

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560022

研究課題名(和文) グラファイト/C60/グラファイト構造におけるナノベアリング機構の解明

研究課題名(英文) Nano-bearing of graphite/C60/graphite system

研究代表者

鈴木 勝 (Suzuki, Masaru)

電気通信大学・情報理工学(系)研究科・教授

研究者番号：20196869

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：グラファイト/C60/グラファイト構造での超低摩擦の理解には、すべり運動でのC60分子の応答を明らかにすることが重要である。本研究は、ナノスケールのすべり距離を制御して動摩擦を測定できる新しい装置の開発し、C60分子のナノすべり運動に対する応答を明らかにすることを目的とした。研究の結果、C60蒸着膜では探針のすべり運動に伴ってC60分子の回転や傾き運動が起こり、C60蒸着膜表面では探針はなめらかなすべり運動を起こすことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We developed a new apparatus which combines an AFM tip with a quartz crystal resonator to study the dynamical frictional force of a nanoscale contact, and measured this force acting on C60 films at a small normal load as a function of sliding distance. It was found that this force for a small distance below 0.2 nm is significantly larger than that of HOPG. This difference means that C60 molecules easily tilt and/or rotate when the AFM tip slides on a C60 film, and the dynamic frictional arises from the tilting and/or rotating motions. In addition, these motions cause a smooth sliding of the AFM tip for a large distance.

研究分野：物性物理学(実験)

キーワード：摩擦 QCM-AFM グラファイト C60 ナノベアリング トムリンソンモデル

1. 研究開始当初の背景

『固体 固体間の摩擦の機構は何か?』の問に答えることは摩擦の制御に重要である。2003年、研究分担者である三浦らは、グラファイトに蒸着された C60 分子をグラファイトで挟んだ構造(グラファイト/C60/グラファイト構造)で、上部のグラファイト片のすべり運動は超低摩擦となることを見出した。この構造での低摩擦は C60 分子がグラファイト間でナノベアリングとして働くことによる考えられるが、C60 分子の運動性の役割は実験的に明らかではなかった。

2. 研究の目的

グラファイト/C60/グラファイト構造での超低摩擦の理解には、すべり運動での C60 分子の応答を明らかにすることが重要である。本研究の目的は、ナノスケールのすべり距離を制御して動摩擦を測定できる新しい装置の開発すること、開発した装置を利用して C60 分子のナノすべり運動に対する応答を明らかにし、C60 分子の運動性と摩擦特性との関係の知見を得ることである。

3. 研究の方法

これまでのナノスケールの摩擦力測定は原子力顕微鏡(AFM)が用いられ、摩擦力は AFM 探針を試料表面を走査するときの水平力ヒステリシスループから求められる。このような測定からは、グラファイト/C60/グラファイト構造内の C60 分子がすべり運動でおのおの過程でどのように振舞うかを実験的に明らかにすることは難しい。

一方、AFM を利用しない微小領域のナノすべりの摩擦力の測定は、水晶振動子を利用した実験が行われている。Berg と Johannsmann は、2003年に、直径 5 mm の金蒸着した窒化シリコン球を金電極の水晶振動子に接触させ、振動の自然減衰から摩擦特性を測定した。この方法は、すべり距離を制御した摩擦特性の測定ができる特徴を持つが、接触域の半径が 10-50 μm と大きく分子スケールの摩擦特性の測定は難しい。

私たちは、すべり距離を試料表面の格子以下から、それを超える距離まで制御して、ナノ接触での動摩擦力を測定することを目標として、AFM 探針と水晶振動子を組み合わせた装置を開発した。この装置は、これまでの AFM での測定とは異なり、動摩擦のエネルギー散逸の直接測定であり、さらに基板格子以下のすべり距離での動摩擦力の測定を初めて可能とした。

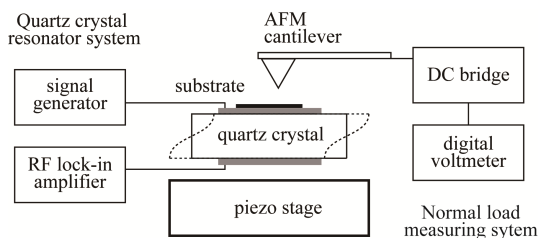


図1:測定装置のブロックダイアグラム

図1に新しく開発した測定装置のブロックダイアグラムを示した。動摩擦力は、ずれ振動をする AT - カットまたは SC - カット水晶振動子に AFM 探針を接触させたときの共振振動数と Q 値の変化から求められる。質量 M、共振振動数  $f_R$  (共振角振動数  $\omega$ ) の振動子に AFM 探針を接触させたときの変化は次となる。

$$\frac{\dot{E} f_R}{f_R} = \frac{\dot{\phi}}{\omega^2 M} \quad (1)$$

$$\dot{E} \propto \frac{1}{Q} \propto \frac{\dot{E} E}{2\omega E} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta E$  は1サイクルあたりのエネルギー散逸、 $E$  は振動による水晶振動子に蓄えられるエネルギー、 $\kappa$  は接触による有効的なばね定数である。エネルギー散逸と水晶振動子の振動振幅から平均動摩擦が計算される。

共振振動数と Q 値の測定は透過回路を利用する。透過回路の利用により、発振器の信号振幅を変化させることで水晶振動子の振動振幅を制御できる。実験では、振動振幅を  $10^{-3}$  nm から数 nm の範囲で変化させた。

一方、AFM 探針はナノ接触を得る目的と荷重測定のために利用する。実験では測定条件により、自己検出用の AFM 探針、または光で検出用の AFM 探針を利用した。探針先端の曲率半径はそれぞれ 20 nm 程度であり、自己検出用 AFM 探針では 1000 nN 強まで、光で検出用 AFM 探針では数 nm までの荷重範囲で測定を行った。また水晶振動子をピエゾステージで駆動することで AFM 探針の荷重を制御した。

4. 研究成果

以下では2つの主要な研究成果を説明する。

(1) グラファイト基板と C60 蒸着膜の実験

はじめに動摩擦とすべり距離の関係を明らかにするために表面の周期構造が異なる2つの試料について測定した。1つは AFM の標準試料のグラファイト(HOPG)基板であり、格子定数は 0.246 nm である。もう1つは C60 蒸着膜であり、格子定数は C60 結晶の(111)面の 1.00 nm である。HOPG 基板は 1 mm<sup>2</sup> × 5 μm の剥片を水晶振動子の電極上にワニスで張り付け、熱処理をして接着後に表面を剥離して準備した。また、C60 蒸着膜は水晶振動子の電極上に蒸着ポート温度 420 °C、蒸着速度 0.3 ML/min でおよそ 90 分子層を成長させた。

実験は、ピエゾステージを駆動して一定振幅で振動する水晶振動子上の基板に AFM 探針を接触させる。図2に HOPG 基板における、ピエゾステージの移動距離に対するいくつかの振動振幅の(a)は荷重変化、(b)は共振振動数の変化、(c)は Q 値の逆数の変化を示した。図は AFM 探針を基板に押し付けるときの振る舞いである。振動振幅は、格子定数に対して十分に小さい値から、それを超える値までの 0.008-2.8 nm の範囲で測定した。また、測定は大気中で室温である。

荷重は振動振幅に依らず、ほぼピエゾステージの移動距離に対して直線的に変化する。また、

AFM 探針の接触時に弱い引き込みが観測され、その大きさは振動振幅の増加に対し小さくなる傾向を示す。(b)の共振振動数の変化は、いずれの振動振幅についても AFM 探針の接触時に段階的に増加を示し、その後はピエゾステージの移動距離に対して緩やかに変化する。また、(c)の  $Q$  値の逆数の変化も AFM 探針の接触時に段階的に増加を示し、その後はピエゾステージの移動距離に対してほぼ一定である。これらから分かるように、AFM 探針の基板への接触で水晶振動子の振動に新たな復元力とエネルギー散逸が加わる。

AFM 探針の接触による水晶振動子の共振振動数と  $Q$  値の変化に対する基板振動の影響は興味深い。AFM 探針を基板に押し付けるときの共振振動数の増加は、小さい振動振幅では大きく、振動振幅がおよそ 0.3 nm 以上で減少する。また、ピエゾステージの移動距離に対する変化、つまり荷重に対する変化も振動振幅により変化する。小さい振動振幅では荷重の増加に対して緩やかに増加するのに対して、大きい振動振幅では依存性は見られない。一方、 $Q$  値の逆数の変化は共振振動数と異なっている。AFM 探針を押し付けるときの  $Q$  値の逆数の増加量は、小さい振動振幅では小さく、振動振幅がおよそ 0.3 nm で極大を示し、その後、再び減少する。

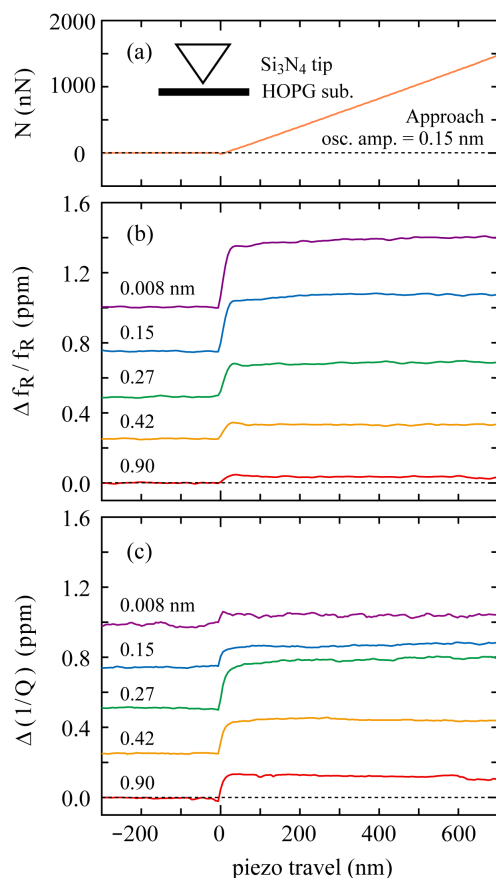


図2. ピエゾ駆動距離と(a)荷重, (b)共振振動数の変化, (c)  $Q$  値の逆数の変化。図中の数字は水晶振動子の振動振幅を表す。

図3は、HOPG 基板( )と C60蒸着膜( )の2つの試料について、400 nN 荷重での(a) 共振振動数の変化と(b)  $Q$  値の逆数の変化を振動振幅に対してプロットした。ここで(a)と(b)の縦軸と横軸ともに対数目盛である。

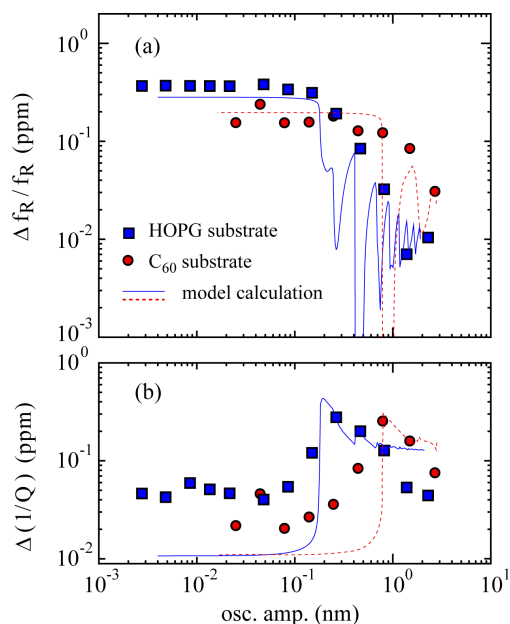


図3. 荷重 400 nN のもとの(a)共振振動数, (b)  $Q$  値の逆数と水晶振動子の振動振幅。

HOPG 基板の共振振動数の増加量は、小さい振動振幅から 0.2 nm までは、ほぼ一定でおよそ 0.3 ppm である。その後、共振振動数の増加量は下降する。一方、 $Q$  値の逆数の増加量は特徴的である。増加量は小さい振動振幅から 0.1 nm まではほぼ一定でおよそ 0.05 ppm であり、ある振動振幅で増加量が急激に大きくなり、およそ 0.3 nm で極大となる。共振振動数と  $Q$  値の逆数の増加量の振る舞いに変化する振動振幅はグラファイトの格子定数に近い。

C60 蒸着膜も定性的に HOPG 基板と同様な振る舞いをする。しかし、図から明らかなように、共振振動数の増加量が下降を始める振動振幅と  $Q$  値の逆数の増加量が極大を示す振動振幅も共に大振幅側に移動する。 $Q$  値の逆数が極大を示す振動振幅は 0.8 nm と C60 結晶の(111)面の格子定数に近い。

これらの結果から有効的なばね定数とエネルギー散逸は、振動振幅が格子定数程度で振る舞いを変えることが明らかになった。

水晶振動子に蓄えられる振動のエネルギーは振動振幅の2乗に比例する。式(1)と(2)を使って、有効的なばね定数と1サイクルあたりのエネルギー散逸が求められる。さらに振動振幅を使って、この量を基板の移動距離あたりのエネルギー散逸に直すことができる。これはすべり距離あたりの平均エネルギー散逸であり、つまり平均動摩擦力である。図4に HOPG 基板と C60 蒸着膜について計算結果を示した。小さい振動振幅では、HOPG 基板と C60 蒸着膜ともに動摩擦力は振動振幅に比例して上昇する。その後、それ



それぞれの試料の格子定数と近い振動振幅で急激に上昇し、さらに振動振幅が大きくなるとほぼ一定となる。

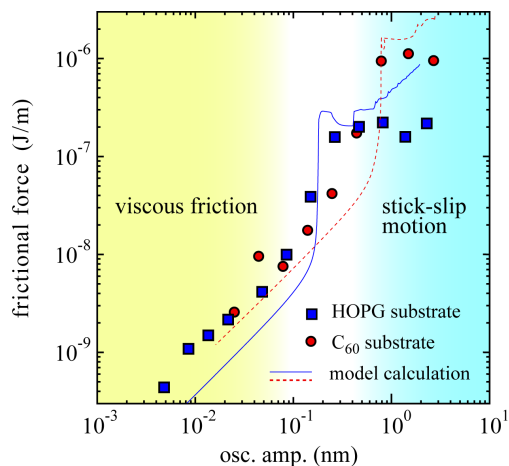


図4. 平均動摩擦の振幅依存性。

測定の結果は定性的に次のように理解される。小さい振動振幅ではAFM探針は基板の周期ポテンシャルの極小点の近くで振動し、エネルギー散逸が小さく平均動摩擦力も小さい。一方、基板振幅が格子定数程度になると、AFM探針は基板の周期ポテンシャルを乗り越えることが起こる。このとき、すべり速度の速い運動が発生するためにエネルギー散逸が増加する。その後のエネルギー散逸の大きさは、乗り越える周期ポテンシャルの数に比例するので、すべり距離あたりのエネルギー散逸である平均動摩擦力は一定となる。

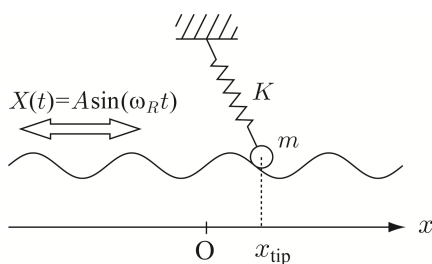


図5. 1次元 Tomlinson モデル

測定結果は図5の簡単な1次元 Tomlinson モデルで説明される。モデルでは表面を正弦波で変化する周期ポテンシャル、AFM探針は質点とばねに置き換える。また、エネルギー散逸は、AFM探針と試料表面の相対速度に比例する粘性摩擦を仮定した。このときの運動方程式は次式となる。

$$m \frac{d^2 x_{\text{tip}}}{dt^2} = -K x_{\text{tip}} - \tilde{\eta} \frac{dx_{\text{tip}}}{dt} - \frac{a}{a} U_0 \sin \left( \frac{2\pi}{a} (x_{\text{tip}} - X) \right) \quad (3)$$

AFM探針の運動から試料表面に与える力を

求めると、その力の振動に対する同位相の成分が共振振動数の変化を与え、90°位相の成分がQ値の変化を与える。図3と図4の曲線は計算結果である。図から明らかなようにモデル計算は測定結果を良く再現する。共振振動数とQ値の逆数の増加量は小さい振動振幅では一定となる。その後、振動振幅が格子定数程度となると、共振振動数の増加量は振動しながら下降する。一方、Q値の逆数の増加量は急激に上昇し、その後、極大を示したあと下降する。また、図4の平均動摩擦力は、Q値の逆数の極大の増加量に対応して格子定数近くの振動振幅で急激に上昇する。

小さい振動振幅でのモデル計算の平均動摩擦力は振動振幅に比例して上昇する。これは、AFM探針が周期ポテンシャルの極小値で粘性抵抗を受けて振動することにより起こる。一方、振動振幅が格子定数近くでの平均動摩擦力の増加は、AFM探針のスティックスリップ運動による。1次元 Tomlinson モデルではAFM探針の上部を一定の速さで運動させるとき、パラメータが  $H = 2\pi U_0 / (Ka^2) > 1$  の条件で、スティックスリップ運動が発生する。計算によるとQ値の逆数の増加量の極大はスティックスリップ運動の条件が成り立つときに現れ、条件から大きく離れたとその極大は消える。

次の点も重要である。モデル計算ではエネルギー散逸のパラメータは粘性摩擦の比例定数  $\eta$  のみであり、この1つの値で振動振幅の広い範囲について測定結果を定性的に説明することができる。これは、動摩擦力を決める主要な素過程が1つであることを意味する。

以上、私たちが開発したすべり距離を制御した新しい動摩擦力を測定を、HOPG基板とC60蒸着膜に適用することで、動摩擦力はすべり距離が試料表面の格子定数近くで大きく変化することを明らかになった。

## (2) C60 蒸着薄膜の低荷重での実験

(1)の実験に引き続きC60分子のナノすべり運動に対する応答からC60分子の運動性と摩擦特性の関係を明らかにするために、平坦金に蒸着された平均膜厚1分子と5分子のC60蒸着膜について低荷重での実験を行った。C60分子はグラファイト基板上と同じく金基板上で熱運動により回転していると考えられている。

平坦金はスパッターによるマイカ上の金薄膜を水晶振動子の金電極に転写することで作製した。C60蒸着膜は  $10^{-6}$  Pa の高真空のもと水晶振動子の平坦金上に蒸着ポット温度 360 °C、距離 6 cm、蒸着速度 0.05 ML/s で行った。その後、水晶振動子を 150 Hz で 80 分維持した。また比較のために HOPG 基板を用意した。

図6に HOPG 基板、図7に C60 蒸着膜について、荷重 5 nN での(a)共振振動数の変化と(b)Q値の逆数の変化を振動振幅に対してプロットした。ここで(a)と(b)の縦軸と横軸ともに対数目盛である。

図6より明らかなように、HOPG基板の共振振動数の増加量は、小さい振動振幅から 0.2 nm

までは、ほぼ一定でおよそ 0.008 ppm である。その後、共振振動数の増加量は下降する。一方、 $Q$  値の逆数の増加量は小さい振動振幅から 0.1 nm まではほぼ一定でおよそ 0.0007 ppm である。その後、およそ 0.2 nm で極大となり 0.008 ppm と 1 桁程度増大する。これらの変化の絶対値は図3に示した 400 nN の測定結果と 2 桁程度小さい。また、共振振動数と  $Q$  値の逆数の増加量の振る舞いに変化する振動振幅はグラファイトの格子定数に近い。

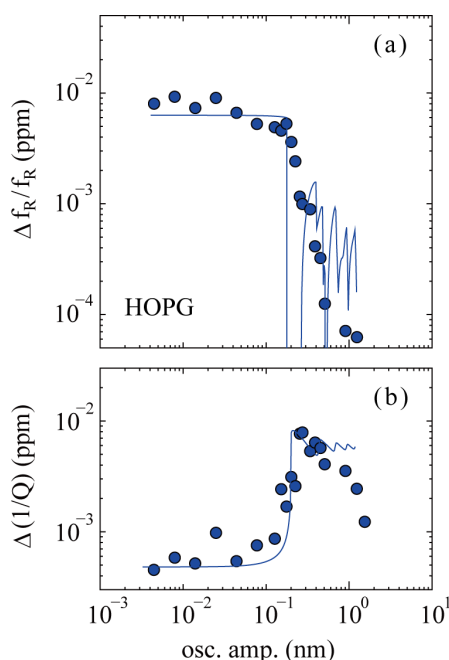


図6. HOPG 基板での荷重 5 nN の(a)共振振動数、(b) $Q$  値の逆数と水晶振動子の振動振幅。

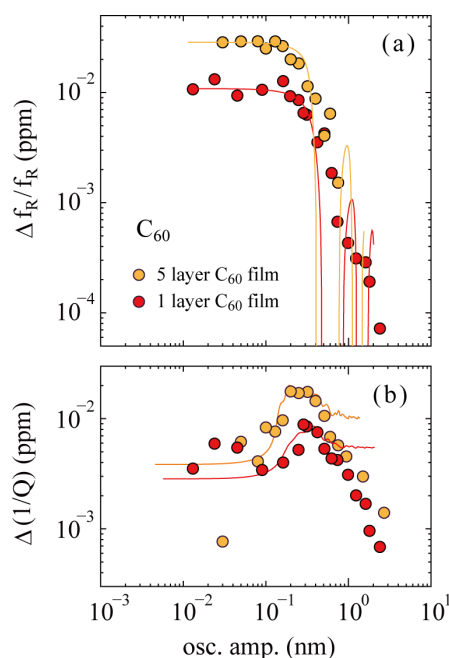


図7. C60 蒸着膜での荷重 5 nN の(a)共振振動数、(b) $Q$  値の逆数と水晶振動子の振動振幅。

図7で示した C60 蒸着膜では、HOPG 基板と同様に共振振動数の増加量は、小さい振動振幅から 0.2 nm までほぼ一定で、その後、下降する。また、 $Q$  値の逆数の増加量もおよそ 0.2 nm で極大とる。一方、HOPG 基板と比較して、低振幅での  $Q$  値の逆数の増加量が 1 桁程度大きい。

この結果を 400 nN の荷重の結果と比較すると、AFM 探針は、高荷重では C60 分子を周期ポテンシャルが感じて、また低荷重では C60 分子内の C - C 結合の周期ポテンシャルを感じて運動することを意味する。

さらに、C60 蒸着膜の低振幅では  $Q$  値の逆数の増加量が、HOPG 基板と比較して 1 桁程度大きいことは、C60 蒸着膜では HOPG 基板とは異なる何らかのエネルギー散逸の機構の存在を示唆する。このエネルギー散逸機構の有力な可能性は、AFM 探針のすべり運動に伴う C60 分子の回転や傾き運動による散逸機構である。

今回の測定結果を 1 次元 Tomlinson モデルの計算結果と比較した。図6および図7の実線は計算結果である。また表1に計算に使った 1 次元 Tomlinson モデルのパラメーターを載せた。計算結果はそれぞれの測定結果を良く再現する。

1 次元 Tomlinson モデルでは AFM 探針の上部を一定の速さで運動させるとき、 $H = 2\pi U_0 / (Ka^2) > 1$  の条件で、スティック スリップ運動が発生する。表1からスティック スリップを決めるパラメーターの値  $H$  が3つの試料で大きく異なることが分かる。HOPG 基板ではその値は1より大きく探針のすべり運動でスティック スリップが起こる。一方、平均膜厚1分子の C60 蒸着膜ではその値は1より大きく小さくスティック スリップは起こらず、なめらかなすべり運動をする。この違いは、低振幅でのエネルギー散逸の増加の議論と合わせて、C60 蒸着膜では AFM 探針のすべり運動に伴う C60 分子の回転や傾き運動がスティック スリップを抑制したなめらかなすべり運動の機構であると推論できる。

以上、C60 分子の運動性が摩擦特性を大きく変えることが明らかになった。

表1. 1次元 Tomlinson モデルのパラメーター

	C60 1分子膜	C60 5分子膜	HOPG
$m/kg$	$1.9 \times 10^{-14}$	$2.5 \times 10^{-14}$	$3.1 \times 10^{-14}$
$U_0/J$	$4.4 \times 10^{-19}$	$1.1 \times 10^{-18}$	$4.1 \times 10^{-17}$
$a/m$	$2.5 \times 10^{-19}$	$2.5 \times 10^{-10}$	$2.5 \times 10^{-10}$
$k/Nm^{-1}$	$7.7 \times 10^2$	$1.2 \times 10^2$	$1.2 \times 10^2$
$\eta/Nsm^{-1}$	$9.1 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-6}$
$H$	0.18	0.30	1.1

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

"Friction and Stiffness Surface Image using a

Quartz Crystal Microbalance",  
S. Tanahara, D. Inoue, S. Machida, Y. Ikada,  
J. Taniguchi, M. Suzuki, M. Ishikawa, K. Miura,  
e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13, 164-167,  
(2015). (査読あり)

"Dynamic Friction of Nanoscale Sliding on a  
C60 Deposited Film",  
Y. Ikada, S. Tanahara, T. Oyamada, D.  
Inoue, S. Machida, J. Taniguchi, M. Suzuki,  
M. Ishikawa, K. Miura,  
e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13, 135-138,  
(2015). (査読あり)

"Dynamical frictional force of nanoscale  
sliding",  
D. Inoue, S. Machida, J. Taniguchi, M. Suzuki,  
M. Ishikawa, K. Miura,  
Physical Review B 86, 115411-1,-4 (2012).  
(査読あり)

"Dynamic Friction of Nano-Sliding between  
Graphite",  
D. Inoue, S. Machida, J. Taniguchi, M. Suzuki,  
M. Ishikawa, K. Miura,  
e-J. Surf. Sci. Nanotech. 10, 100-102,  
(2012). (査読あり)

[学会発表] (計 22 件)

"Dynamic friction of nanoscale sliding on a  
C60-deposited thin film",  
Y. Ikada, S. Tanahara, T. Oyamada, D.  
Inoue, S. Machida, J. Taniguchi, M. Suzuki,  
M. Ishikawa, K. Miura, ISSS-7 (Matsue,  
Japan, 2014.11.4)

"Friction and stiffness surface image using an  
oscillating tuning fork",  
S. Tanahara, D. Inoue, S. Machida, Y. Ikada,  
J. Taniguchi, M. Suzuki, M. Ishikawa, K. Miura,  
SSS-7 (Matsue, Japan, 2014.11.3).

『フラーレン蒸着膜のナノすべり摩擦 III』,  
筏有加, 棚原翔平, 町田慎悟, 井上大輔,  
谷口淳子, 鈴木勝, 石川誠, 三浦浩治,  
日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学,  
2014 年 9 月 9 日

『フラーレン蒸着膜のナノすべり摩擦』,  
町田慎悟, 井上大輔, 谷口淳子, 鈴木勝,  
石川誠, 三浦浩治,  
日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学,  
2014 年 3 月 28 日

『フラーレン蒸着膜のナノすべり摩擦』,  
筏有加, 井上大輔, 町田真悟, 谷口淳子,  
鈴木勝, 石川誠, 三浦浩治,  
日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学,  
2013 年 9 月 27 日

"Nano-scale Measurements of the Energy  
Dissipation Using a Quartz Crystal  
Resonator",  
D. Inoue, S. Machida, J. Taniguchi, M. Suzuki,  
M. Ishikawa, K. Miura,  
WTC 2013, (Torino, Italy, 2013.9.11)

"Development of a combined optical lever  
atomic force microscope with a quartz crystal  
microbalance",  
D. Inoue, S. Machida, Y. Ikada, J. Taniguchi,  
M. Suzuki, M. Ishikawa, K. Miura,  
Tribo-lyon 2013, (Lyon, France, 2013.9.4)

『光てこ AFM 探針と水晶振動子によるナノ滑り  
摩擦の測定』,  
井上大輔, 町田慎悟, 谷口淳子, 鈴木勝,  
石川誠, 三浦浩治,  
日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学,  
2013 年 3 月 26 日

『ナノ滑りのエネルギー散逸』,  
鈴木勝,  
第 32 回表面科学学術講演会「さまざまな系  
における接着・剥離の最前線」, 東北大学,  
2012 年 11 月 20 日

『フラーレン基板上的ナノ滑り摩擦』,  
井上大輔, 町田真悟, 谷口淳子, 鈴木勝,  
石川誠, 三浦浩治,  
日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立  
大学, 2012 年 9 月 20 日

『AFM-QCM によるグラファイトの摩擦力測  
定』,  
井上大輔, 細見斉子, 谷口淳子, 鈴木勝,  
石川誠, 三浦浩治,  
日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院  
大学, 2012 年 3 月 25 日

"Dynamical friction of nanosliding between  
graphite",  
D. Inoue, S. Machida, J. Taniguchi, M.  
Suzuki, M. Ishikawa, K. Miura,  
ISSS-6(Hunabashi, Japan, 2011.12.12)

[その他]

ホームページ:

<http://ns.phys.uec.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 勝 (Masaru Suzuki)

電気通信大学・情報理工学研究所・教授  
研究者番号: 20196869

(2) 研究分担者

三浦 浩治 (Kouji Miura)

愛知教育大学・教育学部・教授

研究者番号: 50190583