



رشد نانولوله‌های کربنی به روش پوشش‌دهی شیمیایی - حرارتی در فاز بخار (TCVD) در فشار اتمسفر

مجید مجتهدزاده لاریجانی*، علی نبی‌پور چاکلی، شاپور لاهوتی، عبدالجواد نوین روز، نرگس افشاری
مرکز تحقیقات کشاورزی و پزشکی هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۴۹۸-۳۱۴۸۵، کرج - ایران

چکیده: نانولوله‌های کربنی با استفاده از اثر کاتالیست نیکل بر سیلیسیوم، به روش پوشش‌دهی با بخار شیمیایی - حرارتی با استفاده از گاز متان در فشار اتمسفر سنتز شده‌اند. لایه نیکل به روش کندوپاش یونی بر روی نمونه سیلیسیومی نشانده شده است. در این کار پژوهشی اثر سطح اکسید سیلیسیوم بر توده‌سازی و شکل‌گیری ذرات مجرد نیکل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و طیف‌سنجی رامان مطالعه شده است. نقش لایه اکسید سیلیسیوم بر روی سیلیسیوم در تشکیل ذرات مجرد نیکل و در نتیجه رشد نانولوله‌های کربنی به کمک میکروسکوپ الکترونی مشاهده شده است. طیف‌نگاری رامان نیز ساختار گرافیتی نانولوله‌های کربنی را مشخص کرده است.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، کاتالیست، کندوپاش باریکه یونی، طیف‌نگاری رامان

Carbon Nanotubes Growth Using Thermal Chemical Vapor Deposition (TCVD) at Atmospheric Pressure

M. M. Larijani*, A. Nabipour Chakoli, S. Lahouti, A. Novinruz, N. Afshari
Nuclear Research Center for Agriculture and Medicine, AEOI, P.O. Box: 31485-498, Karaj - Iran

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were grown on nickel catalysts by thermal chemical vapor deposition (TCVD), using CH_4 as precursors, at atmospheric pressure. Ion beam sputtering has been used for Ni deposition on various silicon substrates. In this study, the effect of oxidized silicon surface on the Ni agglomeration and CNTs growth was investigated, using scanning electron microscopy (SEM) and micro-Raman. SEM results show the role of silicon oxide film on the silicon (SiO_2/Si), concerning agglomeration of Ni layer and hence, the CNTs growth. The graphite structure of the tubes was confirmed by Raman spectroscopy.

Keywords: Carbon Nanotubes, Catalyst, Ion Beams Sputtering, Raman Spectroscopy

*email: mmojtahedzadeh@nrcam.org



۱- مقدمه

ساختارهای ریزنانومتری نقش مهمی در زیست‌شناسی، شیمی، فیزیک و علم مواد دارد. به عنوان مثال، می‌توان از شمار فراوان زیست مولکول‌هایی که اساس زندگی بر روی کره زمین را تشکیل می‌دهند و ذرات ریزی که بعنوان کاتالیزور در بسیاری از واکنشهای شیمیایی نهایت لزوم را دارند، نام برد [۱]. امروزه صحبت از ساخت کامپیوترهایی با حافظه بسیار زیاد است که نانوذره‌ها نقش بسیار مهمی در تحقق آن خواهند داشت [۲]. ترکیب اتم کربن با کربن و اتمهای دیگر بصورت زنجیره‌ای و حلقوی اساس شیمی آلی مدرن است که در سالهای اخیر شاهد تحولات چشمگیر آن هستیم. با وجود این، تا چند سال پیش ساختار بلوری شناخته شده کربن بصورت دو آلوتروپ طبیعی گرافیت و الماس بوده است. در اوت سال ۱۹۸۵ Richard Smalley و Harty Kroto به وسیله کاندوسوز^(۱) گرافیت با لیزر و با استفاده از اسپکترومتر جرمی نوع جدیدی از خوشه‌های کربنی با شصت اتم کربن را شناسایی کردند، و مولکول جدید فولرین^(۲) نامیده شد. این کشف آغاز عصر جدیدی در دانش کربن‌شناسی بوده است. شاید بتوان گفت که نانولوله‌های کربنی^(۳) از مهمترین نتایج حاصل از تحقیقات روی فولرین می‌باشند. کشف آنها در سال ۱۹۹۱ میلادی توسط Iijima [۳] به هنگام تحقیق بر روی فولرین صورت گرفته است. از دهه گذشته تاکنون فعالیتهای تحقیقاتی متعددی در زمینه فرایند ساخت لایه مذکور و کاربردهای آن در جهان انجام گرفته است [۴، ۵ و ۶].

نانولوله‌های کربنی علاوه بر خواص جالب مکانیکی [۷] مانند مدول کششی یانگ برابر با ۱ TPa (در مقایسه با ۲ TPa برای الماس) و خواص شیمیایی همچون مقاومت در برابر گرمای حاصل از واکنشهای شیمیایی، دارای خواص الکتریکی و حرارتی برتر نیز می‌باشند. به لحاظ حرارتی، تا دمای ۲۸۰۰ درجه سلسیوس در شرایط خلأ پایدار هستند و ضریب هدایت حرارتی آنها دو برابر ضریب هدایت حرارتی الماس است. هدایت الکتریکی بالا و تابع کار پایین، سبب می‌شود از آنها نمونه مناسبی برای جایگزینی نوک رشته (فیلامان) میکروسکوپ الکترونی و صفحات آشکارساز تخت^(۴) ساخته شود [۸].

ابعاد ریز نانولوله‌های کربنی با سطح ویژه‌ای به بزرگی 10^{-3} الی 10^{-2} مترمربع بر گرم موجب شده است تا از ظرفیت جذب بالایی که برای جذب هیدروژن در باتریها مناسب است برخوردار باشند [۹]. با توجه به اینکه از کشف CNTs بیش از یک دهه می‌گذرد فرایندهای مختلفی برای سنتز آن بکار رفته است که از جمله می‌توان از فرایندهای تخلیه الکتریکی^(۵) [۱۰]، سایش لیزری^(۶) [۱۱]، و رشد کاتالیستی در بخار شیمیایی^(۷) به کمک مونوکسید کربن [۱۲] یا هیدروکربنها [۱۳] نام برد. در پژوهشهای امروزی برای رشد CNTs، اغلب از پوششهای کاتالیستی مانند آهن، کبالت و نیکل بر روی زیرلایه استفاده می‌شود [۱۴، ۱۵ و ۱۶]. در این کار پژوهشی نانولوله‌های کربنی به روش حرارتی (TCVD) بر روی زیرلایه سیلیکونی رشد داده شده‌اند. اثر لایه اکسیدی بر روی سیلیکون در رشد CNTs مورد بررسی قرار می‌گیرد. کاتالیستها سپس احیا شده و بصورت ذرات مجرد و برانباشتگی (agglomeration) بر روی زیرلایه تغییر شکل می‌دهند. چگالی و قطر این ذرات در رشد CNTs حائز اهمیت می‌باشد [۱۵، ۱۶ و ۱۷].

۲- آزمایشها

قبلاً اشاره شد که برای رشد نانولوله‌های کربنی، به کاتالیستهایی چون آهن، کبالت و نیکل نیاز است، که قبل از رشد بر روی زیرلایه نشاندن شوند. در این آزمایش از کاتالیست نیکل استفاده شده است که به روش کندوپاش یونی بر روی دو نوع زیرلایه سیلیسیومی اکسید شده Ni/SiO₂/Si و اکسید نشده Ni/Si ایجاد شده است. سیلیکون مورد استفاده تک کریستال (۱۰۰) با مقاومت $3 \Omega \cdot \text{cm}$ می‌باشد که یک سطح آن صیقلی شده است.

۲-۱ اکسید کردن سطح سیلیکون

برای تهیه لایه اکسید سیلیسیوم بر روی سیلیکون، ابتدا نمونه‌ها در حمام فراصوتی (اولتراسونیک) با الکل و استن هر یک به مدت پنج دقیقه شسته شده و بعد از تمیز شدن با آب مقطر، در وسط محفظه استوانه‌ای شکل کوارتزی قرار می‌گیرند. دمای محفظه به وسیله کوره الکتریکی تا ۱۱۰۰ درجه سلسیوس قابل تغییر است. مرحله اکسیدشدن در فشار اتمسفر و در دمای ۸۰۰

۳-۲ مرحله احیاء

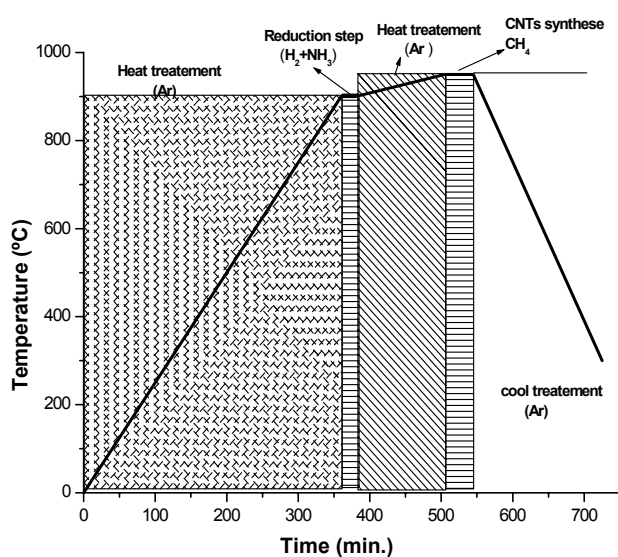
در این مرحله، محفظه کوارتز ابتدا با گاز آرگون پر می‌شود تا از واکنش و آلودگی زیرلایه با گازهای محیط در طی گرم شدن جلوگیری شود. عمل احیا در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس بمدت ۲۰ دقیقه تحت شار استاندارد گاز آمونیاک ($80 \text{ cm}^3/\text{min}$) و گاز هیدروژن ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$) صورت گرفته است.

۴-۲ سنتز CNTs

بعد از مرحله احیا، نمونه‌ها درون گاز آرگون تا دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس گرم شده سپس در این دما بمدت ۳۰ دقیقه تحت شار استاندارد گاز متان ($80 \text{ cm}^3/\text{min}$) قرار می‌گیرند. در پایان عمل سنتز، نمونه‌ها بار دیگر در جریان گاز آرگون خنک می‌شوند. این مراحل با نمودار شکل ۲ نشان داده شده‌اند.

۵-۲ مشخصه‌یابی

برای بررسی ساخت‌شناسی (مورفولوژی) ذرات نیکل، همچنین رشد CNTs از میکروسکوپ الکترونی^(۸) (SEM) مدل Phillips XL-30 استفاده شده است. ساختار نانولوله‌ها به وسیله طیف‌سنجی رامان بررسی شده است. طیف‌های رامان با استفاده از لیزر Nd:YLF در طول موج ۵۳۲ نانومتر و اسپکترومتر مدل Almega Thermo Nicolet بدست آمده‌اند. توان لیزر کمتر از $50 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ بوده است تا از تخریب نمونه‌ها جلوگیری شود.

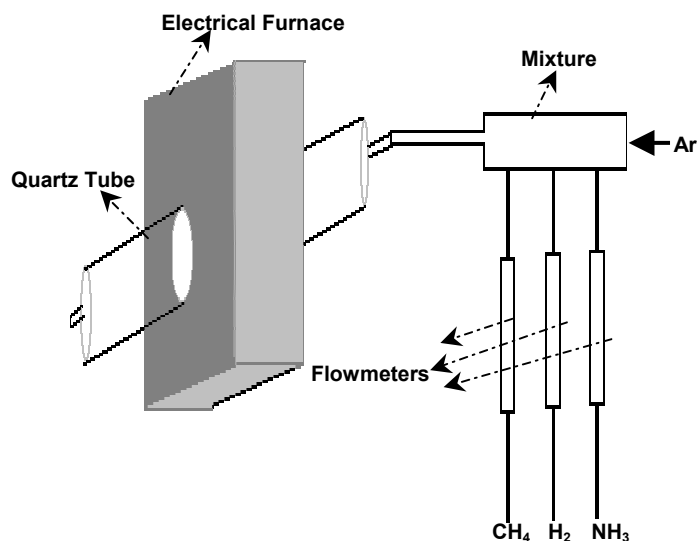


شکل ۲- نمودار مراحل مختلف رشد نانولوله در روش TCVD.

درجه سلسیوس در مجاورت اکسیژن و بخار آب به مدت یک ساعت صورت می‌گیرد (شکل ۱). ضخامت لایه اکسید به وسیله طیف‌سنجی جرمی یونهای ثانویه (SIMS) ۸ نانومتر اندازه‌گیری شده سپس نمونه به درون محفظه دیگری که مجهز به چشمه یونی ویژه پراکنش است منتقل می‌شود.

۲-۲ پوشش کاتالیست نیکل

لایه نیکل بر روی زیرلایه‌های SiO_2/Si و Si به روش کندوپاش یونی نشانده می‌شود. فشار درون محفظه قبل از ورود گاز آرگون $10^{-4} \times 8$ پاسکال است و بعد از ورود این گاز به $10^{-4} \times 12$ پاسکال افزایش می‌یابد. گاز آرگون که درجه خلوص آن ۹۹/۹۹۹٪ است بعد از ورود به چشمه یونی، یونیزه شده و یونها با انرژی ۲/۲ کیلو الکترون ولت به سوی هدف نیکل، به ابعاد $10^{-4} \times 15 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ و با درجه خلوص ۹۹/۸٪ گسیل می‌شوند. برهمکنش یونهای پرانرژی با سطح هدف موجب پراکنش اتمهای سطحی نیکل می‌شود. این اتمها سپس بر روی زیرلایه که دمای آن به ۳۵۰ درجه سلسیوس رسیده است نشسته و پوشش $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ یا Ni/Si را تشکیل می‌دهند. ضخامت لایه نیکل نشانده شده بوسیله این روش با توجه به آهنگ رشد 0.4 nm/s بین ۱۲۰ تا ۱۵۰ نانومتر متغیر است. نمونه‌های پوشش یافته برای احیاء مجدداً، به درون محفظه کوارتز منتقل می‌شوند.



شکل ۱- تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده برای رشد نانولوله کربنی. نمونه در میان لوله کوارتز که وسط کوره الکتریکی است قرار می‌گیرد.



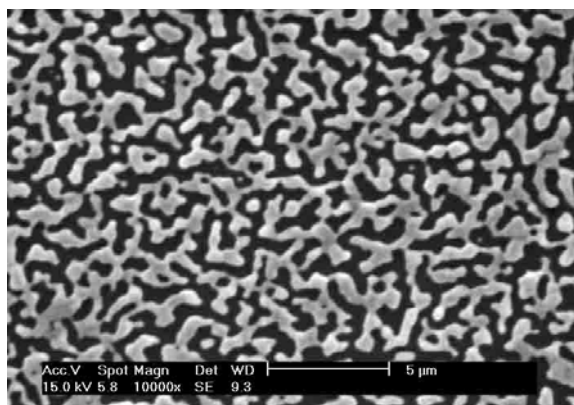
۳- نتایج و بحث

شکل ۳ تصویر SEM از سطح سیلیکون را که با نیکل پوشش داده شده است نشان می‌دهد؛ یکنواختی لایه بر روی زیرلایه قابل توجه است. در شکل ۴، تصویر SEM لایه کاتالیستی نیکل بعد از مرحله احیا و قبل از سنتز CNTs بر روی سیلیسیوم خام مشاهده می‌شود. هرچند لایه شکسته شده است، ولی وجود ذرات مجرد نیکل قابل تشخیص نیست، بلکه شبکه‌ای از ذرات بهم پیوسته نیکل ایجاد شده است.

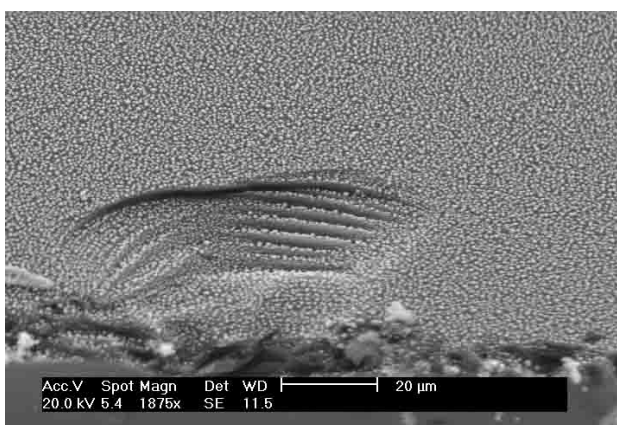
این در حالی است که در شکل ۵ وجود ذرات مجرد نیکل به شکلی یکنواخت و با ساختار جزیره‌ای بر روی سطح اکسید سیلیسیوم ($\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$) به وضوح قابل مشاهده است. دلیل چنین رفتار متفاوتی در دو نمونه، وجود لایه اکسید می‌باشد که در کاهش چسبندگی، همچنین جلوگیری از نفوذ کاتالیست نیکل در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس نقش مهمی ایفا می‌کند [۱۸].



شکل ۳- تصویر SEM زیرلایه سیلیسیوم پوشیده شده با نیکل به روش کندوپاش یونی.



شکل ۴- تصویر SEM لایه کاتالیستی نیکل بعد از مرحله احیا بر روی سیلیسیوم خام.



شکل ۵- تصویر SEM از تشکیل ذرات مجرد نانومتری نیکل بر روی سیلیکون اکسید شده بعد از مرحله احیا. زاویه زیرلایه نسبت به سطح افقی ۴۵ درجه است. پله‌های مشاهده شده در تصویر مربوط به شکست سیلیکون به هنگام برش می‌باشد.

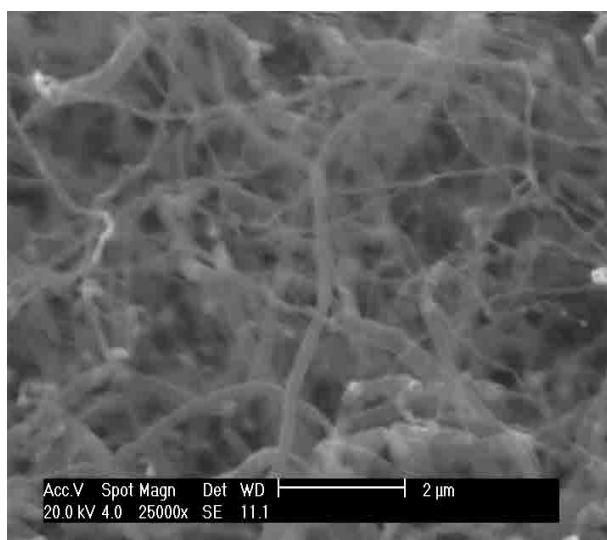
شکل ۶ تصویر SEM از همان لایه اکسید شده ولی با بزرگنمایی بیشتر است. با این تصویر اندازه متوسط ذره نیکل ۵۳۰ نانومتر و چگالی آن حدود $۱۰^8 \times ۴$ ذره بر سانتی‌متر مربع بدست می‌آید.

شکلهای ۷ و ۸ به ترتیب رشد CNTs را در مرحله سنتز بر روی سیستم Ni/Si و $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ نشان می‌دهند. شرایط سنتز در مورد هر نمونه مطابق با نمودار ۲ است. با مقایسه این دو شکل می‌توان دریافت که در شرایط آزمایشی ذکر شده، CNTs فقط روی سیستم $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ که در آن ذرات مجرد نیکل یافت می‌شوند رشد کرده است.

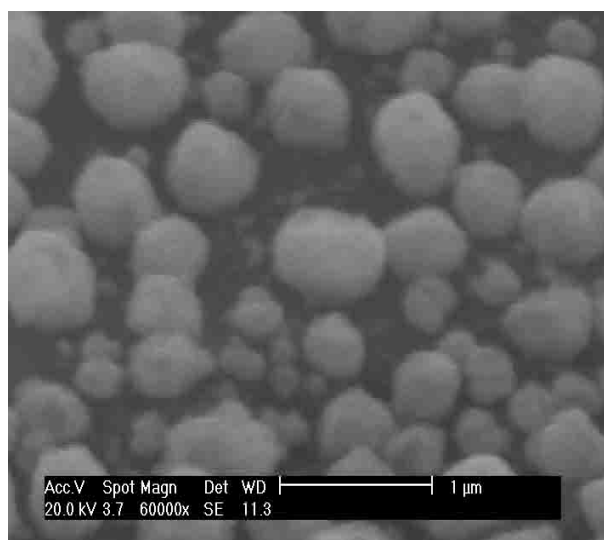
نانولوله‌های کربنی رشد یافته در شکل ۸ را با بزرگنمایی بیشتر در تصویر SEM (در شکل ۹) مشاهده می‌کنیم. اندازه قطر لوله‌ها از ۲۰ تا ۷۵۰ نانومتر متغیر بوده و بیشترین فراوانی اندازه قطر آنها در محدوده ۴۰ تا ۲۰۰ نانومتر است. نانولوله‌های با قطر بیشتر، منظم‌تر و مستقیم‌تر از نانولوله‌های با قطر کمتر رشد کرده‌اند.

وجود ذرات نیکل بر روی دهانه لوله‌ها بوضوح مشاهده می‌شود؛ بنابراین می‌توان گفت که ساز و کار رشد از نوع tip-root growth است [۱۴، ۱۵ و ۱۶].

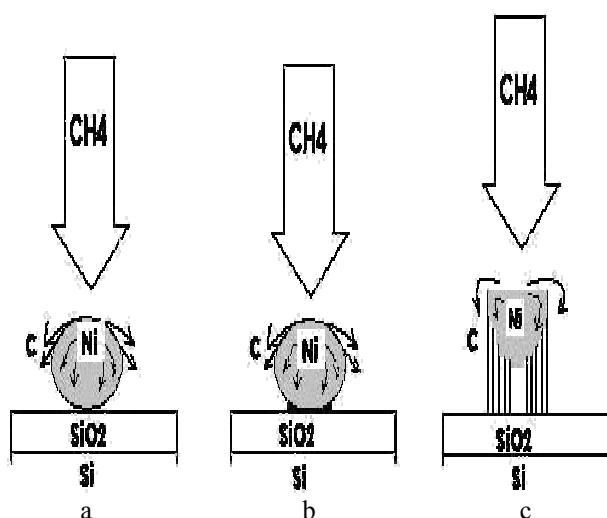
در این ساز و کار، عناصر کربن بدست آمده از جذب و تجزیه گاز متان بر روی سطح بالایی نانوذره نیکل، در اطراف یا در میان آن انتشار یافته و در قسمت تحتانی نانوذره کاتالیستی (فصل مشترک نانوذره نیکل و زیرلایه) ته‌نشین می‌شوند تا CNTs را تشکیل دهند (شکل ۱۰).



شکل ۹- رشد CNTS را در مرحله سنتز بر روی سیستم $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$.



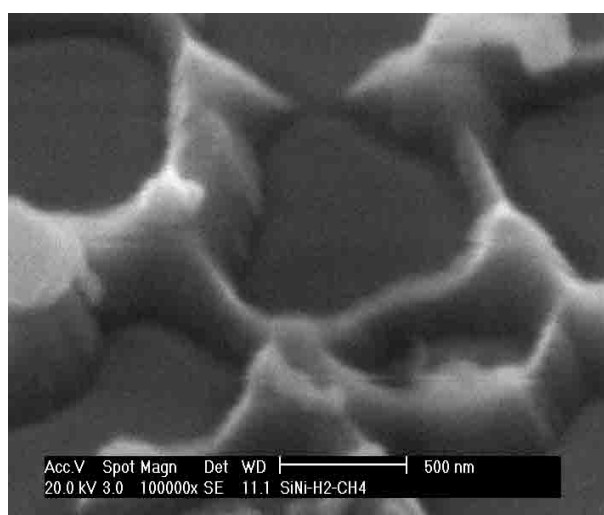
شکل ۶- تصویر SEM از تشکیل ذرات مجرد نانومتري نیکل بر روی سیلیکون اکسید شده بعد از مرحله احیا مربوط به شکل ۵ با بزرگنمایی بیشتر.



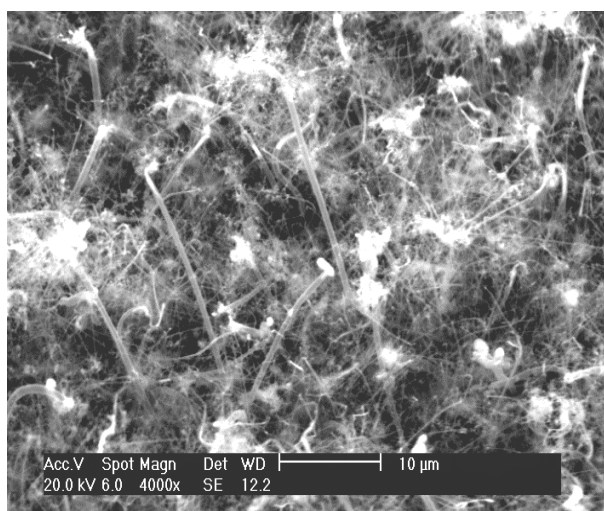
شکل ۱۰- سازوکار رشد نانولوله‌های کربنی از نوع رشد (a) tip (a) متان بر روی نیکل در اثر حرارت به کربن و هیدروژن تجزیه شده و اتمهای کربن از اطراف، یا از درون نانوذره نیکل به سوی زیرلایه می‌روند و ته‌نشین می‌شوند. (b) کربن بر اثر تجزیه مداوم متان و ته‌نشین شدن به حالت اشباع رسیده و به گرافیت تبدیل می‌شود. (c) نانوذره نیکل از سطح زیرلایه کنده شده و رشد اولیه لوله‌های کربنی آغاز می‌گردد.

بدین ترتیب نانوذره کاتالیستی که در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس به صورت شبه مایع است از سطح زیرلایه بر اثر فشار ناشی از رشد CNTs بلند می‌شود. چنین سازوکار در رشد نانولوله‌های کربنی قبلاً نیز گزارش شده است [۱۵، ۱۹ و ۲۰].

بر طبق این سازوکار، اتمهای کربن ناشی از تجزیه حرارتی گاز متان بر روی کاتالیست نیکل، بعد از نفوذ از کناره‌ها و از



شکل ۷- رشد CNTS را در مرحله سنتز بر روی سیستم Ni/Si .



شکل ۸- رشد CNTS را در مرحله سنتز بر روی سیستم $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$.

۴- نتیجه‌گیری

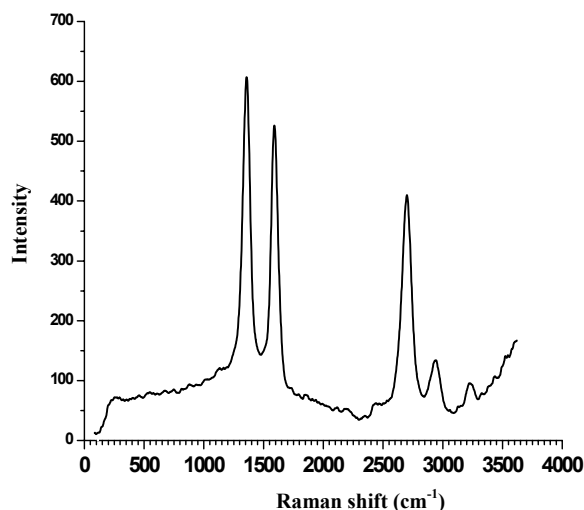
رشد کاتالیستی نانولوله‌های کربنی بر روی سیلیکون خام و اکسید شده به روش TCVD و تحت فشار جو با گاز متان (CH_4) مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نتایج SEM مشاهده شد که دانه‌های (ذرات میجرّد کاتالیست) نیکل بر روی نمونه خام، با توجه به پارامترهای آزمایش، تشکیل نشده‌اند و در نتیجه سنتز CNTs شکل نگرفته است. اما در مورد نمونه‌های از پیش اکسید شده، بعد از مرحله احیا، لایه نیکل به صورت دانه در آمده است که این دانه‌ها بطور یکنواخت بر روی سطح توزیع شده‌اند و در مرحله سنتز بر روی این دانه‌ها نانولوله‌های کربنی چگال رشد یافته‌اند. سازوکار رشد در شرایط کار ما، بدون جهت معین رشد یافته‌اند، از ۲۰ تا ۷۵۰ نانومتر متغیر بوده است. طیف رامان هم نشان می‌دهد که لوله‌های شکل گرفته بر روی سیستم $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ بعد از مرحله احیا، دارای ساختار گرافیتی می‌باشند.

پی‌نوشت‌ها:

- ۱- Ablation
- ۲- Fullerenes
- ۳- CNTs: Carbon Nanotubes
- ۴- Field Emission Display
- ۵- Arc Discharge
- ۶- Laser Ablation
- ۷- CCVD: Catalytic Chemical Deposition
- ۸- SEM: Scanning Electron Microscopy

میان کاتالیست و رسیدن به سطح سیلیسیوم، توان کندن اتمهای نیکل از روی سطح سیلیسیوم خام را بدلیل بزرگ بودن سطح تماس مؤثر و در نتیجه چسبندگی زیاد، نداشته و عملاً رشد نانولوله‌ها بر روی این سطح متوقف می‌شود. کربنهای حاصل از تجزیه در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس طبق سازوکار انتشار سطحی، بر روی سطح حرکت کرده و موجب ایجاد لایه‌های کربن بی‌شکل و گرافیت بر روی سیلیکون خام و اکسید نشده می‌شوند. این توضیحات ممکن است توجیهی برای عدم تشکیل CNTs بر روی سیلیکون خام باشند.

شکل ۱۱ طیف میکرورامان نانولوله رشد یافته بر روی سیستم $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، در عدد موجی 1592 cm^{-1} می‌توان پیک G را که نشانه تشکیل ساختار گرافیتی است بوضوح مشاهده کرد. پیک دیگری در عدد موجی 1357 cm^{-1} نیز مشاهده می‌شود که آن را در طیف‌نگاری رامان اصطلاحاً پیک D می‌نامند و مبین وجود نقص در ساختار گرافیت، از جمله، وجود کربن آمورف، ذرات کریستالی بسیار ریز می‌باشد [۲۱]. عددهای موجی در 2938 cm^{-1} ، 2691 cm^{-1} و 3223 cm^{-1} ترتیب مربوط به پیک D از درجه دوم، ترکیبی از G+D و پیک D' می‌باشند [۲۲].



شکل ۱۱- طیف میکرورامان نانولوله رشد یافته بر روی سیستم $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$.



References:

1. H. Maeno, In "The nano-micro interface," H.J. Fecht, M. Werner(eds), Wiley-VCH, 59-69 (2004).
2. W.J. Cromie, "Carbon hits to revolutionize computer construction," <http://www.news.harvard.edu/gazette/2000>.
3. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *nature*, **354**, 56-58 (1991).
4. M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Chassell, D. Hash, "Carbon nanotube growth by PECVD: a review," *Plasma Sources Sci. Techno.*, **12**, 205-216 (2003).
5. V.F. Mekulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eresand, E. Voelket, "Patterned growth: individual and multiple vertically carbon nanofibers," *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3555-3557 (2000).
6. L. Delzeit, L. McAnich, B.A. Cruden, D.H. Bchen, J. Han, M. Meyyapan, "Growth multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor," *J. App. Phys.*, **91**, 6027-6033 (2002).
7. Y.R. Jeng, P.C. Tsa, T.H. Fang, "effects of temperature and vacancy defects on tensile deformation of single walled carbon nanotubes,C," *J. Appl. Phys. Chem. Solids*, **65**, 1849-1856 (2004).
8. E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites :a review," *Composites Science and Technology*, **61**, 1899-1912 (2001).
9. X. Fu, H. Zhang, Y. Chen, S. Li, S. Yi, C. Zhou, M. Li, Y. Zhu, J. Chen, "The effect of carbon nanotubes on the electrochemical hydrogen storage performance of the LaNi₅ rare earth alloy," *Physica, E25*, 414-420 (2005).
10. H. Takikawa, O. Kusano, "Graphite spot produces carbon nanotubes in arc discharge," *J. Phys. D32*, 2433-2437 (1999).
11. T. Ikegami, F. Nakanishi, M. Uchiyama, K. Ebihara, "Optical measurement in carbon nanotubes formation by pulsed laser ablation," *Thin Solid Films*, **457**, 7-11 (2004).
12. P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R. Kelley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, "Gas phase catalytic growth of single walled carbon nanotubes from carbon monoxide," *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91-97 (1999).
13. L. Delzeit, B. Chen, A. Chassell, R. Stevens, C.Nugent, M. Meyyappan, "Multilayered metal catalysts for controlling the density of single walled carbon nanotube growth," *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 368-374 (2001).
14. C.M. Hsu, C.H. Lin, H.J. Lai, C.T. Kuo, "Root growth of multi wall carbon nanotubes by MPCVD," *Thin Solid Films*, **471**, 140-144 (2005).
15. Y.Y. Wei, G. Eres, V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, "Effect of catalyst film thickness on carbon nanotube growth by selective area chemical vapor deposition," *Appl.Phys.Lett.*, **78**, 1394-1396 (2001).
16. J. Han, J.B.Yoo, C.Y. Park, H-J. Kin, G.S. Park, M.Yang, I.T. Han, N. Lee, W.Yi, "Tip growth model of carbon tubules grown on the glass substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, **91**, 483-486 (2002).
17. M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne, "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, **90**, 5308-5317 (2001).
18. C.S. Cojocar, "Synthese controlee CCVD de films de nanostructures orientees de carbon (nanotubes de carbone, etc.): Application en l'emission de champ et au magnetisme," Thesis, University Louis Pasteur,(2003).
19. M. Tanemura, K. Iwata, K. Takahashi, Y. Fujimoto, F. Okuyama, H. Sugie, V. Fillip, "Growth of aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition: Optimization of growth parameters," *J. Appl. Phys.*, **90**, 1529-1533 (2001).



20. V.I. Merkulov, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, H. Lowndes, M.L. Simpson, "Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2970-2972 (2001).
21. Y.C. Choi, Y.M. Shin, S.C. Lim, D.J. Bae, Y.H. Lee, B.S. Lee, D.C. Chung, "Effect of surface morphology of Ni thin film on the growth of aligned carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, **88**, 4898-4903 (2000).
22. C.H. Lin, H.L. Chang, M.H. Tsai, C.T. Kuo, "Growth mechanism and properties of the large area well-aligned carbon nano-structures deposited by microwave plasma electron cyclotron resonance chemical vapor deposition," *Diam. and Relat. Mater.*, **11**, 922-926 (2002).