

不同微波電漿功率於鎳金屬催化劑薄膜成長奈米碳線之影響

Effects of Carbon Nanowires Growth Using Various Powers of Microwave Plasma in MPCVD on Ni Catalyst Thin Films

廖坤厚(Kun-Hou Liao)¹, 孫承正(Chen-Cheng Sun)², 陶家瑞(Chia-Rei Tao)²
王裕玄(Yu-Hsuan Wang)², 丁志明(Jyh-Ming Ting)³, 張銘康(Ming-Kang Chang)⁴

¹ 空軍航空技術學院軍事氣象系系主任

² 空軍航空技術學院軍事氣象系專任教師

³ 國立成功大學材料科學與工程學系教授

⁴ 空軍航空技術學院副校長

^{1,2,4}Department of Military Meteorology Engineering, Air Force Institute of Technology

³Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University

摘要

本研究利用微波電漿輔助化學氣相沉積法(MPCVD)於非晶質性鎳金屬催化劑薄膜上成長奈米碳線，成長混合氣體為甲烷與氫氣，改變不同微波功率以成長奈米碳線，發現此奈米碳線大致上為結晶性之多晶結構而非非晶質結構，催化劑顆粒通常可發現存在於每一根奈米碳線頂端，使用非晶質鎳薄膜催化劑成長碳線時也可發現，在碳線與矽基板之間形成一層中介層(interlayer)，這層中介層的出現與鎳催化劑薄膜是否已達到「適當蝕刻」條件有很大的關係。

關鍵字：鎳催化劑，奈米碳線，微波電漿輔助化學氣相沉積法，掃描式電子顯微鏡

Abstract

Carbon nanowires (CNWs) were grown on amorphous Ni thin film catalysts in a microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition system under a methane and hydrogen gas mixture. CNWs were grown on various microwave powers of plasma. The resulting CNWs were found to be polycrystalline but not amorphous as commonly found elsewhere. In general, a catalyst could be seen at the tip of each CNW. The use of amorphous Ni thin film catalyst also resulted in the formation of an interlayer between the CNWs and the Si substrate. The appearance of this interlayer, however, significantly depends on the Ni catalyst thin film whether the “well etched” condition is reached.

Keywords : Ni catalyst, Carbon nanowires, MPCVD, SEM analysis

1. 前言

自從奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)於 1991 年首度被發現之後¹, 由於奈米碳管具有獨特的物理及化學特性, 已普遍吸引廣大研究者的青睞, 同時也證實奈米碳管的確展現出優越的熱性、電性、化性及機械性質等², 因此擁有相當廣泛的應用範疇³。過去已有許多的方法被用來合成成長奈米碳管, 而這些方法當中尤以微波電漿輔助化學氣相沉積法(MPCVD)可以提供相對低溫成長奈米碳管的優點^{4,5,6}, 所以此沉積法為目前相對低溫成長奈米碳管的通用方法。

在成長奈米碳管之研究中, 除了中空管狀結構之奈米碳管外, 常會發現實心管狀之奈米碳線(carbon nanowire, CNW)^{7,8,9,10}的存在, 奈米碳線定義廣泛, 包括了非晶質(amorphous)的實心碳線, 以高解析電子顯微鏡觀察並沒有石墨層晶格條紋(lattice fringe)的存在^{11,12}; 另一種形式之奈米碳線為直徑約數十或數百奈米之結晶性結構, 亦有研究將之稱為奈米碳纖維(carbon nanofiber)¹³, 或是稱為 carbon tubules¹³; 奈米碳線或奈米碳纖維通常是在熱分解法¹⁰、CVD^{8,9,10}、PECVD^{12,13}合成方法中得到, 但其成長機制尚無固定結論, 且常伴隨著單壁(single-wall)碳管或多壁(multi-wall)碳管出現。另非晶質(amorphous)之奈米碳線在 900°C 下進行退火處理後發現奈米碳線轉變為具結晶性且中空之多層奈米碳管, 因此推論奈米碳線可能為奈米碳管之前趨物(precursor)⁸。

在過去的研究中曾以熱蒸鍍(thermal evaporation)技術於結晶性之鎳催化劑上合成奈米碳線¹⁴, 此奈米碳線有別於奈米碳纖維而存有量子效應(quantum effects)的現象, 因為奈米碳線具有藍移(blue shift)的情況發生; 亦有研究者以熱退火(thermal annealing)技術將 SiC 轉換成奈米碳線¹⁵, 但該研究僅說明此奈米碳線可能是由碳生成; 另有研究結果推測其可能產出有限數量之

奈米碳線¹⁶; 然整體而言, 這些研究結果顯示不是奈米碳線為非晶質結構, 就是無法提出直接證據或實驗數據證實奈米碳線為結晶結構。因此在本論文中探討以 MPCVD 系統在非晶質鎳金屬催化劑薄膜上成長出結晶性之奈米碳線, 並深入討論不同微波功率之電漿對成長奈米碳線的影響, 且針對所成長之奈米碳線的微結構特性作一些討論。

2. 論文內容

2.1 實驗步驟

本研究以直流(DC)濺鍍法沉積鎳金屬催化劑薄膜於 p 型(100)面的單晶 Si 基板上, 濺鍍條件為室溫下 DC 功率 50W、10-mTorr Ar 的工作壓力, 濺鍍沉積時間維持在 3 分鐘來獲取所欲之薄膜厚度約 15 nm。之後將此鎳催化劑薄膜以微波電漿輔助化學氣相沉積(MPCVD)技術來成長一維奈米碳材(奈米碳線), 在成長一維奈米碳材之前, 鎳催化劑薄膜先以氫氣電漿進行清潔、及蝕刻的前處理工作, 其蝕刻條件為微波功率 500W、氫氣壓力 20Torr、蝕刻時間 5min 及蝕刻溫度 288°C; 蝕刻過之催化劑薄膜隨即於 MPCVD 中通入碳源與載氣($\text{CH}_4 + \text{H}_2$)成長一維奈米碳材, 成長碳材所用之微波功率為 500W、750W、1000 W、1250 W 及 1500W, 混合氣體($\text{CH}_4 + \text{H}_2$)壓力為 25Torr, 氣體 CH_4/H_2 比例維持為 1/9, 成長時間為 3min, 成長溫度分別為 500 W: 340°C、750 W: 360°C、1000 W: 390°C、1250 W: 430°C、1500 W: 480°C。催化劑薄膜與一維奈米碳材的特性分別採用低掠角 XRD (Grazing Incident X-Ray Diffraction, GID) 繞射分析、掃描式電子顯微鏡(SEM)之表面型態分析、穿透式電子顯微鏡(TEM)之微結構分析等方法探討一維奈米碳材。

2.2 結果與討論

本研究所使用之鎳金屬催化劑薄膜是以直流濺鍍法沉積而得, 此鎳催化劑薄膜厚度約為 15 nm, 由 Fig. 1A 觀察該鎳催化劑薄膜的表面型態極為均勻平整, 鎳膜的結構由

TEM-SAD 繞射圖得知其為非晶質的結構，另以低掠角 XRD (GID)分析確認此鎳膜為非結晶性之非晶質結構(如 Fig. 1B 所示)。在成長奈米碳管之前，此鎳催化劑薄膜須經過氫氣電漿蝕刻的前處理以達到清潔、還原及蝕刻的目的，蝕刻後之鎳薄膜表面型態如 Fig. 1C 所示，由原本平整的表面蝕刻成大小不一的顆粒狀型態，其蝕刻顆粒的直徑大小分布範圍從 9 nm 至 65 nm，蝕刻顆粒的平均直徑則為 32 ± 11 nm；再將此蝕刻過後之鎳膜以低掠角 XRD 分析，其結果如 Fig. 1D 所示，顯示鎳膜經過氫氣電漿蝕刻後已略呈結晶性且其微晶大小約為 15 nm。緊接著將此已被氫氣電漿前處理過之鎳催化劑薄膜置於 MPCVD 中，準備通入碳源以成長一維奈米碳材。

鎳金屬催化劑薄膜經過氫氣電漿蝕刻後，隨即以不同的微波功率(500 W~1500 W)成長一維奈米碳材，各微波功率所成長之一維奈米碳材(後續分析證實為奈米碳線)的橫截面表面型態如 Fig. 2 所示，在微波功率 500 W 時奈米碳線呈現準直性(alignment)地成長(Fig. 2A)，並清楚地發現催化劑顆粒停留在碳線的頂端，乃屬於頂部成長(tip growth)的模式，隨著微波功率的增加(750-1500 W，如 Fig. 2B-E 所示)，奈米碳線變得捲曲且呈現不規則狀地成長，其中還可以觀察到當功率大於 750 W 時，有一層介於矽基板與奈米碳線之間且堆疊較緻密的中介層(interlayer)出現，此中介層的厚度隨著功率增加而逐漸變厚(如 Fig. 2B-E 之虛線標示處)，中介層的微觀表面型態如 Fig. 2F 所示(此為 Fig. 2E 的虛線方塊放大照片)，宛如枯枝混雜著泥漿狀，疑是由微波電漿裂解之碳產物及奈米碳線所夾雜堆積而成，該中介層的生成原因將於後討論。

上述不同的微波功率作用下所成長之一維奈米碳材的微結構如 Fig. 3 之 TEM 照片所示，Fig. 3A 顯示 500 W 功率成長一維奈米碳材之 TEM 全景明視野(bright field)像照片，可以發現該一維碳材的直徑大小極均

勻，催化劑顆粒明顯地埋於一維碳材的頂端，再將 Fig. 3A 其中之一維奈米碳材的影像放大，如 Fig. 3B 所示，此一維奈米碳材乃為實心結構且無任何空心的部分，遂稱此一維奈米碳材為「奈米碳線(carbon nanowire: CNW)」，而奈米碳線的結構以 TEM-SAD 分析判斷其為多晶之石墨片層結構(Fig. 3B 右上插圖)，此多晶結構之奈米碳線則以(0002)之優選方向(preferred orientation)延伸成長，同時我們也從 Fig. 3B 右下插圖之 SAD 繞射圖發現 Ni 催化劑在成長碳線的過程中已轉變成 $L1_0$ 結構之 NiC；另 1000 W 與 1500 W 所成長之奈米碳線之微結構分別如 Fig. 3C-D 所示，該催化劑顆粒的 TEM-SAD 繞射圖顯示亦均為 NiC，碳線本身之 SAD 之環形繞射圖顯示也都是石墨片層結構(Fig. 3C-D 之插圖)；但從 Fig. 3B (500 W)與 Fig. 3D (1500 W)兩者之碳線觀察結果顯示，1500 W 所成長之碳線表面有較顯著的皺折型態，相對的 500 W 所成長之碳線表面則較為平順。

然於上述之鎳催化劑薄膜經過較高微波功率(750 W~1500 W)的奈米碳線成長條件作用後會有中介層形成，對此中介層我們嘗試利用低掠角 XRD 的方法作一系統性地分析，從原始鎳催化劑薄膜開始到成長奈米碳線或形成中介層之後的結構變化作探討。如 Fig. 4 所示的 XRD 分析結果，起初濺鍍法沉積之鎳催化劑薄膜乃呈現非晶質性的結構(Fig. 4A)，在經過 500 W 氫氣電漿蝕刻的前處理後，鎳催化劑薄膜則呈現出有結晶的現象(Fig. 4B)，在 $2\theta = 45.5^\circ$ 位置上出現 Ni (111) 的波峰(★)、 53° 位置出現 Ni (200)的波峰(★)；當以微波功率 500 W 成長奈米碳線後，發現於 XRD 分析結果中(Fig. 4C)出現了 $2\theta = 44.4^\circ$ 之 NiC (111) 面(▼)與 51.8° 之 NiC (200)面的波峰(▼)，另有一波峰在 26.56° 處為石墨結構之(002)面的波峰(●)，奈米碳線與催化劑的結構變化結果與 Fig. 3B 的分析結果相符；且從 Fig. 2A 觀察印證此時已經成長出奈米碳線

，我們相信石墨結構之(002)面乃來自於奈米碳線，另 NiC 結構則應由留在碳線末梢之催化劑顆粒所貢獻，而此時在功率 500 W 的條件下並無中介層形成；若將成長碳線之微波功率提高至 1500 W，此 XRD 結果如 Fig. 4D 所示，所出現的波峰與 500 W 的結果如出一轍，亦有相同的石墨結構及 NiC 結構產生，但在此條件下(1500 W)已成長出一層厚約 $4.1\ \mu\text{m}$ 的中介層(如 Fig. 2E 所示)，況且在 1500 W 之石墨(002)波峰

強度大於 500 W 的，由此結果可推測中介層應是裂解碳的產物，其中不是與催化劑反應產生的石墨結構就是非晶質的碳生成物，從 1500 W 的 XRD 分析(Fig. 4D)顯示應無其他結構的碳產物或鎳碳化合物。藉由 XRD 的初步分析瞭解到鎳催化劑在成長奈米碳線過程中的結構變化與合成的碳線具有石墨結構，可作為奈米碳線與催化劑顆粒微結構分析的佐證。

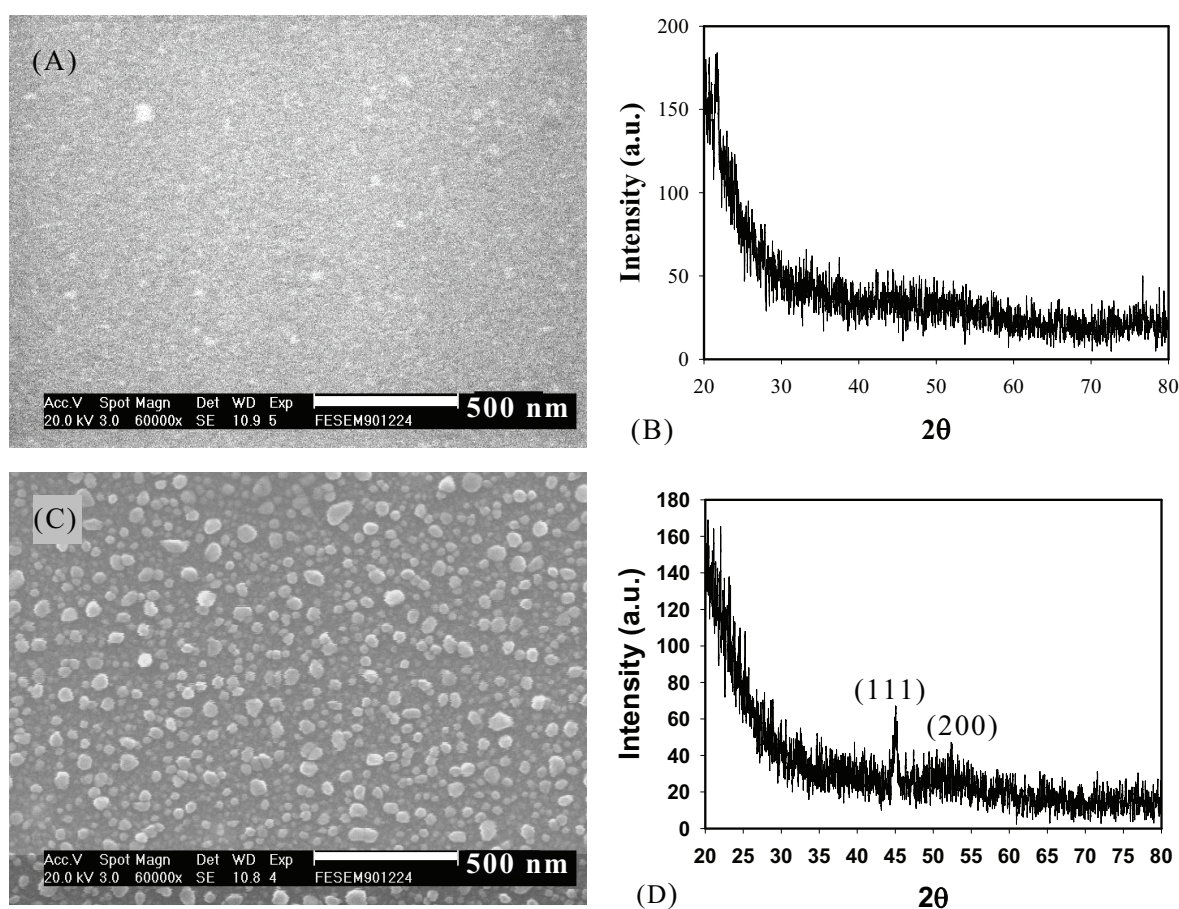


Fig. 1. (A)以直流濺鍍法沉積之鎳金屬催化劑薄膜表面型態(SEM 照片)；(B)低掠角 XRD 分析鎳催化劑薄膜之非結晶結構結果；(C)鎳膜經過氫氣電漿蝕刻後之表面型態，其蝕刻條件為功率 500 W、氫氣 20 Torr、蝕刻時間 5 min、工作溫度 288°C ；(D)鎳膜蝕刻過後之低掠角 XRD 分析結果，顯示為鎳之結晶薄膜。

從 Fig. 2 得知奈米碳材(含 CNW 與 interlayer)的成長速率隨著微波功率的增加而增加，且成長密度均大約為 $10^8/\text{cm}^2$ ；另一方面，奈米碳材的成長總高度(碳線高度與中介層高度之和)與碳線平均直徑對微波

功率的關係圖如 Fig. 5A 所示，該奈米碳材之成長總高度隨著微波功率增加而呈非線性地增加，但是碳線之平均直徑卻不因微波功率增加而增加，其平均直徑乃維持一固定值且約為 46nm 左右，此現象即奈米碳管直徑

大小一般乃由催化劑顆粒大小所決定之，催化劑顆粒越大則碳管直徑越大¹⁷，因此在相同薄膜厚度與蝕刻前處理條件之下，鎳催化劑顆粒大小也相同，故所成長之碳線的平均直徑大小將不會因微波功率增加而有明顯的

變化；此外，微波功率越高則提供給碳源(CH_4)裂解的能量密度也就相對越高，可產生較多量的碳原子以提供碳線之成長所需，又因其平均直徑變化不大而使碳材的總成長高度將隨功率增加而增加。

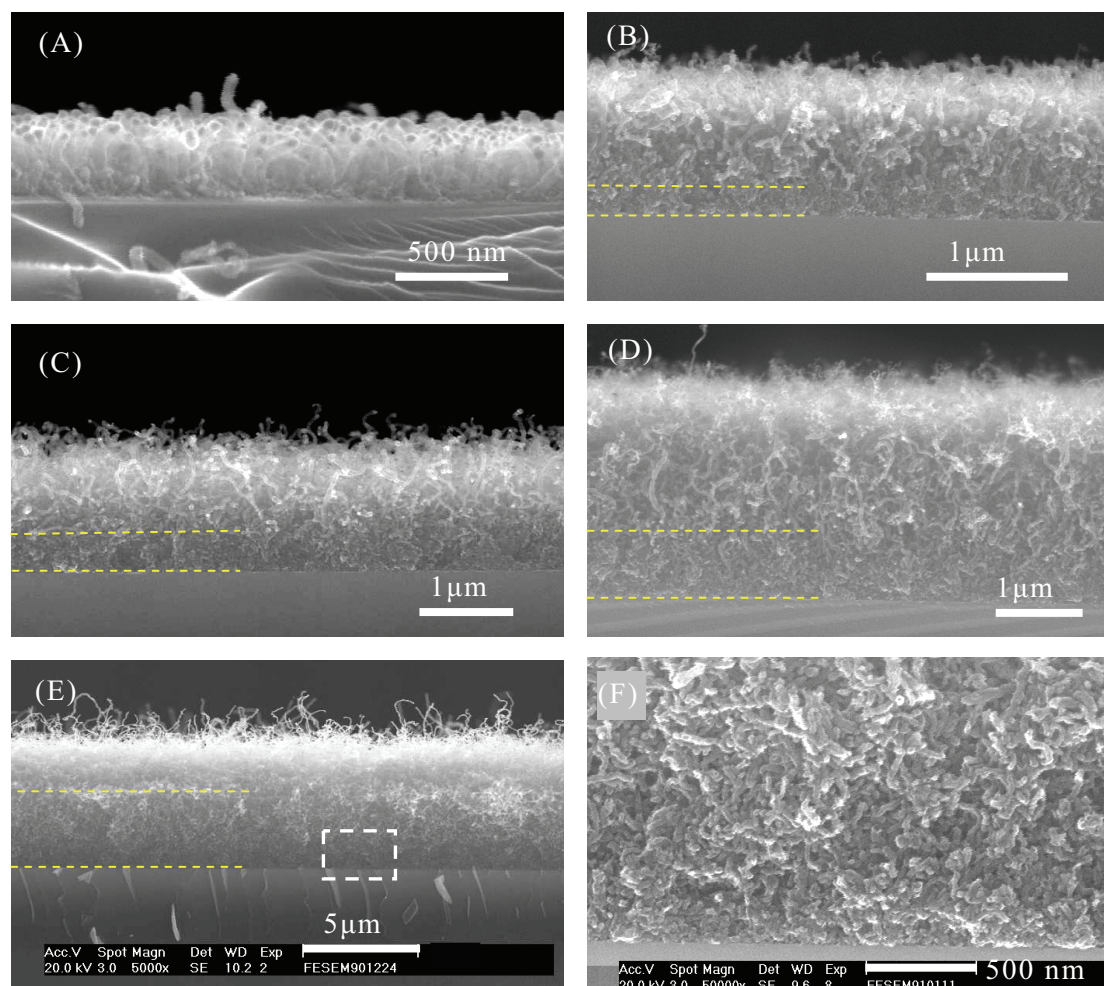


Fig. 2. 不同的微波功率下所成長之奈米碳線的 SEM 橫截面照片，微波功率分別為：(A)500W，(B)750W，(C)1000W，(D)1250W，(E)1500W，其中之黃色虛線顯示中介層(interlayer)區域；(F)為(E)之白色虛線方塊區域的放大圖。 $(\text{CH}_4/\text{H}_2=1/9$: 25 Torr, 3 min, 500 W:340°C、750 W:360°C、1000 W:390°C、1250 W:430°C、1500 W:480°C)

由 Fig. 2A-E 中發現，隨著微波功率漸增而中介層慢慢出現且其高度漸漸增加，該中介層的高度與微波功率之關係如 Fig. 5B 所示，中介層高度隨功率增加呈非線性地增加，我們將所成長之碳材的總高度扣除此一中介層高度之後即為 CNW 真正的高度，由此可知實際上奈米碳線的高度(▼)乃隨微波功率的增加而呈線性地增加(如 Fig. 4B 所

示)，顯然中介層的生成與微波功率有很大的關係。在 15nm 的鎳薄膜催化劑上，輸入較高微波功率(750 W-1500 W)下即開始生成中介層，以 Fig. 2E 之 SEM 橫截面圖顯示為例，奈米碳材一開始由矽基板往上成長時，首先出現的是碳產物摻雜著奈米碳線的中介層，最後中介層消失而剩下奈米碳線成長，這是因為微波電漿所裂解之碳種

(carbon species)的形成和奈米碳線的成長之間形成一個相互競爭的態勢，這種競爭情況要視鎳催化劑薄膜被蝕刻的條件而定，是否催化劑薄膜已被蝕刻至適合成長奈米碳線的條件而論，另外，催化劑薄膜在碳材成長過程中仍會持續受到 CH_4/H_2 混合氣體的蝕刻作用；所以當我們在提高微波功率時將產生較大量的裂解碳種，這些大量的碳種立即與鎳催化劑開始反應，但此時鎳催化劑仍未完全達到適合與大量裂解碳種反應的適當條件，因此會有過量的裂解碳種生成而導致非碳管/線之碳產物堆積形成，另尚有些許的

奈米碳線會混雜其中成長(如 Fig. 2F 所示)，然後在持續成長的過程中鎳催化劑薄膜逐漸被混合氣體蝕刻而達到適合碳線成長的條件，此時中介層之碳層消失而奈米碳線始得以完全成長(因為催化劑顆粒被碳產物抬起且奈米碳線屬於頂部成長模式)，故從上述討論知催化劑薄膜必須處於某一適當的催化條件下才足以提供奈米碳線的成長所需，此適當催化條件乃在於催化劑薄膜已被蝕刻出適合成長一維奈米碳材之顆粒大小，且其催化劑顆粒中之碳濃度已達飽和狀態之下，我們稱其為「適當蝕刻(well etched)」條件。

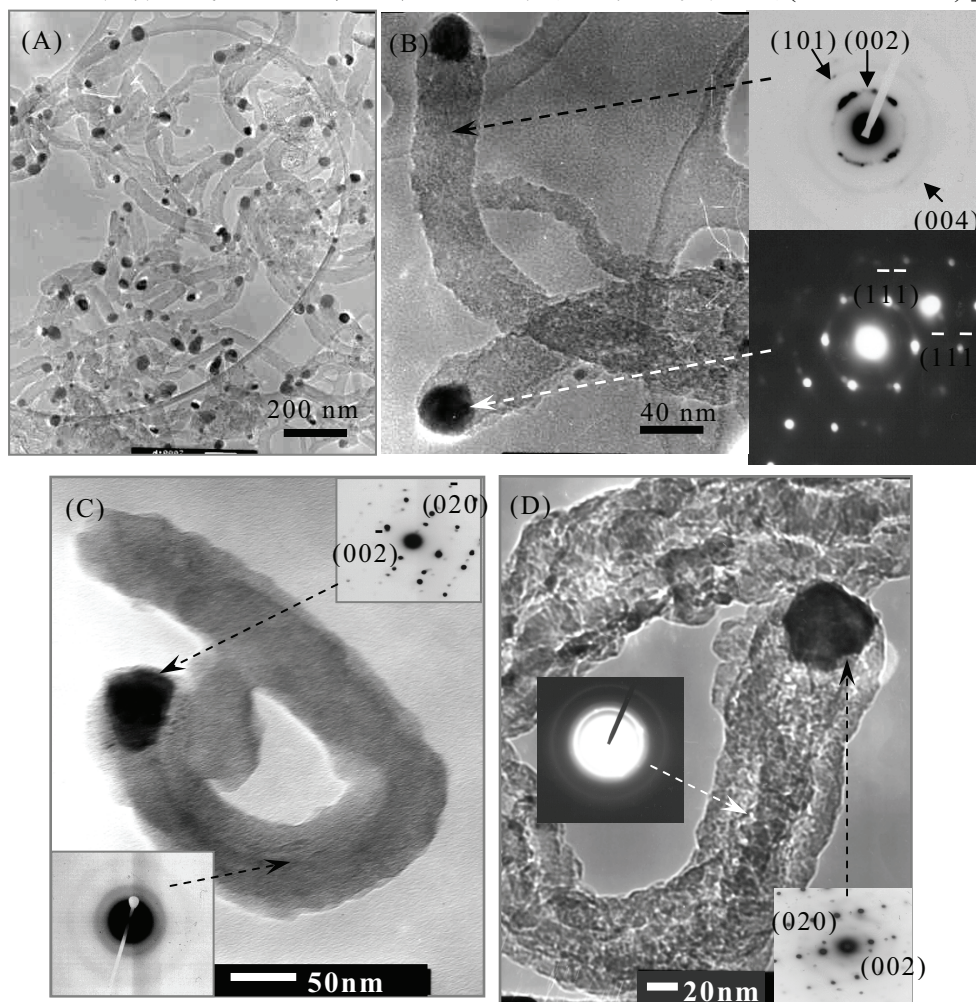


Fig. 3. 不同微波功率所成長一維奈米碳材之 TEM 微結構分析，(A)功率 500W 所成長之一維奈米碳材的 TEM 明視野像之巨觀照片；(B)為(A)中之一維奈米碳材放大照片，此碳材是實心結構，遂稱為奈米碳線(carbon nanowire: CNW)，右上插圖為碳線的 SAD 繞射圖，右下插圖為奈米碳線上之催化劑的 SAD 繞射圖(zone axis = $[110]$)，此催化劑顆粒為 L1_0 結構的 NiC ；(C)微波功率 1000W 所成長之奈米碳線，右上插圖為催化劑顆粒(NiC)之 SAD 繞射圖(zone axis = $[100]$)及(D)微波功率 1500W 所成長之奈米碳線，右下插圖為催化劑顆粒(NiC)之 SAD 繞射圖(zone axis = $[100]$)。

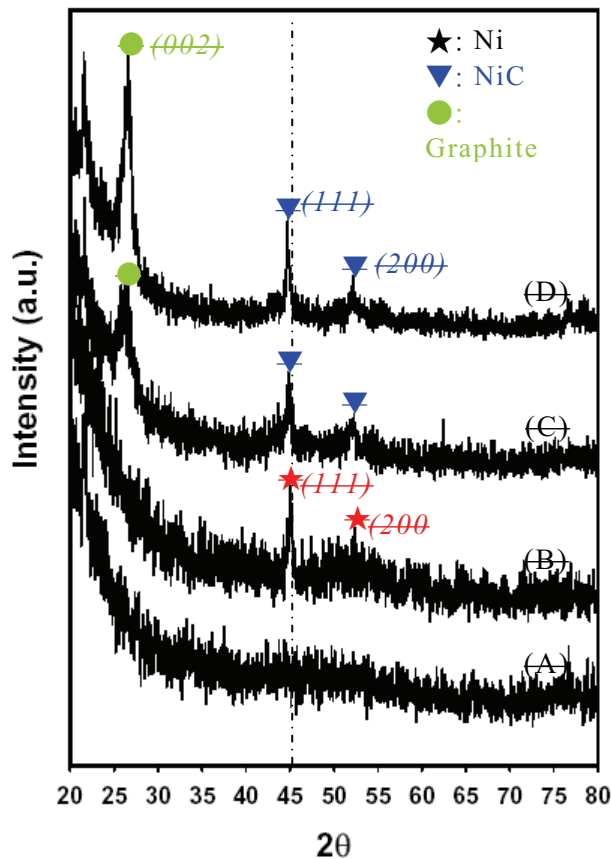


Fig. 4. 低掠角 XRD 分析鎳催化劑薄膜歷經微波功率 500W 及 1500 W 成長奈米碳線後之結構變化關係，(A)原濺鍍沉積之非晶質鎳膜，(B)經過 500 W 氬氣電漿蝕刻後之鎳膜，(C)500 W 功率成長奈米碳線的結果，(D)1500 W 功率成長奈米碳線的結果。

一般而言，微波功率越高則微波電漿所裂解之碳種含量越多也越快，因此讓我們再回到 Fig. 5B 檢視中介層的高度在電漿功率低於 1250 W 時幾乎呈線性地增加，但功率高達 1500 W 時卻突然上昇而超越奈米碳線的高度，這種現象應是 1500 W 的功率下之微波電漿瞬間裂解碳源的速度太快，然而催化劑薄膜尚未達到所謂「適當蝕刻」的條件，促使結構較差之中介層的堆積成長速度相對也較快，因為結構較差的中介層的堆積成長速度一般均高於結構較佳之奈米碳線所致，所以中介層成長的高度才會高於奈米碳線；反觀功率低於 1250 W 時，因為微波電漿裂解碳源的速度較緩和，使得催化劑薄膜比較有足夠的時間達到「適當蝕刻」(蝕刻出

適合成長一維奈米碳材之顆粒大小)的條件，因此奈米碳線的成長速度反而比中介層還快速。

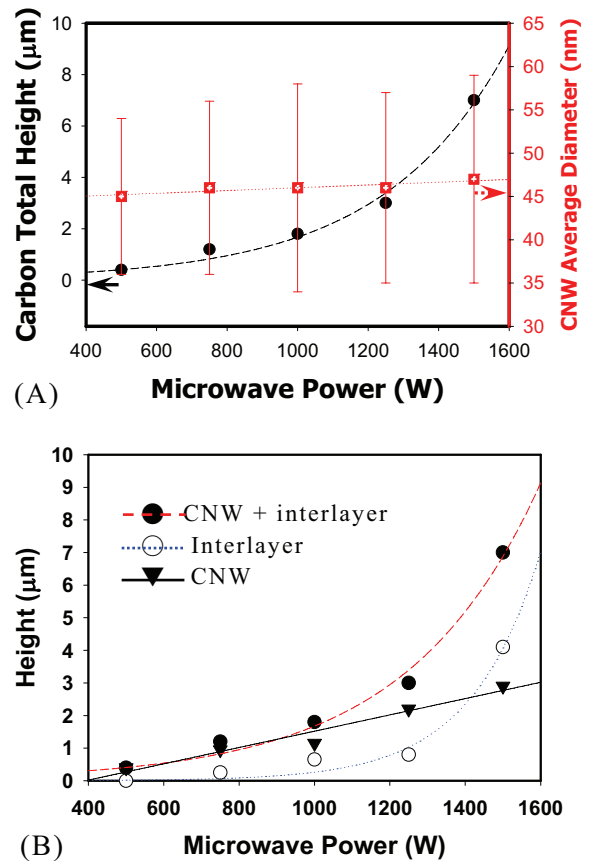


Fig. 5. (A)奈米碳材之成長總高度與碳線平均直徑對微波功率的關係圖，(B)不同微波功率所成長之奈米碳材總高度(●)、奈米碳線高度(▼)與中介層(interlayer)高度(○)對微波功率的關係圖。

這種未達適當蝕刻條件的成長現象則在鎳催化劑薄膜未經氬氣電漿蝕刻前處理的條件下尤為明顯，如 Fig. 6 所示，鎳催化劑薄膜因未經過電漿前處理的作用，所以碳材成長之初催化劑仍處於未達適合碳線成長的條件，因此即使功率僅 500 W 的條件下(少量碳種被裂解)仍無法順利成長出奈米碳線，因為裂解碳種與碳線競爭成長的情勢下，此時催化劑薄膜尚未達到適合碳線成長的條件，最後只形成厚度約 140 nm 的非管狀裂解碳產物之堆積層(Fig. 6A)，此厚度低於蝕刻過的鎳催化劑所成長之奈米碳線的高度

(400 nm) (Fig. 2A)；若將功率提高至 1500 W，則裂解碳產物混雜些許碳線所形成之中介層更為嚴重(Fig. 6B)，中介層的厚度約為 1.4 μm ，在中介層的上面最後才出現高度 600 nm 的奈米碳線，無論是中介層厚度或碳線高度都遠低於蝕刻過之鎳催化劑在 1500 W 所成長之奈米碳材(Fig. 2E)。根據上述結果證實：在微波電漿所裂解之碳種形成與碳線成長兩者的競爭情形之下，催化劑薄膜必須處於適當的催化條件下才能滿足奈米碳線的成長需求，所以未蝕刻

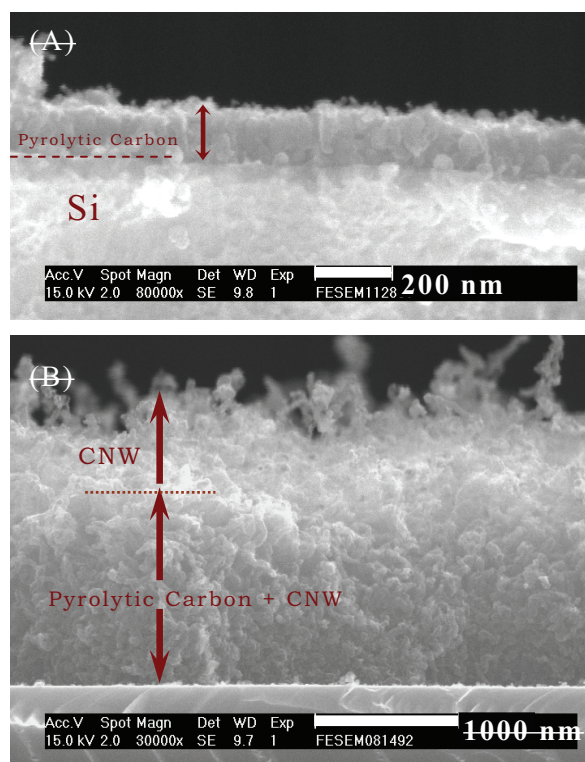


Fig. 6. 未經氫氣電漿蝕刻前處理之鎳膜催化劑分別以微波電漿(A) 500 W 與 (B)1500 W 下所成長之奈米碳材的 SEM

3. 結論

過去的文獻所研究之 CNW，不是非晶質處理之鎳催化劑則需要較長的成長時間才能達到「適當催化」的效果。結構就是無法提供直接證據說明其 CNW 為結晶性結構，本研究使用非晶質性之 Ni 催化劑薄膜則可成長出具有結晶性之 CNW；採用非晶質 Ni

催化劑不僅可成長結晶性 CNW，也在成長 CNW 的過程中於矽基板及 CNW 之間出現了中介層(interlayer)，中介層的形成與微波功率及 Ni 催化劑薄膜厚度有密切的關係，中介層的厚度隨微波功率的增加呈非線性的成長且隨 Ni 催化劑薄膜厚度的增加而增加；中介層(500W 作用時)要在鎳催化劑薄膜具有過量的鎳含量時即易於產生中介層，本研究建議中介層與奈米碳線的成長模式就是催化劑薄膜必須獲得「適當蝕刻」的條件，鎳膜才能直接成長出奈米碳線而無中介層的形成。

4. 謝誌

本研究感謝國立成功大學材料科學與工程學系微奈米材料實驗室(MINA Lab)提供實驗設備及實驗資源，使本研究得以順利完成，同時更要感謝成功大學材料系丁志明教授對本研究的指導與協助。

5. 參考文獻

- 1.S. Iijima, "Helical microtutes of graphitic carbon", Nature 354 (1991) 56.
- 2.P.G. Collins, P. Avouris, "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown", Sci. Am. 283 (2000) 62.
- 3.R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. Heer, "Carbon nanotubes - The route toward applications", Science 297 (2002) 787.
- 4.Z.F. Zen, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass", Science 282 (1998) 1105.
- 5.M. Hirakawa, S. Sonoda, C. Tanaka, H. Murakami, H. Yamakawa, "Electron emission properties of carbon nanotubes", Appl. Surf. Sci 169-170

- (2001) 662.
- 6.K.H. Liao, J.M. Ting, "Characteristics of aligned carbon nanotubes synthesized using a high-rate low-temperature process", *Diamond and Related Materials* 15 (2006) 1210.
- 7.Z. Ni, Q. Li, D. Zhu, J. Gong, "Fabrication of carbon nanowire networks by Si ion beam irradiation", *Applied Physics Letters* 89(5) (2006) 053107.
- 8.Y.H. Tang, P. Zhang, P.S. Kim, T.K. Sham, Y.F. Hu, X. H. Sun, N.B. Wong, M.K. Fung, Y.F. Zheng, C.S. Lee, S.T. Lee, "Amorphous carbon nanowires investigated by near-edge-x-ray-absorption-fine-structures", *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3773.
- 9.H. Yokomichi, F. Sakai, M. Ichihara, N. Kishimoto, "Carbon nanotubes and a-C films simultaneously fabricated by thermal CVD", *Journal of Non-crystalline Solids* 299-302 (2002) 868.
- 10.S. Botti, R. Ciardi, M.L. Terranova, S. Piccirillo, V. Sessa, M. Rossi, "Self-assembled carbon nanotubes grown without catalyst from nanosized carbon particles adsorbed on silicon", *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002) 395.
- 11.R.L. Vander Wal, L.J. Hall, "Flame synthesis of Fe catalyzed single-walled carbon nanotubes and Ni catalyzed nanofibers: growth mechanisms and consequences", *Chem. Phys. Lett.* 349 (2001) 178.
- 12.A.V. Melechko, V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, M.A. Guillorn, M.L. Simpson, "Transition between 'base' and 'tip' carbon nanofiber growth modes", *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002) 527.
- 13.J. Han, J. Yoo, C.Y. Park, H. Kim, G.S. Park, M. Yang, I.T. Han, N. Lee, W. Yi, S.G. Yu, J.M. Kim, "Tip growth model of carbon tubules grown on the glass substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 483.
- 14.Y.H. Tang, N. Wang, Y.F. Zhang, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, "Synthesis and characterization of amorphous carbon nanomwires", *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2921.
- 15.A. Xia, Z. Huizhao, Y. Li, X. Chengshan, "Formation of carbon nanowires by annealing silicon carbide films deposited by magnetron sputtering", *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 87.
- 16.J.L. Kwo, M. Yokoyama, I.N. Lin, "Characteristics of carbon nanowires synthesized by local arc-discharging technique", *J. Vac. Sci. Technol. B* 19 (2001) 1040.
- 17.Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic, M.A. Reed, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1086.