

## グラファイトの上の C<sub>60</sub> 膜と C<sub>70</sub> 膜のナノ摩擦

愛知教育大学 物理学教室 三浦浩治

### 1. はじめに

原子間力顕微鏡が Binnig 等[1]によって発明されて以来、そのファミリーとして発展してきた摩擦顕微鏡を用いた摩擦の研究が、1990年代に入ってから急速に進んできた。摩擦顕微鏡を用いると、探索表面と探針チップとの接触領域を単原子、単分子程度にすることが可能なことから、物質表面の摩擦情報だけでなく原子操作、分子操作における重要な知見が得られる。場合によっては、原子間力顕微鏡より表面原子構造について詳しい情報を与えることもあることがわかってきた。ここでは、摩擦顕微鏡をグラファイトの上の C<sub>60</sub> 膜、C<sub>70</sub> 膜に適用することによって、グラファイト上におけるこれら分子の分子操作に必要な力を求めることができることを示す。また、C<sub>60</sub> 分子の形状が球状に近いことや表面張力が小さいこと等より C<sub>60</sub> 膜は有用な潤滑物質として期待できることから、我々は、KCl(001)表面の上の C<sub>60</sub> 膜のナノ摩擦特性を摩擦顕微鏡を用いて調べてきた[2,3]。そこでは、探針チップが C<sub>60</sub> 結晶の(111)面の異なる走査方向に対し、

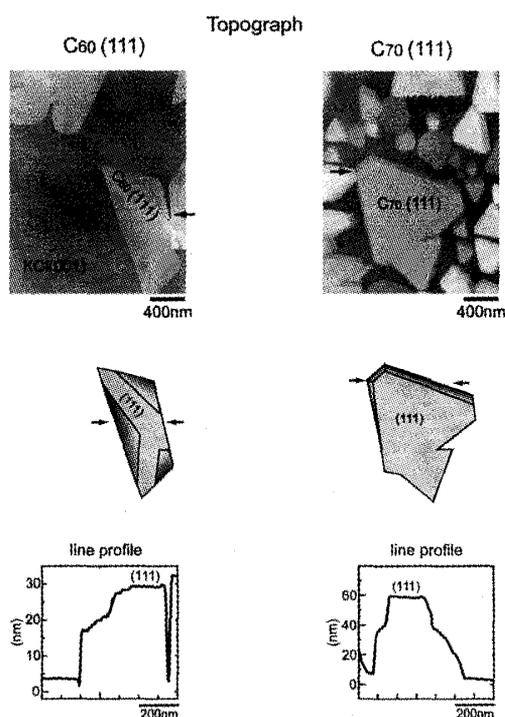


図1 KCl(001)表面の上の C<sub>60</sub> アイランドと C<sub>70</sub> アイランドからの AFM 像 (凹凸像)。KCl(001)基板に平行に C<sub>60</sub> と C<sub>70</sub> アイランドの(111)ファセットが現れる。下図に矢印で示された部分のラインプロファイルが示される。

る舞いを示す。

本報告では、グラファイトの上の C<sub>60</sub> 分子と C<sub>70</sub> 分子の成長モードを示し、さらに、C<sub>60</sub> 分子、C<sub>70</sub> 分子のグラファイト上の分子操作に必要な力 (せん断力) の評価をし、これらの膜のナノ摩擦特性を原子間力顕微鏡と摩擦顕微鏡を用いて明らかにする。

2. C<sub>60</sub> 分子と C<sub>70</sub> 分子のグラファイトの上の成長

まず、試料としての C<sub>60</sub> 膜と C<sub>70</sub> 膜は、グラファイト (HOPG) と KCl(001) 表面の上に BN つぼからの蒸着により作成された。このとき、下地温度は、成長速度を制御するため 150°C から 200°C に維持されている。本実験では 0.05N/m のたわみばね定数をもつ短冊型のシリコンカンチレバーが用いられ、このカンチレバーを使って、これらの膜表面からの水平力 (摩擦力) が湿度調整の可能な雰囲気中で測定された。走査速度はこの実験では、0.13 μm/s とした。ここで言うゼロ垂直力とは、カンチレバーがたわまない状態と定義している。

図 1 は KCl(001) 表面の上の C<sub>60</sub> と C<sub>70</sub> アイランド (島) の AFM 像 (凹凸像) である。これらのアイランドは、アイランドの高さ分布から 20~30 分子層からなることがわかる。このアイランドの表面は KCl(001) 表面に平行な (111) ファセットになっている。そのようなアイランド成長は分子間相互作用が分子-基板相互作用より大きいときに起こることが知られていることから [4-6]、C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> 分子間相互作用と C<sub>70</sub>-C<sub>70</sub> 分子間相互作用は、それぞれ C<sub>60</sub>-KCl(001) 基板相互作用と C<sub>70</sub>-KCl(001) 基板相互作用より大きいことが推測される。

図 2a と図 2b は、それぞれ、グラファイトの上の C<sub>60</sub> と C<sub>70</sub> 膜の成長初期の像 (凹凸像) である。図 2a のまん中の図に示されるように、C<sub>60</sub> 膜の厚さは約 1nm からこの C<sub>60</sub> 膜は単層膜であることがわかる。図 2a の下図の高分解摩擦力像から示されるように、この膜からの摩擦力像は、探針チップが C<sub>60</sub>(111) 表面の <112> 方位に沿った 2 次元ジグザグステックスリップ運動をしていることを示している。したがって、この単層膜は、C<sub>60</sub> 結晶成長のように下地グラファイトにエピタキシャルに積み上がっていることがわかる。Gravil [7] 等によって指摘されたように、このエピタキシャル成長は、C<sub>60</sub> 分子の 6 員環が下地グラファイトの 6 員環とグラファイトの積層関係を維持するように積み上がることが予想される。図 2b のまん中の図に示すように C<sub>70</sub> 膜の厚さが約 2nm であることから、C<sub>70</sub> 膜は 2 層膜であることがわかる。我々の実験では、グラファイトの上

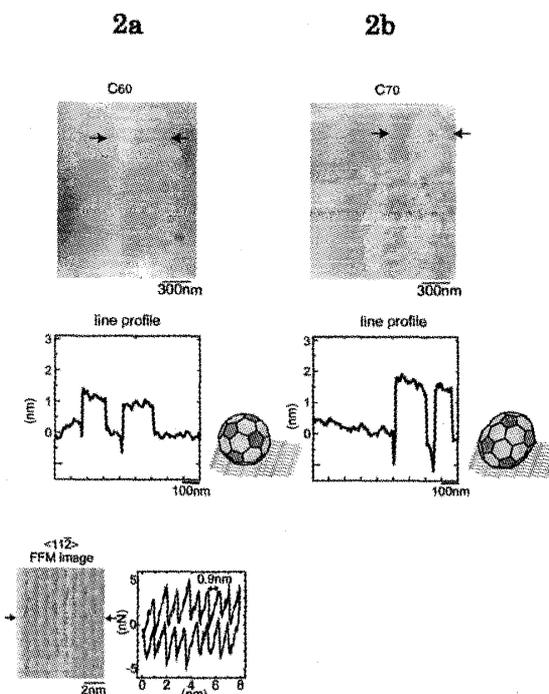


図 2 グラファイトの上の C<sub>60</sub> 膜と C<sub>70</sub> 膜 AFM 像 (凹凸像)。図の中間に、矢印で示されたところのラインプロファイルが与えられている。C<sub>60</sub> 膜の厚さは約 1nm である。下図の C<sub>60</sub> 単層膜の高分解摩擦力像は約 0.9nm の周期を与えており、これは C<sub>60</sub> 単層膜の <112> 方位に沿ってジグザグ運動していることを示している。C<sub>70</sub> 膜の厚さは 2nm で 2 層膜であることを示す。

で  $C_{70}$  膜の単層膜は見られなかった。これは、 $C_{70}$  分子の6員環がこの楕円体分子のトップに位置していないため、一様な単層膜の形をもって成長しにくいためと考えられる。

### 3. $C_{60}$ 分子、 $C_{70}$ 分子のグラファイト上の分子操作に必要な力（せん断力）

図3に、図2aの  $C_{60}$  単層膜の AFM 像が負荷の増加に対しどのように変化するかを示す。負荷が 0nN のまで増加すると、グラファイト上の  $C_{60}$  単層膜が掃引される様子がみられる。ヘルツの連続体力学により、引き離し力を-10nN とし、チップ半径 15nm を用いて評価されたチップ負荷に対する接触半径が図3の下図に示される。このとき 0nN の負荷でチップと  $C_{60}$  単層膜の接触半径は 1.3nm と評価される。これは7分子程度の接触面積を与える。このときの平均摩擦力は 3nN であった。したがって、7分子が 3nN の水平力で移動すると仮定すると、 $C_{60}$  単分子をグラファイトの上で移動するのに必要な力（せん断力）は 0.4nN であり、このときのせん断強度は約 0.2GPa と見積もられる。グラファイト上の  $C_{70}$  の同様の実験では、 $C_{70}$  分子は  $C_{60}$  分子に比べてもっと小さい力で掃引される。このことから  $C_{70}$ -グラファイト界面の相互作用は、 $C_{60}$ -グラファイト界面の相互作用より弱いことが示唆される。

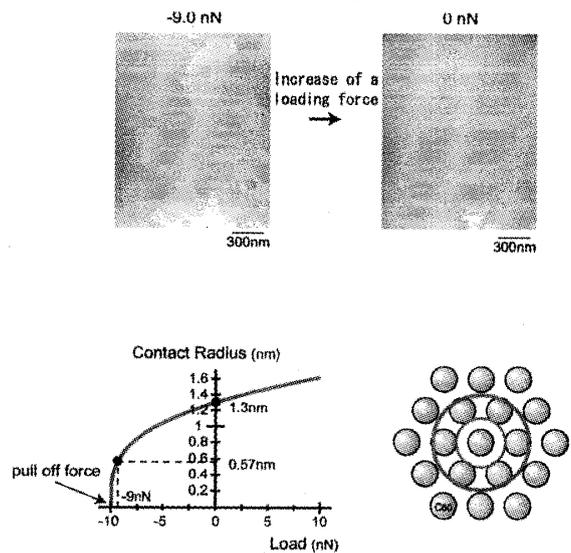


図3 負荷の増加に応じて図2aの  $C_{60}$  単層膜の AFM 像（凹凸像）の変化。グラファイト上の  $C_{60}$  単層膜は 0nN の負荷で掃引される。ヘルツの連続体力学を使って、負荷に対する接触半径が下図に示される。ただし、引き離し力は-10nN である。0nN と-9nN の負荷での接触半径はそれぞれ、1.3nm（大円）と 0.57nm（小円）で示される。

### 4. $C_{60}$ (111)表面での単分子接触によるステックスリップ運動の相転移

図4に  $C_{60}$  と  $C_{70}$  膜の(111)表面からの高分解摩擦像が示される。以前の論文[2]で詳しく示されたように、これは  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  と  $\langle 11\bar{2} \rangle$  方位に対し、両方の膜はそれぞれ、1次元ステックスリップ運動と2次元ジグザグステックスリップ運動を示している。 $C_{60}$ (111)膜の  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  の走査方位に対し、チップの引き離し力-10nN 近くの-9nN の負荷で1次元ステックスリップから2次元ジグザグ運動に変化が起こる。これは、-9nN での接触面積は単分子程度になることから、多分子接触から単分子接触への変化によって起こることをあらわしている。ここで、単分子接触での水平力は平均 1nN と評価される。このことから、チップと単分子の間のせん断力は 1nN と評価されることになる。チップと  $C_{60}$  単層膜のせん断力(1nN)が  $C_{60}$  単層膜とグラファイトの間のせん断力 (0.4nN)

より大きいことに注目すると、なぜ  $C_{60}$  単層膜が走査時に不安定で、高分解摩擦力像を得にくいことになるかが理解できる。さらになぜ  $C_{70}$  膜が走査時にさらに不安定になるかについても説明できる。

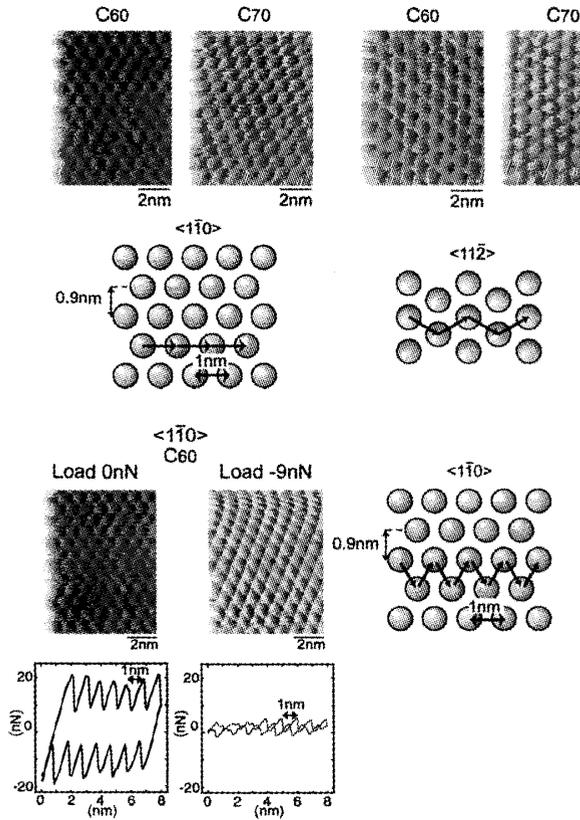


図4  $C_{60}$ 膜と  $C_{70}$ 膜の(111)面からの高分解摩擦力像。  
 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ と $\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle$ 走査方位に対し、どちらの試料もそれぞれ1次元ステックスリップと2次元ジグザグ運動を示す。 $C_{60}$ (111)膜の $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ の走査方位の場合、-9nNの負荷で $C_{60}$ 膜の $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 走査方位におけるイメージは1次元ステックスリップ運動から2次元ジグザグ運動に変化する。これは多分子接触から単分子接触による変化である。このとき、平均摩擦力は1nNである。

参考文献

[1] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).  
 [2] S. Okita, M. Ishikawa, K. Miura, Surf. Sci. Lett. **442**, L959 (1999).  
 [3] S. Okita and K. Miura, Submitted to Nano Letters.  
 [4] K. Miura, Phys. Rev. **B52**, 7872 (1995).  
 [5] K. Miura, K. Maeda, T. Yamada, Materials Science Forum **239-241**, 663 (1997).  
 [6] K. Miura, T. Yamada, M. Ishikawa, S. Okita, Appl. Surf. Sci. **140**, 415 (1999)  
 [7] P. A. Gravil, M. Devel, Ph. Lambin, X. Bouju, Ch. Grard, A. A. Lucas, Phys. Rev. **B53**, 1622 (1996).