

アルコールを用いた低温 CVD により成長するナノチューブ

(実験とシミュレーション)

丸 山 茂 夫

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL: 03-5841-6421, FAX: 03-5800-6983

E-Mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

Single-Walled Carbon Nanotubes Grown with Low-Temperature CVD from Alcohol
(Experiments and Simulations)

Shigeo Maruyama

Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Abstract

By using alcohol as carbon source molecules, high-purity single-walled carbon nanotubes are grown by the catalytic CVD process at low-temperature. The proposed alcohol CCVD method demonstrates its excellence in high yield production of SWNTs when Fe/Co supporting USY-zeolite powder is employed as a catalyst. At an optimum CVD condition, the SWNT yield of more than 800 wt % is achieved over the weight of the catalytic metal. In addition to the advantages in mass production, this method is also suitable for the direct synthesis of high-quality SWNTs on Si and quartz substrates when combined with a dip-coat technique to mount catalytic metals on the surface of substrates. This method allows an easy and costless loading of catalytic metals without the need of any support or under-layer materials that are required in previous studies. Finally, the result of molecular dynamics simulation for the SWNT growth process is demonstrated to obtain a fundamental insight of initial growth mechanism on the catalytic particles.

1. はじめに

1991年に NEC の飯島¹⁾によって筒状の炭素原子が入れ子になった多層カーボンナノチューブ(Multi-walled carbon nanotube, MWNT)が発見され、その後、再び飯島ら²⁾によって単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotube, SWNT)が発見されるとともに、レーザーオープン法³⁾やアーク放電法⁴⁾による選択的 SWNT 多量合成法が報告されて、特異な物性^{5,6)}と様々な応用⁷⁾が期待される単層カーボンナノチューブの本格的な研究がスタートした。最近では、レーザーオープン法やアーク放電法に加えて、炭化水素、一酸化炭素やアルコールを炭素原料とした触媒 CVD (Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) によって、より大量で安価な合成が可能となりつつある⁸⁻²¹⁾。本報では、アルコールを炭素源とした触媒 CVD 法¹⁸⁻²¹⁾による SWNT 生成の現状と透過型電子顕微鏡(TEM)、走査電子顕微鏡(SEM)、共鳴ラマン分光や熱重量分析による評価について概説するとともに、分子動力学法によるナノチューブ生成シミュレーションからその生成メカニズムについて議論する。

2. アルコール触媒 CVD による大量合成

Smalley ら⁸⁾が、CO を炭素源とした触媒 CVD によって SWNT が生成できることを示唆し、その後、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素の触媒分解による SWNT 生成が精力的に試みられている⁹⁻¹⁷⁾。ここで、SWNT 生成のキーとなるのは金属触媒の微粒子化であり、アルミナ、シリカ、MgO やゼオライトに Fe/Co, Ni/Co, Mo/Co などの金属や合金を担持させ、これらの粉末を用いることで数 nm 程度の金属微粒子が実現でき、炭素源とこれらの触媒の組み合わせによって、相当に高い純度の SWNT 生成が可能となってきている^{11-13,16,17)}。一方、フェロセンや Fe(CO)₅ などの有機金属液体や金属酸化物固体の溶液を反応路に気体状にして直接導入する方法でも、良質の SWNT が生成されている。特に、HiPco と呼ばれる、高温・高圧条件下におけ

る CO の不均化反応 $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ を用いた SWNT 生成法は、 1000°C の高温で行うことでアモルファスカーボンをほとんど含まない SWNT 生成が可能であり^{14,15)}、現在 CO の圧力を 100 気圧まで高めて反応速度を向上させたプロセスでの量産の準備が進められている。

著者らは、Fe/Co をゼオライトに担持する方法^{22,23)}の CCVD 法において新たにアルコールを炭素源として用いることで、極めて純度の高い SWNT を比較的低温で生成可能なことを明らかとした^{18,19)}。アルコールを用いた CCVD 法実験装置の概略を Fig. 1 に示す。もともとはレーザーオープン法の装置のレーザー導入部にアルコール蒸気導入部を取り付けただけの極めて簡単なものである。炭素供給源としてエタノールを用い、電気炉温度 800°C 、実験時間 10 分間の条件で作成した試料の TEM 写真を Fig. 2 に示す¹⁸⁾。直径およそ 1 nm の SWNT がバンドルになった状態で存在しており、精製プロセスなしで、アモルファスカーボン、MWNT やナノパーティクルなどの副生成物が存在しないことがわかる。低倍率の TEM や SEM によって全体を見渡した観察でも、約 300 nm 程度のゼオライト粒子を蜘蛛の巣状に取り囲むように太さ約 10 nm 程度の SWNTs バンドルが形成され、それ以外の副生成物が存在しないことがわかった¹⁸⁾。従来知られているいずれの方法においても精製過程なしでこのような純粋な SWNTs を生成することはできておらず、アルコールを炭素源とする CCVD が極めて有用な方法であることがわかる。

Fig. 3 はエタノールを用いて電気炉温度を $600\text{-}900^\circ\text{C}$ に変えて生成した試料のラマンスペクトルを、レーザーオープン法によって生成した試料と比較したものである¹⁸⁾。 1590 cm^{-1} 付近の G バンドと 1350 cm^{-1} 付近の D バンドの強度比、G/D 比から試料中のアモルファスカーボンに対する SWNTs のおよその収率が予測できる。 600°C の生成試料は相当 G/D 比が低いですが、それ以外の $700\text{-}900^\circ\text{C}$ での生成試料は高い G/D 比を示し、良質な SWNTs であることが分かる。Fig. 3A のチューブ直径が全対称的に伸縮するラジ

アルブリージングモード (RBM) の拡大図より、600 °Cから 900 °Cと温度が高くなるにつれて全体のピークの分布が低いラマンシフト側に移行しており、直径の太い SWNT が生成されていることがわかる。なお、Fig. 3 で SWNT の直径 d_t (nm) とラマンシフト ν (cm^{-1}) との関係式として、 $d_t = 248/\nu$ を用いた²⁴⁾。

Fig. 4 には、アルコール CCVD 法で生成された SWNT の RBM を、ライス大学で HiPco 法^{14,15)}によって生成されたもの (Batch #HPR113.4, 反応圧力 30 気圧, 反応温度 950°C, 触媒は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を 1 ppm) と比較して示す。SWNT の共鳴条件と対応させるために、Fig. 4 上部に横軸をラマンシフトに比例させた Kataura プロット²⁵⁾($\gamma_0 = 2.9 \text{ eV}$, $a_{cc} = 0.144 \text{ nm}$)²⁶⁾を示した。励起レーザーのエネルギーの $\pm 0.1 \text{ eV}$ 程度の範囲の SWNT が共鳴すると考えると、波長を 3 通り (488 nm, 514.5 nm, 633 nm) に変えたときの、RBM の波形の差異がおおよそ理解できる。例えば、488 nm で励起した場合 200 cm^{-1} 近傍のラマンピークは半導体 SWNT により、 $240 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ のピークは金属 SWNT によることがわかる。Fig. 3A では低温とするほどより細い金属 SWNT によるピークが優勢となってくる。これと対応して、金属 SWNT が観察される場合には、Fig. 3B の D バンドの近くに金属 SWNT のバンドルに特有の Breit-Wigner-Fano (BWF) と呼ばれる^{25,27)}ピークが観察される。

アルコール CCVD 法によって従来の CO や炭化水素を炭素源に用いた CCVD 法と比較して低温・高純度 SWNTs 生成が可能となったのは、炭素源が有酸素分子であるため、触媒反応で放出される酸素ラジカルが、比較的低温においても SWNTs 高純度生成の妨げとなるダングリングボンドを有するアモルファスなどの炭素を効率的に除去するためと考えられる。

3. 単層カーボンナノチューブの収率

単層カーボンナノチューブの生成量を見積もるには、熱質量分析(TGA)が有用である

^{16,28-32)}. Fig. 5には、ACCVD法によって生成した試料およびHiPcoサンプルを、空気雰囲気中で5°C/minのレートで温度上昇させた場合の重量変化(TG)を示す¹⁹⁾. なお、あらかじめ100°Cで2時間保持することによって水などの吸着物質を取り除いてからの測定としている. ACCVDの実験条件としては、SWNTの収率向上のために電気炉の昇温時に水素を3%含むアルゴンを流し、金属触媒の還元を促進している. また、電気炉の温度を850°Cとしたものである. とくにHiPcoサンプルで顕著に表れる200~300°Cにおける重量増加は、金属微粒子の酸化によるものであり³⁰⁾, その後の300~400°Cの重量減少がアモルファスカーボンの燃焼によるものと考えられる^{16,28)}. HiPcoサンプルでは、多量に含まれる直径数nmから数十nmの鉄微粒子のために、金属酸化による重量増加は10%以上であるが、ACCVDサンプルの場合にはこの重量増加はわずかに認められる程度である. その後、HiPcoサンプルでは450°C程度、ACCVDサンプルでは、500°Cから650°Cの間に急峻な質量減少が見られ、これがSWNTの燃焼に対応すると考えられる. これらの試料の場合にはTEM観察などによってMWNTはほとんど混入していないが、一般にMWNTがあるとSWNTよりも高温での燃焼が見られる^{16,32)}. SWNTの燃焼温度は、金属微粒子の混入やSWNTの壁面の欠陥によって強く影響を受けることが知られており、HiPcoサンプルでは、450°C前後で燃焼してしまうが³⁰⁾, 精製済みのレーザーオープン試料やHiPco試料を精製/高温アニールをしたものでは、SWNTの燃焼温度が500°C~700°Cとなることが知られている²⁹⁻³²⁾. このほか、SWNTの直径が大きくなるほど、バンドルが大きくなるほどわずかに燃焼温度が高くなることが知られている. このことから、生成直後の段階で高い燃焼温度を示すACCVD法によるSWNTは極めて高品質であることが再確認できる. また、およそ800°C以上までのTGの残留物は、HiPcoサンプルでは酸化鉄、ACCVDサンプルではゼオライトと酸化金属と考えられる.

TGよりACCVDサンプルの500°C~700°Cにおける質量減少はおおよそSWNTによ

ると考え、この質量をゼオライトと金属の触媒の質量で除して触媒あたりの収率としたのが、Fig. 6 である。電気炉の昇温時にアルゴンだけを流す方法¹⁸⁾とアルゴンに 3% の水素を加えたもの¹⁹⁾を比較しており、明らかに昇温時の水素による還元作用で収率が向上することがわかる。極めて短時間の部分を除くと CVD の反応時間に比例して、収率が増加していることがわかり、それぞれの SWNT が一定レートで伸び続けていると想像される。TEM やラマン分光によって、反応時間が 2 時間を超えると、わずかながら MWNT やオニオンのような副生成物が生成されることがわかり¹⁹⁾、これらの生成を抑制しないとより長時間の反応は好ましくない。ACCVD 法では、現実的な 2 時間の CVD によって、触媒担持体あたりの収率は 40 % 以上であり、触媒金属あたりとすると 800 % を超えることになり、従来の CCVD による SWNT 生成収率を遙かに上回る。

4. 固体基板への単層カーボンナノチューブの直接合成

アルコールを用いた CCVD によって比較的低温での SWNT の合成が可能となることから、様々なデバイスへの応用を見据えて、シリコン基板や石英基板への直接合成が望まれる。そこで、触媒金属の酢酸塩をエタノールに溶解させ、様々な基板にディップコートすることによって、金属触媒を合成し、この基板に対してアルコールを用いた CCVD 法を適用して SWNT を生成した^{20,21)}。最初にゼオライトと同様に金属微粒子の担持能力を有すると考えられるシリカ膜およびメソポーラスシリカ膜を試した。ゾルゲル法でシリコン酸化膜上に生成した Cubic 型薄膜 SBA-16 のメソポーラスシリカ (MPS) に生成した SWNT の SEM 像を Fig. 7 に示す²⁰⁾。Fe/Co それぞれ 0.001 wt% のエタノール溶液にディップコートし、電気炉温度 750°C、10 Torr のエタノールを用いて 10 分間の CVD を行ったものである。Fig. 7 において、黒く見えるのがシリコン基板、その上に約 100 nm の酸化膜、その上におよそ 20 nm の MPS 膜が作られ、MPS のおよそ 6 nm のナノ孔内部や上面から生成した SWNT のバンドルが観察される。また、表面では

MPS膜のうねりに沿ってSWNTのバンドルが配列している。

一方、平滑な石英基板に生成したSWNTのSEM写真をFig. 8に示す²¹⁾。この場合は、Mo/Coそれぞれ0.01 wt%のエタノール溶液にディップコートし、電気炉温度800°C、10 Torrのエタノールを用いて1時間のCVDを行ったものである。Fig. 8より非常に大量のSWNTバンドルがマット状に生成していることがわかる。

Fig. 9にMPS薄膜と石英基板の場合に加えてシリコン表面にSWNTを生成した試料のラマン分光結果を示した。シリコン表面試料へのSWNT生成には、数nmの自然酸化膜付きシリコン基板にMo/Coそれぞれ0.01wt%のエタノール溶液をディップコートし、電気炉温度800°C、10 Torrのエタノールを用いて10分間のCVDを行った。Fig. 9のラマン散乱は、いずれの場合にも、DバンドがGバンドと比較して極めて小さく、良質なSWNTが生成されていることがわかる。とくに、シリコン表面の場合のSWNTのラマン強度は特筆すべきものがあり、 520cm^{-1} 近傍のシリコンのシグナルと比較すると、分厚いマットしてSWNTが生成していることがわかる。一方、Fig. 9の左側に示すRBMから、生成されたSWNTの直径分布は、ゼオライト担持の金属触媒の場合とおおよそ同様であることがわかる。なお、シリコン及び石英基板については太めのSWNTが多くなっているが、ゼオライト担持の場合にもMo/Coを用いると同様の直径分布となることから、触媒金属としてMo/Coを用いたためと考えられる。

シリコン基板へのSWNT合成においてCVD温度を変化させたときのラマン散乱をFig. 10に示す。ラマン強度は 1590cm^{-1} 付近のGバンド強度で規格化しており、 950cm^{-1} 付近のシリコンによる非共鳴のラマン強度と比較して、SWNTの生成量がわかる。CVD温度が800°C程度でSWNTの生成量が最大となり、より高温の850°Cでは、減少する。さらに高温とするとSWNTの生成量が激減することから、従来から指摘されているようにシリコン表面にSWNTの触媒となる金属微粒子を担持して高温での熱CVDを行うと、金属と基板とが反応してシリサイドを形成したり、金属微粒子同士がシン

タリングをすることによって SWNT の合成は困難となるものと考えられる。逆に、アルコールを用いた CVD によって、反応温度を低く抑えることによって、このような簡単な系での SWNT 生成が可能となったと考えられる。一方、Fig. 10 より、CVD 温度を 650°C まで下げても、SWNT の生成量は減少するが、G バンドに対する D バンド強度はほとんど変わらず、良質な SWNT が生成されていることがわかる。

石英基板への CVD 合成によって、相当量の SWNT を生成すると、目視で基板が色づいていることがわかる。Fig. 11 に生成した基板をそのまま可視／近赤外吸収分光測定した結果を示す。Fig. 11 には比較のために HiPco サンプルを SDS 1% 水溶液に強力に超音波分散させた分散液、これを 20000g で 24 時間遠心分離して孤立の SWNT のみを分散させたもの、また、ゼオライト担持の ACCVD サンプルを同様に分散・遠心分離したものの吸収を示す。吸収スペクトルの 1000~1500 nm および 400~900 nm に観察されるブロードなピークは、それぞれ半導体ナノチューブの $v_1 \sim c_1$ および $v_2 \sim c_1$ へのバンドギャップに対応する吸収であり²⁵⁾、遠心分離によって孤立した SWNT ではシャープな構造が明らかとなる^{33, 34)}。

5. 単層カーボンナノチューブの生成の分子動力学シミュレーション

SWNT の生成メカニズムの解明は、理論的に極めて興味深いとともに、大量・高純度かつ直径やカイラリティまでも制御した SWNT 生成に向けて、非常に重要である。主にレーザーオープン法やアーク放電法による SWNT 生成実験によって、直径制御とメカニズム解明に向けた様々な知見が得られており、これらの実験結果に基づいて様々な SWNT 成長機構モデルが提案されている。

レーザーオープン法による SWNT 生成に関して最初に提案された Smalley ら³⁾の「スクーターモデル」では、1 個あるいは数個の金属原子が SWNT の成長先端を閉じさせないように化学吸着した状態で、炭素原子間を動き回り、炭素原子の付加とアニール

(構造安定化)を補助するという成長メカニズムであった。その後 Smalley ら³⁵⁾は、スクーターモデルは SWNT の成長に先立つ炭素クラスター核の生成段階に適用可能であるが、定常的な SWNT 成長段階では SWNT の直径程度の金属あるいは金属・炭素混合クラスターが先端に付着して、炭素原子の付加を受け持つとしている。

一方、Yudasaka ら³⁶⁾は、様々な合金の触媒を用いたレーザーオープン法による生成実験や CO₂ レーザーによる生成実験などの結果を、合金や炭素の相図と詳細に比較し、金属触媒と炭素とが溶融した状態からその冷却過程で金属微粒子結晶の核生成が起こり、それを核として炭素が析出する過程で SWNT が生成するとした「金属粒子モデル」を提案している。

また、Kataura ら³⁷⁾は、フラーレン類の生成条件と SWNT の生成条件がほぼ同じであることと高次フラーレンのサイズ分布と SWNT の直径分布が強く相関することから、まずフラーレンの前駆体が金属微粒子に付着することで初期核が生成されると考える「フラーレンキャップモデル」を提案している。

なお、CCVD 法における SWNT の生成に関しては、Smalley ら⁸⁾が提案した、ヤムルカ (ユダヤ教徒がかぶる縁なしの小さな帽子) メカニズムが有名である。これによると、金属微粒子の表面での触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面を覆うようにグラファイト構造体 (ヤムルカ) を作る と考える。もし金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小さなヤムルカが形成されるが、ヤムルカが小さくなりその湾曲歪みエネルギーが大きくなるとヤムルカの縁に炭素が拡散 (表面あるいはバルクを通して) してナノチューブとして成長するとの成長機構である。したがって、最初の微粒子が小さければ SWNT となる。

これらのいずれのモデルにおいても、定常成長段階では SWNT の成長部にその直径程度の金属微粒子 (あるいは金属・炭素混合微粒子) が付着し、この微粒子から表面拡散 (あるいは析出) した炭素が SWNT の成長に使われるという点でおおよそ一致し

ている。金属微粒子（あるいは金属・炭素混合微粒子）に固定した座標で観察すると根本から成長する(base growth)と考えられ、すでに完成した SWNT 部分に固定した座標で観察すると金属クラスターが SWNT 先端に付着して成長している(tip growth)と考えられるが、本質的には同じことである。ただし、この定常成長段階にいたる初期プロセスはそれぞれのモデルで相当に異なっている。

Fig. 12 に触媒 CVD における SWNT 生成過程の分子動力学法シミュレーションの一例を示す³⁸⁾。炭化水素やアルコール等の炭素源分子が、数 nm 程度の触媒金属表面で分解し、炭素原子を供給すると考える。そこで、異なる分子間の炭素間に van der Waals 力を働かせることにより、触媒金属を介してのみ、炭素原子間に共有結合を実現できるようにし、上記の反応過程を簡略化して取り扱った。炭素間共有結合ポテンシャルとして Brenner ポテンシャルの修正版^{39,40)}、金属-炭素、金属-金属間ポテンシャルには著書らが開発した多体ポテンシャル⁴¹⁾を用いている。Fig. 12 の初期段階ではすべての炭素が触媒表面から取り込まれ、金属炭素クラスター内に六員環構造を形成して金属炭素固溶体となった。金属原子数の約 2 倍の炭素が取り込まれたところで飽和し(Fig. 12(a))、続いて炭素が表面に析出する。その際、触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり(Fig. 12(b))、結晶化した部分の縁から析出したりした(Fig. 12(c))。グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて、触媒に取り込まれる炭素の割合が減少するが、触媒表面が残っている間は、炭素が吸収され続ける。やがて析出した炭素同士が結合し(Fig. 12(d))、触媒表面から浮いたキャップ構造となった(Fig. 12(e))、さらに炭素が取り込まれると、キャップ構造が次第に持ち上げられ(Fig. 12(f))、SWNT の成長がスタートした。この場合には、キャップ構造の直径は、触媒金属の直径にほぼ一致したが、同様なシミュレーションで、より大きな金属触媒直径とした場合にも、ほぼ同じサイズの SWNT キャップが成長する様子が観察され、SWNT キャップサイズは、温度や構造安定性で第一義的に決まっているように考えられる。この熱力学的に好ましい

キャップサイズにあう条件での触媒金属の形状が得られるときに SWNT の核生成と成長が促進されると考えられる。

謝辞

ここで紹介した実験とシミュレーションは、東京大学の村上陽一氏、宮内雄平氏、千足昇平氏、渋谷靖氏、大久保達也助教授、山北茂洋氏（現：ソニー）、産総研の河野正道博士によるものである。また、FE-SEM や TEM 観察で東京大学の菅原孝氏、綱川英男氏にお世話になった。ここに深く感謝致します。

参考文献

- 1) S. Iijima: *Nature*, 354 (1991) 56.
- 2) S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature*, 363 (1993) 603.
- 3) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer and R. E. Smalley: *Science*, 273 (1996) 483.
- 4) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fisher: *Nature*, 388 (1997) 756.
- 5) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (Academic Press, 1996).
- 6) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (Imperial College Press, 1998).
- 7) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Ed.): *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, (Springer-Verlag, 2001).
- 8) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, 260 (1996) 471.
- 9) J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, 296 (1998) 195.
- 10) H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: *Chem. Phys. Lett.*, 289 (1998) 602.
- 11) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai: *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 11424.
- 12) J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy: *Chem. Phys. Lett.*, 345 (2001) 11.
- 13) S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen and K. L. Tan: *Chem. Phys. Lett.*, 350 (2001) 19.
- 14) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, 313 (1999) 91.

- 15) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19 (2001) 1800.
- 16) W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna and D. E. Resasco: *Carbon*, 39 (2001) 547.
- 17) B. Zheng, Y. Li and J. Liu: *Appl. Phys. A*, 74 (2002) 345.
- 18) S. Maruyama, R. Kojima, S. Chiashi, Y. Miyauchi and M. Kohno: *Chem. Phys. Lett.*, 360 (2002) 229.
- 19) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, 374 (2003) 53.
- 20) Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- 21) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- 22) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, N. Tanaka and H. Shinohara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 (1998) L1257.
- 23) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya and J. B. Nagy: *Chem. Phys. Lett.*, 303 (1999) 117.
- 24) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 1118.
- 25) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba: *Synth. Metals*, 103 (1999) 2555.
- 26) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 2981.
- 27) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley: G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Science*, 275 (1997) 187.
- 28) E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ichihashi and K. Nakamura: *Chem. Phys. Lett.*, 321 (2000) 297.
- 29) I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave and R. H. Hauge: *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 1157.
- 30) W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikowski, P. A. Willis and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, 350 (2001) 6.
- 31) M. Chike, J. Li, B. Chen, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han and M. Mayyappan: *Chem. Phys. Lett.*, 365 (2002) 69.
- 32) M. Zhang, M. Yudasaka, A. Koshio and S. Iijima: *Chem. Phys. Lett.*, 364 (2002) 420.
- 33) M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman and R. E. Smalley: *Science*, 297 (2002) 593.
- 34) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley and R. B. Weisman: *Science*, 298 (2002) 2361.
- 35) C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley: *Appl. Phys. A*, 72 (2001) 573.
- 36) M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima: *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 6224.
- 37) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba: *Carbon*, 38 (2000) 1691.
- 38) Y. Shibuta and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted.
- 39) Y. Yamaguchi and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, 286 (1998) 336.
- 40) S. Maruyama and Y. Yamaguchi: *Chem. Phys. Lett.*, 286 (1998) 343.
- 41) Y. Yamaguchi and S. Maruyama: *Europ. Phys. J. D*, 9 (1999) 385.

Captions to Figures

Fig. 1. Schematics of experimental apparatus for the alcohol catalytic CVD.

Fig. 2. A TEM image of 'as-grown' SWNTs synthesized from ethanol at CVD temperature of 800 °C¹⁸.

Fig. 3. Raman spectra of 'as-grown' SWNTs from ethanol over Fe/Co supported with zeolite at various temperatures (excitation at 488 nm)¹⁸. Panel A is an expanded view of low-frequency range of panel B. (a)-(d): CCVD from ethanol. (e): Laser-oven technique with Ni/Co-doped graphite at 1130 °C.

Fig. 4. Raman spectra of RBM mode of SWNTs synthesized from ethanol (800 °C, 10 Torr, 10 min) and HiPco process. The spectra were taken with 3 different laser excitations, 488, 514.5, 633 nm. In the top is the Kataura plot for the corresponding abscissa range, where open and solid circles represents the metal and semiconducting SWNTs of particular chirality with corresponding energy gaps.

Fig. 5. TG curves of ACCVD sample from ethanol with Ar/H₂ flow during the heat-up compared with HiPco sample.

Fig. 6. Time progresses of SWNT yields for the conditions of '850 °C, 10 Torr, Ar/H₂' (circle), '800 °C, 10 Torr, Ar' (square), and '800 °C, 5 Torr, Ar' (diamond), for the temperature, pressure, and gas used in the heating-up of the electric furnace, respectively. A straight line for each condition denotes a least-squares fit.

Fig. 7. FE-SEM image of MPS/Si surface after the CVD reaction.

Fig. 8. FE-SEM image of SWNTs directly synthesized on a quartz substrate taken from tilted angle including broken cross-section of the substrate. The CVD condition for this sample was 800 °C, 10 Torr, 1 h for the temperature, ethanol vapor pressure, and reaction time during CVD process, respectively. Ar/H₂ were flowed during the heating-up of the electric furnace.

Fig. 9. Raman spectra of SWNTs grown on USY-zeolite, Si and quartz substrates, and MPS thin film coated on Si wafer. Excitation laser used was 488 nm for all cases.

Fig. 10. Raman spectra measured by 488 nm excitation of SWNTs synthesized on silicon and quartz substrates at various CVD temperatures.

Fig. 11. Optical absorbance of (a) 'as-grown' SWNTs directly synthesized on the surface of quartz substrate; (b) HiPco pristine sample sonicated and suspended in D₂O with 1 %

SDS; (c) HiPco sample further centrifuged at 20,000g for 24h; (d) ACCVD sample sonicated, suspended and centrifuged as in (c).

Fig. 12. Snapshots of metal-catalyzed growth process of the cap structure after 130 ns molecular dynamics calculation at 2500K for Ni₁₀₈. Spheres represent nickel atoms. All carbon atoms are not shown for clarity. Arrows indicate the supply of carbon atoms from expose metal surface.

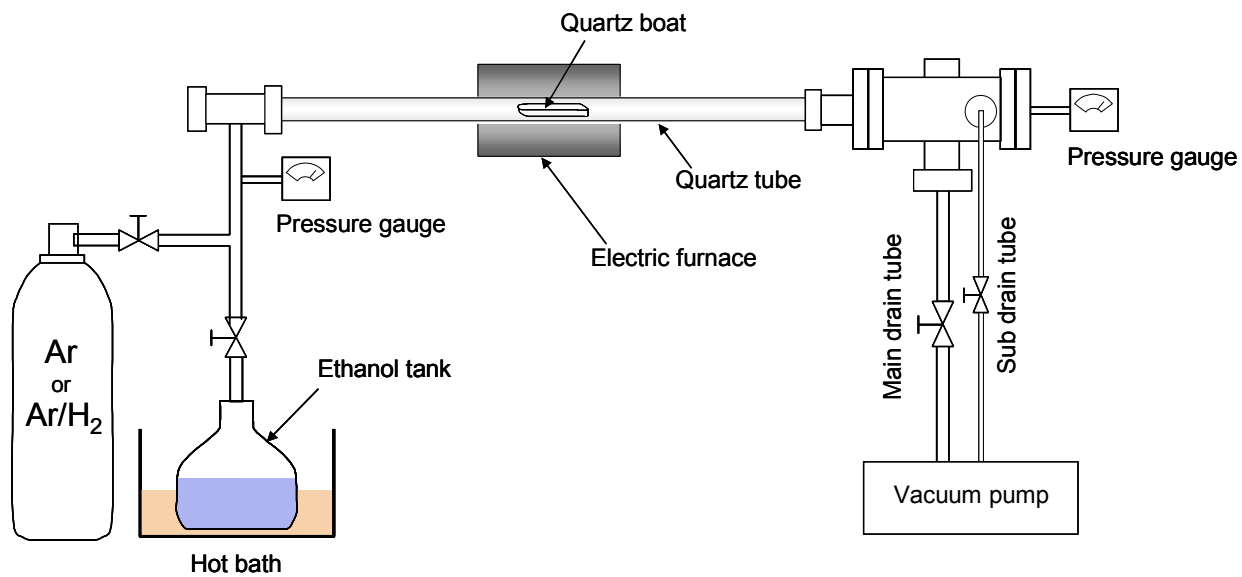


Fig. 1.

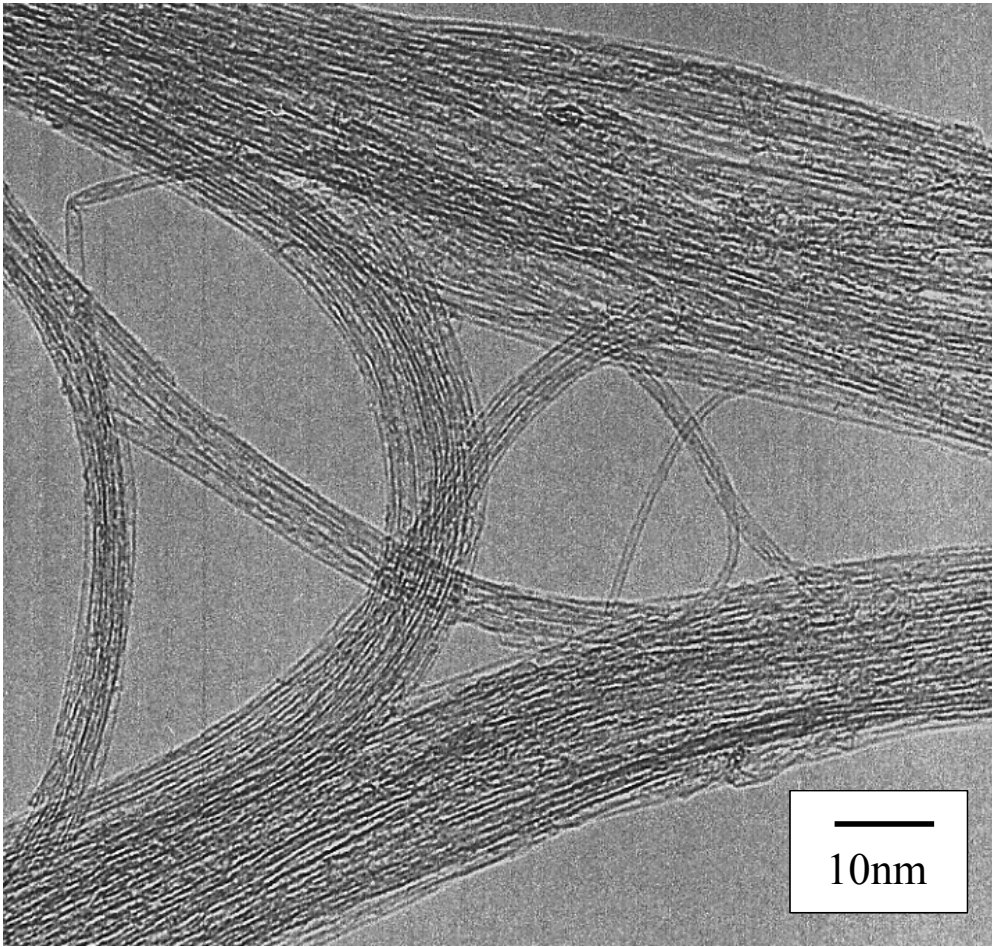


Fig. 2.

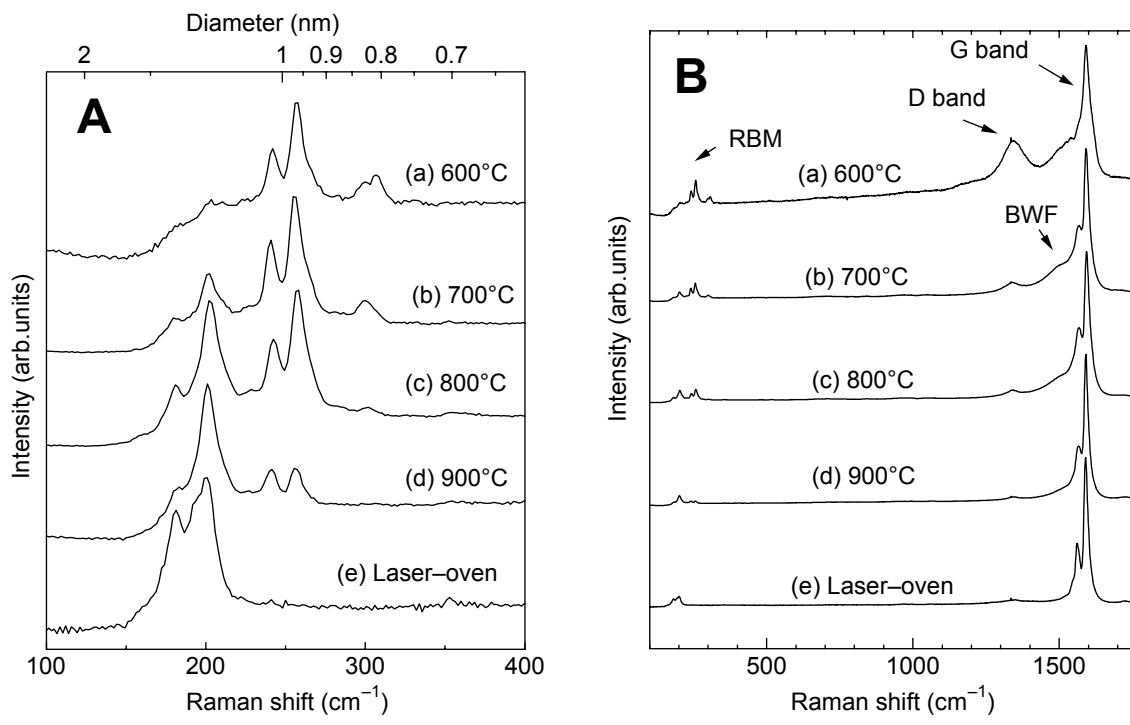


Fig. 3.

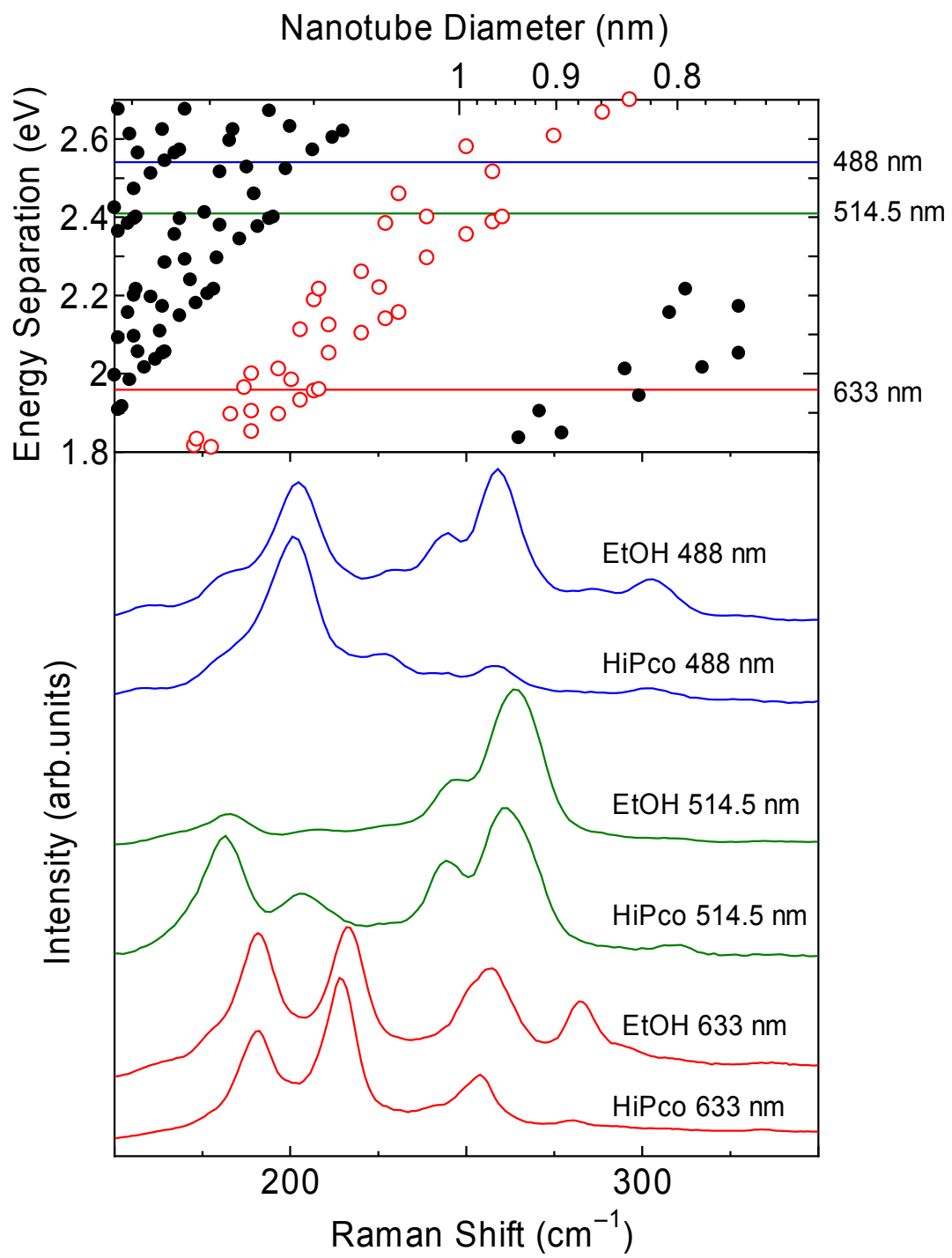


Fig. 4.

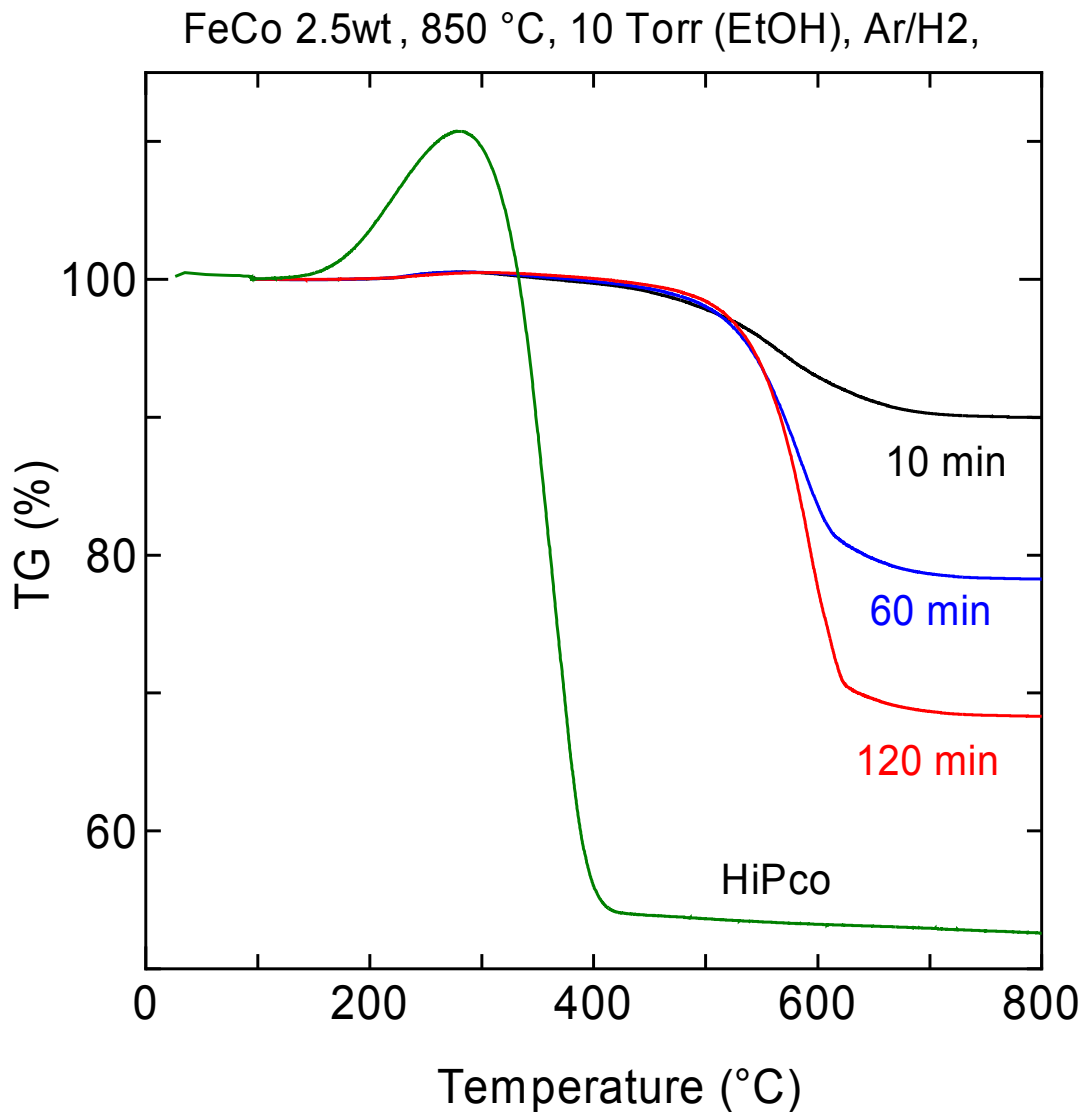


Fig. 5.

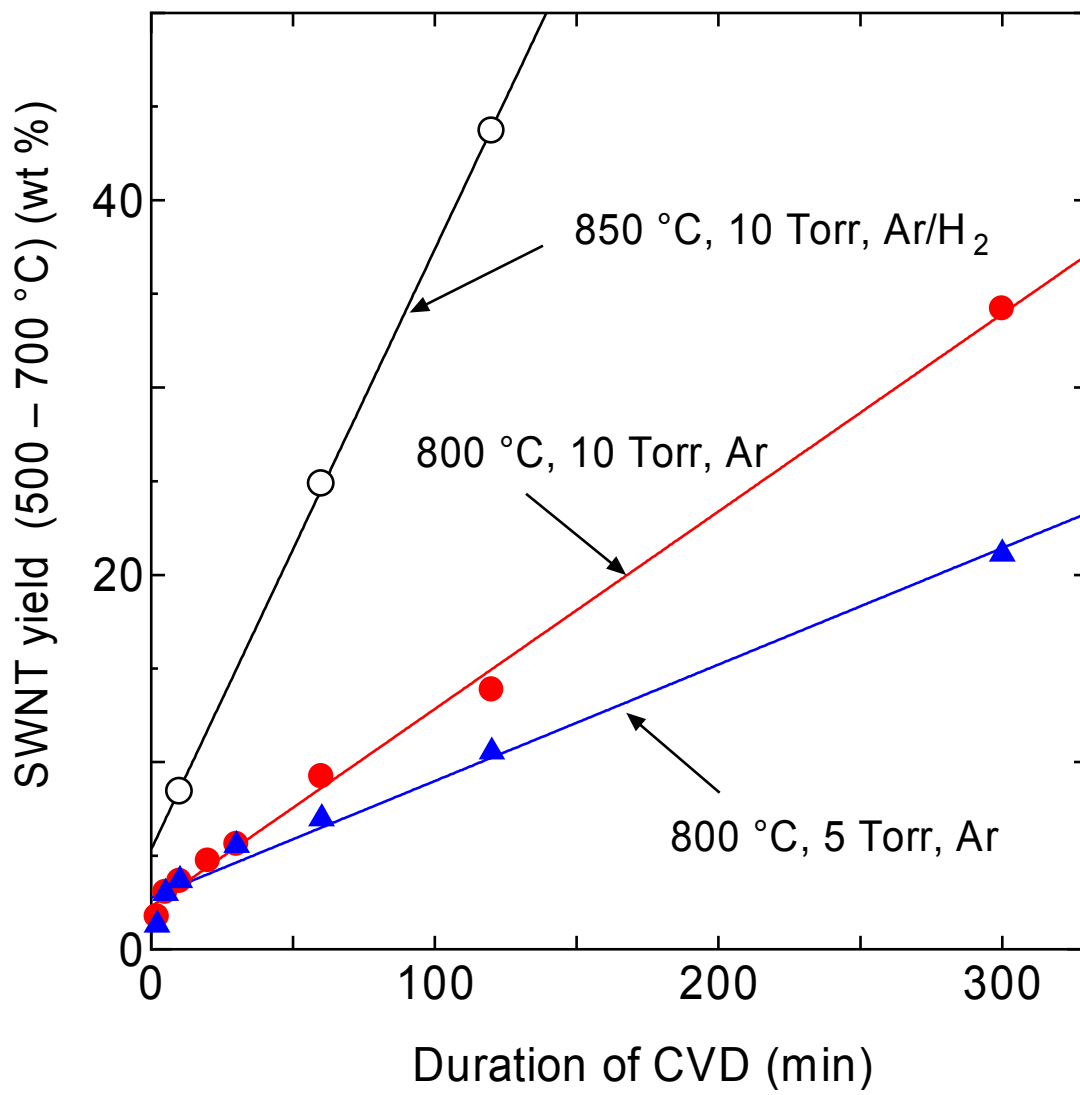


Fig. 6.

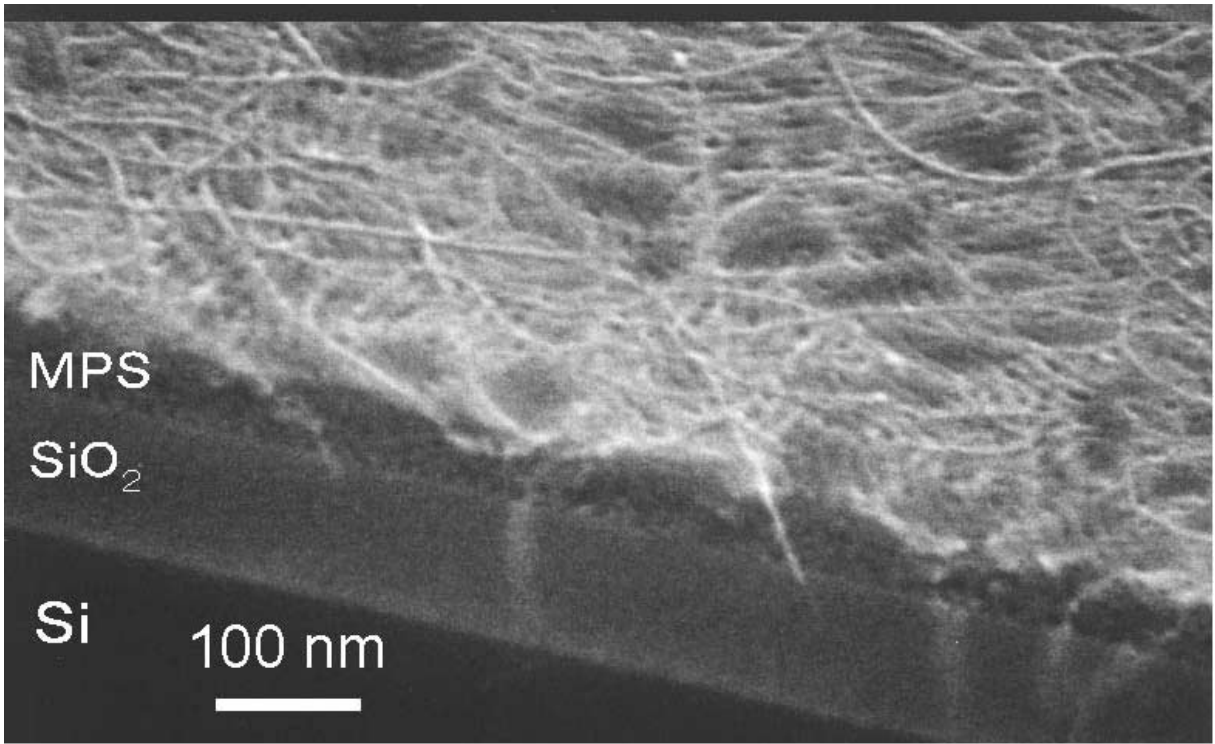


Fig. 7

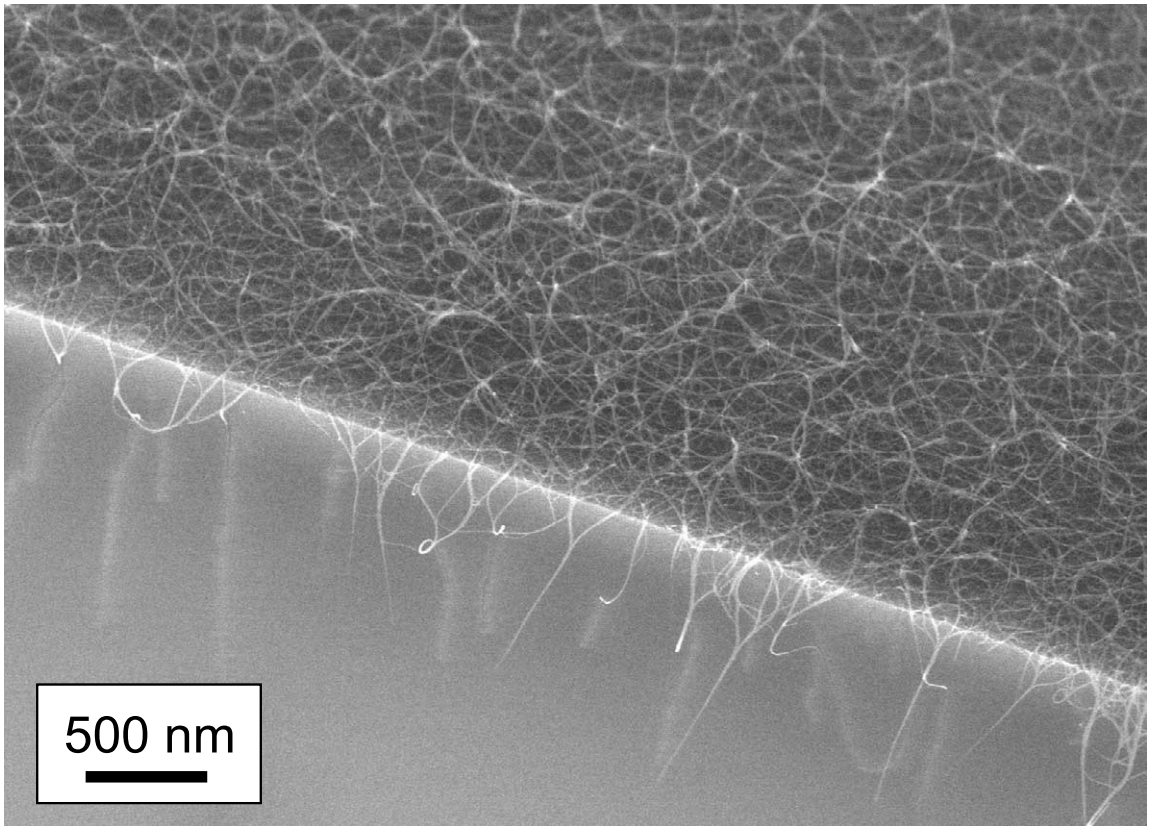


Fig. 8

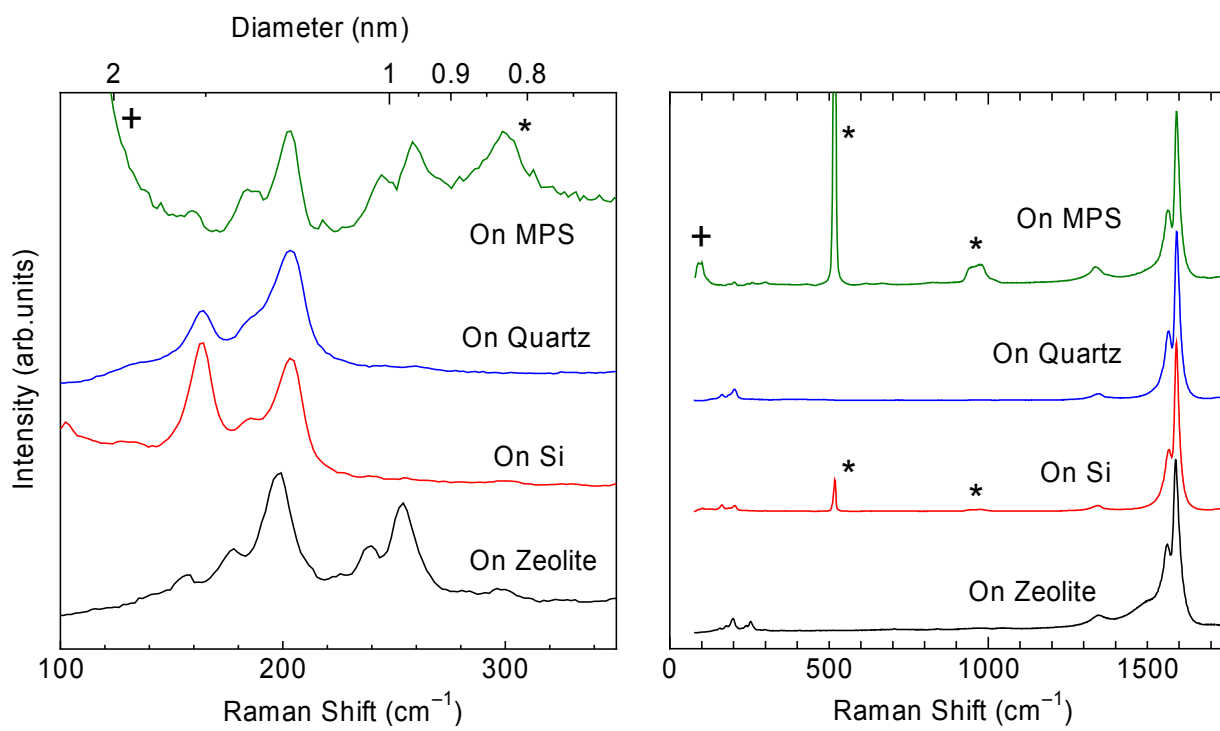


Fig. 9

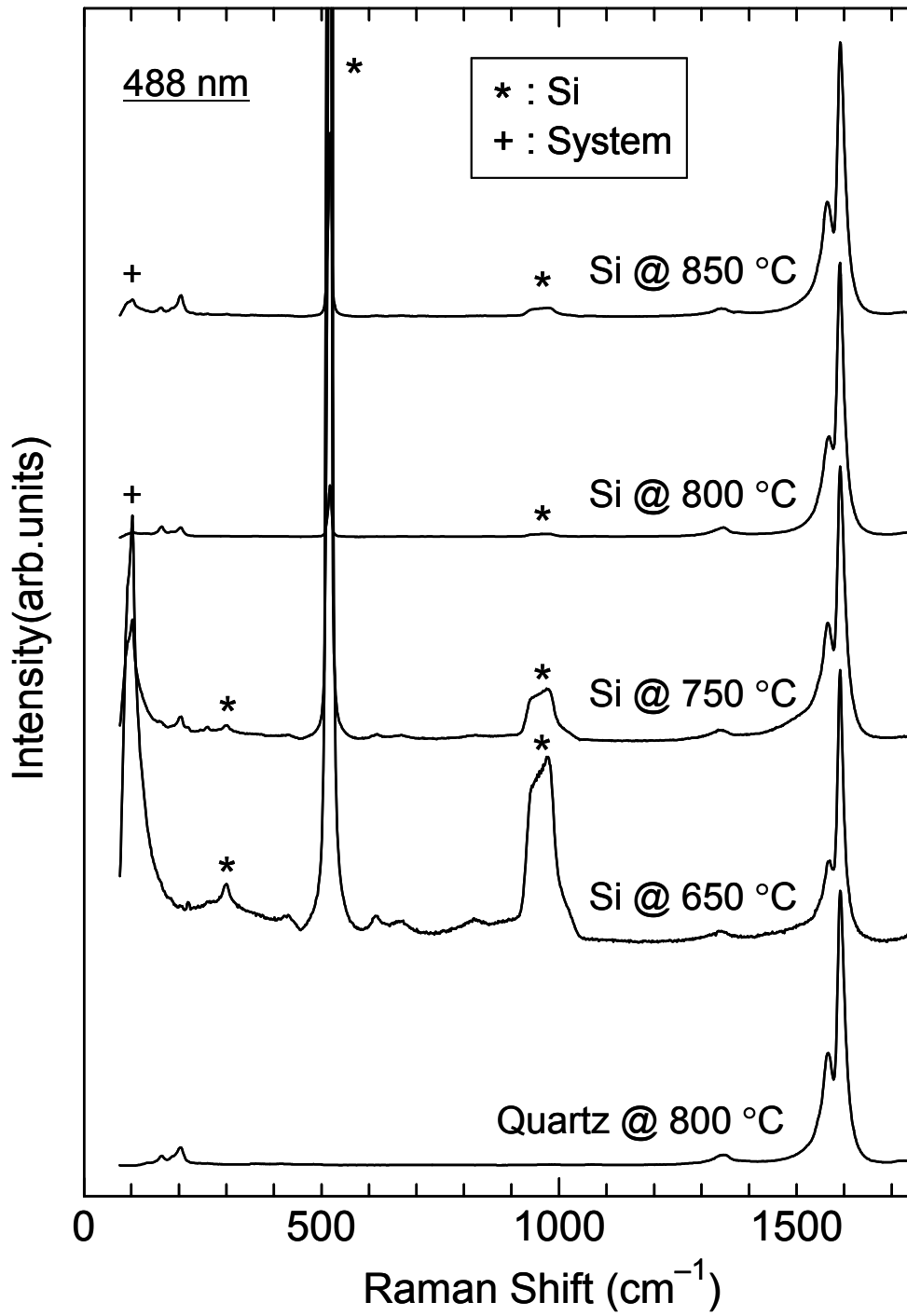


Fig. 10.

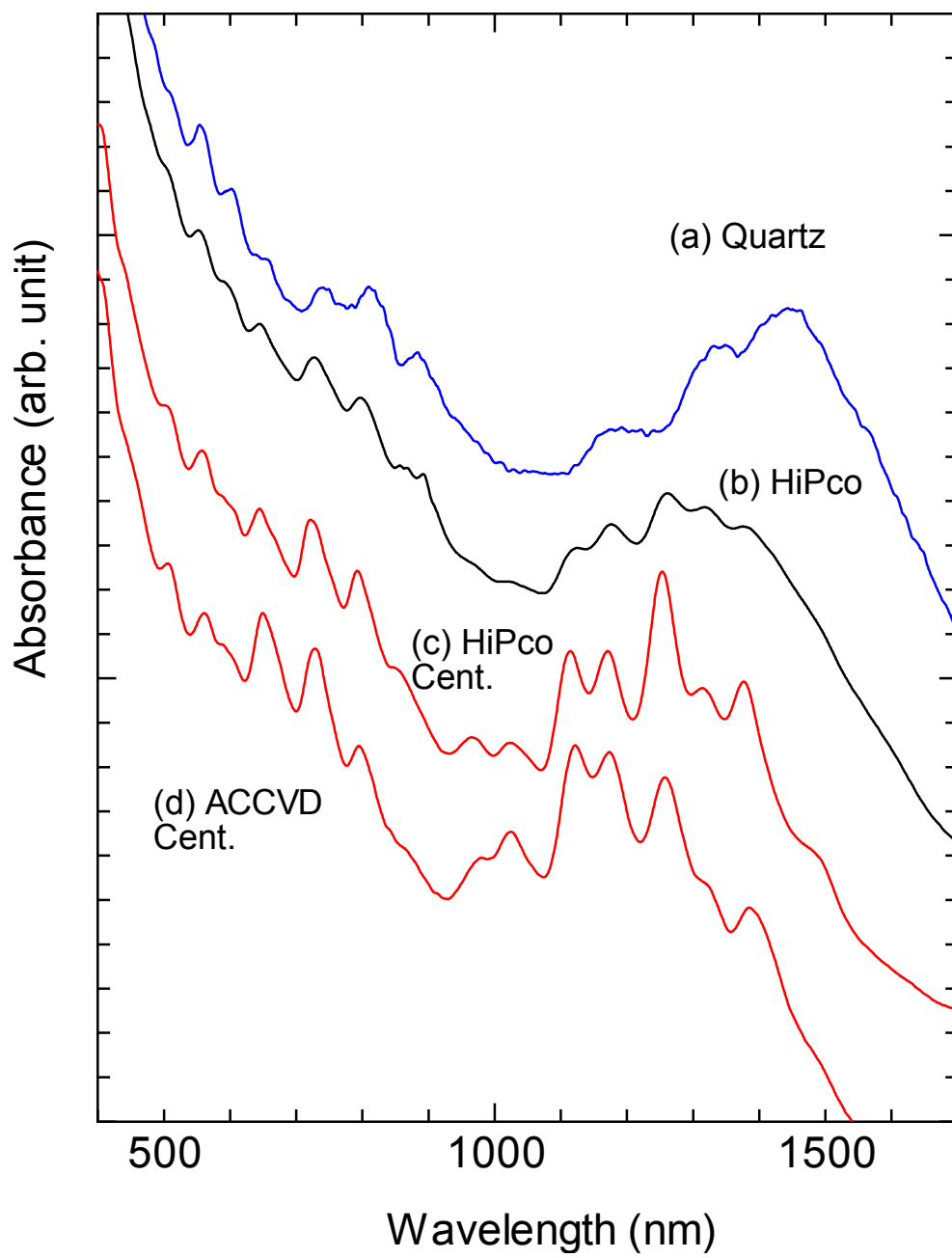


Fig. 11.

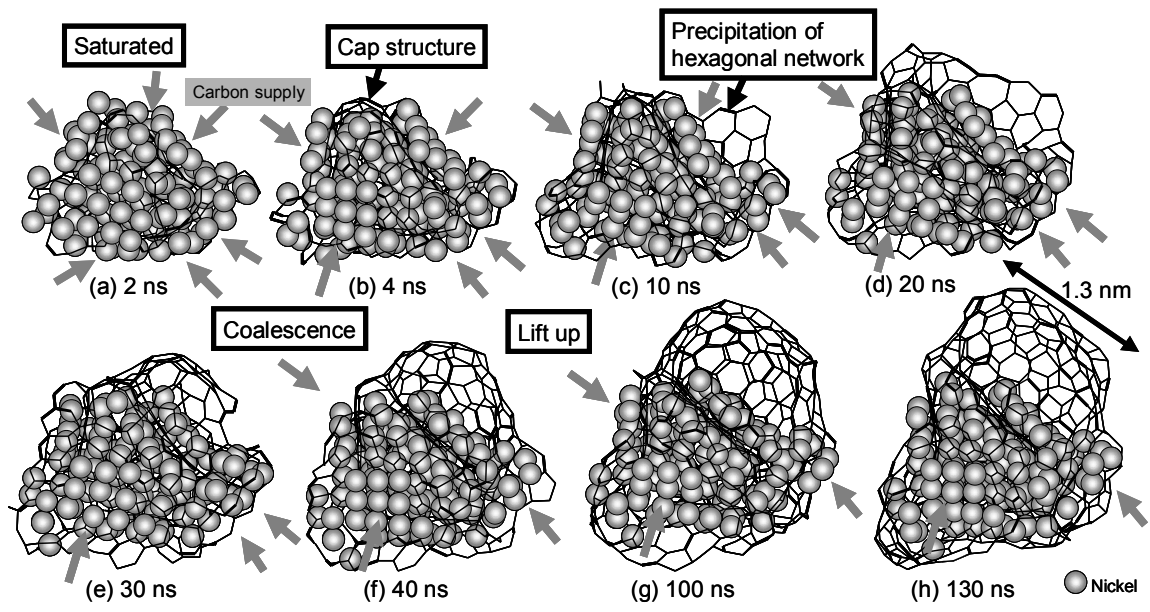


Fig. 12.