

単層カーボンナノチューブからの発光 Photoemission from Single-Walled Carbon Nanotubes

丸山 茂夫, 宮内雄平
Shigeo Maruyama and Yuhei Miyachi

東京大学 工学系研究科
School of Engineering, The University of Tokyo

113-8656 文京区本郷 7-3-1
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656
maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

あらまし 単層カーボンナノチューブの発光測定は、極大発光強度を与える励起波長と発光波長がナノチューブの幾何学構造（カイラリティ）に固有であることから、カイラリティ分布測定の有力な方法となるとともに、ナノチューブの電子状態、励起子、電子-フォノン相互作用などを探る非常に強力な手段として広く用いられている。本報では、アルコールCVD法によって合成された単層カーボンナノチューブのカイラリティ分布測定、 ^{13}C 同位体ナノチューブを用いた励起子-フォノン励起の同定、ゼラチン膜に配向分散したナノチューブを用いたナノチューブの軸直交方向の励起による発光について紹介する。

Abstract Photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is the powerful tool for the measurement of chirality distribution of nanotubes and for the studies of electron-phonon interactions. The chirality distribution of SWNTs generated by alcohol CVD method is examined with this method. Furthermore, by using photoluminescence excitation spectra of SWNTs with ^{13}C isotopes and aligned SWNTs in gelatin thin film, excitation of nanotubes through phonon side-band and by polarized light perpendicular to tube axis are demonstrated.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single walled carbon nanotubes, SWNTs) の発光 (photoluminescence, PL) 測定[1]は、SWNTsの物性評価のための強力な測定法として現在大きな注目を集めている。PL測定において励起光をスキャンして半導体SWNTsのそれぞれの幾何構造(カイラリティ)に対応する発光強度を個別に捕らえることにより、従来不可能であったバルク試料中の半導体SWNTsのカイラリティ存在比に関する情報を得ることができる [2,3]。一方、ナノチューブの非線形光学特性、高速な発光の緩和、フォノンサイドバンドなどの研究を通じて、一次元物体の電子・電子相互作用、励起子・フォノン相互作用などの基礎物理と応用が次々に明らかにされている [4,5]。

本報 2 節では SWNTs の PL マッピングについて概説し、アルコール CVD 法[6,7]によって合成された SWNTs と HiPco 法 [8,9] によって合成された SWNTs の近赤外蛍光分光によるカ

イラリティ分布比較について紹介する。アルコール CVD 法の場合には、HiPco 法に比べて直径の分布が狭く、アームチェア型に近いナノチューブの割合が多いことが明らかとなった。

本報 3 節では、 ^{13}C 同位体置換アルコールから合成したSW ^{13}C NTsのラマン分光および蛍光励起スペクトル(Photoluminescence excitation spectra, PLE)測定により、励起子-フォノン散乱に対応するフォノンサイドバンドピークを同定する。さらに、ゼラチン薄膜中に孤立分散を保ったまま配向させたSWNTsの偏光PLE測定から、ナノチューブ軸に垂直な偏光による励起に対応するPLピークの特定について議論する。

2. PL マッピング

SWNTsの発光は近赤外領域であり、通常、可視から近赤外領域の励起光を用いて発光が測定される。励起光のエネルギーを変化させながら発光と励起波長の関数として発光強度を等高線図としてプロットしていくと、大きな発光強度を示す励起と発光波長がファミリーパ

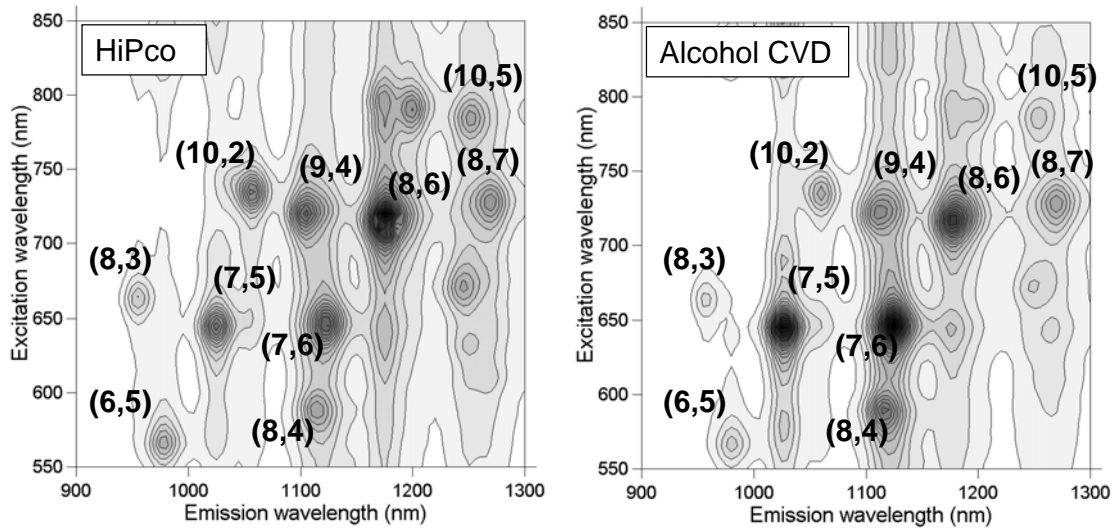


Fig. 1 Comparison of photoluminescence contour map of (a) HiPco and (b) Alcohol CVD (850°C) SWNTs.

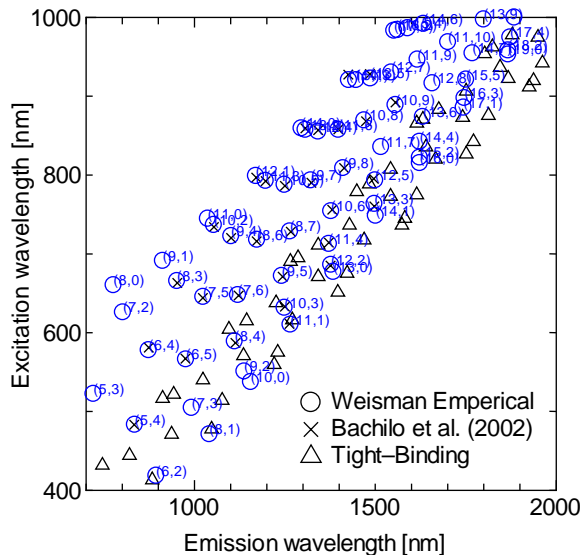


Fig. 3 Assignment of chirality

ターンと呼ばれる幾何学的なパターンを持って現れる[2]. Fig.1に、アルコールCVDで合成したナノチューブとHiPcoナノチューブの発光強度の等高線図を比較して示す. このような発光強度の等高線図はPLマップ, PLプロットなどと呼ばれている. それぞれの発光ピークにはそのピークに対応するカイラリティ (n, m) を示した. 通常用いられる可視から近赤外領域の励起光のエネルギーは, SWNTsの第2サブバンド間の遷移に対応しており, このエネルギーは E_{22} と呼ばれる. 一方発光のエネルギーは最低のエネルギーギャップを持つ第1サブバンド間の遷移に対応しており E_{11} と呼ばれる. E_{11} と E_{22} のエネルギーの組み合わせはカイラリティごとに固有であり, PLマッピングを行うことにより試料中のそれぞれのカイラリティの存在比を反映した相対発光強度を得ることが

できる. カイラリティごとの電子構造の違いに起因するナノチューブごとの量子収率は実験的には明らかにされていないものの, 理論計算による結果[10,11]と組み合わせることで, PLマッピングを用いたカイラリティ分布の推定も可能となる. Bachiloら[2]は, この幾何学的なパターンをタイトバインディング近似による理論計算およびラマン分光の結果と比較し, 強い発光を示す励起と発光波長の組み合わせを各カイラリティにアサインした. これらのアサインメントは同一ナノチューブに対するラマン散乱と発光の測定によって部分的に検証されており[12], 本報においてもBachiloらのアサインメントを用いる.

Fig.2に, Bachiloらによるアサインメント[2,3]とタイトバインディング近似を用いてグラフェンシート of ゾーンフォールディングにより求めた E_{22} , E_{11} のエネルギー[4]を波長表示でプロットしたものを重ねて示す. PLマップと同じく, 縦軸を E_{22} , 横軸を E_{11} に対応させている. SWNTsの発光が初めて報告された当初は, SWNTsの励起と発光の鋭いピークは1次元系特有の状態密度の発散に起因すると解釈されていたが[1, 2, 4], 近年, 理論と実験の両面からSWNTsの光学遷移はその一次元性に起因する強い電子-正孔相互作用(励起子効果)の影響を強く反映していることが明らかとなりつつある[13-16]. また, グラフェンシートとは異なりSWNTsは曲率を持つため, 特に直径の小さいナノチューブでは曲率による構造変化や電子軌道の混成の効果も無視できない. グラフェンのタイトバインディング近似による結果と実際のSWNTsの光遷移エネルギーの大きな乖離は, これらの効果が考慮されていないため

に生じたものであると考えられる。

カイラル指数 (n,m) で表現される幾何学構造の違いにより金属や半導体となるとともに, (n,m)に応じて特有なバンド構造をもつ SWNTs の特異な電子物性[4,5]と関連して, これまでに様々な電子, 光学デバイス応用の可能性が示唆されているが, 現実に応用するためにはカイラリティのそろった SWNTs 試料を作成する技術が不可欠である. しかしながら, これまで SWNTs のカイラリティ制御以前の問題として作成した SWNTs 中のカイラリティ分布を測定することすら困難であったことから, 未だどのような実験条件がどのようにカイラリティ分布に影響を与えるかといった基本的な知見すら得られていないのが現状である. 最近では, 励起レーザーの波長を様々に変えた共鳴ラマン分光によって PL マッピングと類似のラマン散乱光のマッピングが可能であることが示されているが[17,18], 実験装置は蛍光分光に比べて高価で大掛かりなものとなる. キセノンランプ光源を用いた比較的安価な光学系でも行うことができる PL マッピングは, SWNTs の物性研究だけでなく, 合成研究の場においても光吸収, ラマン分光法と並ぶ強力な SWNTs 試料分析法となりつつある.

本報では, アルコールを用いた SWNTs の高純度合成法により合成した SWNTs と HiPco 法により合成された SWNTs の PL 測定[19,20]を行い, SWNTs のカイラリティ分布の比較を行った. その結果, アルコール CVD 法で合成した試料のカイラリティ分布は HiPco 試料に比べて狭く, またアームチェア型に近いタイプの SWNTs の割合が多いことが分かった. また, PL 測定の結果を従来の一般的な SWNTs 分析

法である吸光分光の測定結果と比較し, それらと PL 測定の結果との間の整合性について検討した.

2-1. SWNT の孤立分散と PL 測定

SWNTs 試料はアルコールCVD法[6,7]により 850°C の CVD 温度で合成した. 合成後の試料は, 10 ml の D₂O 中で 0.5 wt% の界面活性剤 (SDBS) とともにホーン型超音波処理装置により 1 時間超音波分散したのち遠心力 386,000g にて遠心処理を行い発光しないバンドル状のナノチューブを沈め, 上澄みの部分に残った一本一本分散された SWNTs を蛍光測定に使用した [1,2,19,20].

PL 測定は, 以下の励起及び発光波長の範囲で行った. 発光については測定範囲を 900nm-1300nm とし, それらの発光スペクトルを励起波長を 550nm-850nm の範囲で次々と変化させてスペクトルを測定した. 測定されたそれぞれの励起波長による発光スペクトルについて励起光強度と検出感度の波長依存性についての校正を行い, 発光および励起波長の関数として発光強度を等高線図として表現した PL マップを作成した.

2.2 カイラリティ分布の比較

Fig.3 に, Fig.1 に示した蛍光マップからそれぞれのカイラリティに対応する相対ピーク強度を取得し, それをそれぞれの SWNTs の直径とカイラル角の関数として円の面積として表現したカイラリティ分布図を示す. カイラリティ分布図を比較すると, アルコール CVD 法で合成した SWNTs では, HiPco 試料に比べてカイラル角が 30 度に近い側の SWNTs の蛍光強度が大きくなっており, アームチェア型に近い

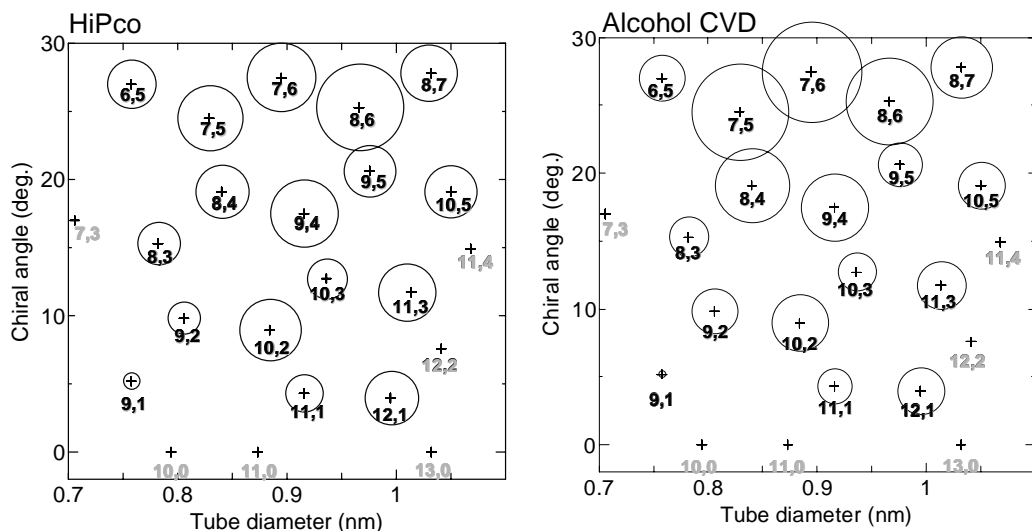


Fig.3 Relative PL intensity corresponding to each (n, m) nanotube in the samples shown in Fig.1.

構造の SWNTs の存在比が大きくなっていることが分かる。直径ごとに見ると、アームチェア型に近い SWNTs の存在比は直径が細い場合に特に大きくなっていることがわかる。カイラリティごとの量子収率については、カイラル角の小さいジグザグ型に近い SWNTs の量子収率がアームチェア型の量子収率よりも小さくなるという理論的な報告があるものの[10]、理論から求めた量子収率を用いてカイラリティ分布を求めた場合[11]にもこの差は残ることから、SWNTs の初期生成核であるキャップ構造の安定性のカイラリティによる違いなどもカイラル角依存性の一因として考えられる[11,20]。著者らは、アルコール CVD 法によって様々な CVD 温度で合成した SWNTs のカイラリティ分布の比較を行い、合成温度が低くなるほど直径の細い SWNTs の割合が増加し、それに伴いアームチェア型に近いカイラル角を持つ SWNTs の相対発光強度が非常に大きくなることを報告している[20]。なお、直径の細い SWNTs でカイラリティの分布が狭くなるという結果はアルコール CVD 法の場合以外でも報告されている[21]。

2-3 光吸収との比較

Fig. 4 にアルコールCVD法により 750°C で合成したSWNTsの光吸収スペクトルと、各カイラリティに対応するPL測定によるピーク強度をもとにシミュレートした光吸収スペクトルを比較して示す。ここでは、光遷移確率を一定とし、PL測定による相対発光強度をナノチューブの相対存在比として用い、各ナノチューブの吸収ピークをガウス関数で近似した。Fig.4 の上部には、横軸をナノチューブの E_{11} 遷移のエネルギー、縦軸をチューブ直径としてそれら

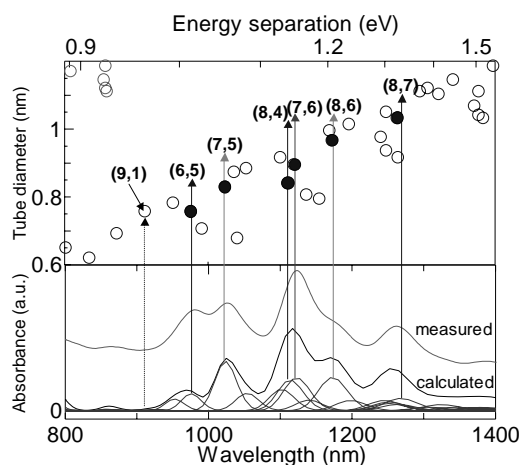


Fig.4 Optical absorption of aqueous surfactant suspension and calculated spectra using the PL intensities of the same sample.

と各カイラリティのチューブの対応をプロットしたものを重ねて示した。Fig.4 から、発光測定結果からシミュレートした光吸収スペクトルは実測された吸収スペクトルとよく一致していることが確認できる。このことから、光吸収と発光の結果にはお互いに大きな矛盾はないといえる。そこで、本研究の測定結果から、光吸収で測定された吸収ピークをそれぞれのカイラリティにアサインした。その結果、光吸収において測定された主要な吸収ピークは何れもアームチェア型に近いSWNTsに起因するものであることが確認された。光吸収測定は近赤外PL測定に比べて格段に一般的であるため、吸収ピークへのカイラリティのアサインメントはSWNTs試料の直径分布などの大まかな分析に有用である。

3. PL 励起スペクトル

SWNTsの近赤外蛍光分光は、バルク試料中の半導体SWNTsの幾何構造（カイラリティ）ごとの存在比に関する情報をも直接的に観察することを可能とするものであるとともに、SWNTsの電子・光学物性に関する情報を豊富に含む。ある1種類のカイラリティのナノチューブに対してPL測定で得られる発光ピークを詳しく分析すると、ナノチューブ軸に平行な偏光による励起に由来する主なピークに加えて、起源の明らかでない様々なサブピークが存在する。これらの起源の解明によって、電子・光子、電子・電子および電子・フォノン相互作用に関する重要な情報が得られると期待される。さらに、これらの未解明なサブピークの存在は、各カイラリティ間での量子収率の違いとともに、発光分析から正確なカイラリティ存在比を得るための大きな障害となっている。そこで、本報ではナノチューブのPL励起スペクトル (photoluminescence excitation spectrum, PLE) 中に現れるそれぞれのピークの起源を実験的に解明することを目指して、炭素 13 同位体からなるSWNTs (SW¹³CNTs) を作成し、PLEスペクトルにおける同位体効果からスペクトル中に現れる発光ピークのうち電子-フォノン散乱に起因するピークを同定した。さらに、孤立分散したままの状態でゼラチン薄膜中に配向させたSWNTsの偏光PLE測定により、ナノチューブ軸に垂直な偏光での励起にともなう発光を観測した。これらの結果から、従来観測されていた各サブピークを、チューブ軸に平行な偏光による励起に伴う電子-フォノン散乱によるものと、チューブ軸に垂直な偏光による励起によるものに分類した。

3.1 同位体置換ナノチューブ

SW¹³CNTsは同位体置換アルコールを原料としたアルコールCVD法により合成した。ここで、微量な同位体置換アルコールを用いるために、フラーレンを原料としたSWNT合成の場合[22]と同様に触媒にアルコール蒸気を吹き付ける方法を用いた。

Fig.5 に通常のSWNTsとSW¹³CNTsのラマンスペクトルを比較して示す。点線で示したスペクトルは、単純に通常のSWNTsのラマンシフ

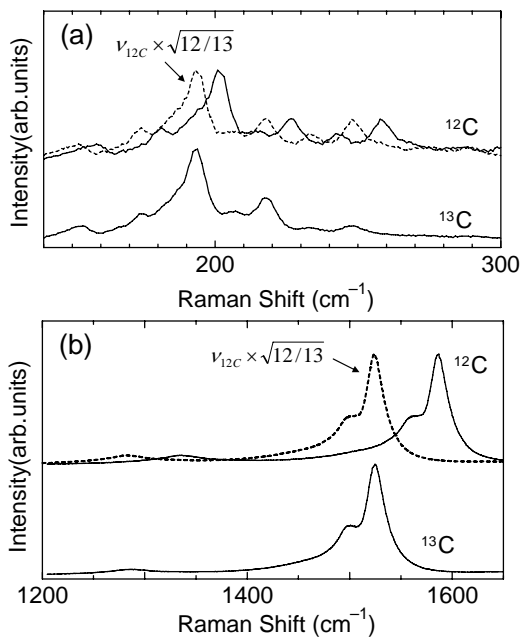


Fig. 5 Raman spectra of normal SWNTs (¹²C) and SW¹³CNTs (¹³C). (a) RBM, (b) G-band.

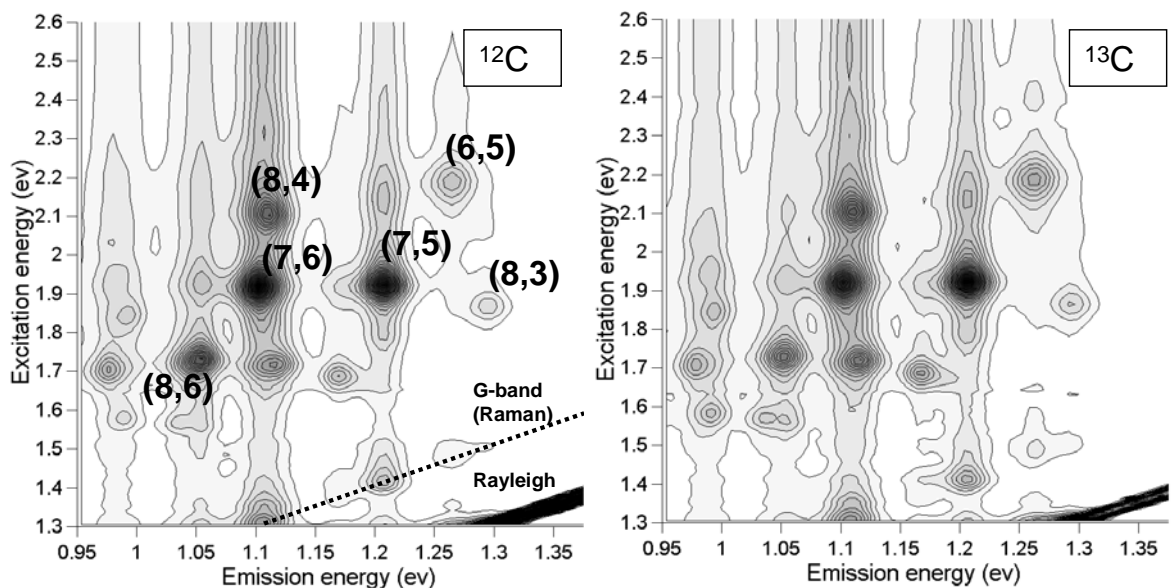


Fig.6 Comparison of PL map of normal SWNTs (¹²C) and SW¹³CNTs.

トを $\sqrt{12/13}$ 倍したスペクトルである。SW¹³CNTsのGバンドのピークが点線のスペクトルとほぼ完全に一致することから、原子質量の違いにより、SW¹³CNTsにおけるフォノンのエネルギーが原子質量比の平方根である $\sqrt{12/13}$ 倍となっていることがわかる。

3.2 SW¹³CNTsのPLEスペクトル

合成後の試料を、10 mlのD₂O中で0.5 wt%の界面活性剤 (SDBS) とともにホーン型超音波処理装置により1時間超音波分散したのち遠心力 386,000 g にて遠心処理を行い発光しないバンドル状のナノチューブを沈め、上澄みの部分に残った孤立分散されたSWNTsを蛍光測定に使用した。発光については最初の広範囲の測定では、励起および発光スリット幅 10 nmとして5 nmステップでスキャンした。さらに、(7,5)ナノチューブの発光エネルギー1026.5 nm (1.208 eV)の近傍で、励起および発光スリット幅 5 nmとして2 nmステップで詳細にスキャンした。測定されたそれぞれの励起波長による蛍光スペクトルについて励起光強度と検出感度の波長依存性についての校正を行い、蛍光および励起波長の関数として蛍光強度を等高線図として表現した蛍光マップを作成した。

Fig.6 に、D₂O溶液中に孤立分散したSW¹³CNTsの蛍光マップを通常のSWNTsと比較して示す。Fig. 1と同様なPLマップであるが、縦横の座標はエネルギー (eV) にて示した。各カイラリティに対応するピークの特徴は両者で大きな変化がないことがわかる。

本報ではFig. 6からわかるように強い発光強

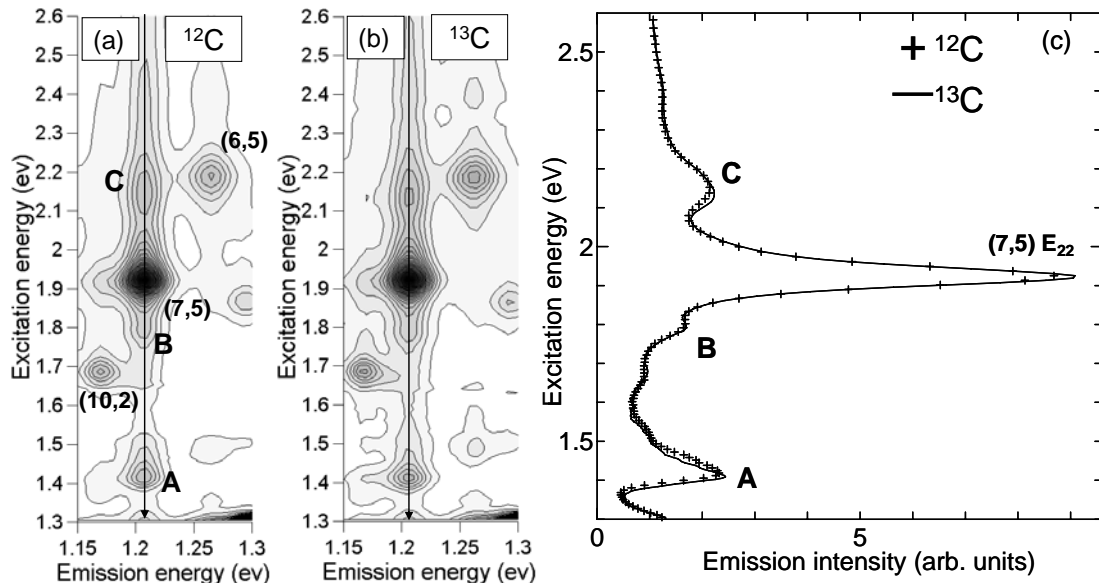


Fig. 7 PLE spectra of normal SWNTs (^{12}C) and SW13CNTs (^{13}C) for (7, 5) nanotubes.

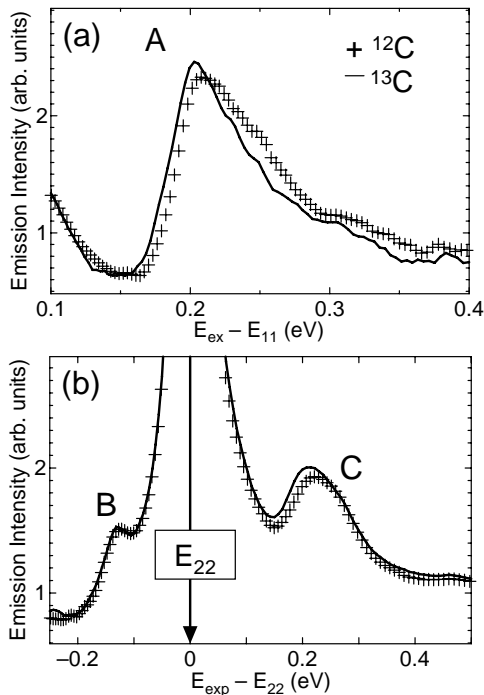


Fig. 8 Comparison of (a) peak A, B and C in the PLE spectra of normal SWNTs and SW ^{13}C NTs.

度をもつ(7,5)ナノチューブについて、その発光波長におけるPLE測定を、通常のSWNTs、SW ^{13}C NTsに対してそれぞれ行った。

Fig.7 に、PLマップのうち、(7,5) ナノチューブの蛍光ピーク付近の拡大図と（発光波長1026.5 nm）に対するPLEスペクトルを比較して示す。Fig.7 右のPLEスペクトルは、Fig.7 左のPLマップで、発光波長=1026.5nmのラインを切り取って横軸に発光強度、縦軸に励起波長（エネルギー）をとってプロットしたものに对应する。Fig.7 から、価電子バンドおよび伝導

バンドにおいてフェルミレベルから数えて 2 番目のサブバンド間の光学遷移に対応する 1.9 eV 付近の主ピークの外に、A, B, C のサブピークが存在していることがわかる。これらのサブピーク近傍の拡大図をFig. 8 に示す。ピーク A および C は、それぞれ E_{11} および E_{22} の位置から 210-230 meV 程度高エネルギー側にあり、 E_{11} および E_{22} とこれらのピークの間隔が通常の SWNTs, SW ^{13}C NTs で若干異なっていることがわかる。このずれがフォノンの同位体シフトから予想される値と対応していることから、ピーク A, C はフォノンの関連した励起であることがわかる。一方、ピーク B は、 E_{22} 励起の主ピーク同様明確な同位体シフトを示さないことから純粋な電子励起によるものだと考えられる。

主ピークとサイドバンドのエネルギー間隔 210-230 meV はラマン分光で観測される G バンドのエネルギー (~200 meV) よりも大きい。この一因として、ピーク A に対応するスペクトル領域にはラマン散乱過程やその他のフォノン放出によるピークも重なり合っていることが挙げられる[23]。しかしながら、発光の起源が単なるバンド間遷移ではなく励起子による発光であること[13-16]や測定された同位体シフトの大きさを考慮すると、主としてはブリルアンゾーンの K 点付近の大きな波数ベクトルを持つ LO フォノンの放出により光により直接励起できない励起子バンドへの遷移が生じた結果であるとの解釈[24]が適当であると考えられる。

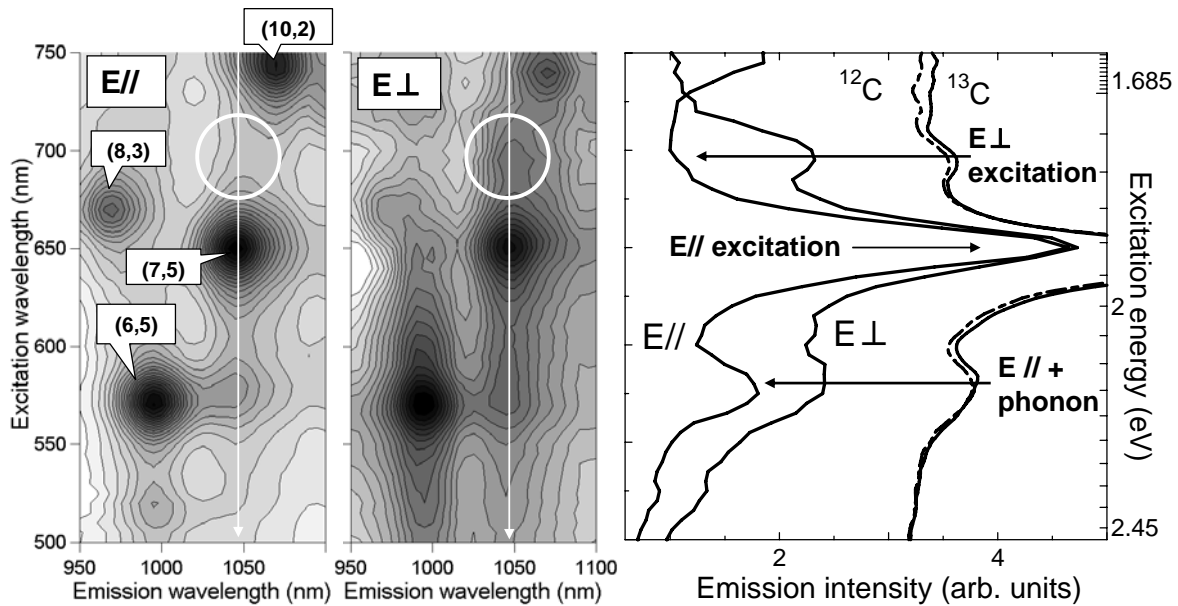


Fig. 9 Polarized PLE spectra of aligned SWNTs in gelatin thin film.

3.3 孤立配向ナノチューブ-ゼラチン薄膜

配向ナノチューブ膜は、新たに開発したワイヤーバー法により、HiPco法で合成されたSWNTsを孤立分散したまま石英基板上に面的に配向させることで作成した。本手法では、ワイヤーバー（非常に細いワイヤー(直径 $60 \mu\text{m}$)を精密に巻きつけたステンレス棒)により、ゾル状態のゼラチン-SWNTs 混合液を薄膜状に引き伸ばすことでナノチューブを配向させ、瞬時にゲル状態で固定して乾燥することで、マクロスコピックな孤立SWNTsの配向膜を作成することができる。

3.4 配向ナノチューブ膜のPLE測定

PLマップにおいて、 E_{11} 、 E_{22} などの発光強度が大きいPLピークはナノチューブ軸に平行な偏光による励起によるものである。ナノチューブ軸に垂直な偏光に対しては、 E_{12} 、 E_{21} といった異なる角運動量を持つバンド間の遷移が許容となるが、反電場効果により吸収が抑えられることが理論的に予想されている[25]。しかしながら、実際の実験系ではSWNTsの周囲の誘電率などの影響で、反電場効果が不完全になる可能性は残されており、ラマン分光の結果の解釈においても反電場効果の不完全性を考慮する必要性が指摘されている[26,27]。本報ではPLスペクトルにおけるPLピークの有無を調べるために、3.2節と同様(7,5)ナノチューブについてのPLEスペクトルをチューブ配向方向に対して平行および垂直な偏光による励起にて測定した。Fig.9に、配向ナノチューブ膜の(7,5)ナノチューブに対する蛍光マップとPLEスペ

クトルを D_2O 中に分散した同位体置換ナノチューブについての結果と並べて示す。Fig. 9から、ナノチューブ配向方向に平行な偏光(E//)による励起に対して700nm付近のピーク(Fig. 7,8のピークBに対応)がほとんど観測されず、垂直な偏光(E⊥)に対する励起の場合には逆に強調されていることがわかる。このことから、700nm付近のピークは、(7,5)ナノチューブのチューブ軸に垂直な励起[25,28-30]に伴う発光のピークであると同定できる。3.2節で紹介した同位体実験においてもこの700nm付近のピークは測定されており、ゼラチン中の不純物などによる発光ではないことが分かる。ナノチューブ軸に垂直な偏光による励起は、電子相関を考慮しない計算では E_{11} と E_{22} のエネルギーのちょうど中間程度のエネルギーになることが予想されるが[29, 30]、ここで同定された(7,5)ナノチューブの軸垂直励起ピークのエネルギーは E_{22} のエネルギーに非常に近く、 E_{11} と E_{22} の中間よりもかなり高エネルギー側に位置している。電子-電子相互作用を考慮した理論計算を行うと軸垂直励起のピークは軸平行偏光に対応する E_{11} と E_{22} のエネルギーの中間よりもかなり高エネルギー側にブルーシフトし、ブルーシフトの程度は電子相関の強さに対応するという報告[30]がなされており、観測された軸垂直励起ピークのピーク位置が E_{22} ピークに非常に近いことは、ナノチューブにおける大きな電子-電子相互作用の効果を反映していると考えられる。

参考文献

- [1] 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, R.E. Smalley, *Science* **297**, 593 (2002).
- [2] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
- [3] R. B. Weisman, S.M. Bachilo, *Nano Lett.* **3** 1235 (2003).
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [5] 齋藤理一郎・篠原久典編, *カーボンナノチューブの基礎と応用*, 培風館 (2004).
- [6] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002).
- [7] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 53 (2003).
- [8] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).
- [9] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1800 (2001).
- [10] S. Reich, C. Thomsen, J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 077402 (2005)
- [11] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge.G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Carbon*, in print.
- [12] A. Hartschuh, H.N. Pedrosa, L. Novotny, T.D. Krauss, *Science* **301**, 1354 (2003).
- [13] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1066 (1997).
- [14] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L.X. Benedict, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077402 (2004).
- [15] V. Perebeinos, J. Tersoff, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257402 (2004).
- [16] F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus, T.F. Heinz, *Science* **308**, 838 (2005).
- [17] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147406 (2004).
- [18] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, and C. Thomsen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177401 (2004).
- [19] S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami and S. Chiashi, *New J. Phys.*, **5**, 149.1 (2003).
- [20] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 198 (2004).
- [21] S.M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D.E. Resasco, R.B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11186 (2003).
- [22] S. Maruyama, Y. Miyauchi, T. Edamura, Y. Igarashi, S. Chiashi, Y. Murakami, *Chem. Phys. Lett.* **375**, 553 (2003).
- [23] S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, Ge. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127402 (2005).
- [24] V. Perebeinos, J. Tersoff, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027402 (2005).
- [25] H. Ajiki and T. Ando, *Physica B* **201**, 349 (1994)
- [26] A. Grüneis, R. Saito, J. Jiang, Ge.G. Samsonidze, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 301 (2004).
- [27] Y. Murakami, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama, *Phys. Rev. B* **71**, 085403 (2005).
- [28] I. Bozovic, N. Bozovic, and M. Damnjanovic, *Phys. Rev. B* **62**, 6971 (2000)
- [29] A. Grüneis, R. Saito, Ge.G. Samsonidze, T. Kimura, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **67**, 165402 (2003)
- [30] H. Zhao and S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 157402 (2004).