

触媒CVDによるカーボンナノチューブの生成と 分子動力学シミュレーション

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

概要

単層カーボンナノチューブの合成方法として、レーザーオープン法やアーク放電法に加えて、より大量合成の可能な触媒CVD法が注目されている。従来の触媒CVD法では、アルミナやシリカなどの多孔質材料に金属微粒子を担持させ、炭化水素や一酸化炭素を炭素源として、CVDが行われてきたが、アルコールを炭素源とすることで、高純度かつ高品質の単層カーボンナノチューブが比較的低温で生成できることが明らかとなってきた。大量合成に関しては、Y型ゼオライト粉末にFe/Co金属微粒子を担持した触媒を用いて、低圧のアルコール蒸気を用いた触媒CVD法で高品質かつ高収率での合成が可能である。一方、様々なデバイス応用の観点からは、シリコンや石英などの基板表面への直接合成が望まれるが、金属触媒のシンタリングやシリサイド形成のために困難であった。最近、これらの平滑面にディップコート法で生成した触媒金属微粒子を用いたアルコールCVD法によって高純度かつ均質な単層カーボンナノチューブマットの直接合成が可能となった。本報では、これらのCVD法の概要と生成される単層カーボンナノチューブのキャラクタリゼーションについて概説する。さらに、金属触媒からの単層カーボンナノチューブの生成のメカニズムを検討するために、分子動力学法によるカーボンナノチューブの核生成プロセスのシミュレーションについて述べる。

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、Smalleyら³⁾によるレーザーオープン法やアーク放電法⁴⁾による選択的SWNT多量合成法が報告されて、固体材料とも巨大分子とも考えら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。SWNTの直径と巻き方の幾何学形状はカイラル指数(n, m)によってユニークに決定され^{5,6)}、カイラル指数によって金属や半導体になるなどの、電気的、機械的、化学的に特異な物性が現れ、近年のナノテクノロジーの代表的な新素材として、広範な応用が期待されている⁷⁾。

現在では、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

レーザーオープン法やアーク放電法よりも大量かつ安価にSWNTを生成することができる可能性があることから、近年、CCVD法による単層ナノチューブの生成方法が注目されている。Smalleyら⁸⁾が、COを炭素源とした触媒反応によってSWNTも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

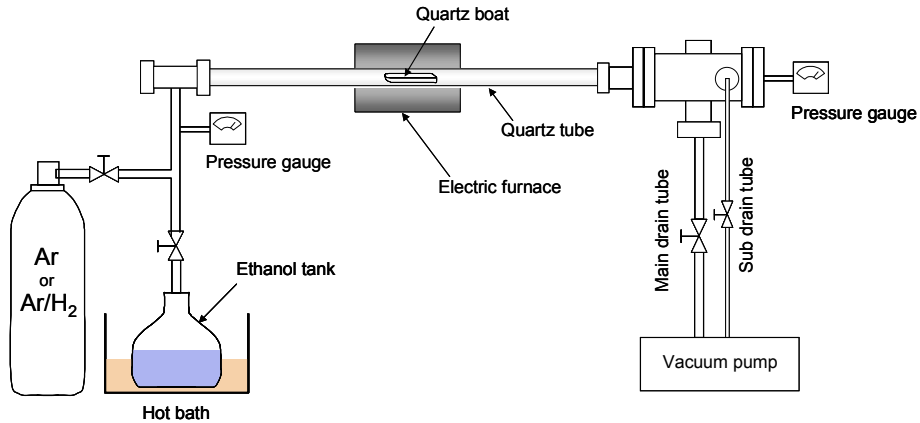


図 1. アルコールを用いた触媒 CVD 法装置の概要

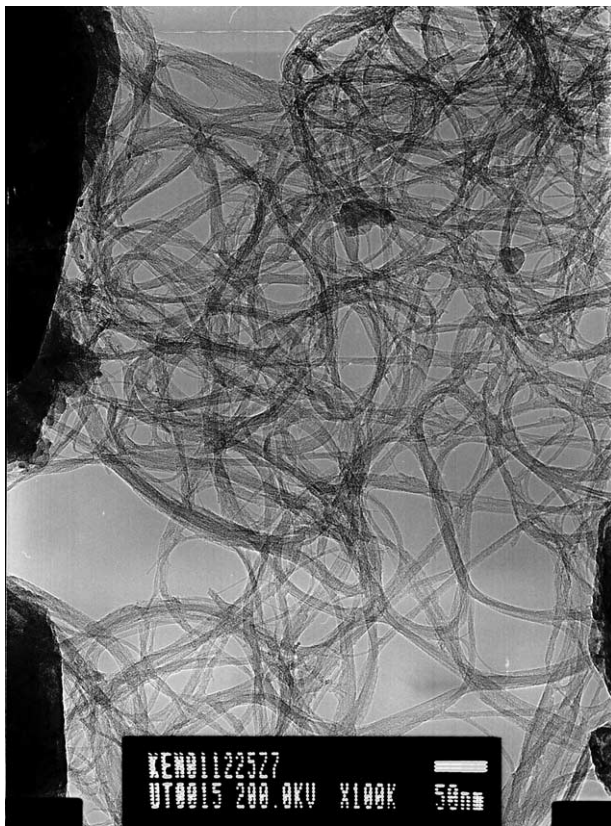


図 2. エタノールから CCVD(800°C)で生成直後の試料の TEM 像. 左側はゼオライト.

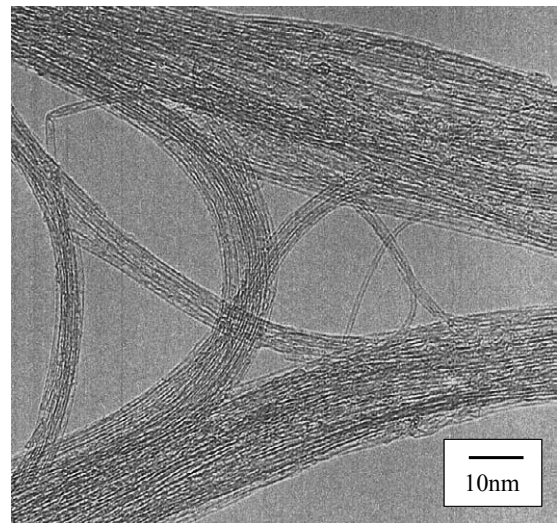


図 3. エタノールから生成直後の試料の TEM 像 (高倍率)

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にした^{18,19}。アルコールを用いた CCVD 法実験装置の概略を図 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

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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ などの有機金属液体や金属

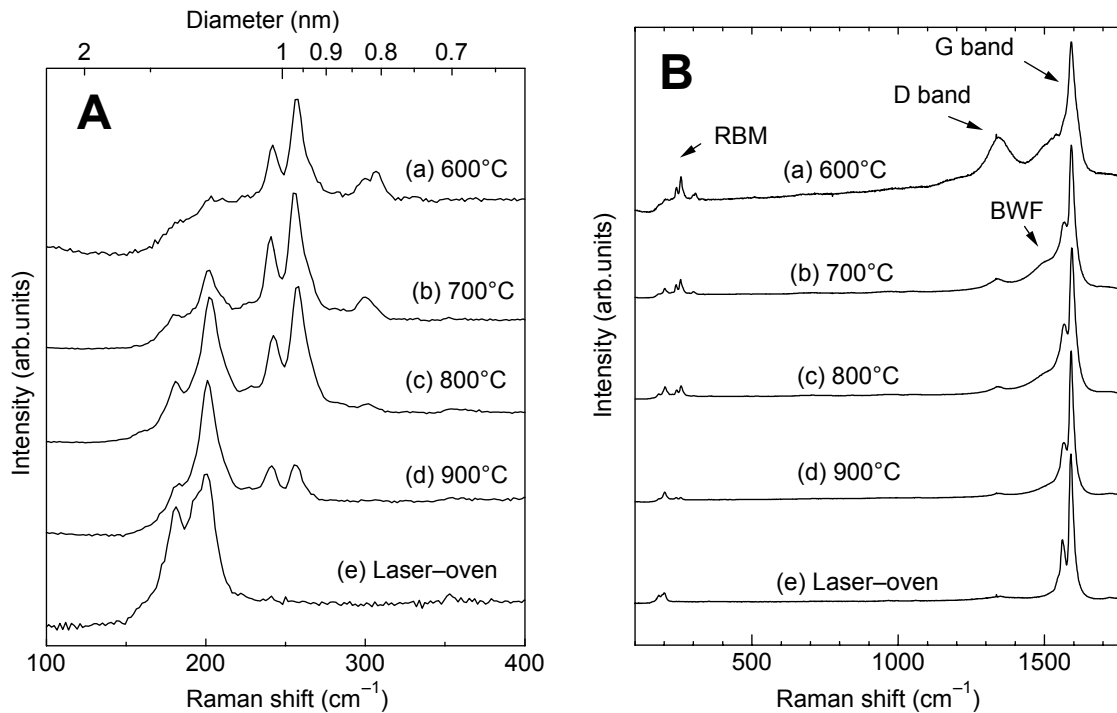


図4 エタノールを用いた CCVD で生成した試料の共鳴ラマン散乱(励起 488nm)

で作成した試料の TEM 写真を図 2 および図 3 に示す。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、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。

図 4 はエタノールを用いて電気炉温度を 600-900°C に変えて生成した試料のラマンスペクトルを、レーザーオーブン法によって生成した試料と比較したものである。1590 cm⁻¹ 付近 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 700-900 °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。図 4A のチューブ直径が全対称的に伸縮する振動モード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、図 4A 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⁾。

図 5 には、アルコール CCVD 法で生成された SWNT の RBM を、横軸をラマンシフトに比例

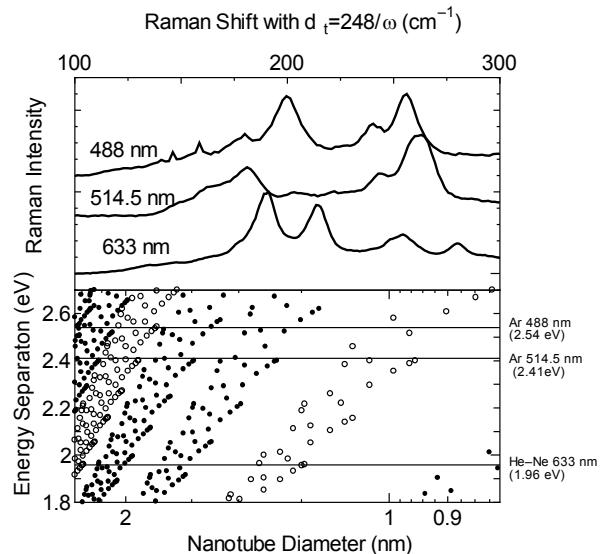


図 5 アルコール CCVD(エタノール 800°C)の RBM と Kataura プロットの比較

させた Kataura プロット²⁵⁾($\gamma_0 = 2.9 \text{ eV}$, $a_{cc} = 0.144 \text{ nm}$)²⁶⁾と比較して示す. 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, 488nm 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. 図 4 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, 図 4B 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)}ピークが観察されている.

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)}. 図 6 には, ACCVD 法によって生成した試料を, 空気雰囲気中で $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ のレートで温度上昇させた場合の重量変化(TG)およびその微分(DTG)を示す¹⁹⁾. なお, 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. この場合には, 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. $200 \sim 300^\circ\text{C}$ におけるわずかな重量増加は, 金属微粒子の酸化によるものであり, その後の $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 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)}. 図 6 のサンプルの場合には, 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)}. およそ 800°C 以上までの TG の残留物は, ゼオライトと酸化金属と考えられる. 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, 例えば HiPco で生成直後の試料では, 450°C 前後で燃焼してしまう. 一方, 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 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ となる²⁹⁻³²⁾. その

ほか, SWNT の直径が大きくなるほどまた, 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 ACCVD 法による SWNT は生成直後の段階で極

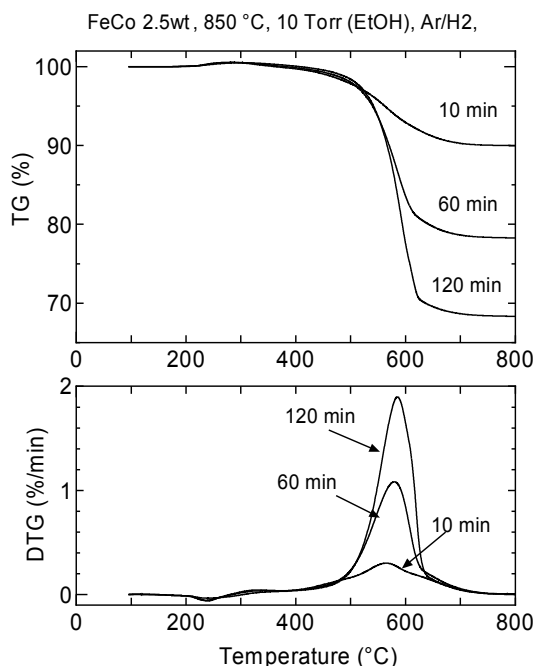


図 6 アルコール CCVD 試料の熱重量分析

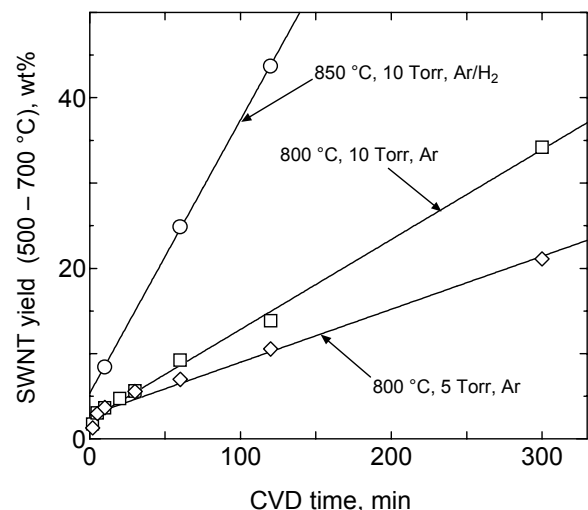


図 7 SWNT 収率の CVD 時間依存

めて高品質であることが再確認できる。

TG より $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 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、図 7 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あまりに長時間の反応は難しい。ACCVD 法では、現実的な 2 時間の CVD によって、触媒あたりの収率は 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、メゾポーラス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融解させ、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)}。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 のメゾポーラスシリカ(MPS)に生成した SWNT の SEM 像を図 8 に示す²⁰⁾。Fe/Co それぞれ 0.001wt%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。図 8 において、黒く見えるのがシリコン基板、その上に約 100nm の酸化膜、その上におよそ 20nm の MPS 膜が作られ、MPS のおよそ 6nm 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 写真を図 9 に示す²¹⁾。この場合は、Mo/Co それぞれ 0.01wt%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。図 9 より非常に大量な SWNT バンドルがマット状に生成していることがわかる。

図 10 にこれらの試料のラマン散乱の結果を比較した。図 10 には、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も示した。シリコン表面試料への SWNT 生成には、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。図 10 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。また、 520cm^{-1} 近傍のシリコンのシグナルと比較して、SWNT のシグナルが極めて強い

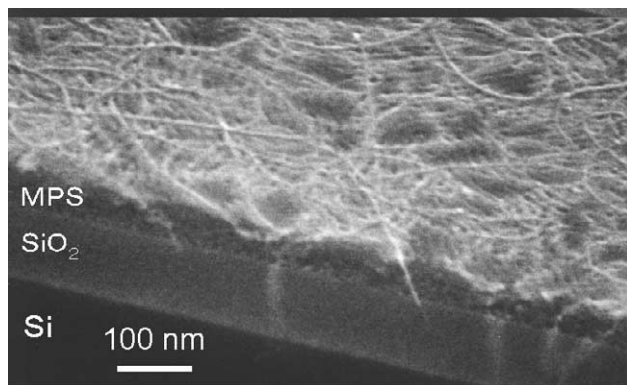


図 8 メゾポーラスシリカ膜に成長させた SWNT の SEM 像。

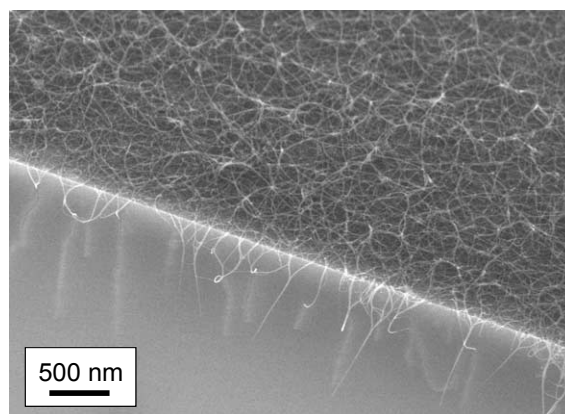


図 9 石英基板表面に成長させた SWNT の SEM 像

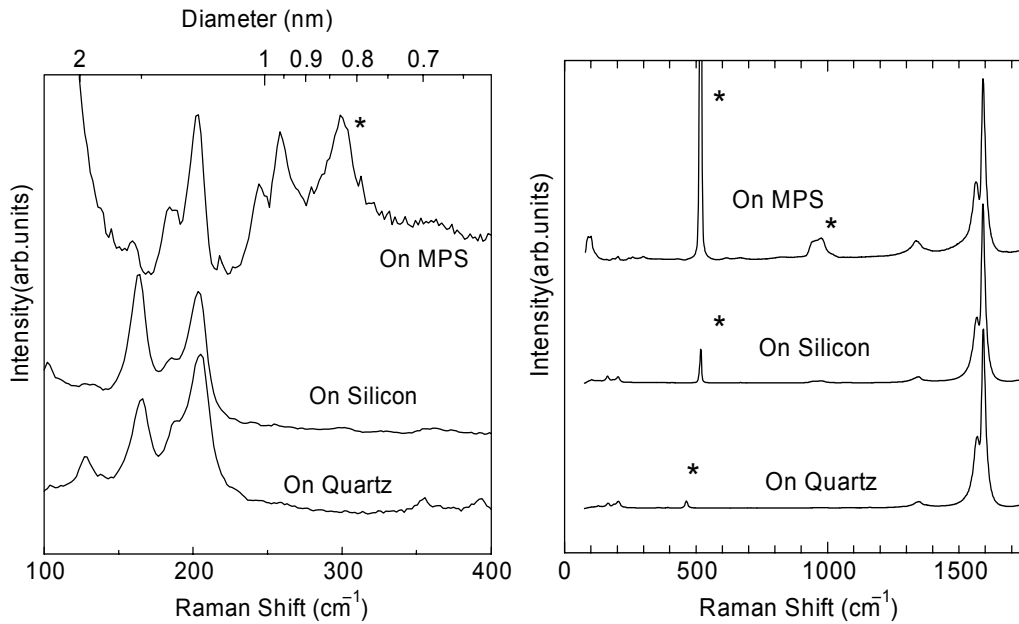


図 10 MPS 薄膜, シリコン基板, 石英基板に生成した SWNT のラマン散乱(励起波長: 488 nm). アスタリスクは, Si/SiO₂ のシグナル.

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, 分厚いマットして SWNT が生成していることがわかる. 一方, 図 10 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ための 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.

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³³⁾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³⁴⁾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熔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おこり, 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³⁵⁾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.

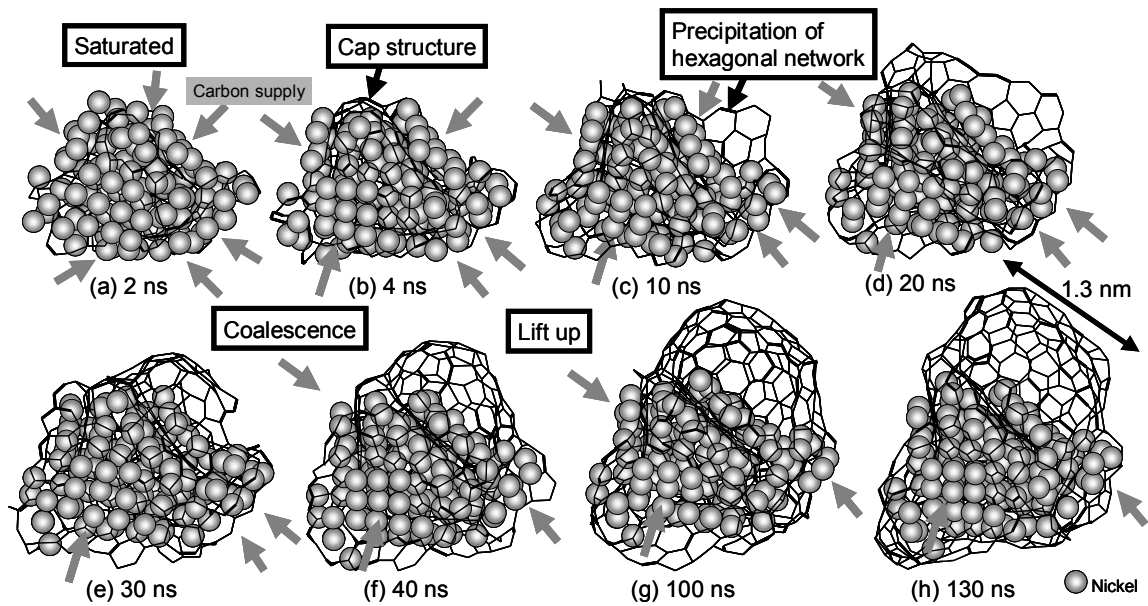


図 11 金属クラスター触媒による SWNT 生成の分子動力学法シミュレーション. グレーの丸が金属原子を表し, 単層は結合でのみ表現している. (金属原子数 108, 温度 2500K)

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.

図 11 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³⁶⁾. 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^{37,38)}, 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³⁹⁾を用いている. 図 11 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 (図 11(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 (図 11(b)), 結晶化した部分の縁から析出したりした (図 11(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 (図 11(d)), 触媒表面から浮いたキャップ構造となった (図 11(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 (図 11(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。

参考文献

- 1) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 2) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- 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**, 483 (1996).
- 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**, 756 (1997).
- 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, Berlin (2001).
- 8) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
- 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**, 195 (1998).
- 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**, 602 (1998).
- 11) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11424 (2001).
- 12) J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 11 (2001).
- 13) S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen and K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 19 (2001).
- 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**, 91 (1999).
- 15) M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1800 (2001).
- 16) W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna and D. E. Resasco, *Carbon*, **39**, 547 (2001).
- 17) B. Zheng, Y. Li and J. Liu, *Appl. Phys. A*, **74**, 345 (2002).
- 18) S. Maruyama, R. Kojima, S. Chiashi, Y. Miyauchi and M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229-239 (2002).
- 19) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 53-58.
- 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**, L1257 (1998).
- 23) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Konya and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 117, (1999).
- 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**, 1118 (2001).
- 25) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synth. Metals*, **103**, 2555 (1999).
- 26) R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000).
- 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**, 187 (1997).
- 28) E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ichihashi and K. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 297 (2000).

- 29) I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave and R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1157 (2001).
- 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**, 6 (2001).
- 31) M. Chike, J. Li, B. Chen, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han and M. Mayyappan, *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 69 (2002).
- 32) M. Zhang, M. Yudasaka, A. Koshio and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 420 (2002).
- 33) C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A*, **72**, 573 (2001).
- 34) M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6224 (1999).
- 35) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, *Carbon*, **38**, 1691 (2000).
- 36) Y. Shibuta and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted.
- 37) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 336 (1998).
- 38) S. Maruyama and Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 343 (1998).
- 39) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, *Europ. Phys. J. D*, **9**, 385 (1999).