

超潤滑層状物質界面のナノ力学

Nanomechanics at Superlubric Layered Interface

電通大院・基盤理工（正）*佐々木 成朗

Naruo Sasaki

The University of Electro-Communications

1. はじめに～層状物質表面・界面における摩擦と超潤滑

ナノメートルスケールでの摩擦測定とその制御の可能性は、Mate ら¹⁾のグラファイト劈開面の原子スケール摩擦測定によって開かれた。それ以来、グラファイト、二硫化モリブデン、雲母などの層状物質表面は摩擦力顕微鏡 (Frictional-Force Microscopy: FFM) 測定の標準試料としての役割を担い、スティック・スリップ運動のような原子スケール摩擦のメカニズムを解明する原動力となった。Dienwiebel ら²⁾は精密な FFM 測定を行い、グラファイト基板表面から剥離して探針に付着したグラファイトフレーク (多層グラフェンシート) を表面と不整合に積層して滑らせて、数 10 pN オーダーの超潤滑状態の観察に成功した。この超低摩擦のメカニズムは、Hirano ら³⁾の提唱した超潤滑説を用いて理解できる。すなわち格子不整合時には、すべり面の各原子が界面の相互作用ポテンシャルエネルギー面をランダムに上り下りするため、すべり過程で系のエネルギー変化は生じず、摩擦ゼロに近づくというシナリオである。

そこで我々は超潤滑説にヒントを得て、グラフェン/グラフェン界面⁴⁾と、ナノカーボン分子 (フラーレン) をファンデルワールス層状物質 (グラフェン) ではさんだグラフェン/フラーレン C₆₀ (分子ベアリング) 界面⁵⁾に格子不整合を引き起こして発生する超潤滑のメカニズムを、FFM 測定と分子力学シミュレーションを併用して明らかにしてきた。実際にグラファイトインターカレーションで作製した分子ベアリング界面で、最大静摩擦力と動摩擦力の両方が数 10 pN オーダー (FFM の分解能) 以下に抑えられ、ナノスケール超潤滑状態が達成されることが示されている。このように層状物質表面・界面の摩擦や超潤滑に関する研究は、基礎的観点からはアモントン・クーロン則や力学系の相転移、応用的観点からは潤滑剤の最適設計や微視的機械の省エネルギー制御と密接に関係している。そこで本講演では、超潤滑層状物質界面のナノ力学研究を軸に、原子スケール摩擦におけるスティック・スリップ運動、異方性、接触・剥離との相関を議論する。

2. 原子スケール摩擦の素過程～スティック・スリップ運動

マクロスケールで、物体にばねをつけて一定の速度で引っ張ると、ばねを引っ張る力が最大静摩擦力よりも小さい間、物体は静止しているが、最大静摩擦力より大きくなると物体は動き始める。これは、固着 (静止) 時には静摩擦力、滑り (運動) 時には動摩擦力という異なる二種類の摩擦が働き、最大静摩擦力は動摩擦力よりも大きいという前提に立ってスティック-スリップ (固着-滑り) 運動が生じることを示している。しかし、Popov ら⁶⁾は固着時にも低速滑りが現れていることを精密計測で示し、物体は固着時に「静止」しているわけではないことを指摘した。また Kado ら⁷⁾は物体を制御する力学系と駆動方向にミスアラを導入すると、固着時に低速滑りが現れることを指摘している。これをもとに、中野ら⁸⁾は、動摩擦の概念のみを用いてミスアラ系の動的固着を説明し、ミスアラを有する力学系のスティック-スリップ運動を力学的相転移の観点から解釈した。

一方、ナノスケールでは、もともと静摩擦と動摩擦の概念を前提とせずにエネルギーの観点からスティック-スリップ運動が説明されてきた。たとえば秒速ナノメートル～サブマイクロメートル程度の走査速度で駆動する FFM を、探針にばねを接続したトムリンソンモデル⁹⁾で表す (Fig. 1(a))。原子的に平坦な層状物質表面と FFM 探針との間には、格子定数や原子の結合長に対応する周期を持つ相互作用エネルギーが働くと仮定する。ここで探針を準静的極限で走査すると、絶対零度の極限では、全ポテンシャルエネルギー面の隣接極小点間のエネルギーバリアが有限な場合、探針は現在の局所的準安定点 (極小点) にトラップされ続けるが (固着)、ばね (FFM のカンチレバー) を引っ張り続けてエネルギーバリアが消失すると、FFM 探針は隣接準安定点に不連続的にジャンプする (滑り)。一次元トムリンソンモデル (Fig. 1(a)) では、スティック-スリップ運動は試料表面の相互作用エネルギーの二次微分とカンチレバーのばね定数の比率で定義される力学的相転移と解釈できる¹⁰⁾。一定速度で FFM 探針を走査すると、水平力はマクロスケールで見られるようなのこぎり波形を示し (Fig. 1(b))、スティック・スリップ運動が現れるが、マクロ系と同様、固着時に低速滑りが現れている (Fig. 1(c)) ことが分かる。

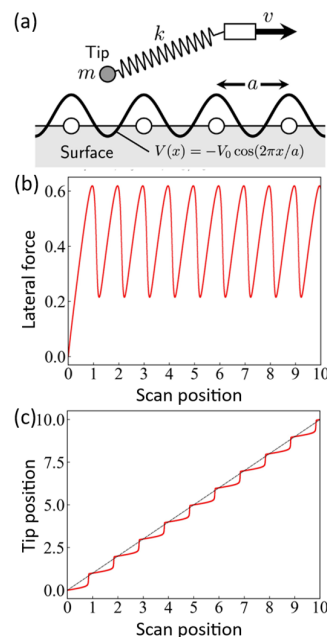


Fig. 1: (a) Tomlinson model, (b) typical sawtooth behavior of the lateral force curve, and (c) the step-like behavior of the FFM tip position.

3. 超潤滑の異方性～グラフェン/C₆₀/グラフェン界面

超潤滑をナノスケールの表面・界面で発現させる方法として、界面の構造を調節することが考えられる。例えば C₆₀ 分子をグラフェン層間にインターカレートして作製したグラファイトフィルム^{5,11)}では、FFM 測定によって 100 nN 以下の荷重領域で、最大静摩擦力（最大水平力）と動摩擦力（平均水平力）の両方が FFM の分解能（数 10 pN）以下でゼロとなる。この薄膜構造をグラフェン/C₆₀/グラフェン界面でモデル化して（Fig. 2(a)左）グラフェンシートと C₆₀ 分子との接触部の整合性が良いところからシートの走査をシミュレートすると、摩擦力はピコニュートンレベルの超低摩擦領域で微小ではあるが有限の値を取り、図に示すように走査方向に依存して著しく変化する異方性（Fig. 2(a)右）を示すことが明らかとなった^{5,11)}。平均水平力がピークを示す箇所では、滑り過程での界面構造は整合的となり、C₆₀ 分子が格子周期でスティック・スリップ運動を示すことが分かった。それ以外の不整合な走査領域では平均水平力は急激に減少し、スティック・スリップ運動によるエネルギー散逸は急激に減少した。

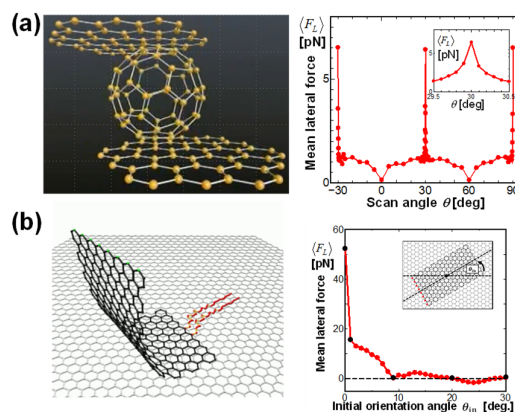


Fig. 2: (a) Graphene/C₆₀/graphene interface and its superlubric anisotropy during the sliding process. (b) Graphene/graphene interface and its superlubric anisotropy during the peeling process.

4. 超潤滑と接触・剥離～グラフェン/グラフェン界面

同様の異方性は、単層～数十層のグラフェンの接触・剥離特性にも現れる。グラフェンシートを FFM 探針に水平に接着して、グラファイト基板に押し込んだ後、剥離させる FFM 測定が行われた¹²⁾。この剥離現象をシミュレートしたところ（Fig. 2(b)左）^{4,13)}、初期過程では単層グラフェンシートは下向きにたわんだ状態で基板と面接触しているが、剥離が進むにつれて面接触領域が減少して、線接触状態、さらには完全な剥離状態へと移行することが分かった。ここでシートの整合性の良い初期配向角度からのミスフィット角度 θ を 0° から 30° まで増加させて不整合の効果を計算したところ、引き剥がし過程で生じる摩擦に、 θ に依存する異方性が生じた¹³⁾。整合性の良い摩擦領域ではピーク領域となり、初期配向からわずかにずれただけでこのピークは急激に崩れ、その後中間状態を経た後、完全に不整合な超潤滑状態に推移することが分かる（Fig. 2(b)右）。整合性の良い $\theta = 0^\circ$ では、シートにかかる水平力曲線は振幅が減衰するのこぎり波形を示しており、このときグラフェンシートはグラファイト基板上で、明確な直線状スティック・スリップ運動を行う。不整合性が強くなる $\theta = 9^\circ$ では、のこぎり波形の振幅は大幅に減少し、シートが小さなスティック・スリップ運動しか行っていないことが分かり、不整合の効果が現れた。

5. 結論

本講演では、層状物質界面のスティック・スリップ運動、異方性、接触との間の関係を議論した。マクロ摩擦でも現れるスティック・スリップ運動はナノスケール超潤滑の ON・OFF と非常に深く関わっており、カンチレバーに接続された探針という力学系の安定性・不安定性が大きく省エネルギー制御に寄与していることが分かった。最近では層状物質界面に現れるモアレ超格子（Fig. 3）に由来する超周期ポテンシャルによる超伝導の発生¹⁴⁾やバルクのバンド構造の変調など、モアレ量子物性の新たな研究が進んでいる。層状物質界面での摩擦・接触問題は、こうした豊富な物性物理現象との関わりを突破口に、新たな研究段階を迎えている。

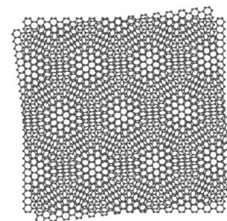


Fig. 3: Moiré superlattice appears at the graphene/graphene stacking interface.

文献

- 1) C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, Phys. Rev. Lett. **59**, 1942 (1987).
- 2) M. Dienwiebel, G. S. Verhoeven, N. Pradeep, J. W. M. Frenken, J. A. Heimberg, and H. W. Zandbergen, Phys. Rev. Lett. **92**, 126101 (2004).
- 3) M. Hirano and K. Shinjo, Phys. Rev. B **41**, 11837 (1990), Surf. Sci. **283**, 473 (1993).
- 4) N. Sasaki, T. Ando, S. Masuda, H. Okamoto, N. Itamura, and K. Miura, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **14**, 204 (2016).
- 5) N. Sasaki, N. Itamura, H. Asawa, D. Tsuda, and K. Miura, Tribol. Online **7**, 96 (2012).
- 6) V. L. Popov, B. Grzempa, J. Starcevic, and M. Popov, Tectonophys. **532-535**, 291-300 (2012).
- 7) N. Kado, C. Tadokoro, and K. Nakano, Tribol. Online **9**, 63 (2014).
- 8) K. Nakano and V. L. Popov, Phys. Rev. E **102**, 063001 (2020).
- 9) G. A. Tomlinson, Philos. Mag. **7**, 905 (1929).
- 10) A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gneco, and E. Meyer, Phys. Rev. Lett. **92**, 134301 (2004).
- 11) K. Miura, D. Tsuda, N. Itamura, and N. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 5269 (2007).
- 12) M. Ishikawa, M. Ichikawa, H. Okamoto, N. Itamura, N. Sasaki, and K. Miura, Appl. Phys. Exp. **5**, 065102 (2012).
- 13) N. Sasaki, H. Okamoto, N. Itamura, and K. Miura, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **8**, 105 (2010).
- 14) Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, Nature **556**, 43 (2018).