

## 《 解 説 》

## 超音波を用いたヘリウム単原子膜の摩擦研究

檜枝光憲, 鈴木 勝

電気通信大学 量子・物質工学科

摩擦は最も身近な物理現象のひとつです。近年の測定技術の進歩と計算機の発達により、原子スケールでは古典的な摩擦法則はもはや成り立たないことが示されました。しかし、摩擦起源やメカニズムはあまり良く理解されていません。私たちは、メゾ多孔体ヘクトライトに超音波測定を行うことで0.1~20 Kの極低温領域でヘリウム単原子膜のすべり摩擦の研究を行ってきました。その結果、ある温度以下ですべり摩擦が急激に小さくなり、ヘリウム単原子膜が基板振動に応答しない現象を観測しました。このすべり摩擦の温度依存性は熱緩和過程によって良く説明されます。比熱測定との比較から、単原子膜中の熱励起が重要な役割を果たしており、膜と基板表面間のすべり摩擦は熱的な格子欠陥が関係していると、私たちは考えています。

## 1. はじめに

床の上の物体を引きずるときに生じる摩擦<sup>1,2)</sup>は、私たちにとって最も身近な物理現象のひとつです。古典力学の授業のはじめに学んだ摩擦法則は、(i) 摩擦力は見かけ上の接触面積に依存しない、(ii) 摩擦力は垂直抗力に比例する、(iii) 動摩擦力は静摩擦力より小さく速度に依存しない、という3法則でした。これらの「摩擦の3法則」は、今から200年も前にアモントンと電磁気学の研究で有名なクーロンによってまとめられました。

この身近な摩擦は、工学的にも非常に重要で、摩擦をコントロールしようと多くの努力が払われています。例えば、機械の軸受けでは摩擦力を小さくするためにころがり軸受けや潤滑剤を使い、また動力を伝えるためのクラッチ板は、磨耗が少なく適度な摩擦力が生じる材料が使われています。

近年の測定技術の進歩と計算機の発達には、今までと違う側面から摩擦研究を行うことを可能にしました<sup>4,5)</sup>。この新しい研究領域を“ナノトライボロジー(nanotribology)”<sup>6)</sup>と呼びます。この言葉は、極めて小さいを意味する接頭語の“nano-”と摩擦学を意味する“tribology”の造語であることからわかる

ように、ミクロな視点から摩擦の起源を明らかにすることを目的としています。これまでの研究から、ミクロな世界では私たちの知っている通常の「摩擦の3法則」は成り立たず、動摩擦力はすべり速度と接触面積に依存することが明らかにされています。

しかし、摩擦力の大きさが何により決まるのかは現在でも明らかではありません。摩擦の3法則が発見されてから長年の間、摩擦の生じる大きな要因は、その表面の粗さにあると考えられてきました。もしその説明が正しいのなら、凹凸が大きい表面の方が摩擦は大きくなり、全く平らな表面では摩擦は生じないということになります。しかし、原子スケールで平らな表面の間でも非常に大きな摩擦力が働くことが分っています。表面の粗さは摩擦の起こる主要な要因ではありません<sup>3)</sup>。

確かに摩擦力の大きさは準備する表面の粗さにより大きくその性質が変化します<sup>5)</sup>。そこで、摩擦の基本的なメカニズムを明らかにするためには、原子スケールで平らな表面を用意して、すべり摩擦の研究を行う必要があります。基板表面上を運動する物体の役割を、その表面に吸着した吸着膜とすることで、すべり摩擦の素過程を研究することができます。

## 2. 超音波による摩擦研究

これまで吸着膜のすべり摩擦の研究は、水晶振動子法<sup>7,8)</sup>に限られていました。私たちは、原子スケ

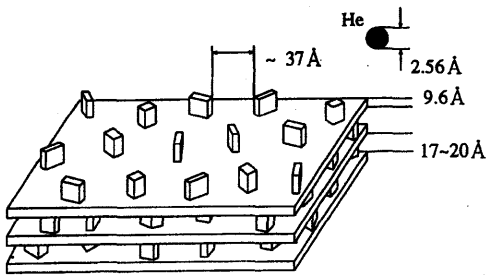


図1 ヘクトライトの構造図

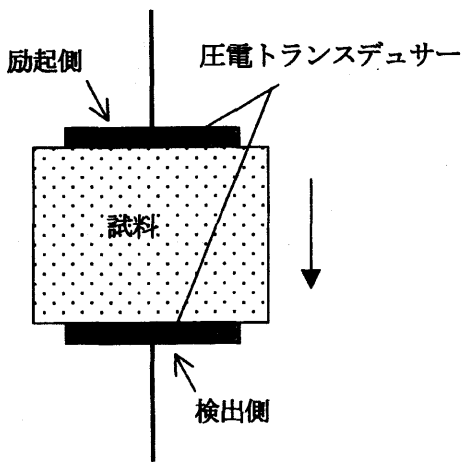


図2 超音波測定

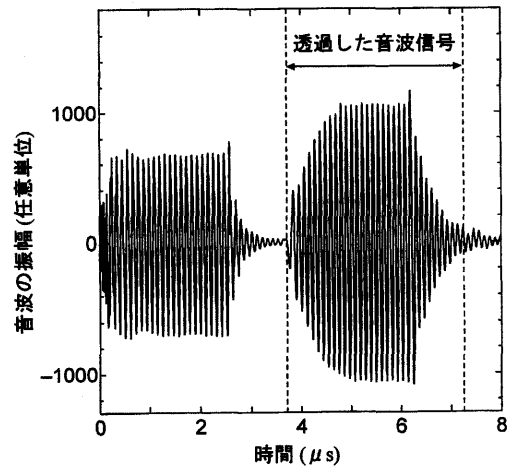


図3 試料を透過した音波信号

ールで平坦で比表面積が広い試料を用いることで、超音波測定を利用した新しい摩擦研究ができると考えました。試料中を透過する音波は、吸着膜のすべり摩擦により影響を受けるからです。へき開した雲母やグラファイトの表面は原子スケールで平坦なことが知られています。しかし、これらの物質の比表面積は小さく、超音波測定に用いるのは困難です。

そこで私たちは、吸着膜のすべり摩擦の研究を行う吸着基板として、メゾ多孔体ヘクトライト（以後これを単にヘクトライトと呼びます）<sup>9)</sup>を選びました。図1に実験に使用したヘクトライトの構造を示します。一般的に、ゼオライトの細孔が一次元および三次元のトンネル型の空洞を持つのに対して、ヘクトライトは厚さ9.6 Åスメクタイト層の間に、スメクタイトの破片からなるピラーで支えられた高さ

17~20 Åの2次元の空洞を持っています。この2次元空洞内の表面は原子スケールで平坦であると考えられます。また、このヘクトライトの比表面積は530 m<sup>2</sup>/gもあり、グラファイト粉末と比較して100倍以上もあります。しかし、ヘクトライトは微結晶ですので、このままでは超音波測定はできません。まず、ヘクトライトの粉末から超音波測定用のペレット状の試料（直径12mm×厚さ7mm）を作成しました。試料中への音波の励起と検出は、圧電トランスデューサーを利用して行います。図2に示したように、試料ペレットの両端に10 MHz縦波用の圧電トランスデューサーを貼り、音波の励起および検出を行いました。試料を透過した超音波信号を図3に示します。3.7~7 μsの範囲の振動波形が試料中を透過した10 MHzの音波信号です。

試料を透過する音波の音速は、試料の密度  $\rho_{\text{sub}}$  と弾性率  $c$  により、

$$v_0 = \sqrt{\frac{c}{\rho_{\text{sub}}}} \quad (1)$$

と表されます。一般的に多孔質物質に、分子を吸着させると、試料密度が増加し音速は低下します。もし吸着膜が完全に吸着基板とともに振動するならば、この音速の低下は、 $\Delta\rho$ を吸着膜による試料の密度変化として、

$$\frac{\Delta v}{v_0} = - \frac{\Delta \rho}{2\rho_{\text{sub}}} \quad (2)$$

となります。私たちの研究対象はヘリウム単原子膜であるので、ヘクトライトの持つ大きな比表面積は測定に非常に有利です。

さて、吸着膜に働くすべり摩擦が小さくなると吸着膜は振動に追従できなくなります。このとき、見かけの試料密度は減少し、音速の低下は次式のよう

になります。

$$\frac{\Delta v}{v_0} = - \frac{\Delta \rho}{2\rho_{\text{sub}}} \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} \quad (3)$$

ここで、 $\omega$ は超音波の角振動数、 $\tau$ はスリップ時間と呼ばれ、基板と吸着膜の間で運動量を受け渡すのに要する時間です。例えば、スリップ時間が音波の振動周期に対して十分に小さいとき、表面と吸着膜との間で運動量のやり取りが十分に速く行われます。

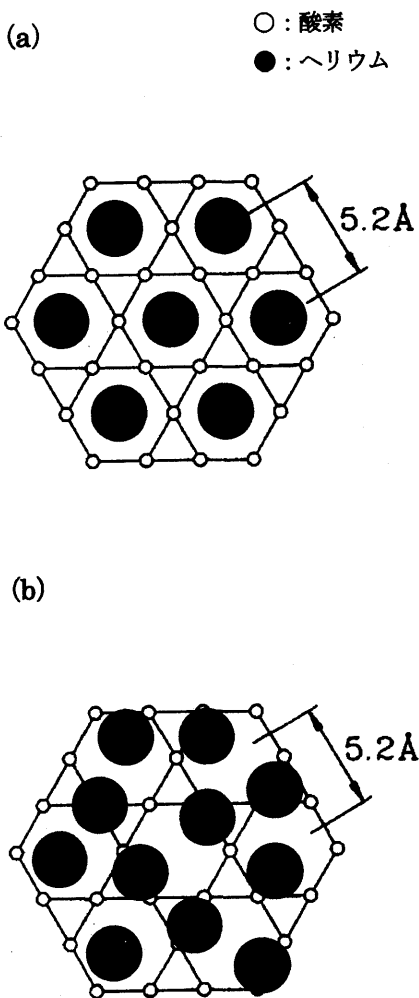


図4 ヘリウム単原子膜の吸着構造。ヘクトライト表面には酸素原子6個で構成される吸着サイトが存在する。(a), (b)はそれぞれ整合相、不整合相である。

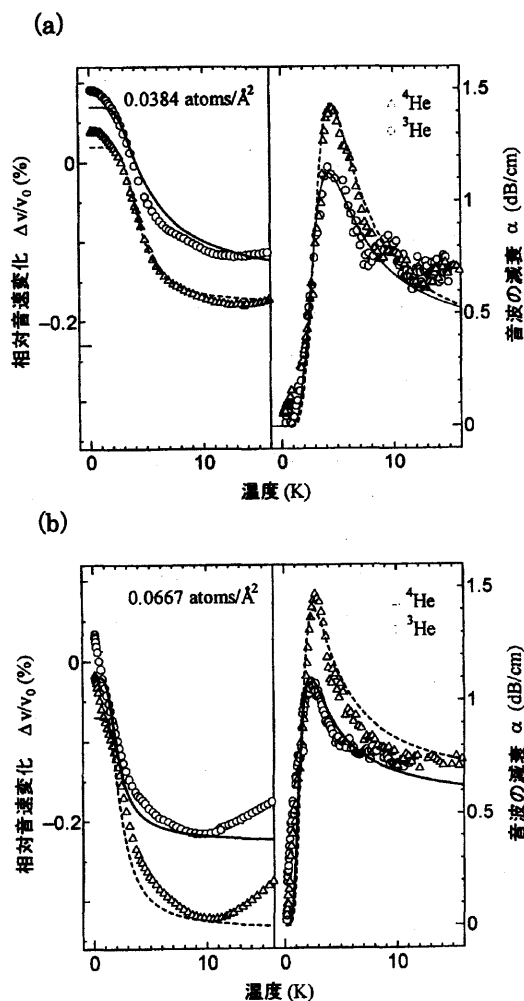


図5 超音波測定の結果。(a), (b)はそれぞれ図4の吸着構造に対応している。丸、三角はそれぞれ<sup>3</sup>He, <sup>4</sup>Heのデータである。実線、破線は熱緩和式によるフィッティング曲線。

このとき、すべり摩擦は大きくなり吸着膜は音波の振動とともに振動します。一方で、スリップ時間が長いとき、すべり摩擦はほとんど生じません。この場合、音波は吸着膜の影響を受けず音速の低下は起こりません。また、音波の振動は吸着膜が基板に及ぼすすべり摩擦によって減衰します。音波の減衰はスリップ時間が音波の振動周期と同程度になった時に最も大きくなります。

### 3. ヘリウム単原子膜の摩擦

私たちは、0.1～20 Kの極低温領域において、ヘクトライト上に吸着したさまざまな面密度のヘリウム単原子膜の超音波測定を行ってきました<sup>10,11)</sup>。

理論計算によれば、吸着膜のすべり摩擦の大きさは吸着膜と吸着基板間の引力の大きさに強く依存し、引力が弱いほど摩擦力は小さくなります<sup>12)</sup>。ヘリウムは他の原子と比較して分子間力が非常に弱く、また大きな零点振動を持つために、容易に表面上を滑ることが期待できます。

ヘクトライト上に吸着したヘリウム単原子膜は極低温では固体であり、面密度によって2つの吸着構造を取ります<sup>13)</sup>。図4に示すように、およそ面密度0.05 atoms/Å<sup>2</sup> (0.5単原子層)をはさんで低密度側ではヘクトライト表面の結晶構造に整合して吸着する整合相 (a) となり、高密度側では不整合相 (b) になります。

図5に2つの吸着相について典型的な測定結果を示します。(a)は面密度0.038 atoms/Å<sup>2</sup> (0.4原子層)の整合相、(b)は0.067 atoms/Å<sup>2</sup> (0.7原子層)の不整合相です。図からも分かるように、10 K程度の高温度域では、音速の低下は面密度に比例します。また、ヘリウムの2つの同位体<sup>3</sup>Heと<sup>4</sup>Heの比較では、音速の低下は質量比となります。このことは高温度域では式(2)の関係が成り立ち、ヘリウム単原子膜は吸着構造によらず基板の振動とともに振動していることを示しています。

高温から温度を下げると、整合相ではおおよそ4 K、不整合相では2 Kから急激な音速増加とそれに伴う音波の減衰を観測しました。これは、これらの温度以下で、ヘリウム単原子膜の摩擦が急激に減少し、吸着したヘリウムのうち50%以上が基板振動に追従しなくなったことを示しています。

以上の結果は、スリップ時間の温度変化として考

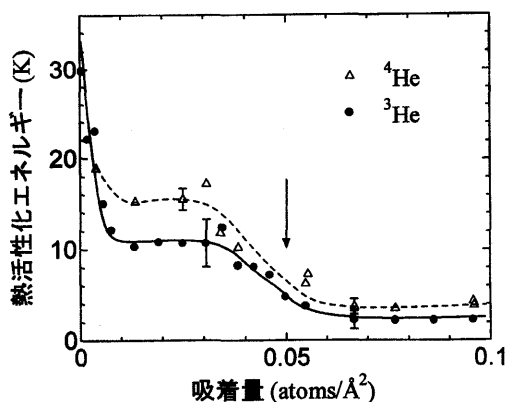


図6 熱活性化エネルギーの吸着量依存

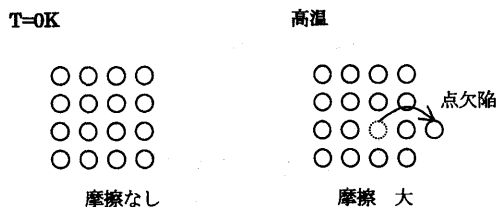


図7 熱的な格子欠陥と単原子膜。単原子膜を上から見た図である。

えることができます。スリップ時間の温度変化がアレニウスの式  $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$  に従うとの仮定のもとで、式(3)を用いてフィッティングを試みました。ここで  $E$  は熱活性化エネルギーです。図5の実線と破線で示されるフィッティングの結果は、測定結果を良く説明しています。

図6に熱活性化エネルギーの面密度依存性を示します。熱活性化エネルギーは面密度0.05 atoms/Å<sup>2</sup>をはさんで、<sup>4</sup>Heの場合では、整合相でおおよそ15 K、不整合相でおおよそ3 Kの階段状の変化し、ヘリウム単原子層の吸着構造との強い関連を示しています。

この熱活性化エネルギーがヘリウム単原子膜の性質によるものであれば、膜中の熱励起として観測されるはずですが。比熱測定では、膜中に超音波測定と同程度の熱活性化エネルギーを持った熱励起の存在が観測されました<sup>14)</sup>。以上より、ヘリウム単原子膜と表面間に生じるすべり摩擦は、膜中の熱励起と関係していると結論できます。私たちは、その熱励起

が点欠陥などの熱的な格子欠陥 (図7) だと考えています。

私たちは、このヘリウム単原子膜中の格子欠陥が、吸着膜と表面の間にひっかかり (摩擦) を生むと考えています。絶対零度ではヘリウム単原子膜中に格子欠陥は励起しないので、すべり摩擦は生じません。ある程度温度が高くなると格子欠陥が熱的に励起され、この数は指数関数的に増加します。熱的に格子欠陥が励起されはじめると吸着膜と表面の間にひっかかり (摩擦) が生まれ、吸着膜は基板表面と一緒に振動するようになります。

過去に行われた水晶振動子の実験では、銀基板上に吸着したクリプトン単原子膜のすべり摩擦が、固体状態よりも液体状態の方が大きくなることを観測しています<sup>7)</sup>。この観測とヘクトライト上のヘリウムの結果から、単原子膜のすべり摩擦は膜の構造的な乱れに関係があると、私たちは考えています。

今後は、<sup>4</sup>He 中の微量の<sup>3</sup>He を混ぜた混合ガスを用いて、強制的に格子欠陥を増やした系で実験を行うことを計画しています。この実験により、摩擦における格子欠陥の役割が明確になるものと期待しています。

#### 4. おわりに

原子スケールの摩擦研究は、まだ始まったばかりです。半導体微細加工技術を駆使して数ミクロン程度のマイクロマシンが競って作られている現状を考えると、“ナノトライボロジー” はますます重要になっていくでしょう。さらに、この摩擦の問題は、電荷密度波 (CDW)、第2種超伝導体中での磁束格子、結晶中の転移など、多くの物理の問題と共通点があります。

本研究は、和田信雄 (東大院総合)、矢野英雄 (大阪市大)、鳥居一雄 (東北工研) の各氏との共同研究により行われました。

#### 文 献

- 1) F. バウデン, D. テイバー著, 曾田範宗訳: 固体の摩擦と潤滑 第4版, 丸善 (1975).
- 2) B. N. J. Person, *Sliding Friction*, (Springer, Berlin, 1998).
- 3) 松川 宏: 日本物理学会誌 **51**, 584 (1996); パリテイ **9**, 18 (1994).
- 4) C. Mate, G. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1942 (1987).
- 5) E. D. Smith *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 8252 (1996).
- 6) J. Krim, *Sci. Am.* **275**, 48 (1996); B. Bhushan, J. Israelachvili, and U. Landman, *Nature (London)* **374**, 607 (1995).
- 7) J. Krim, D. H. Solina, and R. Chiarello, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 181 (1991).
- 8) C. Daly and J. Krim, *Phys. Rev. B* **76**, 803 (1996).
- 9) K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera, and K. Hatanaka, *Chemistry of Microporous Crystals*, (Kodansha, Tokyo, 1991), p.81.
- 10) M. Hieda *et al.*, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 363 (1998); *Physica B* **263-264**, 370 (1999).
- 11) M. Hieda, M. Suzuki, H. Yano, N. Wada, and K. Torii, *Physica B* (to be published).
- 12) H. Matsukawa and H. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **49**, 17286 (1994).
- 13) N. Wada, A. Inoue, H. Yano, and K. Torii, *Phys. Rev. B* **52**, 1167 (1995).
- 14) 和田信雄: 私信

## Sliding Friction Study of Helium Monolayer Films by Ultrasound Measurements

Mitsunori Hieda and Masaru Suzuki

Department of Applied Physics and Chemistry, University of Electro-Communications

Friction is a common force, but is poorly understood from a microscopic point of view. Experimental observations of atomic-scale friction were reported using newly developed techniques, and a peculiar friction nature which is different from the bulk-scale, has been observed. We studied the sliding friction of helium monolayer films at 0.1 ~ 20 K by ultrasound measurements for a 2D mesoporous hectorite. The films, which move together with the vibrating substrate above ~10 K, slipped and underwent decoupling from this substrate at low temperatures. The temperature dependence of the sliding friction of the films was well described by the thermally activated process. From comparison of the activation energy to the specific heat, it is suggested that the thermal excitations of the films play an important role in the friction of this system.

**Keyword:** Sliding Friction, Helium film, Hectorite, Ultrasound, Nanotribology