

硫酸溶液後處理對熱化學氣相沉積奈米碳管表面形態及場發射 特性之影響

李世鴻¹、張永平^{1,*}、蘇永鎮¹、李麗英²、范榮權¹

¹大葉大學電機工程學系

彰化縣大村鄉學府路168號

²中州科技大學電子工程學系

彰化縣員林鎮山腳路三段2巷6號

*ypc@cht.com.tw

摘要

本研究使用熱化學氣相沉積(thermal chemical vapor deposition, thermal CVD)法於矽基板上成長奈米碳管，之後使用硫酸化學溶液對奈米碳管進行化學純化後處理，以去除奈米碳管表面上諸如碳化物、非晶質碳及奈米等級的催化劑金屬等雜質，以研究硫酸化學溶液後處理對於奈米碳管的表面形貌及場發射特性之影響。研究過程中，利用場發射掃描式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)觀察催化劑金屬顆粒的大小，及觀察碳管的表面形貌及管壁結構，並使用拉曼頻譜(Raman spectroscopy)與EDS(electron dispersive spectrometer)分析硫酸溶液後處理對於奈米碳管表面結構與組成成份的改變。從實驗數據可得知，硫酸化學溶液對於奈米碳管有純化的效果，但隨著硫酸化學溶液後處理的濃度及時間增大，經過蝕刻的奈米碳管本身結構會遭受到破壞，致使奈米碳管數目變少。此外從場發射的結果分析，典型的奈米碳管場發射電流為3.07 mA/cm²，而經過0.4 M硫酸化學溶液處理20分鐘的奈米碳管的場發射電流可達到9.44 mA/cm²。因此，經過硫酸化學溶液後處理，奈米碳管之場發射特性會有顯著的增強效果。

關鍵字： 奈米碳管、場發射、熱化學氣相沉積

Effects of H₂SO₄ Solution Post-Treatment on Surface Morphology and Field Emission Properties of Thermal Chemical Vapor Deposited Carbon Nanotube Films

SHIH-FONG LEE¹, YUNG-PING CHANG^{1,*}, YUNG-JEN SU¹, LI-YING LEE², AND JUNG-CHUAN FAN¹

¹Department of Electrical Engineering, Dayeh University
168, University Rd., Da-Tsuen, Changhua, Taiwan 51591

²Chung Chou University of Science and Technology
No. 6, Lane 2, Sec. 3, Shanjiao Rd., Yuanlin Township, Changhua, Taiwan 510

*ypc@cht.com.tw

ABSTRACT

In this study, we present a simple method to functionalize the surface of multi-wall carbon nanotubes (CNTs) grown on silicon substrates by thermal chemical vapor deposition (CVD). We utilized H₂SO₄ solution to eliminate the impurities formed in the synthesis process such as graphite compounds, amorphous carbon and metal nano-particles. In this work, scanning electron microscopy (SEM) image was used to observe the surface morphology and side-wall structure, energy dispersive spectrometer (EDS) was used for the identification and analysis of the chemical composition on the surface of CNTs, and Raman spectroscopy was employed to investigate the structural changes caused by plasma treatments. The SEM images show that after H₂SO₄ solution treatment there are obvious changes in the surface density and morphology of CNTs thus an increase in the emission current. From our experimental data, it is found that after 20 min of H₂SO₄ treatment the emitted currents were enhanced by more than one order of magnitude compared with those of the untreated CNTs. The method provides a simple, economical, and effective way to enhance the CNT field emission properties.

Keywords: carbon nanotubes, CNTs, field emission, plasma treatment

一、前言

自從西元1991年日本NEC公司的飯島(Iijima)教授發現奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs) [1]以來，由於奈米碳管具有差異性大的高寬比及許多獨特的物理與化學特性[2-4]，所以在目前碳的各種組成結構中，奈米碳管成為研究學者最感興趣的一種材料，目前也是熱門的場發射(field emission)電極應用上的理想材料。奈米碳管是一種可以作為電子元件的前瞻性材料之一，尤其在機械及電子元件等技術的領域上，更有著驚人龐大的應用潛能。至今研究人員已經成功以各式各樣的方法來合成多壁(multi-wall)和單壁(single-wall)的奈米碳管[5-10]。

奈米碳管目前在場發射顯示器(FED)技術應用中，以場發射(field emission)電極材料為最主要的研究之方向。在場發射顯示器應用方面之條件要求為，陰極陣列材料(場發射子)必須能夠在低起始電場下操作，且能得到1

mA/cm²以上的電流密度，材料必須能大面積化製作且成本低廉等特性。而奈米碳管正具備以上之條件，因此近年來使用奈米碳管來當做場電子發射領域的研究，已經成為科學研究的焦點，許多關於奈米碳管的研究和場發射的機制，已經已被廣泛論證與討論[11-13]。但是目前因奈米碳管中成長的技術上，會有催化劑金屬以及非晶質碳的問題存在[14-20]，所以奈米碳管的純化就顯的非常重要。

奈米碳管的純化後處理有很多方法，且已經被許多的研究單位使用。純化後處理方法中包含有氣體電漿純化後處理、酸純化後處理以及氧化純化後處理等[21-33]。在本研究中，我們使用熱化學氣相沉積(thermal chemical vapor deposition, CVD)法，在1000 °C的溫度下使用甲烷(CH₄)和氬氣(Ar)作為反應氣體來成長奈米碳管，然後再使用硫酸(H₂SO₄)化學溶液對奈米碳管進行純化後處理，並以SEM、EDS及拉曼光譜儀器來分析化學溶液後處理後如何影響奈

米碳管的結構，之後再進行I-V量測，來探討奈米碳管的場發射特性，期望可以得到較高的場發射電流，同時並藉由奈米碳管之場發射機制來探討其場發射特性。

二、實驗方法

本研究之奈米碳管製作係使用n-type、CZ(100)單面拋光之矽晶片作為基板，矽基板厚度為525 μm ，電阻率為1~10 $\Omega\text{-cm}$ 。

(1)矽基板清洗的步驟

在實驗開始之前，必須去除基板表面所附著的殘餘油脂、雜質與原生化層等，以獲得乾淨的基板表面。其清洗的步驟如下：

- A. 將矽基板先用酒精擦拭。
- B. 將矽基板置於丙酮溶液中以超音波震盪器震洗 10 分鐘。
- C. 將矽基板放入去離子水以超音波震盪器中震洗 10 分鐘。
- D. 將矽基板置於甲醇溶液中以超音波震盪器中震洗 10 分鐘。
- E. 觀察試片表面有無水漬及油漬殘留，若有，則重覆步驟 1-4。
- F. 將矽基板加入去離子水，放入超音波震盪器中清洗 10 分鐘。
- G. 以氮氣槍將基板吹乾後，置入熱蒸鍍系統腔體中。

(2)蒸鍍催化劑金屬步驟

- A. 將清潔乾淨後的矽基板固定於基板上，放入蒸鍍機內。
- B. 整個腔體抽真空，至少須達到約 4×10^{-2} Torr 以下。
- C. 當腔體壓力達到 4×10^{-2} Torr 後，打開渦輪分子幫浦 (turbomolecular pump)，將壓力抽到低於 5×10^{-5} Torr。
- D. 打開膜厚測量儀及電流控制器，鎢舟加熱電流控制

為 150 A，由膜厚偵測儀(thickness monitor)觀察蒸鍍速度及蒸鍍的薄膜厚度。

- E. 達到所要的厚度後，關閉電流控制器及膜厚測量儀，蒸鍍完成。

(3)成長奈米碳管步驟

- A. 將試片放入耐高溫載具內後，置入高溫爐管內。
- B. 將整個爐管抽真空，達到約 4×10^{-2} Torr 以下。關掉機械幫浦，開閥門使用氫氣破真空到一大氣壓。
- C. 集氣閥門打開，將氫氣流量控制在 100 sccm，打開爐管升溫控制器，設定目標溫度 1000 $^{\circ}\text{C}$ 後，開始升溫。
- D. 到達目標溫度 1000 $^{\circ}\text{C}$ 後，調整氫氣流量在 60sccm 而後靜置 10 分鐘讓爐管內的溫度穩定後，調整實驗所需的甲烷流量及氫氣流量。(本研究使用流量： $\text{CH}_4:\text{Ar} = 1:20$)
- E. 成長時間達到 15 分鐘後，關閉甲烷氣體及溫度控制器，將氫氣流量調整到 100 sccm。
- F. 等待爐管內溫度降到室溫後，取出樣品。

(4)奈米碳管化學溶液純化後處理步驟

- A. 將適量的化學藥品(硫酸)置入去離子水中調配所要的濃度，並使用磁石攪拌機攪拌均勻。(10 分鐘)
- B. 將奈米碳管樣品置入硫酸化學溶液中蝕刻。(10-40 分鐘)
- C. 將蝕刻好的奈米碳管樣品置入去離子水中清洗，避免殘留酸性溶液在奈米碳管樣品上。(10 分鐘)
- D. 將清洗完成的奈米碳管樣品放入烤箱中，以溫度 60 度烘乾奈米碳管樣品。(1 小時)

最後將經過硫酸溶液純化處理過後的奈米碳管之試片做各種量測之分析，本研究利用SEM、EDS及拉曼光譜分析做薄膜表面形態、組成元素和材料結構特性的分析，SEM及EDS分析則是使用場發射掃描式電子顯微鏡機台型號為JEOL JSM-7401F冷陰極(cold cathode)FE-SEM設

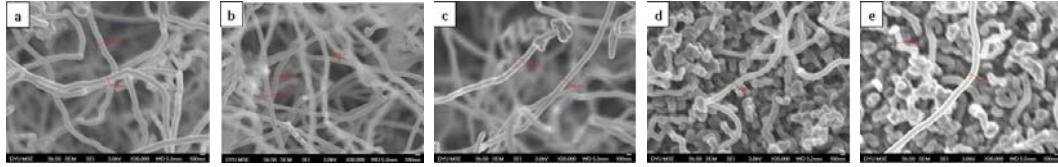


圖 1. 不同濃度硫酸後處理奈米碳管以 30K 倍率的 FE-SEM 上視圖，其中：(a)未經過硫酸溶液處理、(b)經過 0.1M 硫酸溶液處理、(c)經過 0.4M 硫酸溶液處理、(d)經過 0.8M 硫酸溶液處理、(e)經過 1.2M 硫酸溶液處理。

備，拉曼光譜分析則使用 3D Nanometer Scale Raman PL Microspectrometer 拉曼光譜儀設備，光源為波長 632.8nm 的 He-Ne 雷射。

本研究中奈米碳管場發射電子特性是在高真空狀況下進行量測，將製作好的奈米碳管樣品利用銀膠黏合於銅製載具上，並置入烘烤箱內使銀膠烘乾固定樣品，再將銅製載具置入可進行 I-V 量測的真空腔體內，並開啓機械幫浦抽真空，之後連接電線於 Keithley 237 及真空腔體外可對內部銅製載具通入電壓之處，等壓力抽至目標壓力 10^{-5} Torr 以下，接著依靠 Labview 圖控軟體透過 IEEE 488 介面卡控制 Keithley 237，於樣品上加電壓量測電流，儲存量測的場發射電流大小值，將所有量測好的數據用 Origin 軟體繪圖，並畫出場發射電流圖形執行結果分析。

三、結果及討論

本研究固定硫酸化學溶液後處理的時間，改變硫酸化學溶液濃度來處理奈米碳管的樣品。硫酸化學溶液濃度的改變會影響蝕刻奈米碳管的表面形貌。在後處理過程中，硫酸與奈米碳管可能會生成二氧化碳與二氧化硫。本實驗中，以硫酸後處理奈米碳管的化學反應式如下：



為了觀察奈米碳管經過硫酸化學溶液後處理的微觀形貌，我們使用 SEM 來觀察表面形貌上的變化。圖 1(a) 為

未經過硫酸化學溶液處理的奈米碳管，表面光滑和平整，圖 1(b)-(f) 為經過不同濃度為 0.1M、0.4M、0.8M、1.2M 的硫酸化學溶液處理 10 分鐘的奈米碳管 SEM 上視圖。圖中可以發現，奈米碳管經過不同濃度硫酸化學溶液處理後，表面形貌發生非常明顯的變化。且隨著硫酸後處理的濃度增加，管壁有逐漸變細及被破壞與減少的跡象，奈米碳管變的較為粗糙，且發生聚集的現象，隨著硫酸溶液濃度的增加，奈米碳管表層聚集的現象有愈來愈大的趨勢。當硫酸濃度達到 1.2M 時，奈米碳管數量減少與被破壞的現象最為明顯。

在研究過程中使用拉曼光譜儀量測分析探討硫酸處理純化前後的微結構變化[34]。圖 2 為不同濃度硫酸溶液處理 10 分鐘的多層奈米碳管 D 帶波峰位置、G 帶波峰位置及其

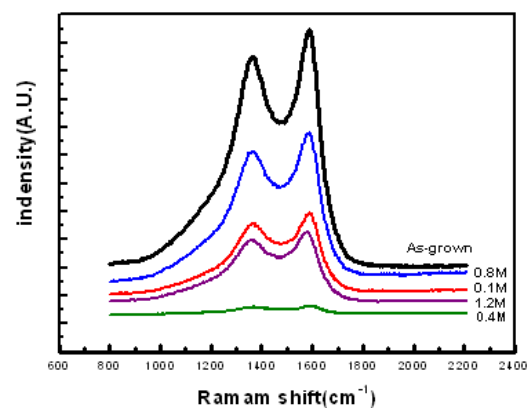


圖 2. 不同濃度硫酸溶液處理後之奈米碳管拉曼光譜分析圖

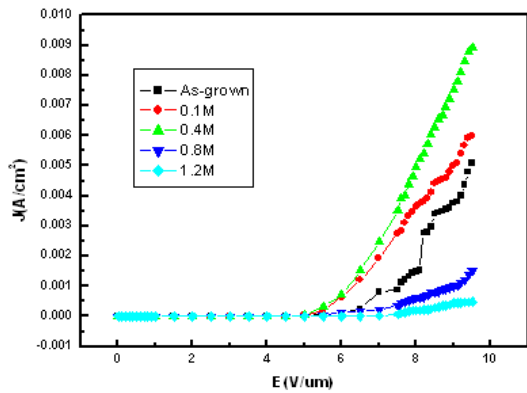


圖 3. 不同濃度硫酸溶液處理後(J-E)電性量測曲線圖

強度比值 I_D/I_G 關係圖。從圖2我們整理得到，奈米碳管薄膜未經硫酸溶液處理及經過0.2 M、0.4 M、0.8 M以及1.2 M硫酸溶液處理10分鐘 I_D/I_G 比值分別為0.900、0.913、0.936、0.905及0.905。從 I_D/I_G 比值改變可以清楚發現，奈米碳管的石墨結構(六環碳)遭到破壞，導致碳管出現彎曲的情形(五環碳、七環碳)，進而導致奈米碳管樣品中非晶質碳比例增加， I_D/I_G 比值往上升。然而當濃度到達0.8M以上時， I_D/I_G 比值卻有下降的趨勢，這可能是因為在濃度較高時，硫酸化學溶液已經蝕刻掉奈米碳管中的非晶質碳結構，進而導致 I_D/I_G 比值下降。而這些情況與SEM的表面形貌分析結果

表 1 未經過化學溶液處理及在經過濃度 0.1 M 至 1.2 M 硫酸化學溶液處理 10 分鐘，奈米碳管中材料元素百分比。

蝕刻濃度	碳元素 %	矽元素 %	鎳元素 %
未處理	80.33	19.26	0.41
0.1M	88.41	11.29	0.3
0.4M	80.61	19.15	0.24
0.8M	66.52	33.29	0.19
1.2M	52.43	47.44	0.13

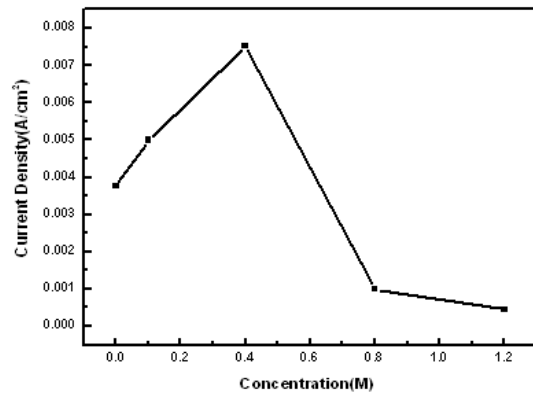


圖 4. 奈米碳管未經過化學溶液處理及在濃度 0.1 M 至 1.2 M 的硫酸化學溶液處理 10 分鐘外加 9 V/μm 的應用電場下場發射電流密度比較圖。

一致。

表一為未經過化學溶液處理及在濃度0.1 M至1.2 M的硫酸化學溶液處理10分鐘的奈米碳管中的材料元素百分比及材料元素百分比分佈圖。經過硫酸化學溶液處理10分鐘時，奈米碳管中的碳元素的百分比有上升的現象。其主要原因是碳管頂端上的鎳金屬被蝕刻，導致碳元素的百分比上升。經過硫酸化學溶液處理10分鐘後，碳元素比例逐漸在下降。推究其原因，樣品中的碳元素會和化學溶液中的氧離子氧化形成 CO_2 ，然後以氣體的方式離開樣品。因此，樣品中的碳元素會隨著處理時間的增長而下降。經過濃度0.8M以上的硫酸化學溶液處理後碳元素比例下降的情形更為明顯。這是因為蝕刻的濃度過高，奈米碳管本身的結構也遭受到破壞的情形更為嚴重，所以導致碳比例下降。在本實驗中我們也發現，經過硫酸化學溶液處理之後，少數的催化劑金屬鎳以及多數的非晶質碳都會被硫酸溶液蝕刻。硫酸化學溶液對於非晶質碳的蝕刻效果比蝕刻催化劑金屬鎳來的顯著。

圖3為未經過化學溶液處理及經過濃度0.1 M至1.2 M的硫酸化學溶液處理10分鐘後，奈米碳管之電流密度與施加電場之(J-E)曲線圖。而圖4顯示在電場強度9 V/μm的施

加電場下的發射電流密度比較圖。未經過化學溶液處理及經過濃度0.1 M、0.4 M、0.8 M、至1.2 M的硫酸化學溶液處理後，奈米碳管的場發射電流密度分別為3.07 mA/cm²、5.32 mA/cm²、7.52 mA/cm²、1.25 mA/cm²、0.44 mA/cm²。根據文獻[35]所定義，當電流密度達到1 mA/cm²時，所施加電場即為導通電場(turn-on electric field)。由各項儀器量測的結果得知，經過0.4M硫酸化學溶液處理10分鐘的奈米碳管電流較高，並有最小的導通電場，約在外加6.5 V/μm時，電流密度就可以達到1 mA/cm²。

從SEM觀察到，經過硫酸化學溶液純化處理後，奈米碳管表面結構有被蝕刻的現象產生，使奈米碳管的管壁上形成許多突出點，因而導致場發射點變多，進而使得場發射電流變大。但是當濃度達到0.8M以上的硫酸化學溶液處理後，從SEM可觀察到奈米碳管表面結構受到嚴重蝕刻，奈米碳管的數量急遽減少，因此導致場發射的電流也隨之變小。

四、結論

本研究使用熱化學氣相沉積法成長典型的奈米碳管，然後再利用硫酸化學溶液對奈米碳管進行化學溶液後處理。並利用SEM、EDS、拉曼光譜等儀器來分析CNT的表面形貌、成分分析、鍵結情況及使用Keithley 237量測電性分析其場發射特性。由SEM的觀察奈米碳管的表面形貌可得知，當奈米碳管經過硫酸化學溶液後處理後，奈米碳管的管壁管徑會隨著濃度的增加及後處理的時間變長而變的較細，其原因是硫酸會蝕刻樣品中的非結晶碳和位於奈米碳管頂端的鎳金屬，因此使場發射電流上升。然而當硫酸化學溶液後處理的濃度過高(濃度0.8 M以上的硫酸)，奈米碳管的結構會被嚴重破壞且數量越來越少，因此奈米碳管的表面密度會越來越低，而使場發射電流下降。

參考文獻

1. Iijima, S. (1991) Helical microtubules of graphitic

carbon, *Nature*, **354**, 56-58.

2. Falvo, M. R., G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks, Jr., S. Washburn and R. Superfine (1997) Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, *Nature*, **389**, 582-584.
3. Che, G., B. B. Lakshmi, E. R. Fisher and R. Martin (1999) Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production, *Nature*, **393**, 346-347.
4. Hamada, N., S. Sawada and A. Oshiyama (1992) New one-dimensional conductors-graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579-1581.
5. Guo, T., P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley (1995) Self-assembly of tubular fullerenes, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10694-10697.
6. Endo, M., K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shirashi and H. W. Kroto (1993) The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs), *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1841.
7. Sarkar, A., H. W. Kroto and M. Endo (1995) Hemi-toroidal networks in pyrolytic carbon nanotubes, *Carbon*, **33**, 51.
8. Endo, M., K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takehashi, H. W. Kroto and A. Sarkar (1995) Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers, *Carbon*, **33**, 873-881.
9. Hsu, W. K., J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton and P. J. F. Harris (1995) Condensed phase nanotubes, *Nature*, **377**, 687.
10. Hsu, W. K., M. Terrones, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto and D. R. M. Walton (1996) Electrolytic formation of carbon nanostructures, *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 161-166.

11. Jo, S. H. Y., Tu, Z. P. Huang, D. L. Carnahan, D. Z. Wang and Z. F. Ren, (2003) Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3520-3522.
12. Wang, Z. L., R. P. Gao, W. A. de Heer and P. Poncharal (2002) In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 856.
13. Bonard, J. M., K. A. Dean, B. F. Coll and C. Klinkel (2002) Field emission of individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 197602.
14. Han, S., and J. Ihm, (2002) First-principles study of field emission of carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **66**, 241402.
15. Trefilov, V. I. D., V. Schur, B. P. Tarasov, Yu. M. Shul'ga, A. V. Chernogorenko, K. Pishuk and S. Yu. Zaginaichenko, (2001) Fullerenes is a basis of materials for future, *Kiev*, 148.
16. Rakov, E. G. (2000) Methods of reception of carbon nanotubes, *Uspekhi Khimii*, **69**, 41-59.
17. Terrones, M., W. K. Hsu, H. W. Kroto and D. R. Walter, (1999) Nanotubes: A revolution in materials science and electronics, *Top. Curr. Chem.*, **199**, 189.
18. Journet, C. and P. Bernier (1998) Production of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **67**, 1-9.
19. Ajayan, P. M. (1999) Nanotubes from carbon, *Chem. Rev.*, **99**, 1787.
20. Iijima, S. and T. Ichihashi, (1993) Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, **363**, 603.
21. Tohji, K., T. Goto, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, T. Ohsuna, K. Hiraga and Y. Nishina, (1997) Purification procedure for single-walled nanotubes, *J. Phys. Chem.*, **101**, 1974-1978.
22. Bandow, S., A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley and P. C. Eklund (1997) *Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration*, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8839.
23. Dujardin, E., T. W. Ebbesen, A. Krishnan and M. M. J. Treacy, (1998) Wetting of single shell carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, **10**, 1472.
24. Rinzler, A. G., J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley (1998) Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization, *Appl. Phys. A*, **67**, 29.
25. Shelmov, K. B., R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman and R. E. Smalley (1998) Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 429-434.
26. Dillon, A. C., T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla and M. J. Heben (1999) A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials, *Adv. Mater.*, **11**, 1354.
27. Shi, Z. J., Y. F. Lian, F. H. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang and S. Iijima (1999) Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Commun.*, **112**, 35.
28. Chiang, I. W., B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. E. Margrave and R. H. Hauge (2001) Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem., B*, **105**, 1157.
29. Moon, J. M., K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae and G. S. Park (2001) High-yield purification process of single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B*,

- 105**, 5677-5681.
30. Niyogi, S., H. Hu, M. A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S. M. Rozenzhak, J. Chen, M. E. Itkis, M. S. Meier and R. C. Haddon (2001) Chromatographic purification of soluble single-walled carbon nanotubes (s-SWNTs), *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 733.
31. Harutyunyan, A. R., B. K. Pradhan, J. P. Chang, G. G. Chen and P. C. Eklund, (2002) Purification of single-walled carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8671.
32. Martínez, M. T., M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. Cochet, J. M. Andrés, J. Schreiber, O. Chauvet and J. L. G. Fierro, (2002) Microwave single walled carbon nanotubes purification, *Chem. Commun.*, **2002**, 1000.
33. S. H. Jo, Y. Tu, Z. P. Huang, D. L. Carnahan, D. Z. Wang and Z. F. Ren, (2003) Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3520-3522.
34. Tohji, K., H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, S. Ito and Y. Nishina (1997) Purification procedure for single-walled nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1974-1978.
35. Li, J., W. Lei, X. Zhang, X. Zhou, Q. Wang, Y. Zhang and B. Wang, (2003) Field emission characteristic of screen-printed carbon nanotube cathode, *Appl. Surf. Sci.*, **220**, 96-104.