文章编号: 1007-4252(2025)06-0469-08 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0041 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0041

基于硅尖的垂直取向碳纳米管制备研究

汪浩宇[1,2], 周 宏[1], 王 翊[1], 陆仲明[1], 李 铁[1,*]
(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 面向原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)探针的应用需求, 提出一种基于硅尖的垂直取向碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)制备方法。首先, 通过优化掩膜设计和KOH湿法腐蚀工艺, 制备了高度约为6 μm的硅尖阵列; 然后, 采用图案化催化剂定位投放技术, 在硅尖顶端实现了铁蛋白分子的选择性附着; 最后, 通过热化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法, 在优化的工艺参数下, 成功在硅尖上生长出直径约16~20 nm、垂直取向的单根碳纳米管。扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)表征结果显示, 所制备的CNTs结构均匀且结晶度良好; 拉曼光谱分析进一步证实其具有高度石墨化特性。研究结果可为高性能AFM探针的制备提供可行的技术方案, 具有重要的应用价值。

关键词: 碳纳米管; CVD法; AFM探针; 硅尖端; 催化剂定位
中图分类号: O613.71 **文献标志码:** A

Research on preparation of vertically oriented carbon nanotubes based on silicon tips

WANG Haoyu[1,2], ZHOU Hong[1], WANG Yi[1], LU Zhongming[1], LI Tie[1,*]
(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: This study introduces a method for preparing vertically oriented carbon nanotubes (CNTs) on silicon tips, aimed at meeting the application requirements of atomic force microscope (AFM) probes. Initially, a silicon tip array with a height of approximately 6 μm was fabricated through optimized mask design and KOH wet etching. Subsequently, a patterning technique was utilized to selectively deposit ferritin molecules as catalysts on the apex of the silicon tips. Finally, thermal chemical vapor deposition (CVD) with optimized parameters was employed to successfully grow single vertically aligned CNTs, with a diameter ranging from 16-20 nm, on the silicon tips. Characterization via scanning electron

收稿日期: 2025-05-22; **修订日期:** 2025-06-13
基金项目: 微系统技术重点实验室自主部署课题(No. E24GQJ1).
作者简介: 汪浩宇(2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为碳纳米管器件(E-mail: 17269636520@163.com).
通信作者: 李 铁(1970—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为微纳传感(E-mail: tli@mail.sim.ac.cn).

microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) confirmed the uniform structure and high crystallinity of the CNTs. Additionally, Raman spectroscopy further verified their high degree of graphitization. The research results can provide feasible technical solutions for the preparation of high-performance AFM probes and have important application value.

Key words: carbon nanotubes; chemical vapor deposition; AFM probe; silicon tip; catalyst localization

0 引言

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是一种由碳原子构成的近一维管状纳米材料,具有独特的结构和优异的物理化学性能,自发现以来便成为材料科学与纳米技术领域的研究热点。根据其结构特点,碳纳米管可分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)。单壁碳纳米管可视为由单层石墨烯无缝卷曲而成[1],而多壁碳纳米管则由多个单壁碳纳米管嵌套形成。

碳纳米管在力学、电学、热学及光学等方面展现出优异的性能。例如,单壁碳纳米管的弹性模量高达 1 TPa[2-4],电流密度可达 10^9 A·cm^{-2}[5],热导率超过 6000 W·(m·K)$^{-1}$[6]。这些特性使得碳纳米管在多个领域展现出广阔的应用前景。目前,碳纳米管已被成功应用于纳米电子器件[7-8]、场发射材料[9-10]、显微镜探针、传感器[11-13]、纳米复合材料[14-15]、锂离子电池[16-17]以及生物医学[18-19]等领域。作为显微镜针尖时,碳纳米管的纳米级尖端、大长径比及优异的电学和力学性能,能够显著提高针尖的分辨率与机械稳定性,尤其是在原子力显微镜(atomic-force microscope, AFM)针尖方面展现出卓越的应用潜力[20-21]。

碳纳米管的制备方法主要包括电弧放电法、激光蒸发法和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法。电弧放电法和激光蒸发法所制备的碳纳米管具有结晶度高和缺陷少的特点,但难以实现规模化生产[22-25];而 CVD 法凭借工艺灵活、成本低、易于控制等优势,成为最具产业化潜力的方法[26-28]。通过优化催化剂设计和反应条件,CVD 法在定域定向生长方面取得了显著进展[29-31],为碳纳米管的实际应用奠定了基础。

本研究基于热 CVD 法,在自制硅尖上实现垂直于硅尖主轴的碳纳米管定向生长,为后续制备高性能 AFM 针尖器件奠定了坚实的基础。该方法通过精确控制催化剂分布与生长条件,有效保障了碳纳米管在硅尖上的垂直取向性与结构一致性。相较于传统 AFM 探针,这种碳纳米管修饰探针具有更高的纵横比和更小的曲率半径,能在纳米尺度表面形貌表征中获得更高的分辨率;同时,其独特的弹性特性还能有效避免扫描过程中对样品的损伤,并延长针尖使用寿命。

1 热 CVD 法制备 CNTs 的原理

热 CVD 法生长 CNTs 的基本原理如下:预先负载于基底上的过渡金属催化剂前驱体(如 Fe、Co、Ni 的金属盐化合物等)在高温(通常为 600~1200 °C)下被还原为金属态,并通过奥斯瓦尔德熟化过程形成纳米尺度的颗粒;与此同时,碳源气体(如 CH_4、C_2H_2、C_2H_4 等)裂解产生自由碳原子,这些碳原子在催化剂表面沉积、溶解、扩散并析出,最终生长为碳纳米管。在此过程中,可引入氢气或水蒸气[32]以去除无定形碳等杂质,提高催化剂活性,从而制备出高纯度的碳纳米管。通过调节催化剂与碳源气体的种类及引入方式、碳源气体与还原气体的流速比例、衬底材料、生长温度及生长时间等参数,可实现对碳纳米管结构特征的精确控制。

目前,研究者普遍认为,碳纳米管的生长主要遵循两种机制:气-液-固(vapor-liquid-solid, VLS)模型和气-固-固(vapor-solid-solid, VSS)模型。其中,VLS 模型通常适用于铁系金属(如 Fe、Co、Ni 等)催化剂,因为这些金属在高温下能够形成液态相,并具有较高的碳溶解度。本研究涉及到的生长过程符合 VLS 模型[33]。如图 1 所示,VLS 模型中碳纳米管的生长主要分以下几个过程[33]:

(1)碳源分解:碳源气体在催化剂表面发生催化裂解,生成碳原子或其他活性碳物种。

(2)碳溶解:在高温条件下,催化剂颗粒形成熔

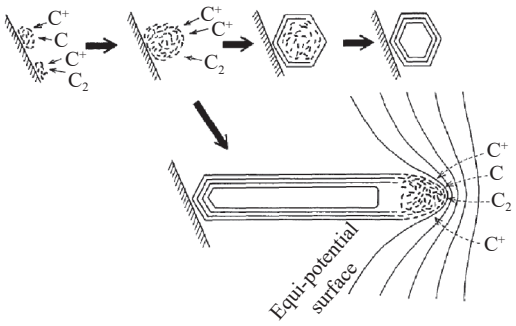

图 1　VLS 模型中碳纳米管的生长过程[33]

Fig. 1 The growth process of carbon nanotubes in the VLS model[33]

融态, 碳原子溶解于其中, 形成碳-金属固溶体。

(3)成核与生长: 当碳浓度达到饱和并超过溶解度极限时, 碳原子从催化剂表面或内部析出, 形成初始生长核, 随后碳纳米管以此为起点沿气流方向定向生长。

根据已有研究, 碳纳米管的生长模式主要分为顶端生长(tip-growth)和底端生长(base-growth)。两种模式的差异主要取决于生长温度、生长过程中的活化能以及催化剂颗粒与基底间的相互作用力等因素。本研究中碳纳米管的生长符合底端生长模式[34], 如图 2 所示。在该模式下, 催化剂颗粒固定在基底上并始终位于碳纳米管底部, 碳纳米管从催化剂表面向上生长。当催化剂颗粒与基底表面间的相互作用较强时, 即使碳纳米管从催化剂颗粒靠近基底的一侧析出、生长, 也无法使颗粒移动, 因此碳纳米管只能从另一侧生长, 从而形成底端生长模式。这种模式更常见于小尺寸催化剂颗粒和

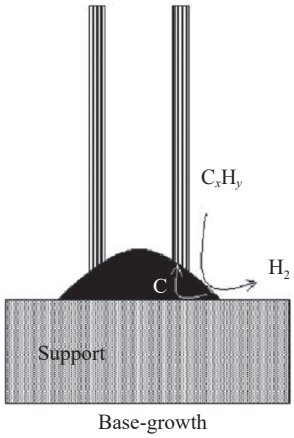

图 2　底端生长模式模型[34]

Fig. 2 Model of base-growth mode[34]

较低生长温度的条件下, 前者因与基底接触面积较小而难以被碳析出力推动, 后者则因颗粒与基底结合能较强而更有利于底端生长模式的形成。

2　制备方法与实验过程

2.1　硅尖制备的工艺流程

采用 KOH 腐蚀工艺制备硅尖时, 设计的 SiO_2 掩膜层图案为偏离 (110) 晶向 45°的正方形, 以获得接近正八棱锥形的硅尖。硅尖高度 H 可通过式(1)计算[35]:

$$H=\frac{\sqrt{2}}{2r}b\sin\theta\sin\left(\frac{\beta}{2}\right) \tag{1}$$

式中, b 为正方形掩膜的边长, r 为快腐蚀晶面与 (100) 面的腐蚀速率比, β 为快腐蚀晶面与 (100) 面交线形成的角, θ 为快腐蚀晶面与 (100) 面的夹角。设定目标硅尖高度 H 为 10 μm, r 近似为 1, β 为 151.9°, θ 为 76.37°, 计算可得 $b\approx 18$ μm。因此, 设置掩膜的边长为 18 μm。

如图 3 所示, 硅尖制备的工艺流程主要包括: (1)对 4 英寸(1 英寸 = 2.54 cm)(100) 硅片进行热氧化。(2)通过紫外线曝光、显影及反应离子刻蚀制备掩膜层图形。(3)分别进行干法和湿法刻蚀去胶。(4)将硅片浸泡在 40 ℃、质量分数为 40% 的 KOH 溶液中进行湿法腐蚀, 以获得硅尖。

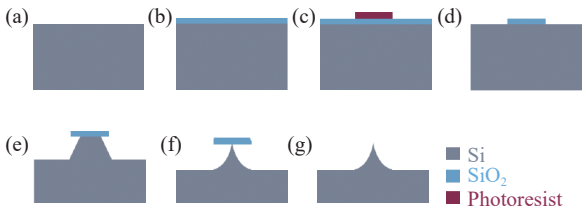

图 3　硅尖制备的工艺流程。(a) 4 寸 (100) 硅片; (b) 热氧化; (c) 涂胶、光刻、显影; (d) 刻蚀图案; (e)~(f) KOH 腐蚀; (g) 氧化层脱落

Fig. 3 The process flow for preparing silicon tips. (a) A 4-inch (100) silicon wafer; (b) thermal oxidation; (c) coating, photolithography, and development; (d) etching the pattern; (e)-(f) KOH etching; (g) removal of oxide layer

在硅尖腐蚀过程中, 首先将硅片浸泡在 KOH 溶液中 50 min, 随后取出并在光学显微镜下观察。若图形掩膜氧化层尚未脱落, 则将硅片重新放入 KOH 溶液中浸泡, 以 5 min 为周期重复观察, 直至图形掩膜氧化层脱落。腐蚀后的硅尖形貌如图 4

所示，其八棱锥底面的直径约为 2.8 μm，高度约为 6 μm，与理论计算结果存在一定偏差。这种偏差可能源于多种因素，如计算模型中采用的近似误差、工艺流程中曝光环节的误差以及 KOH 溶液腐蚀过程中的不均匀性等。

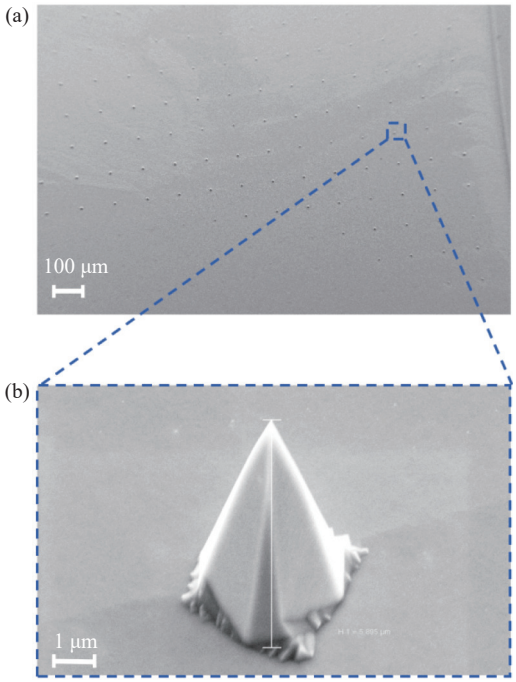

图 4 硅尖的 SEM 图像。(a) 硅尖阵列；(b) 单个硅尖

Fig. 4 SEM images of silicon tips. (a) Array of silicon tips; (b) single silicon tip

2.2 催化剂的图案化投放

目前，研究人员已发展出多种碳纳米管定域定向制备的方法，如催化剂光刻图形化法[29]、模板辅助法[30]和晶格诱导法[31]。然而，这些方法通常工艺复杂且成本高昂，因此开发一种工艺简单、低成本的定域定向制备方法具有重要意义。

为实现单根碳纳米管沿硅尖主轴垂直生长并从尖端延伸的目的，本研究开发的工艺主要分如下两个步骤：(1)在硅尖尖端附近定位投放铁蛋白溶液催化剂。(2)基于催化剂在硅尖上实现碳纳米管的生长。首先需进行催化剂和衬底制备：将铁蛋白溶液(质量浓度为 93 $mg \cdot ml^{-1}$，Sigma-Aldrich)稀释 1000 倍，使其浓度为约 93 $\mu g \cdot ml^{-1}$；使用激光将制备上硅尖的硅片切割为 1.5 cm × 1.5 cm 的小硅片，每片的表面上有约 20000 个硅尖构成的阵列。

硅尖上铁蛋白溶液催化剂的投放流程如图 5 所示，主要包括以下步骤：

(1)在尺寸为 1.5 cm × 1.5 cm 的氧化片中心滴加少量催化剂溶液。

(2)将氧化片置于匀胶台，以 52.36 $rad \cdot s^{-1}$ 的转速旋转，使催化剂溶液薄层均匀分布于氧化片表面；待溶剂挥发后，铁蛋白分子即覆盖于氧化片表面。

(3)在衬底中心滴加适量去离子水，并以 52.36 $rad \cdot s^{-1}$ 的转速旋转，使硅尖表面充分湿润。

(4)用镊子夹取氧化片并将其倒置，使硅尖分布面贴附于氧化片表面，静置 20 s，待衬底表面液体挥发后，催化剂颗粒便沉积于硅尖顶端(图 6)。

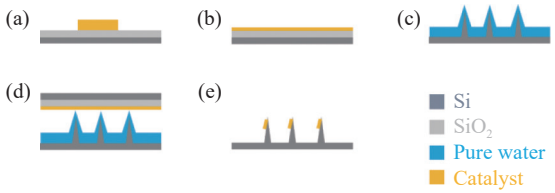

图 5 硅尖上定位投放催化剂流程。(a) 在氧化片上滴加催化剂；(b) 旋转减薄；(c) 纯水湿润衬底表面；(d) 倒置氧化片并贴附于衬底表面；(e) 液体挥发后留下催化剂颗粒

Fig. 5 Process flow of positioning and depositing catalysts on silicon tips. (a) Adding catalyst to oxidized wafer; (b) rotational thinning; (c) wetting the substrate surface using pure water; (d) inverting the oxidized wafer and attaching it to substrate surface; (e) catalyst particles remain after evaporation of the liquid

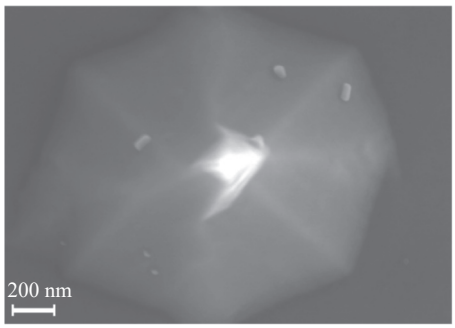

图 6 硅尖上留存的催化剂颗粒

Fig. 6 Catalyst particles remaining on the silicon tip

2.3 衬底位置对碳纳米管生长的影响

在热 CVD 过程中，较低的气体流速通常更有利于碳纳米管的生长。在低气体流速条件下，接触电阻丝的高温石英管壁与相对低温的管中心之间的温度梯度会导致垂直密度差，从而形成对流浮力。这种浮力作用使得生长中的碳纳米管从衬底表面

抬起, 进而实现一定程度的悬浮生长。

通常用雷诺数 Re 来表征流体流动的性质:

$$\mathrm{Re}=\frac{\rho v d}{\mu} \tag{2}$$

式中, ρ 为流体密度, v 为流体的流速, d 为特征长度, μ 为动力黏度。在低流速下, 雷诺数较小, 流体呈现较为稳定的层流状态, 避免了湍流对碳纳米管生长方向的干扰, 有利于形成取向一致的笔直碳纳米管[36]。然而, 浮力对催化剂颗粒的抬升可能使其进入气体流速较高的区域, 此时碳源气体裂解产生的碳原子分布可能不均匀, 催化剂颗粒无法获得足够的碳源支持, 进而使生长终止, 难以获得较长的碳纳米管[37]。这一机制对于硅尖上垂直取向碳纳米管的制备有较好的指导作用: 在热 CVD 过程中, 需选择更低的流速和更稳定的衬底摆放方式。

利用 COMSOL Multiphysics 软件对热 CVD 过程中石英管内的流体行为进行仿真。为了获得最佳效果, 设计了(两边贯通的半圆柱形)石英舟的 3 种放置方式: (1)石英舟水平放置; (2)石英舟面朝进气口抬起约 9°; (3)石英舟面朝出气口抬起约 9°。通过在主石英舟下方垫一个小石英舟的方式来实现主石英舟的抬起。在上述每种情况下, 分别考虑衬底放置于石英舟顶部和内部两个位置。

表 1 展示了 6 种衬底放置方式下衬底表面气体流速的平均值。总体上, 衬底表面的气体流速均较慢。无论石英舟水平或倾斜放置, 靠近中心位置的衬底表面气体流速要快于靠近管壁处的情况。在 3 种不同的石英舟摆放角度下, 石英舟面朝进气口翘起时衬底表面气体流速最快, 水平放置时次之, 而面朝出气口翘起时衬底表面气体流速最慢。可见, 在热 CVD 过程中, 将石英舟面朝出气口翘起可获得最小的衬底表面气体流速, 从而提升生长过程的稳定性。图 7 展示了石英舟面朝出气口抬起时的仿真结果。

表 1　不同衬底放置方式下衬底表面气体流速平均值

Table 1 The average gas flow velocity on the substrate surface under different placement modes　　10^{-3} m·s^{-1}

衬底放置方式	石英舟朝向		
	面朝出气口抬起	水平放置	面朝进气口抬起
衬底放舟上	0.083	0.162	0.202
衬底放舟内	0.114	0.129	0.241

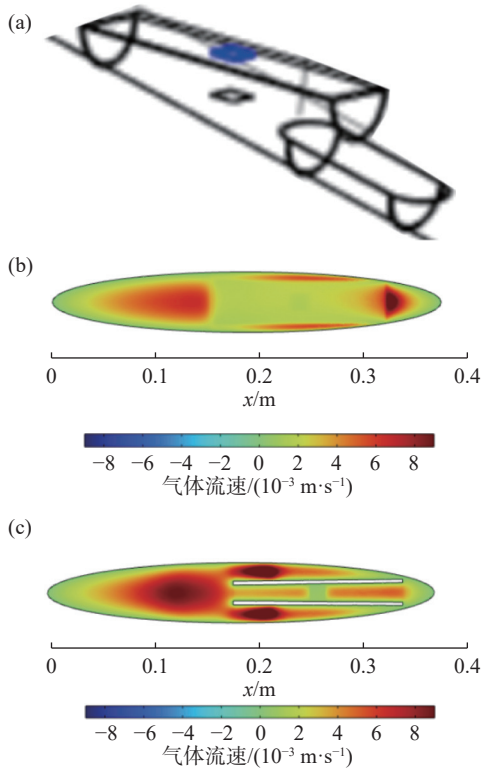

图 7　石英舟面朝出气口抬起的流体仿真。(a) 石英舟摆放模型; 衬底置于 (b) 石英舟上和(b)石英舟内时的气体流速分布

Fig. 7 Fluid simulation of the quartz boat elevated toward the exhaust port. (a) Quartz boat placement model; gas velocity distribution of the substrate positioned (b) on the quartz boat and (c) within the quartz boat

2.4　碳纳米管制备工艺流程

如图 8 所示, 热 CVD 法制备碳纳米管的工艺流程主要包括:

(1)将衬底置于石英舟上, 缓慢推入管式炉的恒温区, 并在其下方垫一个小石英舟, 随后通入流量为 1 000 sccm(1 sccm = 标准状况下 1 cm^3·min^{-1})的高纯氩气, 持续 10 min 以确保管内气氛纯净。

(2)停止通入高纯氩气, 向管式炉内通入流量为 300 sccm 的高纯空气并开始加热, 待恒温区温度达到设定温度(800 ℃)后保持 10 min, 以氧化、去除铁蛋白分子的有机外壳。

(3)停止通入高纯空气, 通入流量为 1 000 sccm 的高纯氩气, 持续 15 min 以排出管内残留空气。

(4)停止通入氩气, 切换为通入流量为 300 sccm 的高纯氢气 10 min, 将铁蛋白分子内的 3 价铁离子还原为 0 价铁, 以形成纳米铁颗粒。

(5)将高纯氢气流量调整至 100 sccm, 并缓慢

通入流量为 50 sccm 的高纯乙炔和 500 sccm 的高纯氩气，启动 CNTs 的生长过程。

（6）待 CNTs 生长 5 min 后，关闭乙炔和氢气，使衬底在高纯氩气环境下自然冷却至室温，然后打开石英管一侧的法兰，取出石英舟。

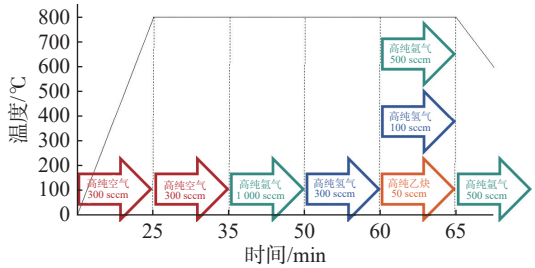

图 8 热 CVD 法制备硅尖上碳纳米管的工艺流程

Fig. 8 The process flow for preparing CNTs on silicon tips using the thermal CVD method

在生长过程中，气流方向引导了碳纳米管在水平面上的整体取向，而硅尖形状则诱导碳纳米管产生向上攀爬生长的趋势。借助贴附于硅尖表面的碳纳米管的支撑作用，可实现碳纳米管自硅尖顶端的悬空和垂直于硅尖底面的取向生长。

3 测试结果与分析

3.1 扫描电子显微镜（SEM）表征

图 9 显示了制备的硅尖上单根垂直取向碳纳米管的 SEM 图像，其直径约为 16~20 nm，最细处约 16 nm，向上延伸超出硅尖端部 200 nm 以上。除了硅尖顶端外，衬底表面同样存在少量碳纳米管分布。分析认为，可能的原因包括：（1）压印时接触不均匀导致少量铁蛋白分子黏附于衬底表面；（2）在衬底湿润和压印过程中，去离子水的流动使少量铁蛋白分子由硅尖迁移至衬底表面；（3）在热 CVD 过程的预处理阶段，高温和气流作用导致少量铁蛋白分子迁移至衬底表面。

3.2 透射电子显微镜（TEM）表征

将衬底浸泡在无水乙醇中，并放入离心管内超声处理 1 min，使碳纳米管分散于整瓶溶液中形成悬浮液。用移液枪滴加少量悬浮液至铜网上，并将其置于真空烘箱内，待铜网上溶液挥发后，余下的碳纳米管即负载于铜网表面。完成上述制样流程后，进行 TEM 表征，结果如图 10 所示。可清晰观察到碳纳米管由多层管壁嵌套而成的内部结构，管壁整体较光滑，基本无杂质黏附，表明制备的碳纳米管纯度较高，可有利于准确地测量其直径。

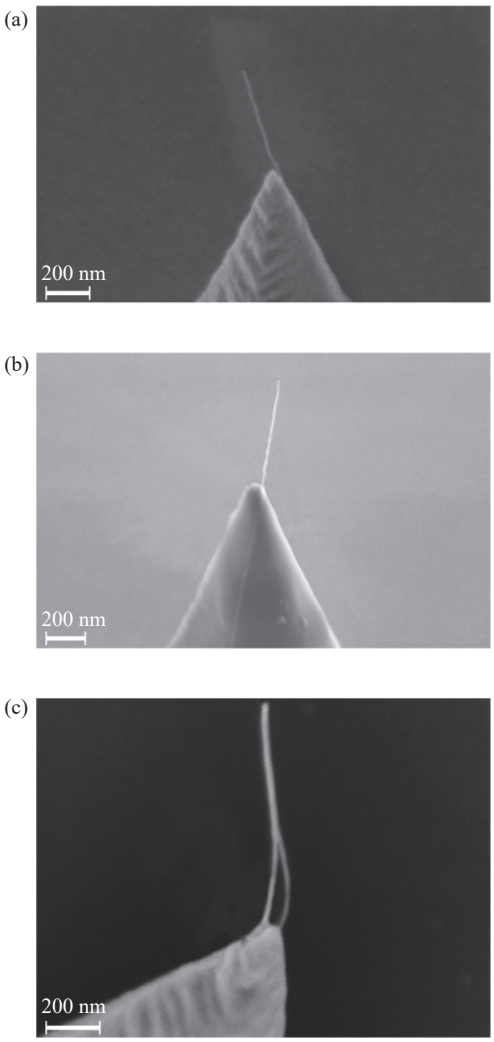

图 9 直径分别约为 (a) 16 nm、(b) 17 nm 和 (c) 20 nm 的硅尖上单根垂直取向碳纳米管的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of individual, vertically aligned carbon nanotubes on silicon tips with the diameters of approximately (a) 16 nm, (b) 17 nm, and (c) 20 nm

3.3 拉曼光谱表征

拉曼光谱是表征碳纳米管的重要方法之一。碳纳米管的拉曼光谱可能出现以下特征峰[38]：由 sp^3 杂化碳或边缘缺陷引起的 D 峰（1 350 cm^{-1} 附近）、反映石墨六元环结构的对称性和有序性的 G 峰（1 580 cm^{-1} 附近）以及反映层间相互作用和石墨化程度的 G′峰（也称 2D 峰，2 700 cm^{-1} 附近）。除此之外，单壁碳纳米管在 100~300 cm^{-1} 范围内会出现

径向呼吸模峰, 其峰位与 CNTs 的直径相对应。

采用 3.2 节中制备的样品, 以 514 nm 波长的激光对样品进行拉曼光谱表征, 结果如图 11 所示。分别在 1 580 cm^{-1} 和 2 700 cm^{-1} 处观察到强度较高的 G 峰和 G′峰。1 350 cm^{-1} 处的 D 峰虽较为明显, 但 G 峰与 D 峰的强度比约为 2.5, 表明所制备的碳纳米管具有较高的石墨化程度和纯净度。

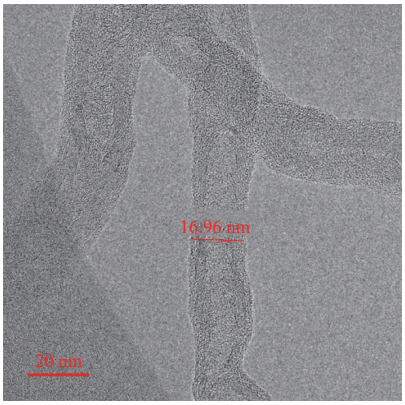

图 10　碳纳米管的 TEM 图像
Fig. 10　TEM image of CNTs

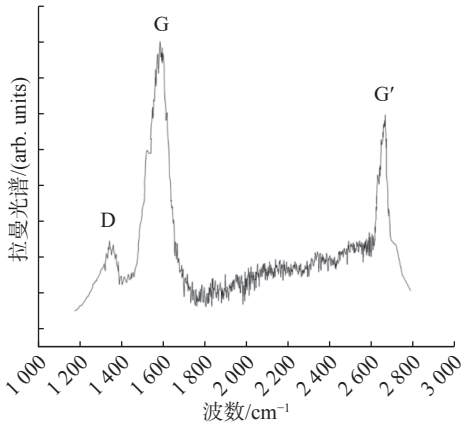

图 11　碳纳米管的拉曼光谱
Fig. 11　Raman Spectrum of CNTs

4　结论

本文针对 AFM 探针的应用需求, 开发了一种基于硅尖的单根小直径垂直取向 CNTs。(1)设计了一种高一致性的硅尖阵列微纳加工工艺, 通过优化掩膜设计和 KOH 腐蚀, 获得了高度约 6 μm 的硅尖阵列; (2)提出了一种工艺简单且成本低的图案化铁蛋白溶液催化剂定位投放方法, 实现了铁蛋白分子在硅尖区域的选择性附着; (3)通过优化热 CVD 工艺参数, 成功在硅尖顶端制备出直径为 16~20 nm、超出顶端 200 nm 以上的垂直取向单根碳纳米管。TEM 和拉曼光谱证实了其良好的管壁结晶度和高度石墨化的结构。制备的碳纳米管-硅尖端结构在 AFM 探针领域具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.

[2] HERNANDEZ E, GOZE C, BERNIER P, et al. Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes[J]. Physical Review Letters, 1998, 80(20): 4502-4505.

[3] ZHOU X, ZHOU J J, OUYANG Z C. Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory[J]. Physical Review B, 2000, 62(20): 13692-13696.

[4] YAKOBSON B, BRABEC C, BERNHOLC J. Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response[J]. Physical Review Letters, 1996, 76(14): 2511-2514.

[5] DÜRKOP T, GETTY S A, COBAS E, et al. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2004, 4(1): 35-39.

[6] BERBER S, KWON Y, TOMANEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2000, 84(20): 4613-4616.

[7] SHULAKER M M, HILLS G, PATIL N, et al. Carbon nanotube computer[J]. Nature, 2013, 501: 526-530.

[8] LIU L, HAN J, XU L, et al. Aligned, high-density semiconducting carbon nanotube arrays for high-performance electronics[J]. Science, 2020, 368(6493): 850-856.

[9] DEHEER W A, BACSA W S, CHÂTELAIN A, et al. Aligned carbon nanotube films: Production and optical and electronic properties[J]. Science, 1995, 268(5212): 845-847.

[10] DEAN K A, CHALAMALA B R. The environmental stability of field emission from single-walled carbon nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(19): 3017-3019.

[11] 骆熙蒙, 徐炜, 贺庆国, 等. 基于质子化胍-碳纳米管 vdW 异质结构的超灵敏 SO_2 气体传感器 [J]. 功能材料与器件学报, 2024, 30(2): 96-103.

[12] ZHANG J, XI N, CHEN H, et al. Design, manufacturing, and testing of single-carbon-nanotube-based infrared sensors[J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2009, 8(2): 245-251.

[13] 黄迪惠, 黄小洲, 陈锦阳, 等. 纳米金/多壁碳纳米管修饰电

极制备及其对对硝基苯酚的检测[J]. 宁德师范学院学报(自然科学版), 2020, 32(1): 1-8.

[14] AN Q, RIDER A N, THOSTENSON E T. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon-fiber fabric for production of carbon/epoxy composites with improved mechanical properties[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4130-4143.

[15] 翁梅, 王焱, 王东炜. 碳纳米管混凝土抗开裂性能试验研究[J]. 中外公路, 2019, 39(3): 217-220.

[16] YU M, LOURIE O, DYER M, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load[J]. Science, 2000, 287(5453): 637-640.

[17] LANDI B J, GANTER M J, CRESS C D, et al. Carbon nanotubes for lithium ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(6): 638-654.

[18] SALAS-TREVIÑO D, SAUCEDO-CÁRDENAS O, DE JESÚS LOERA-ARIAS M, et al. Hyaluronate functionalized multi-wall carbon nanotubes filled with carboplatin as a novel drug nanocarrier against murine lung cancer cells[J]. Nanomaterials, 2019, 9(11): 1572.

[19] JAWAHAR N, DE A, JUBEE S, et al. Folic acid-conjugated raloxifene hydrochloride carbon nanotube for targeting breast cancer cells[J]. Drug Development Research, 2020, 81(3): 305-314.

[20] GIBSON C T. The attachment of carbon nanotubes to atomic force microscopy tips using the pick-up method[J]. Applied Sciences, 2020, 10(16): 5575.

[21] KANTH S K, SHARMA A, PARK B C, et al. Advancement in fabrication of carbon nanotube tip for atomic force microscope using multi-axis nanomanipulator in scanning electron microscope[J]. Nanotechnology, 2022, 33(17): 175703.

[22] COLBERT D T, ZHANG J, MCCLURE S M, et al. Growth and sintering of fullerene nanotubes[J]. Science, 1994, 266(5188): 1218-1222.

[23] WANG X K, LIN X W, DRAVID V P, et al. Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(18): 2430-2432.

[24] GUO T, NIKOLAEV P, THESS A, et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization[J]. Chemical Physics Letters, 1995, 243(1/2): 49-54.

[25] YUDASAKA M, ZHANG M, IIJIMA S. Porous target enhances production of single-wall carbon nanotubes by laser ablation[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 323(5/6): 549-553.

[26] DAI H, RINZLER A G, NIKOLAEV P, et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide[J]. Chemical Physics Letters, 1996, 260(3/4): 471-475.

[27] DAI H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties[J]. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(12): 1035-1044.

[28] WONGWIRIYAPAN W, KATAYAMA M, IKUNO T, et al. Growth of single-walled carbon nanotubes rooted from Fe/Al nanoparticle array[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(1A): 457-460.

[29] YILMAZ M, RAINA S, HSU S H, et al. Growing micropatterned CNT arrays on aluminum substrates using hot-filament CVD process[J]. Materials Letters, 2017, 209: 376-378.

[30] TISHKEVICH D I, VOROBJOVA A I, OUTKINA E A, et al. Fabrication of high-density vertical CNT arrays using thin porous alumina template for biosensing applications[J]. RSC Advances, 2025, 15(2): 1375-1390.

[31] WANG Y, ZHANG K, ZOU J, et al. Functionalized horizontally aligned CNT array and random CNT network for CO_2 sensing[J]. Carbon, 2017, 117: 263-270.

[32] HATA K, FUTABA D N, MIZUNO K, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 2004, 306(5700): 1362-1364.

[33] SAITO Y. Nanoparticles and filled nanocapsules[J]. Carbon, 1995, 33(7): 979-988.

[34] DUPUIS A C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes: a review[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(8): 929-961.

[35] 石二磊. 硅微悬臂梁探针的制备工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.

[36] LIU Y, INOUE T, WANG M, et al. Gas flow-directed growth of aligned carbon nanotubes from nonmetallic seeds[J]. Carbon, 2023, 214: 118309.

[37] JIN Z, CHU H, WANG J, et al. Ultralow feeding gas flow guiding growth of large-scale horizontally aligned single-walled carbon nanotube arrays[J]. Nano Letters, 2007, 7(7): 2073-2079.

[38] JORIO A, SAITO R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications[J]. Journal of Applied Physics, 2021, 129(2): 021102.