

铁催化薄膜的微观结构对碳纳米管阵列生长的影响

刘华平¹, 程国安¹, 赵 勇^{1,2}, 郑瑞廷¹, 梁昌林¹

(1. 北京师范大学材料科学与工程系, 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京市辐射中心, 北京 100875;

2. 南昌大学物理系, 南昌 330047)

摘要: 本文利用热化学气相沉积法 (TCVD), 系统地研究了 NH_3 预处理对硅基底上沉积的催化剂铁膜的结构及所制备的碳纳米管形态的影响。研究表明, 利用氨气对硅基底上的催化剂铁膜进行适当的预处理不仅可以使催化剂颗粒细化, 还可以使催化剂在碳纳米管的制备过程中保持较高的催化活性, 促进分解出的活性碳原子在催化剂中扩散和析出, 增强碳纳米管的成核和生长, 从而合成出纯度较高、定向性好的碳纳米管阵列。

关键词: Fe 薄膜; 热化学气相沉积; 碳纳米管阵列; 催化剂

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2005)04-0682-05

Influence of Microstructures of Fe Catalyst Film on Growth of Aligned Carbon Nanotubes

LIU Hua-ping¹, CHENG Guo-an¹, ZHAO Yong^{1,2}, ZHENG Rui-ting¹, LIANG Chang-lin¹

(1. Key laboratory of Radiation Beam Technology and Material Modification of Education Ministry, Department of Materials Science and Engineering, Beijing Normal University, Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China;

2. Physics Department, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

(Received 17 December 2004)

Abstract: Aligned carbon nanotubes were synthesized on Si substrates deposited with 5-10nm Fe films using thermal chemical vapor deposition method. And the effects of NH_3 pretreatment on Fe films and subsequent growth of carbon nanotubes were investigated. The results indicate that an appropriate time of NH_3 pretreatment can not only etch Fe particles, but also promote the catalytic properties of Fe catalyst. Subsequently, high purity and well-aligned carbon nanotubes were obtained.

Key words: Fe film; thermal CVD; aligned carbon nanotubes; catalyst

1 引 言

自 1991 年日本 NEC 公司 Iijima 博士等通过电弧放电法制备出碳纳米管以来^[1], 纳米结构材料的研究已成为材料及其相关领域的研究热点。其研究内容包括制备方法、生长机理、性能表征、计算模拟、制备工艺及其应用等^[2]。碳纳米管具有高的杨氏模量^[3], 高的长径比及独特的电学性能^[4], 尤其是优异的场发射性能^[5-7], 是下一代场发射显示器理想的候选材料之一。目前制备碳纳米管的方法主要有电弧放电法^[8]、激光烧蚀法^[9]、化学气相沉积法等。但由于前两种方法操作工艺很难控制, 难以实现大批量生产, 而且制备的碳

收稿日期: 2004-12-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 10275005); 北京市优秀人才基金资助项目

作者简介: 刘华平 (1977-), 男, 四川省人, 博士生。E-mail: lhp77616@163.net

通讯作者: 程国安, 教授。E-mail: gacheng@bnu.edu.cn

纳米管粗产品还需进一步纯化处理,从而限制了其发展。而化学气相沉积法操作简单,易于控制及容易实现批量生产等优点,目前被广泛用于碳纳米管的制备。化学气相沉积法又分为微波等离子增强化学气相沉积法(MPCVD)^[10-13]、热化学气相沉积法(TCVD)^[14-16]、热丝化学气相沉积法(HFCVD)^[17-19]及电子回旋共振化学气相沉积法(ECR-CVD)^[20]等。当用化学气相沉积法制备定向碳纳米管时,可以通过光刻、蒸发或者溅射等方法使衬底上的催化剂颗粒或催化剂膜层制备成所需的模板,这样碳纳米管可以有选择性的在催化剂模板上生长^[14, 21, 23]。定向碳纳米管的场发射性能不仅受到碳纳米管的直径、密度及结构形态的影响,还受到碳纳米管中所含无定型碳杂质的影响。我们知道化学气相沉积法制备定向碳纳米管的过程中,氨气的预处理是非常重要的,直接影响碳纳米管的纯度、密度、直径及结构形态等,从而对碳纳米管的场发射性能起着决定性的作用。本论文为了制备高纯定向碳纳米管阵列,较系统的研究了氨气预处理对催化剂薄膜结构及所制备的碳纳米管阵列纯度的影响。

2 实验过程

采用 *N* 型 <111> 晶向, 电阻率 $4 \sim 4.8 \cdot \text{cm}$ 的抛光硅片作为基底。硅片经超声波清洗后, 利用磁过滤 MEVVA 源离子束沉积设备, 在硅基底上沉积出 $5 \sim 10 \text{nm}$ 厚的铁膜催化剂, 用于制备定向碳纳米管阵列。在沉积铁膜催化剂之前, 为了改善膜与基底间的附着力, 在真空中, 对硅基底表面进行离子轰击。碳纳米管的合成是在水平放置的石英管式炉中进行的。首先将准备好的硅片放入石英管的反应区, 然后密封好管的两端。在室温下通入氮气 400mL/m in 排出石英管中的空气, 20min 后改通氢气并升温, 当温度升到 600 左右保温 30min , 使硅基底上的铁膜催化剂得到彻底的还原, 然后继续升温到反应温度。当温度稳定后, 通氮气 100mL/m in 对铁膜催化剂进行预处理 $4 \sim 16 \text{min}$ 。最后通入反应气 H_2 和 C_2H_2 反应 1h , 其流量比 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2 = 70/400 (\text{mL/m in})$ 。反应完毕后样品在 N_2 中冷却至室温。实验所用的碳源气 C_2H_2 的纯度为 99.5% , 氢气和氮气的纯度为 99.9% , 预处理用的氨气纯度为 99.9% 。

催化剂基底和定向碳纳米管的形貌分别采用 XL30S-FEG 场发射扫描电子显微镜及 S-3500N 型扫描电子显微镜进行表征。

3 结果与讨论

研究中, 我们分别对厚度为 5nm 和 10nm 的铁膜催化剂经高温氨气处理后的微观结构进行了分析。结果表明: 在 750 , 随着氨气预处理时间的变化, 催化剂颗粒的尺寸和密度分别经历了先增大后减小再增大和先减小后增大再减小的过程。为了更准确的反映这个变化规律, 本文采用割线法进行测量。即在催化剂的场发射扫描电子显微图上划三条与底边平行的直线, 取三条直线上催化剂颗粒的平均密度为该试样的密度, 三条直线上催化剂颗粒的平均直径为该试样的催化剂颗粒直径, 结果如图 1 所示。

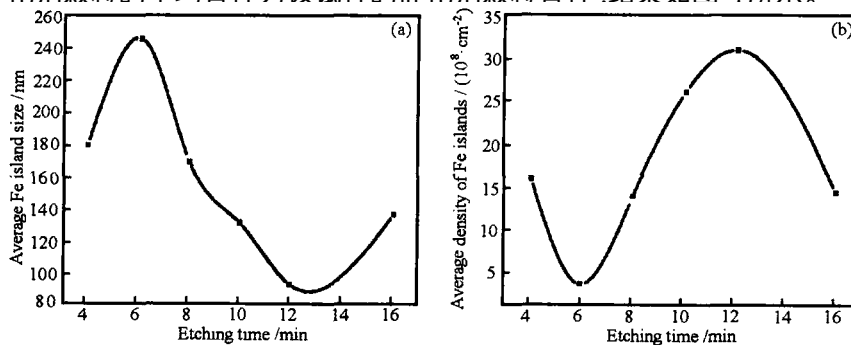


图 1 氨气预处理时间对 5nm 厚催化剂膜上铁颗粒尺寸 (a) 和密度 (b) 的影响

Fig 1 Influence of the time of NH_3 pretreatment on the Fe particle size (a) and density (b) of 5nm Fe film

从图 1 可以看出,随着氨气预处理时间的增加,5nm 厚催化剂膜上铁颗粒的直径和密度分别在 6min 时存在一个极大值和极小值。当预处理时间小于 6min 时,催化剂铁颗粒直径随着预处理时间的延长显著增大,而密度相应减小。相反,当氨气预处理时间大于 6min 时,催化剂粒径随着预处理时间的延长急剧减小,密度相应增加。然而我们发现随着刻蚀时间延长到 12min 时,催化剂铁颗粒的直径虽然仍快速减小,而密度却增加缓慢。若氨气处理时间继续延长,催化剂粒径再次迅速增大,密度也相应减小。图 2 显示的是 5nm 和 10nm 厚铁膜分别经氨气处理 10min 后的场发射扫描电子显微图。从图 2 中,我们不难发现随着催化剂层厚度从 5nm 增加到 10nm,经相同时间的氨气处理,催化剂颗粒平均直径从 134nm 减小到了 126nm,而平均密度却从 $26.52 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 增大到了 $45.70 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

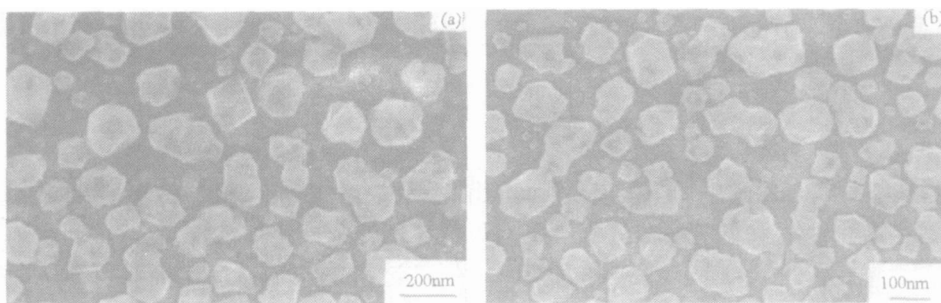


图 2 5nm 和 10nm 铁膜分别被氨气刻蚀 10min 后的 FESEM 图

Fig 2 FESEM micrographs of (a) 5nm and (b) 10nm Fe films etched by NH_3 for 10min

上面的结果说明,硅基底上铁催化剂颗粒的形成是由于氨气刻蚀和热效应协同作用的结果。在刻蚀初期 ($< 6\text{min}$),反应区氨气的浓度较低,热效应引起的原子扩散起主导作用。因此,随着时间的推移,在铁原子的热扩散作用下,铁颗粒逐渐长大,但同时硅衬底上铁的量是一定的,所以催化剂颗粒的密度随粒径的增大而相应减小。当预处理时间大于 6min 时,随着氨气预处理时间的延长,反应区氨气浓度不断增大,氨气对催化剂的刻蚀作用增强,开始起主导作用,大的铁颗粒被刻蚀、细化成小颗粒,密度相应增加。随着氨气预处理时间进一步增加到 12min,氨气的刻蚀作用显著增强,大部分铁颗粒被刻蚀成更小的颗粒,而部分小颗粒从硅基底上被刻蚀掉。因此,随着氨气预处理时间延长至 12min,催化剂粒径虽然仍快速减小,密度的增加却开始变得缓慢。若继续增加氨气的处理时间,随着原子扩散作用的加快,纳米晶粒再次迅速长大直至达到数百纳米的大小。从图 2 可以看出,随着铁膜催化剂层厚度的增加,经相同时间的氨气刻蚀,催化剂的粒径减小而密度却显著增加,这是由于 Si 基底上 Fe 膜厚度的增加所导致的,这点与文献 [24] 中的结果并不一致。

我们将 5nm 厚铁膜经氨气预处理 4min、6min、8min、10min 和 12min 的催化剂分别用于合成定向的碳纳米管阵列。实验结果显示:当氨气预处理时间小于 6min 时,催化剂铁颗粒是很难长出碳纳米管的。而经氨气预处理 8min 和 12min 的催化剂制备的定向碳纳米管阵列均夹杂有无定型碳颗粒,平均生长速率分别为 $0.42\mu\text{m}/\text{min}$ 和 $0.58\mu\text{m}/\text{min}$ 。然而经氨气预处理 10min 的铁膜催化剂合成的碳纳米管阵列平均生长速率

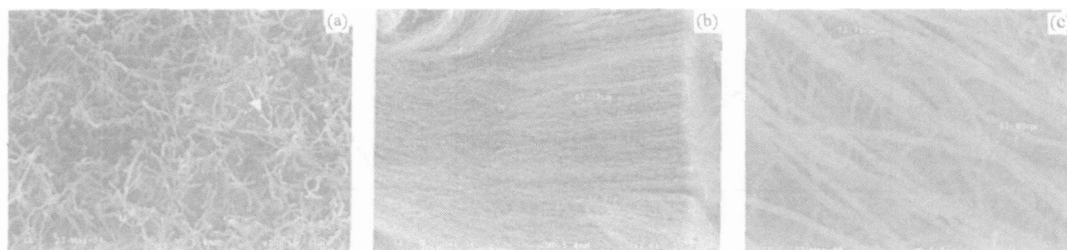


图 3 5nm 铁膜催化剂经 NH_3 预处理 10min 后制备的高纯定向碳纳米管 SEM 图

Fig 3 SEM micrographs of the aligned carbon nanotubes synthesized with 5nm Fe film pretreated by NH_3 for 10min

达到了 $1.36\mu\text{m}/\text{min}$,且定向性较好,纯度很高,如图 3 所示。无论从碳纳米管阵列薄膜的顶部(图 3(a))还是底部(图 3(b))及定向碳纳米管之间(图 3(c))均无碳颗粒发现。这表明 5nm 厚铁膜催化剂经氨气预处理 10min 后具有较高的催化活性。图 3(c)显示所制备的碳纳米管的平均直径为 80nm 左右,明显小于相应的催化剂颗粒的直径。另外我们从图 3(a)还发现,在碳纳米管薄膜的顶部有很多发亮的孢子状的小颗粒(箭头所指)。EDX 分析表明这些孢子状颗粒的主要成分为 Fe 。

实验结果表明,一定时间的氨气预处理不仅对催化剂具有刻蚀作用,使催化剂颗粒细化,有助于碳纳米管的生长,而且还使催化剂颗粒在碳纳米管的制备过程中保持较高的催化活性,从而制备出高纯的定向碳纳米管阵列。在碳纳米管的生长过程中,首先, C_2H_2 分子在高温下分解成 C , CH , CH_2 等活性原子团,这些原子团吸附在金属催化剂颗粒表面。未完全分解的 CH , CH_2 等原子团在金属颗粒表面进一步分解成活性 C 原子,并在催化剂颗粒中迁移扩散,最后在催化剂颗粒的另一端成核,析出,生长成碳纳米管。由于金属颗粒经 NH_3 预处理, NH_3 在高温下分解出来的活性含 N 离子溶解在金属催化剂颗粒中,活性含 N 离子的存在能够使金属颗粒中碳原子的活度增加^[17, 20],因此,经氨气适当预处理的铁催化剂颗粒能促进碳原子在金属颗粒中迁移和析出^[25],增强碳纳米管的形核和生长。从而减小了吸附在催化剂颗粒表面的活性碳原子聚集形成无定型碳颗粒的机会。结果使得所制备的定向碳纳米管的纯度提高。然而当氨气预处理时间小于 6min 时,氨气浓度较低,分解出来的含 N 活性离子较少,催化剂颗粒得不到充分的活化,从而在铁颗粒催化剂上很难长出碳纳米管。随着氨气通入时间的增加,反应区氨气浓度增大,溶解在铁颗粒中的含氮离子浓度也相应的增加,催化剂的催化活性即催化剂中 C 原子的活度增大,因此当氨气通入时间达到 8min 时,我们得到了定向性较好的碳纳米管阵列,然而由于催化剂的活性还没完全激发出来,碳原子在催化剂中的迁移速率较低,部分吸附在催化剂颗粒表面的碳原子来不及迁移而聚集形成无定型碳颗粒夹杂在碳管阵列中,同时也导致了碳纳米管的生长速率降低 ($0.42\mu\text{m}/\text{min}$)。当氨气预处理延长到 10min 时,催化剂的活性达到了最大,因此我们得到了高纯定向的碳纳米管阵列,其平均生长速率高达 $1.36\mu\text{m}/\text{min}$ 。随着氨气通入时间进一步增加

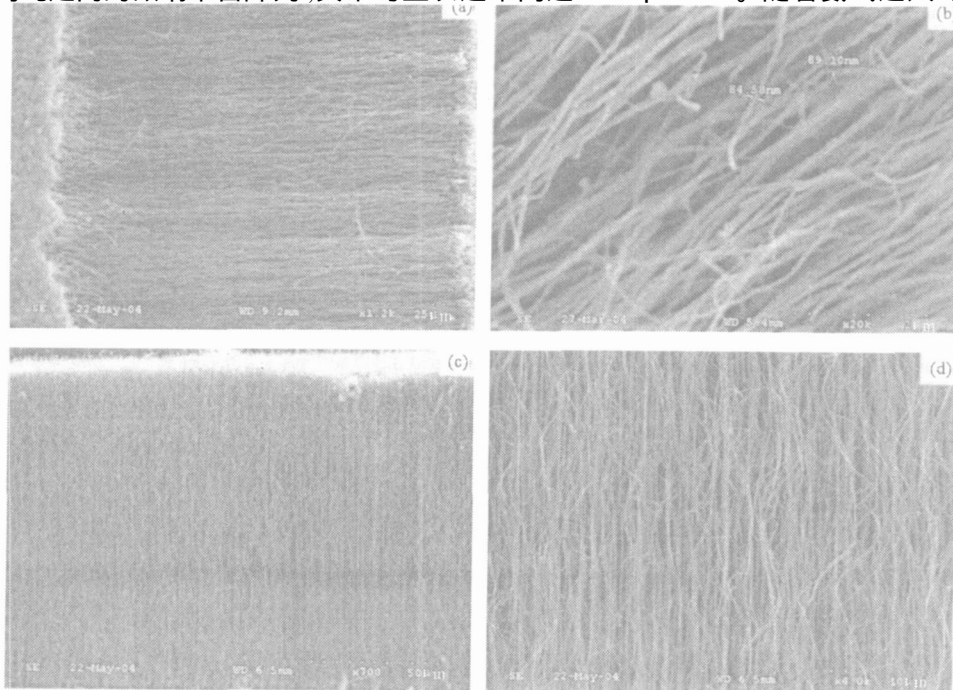


图 4 厚度分别为 7nm (a), (b)和 10nm (c), (d)的铁膜催化剂所制备的碳纳米管 SEM 图

Fig 4 SEM micrographs of the aligned carbon nanotubes synthesized with 7nm Fe film (a), (b) and 10nm Fe film (c), (d)

到 12min 时,虽然催化剂粒径减小,更适合碳纳米管的生长,然而溶解到催化剂颗粒中含 N 活性离子的浓度也进一步增加,由于活性碳原子与氮原子之间具有很强的键合力^[24]。因此过多的活性 N 原子的存在必然会阻碍活性碳原子在 Fe 催化剂颗粒中的迁移扩散,从而降低碳纳米管的形核和生长速率^[24],碳颗粒再次出现。如果催化剂颗粒小于某个临界尺寸,碳纳米管将直接从催化剂颗粒上长出,而且碳纳米管的直径与催化剂颗粒的尺寸相当。在本实验中,碳纳米管的管径明显小于催化剂颗粒的直径,这可能是由于碳纳米管的制备过程中, H₂ 对催化剂的刻蚀作用使催化剂颗粒减小,从而导致碳管直径减小^[13]。从图 3(a)中可以看出,由于作催化剂的铁颗粒被所制备的碳纳米管包裹在顶部,因此可以推测碳纳米管是按顶端生长机制生长的。

图 4 表示的是催化剂铁膜厚度分别为 7nm 和 10nm 时在经过氨气预处理 10min 后,采用相同工艺生长 60min 的定向碳纳米管 SEM 图。与图 3 比较可以看出,随着催化剂膜厚度的增加,所制备的碳纳米管的管径没有明显的增加,定向性和纯度仍然很高。然而碳纳米管的高度却显著增加,因此说明随着催化剂膜厚增加到 10nm,经相同时间的氨气预处理,可能得到了更高催化活性的催化剂颗粒,加速了活性碳原子在催化剂中的迁移,从而提高了碳纳米管阵列的生长速率,但目前还没有找到更有力的证据。另一方面,随着铁膜的增厚其密度有显著的增加,因此碳纳米管的密度也随之增加。由于碳纳米管之间范德瓦尔斯力的作用,碳纳米管的密度越高,其准直性就越好。同时,在相同生长条件下,由于碳源气体供应速率是相同的,碳纳米管准直性的提高必然使得碳管阵列的高度增加。

4 结 论

热化学气相沉积法(TCVD)制备定向碳纳米管薄膜阵列,催化剂薄膜的氨气预处理是非常关键的。在高温下对催化剂膜进行 10min 的氨气预处理,可以使催化剂颗粒在碳纳米管的制备过程中保持较高的催化活性,从而制备出高纯的定向碳纳米管阵列。另外,催化剂薄膜的厚度对催化剂的催化活性及高纯定向碳纳米管的制备也有一定的影响。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. *Nature*, 1991, **354**: 56.
- [2] Seigei R W, Holdridge GM. Nanostructure Science and Technology[M]. *Kluwer Academic Publishers, Netherlands*, 1999: 1-13.
- [3] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes[J]. *Nature*, 1996, **381**: 678.
- [4] Yang D J, Wang S G, Zhang Q, et al. Thermal and Electrical Transport in Multi-walled Carbon Nanotubes[J]. *Phys Lett A*, 2004, **329**: 207.
- [5] Chang H L, Lin C H, Kuo C T. Field Emission, Structure, Cathodoluminescence and Formation Studies of Carbon and Si-C-N Nanotubes[J]. *Diamond Relat Mater*, 2002, **11**: 793.
- [6] Liu Y M, Liu L, Liu P, et al. Plasma Etching Carbon Nanotube Arrays and the Field Emission Properties [J]. *Diamond Relat Mater*, 2004, **13**: 1609.
- [7] Lee C J, Park J, Kang S Y, et al. Growth of Well-aligned Carbon Nanotubes on a Large Area of Co-Ni Co-deposited Silicon Oxide Substrate by Thermal Chemical Vapor Deposition [J]. *Chem. Phys Lett*, 2000, **323**: 554.
- [8] Huang H, Kajiuira H, Yanada A, et al. Purification and Alignment of Arc-synthesis Single-walled Carbon Nanotube Bundles [J]. *Chem. Phys Lett*, 2002, **356**: 567.
- [9] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes[J]. *Science*, 1996, **273**(5274): 483-487.
- [10] Bartsch K, Leonhardt A. An Approach to Structural Diversity of Aligned Grown Multi-walled Carbon Nanotubes on Catalyst Layers[J]. *Carbon*, 2004, **42**: 1731.
- [11] Tsai S H, Shiu C T, Lai S H, et al. Tubes on Tube: A Novel Form of Aligned Carbon Nanotubes[J]. *Carbon*, 2002, **40**: 1597.
- [12] Wong W K, Li C P, Fung F C K, et al. Fabrication and Characterization of Pure and Well-aligned Carbon Nanotubes Using Methane/Nitrogen-Ammonia Plasma[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 1514.
- [13] Lee J Y, Lee B S. Nitrogen Induced Structure Control of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Synthesized by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **418**: 85.

(下转第 699 页)

Compounds, 2004, **368**: 123-125.

- [19] Tu Chaoyang, Wang Yan, et al The Growth and Spectroscopic Characteristics of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ Laser Crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **260**: 410-413
- [20] Uell F G, Mateos X, et al Blue Luminescence in Ti^{3+} Doped $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ Single Crystals[J]. *Journal of Luminescence*, 2004, **106**: 109-114.
- [21] Xiong Wei, Lin Shukun, et al Growth and Spectral Properties of $\text{Er}^{3+}:\text{GdVO}_4$ Crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **263**: 353-357.
- [22] Chiara Bertini, Alessandra Toncelli Optical Spectroscopy and Laser Parameters of $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}$ [J]. *Journal of Luminescence*, 2004, **106**: 235-242.
- [23] Lin Xiuqin, Chen Yujin Czochralski Growth and Spectral Properties of $\text{Er}^{3+}:\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ Crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **266**: 487-491.
- [24] Braud A, Tigreat P Y, et al Spectroscopy and CW Operation of a 1.85 μm $\text{Ti}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$ Laser[J]. *Appl Phys B*, 2001, **72**: 909-912
- [25] Wang Zengmei, Yuan Duorong Crystal Growth and Optical Properties of $\text{Dy}:\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SO}_{14}$ Single Crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **263**: 246-250.
- [26] Ram yrez M O, Jaquel D, et al 74% Slope Efficiency from a Diode-pumped $\text{Yb}^{3+}:\text{LNbO}_3\text{MgO}$ Laser Crystal[J], *Appl Phys B*, 2003, **77**: 621-623.
- [27] Li Jing, Wang Jiyang Growth and Optical Properties of $\text{Ho, Yb}:\text{YA}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **256**: 324-327.
- [28] Li Jing, Wang Jiyang Growth and Optical Properties of $\text{Er, Yb}:\text{YA}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystal[J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, **39**: 1329-1334.
- [29] Judith M. Daves, Peter Dekker CW Diode-pumped Microlaser Operation at 1.5-1.6 μm in $\text{Er-Yb}:\text{YCOB}$ [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2002, **14**: 1677-1679.
- [30] YoungMoon Yu, Jungjin Ju Growth and Spectroscopic Properties of $\text{Er-Yb}:\text{YCOB}$ Crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **229**(1): 175-178.
- [31] Lu Guiwu, Li Chunxi Lattice Vibration and Absorbance of $\text{Er-Yb}:\text{YCOB}$ Single Crystals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, **368**(5): 269-275.
- [32] Denkerl B, Galaganl B, et al Luminescent and Laser Properties of $\text{Yb-Er}:\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$: a New Crystal for Eye-safe 1.5 μm Lasers[J]. *Appl Phys B*, 2004, **79**(5): 577-581.

(上接第 686 页)

- [14] Juang Z Y, Chien I P, Lai J F, et al The Effects of Ammonia on the Growth of Large-scale Patterned Aligned Carbon Nanotubes Using Thermal Chemical Vapor Deposition Method [J]. *Diamond Relat Mater*, 2004, **13**: 1203.
- [15] Liu C, Chen Y C, Tzeng Y. Effects of Carbon Content in Iron Catalyst Coatings on the Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes on Smooth Silicon Surfaces by Thermal Chemical Vapor Deposition [J]. *Diamond Relat Mater*, 2004, **13**: 1274.
- [16] Lee C J, Son K H, Park J, et al Low Temperature Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition [J]. *Chem. Phys Lett*, 2001, **338**: 113-117.
- [17] 王必本, 张兵, 郑坤, 等. 氨气浓度对碳纳米管生长影响的研究 [J]. *人工晶体学报*. 2004, **33**(1): 100.
- [18] Kim K S, Ryu H, Jang G E Vertical Growth of Multi-walled Carbon Nanotubes by Bias-assisted CPHFCVD and Their Field Emission Properties [J]. *Diamond Relat Mater*, 2003, **12**: 1717.
- [19] Kuang M H, Wang Z L, Bai X D, et al Catalytically Active Nickel {110} Surfaces in Growth of Carbon Tubular Structures [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(10): 1255.
- [20] Lin C H, Chang H L, Hsu C M, et al The Role of Nitrogen in Carbon Nanotube Formation [J]. *Diamond Relat Mater*, 2003, **12**: 1851.
- [21] Wang H, Lin J, Huan C H A, et al Controlled Synthesis of Aligned Carbon Nanotube Arrays on Catalyst Patterned Silicon Substrates by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, **181**: 248.
- [22] Huang S M, Dai L M, Mau A. Controlled Fabrication of Aligned Carbon Nanotube Patterns [J]. *Physica B*, 2002, **323**: 333.
- [23] Valentini L, Amentano I, Kenny J M, et al Controllable Fabrication of Aligned Carbon Nanotubes by Pulsed Plasma: Selective Positioning and Electrical Transport Phenomena [J]. *Mater Lett*, 2004, **58**: 470.
- [24] Choi J H, Lee T Y, Choi S H, et al Density Control of Carbon Nanotubes Using NH_3 Plasma Treatment of Ni Catalyst [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **435**: 318.
- [25] Jung M, Eun K Y, Baik Y J, et al Effect of NH_3 Environmental Gas on the Growth of Aligned Carbon Nanotube in Catalytically Pyrolyzing C_2H_2 [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **398**: 150: 398-399.