

令和2年度 博士論文

^4He 吸着膜のすべり運動への
 ^3He 不純物効果

氏名：石橋 健次
電気通信大学大学院
情報理工学研究科
博士(理学)の学位申請論文

提出年月日：令和3年3月

^4He 吸着膜のすべり運動への ^3He 不純物効果

博士論文審査委員会

主査 鈴木 勝

副査 阿部 浩二

副査 中村 淳

副査 小久保 伸人

副査 佐々木 成朗

副査 谷口 淳子

著作権所有者

石橋 健次

令和 3 年

Effects of ^3He impurities on the mass decoupling
of ^4He films

Kenji Ishibashi

abstract

It is well established that the surface of graphite is atomically flat and the helium film on graphite grows layer by layer to a film that is more than five atoms thick. Helium film on graphite has attracted the attention of many researchers as a two-dimensional quantum system. Recently, the nanofriction, or mass decoupling from oscillation, of the films has been also added as a research subject.

I have studied the ^3He impurity effects on the mass decoupling of ^4He films adsorbed on graphite using the quartz crystal microbalance (QCM) technique. The experiments were conducted under two different conditions.

First, I have studied the mass decoupling for superfluid ^4He films on exfoliated graphite (Grafoil) containing up to 0.40 atom/nm^2 ^3He , using a 5-MHz AT-cut crystal. I found that the mass decoupling of ^4He solid layers from the oscillating substrate is considerably sensitive, even with small amounts of ^3He . For a ^4He film of 29.3 atoms/nm^2 , we observed a small drop in resonant frequency at a T_3 of $\sim 0.4 \text{ K}$ for a low oscillation amplitude, which is attributed to the sticking of ^3He atoms at the ^4He solid layer. For higher amplitudes, the ^4He solid layer shows a reentrant mass decoupling at TR close to T_3 . This decoupling can be explained by the suppression of the superfluid counterflow owing to the adsorption of the ^3He atoms on edge dislocations. As the ^4He areal density increases, TR shifts to a lower temperature and disappears around the ^4He film of 39.0 atoms/nm^2 . I also measured the mass decoupling for superfluid ^4He films on exfoliated single crystal graphite using a 32 kHz tuning fork crystal. For a ^4He film of 30.0 atoms/nm^2 , we observed peak in resonant frequency at a T_P of $\sim 0.4 \text{ K}$ for a low oscillation amplitude. The peak disappears due to waiting for a certain period of time at T_P . I include that ^3He sticks on the ^4He film at T_p . Then, the ^4He film can become unstable. ^4He film decouple temporarily.

Secondly, for a mixture film composed of ^4He with 33.4 atoms/nm^2 and ^3He with 0.2 atoms/nm^2 , solid ^4He layers undergo decoupling from a largely oscillating substrate below a certain temperature, and this decoupling remains metastable after switching from a large to a small oscillation amplitude before relaxing to the sticking state. The observed relaxation is significantly different from that of pure ^4He films. In the case of pure ^4He films, the mass decoupling decreases ex-

ponentially with respect to waiting time¹, while it decreases abruptly at a certain waiting time t_a . In addition, t_a depends strongly on temperature. I include that the sticking area is nucleated in the highly mobile state and it expands rapidly. I measured in the same way for 28.5 atoms/nm² ⁴He films on single crystal graphite containing up to 0.30 atom/ nm² ³He. I observed short relaxation the amount of relaxation is close to ³He mass. I include that ³He decouple on the ⁴He solid layer for large amplitude.

^4He 吸着膜のすべり運動への ^3He 不純物効果

石橋 健次

概要

ナノスケールの摩擦現象の理解は工学的な視点からも理学的な視点からも重要であり、『ナノトライボロジー』と呼ばれる研究分野が発展している。その中の研究対象のひとつである物理吸着膜のすべり摩擦は、摩擦のメカニズムにミクロな視点からの知見を与えるとして実験的にも理論的にも興味を持たれている。本論文では水晶マイクロバランス (QCM) を利用して膨潤グラファイト (Grafoil) と膨潤単結晶グラファイトに吸着させた ^4He 薄膜への滑り運動に対する不純物 ^3He の影響を調べたものである。

第1章では、微視的なアプローチからの摩擦研究であるナノトライボロジーの必要性を記述した。第2章では、はじめに、これまでに行われた物理吸着膜のナノトライボロジー研究として、摩擦の大きさと基板表面の平坦度の関係、整合-不整合の膜構造の関係、すべり運動の pinning-depinning 転移についてまとめた。特に、Mistura のグループは Au 基板上の Kr 吸着膜の不純物による pinning-depinning 転移について詳しく説明した。次に、本研究の対象とした ^4He 吸着膜の多原子層膜のすべり運動についてのこれまでの研究をまとめた。Hosomi らはグラファイト基板の純粋な ^4He 吸着膜のすべり運動について、水晶マイクロバランスを利用して測定し、固体膜である第1原子層と第2原子層間ですべり運動が起こること、すべり運動が起こることで固体膜が低摩擦の準安定状態になることを明らかにした。さらに吸着膜上部に超流動膜が存在するときは、固体膜と超流動の原子交換によりすべり運動が抑制される機構を見出している。

第3章では、実験原理について記述した。はじめに実験で使用する水晶振動子の性質と等価回路と水晶振動子の振幅の評価方法を説明し、次に水晶マイクロバランスによる吸着膜のすべり運動の測定方法を説明した。

第4章では、実験方法について記述した。はじめに実験で使用した2つの水晶振動子、Grafoil を圧着した 5 MHz の AT-カット水晶振動子と発泡化した単結晶グラファイトを圧着した 32 kHz の音叉型水晶振動子、の作製方法とそれらの実験セルを説明した。引き続き、試料ガス導入系、測定システムと低温環境をクライオスタットについて説明した。

第5章では、実験結果と議論を記述した。前半では 5 MHz 水晶振動子上のグラフォイルに吸着させた ^4He 薄膜を用意し、 ^3He 不純物の導入による影響を報告した。具体的には、すべり運動の基板振幅依存性と低摩擦状態の緩和の振る舞いを調べた。

すべり運動は、基板振動が小さい条件では、ある温度で導入した ^3He 原子の ^4He

固体膜への固着が観測された。一方、基板振幅が大きい条件では、 ^3He 原子の固着温度で ^4He 固体膜のすべり運動が起こることを見出した。この現象は ^3He 原子の固着により ^4He 固体膜と超流動の原子交換の阻害により説明できることを明らかにした。さらに、 ^3He 原子の ^4He 固体膜への固着について、 ^3He 原子は吸着膜上部の超流動内ではを 2 次元フェルミガスとして運動し、 ^4He 固体膜上に吸着サイトが存在するモデルを用いて説明を試みた。モデル計算から、 ^3He 原子の ^4He 固体膜への固着温度の ^3He の導入量依存性を報告されている ^3He の有効質量では説明できず、本実験の条件では ^3He の有効質量が報告されている値よりかなり大きいことを示唆する結果となった。低摩擦の準安定状態の緩和の振る舞いについては、純粋な ^4He 膜と大きく異なる振舞いが観測された。大振幅から小振幅に基板振動を切り替えると、 ^3He 原子の固着温度以下では ^4He 固体膜のすべり量がゆっくりと減少し、その後、ある時間で急峻なすべり量の減少が起こることが観測された。この急峻なすべり量の減少は核生成によると考えられる。 ^3He の導入量が増加すると場急峻なすべり量の減少までの時間が遅くなることを見出した。この現象は、 ^4He 固体膜に固着した ^3He 原子の ^4He 固体膜と超流動の原子交換の阻害によりより説明できる。

後半は、発泡化単結晶グラファイトを圧着した 32 kHz 音叉型水晶振動子のすべり運動の基板振幅依存性と低摩擦状態の緩和の振る舞い報告した。基板振幅が小さい条件でのすべり運動の温度依存性の測定では、ある温度域ですべりすべり量は多くないがすべり運動が観測された。この現象の機構については今後の検討課題である。 ^4He 面密度を増加させると、上記のすべり運動に加えてある基板振幅の範囲で ^3He のすべり運動が観測された。 ^3He のすべり運動の温度域で大振幅から小振幅に基板振動を切り替えると、ある経過時間ののちに ^3He のすべり運動が観測され、その時間が切り替えまえの基板振幅により変化することを見出した。この結果から、 ^4He 固体膜は基板振動による構造の乱れが起こり、また、その乱れの大きさが基板振幅に依存することが明らかになった。

第 6 章では結論をまとめた。

目次

第1章 序論	11
第2章 先行研究	13
2.1 He 吸着膜以外の吸着膜のすべり摩擦の研究	14
2.1.1 Ag 基板上的 Xe 膜のすべり摩擦の測定	14
2.1.2 Pb 基板上的 N ₂ 膜のすべり摩擦の測定	15
2.1.3 Pb 基板上的 Ne 膜のすべり摩擦の測定	17
2.1.4 吸着膜の相関とすべり摩擦のモデル計算	18
2.1.5 Au 基板上的 Kr 膜のすべり摩擦の測定 (1)	21
2.1.6 Au 基板上的 Kr 膜のすべり摩擦の理論とモデル計算	21
2.1.7 Au 基板上的 Kr 膜のすべり摩擦の測定 (2)	22
2.2 グラファイト基板上的 He 吸着膜のすべり摩擦	25
2.2.1 グラファイト基板上的 ⁴ He 単層膜のすべり摩擦の測定	25
2.2.2 グラファイト基板上的 ⁴ He 多原子膜のすべり摩擦の測定	27
2.2.3 低摩擦の準安定状態の観測	29
2.2.4 超流動と低摩擦状態の競合の観察	31
2.2.5 単結晶グラファイト基板上的 ³ He- ⁴ He 膜のすべり運動の測定	33
第3章 実験原理	35
3.1 水晶の結晶構造	35
3.2 水晶振動子と共振振動数	36
3.3 共振での振動振幅	38
3.4 水晶振動子の等価回路	41
3.5 水晶マイクロバランス法による吸着膜のすべり運動の測定	42
3.6 共振振動数と Q 値の変化の測定	44
第4章 実験方法	47
4.1 グラファイト基板に吸着した ⁴ He 原子	47
4.2 グラファイト基板	49
4.3 グラファイト基板付き水晶振動子の製作	50
4.3.1 5 MHz AT-カット水晶振動子	51

4.3.2	32 kHz 音叉型水晶振動子	53
4.4	試料セル	58
4.5	吸着ガス導入システム	59
4.6	水晶マイクロバランスの測定系	61
4.7	低温生成と温度制御	62
第 5 章	実験結果と議論	65
5.1	5 MHz 水晶振動子の ^3He - ^4He 膜のすべり運動	65
5.1.1	^4He 固体膜のすべり運動への ^3He 原子の不純物効果	65
5.1.2	^4He 膜のすべり運動をプローブとした ^3He の振舞いの測定	69
5.1.3	低摩擦準安定状態に対する ^3He 不純物効果	74
5.2	32 kHz 音叉型水晶振動子の ^3He - ^4He 膜のすべり運動	80
5.2.1	^3He - ^4He 膜のすべり運動の ^4He 面密度依存性	80
5.2.2	^3He - ^4He 膜のすべり運動の ^3He 面密度依存性	86
5.2.3	^3He をプローブした ^4He 固体膜の構造変化の観測	89
第 6 章	結論	93
付録 A	音叉型水晶振動子の水晶マイクロバランス	101
A.1	片持ちはりの運動方程式	101
A.2	片持ちはりの固有振動	103
A.3	固着したおもりがある片持ちはりの固有振動	105
A.4	おもりの質量が小さいときの近似解	106
A.5	粘性摩擦ですべるおもりがある片持ちはりの固有振動	107
付録 B	グラファイトの面間隔と面方位	109
付録 C	相変化の速度論	111
C.1	核形成-成長過程の Avrami の式	111
C.2	Avrami の式の拡張	113
付録 D	発泡化した単結晶グラファイトの比表面積の評価	115
D.1	比表面積の評価	115

目 次

2.1	(a) Ag(111) 表面上の Xe 膜のスリップ時間 τ の面密度依存性, (b) せん断応力 s の面密度依存性. [1]	14
2.2	Pb 表面上の固体 N ₂ 膜での時間変化に対する (a) 共振振動数の変化, (b) 振幅の逆数の変化と (c) 電気抵抗の変化, およそ 900 s で Pb が超伝導状態から常伝導状態に変化している. [8]	16
2.3	超伝導転移温度 T_C で規格化された温度に対するスリップ時間 τ とせん断応力 s . [8]	17
2.4	上図: Ne ガス導入に対する共振振動数と振幅変化, 下図: 被覆率に対するスリップ時間 τ_s の変化. [12]	18
2.5	吸着膜の相図. (a) $2U_0/\epsilon = 0.5$, (b) $2U_0/\epsilon = 2.0$. [6]	19
2.6	被覆率に対する摩擦力. (a) $2U_0/\epsilon = 0.5$. 温度は $k_B T/\epsilon = 0.3, 0.5, 1$. (b) $2U_0/\epsilon = 2.0$. 温度は $k_B T/\epsilon = 0.5, 1, 2$	20
2.7	スリップ時間と Kr 膜の面密度に対するスリップ時間の変化. 温度は 77.4 K であり, 記号の違いは水晶振動子の振幅の違いを表している. [7]	21
2.8	いくつかの面密度についての吸着原子の配置 (左図) と静的構造因子 $S(k)/N_{ad}$. 面密度は上から順に 0.057 \AA^2 , 0.062 \AA^2 , 0.068 \AA^2 . [11]	22
2.9	被覆率に対する摩擦力の変化. [22]	23
2.10	基板振幅の掃引によるスリップ時間の変化. [25]	24
2.11	基板振幅の掃引によるスリップ時間の変化の時間経過による違い. [25]	25
2.12	整合相である面密度 6.4 atoms/nm^2 の測定結果 [32]	26
2.13	不整合相である面密度 9.4 atoms/nm^2 の測定結果 [32]	27
2.14	(a) グラファイト基板上 ⁴ He 吸着膜の面密度変化に対する共振振動数の変化, (b) Q 値の逆数の変化. [33]	28
2.15	共振振動数の面密度ごとの温度変化. [33]	29
2.16	小振幅の低摩擦状態の履歴依存性. [37]	30
2.17	小振幅の低摩擦の準安定状態の緩和. 面密度 23.0 atoms/nm^2 , 振動振幅が 1.0 nm から 0.2 nm に切り替え. [37]	31

2.18	4原子層膜における共振振動数の温度依存性 [30]	32
2.19	4原子層膜における共振振動数の温度依存性 [30]	32
2.20	単結晶グラファイト基板上の ⁴ He吸着膜の面密度変化に対する共振振動数. [17]	33
2.21	面密度 33.0 atoms/nm ² ⁴ He膜に ³ Heを面密度 1.7 atoms/nm ² 導入したときの共振振動数と Q 値の逆数の温度変化. 挿入図は振動振幅 0.005 μm. [17]	34
3.1	水晶の結晶構造とカット方法の種類 [18]	36
3.2	水晶の振動モード	37
3.3	レーザードップラー振動計による振動振幅の測定のブロックダイアグラム. [20]	39
3.4	電流プリアンプの出力と音叉型水晶振動子の振動振幅との関係. 電流プリアンプの出力はロックインアンプの2成分の2乗和の平方根の値. 電流プリアンプの増幅率は 10 ⁴ V/A に設定. [20]	40
3.5	水晶振動子の等価回路	41
3.6	AT-カット水晶振動子の概念図.	42
3.7	共振角振動数 ω とスリップ時間 τ の積 ωτ と共振振動数と Q 値の逆数の変化. 共振振動数と Q 値の逆数の変化は変化量のそれぞれの最大値 Δ <i>f</i> _{max} と Δ(<i>Q</i> ⁻¹) _{max} で規格化した.	44
3.8	5 MHz AT-カット水晶振動子の共振曲線.	45
3.9	32 kHz 音叉型水晶振動子の共鳴曲線	45
4.1	⁴ He 原子の吸着ポテンシャルの面密度依存性. 破線がそれぞれの層完了を示す.	47
4.2	グラファイト基板上の ⁴ He膜の (a) 圧力曲線, (b) 膨張率, (c) 面密度変化に対するねじれ振りの周期 Δ <i>P</i> と Q 値が極大値になる温度 <i>T</i> _{peak} [24].	48
4.3	グラファイトの結晶構造	50
4.4	5 MHz AT-カット水晶振動子への Grafoil 圧着過程の全体図.	52
4.5	石灰岩 (Franklin marble) からとり出した単結晶グラファイト. 単結晶グラファイトの大きさは, 直径 3 mm 程度である.	53
4.6	発泡化した単結晶グラファイト.	54
4.7	発泡化した単結晶グラファイトのラウエ写真. 図中の矢印の方向が a 軸.	55
4.8	⁴ He の面密度に対する共振振動数の変化. 図中の直線より, 質量感度は 0.011 Hz·atoms ⁻¹ ·nm ² が得られる.	57

4.9	5 MHz AT カット水晶振動子の実験に使用した試料セルの模式図 .	58
4.10	32 kHz 音叉型水晶振動子の実験に使用した試料セルの模式図	59
4.11	試料ガス操作系.	60
4.12	5 MHz AT-カット水晶振動子のブロックダイアグラム.	61
4.13	32 kHz 音叉型水晶振動子のブロックダイアグラム.	62
4.14	実験に利用した希釈冷凍機. 右写真は希釈冷凍機を覆う真空槽. この状態で He デュワー内に設置する. 中央写真は真空槽を外した写真. 下部の銅の容器は真空槽と希釈冷凍機および試料セルとの間に背一致する熱シールド. 左写真は熱シールドを外した写真. 希釈冷凍機の下部に試料セルが取り付けられている.	64
5.1	面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜に ^3He 原子を導入したときの共振振動数の温度変化. 測定の基板振幅は 0.018 nm である. 挿入図は, 純粋な 4 膜と ^3He を 0.20 atoms/nm^2 を導入したときの共振振動数と Q 値の変化の比較. 図中の T_C は超流動転移温度, T_3 は ^3He 固着温度である.	66
5.2	面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜に ^3He を 0.20 atoms/nm^2 を導入したときのいくつかの基板振幅での共振振動数の温度変化. 挿入図は純粋な 4 膜での共振振動数の温度変化. 図中の T_S はすべり開始温度, T_D は ^4He 固体膜の固着温度, T_R は ^4He 固体膜の再すべり温度, T_C は超流動転移温度, T_3 は ^3He 固着温度である.	67
5.3	(a) ^4He 固体膜への ^3He 原子の吸着モデルの断面図. (b) ^4He 固体膜の刀状転移のモデルの平面図. ^3He 原子は刀状転位の kink または anitikink に固着する.	68
5.4	温度変化による ^4He 固体膜のすべり運動の変化の模式図. (a) $T_D < T < T_S$. (b) $T_R(T_3) < T < T_D$. (c) $T_1 T_R(T_3)$. T_S はすべり開始温度, T_D は ^4He 固体膜の固着温度, T_R は ^4He 固体膜の再すべり温度, T_3 は ^3He 固着温度である.	69
5.5	振幅 0.25 nm における面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜の共振周波数の ^3He 面密度依存性. 挿入図はすべり開始温度 T_S , ^4He 固体膜の固着温度 T_D , ^4He 固体膜の再すべり温度 T_R と ^3He 導入量に対する相図. 測定は昇温過程.	70
5.6	^3He の面密度 0.20 atoms/nm^2 における共振振動数の ^4He 面密度依存性. (a) 基板振幅 0.18 nm , (b) 基板振幅 0.018 nm . 図中の T_S はすべり開始温度, T_D は ^4He 固体膜の固着温度, T_R は ^4He 固体膜の再すべり温度, T_3 は ^3He 固着温度である. 測定は (a) は昇温過程, (b) は冷却過程.	71

5.7	図 5.6 の測定結果の相図. T_S はすべり開始温度, T_D は ^4He 固体膜の固着温度, T_R は ^4He 固体膜の再すべり温度, T_C は超流動転移温度, T_3 は ^3He 固着温度である.	71
5.8	^4He 面密度 29.3 atoms/nm^2 での ^3He 固着に対する ^3He 面密度依存性. 実験結果と計算結果の比較. 黄色の丸は ^3He 固着温度 T_3 と青色の記号は ^4He 固体膜の再すべり温度 T_R	73
5.9	基板振幅 0.025 nm から 0.0025 nm に切り替えた後の共振振動数の時間変化. ^4He の面密度は 29.3 atoms/nm^2 , ^3He の面密度は $0.10, 0.20, 0.30, 0.40 \text{ atoms/nm}^2$. t_f は ^4He 固体膜が固着する時間.	75
5.10	^3He 面密度 0.20 atoms/nm^2 の 0.292 K の共振振動数変化とモデル計算との比較.	77
5.11	^4He 固体膜温が固着する時間 t_f の ^3He の温度依存性.	78
5.12	^4He 固体膜温が固着する時間 t_f の ^3He 面密度依存性.	79
5.13	^4He 面密度が 28.6 atoms/nm^2 , ^3He 面密度が 0.58 atoms/nm^2 の ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の振動振幅依存性. 振動振幅は最低温度の値.	81
5.14	^3He 面密度を 0.58 atoms/nm^2 を導入した ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の ^4He 面密度依存性 (1). ^4He 面密度は $27.6, 28.1, 28.6, 29.1 \text{ atoms/nm}^2$	84
5.15	^3He 面密度を 0.58 atoms/nm^2 を導入した ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の ^4He 面密度依存性 (2). ^4He 面密度 $29.6, 30.0, 30.6, 31.0 \text{ atoms/nm}^2$	85
5.16	^3He 面密度を 0.58 atoms/nm^2 を導入した ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の ^4He 面密度依存性 (2). ^4He 面密度 $31.5, 32.0 \text{ atoms/nm}^2$	86
5.17	^4He 面密度を 32.0 atoms/nm^2 の ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の ^3He 導入量依存性. ^3He 面密度は $0.58, 0.78, 0.97, 1.36 \text{ atoms/nm}^2$	88
5.18	^4He 面密度が 32.0 atoms/nm^2 , ^3He 面密度が 1.55 atoms/nm^2 の ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化.	89
5.19	大振幅から小振幅に振動振幅を切り替えたあとの共振振動の時間変化の大振幅の待機温度依存性. 大振幅の振動振幅は $0.33 \mu\text{m}$, 切り替え後の振動振幅は $0.013 \mu\text{m}$	90
5.20	大振幅から小振幅に振動振幅を切り替えたあとの (a) 共振振動数と (b) Q の逆数の時間変化の大振幅の振動振幅依存性. 測定温度は 0.2K	91

5.21 大振幅から小振幅に振動振幅を切り替えたあとの Q の逆数のピークの大振幅の振動振幅存性. 挿入図は水晶振動子の励起電圧と大振幅の振動振幅.	91
A.1 片持ちはり	101
C.1 核形成-成長過程のモデル	112
C.2 2種類の核がある場合の核形成-成長過程のモデル	113

表 目 次

3.1	水晶（三方晶系, 点群 $32 (D_3)$ ）の弾性・圧電・誘電マトリックス	35
3.2	$\alpha - \text{SiO}_2$ の諸特性（右水晶）	38
4.1	^4He 薄膜の層完了の面密度	49
4.2	Grafoil 圧着の前後の共振のパラメータと質量感度	53
4.3	単結晶グラファイト圧着の前後の共振のパラメータと質量感度	56
B.1	グラファイトの面間隔と面方位	110

第1章 序論

近年、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム) に代表されるように機械部品の微細化の進歩は著しい。それらの機械的構造の大きさは μm 程度である。 μm や nm スケールの微視的な物理現象は我々の生活空間における cm や m スケールの巨視的な物理現象と必ずしも同じではなく、技術の発展に伴いその理解について関心が持たれている。

摩擦現象についてもその例外ではなく微視的な視点から摩擦現象のメカニズムを明らかにしようとする試みが盛んに行われている。中でも物理吸着膜を用いたすべり摩擦、すべり運動への研究は潤滑剤の摩擦を微視的な面から研究する良いモデルとなっている。潤滑剤は添加剤を導入することによってその潤滑性を制御させることが可能であることが知られている。不純物導入を行った物理吸着膜の滑り運動を研究することで微視的な面からの潤滑性の制御 (摩擦力への制御) への知見を得られる可能性を秘めている。本研究はグラファイト基板に吸着させた ^4He 膜に少量の ^3He に導入し、そのすべり運動への影響を調べた研究である。すべり運動の測定方法は水晶マイクロバランス法を利した。さらに本研究の対象であるグラファイト基板の ^4He 膜は、量子流体の理想的な 2 次元系として興味を持たれており、すべり運動をプローブとする新しい研究のアプローチで得られた ^3He 原子の ^4He 膜での振舞いについても報告する。以下に、第 2 章からの本論文の構成を記す。

第 2 章では、これまでに行われた物理吸着膜の摩擦研究を紹介した。これまで研究結果から物理吸着膜の膜構造によるすべり摩擦が異なることを紹介し、フォノンや電子によるすべり摩擦への寄与について説明した。その後、本研究につながるグラファイトに吸着した純粋な ^4He 膜のすべり摩擦について、超流動とすべり運動の競合、すべり運動による準安定な膜構造について説明した。第 3 章では、実験原理として本研究で利用した水晶マイクロバランス法について説明した。第 4 章では、本研究で利用したグラファイト基板付き水晶振動子の作製を中心に実験の具体的な方法について説明した。実験では Grafoil 基板の 5 MHz AT-カット水晶振動子と発泡化させた単結晶グラファイト基板の 32 kHz 音叉型水晶振動子の 2 種類の振動子を利用した。それぞれに水晶振動子上にグラファイト基板を圧着させる過程を詳細に記述している。第 5 章では、実験結果を説明している。前

半部分では 5 MHz AT-カット水晶振動子のグラファイト基板に吸着させた ^4He 膜について, ^3He によるすべり運動への影響をまとめている. 後半は 32 kHz 水晶音叉型水晶上の単結晶グラファイトに吸着させた ^4He 膜の滑り運動に与える ^3He 原子の影響についてまとめている. これら 2 つの実験はグラファイト基板の種類が異なると同時に, 基板の振動数と基板振幅が異なっている. 第 6 章では, 本研究のまとめとして結論を述べた.

第2章 先行研究

序論の述べたように，吸着膜のすべり摩擦について微視的な面からその機構や性質について多くの研究がなされてきた．摩擦によるエネルギー散逸の機構としてフォノンと電子が考えられ，それらの散逸への寄与について興味を持たれている．さらに，基板や膜の構造によって摩擦の性質が異なることも研究課題の1つである．はじめに He 吸着膜以外の吸着膜の重要なすべり摩擦について行われた研究を紹介し，次にグラファイト基板上の He 吸着膜のすべり摩擦の研究を紹介する．

これまでの吸着膜のすべり摩擦の実験的研究は，水晶マイクロバンス (QCM) 法が利用されてきた．[1], [2], [3] はじめに簡単に QCM 法での測定原理を紹介する．QCM 法は一般的に蒸着膜の膜厚測定に用いられる方法であり，水晶振動子の共振振動数は電極表面に付着した質量に比例して低下することを利用する．ここで水晶振動子に付着した吸着膜が固着せず，すべり運動を行う場合について考える．ここで，簡単のために吸着膜にはたらく摩擦力が散逸 F がすべり速度 v に比例する粘性摩擦と仮定すると， σ を吸着膜の質量， V を水晶振動子の表面に対する吸着膜のすべり速度として

$$F_f = -\frac{m}{\tau}V \quad (2.1)$$

と表すことができる．ここで，すべり摩擦の大きさはスリップ時間と呼ばれる定数 τ で評価され， τ はすべり速度が $1/e$ となる時間に対応する．このとき，共振角振動数と散逸を表す Q 値の逆数の変化 $\Delta\omega_R/\omega_R$ と $\Delta(1/Q)$ は次の式となる [4]．

$$\frac{\Delta\omega_R}{\omega_R} \propto -\frac{m}{M} \frac{1}{1 + (\omega_R\tau)^2} \quad (2.2)$$

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) \propto \frac{2\sigma}{M} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega_R\tau)^2}. \quad (2.3)$$

ここで， M 水晶振動子の質量である．また，式(2.2)，(2.3)より， $\Delta(1/Q) = -2\tau\Delta\omega_R$ が得られ，すべり摩擦の大きさを表す τ を求めることができる．

2.1 He 吸着膜以外の吸着膜のすべり摩擦の研究

2.1.1 Ag 基板上の Xe 膜のすべり摩擦の測定

1996年, Daly と Krim は, Ag 表面の (111) 面上に吸着させた Xe 膜のスリップ時間 τ とせん断応力 (摩擦力) s を単原子層膜, 2 原子層膜について, N_2 温度である 77.4 K で QCM 法により測定した. [1] 単原子層膜は Ag 表面に対して不整合であり, 面密度 5.624 atoms/nm² から 5.97 atoms/nm² までの間に Xe 原子の間隔は 0.452 nm から 0.439 nm に減少する. また, 以上の面密度から 2 原子層膜となる

図 2.1 に, 面密度変化に対するスリップ時間 τ とせん断応力 s の実験結果を示した. τ と面密度から, s は 1 原子層完了の単原子層膜では 11.9 ± 0.4 N/m², 2 原子層膜では 15.1 ± 0.5 N/m² であり, 2 原子層膜は 25% 程度の大きい. さらに 1 原子層完了まではせん断応力が減少し, 2 原子層膜からはせん断応力が増加する.

著者らは, 2 原子層膜の固体層は単原子層膜に比較して, 吸着膜内のフォノンの自由度の増加によりせん断応力 (すべり摩擦) 力の増加となったと主張している.

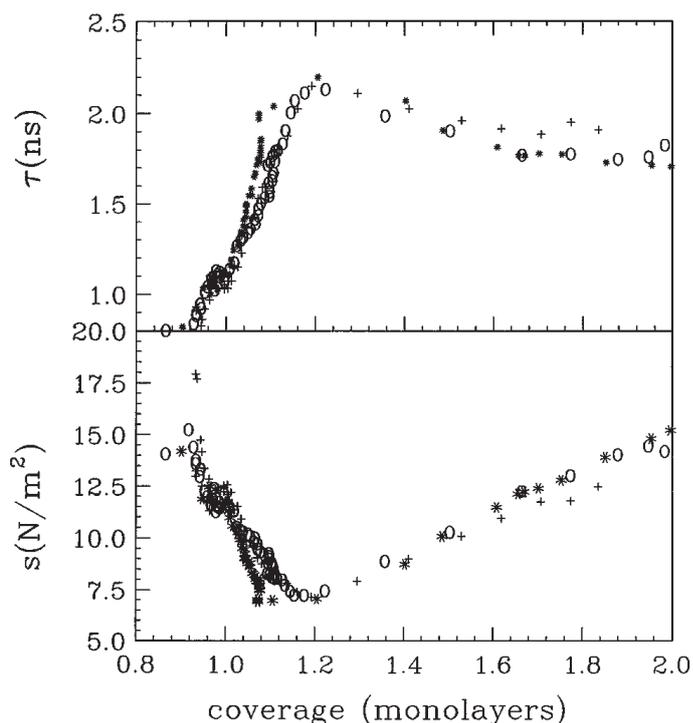


図 2.1: (a) Ag(111) 表面上の Xe 膜のスリップ時間 τ の面密度依存性, (b) せん断応力 s の面密度依存性. [1]

2.1.2 Pb 基板上の N₂ 膜のすべり摩擦の測定

1998 年, Dayo らは伝導電子によるすべり摩擦のエネルギー散逸を明らかにするために, 超伝導に転移する Pb 表面に N₂ 膜を吸着させて, QCM 法を用いてすべり摩擦の実験を行った. 測定温度は液体 ⁴He 温度である [8].

図 2.2 に, 温度上昇での (a) 共振振動数の変化, (b) 振幅の逆数の変化と (c) Pb の抵抗値の時間変化を示した. (a) は基板振幅に追従する N₂ 膜の質量に, (b) はすべり摩擦のエネルギー散逸に対応する. 時刻の 900 s で Pb は超伝導状態から常伝導状態に転移している. 行っているために時間遅れがあるが, 900 s から少し遅れて, 時刻 2500 s 付近で共振振動数の低下と振幅の逆数の増加が観測される. 時刻の違いは, QCM と抵抗測定は同一実験セル内の異なる試料であるための時間遅れと考えられ, 共振振動数の低下と振幅の逆数の増加は, 超伝導状態から常伝導状態に転移によって吸着膜にはたらくすべり摩擦が増加したことによると説明される..

これらの変化から, スリップ時間 τ が計算される. 図 2.3 に, 超伝導転移温度 T_C で規格化した温度とスリップ時間 τ とせん断応力 s との関係を示した. T_C より低温側では τ は高温側と比較して 2 倍強となり, これに対応して s はおよそ 1/2 になる. 以上の結果から, Pb 表面上の固体 N₂ のすべり摩擦のエネルギー散逸は, フォノンと電子がほぼ同じ程度の寄与をしていると結論している. しかし, 超伝導転移に伴い電子によるエネルギー散逸が急激になくなることについては議論する余地があると述べている. [9]

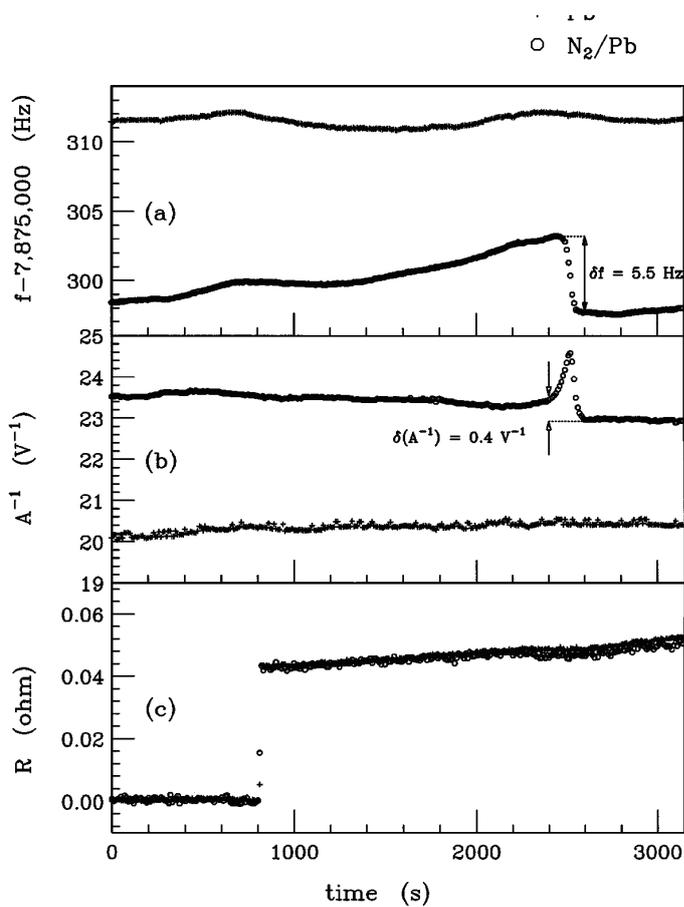


図 2.2: Pb 表面上の固体 N_2 膜での時間変化に対する (a) 共振振動数の変化, (b) 振幅の逆数の変化と (c) 電気抵抗の変化, およそ 900 s で Pb が超伝導状態から常伝導状態に変化している. [8]

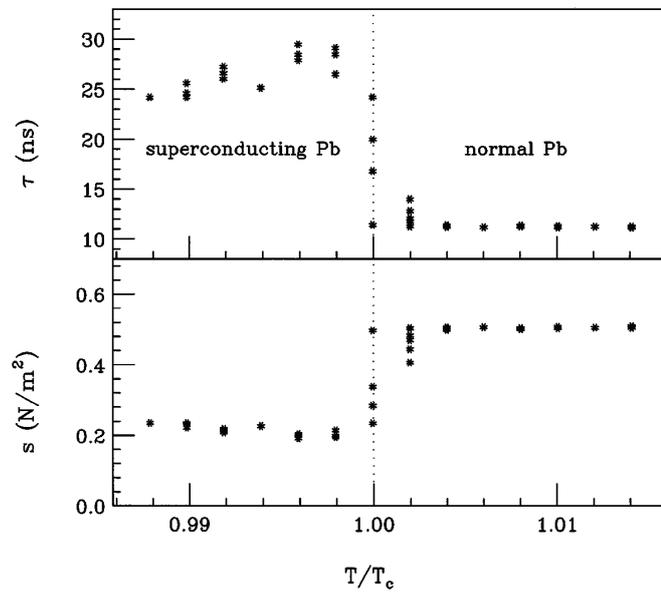


図 2.3: 超伝導転移温度 T_C で規格化された温度に対するスリップ時間 τ とせん断応力 s . [8]

2.1.3 Pb 基板上の Ne 膜のすべり摩擦の測定

2006 年, Bruschi らは, Pb 表面の (111) 面に吸着させた Ne 膜のすべり摩擦を QCM 法で計測した [12]. 測定は温度 6.5 K で行い, この温度では Pb は超伝導に転移している. Ne ガスは少量ずつ段階的に資料セルに導入し, 測定は 1 原子層膜の面密度 0.123 atoms/nm^2 以下の範囲で行った.

図 2.4 の上図は, Ne ガス導入での共振振動数と振幅の変化を示されている. Ne ガス導入に対して, 段階的に共振振動数が低下するのに対して, はじめは振幅は変化しない. 下図に, 面密度に対するスリップ時間 τ_s の変化が示されている. τ_s は, は被覆率 0.4 原子層膜までは, ほぼ 0 であり, すべり摩擦が非常に大きく, 0.4 原子層膜以上では, τ_s は緩やかに増加し, すべり摩擦が緩やかに減少する.

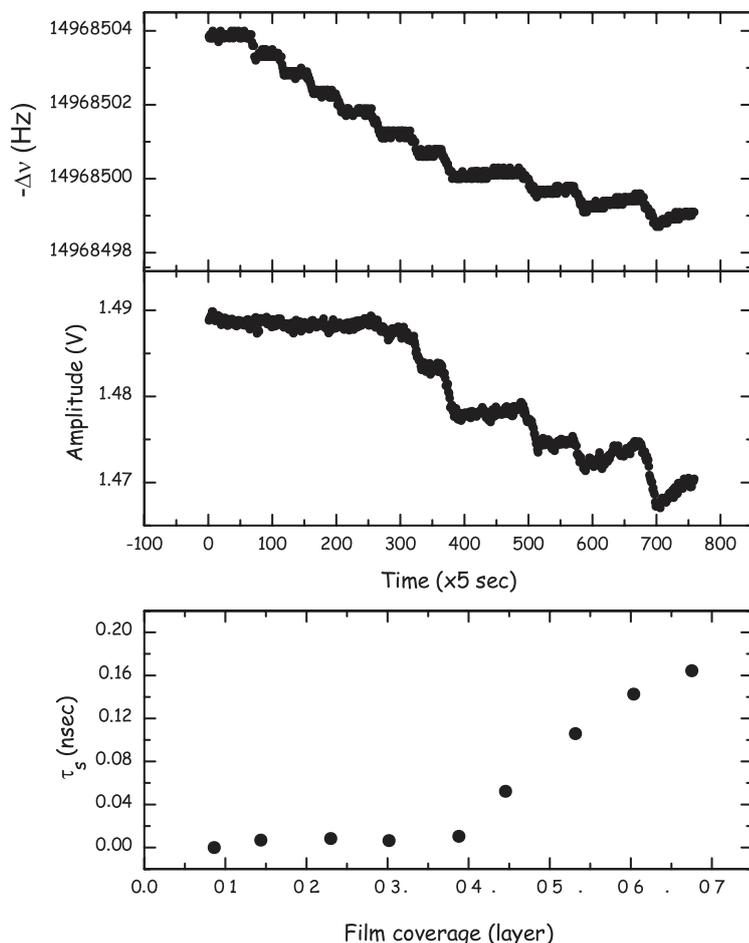


図 2.4: 上図: Ne ガス導入に対する共振振動数と振幅変化, 下図: 被覆率に対するスリップ時間 τ_s の変化.[12]

2.1.4 吸着膜の相図とすべり摩擦のモデル計算

1981年, Barker によって吸着膜の相図とすべり摩擦のモデル計算が行われた. モデル計算は, 吸着膜にはたらく駆動力が非常に弱く, すべり摩擦が粘性摩擦である条件のもとで行われた. 吸着原子と基板間の相互作用, 吸着原子間の相互作用ともにファンデルヴァールス力である.

図 2.5 は, 吸着原子と基板, 吸着原子間の相互作用が異なる場合に吸着膜の相図を示している. (a) は $2U_0/\epsilon = 0.5$, (b) は $2U_0/\epsilon = 2.0$ である. (a) の場合は, 吸着原子と基板の相互作用が小さいために 2次元レナード・ジョーンズポテンシャル

ルの相図となる. [6] ここで, IC, G, および L は, それぞれ液体相, 不整合な固体相, 気体相, 液体相を示し, G+L と G+IC は, それぞれ気体-液体と気体+不整合の固体共存を示している. 一方, (b) は (a) と異なり, 吸着原子と基板との相互作用が大きいため, 被覆率 0.45-0.5 の範囲で整合固体相 (CS) が存在する.

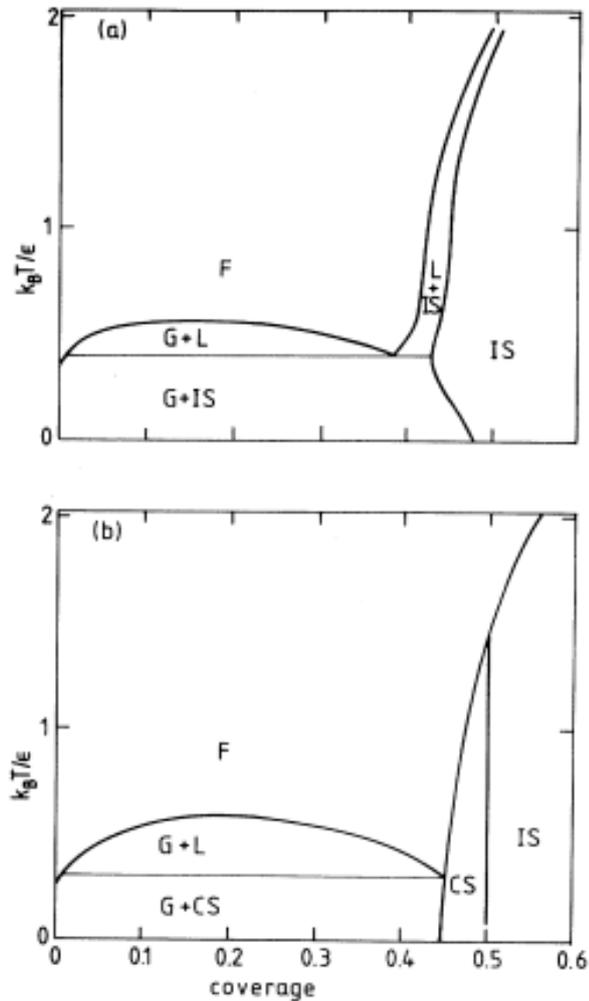


図 2.5: 吸着膜の相図.(a) $2U_0/\epsilon = 0.5$, (b) $2U_0/\epsilon = 2.0$. [6]

吸着膜にはたらく摩擦力は駆動力に対する平均すべり速度 $\langle v \rangle$ から求めることができる. □ 図 2.6 に被覆率に対する摩擦力の逆数を示した. ここでは摩擦力の逆数をポテンシャル乗り越える速度 v_0 で規格化して, $\eta/\bar{\eta} = \langle v \rangle/v_0$ として表している. (a) で示した $2U_0/\epsilon = 0.5$ の場合では被覆率の増加に対して $\eta/\bar{\eta}$ は単調に上

昇し、不整合となる被覆率がおよそ 0.5 で急激に変化する。一方、(b) で示した。 $2U_0/\epsilon = 2.0$ の場合では、整合相が存在する低温領域である $k_B T/\epsilon = 0.5$ では被覆率がおよそ 0.5 まで $\eta/\bar{\eta}$ は小さな値で留まる。さらに $k_B T/\epsilon = 1$ では 0.5 近くでの急激な減少が見られる。以上の結果は整合相では摩擦力が大きく、不整合相では小さいことを示している。

摩擦力の違いは、不整合相では吸着膜がすべり運動を行う場合は、いくつかの吸着原子は基板ポテンシャルを登るのに対して、いくつかの吸着原子は基板ポテンシャルを降ることになり吸着膜全体の乗り越えるべきポテンシャルは小さくなるのに対し、整合相では、吸着原子が全体として基板ポテンシャルを登らなければならないことによる。

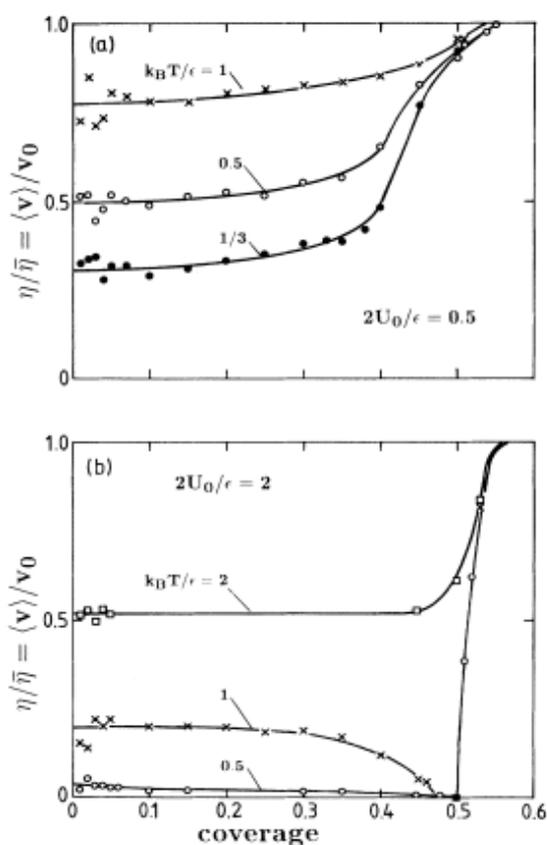


図 2.6: 被覆率に対する摩擦力。(a) $2U_0/\epsilon = 0.5$. 温度は $k_B T/\epsilon = 0.3, 0.5, 1$. (b) $2U_0/\epsilon = 2.0$. 温度は $k_B T/\epsilon = 0.5, 1, 2$.

2.1.5 Au 基板上的の Kr 膜のすべり摩擦の測定 (1)

1998年, Mak と Krim は, なめらかな Au 表面に Kr を 1 原子層程度までの面密度を温度 77.4 K で吸着させて, QCM 法によりすべり摩擦の測定を行った [7]. この温度で Kr 膜は面密度 6.9 atoms/nm² までは液体相であり, それ以上から不整合な固相となる.

図 2.7 は面密度に対するスリップ時間を表している. 実験は水晶振動子の速度振幅は 25-75 cm/s の範囲で行われた. いずれの振動振幅の場合も, 5-7 atoms/nm² の液体相ではスリップ時間は 2 ns であるのに対して, およそ 7 atoms/nm² 以上で不整合な固相となるとスリップ時間が 5 ns に増加する. これは液体相では摩擦力が大きく, 不整合な固相では摩擦力が小さいことを意味する.

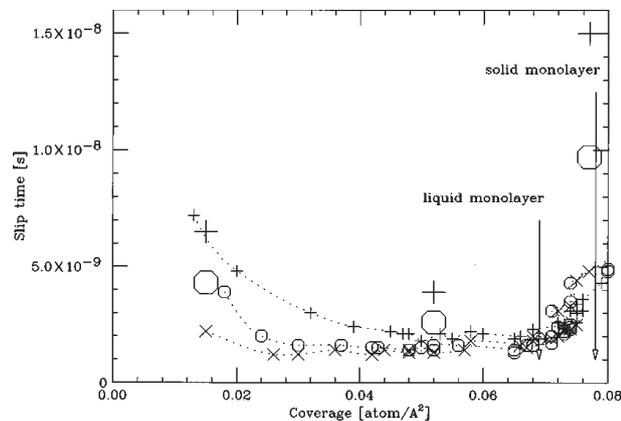


図 2.7: スリップ時間と Kr 膜の面密度に対するスリップ時間の変化. 温度は 77.4 K であり, 記号の違いは水晶振動子の振幅の違いを表している. [7]

2.1.6 Au 基板上的の Kr 膜のすべり摩擦の理論とモデル計算

1996年, Smith らは, 1991年, Krim らの実験 [7] を受けて, Au 基板上的の Kr 膜のすべり摩擦の理論とモデル計算を行った [11]. はじめに, すべり摩擦のスリップ時間 τ , 吸着膜の基板の逆格子ベクトル G の位置での静的構造因子 $S(G)$ とフォノンの寿命 t_{ph} と

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3S(G)}{N} \cdot \frac{1}{t_{ph}} \quad (2.4)$$

の関係があることを示した. ここで N は粒子数である. $3S(G)/N$ は吸着膜が表面のポテンシャルによって変形したからの指標である.

論文では引き続きシミュレーションを行い，Au 基板上的 Kr 膜の面密度ごとの静的構造因子 $S(k)$ を求めている．図 2.8 の右図は数密度 N_{ad} で規格化した静的構造因子 $S(k)/N_{ad}$ について，左図はそのときの吸着原子の空間配置を示した．図は上から順に，被覆率 $N_{ad}/A_{surf} = 0.057 \text{ \AA}^2$ ， 0.062 \AA^2 ， 0.068 \AA^2 である．

面密度が 0.057 \AA^2 では，吸着原子が密度が高い小さな領域をつくる液体相である．面密度が増加するとそれら領域は徐々にまわりの領域と結合し，被覆率 0.068 \AA^2 では見分けがつかなくなる．この面密度では吸着膜は不整合相である．一方， $S(k)/N_{ad}$ は，面密度 0.057 \AA^2 では矢印に示す基板の周期構造に対応する位置にピークが存在する．一方，被覆率の増加すると，基板の周期構造に対応するピークは消え，変わりに吸着原子の大きさから決まる位置にピークが現れ，吸着膜は不整合相となる．図 2.8 に $S(k)/N_{ad}$ から求めた摩擦力の大きさを示した．

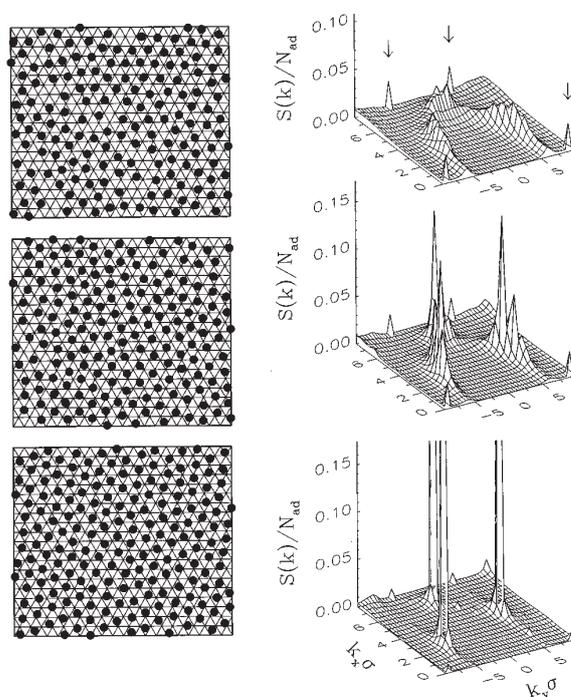


図 2.8: いくつかの面密度についての吸着原子の配置 (左図) と静的構造因子 $S(k)/N_{ad}$. 面密度は上から順に 0.057 \AA^2 ， 0.062 \AA^2 ， 0.068 \AA^2 . [11]

2.1.7 Au 基板上的 Kr 膜のすべり摩擦の測定 (2)

2002年と2003年、MisturaのグループはAu基板上のKr膜のすべり摩擦についてのQCM法によるすべり摩擦の測定を行った[22][25]。実験条件は、測定温度85 K、利用した水晶振動子は6 MHz、振動振幅は0.18-0.50 nm、速度振幅は1.7-4.7 cm/sである。この実験条件はMakと比較して振動振幅は1/10以下である。

図2.9に被覆率とスリップ時間の関係を示した。被覆率が0.3程度までの領域ではスリップ時間は基板振幅に依らず、すべり速度に比例する粘性的な摩擦力がはたらいっていることを意味する。また、Makらの実験結果と異なり、スリップ時間は被覆率が増加すると短くなる。

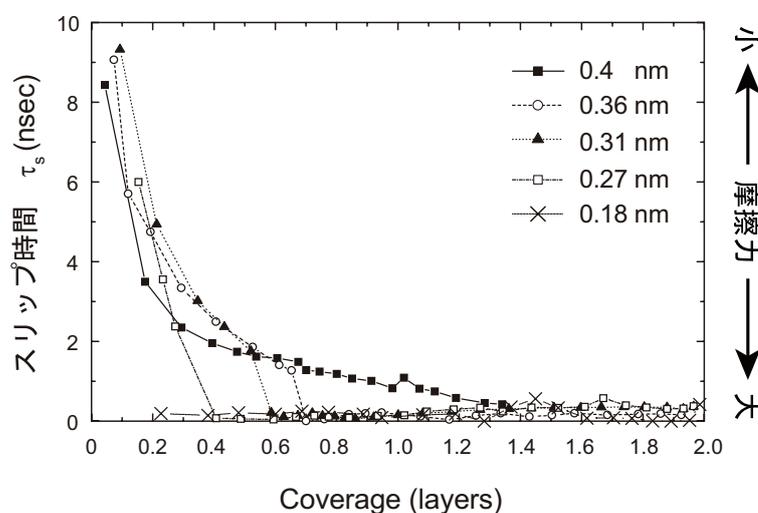


図 2.9: 被覆率に対する摩擦力の変化. [22]

図2.10に基板振幅の掃引によるスリップ時間の変化を示した。被覆率0.3において基板振幅を増加するとき、基板振幅が0.33 nmでスリップ時間は0からおよそ7 nsに不連続に増加すし、基板振幅を減少するとき、スリップ時間は0.23 nmで0に戻る。0.7までの他の被覆率についても同様にスリップ時間が基板振幅変化に対してヒステリシスを持って変化する。この振舞いはKr膜のすべり運動に吸着膜の駆動力が増加するとピンが外れて吸着膜がすべり pinning-depinning 転移である。吸着膜のピン止めを外れる現象は、被覆率が高いほど起こりづらくなり、またより高振幅で起きるようになる。さらに、この現象は300℃の高温で基板表面を清浄化したAu表面のみで観測される。

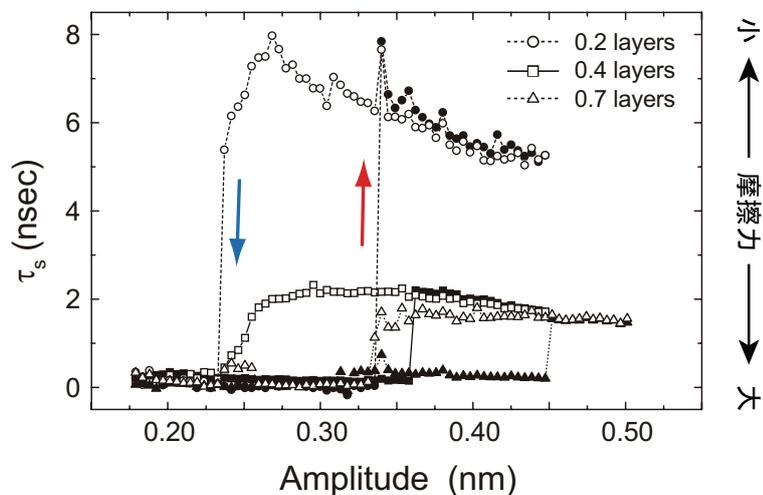


図 2.10: 基板振幅の掃引によるスリップ時間の変化. [25]

図 2.11 は、5 MHz 水晶振動子を用いた異なる実験での基板振幅の掃引によるスリップ時間の変化の時間経過による違いを示した。測定温度は 97 K、被覆率は 0.05 である。測定開始 1 日後ではスリップ時間の増加が 0.3 nm で起こるのに対して、5 日経過すると 0.37 nm へと高振幅側へ移動し、スリップ時間の上昇は半分程度に抑えられる。さらに測定開始から 10 日を経過するとヒステリシスはほとんど観測されない。彼らは、吸着膜がすべり運動のピン止めは、排気システム内にある不純物の吸着が原因であると推測している。[12]

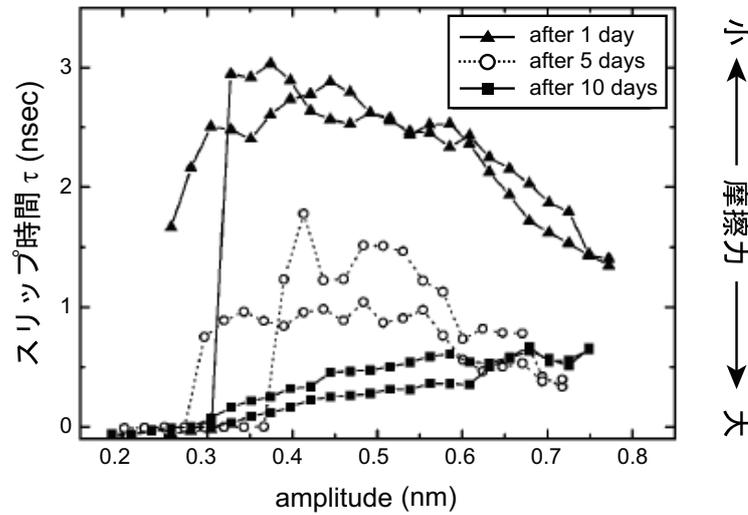


図 2.11: 基板振幅の掃引によるスリップ時間の変化の時間経過による違い. [25]

2.2 グラファイト基板上的の He 吸着膜のすべり摩擦

2.2.1 グラファイト基板上的の ^4He 単層膜のすべり摩擦の測定

1995年, Mohandasらは, グラファイト基板上的の単原子層 ^4He 膜のすべり摩擦をねじれ振り子を用いて測定した. [32] ねじれ振り子は, 細いロッドの上に試料セルをつけ, そのねじれ振動の振動周期から試料セルの慣性モーメントを, 振幅からエネルギー散逸を測定する. 実験では, グラファイト基板として天然グラファイトを発泡化して比表面積を増加させた Grafoil を利用した. ねじれ振り子の振動数は* kHz である.

グラファイト基板上的の単原子層 ^4He 膜は面密度 6.4 atoms/nm^2 でおおよそ 3 K 以下で $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の整合相となること, 8 atoms/nm^2 以上では不整合相となることが知られている. 図 2.12, 図 2.13 に, それぞれ整合相となる面密度 6.4 atoms/nm^2 と不整合相となる 9.4 atoms/nm^2 の振動周期の変化 ΔP , 振幅から求められるエネルギー散逸の変化 $\Delta(1/Q)$ を示した.

彼らは, それらの温度変化をスリップ時間に熱活性化の式 $\tau = \tau_0 \exp(E/T)$

を仮定し、振動周期の変化とエネルギー散逸の変化を Debye の式、

$$\Delta P = A \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.5)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = A' \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.6)$$

としてフィッティングを行った。ここで、 ω はねじれ振りの角振動数、 A と A' は定数である。図の実線がフィッティング結果である。フィッティングパラメータは面密度 6.4 atoms/nm^2 では、 $E = 1 - 2 \text{ K}$ 、 $\tau_0 = 2.5 \mu\text{s}$ 、面密度 9.4 atoms/nm^2 では、 $3.5 \pm 0.5 \text{ K}$ 、 $\tau_0 = 7 \pm 2 \mu\text{s}$ である。温度 0.5 K ですべり摩擦を比較すると、不整合相である面密度 9.4 atoms/nm^2 が $1/100$ の桁で整合相である面密度 6.4 atoms/nm^2 より小さい。

なお表面の振動方向に対する幾何学的配置とグラファイト微結晶間の接合の仕方からグラファイト基板上の ^4He 吸着膜のすべての質量がすべりうる質量として測定できるわけではない。測定できない質量の割合は χ 因子とされる。 ^4He 膜の超流動のねじれ振りの実験では χ 因子は非常に大きくなることが知られており、この実験においても $\chi = 0.995$ が得られている。これは、すべりうる質量は吸着膜の質量のわずか 0.5% であることを意味する。

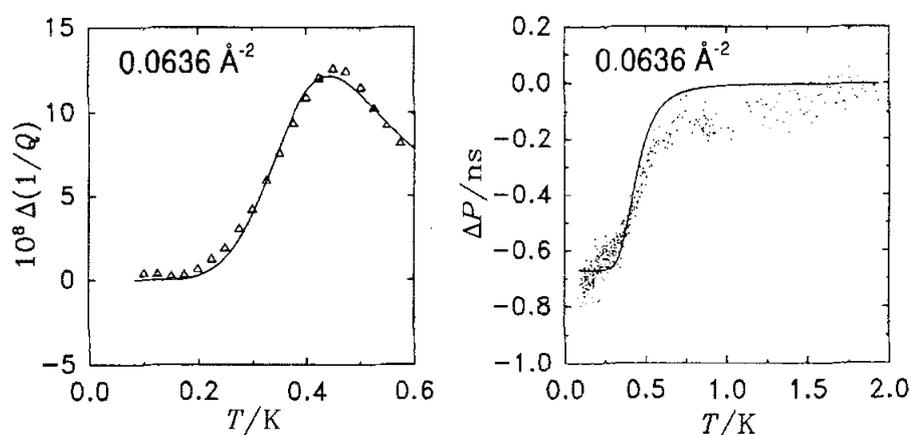


図 2.12: 整合相である面密度 6.4 atoms/nm^2 の測定結果 [32]

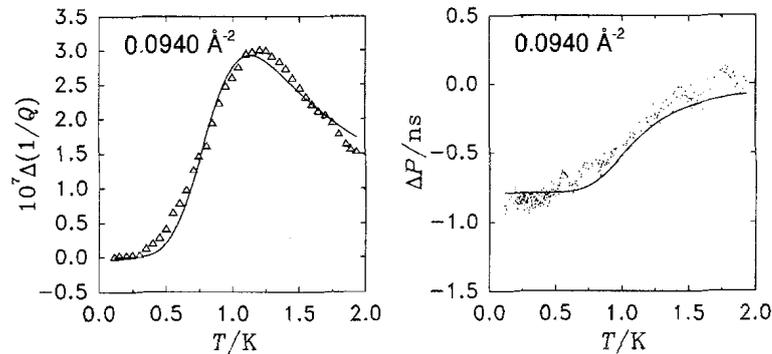


図 2.13: 不整合相である面密度 9.4 atoms/nm^2 の測定結果 [32]

2.2.2 グラファイト基板上的の ^4He 多原子膜のすべり摩擦の測定

2008 年, Hosomi らは, グラファイト表面上の ^4He 多原子層膜のすべり摩擦を QCM 法により実験を行った. グラファイト試料は Grafoil を利用し, 5 MHz 水晶振動子に Ag による熱圧着で準備している. [13]

図 2.14 に, いくつかの温度について共振振動数の変化 $f - f_0$ とエネルギー散逸の大きさに関係する Q の逆数の変化 $\Delta(1/Q)$ の面密度依存性と図 2.14 に, 面密度ごとの共振振動数の温度変化を示した. ^4He 膜がグラファイト基板の振動に完全に追従するときの質量感度は $4.2 \text{ Hz}\cdot\text{atoms}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$ であり, 図 2.14 の (a) の実線で表されている. また (b) の実線は粘性摩擦を仮定したときの最大の Q 値の逆数の変化である. また, 測定の振動振幅は 0.4 nm , 速度振幅は 12 mm/s である.

図 2.14(a) から分かるように面密度が小さいといは, 共振振動数の減少が観測されない. その後, 面密度が 1 層完了程度になった共振振動数は急激に減少し, 実線に近づく. Q の逆数の変化についても 1 原子層完了程度から散逸が大きくなる. このことから 1 原子層未満の面密度では He 膜の摩擦力が小さく, 基板振動に追従しないことが分かる 2 原子層膜でも共振振動数と Q の逆数は, 1 原子層完了から少し変化するもののほぼ一定である. これは第 2 原子層が第 1 原子層の上をすべっていることを意味する. さらに, Hosomi らは原子層間のスリップ時間を求めており, 2 原子層膜ではし基板と 1 原子層のスリップ時間は 10 ns に対して, 1 原子層と 2 原子層間のスリップ時間は 100 ns と 1 桁大きいと報告している.

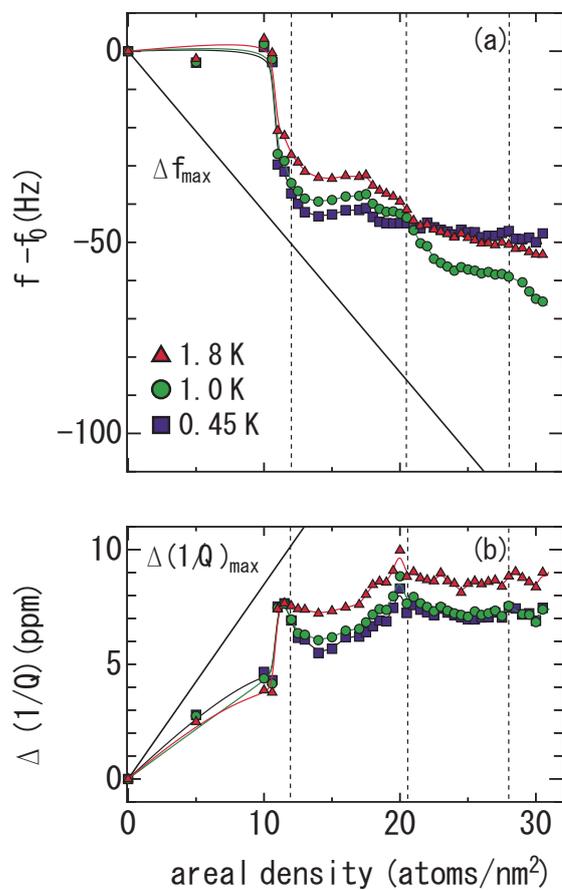


図 2.14: (a) グラファイト基板上 ^4He 吸着膜の面密度変化に対する共振振動数の変化, (b) Q 値の逆数の変化. [33]

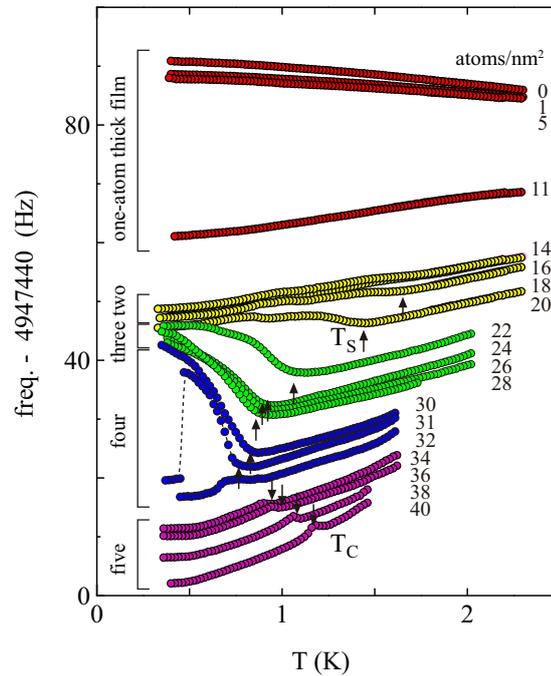


図 2.15: 共振振動数の面密度ごとの温度変化. [33]

2.2.3 低摩擦の準安定状態の観測

前節で説明した ^4He 多原子膜のすべり摩擦の面密度依存性の報告以前の 2007 年, Hosomi らは ^4He 膜の低摩擦の準安定状態を報告している. [37] 図 2.16 で示されるように, 2 原子層膜以上では低温での共振振動数の上昇, つまり摩擦力の現象が観測される. この低温での共振振動数の上昇は, 振動新振幅が大きい条件のときに起こることが観測された. 図 2.16 に, 低温で振動振幅を切り替えたときの共振振動数の温度変化を示した. 図から分かるように, 低振幅の温度変化の実験では, 低温での共振振動数の上昇が観測されないにも関わらず, 低温で大振幅から小振幅に切り替えると共振振動数の上昇が観測される. これは小振幅の低摩擦状態が準安定状態であることを意味する.

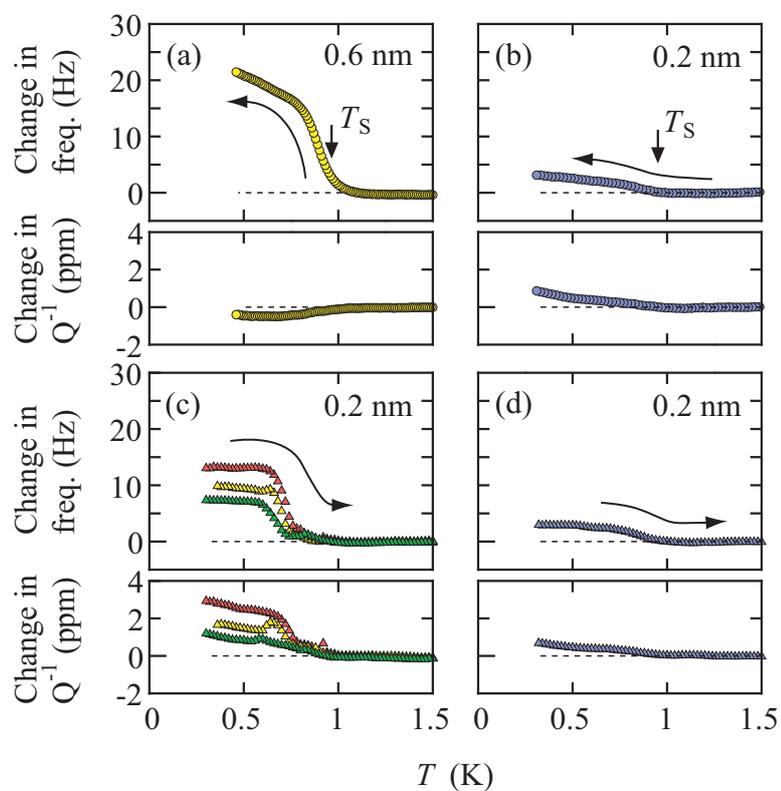


図 2.16: 小振幅の低摩擦状態の履歴依存性. [37]

Hosomi らは引き続き、小振幅での低摩擦の準安定状態の緩和の測定を行っている。図 2.17 に、いくつかの温度で大振幅から小振幅へと振幅を切り替えたときの周波数 (摩擦力) の時間変化を示した。図から分かるように、低温で緩和時間は急激に長くなる。この緩和時間の温度依存性の解析より、緩和時間は定性的には Arrhenius の式に従う。

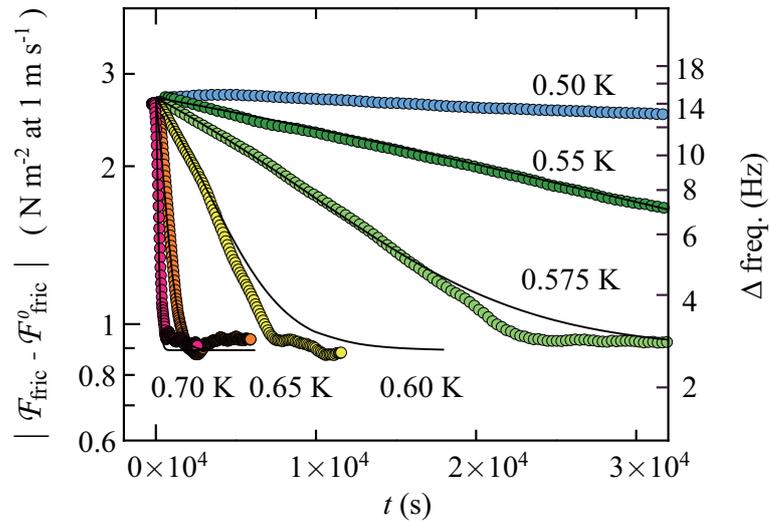


図 2.17: 小振幅の低摩擦の準安定状態の緩和. 面密度 23.0 atoms/nm^2 , 振動振幅が 1.0 nm から 0.2 nm に切り替え. [37]

2.2.4 超流動と低摩擦状態の競合の観察

引き続き, Hosomi らは多原子層 ^4He 膜のすべり摩擦の実験に取り組み, 2009 年, Hosomi らは, 多原子層 ^4He 膜上部にできる超流動薄膜による低摩擦状態が抑制さえることを見出した. [30]

図 2.19 に, ^4He 膜上部が低温で超流動となる面密度 31 atoms/nm^2 の共振振動数の温度依存性をいくつかの振動振幅で示した. 振動振幅が 0.8 nm では, 温度 T_S で摩擦力の減少による共振振動数の上昇が観測される. 振動振幅 0.2 nm から 0.5 nm では, 共振振動数は T_S で一度上昇し, さらに低温の温度 T_D で急激に減少する. また, 振動振幅が小さいほど T_D は高い温度となり, 振動振幅 0.12 nm では T_S と T_D の温度がほぼ同じ温度となる. 基板振幅 0.1 nm 以下では温度 T_C で超流動転移による共振振動数の立ち上がりが観測される.

この現象について Hosomi らは, ^4He 膜の低摩擦状態は固体相である第 1 原子層と第 2 原子層間で起こり, 第 2 原子層のすべりは第 1 原子層と第 2 原子層間の転位によること, また超流動薄膜による低摩擦状態が抑制は, 転位間の超流動カウンター流によるものであると説明した. この説明の模式図を図 2.19 に示した.

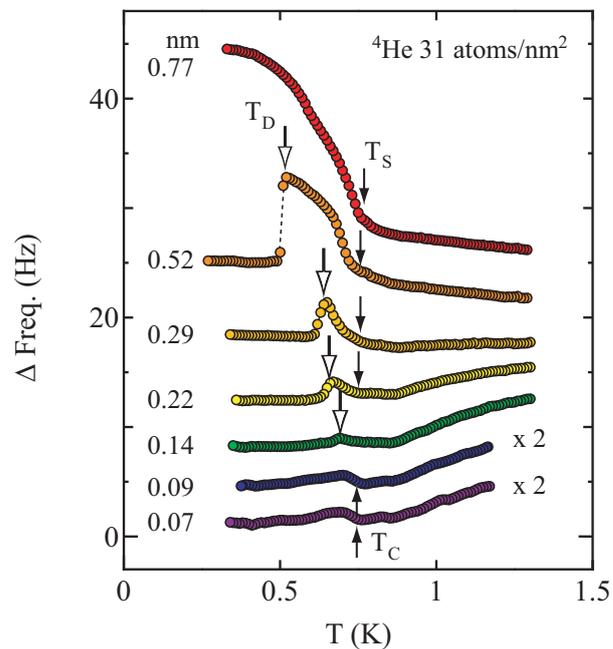


図 2.18: 4 原子層膜における共振振動数の温度依存性 [30]

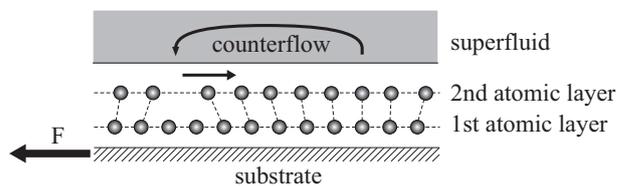


図 2.19: 4 原子層膜における共振振動数の温度依存性 [30]

2.2.5 単結晶グラファイト基板上的の ^3He - ^4He 膜のすべり運動の測定

2019年, Okamura らは単結晶グラファイト表面に少量の ^3He を導入した ^4He 膜のすべり摩擦を 32 kHz 音叉型水晶振動子を用いた QCM 測定を行った. [17]

図 2.20 に示すように, 論文でははじめに ^4He を導入したときの共振振動数の変化を報告している. 測定の振動振幅は $0.01 \mu\text{m}$ であり, 速度振幅は 2 mm/s である. また, 図中の斜めの破線は, ^4He 膜が振動に追従したときの変化が示されている.. 図から明らかなように, 5 MHz 水晶振動子の測定結果と異なり, 共振振動数は階段状に変化し, 各層完了で ^4He 膜は固着し, その間の共振振動数はほぼ一定となる. [17]

共振振動数の面密度依存性を 5 MHz 振動子の実験と比較すると, この実験では各層完了で, 導入した ^4He の面密度に対応する質量が基板振動に追従する特徴がある.

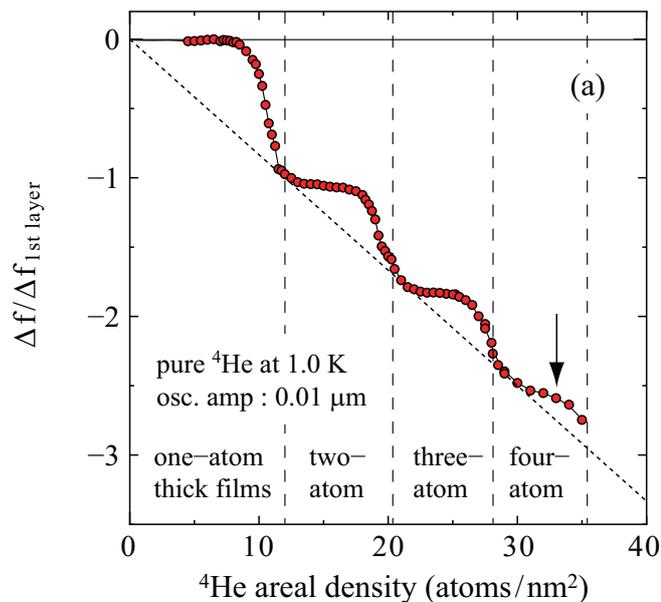


図 2.20: 単結晶グラファイト基板上的の ^4He 吸着膜の面密度変化に対する共振振動数. [17]

この報告に引き続き, ^4He 膜に導入された ^3He 原子のすべり運動の実験を行っている. 図 2.21 に, 面密度 33.0 atoms/nm^2 ^4He 膜に ^3He を面密度 1.7 atoms/nm^2 導入したときの共振振動数と Q 値の逆数の温度変化をいくつかの振動振幅について示した. 挿入図は振動振幅 $0.005 \mu\text{m}$ であり, ^4He 膜上部の超流動転移温度 T_C は 0.85 K である.

振動振幅 $0.51 \mu\text{m}$ では、温度 T_3 から共振振動数と Q 値の逆数も上昇する。さらに温度を下げると温度 T_{3d} で下降する。 T_{3d} は振動振幅に強く依存し、振幅の低下に伴い低温側に移動する。論文では共振振動数と Q 値の逆数の変化から T_3 - T_d 間のすべり運動にかかわる質量を求めている。この質量がおおよそ、導入した ^3He の面密度に等しいことから、観測された現象は ^3He 原子の ^4He 膜上のすべり運動であること、また T_{3d} で ^3He 原子のすべり運動が止めるのは基板振動により ^4He 膜の構造が変化することによると結論している。

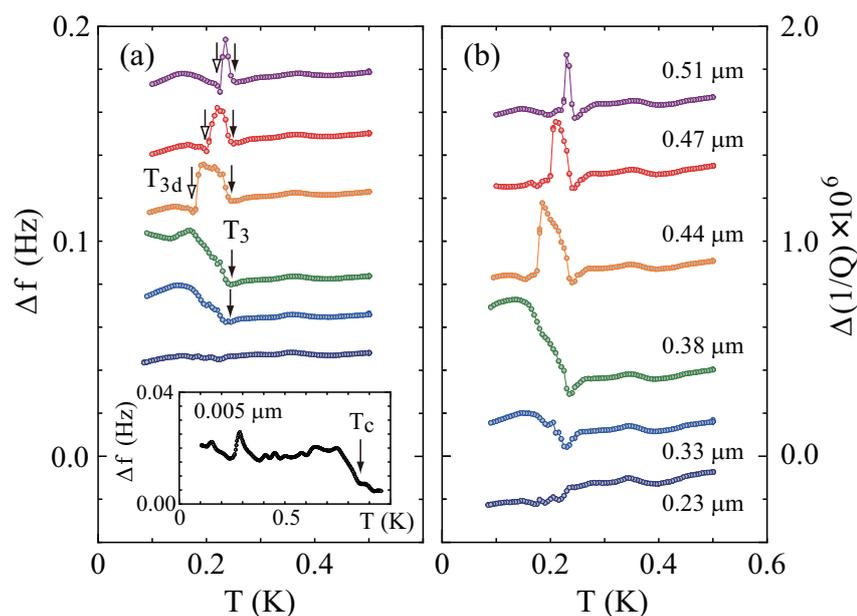


図 2.21: 面密度 33.0 atoms/nm^2 ^4He 膜に ^3He を面密度 1.7 atoms/nm^2 導入したときの共振振動数と Q 値の逆数の温度変化。挿入図は振動振幅 $0.005 \mu\text{m}$. [17]

第3章 実験原理

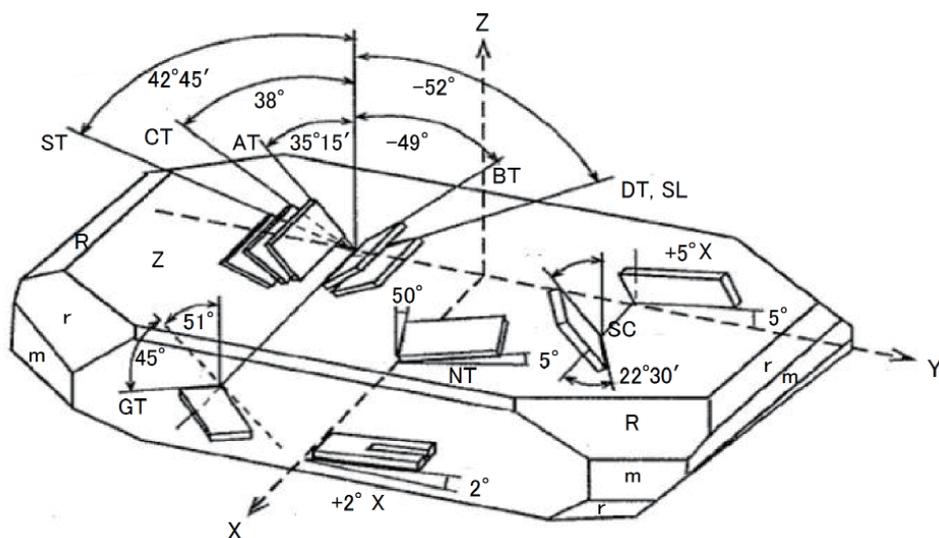
本研究は、水晶マクロバランス (Quartz crystal microbalance, QCM) を用いて ^4He 薄膜のすべり運動への ^3He 原子の不純物効果を調べたものである。この章では QCM の原理と測定システムについて説明する。実験では通常の QCM 実験に利用される MHz 域の AT-カット水晶振動子に加えて、kHz 域の音叉型水晶振動子も利用した。

3.1 水晶の結晶構造

水晶振動子の切り出しと結晶軸との関係を図 3.1 に示した。水晶 (SiO_2) は三方晶系に属し、Si と O が Z 軸に沿ってらせん状に配列し、X 軸の軸方向の張力に対して正比例に誘電分極が生じる。X 軸は電気軸と呼ばれている。三方晶系の対称性での弾性定数、圧電定数と誘電率の許される要素を表 3.1、水晶の物性値を表 3.2 にまとめた。表 3.2 の E , S の添え字は電場、歪み一定のもとでの値を意味する。

表 3.1: 水晶 (三方晶系, 点群 32) の弾性・圧電・誘電マトリックス

弾性定数						圧電定数		
c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}			e_{11}		
c_{21}	c_{11}	c_{13}	$-c_{14}$			$-e_{11}$		
c_{31}	c_{32}	c_{33}						
c_{41}	$-c_{41}$		c_{44}			e_{41}		
			c_{44}	c_{14}			$-e_{41}$	
			c_{41}	$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$			$-2e_{11}$	
圧電定数						誘電率		
e_{11}	$-e_{11}$		e_{14}			ϵ_{11}		
			$-e_{14}$	$-2e_{11}$			ϵ_{11}	
								ϵ_{33}



日本水晶デバイス工業会

<https://www.qiaj.jp/pages/frame20/page01.html>

図 3.1: 水晶の結晶構造とカット方法の種類 [18]

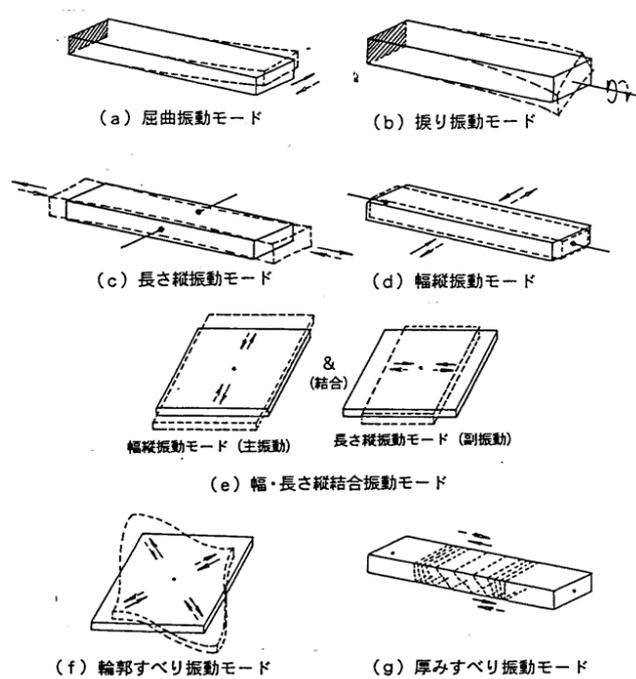
水晶の切り出し方により振動モードが変化する。代表的な振動モードを図 3.2 に示す。AT-カット水晶振動子の振動は厚みすべり振動モードであり、音叉型水晶振動子は屈曲振動である。

3.2 水晶振動子と共振振動数

水晶は天然に存在する広く知られた鉱物であるが、1880年、Paul-Jacques Curie と Pierre Curie により圧電効果が発見された。その後、温度が変化をしても振動数変化が小さい優れた振動子として電気回路に広く利用されている。現在、水晶は水熱合成法によって育成された人工水晶が広くに使用されている。水晶は切り出し方向で電圧を加えたときの変形と、共振振動数が変化する。本研究では、共振振動数が 5 MHz の AT-カット水晶振動子と共振振動数が 32 kHz の音叉型水晶振動子を利用した。

AT-カット水晶振動子は、1932年の古賀逸策氏の発明である。Z軸に対して $35^{\circ}15'$ で切り出した厚みすべり振動子であり、室温付近で共振振動数の温度変化が小さいという特徴を持つ。[19] 厚みすべり振動の水晶振動子の共振振動数 f は厚み d と水晶を伝わる音速 $v = \sqrt{c_{66}^D/\rho}$ から決まる。

$$f \cong \frac{m}{2d}v = \frac{m}{2d}\sqrt{\frac{c_{66}^D}{\rho}} \quad (3.1)$$



日本水晶デバイス工業会
<https://www.qiaj.jp/pages/frame20/page02.html>

図 3.2: 水晶の振動モード

ここで, ρ は水晶の密度, c^{ID} は分極が一定のもとの Z 軸から角度 θ で切り出した弾性定数, $m = 1, 2, \dots, 2m + 1$ は振動の次数である. なお, c^{ID} は, 電場と歪み一定での物性定数とは

$$c_{66}^{ID} = c_{66}^{IE} \left(1 + \frac{e'_{26}}{c_{66}^{IE} \epsilon_{22}^{IS}} \right) \quad (3.2)$$

と表の関係がある. c_{66}^{IE} , e'_{26} , ϵ_{22}^{IS} は, AT-カット水晶振動子では,

$$c_{66}^{IE} = 0.2900 \times 10^{11} \text{ Pa} \quad (3.3)$$

$$e'_{26} = -0.0952 \text{ C/m}^2 \quad (3.4)$$

$$\epsilon_{22}^{IS} = 4.496 \times 10^{-11} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2 \quad (3.5)$$

である.

音叉型水晶振動子も 1928 年に古賀氏により提案されたものであるが, 1970 年代に腕時計への利用のためにフォトリソグラフィを利用して小型化が進んだ. 音

表 3.2: $\alpha - \text{SiO}_2$ の諸特性 (右水晶) [?]

弾性定数 $c_{\lambda\mu}^E [\times 10^{11} \text{N/m}^2]$						
c_{11}^E	c_{12}^E	c_{13}^E	c_{14}^E	c_{33}^E	c_{44}^E	c_{66}^E
0.8674	0.0699	0.1191	-0.1791	1.072	0.5794	0.3988
圧電定数 $e_{\lambda} [\text{C/m}^2]$		比誘電率 ε_{ij}^S		密度 $\rho [\times \text{kg/m}^3]$		
e_{11}	e_{14}	ε_{11}^S	ε_{33}^S	ρ		
0.171	-0.0406	4.428	4.634	2.649×10^3		

又型水晶振動子は $+2^\circ\text{X}$ で切り出されている。共振振動数は、片持ちはりの振動で近似することができる。音又型振動子の腕の長さを l 、腕の幅を h とすると k をモード番号として λ_k を定数とすると、

$$f = \lambda_k^2 \left(\frac{h}{l} \right)^2 \sqrt{\frac{1}{12\rho} \left(c'_{22} - \frac{(c'_{21})^2}{c'_{11}} \right)} \quad (3.6)$$

となる。ここで、 $\lambda_1 = 1.875$ 、 $\lambda_2 = 4.694$ 、 $\lambda_7 = 7.855$ である。また、弾性定数は、腕の長さ方向の 1 軸、幅方向の 2 軸に選んだ表記である。

3.3 共振での振動振幅

水晶振動子の振動振幅は、AT-カット水晶振動子は電流に比例してひずみを生じることより、水晶振動子を透過する電流から見積もることができる。一方、音又型水晶振動子の振動振幅では水晶振動子を透過する電流から見積もりは難しく、本研究ではレーザードップラー振動計による直接測定の結果を利用した。

AT-カット振動子の振動振幅 A_{AT} は、電流の振幅 I_{out} として、

$$A_{\text{AT}} = \left| \frac{t}{2e'_{26}S\omega} \right| \dot{I}_{\text{out}} = \left| \frac{t}{2e'_{26}S\omega R} \right| \dot{V}_{\text{out}} \quad (3.7)$$

である。ここで、 t と S は振動子の厚さと片面の電極面積である。第 2 番目の等号では入力抵抗 R の計測器で測った電圧の振幅 V_{out} で表した。また、等価な式として Johannsmann らは、振動子に加える電圧 V_{in} と Q 値を使った表式

$$A_{\text{AT}} = \frac{4}{(n\pi)^2} d'_{26} Q V_{\text{in}} \quad (3.8)$$

を得ている。

本研究では AT-カット水晶振動子の共振振動数は 5 MHz であり、測定器として入力インピーダンスは 50 Ω の高周波ロックインアンプ利用した。ロックインアンプ

で測定される電圧 V_e は実効値であることを考慮すると振動振幅は

$$A_{AT} = 1.41 \times 5.48 \times 10^{-9} V_e \text{ m} \quad (3.9)$$

となる. ここで, V_e はボルトの単位の数値を代入する.

音叉型水晶振動子は, 共振振動数の交流電圧をかけると屈曲運動で振動する. 本研究では振動振幅と出力電圧の関係は, Suzuki らによるレーザードップラー振動計を用いた測定結果を利用した [20].

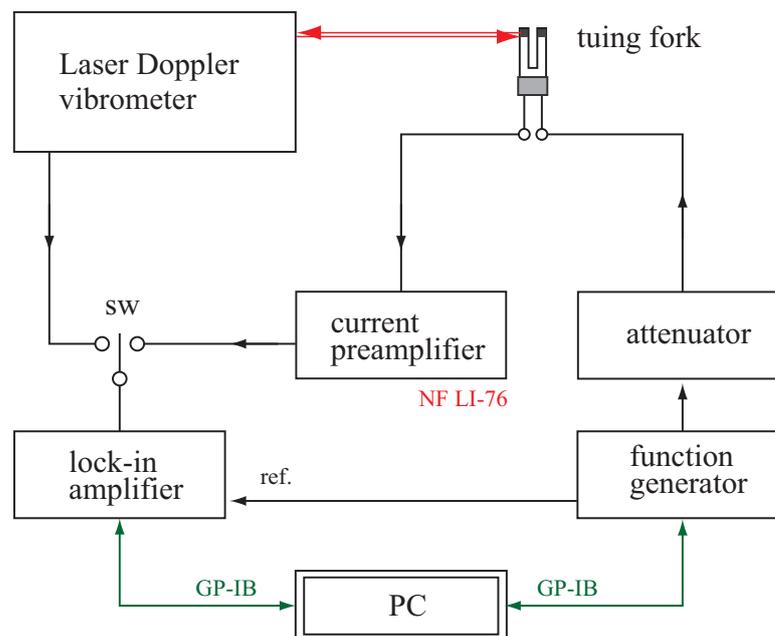


図 3.3: レーザードップラー振動計による振動振幅の測定のブロックダイアグラム. [20]

図 3.3 は, レーザードップラー振動計による振動振幅の測定ブロックダイアグラムである. 発信器の信号は, 減衰器を透過させて音叉型水晶振動子に印加し, その透過信号は電流プリアンプ (NF LI-76) で増加させる. 同時に, 振動する音叉型水晶振動子の側面にはレーザードップラー振動計のレーザーを当て, その反射光を受光部に戻るように調整されている. 測定は, 同一の発信器の信号振幅, 減衰器の設定で, 電流プリアンプと出力とレーザードップラー振動計の出力を比較することに校正を行う.

レーザードップラー振動計は反射光と参照ビームを干渉させ, ドップラーシフトした周波数成分を取り出すことで, 振動速度に対応した出力電圧を測定する.

振動速度か振動振幅 A_t はレーザードップラー振動計のボルト単位で測定した出力の振幅を V_D とするとき

$$A_t = \frac{a V_D}{2\pi f} \text{ m} \quad (3.10)$$

である。ここで、 $a = 100$ はドップラー振動計固有の定数、 f は音叉の振動数で $f = 32,759$ Hz である。ここで、レーザードップラー振動計の出力をロックインアンプ測定するときには、実効値の電圧が測定されることに注意し、ロックインアンプの出力の 1.41 倍を V_D とする。

振動振幅の校正は電流プリアンプの増幅率を 10^4 V/A とし、減衰器の減衰率は 0 dB, 20 dB, 40 dB について測定した。測定の範囲では、振動振幅は印加電圧に比例する。図 3.4 に、電流プリアンプのロックインアンプでの測定値 V_{out} (ロックインアンプの 2 成分の 2 乗和の平方根の値) と振動振幅 A_t の測定結果を示した。 V_{out} と A_t の関係は次の式

$$A_t = 4.92 \times 10^{-5} \times V_{out} \text{ m} \quad (3.11)$$

で得られる。本実験においてはこの関係を用いて振動振幅を決定した..

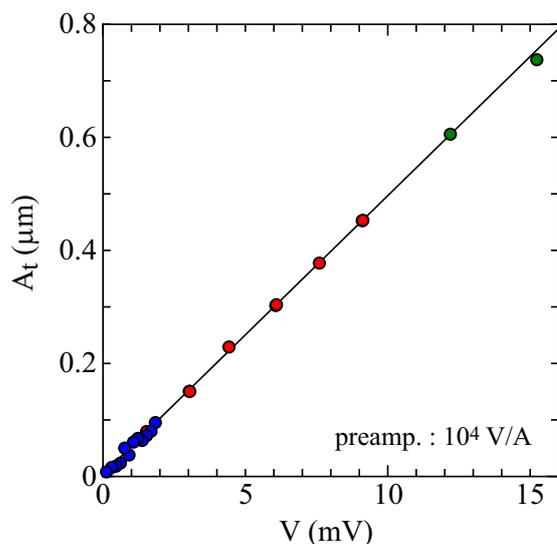


図 3.4: 電流プリアンプの出力と音叉型水晶振動子の振動振幅との関係。電流プリアンプの出力はロックインアンプの 2 成分の 2 乗和の平方根の値。電流プリアンプの増幅率は 10^4 V/A に設定。 [20]

3.4 水晶振動子の等価回路

水晶振動子は、一般的に図 3.5 のように RLC 直列回路とコンデンサーとの並列回路で表されることが知られている。ここで、 r_s は等価抵抗、 L_Q は等価インダクタンス、 C_Q は等価静電容量、 C_0 は等価並列静電容量と呼ばれている。RLC 直列回路が共振の条件の交流信号では、等価並列静電容のインピーダンスが RLC 直列回路のインピーダンスより十分に大きくなり無視できる。

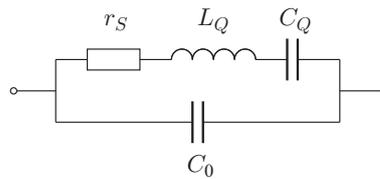


図 3.5: 水晶振動子の等価回路

水晶振動子の共振振動数の測定は発振器と検出器として高周波ロックインアンプまたは電流プリアンプとロックインアンプを利用した透過回路を利用する。測定器を含めた等価回路は図 3.5 となる。発振器から見た回路のインピーダンス Z は

$$Z = r_s + \frac{1}{j\omega C_Q} + j\omega L_Q + \frac{R}{1 + j\omega CR} \quad (3.12)$$

となる。高周波ロックインでは 50Ω の入力インピーダンスは 50Ω 、電流プリアンプ (NF LI-76) の入力インピーダンスは $1\text{ k}\Omega$ であり、 $R \gg |j\omega CR|$ より回路の Q 値と共振条件での入力電圧 V_{in} に対する出力電圧 V_{out} は

$$Q = \frac{1}{r_s + R} \sqrt{\frac{L_Q}{C_Q}} \quad (3.13)$$

$$V_{out} = \frac{R}{r_s + R} V_{in} \quad (3.14)$$

である。 r_s は等価抵抗は H49/U パッケージの 5 MHz 水晶振動子で 100Ω 程度、 $\phi 3\text{ mm}$ パッケージの 32 kHz 音叉型水晶振動子で $40\text{ k}\Omega$ 程度である。検出器の入力インピーダンスを小さくすると Q 値が大きくなる一方、信号電圧は小さくなる。

3.5 水晶マイクロバランス法による吸着膜のすべり運動の測定

水晶マイクロバランス法 (Method of Quartz Crystal Microbalance) は、主に真空蒸着やスパッタによる薄膜の膜厚測定などに用いられている。この方法を応用することで吸着膜の水晶振動子振動に追従する質量を測定することができる。

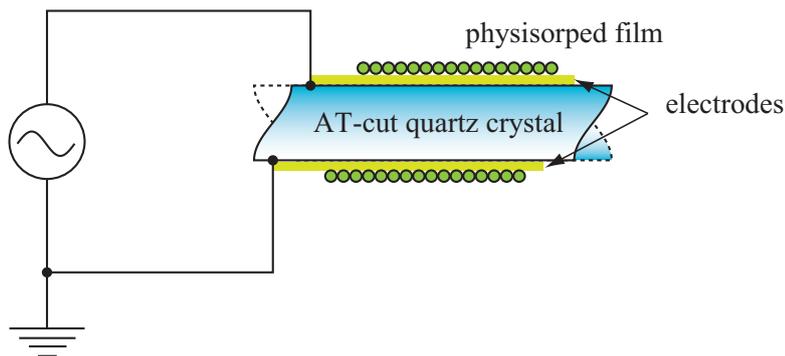


図 3.6: AT-カット水晶振動子の概念図.

AT-カット水晶振動子の両面に蒸着された金属電極に交流電圧を加えると図 3.6 に示す厚みすべり振動を起こす。音叉型水晶振動子は屈曲振動を起こす。AT-カット水晶振動子の電極上に用意した吸着基板、また音叉型水晶振動子の腕の先端に用意した吸着基板に、吸着膜を載せるといずれの場合も水晶振動子の共振振動数が変化する。

吸着膜と吸着基板の間には粘性摩擦がはたらくとき、摩擦力の大きさ F は

$$F = -\frac{m}{\tau}V \quad (3.15)$$

と表される。ここで、 m は吸着膜の質量、 V は吸着膜と基板の相対速度であり、すべり速度がはじめの $1/e$ になる時間をスリップ時間と呼び τ で表している。

このとき、AT-カット水晶振動子と音叉型水晶振動子の吸着膜がないときの共振振動数を f 、角振動数を ω として、吸着膜があるときの共振振動数の変化を Δf 、 Q 値の逆数の変化を $\Delta(1/Q)$ とすると、AT-カット水晶振動子では、

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{m}{M_{AT}} \frac{1}{1 + (\omega\tau)} \quad (3.16)$$

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{2m}{M_{AT}} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)} \quad (3.17)$$

となり，また音叉型水晶振動子では

$$\frac{\Delta f}{f} \sim -\frac{2m}{M_q} \frac{1}{1 + (\omega\tau)} \quad (3.18)$$

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) \sim \frac{4m}{M_q} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)} \quad (3.19)$$

である．ここで， M_{AT} は AT-カット水晶振動子の電極部分の質量， M_q は音叉型水晶振動子の腕部分の質量である．音叉型水晶振動子の変化量が AT-カット水晶振動子のおよそ 2 倍であるのは，吸着膜が音叉型水晶振動子の腕の先端部分にあることによる．

共振振動数および Q の変化を図 3.7 に示した．吸着膜のはたらく摩擦力が大きいときには τ は小さく，摩擦力が小さいときには τ は大きくなる． $\omega\tau$ が十分に小さいときは吸着膜が基板に対して固着していることを意味し，共振振動数の低下は吸着膜の質量に対応する．一方， $\omega\tau$ が十分に大きいときは吸着膜が基板に対してすべり運動をすることを意味し，共振振動数の低下が抑えられる． $\omega\tau = 1$ のときに共振振動数の変化率と $\Delta(1/Q)$ が最大となる．これらの変化は，粘性摩擦より基板の振動振幅に依らない．

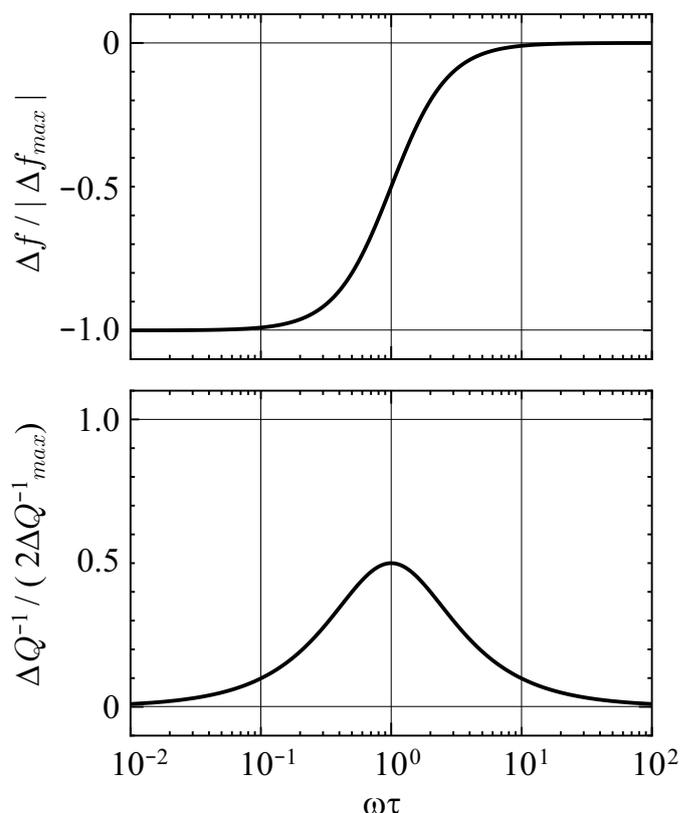


図 3.7: 共振角振動数 ω とスリップ時間 τ の積 $\omega\tau$ と共振振動数と Q 値の逆数の変化. 共振振動数と Q 値の逆数の変化は変化量のそれぞれの最大値 Δf_{max} と $\Delta(Q^{-1})_{max}$ で規格化した.

3.6 共振振動数と Q 値の変化の測定

本実験では水晶振動子の共振振動数と Q 値の温度変化を測定すること, または試料の温度を一定にして共振振動数と Q 値の時間変化を測定することを行う. いずれの測定でも水晶振動を透過した発信器の信号を位相検波し測定系が共振振動数にロックさせることで温度変化や時間変化に対する共振振動数と Q 値の変化に追従させることで, それらの変化を測定する.

図 3.8 と図 3.9 は 5 MHz AT-カット水晶振動子と 32 kHz 音叉型水晶振動子の共鳴曲線である. 共振曲線では外力に対して 0° 成分は, ほぼ共振振動数である固有振動数の 0 となる. また, この振動数での 0° 成分はほぼ最大となる.

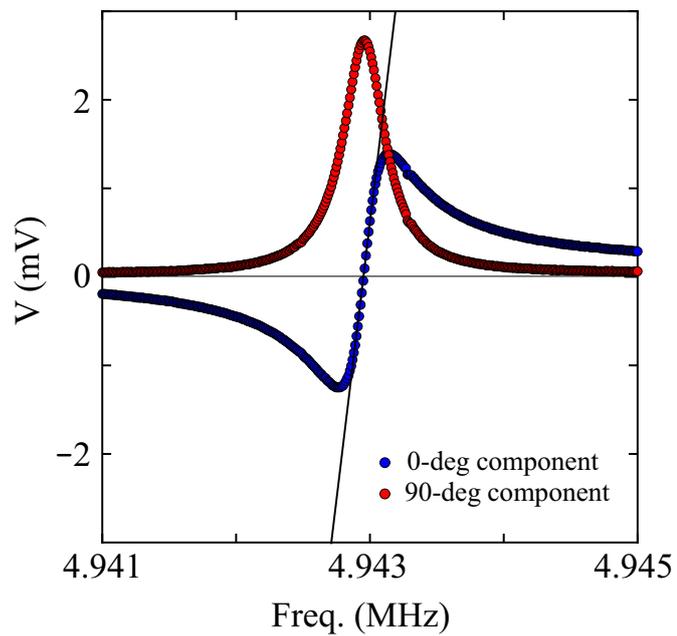


図 3.8: 5 MHz AT-カット水晶振動子の共振曲線.

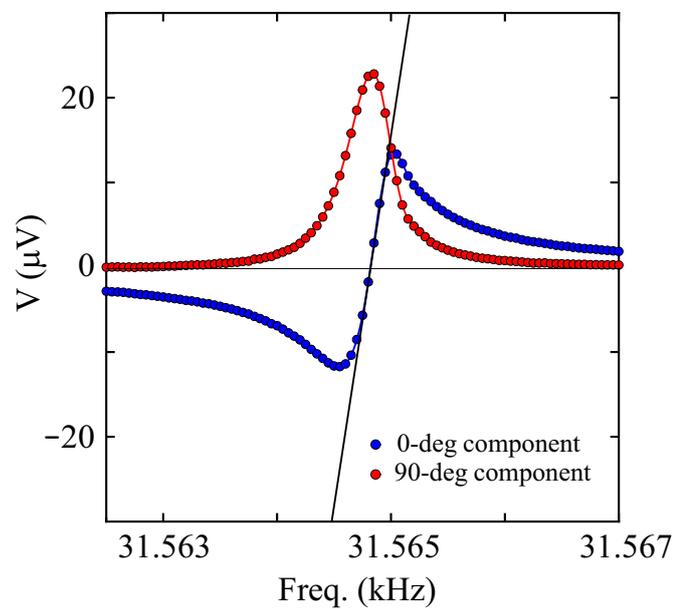


図 3.9: 32 kHz 音叉型水晶振動子の共鳴曲線

水晶振動を透過した信号の位相検波はロックインアンプで行われる。ロックインアンプでは入力信号を同じ振動数の参照信号との積をとり、その信号をローパスフィルタにより高周波成分を取り除いて出力する。振動数 f 、参照信号から θ の遅れを持つ入力信号

$$A_{out} \cos(2\pi f - \theta) \quad (3.20)$$

ロックインアンプに入力するとき、ロックインアンプの 0° 成分と 90° の出力 A_{0° と A_{90° は

$$A_{0^\circ} = A_{out} \cos(\theta) \quad (3.21)$$

$$A_{90^\circ} = A_{out} \sin(\theta) \quad (3.22)$$

となる。これらの出力が図 3.8 と図 3.9 に示された。

温度変化や時間変化に対する共振振動数の追従は、 A_{0° の出力の 0 からのずれにより、発信器の振動数を変化させることで行われる。 A_{0° の出力が 0 での振動数に対する出力の変化に対する割合 $(\Delta f / \Delta A_{0^\circ})_0$ と現在の A_{0° の出力から、変化させる振動数 δf は

$$\delta f = \left(\frac{\Delta f}{\Delta A_{0^\circ}} \right)_0 A_{0^\circ} \quad (3.23)$$

となる。この振動数の変化を一定期間間隔で繰り返すことより共振振動数の追従を行う。

実験では共振振動数の追従とともに A_{90° の測定を行う。一般に、 A_{90° は共振角振動数を ω_R 、共振の Q 値を Q とすると、 $A_{90^\circ} \propto Q / (\omega_R)^2$ であるので、 A_{90° が ΔA_{90° 変化したときの Q 値の逆数の変化は

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = -\frac{1}{Q} \frac{\Delta A_{90^\circ}}{A_{90^\circ}} \quad (3.24)$$

である。

一定期間間隔で A_{0° と A_{90° の測定を繰り返し共振振動数の追従を行うとともに、 Q 値の逆数の変化を測定する。

第4章 実験方法

本章では実験に使用する試料の特徴とその作製，QCM 測定システム，冷凍機と温度制御システム，吸着膜導入方法について記述する。

4.1 グラファイト基板に吸着した ^4He 原子

^4He 原子はグラファイト表面にファンデルワールス力によって吸着し，低温では層成長を擦ることが知られている．1991年，Greywall と Busch はグラファイト表面に吸着した ^4He 膜の比熱を測るとともに，吸着面密度ごとの ^4He 原子のグラファイト表面の吸着ポテンシャルを求めた．図 4.1 に第 2 原子層以上の測定結果を示した [25]．吸着ポテンシャルは，第 1 原子層でおよそ 180 K であり，第 2 原子層での面密度が小さい領域ではおよそ 35 K であり，16 atoms/nm² から急激に低下する．第 3 原子層ではおよそ 17 K あり，第 4 原子層膜以上ではおよそ 10 K である．

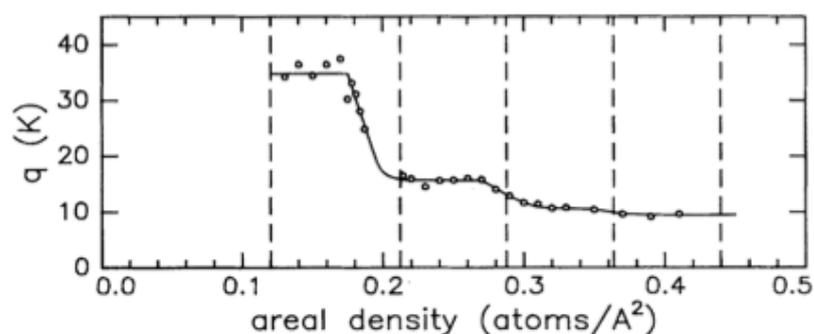


図 4.1: ^4He 原子の吸着ポテンシャルの面密度依存性．破線がそれぞれの層完了を示す．

図 4.2(a) は Crowell らによって測定された測定温度は 900 mK でのグラファイト表面の ^4He 等温圧力曲線である．面密度の増加によって，等温吸着圧は層成長を意味する階段状の上昇が観測される．実験から少なくとも第 6 原子層まで層成

長を行うことが読み取れる。(b)に等温圧力曲線から計算される膨張率が示されている。膨張率の極小値が層完了に対応する。層完了の面密度は表4.1にまとめた[41, 42, 21].

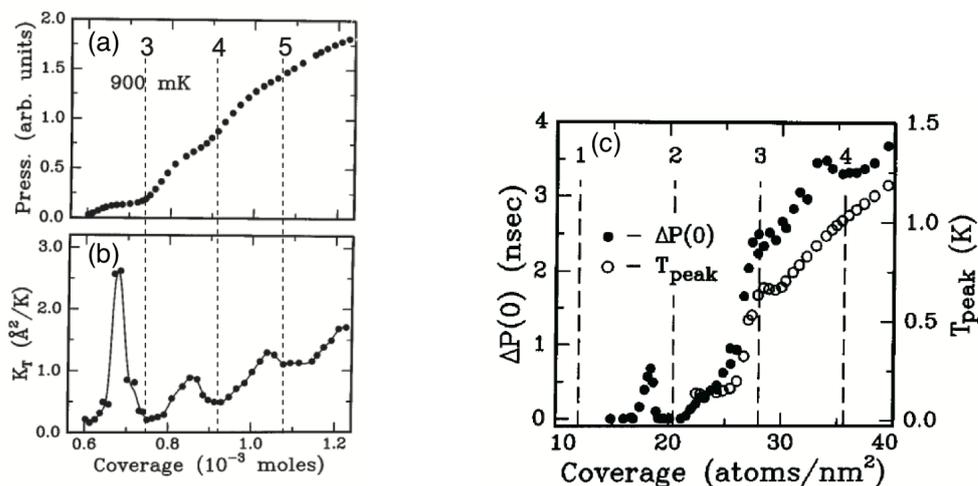


図 4.2: グラファイト基板上的 ^4He 膜の (a) 圧力曲線, (b) 膨張率, (c) 面密度変化に対するねじれ振子子の周期 ΔP と Q 値が極大値になる温度 T_{peak} [24].

図 4.2(c) に彼らの ^4He 面密度に対するねじれ振子子の測定結果を示した。図はねじれ振子子の周期の変化 ΔP と散逸の極大値を取る温度 T_{peak} を表している。 ^4He 膜の一部が超流動に変化すると、ねじれ振動に追従しなくなり、ねじれ振子子の周期は減少する。また、 ^4He 膜の超流動転移が Kosterlitz-Thouless (KT) 転移であるとすると、転移温度近傍でエネルギー散逸が起こる。図から分かるように周期の減少と散逸がピークが第3原子層膜から観測されことから ^4He 膜上部には超流動膜が存在する。以上のことから、第1原子層と第2原子層は不活性相であり、低温で第3原子層以上では液相であると考えられている [24]。なお、第2原子層が超流動的な振る舞いをするについては現在、研究が進められている。

表 4.1: ^4He 薄膜の層完了の面密度

^4He 薄膜の原子層	層開始の面密度 (atoms/nm ²)	層完了の面密度 (atoms/nm ²)
1	-	12.0
2	12.0	20.4
3	21.2	28.0
4	28.8	35.5
5	26.4	43
6	44.0	51

不活性相である層完了前の第1原子層, 第2原子層は面密度と温度により, さまざまな状態を取ることが知られている. [25][26]. 単層膜における第1原子層膜は高温側で流体として存在している. 1 K以下の低温側では面密度によってその状態を変化させる. グラファイト基板に吸着した第1原子層で特徴的な振る舞いは, 面密度 6.36 atoms/nm^2 でグラファイト基板に対して $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 整合固体相がおおよそ 3 K以下に存在することである. [27] このとき ^4He 原子はグラファイトの六員環の中央に吸着している.

4.2 グラファイト基板

グラファイトは原子的に平坦な基板として表面科学の標準試料として利用される. 図 4.3 に示すように, グラファイトは炭素からなる六方晶系の結晶であり, 六角網平面が規則的に積層した構造をとる. 格子定数 $a=0.2456 \text{ nm}$, $c=0.6696 \text{ nm}$ であり, ab 面内構造は原子間距離 0.142 nm の共有結合による六角形の構造を作る. 一方, ab 面間は共有結合に比べて弱いファンデルワールス力により結合している. このために面間の距離 0.3 nm と広く, テープなどで容易に剥離する.

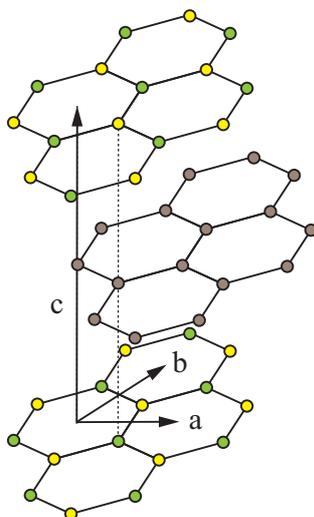


図 4.3: グラファイトの結晶構造

本実験ではグラファイト基板への ^3He - ^4He 膜の吸着量を増加させるために qb 面間を広げる発泡化を行ったグラファイトを利用した。5 MHz AT-カット水晶振動子には市販の Grafoil を利用し、32 kHz 音叉型水晶振動子には単結晶グラファイトを発泡化したグラファイトを利用した。

5 MHz AT-カット水晶振動子に利用した Grafoil は、米国 NeoGraf 社 (旧 GrafTech 社) の工業用のグラファイトシートであり、天然黒鉛を発泡し圧縮することで製造密度は単結晶グラファイトに対して半分程度であり、比表面積はおよそ $15\text{-}20\text{ m}^2/\text{g}$ であり、直径 10 nm 程度の微結晶の集まりである。c 軸の方位は 20° の分布を持つ。

32 kHz 音叉型水晶振動子には単結晶グラファイトを発泡化したグラファイトは石灰岩 (Franklin Marble) に含まれている単結晶を次節で記載した方法で発泡化処理をしたもので、数 100 nm の微結晶であり、a 軸の方位もほぼそろっている。

4.3 グラファイト基板付き水晶振動子の製作

QCM 法には水晶振動子の電極を吸着基板とした測定が多く行われてきた。本研究ではグラファイト基板を、5 MHz AT-カット水晶振動子では電極に Grafoil を圧着して用意し、32 kHz 音叉型水晶振動子では振動子の腕の先端部分に発泡化した単結晶グラファイトを圧着して用意した。

水晶振動子に 32 kHz の音叉型水晶，5 MHz の丸型水晶を用い，それぞれの金属電極に膨潤化した単結晶グラファイトの一部と Grafoil を圧着し，薄膜の吸着基板とした [28]. AT-カット水晶振動子は KDS 社の HC-49/U を使用し，電極の大きさは $\Phi 5$ mm である．音叉型水晶振動子は CITIZEN 製の CFS-308 を使用し，電極の大きさは 1 mm^2 程度である．それぞれの試料作製について具体的な方法を以下に示す．

4.3.1 5 MHz AT-カット水晶振動子

本実験で使用した 5 MHz AT-カット水晶振動子は，Takizawa が作製した水晶振動子である．以下に Takizawa の修士論文から作製法のを引用する．水晶振動子は KDS 社 HC-49/U を使用した．

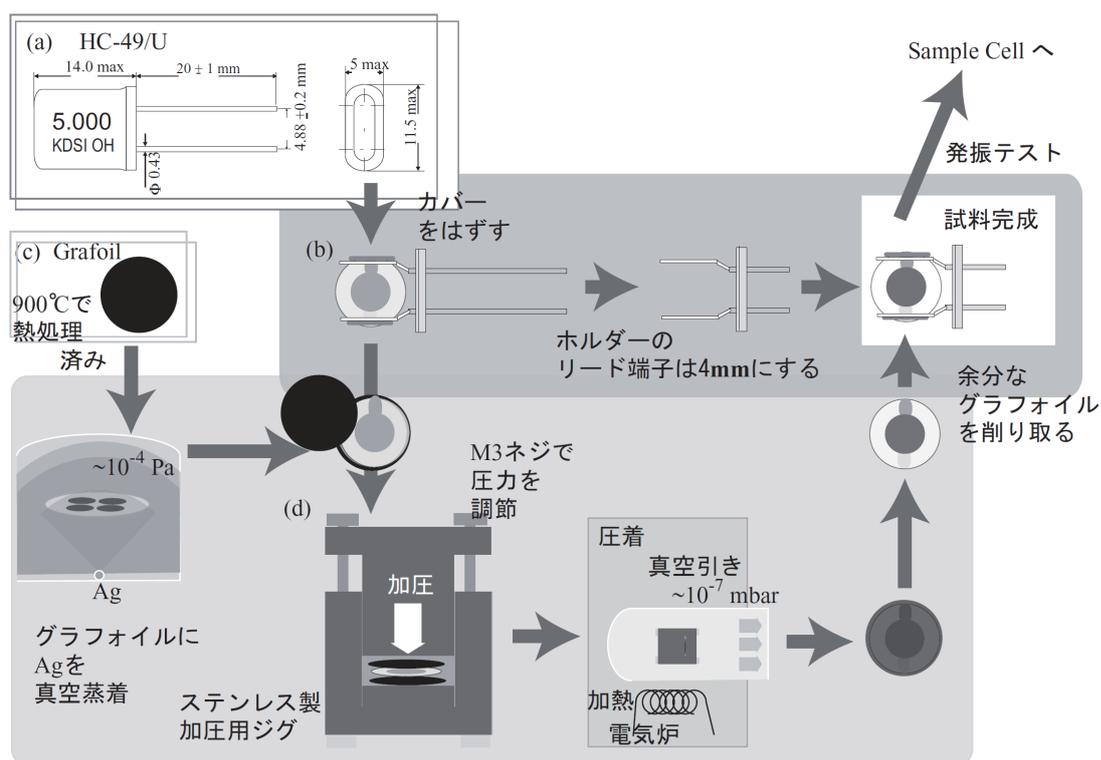
Grafoil の圧着方法

5 MHz AT-カット水晶振動子は，電子回路用の水晶振動子であり KDS 社の HC-49/U パッケージの水晶振動子である．振動子の形状は円形で $\phi 8.7$ mm，Ag 電極であり $\phi 5$ mm である．また，水晶振動子表面の仕上げは砂擦りである．加工前の水晶振動子の Q 値はおおよそ 2×10^4 であった．5 MHz AT-カット水晶振動子にはグラファイト基板として Grafoil を圧着する．以下に圧着の手順を説明する．

1. 水晶振動子は HC-49/U パッケージに入っており，パッケージを万力等で固定し，糸鋸でパッケージ下部を一周にわたり切り込みを入れて慎重に外す．
2. リードと水晶振動子の電極は導電性接着材で固定されており，アセトンに浸けて水晶振動子を外す．
3. 上記の作業と平行して Grafoil の準備を行う．Grafoil シートを打ち抜きポンチを使って $\phi 10$ mm の丸型に型抜き，その後，真空中で 900°C の熱処理により表面を清浄化する．
4. 熱処理をした Grafoil の片面に 300 nm 厚の Ag を熱蒸着する．
5. Ag 蒸着した 2 枚の Grafoil で水晶振動子を挟み込み，治具に固定し M3 ネジで圧力をかけて固定する．
6. 蒸着した Ag を電極に熱拡散させてグラファイトを圧着させるため，水晶振動子を入れた治具を真空中 350°C で 2 時間熱処理を行う．
7. 熱処理後，接着できていない gofoil を剥ぎ取り，水晶振動子をフォルダーに銀ペーストで接着する．

8. Q 値の測定を行いながら，応じてカッター等で Grafoil を削り， Q 値が 10^4 程度になるように調整する．

グラファイトを圧着したあとの Grafoil を削ることで水晶振動子の Q 値は 10^4 となりこのときの共振振動数は Ag 蒸着膜と Grafoil の質量により 4.4×10^4 Hz は低下した．



滝澤 伸次，修士論文（電気通信大学，平成 16 年度）より

図 4.4: 5 MHz AT-カット水晶振動子への Grafoil 圧着過程の全体図．

質量感度の評価

Takizawa は，Grafoil を水晶振動子に圧着前後の共振振動数の低下と水晶振動子に圧着された Grafoil とのあらかじめ測定した Grafoil の比表面積が $19.1 \text{ m}^2/\text{g}$ から，水晶振動子の質量感度を見積もった．圧着前後の共振振動数の低下には Grafoil に蒸着した Ag の質量も含まれており Ag の質量は Ag の膜厚より $1.05 \text{ g}/\text{m}^2$ とした．以上より見積もられた ^4He に対する質量感度は， $3.8 \text{ atom} \cdot \text{atoms}^{-1} \cdot \text{nm}^2$ であった．これらは，表 4.3 にまとめた．

表 4.2: Grafoil 圧着の前後の共振のパラメータと質量感度

Grafoil 圧着前の共振振動数	4.99857 MHz
Q 値	2.2×10^4
Grafoil 圧着後の共振振動数	4.95476 MHz
Q 値	1.2×10^4
共振周波数の変化	43.81 kHz
電極面積あたりの Grafoil の表面積	$50.5 \text{ m}^2/\text{m}^2$
^4He に対する質量感度	$3.8 \text{ Hz} \cdot \text{atoms}^{-1} \cdot \text{nm}^2$

4.3.2 32 kHz 音叉型水晶振動子

本実験で使用した 32 kHz 音叉型水晶振動子には、発泡化した単結晶グラファイトを圧着した。作製は、発泡化単結晶グラファイトの作製と音叉型水晶振動子への圧着の 2 つの過程よりなる。水晶振動子は CITIZEN 社 CFS-308 を利用した。

単結晶グラファイトの発泡化

発泡化に利用される単結晶グラファイトは石灰岩 (Franklin marble) から取り出される。その後、硝酸と硫酸のからなる混酸に浸漬することで、グラファイト層間に混酸をインターカレートし、加熱による熱分解により層間を広げることができる。以下に具体的な方法を説明する。

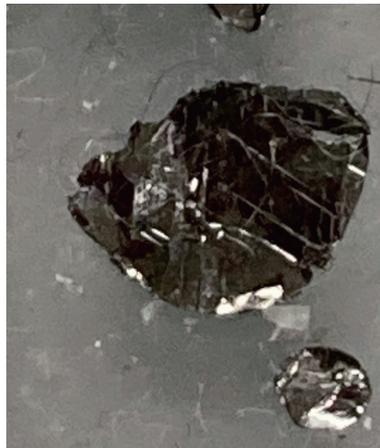


図 4.5: 石灰岩 (Franklin marble) からとり出した単結晶グラファイト。単結晶グラファイトの大きさは、直径 3 mm 程度である。



図 4.6: 発泡化した単結晶グラファイト.

1. 1N 塩酸に単結晶グラファイトを含んでいる石灰岩 (Franklin marble) をを浸けて石灰岩を溶かし, 単結晶グラファイトを取り出す. 一度では石灰石を溶かしきれないため, 数時間おきに何度か塩酸を加える.
2. 取り出した単結晶グラファイトを濃硫酸と硝酸は体積比で 4:1 で混合した混酸 (6 mL) に 24 時間浸けて, 混酸をグラファイト層間にインターカレートさせる. 単結晶グラファイトにインタカレートが進むと結晶表面が青色に変色する.
3. 混酸から単結晶グラファイトを濾紙に取り出し, その後純粋で 5~6 回洗浄する.
4. 完全に乾燥させるためにホットプレート (ASONE 社製 CHP-170AN) を用いて薬包紙の上に広げた単結晶グラファイトを 130°C で 2 時間加熱する
5. アルミナ製ボートに単結晶グラファイトを置き, 750°C 以上の温度にあらかじめ加熱したマッフル炉 (小型昇温炉) 中に入れる. ごく短い時間で発泡化が起こり, 発泡化終了で単結晶グラファイトを取り出す.
6. 発泡化した単結晶グラファイトは cm の長さに膨張しており, 膨張方向に質量が数 mg の薄片になるようにナイフで切りだす.
7. 残存する酸等の不純物を除去するために真空中 (1×10^{-5} Pa) 900°C で 4 時間の熱処理を行う.

単結晶グラファイトの結晶方位の決定

発泡化した単結晶グラファイトは a 軸の方向がある程度は維持されている。ラウエ写真により結晶方位を決定し (図 4.7), 水晶振動子の振動方向に結晶方位を決めて圧着することができる。以下に, 発泡化した単結晶グラファイト結晶方位決定の手順を説明する。

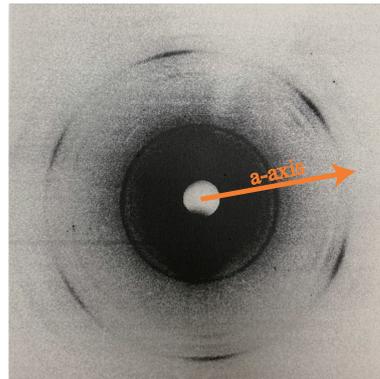


図 4.7: 発泡化した単結晶グラファイトのラウエ写真。図中の矢印の方向が a 軸。

1. 熱処理済みの発泡化した単結晶グラファイトの質量を電子天秤計測 (島津製 LIBROR AEL-40SM) する。
2. 質量と長さから, 数 mg になる厚さになるようにメスを用いてグラファイト層間を剥離し, アルコールにより清浄にしたプレパラートを用いて c 軸方向につぶして試料とする。とする。
3. 上記に試料を金属ワッシャーに細いテープを貼った試料台にを固定する。
4. ラウエ法を用いて a 軸の方位を決定する。測定条件は透過法であり, コリメーター先端-試料間の距離は 3 cm, 試料-IP 板間は 4 cm とセッティングを行い, 7 分間の露光とした。
5. 現像した画像から面方位を決定する。IP 板と現像画像との長さ比率が 21:26 ことに注意する。本測定では明確に観測されたラウエスポットは $\theta = 26^\circ$ であり, 面指数は (107) 面であった。

単結晶グラファイトの圧着方法

32 kHz 音叉型水晶振動子への圧着は, 5 MHz AT-カット水晶振動子の圧着と同様に蒸着した Ag の熱拡散を利用する。水晶振動子は, CITIZEN 社 CFS-308 をを利用した。CITIZEN 社 CFS-308 は現在多く流通している音叉型水晶振動子に比

べて大きく $\phi 3 \times 8 \text{ mm}^2$ の保護ケースに収められている。以下に発泡化した単結晶グラファイトの圧着の手順を説明する。

1. 音叉型水晶振動子の上部ををピンバイスに挟み、保護ケース一周に糸鋸に切り込みをいれ、リード側を振動子とともに引き出す。
2. 振動子はリードと低融点金属で接着されている。振動子をホットプレートに載せ、低融点金属を溶かし振動子を外す。このとき低融点金属が電極に回り込まないようにスライドガラスの角で低融点金属をこすり落とす。
3. 結晶方位 (a 軸) をラウエ法により決定した試料を、結晶軸と試料外形の関係を使ってに a 軸の方向または a 軸に 30° 方向に沿ってメスで試料を切る。
4. 発泡化した単結晶グラファイトに 100 nm 厚の Ag を片面に熱蒸着する。
5. 振動子の腕の先端部分に Ag を蒸着した面を合わせて、治具に入れる。治具の M3 ねじを均一に締め、振動子と発泡化した単結晶グラファイトに ~ 35 MPa の圧力 (手締めの後に半回転加える) を加える。
6. 真空中 (1×10^{-5} Pa) で 110°C の加熱後、水素雰囲気中 300°C で 1 時間の熱処理を行う。
7. 治具から振動子を取り出し、メスを用いて腕の先端から外側の発泡化した単結晶グラファイトを切り落とす。
8. $\phi 0.5$ mm の Ag 線を導電性接着材ドータイ (D753) で水晶振動子の電極に片面ずつ接着する。D753 の固化時間は 120°C , 30 分とした。その後、Ag 線を IC ソケットに取り付ける。

質量感度の評価

作製した 32 kHz 音叉型水晶振動子は、発泡化した単結晶グラファイトに質量により共振振動数が低下する。その変化を表 4.3 にまとめた。

表 4.3: 単結晶グラファイト圧着の前後の共振のパラメータと質量感度

単結晶グラファイト圧着前の共振振動数	32.7640 kHz
単結晶グラファイト圧着後の共振振動数	32.5954 kHz
共振周波数の変化	0.1686 kHz
^4He に対する質量感度	$0.011 \text{ Hz} \cdot \text{atoms}^{-1} \cdot \text{nm}^2$

発泡化した単結晶グラファイト基板では試料の量が少、通常の BET 法で比表面積を求めることは困難である。発泡化した単結晶グラファイト付きの 32 kHz 音叉型水晶振動子を Grafoil により表面積を増やした試料セルに置き、 ^4He 導入量に

対する共振振動数の変化から質量感度を評価した。図 4.8 は ^4He の面密度に対する共振振動数の変化を示した。共振振動数は層完了で折れ曲がり、第 1 原子層と第 2 原子層の層完了の共振振動数の低下は面密度に比例する。図 4.8 の測定結果は図 2.20 の Okamura の測定結果を再現するものである。

音叉型水晶の先端に圧着したグラファイトの質量は共振周波数の低下から $6.83 \mu\text{g}$ であった。また、1 原子層完了の時にグラファイトに吸着した ^4He 吸着膜の表面積は $8.52 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ であった。以上の結果から比表面積は $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、十分な面積を持っている。

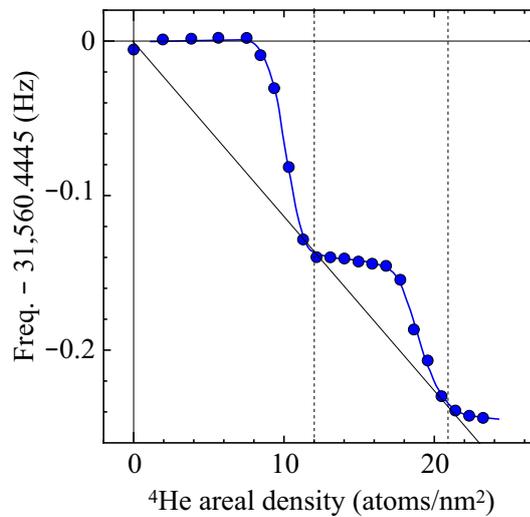


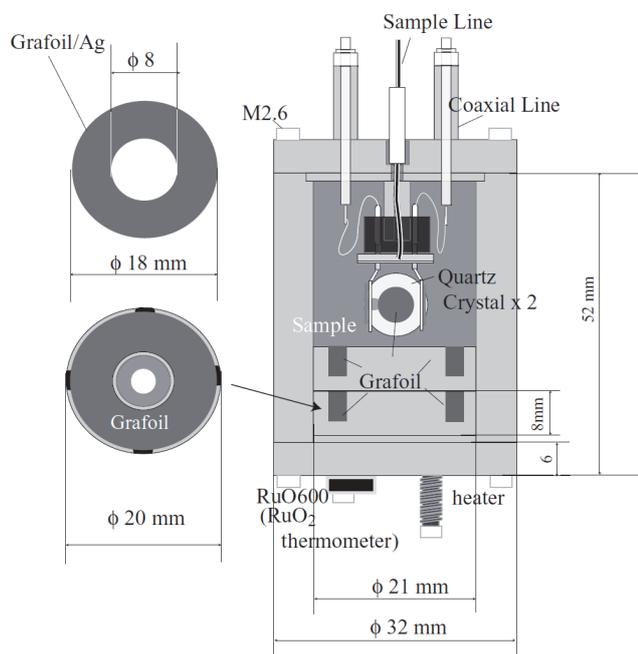
図 4.8: ^4He の面密度に対する共振振動数の変化。図中の直線より、質量感度は $0.011 \text{ Hz}\cdot\text{atoms}^{-1}\cdot\text{nm}^2$ が得られる。

4.4 試料セル

5 MHz AT-カット水晶振動子の 32 kHz 音叉型水晶振動子のそれぞれの実験に対して、試料セルを製作した。試料セルは低温での熱伝導を考慮して無酸素銅が使用した。

図 C.1 に示すように、5 MHz の AT-カット水晶振動子の試料セルでは実験セルの上部に He ガスを導入するサンプルライン、水晶振動子への接続のために同軸ケーブルポートが取り付けられている。内部は、水晶振動子のリード端子に合うプラグを取り付け、同軸ケーブルに繋いでいる。水晶振動子は 2 つを同時に取り付けられる構造となっている。さらに、内部の底面には、Grafoil を入れるためのめた銅の 2 つの容器を取り付けた。Grafoil は実験セル内のグラファイトの表面積を大きくし、He ガス導入による ^3He - ^4He 膜の面密度の調整を容易にしている。試料セルの底面には、温度測定のために酸化ルテニウム (RuO_2) 温度計 (RuO600)、温度制御のためのマンガン線巻いたヒーターが取り付けられている。

図 4.10 に示すように 32 kHz 音叉型水晶振動子においても同様な構造となっている。



滝澤 伸次, 修士論文 (電気通信大学, 平成 16 年度) より

図 4.9: 5 MHz AT カット水晶振動子の実験に使用した試料セルの模式図

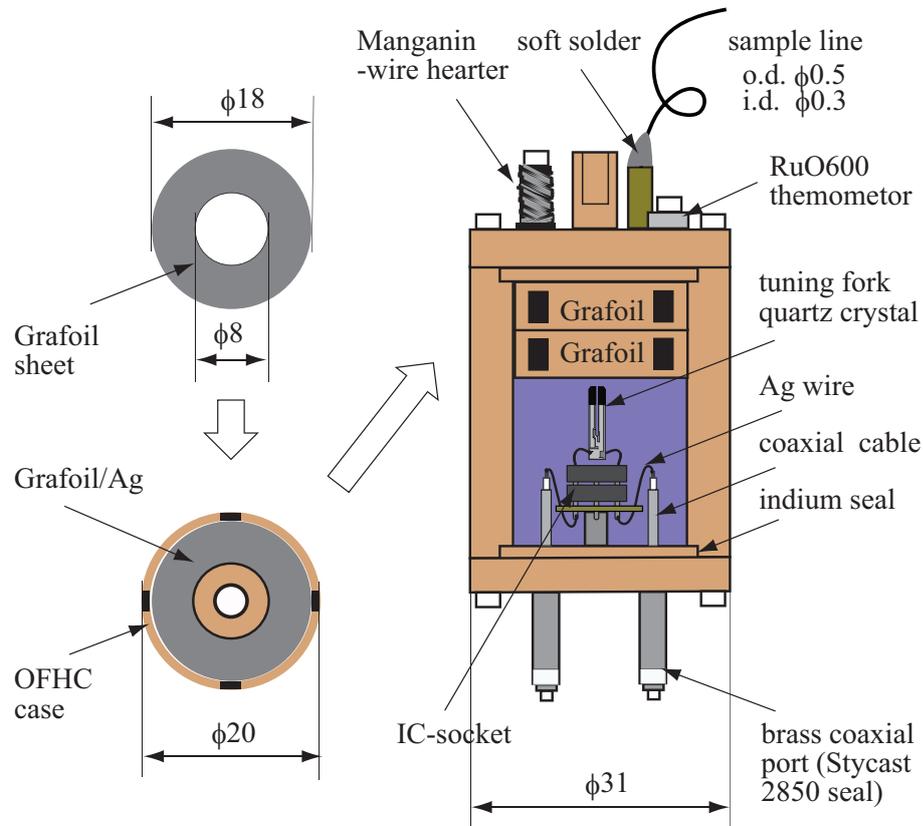


図 4.10: 32 kHz 音叉型水晶振動子の実験に使用した試料セルの模式図

4.5 吸着ガス導入システム

グラファイト基板に吸着させる ^4He の制御は、図 4.11 の試料ガス操作系 (GHS: Gas Handling System) を利用する。試料ガス操作系はあらかじめ各配管等の体積が測っており、絶対圧で 25 psi¹まで測定できる圧力計 (Setra Sysytem Model204) が取り付けられている。He ガス導入に使う標準体積は 15.84 cm³ であり、32 kHz 音叉型水晶振動子の中では、試料セル内の Grafoil を含めた表面積はおおよそ 42 m² であるので、面密度 1 atoms/nm² の He ガス導入での用意する気体の圧力の読みは 0.3275 V となる。

なお、試料の He ガス中に混入した空気は試料セルへの He ガス導入のときに、サンプルラインで固化し詰りを生じさせる。このために He タンクから He ガスでもチャコールを入れた液体 N₂ トラップをゆっくりを通過させて混入した空気を取

¹1 気圧 = 1.01312×10^5 Pa = 14.6959 psi である。Setra Sysytem 204 は 25 psi で 5 V の出力であり、精度は pm0.11% FS である。

り除く必要がある。

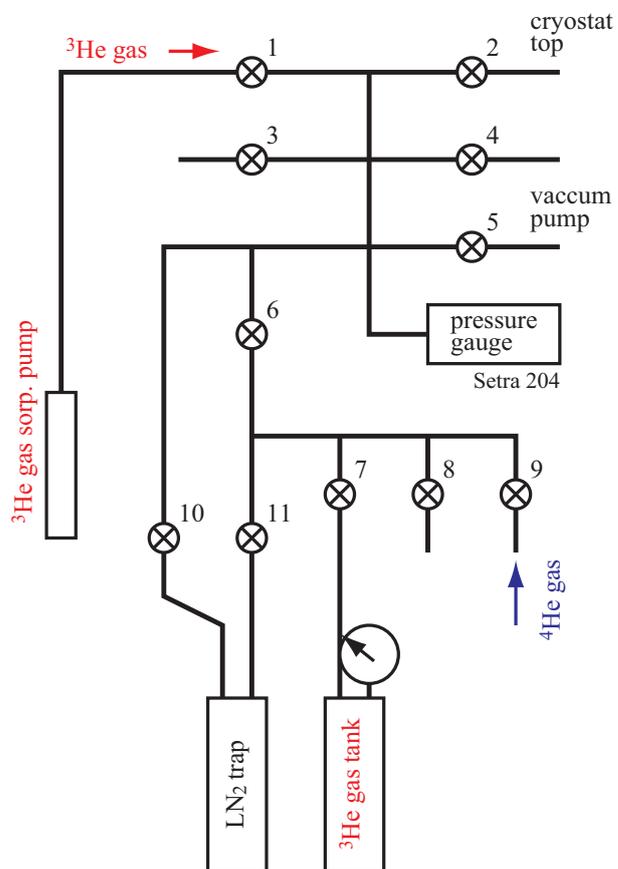


図 4.11: 試料ガス操作系.

4.6 水晶マイクロバランスの測定系

水晶マイクロバランスの測定系は図 54.12 と図 4.13 に示すように、5 MHz AT-カット水晶振動子についても 32 kHz 音叉型水晶振動子についてもほぼ同様な測定系を用いる。

5 MHz AT-カット水晶振動子の測定系は、発振器からの信号は π 型減衰器で振幅を調整し水晶振動子に加えられる。水晶振動子を透過した信号は、50 Ω の入力インピータンスの高周波ロックインアンプに加えられる。使用した高周波ロックインアンプの 0° 成分と 90° 成分の出力はデジタルマルチメーターで読み取り、コンピューターに送られる。これらの信号から水晶振動子の共振振動数を追従するように一定時間ごとに発振器の信号の振動数を変化させる。なお、コンピューターでは一定時間ごとに発振器の振動数、高周波ロックインアンプの 0° 成分と 90° 成分の出力電圧が記録される。

32 kHz 音叉型水晶振動子は、水晶振動子を透過した信号は入力インピータンスがロックインアンプと比較して低い電流入力アンプで増幅されたのち、ロックインアンプに加えられる。

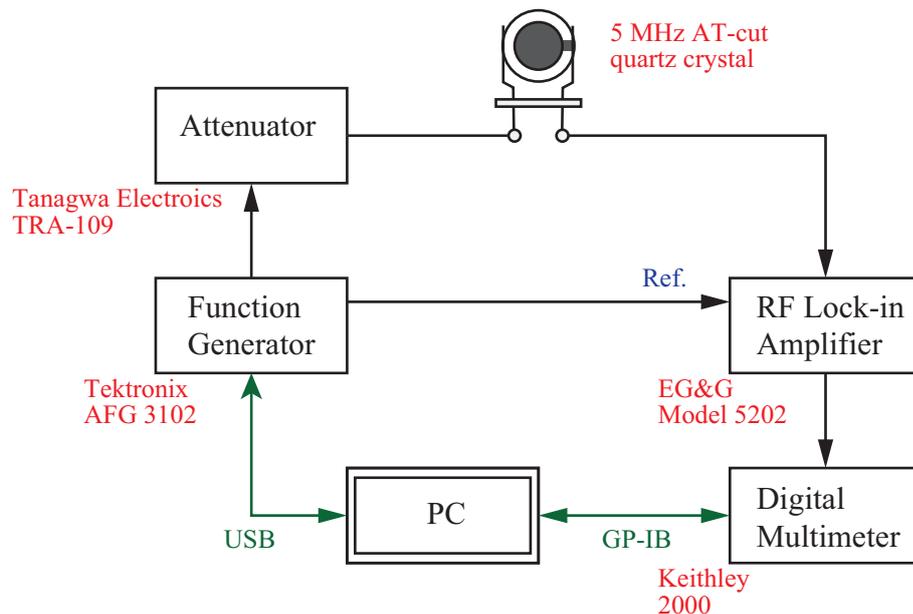


図 4.12: 5 MHz AT-カット水晶振動子のブロックダイアグラム。

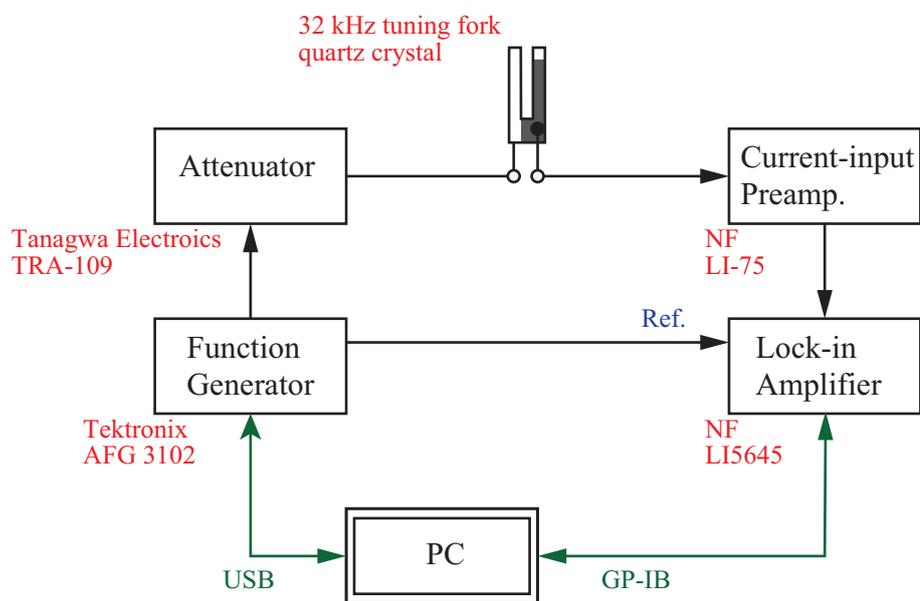


図 4.13: 32 kHz 音叉型水晶振動子のブロックダイアグラム.

4.7 低温生成と温度制御

本実験の温度範囲は、1-0.1 K の超低温であり、超低温の生成のために ^3He - ^4He 希釈冷凍機を利用して実験を行う。本節では、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機と希釈冷凍機の一部となっている 1K ポット冷凍機を説明する。また試料セルの温度制御についても説明する。

1K 冷凍機

^4He を減圧することで容易に 1.2-1.5 K まで冷却することができる。しかし大きな排気能力のあるポンプを利用しても、1 K 以下に冷却することは難しい。その理由は 2.176 K で液体 ^4He は超流動に転移し、超流動薄膜が配管を壁を這いあがり、1 K ポット内への熱流を増やすこと、高い温度にある超流動薄膜が高い蒸気圧を持ち選択的に蒸発することによる。1 K 以下の低温を得るためには、 ^3He 冷凍機または ^3He - ^4He 希釈冷凍機が一般的に用いられる。

^3He - ^4He 希釈冷凍機

^3He - ^4He 希釈冷凍機は、 ^3He - ^4He 混合液の相分離を利用する。0.8 K 以下の低温では ^3He - ^4He 混合液は ^3He の割合に多い液体 (C 相) と ^3He の割合に少ない液体 (D 相) に相分離する。D 相には 0 K でも 6.4% の ^3He が溶けることができ、C 相と D 相の ^3He の数密度の違いによるエントロピー差を利用して、C 相の ^3He を D 相に溶け込ませることで冷却を行う。希釈冷凍機では相分離界面があり冷却が起こる容器を混合器と呼ぶ。D 相に溶け込んだ ^3He はおよそ 0.8 K の温度にある蒸留器で分留して取り除く。 ^3He - ^4He 希釈冷凍機 0.01 K 程度まで冷やすことが可能である。

本実験の測定温度範囲の高温側は 1 K であり試料セルの混合器を強い熱リングで結びつけると混合器内の相分離界面が消失して希釈冷凍機としては不安定な動作を行う。このために試料セルは混合器と弱い熱リングで取り付け、混合器の温度を低温に保ち安定な動作を行うように工夫した。試料セルの底面には、温度測定のために酸化ルテニウム (RuO_2) 温度計 (RuO600)、温度制御のためのマンガン線巻いたヒーターが取り付けられている。温度測定およびヒーターによる温度制御は LakeShore 340 を利用した。なおヒーターは PID 制御である。実験に利用した希釈冷凍機を図 4.14 にした。



図 4.14: 実験に利用した希釈冷凍機. 右写真は希釈冷凍機を覆う真空槽. この状態で He デュワー内に設置する. 中央写真は真空槽を外した写真. 下部の銅の容器は真空槽と希釈冷凍機および試料セルとの間に背一致する熱シールド. 左写真は熱シールドを外した写真. 希釈冷凍機の下部に試料セルが取り付けられている.

第5章 実験結果と議論

本章では 5 MHz 水晶振動子とグラファイト基板として Grafoil を利用した ^3He - ^4He 膜のすべり運動の実験結果と議論と 32 kHz 音叉型水晶振動子とグラファイト基板として発泡化した単結晶グラファイトを利用した ^3He - ^4He 膜のすべり運動の実験結果と議論を述べる. ^3He - ^4He 膜での ^3He 原子の導入量は ^4He の 1 原子層の面密度に対して, 10%以下のごく少量である.

5.1 5 MHz 水晶振動子の ^3He - ^4He 膜のすべり運動

この節では, ^4He 固体膜のすべり運動への ^3He 原子の不純物効果を説明したのち, 次に ^4He 固体膜のすべり運動をプローブとしたグラファイト ^3He - ^4He 膜での ^3He 原子の振舞いの知見について, 最後に ^4He 固体膜の低摩擦準安定状態の緩和の振舞いについて説明する.

5.1.1 ^4He 固体膜のすべり運動への ^3He 原子の不純物効果

図 5.1 は面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜に ^3He 原子を導入したときの基板振幅 0.018 nm での実験結果, 図 5.1 は面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜に面密度 0.2 atoms/nm^2 の ^3He 原子を導入したときのいくつかの基板振幅での実験結果である. これらの 2 つの結果は冷却過程での測定である. 面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜の上部の液相は低温で超流動に転移する. 純粋な ^4He 膜の超流動転移温度 T_C は 0.80 K であり, ^3He 導入量が増加すると T_C は低温側へと移動する.

図 5.1 がら分かるように, ^3He を導入すると温度 T_3 で示した温度で共振振動数のわずかな低下, つまり基板振動に追従する質量の増加が観測される. T_3 は ^3He の面密度 0.1 atoms/nm^2 以上では, ^3He の面密度の大きき依存せず, およそ 0.4 K である. 図 5.1 では, 図 5.1 の基板振幅の測定結果が最も下にある測定結果として示されている. ^3He の面密度 0.2 atoms/nm^2 では T_3 は 0.41 K である. 一方, 基板振幅を増加させると, 挿入図に示した純粋は ^4He 膜とは異なる振舞いが観察される. 基板新振幅 $0.10\text{-}0.25 \text{ nm}$ では T_3 とほぼ等しい温度 T_R で共振振動数の増加, つまり基板振動に追従する質量の減少が観察される.

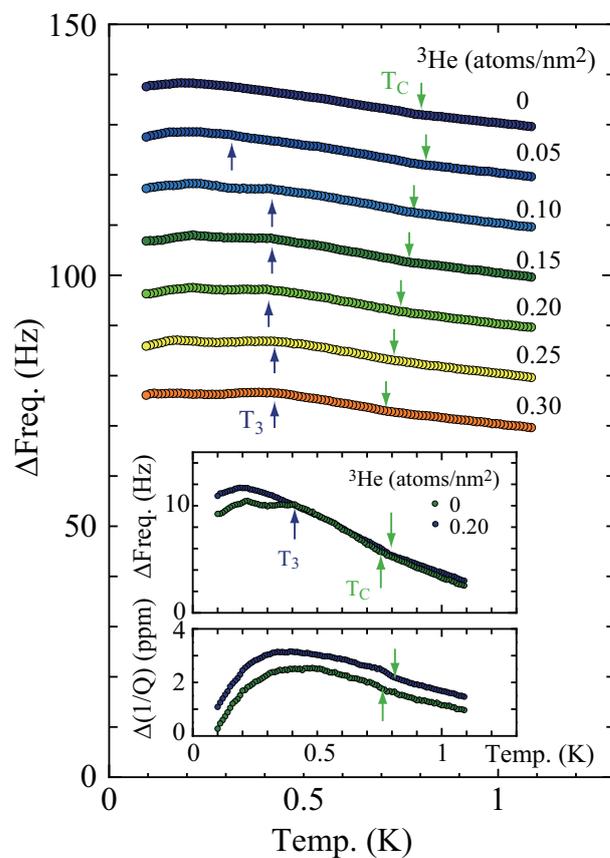


図 5.1: 面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜に ^3He 原子を導入したときの共振振動数の温度変化. 測定の基板振幅は 0.018 nm である. 挿入図は, 純粋な 4 膜と ^3He を 0.20 atoms/nm^2 を導入したときの共振振動数と Q 値の変化の比較. 図中の T_c は超流動転移温度, T_3 は ^3He 固着温度である.

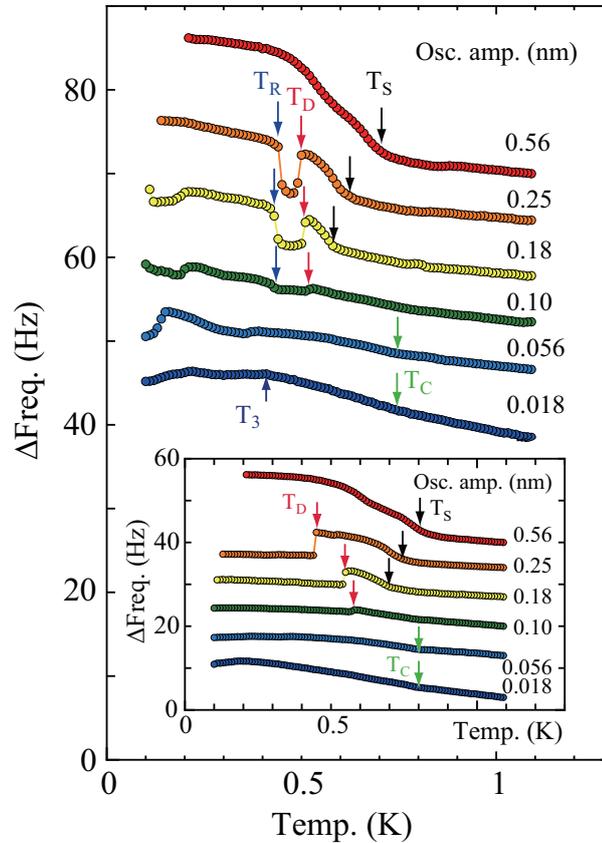


図 5.2: 面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜に ^3He を 0.20 atoms/nm^2 を導入したときのいくつかの基板振幅での共振振動数の温度変化. 挿入図は純粋な ^4He 膜での共振振動数の温度変化. 図中の T_S はすべり開始温度, T_D は ^4He 固体膜の固着温度, T_R は ^4He 固体膜の再すべり温度, T_C は超流動転移温度, T_3 は ^3He 固着温度である.

図 5.1 を詳細に観察すると, 挿入図から T_3 での ^3He の面密度 0.2 atoms/nm^2 での共振周波数の低下はおよそ 1.5 Hz であり, ^3He の質量感度は $2.9 \text{ Hz} \cdot \text{atoms}^{-1} \cdot \text{nm}^2$ より, ^3He の面密度として 0.5 atoms/nm^2 に相当し, 導入した ^3He の面密度の程度である. 以上から, T_3 で ^3He 原子は少量の ^4He 原子を引く連れて ^4He 固体膜上に固着して基板振動に追従すること結論できる. 一方, 先行研究から純粋な ^4He 膜で観測される温度 T_D でのすべり運動の急激な抑制は, ^4He 膜上部の超流動の質量輸送によると提案されている. T_3 と T_R はほぼ等しい温度であるから, ^3He 原子の ^4He 固体膜上に固着がすべり運動を引き起こしたと結論できる.

T_3 以下で起こる ^4He 固体膜への固着はグラファイト基板への吸着エネルギーが相対的に大きくなること, つまりグラファイト基板からの距離が近いことが求め

られる。 ^4He 固体膜は第2原子層の面密度が第1原子層の密度から、20%程度小さいことから層間に刀状転位があるモデルに立つとグラファイト基板に近づくことができる刀状転位上に固着すると考えられる。さらに、刀状転位ではグラファイト基板に近づくことが期待できる kink または antikink が選択される。 ^3He 原子の吸着の模式図と刀状転位の kink または antikink を図 5.5 に示した。

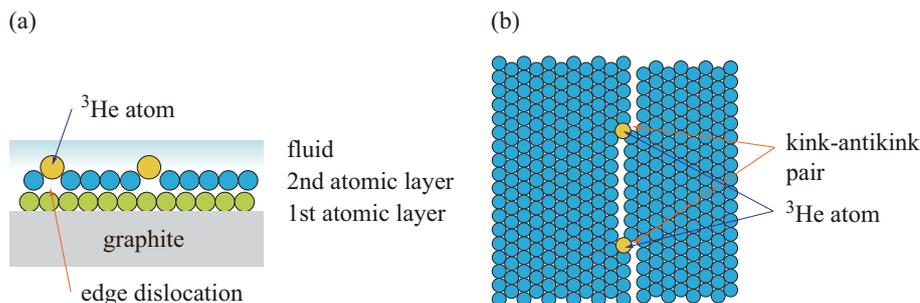


図 5.3: (a) ^4He 固体膜への ^3He 原子の吸着モデルの断面図. (b) ^4He 固体膜の刀状転位のモデルの平面図. ^3He 原子は刀状転位の kink または antikink に固着する.

以上から、図 5.2 の基板振幅 0.10-0.25 nm で観測される共振振動数の温度変化は以下のように説明できる。説明の模式図を図 5.3 に示す。低温では ^4He 固体膜内の ^4He 原子の熱運動が小さくなり、第2原子層の ^4He 固体膜内の密度の揺らぎが大きくドメイン構造をとり、その境界は刀状転位と見なすことができる。 ^4He 固体膜に多くな外力を与えると、ある温度 T_S で刀状転位は第1原子層が作るパイエルスポテンシャルを乗り越えて kink-antikink 対を作り、第2原子層が第1原子層に対してすべり運動を起こす。((a) $T_D < T < T_S$) さらに低温になると、 ^4He 膜上部の液相が超流動に転移し、超流動が十分に成長すると、第2原子層のすべり運動に対する液体中の超流動対向流 (superfluid counterflow) により、第1原子層に対する第2原子層のすべり運動が相殺される。すべり運動による第2原子層の原子の位置の変化による吸着ポテンシャルの変化を超流動が打ち消す振舞いにより起こる。第1原子層への第2原子層の固着は第1原子層の運動への追従を意味し、すべり運動の抑制となる。((b) $T_R(T_3) < T < T_D$) さらに、温度を下げると ^3He - ^4He 膜では ^3He 原子が刀状転位の kink または antikink に固着する。刀状転位のパイエルスポテンシャルを乗り越える位置は kink または antikink の位置であり、すべり運動の抑制に必要であった超流動の ^4He 原子と ^4He 固体膜原子の交換が禁止される。このことにより ^4He 固体膜のすべり運動が再開される。((c) $T_i T_R(T_3)$)

本実験結果は、 ^4He 固体膜のすべり運動に対して刀状転位が重要な役割を担っていることを示しており、これまで考えてこられた用に、吸着膜のすべり運動の

容易さを基板との整合-不整合により判断することでは不十分であることを明らかにした。

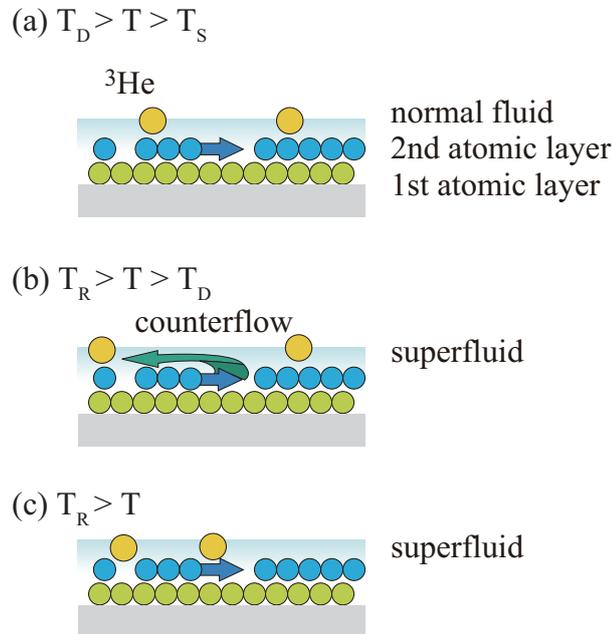


図 5.4: 温度変化による ^4He 固体膜のすべり運動の変化の模式図. (a) $T_D < T < T_S$. (b) $T_R(T_3) < T < T_D$. (c) $T > T_R(T_3)$. T_S はすべり開始温度, T_D は ^4He 固体膜の固着温度, T_R は ^4He 固体膜の再すべり温度, T_3 は ^3He 固着温度である.

5.1.2 ^4He 膜のすべり運動をプローブとした ^3He の振舞いの測定

前節で議論したように, ^3He 原子が ^4He 固体膜に固着することで, 0.10-0.25 nm の基板振幅で ^4He 固体膜のすべり運動が起こることが明らかになった. これは ^4He 固体膜のすべり運動をプローブとして, グラファイト基板上の ^3He - ^4He 膜中の ^3He 原子の振舞いを明らかにできる. これまで, グラファイト基板上の ^3He - ^4He 膜での ^3He 原子の振舞いについては Sanders らが, 比熱の測定から 2次元 Fermi 気体として振舞うと報告されている. 図 5.5 に基板振幅 0.25 nm における面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜の共振周波数の ^3He 導入量依存性とすべり開始温度 T_S , ^4He 固体膜の固着温度 T_D , ^4He 固体膜の再すべり温度 T_R と ^3He 導入量に対する相図について, 図 5.6 に ^3He の面密度 0.20 atoms/nm^2 における共振振動数の ^4He 面密度依存性を基板振幅 0.18 nm と 0.018 nm について示した. 図 5.6 の相図を図 5.7 に示した. なお, 図 5.5 は昇温過程, 図 5.6 は (a) は昇温過程, (b) は冷却過程の測定である.

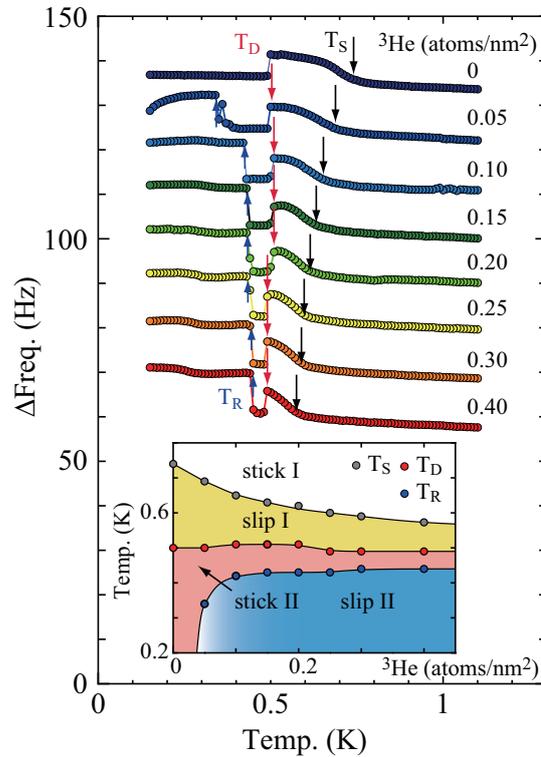


図 5.5: 振幅 0.25 nm における面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜の共振周波数の ^3He 面密度依存性. 挿入図はすべり開始温度 T_S , ^4He 固体膜の固着温度 T_D , ^4He 固体膜の再すべり温度 T_R と ^3He 導入量に対する相図. 測定は昇温過程.

図 5.5 から, 純粋な ^4He 膜に ^3He 導入すると ^4He 固体膜のすべり開始温度 T_S は純粋な ^4He 膜で 0.74 K であるのに対し, ^3He 面密度 0.05 atoms/nm^2 では 0.69 K に低下し, その後, ^3He 面密度の増加に対して緩やか低温側に移動する. ^3He 面密度 0.40 atoms/nm^2 では 0.60 K となる. これに対して, ^4He 固体膜の固着温度 T_D ^3He 面密度に大きく依存せず, およそ 0.5 K である.

^3He の ^4He 固体膜への固着を意味する ^4He 固体膜の再すべり温度 T_R は, ^3He 面密度 0.05 atoms/nm^2 では 0.35 K に現れ, その後, ^3He 面密度の増加に高温側に移動する. ^3He 面密度 0.40 atoms/nm^2 では 0.45 K となる. 面密度 29.3 atoms/nm^2 の ^4He 膜の基板振幅が 0.018 nm での条件での測定結果は既に図 5.2 に示した. 基板振幅 0.018 nm では低温での共振振動数の低下が観測され, ^3He 固着温度 T_3 を調べることができる. しかし共振振動数の変化はやや不明瞭であり, T_R に基づく ^3He 固着温度の決定が容易であることが分かる.

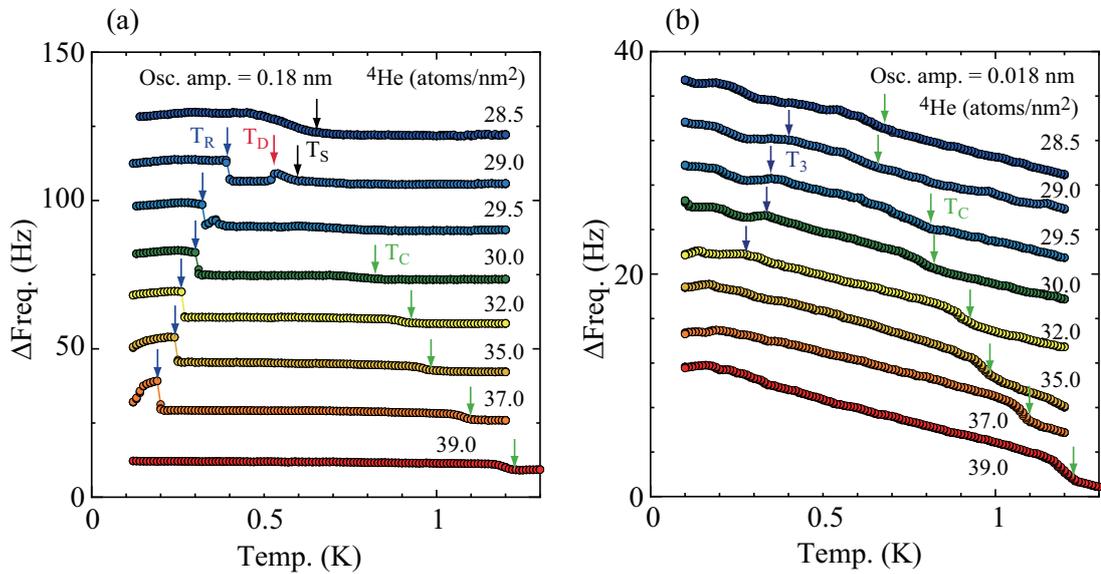


図 5.6: ^3He の面密度 0.20 atoms/nm^2 における共振振動数の ^4He 面密度依存性. (a) 基板振幅 0.18 nm , (b) 基板振幅 0.018 nm . 図中の T_S はすべり開始温度, T_D は ^4He 固体膜の固着温度, T_R は ^4He 固体膜の再すべり温度, T_3 は ^3He 固着温度である. 測定は (a) は昇温過程, (b) は冷却過程.

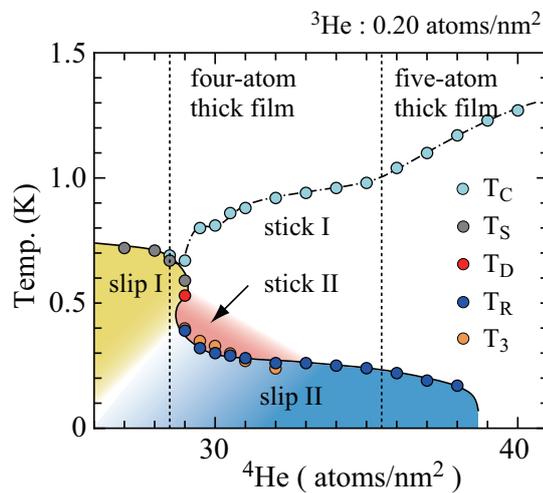


図 5.7: 図 5.6 の測定結果の相図. T_S はすべり開始温度, T_D は ^4He 固体膜の固着温度, T_R は ^4He 固体膜の再すべり温度, T_C は超流動転移温度, T_3 は ^3He 固着温度である.

図5.6 基板振幅0.18 nmの(a)では, ^4He 面密度 28.5 atoms/nm^2 の ^4He 膜ではすべり温度 T_S のみが 0.64 K で観測される. ^4He 面密度を増加させ 29.0 atoms/nm^2 では ^4He 固体膜の固着温度 T_D が 0.52 K , ^4He 固体膜の再すべり温度 T_R が 0.39 K で観測される. さらに ^4He 面密度を増加させると, T_S と T_D は観測されなくなり T_R のみが観測される. T_R は ^4He 面密度を増加に伴い低温側に移動し, ^4He 面密度を増加させ 39.0 atoms/nm^2 では消失する. 基板振幅 0.018 nm の(a)では, 超流動転移温度 T_C が明確に観測され, ^4He 面密度を増加に伴い高温側に移動する. また, ^3He 固着温度 T_3 も ^4He 面密度 32.0 atoms/nm^2 までは明確に観測される.

図5.7は T_S , T_D , T_R , T_C , T_3 と ^4He 面密度をまとめた相図である. T_R と観測された範囲の面密度の T_3 はほぼ一致する. ^4He 固体膜の再すべりが ^3He 固着によることを示している. この測定から, ^3He 固着温度は ^4He の面密度の増加に対して低温に移動し, ^4He 面密度がおよそ 39.0 atoms/nm^2 以上では固着が起こらないことが明らかになった.

次に ^3He の固着の振舞いがある一定の吸着エネルギーを持つ吸着サイトの存在で説明できるかについて検討する.

本実験から ^3He は低温で ^4He 固体膜に固着することが明らかになった. 一方, Dann らは, グラファイト基板とした Grafoil に面密度 33.5 atoms/nm^2 の ^4He 膜に面密度 0.4 atoms/nm^2 以上の ^3He を導入して比熱測定を行った. [29] 彼らは, 温度に比例する比熱を確認し, ^3He は ^4He 膜上部の超流動膜内に運動する2次元 Fermi 気体として振舞うと報告している. ここで, ^3He は ^4He 固体膜に固着することと超流動膜内の2次元 Fermi 気体として振舞うことの実験結果は互いに矛盾しない. 2次元 Fermi 気体の比熱は ^3He の面密度に依存しないことより, 導入した ^3He の一部が ^4He 固体膜に固着し, 残りが2次元 Fermi 気体とし振舞うことで説明できる. また, Dann らの実験は本実験と比較して ^3He の面密度が 0.4 atoms/nm^2 以上であることも指摘しておく.

^4He 固体膜上に吸着エネルギー ε_a の ^3He の吸着サイトが単位面積あたり N_a あり, ^3He は超流動膜内で有効質量 m_3^* の2次元 Fermi 気体として振舞う場合の吸着サイトへの単位面積あたりの吸着数 n は次式で求められる.

$$n = \frac{\exp\{\beta(-\varepsilon_a - \mu)\}}{\exp\{\beta(-\varepsilon_a - \mu)\} + 1} + \frac{2}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \frac{2\pi k dk}{\exp\{\beta(-\varepsilon - \mu)\} + 1} \quad (5.1)$$

ここで, $\beta = k_{BT}$, $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / (2m_3^*)$ は2次元 Fermi 気体の運動エネルギー, μ は化学ポテンシャルである. ^3He の有効質量として, Dann らの実験から $m_3^*/m_3 = 1.5$ とし, また $\varepsilon_a = 1.268 \text{ K}$ と $N_a = 0.06 \text{ atoms/nm}^2$ としたときの ^3He 面密度ごとの n の温度変化を図5.8の挿入図に示した. また併せて, $m_3^*/m_3 = 10$ の場合も示した. 図5.8は, この計算結果に基づき n が 0.05 atoms/nm^2 となる温度を ^3He 面密度の対して示した.

計算と測定結果の ^3He の固着温度 T_3 (T_R) と比較すると、測定では ^3He 面密度が 0.10 atoms/nm^2 以上では面密度依存性を示さないのに対して、計算では面密度の増加に伴い n が 0.05 atoms/nm^2 となる温度が上昇する振舞いがあり、計算は測定結果を非常によくは再現しない。図には有効質量 $m_3^*/m_3 = 10$ の場合も合わせて示されているが、面密度依存性が小さい。2次元 Fermi 気体の有効質量が比熱測定とは異なり大きな値であれば測定をよく再現する。比熱測定と ^4He の面密度が小さく上部の超流動密度が小さく有効質量が異なる可能性があるが、これは今後の課題である。

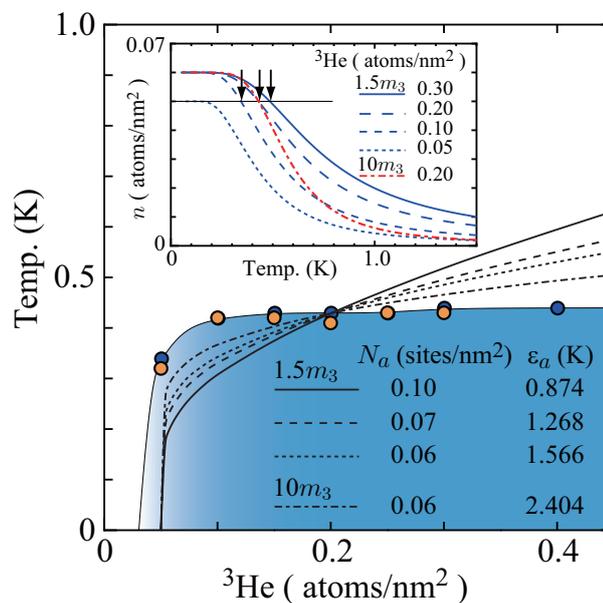


図 5.8: ^4He 面密度 29.3 atoms/nm^2 での ^3He 固着に対する ^3He 面密度依存性. 実験結果と計算結果の比較. 黄色の丸は ^3He 固着温度 T_3 と青色の記号は ^4He 固体膜の再すべり温度 T_R .

e

図 5.7 の ^4He の面密度依存性については、Sprague らの多孔体である Nuclepore での ^3He - ^4He 膜での ^3He の NMR 実験との関連を指摘しておく。彼らは、 ^3He の面密度を 0.1 原子層とし、 ^4He の面密度を増加させながら実験を行い、 ^4He の面密度が小さいときは ^3He は基板に固着し、面密度が大きくなると ^3He の固着が起こらなると報告した。この振舞いは、本実験で観測された ^4He の面密度依存性と同様であり、吸着基板が異なるにも拘わらず同様な振舞いが観測されたことは興味深い。

5.1.3 低摩擦準安定状態に対する³He不純物効果

純粋な⁴He膜において⁴He固体膜は、低温では基板振幅に応じたすべり運動の状態にあり、基板振幅を切り替えると基板振幅に応じたすべり運動の状態へと緩和することがHosomiらにより報告されている。特にある大きさ以上の基板振幅では基板振幅に応じたすべり運動の状態になり、小さな振幅に切り替えて直後は、⁴He固体膜はすべり運動の状態が維持され、その後、基板振動に追従する高摩擦状態となる。[30]

³He-⁴He膜について、各温度で基板振幅0.025 nmから0.0025 nmに切り替えた後の共振周波数の時間変化を図5.9に示す。⁴Heの面密度は29.3 atoms/nm²であり、³Heの面密度は0.10-0.40 atoms/nm²である。³Heの面密度は0.20 atoms/nm²についての基板振幅ごとの共振振動数の温度変化は図5.2に示されており、基板振幅0.25 nmでは温度0.4 K (⁴He固体膜の再すべり温度 T_R)以下では、⁴He固体膜はすべり運動を行う。

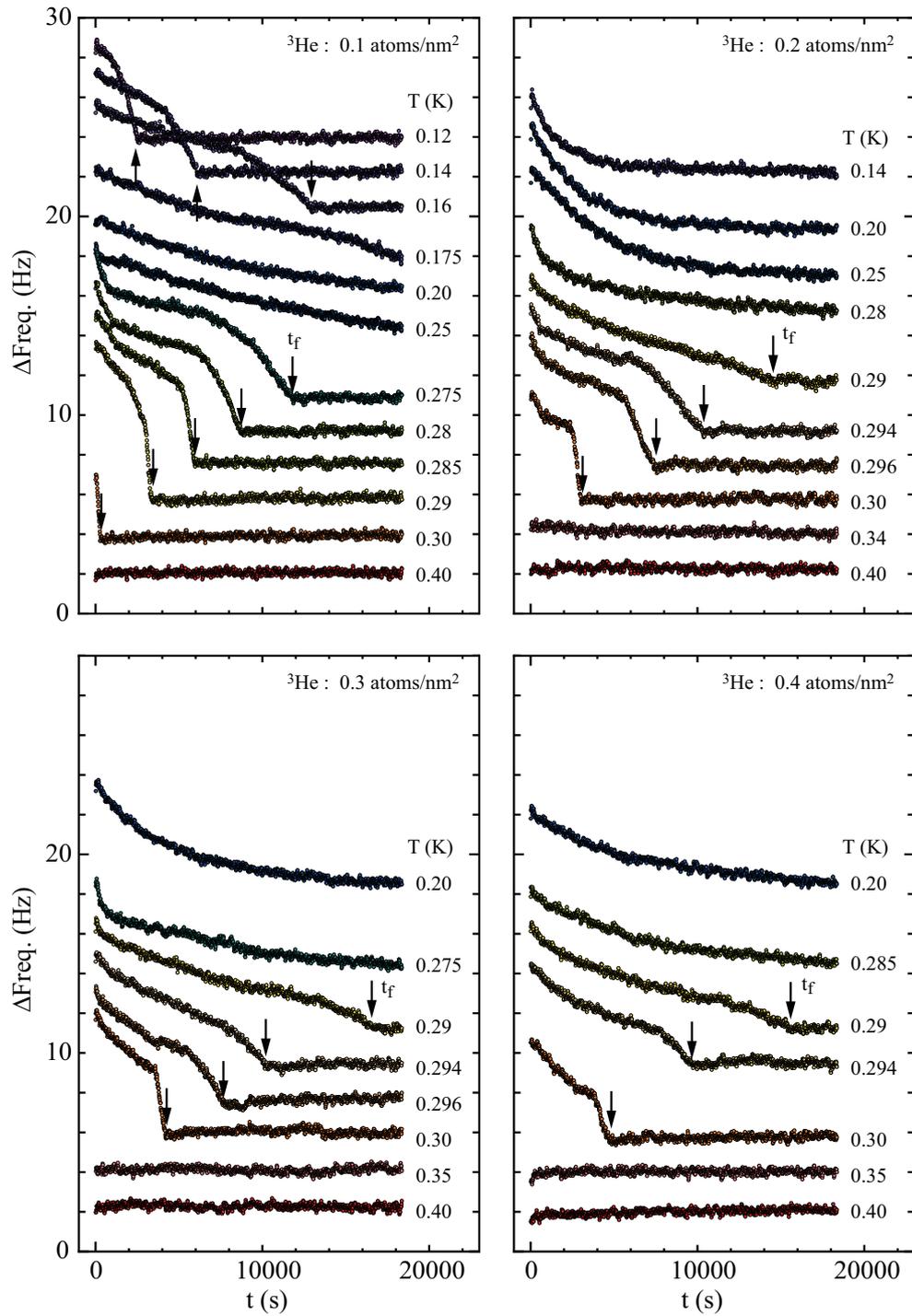


図 5.9: 基板振幅 0.025 nm から 0.0025 nm に切り替えた後の共振振動数の時間変化. ^4He の面密度は 29.3atoms/nm^2 , ^3He の面密度は 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 atoms/nm^2 . t_f は ^4He 固体膜が固着する時間.

^3He の面密度は 0.20 atoms/nm^2 では、 0.30 K 以下の低温域では、基板振幅 0.025 nm から 0.0025 nm に切り替えた後の共振数波数は切り替え直後の値から低下して、その後、一定の値に落ち着く振舞いを示す。特に $0.30\text{-}0.29 \text{ K}$ の温度範囲では、ある時間経過後から共振振動数の低下の速さが速くなり、ある経過時間 t_f で一定の値に落ち着く。この共振振動数の変化は基板振幅 0.025 nm から 0.0025 nm に切り替えた直後の ^4He 固体膜は、低摩擦準安定状態である時間の経過とともに ^4He 固体膜が固着に向かう変化が起こることを意味する。

低摩擦準安定状態から固着に向かう変化については、これまでに純粋は ^4He 膜について報告されており、その共振振動数の時間変化は指数関数でよく表される。 ^3He 面密度 0.20 atoms/nm^2 の $0.30\text{-}0.29 \text{ K}$ の温度範囲で観測されたある時間経過後から共振振動数の低下の速さが速くなる現象は $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$ 膜ではじめて観測されたものである。観測される温度域は、 ^4He 固体膜への ^3He 固着温度 (T_3) 以下であることから、ナイーブに考えれば、固着した ^3He が ^4He 固体膜が固着に向かう変化を引き起こす役割を担う。

固着した ^3He の役割として ^4He 固体膜が固着に向かう変化の核として振舞うことが1つの候補である。核形成-成長過程による相変化は Avrami の式で定性的によく表されることが知られている。しかし経過時間のはじめから固着に向かう変化があることから、拡張された Avrami の式

$$\Delta f = A \exp(-t/\tau) \times \exp(-kt^3) \quad (5.2)$$

で共振振動数の経過時間依存性を比較した。ここで、 Δf は固着後の共振振動数からの差であり、これは変化せずに残っている量に関係づけられる。また A , τ , k はフィッティングパラメーターである。図 5.10 に ^3He 面密度 0.20 atoms/nm^2 の 0.292 K の共振振動数変化とモデルを比較した。図中の実線が拡張された Avrami の式で、 $\tau = 2.0 \times 10^4 \text{ s}$, $k = 4.5 \times 10^{-13} \text{ s}^3$, 破線が指数関数、一点鎖線が Avrami の式でのフィッティングである。測定結果と比較すると、経過時間のはじめから低下の速さが少し早くなる範囲まではよく実験結果を再現するが、その後の実験が速く固着に向かう。この相違は、Avrami の式には2つの成長領域の相互作用が含まれていないことによるものと考えられる。たとえば2つ成長領域が衝突すると相境界の界面張力により接合部分の成長が加速されることも期待される。これらの議論から定性的には、固着した ^3He は固着に向かう核形成-成長過程による ^4He 固体膜の状態変化を引き起こすと結論できる。

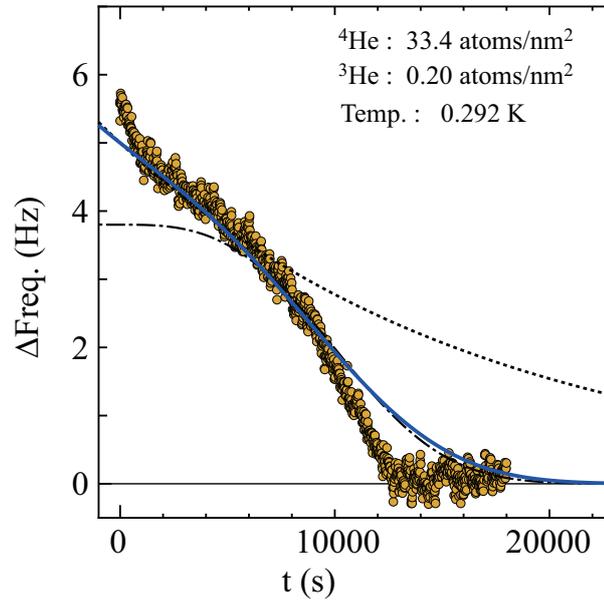


図 5.10: ^3He 面密度 0.20 atoms/nm^2 の 0.292 K の共振振動数変化とモデル計算との比較.

Avrami の式では, ^4He 固体膜が固着する時間 t_f は, 核形成数と核の成長速度により決まる. 図 5.9 より t_f は温度に大きく依存することが分かる. 図 5.11 に温度の逆数 $1/T$ と t_f の関係を示した. ^3He 面密度 0.10 atoms/nm^2 を除いてグラフでは 1 本の直線となる. これは核形成数と核の成長速度のいずれかに熱活性的メカニズムがはたらくことを示唆する. グラフの傾きから求められる熱活性化エネルギーは 4.5 K である.

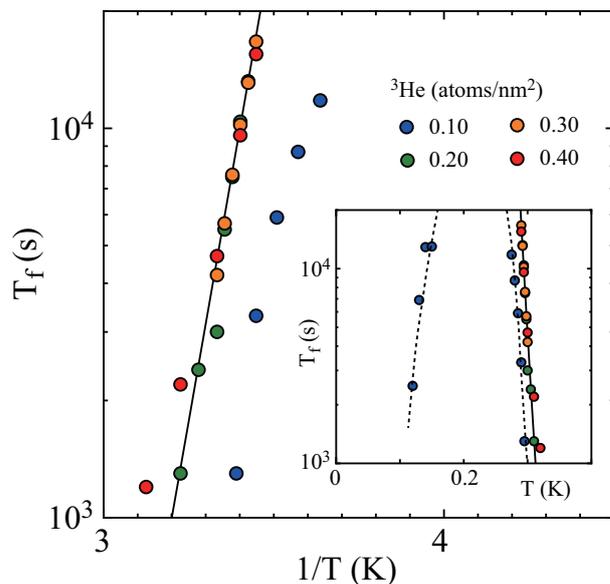


図 5.11: ^4He 固体膜温が固着する時間 t_f の ^3He の温度依存性.

図 5.12 は, 0.30 K における異なる ^3He 面密度の共振振動数変化を重ねて示したものである. 図から明らかのように, ^4He 固体膜が固着する時間 t_f は, ^3He 面密度を増加させると遅くなる. 特に, ^3He 面密度が小さいときの変化が大きいことが分かる. 本実験では t_f が観測できる温度域が, ^3He 面密度が 0.10 atoms/nm 2 と 0.20 atoms/nm 2 以上では異なっているために, 同じ温度での ^3He 面密度の共振振動数変化を比較できる範囲は限られている. 挿入図には, 0.30 K と 0.29 K について t_f の ^3He 面密度依存性を示した. なお ^3He 面密度 0.20 atoms/nm 2 以上での t_f の変化が小さいことは, 前節の図 5.5 で示した ^4He 固体膜の再すべり温度 T_R が ^3He 面密度依存性が 0.20 atoms/nm 2 以上では小さいことによると考えられる. 以上から, すべり運動が起きる大振幅からすべり振動が起こらない小振幅に基板振幅を切り替えたときにある時間範囲で観測される ^4He 固体膜の低摩状態は ^3He の導入により維持されることが分かった.

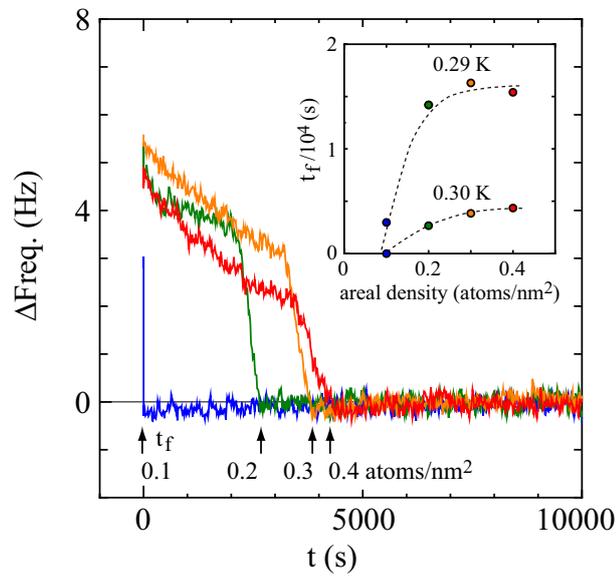


図 5.12: ^4He 固体膜温が固着する時間 t_f の ^3He 面密度依存性.

これまでの実験結果から、 ^4He 固体膜の低摩状態から固着状態への変化は、低摩状態の ^4He 固体膜の領域に固着状態の核が多数発生して固着状態が広がるという過程があること、§5.1.1 から低温 (T_3 または T_R 以下) では、 ^4He 固体膜に固着した ^3He が上部の超流動膜と (第 2 原子層の) ^4He 固体膜間の粒子交換を妨げることが明らかになっていることから、発生した固着状態が広がるためには超流動膜と ^4He 固体膜間の粒子交換が重要な役割を担うことが結論できる. なお、 ^4He 固体膜の低摩状態や固着状態がどのような構造であるかを具体的に明らかにすることは今後の課題として残されている.

5.2 32 kHz 音叉型水晶振動子の ^3He - ^4He 膜のすべり運動

この節では、発泡化した単結晶グラファイト基板を利用した発泡化した単結晶グラファイト基板の ^3He - ^4He 膜のすべり運動について報告する。音叉型水晶振動子を利用した ^3He - ^4He 吸着膜のすべり運動については限られた条件ではあるが、Okamuraらにより報告されており、 ^4He 面密度 33.0 atoms/nm^2 では、少量の ^3He の導入により ^4He 固体膜上の ^3He のすべり運動が観測されている。本実験では ^4He の面密度を系統的に変化させて、 ^3He - ^4He 膜のすべり運動にどのような振舞いをするかを系統的に調べた。

5.2.1 ^3He - ^4He 膜のすべり運動の ^4He 面密度依存性

図 5.13 に ^3He を 0.58 atoms/nm^2 導入した ^4He 面密度 28.6 atoms/nm^2 の ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の振動振幅依存性を示した。振動振幅 $1.3 \mu\text{m}$ では、およそ 0.6 K の温度で共振振動数が上昇し、温度 $T_D = 0.5 \text{ K}$ で急激な共振振動数の下降が観測される。急激な下降が観測される温度 T_D は、より小さい振動振幅で明瞭に観測される超流動転移温度 T_C とほぼ同じ温度である。

この振舞いは、HosomiらがGrafoil基板を利用した5 MHz ATカット水晶振動子で観測した超流動と ^4He 固体膜のすべり運動の競合と同じ現象と考えられ、発泡化した単結晶グラファイト基板、発泡化した単結晶グラファイト基板、 ^3He - ^4He 膜と異なる実験条件でも観測されることは興味深い。Hosomiらの実験では、振動振幅 0.22 nm で超流動と ^4He 固体膜のすべり運動の競合が観測され、本実験では振動振幅 $1.3 \mu\text{m}$ で競合が観測される。このように振動振幅が大きく異なっているが、それぞれの加速度は、 $1.9 \times 10^5 \text{ m/s}^2$ と $5.1 \times 10^4 \text{ m/s}^2$ と4倍程度が異なるだけとなり、純粋な ^4He 膜のNiheiらの報告を確認するものである。

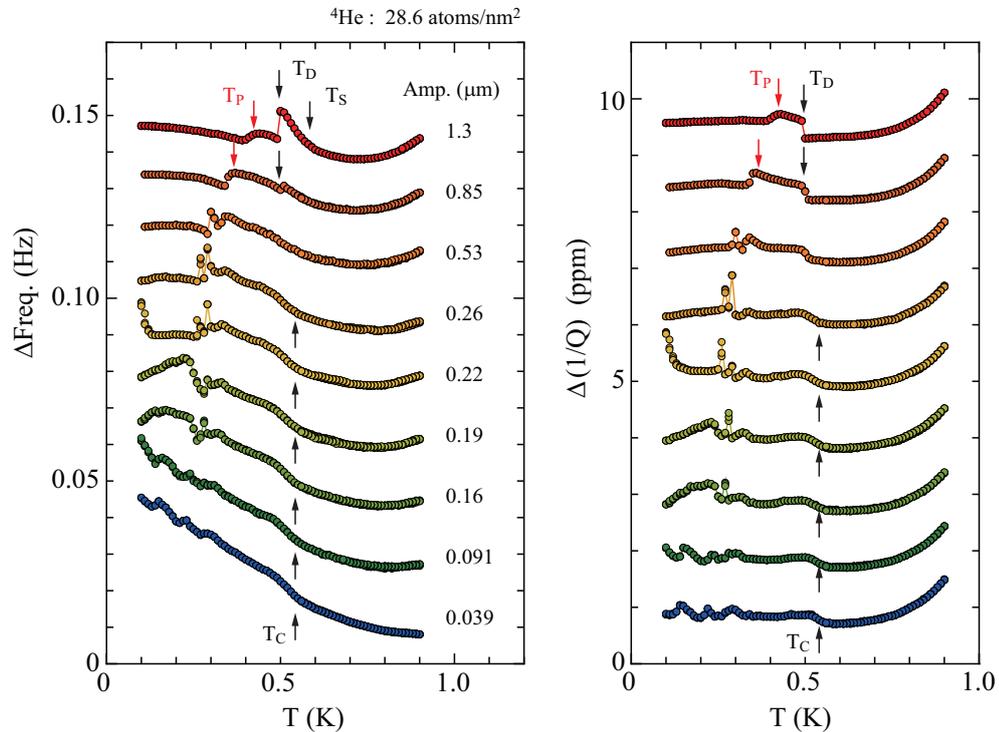


図 5.13: ^4He 面密度が 28.6 atoms/nm², ^3He 面密度が 0.58 atoms/nm² の ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の振動振幅依存性. 振動振幅は最低温度の値.

^3He - ^4He 膜では, 純粋な ^4He 膜で観測される現象に加えて, ^3He - ^4He 膜ではじめて観測される現象を見出した. 振動振幅 1.3 μm では, 温度がおよそ 0.4 K で共振振動数が階段状に低温域で下降する変化をし, それに伴い Q 値の逆数も階段状に変化する. 階段状に下降する温度 T_P は振動振幅により変化し, 振動振幅 0.85 μm では 0.35 K の低温側に移動し, 振動振幅 0.54 μm 以下では, この振舞いの確認は難しい.

図 5.14, 図 5.15 と図 5.16 は ^3He を 0.58 atoms/nm² 導入した ^4He 膜の面密度ごとの共振振動数と Q 値の温度変化を示した. 振動振幅は 0.039-1.3 μm であり, 色の違いは振動振幅の違いを表している.

^4He 面密度が 27.6 atoms/nm² と 28.1 atoms/nm² では, 4 膜の超流動転移による段階的な共振振動数と Q 値の逆数の上昇が, 0.34 K と 0.40 K で観測される. 超流動転位にともなう ^4He 固体膜のすべり運動の競合が振動振幅 0.13 μm で観測される. これらの振舞いは, 上記の ^4He 面密度が 28.6 atoms/nm² と同様である. ^4He 面密度が 29.1 atoms/nm² では, 28.6 atoms/nm² で観測された温度 T_P 共振振動数の階段状の変化が, 振動振幅 0.22 μm においても明瞭に観測され, 振動振幅 0.091 μm と 0.039 μm では, 共振振動数のピークとなって観測される. この変

化は第4原子層膜に達したことによる変化であると考えられる。

^4He 面密度が 30.0 atoms/nm^2 以上では、共振振動数のピークとなる温度 T_P は $0.4\text{-}0.55 \text{ K}$ の範囲である。 T_P は ^4He 面密度の増加に対して上昇の傾向を示すが、その変化は振動振幅にも依存するなどその振舞いはやや複雑である。

前節の 5 MHz 水晶振動子の $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$ 膜のすべり運動の議論から、低温で ^3He が ^4He 固体膜に固着する。 ^4He の面密度が 29.3 atoms/nm^2 、 ^3He の面密度が 0.40 atoms/nm^2 のとき、 ^3He が固着する温度 T_3 は 0.44 K であり、本実験の ^4He 面密度が 29.6 atoms/nm^2 での温度 T_P と近い。このことから T_P での共振振動数と Q 値の逆数のピークは ^3He が固着する現象と関係があると推測される。

共振振動数と Q 値の逆数のピークは $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$ 膜のすべりによると考えられる。これらのピークからすべり運動に関わる $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$ 膜の面密度を見積もることができる。共振振動数と Q 値の逆数のピークの大きさは、 ^4He の面密度と基板振幅により変化するが、最も大きな変化をした ^4He 面密度が 28.0 atoms/nm^2 の基板振幅 $0.11 \mu\text{m}$ では、共振振動数の変化 $\delta f_{peak} \sim 0.04 \text{ Hz}$ 、 Q 値の逆数の変化 $\delta(1/Q)_{peak} \sim 3 \times 10^{-6}$ である。粘性摩擦を仮定し低温では完全に固着すると完全に仮定すると次式が得られる。

$$\frac{\delta f_{peak}}{f} = \omega\tau\delta \left(\frac{1}{Q} \right)_{peak} \quad (5.3)$$

ここで、 f と ω は共振振動数と共振角振動数、 τ はスリップ時間である。数値を代入すると、 $\omega\tau \sim 0.87$ が得られ、すべり運動に関わる面密度に対応する共振振動数の変化は δf_{max} は

$$\delta f_{max} = \delta_{peak} \frac{1 + (\omega\tau)^2}{\omega\tau} \quad (5.4)$$

が得られる。数値を代入すると $\delta f_{max} \sim 0.093 \text{ Hz}$ となり、音叉型水晶振動子の質量感度は ^4He として $0.011 \text{ Hz}\cdot\text{atoms}^{-1}\cdot\text{nm}^2$ より、すべり運動に関わる面密度が 8.5 atoms/nm^2 が得られる。この面密度は導入した ^3He の面密度 0.60 atoms/nm^2 よりはるかに大きく、ほぼ1原子層の面密度に相当する。

これらのことから、共振振動数と Q 値の逆数のピークは次のように推測できる。 ^3He が ^4He 固体膜に固着する、または固着の状態が変化することに伴い、 ^4He 固体膜に構造などの状態が変化する。共振振動数と Q 値の逆数のピークは ^4He 固体膜の揺らぎが最も大きくなり温度であり、このために摩擦が小さくなりすべり運動が観測される。この推測の内容については今後の課題であるが、次の点も今後の検討課題である。 5 MHz 水晶振動子の実験では、 ^3He が ^4He 固体膜に固着する温度 T_3 は ^4He の面密度の増加とともに低温側に移動する。一方、本実験の面密度の範囲では ^4He の面密度の増加とともに高温側に移動する。測定に面密度やグ

ラファイト基板が異なるなど実験条件にいくつかの違いがあるが、この点も今後の課題である。

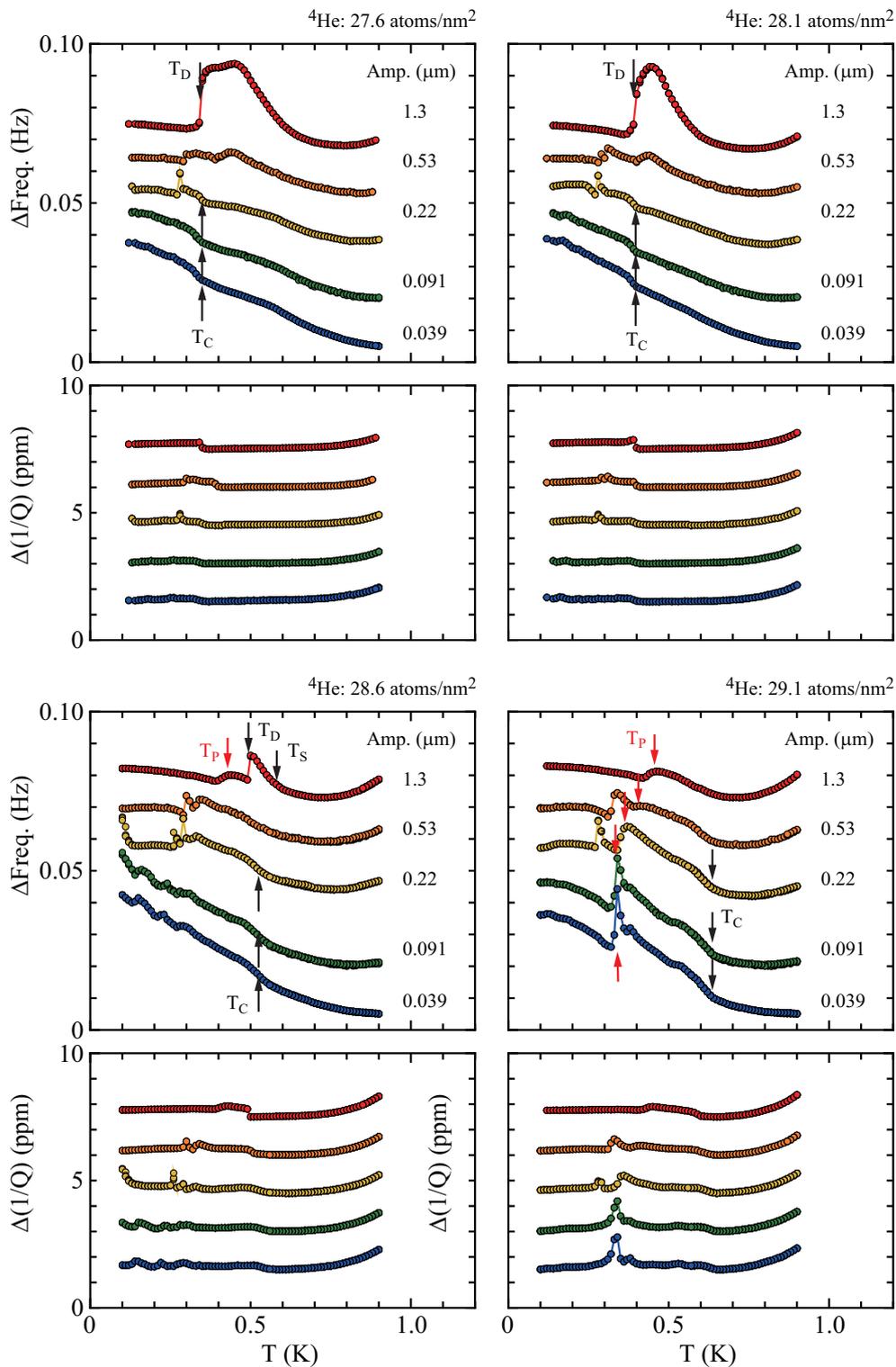
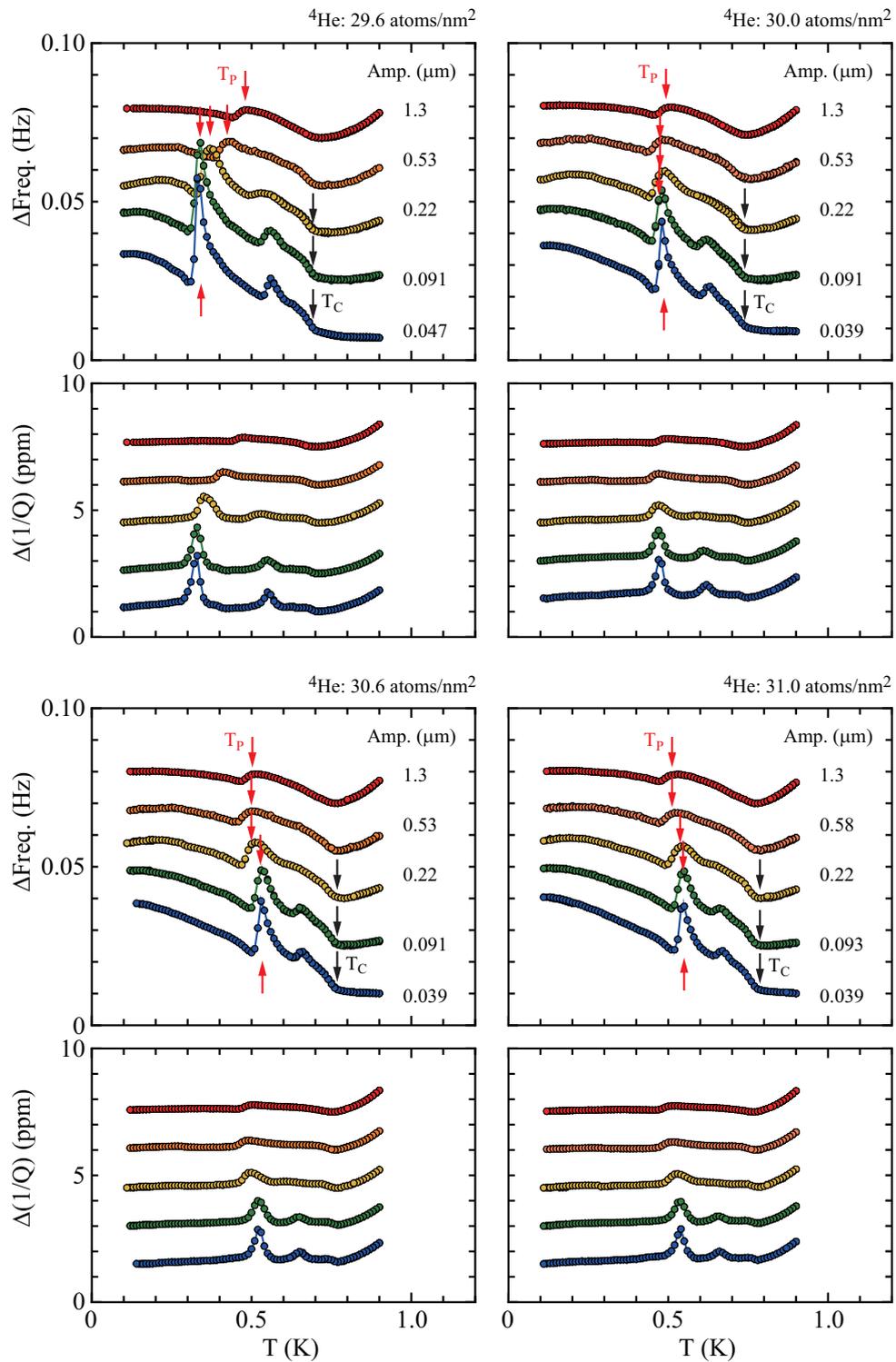


図 5.14: ${}^3\text{He}$ 面密度を 0.58 atoms/nm^2 を導入した ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の ${}^4\text{He}$ 面密度依存性 (1). ${}^4\text{He}$ 面密度は 27.6, 28.1, 28.6, 29.1 atoms/nm^2 .



0.22

0.22

図 5.15: ^3He 面密度を 0.58 atoms/nm^2 を導入した ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の ^4He 面密度依存性 (2). ^4He 面密度 $29.6, 30.0, 30.6, 31.0 \text{ atoms/nm}^2$.

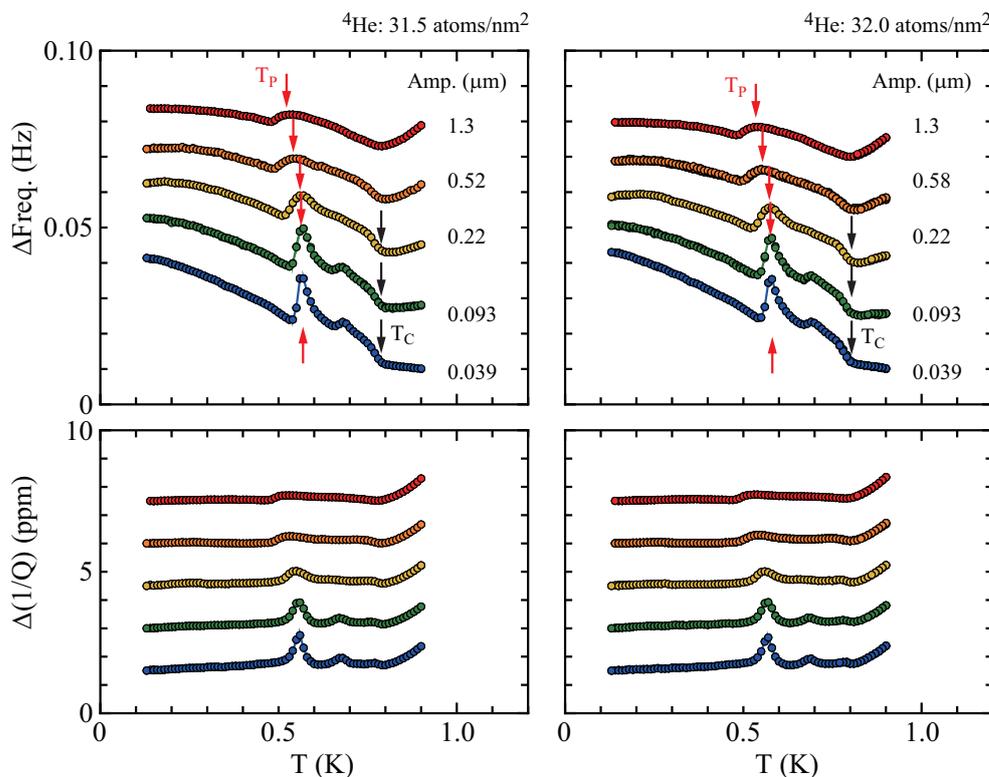


図 5.16: ${}^3\text{He}$ 面密度を 0.58 atoms/nm^2 を導入した ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の ${}^4\text{He}$ 面密度依存性 (2). ${}^4\text{He}$ 面密度 $31.5, 32.0 \text{ atoms/nm}^2$.

5.2.2 ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 膜のすべり運動の ${}^3\text{He}$ 面密度依存性

図5.17は、面密度 32.0 atoms/nm^2 の ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 膜について ${}^3\text{He}$ 面密度が 1.36 atoms/nm^2 までの共振振動数と Q 値の温度変化を示した. ${}^3\text{He}$ 面密度が 0.56 atoms/nm^2 で観測される $0.5\text{-}0.6 \text{ K}$ にある共振振動数と Q 値の逆数のピークが 0.97 atoms/nm^2 までは低温に移動しながら低基板側で特にピークが成長する. 一方, ${}^3\text{He}$ 面密度が 1.36 atoms/nm^2 では共振振動数と Q 値の逆数が大きく変化する. $0.22 \mu\text{m}$ 以上の基板振幅では ${}^3\text{He}$ 面密度が 0.97 atoms/nm^2 以下と同様な振舞いを示すのに対して, 基板振幅が $0.093 \mu\text{m}$ 以下では, Q 値の逆数のピークが消失し, また大きな共振振動数の温度依存性を示す.

図5.18は, ${}^4\text{He}$ 面密度が 32.0 atoms/nm^2 , ${}^3\text{He}$ 面密度が 1.55 atoms/nm^2 の ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 膜の共振振動数と Q 値の温度変化を示した. ${}^3\text{He}$ 面密度が 1.55 atoms/nm^2 では, Okamura らが報告した ${}^3\text{He}$ 原子の ${}^4\text{He}$ 固体膜の固着とすべりが観測された. 振動振幅 $0.093 \mu\text{m}$ では, 共振振動数と Q 値の逆数ともに特徴的な構造は観測されなかった. 一方, $0.14 \mu\text{m}$ では図中の矢印で示したおよそ 0.25 K で, 共振振動数

の上昇と Q 値の逆数の増加が観測される。

振動振幅 $0.14 \mu\text{m}$ で観測された共振周波数の上昇は $\Delta f = 0.05 \text{ kHz}$, Q 値の逆数の変化は $\Delta(1/Q) = 0.2 \text{ ppm}$ であり, すべり運動に関わる質量が高温域では完全に固着していること, また粘性摩擦を仮定すると, スリップ時間が次式で得られる。

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = 2\omega\tau \frac{\Delta f}{f} \quad (5.5)$$

数値を代入すると, $\omega\tau \sim 0.9$ が得られ, すべり運動に係る質量は ${}^3\text{He}$ 面密度に換算して $\sim 1.1 \text{ atoms/nm}^2$ であり,

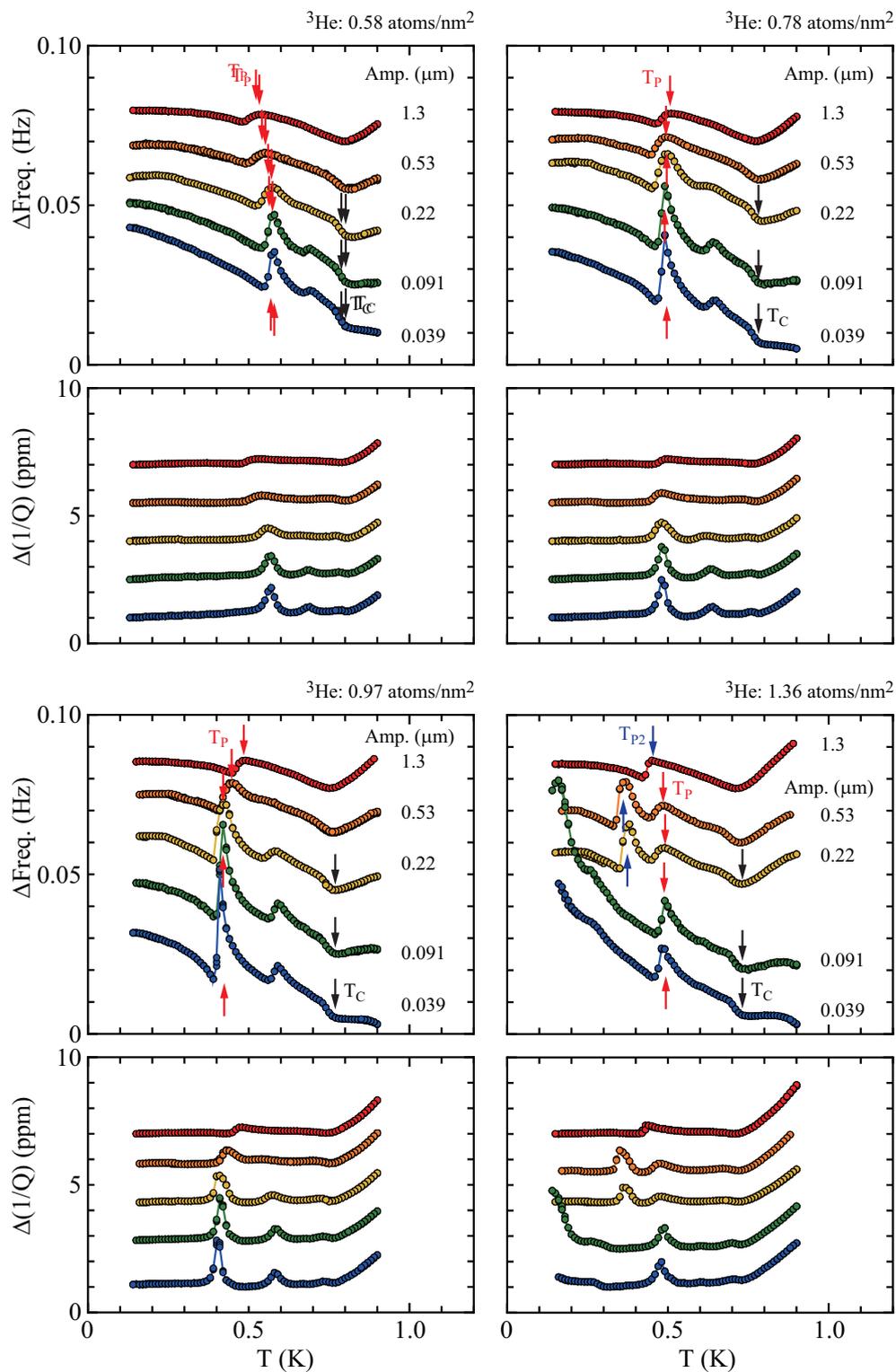


図 5.17: ^4He 面密度を 32.0 atoms/nm^2 の ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化の ^3He 導入量依存性. ^3He 面密度は $0.58, 0.78, 0.97, 1.36 \text{ atoms/nm}^2$.

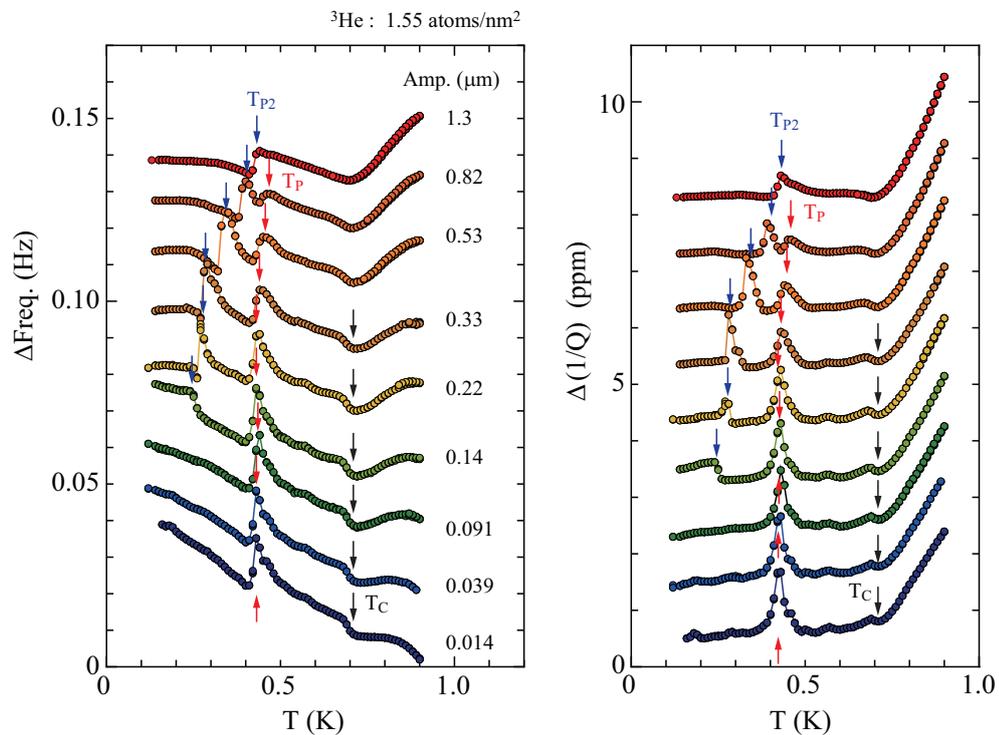


図 5.18: ^4He 面密度が 32.0 atoms/nm², ^3He 面密度が 1.55 atoms/nm² の ^3He - ^4He 膜の共振振動数と Q 値の温度変化.

5.2.3 ^3He をプローブした ^4He 固体膜の構造変化の観測

図 5.19 は, 温度 T_{P2} 以下を中心に大振幅から小振幅に振動振幅を切り替えたあとの共振振動数の時間変化を示した. 実験では, 大振幅は共振振動数が T_{P2} でピーク持ち低温域では共振振動数が高温域からの外挿の値となる振動振幅 $0.33 \mu\text{m}$, 小振幅は T_{P2} が観測されない振動振幅として 0.013μ が選ばれている. 大振幅の待機時間は 7200 s とした. 図から分かるように, 大振幅の待機温度が 0.26 K 以下では, 振動振幅を切り替えてからある時間を経過したのちに共振振動数の上昇する. また, 共振振動数が上昇するまでの待機時間は, 大振幅の待機温度の低下とともに低温に移動する. 大振幅の振動振幅存性の大きさは, 0.05 Hz 程度であり, 振動振幅 $0.14 \mu\text{m}$ の T_{P2} 以下の共振振動数の階段状の上昇幅とほぼ等しい.

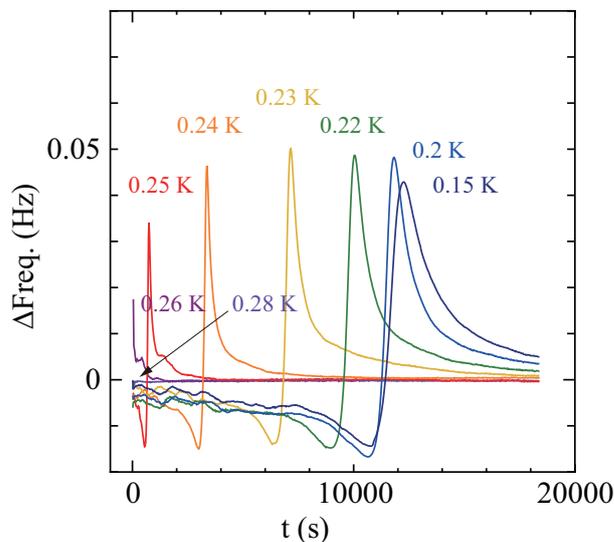


図 5.19: 大振幅から小振幅に振動振幅を切り替えたあとの共振振動の時間変化の大振幅の待機温度依存性. 大振幅の振動振幅は $0.33 \mu\text{m}$, 切り替え後の振動振幅は $0.013 \mu\text{m}$.

図 5.20 は測定温度を 0.2 K に固定し, 共振振動数と Q 値の逆数についての大振幅の振動振幅存性の測定結果である. また, 図 5.21 に Q の逆数のピークの大振幅の振動振幅存性を示した. 共振振動の上昇と Q の逆数のピークの経過時間は, 大振幅の振動振幅の増加に対して閾値があり, その後, 振動振幅の増加に対して緩やかに増加する. ここで, 測定で振動振幅のある領域が測定できないことは, 挿入図にあるように大振幅において励起電圧を上昇させても振動振幅が増加しないことによる. これは, 励起電圧の上昇に対し, ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 膜のエネルギー散逸が増加することで振動振幅の増加が抑えられることによる. この振動振幅は, 共振振動数と Q 値の逆数の温度変化において階段状の振舞いが観測される振動振幅 $0.14 \mu\text{m}$ で起こる.

図 5.19 と図 5.20 で示された結果は, 大振幅から小振幅に振動振幅を切り替えたあとの共振振動の上昇と Q の逆数のピークは, 振動振幅 $0.14 \mu\text{m}$ で観測された共振振動数と Q 値の逆数の温度変化において階段状の振舞いに対応しており, Okamura らの実験結果を確認するものである.

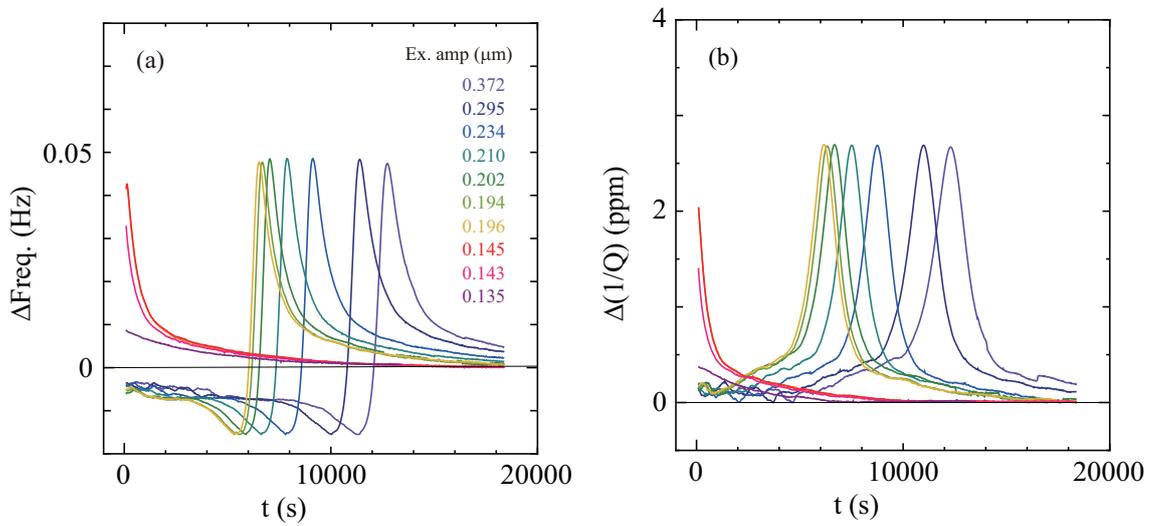


図 5.20: 大振幅から小振幅に振動振幅を切り替えたあとの (a) 共振振動数と (b) Q の逆数の時間変化の大振幅の振動振幅存性. 測定温度は 0.2K.

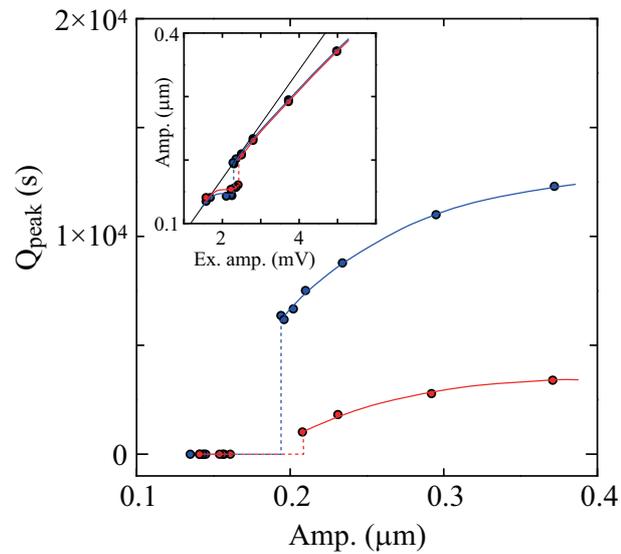


図 5.21: 大振幅から小振幅に振動振幅を切り替えたあとの Q の逆数のピークの大振幅の振動振幅存性. 挿入図は水晶振動子の励起電圧と大振幅の振動振幅.

第6章 結論

本研究は ^4He 膜に不純物として少量の ^3He を導入し、 ^3He 原子が ^4He 薄膜へのすべり運動に与える影響を調べた。すべり運動の測定はグラファイト基板を圧着した水晶振動子を利用を水晶マイクロバランス法に行った。実験の結果、以下に示す知見が得られた。

^3He 不純物の ^4He 膜上における振る舞いについて

^3He 原子は ^4He 薄膜のに原子層目に存在する転位に低温で固着する。 ^3He の転位への固着温度は ^3He 導入量を増加させると吸着温度は高温側に移動し、0.43 K 程度に収束する。 ^3He 原子の転位への固着温度は面密度の上昇によって低温側に移動し、5 原子層膜から固着が観測されなくなる。

^4He 膜のすべり運動への ^3He 不純物の影響について

本研究から ^4He 膜のすべり運動は転位の運動にモデルを指示する結果を得た。 ^3He - ^4He 膜の滑り運動による準安定状態は指数関数的緩和の後に急激な固着が生じる。急激な固着は核形成のモデルで急激な固着がはじまる直後までは説明でき、その後の振舞いは今後の考察が必要である。

謝辞

今回の研究には多くの方々の支援があってこのような素晴らしい結果になりました。この場を借りて研究のみならず研究生活でもお世話になった方々にお礼を記述させていただきます。

まず、私の指導教員である鈴木 勝先生には今回の研究のみならず大変お世話になりました。鈴木先生には学部2年生の頃からお世話になり、7年間のお付き合いをさせていただきました。先生についてきて楽しい研究生活を送れましたが良く見捨てられなかったなど不思議に思うばかりです。思い返せば先生の方で多くの機材を壊し（発振機、PC、水晶に繋がる同軸 etc...）、その度にひやひやしましたが「石橋くんがいるだけで壊れる」といいながらも笑って許してくださり、のびのびと実験をすることができました。博論の時期は、なかなか完成することができず申し訳ありません。今思い返せば、もっと早くから手をつけるべきでした。

実験サンプルには滝澤 伸次先輩が作成したサンプルを使用しました。先輩の作成したサンプルは作成から10年以上経ちますが薄膜の滑り運動を計測するだけの精度を保っており、今回の5 MHz水晶を用いた研究成果に多大な貢献をしてくださいましたありがとうございます。一方32 KHz音叉型水晶においては試料作成において小林 甫さん、測定手法については鈴木達郎くん、吉川由香さんらの成果を用いました。32 kHz水晶を用いた試料作成に私は苦勞して作成までに半年を要しました。思案に余った際に先輩のノートを発見し、その中に書かれていたコツやノウハウのおかげで作成を成功させることができました。そして、実験手法においては卒業生の鈴木達郎くん、吉川由香さんらが愛知教育大学で音叉の振幅と印加電圧の関係を測定してくれ、正確な振幅を計算することができました。彼らのおかげで今回の成果を挙げられることができたため再度感謝を申し上げたいと思います。

金銭面については東6号館のヘリウムガスと液体窒素の管理を小林利章さんに、鈴木先生に授業の補佐の仕事紹介して貰いました。お二人のおかげで3年間の生活水準を一般の生活に保つことができましたありがとうございます。今回紹介した方々がいがいにも学生生活を過ごす中で多くの方のおかげでここまで来れたと思っています。この場を借りて感謝させていただきます。

参考文献

- [1] C. Dayo and J. Krim, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 803 (1996).
- [2] C. Mark and J. Krim, *Phys. Rev. B* **58**, 5157 (1998)
- [3] J. Krim and A. Widom, *Phys. Rev. B* **38**, 12184 (1988).
- [4] J. Krim and A. Widom, *Phys. Rev. B* **38**, 12184 (1988).
- [5] P. Pfeifer, Y. J. Wu, M. W. Cole, and J. Krim, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1997 (1989).
- [6] J. A. Barker, D. Henderson, and F. F. Abraham, *Phys. A* **106**, 226 (1981).
- [7] C. Mak and J. Krim, *Phys. Rev. B*, **58**, 5157 (1998).
- [8] C. Dayo, W. Anlasrallah, and J. Krim, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1690 (1998).
- [9] B. N. J. Persson, *Phys. Rev. B* **44**, 3277 (1991).
- [10] J. Krim, D. H. Solina, and R. Chiarello, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 181 (1991).
- [11] E. D. Smith, M. O. Robbins, and M. Cieplak, *Phys. Rev. B* **54**, 8253 (1996).
- [12] L. Bruschi, G. Fois, A. Pontarollo, and U. Mistura, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 216101 (2006).
- [13] N. Hosomi and M Suzuki, *Phys. Rev. B* **77**, 024501 (2008). % (電気通信大学, 2012年)
- [14] T.Minoguchi. *J. Low Temp. Phys.*, **187**,354 (2017).
- [15] K. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R. Kumai, and Y. Murakami, *Nat. Phys. Lett.*, **9**, 419 (2013).
- [16] T. Sato, K. Kagawa, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **89**, 121102(R) (2014).

- [17] K. Okamura, J. Taniguchi, M. Hieda, and M. Suzuki, *Phys. Rev. B* **100**, 214508 (2019).
- [18] 細見齊子, 博士論文『グラファイト基板上の⁴He吸着膜の摩擦力』(電気通信大学, 2007年).
- [19] 池田 拓郎, 『圧電材料学の基礎』オーム社, (1984)
- [20] 鈴木達郎 修士論文『グラファイトのナノステップ構造における動摩擦のエネルギー散逸像測定』(電気通信大学, 2018年) pp.24-25
- [21] G. Zimmerli, G. Mistura, and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 60 (1992).
- [22] L. Bruschi, A. Carlin, and G. Mistura, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 046105 (2002).
- [23] LA. Carlin, L. Bruschi, M. Ferrari, and G. Mistura, *Phys. Rev. Lett.* ,**88**, 045420 (2003)
- [24] S. E. Polanco and M. Bretz, *Phys. Rev. B* **68**, 151 (1978).
- [25] D. S. Greywall and P. A. Busch, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3535 (1991).
- [26] P. A. Crowell and J. D. Reppy, *Phys. Rev. B*, **53**, 2701 (1997).
- [27] L. W. Bruch, M. W. Cole, and E. Zaremba, *Physical Adsorption Forces and Phenomena*, Oxford University Press, London (1997).
- [28] T. Ogura, N. Hosomi, M. Hieda, and M. Suzuki, *Physica. B*, **329**, 256 (2003).
- [29] F. Souris, A. D. Fefferman, H. J. Maris, V. Dauvois, P. Jean-Baptiste, J. R. Beamish, and S. Balibar, *Phys. Rev. B* **90**, 180103(R) (2014).
- [30] N. Hosomi, J. Taniguchi, M. Suzuki, and T. Minoguchi, *Phys. Rev. B* **79**, 172503 (2009).
- [31] M. Hieda, K. Matsuda, T. Kato, T. Matsushita, and N. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 033604 (2009).
- [32] P. Mohandas, C. P. Lusher, V. A. Mikheev, B. Cowan, and J. Saunders, *J. Low Temp. Phys.*, **101**, 314 (1995).
- [33] N. Hosomi, and M. Suzuki, *Phys. Rev. B* **77**, 02469501 (2008).

- [34] B. N. J. Persson, *Sliding Friction*, Springer, Berlin (1998).
- [35] N. Hosomi, A. Tanabe, and M. Suzuki, *Phys. Rev. B* **75**, 064513 (2007).
- [36] M. Highland and J. Krim, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 226107 (2006).
- [37] N. Hosomi, A. Tanabe, M. Suzuki, and M. Hieda, *Phys. Rev. B* **75**, 064513 (2007).
- [38] D. O. Edwards and W. F. Saam, *Prog. Low. Temp. Phys.* **VIIa** (ed. D. F. Brewer) pp.283-369, North Holland, Amsterdam (1978).
- [39] M. Dann, J. Nýeki, B. Cowan, and J. Saunders, *J. Low Temp. Phys.*, **110**, 627 (1998).
- [40] D. T. Strague, N. Alikacen, and R. B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4479 (1995).
- [41] D. S. Greywall and P. A. Busch, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3535 (1991).
- [42] D. S. Greywall, *Phys. Rev. B* **41**, 1842 (1990).
- [43] M. Schick, in *Phase Transitions in Surface Films*, edited by J. G. Dash and J. Ruvalds (Plenum, New York, 1980), p.68
- [44] K. Ishibashi, J. Hiraide, J. Taniguchi, and M. Suzuki, *J. Phys. Conf. Ser.* **969**, 012011 (2018).
- [45] A. I. Volokitin, and B. N. J. Persson: *In Inelastic Energy Transfer in Interactions with Surfaces and Adsorbates* (1993) pp.217-248
- [46] B. J. Hinch, A. Lack, H. H. Madden, J. P. Toennies, and G. Witte, *Phys. Rev.* **42**, 1547 (1990).
- [47] D. T. Sprague, N. Alikacem, and R. B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4479 (1995).

付録A 音叉型水晶振動子の水晶マイクロバランス

A.1 片持ちはりの運動方程式

音叉型水晶振動子は2本の片持ちはりとして近似することができる。図のように、長さ l 、幅 h 、厚さ d のはりを考え、変形方向に x_1 軸、はりの長さ方向に x_2 軸、厚さ方向に x_3 軸を選ぶ。このとき、 x_3 軸に関わる応力は生じない。

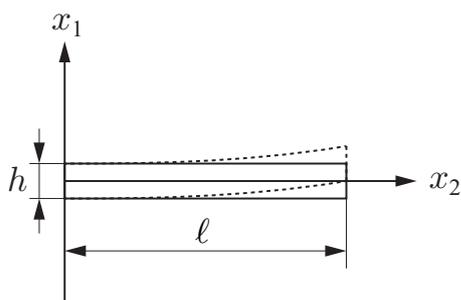


図 A.1: 片持ちはり

$$T_{33} = T_{31} = T_{32} = 0 \quad (\text{A.1})$$

また、変形に対して幅 h も十分に小さいとして

$$T_{11} = 0 \quad (\text{A.2})$$

とする。さらに、変形による x_1 軸方向の変位 u_1 と x_2 軸方向の変位 u_2 は微小変形であれば $u_1 \gg u_2$ である。

この系のラグランジアンから運動方程式を導出する。微小体積に蓄えられるエネルギー \mathcal{U} は

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2}(T_2 S_2 + T_6 S_6) dx_1 dx_2 dx_3 \quad (\text{A.3})$$

ここで、歪み $S_{ij} = (1/2) \cdot (\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i)$ で定義される。応力と歪みはともに短縮した記号 $T_2 = T_{22}$, $T_6 = T_{12}$, $S_2 = S_{22}$, $S_6 = 2S_{12} = 2S_{21}$ で表した。また、運動エネルギー \mathcal{K} は

$$\mathcal{K} = \frac{\rho}{2} \left\{ \left(\frac{\partial u_1}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_2}{\partial t} \right)^2 \right\} dx_1 dx_2 dx_3 \quad (\text{A.4})$$

したがって、ラグランジアン密度 \mathcal{L} は以下となる。

$$\mathcal{L} = \frac{\rho}{2} \left\{ \left(\frac{\partial u_1}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_2}{\partial t} \right)^2 \right\} - \frac{1}{2} \left\{ T_2 \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + T_6 \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) \right\} \quad (\text{A.5})$$

ラグランジュの運動方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial u_i / \partial t)} \right\} + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial u_i / \partial x_j)} \right\} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_i} = 0$$

であり、ラグランジアン密度を代入することで

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial T_6}{\partial x_2} \quad (\text{A.6})$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{\partial T_6}{\partial x_1} + \frac{\partial T_2}{\partial x_2} \quad (\text{A.7})$$

(3) 式より (8) 式の左辺を 0 とおく。

$$0 = \frac{\partial T_6}{\partial x_1} + \frac{\partial T_2}{\partial x_2} \quad (\text{A.8})$$

(7) 式を $x_1 x_3$ 断面で積分をして次式を得る。

$$\rho h d \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x_2} F \quad (\text{A.9})$$

ここで、 F は断面にはたらく力であり次式で与えられる。

$$F = \int_{-h/2}^{h/2} \int_{-d/2}^{d/2} T_6 dx_1 dx_3 = d \int_{-h/2}^{h/2} T_6 dx_1 \quad (\text{A.10})$$

また断面にはたらく力のモーメント M と F には以下の関係がある。

$$\frac{\partial}{\partial x_2} M = \frac{\partial}{\partial x_2} \int_{-h/2}^{h/2} \int_{-d/2}^{d/2} x_1 T_2 dx_1 dx_3 \quad (\text{A.11})$$

$$= d \int_{-h/2}^{h/2} x_1 \frac{\partial T_2}{\partial x_2} dx_1 = -d \int_{-h/2}^{h/2} x_1 \frac{\partial T_6}{\partial x_1} dx_1 \quad (\text{A.12})$$

$$= -d \left(x_1 T_6 \Big|_{x_1=-h/2}^{x_1=h/2} + \int_{-h/2}^{h/2} T_6 dx_1 \right) \quad (\text{A.13})$$

$$= F \quad (\text{A.14})$$

ここで、部分積分の第1項は $T_6(-h/2) = -T_6(h/2)$ の関係より0となる。

(10)式と(12)式より次式を得る。

$$\rho h d \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \int_{-h/2}^{h/2} \int_{-d/2}^{d/2} x_1 T_2 dx_1 dx_3 \quad (\text{A.15})$$

弾性スティフネスと歪みにより応力を表す。

$$T_1 = c_{11} S_1 + c_{12} S_2 = c_{11} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + c_{12} \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \quad (\text{A.16})$$

$$T_2 = c_{21} S_1 + c_{22} S_2 = c_{21} \frac{\partial u_2}{\partial x_1} + c_{22} \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \quad (\text{A.17})$$

ここで、(2)式を用いて(14)式と(15)式を整理すると、

$$T_2 = \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right) \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} \right) \quad (\text{A.18})$$

となる。ここで $c_{21} = c_{12}$ の関係を用いた。

ところで、歪み u_2 を曲率半径 R と x_2 軸に選ぶ中立層からの距離 x_1 を用いると次式となる。

$$\frac{\partial u_2}{\partial x_2} = -\frac{x_1}{R} \quad (\text{A.19})$$

また、 R と u_1 は次式の関係がある。

$$\frac{1}{R} = \frac{(\partial^2 u_1 / \partial x_2^2)}{\{1 + (\partial^2 u_1 / \partial x_2^2)^2\}^{3/2}} \cong \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} \quad (\text{A.20})$$

以上をまとめると以下の片持ちはりの運動方程式を得る。

$$\rho h d \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = - \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right) \frac{\partial^4 u_1}{\partial x_2^4} \int_{-h/2}^{h/2} \int_{-d/2}^{d/2} x_1^2 dx_1 dx_3 \quad (\text{A.21})$$

$$\rho h d \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = -\frac{h^2}{12} \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right) \frac{\partial^4 u_1}{\partial x_2^4} \quad (\text{A.22})$$

A.2 片持ちはりの固有振動

式(19)の片持ちはりの運動方程式から固有振動を求める。この方程式は変数分離が可能であり、 $u_1(x, t) = U(x)e^{j\omega t}$ とし、

$$a^2 = \frac{h^2}{12\rho} \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right)$$

とすると、次式が得られる.

$$\frac{d^4U}{dx_2^4} = \omega^2 a^2 U \quad (\text{A.23})$$

この式の一般解は

$$U(x_2) = A \sin \sqrt{\frac{\omega}{a}} x_2 + B \cos \sqrt{\frac{\omega}{a}} x_2 + C \cosh \sqrt{\frac{\omega}{a}} x_2 + D \sinh \sqrt{\frac{\omega}{a}} x_2 \quad (\text{A.24})$$

片持ちはりの境界条件として, $x_2 = 0$ においては, 幾何学的境界条件の埋め込みはりの条件として以下とする.

$$U(0) = 0 \quad , \quad \left. \frac{dU}{dx_2} \right|_{x_2=0} = 0 \quad (\text{A.25})$$

また, $x_2 = \ell$ では, 力学的境界条件の $F = 0$, $M = 0$ をと以下となる.

$$\left. \frac{d^3U}{dx_2^3} \right|_{x_2=0} = 0, \quad \left. \frac{d^2U}{dx_2^2} \right|_{x_2=0} = 0 \quad (\text{A.26})$$

ここで, $F = 0$ より

$$\begin{aligned} F &= \frac{\partial}{\partial x_2} \int_{-h/2}^{h/2} \int_{-d/2}^{d/2} x_1 T_2 dx_1 dx_3 = d \frac{\partial}{\partial x_2} \int_{-h/2}^{h/2} \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right) \frac{\partial^2 U}{\partial x_2^2} x_1^2 dx_1 \\ &= (hd) \frac{h^2}{12} \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right) \frac{\partial^3 U}{\partial x_2^2} = 0 \end{aligned}$$

となり, $\partial^3 U / \partial x_2^2 = 0$ が得られる. (22) 式に, これらの境界条件を代入して次式を得る.

$$\begin{pmatrix} -\cos \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell - \cosh \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell & -\sin \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell - \sinh \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell \\ \sin \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell - \sinh \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell & -\cos \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell - \cosh \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{A.27})$$

連立 1 次方程式行列式が 0 である条件から, 固有振動が求まる. 行列式を計算すると次式となる.

$$\cos \left(\sqrt{\frac{\omega'}{a}} \right) \cosh \left(\sqrt{\frac{\omega'}{a}} \right) + 1 = 0 \quad (\text{A.28})$$

ここで, 行列式が 0 なる条件から複数の解が得られるので, k をモード番号として λ_k を定数とすると,

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \lambda_k^2 \left(\frac{h}{\ell} \right)^2 \sqrt{\frac{1}{12\rho} \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right)} \quad (\text{A.29})$$

となる. ここで, $\lambda_1 = 1.875$, $\lambda_2 = 4.694$, $\lambda_7 = 7.855$ である.

A.3 固着したおもりがある片持ちはりの固有振動

片持ちはりの先端表面に固着した質量 m の小さなおもりがある場合の固有振動を考える。片持ちはり端面には力のモーメントがはたらかないので、境界条件の1つは

$$\left. \frac{d^2 U}{dx_2^2} \right|_{x_2=\ell} = 0 \quad (\text{A.30})$$

である。固有角振動数を ω' として、先端の運動は $x_2(\ell) = U(\ell)e^{j\omega't}$ と与えられる。質量 m の運動方程式はおもりは固着しているので位置は先端のはりの位置と等しく

$$m \frac{d^2 x_2}{dt^2} = m(\omega')^2 x_2 \quad (\text{A.31})$$

である。せん断応力は

$$(hd) \frac{h^2}{12} \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right) \frac{\partial^3 U}{\partial x_2^3} \quad (\text{A.32})$$

であり、おもりにはたらく力の反作用がせん断応力のとなるので次式を得る。

$$\left. \frac{d^3 U}{dx_2^3} \right|_{x_2=\ell} = - \frac{m(\omega')^2}{(hd) \frac{h^2}{12} \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right)} U(\ell) \quad (\text{A.33})$$

一方、 $x_2 = 0$ での境界条件は変わらないので、おもりがない場合と同様に次式を得る。

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{A.34})$$

$$a_{11} = -\cos \sqrt{\frac{\omega'}{a}} \ell - \cosh \sqrt{\frac{\omega'}{a}} \ell \quad (\text{A.35})$$

$$a_{12} = -\sin \sqrt{\frac{\omega'}{a}} \ell - \sinh \sqrt{\frac{\omega'}{a}} \ell \quad (\text{A.36})$$

$$a_{21} = \sin \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell - \sinh \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell + \alpha \left\{ \cos \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell - \cosh \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell \right\} \quad (\text{A.37})$$

$$a_{22} = -\cos \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell - \cosh \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell + \alpha \left\{ \sin \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell - \sinh \sqrt{\frac{\omega}{a}} \ell \right\} \quad (\text{A.38})$$

ただし、

$$\alpha = \frac{m(\omega')^2}{(hd) \frac{h^2}{12} \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right) \left(\frac{\omega'}{a} \right)^{3/2}} = \frac{m}{\rho h d \ell} \sqrt{\frac{\omega'}{a}} = \frac{m}{M} \sqrt{\frac{\omega'}{a}} \quad (\text{A.39})$$

である。ここで $M = \rho h d l$ は片持ちはりの質量である。固有振動数は同様に行列式が0となる条件から

$$\cos\left(\sqrt{\frac{\omega'}{a}}\right) \cosh\left(\sqrt{\frac{\omega'}{a}}\right) + 1 + \frac{m}{M} \left\{ \cos\left(\sqrt{\frac{\omega'}{a}}\right) \sinh\left(\sqrt{\frac{\omega'}{a}}\right) - \sin\left(\sqrt{\frac{\omega'}{a}}\right) \cosh\left(\sqrt{\frac{\omega'}{a}}\right) \right\} = 0 \quad (\text{A.40})$$

から求めることができる。

A.4 おもりの質量が小さいときの近似解

おもりの質量が小さく、おもりがいない場合の固有振動から m/M の1次の範囲を求める。ここで簡単のため、おもりのない場合の固有振動を ω として $y = \sqrt{\omega/a}l$ 、おもりのある場合の固有振動を ω' として $y' = \sqrt{\omega'/a}l$ と表す。 $y' = y + \Delta y$ として、三角関数、双曲線関数を1次までテーラー展開すると、

$$\begin{aligned} \cos(y') &= \cos(y) - \sin(y)\Delta y \\ \cosh(y') &= \cosh(y) + \sinh(y)\Delta y \end{aligned}$$

であり、*式に代入して、おもりがいない場合の固有振動の条件、 $\cos(y) \cosh(y) + 1 = 0$ の関係を使うと

$$\begin{aligned} &\{\cos(y) \sinh(y) - \sin(y) \cosh(y)\} \Delta y \\ &+ \{\cos(y) \sinh(y) - \sin(y) \cosh(y)\} \frac{m}{M} y = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

を得る。したがって、 $\Delta y = (m/M)y$ となる。ここで、核振動数の変化 $\Delta\omega$ は

$$\Delta\omega = \omega' - \omega = \left(\frac{y'}{l}\right)^2 - \left(\frac{y}{l}\right)^2 \cong 2\frac{y\Delta y}{l^2} a \quad (\text{A.42})$$

となる。したがって固有振動の変化の割合として次式を得る。

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = \frac{\Delta\omega}{\omega} = -2\frac{m}{M} \quad (\text{A.43})$$

A.5 粘性摩擦ですべるおもりがある片持ちはりの固有振動

片持ちはりの先端表面に粘性摩擦を受ける質量 m の小さなおもりがある場合の固有振動を考える. おもりの位置を $X_2(t)$, スリップ時間を τ とすると, 運動方程式は,

$$m \frac{d^2 X_2}{dt^2} = -\frac{m}{\tau} \left(\frac{dX_2}{dt} - \frac{dx_2(\ell, t)}{dt} \right) \quad (\text{A.44})$$

となる. $X_2 = X_2 e^{j\omega'' t}$, $x_2(\ell, t) = U(\ell) e^{j\omega'' t}$ として, 次式を得る.

$$X_2 = \frac{1}{1 + j\omega'' \tau} U(\ell) \quad (\text{A.45})$$

片持ちはりにはたらく力 F は, おもりにはたらく力の反作用であるので次式となる.

$$F = \frac{m}{\tau} \left(\frac{dX_2}{dt} - \frac{dx_2(\ell, t)}{dt} \right) = \frac{m(\omega'')^2}{1 + j\omega'' \tau} U(\ell) e^{j\omega'' t} \quad (\text{A.46})$$

したがって, おもりにはたらく力の反作用がせん断応力のとなるので次式を得る.

$$\frac{d^3 U}{dx_2^3} \Big|_{x_2=\ell} = -\frac{m(\omega'')^2}{(hd) \frac{h^2}{12} \left(c_{22} - \frac{c_{21}^2}{c_{11}} \right)} \frac{1}{1 + j\omega'' \tau} U(\ell) \quad (\text{A.47})$$

*式は (33) 式と比較して, $m \rightarrow m/(1 + j\omega'' \tau)$ と書き直したものである. したがって, $\omega'' \sim \omega$ として, おもりの質量が小さいときの近似解は,

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = \frac{\Delta \omega}{\omega} = -\frac{2m}{M} \frac{1}{1 + j\omega \tau} = -\frac{2m}{M} \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2} + \frac{2m}{M} \frac{j\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (\text{A.48})$$

である. 第1項は共振振動数の変化, 第2項は減衰を表す減衰の時間変化である. このとき振幅の時間変化は $x_2(\ell, t) = x_{20} e^{j\omega t} e^{-\gamma t}$ と表され,

$$\gamma = \frac{2m}{M} \frac{\omega^2 \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (\text{A.49})$$

Q 値は $Q = 2\omega/\gamma$ の関係があり, $\Delta(1/Q) = -\Delta Q/Q^2 = (\Delta\gamma\omega/2\gamma^2) \cdot (4\gamma^2/\omega^2)$ より以下を得る.

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = -\frac{2m}{M} \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (\text{A.50})$$

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{4m}{M} \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (\text{A.51})$$

付録B グラファイトの面間隔と方位

グラファイトは六方晶系に属し AB 型積層構造をとる. 六方晶系の a 軸 (b 軸) の長さを a , c 軸の長さを c とするとき, 面指数 (hkl) の面間隔 d_{hkl} と面指数 $(h_1k_1l_1)$ と面指数 $(h_2k_2l_2)$ の面の法線がなす角 (方位角) ϕ は以下のように与えられる.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a} \right) + \frac{\ell^2}{c^2} \quad (\text{B.1})$$

$$\cos \phi = d_{h_1k_1l_1} d_{h_2k_2l_2} \left\{ \frac{4}{3a^2} \left(h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{h_1k_2 + h_2k_1}{2} \right) + \frac{1}{c^2} l_1l_2 \right\} \quad (\text{B.2})$$

グラファイトの結晶軸の長さとして, $a = 0.2464 \text{ nm}$, $c = 0.6736 \text{ nm}$ を選ぶと面指数 (hkl) 面間隔と c 面との方位角は以下の表になる.

表 B.1: グラファイトの面間隔と面方位.

面指数 (hkl)	面間隔 d_{hkl}/nm	c 面となす角 ϕ
(001) ^a	0.6736	
(002) ^a	0.3368	
(003) ^a	0.2245	
(010) ^b	0.2134	
(011)	0.2034	72.4°
(102)	0.1803	56.7°
(004) ^a	0.1684	
(103)	0.1574	46.5°
(005) ^a	0.1347	
(104)	0.1332	37.7°
(110) ^b	0.1232	
(111)	0.1212	79.6°
(112)	0.1157	62.2°
(105)	0.1139	32.3°
(006) ^a	0.1123	
(113)	0.1080	61.2°
(020) ^b	0.1067	
(021)	0.1054	81.0°
(022)	0.1017	72.4°
(106)	0.0974	29.8°
(107)	0.0864	26.4°
(108)	0.0774	23.2°

a: X線回折では消滅則による観測できない面指数.

b: X線のc軸入射のときc面となす角が90°の面指数.

付録C 相変化の速度論

母相より新しい相の自由エネルギーが低くなると相変化が起こる。相変化が核生成とその成長によって進むときの速度論については、Kolmogorov(1937), Johnson-Mehl(1939), Avrami(1939-1941)により独立に研究され、得られた表式は、Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami の式、または簡単に Avrami の式と呼ばれる。

C.1 核形成-成長過程の Avrami の式

図 C.1 のように、母相の中に多数の新しい相の核が形成され、それらの新しい相の成長して互いに衝突して成長が止まり相変化が完了するモデルでの速度論を考える。2次元での相変化を考え、線速度 g で円板状に成長すると仮定すれば、時刻 τ で発生した新しい相の時刻 t における面積 $s(t)$ は

$$s(t, \tau) = 2\pi g^2 (t - \tau)^2 \quad (\text{C.1})$$

と与えられる。単位面積あたりの核形成が時間に依らず一定であると仮定し、単位面積・単位時間あたりの発生数を N_0 とし、かつ核形成は母相のみで起こることを考えると、時刻 t での相変化した面積 $S(t)$ は次式で与えられる。

$$S(t) = \int_0^t s(t, \tau) N_0 \{S_0 - S(\tau)\} d\tau \quad (\text{C.2})$$

ここで、 S_0 は試料の面積であり、新しい相の成長して互いに衝突は考慮していない。

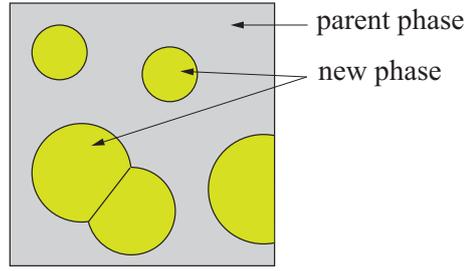


図 C.1: 核形成-成長過程のモデル

新しい相の衝突について Johnson と Mehl は拡張体積（ここでは面積）を導入することで考慮した。時刻 t での新しい相の面積を S ，時刻 t から $t + dt$ の間に新しい相の衝突を考慮しないで成長する面積を dS_{ex} とすると，残っている母相である面積は $S_0 - S$ であるから，母相で成長した面積 dS は，母相の割合 $(S_0 - S)/S_0$ より

$$dS = \frac{S_0 - S}{S_0} dS_{ex} \quad (C.3)$$

である。この式を積分して次式を得る。

$$\frac{S}{S_0} = 1 - \exp\left(-\frac{S_{ex}}{S_0}\right) \quad (C.4)$$

このモデルでは全面積のすべての場所が等しい条件であり，核形成もどこでも等しい確率で現れ，新しい相にも仮想的に核が形成される。このとき，時刻 t での相変化した拡張面積 $S_{ex}(t)$ は，式 C.2 より簡単になり

$$S_{ex} = \int_0^t s(t, \tau) N_0 S_0 d\tau \quad (C.5)$$

である。したがって，

$$\frac{S_{ex}}{S_0} = \frac{2}{3} \pi N_0 g^2 t^3 \quad (C.6)$$

となる。以上から Avrami の式

$$\frac{S(t)}{S_0} = 1 - \exp\left(-\frac{2}{3} \pi N_0 g^2 t^3\right) \quad (C.7)$$

を得る。一般に，新しい相の成長速度の律速条件か時間のべきが変化する。

C.2 Avrami の式の拡張

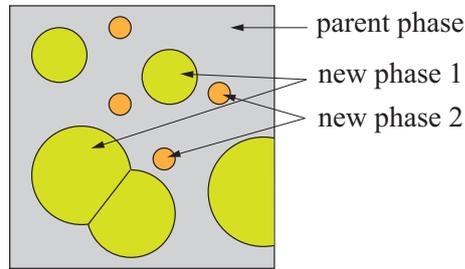


図 C.2: 2種類の核がある場合の核形成-成長過程のモデル

次に図 C.2 のように母相の中に 2 種類の核が形成するモデルを考える。第 1 種の核は線速度 g で円板状に成長するのに対して、第 2 種の核は十分速く成長し面積 D で成長が止まる。このとき、時刻 t から $t + dt$ で増加する拡張面積は、2 種類の和であるので次式となる。

$$dS_{ex} = dS_{ex1} + dS_{ex2} = S_0(2\pi N_1 g^2 t^2 dt + DN_2 dt) \quad (C.8)$$

ここで、 N_1 と N_2 は第 1 種と第 2 種の核の単位面積・単位時間あたりの発生数である。したがって、拡張面積は次式となる。

$$\frac{S_{ex}}{S_0} = \frac{2}{3}\pi N_1 g^2 t^3 + N_2 Dt \quad (C.9)$$

以上から、拡張した Avrami の式として次式が得られる。

$$\frac{S(t)}{S_0} = 1 - \exp(-DN_2 t) \exp\left(-\frac{2}{3}\pi N_1 g^2 t^3\right) \quad (C.10)$$

付録D 発泡化した単結晶グラファイトの比表面積の評価

本実験で使用した 32 kHz 音叉型水晶振動子には、発泡化した単結晶グラファイトを利用された。実験に利用できる発泡化した単結晶グラファイトは少量であるために、通常の比表面積の測定に利用される BET 法は困難である。一方、 ^4He の吸着による水晶振動子の共振振動数の変化から少量の試料でも比表面積を評価できる。ここでは評価方法について説明する。

D.1 比表面積の評価

32 kHz 音叉型水晶振動子には、Ag の熱拡散により発泡化した単結晶グラファイトが圧着されている。水晶先端に圧着された膨潤グラファイトの質量 m_C と蒸着された銀の質量 m_{Ag} とすると共振振動数の変化は

$$\frac{\Delta f}{f_0} \sim -2 \frac{m_C + m_{\text{Ag}}}{M_q} \quad (\text{D.1})$$

で与えられる。ここで M_q は音叉の両腕の質量である。音叉先端の Ag の蒸着された面積を $0.6 \times 1.1 \text{ mm}^2$ 、膜厚を 100 nm とすると音叉の両腕の Ag の質量は $m_{\text{Ag}} = 0.14 \text{ }\mu\text{g}$ である。音叉型水晶振動子の発泡化した単結晶グラファイトを圧着前後の共振振動数は表 4.3 で与えられており、 $M_q = 3.2 \times 10^{-3} \text{ g}$ より、発泡化した単結晶グラファイトの質量は $m_C = 6.8 \text{ }\mu\text{g}$ である。

表 4.3 の ^4He に対する質量感度は $0.011 \text{ Hz}\cdot\text{atom}^{-1}\cdot\text{nm}^2$ の測定値と、 $M_q = 3.2 \times 10^{-3} \text{ g}$ 、 ^4He 原子の質量は $6.65 \times 10^{-24} \text{ g}$ より、面密度 $1 \text{ atoms}/\text{nm}^2$ では 8.39×10^{13} 個の ^4He 原子が吸着している。したがった発泡化した単結晶の表面積 S は、 $S = 8.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ である。

以上より、比表面積 $S' = S/m_C = 12 \text{ m}^2/\text{g}$ と評価できる。

関連論文の印刷公表の方法及び時期

関連論文

1. "Effects of ^3He impurities on the mass decoupling of ^4He films"
K. Ishibashi, J. Hiraide, J. Taniguchi, T. Minoguchi, and M. Suzuki,
Physical Review B **102**, 104104-1,-6 (September, 2020)

参考論文

1. "Decoupling of Solid ^4He layers under the Superfluid Overlayer"
K. Ishibashi, J. Hiraide, J. Taniguchi, T. Minoguchi, and M. Suzuki,
Journal of Physics Conference Series, **969**, 012011-1,5 (March, 2018)

著作略歴

石橋 健次(いしばし けんじ)

- 平成 3 年 5 月 東京都中野区に生まれる
- 平成 22 年 3 月 私立佼成学園高校 卒業
- 平成 24 年 4 月 電気通信大学 情報理工学部 先進理工学科 入学
- 平成 28 年 3 月 電気通信大学 情報理工学部 先進理工学科 卒業
- 平成 28 年 4 月 電気通信大学大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻
博士前期課程 入学
- 平成 30 年 3 月 電気通信大学大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻
博士前期課程 修了
- 平成 30 年 4 月 電気通信大学大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻
博士後期課程 入学
- 令和 3 年 3 月 電気通信大学大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻
博士後期課程 修了