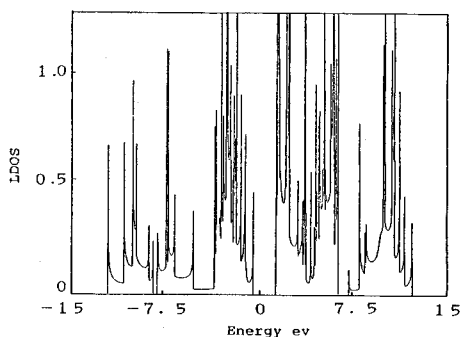
(a) (111)表面

図2.14 Si電子の局所状態密度

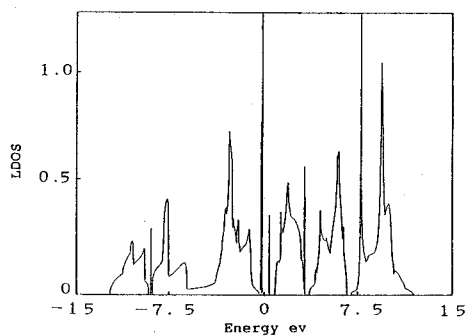


(b) (100)表面

図2.14 Si電子の局所状態密度

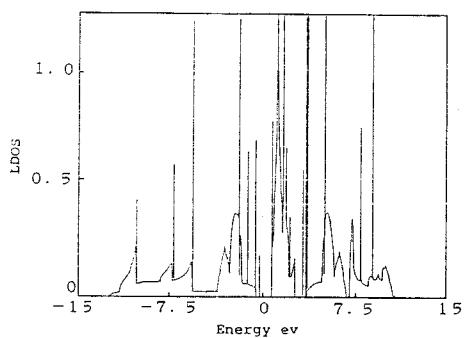


(c) バルク

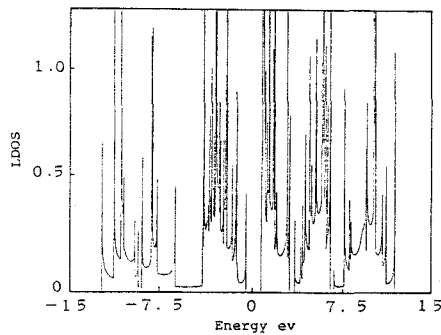


(a) (111)表面

図2.15 Ge電子の局所状態密度



(b) (100)表面



(c) バルク

図2.15 Ge電子の局所状態密度

3. 経験的tight binding法による界面電子のエネルギー状態の解析

ここでは、tight binding近似のもとに異種原子間の接触界面の電子のエネルギー状態を解析する方法について説明する。

3. 1 Recursion法

3.1.1 Recursion法

まず、一電子波動方程式(2.1)に経験的tight binding近似理論とrecursion法を適用し、固体の電子状態^{17)~19)}を求める方法について説明する。

Tight binding近似理論では、波動関数 $\psi_a(\mathbf{r})$ を次式のように、原子殻の周りに局在した波動関数 $\phi_i(\mathbf{r})$ によって展開する。

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_i C_i^a \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.76)$$

このとき、 $\phi_i(\mathbf{r})$ は、前節のようなBloch関数を仮定せず、次式のような直交関数系であるとする。

$$\int \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_j(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{ij} \quad (2.77)$$

したがって、一電子波動方程式は式(2.2)と同様に次式のように与えられる。

$$H\psi_a(\mathbf{r}) = E_a\psi_a(\mathbf{r}) \quad (2.78)$$

ただし、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \quad (2.79)$$

上式に、式(2.76)を代入して、係数 C_i^a をパラメーターとして変分法を適用すれば、次式の固有値方程式が得られる。

$$\sum_i (H_{ji} - \delta_{ji} E_a) C_i^a = 0 \quad (2.80)$$

ここに、 H_{ij} は次式で示されるようなHamiltonianの行列要素である。

$$H_{ji} = \int \phi_j(\mathbf{r})^* H \phi_i(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.81)$$

ただし、2. 1と同様に、 i と j が第二近接以遠のものは0とする。

式(2.80)を解くことによって、固有関数と固有値を決定できるのであるが、本研究においては、後述するような接触界面の電子のエネルギーなどの局所的な物理量を求めるために、以下に説明するようなrecursion法^{20)~22)}を用いた。Recursion法では、基底直交関数系 $|\phi_i\rangle$ をある漸化的な方法によってユニタリー変換し、新たな基底関数系 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle, \dots$ を作成する。数学の分野では、Lanczos法^{23)~25)}と呼ばれるものである。ここで、 $|n\rangle$ は基底直交関数系 $|\phi_i\rangle$ を基本ベクトルとする状態ベクトルである。すなわち、

$$|n\rangle = \sum_i f_i^n |\phi_i\rangle \quad (2.82)$$

である。このとき、 $|0\rangle$ としてある注目する局在化された基底関数 $|\phi_i\rangle$ を選ぶと、 $|1\rangle$ はその近接周辺部の基底関数から構成され、 $|2\rangle$ はさらにその周囲の基底関数から構成されるように、新しい基底関数系が作成される。その結果、以下のような特長が得られる。(1)固有状態ベクトルの成分を漸化式的に求めることができる。(2)多数の原子から構成される非対称な系における、

電子の局所状態密度などの局所状態量を簡単に求めることができる。(3)多数の原子から構成される大きな系を取り扱う必要があるときでも、注目する部分とその周辺部分のみを考慮に入れて近似的に取り扱うことができ、必要に応じて周辺部分の効果はいくらでも遠くまで取り入れてゆき、厳密解に近づけて行くことができる。

次に、recursion法の手続を具体的に説明する。最初に、規格化された状態ベクトル $|0\rangle$ を任意に与え、

$$a_0 = \langle 0 | H | 0 \rangle \quad (2.83)$$

とおく。ここに、 H は注目する一電子に対する有効なHamiltonianとする。次に、次式を満たすような状態ベクトル $|1\rangle$ を作る。

$$H|0\rangle = a_0|0\rangle + b_1|1\rangle \quad (2.84)$$

ここに、 b_1 は次式で示されるような $|1\rangle$ の規格化定数である。

$$b_1 = \|(H - a_0)|0\rangle\|^{\frac{1}{2}} \quad (2.85)$$

以下、次式で示されるような漸化式に従って、状態ベクトル $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots$ および、 $a_0, a_1, a_2, \dots, b_1, b_2, b_3, \dots$ を作成していく。

$$H|n\rangle = b_n|n-1\rangle + a_n|n\rangle + b_{n+1}|n+1\rangle \quad (2.86)$$

ただし、

$$b_{n+1} = \|(H - a_n)|n\rangle - b_n|n-1\rangle\|^{\frac{1}{2}} \quad (2.87)$$

$$a_n = \langle n | H | n \rangle \quad (2.88)$$

である。具体的には、 $a_n, b_{n+1}, |n+1\rangle$ は以下のようにして求められる。式(2.82), (2.88)より、

$$\begin{aligned} a_n &= \sum_i \sum_j f_i^n f_j^n H_{ij} \\ &= \sum_i f_i^n C_i^n \end{aligned} \quad (2.89)$$

ただし、

$$C_i^n = \sum_j f_j^n H_{ij} \quad (2.90)$$

である。また、式(2.86)より、

$$\begin{aligned} b_{n+1} |n+1\rangle &= H |n\rangle - a_n |n\rangle - b_n |n-1\rangle \\ &= \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | (H |n\rangle - a_n |n\rangle - b_n |n-1\rangle) \\ &= \sum_i |\phi_i\rangle (C_i^n - a_n f_i^n - b_n f_i^{n-1}) \\ &= \sum_i |\phi_i\rangle B_i^{n+1} \end{aligned} \quad (2.91)$$

である。ただし、

$$B_i^{n+1} = C_i^n - a_n f_i^n - b_n f_i^{n-1} \quad (2.92)$$

であり、 $|\phi_i\rangle$ は完全系であるとして、

$$\sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = 1 \quad (2.93)$$

を使った。また、 $b_0=0$ とする。したがって、

$$b_{n+1}^2 = \sum_i (B_i^{n+1})^2 \quad (2.94)$$

$$\begin{aligned} |n+1\rangle &= \sum_i |\phi_i\rangle \frac{B_i^{n+1}}{b_{n+1}} \\ &= \sum_i |\phi_i\rangle f_i^{n+1} \end{aligned} \quad (2.95)$$

となる。式(2.86)より、

$$H |n\rangle = \sum_m L_{mn} |m\rangle \quad (2.96)$$

と表すことができる。ただし、 L_{mn} は次のような行列Lの行列要素である。

$$L = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & & & 0 \\ b_1 & a_1 & b_2 & & \\ & b_2 & a_2 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \quad (2.97)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \langle k | H | n \rangle &= \sum_m L_{mn} \langle k | m \rangle \\ &= \sum_m L_{mn} \delta_{km} \\ &= L_{kn} \end{aligned} \quad (2.98)$$

であるから、 L_{mn} は $|n\rangle$ を基底にとったときの、Hamiltonian ; H の行列要素である。 H の固有値 E_a に対応する固有ベクトル $|\psi_a\rangle$ は、基底 $|n\rangle$ を用いて次式のように表される。

$$|\psi_a\rangle = \sum_n v_n^a |n\rangle \quad (2.99)$$

上式を次の固有値方程式に代入する。

$$H |\psi_a\rangle = E_a |\psi_a\rangle \quad (2.100)$$

左辺は

$$\begin{aligned} H |\psi_a\rangle &= \sum_n v_n^a H |n\rangle \\ &= \sum_n v_n^a \sum_m L_{mn} |m\rangle \\ &= \sum_m \left(\sum_n L_{mn} v_n^a \right) |m\rangle \end{aligned} \quad (2.101)$$

右辺は、

$$\begin{aligned}
E_a |\psi_a\rangle &= \sum_n E_a v_n^a |n\rangle \\
&= \sum_m \left(\sum_n \delta_{mn} E_a v_n^a \right) |m\rangle
\end{aligned} \tag{2.102}$$

したがって、

$$\sum_n (L_{mn} - \delta_{mn} E_a) v_n^a = 0 \tag{2.103}$$

となり、次式の固有値方程式が得られる。

$$(L - E_a I) |v_a\rangle = 0 \tag{2.104}$$

ここに、Iは単位行列である。

次に、固有値 E_a に対する固有ベクトル $|v_a\rangle$ を求める。今、規格化されていない固有ベクトル $|P_a\rangle$ を仮定すると、式(2.104)より、

$$\begin{bmatrix} E_a - a_0 & b_1 & & 0 \\ -b_1 & E_a - a_1 & -b_2 & \\ & -b_2 & E_a - a_2 & \\ & & \ddots & \ddots \\ 0 & & & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_0^a \\ P_1^a \\ P_2^a \\ \vdots \end{bmatrix} = 0 \tag{2.105}$$

が得られ、

$$P_{-1}^a = 0 \tag{2.106}$$

$$P_0^a = 1 \tag{2.107}$$

とおくと、以下の漸化式によって P_n^a を決定することができる。

$$-b_n P_{n-1}^a + (E_a - a_n) P_n^a - b_{n+1} P_{n+1}^a = 0 \tag{2.108}$$

したがって、

$$P_{n+1}^a = \frac{(E_n - a_n) P_n^a - b_n P_{n-1}^a}{b_{n+1}} \tag{2.109}$$

以上のようにして得られた $|P_a\rangle$ は規格化されていないので、固有ベクトル

$|v_a\rangle$ は次式のようになる。

$$|v_a\rangle = \left[\sum_i (P_i^a)^2 \right]^{\frac{1}{2}} |P_a\rangle \quad (2.110)$$

したがって、固有状態 $|\phi_a\rangle$ は式(2.99)より、次式のようになる。

$$|\psi_a\rangle = \left[\sum_i (P_i^a)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \sum_n P_n^a |n\rangle \quad (2.111)$$

以上のように、固有ベクトルは漸化的に求めることができる²⁶⁾。

3.1.2 界面電子の局所状態密度

ここでは、これまでの理論に基づき、多くの原子からなる系における界面電子の局所状態密度の近似的計算方法について説明する。

状態 $|0\rangle$ に対する電子の局所状態密度 $d_0(E)$ は、式(2.99)を用いて次式のように表される。

$$\begin{aligned} d_0(E) &= \sum_a |\langle 0 | \psi_a \rangle|^2 \delta(E - E_a) \\ &= \sum_a |v_0^a|^2 \delta(E - E_a) \end{aligned} \quad (2.112)$$

固有ベクトル $|\phi_a\rangle$ は、式(2.111)のようにして求められるが、非常に多くの原子から成る系においては、行列 L が大きくなり、固有値方程式を解くことが困難になる。そこで、行列 L を適当な大きさ ($N+1$ 行, $N+1$ 列) に制限した行列 L^* を考え、電子の状態密度曲線を近似的に求める方法²⁷⁾を採用する。

行列 L の対角成分 a_n は式(2.88)によって決定されるが、いまエネルギー E^* に対する電子状態密度を求めたいとき、固有ベクトル $|\phi_a\rangle$ を求める式(2.105)から式(2.111)の手続きにおいて、 a_N の値を次式のように変更する。

$$a_N^* = E^* - b_N \frac{P_{N-1}^*}{P_N^*} \quad (2.113)$$

とすると、式(2.109)より、 $E_a = E^*$ のとき、

$$\begin{aligned}
P_{N+1}^* &= \frac{(E^* - a_N^*)P_N^* - b_N P_{N-1}^*}{b_{N+1}} \\
&= \frac{(E^* - E^* + b_N \frac{P_{N-1}^*}{P_N^*})P_N^* - b_N P_{N-1}^*}{b_{N+1}} \\
&= \frac{b_N P_{N-1}^* - b_N P_{N-1}^*}{b_{N+1}} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{2.114}$$

となる。ここで、次式を証明する。

$$\Delta_n = b_1 b_2 b_3 \cdots b_n P_n^a \tag{2.115}$$

ただし、 Δ_n は行列 $(E, I-L)$ の第n行n列までとった行列の行列式である。 $n=0$ のとき、

$$\Delta_0 = 1 \tag{2.116}$$

と定義しておくと、式(2.107)より、

$$P_0^a = 1 \tag{2.117}$$

であり、成立する。 $n=1$ のとき、

$$\Delta_1 = E_a - a_0 \tag{2.118}$$

また、式(2.106), (2.109)を使って、

$$\begin{aligned}
b_1 P_1^a &= b_1 \frac{(E_a - a_0)P_0^a - b_0 P_{-1}^a}{b_1} \\
&= E_a - a_0
\end{aligned} \tag{2.119}$$

となり、成立する。 $n=2$ のとき、

$$\Delta_2 = (E_a - a_0)(E_a - a_1) - b_1^2 \tag{2.120}$$

$$\begin{aligned}
b_1 b_2 P_2^a &= b_1 b_2 \left[\frac{(E_a - a_1) P_1^a - b_1 P_0^a}{b_2} \right] \\
&= b_1 \left[\frac{(E_a - a_1)(E_a - a_0)}{b_1} - b_1 \right] \\
&= (E_a - a_0)(E_a - a_1) - b_1^2
\end{aligned} \tag{2.121}$$

となり、成立する。

次に、 $n=k-3, k-2, k-1$ のとき成立すると仮定する。 $n=k$ のとき、

$$\begin{aligned}
\Delta_k &= \begin{bmatrix} \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & E_a - a_{k-3} & -b_{k-2} & 0 \\ \cdots & -b_{k-2} & E_a - a_{k-2} & -b_{k-1} \\ \cdots & 0 & -b_{k-1} & E_a - a_{k-1} \end{bmatrix} \\
&= (E_a - a_{k-1}) \begin{bmatrix} \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & E_a - a_{k-4} & -b_{k-3} & 0 \\ \cdots & -b_{k-3} & E_a - a_{k-3} & -b_{k-2} \\ \cdots & 0 & -b_{k-2} & E_a - a_{k-2} \end{bmatrix} \\
&\quad + b_{k-1} \begin{bmatrix} \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & E_a - a_{k-4} & -b_{k-3} & 0 \\ \cdots & -b_{k-3} & E_a - a_{k-3} & 0 \\ \cdots & 0 & -b_{k-2} & -b_{k-1} \end{bmatrix} \\
&= (E_a - a_{k-1}) \Delta_{k-1} - b_{k-1}^2 \Delta_{k-2} \\
&= (E_a - a_{k-1}) b_1 b_2 b_3 \cdots b_{k-1} P_{k-1}^a \\
&\quad - b_{k-1}^2 b_1 b_2 b_3 \cdots b_{k-2} P_{k-2}^a \\
&= b_1 b_2 b_3 \cdots b_{k-1} [(E_a - a_{k-1}) P_{k-1}^a - b_{k-1} P_{k-2}^a] \\
&= b_1 b_2 b_3 \cdots b_k P_k^a
\end{aligned} \tag{2.122}$$

となる。ただし、最後に式(2.109)を使った。以上により、数学的帰納法によって、式(2.115)が証明された。したがって、式(2.120)で示されたように $P_{N+1}^* = 0$ のとき $\Delta_{N+1}^* = 0$ となり、行列 L^* は必ず固有値 E^* を持つ。したがって、固有ベクトル $|v_s\rangle$ が得られれば、任意のエネルギー E^* に対する電子の局所状態密度は、式(2.112)から次式のようになる。

$$\begin{aligned}
d_0(E^*) &\simeq \sum_{a=1}^{N+1} |\langle 0 | \psi_a \rangle|^2 \delta(E^* - E_a) \\
&= \sum_{a=1}^{N+1} |v_0^a|^2 \delta(E^* - E_a)
\end{aligned} \tag{2.123}$$

ここで、 E^* は行列 L^* の j 番目の固有値であるとする、次式が成り立つと考えられる。

$$\sum_{a=1}^{j-1} |v_0^a|^2 \leq \int_{-\infty}^{E_j} d_0(E) dE \leq \sum_{a=1}^j |v_0^a|^2 \tag{2.124}$$

したがって、次式のように近似される。

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{E_j} d_0(E) dE &\simeq \frac{1}{2} \left[\sum_{a=1}^{j-1} |v_0^a|^2 + \sum_{a=1}^j |v_0^a|^2 \right] \\
&= \sum_{a=1}^{j-1} |v_0^a|^2 + \frac{1}{2} |v_0^j|^2
\end{aligned} \tag{2.125}$$

以上より、エネルギー E_j における電子の局所状態密度は次式となる。

$$d_0(E_j) \simeq \frac{d}{dE} \left[\sum_{a=1}^{j-1} |v_0^a|^2 + \frac{1}{2} |v_0^j|^2 \right] \tag{2.126}$$

以下において、実際に電子の局所状態密度を求める場合、上式のエネルギー微分は差分によって近似する。

結局、もともとの原子軌道関数の $\phi_i(\mathbf{r})$ の局所状態密度を求めたいならば、 $|0\rangle$ に $\phi_i(\mathbf{r})$ を選べば式(2.126)から計算できる。このように、recursion法を適用すれば、任意の原子に属する電子の局所状態密度を有限の回数で計算することが可能である。

3. 2 接触界面における異種原子間の電子のエネルギー状態

ここでは、接触界面における異種原子間の電子の局所状態密度を計算することによって、界面電子のエネルギー状態を明らかにする。具体的には、第7章で議論するダイヤモンドと金属(Cu, Fe, Al)の接触を例にとり界面の電子のエネルギー状態を計算する。

まず、接触界面を図2.16に示すように145個のC原子のダイヤモンドクラス

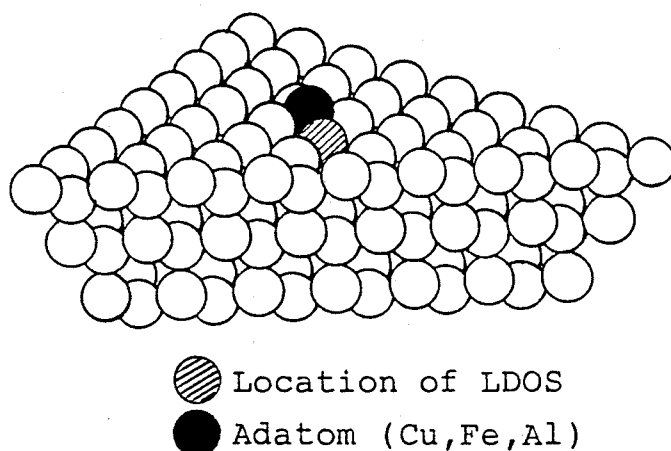


図2.16 原子吸着ダイヤモンドクラスターモデル

表2.3 価電子の原子軌道関数

Material	Atomic orbitals
C	2s, 2p, 2s*
Cu	4s, 3d
Fe	4s, 3d
Al	3s, 2p

一表面上に金属原子が1個吸着したモデルに単純化し、吸着原子とダイヤモンド(111)面の界面電子の局所状態密度を計算する。このような、周期性を持たない非対称な系の任意の原子に属する電子のエネルギーを計算するためには、3.1で述べたような経験的tight binding近似理論に基づくrecursion法を適用すればよい。

第7章で示すように、ダイヤモンドとCu, Fe, Alの接触界面の原子間力の大きさの比較を行うため、原子軌道関数は表2.3に示すように価電子が属するものを考慮した。そして、計算に必要なtight bindingパラメータは、ダイヤモンドのC原子は表2.2のP.Vogl⁹⁾に従い、金属原子はW.A.Harrison¹⁷⁾およびF.Herman²⁸⁾に従った。W.A.Harrisonは、s, p, d各原子軌道間の結合に対するtight

bindingパラメータを結合の原子間距離の関数として与えている。ここでは、Harrisonのパラメータを異種原子間にも拡張して適用した。また、Hamiltonの行列要素はJ.C.SlaterとG.Koster²⁹⁾に従って求めた。実際に、ダイヤモンド(111)面上にAl原子が吸着した場合のAl原子と結合したC原子に属する電子の局所状態密度を図2.17に示す。

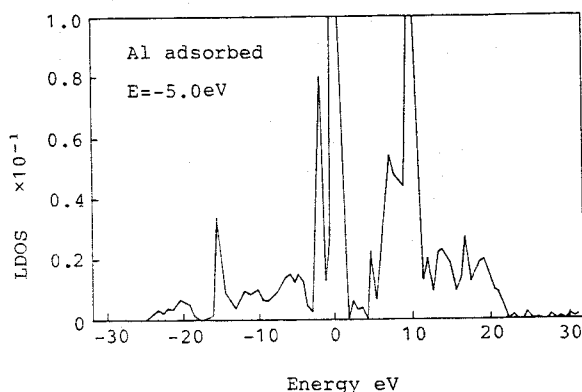


図2.17 Al原子が吸着したC原子の電子の局所状態密度

4. 結 言

本章では、表面エネルギーおよび異種原子間の界面のエネルギー状態を理論的に明らかにするために表面および界面の電子のエネルギー状態を量子力学に基づき解析する方法について説明した。まず、表面エネルギーを理論的に明らかにするためには、表面に局在する電子のエネルギー状態を解析しなければならない。ここでは、tight binding近似のもとにtransfer matrix法を用いて表面電子の局所状態密度を計算する方法について説明し、その方法によってC, Si, Geの表面電子のエネルギー状態を計算した。次に、異種原子間の接触界面の電子のエネルギー状態をrecursion法を用いて解析する方法について説明し、その方法によってダイヤモンドと金属の界面の電子エネルギー状態を接触界面を原子吸着モデルに単純化して計算した。これらの計算手法により、表面および界面の電子のエネルギー状態を計算することが可能となり、固体表面間の相互作用力を電子のエネルギー状態から考察することができるようになった。

参考文献

- 1) A.J.Dekker : Solid State Physics, Prentice-Hall, Inc(1957)
- 2) 山下次郎 : 固体電子論, 朝倉書店(1973)
- 3) N.W.Ashcroft and N.D.Mermin : Solid State Physics, Saunders College (1976)
- 4) 浜口智尋 : 固体物性, 丸善(1976)
- 5) 大岩正芳 : 初等量子化学, 化学同人(1965)
- 6) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊 治 : 量子化学入門, 化学同人(1979)
- 7) P.O.Lowdin : On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals, J.Chem.Phys., 18,3(1950)365.
- 8) D.J.Chadi and M.L.Cohen : Tight-Binding Calculation of the Valence Bands of Diamond and Zincblend Crystals, Phys.Stat.Sol., B68, (1975) 405.
- 9) P.Vogl, H.P.Hjalmarson and J.D.Dow : A Semi-Empirical Tight-Binding Theory of the Electronic Structure of Semiconductors, J.Phys.Chem. Solids, 44,5 (1983) 365.
- 10) D.H.Lee and J.D.Joannopoulos : Simple scheme for surface-band calculations. I, Phys.Rev., B23,10(1981)4988.
- 11) 朝永振一郎 : 量子力学Ⅱ, みすず書房(1981)
- 12) V.Heine : Electronic Structure from the Point of View of the Local Atomic Environment, Sol.Stat.Phys., 35(1980)1.
- 13) D.H.Lee and J.D.Joannopoulos : Simple scheme for surface-band calculations. II. The Green's function, Phys.Rev., B23,10(1981)4997.
- 14) A.Baldereschi : Mean-Value Point in the Brillouin Zone, Phys.Rev., B7,10(1973)5212.
- 15) D.J.Chadi and M.L.Cohen : Electronic Structure of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ Alloy

- and Charge-Density Calculations Using Representative k Points, Phys. Rev., B7, 2(1973)692.
- 16) D.J.Chadi and M.L.Cohen: Special Points in the Brillouin Zone, Phys.Rev., B8, 12(1973)5747.
 - 17) W.A.Harrison著, 小島忠宣, 小島和子, 山田栄三郎訳: 固体の電子構造と物性, 現代工学社(1983)
 - 18) C.Kittel著, 宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎訳: 固体物理学入門, 丸善(1978)
 - 19) P.A.Cox著, 魚崎浩平, 高橋 誠, 米田 龍, 金子 晋訳: 固体の電子構造と化学, 技報堂出版(1989)
 - 20) R.Haydock: The Recursive Solution of the Schrodinger Equation, Sol. Stat. Phys., 35 (1980) 215.
 - 21) 橋本 稔: 粒界構造と結合状態の計算, 日本金属学会会報, 22, 2(1983) 158.
 - 22) 山本良一, 堂山昌男: 回帰連分数法による金属中の格子欠陥周囲の原子振動状態・シミュレーション, 物理学会誌, 38, 10, (1983) 801.
 - 23) C.Lanczos: An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators, J.Res.Nat. Bur.Standards, 45(1950)255.
 - 24) C.C.Paige: Computational Variants of the Lanczos Method for Eigenproblem, J.Inst.Math.Appl., 10(1972)373.
 - 25) C.C.Paige: Error analysis of the Lanczos method for eigenproblem, J.Inst.Maths.Applics., 18(1976)341.
 - 26) 森 正武: 数値計算プログラミング, 岩波書店(1986)
 - 27) C.M.M.Nex: Estimation of Integrals with Respect to a Density of States, J.Phys., A11, 4 (1978) 653.
 - 28) F.Herman and S.Skillman: Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Inc., (1963)
 - 29) J.C.Slater and G.F.Koster: Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, Phys.Rev., 94(1954)1498.

第3章 固体表面原子間の結合力に基づく相互作用力の解析

1. 緒 言

第2章で述べたように、固体表面間の相互作用力とは、二固体間の接触界面に生じる原子間力のことである。この固体表面間の相互作用力は、超精密加工の加工機構や摩擦・摩耗、薄膜の成長初期過程のような固体の表面現象を支配している重要な因子である。最近では、走査型トンネル顕微鏡の応用として、トンネル電流の代りに原子間力を利用することで絶縁体等の形状をサブナノメートルの精度で測定する原子間力顕微鏡が提案されており、原子間力は固体表面の評価にも応用されている。

固体表面間の相互作用力^{1) 2)}は、原理的には二固体を接触させた後に分離するときに必要な力として測定できる。この測定は、一般には付着力の測定として、F.P.Bowden³⁾, N.Gone⁴⁾, D.Tabor, J.B.Pethica⁵⁾, M.D.Pashley^{6) 7)}, H.M. Pollock^{8) 9)}等によって行なわれている。この場合、相互作用力の評価は、Hertzの接触理論と表面エネルギーの概念を用いて行なわれている。しかし、これらの解析結果^{10) 11)}は必ずしも一致しておらず、まして原子間の結合力というミクロな現象から出発しているものはない。したがって、相互作用力の大きさの絶対値を理論的に予測しているものはほとんどない。

本章では、二固体間の接触界面で化学結合¹²⁾に基づく原子間の結合力が生じるという仮定のもとに、表面エネルギー・界面エネルギーの概念を用いて原子論的立場から固体表面間の相互作用力を解析する。まず、表面エネルギーを凝集エネルギー・平衡原子間距離の実測値から、また、界面エネルギーを界面原子間の結合ポテンシャルとしてMorseポテンシャルを用い最近接原子間に化学結合が生じていると仮定し、界面原子間の結合のミスフィットを考慮して評価する。さらに、固体表面電子のエネルギーを第2章の2. 2で量子力学に基づいて計算した局所状態密度から求め、その値を用いてC, Si, Geの表面エネルギーを計算する。また、具体的な相互作用力の測定は、第5章～第8章で述べ

るように先端半径が $5\sim 25\mu\text{m}$ のチップとプレートを接触させ、引き離すことによって行なう。したがって、相互作用力を測定した結果を評価するために、チップとプレート間の接触を球と平面間の接触にモデル化し、弾性接触状態における球と平面間の相互作用力を、Hertzの接触理論と表面原子間の結合力から明らかにする。すなわち、接触部に蓄えられる弾性ひずみエネルギーを Hertz の接触理論から求め、その界面で解放される表面エネルギーとの収支から相互作用力を解析する。さらに、厳密な取り扱いとして、接触円外側の表面原子間の結合力の影響を考慮した解析方法について述べる。

2. 表面エネルギーと界面エネルギーの原子論的解析

ここでは、固体表面間の相互作用力を理論的に評価するために、まず表面エネルギー・界面エネルギーの概念を、最近接原子間に化学結合が生じているという仮定のもとに原子論的立場から明らかにする。そして、その概念に基づき表面原子間の結合ポテンシャルにMorseポテンシャルを仮定し、種々の固体表面の表面エネルギー・界面エネルギーを理論的に計算する¹⁾。

2. 1 二固体の接触

図3.1において、接触している二固体 S_1 、 S_2 を分離するのに必要な単位面積当たりのエネルギー γ_0 は、固体表面原子間の結合力に打ち勝つために費やされ、結果として新表面ができる。すなわち、 γ_0 は接触前後の表面エネルギーの変化分と考えられるため、接触前の各固体の表面エネルギー γ_1 、 γ_2 、二固体間の界面エネルギーを γ_{12} としたとき次式のようなになる。

$$\gamma_0 = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3.1)$$

そして、本研究では以下 γ_0 のことを相互作用エネルギーと呼ぶ。

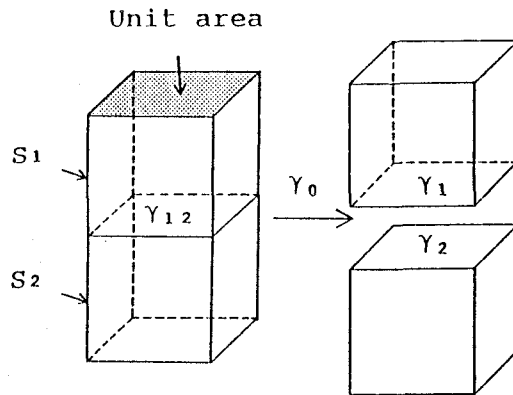


図3.1 二固体の接触と分離

2. 2 表面エネルギー

表面では、自由空間の原子間結合が切られているため、いわゆる表面緩和が起こり、表面での原子の配列はバルクから変化している。さらに、この表面原子の再配列の結果、表面近傍の電子のエネルギー状態もバルクとは違う。したがって、本来ならば表面エネルギーは、これら二つの効果を考慮して求めなければならない。しかし、この電子のエネルギー状態の変化を明らかにするためには、まず表面原子の幾何学的構造を求めた後に量子力学による計算が必要であり¹³⁾、厳密に計算するには現在の計算機の数から考えると困難が伴う。

そこで、ここでは固体の表面エネルギー γ_1 、 γ_2 は、最近接原子間にボンドが生じるという化学結合論的描像に従うことで、凝集エネルギーと平衡原子間距離、結晶構造（配位数）から計算する。すなわち、結晶面ごとに新しい表面を作るのに単位面積当たり何本のボンドを切れば良いかを考えると、そのときに必要なエネルギーが表面エネルギーである。まず、1ボンド当たりの凝集エネルギー E_0 は、1mol当たりの凝集エネルギーを E 、配位数を Z 、アボガドロ数を N_A とすると、

$$E_0 = \frac{E}{\frac{1}{2}ZN_A} \quad (3.2)$$

となる。たとえば、fcc構造の(111)面と(100)面、(110)面の表面エネルギーは、平衡原子間距離を r_0 とするならば、それぞれ次式のようにになる。

$$\gamma_{(111)} = \sqrt{3} \frac{E_0}{r_0^2} \quad (3.3)$$

$$\gamma_{(100)} = 2 \frac{E_0}{r_0^2} \quad (3.4)$$

$$\gamma_{(110)} = \frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{E_0}{r_0^2} \quad (3.5)$$

また、bcc 構造の(110)面、(100)面の表面エネルギーは、それぞれ次式のようにになる。

$$\gamma_{(110)} = \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{E_0}{r_0^2} \quad (3.6)$$

$$\gamma_{(100)} = \frac{3}{2} \frac{E_0}{r_0^2} \quad (3.7)$$

そして、ダイヤモンド構造の(111)_a面と(111)_b面、(100)面の表面エネルギーは、それぞれ次式のようにになる。

$$\gamma_{(111)_a} = \frac{\sqrt{3}}{8} \frac{E_0}{r_0^2} \quad (3.8)$$

$$\gamma_{(111)_b} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{E_0}{r_0^2} \quad (3.9)$$

$$\gamma_{(100)} = \frac{3}{8} \frac{E_0}{r_0^2} \quad (3.10)$$

表3.1～3.3にそれぞれ式(3.3)～(3.10)に従って、fcc、bcc、ダイヤモンド構造の表面エネルギーを計算した結果を示す。このようにして求めた表面エネルギーは、表面原子の再配列および表面近傍の電子のエネルギー状態の変化の影響を考慮していない理想的な状態のものである。最初に述べたように、現実の表面では、真空側の結合力が欠けることによる乱れから表面原子の位置は新しい平衡位置に移され、いわゆる表面緩和が生じる。また、表面緩和を考えなくても真空側に結合がないため、表面原子の電子エネルギー状態はバルク内のそれよりも上昇している。さらに、大気中であれば吸着物の影響があり、実際

の表面エネルギーはもっと小さな値になるはずである。

表3.1 fcc構造の表面エネルギー

Material	$r_0 \text{ \AA}$	$E_0 \times 10^{-19} \text{ J}$	Surface energy J/m^2	
			(111)	(100)
Cu	2.56	9.32	2.46	2.84
Ag	2.89	7.88	1.63	1.89
Au	2.88	1.02	2.13	2.46
Al	2.86	9.05	1.92	2.21

表3.2 bcc構造の表面エネルギー

Material	$r_0 \text{ \AA}$	$E_0 \times 10^{-19} \text{ J}$	Surface energy J/m^2	
			(110)	(100)
Fe	2.48	1.71	2.95	4.17
W	2.74	3.56	5.03	7.11

表3.3 ダイヤモンド構造の表面エネルギー

Material	$r_0 \text{ \AA}$	$E_0 \times 10^{-19} \text{ J}$	Surface energy J/m^2	
			(111) _a	(100)
C	1.54	5.90	5.38	9.31
Si	2.35	3.71	1.45	2.52
Ge	2.45	3.08	1.11	1.93

2. 3 界面エネルギー

次に、界面エネルギー γ_{12} を求める。界面エネルギーも表面エネルギーと同様に化学結合論的描像に基づいて計算する^{1) 14)}。つまり、界面でも最近接原子間で結晶内と同様に化学結合が生じると考える。もし、同じ結晶面で結晶面方向も一致し、ミスフィットなく完全に接触したならば $\gamma_{12}=0$ となる。しか

し、実際の界面では結晶面は異なっており、たとえ結晶面が同じでも結晶面方向のずれ（以下ミスフィット角、図3.5参照）が生じる。このように、二固体を接触させたとき、その界面が結晶内部と同じ結合状態にもどる可能性はほとんどなく、必ずミスフィットが起こり、 $\gamma_{12} > 0$ となる。そのため、界面原子には、原子間ポテンシャルに基づく力が働き、各原子は最もエネルギーが低くなる平衡位置に移動し、界面緩和を起こすと考えられる。ここでは、界面エネルギー γ_{12} の要因として、結晶面の相違から界面で結合できないボンドが持つエネルギーと、界面緩和から生じる界面に蓄えられる原子レベルのひずみエネルギーの二つを考慮する。

図3.2に界面エネルギーの計算手順を示す。fcc構造の(100)面と(111)面の接触を例に考える。まず、原子間の結合力を支配する原子間ポテンシャルを決める。ここでは、次式および図3.3に示すよう

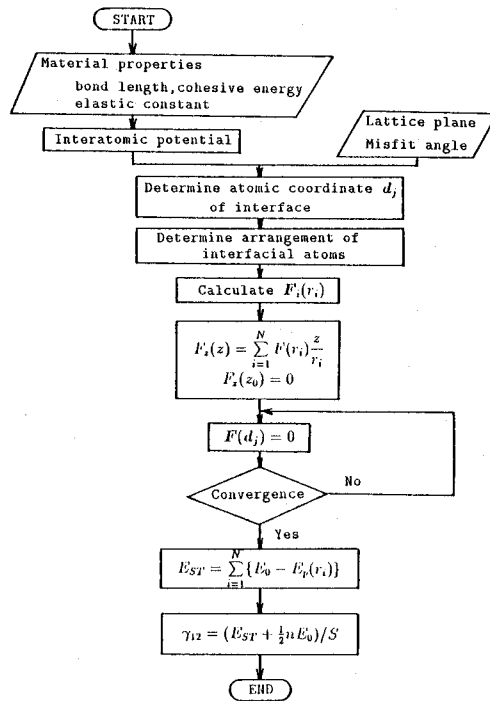


図3.2 界面エネルギー計算のフローチャート

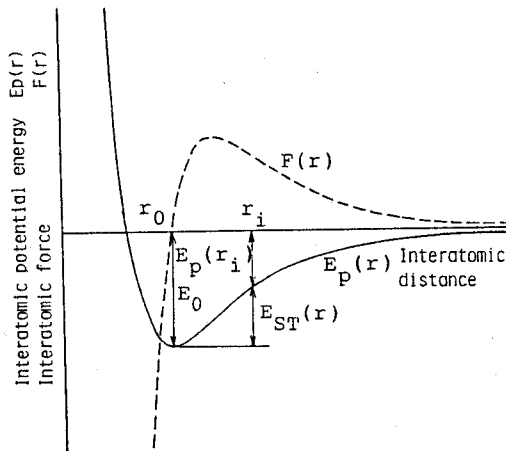


図3.3 Morse ポテンシャル

な経験に基づくMorseポテンシャル $E_p(r)$ を用いる。 $F(r) = \partial E_p(r) / \partial r$ は原子間力である。

$$E_p(r) = E_0[\exp\{-2C(r - r_0)\} - 2\exp\{-C(r - r_0)\}] \quad (3.11)$$

$$F(r) = -2CE_0[\exp\{-2C(r - r_0)\} - \exp\{-C(r - r_0)\}] \quad (3.12)$$

ここに、 C は弾性率から求まる定数である。つぎに上面原子と下面原子のミスフィット角を定め、界面原子の座標 d_i を決める。そして、図3.4に示すように界面のボンドを結び、初期結合状態を決める。これは原子の配位数 Z （最近接原子数）を越えることなく、できるだけ近くの原子同志が結合し、かつボンド面密度が小さい方の表面ボンドがすべて他方の表面原子と結合するようにボンドを配置してある。このように初期結合状態が決まったところで結合できないボンドの数 n がわかる。それから、上面と下面を接触させ、界面エネルギーが最低になるように個々の原子を新しい平衡位置に3次元的に変位させ界面を緩和する。しかし、各原子の3次元的な変位を厳密に計算することは困難である

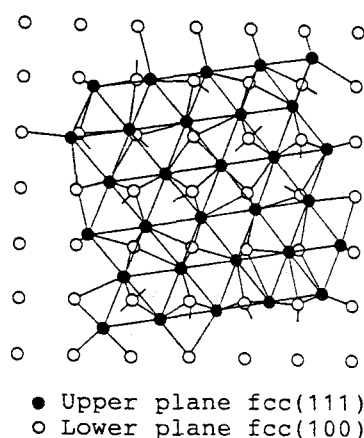


図3.4 fcc構造(100)面と(111)面の界面原子の結合状態

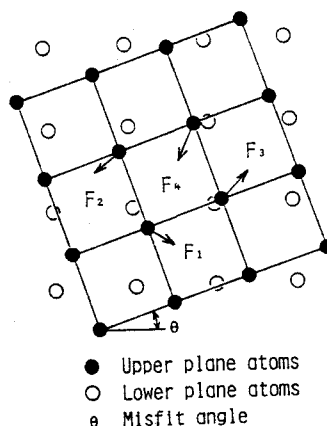


図3.5 界面原子に作用する力

ため、以下のような近似計算を行う。まず、二固体表面を面内での相対変位を許さず表面に垂直な z 方向に作用する力が0になる $z=z_0$ まで接近させる。すなわち、図3.4のような結合をしている場合、各ボンドの長さを r_i 、界面ボンドの数を N とすると z_0 は、

$$F_z(z) = \sum_{i=1}^N F(r_i) \frac{z}{r_i} \quad (3.13)$$

が0となるような解である。上下面が z の距離を隔てて接触した後、図3.5のように上面原子の一つに注目し、表面から第2原子層までの影響を考慮し、その原子に作用する力 $F_j(d_j)$ を求める。そして、他の原子は固定したまま、注目した原子に3次元の自由度を与え、

$$F_j(d_j) = 0 \quad (3.14)$$

となるように変位させる。このような条件のもとで、各原子の新たな平衡位置を求め、界面原子を再配列する。上面原子数が M のとき、式(3.14)の計算を原子 $j=1 \sim M$ まで何回か繰り返すことにより、界面エネルギーが最少となる結合状態に落ち着く。このとき、図3.3に示すように、各ボンドの長さが r_i となるため、そのボンドが持つひずみエネルギーは、結晶内で結合している場合のエネルギー E_0 との差から W_i となる。したがって、界面全体の原子レベルのひずみエネルギー E_{ST} は、

$$E_{ST} = \sum_{i=1}^N W_i = \sum_{i=1}^N \{E_0 - E_p(r_i)\} \quad (3.15)$$

となる。結局、界面エネルギー γ_{12} は、界面の面積を S とすると、結合していないボンドの数 n と、ひずみエネルギー E_{ST} から次式のようになる。

$$\gamma_{12} = (E_{ST} + \frac{1}{2}nE_0)/S \quad (3.16)$$

このように計算したCuの種々の結晶面間の界面エネルギーを表3.4に示す。これは、 10×10 個の原子数の接触領域で、ミスフィット角10degの場合である。

表3.4 Cuの界面エネルギーの計算結果

Lattice plane	Interface energy J/m^2
Cu(111)-Cu(100)	1.10
Cu(100)-Cu(100)	1.28
Cu(110)-Cu(100)	1.80

3. 固体表面の電子エネルギー状態を考慮した表面エネルギー

前節で述べたように、表面エネルギーを量子力学に基づき厳密に計算することは困難が伴う。つまり、固体表面の微視的状态は幾何学的な原子配列もよくわかっていないため、電子のエネルギー構造も定量的には求められていない。それゆえ、表面エネルギーは新表面を作るときにボンドを分離するのに必要なエネルギーとして、凝集エネルギー・平衡原子間距離の実測値から前節で示したように半経験的に評価した。この場合、固体表面の原子配列や表面近傍での電子状態の変化は考慮されていない。本来ならば、表面原子の再配列および表面電子状態の変化を考慮して、量子力学の原理に基づき、表面エネルギーを理論的に求めなければならない^{15) 16)}。ここでは、その第一段階として、表面の原子配列はバルク内と同じであるという理想表面を想定し、表面電子のエネルギー状態いわゆる局所状態密度を求め、バルクの電子エネルギー状態との比較からダイヤモンド構造のC, Si, Geを例に表面エネルギーを計算する¹⁷⁾。

3. 1 バルクおよび表面電子のエネルギー状態

表面エネルギーは、固体結晶を分離し新表面を作るのに必要なエネルギーと定義される。すなわち、表面原子の全エネルギーはバルク内の原子が持つそれより大きくなっているはずである。このエネルギーの過剰分は、表面に局在した電子、いわゆる表面電子が持っていると考えられる。したがって、固体の表

面エネルギーを求めるには、バルクおよび表面電子のエネルギー状態を解析し、そのエネルギー差を計算すればよいことになる。ここでは、第2章の2.2.3で計算したC, Si, Geのバルクおよび理想表面の局所状態密度から、バルク、表面電子のエネルギー期待値（平均値）を計算する。

C, Si, Geのバルクおよび表面の局所状態密度は図2.13～2.15のように計算できる。表面エネルギーを計算するためには、この局所状態密度から表面電子のエネルギー期待値（平均値）を計算しなければならない。表面第1層の電子の平均エネルギー $\bar{E}_e^s$ は、計算した表面の局所状態密度の価電子帯の底 E_{V_b} から、電子によって占有されている最高の準位まで、すなわち状態密度の積分値が0.4になるエネルギー E_o までを次式のように計算することで求まる。

$$\bar{E}_e^s = \frac{\int_{E_{V_b}}^{E_{O_c}} E n_e^s(E) dE}{\int_{E_{V_b}}^{E_{O_c}} n_e^s(E) dE} \quad (3.17)$$

ここに、 E_o までを積分したのは、基底の原子軌道関数を10個用い、1原子当たりならば、その下から4個分が被占有準位となるためである。また、バルク内の電子の平均エネルギー $\bar{E}_e$ も同様に次式のように計算できる。

$$\bar{E}_e = \frac{\int_{E_{V_b}}^{E_{O_c}} E n_e(E) dE}{\int_{E_{V_b}}^{E_{O_c}} n_e(E) dE} \quad (3.18)$$

3. 2 表面電子のエネルギー状態を考慮した表面エネルギー

表面エネルギーは、電子のエネルギー E_e と原子殻間のクーロンポテンシャル E_n を考慮した1ボンドの全エネルギー E_0 すなわち凝集エネルギーを考えなければならない。たとえば、ダイヤモンド構造の(111), (100)面の表面エネルギー $\gamma_{(111)}$, $\gamma_{(100)}$ はそれぞれ式(3.8), (3.10)で表される。ここに、バルク内ボンドの E_0 は、C, Si, Geの場合1ボンド当たり2個の電子が存在するため、次式のようになる。

$$E_0 = 2\bar{E}_e + E_n \quad (3.19)$$

一方、表面ボンドが持つエネルギー E_e^s は、表面でも原子構造が変化せず E_n がバルクと同じであると仮定すれば、次式のように表される。

$$E_0^s = 2\overline{E}_e^s + E_n = 2(\overline{E}_e^s - \overline{E}_e) + E_0 \quad (3.20)$$

凝集エネルギーから計算した表面エネルギーと、式(3.8), (3.10)の E_0 の代りに E_0^s を代入して計算した結果を表3.5に示す。それぞれの局所状態密度を考慮した表面エネルギーは、表面電子の再分布によって電子のエネルギーが上昇した分だけ、絶対値が小さくなり、凝集エネルギーの実験値から求めた値よりは現実に近いと考えられる。C(100)面の場合、表面電子のエネルギー上昇が大きいため、表面エネルギーの符号が逆転し、この原子構造では安定に表面として存在できないという結果になった。この原因は、現実の表面はある種の緩和構造になっているためである。したがって、次の段階として表面原子の構造緩和を考慮して計算する必要がある。

以上のように、表面の電子状態いわゆる局所状態密度から表面電子のエネルギーを計算した結果に基づき、C, Si, Geの表面エネルギーを明らかにした。その結果、表面の電子エネルギー状態はバルク内より上昇しており、表面緩和を考慮しない理想表面の表面エネルギーは、実測の凝集エネルギー・平衡原子間距離から経験的に求めたそれより小さいことがわかった。

表3.5 表面エネルギーの計算結果

		(111) _a J/m ²	(100) J/m ²
C	Cohesive energy	5.38	9.31
	LDOS	3.80	
Si	Cohesive energy	1.45	2.52
	LDOS	1.16	1.24
Ge	Cohesive energy	1.11	1.93
	LDOS	0.95	1.62

4. 弾性接触状態における球と平面間の相互作用力

第2節で、固体表面間の相互作用力を理論的に評価するために表面エネルギー・界面エネルギーを最近接原子間に化学結合が生じているという仮定のもとに原子論的立場から明らかにした。ここでは、チップとプレート間の相互作用力を測定した結果を評価するために、球と平面間の接触にモデル化し、固体表面間の相互作用力を解析する。まず、接触部に蓄えられる弾性ひずみエネルギーをHertzの接触理論から求め、その界面で解放される表面エネルギーとの収支から相互作用力を明らかにする近似的解析方法について述べる。次に、さらに厳密な取り扱いとして、接触円外側の表面原子間の結合力の影響を考慮した解析方法²⁾について説明する。

4. 1 表面エネルギーとHertzの接触理論に基づく解析

チップとプレートの接触を図3.6のような球と平面の接触にモデル化し、Hertzの接触理論と前節で求めた表面エネルギーと界面エネルギーの値を用いて、固体表面間の相互作用力を推定する。

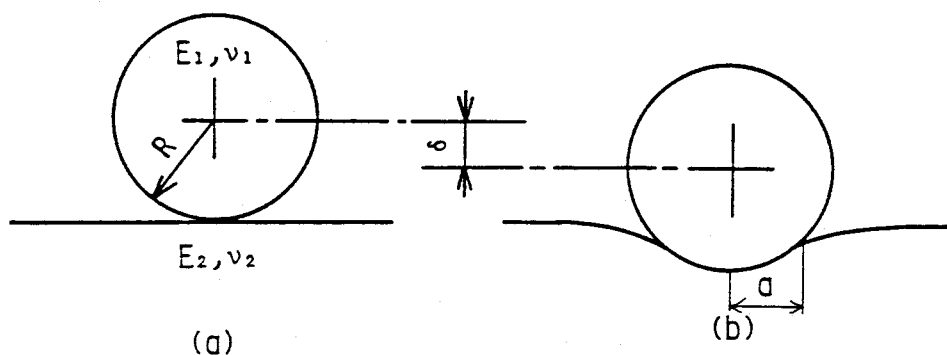


図3.6 球と平面の接触モデル

表面原子間力の影響を考えない弾性体の接触はHertz¹⁸⁾により解析され、接触円半径 a 、荷重 P は、それぞれ次式のように示される^{10) 19)}。

$$a = R^{\frac{1}{2}} \delta^{\frac{1}{2}} \quad (3.21)$$

$$P = KR^{\frac{1}{2}} \delta^{\frac{3}{2}} \quad (3.22)$$

ここに、 R は球の半径すなわちチップ先端半径、 δ は接近量、 K は弾性定数項で $K^{-1} = 3/4 \{ (1-\nu_1^2)/Y_1 + (1-\nu_2^2)/Y_2 \}$ である。 ν 、 Y はそれぞれポアソン比とヤング率である。球と平面が接触すると表面原子間の結合力によって両者は弾性変形し、ひずみエネルギーが蓄えられるが、このとき接触面積に対応した表面エネルギーが解放される。これらのエネルギー収支を考え相互作用力を求める。まず、接触部の変形にHertzの接触理論が適用できると仮定すると、蓄えられるマクロな弾性ひずみエネルギー U_E は、

$$U_E = \int_0^\delta p(\delta) d\delta \quad (3.23)$$

となる。接触している二固体を分離するのに必要な単位面積当たりの仕事 γ_0 は、接触前の各固体の表面エネルギー γ_1 、 γ_2 、二固体間の界面エネルギーを γ_{12} としたとき式(3.1) $\gamma_0 = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ となる。2. 2、2. 3で示したように γ_1 、 γ_2 および γ_{12} は、最近接原子間にボンドが生じるという化学結合論的描像に従い、凝集エネルギーと平衡原子間距離、弾性率をパラメータとして用いた経験的原子間ポテンシャルを仮定することによって計算できる。したがって、接触部で解放される表面エネルギー U_s は次式のようになる。

$$U_S = -\pi a^2 \gamma_0 \quad (3.24)$$

よって、球と平面の接触系全体のエネルギー U は、

$$U = U_E + U_S \quad (3.25)$$

となる。また、固体表面間の相互作用力は、 $F(\delta) = -\partial U / \partial \delta$ から求まり、二固体を分離するときの最大の相互作用力 F_{max} は次式のようになる。

$$F_{max} = \pi \gamma_0 R \quad (3.26)$$

このようにして、弾性接触状態における固体表面間の相互作用力が理論的に

推定できる。そして、実験から、チップとプレート間の相互作用力のチップ先端半径依存性が明らかになれば、式(3.26)から γ_0 が評価できる。ただし、界面の原子間ポテンシャルは、経験に基づくものであり、界面での電子エネルギー状態の変化は考慮されておらず、また表面吸着層の影響も無視されていることには注意を要する。

4. 2 接触円外側の表面原子間力の影響を考慮に入れた解析

これまで、表面エネルギーの概念とHertzの接触理論から、球と平面間の相互作用力について4. 1で明らかにした。ここでは、さらに接触円外側の表面原子間の結合力の影響を考慮に入れた相互作用力の厳密な解析方法について述べる。

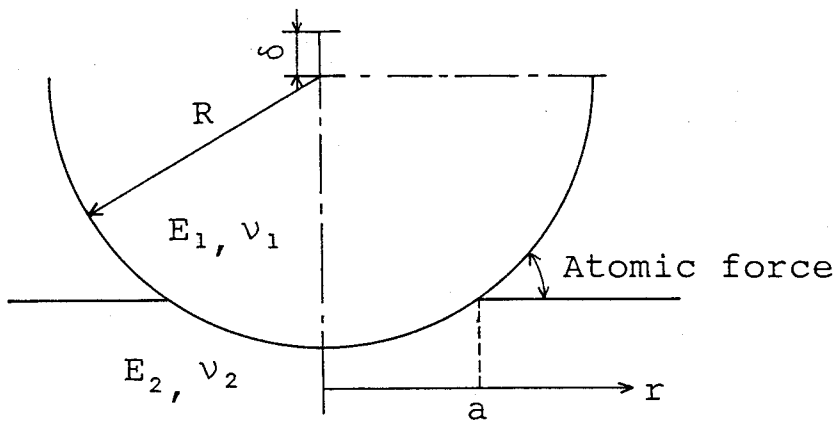


図3.7 接触円外側の表面原子間力を考慮した球と平面の接触モデル

まず、チップとプレートの接触を図3.7のような球と平面の接触到にモデル化し、Hertzの接触理論と計算された表面エネルギーと界面エネルギーの値および接触円外側の表面原子間力の影響を考慮に入れ、相互作用力を考察してみる。ここでは、接触部でのエネルギーとして、4. 1で示したように接触部に蓄えられるマクロな弾性ひずみエネルギー U_E と、接触部で解放される表面エネルギー U_S 、さらに接触円の外側で作用する表面原子間の結合力に基づくポテンシ

ルエネルギー U_M を考える。したがって、接触系全体のエネルギー U は、次式のようにになる。

$$U = U_E + U_S + U_M \quad (3.27)$$

まず、接触部に蓄えられる弾性ひずみエネルギー U_E は、式(3.23)で示され、そのとき、接触部で解放される表面エネルギー U_S は、式(3.24)のように表される。また、二平面間のポテンシャルが次式のようなMorseポテンシャルで仮定できるとする²⁰⁾。

$$P_M(h) = \gamma_0(e^{-2Ch} - e^{-Ch}) \quad (3.28)$$

ここに、 C は弾性率から求まる定数である。そして、接触円の外側における球と平面間の距離 h は、弾性論の結果²¹⁾から、次式のように表わすことができる。

$$h(r, a) = \frac{1}{\pi R} [a(r^2 - a^2)^{\frac{1}{2}} + (r^2 - a^2) \tan^{-1}(\frac{r^2}{a^2} - 1)^{\frac{1}{2}}] \quad (3.29)$$

図3.7に示すように、 r は接触円中心からの距離である。そして、式(3.21)より $a = a(\delta)$ であるため接触円の外側に作用する表面原子間の結合力に基づくポテンシャルは、

$$U_M = 2\pi \int_a^R P_M[h(r, \delta)] r dr \quad (3.30)$$

となる。また、相互作用力 $F(\delta)$ は、 $F_E(\delta) = -\partial U_E / \partial \delta$, $F_S(\delta) = -\partial U_S / \partial \delta$, $F_M(\delta) = -\partial U_M / \partial \delta$ とすると次式のようにになる。

$$F = F_E + F_S + F_M \quad (3.31)$$

ここで、Cuの直径 $10 \mu m$ の球と平面の接触を例に、接触系全体のエネルギー U と相互作用力 F の接近量 δ に対する変化を計算した結果を図3.8、3.9に示す。さらに、球と平面を引き離す時、すなわち $\delta = 0$ 近傍の詳細な変化を図3.10に示す。この図から、 $\delta = 0$ 近傍で接触円外側の表面原子間の結合力の影響が大きくなることがわかる。結局、球と平面を分離するときに必要な最大の相互作用力 F_{max} は、式(3.31)の F を δ でさらに偏微分することによって次式のように求まる。

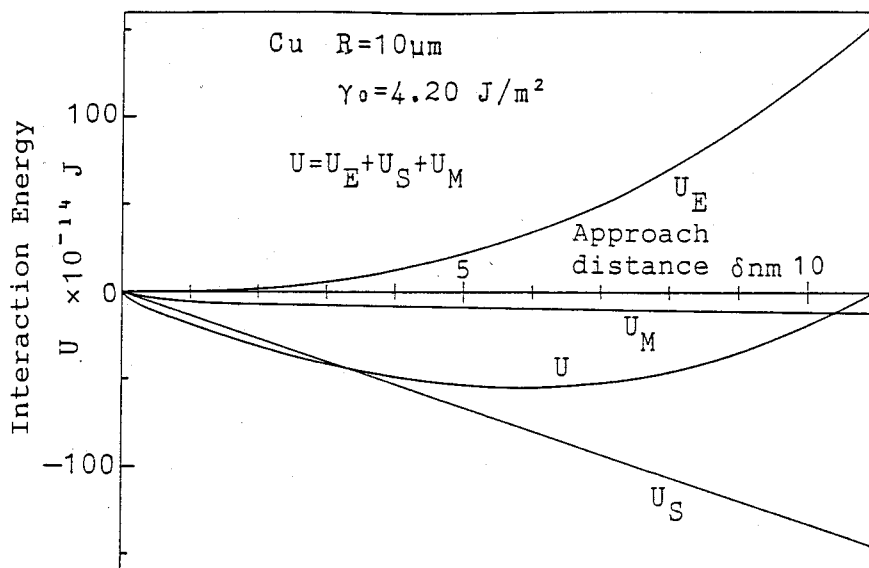


図3.8 球と平面間の接触系のエネルギー

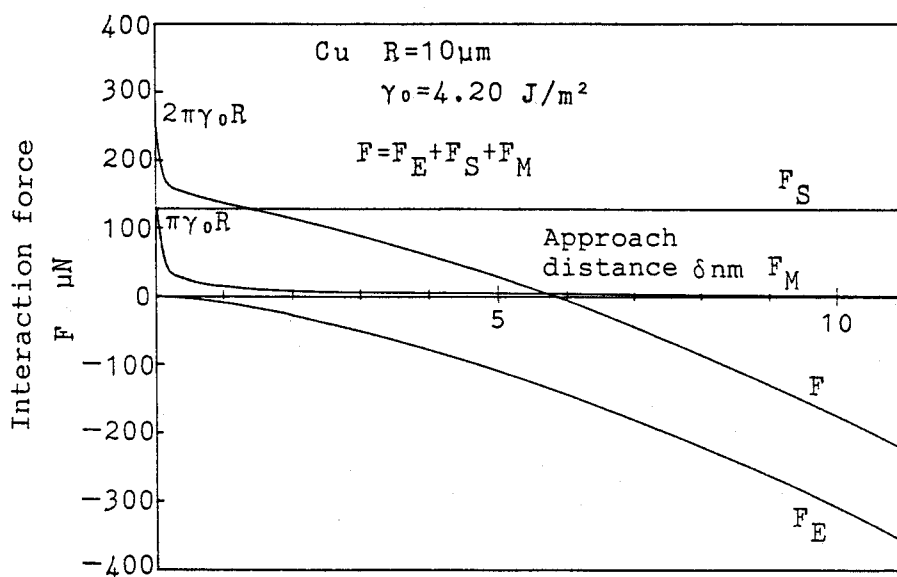


図3.9 球と平面間の相互作用力

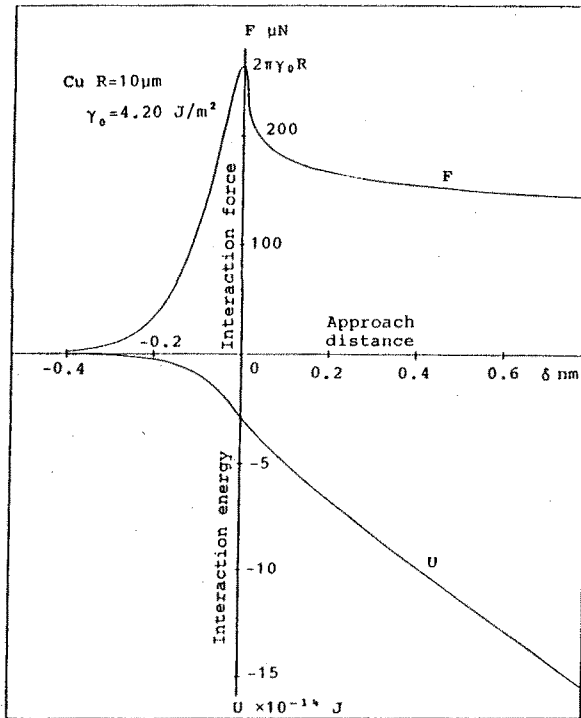


図3.10 球と平面間の接触系のエネルギーと相互作用力 ($\delta = 0$ 近傍)

$$F_{max} = 2\pi\gamma_0 R \quad (3.32)$$

これは、4. 1 で示した接触円外側の原子間力を考慮に入れていない場合 $F_{max} = \pi\gamma_0 R$ の2倍となる。

次に、力の平衡状態での接触円半径について考える。接触荷重が作用していない場合の球と平面間の力の平衡状態は、 $F(\delta_0) = 0$ から求まる。このとき、図3 から明らかなように $F_M(\delta_0)$ の項は無視できる程度に小さく、近似的に $F_M = 0$ とすれば $\delta_0 = \pi^{2/3} K^{2/3} \gamma_0^{2/3} R^{1/3}$ となる。つまり、 $F(\delta_0) = 0$ のときは、 $F_S(\delta_0) = \pi\gamma_0 R$ が接触円の円周部に作用し、弾性変形による接触円内の力 $F_E(\delta_0)$ とつりあっている。このときの接触円半径 a は、次式のように近似的に表わされる。

$$a \simeq (\pi K^{-1} R^2 \gamma_0)^{\frac{1}{3}} \quad (3.33)$$

このように、弾性接触状態における固体表面間の相互作用力および接触円半径を理論的に求めることができるため、相互作用力 F_{max} と接触円半径 a の関係は、式(3.32), (3.33)から、次式のようになる。

$$F_{max} \simeq 2(\pi \gamma_0 K)^{\frac{1}{2}} a^{\frac{3}{2}} \quad (3.34)$$

したがって、実験からチップとプレート間の相互作用力のチップ先端半径依存性が明らかになれば、式(3.32)から γ_0 を評価できる。また、チップ先端半径が不明でも、実験によって相互作用力と接触円半径の関係が測定できれば、式(3.34)から γ_0 を評価することができることになる²²⁾。

5. 結 言

固体表面間の相互作用力を、表面エネルギー・界面エネルギーの概念を用いて原子論的立場から計算する方法を提案した。そして、以下の結論を得た。

- (1) 表面緩和および表面電子のエネルギー状態のバルクからの変化、表面酸化層の影響を考慮しない場合の表面エネルギー・界面エネルギーを化学結合論的描像に基づいて計算した。そして、材料および結晶面方位が異なる場合の表面エネルギー・界面エネルギーの違いを明らかにした。
- (2) 表面緩和を考慮しない理想表面のC, Si, Geの表面エネルギーを表面電子のエネルギー状態のバルクからの変化を考慮して計算した。その結果、(1)で計算した表面エネルギーの値より、それぞれ減少していることがわかった。
- (3) 弾性接触状態における球と平面間の相互作用力を、Hertzの接触理論と表面エネルギー・界面エネルギーの概念を用い、さらに接触円外側の原子間力の影響を考慮して明らかにした。その結果、半径 R の球と平面間の相互作用力の最大値は $F_{max} = 2\pi \gamma_0 R$ となった。
- (4) 球と平面の弾性接触において、相互作用力 F_{max} と平衡状態での接触円半径 a の関係は、 $F_{max} = 2(\pi \gamma_0 K)^{1/2} a^{3/2}$ となった。

参考文献

- 1) 森 勇蔵, 杉山和久, 遠藤勝義, 後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第1報) - 界面エネルギーの原子論的評価, 精密工学会誌, 52, 10(1986)129.
- 2) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 徹: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第2報) - 超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域, 精密工学会誌投稿中
- 3) F.P.Bowden, F.R.S. and G.W.Rowe: The Adhesion of Clean Metals, Proc.R.Soc., London, A233(1956)429.
- 4) N.Gane, P.F.Pfaelzer and D.Tabor: Adhesion between Clean Surfaces at Light Loads, Proc. Roy. Soc., London, A340 (1974) 495.
- 5) J.B.Pethica and D.Tabor: Contact of Characterised Metal Surfaces at Very Low Loads: Deformation and Adhesion, Surface Science, 89 (1979)182.
- 6) M.D.Pashley and D.Tabor: Adhesion and Deformation Properties of Clean and Characterized Metal Micro-Contacts, Vacuum, 31, 10-12(1981) 619.
- 7) M.D.Pashley and J.B.Pethica: The Role of Surface Forces in Metal-Metal Contacts, J.Vac.Sci.Technol., A3, 3(1985)757.
- 8) H.M.Pollock, P.Shufflebottom and J.Skinner: Contact Adhesion between Solids in Vacuum: I. Single-Asperity Experiments, J.Phys.D: Appl.Phys., 10(1977)127.
- 9) H.M.Pollock: Contact Adhesion between Solids in Vacuum: II. Deformation and Interfacial Energy, J.Phys.D: Appl.Phys., 11(1978)39.
- 10) K.L.Johnson, K.Kendall and A.D.Roberts: Surface Energy and the Contact of Elastic Solids, Proc.Roy.Soc., London, A324(1971)301.
- 11) M.D.Pashley, J.B.Pethica and D.Tabor: Adhesion and Micromechanical

Properties of Metal Surfaces, Wear, 100(1984)4.

- 12) L. Pauling著, 小泉正夫訳: 化学結合論, 共立出版(1962)
- 13) 中村勝吾: 表面の物理, 共立出版(1982)
- 14) 森 勇蔵, 井川直哉, 杉山和久, 後藤英和, 遠藤勝義: 表面間相互作用力に関する研究—界面エネルギーの評価, 昭和58年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, (1983)249.
- 15) 遠藤勝義, 森 勇蔵, 広瀬喜久治, 杉田忠彰, 上田完次: 量子力学によるダイヤモンド構造結晶(C, Si, Ge)の原子間ポテンシャル, 昭和59年度精機学会春季大会学術講演会論文集, (1984)429.
- 16) 遠藤勝義, 広瀬喜久治, 森 勇蔵: Heitler-London法によるダイヤモンドの原子間ポテンシャル, 金沢大学工学部紀要, 16, 2(1983)169.
- 17) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 杉山和久, 後藤英和: 表面エネルギーの量子力学的考察—C, Si, Geの表面エネルギー, 昭和61年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, (1986)545.
- 18) H. Hertz : Über die Berührung fester elastischer Körper, J. für die reine und Angewandte Mathematic, 92(1881)156.
- 19) 河野彰夫: マイクロアドヒージョンについて, 日本物理学会会誌, 32, 7(1977)584.
- 20) 藤田英一: 結晶の機械的破壊の機構, 金属物理, 5, 5(1959)179.
- 21) B. V. Derjaguin, V. M. Muller and Yu. P. Toporov : Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles, J. Colloid and Interface Science, 53, 2(1975)314.
- 22) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 稲垣耕司: 固体表面原子間の結合力に関する研究—超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域, 精密工学会1990年度関西地方定期学術講演会論文集, (1990)141.

第4章 固体表面原子間の結合力に基づく摩擦力の解析

1. 緒 言

摩擦は、二固体が接触し相対運動すれば必ず生じる重要な界面現象である。それゆえ、摩擦に関する研究^{1) 2)}は古くから数多く行なわれており、その原因や機構が種々に考えられてきた。しかし、従来の研究では、摩擦を材料接触部の塑性変形や微小破壊によるエネルギー消費と理解しており、摩擦係数・摩擦仕事の意味もあいまいである。したがって、弾性接触状態での平面度の良い二固体表面間の摩擦について説明できるものはほとんどない。また、これまでの摩擦力の測定においても、転位の運動やき裂の発生、伝播が生じており、一種の微小破壊試験としか言えない。

本章の目的は、摩擦力は界面原子間の結合力によって生じると考え、弾性接触状態における摩擦現象を界面原子個々の挙動から明らかにすることである。すなわち、接触界面で原子の結合を考え、相対変位が生じたときに結合のつなぎ換えが起こり、そのときに解放されるひずみエネルギーが摩擦仕事であると理解する。本章では、このような弾性接触状態での摩擦の概念に基づく摩擦仕事および摩擦力の解析法を明らかにし、その解析法によって計算した摩擦力について述べる^{3) 4)}。なお、提案した摩擦の概念の妥当性を明らかにするために必要である清浄な固体表面間での微小領域、弾性接触状態における摩擦力の測定については第9章で述べる^{5) 6)}。

2. 弾性接触状態における原子間力に基づく摩擦の概念

接触している二固体を相対運動させるのに必要な仕事が摩擦仕事である。一般には、材料の塑性変形・破壊によるエネルギー消費により摩擦を理解している。しかし、この考え方によると、弾性接触状態での摩擦は、材料の塑性変形・破壊が生じずその現象はエネルギーが保存すると考えられるため、摩擦仕事

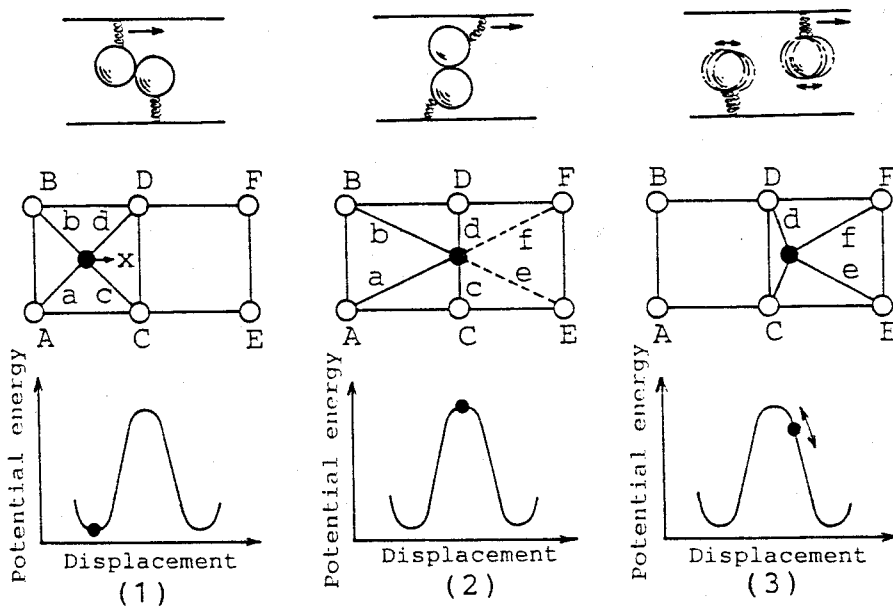


図4.1 二固体の相対変位と界面原子の挙動

は零という現実とは矛盾した結果になる。そこで本章では、原子はボンドを介して結合しているという化学結合論的立場に従い、界面原子個々の挙動から弾性接触状態での摩擦現象を考察する。

二固体表面が接触しているときの界面原子は、二固体間の相対運動により、図4.1のような挙動を示す。図の上段には界面原子の様子を示すバネを使ったモデルを表わし、中段にはそのときの界面原子の結合状態を示し、下段に界面原子の結合に蓄えられるポテンシャルエネルギーの変化を模式的に示す。(1)の中段には上面原子（黒丸）が下面原子（白丸）と結合し安定な位置に存在している状態を示す。上部の固体を図の右（ x 方向）に変位させると a, b のボンドは引張り、 c, d のボンドは圧縮状態となり、ポテンシャルエネルギーが増大し、それがひずみエネルギーとして界面原子に蓄えられる。そのひずみエネルギーが最大になる状態を示したのが図4.1の(2)である。この状態では、 a, b のボンドのエネルギーと e, f のボンドのエネルギーが等しくなる。上部の固体がさらに右に変位すると、 a, b のボンドのエネルギーより、 e, f のボンドのエネル

ギーが小さくなり、a,bからe,fへのボンドのつなぎ換えが起こる。このとき、今までa,b,c,dのボンドで平衡状態を保っていたが、e,fにつなぎ換わることに
より平衡状態がくずれ、上面原子は新たな平衡位置である(3)まで急激に移動
する。一般に、(3)の状態が(1)と等しくならないのは、黒丸で示した上面の原
子が他の上面原子と結合しているため、(3)のような平衡状態になるからであ
る。そして、(3)に示すように新しい平衡位置を中心として(2)と(3)の状態の
エネルギー差に等しい振動のエネルギーを持って振動し、そのエネルギーは熱
(格子振動)として周囲の原子に拡散して消費され则认为られる。つまり、
弾性接触状態における摩擦仕事は、二固体の相対変位により界面原子に蓄えら
れたひずみエネルギーの一部が結合のつなぎ換えが発生したときに、振動エネ
ルギーすなわち熱に非可逆的に変換され消費されることによるものであると考
える。

そこで、一原子に注目してボンドがつなぎ換わる付近でのポテンシャルエネ
ルギーの詳細な変化を計算した。各ボンドの原子間ポテンシャルとして図4.2
に示すようなMorseポテン
シャルを仮定し、計算した
結果が図4.3である。ここ
に、 r_0 は平衡原子間距離で
あり、図中 (1),(2),(3)は
図4.1に対応する。この場
合、接触した二固体間の相
対変位 $x/r_0=1$ 、つまり図
4.1の(2)の状態でボンドの
つなぎ換えが起こり、新た
な平衡状態(原子の位置は、
 $x/r_0=1.0047$)に移る。相
対変位 $x/r_0=1$ でのポテン
シャルエネルギーの急激な
低下分 E_r が解放されるひず
みエネルギーである。

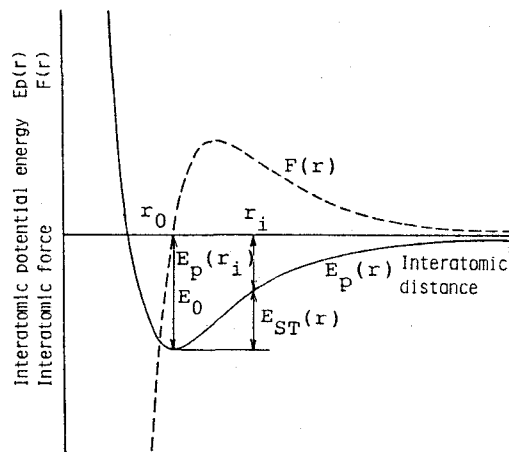


図4.2 Morse ポテンシャル

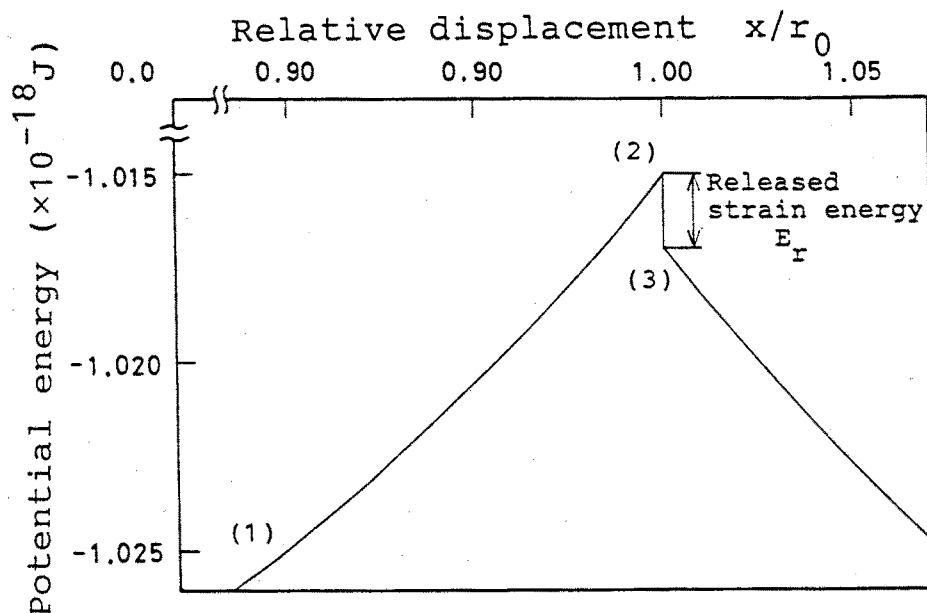


図4.3 ポテンシャルエネルギーと開放されたひずみエネルギー

このように、二固体が相対変位し、力の平衡状態にあった原子が、ボンドのつなぎ換えが起こり次の平衡状態に移るとき、ポテンシャルエネルギーの変化は連続的ではない。そして、この急激なひずみエネルギーの低下分が瞬時に解放され、格子振動のエネルギーすなわち熱エネルギーとして消費される。つまり、蓄えられていたひずみエネルギーの一部の熱への非可逆的変換が摩擦仕事である。

3. 界面原子の挙動と摩擦

3. 1 原子間力

本研究では、原子間の結合を考える上で基礎となる原子間ポテンシャルエネルギー $E_p(r)$ および原子間力 $F(r)$ を経験に基づく Morse ポテンシャルを用いて第 3 章と同様に次式のように表わす。

$$E_p(r) = E_0[\exp\{-2C(r - r_0)\} - 2\exp\{-C(r - r_0)\}] \quad (4.1)$$

$$F(r) = -2CE_0[\exp\{-2C(r - r_0)\} - \exp\{-C(r - r_0)\}] \quad (4.2)$$

ここに、 E_0 は凝集エネルギー、 r_0 は平衡原子間距離、 C は接触面の結晶面方位を考慮した弾性率から求まる定数である。ここでは、主に金属の摩擦に関して議論するため、原子間ポテンシャルにはボンド角の変化による影響は考慮せず、原子間距離だけに依存すると仮定する。もちろん、共有結合性の強い場合はボンド角による影響を考える必要がある。また、常温 T での格子振動による原子間ポテンシャルへの影響は、Boltzmann定数を k_B としたとき、 E_0 に $k_B T/2$ を加えることで考慮しているが、常温では $k_B T/2$ が E_0 より2オーダー程小さくなるためほとんど影響しない。なお、この原子間力は、最近接原子間の結合しているボンドのみに働くと仮定する。

3. 2 界面原子の挙動とひずみエネルギーの解放

界面原子個々の挙動に基づいて摩擦現象を考える場合、その接触部におけるボンドの結合状態・エネルギー状態を明らかにしなければならない。厳密には、接触面を相対変位させたときに各原子に働く力を式(4.2)から求め、それぞれの原子の運動方程式を解くべきである。しかし、原子の運動（格子振動）の固有振動数は、 $10^{12} \sim 10^{14}$ Hzであって、摩擦のすべり速度から考えて比較にならないほど速い現象である。したがって、運動方程式を解く必要はなく、力のつり合いだけを考え接触面を相対変位させたときのポテンシャルエネルギーの変化を準静的に求めて計算すれば、十分に本質的な議論はできる。

まず、界面の初期結合状態を求める必要がある。二固体を接触させたとき、その界面が元の結晶内部と同じ結合状態になる可能性はほとんどなく、必ずボンドのミスフィットが生じる。図4.4は、fcc(111)面と(100)面間の界面初期結合状態を示したものである。配位数（1原子当たりのボンドの数、ここでは12）を越えることなく、できるだけ近くの原子同士が結合するようにボンドの配置を決める。各原子の結合状態が決まったところで、原子間ポテンシャルにより

原子に働く力が0となるように界面原子を3次元的に動かし、界面のひずみエネルギーが最小となる界面原子の平衡位置を求める。

次に、上面をx方向に相対変位させ摩擦仕事を求めるのに、図4.5の上面原子 A_1 に注目して考察する。上面原子 A_1 をx方向に Δx ずつ移動させ、そのとき各ボンドのひずみエネルギーが最小となるように原子の位置を逐次定める。 A_1 のポテンシャルエネルギーの変化は図4.5の実線で示すようになり、その最大と最小の差 U_1 がひずみエネルギーとして蓄えられる。x座標が x_{t1} の位置でボンドのつながり換えが起こり、 U_1 のうち E_{r1} だけが摩擦仕事として解放される。なお、解放されるひずみエネルギーは全体のひずみエネルギーの10%程度である。

fccの(111)面と(100)

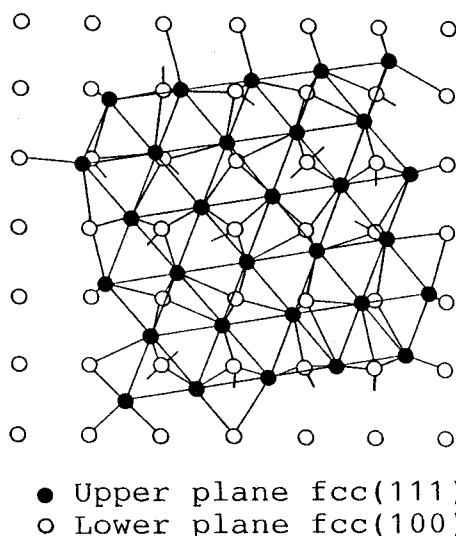


図4.4 fcc 構造の(100)面と(111)面の界面原子の結合状態

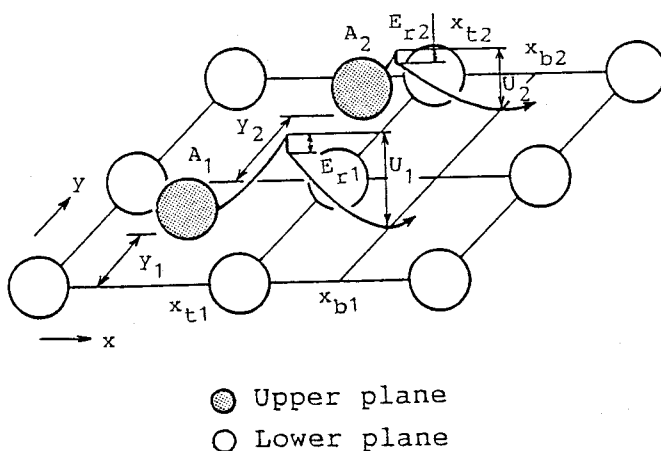


図4.5 界面におけるひずみエネルギーの変化

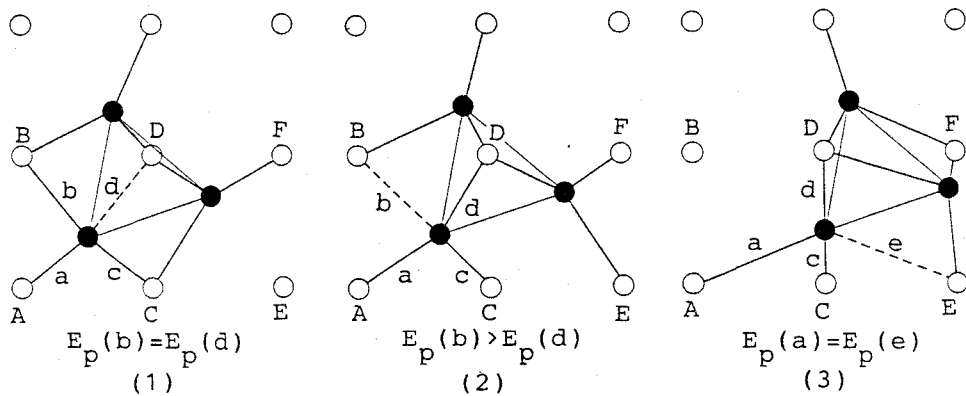


図4.6 fcc(111)面と(100)面間のボンドのつなぎ換え

面間でのボンドのつなぎ換えについてさらに具体的に説明する。図4.6は図4.4の一部に注目したものである。界面原子を相対運動させると(1)のようにbとdのボンドが持つひずみエネルギーは等しくなる。さらに進むとbとdのひずみエネルギーの大きさが逆転し、より安定な結合をするために(2)のようなボンドのつなぎ換えが起こる。そして、新たな結合状態での平衡位置に移るとき、図4.3に示したような急激なひずみエネルギーの変化が生じ、摩擦仕事になる。同様な現象が(3)でボンドa,c間で起こり r_0 進むと再び初期結合状態にもどる。

すなわち、接触界面の各原子の結合は、常にエネルギーが最小となるように平衡状態を保ちつつ、相対変位によりひずみエネルギーが蓄えられると、より安定な結合状態に移る。このときひずみエネルギーの一部が解放されて摩擦仕事となる。

3. 3 摩擦仕事と摩擦力の計算法

ここでは、前述の摩擦の概念に従った具体的な摩擦力の計算方法について述べる。まず、初期結合状態での各原子の位置を座標表示する必要がある。各原子の番号をj、ボンドの番号をiとし、平衡原子間距離 r_0 を長さの単位とする。

上面原子 $j(m,n)$ を下面原子の上に並べた状態を図4.7に示す。ここに、 z_0 は上面と下面の平均面間隔、 θ は $(0,0)$ 原子を中心に上面原子を回転させた角度で、ミスフィット角と呼び、 $\theta = 0$ における接触が結晶内部の結合と同じになるように設定した。すると、上面原子の座標 d_j は、 m, n, θ, z_0 で表され、下面原子との距離いわゆるボンドの長さ r_i から、ポテンシャルエネルギー、原子間力が求まる。

以下、図4.8のフローチャートを用いて摩擦仕事・摩擦力の計算手順について説明する。まず、材料定数および結晶面方位から、式(4.1), (4.2)を用いて原子間ポテンシャルを定める。次に、界面の各原子の座標を指定し、図4.4のように界面での各原子の結合の仕方を決定する。各ボンドの相互作用を計算し、その z 方向の力の総和 $F_z(z) = 0$ となる平衡面間隔 z_0 を求める。ここに、

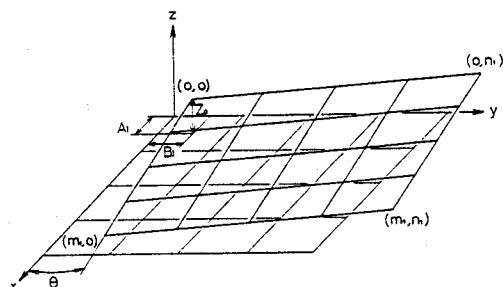


図4.7 上面原子の座標系

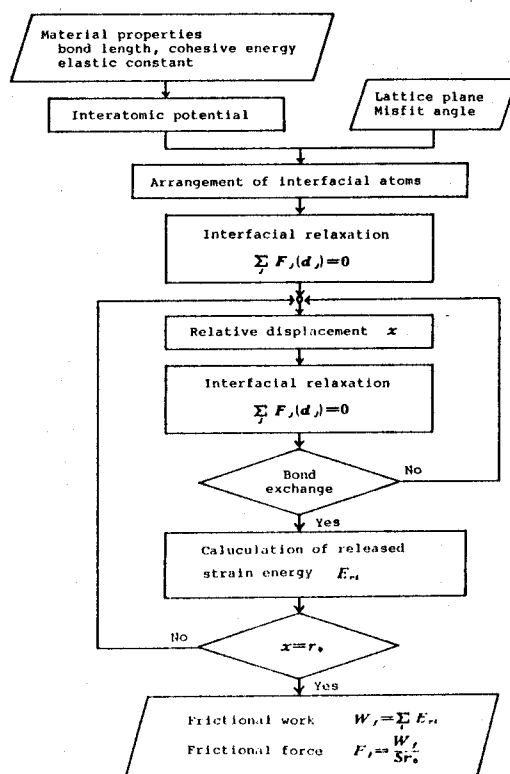


図4.8 摩擦力計算のフローチャート

$$F_z(z) = \sum_i F(r_i) \frac{z}{r_i} \quad (4.3)$$

である。そして、界面原子全体の3次元的な力の平衡状態を求める、いわゆる界面緩和⁷⁾を行う。このとき、式(4.2)のように力が r_i に対して非線形で表わされているため、一つの原子について周囲の原子の位置を固定し平衡位置を求め、次の原子に進むという操作を界面原子全体が平衡位置に達するまで繰り返す。つまり、

$$\sum_j F_j(d_j) = 0 \quad (4.4)$$

となる状態を求める。同時に、各ボンドのポテンシャルエネルギーから次式に従って界面に蓄えられるひずみエネルギー E_{ST} を計算する。

$$E_{ST} = \sum_i \{E_0 - E_p(r_i)\} \quad (4.5)$$

そして、上面原子をx方向に $\Delta x(r_0/1000)$ ずつ変位させ、再び z_0 を求め、界面緩和を行う。このとき、変位前と結合の仕方の変化がなければ、さらに Δx 変位させ、同様の計算を繰り返す。もし、変化があればその位置でひずみエネルギーが解放されるので、図4.5のように解放されるひずみエネルギーを求める。これらの計算を、1周期 r_0 移動させるまで行い、各原子の解放されるひずみエネルギー E_{ri} を計算する。

このようなひずみエネルギーの解放現象が接触界面のすべての原子で生じているため、界面での摩擦仕事はそれらの解放されたひずみエネルギーの総和である。したがって、解放されるひずみエネルギー W_f と単位面積当たりの摩擦力 F_f は、平衡原子間距離 r_0 の移動に対して、接触面積を S とすると次式のようになる。

$$W_f = \sum_i E_{ri} \quad (4.6)$$

$$F_f = \frac{W_f}{S r_0} \quad (4.7)$$

4. 摩擦力の計算結果および考察

界面原子の挙動をシミュレーションすることにより求めた摩擦力について議論する。計算の対象にした原子の個数は、基本的には上面 10×10 の100個である。ただし、 z 方向の平衡位置 z_0 の計算には、 100×100 の計10000個の原子を対象に計算を行った。なお、上面原子 100×100 個で計算した場合でもひずみエネルギーの解放量には変化がないことは確認している。

4. 1 垂直荷重の影響

まず、垂直荷重 P が摩擦力におよぼす影響について考える。Cuの(111)面と(100)面間の場合について、接触面積を S としたとき、接触面の平均圧力 P/S と摩擦力の関係を計算する。平衡面間隔 z_0 は、界面原子個々に働く z 方向の力の総和が荷重 P と等しくなったときの二固体表面間の距離であるため、式(4.3)は次のように書き換えられ、

$$F_z(z) = \sum_i F(r_i) \frac{z}{r_i} + P \quad (4.8)$$

$F_z(z)=0$ なる解が z_0 である。この位置から界面個々の原子は、エネルギーが最小になる位置に移動し界面緩和される。このときも、各原子の z 方向に荷重 P を界面原子数で割り原子1個当たりの値にして考慮する。そして、先に述べた手順に従って各接触状態での摩擦力を計算し、その結果を図4.9に示す。この図から明らかなように、接触面積が一定ならば、摩擦力は荷重に影響されない。つまり、荷重によって表面原子のひずみ状態は変化するが、そのひずみエネルギーは高い方へ移るだけで、解放されるひずみエネルギーは常に等しくなる。このため、垂直荷重によって摩擦力は変化しない。

このことから、弾性接触の範囲での荷重による摩擦力の増加は、接触面積が大きくなるためと考えられる。この結果を考慮し、以下摩擦力は単位面積当たりの値で議論する。

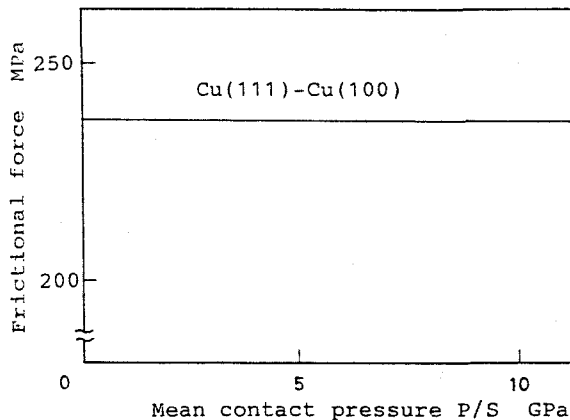


図4.9 単位面積当たりの摩擦力の垂直荷重依存性

4. 2 結晶面方位、すべり方向依存性

結晶面方位によって界面で解放されるひずみエネルギーの大きさが異なるため、摩擦力も面方位によって変化することが予想される。

まず、面方位による違いを議論する前に、同じ面方位ですべり方向すなわちミスフィット角の異なる場合、摩擦力がどのような影響を受けるか調べてみた。Cuの(111)面と(100)面間でミスフィット角を変化させた場合の摩擦力の計算結果が図4.10である。上下面の面方位が変わらない限りミスフィット角が変化しても単位面積当たりの摩擦力は、 240MN/m^2 という一定の値になった。つまり、この場合摩擦力はすべり方向に依存しない。これは、fcc金属で原子間ポテンシャルのボンド角依存性を考慮していないためと考えられる。したがって、共有結合性の材料の場合は、ボンド角変化によって原子間ポテンシャルが大きく影響されるため、この結果に従うとは限らない。本章では、fcc金属を中心に議論するため、以下ミスフィット角 $\theta = 10\text{deg}$ 一定で計算を行った。

次に、各種面方位の摩擦力の計算結果を表4.1に示す。上下面の面方位の組み合わせで摩擦力が異なることがわかる。同じ面方位同士の方が大きな摩擦力が得られ、面方位が異なればミスフィットも多くなり摩擦力は同じ面同志の1/2

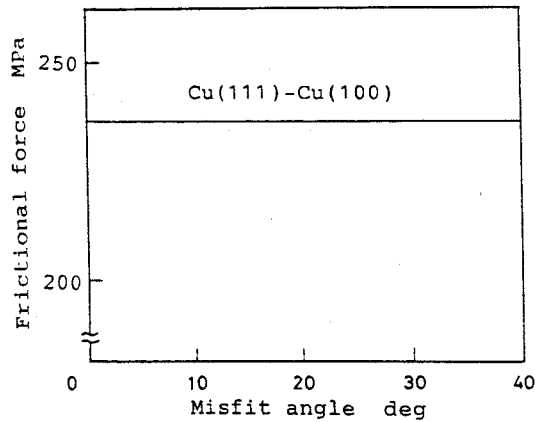


図4.10 単位面積当たりの摩擦力のすべり方向依存性

表4.1 Cuの単位面積当たりの摩擦力の結晶面方位依存性

Lattice plane	Frictional force (MPa)
Cu(111)-Cu(100)	240
Cu(100)-Cu(100)	440
Cu(110)-Cu(100)	290
Cu(111)-Cu(111)	400

～1/3程度まで小さくなった。また、同じ面方位同士の場合では、(100)面＞(111)面となり、単位面積当たりの界面ボンドの数が多い方が摩擦力は大きくなっている。このように摩擦力の違いが表れるのは界面原子の結合状態が面方位によって異なるからである。

4. 3 fcc金属の摩擦力

種々の材料の凝集エネルギー・平衡原子間距離・弾性率がわかれば、原子間

ポテンシャルが求まり、摩擦力を計算することができる。

表4.2は、fcc金属の(111)面と(100)面間の摩擦力の計算結果である。結晶構造が同じであっても、それぞれの原子間ポテンシャルが異なっているため、摩擦力は表に示すような相違が生じている。これらの金属は、同じ結合状態をしており、ひずみエネルギーを解放する位置およびそのときのボンドのつなぎ換えの方法も同じである。それにもかかわらず摩擦力に差があるのは、そのときに蓄えられていたひずみエネルギーや原子の受ける力が、原子間ポテンシャルに従って異なるためである。なお、ここでは原子間ポテンシャルとして経験に基づくMorseポテンシャルを用いているため、同種材料同士だけで、異種材料間の摩擦については議論できない。異種材料間や、ボンド角変化によるポテンシャルの影響を考慮するためには量子力学に基づき原子間ポテンシャルを求める必要がある。

また、表4.2には塑性変形が開始する応力、すなわち転位が動き始める臨界せん断応力（すべり面(111),すべり方向<110>）の実測値⁸⁾が示してある。これは、計算した摩擦力とほぼ同じ傾向にある。このことから、摩擦におけるひずみエネルギーの解放と、転位の運動におけるエネルギーの消費はよく似た機構で説明できることが想像できる。

表4.2 単位面積当たりの摩擦力と臨界せん断応力

Metal	Frictiol force	Critical shear stress
	($\times 10^2$ MPa)	(MPa)
Ag	1.2	0.37
Au	1.6	0.90
Al	1.8	1.02
Cu	2.4	0.98
Ni	3.2	3.23-7.35

5. 結 言

界面原子個々の挙動を考察することで、原子論的立場から新しい摩擦の概念を提案した。まず、界面原子間には、Morseポテンシャルに従う結合力が働くとし、二固体間の相対変位が生じたときに界面原子個々の安定位置を求める。そして、相対変位によりボンドがつなぎ換わるときに、界面原子に蓄えられたひずみエネルギーの一部が格子振動のエネルギーに変換され摩擦仕事になるというものである。この摩擦の概念に従って摩擦力を計算したところ以下の結論を得た。

- (1) 弾性接触の範囲では、接触面積が一定ならば、摩擦力は荷重に影響されない。
- (2) fcc金属でボンド間にMorseポテンシャルを仮定した場合、摩擦力は結晶面方位に依存するが、すべり方向には依存しない。
- (3) fcc金属の場合、材料の種類による摩擦力の大きさの違いは臨界せん断応力とほぼ同じ傾向である。

参考文献

- 1) F.P.Bowden and D.Taber : The Friction and Lubrication of soild, Oxford(1954)
- 2) D.H.Buckley : Surface Effects in Adhesion,Friction,Wear,and Lubrication,Elsevier(1981)
- 3) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 徹: 摩擦力の原子論的考察 (第1報) - 原子間相互作用に基づく摩擦の概念, 精密工学会誌, 56,4 (1990)679.
- 4) 森 勇蔵, 井川直哉, 島田尚一, 杉山和久, 辻岡正憲, 小田一平: 摩擦力の原子論的考察, 昭和57年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, (1982)578.

- 5) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 稲垣耕司, 井出 敏: 摩擦力の原子論的考察 (第2報) - 弾性接触状態における摩擦力の測定, 精密工学会誌投稿中.
- 6) 森 勇蔵, 杉山和久, 山内和人, 杉田忠彰, 上田完次, 遠藤勝義: 摩擦の原子論的考察 (第2報) - 超高真空中での摩擦力の測定, 昭和60年度精機学会春季大会学術講演会論文集, (1985)737.
- 7) 森 勇蔵, 杉山和久, 遠藤勝義, 後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究 (第1報) - 界面エネルギーの原子論的評価, 精密工学会誌, 52, 10(1986)129.
- 8) 幸田成康: 金属物理学序論, コロナ社(1964)154.

第5章 大気中における固体表面間の相互作用力

1. 緒言

固体表面間に作用する力の原因となる基本的な機構は、一般には第3章で述べたような表面原子間の化学結合力およびvan der Waals力、静電力、水膜力であるとされている。実際の大気中の二固体の接触では、これらが単独で関与することは少なく、現実の現象を理解することは困難であることが多い。したがって、固体表面間の相互作用力の要因を解明するには、それぞれの結合力の大きさを見積ったうえで考える必要がある。

本章の目的は、大気中における固体表面間の相互作用力の要因を理論的、実験的に明らかにすることである。静電力および水膜力に関しては、これらの力が作用しない条件下で実験を行うことによって無視できるため、表面原子間の化学結合力とvan der Waals力が相互作用力の要因と考えられる。表面原子間の化学結合力については第3章で述べているので、ここではvan der Waals力について説明する。それから、大気中の相互作用力を実験的に明らかにするために、二固体表面すなわちチップとプレートを接触させた後、分離するのに必要な力を固体表面間の相互作用力として測定する。この場合、真実接触面積の評価が可能で、測定試料のバルクとしての性質の影響がないように、微小領域かつ弾性接触状態での相互作用力の測定を行なう。具体的には、先端半径5～25 μm 程度のチップをプレートに弾性接触させることで微小領域の接触を実現し、それを引き離す時の力を測定する。そして、理論的に予測される相互作用力との比較からその要因を明らかにする^{1)～3)}。

2. 固体表面間のvan der Waals力に基づく相互作用力

原子あるいは分子と固体表面の相互作用は、平衡状態で関係している原子間に電子の移動や共有が起らないような分子性結晶の場合にも存在し、普通この

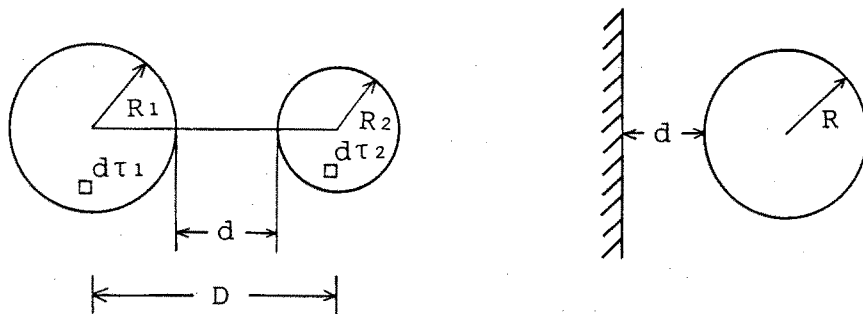
場合にはvan der Waals力とよばれる力が働いている。これは、ArやNeの不活性元素の原子や H_2 , O_2 , CH_4 などのような安定した飽和化合物の分子などからなる結晶にみられ、一般に、配向力および誘起力、分散力の3種類の力を総合したものを言う。配向力とは永久双極子モーメント間の力であり、誘起力とは永久双極子モーメントが他の分子を分極させて双極子モーメントを誘起するために生じる力である。また、分散力とは、分子（原子）内電子の配置の変動に基づく瞬間双極子モーメント間の力である。たとえば、永久双極子を持たない無極分子の間には分散力だけが働き、有極分子と無極分子の間には分散力と誘起力が働き、有極分子同士の間にはこれら3種類の力がすべて働くことになる。しかし実際には、3種類の力のうち分散力が圧倒的に大きく、たとえばHClのような双極子モーメントの大きい分子でも分散力はvan der Waals力の80%以上を占めている。ただし、 H_2O や NH_3 のように極めて双極子モーメントの大きい分子では配向力が大きくなり、分散力の10倍程度となる。これらの分子間力をvan der Waals力の範疇に加えずに水素結合として別に取り扱うこともある。ここでは、van der Waals力^{4)~9)}について説明し、その後 van der Waals力に基づく球と平面間の相互作用力について明らかにする。

2. 1 分散力

自由に回転している2種類の分子（原子）A,Bの間に働く分散力によるポテンシャルエネルギーについて、F.London¹⁰⁾は次のような近似式を与えた。

$$E = -\frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{J_A J_B}{J_A + J_B} \frac{1}{R_A^6} \quad (5.1)$$

ただし、 R_A は両分子間の距離、 α は分極率、 J は分子に固有なエネルギー（Londonはこれを分子のイオン化エネルギーに等しいとした）である。この式は、二分子間の相互作用のエネルギーが分子間距離の6乗に反比例、言い換えれば分子間力は分子間距離の7乗に反比例することがわかる。たとえば、無極性原子のArについて考えると、 $J_A = J_B = 15.7 \text{ eV/atom}$ (361 kcal/mol)、 $\alpha_A = \alpha_B = 1.63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 、 $R_A = 0.384 \text{ nm}$ を式(5.1)に代入すると、 $E = 9.94 \text{ meV/atom}$ (0.229 kcal/mol)となる。実験的に得られた昇華熱より求めた値は、



(a) 球と球の相互作用力 (b) 球と平面の球の相互作用力

図5.1 van der Waals 力に基づく物体間の相互作用力

13.4meV/atom(0.308kcal/mol)であり、ほぼ一致する。一般に、二分子間のvan der Waals力(分散力)のエネルギーは、普通 5~100meV/atom (0.1~2kcal/mol)程度である。

また、このLondonの理論に従うと仮定すると図5.1に示すような物体間の相互作用が計算できる。分散力は、化学結合力のように結合によって飽和することではなく加算性があるため、以下のように積分することができる。今、単位面積当たり n 個の原子を含んでいる二つの物体間の相互作用のエネルギー E_v は、次式で表わされる。

$$E_v = - \int_{V_1} d\tau_1 \int_{V_2} d\tau_2 \frac{n^2 c}{R_A^6} \quad (5.2)$$

ただし、

$$c = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{J_A J_B}{J_A + J_B} \quad (5.3)$$

$d\tau$ は体積素片、 V は全体積である。これを2個の球について実行すると、次式のようになる。

$$E = - \frac{A}{12} \left(\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right) \quad (5.4)$$

ここに、 $A = n^2 \pi^2 C$, $x = d/2R_1$, $y = R_2/R_1$, d は物体間距離である。二つの球が同じ半径 R とするならば、式(5.4)において $y=1$ とおくことができる。また、

物体間距離が球径より非常に小さい ($x \ll 1$) とするならば、式(5.4)は次のように書ける。

$$E = -\frac{A}{24x} = -\frac{AR}{12d} \quad (5.5)$$

したがって、半径 $R=R_1=R_2$ の等大球間の分散力 F は、

$$F = -\frac{\partial E}{\partial d} = \frac{AR}{12d^2} \quad (5.6)$$

となる。また、第3章と同様に球と平面間の場合について考えると、 $y=\infty$ で式(5.4)は、

$$E = -\frac{AR}{6d} \quad (5.7)$$

となる。したがって、球と平面間の分散力 F は、次式のように表される。

$$F = \frac{AR}{6d^2} \quad (5.8)$$

ここに、 A は Hamaker 定数¹¹⁾ と一般に呼ばれる。すなわち、式(5.6), (5.8)より二つの球の間あるいは球と平面間に働く van der Waals 力 (分散力) は粒子径に比例し、物体間の距離の2乗に反比例することがわかる。Hamaker 定数 A は、一般には $10^{-20} \sim 10^{-19}$ J 程度であるとされている。

2. 2 双極子間の力 (水素結合)

van der Waals 力には、分散力の他に極性のある分子にみられる双極子間の力がある。永久双極子を持つ分子の間に働く力による相互作用のエネルギーは、この二つの双極子モーメントを μ_A, μ_B 、その間の距離を R_A とすると、熱じょう乱作用のもとで平均的に次式のようにになる。

$$E_1 = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{kT} \frac{1}{R_A^6} \quad (5.9)$$

ここに、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。また、一方の分子の永久双極子がつくる電場によって、もう一方の分子が分極し、誘起双極子が生ずる効果がある。この二つの双極子間の引力によるエネルギーは、 α を分極率とし、

$$E_2 = - \left(\frac{\alpha_B \mu_A^2}{R_A^6} + \frac{\alpha_A \mu_B^2}{R_A^6} \right) \quad (5.10)$$

となる。したがって、双極子間の力による相互作用のエネルギーEは、

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ &= -\frac{1}{R_A^6} \left(\frac{2\mu_A^2 \mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \mu_A^2 + \alpha_A \mu_B^2 \right) \end{aligned} \quad (5.11)$$

と表わせる。この式に式(5.1)を加え合わせると、トータルのvan der Waals力が得られる。しかし、先に述べたように、双極子間に働く力が分子間力として大きな役割を果たす場合のほとんどは水素結合の形成に原因があるため、次に水素結合を考える。

水素結合の代表的なものにH₂O結晶（氷）がある。結晶構造はダイヤモンド構造を基礎にしている、炭素の位置に酸素がある。そして、その酸素1個当たり2個の水素があり、これが図5.2のように隣り合った酸素の中間に入り込む。水素の位置はO-O間の中点よりもどちらか一方のOの側に片寄っており近い方の酸素とともにH₂O分子を構成しているが、水素は両側にある酸素の中のどちらか好きな方につくことができ、実際には絶えずその一方から他方へと行ったり来たりしている。こうして、

水素は瞬間的にはどちらかの酸素にくっついていてはいるわけであるが、平均としては両側の酸素によって共有されているともいえる。このように、水素イオンが二つの場所を持ち、その間を行き来できることがこの結合の重要な特徴である。

代表的なH₂O, NH₃は、分子の方向が凝縮系のため制限され、気体のときすなわち自由に回転する分子間のエネルギーの10倍にものぼる大きなエネルギー

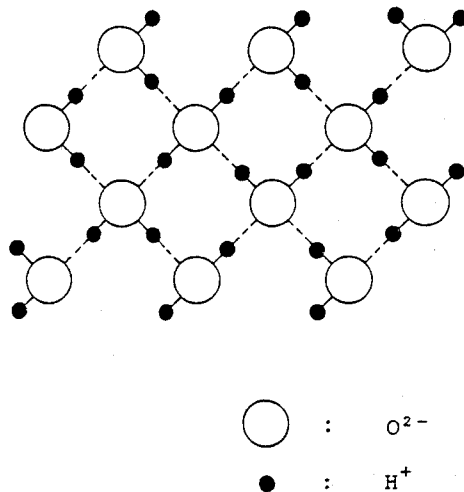


図5.2 氷の構造

ギーで結合していることになる。結合のエネルギーは、一般に100~300 meV/atom (2~8kcal/mol)であり、分散力の5~100meV/atom (0.1~2kcal/mol)より1 オーダ程大きいことがわかる。

以上のように、van der Waals力による結合のエネルギーは、極性のない分子同士で5~100meV/atom (0.1~2kcal/mol)、極性を持つ分子では100~300meV/atom (2~8kcal/mol)になることがわかる。しかし、化学結合と比べると、水素結合では数10の1、分散力にいたっては2 オーダ小さく比べものにならない。

2. 3 van der Waals力に基づく球と平面間の相互作用力

van der Waals力は、分散力であれ水素結合であれ、式(5.2),(5.11)を距離で微分すればわかるように、作用する分子間の距離の7乗に反比例する。したがって、いずれの場合でもvan der Waals力に基づく球と平面間の相互作用力は、式(5.8)のように、 $F=AR/6d^2$ と表すことができる¹²⁾。ここで、第3章で求めた化学結合に基づく球と平面間の相互作用力を比較してみる。化学結合に基づく相互作用力は、 $F_{max}=2\pi\gamma_0R$ となり式(5.8)と同様に球の半径に比例した力が働く。しかし、化学結合によるものは、表面の原子間にだけ力が作用するのに対して、先に述べたように、van der Waals力は、化学結合のように結合することによって飽和することがなく、球と平面が構成するすべての原子と作用する。このような力の作用の仕方に違いがあるが、相互作用力が球の半径に比例することを利用して、その大きさの比較が可能である。すなわち、化学結合力でもvan der Waals力によるものでも、チップとプレート間の相互作用力のチップ先端半径依存性を測定することによって、相互作用力のチップ先端半径に対する変化の割合の大きさの大小から、その力が発生する要因を明らかにすることができる。

そこで、力の作用の仕方の違いを無視して、あえてvan der Waals力を γ_0 で表わすならば、式(3.32)と(5.8)から、

$$\gamma_0 = \frac{A}{12\pi d^2} \quad (5.12)$$

となる。一般に分散力のHamaker定数 A は $10^{-20} \sim 10^{-19}$ J程度とされているため、

dに平衡原子間距離 $r_0=0.25\text{nm}$ を代入すると、分散力による γ_0 は $0.005\sim 0.05\text{J/m}^2$ 程度となる。また、水素結合による γ_0 は、分散力の10倍程度と言われているため、 $0.05\sim 0.5\text{J/m}^2$ 程度となる。

3. 大気中における固体表面間の相互作用力の測定方法

3. 1 測定装置

図5.3に固体表面間相互作用力を測定する装置の概略を示す。先端半径 $5\sim 25\mu\text{m}$ チップとプレートとを弾性接触させ、引き離すときの力を精密電気てんびん（Cahn社製、最高感度 20nN ）で測定する。チップは電気てんびんの片端より弾性体である直径 $40\mu\text{m}$ のAu線でつり下げ、プレートは3次元の方向にマイクロメータによって移動可能なマニピュレータ先端部の試料台に取り付ける。そのとき、試料が帯電すると原子間力に基づく相互作用力よりはるかに大きな静電力の影響を受け、測定が困難になるためチップ、プレートともに直径 $40\mu\text{m}$

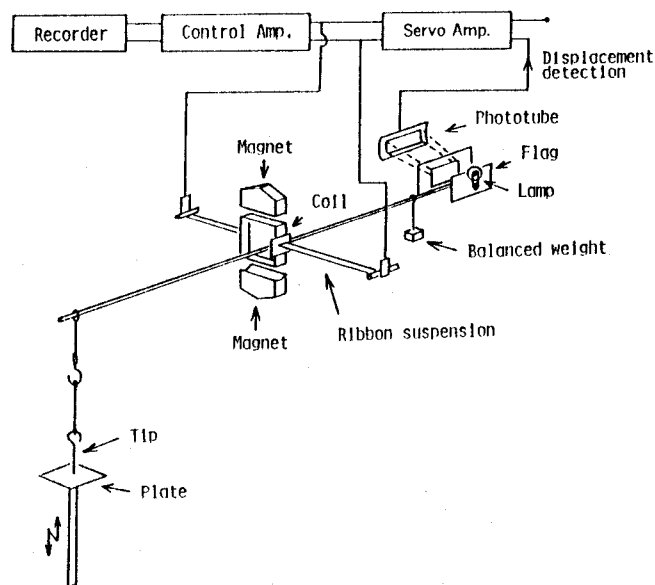


図5.3 相互作用力の測定装置の概略

のAu線によってアースをとる。また、チップとプレートを接触、分離するためにプレートを上下させる微小送りはマニピュレータの弾性変形を利用し、 $1\mu\text{m}/\text{sec}\sim 1\mu\text{m}/\text{min}$ が可能である。

3. 2 試料

相互作用力の測定では、あらさも含めた表面形状の影響を小さくするために、微小領域の弾性接触を実現しなければならない。この条件を満たすように、先端半径 $5\sim 25\mu\text{m}$ のチップと表面あらさ 1nm 以下のプレートを、荷重 $2\mu\text{N}$ 以下で接触させ測定する。

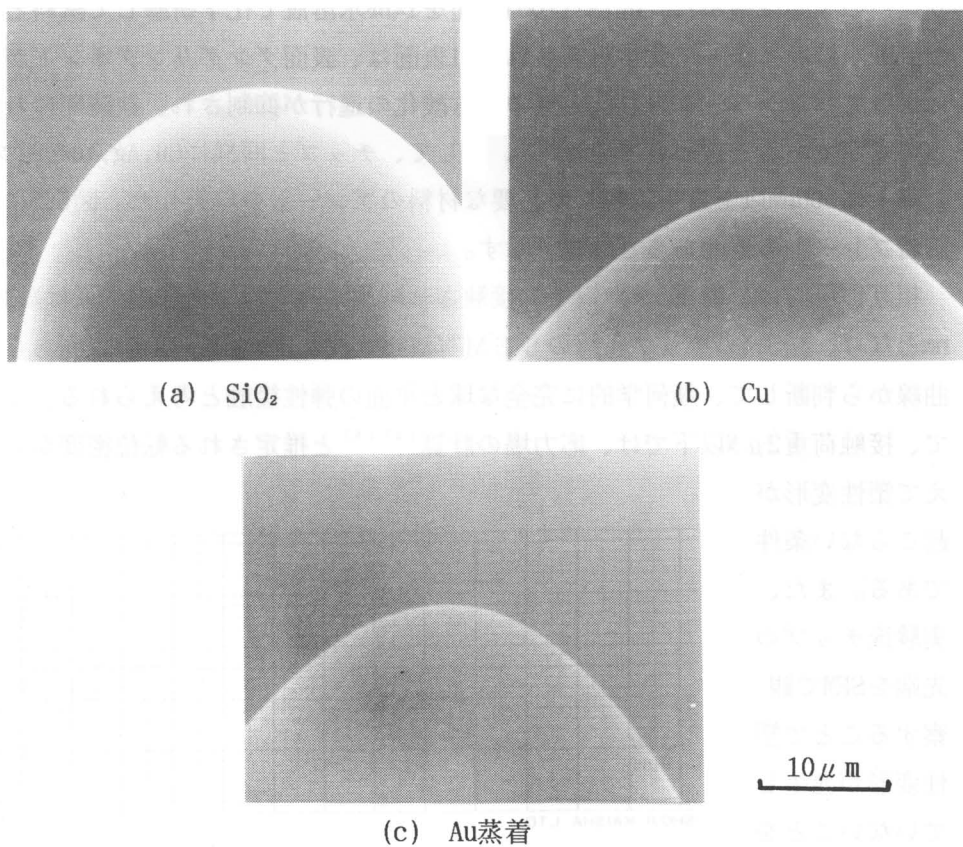


図5.4 チップ先端のSEM写真

まず、試料となるチップは先端半径が $5\sim 25\mu\text{m}$ 程度になる形状の作製が可能なものでなければならない。そこで、 SiO_2 および W , Cu のチップを選んだ。 SiO_2 チップは、直径 1mm の SiO_2 棒を加熱によって引き伸ばして切断した後、先端を溶融させて表面張力によって先端を球形にし、最後に $10\%\text{HF}$ 水溶液で化学研磨して作製した。また、 Cu チップは、りん酸とエチルアルコールの混合液、また W チップは $3\%\text{NaOH}$ 水溶液を用いて電解研磨によって作製した。また、 Ni を SiO_2 チップに、 Cu , Ag , Au を W チップに 500nm 以上真空蒸着することによって、必要な材料のチップを作製した。 500nm 以上の蒸着膜厚にした理由は、チップとプレートの接触の場合に基板材料の力学的性質が影響しないようにするためである。図5.4に SiO_2 チップと Cu チップのSEM写真を示す。

一方、プレートは、表面あらしが 10nm オーダであると言われている単結晶 Si ウェハの表面を選んだ。 n 型 $\text{Si}(100)$ 表面を $1\%\text{HF}$ 水溶液で化学研磨して試料とした。 HF 水溶液によって化学研磨された Si 表面は、表面ダングリングボンドが H によってパッシベートされ、大気中でも酸化の進行が抑制され、数時間にわたって安定であると言われている¹³⁾。そして、チップと同様に Cu , Ag , Au を Si プレートに 500nm 以上真空蒸着して必要な材料のプレートを作製した。図5.5に Ag 蒸着プレートの表面あらし曲線を示す。

相互作用力は、荷重 $2\mu\text{N}$ 以下で接触させ測定するため、接触円半径は数 10nm となり、図5.4のチップ先端のSEM写真と、図5.5のプレートの表面あらし曲線から判断して、幾何学的に完全な球と平面の弾性接触と考えられる。そして、接触荷重 $2\mu\text{N}$ 以下では、応力場の計算^{14) 15)}と推定される転位密度から考えて塑性変形が

起こらない条件である。また、実験後チップの先端をSEMで観察することで塑性変形が発生していないことを確認した。

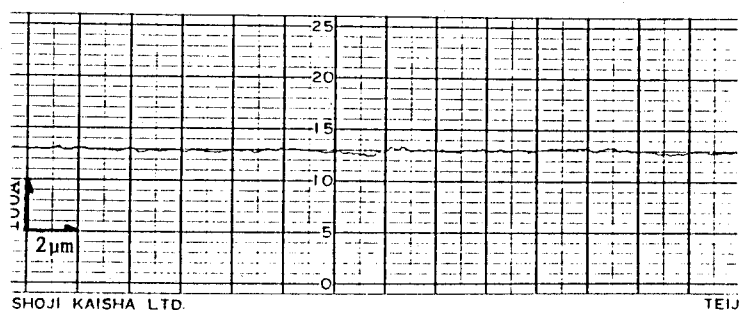


図5.5 Ag 蒸着プレートの表面あらし曲線

3. 3 測定方法

接触荷重は、プレートを $2\ \mu\text{m}/\text{min}$ の速度で上下することで制御する。このとき、相互作用力が本条件の接触荷重、引き離し速度に依存しないことは確認した。また、微小な力の測定であるため、十分な防振対策を施し、帯電防止のためにチップとプレートはともに

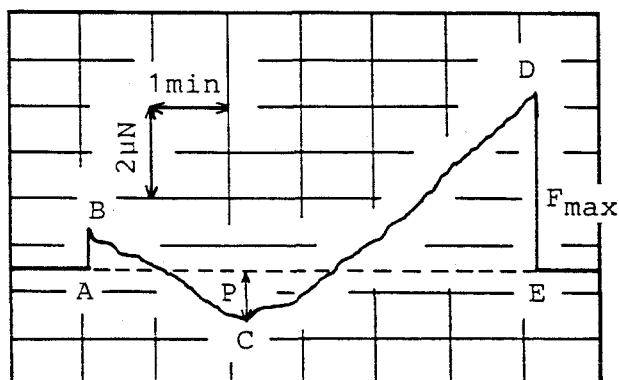


図5.6 相互作用力の測定結果の例

アースを取ってある。雰囲気は、 $1 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ の真空中で測定したが、この程度の真空度では大気中の結果と差がなかったため、室温、大気中で測定した。

図5.6に、相互作用力の測定結果の例を示す。直線AEがてんびんの平衡位置を表わしている。プレートを静かに上昇させると、点AでチップはABで示される力で急に引きつけられて接触する。そして、点Cで接触荷重Pが加えられたのち、徐々にプレートを下降させると、点Dでチップとプレートは引き離される。このとき、DEが引き離す最大の力であり、式(3.32)の F_{max} にあたる固体表面間の相互作用力である。

4. 吸着分子層のある固体表面間の相互作用力

ここでは、試料を純水およびエチルアルコールで洗浄した後に大気中で相互作用力を測定した結果について述べる。この場合、相互作用力の主要因は吸着分子同士のvan der Waals力と考えられる。

まず、大気中での SiO_2 チップとn型Si(100)プレートの純水洗浄後の相互作用

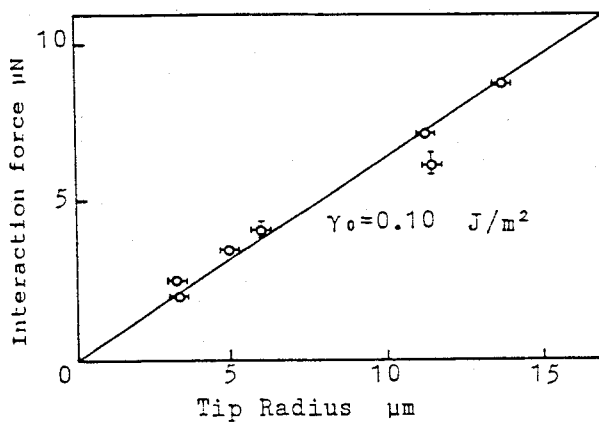


図5.7 SiO₂チップとSi(100)プレート間の相互作用力

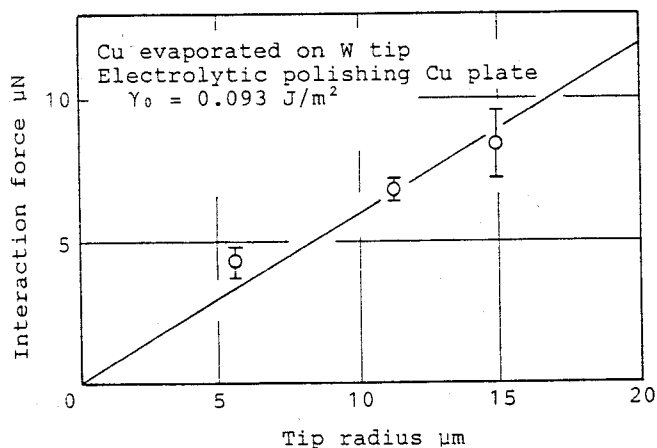


図5.8 Cu電解研磨チップとプレート間の相互作用力

力の測定結果を図5.7に示す。チップ先端半径と相互作用力の測定値は再現性が良く、試料の表面あらさ、測定系の精度ともに問題がないことがわかる。また、チップ先端半径と相互作用力の測定値には、比例関係があり式(3.32)に従って、 γ_0 で整理ができることもわかる。また、Cuの電解研磨面を純水洗浄した場合の相互作用力の測定結果を図5.8に示す。そして、Niを蒸着したSiO₂チップとn型Si(100)プレートの純水洗浄後、SiO₂チップとn型Si(100)プレートの

表5.1 吸着分子間の相互作用力エネルギー

Tip	Plate	γ_0 J/m ²
SiO ₂ cleaned by H ₂ O	n-Si(100) cleaned by H ₂ O	0.10
Ni on SiO ₂ cleaned by H ₂ O	n-Si(100) cleaned by H ₂ O	0.10
Cu cleaned by H ₂ O	Cu cleaned by H ₂ O	0.093
SiO ₂ cleaned by C ₂ H ₅ OH	n-Si(100) cleaned by C ₂ H ₅ OH	0.080

エチルアルコール洗浄後の測定結果を加えて、 γ_0 で整理した結果を表5.1に示す。チップの材料がSiO₂, Ni, Cu と変化しても、純水洗浄ならば γ_0 はそれぞれ0.10, 0.10, 0.093 J/m²となり、 γ_0 の値はほとんど同じである。しかし、エチルアルコールで洗浄することで γ_0 は0.080 J/m²となり、純水で洗浄する場合より γ_0 の値は小さくなる。これらのことから、大気中での液体洗浄後の相互作用力の場合、チップとプレートの材料には依存せず、表面の吸着分子の種類で決っていることがわかる。そして、水の分極がエチルアルコールより大きいことから、純水洗浄の γ_0 の値の方が大きくなったと考えられる。また、 γ_0 の絶対値の大きさから分極性の大きなvan der Waals力と考えられる。

5. 真空蒸着膜の固体表面間の相互作用力

Cu, Ag, Auを試料とし、チップ先端半径依存性をもとめた結果を図5.9~5.11に示す。また、実験結果から式(3.32)を用いて求めた γ_0 と第3章の理論に従って計算した γ_0 の値の比較を表5.2に示す。

実験値が計算値より小さいのは、大気中での測定であることから、表面酸化層の影響と考えられる。そこで、表面酸化層があっても生じるvan der Waals力で評価してみる。式(5.12)に示すように、H.C.Hamaker¹¹⁾によればvan der Waals力によって支配される球と平面の接触では、式(5.12)に示すように $\gamma_0 = A/12\pi r_0^2$ の関係が成立し、Aの値は、大抵 $10^{-20} \sim 10^{-19}$ J程度で最大では

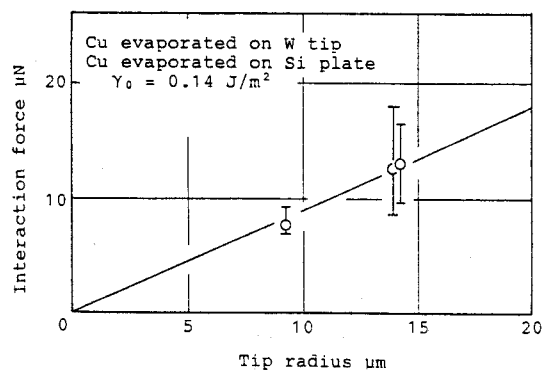


図5.9 Cu蒸着チップとCu蒸着プレート間の相互作用力

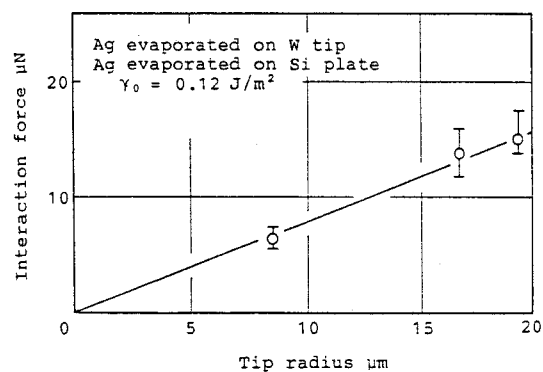


図5.10 Ag蒸着チップとAg蒸着プレート間の相互作用力

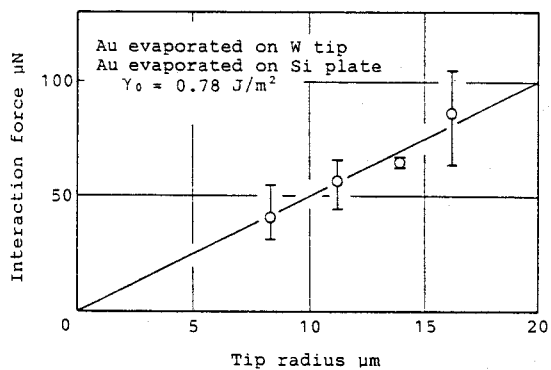


図5.11 Au蒸着チップとAu蒸着プレート間の相互作用力

表5.2 fcc 金属表面間の相互作用エネルギー γ_0 の計算値と測定値 (単位 J/m^2)

Material				γ_0	γ_0
	γ_1 (111)	γ_2 (100)	γ_{12}	Calculated	Measured in air
Cu	2.46	2.84	1.10	4.20	0.14
Ag	1.63	1.89	0.83	2.69	0.12
Au	2.13	2.45	1.20	3.38	0.78

$3 \times 10^{-19} \text{J}$ と主張されている。Cu, Ag, Auの γ_0 を平衡原子間距離 r_0 を代入して、 $A = 3 \times 10^{-19} \text{J}$ で計算すると、それぞれ $0.12, 0.095, 0.096 \text{J/m}^2$ となる。CuとAgは、実験値 $\gamma_0 = 0.14, 0.12 \text{J/m}^2$ とよく一致しており、今まで大気中の相互作用力（付着力）の第一の原因と考えられてきたvan der Waals力で説明できる。また、A. Kohno, S. Hyodo¹⁸⁾ によるWチップとFeプレート間の同様の測定によれば、 $\gamma_0 = 0.095 \text{J/m}^2$ となっており、これもvan der Waals力で説明できる程度の値である。

ところが、Auの実験値は 0.78J/m^2 となり、第3章で提案した考え方で計算した値の23%である。これは、AuがCu, Agと比較して酸化されにくく安定な物質であることが原因と思われる。Auの場合は、van der Waals力だけでなく化学結合（ここでは金属結合）の可能性も考慮しなければならない。従来の研究で、このように大きな相互作用力を大気中の弾性接触状態で測定した例はみられない。いずれにしても、第3章の議論の妥当性を証明するには、超高真空中で表面酸化層を除去して実験する必要がある。

6. 結 言

大気中において作用するvan der Waals力に基づく固体表面間の相互作用力を、理論的に予測した。そして、表面に吸着膜がある場合と金属の蒸着膜間の相互作用力を大気中で測定し、以下の結論を得た。

- (1) H.C. Hamakerに従い、van der Waals力に基づく球と平面間の相互作用力の大きさを推定した。

- (2) 弾性接触状態における微小接触領域の二固体表面間の相互作用力の大気中での測定法を確立した。
- (3) 純水およびエチルアルコール洗浄後で吸着分子層がある場合の表面間の相互作用力は、吸着分子の種類によって決まる van der Waals 力が原因であることを示した。
- (4) Cu, Ag の大気中での相互作用力の測定結果は、それぞれ相互作用エネルギー $\gamma_0 = 0.14, 0.12 \text{ J/m}^2$ となり van der Waals 力で説明がつく値であった。
- (5) Au の測定値は、相互作用エネルギー $\gamma_0 = 0.78 \text{ J/m}^2$ となり、第 3 章で述べた化学結合を仮定し原子論的立場から推定した値の 23% であった。このことから、Au 同志の接触の場合は、化学結合（金属結合）の可能性を考慮する必要がある。

参考文献

- 1) 森 勇蔵, 杉山和久, 遠藤勝義, 後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究 (第 1 報) - 界面エネルギーの原子論的評価, 精密工学会誌, 52, 10 (1986) 129.
- 2) 森 勇蔵, 井川直哉, 杉山和久, 後藤英和, 遠藤勝義: 表面間相互作用力に関する研究 - 界面エネルギーの評価, 昭和 58 年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, (1983) 249.
- 3) 森 勇蔵, 井川直哉, 杉山和久, 堀内 浩, 間遠邦彦: 表面間の相互作用力に関する研究, 昭和 53 年度精機学会秋季大会学術講演前刷, (1978) 487.
- 4) H.B.G. Casimir and D. Polder: The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces, Phys. Rev., 73, (1947) 360.
- 5) G.A. Tomlinson: Molecular Cohesion, Phil. Mag., 6 (1928) 695.
- 6) F.P. Bowden, F.R.S. and G.W. Rowe: The Adhesion of Clean Metals, Proc. R. Soc., London, A233 (1956) 429.
- 7) B.V. Derjaguin and I.I. Abrikossova: Direct Measurements of

- Molecular Attraction of Solids, J. Phys. Chem. Solids, 5(1958)1.
- 8) D. Tabor, F.R.S. and R.H.S. Winterton: The Direct Measurement of Normal and Retarded van der Waals Forces, Proc. Roy. Soc., A312(1969) 435.
 - 9) J.N. Israelachvili and D. Tabor: The Measurement of van der Waals Dispersion Forces in the Range 1.5 to 130 nm, Proc. Roy. Soc., A331 (1972) 19.
 - 10) Von F. London: Zur Theorie und Systematik der Molekularkrafte, Zietschrift Fur Physik, Bd. 63(1930)17.
 - 11) H.C. Hamerker: The London-Van Der Waals Atraction between Spherical Particles, Physica, 4(1937)1058.
 - 12) 河野彰夫: マイクロアドヒージョンについて, 日本物理学会会誌, 32, 7 (1977)584.
 - 13) T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani and H. Kuroda: The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching, J. Appl. Phys. 64, 7(1988)3516.
 - 14) G.H. Hamilton and L.E. Goodman: The Stress Field Created by a Circular Sliding Contact, Trans. ASME, Ser. E, J. Appl. Mech., 33, 2(1966)371.
 - 15) 森 勇蔵, 井川直哉, 杉山和久, 奥田 徹, 山内和人: E E M (Elastic Emission Machining)の基礎研究(第2報) - 応力場から見た格子欠陥の発生、増殖の可能性, 精密機械, 51, 6(1985)1187
 - 16) A. Kohno and S. Hyodo: The Effect of Surface Energy on the Micro-adhesion between Hard Solids, J. Phys. D, 7(1974)1243.

第6章 超高真空中における同種金属間の相互作用力

1. 緒言

本章の目的は、清浄な二固体表面が真に接触した場合には、接触界面の原子間には化学結合が生じることを超高真空中の相互作用力の測定から明らかにすることである^{1)~7)}。第3章では、表面エネルギー・界面エネルギーを化学結合に基づく原子間力から理論的に求め、チップとプレート間に働く相互作用力を理論的に解析した^{8)~9)}。また、第5章では、大気中での相互作用力について議論し、相互作用力の要因は表面の吸着層または酸化層のvan der Waals力であることを明らかにした^{8)~9)}。ただし、fcc金属であるAu同士の接触の場合のみ、接触界面で化学結合（金属結合）が発生している可能性があることを示した。ここでは、その表面の吸着層・酸化層を除去し超高真空中で相互作用力を測定することによって、化学結合に基づく原子間力による相互作用力が生じていることを明らかにする。まず、第3章の結果に従い、弾性接触状態でチップとプレート間に働く相互作用力を化学結合に基づく表面の原子間力とHertzの接触理論から明らかにし、測定に用いるCu, Ag, Auの相互作用力を計算する。また、超高真空中での相互作用力の測定のように、界面原子間で化学結合が生じれば、接触荷重を与えなくても相互作用力だけでチップとプレートの接触部に塑性変形が生じる可能性を理論的に示す。そして、同種金属のチップとプレート間の相互作用力および接触領域を超高真空中でArイオンエッチングした後、同時に測定する。その結果から、接触界面では化学結合（金属結合）が生じており、接触荷重を与えなくても塑性変形していることを実験的にも明らかにする^{10)~16)}。

2. 固体表面の原子間力に基づく相互作用力

第3章では、表面エネルギーの概念とHertzの接触理論から、球と平面間の

相互作用力について明らかにし、さらに接触円外側の表面の原子間力の影響を考慮に入れた厳密な相互作用力の解析方法について述べた。その結果、球と平面を分離するときに必要な最大の相互作用力 F_{max} は、次式のように表される。

$$F_{max} = 2\pi\gamma_0 R \quad (6.1)$$

そして、力の平衡状態での接触円半径 a は、次式のように近似的に表される。

$$a \simeq (\pi K^{-1} R^2 \gamma_0)^{\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

このように、弾性接触状態における固体表面間の相互作用力および接触円半径を理論的に求めることができるため、相互作用力 F_{max} と接触円半径 a の関係は、式(3.32), (3.33)から、次式のようになる。

$$F_{max} \simeq 2(\pi\gamma_0 K)^{\frac{1}{2}} a^{\frac{3}{2}} \quad (6.3)$$

したがって、実験からチップとプレート間の相互作用力のチップ先端半径依存性が明らかになれば、式(3.32)から γ_0 を評価できる。また、チップ先端半径が不明でも、実験によって相互作用力と接触面積の関係が測定できれば、式(3.34)から γ_0 を評価することができることになる。

ここでは、相互作用力の測定試料は、大気中の測定と同様にCu, Ag, Auを用いる。超高真空中での測定の場合、表面の吸着層や酸化層の影響がないため、相互作用力の原因は表面原子間の化学結合（金属結合）と予測される。したがっ

表6.1 Cu, Ag, Auのチップ ($R=10\mu m$) とプレート間の相互作用力の計算結果

Material	Interaction energy $\gamma_0 \text{ J/m}^2$	Interaction force $F_{max} \text{ }\mu\text{N}$
Cu	4.20	264
Ag	2.69	169
Au	3.38	212

て、相互作用エネルギー γ_0 の値は、第3章で求めた γ_0 そのものということになる。そこで、接触界面で化学結合（金属結合）が生じたときに予測されるCu, Ag, Auの γ_0 およびチップ先端半径 $10\mu\text{m}$ の場合の相互作用力の値を表6.1に示す。

3. 相互作用力による接触部の塑性変形の可能性

超高真空中での相互作用力の測定の場合のように、原子レベルで真に接触し、界面で化学結合に基づく原子間力すなわち相互作用力が作用すると、チップとプレートの接触部で塑性変形する可能性がある。これについて、相互作用力による接触部での応力場の大きさと転位密度から議論する。

3. 1 転位密度を考慮した微小領域での塑性変形の条件

チップとプレートの接触における力の平衡状態では、式(3.31)の F_M の項は無視でき、 $F_s(\delta_0) = \pi \gamma_0 R$ が接触円の円周部に作用し、弾性変形による力 $F_E(\delta_0)$ とつり合っている。ここでは、接触円内でプレートに $F_E = \pi \gamma_0 R$ だけが作用していると仮定し、 F_E が発生する原因となるプレート内部の応力場について考え、プレートの塑性変形について考察する。実際には、接触円の円周部に F_s が引力として作用しているため、プレート内部のせん断応力はさらに大きくなり、塑性変形はより発生しやすいことになる。つまり、現実の

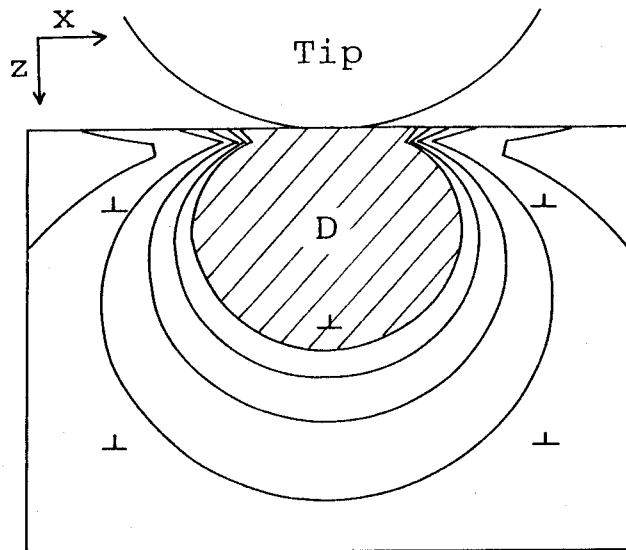


図6.1 接触部の応力場と転位密度

塑性変形の可能性は F_E だけを考えるより高いことになる。

一般に、降伏条件はTrescaやMisesの条件のように最大せん断応力や相当応力といった応力パラメータが、ある臨界応力値を越えるときとして決められる。これは、降伏すなわち塑性変形が転位の運動によって生じることを考えれば、臨界応力値を越える応力場の大きさが転位密度から考えられる転位の平均間隔より充分に大きい場合に成り立つ。したがって、図6.1に示すように発生する応力場が微小な場合は転位密度との兼ね合いで塑性変形する条件を考えなければならない。たとえば、変形によって発生した応力が降伏条件を満たしていたとしても、そこに塑性変形を生じさせる転位がなければ、その部分で降伏するために必要な応力は理想強度となり、塑性変形しないということになるからである。

そこで、発生する応力場の大きさが、転位の平均間隔程度になる微小領域での降伏条件について考えてみる。Misesの提案によれば、発生した応力場の中で偏差応力テンソルの第2不変量の平方根がその材料固有の臨界せん断応力 τ_c を越えたとき、つまり、

$$\sqrt{J_2} \geq \tau_c \quad (6.4)$$

となったとき転位が運動を開始し、塑性変形が生じる。よって、図6.1のように $\sqrt{J_2} \geq \tau_c$ となる領域Dを求め、その領域Dの中に転位が最低1本存在すれば塑性変形が発生することになる。すなわち、領域Dの面積Sを求め、転位密度が $1/S$ となったときに降伏する考える。ここでは、この転位密度 $1/S$ を臨界転位密度と呼ぶ。

3. 2 接触部塑性変形の臨界転位密度

図6.1に示したように、相互作用力が働いたときに、 $\sqrt{J_2} \geq \tau_c$ になるような領域Dの面積を求め、チップ先端半径をパラメータにプレート内部に塑性変形が生じる転位密度を計算する。

まず、相互作用力が働いたときのプレート内部の弾性応力解析をG.M.Hamilton¹⁷⁾に従って行えば、x-z平面内の $\sqrt{J_2}$ は位置の関数として $\sqrt{J_2} = \sqrt{J_2(x, z)}$

と求めることができる。次に、 $\sqrt{J_2} \geq \tau_c$ となる領域Dの面積を求めなければならないが、これを解析的に求めることは困難である。しかし、準乱数を用いたモンテカルロ法¹⁸⁾によれば計算することができる。たとえば、面積 Σ の領域でx,zで独立の乱数をそれぞれN個発生しN個の位置を決め、 $\sqrt{J_2} \geq \tau_c$ となる位置の個数を $n(\sqrt{J_2} \geq \tau_c)$ とするならば、領域Dの面積Sは次式のようになる。

$$S = \frac{n(\sqrt{J_2} \geq \tau_c)}{N} \Sigma \quad (6.5)$$

このようにして、 $\sqrt{J_2}$ が臨界せん断応力 τ_c より大きい部分Dの面積Sを求めることが可能であり、Sが計算できれば先に述べたように臨界転位密度が求まる。

試料としてCuを例に、チップとプレートが無荷重で接触させたときに相互作用力で塑性変形する臨界転位密度を、チップ先端半径をパラメータに計算したのが図6.2である。臨界せん断応力は実測値の $\tau_c = 0.98\text{MPa}$ 、平衡状態で作用する力 $F_E (= F_s = \pi \gamma_0 R)$ は、Cuの計算値 $\gamma_0 = 4.20\text{J/m}^2$ を用いて計算した。チップ先端半径が大きい程、塑性変形する臨界転位密度が小さいことがわかる。そして、一般の金属の転位密度は $10^6 \sim 10^8 \text{cm/cm}^3$ であり、また実際には接触円の円周部に F_s の引張り力が作用するためせん断応力値がこの計算結果より大きいことから、相互作用力だけで塑性変形することになる。つまり、接触荷重を与えないように注意深くチップとプレートを接触させても、相互作用力 F_s によってプレートが塑性変形する可能性がある。

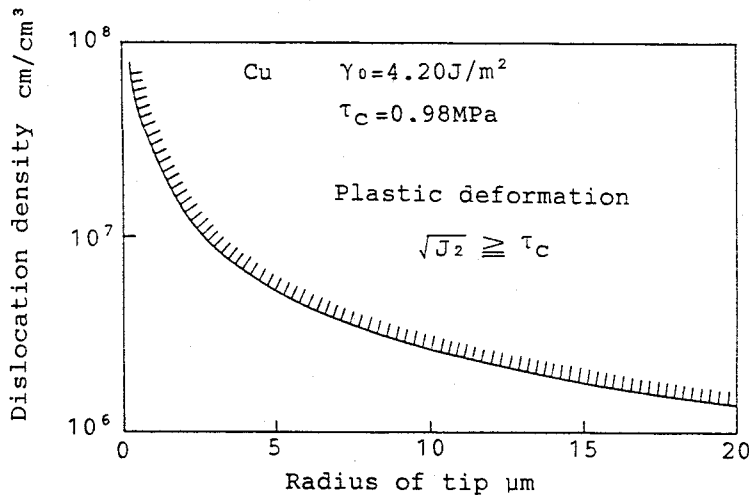


図6.2 チップとプレート間の接触での臨界転位密度のチップ先端半径依存性

4. 二固体表面間の接触領域と接触電気抵抗

固体表面間の相互作用を考える場合、相互作用力が作用する二固体間の接触面積について考えることは重要である。すなわち、固体同士が接触すれば必ず何等かの接触面が形成され、接触面積に応じた相互作用力が働く。しかし、実際の表面には、凹凸があり真に接触する領域（真実接触面積）は見かけの接触面積に比べはるかに小さく、材料強度などを考える上で、重要な問題となる。

したがって、このような二固体間の接触面積を知るためには、接触部分に生じしかも接触面積に依存する物理現象を調べることが必要となる。一般に、このような現象としてよく知られているものに接触電気抵抗がある。ここでは、この接触電気抵抗に着目し、その値から表面間の接触状態および接触面積を考える。

4. 1 接触電気抵抗の概念

図6.3に示すように、二つの導体A,Bを接触させて電流を流すと接触面 S_c において電圧降下 V_{AB} が生じる。これは接触面に導体内部とは異なる電気抵抗が存在するために生じる現象であり、

$$R_c = \frac{V_{AB}}{I} \quad (6.6)$$

で定義される R_c を接触電気抵抗（接触抵抗）と呼ぶ。

一般に、接触抵抗は縮流抵抗（集中抵抗）と境界抵抗（被膜抵抗）と呼ばれる二つの要因か

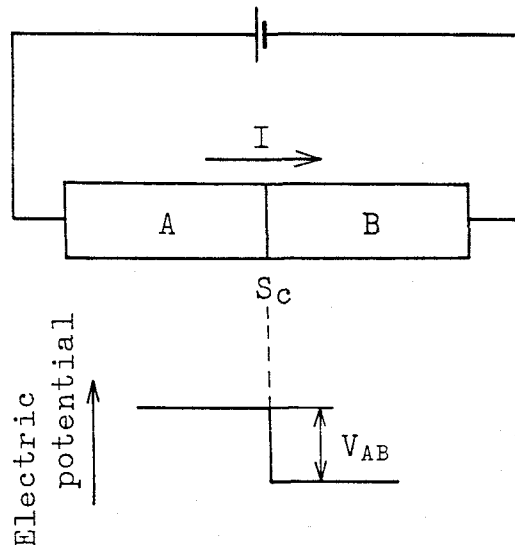


図6.3 接触界面での電圧降下

ら構成されている。縮流抵抗とは、導体の接触面における真実接触面積が見かけの接触面積に比べて小さく接触面を流れる電流が真実接触部に絞られることによって導体の内部に生じる電位差に起因する抵抗である。一方、大気中などで接触させた場合、その接触面には導体材料の酸化層あるいは吸着層が存在し、これらの薄膜を介して接触が行なわれていると考えられる。このような薄膜の存在によって生じる抵抗が境界抵抗である。また、この境界抵抗の値はその原因となる薄膜の厚さおよび電気的性質によって大きく左右される。

したがって、実際の導体の接触面に生じる接触抵抗は上記の二つの抵抗が直列に接続されたものと考えることができる。しかし、ここでは超高真空中で表面の吸着層、酸化層を除去した後に二固体表面を接触させるため、境界抵抗を考慮する必要はなく、縮流抵抗だけを考えればよい。以下に、縮流抵抗について述べる。

4. 2 接触領域と縮流抵抗

固体間の接触領域の大きさをその接触領域に生じた接触抵抗の値から知ろうとする場合、接触抵抗と接触領域の相互関係を知ることが必要である。ここでは、接触領域と縮流抵抗の関係について説明する。

導体の接触面に存在する真実接触部分において電流が絞られるのは、真実接触部分の近傍で電場の方向が変化しているためである。そこで、点接触モデルを作り、その場合に生じる接触抵抗の値と接触領域の大きさの関係を考えると次のようになる。

図6.4(a)のように、2本の導体円柱をその断面で接触させた時、真実接

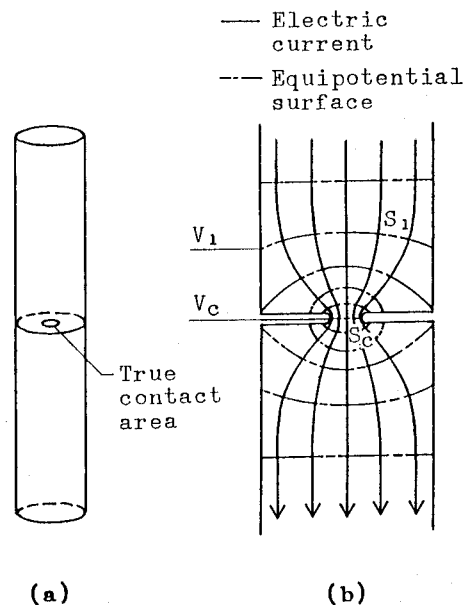


図6.4 真実接触部分での電流の流れ

触部分が円柱底面の中心にあるとする。また、真実接触部分の形は半径 a の円形と仮定する。このような形状で接触部分を流れる電流は図6.4(b)のようになる。

このような点接触領域に生じる接触抵抗は次のように計算される。接触面 S_c における電位を V_c 、また導体内部に存在する電位 V_1 の等電位面を S_1 とする。このとき S_c 上に存在する電荷 Q は、次式のようにになる。

$$Q = \int_{S_c} \sigma_c dS_c = \epsilon_0 \int_{S_c} \left| \frac{\partial V_c}{\partial n} \right| dS_c \quad (6.7)$$

ここに、 σ_c ：接触面の電荷分布、 ϵ_0 ：真空誘電率である。 S_c 面を通過する電流は、次式のようにになる。

$$I = \int_{S_c} j dS_c = \frac{1}{\rho} \int_{S_c} \left| \frac{\partial V_c}{\partial n} \right| dS_c \quad (6.8)$$

ここに、 j ：接触面での電流密度、 ρ ：導体の抵抗率である。また、 S_c と S_1 間の静電容量 C を考えると、

$$C = \frac{Q}{|V_c - V_1|} \quad (6.9)$$

したがって、式(6.4)～(6.6)より S_c と S_1 間の抵抗 R_{c1} は、

$$R_{c1} = \frac{|V_c - V_1|}{I} = \frac{\rho \epsilon_0}{C} \quad (6.10)$$

仮定のように接触面が半径 a の円形である場合、導体内部の等電位面 S_1 の形は、次式で与えられる回転楕円面である。

$$\frac{x^2}{a^2 + \mu} + \frac{y^2}{a^2 + \mu} + \frac{z^2}{\mu} = 1 \quad (6.11)$$

ここに、 μ は回転楕円面の形を表すパラメータである。したがって、この場合 S_c と S_1 の間の静電容量 C_{c1} は、次式のようにになる。

$$C_{c1} = 4\pi\epsilon_0 \left[\int_0^\mu \frac{d\mu}{(a^2 + \mu)\sqrt{\mu}} \right]^{-1} \quad (6.12)$$

これより求める抵抗 R_{c1} は、

$$R_{c1} = \frac{\rho}{2\pi a} \tan^{-1} \frac{\sqrt{\mu}}{a} \quad (6.13)$$

となる。縮流の範囲が a に比較して十分に大きい場合は、 $\mu \rightarrow \infty$ と考えられるので、接触面の片側の縮流抵抗は次式で与えられる。

$$R_{c1} = \frac{\rho}{4a} \quad (6.14)$$

したがって、抵抗率がそれぞれ ρ_1 、 ρ_2 の導体が接触している場合の縮流抵抗は、

$$R_c = \frac{\rho_1 + \rho_2}{4a} \quad (6.15)$$

となる。すなわち、点接触の場合の縮流抵抗は接触円の半径に反比例する。なお、導体が同種材料の場合には、

$$R_c = \frac{\rho}{2a} \quad (6.16)$$

となる。ただし、 $\rho = \rho_1 = \rho_2$ である。

超高真空中で清浄化された理想的な球と平面の接触においては、酸化物などの表面層や吸着層が原因となる境界抵抗は無視することができる。したがって、接触抵抗 R_c は、接触点が一点だけの微小領域によって電流が絞られることによって生じる縮流抵抗だけとなり、その値は試料の抵抗率を ρ とし、接触円半径を a とすると式(6.16)で与えられる。

5. 超高真空中での同種金属間の相互作用力と接触領域の測定方法

これまで述べてきたような、原子間力に基づく固体表面間の相互作用力の考え方の妥当性を明らかにするためには、二固体の接触界面で化学結合を生じさせ、原子間力に基づく相互作用力を求める必要がある。そのために、超高真空中でArイオンエッチングを施し表面酸化層を取り除いた清浄な表面間で相互作用力を測定する。そして、相互作用力 F_{max} のチップ先端半径依存性から γ_0 を求める。また、接触面積を接触電気抵抗を相互作用力と同時に測定することから求め、接触部の塑性変形を明らかにする。さらに、相互作用力と接触面積の

関係から、式(6.1)を用いて γ_0 を評価する。

5. 1 相互作用力の測定方法

超高真空中でArイオンエッチングを施した先端半径 $5\sim 25\mu\text{m}$ のチップと表面あらかし 1nm 以下のプレートを接触荷重は与えずに接触させ、引き離すときの力の最大値を精密電気てんびんで相互作用力 F_{max} として測定する。相互作用力の測定装置は、第5章図5.3に示した通りである。その装置を収める超高真空排気装置の概略を図6.5に示す。試料のチップとプレートはメインチャンバに、精密電気てんびんはサブ

チャンバに収め、ノズルを介して差動排気を行う。

メインチャンバはターボモレキュラーポンプと液体Heクライオポンプで排気し、サブチャンバはソーptionポンプで排気する。到達真空度は、サブチャンバが $1.3\times 10^{-3}\text{Pa}$ でメインチャンバは $2.6\times 10^{-8}\text{Pa}$ である。相互作用力の測定は、すべて $6.5\times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下で行った。試料としてCu, Ag, Auを選び、Cuのチップとプレートをそれぞれの金属を 500nm 真空蒸着して用いた。Cuに関しては、真空蒸着でない単結晶表面でも測定した。また、

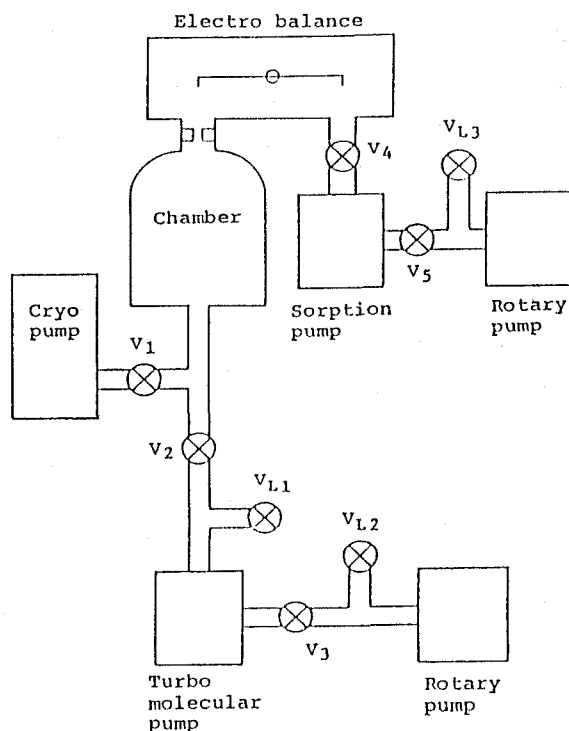
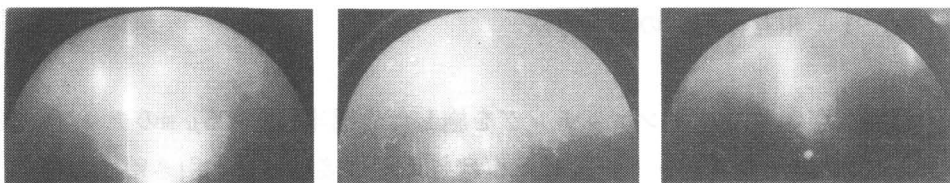


図6.5 超高真空排気装置の概略



(a) Ag蒸着プレート (b) Cu蒸着プレート (c) Cu単結晶プレート

図6.6 プレートのRHEED観察像

Arイオンエッチングは、加速電圧1.6kV、イオン電流 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、エッチング時間30minで行った。イオンエッチング後のRHEED観察から、表面酸化層が除去され清浄な表面であることを確認した。図6.6(a)~(c)にRHEED像を示す。このようにArイオンエッチング後は、それぞれの試料で二次元格子を示すロッド状の回折像が観察され、清浄な表面が現われていることがわかる。

5. 2 接触領域の測定方法

二つの導体を接触させて電流を流すと接触界面において電圧降下が生じる。これは、接触面に導体の内部とは異なる電気抵抗が存在するための現象であり、これを接触電気抵抗または接触抵抗と呼ぶ。前節で示したように、接触抵抗 R_c は微小領域に電流が絞られることによって生じる縮流抵抗が原因となり、その値は試料の抵抗率を ρ とし、接触円半径を a とすると式(6.16) $R_c = \rho / 2a$ で与えられる。つまり、超高真空中での酸化層や吸着層のない表面間の接触面積は、接触抵抗を測定することで明らかになる。

塑性変形が生じることを確かめ、さらに相互作用力と接触面積の関係から γ_0 を求めるために、チップとプレート間の接触抵抗を相互作用力と同時に測定する。図6.7に接触抵抗の測定装置の概略を示す。チップとプレートの接触部での電圧降下をゲイン100の差動アンプで増幅した後、ロックインアンプで測定する。測定には、ノイズの影響が少ない740Hz、 $1V_{p-p}$ の交流電圧を用い、10k Ω の抵抗で電流を制限するため電圧のピーク時の電流は100 μA である。こ

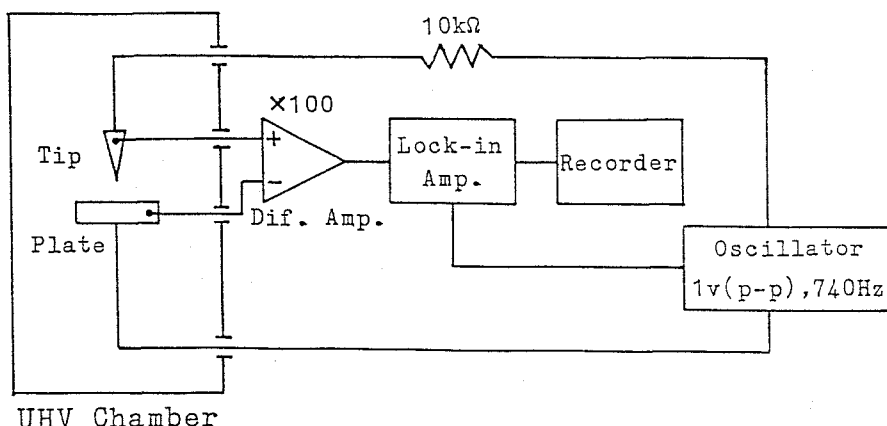


図6.7 接触抵抗の測定装置の概略

のとき、接触部で発生する熱による温度上昇は通電による仕事率が金属の場合 1×10^{-10} Wオーダであるため測定には影響しない。この測定系で $1 \times 10^{-5} \Omega$ オーダの測定が可能である。

6. 超高真空中における同種金属間の相互作用力

超高真空中で相互作用力と接触抵抗を同時に測定した例を図6.8に示す。直線A'E'がてんびんの平衡位置を表している。第5章と同様にチップとプレートを $2 \mu\text{m/min}$ の速さで接近させると、A'点でA'Aで示される力で急に引き合い接触する。それと同時に接触抵抗も測定され、ABの間でチップとプレートの接近とともに接触抵抗が小さくなり、接触面積が増加していることがわかる。B点で最も接近していると考えられ、接触抵抗も最小になっている。その後チップとプレートを引き離すとともに接触抵抗は大きくなり、E点でチップとプレートが分離し、EE'が引き離すときの最大の相互作用力 F_{max} である。

Cu, Ag, Au真空蒸着膜同士の相互作用力のチップ先端半径依存性を測定した結果を図6.9に示す。図6.10にはCu単結晶表面の測定結果を示す。それぞれの図中の γ_0 は、測定値を $F_{\text{max}} = 2\pi \gamma_0 R$ で整理した値である。表6.2に計算値の γ_0 と超高真空中および大気中での測定結果を γ_0 で整理したものをまとめて示し

である。大気中の測定結果は、第5章で示したように $Au > Cu > Ag$ となり、酸化の進行が少ないAuだけが大きく、Cu, Agについては van der Waals力によって説明できる程度の値である。一方、超高真空中での相互作用力の測定値の大きさは $Cu > Au > Ag$ となり理論的に予測された γ_0 の大きさの順序と同じである。しかし、超高真空中での相互作用力の測定値の大きさは計算値の5~7倍程度である。また、Cuの場合、真空蒸着膜の測定値が単結晶表面のそれより大きい。

超高真空中で表面の吸着層、酸化層を除去して二固体表面を接触させる場合、その相互作用力は化学結合に基づく原子

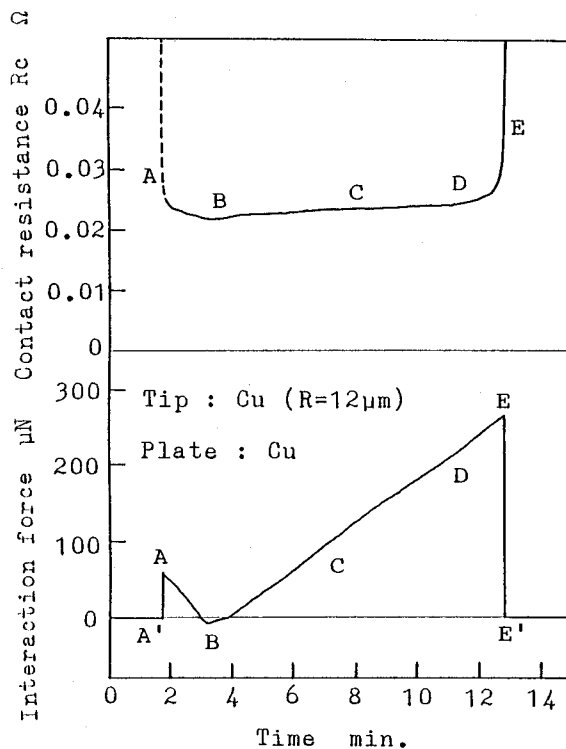


図6.8 相互作用力と接触抵抗の同時測定の例

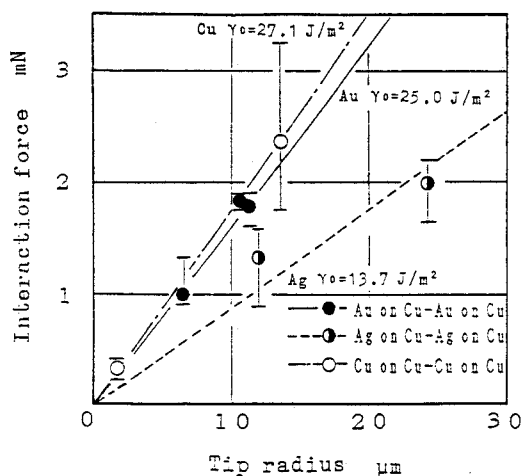


図6.9 Cu, Ag, Au真空蒸着面間の相互作用力の測定結果

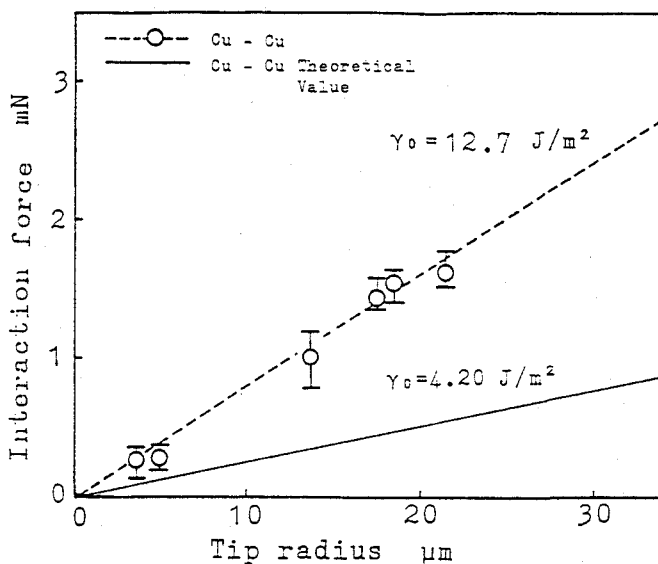


図6.10 Cu単結晶間の相互作用力のチップ先端半径依存性

表6.2 相互作用エネルギー γ_0 の計算値と大気中と超高真空中での測定結果
(単位 J/m^2)

Material				γ_0	γ_0	γ_0
	γ_1 (111)	γ_2 (100)	γ_{12}	Calculated	Measured in air	Measured in UHV
Cu	2.46	2.84	1.10	4.20	0.14	27.1
Ag	1.63	1.89	0.83	2.69	0.12	13.7
Au	2.13	2.45	1.20	3.83	0.78	25.0

間力であるため、計算した相互作用力の値と一致するはずである。そして、 γ_0 の計算値は、実測の凝集エネルギー、平衡原子間距離、弾性率を用いて求めた値であるため、弾性接触の範囲では相互作用力の考えられる最大値であり、測定値がこの値より大きくなるのは物理的に矛盾する。また、Cuの場合に真空蒸着膜の測定値が単結晶のそれより2倍以上大きいことは、 γ_0 の面方位依存性を考慮しても説明できない。以上のことから、 γ_0 の表面状態による影響ではなく、第3節で理論的に示したように、相互作用力が作用するだけで接触部で塑性変形が生じ、接触面積が増加することで界面での化学結合の数が増し、相互作用力が大きくなった可能性がある。

表6.3 Cuチップ ($R=5.1\mu\text{m}$) とプレート間の接触抵抗の測定結果

	Calculated value based on Hertz's theory	Experimental value
Interaction force μN	135	204
Contact resistance $\text{m}\Omega$	56.6	40.8
Contact radius μm	0.152	0.211
Contact area μm^2	0.0724	0.140

そこで、塑性変形の可能性を実験的に明らかにするために、接触面積を測定した結果について考えてみる。表6.3が先端半径 $5.1\mu\text{m}$ のCuのチップとプレート間の接触抵抗の測定結果の例である。ここに、チップとプレート間の接触抵抗の電流と電圧の関係は比例しており完全なオーム性の電氣的接触であった。実測の接触抵抗から求めた接触面積はHertzの弾性接触理論と計算値の γ_0 を用いて計算できる値より大きい。このことから、実験的にも相互作用力によって塑性変形が生じ、接触面積が増し相互作用力が大きくなっていると考えられる。また、Cuの測定において蒸着膜の方が単結晶より相互作用力が大きくなっている理由も、一般にfcc金属の蒸着膜の転位密度は $10^{10} \sim 10^{11} \text{cm}/\text{cm}^3$ であり¹⁹⁾、蒸着膜の方が単結晶より転位密度が高く塑性変形が発生しやすいことで説明することができる。このように、超高真空中での同種金属の相互作用力測定の場合、接触部に塑性変形が生じることで弾性接触理論で予測された相互作用力より大きな値になると考えられる。

以上のように、接触部で塑性変形が発生している場合は、弾性接触状態を前提とした式(3.32) $F_{\text{max}}=2\pi\gamma_0R$ によって γ_0 を評価することはできない。そこで、塑性変形によってチップの先端半径 R が等価的に R' と大きくなったと仮定する。そうすれば、先端半径 R' のチップが弾性接触したと考えることができ、相互作用力と接触円半径の関係に従って、式(3.34)に基づいて γ_0 を評価することが可能である。図6.11に接触抵抗から求めたCuの接触円半径と相互作用力

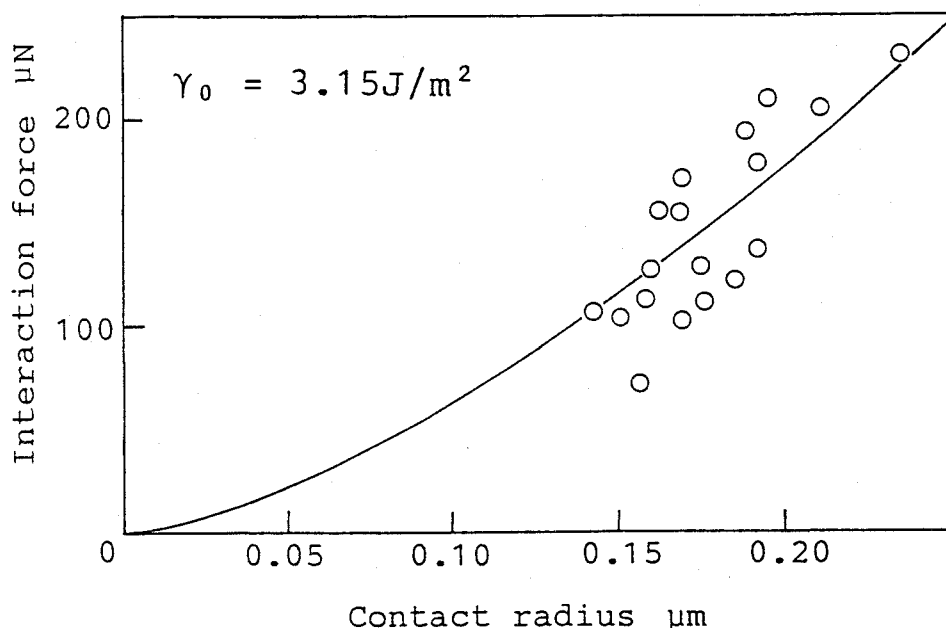


図6.11 相互作用力 F_{max} と接触円半径 a の関係

の関係の測定結果を示す。相互作用力 F_{max} と接触円半径 a の関係から、式(3.34)を用いて γ_0 を求めると 3.15J/m^2 となり、計算値の 4.20J/m^2 とほぼ一致した値となった。このことから、超高真空中における金属同士の接触の場合は、その界面でバルクと同じ理想的な化学結合（金属結合）が発生していると結論できる。

7. 結 言

超高真空中で同種金属の清浄な表面間の相互作用力および接触面積を測定し、以下の結論を得た。

- (1) 超高真空中でのCu, Ag, Auの相互作用力の測定結果は、 $F_{max}=2\pi \gamma_0 R$ を用いて相互作用力のチップ先端半径依存性から γ_0 を評価すると、それぞれ $\gamma_0=27.1, 13.7, 25.0\text{J/m}^2$ となり、原子論的立場から計算した値の5~7倍程度となった。相互作用力の測定値の大きさの傾向は、計算値と一致した。
- (2) 同種金属の場合、チップとプレートの接触界面で化学結合（金属結合）

が発生すれば、接触荷重を作用させることなく、相互作用力が働いただけで接触部に塑性変形が生じる可能性を応力場の大きさと転位密度の関係から理論的に示した。

- (3) 超高真空中で相互作用力を測定すると同時に接触抵抗を測定することで接触面積を測定した。その結果、接触部に塑性変形が発生していることがわかった。
- (4) (2), (3)の結果から、超高真空中で相互作用力が計算値より大きくなった原因は、相互作用力が作用するだけで接触部で塑性変形が生じ、接触面積が増加することで界面の化学結合の数が増加したためとわかった。
- (5) Cuの相互作用力と接触円半径の関係の測定結果から、 γ_0 を求めたところ 3.15J/m^2 となり、計算値の 4.20J/m^2 とほぼ一致した値となった。
- (6) 以上の結果から、超高真空中での同種金属の清浄な表面間の接触の場合、界面でバルク内と同じ化学結合（金属結合）が生じていることがわかった。

参考文献

- 1) F.P.Bowden, F.R.S. and G.W.Rowe: The Adhesion of Clean Metals, Proc.R.Soc., London, A233(1956)429.
- 2) N.Gane, P.F.Pfaelzer and D.Tabor: Adhesion between Clean Surfaces at Light Loads, Proc. Roy. Soc., London, A340 (1974) 495.
- 3) J.B.Pethica and D.Tabor: Contact of Characterised Metal Surfaces at Very Low Loads: Deformation and Adhesion, Surface Science, 89 (1979)182.
- 4) M.D.Pashley and D.Tabor: Adhesion and Deformation Properties of Clesn and Characterized Metal Micro-Contacts, Vacuum, 31, 10-12(1981) 619.
- 5) M.D.Pashley and J.B.Pethica: The Role of Surface Forces in Metal-Metal Contacts, J.Vac.Sci.Technol., A3, 3(1985)757.
- 6) H.M.Pollock, P.Shufflebottom and J.Skinner: Contact Adhesion

between Solids in Vacuum: I. Single-Asperity Experiments, J. Phys. D: Appl. Phys., 10(1977)127.

- 7) H.M. Pollock: Contact Adhesion between Solids in Vacuum: II. Deformation and Interfacial Energy, J. Phys. D: Appl. Phys., 11(1978)39.
- 8) 森 勇蔵, 杉山和久, 遠藤勝義, 後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第1報) - 界面エネルギーの原子論的評価, 精密工学会誌, 52, 10(1986)129.
- 9) 森 勇蔵, 井川直哉, 杉山和久, 後藤英和, 遠藤勝義: 表面間相互作用力に関する研究 - 界面エネルギーの評価, 昭和58年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, (1983)249.
- 10) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第2報) - 超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域, 精密工学会誌投稿中
- 11) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 杉山和久, 山内和人, 後藤英和, 小田一平: 表面間の相互作用力に関する研究, 昭和59年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, (1984)93.
- 12) 杉田忠彰, 遠藤勝義, 高橋一浩, 森 勇蔵, 杉山和久: 固体表面間相互作用力に関する研究 - 超高真空中での相互作用力の測定, 昭和61年度精機学会春季大会学術講演会論文集, (1986)325.
- 13) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 杉山和久: 固体表面間の相互作用力に関する研究 - 異種材料間の相互作用力の測定, 昭和62年度精機学会春季大会学術講演会論文集, (1987)223.
- 14) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 杉山和久, 豊田洋通: 固体表面間の相互作用力に関する研究, 精密工学会昭和62年度関西地方定期学術講演会論文集, (1987)13.
- 15) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 豊田洋通: 固体表面間の相互作用力に関する研究, 精密工学会昭和63年度関西地方定期学術講演会論文集, (1988)119.
- 16) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 稲垣耕司: 固体表面原子間の結合力に関する研究 - 超高真空中における同種金属間の相互作用力と接

- 触領域, 精密工学会1990年度関西地方定期学術講演会論文集, (1990)141.
- 17) G.M.Hamilton and L.E.Goodman: The Stress Field Created by a Circular Sliding Contact, Trans. ASME, Ser. E, J. Appl. Mech., 33, 2(1966)371.
- 18) 津田孝夫: モンテカルロ法とシミュレーション, 培風館(1969)
- 19) C.A.Neugebauer, J.B.Newkirk and D.A.Vermilyea: Structure and Properties of Thin Films, John Wiley & Sons Inc., (1959)11.

第7章 超高真空中における異種材料表面間の相互作用力

1. 緒言

固体表面間の相互作用力^{1) 2)}とは、二固体間の接触界面に生じる原子間力のことであり、超精密加工の機構^{3) 4)}や摩擦^{5) 6)}・摩耗現象を支配している重要な因子である。特に最近のように、ナノメータ、サブナノメータの加工が現実のものとなり、加工単位が原子の大きさに近くなればなるほど、その加工機構における固体表面間の相互作用力の役割は大きくなっていく。たとえば、ナノメータオーダの精度を目指す超精密切削においては、工具と加工物間の原子間力に基づく相互作用力いわゆる親和性は、切削現象そのものを支配する要因となり、切削形態や仕上げ面精度に大きな影響を与える⁷⁾。すなわち、工具と加工物間の親和性つまり相互作用力が小さいほど高精度な切削が可能である。他の超精密加工でも、一般にその加工単位が小さくなれば、固体表面間の相互作用力の影響を無視できなくなってくる。

本章では、超精密加工であるダイヤモンド工具による金属切削を例に取り、その工具すくい面での摩擦現象について、固体表面間の相互作用力の立場から議論する。まず、実際にダイヤモンド工具でCu, Fe, Alを微小切削した場合の工具すくい面での摩擦係数を測定し、工作物材料の種類と摩擦係数の関係を明らかにする。切削の場合、加工の進行とともに次々と新しい表面が形成され工具と接触するため、接触界面では化学結合による原子間力が作用すると考えられる。そこで、表面の吸着層や酸化層の影響がない超高真空中でダイヤモンドと切削に用いた金属を接触させ、それを引き離すときに必要な力として表面原子間の結合力に基づく相互作用力を測定し、切削における摩擦係数との比較を行なう。最後に、ダイヤモンドと金属の接触界面の電子エネルギー状態を、原子吸着モデルを用いて界面電子の局所状態密度から計算し、界面電子のエネルギーと原子間力の関係について考察する⁸⁾。

2. ダイヤモンドによる金属の切削における摩擦現象

ナノメートルオーダの精度を目指す超精密切削の場合、工具と工作物間の相互作用力いわゆる親和性は仕上げ面精度に大きな影響を与える。ここでは、超精密加工の例であるダイヤモンド工具による金属切削におけるすくい面での摩擦現象について議論する。切削の場合、加工の進行とともに次々と新しい表面が形成され工具と接触することから、その接触界面の原子間には、化学結合が発生していると考えられる。したがって、接触界面の原子間力から現象を理解することは不可欠である。

2. 1 微小切削における工具すくい面の摩擦係数の測定方法

ダイヤモンド工具を用いたCuとFe, Alを2次元切削する場合の工具すくい面の摩擦係数を求めるため、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察しながら、切削力を測定する。

工具すくい面の摩擦係数は、工具保持部の動力計を用いて、切削力の主分力と背分力を測定することによって求める。図7.1に、2次元切削の模式図を示す。このような幾何学的配置ですくい角を α とすると、主分力 F_H 、背分力 F_V と摩擦係数 μ の関係は、次式のように表される。

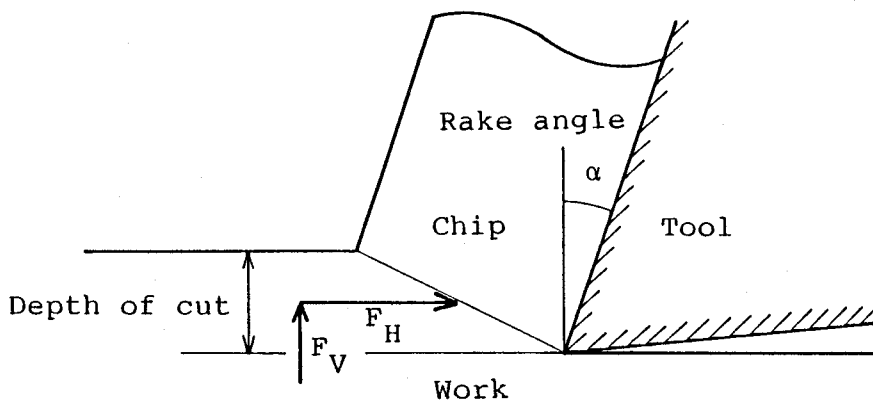


図7.1 2次元切削モデル（ F_H は主分力、 F_V は背分力）

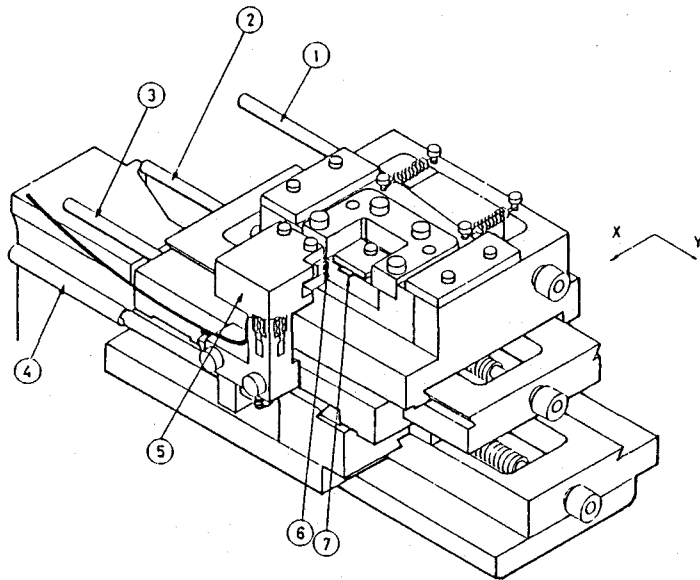


図7.2 2次元微小切削装置の概略

- ①切込み用軸 ②送り用軸 ③Y方向移動用軸 ④X方向移動用軸
⑤工具ホルダー ⑥工具 ⑦加工物

$$\mu = \frac{F_V + F_H \tan \alpha}{F_H - F_V \tan \alpha} \quad (7.1)$$

切削時の工具すくい面の摩擦係数を測定する2次元微小切削装置の概略を図7.2に示す。本装置をSEM内に収めることによって、高倍率でその場観察しながら切削を行う。SEM観察から、切込みおよびせん断角を精度よく求めることが可能である。切削力は、工具保持台に半導体ゲージを張付けた動力計によって測定する。

工具には、ダイヤモンドの2次元バイトを用い、被削材には、超精密切削に用いられるCu, Fe, Alを用いた。被削材は、それぞれ純度99.5%で、残留応力の除去と結晶粒の大きさをそろえるために真空焼鈍した。

切削力を測定するときの切削条件を表7.1に示す。10~50 μ mの切込みで、熱の影響を防ぐために8.3 μ m/secの微小切削速度で、平面ひずみの条件を満たす0.3~0.5mmの切削幅で切削を行い摩擦係数を測定する。SEM内の切削であるた

表7.1 切削条件

Tool	Diamond
Work	Cu, Fe, Al
Rake angle	11 deg
Relief angle	5 deg
Depth of cut	10~50 μm
Width of cut	0.3 mm (Cu) 0.5 mm (Fe, Al)
Cutting speed	8.3 $\mu\text{m}/\text{sec}$
Degree of vacuum	1.3×10^{-3} Pa

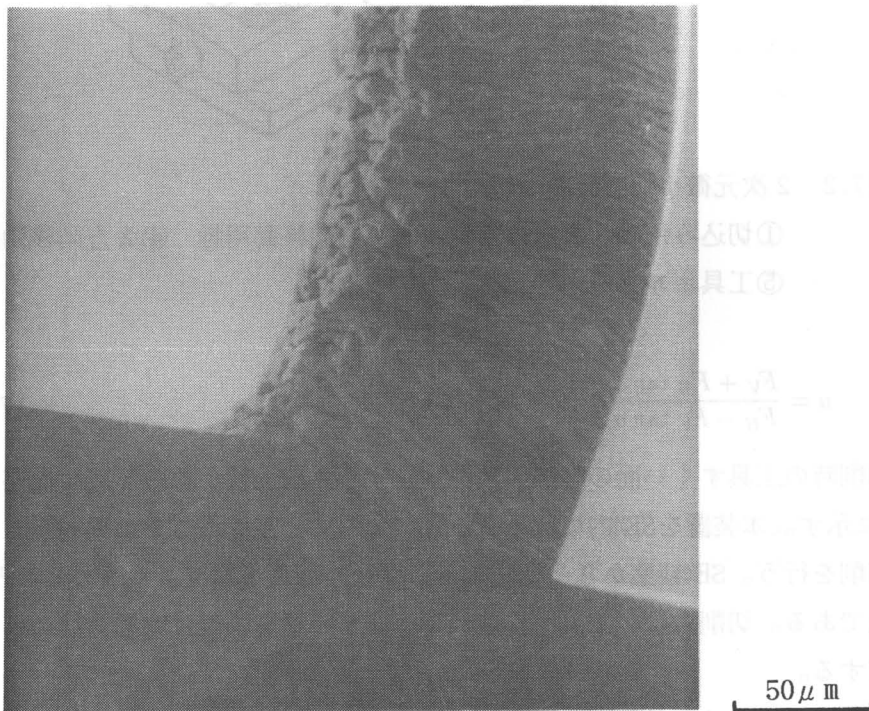
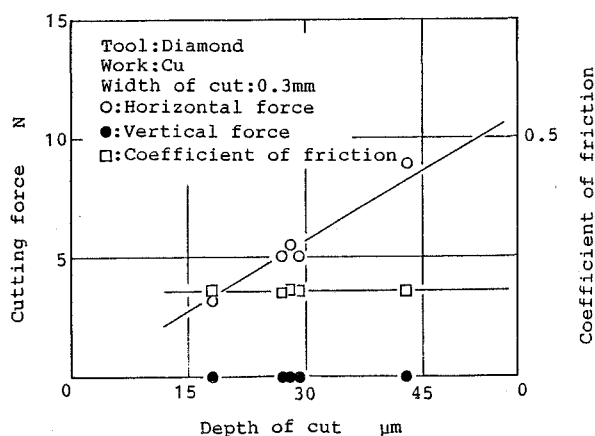


図7.3 ダイヤモンド工具によるCuの2次元切削のSEM写真（切込み=27 μm ）

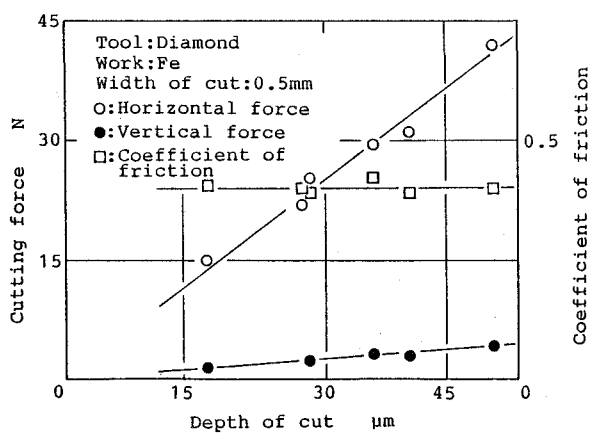
め、雰囲気は 1.3×10^{-3} Paの真空である。したがって、大気中の測定よりは、吸着層や酸化層の影響は受けない。図7.3に、Cuを切込み27 μm で切削している場合のSEM観察の例を示す。

2. 2 測定結果および考察

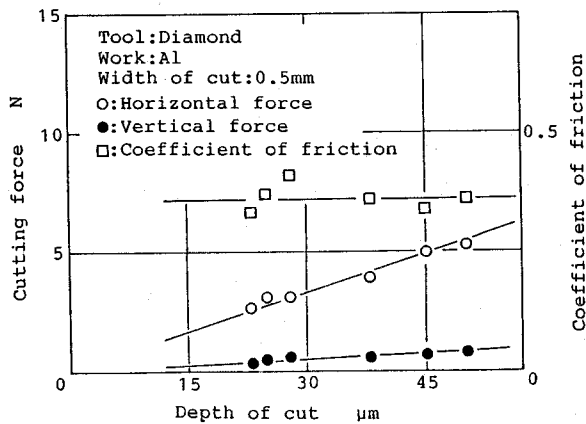
図7.4に、Cu, Fe, Alを10~50 μ mの切込みで切削した場合の切削力と工具すくい面での摩擦係数の測定結果を示す。また、表7.2に摩擦係数の測定結果を整理して示す。摩擦係数はCu<Fe<Alの順で大きくなっている。



(a) ダイヤモンド工具によるCuの切削



(b) ダイヤモンド工具によるFeの切削



(c) ダイヤモンド工具によるAlの切削

図7.4 切削力と工具すくい面の摩擦係数

表7.2 ダイヤモンド工具による金属の切削における工具すくい面の摩擦係数

Specimen		Coefficient of friction
Tool	Work	
Diamond	Cu	0.18
Diamond	Fe	0.30
Diamond	Al	0.36

切削の場合、摩擦が生じている工具のすくい面と工作物の接触界面では、切削の進行とともに新生面が接触し、なおかつ真空中での切削のため酸化の影響を受けることがないため、化学結合による原子間力が発生していると考えられる。したがって、摩擦係数の大きさの傾向には、ダイヤモンドの表面原子と金属の表面原子間の結合力の大きさの傾向が表れていると推測される。そこで、ダイヤモンドの表面原子と金属の表面原子間の結合力を直接測定し、その大きさの傾向と摩擦力の大きさの傾向を比較して、推測が妥当であることを明らかにする。固体表面原子間の結合力は、超高真空中で表面の吸着層、酸化層を除

去したのちに、ダイヤモンドと金属を接触させ、引き離すときの力、いわゆる相互作用力^{1) 2)}として測定が可能である。以下に、この固体表面間の相互作用力の測定について述べる。

3. 超高真空中におけるダイヤモンドと金属間の相互作用力

原子間力に基づく相互作用力は、接触界面で化学結合が発生するような条件のもとで、微小な先端半径のチップとプレートを弾性接触させ、それを引き離すときに必要な力として測定する。このとき、接触している二固体を分離するのに必要な単位面積当たりのエネルギーを γ_0 とすると、先端半径 R のチップとプレート間の相互作用力の最大値 $F_{m,x}$ は式(3.32)から $F_{m,x} = 2\pi \gamma_0 R$ となる²⁾。したがって、相互作用力 $F_{m,x}$ のチップ先端半径依存性から γ_0 を求め、 γ_0 の値で相互作用力を評価する。

第6章と同様に、超高真空中でArイオンエッチングしたプレートとチップを弾性接触させ、引き離すときの力を精密電気てんびん(Cahn社製、最高感度20nN)で測定した。表面原子間の結合力を測定するためには、あらさも含めた表面形状の影響を小さくし、真の接触を得るために、微小領域の接触を実現しなければならない。そのため、先端半径5~10 μ m程度のチップと表面あらさ1nm以下のプレートを荷重2 μ N以下で接触させ測定した。このとき接触円半径は数10nmとなり、チップ先端のSEM観察とプレートの表面あらさ曲線から判断して、原子レベルでの真の接触が得られていると考えられる。試料としては、先端半径5.0 μ mと11.0 μ mのダイヤモンドのチップとCu, Fe, Alの真空蒸着面を用いた。真空蒸着は、真空度 1.3×10^{-3} Paで行ったが、Feの場合は蒸着中の雰囲気の影響が大きかったため、真空度 1.3×10^{-6} Paで真空蒸着した後、その場で相互作用力の測定を行った。相互作用力の測定は、Arイオンエッチングを加速電圧1.6KVで30分間行った後、いずれも 6.5×10^{-7} Pa以下の超高真空中で行った。

図7.5に相互作用力のチップ先端半径依存性を示し、表7.3に相互作用力の測定値を γ_0 で整理した結果を示す。図7.5からわかるように、超高真空中でのダイヤモンドとの相互作用力の大きさは $Cu < Fe < Al$ となり、切削の場合のすくい面摩擦係数の大きさの傾向と一致している。このように、摩擦係数と相互作用

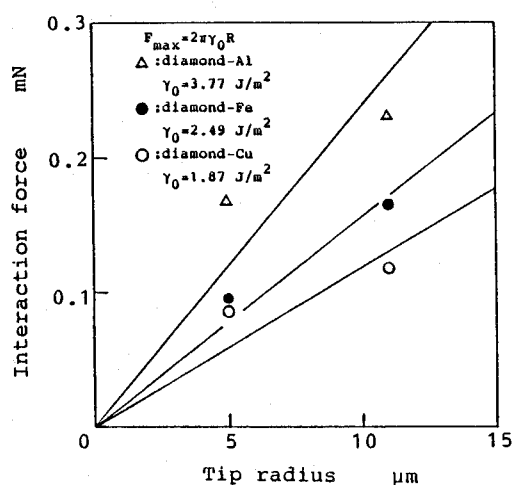


図7.5 ダイヤモンドと金属間の相互作用力のチップ先端半径依存性

表7.3 ダイヤモンドと金属間の相互作用エネルギー γ_0 の測定結果

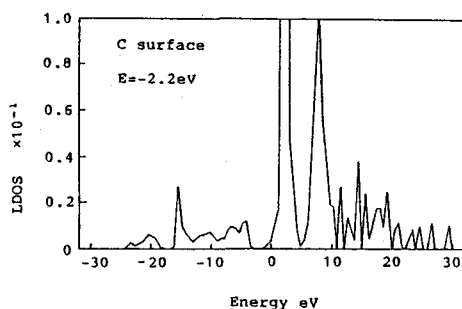
Specimen		Interaction Energy γ_0 (J/m ²)
Tip	Plate	
Diamond R= 5 μm 11 μm	Cu evaporated at 10 ⁻³ Pa	1.87
	Fe evaporated at 10 ⁻⁶ Pa	2.49
	Al evaporated at 10 ⁻³ Pa	3.77
	Fe evaporated at 10 ⁻³ Pa	0.39

力には相関があり、摩擦力も界面での原子間結合力が原因である⁵⁾と考えられる。また、Feの相互作用力は、真空蒸着時の真空度に敏感であることから、Cu、Alより炭素や酸素の影響が大きいことがわかる^{9)~12)}。

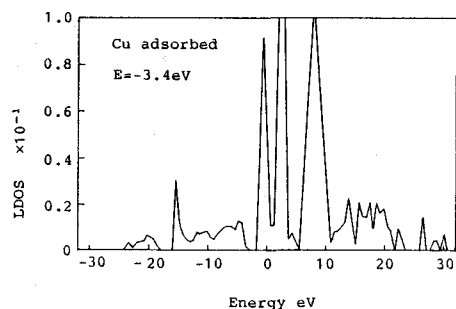
4. 接触界面の電子エネルギー状態による原子間力の考察

ところで、異種材料間の接触の場合、相互作用力を理論的に評価するためのモデルを作るには、多くの困難がある。同種材料では、凝集エネルギー・平衡原子間距離・弾性率の測定値を用いて経験的ポテンシャルを求めることで、相互作用力の手推しが可能である¹⁾。しかし、異種材料の場合は、界面での原子間結合は界面という特殊性と異種原子間の結合のため、量子力学の助けを借りなければ、その結合力の大きさの手推しは難しい。そこで、界面の電子状態をもとに異種原子間の相互作用力について考察する¹²⁾。

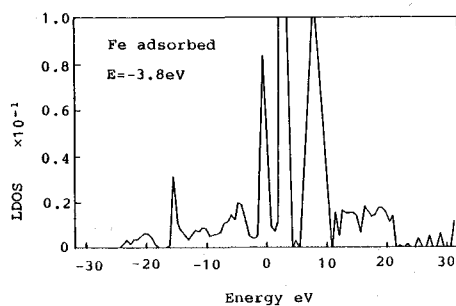
相互作用力を量子力学に基づいて求めるには、チップとプレートの接触前後の系全体のエネルギー変化を見れば良いことは明らかであるが、現実にはこのような非常に多くのしかも異なる原子からなる系のエネルギーを求め比較することは困難である。ここでは、第2章3.2の図2.16に示したように、接触の系を145個のC原子のダイヤモンドクラスター表面上に金属原子1個が吸着したモデルに単純化し、吸着原子とダイヤモンド(111)面の界面電子の局所状態密度(local density of states)を計算することによって相互作用力の大きさを考えてみる。第2章第3節で説明した経験的tight binding理論^{13) 14)}に基づきrecursion法¹⁵⁾を用いて界面電子の局所状態密度を計算した。その結果を図7.6に示す。計算に必要なtight bindingパラメータは、C原子はP.Vogl¹⁴⁾に金属原子はW.A.Harrison¹⁶⁾およびF.Herman¹⁷⁾に従った。(a)はダイヤモンド(111)表面のC原子の電子の局所状態密度で、(b),(c),(d)はそれぞれ(111)表面にCu,Fe,Al原子を1個ずつ結合させた時のCuまたはFe,Alが結合したC原子の電子の局所状態密度である。Cu,Fe,Alの結合による電子状態の変化を見ることができる。0eVが価電子帯の上端であり、0eV付近の鋭いピークが、(111)面から上に伸びているダングリングボンドの電子のエネルギー状態を示しており、(a),(b),(c),(d)の順にエネルギー値が下がっていくことがわかる。言い換えれば、ダイヤモンド表面のダングリングボンドが、金属原子と結合することによって順に安定化していくことを示している。また、Cu,Fe,Alが結合したC原子の価電子のエネルギー期待値を局所状態密度から計算した結果を表7.4に示す。



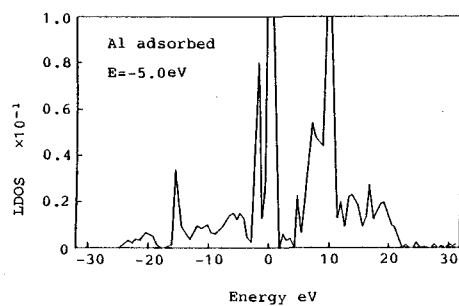
(a) ダイヤモンド表面



(b) Cu原子吸着



(c) Fe原子吸着



(d) Al原子吸着

図7.6 金属原子が吸収したダイヤモンド(111)面の電子の局所状態密度

表7.4 金属原子が吸着したC原子の価電子の平均エネルギー

Adatom	Expection of valence electoron energy
—	-2.2 eV
Cu	-3.4 eV
Fe	-3.8 eV
Al	-5.0 eV

金属原子が吸着していないダイヤモンド(111)面の表面電子のエネルギー値は -2.2eV となり、Cu, Fe, Alが結合すれば、その表面電子のエネルギー値はそれぞれ -3.4eV , -3.8eV , -5.0eV となる。つまり、 $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Al}$ となり、Alに結合したC原子の価電子がエネルギー的に最も低く、その場合が最も安定していることを示している。このことから、 $\text{Cu} < \text{Fe} < \text{Al}$ の順でダイヤモンドと金属間の相互作用力の測定値が大きくなったことを説明できる。

結論として、ダイヤモンドと金属表面間の相互作用力は、原子吸着モデルを用いて、界面電子の局所状態密度を計算することによって定性的に評価できることがわかった。

5. 結 言

ダイヤモンド工具を用いた金属の切削における工具すくい面摩擦係数と、超高真空中のダイヤモンドと金属表面間の相互作用力を測定した。さらに、原子吸着モデルによるダイヤモンドと金属の界面電子の局所状態密度を計算し界面電子のエネルギー状態から表面原子間の結合力について考察することによって、以下の結論を得た。

- (1) ダイヤモンド工具によってCuとFe, Alを真空中で二次元微小切削した場合、工具すくい面の摩擦係数は、それぞれ0.18, 0.30, 0.36となった。
- (2) 超高真空中で清浄な表面のダイヤモンドとCu, Fe, Al間の相互作用力のチップ先端半径依存性を測定し、相互作用エネルギー γ_0 を求めるとそれぞれ1.87, 2.49, 3.77J/m²となった。
- (3) (1), (2)の結果から、ダイヤモンドと金属間の切削における工具すくい面の摩擦係数と超高真空中での相互作用力の大きさは、 $\text{Cu} < \text{Fe} < \text{Al}$ となり一致した。このことから、切削中のすくい面での摩擦現象は、ダイヤモンドと金属表面原子間の結合力（化学結合力）が原因であることがわかった。
- (4) ダイヤモンド表面の金属原子吸着モデルによって、界面の電子状態を計算すると、界面電子のエネルギーの大きさは、 $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Al}$ となり、Alと結合した場合が最も安定した。このことから、 $\text{Cu} < \text{Fe} < \text{Al}$ の順でダイヤモンドとの結合力が大きいと結論でき、この方法によって表面原子間の結合力

の大きさを評価できることを明らかにした。

参考文献

- 1) 森 勇蔵, 杉山和久, 遠藤勝義, 後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第1報) - 界面エネルギーの原子論的評価, 精密工学会誌, 52, 10(1986)129.
- 2) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第2報) - 超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域, 精密工学会誌投稿中
- 3) Y.Mori, K.Yamauchi and K.Endo: Elastic emission machining, Precision Eng., 9(1987)123.
- 4) Y.Mori, K.Yamauchi and K.Endo: Mechanism of atomic removal in elastic emission machining, Precision Eng., 10(1988)24.
- 5) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏: 摩擦力の原子論的考察(第1報) - 原子間相互作用に基づく摩擦の概念, 精密工学会誌, 56, 4(1990)79.
- 6) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏: 摩擦力の原子論的考察(第2報) - 弾性接触状態における摩擦力の測定, 精密工学会誌投稿中
- 7) 井川直哉: 切削加工の精度限界, 機械の研究, 24, 12(1972)1545.
- 8) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏, 後藤英和: ダイヤモンドと金属の表面原子間の結合力に関する研究, 精密工学会誌投稿中
- 9) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 杉山和久: 固体表面間の相互作用力に関する研究 - 異種材料間の相互作用力の測定, 昭和62年度精機学会春季大会学術講演会論文集, (1987)223.
- 10) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 杉山和久, 豊田洋通: 固体表面間の相互作用力に関する研究, 精密工学会昭和62年度関西地方定期学術講演会論文集, (1987)13.

- 11) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 豊田洋通: 固体表面間の相互作用力に関する研究, 精密工学会昭和63年度関西地方定期学術講演会論文集, (1988)119.
- 12) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 豊田洋通, 西沢慶太郎: 固体表面間の相互作用力に関する研究—ダイヤモンドと金属間の相互作用力, 1989年度精密工学会秋期大会学術講演会論文集, (1989)3.
- 13) D.J.Chadi and M.L.Cohen: Tight-Binding Calculation of the Valence Bands of Diamond and Zincblend Crystals, Phys.Stat.Sol., B68, (1975) 405.
- 14) P.Vogl, H.P.Hjalmarson and J.D.Dow: A Semi-Empirical Tight-Binding Theory of the Electronic Structure of Semiconductors, J.Phys.Chem. Solids, 44,5 (1983) 365.
- 15) R.Haydock: The Recursive Solution of the Schrodinger Equation, Sol. Stat. Phys., 35 (1980) 215.
- 16) W.A.Harrison著, 小島忠宣, 小島和子, 山田栄三郎訳: 固体の電子構造と物性, 現代工学社 (1983)
- 17) F.Herman and S.Skillman: Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Inc., (1963)

第8章 水中における固体表面間の相互作用力

1. 緒 言

超精密加工は、その加工単位が小さくなればなる程、工具や加工物の表面の性質が、加工現象を支配する重要な因子となってくる。たとえば、超精密研磨技術の実例であるEEM (Elastic Emission Machining) においては、工具となる粉末粒子と加工物の組み合わせの違いによって加工速度が数10倍にわたって変化する。このことから、EEMの加工機構は粉末粒子と加工物の固体表面間の相互作用力に関係すると予測される。

本章の目的は、水中における相互作用力とEEMの加工機構の関係を明らかにすることである。まず、EEMの基礎概念について説明した後、その加工方法、加工表面のSTM (Scanning Tunneling Microscope) による観察について述べる。そして、STMによる加工表面の観察結果からEEMが原子単位の加工を実現していることを示す。次に、粉末粒子と加工物の組み合わせの違いによる加工速度の違いいわゆる加工特性を明らかにする。さらに、EEMが力学的な変形・破壊現象によって加工が進行していないことを示すために、同じ粉末粒子の表面に他の材料をコーティングすることによって加工速度が変化することを示す。このことから、粉末粒子の形状や密度、力学的性質ではなく表面の材料の組成のみに加工が支配されていることを明らかにする。そして、EEMでコーティングした粉末粒子と加工物の同じ材料の組み合わせで、EEMと同じ水中で相互作用力を測定することによって、相互作用力とEEMの加工機構の関連について考察する。

2. E E M (Elastic Emission Machining)

加工とは、要求される機能を満たすような材料の形状および物性を実現するプロセスである。それは、材料を除去していく加工にしろ付加していく加工にしろ新しい表面を作ることによって可能になる。したがって、理想的な加工と

は、材料構成の最小単位である原子オーダーで形状が制御でき、物性的にもその材料が持つ本来の性質を損なわないようなものでなければならない。

この表面における形状および物性の二つの条件を満たしているのが EEM (Elastic Emission Machining)^{1)~10)} である。ここでは、EEMの基礎概念および加工方法について説明し、さらに加工面を STM (Scanning Tunneling Microscope) で観察した結果について述べる。そして、粉末粒子を表面処理した場合も含めEEMの加工特性について述べる。

2. 1 EEMの基礎概念

加工とはそれぞれなんらかの物理現象を利用するものであり、その現象で支配される精度限界というものを持つ。EEMの基礎概念およびその特徴を述べる前に、従来からの加工法について、それらの精度限界について加工を支配する物理現象の観点から考えてみる。まず、ラッピングまたはポリッシングと称する従来からの砥粒研磨加工を例に上げると、これらの加工法を支配する物理現象は、転位の運動による塑性変形またはクラック進展による脆性破壊である。このことは、これらの加工法における除去単位の限界が、転位またはクラックの空間的体積で支配されることを示しており、これを越えて原子オーダーに近づけることは、物理的に不可能である。そこで、ここでいう理想の加工を実現している例として化学研磨について考える。加工現象は、エッチャントの作用により、加工物表面の原子が原子単位で化学的に除去されてゆくのである。しかも、不必要に過大なエネルギーを与えていないため、物性的には非常に優れた表面が得られる。しかし、材料内に分布する欠陥やエッチャントの供給の不安定性により、広い面積での均一な加工が進行しにくく、加工面のうねりの制御が非常に困難である。

結論として、理想の加工を実現するために必要なことは、原子オーダーの微小な加工単位を持つ物理現象を利用しなければならないこと、そして除去が進行する際、必要以上にエネルギーを与えることなく、原子の除去が自発的に行なわれるような物理現象を利用し、それが空間的に制御可能でなければならないことである。これら二つの条件を満たし、しかも加工領域の制御が可能なもの

がEEMである。

EEMとは、二種類の固体を接触させた場合、形成された界面において相互作用力（原子間の結合力）が生じ、それらを分離するとき、一方の固体表面原子がもう一方の固体表面原子を除去する場合があります、この現象を加工に応用したものを称している。具体的には、サブミクロン以下の粉末粒子を加工表面に無荷重状態で供給し、それを運動させることにより、上述の現象で加工表面の原子を除去して行くものである。つまり、粉末粒子の固体表面の反応性を利用した化学研磨である。このとき、加工領域は粉末粒子と加工面が接触し原子間結合が生じた部分に限られ、深さ方向の加工単位も原子オーダーになる。

2. 2 EEMの加工方法

EEMを実現するためには、化学研磨におけるエッチャントと同様の働きをする粉末粒子を、加工物上の各点に安定にしかも力学的な変形、破壊現象が生じないように供給しなければならない。ここでは、EEMの数値制御加工も可能な粉末供給法について述べる。これを模式的に示したのが図8.1である。粉末粒

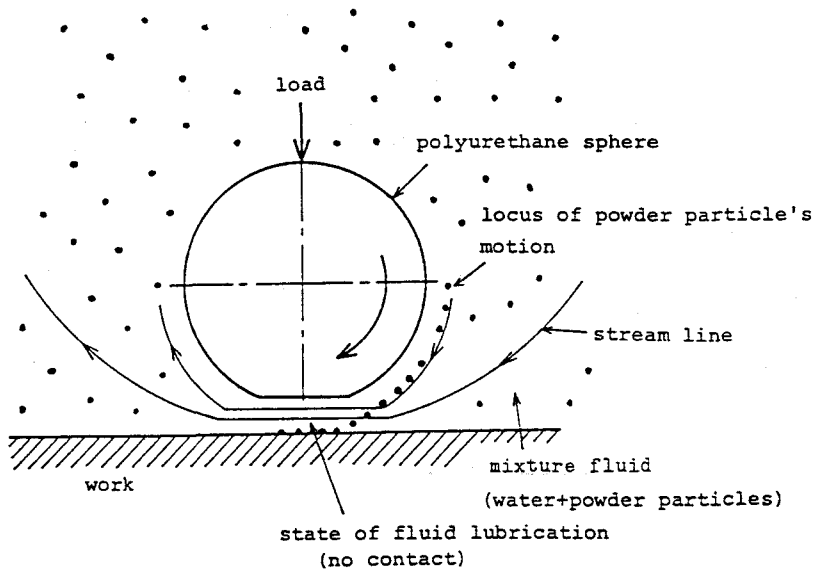


図8.1 EEMにおける粉末供給法の一例

子を一様に懸濁した液中で低弾性体であるポリウレタン球を回転し、それを工作物に近づけたときに生じる流体軸受けの流れを用いて、懸濁液中の粉末粒子を加工物表面の微小領域（直径1～2mm）に作用させ加工を行なう。このとき、流体膜は荷重と流体の動圧とのつり合いにより、約 $1\mu\text{m}$ で一定に保たれ、これよりも十分に小さい $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒径の粉末粒子を用いることにより、回転球と直接接触する通常のラッピング的な加工現象を防ぐことができる。そして、粉末粒子作用時に発生する加工物の応力場は弾性域であり、転位の発生、運動を促すような余分なエネルギーを与えることはない。本方法を用いることにより、流量が一定になることから、単位時間当たりの作用粉末数を一定にすることができる。これにより、各点での加工量はその点での加工時間により決定され、各点で加工時間つまり送り速度を制御しながらポリウレタン球を加工域全域に渡って走査すれば、任意の形状の加工が行なえる。実際、数値制御加工することによって、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の形状精度で、表面あらさは図8.2に示すようにタリステップの分解能 0.5nm 以下の幾何学的に完全な鏡面を得ている。

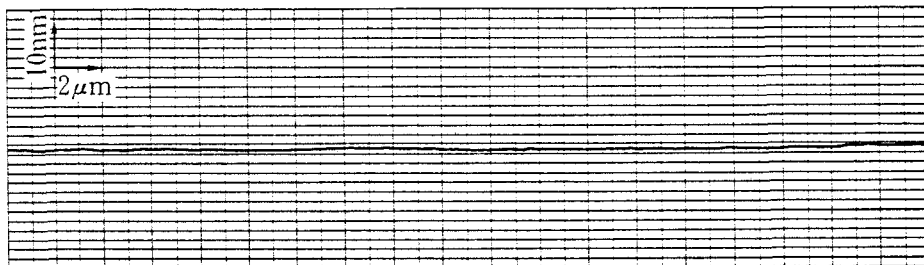


図8.2 EEM加工面の表面あらさ曲線（タリステップ：分解能 0.5nm ）

2. 3 EEM加工表面のSTMによる観察

EEMは、原子オーダの幾何学的構造（表面あらさ）を問題とするまでになり、図8.2で示したように既存の表面あらさ測定装置では評価が不可能である。そこで、原子オーダの空間分解能をもつSTM(Scanning Tunneling Microscope)を製作し^{11)～13)}、EEM(Elastic Emission Machining)による加工表面を観察し、これまで不可能であった表面微細構造を明らかにする^{14)～17)}。

2.3.1 測定装置

図8.3～8.5に、製作したSTM装置本体およびX,Yステージ、Z方向のチップと試料間のトンネル電流を制御する機構の概略を示す。装置本体は、図8.3に示すようにステンレス鋼を放電加工したX,Yステージと支柱をボルトで締結することによって、各部が固有振動数5KHz以上となる高剛性を実現した。測定時には、固有振動数2.5Hzのオイルダンパーの上に設置することによって、外部からの振動を除去している。走査用X,Yステージは、図8.4に示すように、弾性ヒンジ機構により圧電素子の変位を1/5倍して、0.24nm/Vの変位を与えている。走査範囲は、最大1 μ m $\times$ 1 μ mである。Z方向のトンネルギャップを制御する部分は、図8.5のようにXステージの下に圧電定数が1.2nm/Vの円筒型圧電素子を付け、粗動用インチワーム（Burleigh社,UHVC-100）を介して、直径0.2mmのAu線を電界研磨して製作したチップを取り付けている。また、超高真空中または大気中での測定が可能になっているが、本研究での加工面の観察は大気中で行っている。

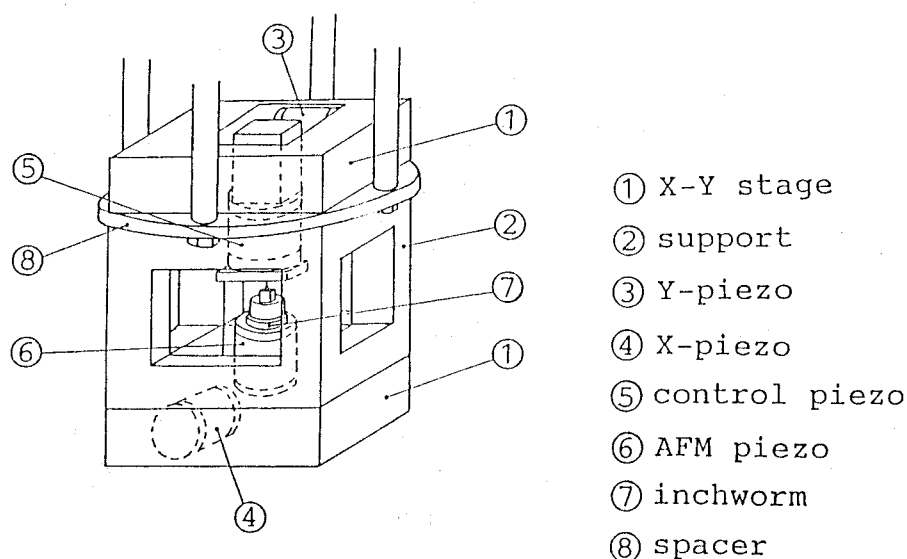


図8.3 STM 装置本体の概略

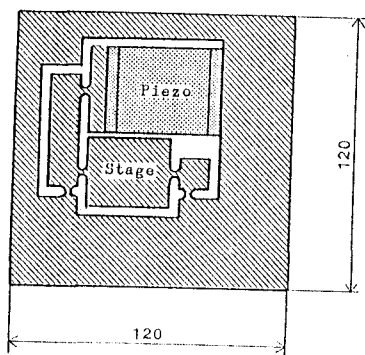


図8.4 X,Yステージ

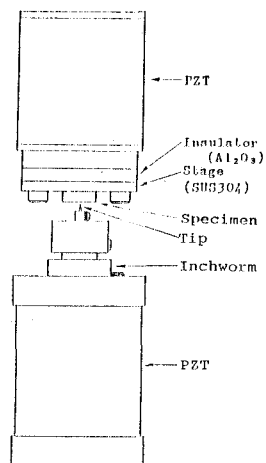


図8.5 Z方向のトンネルギャップ制御機構

まず、本装置で原子オーダーでの形状測定が可能なことを確認するために、HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) の表面を大気中で観察した。走査範囲は $2\text{nm} \times 2\text{nm}$ で、チップ電圧 -100mV 、トンネル電流 1nA で観察した結果を図8.6に示す。

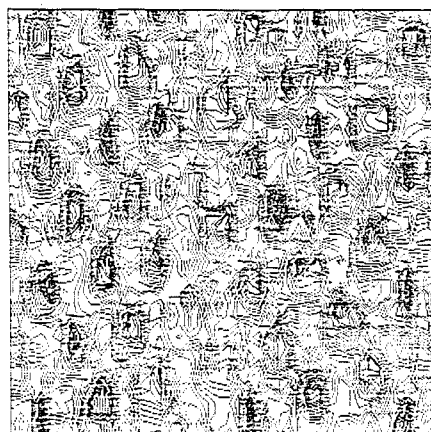
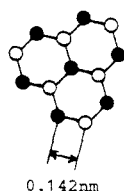


図8.6 HOPG表面原子像のSTM観察 (走査範囲: $2\text{nm} \times 2\text{nm}$, チップ電圧: -100mV , トンネル電流: 1nA)

オーダの分解能を有することがわかる。また、測定は走査速度7 nm/secで行い、全測定時間が12secであることと像の歪から考えて、0.01 nm/sec程度の温度ドリフトがあることがわかった。

2.3.2 測定結果および考察

ここでは、製作したSTMを用いてEEMによって加工されたTiCとSiの表面を観察した結果について述べる。また、比較のために、化学研磨をしたTiCとメカノケミカルポリッシングしたSiも同時に測定する。

まず、TiCの化学研磨とEEMによる加工表面を観察した。試料としたTiCは、Mo基板上にCVDで成膜したものである。化学研磨は、EEMによって加工した表面を、 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$ の研磨液で、室温で10分間行った。図8.7、8.8にTiCを化学研磨およびEEMで加工した表面をSTMで観察した結果を示す。化学研磨とEEMで加工した表面のあらさの最大値(P-V値)は、それぞれ4.2 nm、0.9 nmである。これらの結果から、化学研磨面には、微細な数10nm程度のピットが存在しているが、EEM加工された表面においては、このようなピットは存在せず原子オーダで平坦であることがわかる。これは加工機構の違いから生じるもので、化学研磨では、表面に存在する転位や空孔等の欠陥から選択的に加工が進行するため、表面にミクロな凹凸が形成されるのに対し、EEMでは、加工が欠陥に依存せず進行するため、ミクロにみても平坦な表面が得られると考えられる。

次に、Siの前加工面であるメカノケミカルポリッシング（市販品）とEEMによる加工表面を観察した。試料としたSiの比抵抗は、 $0.01\Omega\text{ cm}$ である。一般に、Siの表面には絶縁性の高い酸化膜があるため、STMによる観察は困難である。そこで、加工表面を1%HF水溶液によって1min洗浄し¹⁸⁾、酸化膜を除去することによって、大気中でも数時間にわたって安定したSTMの観察を可能にした。図8.9、8.10が、SiをメカノケミカルポリッシングとEEMにより加工した表面をSTM観察した結果である。メカノケミカルポリッシングとEEMで加工した表面あらさのP-V値は、それぞれ2.2nm、0.5nmである。SiでもEEM加工された表面においては、原子オーダで平坦であることがわかる。しかし、SiをSTMで観察した結果には電子状態の影響が大きいために、図8.10の結果だけで形状を判断するこ

とはできない。

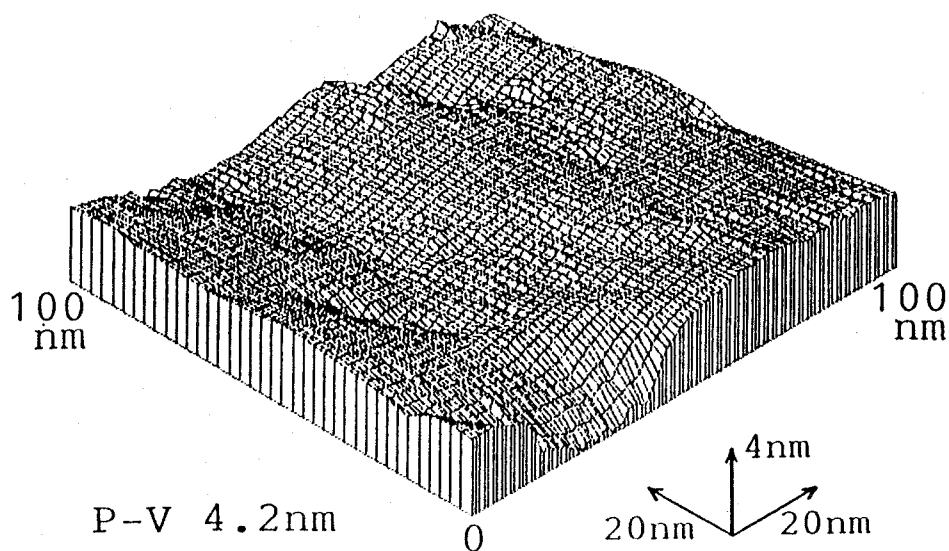


図8.7 TiC化学研磨面のSTM観察（研磨液， $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$ ，室温）

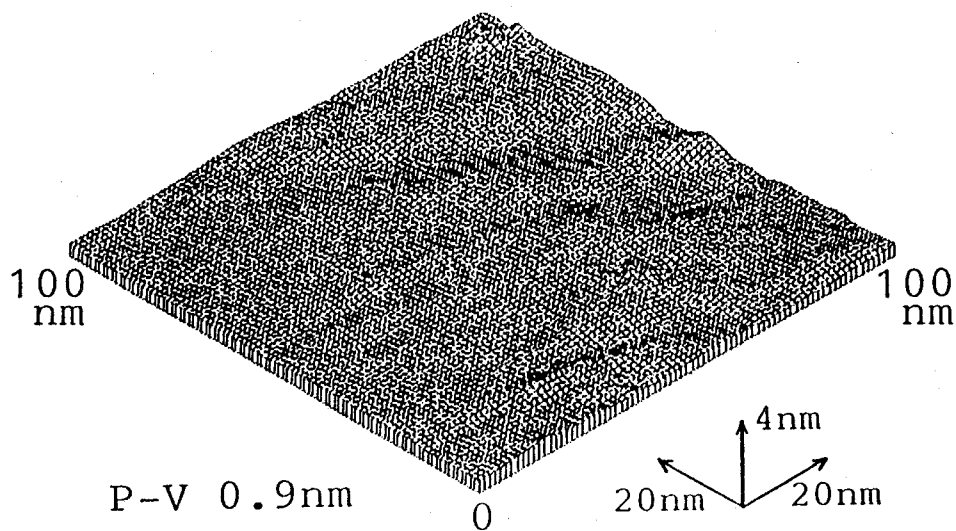


図8.8 TiCのEFM加工面のSTM観察

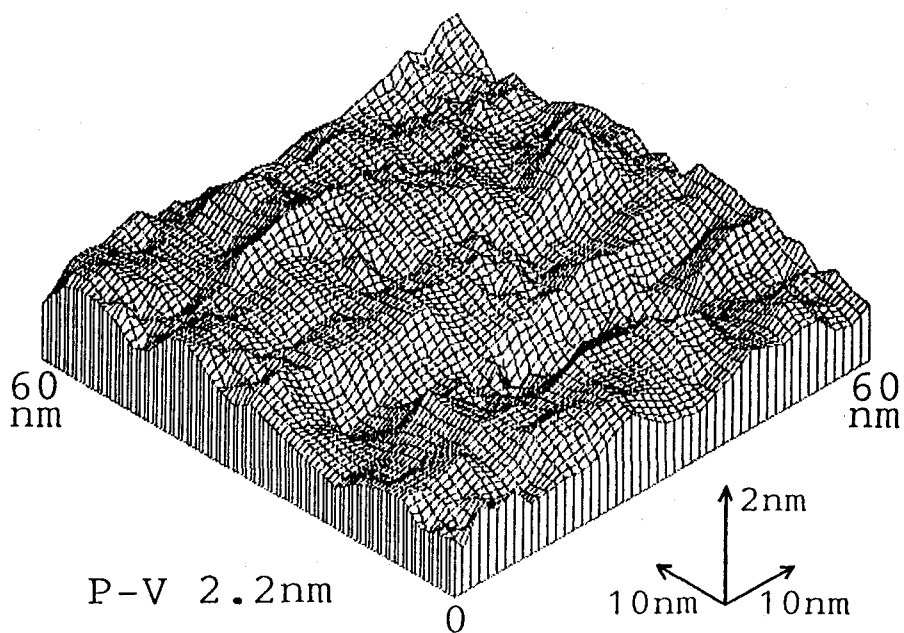


図8.9 Siのメカノケミカルポリッシング面のSTM観察

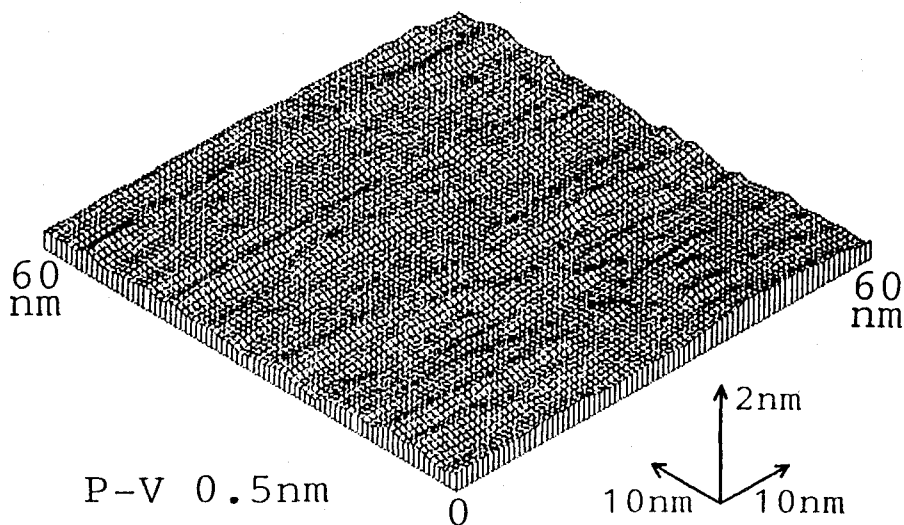


図8.10 SiのEEM加工面のSTM観察

STMによりEEMの加工表面を観察したところ、これまでの表面観察手段では検出できなかった表面の微細構造を明かにし、EEMによる加工表面は、原子オーダーでも平坦であることを示した。

2. 4 EEMの加工特性

EEMとは、2種類の固体が接触した場合、形成された界面において相互作用力（原子間の結合力）が生じ、それらを分離するとき一方の固体表面原子がもう一方の固体表面原子を除去する現象を応用したものである。したがって、その加工特性は、粉末粒子と加工物の材料の組み合わせや表面原子の状態に大きく依存することが予想される。

そこで、粉末粒子と加工物の材料の種々の組み合わせで加工速度の測定を行った。粉末粒子として直径 $0.1\mu\text{m}$ の ZrO_2 （単斜晶系）を用い、加工物としては、 $\text{Si}(100)$, $\text{Si}(111)$, $\text{Ge}(100)$, $\text{GaAs}(100)$, フロートガラスを用いた場合の加工速度の測定結果を図8.11に示す。

ZrO_2 系粉末は、 Si に対しては大きな加工速度を持つが、これに対して GaAs を加工物とした場合、 Si と比較して数％程度の加工速度しか示さない。粉末粒子は、すべて ZrO_2 で同じであり、前加工面は同じ $0.1\mu\text{m}$ の粉末による液中ラッピングによって仕上げていることから、加工物の強度等の力学的性質に依存しない。したがって、この加工速度の違いは、界面での相互作用力の違いによるものであると考えられる。さらに、加工物を Si

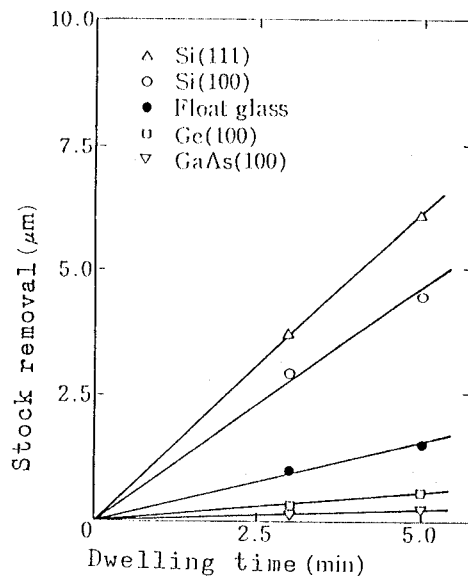


図8.11 ZrO_2 の粉末粒子で種々の材料をEEM加工した場合の加工速度

表8.1 種々の粉末粒子によるフロートガラス、Si(111)のEEMの加工速度

Particle	Density (g/cm ³)	Particle size (μm)	Stock removal (μm)	
			Float glass	Si(111)
α-Al ₂ O ₃	3.98	0.6	0.27	0.06
γ-Al ₂ O ₃	3.72	0.6	0.03	0.03
ZrO ₂	5.56	0.6	0.12	1.07
W	19.3	0.5	0.01	0.06
WC	15.6	0.6	0.01	0.62

とフロートガラスとして、粉末粒子の材料をα-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, ZrO₂, W, WCとした場合のそれぞれの組み合わせによる加工速度の測定結果を表8.1に示す。ここで注目すべきことは、粉末粒子としてα-Al₂O₃を用いたとき、加工物をSiとしたときに較べ、フロートガラスの方が加工速度は約4倍大きい。これに対して、ZrO₂粉末を用いたときは、Siの方が約9倍上回っている。つまり、粉末材料の加工物に対する加工能力は、その組み合わせによって非常に広い範囲で変化する。このような材料の組み合わせによる加工速度の大きな違いはラッピング等の力学的作用による加工現象では観察されない。したがって、EEMの加工機構が界面での相互作用力によるものであることが予測できる。

2. 5 粉末粒子の表面処理と加工特性

EEMの加工速度は、粉末材料と加工物材料との組み合わせにより図8.11、表8.1のように大きく変化する。しかし、この結果が純粋に粉末粒子表面の材料の組成が変わったことによるものか、あるいは粉末粒子の形状や密度、力学的性質の変化によるものかを厳密に判断することは困難である。そこで、EEMの加工機構を明らかにしようとするならば、形状や密度、力学的性質は同じで表面の組成だけが異なる粉末粒子で加工速度を比較する必要がある。このような

粉末粒子は、その表面に数原子層程度の厚さの薄膜のコーティングによってのみ作製が可能である。また、必要な材料を薄膜として粉末表面に数原子層表面処理することが可能であれば、一般の化学研磨でエッチャントを選択するように最適な粉末の表面を得ることができ、EEMの応用範囲も大きく広がる。ここでは、まずサブミクロンオーダの粉末粒子に必要な材料を表面処理できる装置について説明し、これにより表面処理した粉末を用いてEEM加工を行い、その加工特性について述べる¹⁹⁾。

2.5.1 粉末粒子の表面処理装置

EEMで用いるような超微細粉末粒子は、本来極めて凝集しやすいものであり、堆積した状態では二次粒子を形成しているのが普通である。そのため、そのまま表面処理したのでは、凝集した粉末に処理したことになり、粉末粒子一つ一つに均様な薄膜をつけることはできない。したがって、何らかの方法で凝集した粉末粒子を分散させ、その状態で処理する必要がある。また、粉末粒子を高温にさらすと焼結や表面物性の変化などの問題が生じるた

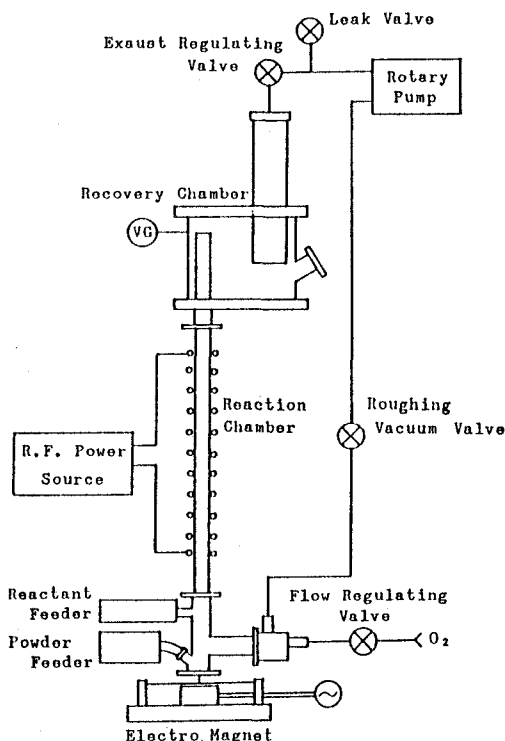
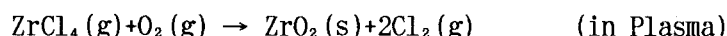
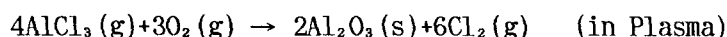


図8.12 粉末粒子の表面処理装置の概略

め、できる限り低温で処理しなければならない。さらに、任意の加工物に対して最適なEEM加工を行なおうとすると多種の粉末粒子を作製する必要がある。そのため、コーティング材料に多くの種類が選べる処理方法を用いることが望ましい。この条件を満たすように、キャリアガス中に一様に分散した粉末をプラズマ CVDにより表面処理することにする。図8.12に装置の概略を示す。

図8.12の装置で、表面に他の物質を薄膜としてコーティングした粉末粒子を作製し、EEMの加工特性を測定する。加工物としてSiを選び、EEMの加工速度が大きな Al_2O_3 と ZrO_2 を、 SiO_2 に表面処理することにした。このことから、加工速度の小さな SiO_2 に Al_2O_3 , ZrO_2 を表面処理することで、加工速度が大きくなることが予想される。次に、プラズマ中で膜が成長するときの化学反応式を示す。



この反応で用いられるような塩化物は大抵の金属に対して存在するので、キャリアガスとして O_2 を用いることにより、同様の反応によって表面に酸化物を成長させることが可能である。したがって、ある加工物に対してEEM加工を行うとき、それを加工するのに必要な酸化物の粉末を作製できる。処理時間については、反応速度から考えて表面数原子層が表面にコーティングされる程度に設定する。

2.5.2 表面処理をした粉末粒子によるEEMの加工特性

2.5.1に従い粉末粒子の表面処理を行ない、 ZrO_2 , Al_2O_3 で表面処理された SiO_2 粉末粒子および未処理の SiO_2 粉末粒子を用いてEEM加工を行なった。加工物としてはn型Si(111)を用い、加工後の表面形状を表面あらさ計により測定し、その結果から加工速度を算出した。その結果を図8.13に示す。また、これと比較するため、 SiO_2 粉末、 Al_2O_3 粉末、 ZrO_2 粉末の加工速度を図8.14に示す。図8.13からわかるように Al_2O_3 で表面処理した SiO_2 粉末粒子は未処理の粉末粒子の加工速度と較べて約7倍、 ZrO_2 を表面処理したものは約60倍もの加工速度を

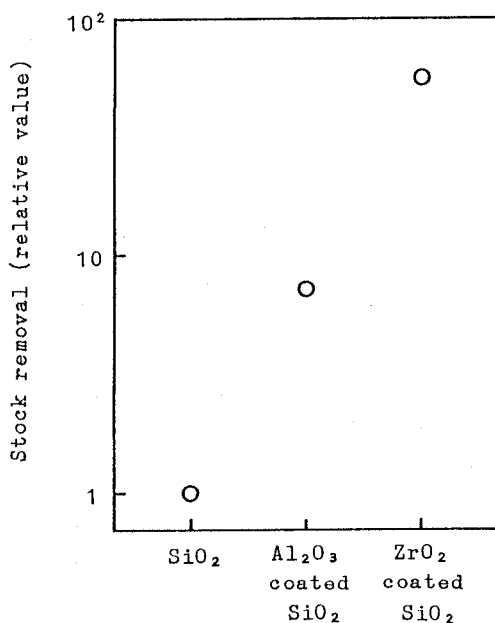


図8.13 表面処理した粉末粒子による
Si(111)の加工速度

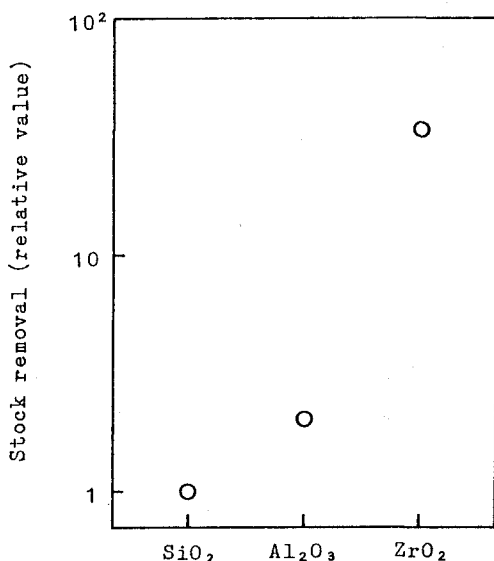


図8.14 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ 粉末粒子
によるSi(111)の加工速度

示す。そして、その加工速度の大きさの傾向は、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂粉末そのものを用いた場合と一致している。この結果から、加工特性の大きな変化は、粉末粒子表面の材料の組成のみに依存することが結論できる。そして、EEMの加工機構が界面での相互作用力によるものであると言える。さらに、粉末表面に所定の薄膜を形成することにより、任意の材料に対して加工能率の高い粉末を作製することが可能になり、EEMの応用範囲を広げる技術となる。

3. 水中における固体表面間の相互作用力の測定方法

ここでは、相互作用力とEEMの加工機構の関係を明らかにするために、EEMが行なわれる水中で相互作用力を測定する方法について説明する。

3. 1 水中における相互作用力の測定装置

測定装置は、片持ちはり（cantilever）を主とする相互作用力の検出部および微小送り装置、防振台からなる。まず、水中における相互作用力の測定装置の概略を図8.15に示す。チップとプレート間に相互作用力が働くとその力に比例して図8.16に示すようになりん青銅の片持ちはりがたわむ。このとき、はりに生じるひずみを半導体ひずみゲージで検出することによって相互作用力を測定する。この片持ちはりによって $0.1\mu\text{N}$ オーダの力の測定が可能である。チップとプレートを接触・分離させるためのプレートの微小送り装置は、試料台の弾性変形を利用して行なっている。水中での相互作用力は $0.1\mu\text{N}$ 以下と非常に小さいため、装置全体を固有振動数15Hzの防振台のうえに乗せ、徹底した防振対策を施した。また、水中での測定において水面での表面張力の影響を除くために、相互作用力の検出部および試料をすべて水中に収め、密閉した容器の中で測定した。

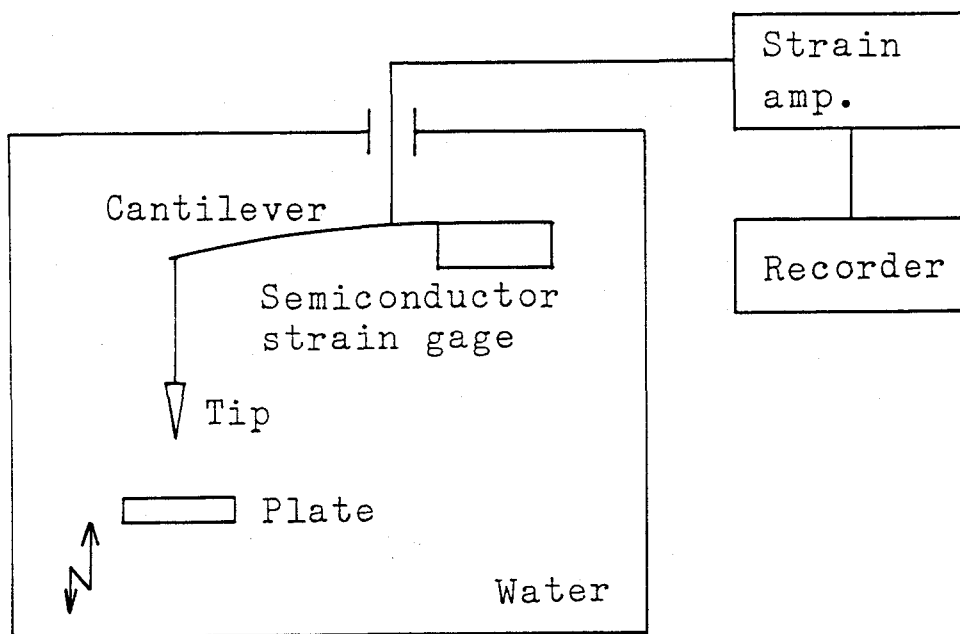


図8.15 水中における相互作用力測定装置の概略

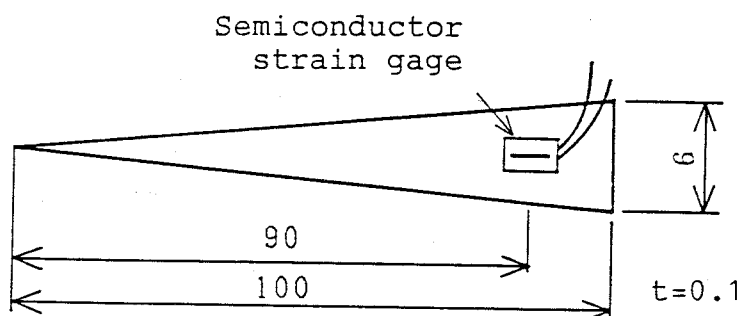


図8.16 相互作用力検出用片持ちはり

3. 2 試料および超純水

ここでは、EEMの加工機構と相互作用力の関連を明らかにするために、水中での相互作用力を測定する。そこで、プラズマCVDによる粉末の表面処理に用いた材料である SiO_2 と Al_2O_3 , ZrO_2 をチップの試料に、n型Si(100)をプレートの試料に選んだ。チップの場合は、第5章に述べた SiO_2 チップに Al_2O_3 , ZrO_2 を真空蒸着したものを試料とした。また、水中での相互作用力は大気中と比較しても非常に小さいので、測定する相互作用力の絶対値を大きくするためにチップ先端半径は $20\sim 100\mu\text{m}$ とした。プレートの場合は、n型Si(100)を1%HF水溶液で化学研磨によって表面の酸化層を除去し、超純水中に保存したものを試料とした。

水中での相互作用力の測定では、測定の環境である水が重要な役割を果たす。ここでは、蒸留水をさらに活性炭フィルターおよびイオン交換フィルターを通して得られた超純水を用いた。水に含まれるイオンの濃度は、電気伝導度から測定することが可能である。 CO_3^{2-} イオンの場合、 $1\mu\text{V}/\text{cm}$ が約20ppbに相当する。なお、純水の理論電気伝導度は 18°C で $0.0415\mu\text{V}/\text{cm}$ （抵抗率では $24.1\text{M}\Omega\text{cm}$ ）である。測定は、すべて密閉容器の中で行なうことにより $0.5\mu\text{V}/\text{cm}$ （抵抗率では $2\text{M}\Omega\text{cm}$ ）以下の電気伝導度を持つ超純水中で行なった。

4. 水中における固体表面間の相互作用力とEEMの加工機構

まず、水中での相互作用力の測定結果について述べる。図8.17にSiO₂チップとn型Si(100)プレート間の相互作用力の測定結果を示す。これまでの大気中、超高真空中の相互作用力の測定結果と同様に相互作用力はチップ先端半径に比例することから、 $F_{max} = 2\pi \gamma_0 R$ で整理できることがわかる。表8.2に、チップとしてSiO₂, Al₂O₃, ZrO₂を、プレートとしてn型Si(100)を用いた場合の相互作用力の測定結果を γ_0 で整理した値を示す。この結果からわかるように、相互作用力の大きさの絶対値は大気中の1/1000程度と極端に小さい。したがって、これまでのように表面原子間の結合力を直接測定しているのではないと予測される。また、チップとSiプレート間の組み合わせにおける相互作用力の大きさは、

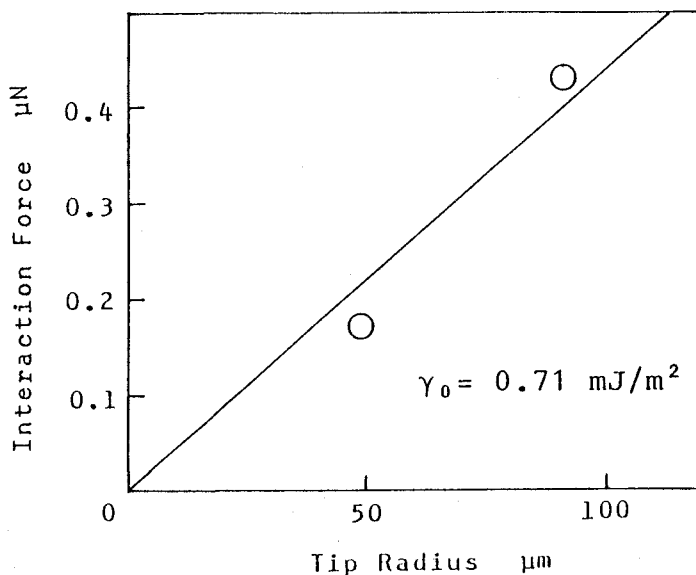


図8.17 SiO₂チップとSi(100)プレート間の相互作用力

表8.2 水中における相互作用力の測定結果

Tip	Plate	γ_0 mJ/m ²
SiO ₂	n-Si(111)	0.71
Al ₂ O ₃ on SiO ₂	n-Si(111)	0.29
ZrO ₂ on SiO ₂	n-Si(111)	0.08

$\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2$ となり、EEMの加工速度の大きさの順である $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2$ の逆の傾向となった。つまり、EEMの加工速度が大きい ZrO_2 と Si 間での相互作用力が最も小さい。

以上の測定結果から、相互作用力とEEMの加工機構の関係について考察してみる。EEMの加工機構は前節で述べたように粉末粒子の表面による加工物表面の化学研磨である。つまり、粉末と加工物表面第1層の原子間に化学結合が生じると、その影響で加工物表面の第1層と第2層の原子間の結合力が減少して加工物表面の第1層が粉末と結合したまま除去されることによって加工が進行している。したがって、水中での相互作用力は、チップとプレートの表面第1層原子間の結合力を測定しているのではなく、プレートの表面第1層と第2層の原子間の弱められた結合力を測定していると推定される。その結果、加工速度が大きい ZrO_2 と Si 間での相互作用力が小さく表われたと考えられる。すなわち、水中でのチップとプレートの接触界面ではEEMの加工機構と同じ現象が生じていると考えられる。このことから、水中での相互作用力を測定することによって、EEMの加工速度を予測することができ、任意の加工物に対する最適な粉末材料を選ぶことが可能になる。

5. 結 言

相互作用力とEEMの加工機構の関係を明らかにするために、EEMの粉末粒子と同じ材料の組み合わせで水中での相互作用力の測定を行ない以下の結論を得た。

- (1) EEMの加工表面をSTMで観察することによって、加工表面は原子レベルでも平坦であり、加工単位が原子オーダーであることを明らかにした。
- (2) EEMにおいては、粉末粒子と加工物の種々の組み合わせの違いによって、加工速度が大きく変化することを示した。
- (3) SiO_2 粉末粒子の表面に Al_2O_3 、 ZrO_2 をコーティングすることによって加工物 Si に対する加工速度が変化することがわかった。そして、加工速度の大きさは、 $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2$ となり、コーティングしていない SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 そのままの粉末粒子の加工速度の大きさの傾向と一致した。
- (4) (3)の結果から、EEMの加工速度は、粉末粒子の形状や、密度、力学的性

質には依存せず、表面の材料の組成のみに依存することがわかった。

- (5) EEMの粉末粒子の表面処理と同じ材料の組み合わせ、すなわちチップ SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 をプレートにSiを選び、水中における相互作用力を測定した。その結果、相互作用力の大きさは $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2$ となり、EEMの加工速度と反対の傾向となった。
- (6) (5)の結果から、水中での相互作用力は、チップとプレートの表面第1層原子間の結合力を測定しているのではなく、プレートの表面第1層と第2層の原子間の結合力を測定していると推定され、水中における相互作用力はEEMの加工機構と同じ現象によって支配されていることがわかった。

参考文献

- 1) 森 勇蔵, 津和秀夫, 杉山和久: EEM(Elastic Emission Machining)の基礎研究(第1報) - 極微量弾性破壊の概念とその可能性, 精密機械, 43,5(1977)542.
- 2) 森 勇蔵, 井川直哉, 奥田 徹, 杉山和久, 山内和人: EEM(Elastic Emission Machining)による超精密数値制御加工法 - 流体の挙動と膜厚分布, 精密機械, 49,11(1983)1540.
- 3) 森 勇蔵: Elastic Emission Machiningとその表面, 精密機械, 46,6(1980)659.
- 4) Y.Mori, K.Sugiyama and T.Okuda: Numerically Controlled Elastic Emission Machining, Proc.3rd Int.Conf.Prod.Engg., (1977)337.
- 5) 森 勇蔵, 井川直哉, 杉山和久, 奥田 徹, 山内和人: EEM(Elastic Emission Machining)の基礎研究(第2報) - 応力場から見た格子欠陥の発生、増殖の可能性, 精密機械, 51,6(1985)1187
- 6) 森 勇蔵, 山内和人: 原子の大きさに迫る加工, 精密機械, 51,1(1985)12.
- 7) 森 勇蔵, 山内和人, 遠藤勝義: Elastic Emission Machining, 精密工学会誌, 55,3(1989)46.
- 8) Y.Mori, K.Yamauchi and K.Endo: Elastic emission machining, Precision

- Eng.,9(1987)123.
- 9) Y.Mori,K.Yamauchi and K.Endo: Mechanism of atomic removal in elastic emission machining,Precision Eng.,10(1988)24.
 - 10) 森 勇蔵, 杉山和久, 山内和人: Elastic Emission Machining—粉末粒子、工作物間の界面現象の解析, 昭和59年度精機学会春季大会学術講演会論文集,(1984)769.
 - 11) 森 勇蔵, 坂本正雄, 垣脇成光: 電界放出による表面特性の測定—tip-試料間の微小距離制御, 昭和59年度精機学会春季大会学術講演会論文集,(1984)427.
 - 12) 森 勇蔵, 杉山和久, 坂本正雄, 山内和人, 垣脇成光, 米田宗夫: 電界放出現象を利用した表面評価法の開発—製作した装置の性能, 昭和60年度精機学会秋季大会学術講演会論文集(1985)743.
 - 13) 森 勇蔵, 山内和人, 遠藤勝義, 杉山和久, 米田宗夫: 電界放出現象を利用した表面評価法の開発, 昭和61年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集(1986)547.
 - 14) 森 勇蔵, 山内和人, 遠藤勝義, 杉山和久, 米田宗夫, 和田勝男: STMによる超精密加工表面の観察, 昭和62年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集(1987)243.
 - 15) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王暉, 稲垣耕司, 長谷川 稔: STMによる超精密加工表面の観察(第2報), 1990年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集(1990)3.
 - 16) Y.Mori,K.Yamauchi,K.Endo,T.Ide,H.Toyota,K.Nishizawa,M.Hasegawa: Evaluation of elastic emission machined surfaces by scanning tunneling microscopy,J.Vac.Sci.Technol.,A8,1(1990)621.
 - 17) Y.Mori,K.Yamauchi,K.Endo,H.Wang,T.Ide,H.Goto: Observation of elastic emission machined surfaces by scanning tunneling microscopy,Technology Reports of the Osaka University, 40(1990)113.
 - 18) T.Takahagi,I.Nagai,A.Ishitani and H.Kuroda: The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching,J.Appl.Phys.64,7(1988)3516.

- 19) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 山下耕作, 西沢慶太郎, 杉山和久: 超微細粉末粒子の表面処理に関する研究－EEMへの応用, 昭和63年度精密工学会春季大会学術講演会論文集(1988)213.

第9章 大気中および超高真空中における固体表面間の摩擦力

1. 緒言

摩擦は、二固体が接触し相対運動すれば必ず生じる重要な界面現象である。それゆえ、摩擦に関する研究^{1) 2)}は古くから数多く行なわれており、その原因や機構が種々に考えられてきた。しかし、従来の研究では、摩擦を材料接触部の塑性変形や微小破壊によるエネルギー消費と理解しており、摩擦係数・摩擦仕事の意味もあいまいである。第4章では、塑性変形や破壊を伴わない弾性接触状態における摩擦現象を界面原子個々の挙動から考察し、界面原子間の結合力に基づく摩擦の概念を提案した。そして、その概念に従い摩擦仕事および摩擦力を計算し、以下のような結論を得た。(1) 弾性接触の範囲では、接触面積が一定ならば、摩擦力は荷重に影響されない。(2) fcc金属でボンド間にMorseポテンシャルを仮定した場合、摩擦力は結晶面方位に依存するが、すべり方向には依存しない。(3) fcc金属の場合、材料の種類による摩擦力の大きさの違いは臨界せん断応力とほぼ同じ傾向である³⁾。

本章では、提案した摩擦の概念の妥当性を明らかにするために、接触界面で原子間結合が発生するような清浄な表面間での微小領域、弾性接触状態における摩擦力の測定を行なう。まず、大気中でfcc金属であるCu, Ag, Auの弾性接触状態における摩擦力を測定する。さらに、接触界面で化学結合（ここでは金属結合）に基づく原子間結合が発生するように、超高真空中でArイオンエッチングしたCuの摩擦力を測定する。これらの測定結果と、第4章で得られた結論および理論的に計算した摩擦力の値を比較することによって提案した摩擦の概念の妥当性について議論する。

2. 弾性接触状態における摩擦力の測定方法

第4章で提案した原子間の相互作用に基づく摩擦の概念の妥当性を明らかに

するためには、接触部での塑性変形や微小破壊によるエネルギー消費を防ぎ、接触界面で原子間結合を生じさせ、原子間力に基づく摩擦力を測定する必要がある。そのためには、微小な垂直荷重で弾性接触状態を実現し、しかも表面あらさの影響を小さくし原子レベルで真に接触させるために微小領域で摩擦力を測定しなければならない。さらに、接触界面で原子間結合（化学結合）を発生させるには、表面の吸着層・酸化層を除去し、超高真空中で摩擦力を測定する必要がある。ここでは、大気中および超高真空中での弾性接触状態における微小な摩擦力の測定方法^{4)~8)}について述べる。

2. 1 微小摩擦力の測定方法

接触部での塑性変形や微小破壊によるエネルギー消費を伴わない弾性接触状態でかつ微小領域で摩擦力を測定するためには、微小な先端半径のチップを微小な垂直荷重で接触させ、摩擦力を測定しなければならない。本研究においては、先端半径 $15\sim 30\mu\text{m}$ のチップを表面あらさ 1nm 以下のプレートに $10\mu\text{N}$ オー

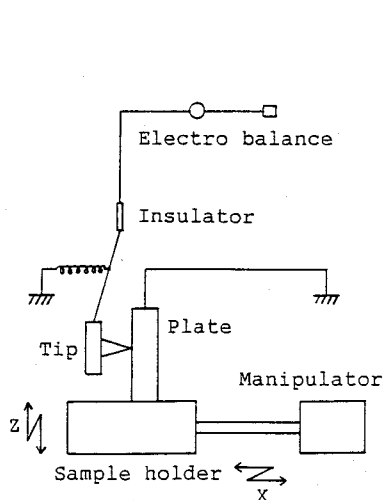


図9.1 摩擦力の測定装置の概略

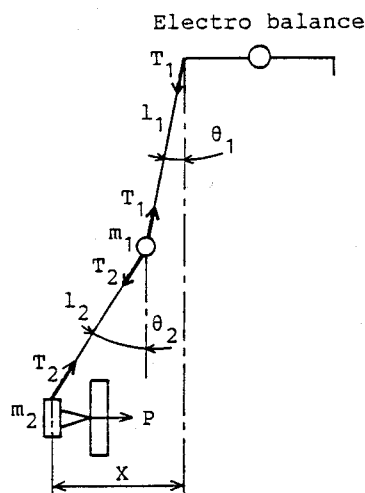


図9.2 垂直荷重と送りの関係

ダの垂直荷重で接触させ、上記の条件を満たす摩擦力の測定を行う。図9.1に摩擦力を測定する装置の概略を示す。チップとプレートを弾性接触させ、試料台を上下するときに発生する摩擦力を精密電気てんびん（Cahn社製、最高感度20nN）で測定する。垂直荷重は、マニピュレータでプレートをチップの方向に送ることによって与える。図9.2に荷重を加えるときの原理を示す。図のような状態にある場合の垂直荷重Pと、接触した位置からの送り量xの関係は次式のように表される。

$$x = l \sin \left[\tan^{-1} \left\{ \frac{P}{(m_1 + m_2)g} \right\} \right] + l_2 \sin \left\{ \tan^{-1} \left(\frac{P}{m_2 g} \right) \right\} \quad (9.1)$$

このようにして、垂直荷重は1 μ Nから数10 μ Nの範囲で与えることができる。また、安定な接触が得られるように、同じ先端半径のチップを2本並列に並べて摩擦力を測定した。プレートの上下方向の送りは、マニピュレータの弾性変形を利用して、1 μ m/secから1 μ m/minの範囲で制御することができる。実際の摩擦力の測定は、1 μ m/secの速度で行なった。

次に、接触界面で原子間結合（ここでは金属結合）を発生させるように、超高真空中で吸着層・酸化層を除去した表面間での摩擦力の測定について述べる。超高真空排気系の概略は第6章図6.5に示す。試料のチップとプレートはメインチャンバに、精密電気てんびんはサブチャンバに収め、ノズルを介して差動排気を行なう。メインチャンバはターボモレキュラーポンプと液体Heクライオポンプで排気し、サブチャンバはソーブションポンプで排気する。到達真空度は、サブチャンバが1.3 $\times 10^{-3}$ Paでメインチャンバは2.6 $\times 10^{-8}$ Paである。摩擦力の測定は、1.0 $\times 10^{-7}$ Paの真空度で行なった。

測定試料には、大気中での測定の場合、fcc金属であるCu, Ag, AuをCuの電解研磨したチップとプレートにそれぞれを500nm真空蒸着して用いた。超高真空中の測定には、電解研磨したCuのチップとプレートをArイオンエッチングをした後そのまま用いた。Arイオンエッチングは、加速電圧1.6kV, イオン電流5 μ A/cm²、エッチング時間2hourの条件で行った。第6章の図6.6に示すように、イオンエッチング後のRHEED観察から、表面酸化層が除去され清浄な表面であることは確認した。

2. 2 相互作用力と接触領域

提案した摩擦の概念の妥当性を示すためには、摩擦力の測定結果を単位面積当たりに直して評価する必要がある。そのためには、摩擦力測定中の接触面積を明らかにしなければならない。一般には、弾性接触状態である限り、垂直荷重 P がわかれば、Hertzの接触理論から接触円半径 a は次式のように求めることができる。

$$a = (K^{-1}RP)^{\frac{1}{3}} \quad (9.2)$$

ここに、 R はチップ先端半径、 K は弾性定数項で $K^{-1} = 3/4\{(1-\nu_1^2)/Y_1 + (1-\nu_2^2)/Y_2\}$ である。 ν 、 Y はそれぞれポアソン比とヤング率である。しかし、本研究のような微小な摩擦力の測定の場合、相互作用力（いわゆる付着力）⁴⁾の影響が大きく、外力として与える垂直荷重に加えて、この力が作用し結果的に接触面積が増加していることになる。したがって、垂直荷重としては、外力 P に相互作用力 F を加えた値を用い、結局接触面積 S は次式のように表わされる。

$$S = \pi a^2 = \pi \{K^{-1}R(P + F)\} \quad (9.3)$$

ここで、相互作用力は、チップを垂直につるし、プレートを水平にし、接触した後引き離す時に必要な最大の力 F_{max} として精密電気てんびんで測定できる⁴⁾。そして、外力 P が作用していない平衡状態での相互作用力 F は、 $F = F_{max}/2$ ⁵⁾となる。したがって、測定した摩擦力を F_f とすると、式(9.3)から接触面積を計算することによって、単位面積当たりの摩擦力 f は次式のようになる。

$$f = \frac{F_f}{S} \quad (9.4)$$

一方、超高真空中の測定では、相互作用力の値が大きく、外力として垂直荷重を与えなくても相互作用力だけで接触し、摩擦力が生じる。そこで、この相互作用力の影響を明らかにする必要がある。相互作用力と摩擦力の関係を明らかにするために、図9.3のように、チップを垂直につるし、プレートを傾けた場合の角度とそのときの相互作用力を測定した。その結果を図9.4に示す。

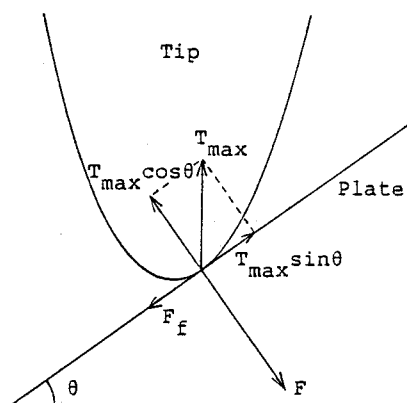


図9.3 摩擦力と相互作用力の関係

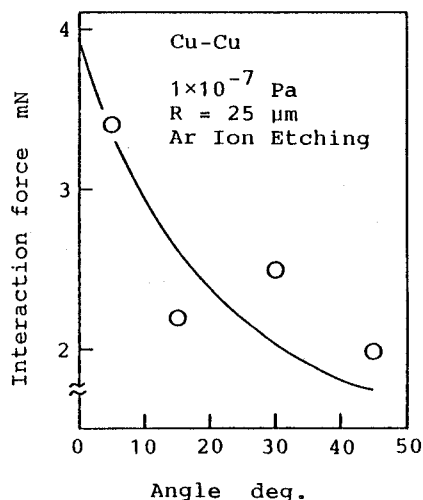


図9.4 相互作用力のプレート傾き角依存性

図9.3のような接触で、測定される値を T_{max} 、相互作用力を F 、プレートの傾きを θ として摩擦力 F_f を求めると、

$$\begin{aligned} F_f &= \mu(F - T_{max} \cos \theta) \\ &= T_{max} \sin \theta \end{aligned} \quad (9.5)$$

となる。ここに、 μ はチップとプレート間の相互作用力（垂直力） F と摩擦力 F_f の比である。この μ を図9.4の測定結果に合うように求めると $\mu = 0.5$ であった。したがって、 μ を用いることによって、摩擦力 F_f の測定から、相互作用力 F が予測でき、Hertzの接触理論を適用することで接触面積が求まる。その結果、単位面積当たりの摩擦力 f を求めることができる。

3. 大気中における摩擦力

ここでは、大気中での摩擦力の測定結果および考察について述べる。図9.5

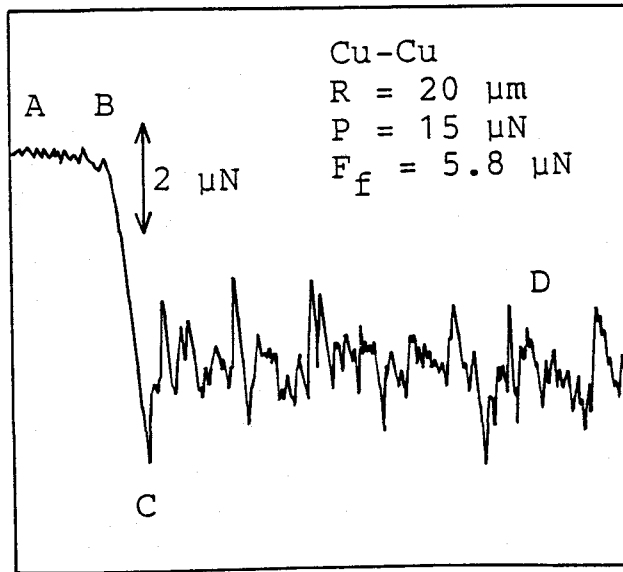


図9.5 摩擦力の測定結果の例

に摩擦力の測定結果の例を示す。

プレートを下降させるにつれ、チップとプレート間に働く力が増加して行くが、図中のBに達すると力は急激に低下し、以後はこの現象が繰り返されているのが分かる。すなわち、チップは最初プレートと共に下降して行くがBに達すると接触部は、その力に耐えられなくなり、すべりが発生する。したがって、そのすべりが発生する値BCが、摩擦力である。摩擦力測定中に、接触部で塑性変形が発生しているかどうかは、垂直荷重と摩擦力が作用している接触部の応力場をHamiltonの応力解析から計算し、最大せん断応力の分布と転位密度を考慮して判断している⁵⁾。

図9.6～9.8に、Cu, Ag, Auの蒸着膜間の単位面積当たりの摩擦力の測定結果を示す。横軸は、外力として与えた垂直荷重を示している。接触面積を求める場合は、外力として与える垂直荷重に測定した相互作用力を加え、式(9.3)から計算した。Cu, Ag, Auのチップ先端半径および相互作用力の最大値 $F_{\max}$ は、それぞれ20, 27, 17 μm と17, 20, 82 μN である。まず、図9.6～9.8から明らかなように、単位面積当たりの摩擦力は垂直荷重によらず一定である。これは、第4章で示した摩擦の概念から出てきた結果と一致する。また、表9.1に第4章で示した

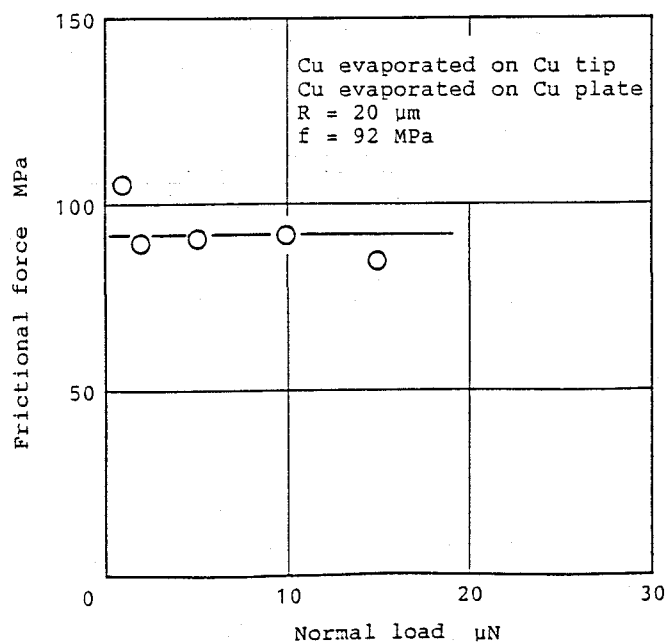


図9.6 Cu蒸着面間の単位面積当たりの摩擦力の垂直荷重依存性

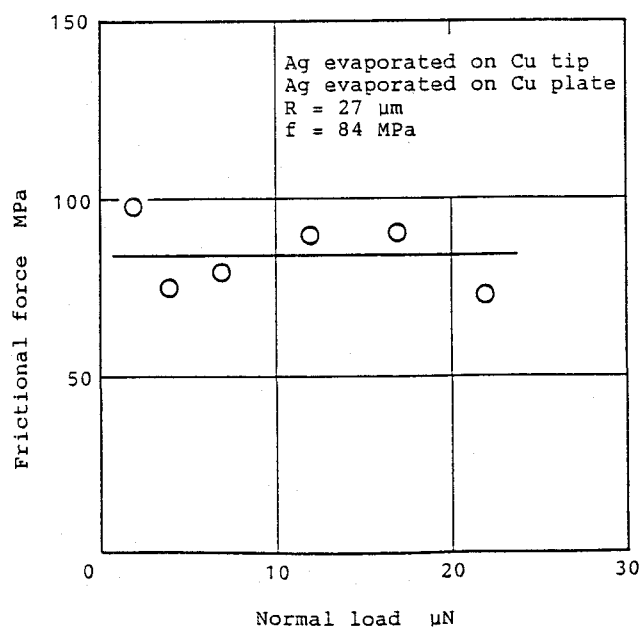


図9.7 Ag蒸着面間の単位面積当たりの摩擦力の垂直荷重依存性

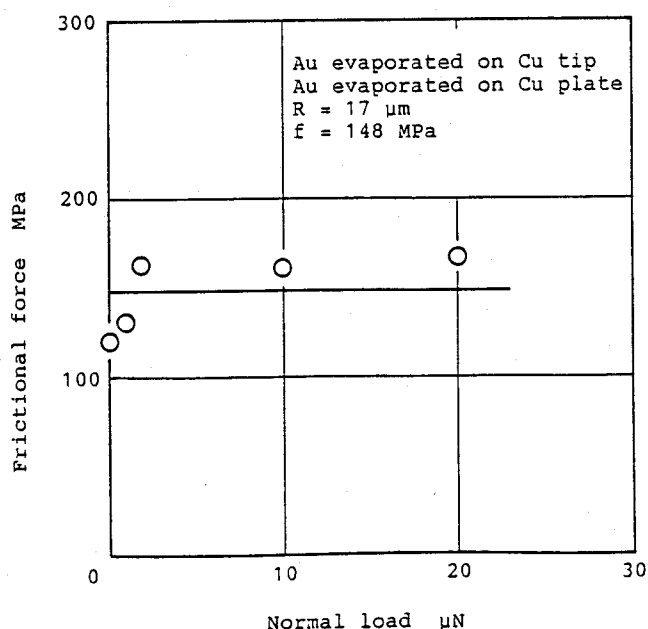


図9.8 Au蒸着面間の単位面積当たりの摩擦力の垂直荷重依存性

表9.1 fcc金属の単位面積当たりの摩擦力の計算値と大気中での測定結果

Metal	Frictional force MPa	
	Calculated (111)-(100)	Measured
Cu	240	92
Ag	120	84
Au	160	148

Cu, Ag, Auの(100)面と(111)面間の単位面積当たりの摩擦力の計算結果と測定結果を示す。Cuの場合は、Ag, Auと比較して摩擦力の計算値よりかなり小さい。これは、酸化の進行が早く酸化膜が強固で金属結合が他と比較してあまり発生していないと考えられる。大気中での相互作用力の測定結果も同様である。Ag

の場合は、相互作用力の測定結果からわかるように、Cuと同様に酸化層が存在していると考えられる。しかし、その酸化層は弱いため、摩擦力測定時に金属同士の結合が発生する領域が広がったと考えられる。一方Auの場合は、相互作用力の測定結果と同様に酸化の進行が遅く、接触界面で金属結合が多く発生していると考えられ、その結果摩擦力の理論値と測定値の大きさが近づいたと考えられる。そして、酸化層の影響が大きいCuを除けば、AgとAuの摩擦力の大きさの傾向は理論値と一致する。

以上のように、大気中での摩擦力の測定から、単位面積当たりの摩擦力が垂直荷重によらないという結論を実験的に得た。また、摩擦力測定時に接触部で化学結合（金属結合）が発生している場合は、その大きさの傾向は第4章の理論値と一致している。しかし、摩擦力の大きさの絶対値を議論するためには、接触領域すべてで化学結合（金属結合）が生じるように、表面の吸着層、酸化層を除去し、超高真空中で摩擦力を測定しなければならない。

4. 超高真空中における摩擦力

超高真空中におけるCuのチップとプレート間の摩擦力の測定結果を図9.9に示す。これは、先端半径 $25\mu\text{m}$ のチップを用いたもので、横軸には第1回目のArイオンエッチング処理からの経過時間をとっている。エッチング処理は、第6章に示した条件で3回行ったが、回数を増すに従い測定値は大きくなった。これは、エッチングによって表面が清浄になった効果と考えられる。また、エッチング後の測定値は、大気中の測定値の約100倍の大きさとなったが、これは吸着層や酸化層が取り除かれ真の金属原子間の相互作用力により結合したためと考えられる。エッチング後では、外力による垂直荷重と比較して、チップとプレート間の相互作用力が極端に大きくなり、外力による垂直荷重を $0\sim 9\mu\text{N}$ 程度変化させても摩擦力の測定値には変化がなかった。そこで、先に述べたように外力による垂直荷重は与えず、相互作用力による垂直力だけで摩擦力を測定した。そして、式(9.4)から求めた相互作用力と摩擦力の関係 $\mu = 0.5$ を用い、相互作用力から接触面積を計算し、単位面積当たりの摩擦力を知ることになる。図9.10に超高真空中の摩擦力の測定結果を単位面積当たりに直した結

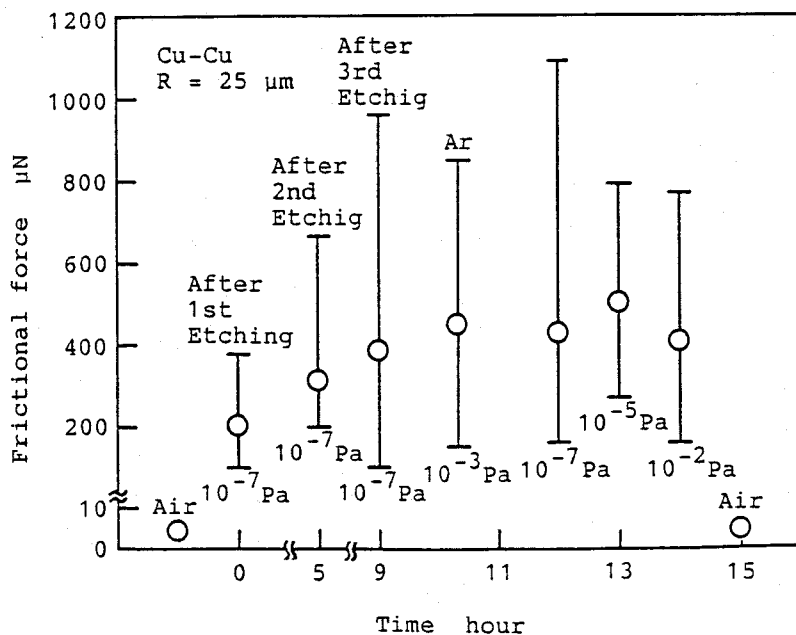


図9.9 超高真空中におけるCuの摩擦力

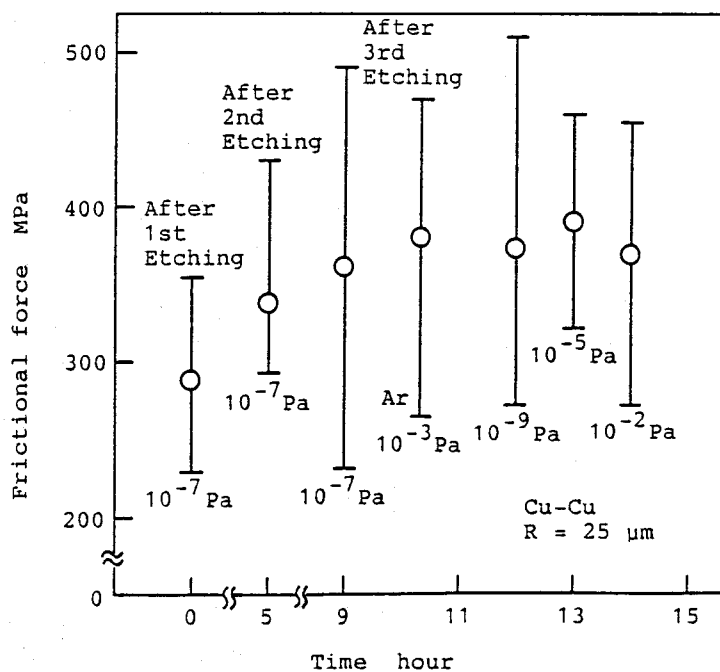


図9.10 超高真空中におけるCuの単位面積当たりの摩擦力

表9.2 Cuの単位面積当たりの摩擦力の計算結果

Lattice plane	Frictional force MPa
Cu(111)-Cu(100)	240
Cu(100)-Cu(100)	440
Cu(110)-Cu(100)	290
Cu(111)-Cu(111)	400

果を示す。また、表9.2にCuの摩擦力を種々の結晶面方位で理論的に計算した結果を示す。これらの結果から明らかなように、Cuの摩擦力の理論値は240MPa～440MPaであり、測定値は240MPa～500MPaとなった。測定値の方が、ばらつきが大きく、また理論値よりも大きな値が観察されている。この原因は、測定中の接触状態の安定性、相互作用力と摩擦力の比 μ 、先端半径測定の誤差等が考えられる。また、第6章で述べたように相互作用力による塑性変形の可能性も

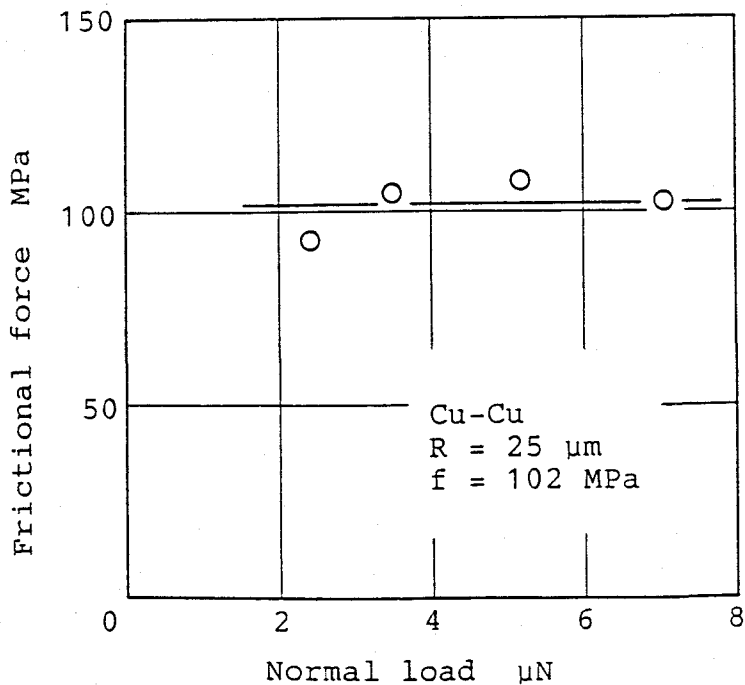


図9.11 大気中におけるCuの単位面積当たりの摩擦力

ある。ただし、この塑性変形は、相互作用力という内力に起因するものであるため、摩擦仕事には直接影響を与えることはなく、接触面積を増加させるという影響を与えるだけである。これらのことを考えると、理論値と実験値はこの誤差範囲内で一致している。さらに、超高真空中における測定の後に大気中で摩擦力を測定し、単位面積当たりに直した結果を図9.11に示す。この場合、外力として垂直荷重を与えて摩擦力を測定している。大気中の摩擦力は、超高真空中の $1/2 \sim 1/5$ 程度となり、表面の吸着層や酸化層の影響が顕著に現われている。また、Cuの蒸着膜間の摩擦力の測定結果とほぼ同じである。

以上の結果から、超高真空中で摩擦力を測定した場合、提案した摩擦の概念に基づいて計算した摩擦力とその測定値が誤差範囲内で一致することを明らかにした。

5. 結 言

前報で提案した摩擦の概念の妥当性を明かにするために、大気中および超高真空中で摩擦力の測定を行い以下の結論を得た。

- (1) 弾性接触の範囲では、接触面積が一定ならば、摩擦力は荷重に影響されないことを実験的に明らかにした。
- (2) 超高真空中で表面の吸着層、酸化層を除去し摩擦力を測定したところ、提案した摩擦の概念から計算した値と実験値が一致した。
- (3) (1),(2)の結果から、提案した摩擦の概念は、妥当であると結論できる。

参考文献

- 1) F.P.Bowden and D.Taber : The Friction and Lubrication of solid, Oxford(1954)
- 2) D.H.Buckley : Surface Effects in Adhesion,Friction,Wear,and Lubrication,Elsevier(1981)
- 3) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏 : 摩擦力の原子論的考察

(第1報)－原子間相互作用に基づく摩擦の概念, 精密工学会誌, 56,4 (1990)679.

- 4) 森 勇蔵, 杉山和久, 遠藤勝義, 後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第1報)－界面エネルギーの原子論的評価, 精密工学会誌, 52,10(1986)129.
- 5) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 王 暉, 井出 敏: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第2報)－超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域, 精密工学会誌投稿中
- 6) 森 勇蔵, 井川直哉, 島田尚一, 杉山和久, 辻岡正憲, 小田一平: 摩擦力の原子論的考察, 昭和57年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, (1982)578.
- 7) 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 稲垣耕司, 井出 敏: 摩擦力の原子論的考察(第2報)－弾性接触状態における摩擦力の測定, 精密工学会誌投稿中
- 8) 森 勇蔵, 杉山和久, 山内和人, 杉田忠彰, 上田完次, 遠藤勝義: 摩擦の原子論的考察(第2報)－超高真空中での摩擦力の測定, 昭和60年度精機学会春季大会学術講演会論文集, (1985)737.

第10章 総 括

固体表面間の相互作用力とは、接触する二固体の界面に生じる原子間の結合力いわゆる原子間力のマクロな観察結果である。ここでの原子間の結合力は、原子間で電子の授受があるいわゆる化学結合（共有結合、イオン結合、金属結合）による結合力および電子のやり取りはないが電子分布の偏りから発生する双極子モーメントに基づくvan der Waals力の総称である。この固体表面間の相互作用力は、超精密加工の加工機構や摩擦・摩耗現象、薄膜の初期成長過程のような工学的に意味のある固体の表面現象を支配している重要な因子である。また、最近では走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope）の応用として、トンネル電流の代りに原子間力を利用することで絶縁体等の形状をサブナノメートルの精度で測定する原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope）が提案されており、原子間力は固体表面の評価にも応用されている。

固体表面間の相互作用力に関する従来の研究は、van der Waals力の直接測定に始まり、さらにトライボロジー的見地から超高真空中の付着力の測定と数多く行なわれている。しかし、相互作用力は、表面エネルギーといったマクロな概念による現象論的理解に止まっているため、相互作用力の絶対値や材料の組み合わせによる相違等を定量的に評価することは不可能である。また、工学的に意味のある種々の環境下での相互作用力の解明も充分に行なわれているとは言い難い。

そこで本研究では、二固体の表面が真に接触した場合の固体表面間の相互作用力を、原子論的立場から、さらには表面・界面の電子のエネルギー状態から理論的に解析するとともに、相互作用力を大気中や超高真空中、水中といった各種環境下で測定することによってそれぞれの場合の相互作用力の原因を明らかにすることを目的にしたものである。そして、摩擦力を相互作用力と同様に原子論的立場から解明し、また超精密加工である超精密切削およびEEMの加工機構における相互作用力が果たす役割を明らかにすることによって工学的分野への相互作用力の応用を示している。

本研究を通観して、その主要な事項について概要を述べると以下のようになる。

第1章では、相互作用力に関する研究の歴史とその評価を行ない、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、表面エネルギーおよび異種原子間の界面のエネルギー状態を理論的に明らかにするために表面および界面の電子のエネルギー状態を量子力学に基づき解析する方法について説明している。まず、表面エネルギーを理論的に明らかにするためには、表面に局在する電子のエネルギー状態を解析しなければならない。ここでは、tight binding近似のもとにtransfer matrix法を用いて表面電子の局所状態密度を計算する方法について説明し、その方法によってC, Si, Geの表面電子のエネルギー状態を計算した。次に、異種原子間の接触界面の電子のエネルギー状態をrecursion法を用いて解析する方法について説明し、その方法によってダイヤモンドと金属の界面の電子エネルギー状態を接触界面を原子吸着モデルに単純化して計算した。これらの計算手法により、表面および界面の電子のエネルギー状態を計算することが可能となり、固体表面間の相互作用力を電子のエネルギー状態から考察することができるようになった。

第3章では、固体表面間の相互作用力を、表面エネルギー・界面エネルギーの概念を用いて原子論的立場から計算する方法を提案している。まず、表面緩和および表面電子のエネルギー状態のバルクからの変化、表面酸化層の影響を考慮しない場合の表面エネルギー・界面エネルギーを化学結合論的描像に基づいて計算し、材料および結晶面方位が異なる場合の表面エネルギー・界面エネルギーの違いを定量的に明らかにした。さらに、表面緩和を考慮しない理想表面のC, Si, Geの表面エネルギーを表面電子のエネルギー状態のバルクからの変化を考慮して計算し、化学結合論的描像に基づいて計算した表面エネルギーの値よりそれぞれ減少していることを示した。そして、弾性接触状態における球と平面間の相互作用力を、Hertzの接触理論と表面エネルギー・界面エネルギーの概念を用い、さらに接触円外側の原子間力の影響を考慮して明らかにした。その結果、半径Rの球と平面間の相互作用力の最大値は、 $F_{max} = 2\pi \gamma_0 R$ となることを示した。また、球と平面の弾性接触において、相互作用力 F_{max} と平衡状

態での接触円半径 a の関係は、 $F_{m,x} = 2(\pi \gamma_0 K)^{1/2} a^{3/2}$ となる。以上のことから、相互作用力 $F_{m,x}$ のチップ先端半径依存性、もしくは相互作用力 $F_{m,x}$ と接触円半径 a の関係が測定できれば、相互作用エネルギー γ_0 として相互作用力の定量的評価が可能であることを明らかにした。

第4章では、界面原子個々の挙動を考察することで、原子論的立場から新しい摩擦の概念を提案している。まず、界面原子間には、Morseポテンシャルに従う結合力が働くとし、二固体間の相対変位が生じたときに界面原子個々の安定位置を求める。そして、相対変位によりボンドがつなぎ換わるときに、界面原子に蓄えられたひずみエネルギーの一部が格子振動のエネルギーに変換され摩擦仕事になるというものである。この摩擦の概念に従って摩擦力を計算し以下の結論を得た。

- (1) 弾性接触の範囲では、接触面積が一定ならば、摩擦力は荷重に影響されない。
- (2) fcc金属でボンド間にMorseポテンシャルを仮定した場合、摩擦力は結晶面方位に依存するが、すべり方向には依存しない。
- (3) fcc金属の場合、材料の種類による摩擦力の大きさの違いは臨界せん断応力とほぼ同じ傾向である。

この新しい摩擦の概念の妥当性は、第9章の摩擦力の測定から示している。

第5章では、大気中において作用するvan der Waals力に基づく固体表面間の相互作用力を理論的に予測している。そして、表面に吸着膜がある場合と金属の蒸着膜間の相互作用力を大気中で測定している。まず、H.C.Hamakerに従い、van der Waals力に基づく球と平面間の相互作用力の大きさを推定した。次に、弾性接触状態における微小接触領域の二固体表面間の相互作用力の大気中での測定法を確立した。そして、純水およびエチルアルコール洗浄後の表面に吸着層がある場合の相互作用力は、吸着分子の種類によって決まるvan der Waals力が原因であることを明らかにした。また、Cu, Agの大気中での相互作用力の測定結果は、それぞれ相互作用エネルギー $\gamma_0 = 0.14, 0.12 \text{ J/m}^2$ となりvan der Waals力で説明ができる。一方、Auの測定値は、相互作用エネルギー $\gamma_0 = 0.78 \text{ J/m}^2$ となり、第3章で述べた化学結合を仮定し原子論的立場から推定した値の23%であった。このことは、Au同志の接触の場合は、化学結合（金属結

合)の可能性を考慮する必要があることを示唆している。

第6章では、清浄な二固体表面が真に接触した場合の固体表面間の相互作用力を明らかにするために、超高真空中で同種金属のArイオンエッチングによって清浄化した表面間の相互作用力および接触面積を測定している。超高真空中でのCu,Ag,Au蒸着膜の相互作用力の測定結果は、 $F_{max}=2\pi\gamma_0R$ を用いて相互作用力のチップ先端半径依存性から γ_0 を評価すると、それぞれ $\gamma_0=27.1, 13.7, 25.0\text{J/m}^2$ となり、原子論的立場から計算した値の5~7倍程度となった。しかし、相互作用力の測定値の大きさの傾向は、第3章の計算値と一致している。このように、相互作用力が計算値より大きくなった原因を明らかにするために、同種金属の場合、チップとプレートの接触界面で化学結合(金属結合)が発生すれば、接触荷重を作用させることなく、相互作用力が働いただけで接触部に塑性変形が生じる可能性を応力場の大きさと転位密度の関係から理論的に示した。そして、超高真空中で相互作用力を測定すると同時に接触抵抗を測定することで接触面積を測定し、その結果、接触部に塑性変形が発生していることを明らかにした。これらのことから、超高真空中で相互作用力が計算値より大きくなった原因は、相互作用力が作用するだけで接触部で塑性変形が生じ、接触面積が増加することで界面の化学結合の数が増加したためとわかった。また、Cuの相互作用力と接触円半径の関係の測定結果から、 $F_{max}=2(\pi\gamma_0K)^{1/2}a^{3/2}$ を用いて、 γ_0 を求めたところ 3.15J/m^2 となり、計算値の 4.20J/m^2 とほぼ一致した値となった。以上の結果から、超高真空中での同種金属の清浄な表面間の接触の場合、界面でバルク内と同じ化学結合(金属結合)が生じているという結論を得た。

第7章では、ダイヤモンド工具を用いた金属の切削における工具すくい面摩擦係数と、超高真空中のダイヤモンドと金属表面間の相互作用力を測定している。さらに、原子吸着モデルによるダイヤモンドと金属の界面電子の局所状態密度を計算し界面電子のエネルギー状態から表面原子間の結合力について考察している。まず、ダイヤモンド工具によってCuとFe,Alを真空中で2次元微小切削した場合、工具すくい面の摩擦係数は、それぞれ0.18,0.30,0.36となった。また、超高真空中で清浄な表面のダイヤモンドとCu,Fe,Al間の相互作用力のチップ先端半径依存性を測定し、相互作用エネルギー γ_0 を求めるとそれぞれ

1.87, 2.49, 3.77 J/m²となった。この結果から、ダイヤモンドと金属間の切削における工具すくい面の摩擦係数と超高真空中での相互作用力の大きさは、Cu < Fe < Alとなり一致し、切削中のすくい面での摩擦現象は、ダイヤモンドと金属表面原子間の結合力（化学結合力）が原因であることがわかった。また、ダイヤモンド表面の金属原子吸着モデルによって、界面の電子状態を計算すると、界面電子のエネルギーの大きさは、Cu > Fe > Alとなり、Alと結合した場合が最も安定した。すなわち、Cu < Fe < Alの順でダイヤモンドとの結合力が大きいと結論でき、この方法によって表面原子間の結合力の大きさを評価できることを明らかにした。

第8章では、相互作用力とEEMの加工機構の関係を明らかにするために、EEMの粉末粒子と同じ材料の組み合わせで水中での相互作用力の測定を行なっている。まず、EEMの加工表面をSTMで観察することによって、加工表面は原子レベルでも平坦であり、加工単位が原子オーダであることを示した。また、EEMにおいては、粉末粒子と加工物の種々の組み合わせの違いによって、加工速度が大きく変化することを実験的に明らかにした。EEMの加工速度は、粉末粒子の形状や密度、力学的性質には依存せず、表面の材料の組成のみに依存することを、SiO₂粉末粒子の表面にAl₂O₃、ZrO₂をコーティングすることによってSiを加工する場合の加工速度が変化することから示した。そして、加工速度の大きさは、SiO₂ < Al₂O₃ < ZrO₂となり、コーティングしていないそのままのSiO₂とAl₂O₃、ZrO₂粉末粒子のSiの加工速度の大きさの傾向と一致することを明らかにした。そして、EEMの粉末粒子の表面処理と同じ材料の組み合わせで水中における相互作用力を測定し、その結果、EEMの加工速度がSiO₂ < Al₂O₃ < ZrO₂となるのに対して、相互作用力の大きさはSiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂となることを明らかにした。以上の結果から、水中での相互作用力は、チップとプレートの表面第1層原子間の結合力を測定しているのではなく、プレートの表面第1層と第2層の原子間の結合力を測定していると推定され、水中における相互作用力はEEMの加工機構と同じ現象によって支配されていることがわかった。

第9章では、第4章で提案した摩擦の概念の妥当性を明らかにするために、大気中および超高真空中で摩擦力の測定を行なっている。まず、弾性接触の範囲では、接触面積が一定ならば、摩擦力は荷重に影響されないことを実験的に

明らかにした。そして、超高真空中で表面の吸着層、酸化層を除去し摩擦力を測定したところ、提案した摩擦の概念から計算した値と実験値の一致を得た。それらのことから、提案した摩擦の概念は、妥当であるという結論を得た。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学工学部 森 勇藏教授に深甚の謝意を表わすとともに、いろいろ御教授下さいました大阪大学工学部 井川直哉教授に厚く御礼申し上げます。

本論文を完成するにあたり、有益な御教示をいただきました大阪大学工学部 青木亮三教授、川辺秀昭教授、片岡俊彦教授に厚く感謝いたします。

本研究の遂行に多くの貴重な御助言と御支援をいただきました帝国女子大学 広瀬喜久治教授、大阪大学工学部 山内和人助手、京都工芸繊維大学工学部 後藤英和助手、大阪大学教養部 杉山和久講師、(株)味覚糖精密工学研究所 稲垣耕司氏に心から感謝の意を表しますとともに、多くの御指導を賜りました精密工学教室の諸先生方に深く感謝いたします。

最後に、本研究の実施にあたり御協力をいただいた辻岡正憲氏、小田一平氏、小松英伸氏、豊田洋通氏、西沢慶太郎氏、長谷川 稔氏、垣内弘章氏をはじめ 森研究室の諸氏に心から感謝いたします。