

## グラファイトの「欠陥」と「端」

— $\pi$  電子系のナノメーター効果—

藤田光孝・伊神正貫・中田恭子・若林克法・草部浩一\*

筑波大学物質工学系 ☎ 305 茨城県つくば市天王台 1-1-1

\*東京大学物性研究所 ☎ 106 東京都港区六本木 7-22-1

(1997 年 5 月 2 日受理)

Topological Defect and Edge in Graphite  
—Nanometer Effect on  $\pi$  Electron System—

Mitsutaka FUJITA, Masatsura IGAMI, Kyoko NAKADA, Katsunori WAKABAYASHI and Koichi KUSAKABE\*

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305

\*Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received May 2, 1997)

We discuss the  $\pi$  electronic states of a graphite sheet which has topological defects or edges on a nanometer scale. The former is the case that pairs of pentagonal and heptagonal rings are introduced in the hexagonal network of a graphite sheet. In the latter case, we take notice of nanographite, which is a kind of graphite fragment of a nanometer size. Through the whole, we demonstrate how the  $\pi$  electronic states vary under the control of the nanometer topology of the three-coordinated  $\pi$ -electron network in a graphite sheet.

## 1. は じ め に

「表面科学にとってグラファイトとは？」と尋ねると、まず最初に返ってくるのは、「標準サンプルである。」という答であろう。研究室に入った時、あるいは最近なら学部の物理実験で STM を最初に扱う時、とりあえず与えられるのはグラファイトである。へき開しやすく、空気中でも誰でも簡単に原子の像が見られる、ということらしいが、残念ながら理論屋である我々の中で、実際に経験した者はいない。そんなに簡単なら一度直接原子に触れてみたいという気にもなってくる。しかし、その教材のようなグラファイトで、STM 像に超周期構造やモアレパターンが出てきたり<sup>1)</sup>、Giant Corrugation が観測されたり<sup>2)</sup>、何もないはずのところに DNA もどきの像が見えたり<sup>3)</sup>と、そう簡単に全てがわかっている訳ではないようである。

グラファイトの電子物性を考える時、重要となるフェルミ準位付近の電子状態は、その  $\pi$  電子が支配している。周期表で 4 族にある炭素は 4 つの価電子を持つが、

固体の結合形態としてはダイヤモンドの  $sp^3$  と並んでグラファイトの  $sp^2$  結合をとる。これは、同じ 4 族のシリコンには見られない、炭素の極めてユニークな性質と言えるであろう。後者では 4 つの価電子のうち、結合には使われずに残された 1 つが  $\pi$  電子ということになるが、考えてみればそんな変り者の電子を持ちながら、グラファイトが安定に存在することは、全くもって不思議なことである。その放浪癖のある電子が、炭素の中で多種多彩な活躍をする場が最近注目を集めている。C<sub>60</sub> 分子に始まるフラーレンファミリーがそれである。

フラーレン分子は、 $sp^2$  炭素の 6 角形ネットワークに、5 員環が入ることによってできた、閉じた籠状構造をとる。計 12 個の 5 員環の相対配置によって、様々な分子構造が可能となる。カーボンナノチューブは、グラファイトが円筒状に丸まったものであり、多層と単層の両方が確認されている。チューブの端には様々な形のキャップがあり、中には折れ曲がった構造のものもあることが知られている<sup>4)</sup>。7 員環や 8 員環なども含めると、理論的には、ドーナツ状や螺旋状、更には 3 次元に広がるス

ポンジ状フラレンネットワークも可能である<sup>9)</sup>。炭素がナノメータースケールで示し得る芸術作品の可能性は数限りない。

ここでは、そのような多種多様なナノメーター構造体で、いかなる  $\pi$  電子状態が形成されるかに焦点を当てるが、立体的な炭素ネットワークはひとまず置いておいて、表面科学としての対象を意識して、グラファイトの平面ネットワークについて、その「欠陥」と「端」に注目する。前者は  $sp^2$  炭素原子ネットワークにおいて、ボンドの組換えによって挿入された5員環や7員環といった、トポロジカルな欠陥をナノメータースケールで配置したもの、後者はグラファイトが切り刻まれて端を持ち、ナノメーターサイズになったものをイメージして欲しい。これらにおいて、いかに特異な電子構造を  $\pi$  電子ネットワークが形成し得るか、つまりどんなにグラファイト自身とは違ったものがそこに現れるかがテーマである。

## 2. グラファイトの欠陥

### 2.1 グラファイトの5員環と7員環

グラファイトシートの6角形だけのネットワークに、他の多角形が入ったらどうなるだろうか。グラファイトシートの1つの6角形の中心から  $60^\circ$  を取り去って端を繋げると、5角形の廻りを6角形が取り囲むネットワークが、また逆に、余分に  $60^\circ$  を加えると、今度は7角形の廻りを6角形が取り囲むネットワークができる (Fig. 1)。それらが形成する曲面は、前者が円錐、後者が鞍型曲面となる。つまり、炭素の6員環だけからなるグラファイトシートに、6辺より少ないリングを入れると、正のガウス曲率を持つ曲面、多いリングを入れると負の曲面が作られる。フラレン分子は、12個の5員環でちょうどグラファイトシートが閉じたものとも言える訳である。7員環や8員環で負の曲面が加われば、3次元的に広がったより多様な構造が可能となる。

炭素の  $sp^2$  結合によるネットワークを一般のグラフと見て、頂点の数を  $V$ 、辺の数を  $E$ 、そしてその辺が取り囲んでできる面について、 $n$  角形のものの数を  $F_n$  とする。このネットワークの特徴は、1つの頂点から必ず

3本の腕(辺)が出ていることにあるので、 $3V=2E$  が成り立つ。これと一般に成り立つ  $2E=\sum_n nF_n$  と、オイラーの定理を与える関係式  $E-V+\sum_n F_n=K$  より、 $\sum_n (n-6)F_n=6K$  が導かれる。ここで  $K$  はオイラーの指標と呼ばれるもので、球面では2、無限に広がった平面やドーナツ(トーラス面)上では0をとる。6員環の数は、この関係式では消去されることに注意しよう。5員環と6員環からなる一連のフラレン分子は、 $K=2$  の世界で形成されるものであるから、そこでは5員環の数が常に12であることをこの関係式は教えてくれる。

平面上の3配位ネットワークでは  $K$  が0であるが、例えば上で導いた式の左辺で、 $F_5$  は-1、 $F_7$  は+1の寄与を持つため、5員環と7員環がペアとなって6員環ネットワークの中に存在することは、トポロジーとしての平面性には全く影響を与えない。ただ、これはあくまでもトポロジーすなわち、原子ネットワークの繋がりに対して言えることで、実際の幾何学的構造はもっと複雑なものとなる。その例を示そう。

グラファイトシートに様々な多角形欠陥を挿入した影響は、煉瓦積みを考えてとわかり易い。これは6角形が集まってできた伸縮性のあるネット、良く見るのは掛布団カバーかもしれないが、それを横に引っ張れば、Fig. 2 (a) が (b) のように変形することをイメージすれば、双方がトポロジカルには同じであることがわかる。確かにどちらも、各頂点では3つに分岐しているし、(b) のそれぞれの長方形には6つの頂点がある。その中から1

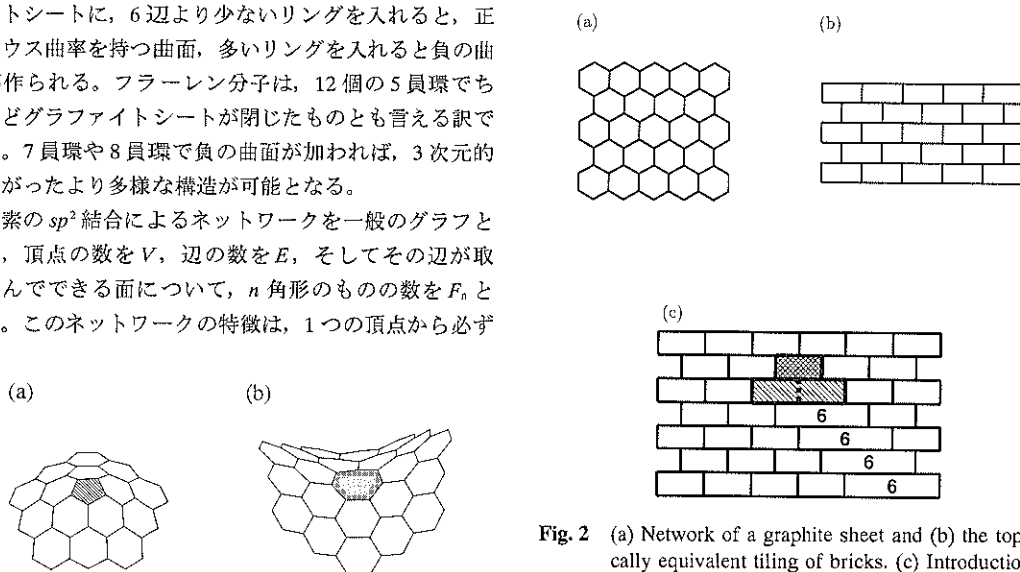


Fig. 2 (a) Network of a graphite sheet and (b) the topologically equivalent tiling of bricks. (c) Introduction of a pair of pentagonal (double hatched) and heptagonal (hatched) rings into a graphite sheet and the resultant dislocation.

Fig. 1 (a) Pentagon ring and (b) heptagon ring in a graphite sheet.

本のボンドを取ってみよう。ボンドを抜いたところには 8 員環ができ、その上下に 5 員環ができる。5 員環 2 つの -1 が、8 員環の +2 と相殺した結果である。では、5 員環と 7 員環 1 つずつのペアではどうなるかという、Fig. 2 (c) のように真中上から 3 段目のボンドを抜いて 2 段目に 5 員環を作った後、3 段目の 7 員環以外は 6 員環だけにするには、4 段目以降も続けて 1 本ずつボンドを抜き続けたいといけな。図中で右下に続く倍の大きさの長方形は、4 段目から下は全て 6 員環である。すなわち、5-7 員環ペアをグラファイトに挿入した場合、その影響は局所的なものではなく一種の転位として線状にシート全体に影響を与えることがわかる。5 員環と 7 員環の間の距離が広がれば、そのずれは比例して大きくなる。この時、並んでいる 6 員環の数が、7 員環側より 5 員環側の方が多くなるので、筒状にすると太いチューブと細いチューブがその両側で接合されたものができる。実際そのような構造がカーボンナノチューブの電顕観察で見つかっているのは面白い<sup>6)</sup>。

つまり、5 員環と 7 員環のペアを 1 つだけグラファイトシートに挿入すると、平面性を保つためにシート全体に歪み加わることになる。しかし逆符合の転位、すなわち逆の配列の 5-7 員環ペアが近くにあれば、それらが互いにうち消しあって局所的な歪みで済む。このことから、5 員環と 7 員環を 2 つずつ局所的に用意すれば、 $sp^2$  炭素の 3 配位ネットワークを壊すこと無しに、その部分の炭素原子密度が大きくなったり、逆に小さくなったりしたネットワークを考えることができる。この場合の安定構造は大変興味あるところであるし、実際この種の欠陥がグラファイト面に存在する可能性は十分考えられるものであろう。また、そんな場合にどんな STM 像が得られるかも興味深し、様々なグラファイトの STM 像の怪とも、結構関連しているかも知れない。

## 2.2 アズピレン欠陥と電子状態

5 員環と 7 員環を、元のグラファイトシートと同じ原子数のまま、挿入することも可能である。Fig. 3 (a) に示されるように、ボンドの 1 つを捻ったものと考えればわかり易い。このトポロジカルな欠陥を、5 員環と 7 員環の部分構造を持つ分子の名を借りて化学風に、アズピレン欠陥と呼ぶことにする。

グラファイトシート中のアズピレン欠陥は、Fig. 3 (b) を見る限り 5 角形、7 角形ともいびつな形をしているので安定性が気になる。この欠陥が、巨大球状フラーレン分子や、円筒状チューブのような曲面を持った構造で、現実に安定に存在するという議論は既にある<sup>7)</sup>。更に平面ではどうなるかを、実際に構造最適化を第一原理計算に依って行くと<sup>8)</sup>、Fig. 3 (c) に示されるように廻りが

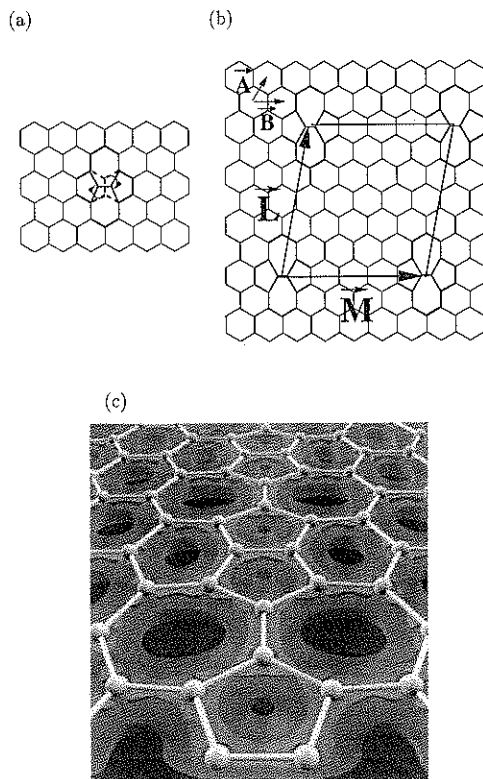


Fig. 3 (a) Azupylene defect in a graphite sheet. (b) Periodical arrangement and geometrical parameters. (c) Optimal structure of the graphite sheet with azupylene defects.

少しずつ歪むことによって、全体的には平面性を保ったまま全て正多角形で構成されたに近い構造が得られる。このことから、これらは、非常に現実的な欠陥であることが伺い知れる。我々はこのアズピレン欠陥がグラファイトシート中に周期的に並んだとして、その  $\pi$  電子状態がどう影響を受けるかを、簡単な強結合モデルを用いて調べてみた<sup>9)</sup>。

一口に周期的と言っても様々な配列を考えることができるが、とりあえずここでは Fig. 3 (b) のように単位胞が平行四辺形になるよう、アズピレン欠陥を同じ向きで配置した場合を見てみる。この場合構造の幾何学的パラメータはベクトル  $\vec{L}$ ,  $\vec{M}$  の 2 つとなる。これらのベクトルによって規則的に電子状態が分類されることを以下に示すが、その前にキーワードを 1 つ説明しておく必要がある。我々が呼ぶところの、「ケクレ規則」である。まずグラファイトシート上に仮想的に Fig. 4 (a) のような結合交替 (太線を二重結合とみなす) を考える。これはグラファイト同様 3 回軸を持つ最も単純なパターンである。このとき、グラファイトの 6 角格子は A, B,

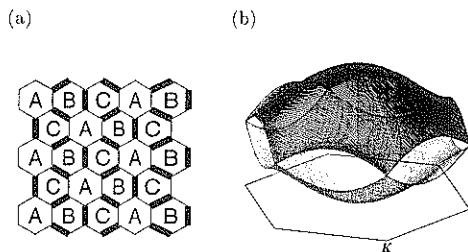


Fig. 4 (a) Kekulé pattern on a graphite sheet. (b) Band structure of a graphite sheet.

Cに示される3副格子に分かれる。グラファイトの6角形同士を結ぶベクトル $\vec{V}$ が、同じ副格子間を結ぶ時、このベクトルは「ケクレ規則」を満たすと呼ぶことにする。これは、 $\vec{V}=m\vec{A}+n\vec{B}$  ( $\equiv(m, n)$ ) ( $m, n$ は整数、 $\vec{A}$ と $\vec{B}$ は基本格子ベクトル)とあらわす時、 $m-n$ が3の倍数になる場合に対応する。グラファイトシートが丸まって円筒状になったカーボンナノチューブの電子状態は、その円周を決めるベクトルによって、金属か半導体になることが知られているが、上の言葉を使えば、チューブは円周ベクトルがケクレ規則を満たすときは金属的、そうでなければ半導体的になると言える。5員環と7員環、あるいは4員環と8員環を含んで螺旋状になったチューブの電子状態の分類でも、このケクレ規則が全てを決めることがわかっている。3配位ネットワークの $\pi$ 電子状態を考える上で、切るに切れない役者である。

グラファイトシートの $\pi$ バンドは、Fig. 4 (b)に示されるように、上下2枚のバンドが、6角形の第1ブリルアン域の頂点にあたるK点で1次の分散で接し、電子状態としては下のバンドだけに電子が詰まった、いわゆるゼロギャップ半導体となることが知られている。Fig. 3 (b)のアズピレン欠陥の場合はどうなるかを簡単な強結合モデルで調べると、2つのベクトルともケクレ規則を満たす場合は金属、そうでない少なくとも1つが満たさない場合はゼロギャップ半導体、というようにまとめることができる。もう少し詳しく説明すると、前者の場合は、そのベクトルで決まる超格子のブリルアン域でグラファイトシート自身のバンド構造を見ると、K点がちょうど $\Gamma$ 点に移され、欠陥を入れるとフェルミ準位でバンドがパラボラ的な分散を持って上下に接し、金属状態となる。Fig. 5 (a)の真中にある2枚の接したバンドの下1枚までが占有バンドである。一方、ゼロギャップ半導体になる場合は、フェルミ準位近傍の電子状態に限れば、点接触の位置が少し移動する以外は、グラファイトシートの場合とほとんど変わらない。Fig. 5 (b)で、真中の2枚のバンドがクロスしているところがそれである。両方の場合に共通する変化としては、一番低い

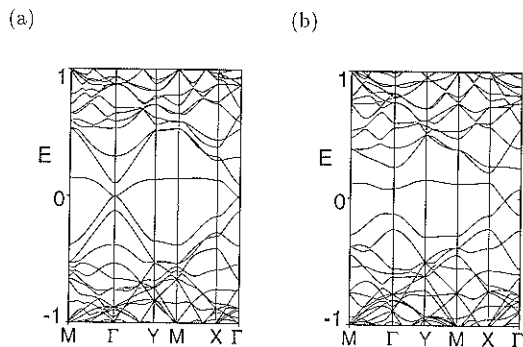


Fig. 5 Band structure when (a)  $\vec{L}=(-3, 6)$  and  $\vec{M}=(9, 0)$ , (b)  $\vec{L}=(-4, 8)$  and  $\vec{M}=(7, 0)$ .

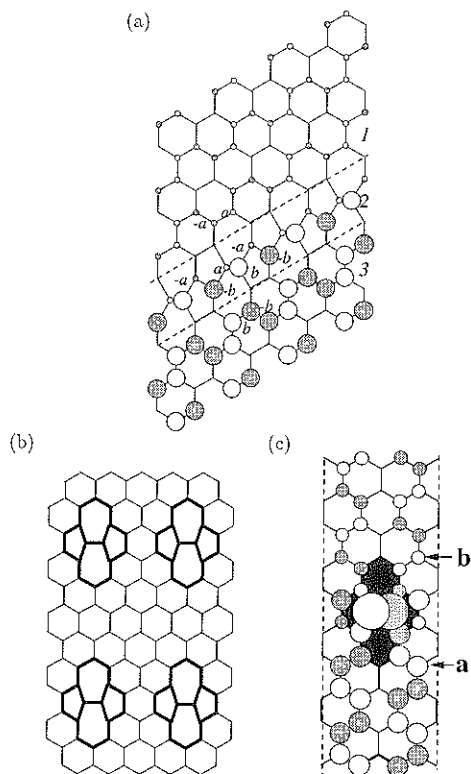


Fig. 6 (a) Graphite sheet with an azulopyrene defect line. (b) Arrangement with  $\vec{L}=(3, 0)$ . (c) Wave function in the flat band. (see text.)

非占有バンド (LUMO バンド) の上端がほとんどフラットになることで、フェルミ準位より少し上に状態密度のピークができることが挙げられる。この状態は、主にアズピレン欠陥付近に局在している。

もう1つ興味深いのは、アズピレン欠陥がある特殊な配置をするとき、ブリルアン域の一部の対称線上において、LUMO バンドが  $E=0$  でフラットになる場合がいく

つか見つかったことである。これは化学で言う非結合軌道 (Non-Bonding Orbitals; NBO), もっと簡単に言うとゼロ固有値問題である。その1つは, Fig. 6 (a) に示すように, アズピレン欠陥を一直線に繋げたものを周期的に並べたもので, 図の縦の方向にフラットバンドができる。欠陥列の上と下の領域で, 欠陥列と平行に鎖状に並んだ波動関数の振幅を  $a$  と  $b$  として, 任意の場合について固有値ゼロの状態を与えることができるのが味噌である。もう1つは, 金属になる場合の中で Fig. 6 (b) のように1つのベクトルが  $(3, 0)$  となる時である。この場合上下の方向に対応する  $\Gamma$  点からの対称軸上で, フラットなバンドができる。この状態の波動関数は六角形が集まったところでは, 縦に鎖状に繋がった間にノードが入るという構造をとるが, アズピレン欠陥のところでは大きさの任意に異なる係数でつながっている (Fig. 6 (c))。このことは任意の波数で固有値ゼロの解を構築できることを意味し, このためフラットバンドが現れるのである。このアズピレン欠陥の特異なトポロジ的性質を利用すると, フラットな LUMO バンドを持つラダーポリマーを, ノードのところでは切れば作ることができる。ポリペリナフタレンのナフタレン部分に, ある間隔で欠陥を入れればよい。どんな励起子効果が考えられるかが面白いであろう。周期的ではなくランダムに入れても, LUMO レベルに欠陥の数と同じだけの縮退状態が現れる。

### 3. グラファイトの端

#### 3.1 ナノグラファイトとエッジ状態

フラーレン分子もカーボンナノチューブも, ナノメータサイズでの  $sp^2$  炭素の閉じたネットワークであるが, それらのネットワークトポロジーの多様性が,  $\pi$  電子状態にグラファイトとも芳香族分子とも異なる面白さを与えることが議論されてきた。この  $\pi$  電子系における様々なナノメータ効果を考える時, 忘れてはならないもう1つの役者は「端」である。ベンゼンを数百, 数千と縮合させた巨大共役芳香族分子, また逆にグラファイトを微塵切りにした断片で, フラーレン同様ナノメータサイズを持つものを, 「ナノグラファイト」と呼ぶことにする。分子とバルクの間中に位置するこのナノグラファイトは, 単にその両端の内挿線上にあるのではなく, それらとは全く異なる顔を持つ電子系を構成し得る, まさしくグラファイトのメソスコピック系と言える新しい物質群とみなせることを, 以下に簡単に解説する。

ナノグラファイトの特徴は, 端にある炭素原子とバルクの環境にある炭素原子の数が, 同程度であるという点である。その意味で, 芳香族分子の炭素原子はほとんど

端にあるが, グラファイトシートでは端は無視される。これはその共役  $\pi$  電子系のネットワークについても, 当然言えることである。端のダングリングボンドは, 全て水素で終端されているとする。ナノグラファイトの電子状態にとって重要な要素に, そのサイズともう1つ「端」の形状がある。グラファイトの軸に対する切口として,  $30^\circ$  の角度の違いで2種類のものができるので, グラファイトから1次元リボンを切り出す場合, Fig. 7 に見られる典型的な2つのタイプのものができる。形に倣ってそれらを, armchair リボン (a), zigzag リボン (b) と呼ぶことにし, その電子状態をバンド構造の違いから見てみよう<sup>10)</sup>。

armchair リボンでも zigzag リボンでも, 幅が十分に広いとバンド構造はグラファイトシートと変わらなくなるはずである。したがって, それらの1次元バンド構造は, Fig. 4 (b) のグラファイトシートのバンドを, それぞれのリボンの軸に対応する方向, すなわち armchair リボンなら  $\Gamma$  点から  $K$  点の中点, zigzag リボンなら  $K$  点を

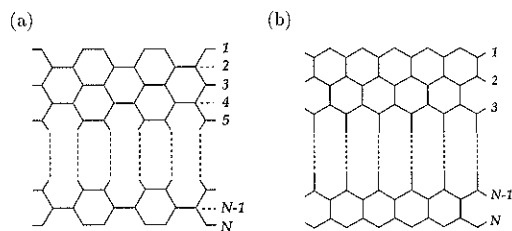


Fig. 7 Skeletons of (a) armchair and (b) zigzag ribbons.

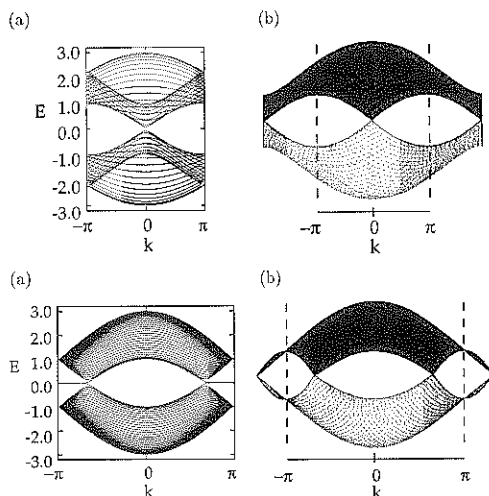


Fig. 8 (a) Energy Band of armchair ribbon with  $N=30$  and (b) the projected band structure of Fig. 4 (b) onto an armchair axis. (c) Energy Band of zigzag ribbon with  $N=30$  and (d) the projected band onto a zigzag axis.

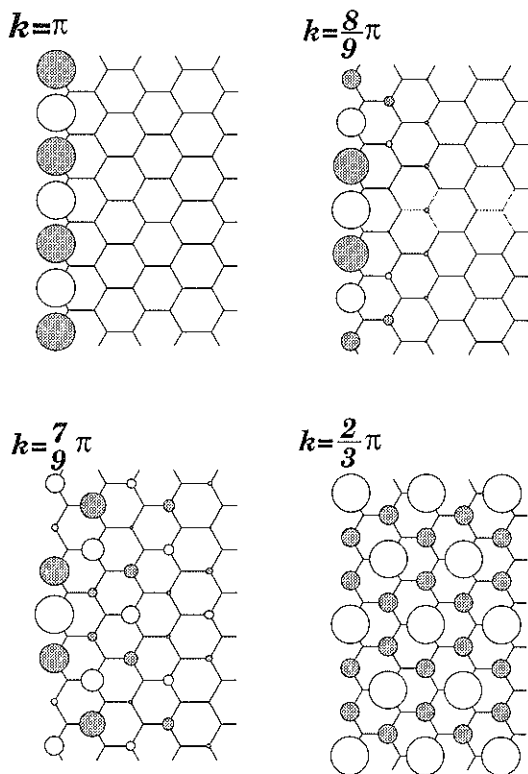


Fig. 9 Wave functions of the flat band for a semi-infinite graphite sheet with a zigzag edge.

向かった軸に対して、垂直に射影したものになると予想される。実際それぞれの射影図とバンド計算の結果を比べてみると (Fig. 8), 例えば  $K$  点付近での1次の分散が, armchair リボンでは波数 0, zigzag リボンでは  $\pm 2\pi/3$  にほぼ形成されており, 全体として概ね予想通りである。しかし, 決定的に異なる点が1つある。それは zigzag リボンにおいて  $k=\pi$  付近に平坦なバンドが, フェルミ準位すなわち  $E=0$  近傍に出現することである。armchair リボンではそのようなバンドは全くない。

この  $E \approx 0$  に形成される特異な電子状態の起源は, zigzag 端を持つ半無限グラファイトシートを考えると, 波数  $2\pi/3 \leq |k| \leq \pi$  の領域だけで, 端を起点として解析的に構築される  $E=0$  の NBO として理解することができる<sup>11, 12)</sup>。そのいくつかの例を Fig. 9 に示した。グラファイト格子は, A と B の2つの副格子に分けることができるが, 端の2配位サイトを含む方を A 副格子とすると, この解で軌道係数を持つのは A 副格子だけである。 $k=\pi$  では zigzag 端の2配位サイトにのみ完全に局在していた波動関数が,  $k$  が  $\pi$  からずれると指数関数的に減衰しながらリボン内部へ浸透していき,  $k=2\pi/3$

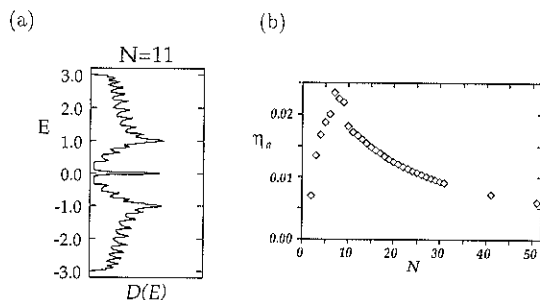


Fig. 10 (a) Density of states of the zigzag ribbon when  $N=11$  and (b) the peak height of the density of states  $\eta_e$  vs ribbon width  $N$ .

でリボン全体に一樣に広がる様子がわかる。以後この状態をエッジ状態と呼ぶことにする。両側に端のある zigzag リボンでは, 一方の端から浸透した解ともう片方から浸透してきた解とが, リボン内部で干渉するために, 波数が  $\pi$  からずれたところでの状態は, 厳密には  $E=0$  にならない。 $k=2\pi/3$  に近い状態ほどエッジ状態の面内への浸透長が長いので, 干渉によってその間に大きなギャップが開く。リボンの幅が広くなるにしたがって干渉は小さくなり, よりフラットなバンドが  $E=0$  近傍に形成される。このほとんどフラットなバンドの存在は, 当然フェルミ準位近傍で状態密度  $D(E)$  に局所的なピークを与える (Fig. 10 (a)) ので,  $|E|$  に比例した  $D(E)$  を持つグラファイトシートとは, 明らかに異なった電子物性が期待される。

この zigzag リボンのフェルミ準位近傍に形成される, 端付近に局在した特異な電子状態を, 以後「エッジ状態」と呼ぶことにする。注意して欲しいのは, このエッジ状態は普通言う表面状態とは本質的に異なったものであるということである。確かにグラファイトシートを切り取ってできる端, すなわち表面, に現れる状態という意味では, これも一種の表面状態と言えるかも知れない。しかし, 結合が切れてできるダングリングボンドが表面電子状態を作るシリコン表面などとは異なって, ここでは水素で完全に終端された端を想定しているので, それらのフェルミ準位近傍への影響は無視される。端を感じるのは, グラファイトのフェルミ準位近傍の電子状態を担っていた共役  $\pi$  電子系である。その  $\pi$  電子が, zigzag という特定の形状の端においてのみ形成する局在状態が, エッジ状態なのである。その意味でこのエッジ状態は, トポロジに起因する, 明らかに区別すべき表面状態であろう。実際 armchair 端や正方格子で端を作っても, このようなエッジ状態は出てこない。

エッジ状態がフェルミ準位に作る状態密度  $D(E)$  のピークの高さは, エッジ状態の存在を定量化する尺度

としてみることができる<sup>12)</sup>。全状態数で規格化した  $D(E)$  での、ピークの高さ  $\eta$  の幅に対する変化を示したのが Fig. 10 (b) である。リボンの幅が狭い時には、幅を広げるほど真中のバンドがよりフラットになることでピークの高さが増す。しかしエッジ状態に寄与するのはその2枚のバンドだけであり、リボンの幅が更に広がると、それ以外のバンドの枚数が増え、 $1/N$  でエッジ状態の寄与は減少する。その結果  $N=7$  程度の幅、すなわちリボンが数 nm の幅を持つ時にエッジ状態の寄与が最大となる。あまり幅が狭いと、リボン内部に浸透するエッジ状態が形成されないの、ある程度の幅がどうしても必要なのである。つまりエッジ状態は、ナノメーターのサイズを持つナノグラファイトでのみ、顕著に観測され得る状態であると言える。armchair 端と zigzag 端が混じった一般の形状の端でも、数個程度の zigzag サイトが集まれば、エッジ状態が STM などで観測され得る程度には形成される。

エッジ状態が作るフェルミ単位での状態密度でのシャープなピークは、この系が極めて強いフェルミ不安定性を持つことを予想させる。まず考えられるのは、電子格子相互作用を通じて格子歪みが起こり、エッジ状態が壊されてしまうことである。しかし、エッジ状態が一方の副格子だけに状態を持つという、特殊なものであることを反映して、面内歪みに対する1次元金属としてのパイエルス不安定性を zigzag リボンは示しにくいことがわかっている<sup>13)</sup>。また面外歪みに対しても、炭素の  $sp^2$  と  $sp^3$  の間の障壁が大きく、平面性が保たれると考えられる。そうすると次に問題となるのは電子間相互作用であるが、分子場の範囲で計算すると、端に強磁性的(正確にはフェリ的)に揃った磁性解が得られる<sup>11)</sup>。もちろん揺らぎの問題や層間の効果など、詰めないといけない問題は多いが、ナノグラファイトがどんな磁性的挙動を示すかも、大変興味を引く問題であると言える。

### 3.2 ナノグラファイトの作製

最後に、実験する上でナノグラファイトとしての対象となる系を考えてみよう。活性炭は、グラファイトを切り刻んでバラバラにして、表面積を稼いだ系である。中にはグラファイトを数 nm のレベルまで小さくして、 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の比表面積を持ったスーパー活性炭も最近登場している<sup>14)</sup>。これらはまさしくナノグラファイトで構成されたものと言えるであろう。また最近カーボンナノチューブの中に、グラファイト断片が張子状やロール状になってきたものもあることが実験的に示唆されている<sup>15)</sup>。このような欠陥チューブは、それ自身がナノメーターサイズであることから、ナノグラファイトの仲間に当然入るであろう。基本的にフラーレンの住む煤の世

界は、ナノグラファイトの世界でもあるはずである。ただ、これらのナノグラファイトは、端の形状やサイズを制御するという段階からは、残念ながら程遠い。しかし最近、積極的にそれらを制御しながらナノグラファイトを合成しようという試みが始まっている。そのいくつかを紹介しよう。

その1つは、ナノメーターサイズのダイヤモンド結晶を蒸し焼きにして、グラファイト化する試みである<sup>16)</sup>。爆薬による衝撃圧縮法で作った 50 Å 程度でサイズの揃ったダイヤモンド微結晶を熱処理すると、同じくらいのサイズで数層重なった、グラファイト微結晶が合成される。その帯磁率の測定で、グラファイトとは違った常磁性的な上げ底が実際観測されていることから、 $\pi$  電子がフェルミ単位でかなり大きな状態を持つことが示唆されており、エッジ状態との関連が期待されている。もう1つ、まさに表面科学のアイディアを用いた注目すべき試みがある。それは、固体表面上に1層だけ成長させたグラファイトを、微塵切りや織切りにする試みである。様々な固体表面上の単層グラファイトについては、既に早稲田大の大島氏らによって、詳細な研究が行われている<sup>17)</sup>が、その中で基板表面にステップ端があると、単層グラファイトはそこで切れることがわかっている<sup>18)</sup>。ということは、制御されたステップ端を持つ基板を用意すれば、それに応じた形の単層グラファイトの断片が得られることになる。例えば、固体表面を高指数面で切り出せば、ステップ端が平行に並んだ微斜面 (vicinal surface) が得られる。それを基板に用いれば、グラファイトリボンの作製も夢ではない (Fig. 11)。実際大島氏らによって、この試みが進んでいる。ただこの方法では、ナノグラファイトのサイズの制御は可能であるが、端の形状まではコントロールできない。

グラファイトを成長させた時、果たしてどういう端が好まれるか、これはフラーレン分子の成長過程の解明と同レベルの問題であろう。安定化エネルギーの観点からすると、zigzag 端より armchair 端の方がフェルミ単位に余分な状態がない分、より安定であることは明らかであ

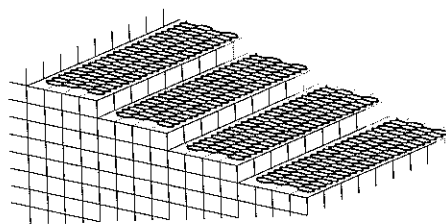


Fig. 11 Schematic picture of monolayer graphite ribbons formed on a vicinal surface.

る。反応性から考えても zigzag 端は活性であり、それは攻撃されて壊され易いことを意味するかも知れない。しかし既に報告されている、固体表面に成長したグラファイトのかけらを STM によって捉えた像を眺めると、驚いたことに zigzag 端がハッキリと現れていることがわかった<sup>18, 19)</sup>。グラファイトの結晶成長とエッジ状態の関連など、興味が尽きることはない。また実際にグラファイトリボンが基板表面で合成された場合、その方向性やサンプルの評価として有効な手段の1つはフォノン分光であるが、グラファイトリボン系について簡単なバネモデルで格子振動を調べてみると、電子系のエッジ状態に対応する表面フォノンモードは、armchair リボンと zigzag リボンの両方で出現し得ることがわかった<sup>20)</sup>。非常に興味深いのは、置換基などによる端の環境のコントロールを想定して、例えば端のサイトの質量を変化させていくと、表面フォノンの変化の仕方が2つの端の場合で定性的にはっきり異なることである。端のトポロジーの違いが単に電子系だけでなく、様々な物性に面白い影響を与える可能性を強く感じる。ナノグラファイトが、グラファイトのメゾスコピック系として、新しい炭素の発展性を切り開いていくことを期待したい。

## 謝 辞

この解説の執筆を推めて下さった、名大理 関 一彦先生に感謝します。また、本研究に関し多くの貴重な議論と助言をして下さった、東工大理 榎 敏明先生、早大理工 大島忠平先生、お茶大理 細矢治夫先生、信州大工 遠藤守信先生、物質工学研 中山敦子氏、北大工 水野誠司氏、阪大基礎工 安食博志氏、筑波大物工 常次宏一氏、京大基研 M. Sigrist 氏、NEC 基礎研 日浦英文氏、筑波大物質 岡崎 誠先生、重川秀実先生に感謝します。この研究は、文部省科学研究費重点領域研究「カーボンアロイ」の援助を受けていることを付記します。

## 文 献

- 1) J. Xhie, K. Sattler, M. Ge and N. Venkateswaran: Phys. Rev. B **47**, 15835 (1993); M. Kuwabara, D.R. Clarke and D.A. Smith: Appl. Phys. Lett. **56**, 2396 (1990); V.J. Cee, D.L. Patrick, T.P. Beebe, Jr.: Surf. Sci. **47**, 15835 (1993).
- 2) J.M. Soler, A.M. Baro, N. Garcia and H. Rohrer: Phys. Rev. Lett. **57**, 444 (1986).
- 3) C.R. Clemmer and T.P. Beebe, Jr.: Science **251**, 640 (1991).
- 4) 解説として, S. Iijima: MRS Bull. **19**, 43 (1994).
- 5) 解説として例えば, 藤田光孝, 吉田満帆: 日本物理学会誌 **50**, 945 (1995); 藤田光孝, 吉田満帆: 固体物理 **30**, 567 (1995).
- 6) S. Iijima, T. Ichibashi and Y. Ando: Nature **356**, 776 (1992).
- 7) H. Terrones and M. Terrones: Fullerene Sci. Technol. **4**, 517 (1996).
- 8) K. Kusakabe, K. Wakabayashi, M. Igami, K. Nakada and M. Fujita: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **305**, 445 (1997).
- 9) M. Igami, K. Nakada, M. Fujita and K. Kusakabe: Czech. J. Phys. **46**, 2715 (1996).
- 10) より詳細な解説として, 藤田光孝, 若林克法, 伊神正賢, 中田恭子, 草部浩一: 固体物理 **32**, 179 (1997); 中田恭子, 藤田光孝: 表面 **34**, 237 (1996).
- 11) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996).
- 12) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).
- 13) M. Fujita, M. Igami and K. Nakada: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1864 (1997).
- 14) 金子克美: 固体物理 **27**, 403 (1992).
- 15) O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez and S.H. Glarum: Science **263**, 1744 (1994); S. Amelinckx, D. Bernaerts, X.B. Zhang, G. Van Tendeloo and J. Van Landuyt: Science **267**, 1334 (1995).
- 16) O.E. Andersson, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi and M. Yoshikawa: 日本物理学会第52回年会講演概要集 31 pR 3 (1997) p. 175.
- 17) 大島忠平, 井藤浩志, 市ノ川竹男: 固体物理 **26**, 131 (1991); 長島礼人, 大島忠平: 表面科学 **14**, 486 (1993).
- 18) A. Nagashima, H. Itoh, T. Ichikawa, C. Oshima and S. Otani: Phys. Rev. B **50**, 4756 (1994).
- 19) T.A. Land, T. Michlerly, R.J. Behm, J.C. Hemminger and G. Comsa: Surf. Sci. **264**, 261 (1992).
- 20) M. Igami, M. Fujita and S. Mizuho: Appl. Surf. Sci. (in press).

1) J. Xhie, K. Sattler, M. Ge and N. Venkateswaran: Phys. Rev. B **47**, 15835 (1993); M. Kuwabara, D.R. Clarke and