カーボンナノチューブ/カーボン60ナノ結晶 複合体の組織と変形挙動

葛 巻 徹 林 卓哉[†] 市野瀬英喜
宮澤薫一 伊藤邦夫 石田洋一^{††}

東京大学大学院工学系研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 4 (1997), pp. 319-325

Structure and Deformation Behavior of Carbon Nanotubes Reinforced Nanocrystalline C60 Composite

Toru Kuzumaki, Takuya Hayashi[†], Hideki Ichinose,
Kun-ichi Miyazawa, Kunio Ito and Yoichi Ishida^{††}

Department of Materials Science, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113

Carbon nanotube reinforced nanocrystalline C60 was prepared at room temperature by drawing the composite sheathed in silver tube. Fine structures of the composite were examined by high resolution electron microscopy (HREM) and the mechanical properties by conventional tensile tests.

HREM observation shows that carbon nanotubes in the composite are defect free and aligned well in the direction of the wire. The stress-strain curve of the composite wire de-sheathed by evaporation of silver through heat treatment gives approximately 20 times increase in the fracture stress over that of polycrystalline C60 with higher fracture strain (over 10%). The fracture surface of the wire shows that nanotubes were pulled out but not fractured.

TEM observation of interface structure of C60 vapor deposited nanotubes as well as pull-out tests were performed of C60 single crystals vapor-deposited on single high elasticity carbon fibers which have similar surface structure as nanotube to examine the origin of the large elongation of the composite. It has been inferred that shear deformation takes place in the carbon fiber/C60 single crystal interface with little deformation of matrix but without fracture of the fiber and that the pull out was mainly caused by the shear deformation, which was probably made possible by a weak interaction between graphitic basal plane and C60.

The experiments lead us to a new concept of a ductile C/C composite.

(Received October 21, 1996)

Keywords: carbon nanotube, carbon 60, plastic deformation, composite, interface structure, transmission electron microscopy, raman spectrum, mechanical property

I. 緒 言

近年、カーボン60やカーボンナノチューブ等の球殻状や円筒状構造をもつ新炭素物質が注目されている。これらの物質がもつ高次構造に起因して電子物性や化学反応性などに幾つもの興味深い性質が期待されるからである⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。ここではしかしこれら新炭素物質を構造材料として利用することを考え、両者の力学的性質を問題とする。

カーボン60は炭素原子60個がサッカーボール型の構造をとる巨大分子であり、室温で各々の分子を格子点とする面心立方晶を形成する。結晶化したカーボン60は通常の面心立方金属と同様なすべり系を持ち、塑性変形により加工硬化す

る⁽⁶⁾⁽⁷⁾。一般に炭素系材料は比強度、弾性率が高く、この面では構造材料として優れた性質を示すが、共有結合性に由来する硬くて脆いという負の力学的性質の克服が課題である。したがって、カーボン60結晶の持つ塑性変形性は貴重で、従来の炭素材料にはない新しい用途が拓かれる可能性がある。

一方、カーボンナノチューブは黒鉛を特徴づける面状の炭素原子の六員環網目を筒状に丸めその両端を五員環構造を配して半球状に閉じた構造をとる。カーボン60を半分に割ってその間に六員環網目の円筒を挿入したと考えてよい。ナノチューブは既存の炭素繊維と比べ結晶としての完全性が高く、その構造は一種のひげ結晶と見なすことができる。ナノチューブに関するシミュレーション計算からは極めて高い弾性率が理論的に予測された⁽⁸⁾。ところが、先に著者らは、このナノチューブに座屈を伴う特異な様式の塑性変形能を発見し⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、炭素系繊維材料としての応用に新たな可能性を見

[†] 東京大学大学院(Graduate Student, The University of Tokyo)

^{††} 現在：九州工業大学工学部物質工学科(Now at Kyushu Institute of Technology)

出した。このナノチューブを強化繊維としてカーボン60結晶に複合した材料は、両者の変形特性から、引き抜きという塑性加工による製造が可能であると期待される。これによって、塑性変形能を示す新しいタイプの炭素系複合材料を創製できる可能性がある。

本研究では、ナノチューブを繊維強化相とし、カーボン60をマトリックスとしたカーボンナノチューブ/カーボン60結晶複合体を作製し、その界面微細組織と力学的性質を評価することにより、新炭素材料製造に途を拓くための基礎的知見を得ることを目的とした。

II. 実験方法

1. ナノチューブ、カーボン60ナノ結晶の作製

本研究で使用したナノチューブおよびカーボン60はヘリウム雰囲気中(5.3 kPa)で炭素棒(99.99%)をアーク放電(25 V, 300 A)させることにより作製した。ナノチューブは陰極堆積物中に、カーボン60はアーク放電によって生じたすすの中に含まれている。ナノチューブは陰極堆積物中の特に筋状に生成した組織の表面に多数生じている。本研究では筋状組織のみを採取し、エタノールに浸漬後、超音波を印加することにより表面のナノチューブを液中に分散させ、上澄み液としてこれを回収した。最終的に得られる試料はナノチューブ(平均長さ: 約2.1 μm , 平均直径: 約15 nm)を約60 vol%含有している。一方、カーボン60は他のフラーレン類とともにトルエンによって抽出し、液体クロマトグラフィー(UV-8011, 東ソー製)によって分離・精製した。粉末として得られたカーボン60をガス中蒸発法により極微細結晶化し、これをマトリックス素材とした。ヘリウム圧1.3 kPaで作製した極微細結晶(ナノ結晶)の平均粒径は約50 nmである。

2. バルク複合体の作製とその界面組織および力学的性質の評価

エタノール中で超音波を印加する湿式混合によりナノチューブの複合量を40 vol%とするカーボン60ナノ結晶との混合粉末を作製した。計量はナノチューブとカーボン60の密度をそれぞれ2.0 Mg/m^3 , 1.68 Mg/m^3 と見積って行った。混合粉末を真空恒温炉で乾燥させた後、銀シースに充填し、室温・大気中でFig. 1に示した手順で引抜加工した。引抜加工で線材の最終径を小さくすることによりナノチューブの配向を向上させた。また、作製した試料は真空中(1.3 Pa)での加熱処理(1243 K, 54 ks)により、銀シースを除去し、複合試料のみが得られるようにした。複合試料の力学的性質は、室温・大気中での引張試験により評価した。引張試験はインストロン型超微小引張試験機(オートグラフ AGS-D, Type-III, 島津製作所製)を用い、Fig. 2に示したように6本の複合体試料を並べて有機系接着剤で支持板に固定したものを試験片として行った。クロスヘッド速度は8.3 $\mu\text{m}/\text{s}$ と

Fig. 1 Processing scheme of carbon nanotube/carbon60 composite.

Fig. 2 Schematic diagram of the tensile test specimen.

し、歪みはクロスヘッドの変位から求めた。

複合組織の構造はラマン散乱分光分析(Ga-505)および透過電子顕微鏡(TEM, JEM-200CX)を用いて評価した。ラマンスペクトルの測定は試料の損傷を防止するため極微弱光励起により行った。測定条件は励起光: 514.5 nm, レーザー入力: 0.1 mW/1 $\mu\text{m}\phi$ である。

3. 単繊維複合体の作製とその界面組織および力学的性質の評価

繊維/マトリックス界面の力学的特徴に関する知見を得るため単繊維複合体を作製し、構造と強度の両面から検討を行った。1本のナノチューブを内包するカーボン60試料は、ナノチューブ上にカーボン60結晶を直接気相成長させることによって作製した。ナノチューブをカーボン60粉末とともに石英ガラス管中に真空封入し、炉内の温度勾配(873~723 K)を利用してナノチューブ上に結晶成長させた。ナノチューブ/カーボン60界面の微細組織観察はTEMを用いて行った。また、本実験では炭素繊維上にカーボン60粗大晶を成長させた試料も同様にして作製し、プルアウト試験による荷重-変位曲線の測定から、界面せん断応力を見積った。炭素繊維は配向性の高いピッチ系高弾性炭素繊維(弾性率: 700 GPa, 繊維径: 約10 μm , 東燃製)を用いた。プルアウト試験は引張試験と同じ条件で行った。Fig. 3に試験装置の概観を示した。

Fig. 3 Schematic diagram of the pull-out tester.

Ⅲ. 実験結果

1. 引抜加工で作製した複合強化試料の微細組織と力学的性質

(1) 組織配向

Fig. 4 は引抜加工によって作製したナノチューブ/カーボン60複合体の断面 SEM 写真である。直径 $100\ \mu\text{m}$ の線材中に複合体が7芯作製されている。断面減少率は約 99.97% である。銀シース部分を硝酸で溶解し薄くした後に試料を引張り破断させ、その先端部を TEM 観察した。複合体中では加工によって変形したナノチューブが観察されたものの、折損によるアスペクト比の減少は認められず、また、Fig. 5 に示したように線径を細く絞ったため引抜方向に良く配向した組織となっていた。

(2) 加熱によるマトリックスの組織変化

カーボン60結晶は高温での加熱に対してはあまり安定ではなく、大気中では約 853 K で昇華する。しかし、本実験のように周りを銀によって包み込んだ状態では昇華点以上の温度に加熱してもマトリックス部は安定して存在していた。加熱処理により銀シース部を蒸発させた後も、複合体は成形時の形状を維持していた。Fig. 6 にその SEM 写真を示した。この複合体のマトリックス部についてラマンスペクトルの測定による構造評価を行った。比較のためにグラファイト、ダイヤモンド、カーボン60結晶についてもそれぞれ測定を行った。Fig. 7 に示したように $1470\ \text{cm}^{-1}$ 付近にカーボン60結晶によるピーク成分が僅かに認められ、熱処理後もカーボン60が残存することが確認できた。しかし、グラファイトとダイヤモンドに相当する位置に幅広いスペクトルが観測され、加熱処理により、カーボン60結晶が部分的に相変態したことを示していた。このことは Fig. 8 に示した TEM 観察でも示唆されており、カーボン60結晶の(111)面と非晶質相が観察された。

Fig. 4 Cross sectional view of the drawn composite wire.

Fig. 5 Transmission electron micrograph of the composite. Carbon nanotubes were aligned along the longitudinal direction of the composite wire.

(3) バルク複合強化試料の引張特性

Fig. 9 に本実験で得られた試料の応力-歪曲線を示した。試料は室温で10%以上の伸びを示し、破断強度はカーボン60多結晶体のその約20倍に当たる 18 MPa を記録した。弾性変形領域は明確ではなく、はっきりとした降伏点は見出すことができなかった。試料の破断は最大荷重点に達した直後に起きた。その破面は Fig. 5 に示したものと本質的に同じである。ナノチューブはすべて引き抜けており、破断は認められなかった。また、複合体のネッキングは観察されなかった。本実験で得られた破断強度および歪はそれぞれ 12~30 MPa, 8~20% であり、4本の試験片の平均は 17 MPa, 11% であった。

Fig. 6 Scanning electron micrograph of the composite wire heat treated at 1243K for 54 ks.

Fig. 7 The Raman spectrum of the composite heat treated at 1243 K. Spectra of graphite, diamond and carbon60 crystal are shown as references.

2. 気相成長界面の微細組織と単繊維複合体界面の力学的性質

引張試験の結果、この複合試料は最大荷重に達するまでに10%を越える大きなひずみを示すことがわかった。これは従来の炭素系複合材料にはなかった特徴である。この変形挙動にはマトリックスの力学的性質あるいはナノチューブ/カーボン60界面の力学的性質の関与が考えられる。この複合試料の特性の起源を明らかにするため、繊維上に直接カーボ

Fig. 8 Transmission electron micrograph of the composite heat treated at 1243 K for 54 ks.

Fig. 9 Stress-strain curve of the heat treated composite.

ン60を成長させた試料を用いて実験した。

ナノチューブ上に成長したカーボン60結晶はバルク体と同様、面心立方構造をとる。しかし、ナノチューブが円筒状であるためエピタキシャル方位関係はFig. 10に示されるようにナノチューブの軸方向とカーボン60結晶の稠密低指数軸である $\langle 110 \rangle$ との平行関係に限定される。

Fig. 11に炭素繊維/カーボン60粗大晶複合試料のSEM観察例を示した。気相法によって成長した数百 μm ～数mm角程度のカーボン60粗大晶は炭素繊維を取り囲むよう数珠状に成長した。炭素繊維/カーボン60界面は繊維がグラファイト底面を表面とするオニオン型高弾性繊維の場合、ナノチューブ上へのそれと良く似てカーボン60結晶の $\langle 110 \rangle$ 方向が繊維軸に平行となった。

ブルアウト試験は炭素繊維上に生成したカーボン60粗大晶を試料として行った。ここでは作製した試料のうち、上記の軸方位関係にある試験片を3本選び出して行った。本実

Fig. 10 Electron micrograph of a carbon60 crystal epitaxially grown on a carbon nanotube.

Fig. 11 Scanning electron micrograph of carbon60 crystal grown on a carbon fiber.

験で得られた荷重-変位(L-D)曲線を **Fig. 12** に示す。L-D 曲線は、最大荷重点に達した直後に荷重が急激に低下し、このときに繊維が引き抜けたことを示していた。この L-D 曲線の最大荷重と炭素繊維の埋め込み長さから見積もった界面せん断応力は約 4.4×10^{-2} MPa であった。本実験では、繊維が引き抜ける際に特徴的に生ずるスティックスリップと呼ばれる微小な荷重の増減⁽¹¹⁾が曲線の精度の範囲では認められなかった。**Fig. 13** にプルアウト試験後のカーボン60粗大晶に生じた穴の側壁および縁周辺部の SEM 写真を示す。図中

Fig. 12 The load-displacement curve of a carbon fiber/carbon60 composite during the pull-out test.

Fig. 13 Scanning electron micrograph of the surface of the interface at the matrix side showing inside the hole made by pulled-out fiber.

An arrow shows the axis direction of fiber.

矢印は繊維軸方向を示しており、穴はこの方向に貫通している。繊維が引き抜けた後の穴の側壁および縁周辺にはクラックやすべり線など塑性変形を示す巨視的な痕跡は観察されなかった。炭素繊維はせん断方向の界面すべりによってそのまま引き抜けたものと推測された。

IV. 考 察

既存の炭素系複合材料は比強度、弾性率が他の材料と比較して著しく高いが、繊維もマトリックスも脆性的であるため

その伸びは1~2%程度である。繊維やマトリックスに既存の炭素材料とは異なる特性を持つカーボンナノチューブとカーボン60を利用したことが10%以上の伸びを持つ炭素系複合体をもたらしたことは間違いない。問題はこの大きな伸びがカーボンナノチューブとカーボン60との界面の持つ特異な構造によってもたらされたものか、あるいはカーボン60結晶自体の延性がこれを可能にしたのかである。より特性の高い複合体を製作する上でこれは重要な項目である。以下に熱処理後のマトリックスとナノチューブ/カーボン60界面を対象とし、その力学的性質への影響を組織学的に考察した。

1. カーボン60の相変態とその力学的性質への影響

結晶粒径を数十 nm 程度まで極微細化した集合体では塑性現象への粒界の関与が顕著となる。特に、ナノ結晶化したカーボン60結晶集合体では分子間力による弱結合を反映して、室温での超塑性的な変形挙動が期待できる⁽⁷⁾。しかし、応力-歪曲線の測定、および破面観察の結果、伸びに対する結晶粒の極微細化の影響は明瞭ではなかった。その一因としてマトリックスの相変態による変形能の低下が考えられる。

加工したカーボン60結晶は昇華点(約 853 K)以下での熱処理ではわずかに回復するのみである⁽¹²⁾。分子自体は1500 K 程度まで安定であると見積もられているが、高温で熱処理した組織に関しては実験報告が少ない⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。本実験におけるラマンスペクトルの測定および TEM 観察の結果は、熱処理によりカーボン60結晶がその組織の特徴を徐々に消失し、代わりに結合状態が変化した非晶質相を生じたことを示唆している。カーボン60はグラファイト構造が未発達な準安定構造とみなせることから、これを熱的に活性化することによりカーボン60分子が崩壊し、グラファイト構造やダイヤモンド構造へと結合状態が変化することが十分に予想される。実際、カーボン60の高温・高圧実験ではダイヤモンドの合成が報告されている⁽¹⁵⁾⁽¹⁹⁾。

相変態によってカーボン60結晶とは異なる非晶質相が生じたこと、また、非晶質相によってカーボン60結晶の粒界すべり変形が抑止されたことがマトリックスの硬化をもたらした原因であると考えられる。しかし、これまでに報告されているカーボン60ナノ結晶集合体の変形挙動⁽⁷⁾は完全な超塑性現象を示しているとは言えず、粒径、密度さらには熱処理後の結合状態などマトリックスの力学的性質に影響を及ぼす組織学的要因等について詳細な検討を加える必要があると考える。

2. 繊維-マトリックス界面の構造とその力学的性質への影響

熱処理後のマトリックスの組織と破面の観察結果から、複合試料の伸びはマトリックスの塑性よりもむしろ繊維/マトリックス間の力学的特徴の寄与が大きいと考えられた。そこで、界面の構造とプルアウト試験の結果からその仮定を組織学的に検討した。

カーボン60結晶の格子定数(格子定数: 1.417 nm, 最近接分子間距離: 1 nm)がグラファイト底面のそれ(格子定数: $a=0.246$ nm, C-C 原子間距離: 0.142 nm)と比べ圧倒的に大きいので、界面がもし平面であったとしてもエピタキシャルの効果による界面エネルギーの低下は小さいと予想される。また、グラファイト基盤は、金属を基盤とした場合⁽²⁰⁾⁽²¹⁾に比べカーボン60との相互作用が弱く、Si 基盤で報告⁽²²⁾されているようなダングリングボンドのトラップサイトとなることなどとも長周期なエピタキシャル関係を持ちにくい界面であることを示唆している。

実際に界面の TEM 観察結果をもとにグラファイト底面上のカーボン60の分子配列を模式図化してみると Fig. 14 に示したような幾何学的配置となる。常温・常圧において結晶中で等方的に高速で回転しているカーボン60がグラファイト底面上では π 電子系の相互作用によりその回転を止めていると考え、界面のエピタキシャル関係はむしろカーボン60分子の六員環とグラファイトの六員環との対応といった局所領域において成り立っている可能性がある。しかし、ナノチューブは円筒状でありその直径は 20 nm 程度にすぎないから、局所エピタキシャル関係がもし存在してもカーボン60結晶のセル単位にして2~3個の範囲に限られるため、やはりエピタキシャルの効果はエネルギー的に微弱であると予想される。実際、炭素繊維/カーボン60粗大品のプルアウト試験では界面のせん断すべり応力が小さく、繊維の引き抜けにはマトリックスの塑性変形を伴っていないことが実験的に得られている。ナノチューブ/カーボン60結晶においても同様に界面では相互作用が弱く、常温で活性であると考えら

Fig. 14 Comparison of lattice spacings at the interface between carbon60 and carbon nanotube. Shaded circles represent the configuration of carbon60 (111) plane on carbon nanotube.

れ、これが繊維/マトリックス界面のせん断すべり変形を可能にした要因となったものと推論された。高配向性熱分解グラファイト基盤に蒸着したカーボン60の走査型トンネル顕微鏡(STM)観察からは、カーボン60の分子配列は基盤の影響を受けにくく、また、カーボン60分子は室温においても基盤上に容易に移動することが報告されている⁽²³⁾⁽²⁴⁾。このことはカーボン60結晶とグラファイトとの界面では強固な結合を持たず、すべり変形を起こしやすい界面であることを示唆している。界面の特性について定量的な知見を得るためにはナノチューブ/カーボン60の界面エネルギーとカーボン60の移動に伴う界面エネルギー変化についての情報を得ることが必要である。現在、計算機支援による検討を試みており、ここで得られた結果から見積もられる界面せん断応力と本実験結果とを比較することで界面強さについての定量的な検討が行えるものと期待される。

一方、グラファイト底面とカーボン60分子との間の弱い相互作用を考えると、界面上にあるカーボン60分子が自由回転を維持していることも考えられる。この場合、分子ベアリング的な役割を果たしている可能性もあり、トライボロジーの観点からも興味深い。グラファイト底面上でのカーボン60分子の挙動および原子レベルでの界面構造の解明には今後 TEM, STM 等の局所解析技術を総合したより詳細な議論が必要となると考える。

V. 総 括

本研究ではカーボンナノチューブを繊維として用い、カーボン60結晶を強化することを目的として基礎的検討を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) 銀シースに充填し、引抜加工法によって作製したナノチューブ/カーボン60ナノ結晶複合体には折損したナノチューブは見られず、引き抜き方向に良く配向した理想的な繊維強化組織が得られていた。

(2) 上記複合体を真空中、1243 K で加熱処理して銀を蒸発除去した後の応力-歪曲線は、この細線が10%以上の破断伸びとカーボン60結晶の約20倍の破断強度を持つことを示した。従来の炭素材料とは異なる機械的特性を持つ新炭素物質を利用することで延性の大きい炭素系複合材料の創製が可能であることが示された。

(3) 複合体の力学特性の起源を繊維/マトリックス界面に求め、これを気相法によって作製した単繊維複合体を用い、強度と構造の両面から検討した。その結果、単繊維複合体では界面すべりを主機構とする引き抜き変形が起こり、これが複合体の伸びに寄与しているものと推論された。

(4) また、界面の構造解析により、繊維/マトリックス間

に局所的エピタキシャル関係が存在してもその効果による界面エネルギーの低下は小さいと予想され、界面が常温で活性であることがすべり変形を可能にした要因として考えられることを示した。

本研究を進めるに当たり有益な助言を頂いた東京大学生産技術研究所の香川 豊助教授、また、線材加工にご協力頂いた昭和電線電纜(株)の長谷川隆代氏、小林公樹氏に心から感謝いたします。

文 献

- (1) 石田尚行, 田中建次郎, 古館貴雄, 野上 隆, 黒野 定, 大橋 守: 第6回 C60総合シンポジウム, (1991), 154.
- (2) P. J. Krusic, E. Wasserman, B. A. Parkinson, B. Malone, E. R. Holler, P. N. Keizer, J. R. Morton and K. F. Preston: J. Am. Chem. Soc., **113**(1991), 6274.
- (3) S. Saito and A. Oshiyama: Phys. Rev. Lett., **66**(1991), 2637.
- (4) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: Phys. Rev., **B46**(1992), 1804.
- (5) K. Okahara, K. Tanaka, H. Aoki, T. Saito and T. Yamabe: Chem. Phys. Lett., **219**(1994), 462.
- (6) 加藤健夫, 末永和知, 高山敬行, 伊藤邦夫, 石田洋一: 日本金属学会誌, **57**(1993), 1101.
- (7) 末永和知, 田中全人, 加藤健夫, 高山敬行, 伊藤邦夫, 石田洋一: 日本金属学会誌, **57**(1993), 1103.
- (8) G. Overney, W. Zhong and D. Tomanek: Z. Phys. D, **27**(1993), 93.
- (9) Y. Ishida, T. Hayashi, H. Ichinose, T. Kuzumaki and K. Ito: ICEM13, LES Editions de physique, Paris, (1994), 9.
- (10) 葛巻 徹, 林 卓哉, 市野瀬英喜, 宮澤薫一, 伊藤邦夫, 石田洋一: 日本金属学会誌, **60**(1996), 9.
- (11) 本田紘一, 香川 豊: 日本金属学会誌, **58**(1994), 91.
- (12) 小川啓輔: 東京大学修士論文(1996).
- (13) J. L. Hodeau, J. M. Tonnerre, B. B. Fabre, M. Nunez, Regueiro, J. J. Capponi and M. Perroux: Phys. Rev., **B50**, **14**(1994), 10311.
- (14) M. N. Regueiro: Modern Phys. Lett., **B6**, **19**(1992), 1153.
- (15) H. Hirai and K. Kondo: Proc. Jpn. Acad., **67**, SerB (1991), 22.
- (16) M. N. Regueiro, P. Monceau and J. L. Hondeau: Nature, **355**(1992), 237.
- (17) V. Paillard, P. Melinon, V. Dupuis, A. Perez, G. Guiraud and J. Fornazero: Phys. Rev., **B49**, **16**(1993), 49.
- (18) Y. Iwase, T. Arima, R. M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R. C. Hadden, L. J. Rothberg, K. B. Lyons, H. L. Carter Jr., A. F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J. J. Krajewski, G. A. Thomas and T. Yagi: Science, **264**(1994), 1570.
- (19) H. Hirai and K. Kondo: Phys. Rev., **B51**, **21**(1994), 51.
- (20) J. K. Gimzewski, S. Modesti, Ch. Gerber and R. R. Schlitter: Chem. Phys. Lett., **213**(1993), 401.
- (21) T. David, J. K. Gimzewski, D. Purdie, B. Reihl and R. R. Schlitter: Phys. Rev. **B50**, **8**(1994), 5810.
- (22) T. Hashizume, K. Motai, X. D. Wang, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Maruyama, K. Ohno, Y. Kawazoe, Y. Nishina, H. W. Pickering, Y. Yuk and T. Sakurai: Phys. Rev. Lett., **71**(1992), 2959.
- (23) Y. Maruyama, T. Inabe, H. Ogata, H. Hoshi, N. Nakamura, Y. Mori, Y. Achiba, S. Suzuki, K. Kikuchi and I. Ikemoto: Physica, **C185**(1991), 413.
- (24) 末永和知, 加藤健夫, 有沢俊一, 原 重樹, 山本良一, 葛巻徹, 市野瀬英喜, 伊藤邦夫, 石田洋一: 日本金属学会春期大会講演概要, (1993), 253.