

2024（令和6）年度 修士学位論文

グラファイト光誘起構造のナノメカニカル特性

Nanomechanical characteristics of photo-induced
structures in graphite

2025 年 2 月 10 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
知能機械工学コース

1275030 益井 絵美里

指導教員 稲見 栄一

目次

第1章 序論.....	1
1.1 緒言	1
1.2 走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM).....	1
1.3 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM).....	1
1.3.1 カンチレバー	2
1.3.2 光てこ法	2
1.3.3 探針 - 試料間の相互作用力.....	3
1.3.4 AFM の動作モード	5
1.3.5 水平力顕微鏡(Lateral Force Microscopy).....	7
1.3.6 フォースカーブ測定.....	7
1.3.7 DMT 理論.....	9
1.4 ラマン分光	9
1.5 グラファイト	10
1.6 光誘起相転移	11
1.7 グラファイトにおける光誘起相転移の先行研究.....	11
第2章 実験方法及び実験装置.....	13
2.1 対称試料	13
2.2 実験装置および観察手順.....	13
2.3 原子間力顕微鏡 (AFM) による表面解析	13
第3章 実験結果.....	15
3.1 グラファイト清浄表面の観察.....	15
3.2 グラファイト表面上に確認された光誘起構造の観察.....	17
3.3 レーザー照射前後のラマン分光測定.....	17
3.4 ダイヤファイトを対象としたフォースマッピング測定	19
3.5 ダイヤファイトを対象とした LFM 測定.....	20
第4章 考察.....	22
4.1 グラファイトとダイヤファイトにおける吸着力差の考察.....	22
4.2 グラファイトとダイヤファイトの剛性に関する考察.....	22
4.3 グラファイトとダイヤファイトにおける摩擦力差の考察.....	23
第5章 まとめと展望.....	25
謝辞	26

第 1 章 序論

1.1 緒言

特定の物質を光で高密度に励起すると、構造秩序と物性が非平衡状態を介して変化する。光誘起相転移と呼ばれるこの現象は、従来の熱力学的相転移では到達できない、新規な物質相を実現する手段として、材料開発への応用が期待されている。近年、この光誘起相転移は、グラファイトを対象に研究が行われてきた。その結果、可視領域のフェムト秒レーザーにより、グラファイト上にナノメートルサイズのダイヤモンド様構造(ダイヤファイト)が形成されることが報告されている[1.1][1.2]。ダイヤファイトは隣接グラフェン間で sp^3 -like な結合を形成するため、 sp^2 結合の積層構造であるグラファイトとは異なる機械特性が予想される。そこで、本研究ではダイヤファイトの機械特性を明らかにすることを目的とした。具体的に、原子間力顕微鏡を活用して、グラファイト上に形成されるダイヤファイトの局所的な機械特性を解析した。

本論文の構成として、まず第 1 章では、次節以降において、本研究に関連する基礎知識について詳述する。次に、第 2 章では、本研究で採用した実験方法について説明する。続く第 3 章では、実験によって得られた結果を示し、第 4 章において、それらの結果に基づいた考察を行う。最後に、第 5 章では、本研究の総括を行うとともに、今後の展望について述べる。

1.2 走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)

走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)は、先端が原子レベルで尖った探針を試料表面上で走査し、試料と探針間に働く様々な物理量を検出することで、試料表面の形状や物性情報を取得する顕微鏡の総称である。代表的な SPM として、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)が挙げられる。

1.3 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)は、探針を試料に近づけた際に生じる原子間力を利用して、表面の形状や物性を測定する装置である[1.3]。図 1.1 に AFM 装置の構成を示す。AFM は主に、カンチレバー(片持ち梁)の先端についた探針、レーザーダイオード、フォトディテクター、フィードバックコントローラから構成される。

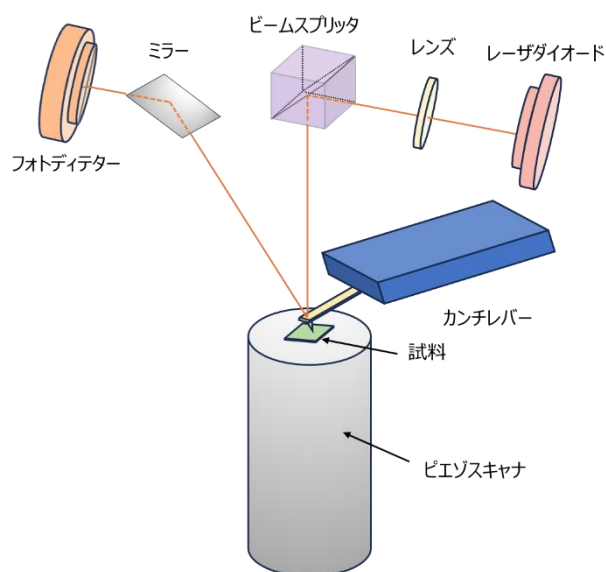


図 1.1 AFM 装置の基本構成

1.3.1 カンチレバー

AFM で用いられるカンチレバーは、柔らかいレバーの自由端先端に原子レベルで鋭い探針が取り付けられている。先端が鋭い探針であるほど、試料表面における微小な領域での相互作用力を検出できるため、より高い分解能での測定が可能となる。カンチレバーの背面はレーザーを反射させるために平坦で滑らかな面になっており、多くの場合、光反射を高めるための金属コーティングが施されている。AFM では、試料や測定モードに応じて、様々なカンチレバーが適宜使用される。探針と試料が接触した状態で走査するコンタクトモードでは、試料の損傷を抑えるために柔らかく、バネ定数の低いカンチレバーが選択される。一方、探針と試料の接触が断続的なダイナミックモードでは、バネ定数が比較的大きく、共振周波数の高いカンチレバーが選択される[1.4]。

1.3.2 光てこ法

光てこ法とは、探針と試料間に働く原子間力によって生じるカンチレバーの微小なたわみを、レーザーの反射位置の変化として大きく増幅して検出する手法である。光てこ法の概略を図 1.2 に示す。この手法では、レーザー光とフォトディテクターが一般的に用いられる。カンチレバー背面に照射されたレーザー光は、カンチレバーがたわむことにより反射位置が変化する。この反射位置の変化をフォトディテクターで検出することで、カンチレバーのたわみを測定することが可能となる。カンチレバーのたわみを Δz としたとき、フォトディテクター上で検出される反射光の変位 Δa は、以下のように表される。

$$\Delta a = \frac{2d}{l} \Delta z \quad (1.1)$$

ここで、 l はカンチレバーの長さ、 d はカンチレバーからフォトディテクターまでの距離を

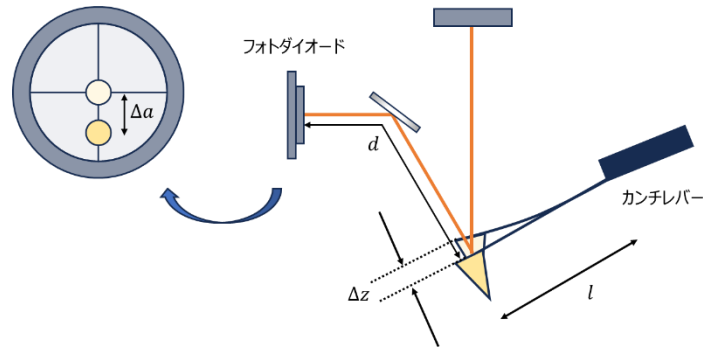


図 1.2 光てこ法概略図

表す。例えば、 $l = 100 \mu\text{m}$ 、 $d = 10 \text{ mm}$ の場合、カンチレバーのたわみ Δz に対して、フォトディテクター上での位置変化 Δa は 200 倍に増幅して検出される[1.5]。反射光の位置変化を検出するフォトディテクターは、通常 4 分割型が使用される。このタイプのフォトディテクターにより、水平方向と垂直方向の変位を区別して測定することが可能である。これにより、試料表面の凹凸だけでなく、摩擦力の測定も可能となっている[1.4]。

1.3.3 探針 - 試料間の相互作用力

探針を試料表面に近づけると、両者の間にはファンデルワールス力やパウリの排他原理による斥力、静電気力など様々な相互作用力が生じる。本節では、探針と試料間に働く力を、ファンデルワールス力とパウリ斥力のみで構成されると仮定し、図 1.3 に示すモデルを用いて 2 物体間に働く相互作用力を説明する。まず、図 1.3(a)に示すように、探針と試料がともに 1 つの無極性原子で構成されている場合を考える。この場合、2 つの原子間の相互作用ポテンシャルは、レナード・ジョーンズポテンシャル[1.6]を用いて、以下の式で表される。

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.2)$$

ここで、 ϵ は結合手がもつ結合エネルギー、 r は 2 原子間距離、 σ は $U(r)(r = \sigma) = 0$ となる 2 原子間の距離を表している。(1.2)式において、12 乗の項はパウリの排他原理に基づく斥力を、6 乗の項はファンデルワールス力に基づく引力をそれぞれ表している。2 原子間に働く

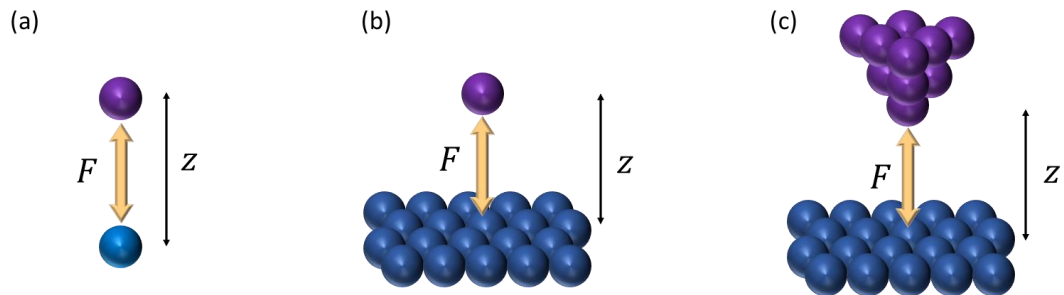


図 1.3 試料-探針間の相互作用力モデル. (a)単一原子間. (b)単一原子-試料間. (c)探針-試料間.

力は、(1.2)式を2原子間の距離 r で微分することで以下のように求められる。

$$F(r) = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} = 4\varepsilon \left[12 \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} \right) - 6 \left(\frac{\sigma^6}{r^7} \right) \right] \quad (1.3)$$

次に、図 1.3(b)に示すように、探針先端の1原子と原子数密度 ρ_0 で半無限に原子が並んだ試料との間に働く力について考える[1.7]。この場合のポテンシャルは、(1.2)式を試料全体にわたって積分することで以下のように求められる。

$$U(d) = 4\pi\varepsilon\sigma^3\rho_0 \left[\frac{1}{45} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^9 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^3 \right] \quad (1.4)$$

ただし、 d は探針原子と表面間の距離である。この場合における力は、(1.4)式を微分することで以下のように求められる。

$$F(d) = -\frac{\partial U(d)}{\partial d} = 4\pi\varepsilon\sigma^3\rho_0 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^4 \right] \quad (1.5)$$

さらに、図 1.3(c)に示すように、探針全体と試料表面との間に働く力について考える。探針先端の曲率半径を R_0 、探針先端の断面形状を $d = -(1/2R_0)x^2 - d$ として近似すると、この場合のポテンシャルは、以下のように表される

$$U(d) = \frac{2}{3}\pi^2\varepsilon\rho_0R_0 \left[\frac{1}{210} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^7 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{d} \right) \right] \quad (1.6)$$

このポテンシャルに基づく力は、(1.6)式を距離で微分することで、以下のように求められる。

$$F(d) = \frac{2}{3}\pi^2\varepsilon\sigma^4\rho_0^2R_0 \left[\frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^8 - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^2 \right] \quad (1.7)$$

(1.7)式に、典型値として $R_0 = 10 \text{ nm}$ 、 $\varepsilon = 0.371 \times 10^{-18} \text{ J}$ 、 $\rho_0 = 5.0 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ 、 $\sigma = 0.25 \text{ nm}$ を代入し、探針と試料間に働く力とその距離の関係を図 1.4 に示す。図 1.4 より、探針と試料間の距離がある程度の離れている場合は、距離に応じたファンデルワールス力

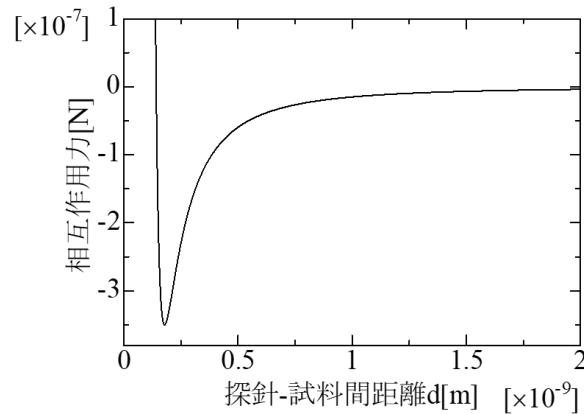


図 1.4 レナード・ジョーンズポテンシャル型で近似した相互作用力

による引力が支配的であり、探針と試料間の距離が近づくとパウリの排他原理による斥力が生じていることが確認できる。

1.3.4 AFMの動作モード

AFMの動作モードは、主にコンタクトモード(DCモード)とダイナミックモード(ACモード)の2種類に大別される。以下では、両者の測定モードについて説明する。

1.3.4.1 コンタクトモード(DCモード)

コンタクトモードは、静的な探針が試料表面と接触した状態で走査するモードである。探針が試料に接近、または接触すると、探針と試料間に斥力が働き、カンチレバーにたわみが生じる。このたわみ量が一定になるようにフィードバック制御が働き、Z ピエゾに変位量が生じる。この Z ピエゾの変位量は試料表面の凹凸に対応しており、それを利用して表面形状を観察することが可能となる。本モードは、探針と試料が直接接触しているため、非常に高い分解能での測定が可能である。しかし、その一方で試料表面を損傷させる可能性が高いという欠点もある [1.4]。

1.3.4.2 ダイナミックモード(ACモード)

ダイナミックモードは、探針を共振周波数付近で振動させた状態で試料表面を走査するモードである。探針が試料に近づくと、試料表面との相互作用力の影響により、探針の共振周波数や振動振幅に変化が生じる。この周波数や振幅の変化が一定となるようにフィードバック制御が行われ、探針と試料間の距離が調整される。この探針と試料間の距離の変化から表面の形状を測定することができる。本モードは、探針と試料の接触が少ないため、柔らかい表面の観察や試料の損傷を抑えたい場合に適している。

ダイナミックモードにおけるカンチレバーの振動は、調和振動子モデルを用いて説明できる(図 1.5)[1.8]。カンチレバーを振動させる外力を F_{ext} 、探針と試料間に生じる相互作用力を F_{int} とすると、運動方程式は以下のように表せる。

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + kz = F_{\text{ext}} + F_{\text{int}} \quad (1.8)$$

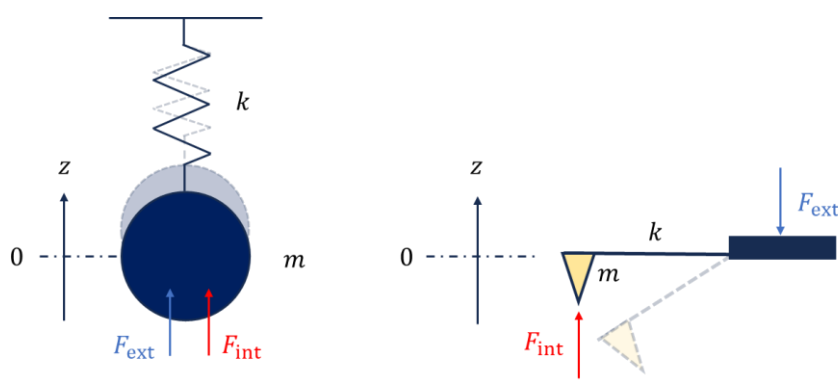


図 1.5 調和振動モデルとカンチレバー振動の対応関係

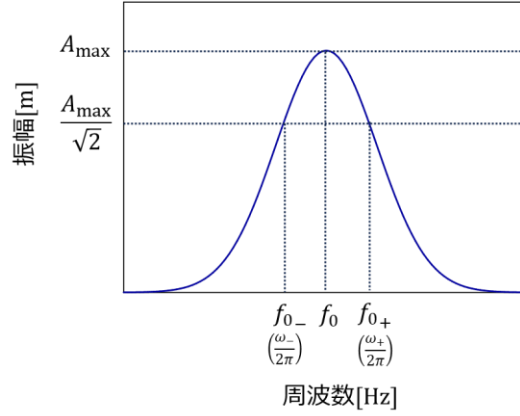


図 1.6 Q カーブ

ここで、 m はカンチレバーの有効質量、 k はばね定数、 γ は減衰定数である。また、 $F_{\text{int}} > 0$ の時、斥力が生じるものとする。 $F_{\text{int}} = 0$ の状態において、カンチレバーに角周波数 ω 、動振幅 A_{ext} の外力 $F_{\text{ext}} = A_{\text{ext}}\cos\omega t$ を加えると、定常状態での解 $z(t) = A\cos(\omega t + \phi)$ の振幅 A と位相 ϕ は、以下のように表される。

$$A = \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma\omega^2}} \quad (1.9)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{\gamma\omega}{k - m\omega^2}\right) \quad (1.10)$$

ここで、カンチレバーの減衰が非常に小さい場合、つまり $\gamma \ll \sqrt{km}$ が成り立つとき、共振周波数 f_0 は、以下の式で表される。

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.11)$$

この共振周波数のとき振幅 A は最大値をとる。また、共振の鋭さを表す Q 値は、振幅が最大の $1/\sqrt{2}$ 倍となる角周波数 ω_+ , ω_- ($\omega_+ > \omega_-$)を用いて以下の様に定義される。

$$Q \equiv \frac{\omega_0}{\omega_+ - \omega_-} = \frac{m\omega_0}{\gamma} \quad (1.12)$$

図 1.6 に示すように、共振周波数 f_0 周辺の範囲における振動の様子を表したものを Q カーブという。さらにダイナミックモードは、振動変化を捉える指標として振幅を利用する Amplitude Modulation (AM)モードと周波数を利用する Frequency Modulation(FM)モードに分けられる。

1.3.4.3 Amplitude Modulation-AFM

Amplitude Modulation AFM (AM-AFM)は、探針と試料間に働く相互作用力によって変調されるカンチレバーの振幅を利用して、表面の凹凸などを測定する手法である。探針と試料

間に微小な相互作用力 $F_{\text{int}} = -k_{\text{int}}z$ が働く場合、カンチレバーの振幅は(1.9)式から以下のように表される。

$$A = \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k - k_{\text{int}})^2 + \gamma^2\omega^2}} \approx \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2}} \left[1 + k_{\text{int}} \frac{m\omega^2 - k}{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2} \right] \quad (1.13)$$

上の式から、振幅変化 ΔA は、

$$\Delta A \approx k_{\text{int}} \frac{A_{\text{ext}}(m\omega^2 - k)}{[(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2]^{\frac{3}{2}}} \quad (1.14)$$

となり、力勾配 k_{int} に比例することが理解できる。実際の動作では、振幅の減少を探針と試料間の距離が減少した結果であるとみなし、振幅が一定に保たれるように、フィードバック制御が行われる。この制御より、表面の凹凸や試料の物性情報を測定することが可能となる。

1.3.5 水平力顕微鏡(Lateral Force Microscopy)

水平力顕微鏡(Lateral Force Microscopy)とは、AFMにおけるコンタクトモードと同様に、静的な探針が試料表面と接触した状態で走査する測定手法である。ただし、コンタクトモードと異なり、探針の走査方向が、カンチレバーの長手方向に対して垂直である点が特徴である。走査中に試料と探針の間で生じる水平力(摩擦力)を、カンチレバーのねじれとして検出する。このねじれの変化を測定することで、試料表面の摩擦特性を画像化することが可能である(図 1.7)。

1.3.6 フォースカーブ測定

フォースカーブ測定とは、探針と試料間に働く相互作用力の変化を、カンチレバーの垂直方向の移動距離に応じて記録する手法である。この測定では、探針を試料表面に近づけ

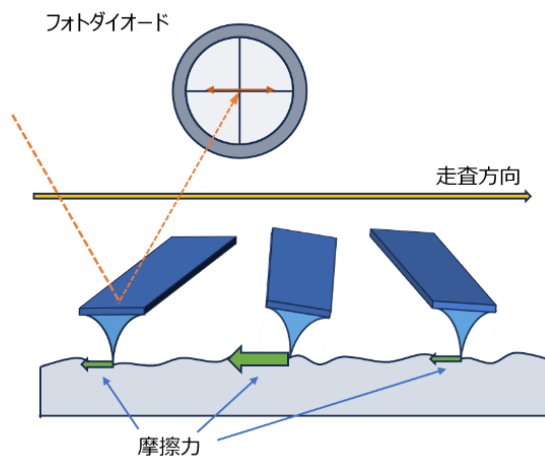


図 1.7 水平力顕微鏡検出原理

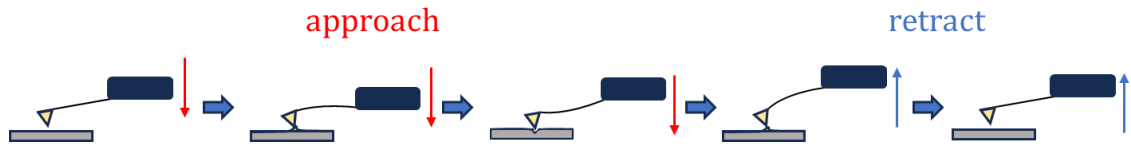


図 1.8 フォースカーブ測定中のカンチレバー動作

ていくアプローチ過程と、試料から遠ざけていくリトラクト過程の 2 つの工程で構成されている(図 1.8)。カンチレバーの移動距離 z に対するカンチレバーのたわみ Δ を示したグラフをフォースディスタンスカーブ(またはフォースカーブ)と呼ぶ[1.9]。図 1.9(a)に硬い試料、(b)に柔らかい試料でのフォースカーブを示す。ここで、 z_0 はカンチレバーと試料の接触点である。得られた z と Δ の関係から、荷重 F と試料変形量 δ の関係が求まる。 F 、 δ はそれぞれ斥力側、つまり押し込む方向を正とする。荷重 F は、ばね定数を k とおくと次のように表せる。

$$F = k\Delta \quad (1.15)$$

また、試料変形量 δ は、試料に接触した時点のカンチレバー位置を z_0 、たわみ量を Δ_0 とすると、以下で表される。

$$\delta = (z - z_0) - (\Delta - \Delta_0) \quad (1.16)$$

図 1.9(a),(b)に(1.15)式と(1.16)式により変換した、 F と δ の関係を示す。図 1.10(a),(b)はそれぞ

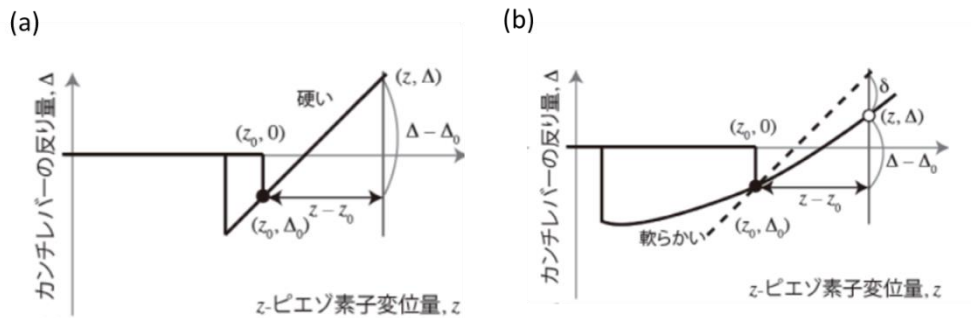


図 1.9 ピエゾ素子変位量とカンチレバーの反りの関係.(a)硬い試料, (b)柔らかい試料 [1.9]

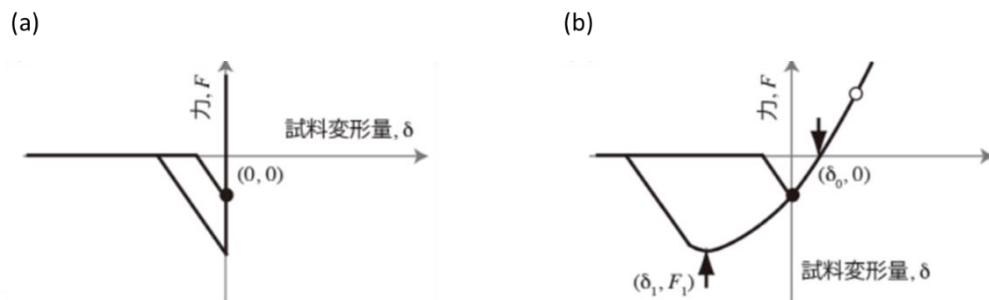


図 1.10 試料変形量とカンチレバーにかかる力の関係. (a)硬い試料, (b)柔らかい試料 [1.9]

れ図 1.8(a),(b)に対応している。カンチレバーは接触点 z_0 で引力側にたわみ、その後斥力側にたわみ始める。この状態から試料を遠ざけると、カンチレバーは再び引力側にたわみ、最大に反り返った点を通じた 0 に戻る。この最大に反り返った点で、カンチレバーが受ける力が最大凝着力と呼ばれる。

1.3.7 DMT 理論

荷重 F と試料変形量 δ の関係式を記述する接触力学モデルとして、本研究で取り扱うグラファイトのように、ヤング率が 1 GPa を超える硬い試料で、探針と試料間に働く接着力が小さいと仮定される場合、DMT 理論が適用される[1.10]。この理論では、探針を半径 R の剛体球、試料を単位面積当たりの凝着エネルギー w をもつ換算弾性率 K の弾性体平面と仮定する。荷重 F と試料変形量 δ の関係は、接触半径 a を用いて、以下の様に求められる。

$$F = \frac{4}{3}K \frac{a^3}{R} - 2\pi R w \quad (1.17)$$

$$\delta = \frac{1}{R} \left[\frac{R}{K} (F + 2\pi R w) \right]^{\frac{2}{3}} \quad (1.18)$$

また、換算弾性率 K は、探針と試料のヤング率を E_1 、 E_2 、それぞれのポアソン比を ν_1 、 ν_2 とすると、以下のように表される。

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left[\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right] \quad (1.19)$$

さらに、(1.17)式、(1.18)式から、導出された換算弾性率 K は以下のように求められる。

$$K = \frac{F + 2\pi R w}{\sqrt{R} \cdot \delta^{\frac{3}{2}}} \quad (1.20)$$

本研究で対象とするグラファイトを測定する場合、カンチレバーは試料積層方向に対して十分に硬いとみなせるため、 $E_1 \ll E_2$ が成り立つ。試料のポアソン比 ν_1 を仮定することで、試料のヤング率 E_1 は以下のように求められる。

$$E_1 = \frac{3}{4} (1 - \nu_1^2) K \quad (1.21)$$

フォースカーブ測定を、試料表面の異なる点で繰り返すことにより、表面の凹凸像や、接着力像などを得ることができる。この手法をフォースマッピングという。フォースマッピングは試料の機械的特性を高分解能でマッピングできるため、物質の微視的な構造や特性の違いを可視化することができる。

1.4 ラマン分光

ラマン分光とは、物質にレーザー光を照射し、散乱光の波長変化を測定することで、その化学組成や分子構造を解析する分光技術である。図 1.11 にラマン分光の概略図を示す。物質に光を照射すると、光と物質の相互作用によって分極が誘起され、この分極の揺らぎ

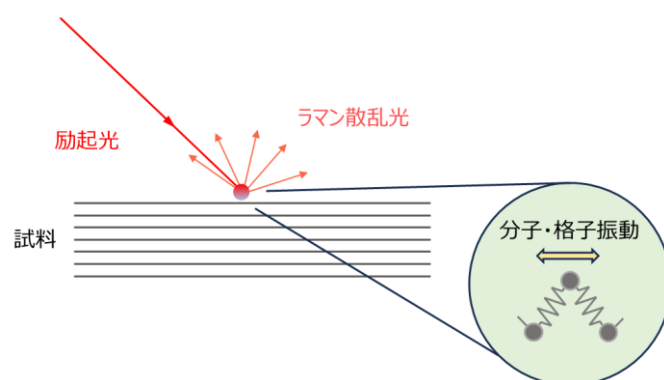


図 1.11 ラマン分光概略図

により散乱光が放射される。物質の分極率が分子振動や格子振動によって変調をうける場合、入射光と同じ波長であるレイリー散乱光の他に、分子振動や格子振動に起因するラマン散乱光が観測される。ラマン分光法は、このラマン散乱光を分光し、得られるラマンスペクトルを解析することで、分子レベルの構造情報を得る手法である。ラマンスペクトルは物質固有のパターンを持つため、物質の同定が可能である。また、各振動バンドの強度、ピーク位置、バンド幅を解析することで、濃度、組成、結晶性などの情報も取得できる[1.11]。

1.5 グラファイト

グラファイトは、炭素原子から構成される層(グラフェン)の積層物質である[1.12]。各グラフェンでは、隣接する炭素原子同士が sp^2 混成軌道により強固な共有結合を形成しており、蜂の巣状の平面構造を形成している。一方、層間は弱いファンデルワールス力によって結合しているため、層状に剥離しやすい性質を持つ。この結合状態により、平面内では非常に硬い性質を持つ一方、層間では比較的柔らかい性質を示す。また、 sp^2 結合に由来する未結合手や π 電子を有しており、優れた導電性を示す。グラファイトはグラフェンの積層の仕方によって複数の構造が存在する。1層目のグラフェンシートに対し2層目が異なる

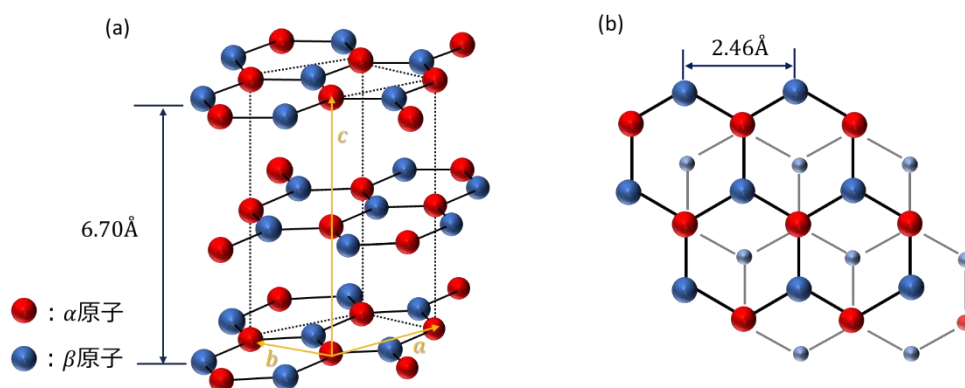


図 1.12 (a)六方晶グラファイトの単位格子(AB stacking) (b) 上から見た図

る位置に配置され、3層目が1層目と同じ位置に配置されるような2層周期(AB)の規則性で積層されている構造を六方晶グラファイトと呼ぶ。図 1.12(a)に六方晶グラファイトの単位格子を、図 1.12(b)に(0001)の Top view を示す。この構造の格子定数は、 $a = 2.46\text{\AA}$, $c = 6.70\text{\AA}$ である。六方晶グラファイトには、上下の隣接層に隣接する原子を持つ α 副格子と、隣接する原子を持たない β 副格子が存在し、各副格子を構成する原子はそれぞれ α 原子、 β 原子と呼ばれる[1.13]。

1.6 光誘起相転移

光誘起相転移とは、物質に可視光が照射されることにより、物質の構造や電子状態が変化する現象である[1.14]。物質に可視領域の光が照射されると、電子励起が生じ、非平衡状態が形成される。この非平衡状態では、電荷分布がもとの状態から大きく変化するため、電子-格子の相互作用が強い特定の物質では構造緩和が引き起こされる。特定の物質においてはこの過程で熱平衡状態では現れない新規な物質相を形成することがある。この現象は、新材料設計の手法として注目されている。

1.7 グラファイトにおける光誘起相転移の先行研究

金崎らは、光誘起相転移によりグラファイト上に新規カーボン相が形成されることを明らかにした[1.1]。図 1.13(a)はレーザー照射後のグラファイト表面を STM 観察した結果を示しており、図 1.13(b)はその一部を拡大した結果である。レーザー照射後、表面上に数 nm の明るいドメインが形成され、その原子配列がハニカム構造から変化していることが確認された。さらに、隣接する α 原子と β 原子を1つのペアとして考えると、同一格子内においてもペアによって輝度が異なることが確認された。この結果は、最表面の炭素原子が c 軸方向へ変位したことで原子間距離の変化したためと解釈され、図 1.13(c)に示すような原

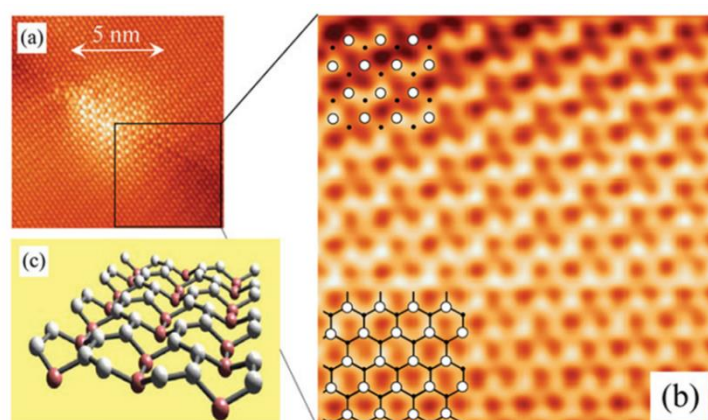


図 1.13 (a)光照射後のグラファイト表面 STM 像. (b)(a)黒枠内領域を拡大表示したもの. (c)レーザー照射により変化した原子配置モデル[1.1].

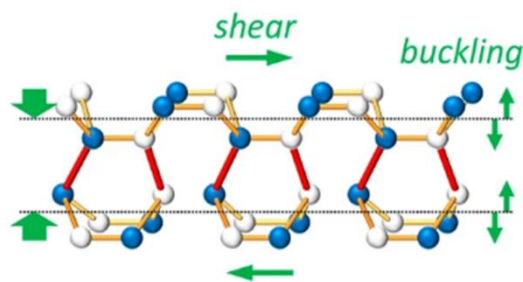


図 1.14 第一原理計算より計算された構造(ダイヤファイト構造)[1.2]

子配置へ変化したと結論されている。また、予想された構造[図 1.13(c)]は、第一原理計算で計算された構造(図 1.14)[1.2]とよく一致しており、層間に形成された結合が sp^3 -like な結合であることが報告された。金崎らは、このような結合を持つ構造をダイヤファイトと命名している。

参考文献

- [1.1] J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi, and K. Nasu, Phys. Rev. Lett. **102**, 087402 (2009).
- [1.2] E. Inami, K. Nishioka, and J. Kanasaki, Sci. Rep.13, 21439 (2023) .
- [1.3] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- [1.4] 秦 信宏 著, 走査型プローブ顕微鏡入門, 第 1 版(株式会社オーム社, 2013).
- [1.5] G. Meyer and N. M.Amer, Appl. Phys. Lett. 53, 1045 (1988).
- [1.6] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th edition (J. Wiley, Hoboken, N.J.2005).
- [1.7] Jacob N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Academic Press (2011).
- [1.8] 木村知玄, “原子間力顕微鏡を用いた有機半導体グレイン/電極界面の局所電気特性評価” 博士論文, 京都大学 (2006).
- [1.9] 古寺博, “AFM による機械的特性の計測評価～高分子ナノ材料の力学特性をナノスケールでマッピング～”, NanotechJapan Bulletin Vol. 6, No. 5, 2013.
- [1.10] 中嶋健,” 原子間力顕微鏡によるソフトマテリアルの 弾性率定量評価法の開発”, J. Vac Soc. Jpn. 56(7), 258-266 (2013).
- [1.11] 大久保優晴, “レーザーラマン分光法”, J. Vac Soc. Jpn. 78(10), 489-494 (2005).
- [1.12] 独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノカーボン研究センター編, 産総研シリーズ ナノカーボン材料-夢ふくらむ新素材-, (丸善株式会社, 2004).
- [1.13] D. Tománek, Steven G. Louie, H. Jonathon Mamin, David W. Abraham, Ruth Ellen Thomson, Eric Ganz, and John Clarke, Phys. Rev. B **35**, 7790 (1987).
- [1.14] 田中耕一郎,” 光によって創られる物質の巨視的秩序”, 応用物理 72 (6), 697-704 (2003)

第 2 章 実験方法及び実験装置

本章では、実験で用いた試料の作製方法および使用した実験装置について述べる。まず 2.1 節では、試料として採用した高配向性熱分解グラファイトの準備方法および試料へのレーザー照射条件や手順について述べる。次に 2.2 節では、照射前後の化学結合状態を評価するために実施したラマン分光測定について説明する。さらに、3.3 節では、試料表面の形状およびナノ力学特性を解析するために用いた原子間力顕微鏡（AFM）の構成や観察手順について説明する。

2.1 対称試料

本研究で用いた試料には、高配向性熱分解グラファイト(HOPG-ZYA, 巴工業)を採用した。試料は 3 mm×10 mm のサイズに切り出した後、大気中でスコッチテープを用いて劈開を行い、清浄面を作製した。その後、劈開した面に対し、波長 800 nm、時間幅 100 fs、繰り返し周波数 1 kHz のフェムト秒レーザーを照射した。レーザー光は半波長板を用いて p 偏光に変換した。また光強度は 17 mJ/cm² から 227 mJ/cm² まで、照射回数を 2×10⁶ 回から 20×10⁶ 回の間で系統的に変化させながら光照射を行った。

2.2 実験装置および観察手順

レーザー照射前後の試料に対してラマン分光測定を行い、表面の化学結合状態を解析した。先行研究[1.1][1.2]において、照射後の試料に形成されるダイヤモンドは、sp³-like な結合を有することが報告されている。そこで、本研究では、AFM によるナノ力学特性解析と併せて、ラマン分光測定によって、ダイヤモンドの形成をマクロな視点で確認した。

2.3 原子間力顕微鏡（AFM）による表面解析

本研究で用いた AFM(cypherVRS, Oxford instruments 社製)の構成を図 2.1 に示す。使用した AFM 装置では、カンチレバーの変位検出に 4 分割フォトディテクターを用いた光てこ法が採用されている。また、カンチレバーの励振方法には、レーザーによる熱でカンチレバーを励振させる、光熱励起法(CypherVRS では blue drive と呼称)が用いられている。

形状測定には、DC モードおよび AM-AFM モードを採用した。DC モードでは、形状像(Topography)を測定し、AM-AFM 観察では、形状像(Topography)に加え、振幅像(Amplitude)および位相像(Phase)を同時に測定した。カンチレバーは、DCモードでは比較的ばね定数の小さい 2 種類の Si 製カンチレバー(FMR および PPP-LFMR, 共に NANO WORLD 社製)を使用した。一方、AM-AFM モードでは、ばね定数が比較的大きい Si 製カンチレバー(AC160TSA-R3, Oxford instruments 社製)を使用した。各カンチレバーの仕様を表 2.1 に示す。

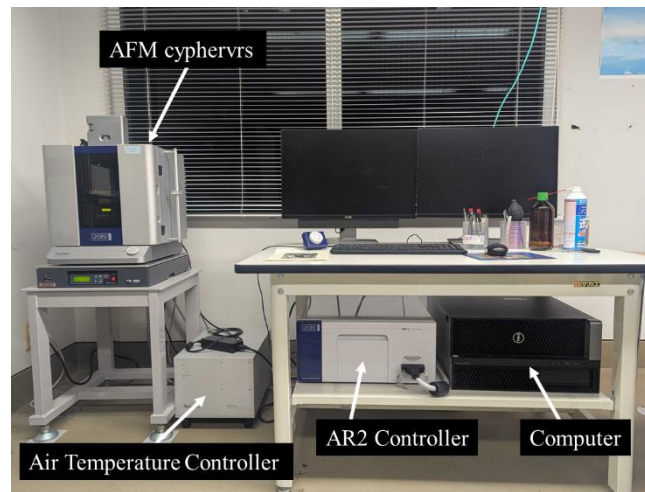


図 2.1 AFM 構成装置

表 2.1 カンチレバーの諸元表

Model	FMR	PPP-LFMR	AC160TSA-R3
Lever Material	n ⁺ -silicon	n ⁺ -silicon	Silicon
Lever Coating	Aluminum	Aluminum	Cr/Au (5/65)
Tip Material	n ⁺ -silicon	n ⁺ -silicon	Silicon
Tip Radius	< 8nm	< 7 nm	7 nm
Resonance Frequency(kHz)	75	23	300 (200-400)
Spring Constant(N/m)	2.8	0.2	26 (8.4-57)

さらに、DCモードでは表面吸着力と摩擦力の測定を行った。表面吸着力の測定ではフォースマッピング (及びフォースカーブ測定)を、摩擦力の測定には LFM を採用した。フォースマッピング測定では、吸着力像(Adhesion)と形状像(Topography)を同時に測定し、LFM 観察では形状像(Topography)および摩擦力像(Friction)を同時に測定した。

第 3 章 実験結果

本章に、AFM を用いた核種測定、およびラマン分光測定により得られた結果を示す。

3.1 グラファイト清浄表面の観察

はじめに、AFM の DC モードを用いて大気劈開後のグラファイト表面の観察を行った。試料は 2.1 節に述べた方法で劈開し、清浄面を作成した。図 3.1(a)にスキャンサイズ $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ で取得したグラファイト表面の形状像を示す。グラファイト表面にはステップが存在するものの、 900 nm 程度の幅を持つ原子レベルで平坦なテラス(表面粗さは 50.58 pm)が形成されていることが確認された。また、テラス上には不純物に由来する構造も確認されなかった。

さらに、図 3.1(a)に示したテラスの一部を拡大した形状像を図 3.1(b)に示す。図から、探針が表面上の周期的な信号を検出していることが確認された。この周期的な信号の詳細を解析するため、図 3.1(b)の画像に対して、ローパスフィルタ処理を施した結果を図 3.1(c)に示す。ローパスフィルタ処理により、画像中の高い空間周波数成分が除去され、表面上の周期的な輝点配列の信号が観察された。この輝点の配列は全体的に歪みを含むものの、一様かつ周期的であることが確認された。輝点配列の周期を解析するために、図 3.1(c)中の直線に沿ったラインプロファイルを図 3.2 に示す。この結果、輝点の間隔は $2.51\text{ \AA}$ であることが確認された。同様の解析を複数の表面領域で行い、結果を統計的に解析した結果、輝点間隔は $2.46 \pm 0.051\text{ \AA}$ と評価された。解析により得られた輝点間隔はグラファイトの格子定数 $2.46\text{ \AA}$ [図 1.12(b)]と一致している。このことから、平坦なテラス上ではグラファイトを構成する炭素原子が六方晶の対称性で配列していることが示された。以上の結果から、本実験で準備した大気劈開後のグラファイト表面は、原子レベルで清浄であることが示された。

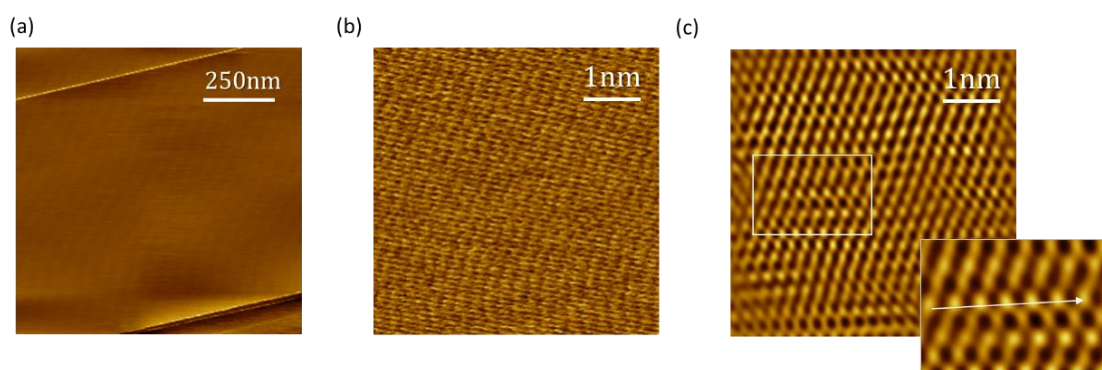


図 3.1 (a)レーザー照射前の試料の AFM 形状像($1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$).

(b)(a)のより狭い領域で取得した AFM 形状像($5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$).

(c)(b)のローパス処理後画像,及び白い矩形で示された領域を拡大した詳細画像.

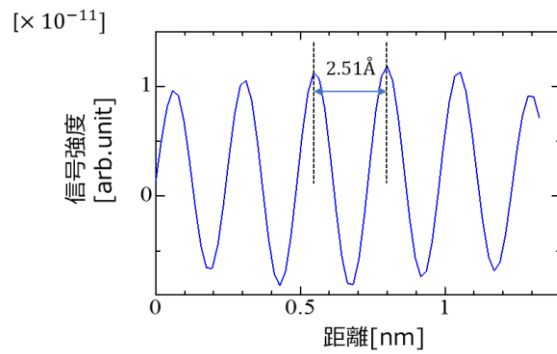


図 3.2 図 3.1(c)中の線に沿ったラインプロファイル.

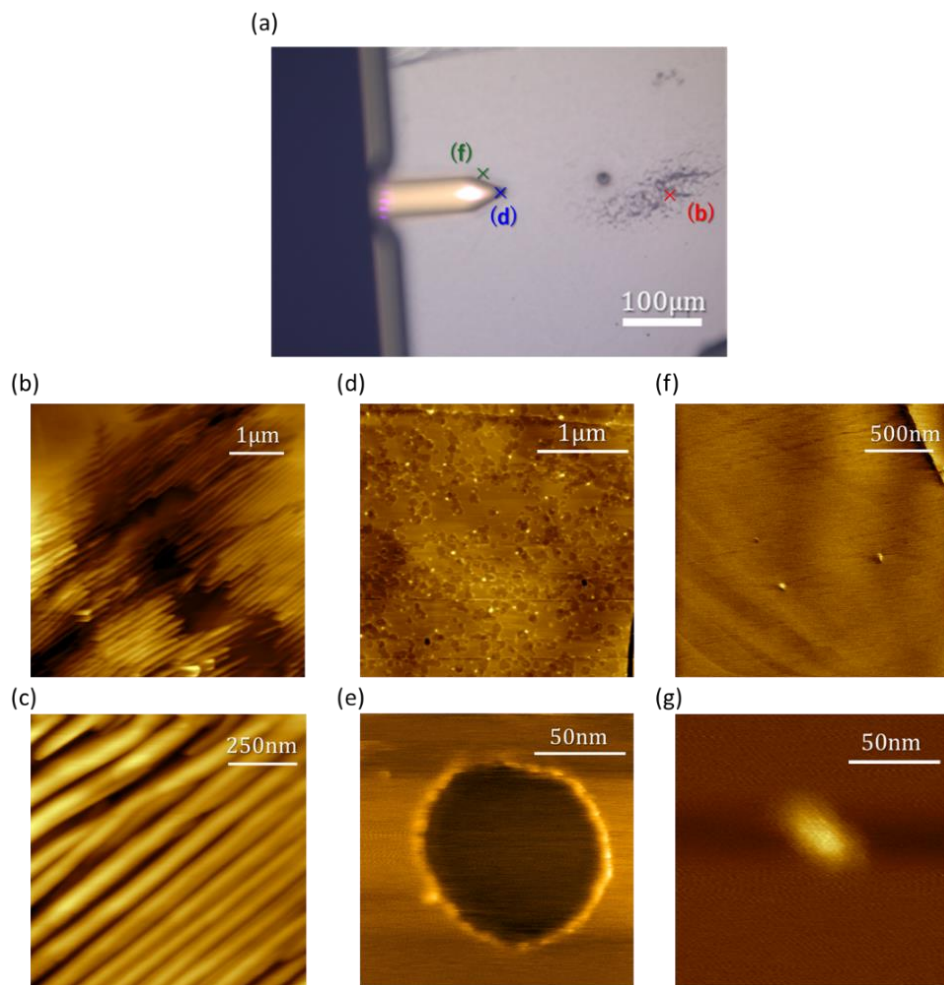


図 3.3 レーザー照射中心からの距離ごとに取得した形状像.

(a)像取得位置.

(b)レーザー照射中心($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$). (c)(b)構造の詳細観察($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$).

(d) $190\ \mu\text{m}$ 離れた位置($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$). (e) (c)構造の詳細観察($150\ \text{nm} \times 150\ \text{nm}$).

(f) $230\ \mu\text{m}$ 離れた位置($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). (g)(f)構造の詳細観察($150\ \text{nm} \times 150\ \text{nm}$).

3.2 グラファイト表面上に確認された光誘起構造の観察

2.1 節で述べた条件のフェムト秒レーザーを、強度 85 mJ/cm^2 で 4×10^6 回照射した後のグラファイト表面を AM-AFM モード、DC モードで観察した。照射後の試料には、照射スポットからの距離に依存して異なる構造が確認された。図 3.3(a)に試料表面上での像取得位置を示す。また、図 3.3(b, c)にレーザー照射中心付近での形状像、図 3.3(d, e)にレーザー照射中心位置からおおよそ $190 \text{ }\mu\text{m}$ 離れた位置、図 3.3(f, g)に $230 \text{ }\mu\text{m}$ 離れた位置で取得した形状像を示す。また、図 3.3(c, e, g)に、それぞれ図 3.3(b, d, f)で観察された構造を拡大観察した結果を示す。照射中心付近では、図 3.3(b, c)に示すような縞模様の構造が観察された。同様の構造は、レーザー照射中心位置から、 $130 \text{ }\mu\text{m}$ 離れた領域まで確認された。さらに、照射中心位置より $210 \text{ }\mu\text{m}$ 程離れた領域では、図 3.3(d, e)に示すようなクレーター状の構造が広く分布していることが確認された。これら、縞模様構造とクレーター構造に関しては、先行研究で既に報告されている[3.1, 3.2]。レーザー照射位置からの距離が離れるにつれて、これらクレーター構造のサイズは小さくなり、数も減少することが確認された。一方、中心から $270 \text{ }\mu\text{m}$ 程離れた位置では、図 3.3(f, g)に示すような複数の輝点の確認された。この輝点の 1 つに着目し、拡大観察した結果[図 3.3(g)]から、ドメインのサイズは 50 nm 程度と評価された。

3.3 レーザー照射前後のラマン分光測定

AFM 観察で確認された構造[図 3.3(g)]の詳細を明らかにするために、レーザー照射前後のグラファイト表面に対してラマン分光測定を行った。図 3.4 は、それぞれレーザー照射前(黒線)およびレーザーを 1000 秒(赤線)、2000 秒(青線)照射した後の試料で得られたラマン

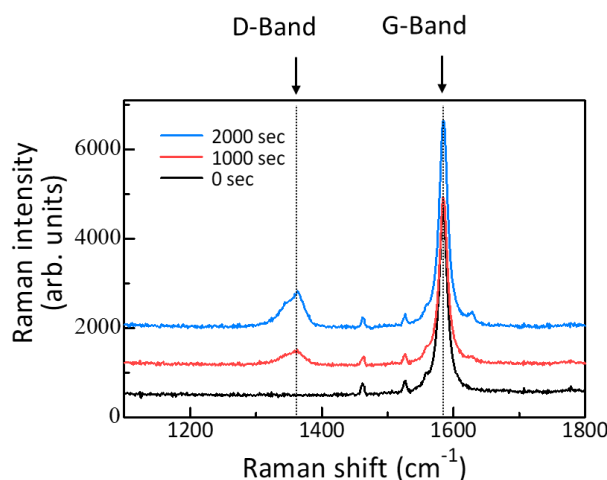


図 3.4 レーザー照射前後のラマン分光測定結果。

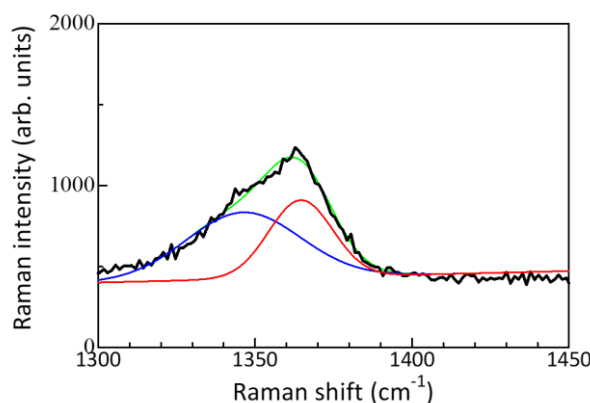


図 3.5 1365 cm^{-1} 付近のスペクトル分解結果

スペクトルを示している。レーザー照射前では 1583 cm^{-1} 付近に、顕著なピークが確認された。一方、レーザーを 1000 秒照射後の試料では 1583 cm^{-1} 付近に加え、1364 cm^{-1} 付近にも新たなピークが形成され、その強度は 2000 秒照射後の試料でさらに増大することが明らかとなった。

炭素材料におけるラマンスペクトルのピークは既に研究[3.3]がなされており、1575 cm^{-1} 付近のピーク(G-Band)は、 sp^2 混成軌道で結合したグラフェン内の炭素-炭素(C-C)の面内伸縮振動に由来することが明らかにされている。したがって、ラマン分光測定からも、大気劈開で得られたグラファイト表面は、清浄であることが明らかである。一方、1300-1400 cm^{-1} の範囲では、二種類の振動モードに由来するピークが形成されることが知られている。一つは、グラフェン内の炭素原子による六員環の吸収振動に由来し、これは 1355 cm^{-1} 付近にピーク(D-Band)を形成する。このピークは、グラファイトの結晶の不完全性(構造的欠陥)を示す指標として扱われる。もう一つは、 sp^3 混成軌道で結合した炭素-炭素(C-C)の対称伸縮振動に由来し、1332 cm^{-1} 付近にピークを形成する。

そこで、1364 cm^{-1} 付近に確認されたピークの詳細を明らかにするため、レーザーを 2000 sec 照射後のスペクトル(図 3.3 青線)の解析を行った。図 3.5 は、1365 cm^{-1} 付近のスペクトルを 2 つのガウス関数を用いてフィッティングした結果を示している。解析からスペクトルは、1364 cm^{-1} と 1346 cm^{-1} の 2 つのピークに分解されることが確認され、これらは、上記のピークとよい一致を示している。この結果は、光励起後のグラファイト表面には、構造的欠陥と併せて sp^3 結合構造が形成されることを示している。

3.2 節で述べたように、レーザー照射後の試料には 3 種類の構造が形成される。このうち縦模様構造については、先行研究[3.4-3.7]により広く研究がなされている。特に、ラマン分光を用いた研究[3.6]では、縞模様の形成に伴い D-band のピークが増大することが報告されている。これは、構造欠陥の形成を示唆する結果である。また、クレーター構造についても、先行研究[3.2]により、電子励起に伴うグラフェン層の剥離に起因することが報告されている。したがって、クレーター構造には、 sp^2 結合の構造欠陥を含む領域が存在し、それが D-Band のピークに寄与していると考えられる。一方、縞模様構造とクレーター構造

よりも弱励起条件で形成されるダイヤファイトは、 sp^2 結合からの歪みを含むものの、グラフェン層間で sp^3 -likeな結合を形成することが明らかにされている[3.8]。つまり、本測定で確認された、 sp^3 結合に由来するピーク(1346cm^{-1})は、縞模様構造やクレター構造ではなく、より弱励起の条件で形成されるダイヤファイトに由来すると結論できる。この結果は、本研究で観察されたドメイン構造[図 3.3(d)]の発生条件が先行研究の条件[3.8]とも一致していることから裏付けられる。以上の結果から、図 3.3(c-d)で観察されたドメイン構造は、先行研究で報告されているダイヤファイトに対応すると結論できる。

3.4 ダイヤファイトを対象としたフォースマッピング測定

図 3.3 で確認された 3 種類の光誘起構造のうち、ダイヤファイト[図 3.3(d)]に着目し、その力学特性をフォースマッピングにより解析した。図 3.6 に、ダイヤファイトを含む表面領域を対象に測定した形状像[図 3.6(a)]及びフォースマッピングにより得られた吸着力像[図 3.6(b)]を示す。図から、形状像で明るくイメージングされたダイヤファイトの領域で、吸着力像は僅かに暗くイメージングされていることが確認された。

フォースマッピング測定で得られた吸着力マッピング像[図 3.6(b)]のデータを基に、グラファイト上およびダイヤファイト上でのフォースカーブ解析を実施した。図 3.7(a)にグラファイト上、図 3.7(b)にダイヤファイト上で取得したフォースカーブを示す。縦軸は、カンチレバーが検知する力、横軸は、カンチレバーの z ピエゾ変位を示している。また、図 3.7(c)に両者を比較した結果を示す。図 3.7 の結果から、グラファイトおよびダイヤファイト上で得られたフォースカーブにはいずれも吸着力が確認された。その大きさは、グラファイト上で 13.0 nN 、ダイヤファイト上で 10.3 nN となり、ダイヤファイトの吸着力はグラファイトよりも約 2.7 nN 小さいことが示された。さらに図 3.7(c)において、両者のフォースカーブの押し込み過程の領域($\text{Distance} \geq -2.5\text{ nm}$)を直線でフィッティングし、その傾きから試料の剛性を定性的に解析した。その結果、グラファイトとダイヤファイトでそれぞれ、 3.77 nN/nm 、及び 3.67 nN/nm と評価され、両者の剛性に顕著な差は確認されなかった。

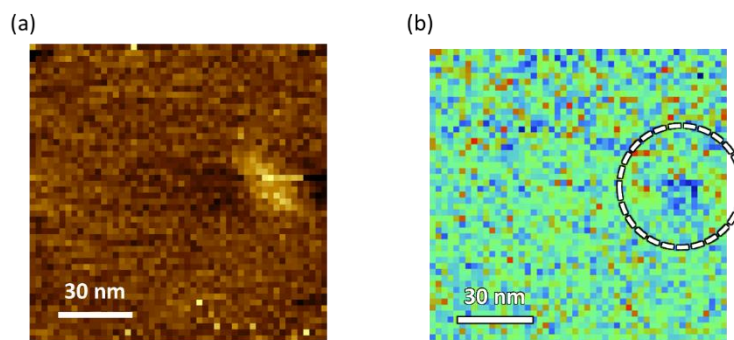


図 3.6 ダイヤファイトを含む領域でのフォースマッピング測定結果($120\text{ nm} \times 120\text{ nm}$). (a)形状マッピング像.(b)吸着力マッピング像.

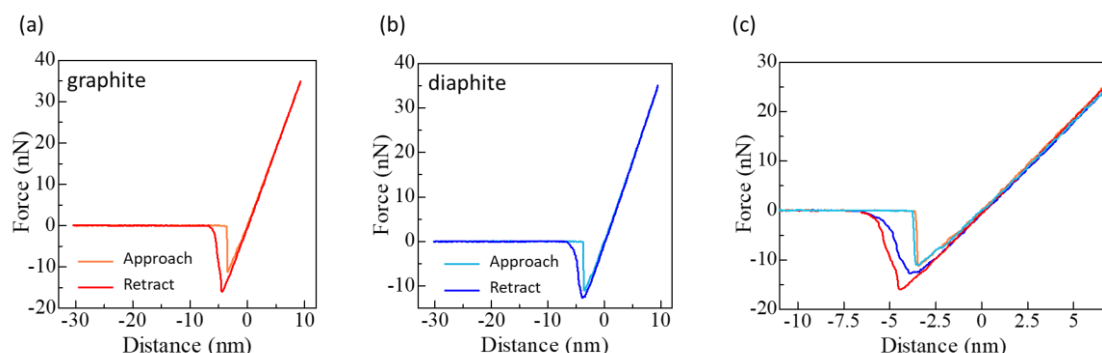


図 3.7 (a)グラファイト表面で取得したフォースカーブ(縦軸：力, 横軸：z ピエゾ変位).
 (b)ダイヤファイト表面で取得したフォースカーブ.
 (c)グラファイト表面とダイヤファイト表面で取得したフォースカーブの拡大スケール.

本研究では、フォースカーブ測定の際にカンチレバーの校正を行っていないため、得られた吸着力はあくまで目安であり、剛性も直接定量評価することは困難である。しかし、同一のカンチレバーを用いた測定であれば、吸着力と剛性の比較は定性的には可能であり、その解析結果は妥当である。

3.5 ダイヤファイトを対象とした LFM 測定

ダイヤファイトとグラファイト上での、摩擦力の違いを明らかにするために、LFM 測定を行った。本研究における摩擦像は、走査 Trace 時と Retrace 時における水平方向の変位の差を2で割った値をイメージングしたものである。Trace 時と Retrace 時の差を取ることで、試料の傾きなどによる基準値のずれを補正できる。図 3.8 に、ダイヤファイトを含む表面領域を対象に測定した形状像(a)及び摩擦像(b)を示す。図から、形状像で明るくイメージングされたダイヤファイトの領域で、摩擦像も明るくイメージングされていることが確認された。この結果より、ダイヤファイト上では、グラファイト上に比べて、摩擦力が大きいことが明らかになった。

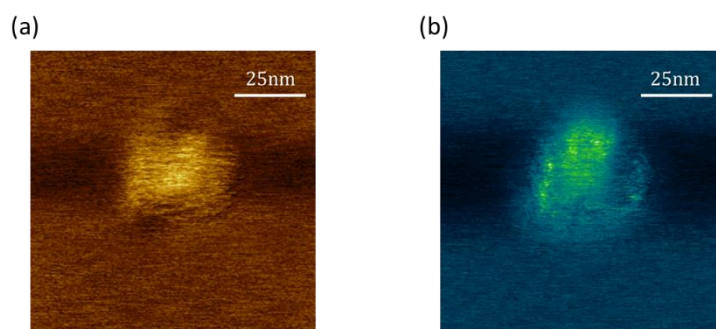


図 3.8 ダイヤファイトを含む領域での LFM 測定結果(100 nm × 100 nm).
 (a)形状像. (b)摩擦力像.

参考文献

- [3.1] K. Miyazaki, G. Miyaji, Appl. Phys. A. 114, 177-185 (2014).
- [3.2] H. Onishi, E. Inami, and J. Kanasaki, Surf. Sci. 605, 1497-1502 (2006).
- [3.3] J. Filik, Spectrosc. Eur. 17, 10-17 (2005).
- [3.4] Beltaos, A. G. Kovačević, A. Matković, U. Ralević, S. Savić-Šević, D. Jovanović, B. M. Jelenković, and R. Gajić, Femtosecond laser induced periodic surface structures on multi-layer graphene, Journal of Applied Physics 116, 204306 (2014).
- [3.5] P. Milani and M. Manfredini, Surface periodic structures induced by pulsed laser irradiation of fullerite, Applied Physics Letters 68, 1769 (1996).
- [3.6] M. B. Agranat, S. I. Ashitkov, V. E. Fortov, S. I. Anisimov, A. M. Dykhne, and P. S. Kondratenko, Formation of periodic surface structures by ultrashort laser pulses, J. Exp. Theor. Phys. 88, 370 (1999).
- [3.7] 宮地悟代, フェムト秒レーザー誘起表面ナノ周期構造の形成メカニズムと応用, 応用物理 93, 105 (2024).

第4章 考察

本章では、グラファイトとダイヤモンドに関するナノスケールでの力学特性の違いについて考察する。特に、AFM を用いた測定結果を基に、それぞれの吸着力、剛性、および摩擦力の違いに着目し、その要因について詳細に議論する。

4.1 グラファイトとダイヤモンドにおける吸着力差の考察

図4.1は、先行研究[1.2]において報告されているグラファイトおよびダイヤモンド上で測定された走査トンネル分光の結果を示している。グラファイト上の電子状態はV-shapeの分散を示しており、これは典型的な sp^2 結合構造に由来する。一方、ダイヤモンド上では、フェルミエネルギーに対して対称な位置にそれぞれピークが形成され、これはダイヤモンド表面から真空中側へ伸びた化学活性な sp^3 混成軌道に起因すると結論付けられている。このことから、ダイヤモンド表面は化学的に活性であり、AFM 測定時には、グラファイト表面と比較して、探針先端の原子と強く相互作用すると予想される。しかしながら、図3.7(c)の結果によると、この予測に反して、ダイヤモンドの吸着力はグラファイトに比べて小さいことが明らかとなった。この要因として、先行研究の実験が超高真空環境で実施されたのに対して、本研究のAFM観察は大気中で行われた点が挙げられる。大気中では、ダイヤモンド表面に形成される化学活性な sp^3 混成軌道に分子(主に酸素)が吸着し、表面を不働態化すると考えられる。つまり、大気圧下におけるダイヤモンドは不働態酸化膜で覆われるため、その凝着力はグラファイトと比較して僅かに低下したと推測される。

4.2 グラファイトとダイヤモンドの剛性に関する考察

グラファイトの層間結合はファンデルワールス力のみであるため、外部から垂直方向の荷重が加わると、層に垂直の歪みは容易に生じる。一方、ダイヤモンドは、 sp^3 -like 結合を持つ構造[1.1]であるため、層間の剛性はグラファイトに比べて大きいことが予想され

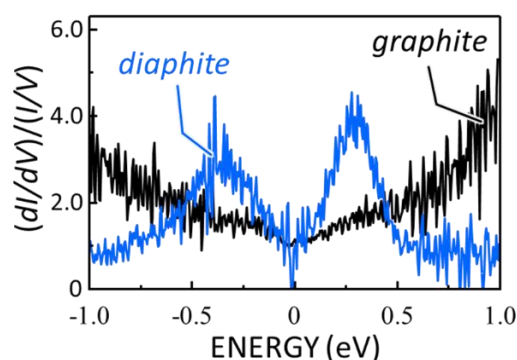


図4.1 グラファイトとダイヤモンド上で計測したトンネル分光の結果[1.2]

る。しかしながら、図 3.7 のフォースカーブの結果から、グラファイトとダイヤモンドの剛性がほぼ同等であることが確認され、先行研究[1.1]から予測される力学特性とは矛盾する。このような結果が得られた要因として、以下の 2 点が考えられる。

1 つ目の要因は、フォースカーブがダイヤモンドの構造に由来する力学特性を高感度に検出できていない点が挙げられる。グラファイトにおける光吸収係数は本研究で採用したレーザー波長(800 nm)の場合、 $\alpha \cong 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [4.1]である。45 度の入射角で試料に照射された光の侵入長は $1/(\sqrt{2} \alpha) = 14 \text{ nm}$ 程度(約 40 層に相当)と見積もられ、ダイヤモンドは、表面からこの深さまでに形成されると予想される。しかし、ファンデルワールス力で積層したグラフェン層に比べてこのようなダイヤモンド構造の割合は極めて小さいため、フォースカーブ測定で検出される力への寄与は無視できる程小さいと予想される。このような理由から、フォースカーブ解析から得られた相対的な剛性が、グラファイトとダイヤモンドで同等となったと考えられる。

2 つ目の要因は、本研究で採用したカンチレバーの剛性が、グラファイトやダイヤモンドの剛性に比べて小さすぎた点が挙げられる。この場合、フォースカーブ測定時にグラファイトやダイヤモンドの構造ひずみは非常に小さく、主にカンチレバーのみがたわむことになる。その結果、測定で得られたフォースカーブの傾きは、カンチレバーのたわみのみを反映し、試料の特性を十分に評価できない可能性がある。実際に、図 3.7 から評価されたフィッティング曲線の傾き[3.77 nN/nm(3.77 N/m)および 3.67 nN/nm(3.67 N/m)]は、本研究で採用したカンチレバーの仕様表に記載されているばね定数($k = 2.8 \text{ N/m}$)と近い値を示している。この課題は、今後、ばね定数の大きなカンチレバーを用いた観察によって解決できると期待される。

4.3 グラファイトとダイヤモンドにおける摩擦力差の考察

図 3.8(b)の結果から、ダイヤモンドの摩擦力がグラファイトと比べて大きいことが確認された。LFM 測定では、摩擦力はカンチレバーの水平方向変位から評価する。一般に 2 物体間に生じる摩擦力の要因としては表面粗さが挙げられる。しかし本研究では、50 nm 程度の構造を対象とし、nm 未満の領域での摩擦力を評価している。このスケールの表面は原子レベルで平坦とみなせるため、表面粗さの影響は無視できる。

一方、この条件下における摩擦力の起源として、探針先端の原子と試料表面の原子の間に働く引力相互作用が考えられる。しかし、図 3.7 で示したように、ダイヤモンド上での吸着力はグラファイト上と同程度、またはわずかに小さい。そのため、探針と試料表面間の引力相互作用に起因する摩擦力も両者で同程度であると予想され、これだけでは図 3.8(b)の摩擦力の差を説明できない。

現段階では、この摩擦力の差の起源について明確な結論は得られていない。しかし 1 つの可能性として、表面と第 2 層間の層間結合の関与が考えられる。ダイヤモンドでは、

層間で sp^3 -like な結合が形成されるため[1.1]、グラファイトに比べて層間の引力相互作用が強いことが予想される。また、本測定では、探針を試料に一定の力で押しつけながら摩擦を計測しているため、その押圧が大きい場合、探針と一体化した最表面が第二層との間に働く摩擦力まで検出している可能性がある。すなわち、本 LFM 測定で検出された摩擦力の差は、グラファイトとダイヤモンドの構造的特徴に由来する機械特性の差を反映していると考えられる。ただし、この点を明らかにするには、今後、押圧を系統的に変化させながら、摩擦像をより詳細に解析する必要がある。

参考文献

[4.1] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids: Volume 2, 1st edition (Academic Press, Boston, 1991).

第5章 まとめと展望

本研究では、AFM を用いて、ダイヤモンドの機械特性を明らかにすることを目的とした。レーザー照射後のグラファイト表面では、照射前に見られなかった縞模様構造、クレター、および明るいドメインの構造が確認され、ラマン分光の結果から、明るいドメインの構造がダイヤモンドに対応すると結論した。さらに、これら構造に対しフォースカーブ測定および LFM 測定を行った結果、ダイヤモンド上ではグラファイトと比較して吸着力や剛性に顕著な違いは確認されなかったものの、摩擦力には明確な差が検出された。この摩擦力の増大は、ダイヤモンド中に形成される層間結合に由来すると結論した。

今後は、カンチレバーの校正を十分に行った上でのヤング率の導出、また適切な押し込み量での LFM 測定を行う必要がある。また、ダイヤモンドの原子分解能観察による、より直接的なダイヤモンドの同定も望まれる。

謝辞

本研究を行うにあたり、最後まで丁寧に指導してくださった稲見 栄一教授に心から感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究を実行するにあたって、様々なご支援、ご教授を頂きました、大阪公立大学、金崎順一教授、金本竜輝さん、並びに Oxford instruments 社、谷口幸範様に深く御礼申し上げます。

最後に、本論文の執筆にあたり多くのご助言、激励を頂きました、極限ナノプロセス研究室の皆様に深く感謝いたします。