

# 以常壓熱化學氣相沉積法由乙炔成長奈米碳管之研究

韓世澤 葉競榮 姚品全

大葉大學電機工程系

彰化縣大村鄉山腳路 112 號

## 摘要

本研究以溶膠—凝膠法 (sol-gel method) 製備之鎳觸媒，旋轉塗佈於矽基板上，經線上還原後，以常壓熱化學氣相沉積法 (atmospheric thermal CVD) 由乙炔成長奈米碳管 (carbon nanotubes, CNT)。研究結果發現：1. 觸媒前處理時間、氣體流量、溫度、氣體種類、混合比等製程參數，可用以控制 CNT 之直徑。前處理溫度為 800°C，添加氫氣最適作用時間約 10~20 分鐘；2. 沉積反應條件之掌控對 CNT 產物的形態至為關鍵。成長溫度為 800 °C，此時成長速率最快，CNT 在基板分佈密度最高；成長 CNT 時，添加氫氣有助於 CNT 管徑的控制，避免過多的竹節與彎曲形態產物發生；碳源與氫氣 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) 最適比例約為 0.1，如欲以 thermal CVD 系統達成奈米碳管的準直成長 (aligned growth)，則必須更精確掌控金屬觸媒的分散狀態 (顆粒大小、分佈均勻性等) 及控制 CNT 的成長速度。所成長之奈米碳管，以拉曼光譜分析，顯示兩個峰值，分別是 1305 cm<sup>-1</sup> 與 1560 cm<sup>-1</sup>，證明產物為多壁奈米碳管，含有多量的石墨態非晶形沉積物。

**關鍵詞：**溶膠—凝膠法，觸媒，化學氣相沉積法，奈米碳管

## Synthesis of Carbon Nanotubes over Sol-Gel Deposited Substrates from Acetylene by Thermal Chemical Vapor Deposition

SHIH-TSE HANG, CHIN-YUNG YEH and PIN-CHUAN YAO

*Department of Electrical Engineering, DaYeh University*

*No. 112, Shanjiiao Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 51591, R.O.C.*

### ABSTRACT

Nickel nanoparticles synthesized by a sol-gel process were spin-coated over silicon substrates as catalysts for the growth of a carbon nanotube (CNT) by atmospheric thermal chemical vapor deposition. The as-deposited Ni film exhibited relatively good activity for the growth of CNTs. On the basis of the results obtained, several characteristics of CNT growth were observed: I. Pretreatment stage: Parameters including the reduction temperature, composition and flow rate of ambient gases had a prominent effect on the diameter and morphology of the as-grown carbon nanotube. A pretreatment temperature of 800°C for 10~20 minutes seems adequate for CNT growth.

II. CNT growth stage: The temperature range for CNT growth extends from 700 ° to 900°C. For intensive growth and better quality control of the nanotube, it was beneficial to introduce a reduction ambient such as hydrogen flow. The optimal ratio of H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> extends to within 0.1 under which CNT was grown at a considerable rate. Meanwhile, it took about 10~20 minutes for complete CNT growth under an ambient containing H<sub>2</sub>. For better control of the orientation of the as-grown CNTs (vertically aligned growth), information about the catalysts dispersion, growth rate control and how to prevent the deactivation of active sites during the growth stage would be necessary and vital. The Raman spectroscopy has strong bands at 1305 and 1560 cm<sup>-1</sup>, respectively, thus providing definite evidence that the CNTs are multi-walled with a graphitic structure.

**Key Words:** sol-gel method, chemical vapor deposition, carbon nanotubes

## 一、前言

奈米碳管 (carbon nanotube) 擁有各種優異的特性，可說是邁入 21 世紀的關鍵材料之一 [3]。在電性上，不同管徑及旋角 (chiral angle) 的奈米碳管可具有金屬導體或半導體的特性 [14]，前者之導電率可高達銅的十倍，其一維 (one-dimension) 結構可應用作量子導線 [11]。奈米碳管在電子產業的應用之一為場發射 (field emission) 元件 [19]，其典型的研究有場電子發射顯示器 [2]，目前已有概念產品上市 [1]。在機械性質方面，具有極強的結構和目前已知材料最高的楊氏係數 (~1.3 GPa) [15]，因此可用以製作防彈衣等。此外，可利用奈米碳管發展氣體儲存，例如儲氫材料及作為電極材料，用於二次鋰離子充放電效率之改進等領域 [9]。

合成奈米碳管的方法包括：電弧放電法 (carbon arc discharge) [3]、雷射剝裂法 (laser ablation) [18] 以及化學氣相沈積法 (chemical vapor deposition, CVD) [7]。其中以 CVD 法最常用來合成奈米碳管，因為具有成本低廉、可大面積及不規則表面成長，同時可選擇性成長於特定區域等優點 [5-8, 12, 13, 17]。

不同結構與形態的奈米碳管，具有迥異的電性、物性、化性等，因而影響最終應用。藉由不同的合成方法及合成條件，可以調控不同種類之奈米碳管及其尺寸與形態，因此可知製程掌控之重要性。本研究以溶膠-凝膠法 (sol-gel method) 合成金屬觸媒先驅物，以旋轉塗佈 (spin-coating) 法將其均勻塗佈於單晶矽基板上，置於二吋石英爐管中成長奈米碳管。使用溶膠-凝膠法具有以下優點：1. 觸媒薄膜易均勻塗佈在基板上；2. 藉由前處理步驟，可以控制金屬觸媒顆粒尺寸及薄膜型態；3. 溶膠-凝膠法屬於低溫液相製程，形成特殊結構的觸媒陣列，對於末端元件的應用更具

多樣性。

除了觸媒會影響奈米碳管成長外，反應氣體 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar) 濃度與流量比、成長溫度與時間等也決定奈米碳管成長情況與管徑、管長等型態。另外，可利用控制加熱區溫度 (多段式加熱爐管)，以活化反應物，加速反應氣體的熱裂解速率，降低成長區的製程溫度而達到低溫成長。此點對於元件製作更為有利。我們將探討前處理氣體氛圍對奈米碳管的成長及形貌的影響。在分析方面，我們使用 SEM 觀察奈米碳管的型態，以 TEM 及 Raman 光譜儀鑑定奈米碳管的顯微結構，進而探討奈米碳管品質優劣及特性。

本研究欲達成之目標：1. 以溶膠-凝膠法來製備含有分散良好的奈米金屬粒子，且膜厚均勻之觸媒薄膜，達到準直成長奈米碳管目的；2. 探討通入氫氣及各種不同製程條件對奈米碳管的成長及形態的影響；3. 擬成長出尺寸小於 100 nm 之多壁奈米碳管 (multi-walled CNT)，藉其優異的機械性質應用於防彈衣、防彈玻璃、防彈鋼板等複合材料製作。

經由實驗，我們嘗試操控奈米碳管的成長型態，得到各式管徑與長度的多壁奈米碳管；藉由製程條件之調整，得到最適奈米碳管生長情況。但發展量多質精、成本低廉的奈米碳管製程，仍有許多可改進的空間，值得深入研究。

## 二、實驗方法

本研究使用二段式加熱爐管，進行沉積反應，成長奈米碳管。反應氣體為乙炔 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>，純度 99.9%)、氫氣 (H<sub>2</sub>，純度 99.9%) 與氫氣。反應系統如圖 1 所示。基材為切割成 1 cm<sup>2</sup> 面積大小的矽晶片 (4 吋晶圓，p-type，電阻率：1~10 Ω-cm)，Ni 先驅物以溶膠-凝膠法製備，旋塗於基材表面，運用掃描式電子顯微鏡 (SEM, HITACHI S-3000N) 觀察成

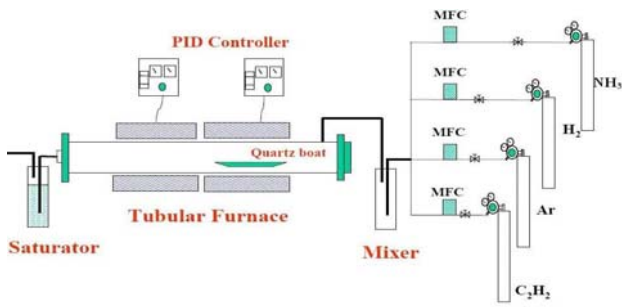
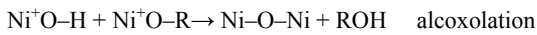
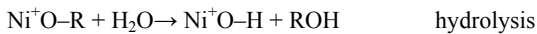
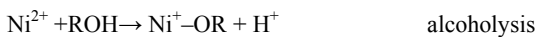


圖 1. 常壓 thermal CVD 成長系統

膜的表面形態。TEM 與 Raman 分別委託雲科大與中興大學貴儀中心分析。

本研究先將 4 吋矽晶片取出，切割成  $1\text{ cm}^2$  面積大小的試片，再以 RCA 標準清洗流程清潔矽基材。另外以  $\text{HCl}$  (1N, 1ml)， $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4g) 及  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (12g) 為起始物，使用溶凝膠法合成金屬觸媒先驅物，經以磁石攪拌器攪拌 2 小時製成鍍膜液。反應機制如下：



接著以上面製成的鍍膜液旋轉塗佈於矽基板：第一階段轉速 4500 rpm 時間 30 秒，第二階段轉速 6500 rpm 時間 30 秒。將塗佈好的矽基片經過適當前處理後，使用二段加熱式 CVD 系統成長奈米碳管，反應氣體為乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ , 99.9%)、氫氣 ( $\text{H}_2$ , 99.9%)、氬氣。成長時間一到關閉混合氣體然後僅通入氬氣降溫。待溫度降到室溫，打開高溫爐取出試片。收集樣品進行純化、分析等研究。

### 三、結果與討論

本研究針對幾項重要參數對奈米碳管 CVD 生長製程之影響予以探討，實驗結果說明如下：

#### (一) 前處理對鍍膜之影響

由於使用溶膠-凝膠法製備觸媒先驅物，前處理條件： $800^\circ\text{C}/10\text{ min}$ ， $\text{H}_2/\text{Ar}=200/200\text{ sccm}$ ，使得金屬粒子在基板上形成近似球狀（圖 2），具有十分良好的分散性的奈米微粒（直徑  $<50\text{ nm}$ ），不過粒徑分佈範圍甚廣，此點未來可由溶凝膠製程加以改良。前處理的時間及溫度是另一關鍵，由

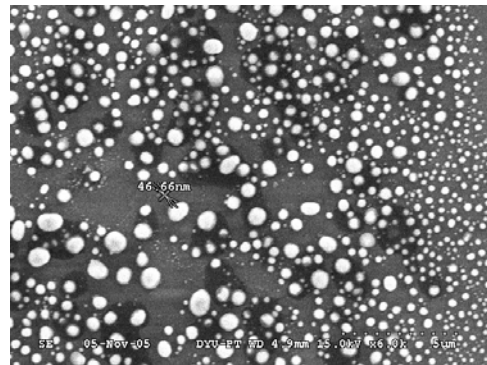


圖 2. 使用氫氣還原鎳觸媒之顆粒形貌

研究中發現，對於厚膜觸媒（使用電鍍鎳膜或是高負載量擔體觸媒），理想的處理時間較薄膜觸媒（良好膜厚控制的濺鍍膜）為久，在相同參數下成長，不同前處理溫度得到不同管徑的奈米碳管產物。 $800^\circ\text{C}$  時（圖 3）時，奈米碳管管徑較  $900^\circ\text{C}$ （圖 4）時為小；低於  $800^\circ\text{C}$  時，則無法成長。圖 3 與圖 4 其餘反應條件如下：前處理條件  $\text{H}_2/\text{Ar}=200/200\text{ sccm}$ ，10 分鐘；成長條件： $800^\circ\text{C}$ ， $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{Ar}=15/15/170\text{ sccm}$ ，10 分鐘。

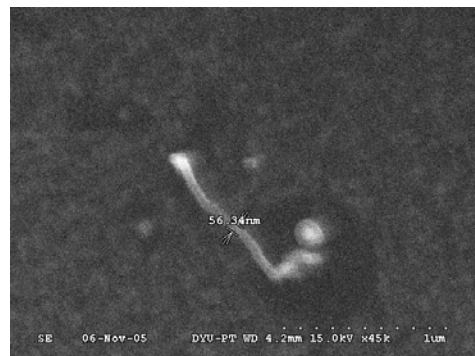


圖 3. 奈米碳管 SEM（前處理溫度  $800^\circ\text{C}$ ）



圖 4. 奈米碳管 SEM（前處理溫度  $900^\circ\text{C}$ ）

## (二) 氫氣對奈米碳管成長之影響

成長反應中添加氫氣氣氛，前處理：900°C /10 min, H<sub>2</sub>/Ar=200/200 sccm，成長條件：800°C /10 min, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar=15/15/170 sccm，所得結果如圖 5 所示。奈米碳管沉積在有觸媒處，無觸媒處並無明顯的積碳現象，說明了 H<sub>2</sub> 的加入，有效清除表面，可得到較乾淨的生成物，氫分子可以與沉積的碳原子反應，或是保持成長中的觸媒表面的清潔，避免被其他非晶形的碳沉積物所遮蔽，造成觸媒的失活現象，因此與文獻中報導 [16] 氫分子所扮演的角色相符。另一方面，碳源常藉由碳氫化合物氣體分解產生，合成奈米碳管之催化劑必須是奈米顆粒，當觸媒存在於具有碳離子梯度 (concentration gradient) 氣氛下，碳原子會溶於觸媒中形成飽和固溶體，而沉積的過程中，飽和的碳原子會經由觸媒析出，並往溫度低的地方成長，形成多層互相平行之碳管。也有學者認為氫分子可以與石墨層表面不飽和碳原子鍵結，降低不規則碳結構的表面能 (surface energy)，因而促進各式中空碳纖 (carbon nanofiber) 的生成 [10]。氫分子的來源可以經由反應物分子的裂解，或是直接通入氫氣。初步檢視發現：此理論與本系統成長行為吻合，在通氫氣成長的條件下，使奈米碳管的其管徑結構較為乾淨完整。相同反應條件下，與不通氫氣成長時相比，系統除有大量奈米碳管產生之外，還有非結晶型碳簇與雜質 (圖 6)。

奈米碳管的成長模式，攸關成長反應的調控、管徑大小與長短以及是否準直成長等特性。以底成長模式而言 (bottom-growth mode)，如欲在 thermal CVD 系統得到較高碳管產率，則必須保持觸媒的活性狀態，減少反應時氣相反應物進入基板觸媒區時的質傳阻力 (mass transfer resistance)；另一方面，以頂成長模式 (tip-growth mode)



圖 5. 奈米碳管 SEM 圖 (通氫氣)



圖 6. 奈米碳管 SEM 圖 (不通氫氣)

的 thermal CVD 系統，要達到準直成長，則必須控制頂部金屬觸媒的顆粒大小，使其成長速度均一，藉由周圍碳管的幾何侷限 (geometric confinement)，維持碳管與基板垂直方向的成長。由 TEM 可以明顯看出：本研究 CNT 成長，有部分屬於頂部成長模式 (圖 7，成長條件同圖 6)，金屬觸媒與基板作用力不甚強，成長中的奈米碳管，足以將金屬微粒頂起，由於 sol-gel 法所合成的金屬微粒，擁有較大粒徑分佈，因此目前為止，仍然無法得到非常良好的準直成長，此點也是本研究室一直努力的目標。

## (三) 成長時間的影響

成長時間關係到觸媒固-氣界面之孕核與碳管之伸展成長，因此本研究探討不同成長時間對奈米碳管成長的型態的影響。檢視初期碳管成長型態，進而分析整個沉積成長過程中的變化。實驗參數如下：C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 的流量為 15/15/170 sccm，成長溫度為 800°C，成長時間為 10 min 與 20 min。



圖 7. 頂部成長模式 TEM 圖 (成長條件同圖 6)



SEM 分析結果：添加氫氣成長 10 min，奈米碳管直徑約 144 nm，此奈米碳管頂端可觀察到顏色較亮的區域，是為金屬觸媒顆粒，基板上幾無非晶碳之沉積物，同時碳管可長達數微米以上。上述樣品的 TEM 分析結果（圖 8）顯示屬於多壁奈米碳管，管壁石墨層厚達 20~30 nm，同時結構有些彎曲。同樣條件下成長 20 min 時，奈米碳管直徑變粗，幾乎是原來的一倍以上，成為名符其實的碳纖（carbon fiber）。

由拉曼光譜圖中，可看到兩個波峰：D-line ( $1305\text{ cm}^{-1}$ ) 和 G-line ( $1561\text{ cm}^{-1}$ ) 的出現（圖 9，反應條件同圖 5），由於欠缺低波數資訊，無法觀察 RBM (radial breath mode) 的特性峰值以判定單壁碳奈米管 (SWNT) 的存在，不過從文獻中可以找到近似的圖形結果 [4]。G-line 值文獻記載一般都在  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近，本研究測得數值略微偏移，應該屬於測量儀器的誤差，此一波峰代表典型的多壁碳管，另外。 $1305\text{ cm}^{-1}$  是  $1346\text{ cm}^{-1}$  的偏移值，是奈米碳管分析常見的波峰，主要由於結構中不規則碳鍵，以及碳管形貌的缺陷所引起 [20]。

#### (四) 成長溫度的影響

在化學氣相沈積法成長奈米碳管的製程中，反應氣體碳氫鍵的裂解、碳原子與金屬觸媒界面的吸-脫附與金屬碳化物 (metal carbide) 的生成等交互作用，皆受到 thermal CVD 系統溫度的影響，進而影響奈米碳管的形貌。在本研究利用不同溫度來製備碳管並探討溫度對碳管形態及結構的影響。實驗參數如下： $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{Ar}=15/15/170\text{ sccm}$ ，成長時間為 10 分鐘，成長溫度：700~900 °C。



圖 8. 添加氫氣成長之 TEM 圖（成長條件同圖 5）

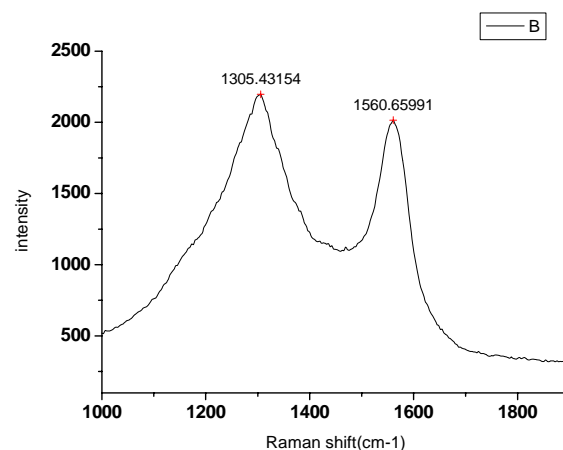


圖 9. 奈米碳管拉曼光譜分析圖

由文獻得知：於熱裂解溫度太低而導致碳原子濃度不夠時，形成的碳管，其中尚包含實心的奈米碳纖維。會造成這些不完整的結構，是與碳原子濃度不足而無法進行有序的堆疊有重大關係。隨著成長溫度增加，碳管於基板成長的密度分佈由密逐漸變疏的傾向更加明顯。然而溫度升高，管徑會變的粗且短。

不同溫度成長之結果如圖 10~12 所示：本研究嘗試在 700°C 以下成長，發現幾無碳管生成。700°C 成長時，直徑為 62 ~ 75 nm（圖 10）。當作用溫度為 800°C 時，部分碳管的管徑已經逐漸增粗，成長之直徑約 182 nm，同時碳管成長密度變得稀疏（圖 11）。最後，作用溫度升到 900°C 時，碳管直徑高達 600 nm（圖 12），因熱裂解的碳原子過多，各種副反應速率增加，促使碳原子沉積速率加快，生成之奈米碳管的石墨層管壁數增加，形成粗且短的碳管及未成長之碳簇（carbon clusters）。

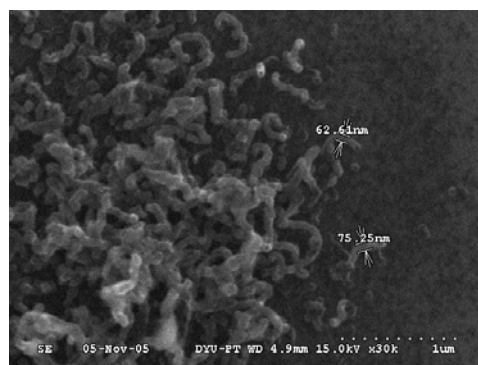


圖 10. 奈米碳管 SEM（成長溫度 700°C）

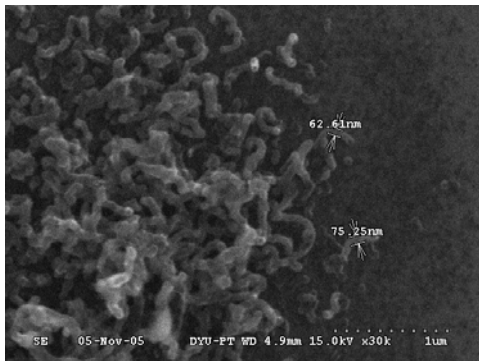


圖 11. 奈米碳管 SEM (成長溫度 800°C)

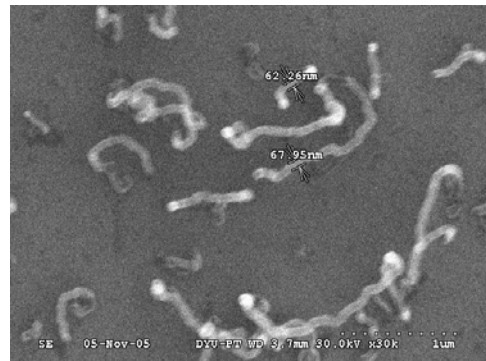


圖 13. 奈米碳管 SEM 圖

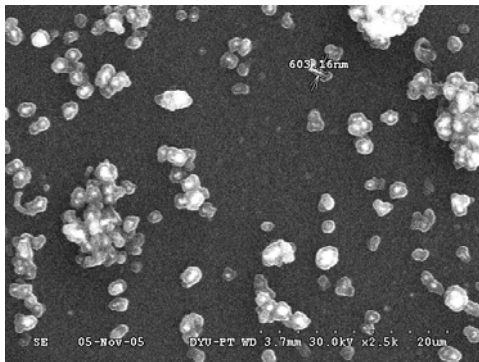


圖 12. 奈米碳管 SEM (成長溫度 900°C)

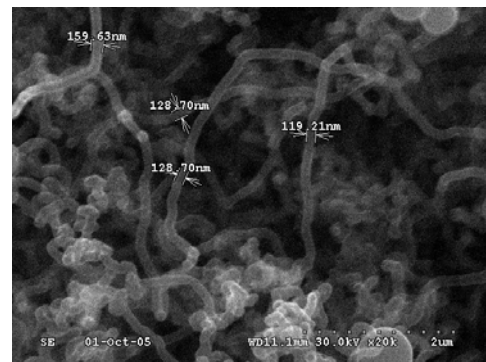


圖 14. 奈米碳管 SEM 圖

### (五) 反應參數對奈米碳管型態的影響

在 CVD 成長碳管的製程中，其主要的碳源為碳氫化合物，例如  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  (氣相) 以及  $\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (液相) 等。在本研究使用乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) 為碳源，主要原因是乙炔是一種活性氣體，適用於較低成長溫度。由本研究中發現：成長反應時通入氫氣，有助於減少非結晶碳的累積。氫氣作為 Thermal CVD 的載流氣體 (carrier gas)。為了瞭解不同的參數變化對奈米碳管成長行為之影響，取以下 4 組實驗參數，成長溫度為  $800^\circ\text{C}$  下進行反應，產物以 SEM 分析，結果如圖 13~16 所示。

圖 13 所示之反應條件為：前處理： $900^\circ\text{C}$ ， $\text{H}_2/\text{Ar}=200/200$  sccm，50 分鐘；成長條件： $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{Ar}=15/15/170$  sccm，成長時間 10 分鐘。成長出 62~68 nm 之奈米碳管，奈米管在基板的成長密度甚大。圖 14 所示之反應條件為：前處理： $800^\circ\text{C}$ ， $\text{H}_2/\text{Ar}=35/35$  sccm，60 分鐘；成長： $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{Ar}=35/35/0$  sccm，成長時間 20 分鐘。成長出 120~160 nm 之奈米碳管，代表不使用氫氣的極端情況。此時乙炔濃度較高，裂解出碳

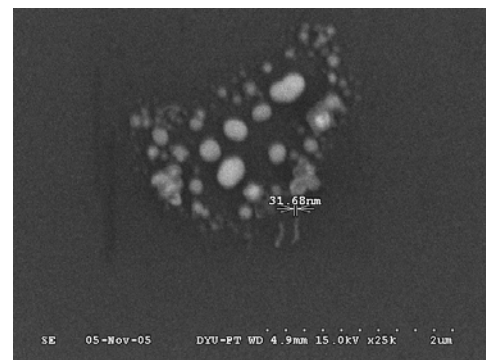


圖 15. 奈米碳管 SEM 圖

原子較多，會導致所形成的碳管被一層厚厚的非結晶碳所包覆，造成雜質過多、奈米管結構的不夠完整的情形。此一結果清楚說明，任一參數的改變可以影響 CNT 的成長密度與碳管形貌。圖 15 之成長條件為： $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{Ar}=15/15/300$  sccm，反應 10 分鐘。此條件近似圖 13，只增加載流氣體流量。成長出 32 nm 之奈米碳管，管徑為圖 13 的一半。由此可知不同的製程參數，對成長碳管的管徑粗細及管徑分布均

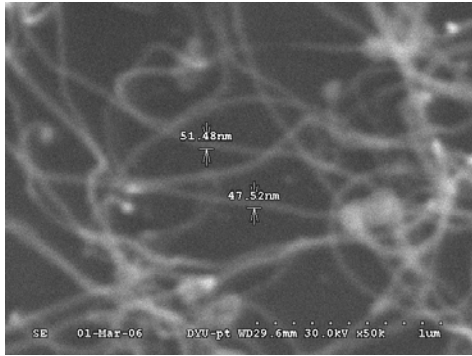


圖 16. 奈米碳管 SEM 圖

有顯著之影響。

進一步提高載流氣體的流量與組成，可以得到截然不同的結果。參數改變重點在調整三種氣體的流量組成，經由一連串嘗試與錯誤（trial and error）研究發現：當氫氣流量增加至 800 sccm、氫氣 100 sccm、乙炔減少至 10 sccm 時，裂解出之碳管管徑為 50 nm，產量非常多且長，此參數有利於大量生產（圖 16）。

綜合以上研究結果發現，製程參數對於奈米碳管的型態影響甚鉅，些許微調，就會造成產物明顯的變化。我們希望藉由增加氫氣的流量以合成小管徑的產物，同時由於乙炔濃度較低，裂解出的碳原子較少，系統副產物減少，另外增加氫氣流量，維持催化劑表面活性狀態，使不受非晶碳沉積影響，以增加奈米碳管的產率與純度。

#### 四、結論

經由實驗研究，可得以下幾項初步成果：

1. 以溶膠－凝膠法製備之觸媒，及 CVD 設備已可成功地長出奈米碳管。
2. 成長時間愈長，奈米碳管管徑愈大，因此可藉此控制管徑粗細。
3. 成長時溫度愈高管徑愈大，因此可藉成長溫度控制欲成長之管徑為粗或細。
4. 氫氣可維持催化劑表面活性狀態，使不受非晶碳沉積影響，以增加奈米碳管的產率與純度。

#### 參考文獻

1. Choi, W. B., D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park and J.

- M. Kim (1999) Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. *Applied Physics Letters*, 75, 3129-3131.
2. De Heer, W. A., A. Chatelain and D. Ugarte (1995) A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, 270, 1179-1180.
3. Iijima, S. (1991) Helical microtubules of graphic carbon. *Nature*, 354, 56-58.
4. Li, Q., H. Yan, J. Zhang and Z. Liu (2004) Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. *Carbon*, 42, 829-835.
5. Li, W. Z., J. G. Wen, Y. Tu and Z. F. Ren (2001) Effect of gas pressure on the growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Applied Physics A*, 73, 259-264.
6. Li, W. Z., J. G. Wen, Y. Tu and Z. F. Ren (2002) Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Applied Physics A*, 74, 397-402.
7. Li, W. Z., S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao and G. Wang (1996) Large scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, 274, 1701-1703.
8. Maruyama, S., E. Einarsson, Y. Murakami and T. Edamura (2005) Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 403, 320-323.
9. Niu, E., K. Sichel, R. Hoch, D. Moy and H. Tennent (1997) High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Applied Physics Letters*, 70, 1480-1482.
10. Nolan, P. E., M. J. Schabel and D. C. Lynch (1995) Hydrogen control of carbon deposit morphology. *Carbon*, 33, 79-85.
11. Odom, W., J. L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber (1998) Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391, 62-64.
12. Ohno, Y., Y. Kurokawa, S. Kishimoto, T. Mizutani, T. Shimada, M. Ishida, T. Okazaki, H. Shinohara, Y. Murakami, S. Maruyama, A. Sakai and K. Hiraga (2005) Synthesis of carbon nanotube peapods directly on Si substrates. *Applied Physics Letters*, 86, 023109.
13. Pan, Z. W., S. S. Xie, B. H. Chang, C. Y. Wang, L. Lu, W.

- Liu, W. Y. Zhou and W. Z. Li (1998) Very long carbon nanotubes. *Nature*, 394, 631-632.
14. Tanaka, K., K. Okahara, M. Okada and T. Yamabe (1992) Electronic properties of bucky-tube model. *Chemical Physics Letters*, 191, 469-472.
  15. Treacy, M. J., T. W. Ebbesen and J. M. Gibson (1996) Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381, 678-680.
  16. Wang, X. K., X. W. Lin, V. P. Dravid, J. B. Ketterson and R. P. H. Chang (1995) Carbon Nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge. *Applied Physics Letters*, 66, 2430-2432.
  17. Whittaker, J. D., M. Brink, G. A. Hussein and R. C. Davis (2003) Self-aligned mechanical attachment of carbon nanotubes to silicon dioxide structures by selective silicon dioxide chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 83, 5307-5309.
  18. Yakobson, B. I. and R. E. Smalley (1997) Fullerene nanotubes: C1,000,000 and beyond. *American Scientist*, 85(4), 324-337.
  19. Yumura, M., S. Ohshima, K. Uchida, Y. Tasaka, Y. Kuriki, F. Ikazaki, Y. Saito and S. Uemura (1999) Synthesis and purification of multi-walled carbon nanotubes for field emitter applications. *Diamond and Related Materials*, 8, 785-791.
  20. Zhang, W. D., Y. Wen, S. M. Liu, W. C. Tjui, G. Q. Xu and L. M. Gan (2002) Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes on metal deposited quartz plates. *Carbon*, 40, 1981-1989.