

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

УДК 621.315.61

А. И. Воробьева, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: vorobiova@bsuir.by,
Б. Г. Шулицкий, ст. науч. сотр., **В. А. Лабунов**, акад. АН РБ, д-р техн. наук, проф.,
И. А. Кашко, науч. сотр., **К. В. Гирель**, аспирант, мл. науч. сотр.,
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь

МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ШАБЛОНЕ ИЗ ТОНКОГО ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Поступила в редакцию 20.08.2015

Рассматриваются вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (УНТ), синтезированные с использованием шаблона из тонкого пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Исходная тонкопленочная структура состоит из электродного слоя (пленка титана) и основного слоя (пленка алюминия) на кремниевой подложке. Наночастицы катализатора с размерами 15 ± 5 нм были сформированы электрохимическим осаждением Ni в поры ПАОА на переменном токе. В каждой поре диаметром 70 ± 5 нм с наноразмерными частицами катализатора образуется одна УНТ диаметром 15 ± 5 нм. Длина УНТ превышает 1 мкм, расстояние между ними — 110 ± 5 нм. Полученные наноструктуры могут быть использованы при изготовлении УНТ-сенсоров и нанoeлектронных устройств с высокой плотностью упаковки элементов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, пористый оксид алюминия, наноразмерные структуры, электрохимическое осаждение

Введение

В большинстве публикаций об электронных приборах на углеродных нанотрубках (УНТ) рассматриваются УНТ, ориентированные горизонтально (параллельно основанию) [1–5]. Но для микроэлектронных устройств с высокой плотностью упаковки элементов целесообразнее использовать вертикально ориентированные (перпендикулярно к поверхности подложки) нанотрубки. Одним из возможных методов синтеза вертикально ориентированных УНТ является использование нанопористого шаблона, например, такого как тонкий пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) [6–8].

Особого внимания заслуживают биосенсоры с электродами на основе УНТ-композитов. В таких биосенсорах чаще всего используют иммобилизованные, т. е. неподвижные белковые макромолекулы, которые выполняют роль катализаторов в живых организмах. Достигается эта "неподвижность" связыванием фермента с носителем, например, включением ферментов в пленки с УНТ или ковалентным присоединением их к поверхности

УНТ. Однако большое различие в размерах молекул (протеина, ДНК, клеток, ферментов) и электродов традиционных биодатчиков приводит к увеличению отношения сигнал/шум и ухудшению их чувствительности. Если же электрод выполнить в виде многочисленных вертикально ориентированных нанотрубок или массива нанотрубок, эти проблемы будут сведены к минимуму. К тому же появится возможность индивидуальной адресации отдельных нанoeлектродов больших микроматриц.

ПАОА-шаблоны в основном использовались для синтеза вертикально ориентированных, многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [9–13] и устройств на МУНТ [14], имеющих диаметр, равный диаметру поры ПАОА (обычно 50...100 нм) [15, 16]. В этих методах применяется катализатор, электрохимически осажденный на дно пор ПАОА [9–14, 16], или осуществляется непосредственное осаждение углерода на стенки пор без металлического катализатора [15, 17, 18]. Сообщалось о синтезе МУНТ с использованием таких катализаторов, как Co [19–21] и Ni [20–22]. Данные технологии обеспечивают превосходный контроль длины и

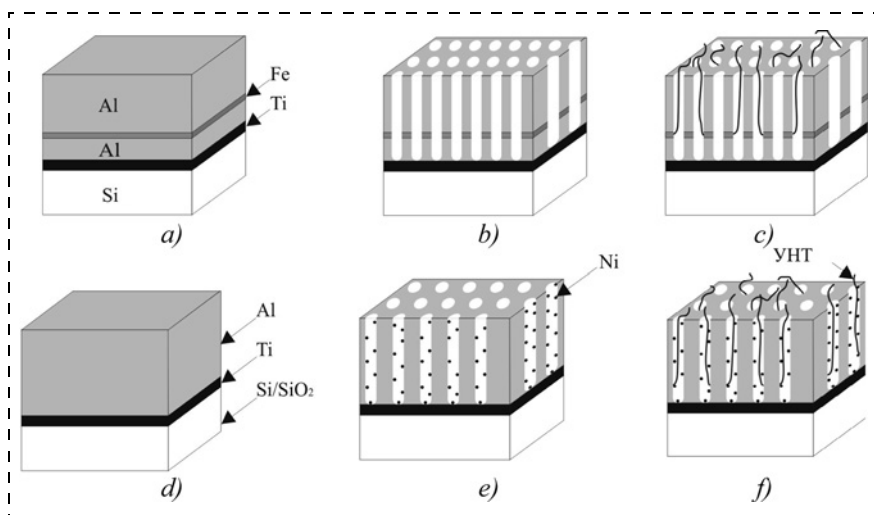


Рис. 1. Схематическое изображение этапов синтеза УНТ: вариант 1 — *a* — исходная тонкопленочная структура; *b* — структура после сквозного анодирования; *c* — после синтеза УНТ [25]; вариант 2 — *d* — исходная тонкопленочная структура; *e* — структура после сквозного анодирования и осаждения Ni; *f* — после синтеза УНТ

Fig. 1. Schematic representation of the CNT synthesis: option 1 — *a* — a thin film structure; *b* — the structure after through anodizing; *c* — after CNT synthesis [25]; option 2 — *d* — a thin film structure; *e* — the structure after through anodizing and Ni deposition; *f* — after CNT synthesis

диаметра трубок варьированием топологических параметров ПАОА [23, 24]. Однако синтезированные в оксиде МУНТ, как правило, структурно отличаются от обычных МУНТ, содержат большое число дефектов в графеновых слоях, так как имеют другой механизм роста.

Считается, что формирование одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и МУНТ малого диаметра с использованием упомянутых шаблонов и катализаторов — чрезвычайно трудная задача из-за очень высокой энергии активации, в частности, при синтезе методом химического осаждения из парогазовой фазы (CVD — *chemical vapor deposition*) [25, 26]. Для зарождения УНТ требуются частицы катализатора значительно меньших размеров (порядка единиц нанометра). Частицы катализатора такого размера достаточно сложно получить традиционными методами осаждения металла в каждую пору шаблона — электрохимическими или вакуумными.

Один из вариантов создания вертикально ориентированных ОУНТ в тонкопленочном ПАОА рассматривается в серии работ Машмана и Франклина (Matthew R. Maschmann, Aaron D. Franklin) [25–27]¹. В этом методе используется тонкий ПАОА на кремниевой подложке, в который встраивается пленка металла катализатора (Fe) толщиной порядка 2...10 нм (рис. 1). Синтез УНТ осуществляется методом плазмохимического осаждения из парогазовой фазы (PECVD — *plasma enhanced chemical*

vapor deposition). В каждой каталитически активной поре зарождается только одна ОУНТ или двухслойная УНТ. Но только 10 % пор образуют УНТ для обычно рассматриваемой тонкопленочной композиции [25], т. е. являются каталитически активными. Кроме того, при анодировании нижней пленки алюминия (рис. 1, *a*) под слоем Fe, толщиной больше, чем 10 нм, наблюдается растворение пленки железа в структуре Al/Fe/Al и отслаивание оксида алюминия, сформированного из верхней пленки алюминия.

Воспроизводимое изготовление сплошного нанотонкого слоя Fe на достаточно крупнозернистых пленках алюминия (осаждаются электронно-лучевым испарением) также неоднозначно. В оптимизированных структурах (толщина

пленки Fe порядка 0,5...2,0 нм), по мнению авторов данной идеи, можно получить более высокий процент заполнения.

В представленной работе рассматривается процесс получения массива вертикально ориентированных МУНТ на наночастицах (НЧ) катализатора, встроенных в поры тонкопленочного ПАОА-шаблона. Исходная структура состоит из электродного слоя Ti и основного слоя Al, осажденных на Si подложку. Из пленки Al формируется тонкий пористый оксид алюминия с упорядоченной структурой пор. Наночастицы катализатора с размерами 15 ± 5 нм изготавливаются методом электрохимического осаждения Ni на переменном токе (*ac*-осаждение). УНТ синтезируются на наночастицах катализатора высокотемпературным химическим осаждением из парогазовой фазы (CVD-процесс).

На рис. 1 представлены два варианта создания вертикально ориентированных УНТ в тонкопленочном ПАОА — по работам Машмана и Франклина [25–27] — вариант 1 и предложенный в данной работе вариант 2.

Полученные массивы УНТ отличаются от ранее представленных [25–28] тем, что имеют потенциальную удельную плотность 128 УНТ/мкм², диаметр 15 ± 5 нм с интервалом УНТ—УНТ 110 ± 5 нм. Нижний и верхний контакты к массиву могут быть изготовлены с использованием электрохимического и вакуумного осаждения металлов соответственно. Длиной УНТ можно управлять, изменяя высоту ПАОА с точностью ± 20 нм. Полученная структура может быть базовой единицей при создании вертикально ориентированной УНТ-электроники и УНТ-сенсоров.

¹ Birck Nanotechnology Center, Purdue University, West Lafayette, IN47907, USA School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN47907, USA.

Методика эксперимента

Массивы вертикально ориентированных МУНТ формировали с использованием тонкого ПАОА в качестве матрицы (темплата — *template*) методом высокотемпературного химического осаждения углеводородов из парогазовой фазы (CVD-процесс).

Так как синтез массивов МУНТ осуществляется при температуре 1173 К, электродная система должна быть достаточно термостойкой. Поэтому для формирования нижнего электрода использовали тонкие пленки Ti [23].

Экспериментальные образцы представляли собой двухслойные тонкопленочные композиции (Ti — Al): пленка титана толщиной 300...500 нм — для формирования нижнего электрода и пленка алюминия толщиной 2000...3000 нм — для формирования пористой матрицы методом анодного окисления. Поликристаллические пленки Al и Ti осаждали на кремниевые (диаметр 76 мм) подложки электронно-лучевым распылением в едином вакуумном цикле на установке 01НЭ-7-004 (Оратория-9). Вакуум при распылении Ti составлял $5,0 \cdot 10^{-4}$ Па, температура подложки — 573 К, скорость осаждения — $2,0 \pm 0,2$ нм/с. Пленки Al осаждали из А-995 (0,005 % примесей) мишени в вакууме $1,4 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре 423 К со скоростью $5,0 \pm 0,5$ нм/с. Толщину и скорость осаждения пленок контролировали кварцевым датчиком.

Процесс пористого анодирования слоя алюминия проводили двухстадийным методом [29] в 4 %-ном водном растворе щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) в потенциостатическом режиме при напряжении 40 В и температуре электролита 287 К. После сквозного анодирования пленки Al и достижения пленки Ti анодирование прекращали. В результате полученная матрица имела следующие параметры: высота ПАОА $1,3 \pm 0,05$ мкм, диаметр пор 45 ± 5 нм, шаг матрицы 105 ± 5 нм. После утонения барьерного слоя, как описано в работе [30], диаметр пор увеличивался до 70 ± 5 нм.

Наночастицы катализатора (Ni) с размерами 15 ± 5 нм формировали, используя *ac*-электрохимическое осаждение в следующем электролите (в г/л): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (140) + $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (30) + H_3BO_3 (25) + Na_2SO_4 (60). Температура электролита — 293 К, pH = 5,2. Процесс проводили в двухэлектродной ячейке с графитовым противоекатродом. Были исследованы различные варианты осаждения, чтобы определить оптимальные параметры: частота — 180 Гц, напряжение — 3 В, плотность тока — 10 мА/см^2 , продолжительность — 1...3 мин.

Управление параметрами процессов анодирования и электрохимического осаждения осуществляли с использованием потенциостата П-5827 и

специально разработанной лабораторной установкой на основе низкочастотного генератора сигналов GZ-123 соответственно.

Синтез УНТ осуществляли CVD-методом путем высокотемпературного пиролиза жидкого углеводорода — декана [$C_{10}H_{22}$]. Процесс проводили при атмосферном давлении с использованием Ar/NH_3 в качестве газа-носителя. Аммиак добавляли для усиления каталитической активности наночастиц Ni. Образцы из ПАОА с кластерами никеля помещали в трубчатый реактор из кварца специально созданного для этих целей оборудования. Температура в зоне реакции была равна 1173 К, скорость потока аргона — $100 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость потока NH_3 — $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. Время синтеза составляло 1...10 мин, а скорость охлаждения определялась процессом естественного остывания нагревательного устройства. Более детально процесс подготовки образцов описан в работах [23, 31].

Морфологию поверхности и поперечных сколов образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ — Philips XL 30 S FEG и Hitachi S-4800), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ — Philips CM-30), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР — 3D сканирующий лазер, конфокальный Raman микроскоп-спектрометр) с длиной волны 473 нм и 100^x увеличением. Кристаллическую структуру наночастиц Ni исследовали методом рентгеноструктурного анализа, используя модифицированный DRON-3М дифрактометр с $Cu K_{\alpha}$ -излучением ($\lambda = 0,154242 \text{ нм}$), как описано в работе [32].

Результаты и обсуждение

Результаты *ac*-осаждения Ni в ПАОА представлены на РЭМ-фотографиях (рис. 2). Считается, что оксид алюминия, окружающий наночастицы катализатора, препятствует их агрегации, способствуя сохранению их каталитической активности в процессе УНТ-синтеза [24, 31, 33—35].

Из фотографий видно, что осаждение Ni на переменном токе происходит дискретно в виде маленьких частиц (кластеров) диаметром примерно 10...20 нм, по всей длине пор. То есть осаждение начинается не со дна пор, как при осаждении на постоянном токе, а вдоль стенок пор от дна до поверхности (светлые пятнышки на рис. 2, *b*). Возможно, это связано с обработкой внутренней поверхности пор в 4 %-ном водном растворе H_3PO_4 в процессе расширения диаметра пор (процедура утонения барьерного слоя) и/или с выдержкой образца перед осаждением в растворе никелирования (2...3 мин). Расширение диаметра пор необходимо для улучшения условий транспорта многоатомных молекул углеводорода в процессе синтеза УНТ,

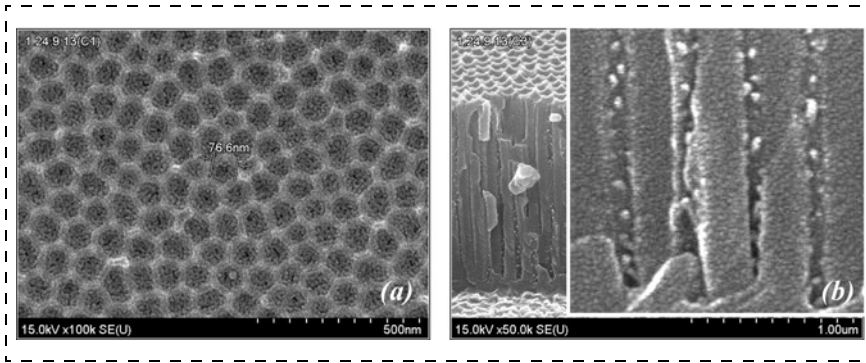


Рис. 2. РЭМ-фотографии поверхности (а) и поперечного сечения (б) экспериментального образца после *ac*-осаждения Ni и увеличенное изображение (вставка на рис. 2, б): осаждение выполнено в оптимальном режиме — 180 Гц, 3В, 10 мА/см², продолжительность осаждения — 2 мин

Fig. 2. SEM photographs of the surface (a) and the cross section (b) of the sample after *ac*-deposition of Ni and the enlarged image (inset to fig. 2, b): the depositing in the optimal mode — 180 Hz, 3 V, 10 mA/cm², the duration of the deposition — 2 min

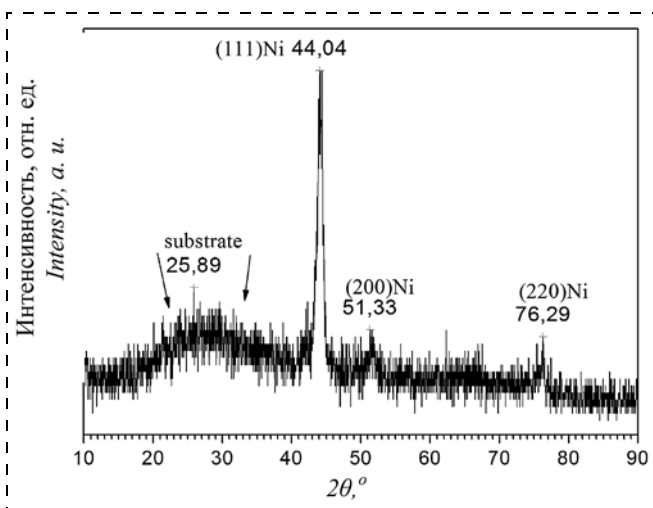


Рис. 3. XRD-спектр Ni, осажденного в ПАОА на переменном токе в оптимальном режиме

Fig. 3. XRD-spectrum of Ni, deposited in PAAO in AC in the optimal mode

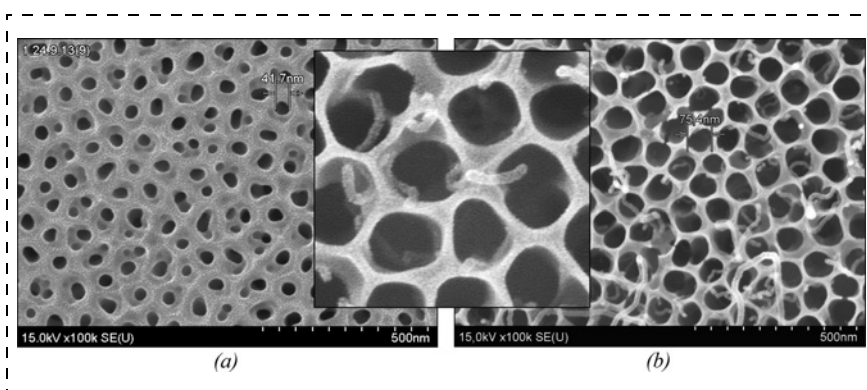


Рис. 4. РЭМ-фото поверхности экспериментального образца после сквозного двухступенчатого анодирования (а), после синтеза УНТ в порах ПАОА (б) и увеличенный фрагмент этой фотографии (вставка)

Fig. 4. SEM image of the surface of the sample after the through two-step anodization (a), after CNT synthesis in the pores of PAAO (b) and the enlarged fragment of photo (inset)

хотя утонение барьерного слоя при *ac*-осаждении проводить не обязательно.

С увеличением времени осаждения кластеры Ni разрастаются, приобретая форму прутков и постепенно заполняя пору.

Кристаллическая структура наночастиц Ni в Al₂O₃ была изучена методом рентгеноструктурного анализа. Типичный XRD-спектр наночастиц Ni в ПАОА представлен на рис. 3.

Форма приведенного спектра с узкими пиками позволяет однозначно утверждать, что депозит имеет кристаллическую структуру. Формирующиеся кристаллиты Ni имеют гранцентрированную кубическую структуру *fcc* (*face-centered cubic*) с основным кристаллографическим направлением [111].

Фазы Ni с ориентациями (111), (200), (220) типичны для электрохимически осажденных нанонитей Ni [36]. Матрица Al₂O₃ является рентгеноаморфной (широкий пик при 2θ = 25,89°) и не вносит существенного вклада в дифракционные спектры.

Обработка данных XRD с использованием уравнения Дебая—Шерера позволила определить средний размер Ni (111) кристаллитов, который колеблется от 15,6 до 23,8 нм.

Результаты CVD-синтеза МУНТ в порах ПАОА представлены на рис. 4, 5.

Из фото видно, что в каждой поре образуется одна УНТ диаметром 10...25 нм. Длина УНТ превышает один микрометр. Несмотря на такую длину (аспектное отношение больше 50), УНТ и небольшие связки УНТ поддерживают вертикальную ориентацию или имеют вид вертикально ориентированных петель.

Несколько горизонтально ориентированных УНТ наблюдается на сколах ПАОА (рис. 5, а, б, обозначены кругами). Необходимо отметить, что сколы были получены раскалыванием (разломом) образца, в результате чего происходит отделение УНТ от мест их зарождения в порах. Поэтому идентификация мест зарождения УНТ в пределах поры по поперечным сколам затруднена.

Согласно наблюдениям только одна УНТ образуется в каждой поре несмотря на то, что в каждой поре имеется множество почти идентичных частиц Ni. Это может

быть обусловлено ограничением поставки газообразного углерода в глубь поры, относительно высокой энергией активации, требуемой для зарождения УНТ, и размерными параметрами частиц никеля [28]. Существенно то, что большинство нанотрубок возникает на Ni (111) наночастицах, которые находятся в глубине поры, а не на поверхности. Видимо условия, необходимые для зарождения нанотрубки, создаются именно здесь. В некоторых работах [37–40] отмечается, что каждую пору можно рассматривать как микроминиатюрный химический реактор, в котором движутся многоатомные молекулы. Такой подход предполагает преимущественную концентрацию реагентов и катализатора в ограниченном объеме с изоляцией реагентов от окружающей внешней среды.

После образования зародыша нанотрубка продолжает расти вертикально до поверхности ПАОА к месту неограниченной доставки углеродной смеси. Подтверждением такого вертикального роста являются РЭМ-фотографии поверхности и сколов экспериментальных образцов.

Образование УНТ-связок также усложняет определение места расположения зародыша в поре (места происхождения) отдельных УНТ. Поэтому количественное определение плотности УНТ, вырастающих из пор ПАОА, было проведено по РЭМ-фотографиям поверхности (см. рис. 4). Оценки показывают, что приблизительно 70 % (90 УНТ/мкм²) пор генерируют УНТ для данной пленочной структуры и только одна УНТ появляется в каждой каталитически активной поре.

Согласно предварительным данным удельная плотность УНТ и длина УНТ зависят от регулярности ПАОА, параметров *ac*-осаждения Ni и режима синтеза УНТ. В данное время продолжают исследования относительно корреляции между удельной плотностью УНТ и условиями формирования нанокompозита с различными металлическими катализаторами (Ni + Fe, Fe, Co).

ПЭМ-изображения отдельных МУНТ для двух различных образцов показаны на рис. 6 (*a* — на силиконовой подложке, *b* — на кремниевой подложке).

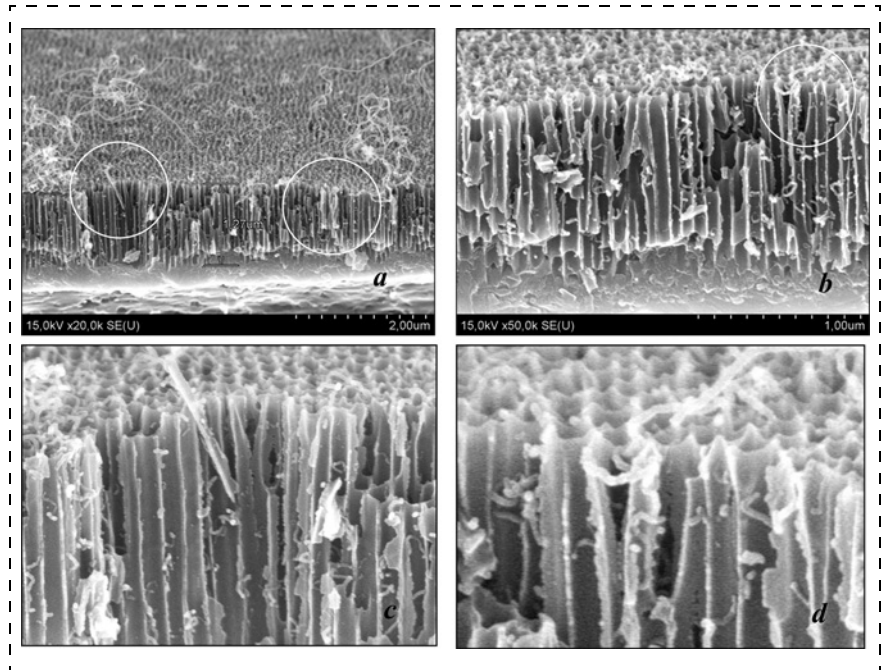


Рис. 5. РЭМ-изображения поперечных сечений образцов при различном увеличении (*a, b*) и увеличенные фрагменты этих фотографий (*c, d*)

Fig. 5. SEM images of the cross-sections of the samples at different magnifications (*a, b*) and the enlarged fragments these images (*c, d*)

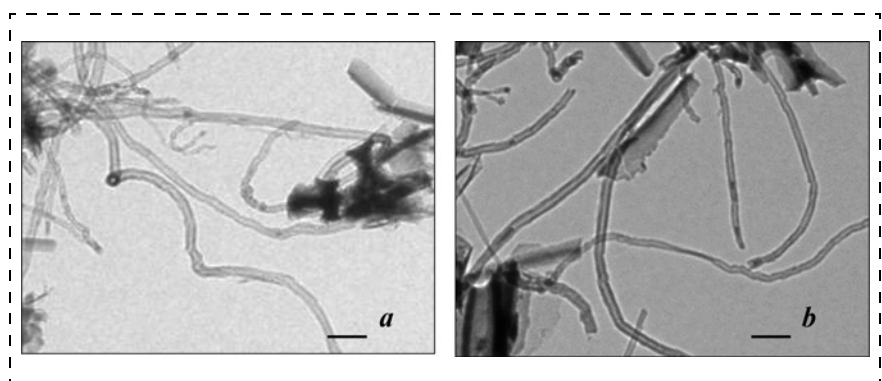


Рис. 6. ПЭМ-изображения МУНТ. Масштабная линейка = 40 нм

Fig. 6. TEM images of MWCNTs. Scale bar = 40 nm

Дальнейшая оптимизация процесса анодирования пленки Al (диаметр и регулярность пор), параметров *ac*-осаждения Ni (размер кристаллитов) и условий синтеза УНТ (температура и продолжительность) предположительно увеличит удельную плотность УНТ до 128 УНТ/мкм² (90 % заполнения пор). Большинство УНТ, видимых на поверхности ПАОА, вертикально ориентировано, но предполагается, что степень выравнивания УНТ станет лучше при приложении отрицательного потенциала к основанию в процессе PECVD-синтеза [41].

Для исследования структуры нанотрубок образцы были изучены методом КР-спектроскопии. На рис. 7 показан типичный КР-спектр МУНТ, синтезированных в ПАОА.

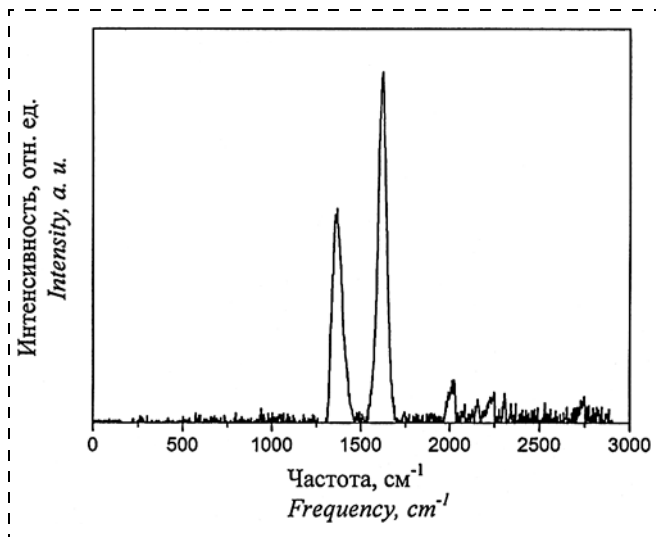


Рис. 7. КР-спектр ($\lambda = 473$ нм) полученных МУНТ
 Fig. 7. Raman spectrum ($\lambda = 473$ nm) of MWNT

КР-исследования показали, что в спектре присутствует полоса в области 1618 см^{-1} (G -зона), соответствующая дважды вырожденным деформационным колебаниям элемента графеновой структуры, и полоса в области 1361 см^{-1} (D -зона), соответствующая вибрационным состояниям структурных дефектов гексагональной решетки вблизи границ углеродных кристаллитов. Отношение интенсивностей I_G/I_D является первичной мерой качества УНТ и равно приблизительно 2, что указывает на относительно высокое качество УНТ. Отметим, что увеличенная интенсивность D -зоны может быть связана с большим числом коротких нанотрубок, в которых краевые эффекты проявляются наиболее значительно.

Заключение

Тонкопленочный ПАОА-шаблон с локализованным катализатором в виде Ni (111) наночастиц, внедренных в поры посредством ac -осаждения, впервые использовался для синтеза вертикально ориентированных УНТ. ПЭМ и спектроскопия Рамана показывают, что образуются относительно высококачественные МУНТ с малым диаметром (10...25 нм). РЭМ-анализ показывает, что только одна УНТ начинает расти от наночастицы катализатора Ni и выходит на поверхность ПАОА из каждой поры от места зарождения. Структура содержит проводящий слой Ti под ПАОА, который может служить контактным электродом при последующем формировании наностолбиков металла, для формирования электрического контакта к нижней поверхности УНТ. Разработан простой и очень гибкий воспроизводимый метод локального изготовления массива вертикально упорядоченных УНТ в тонком пористом оксиде алюминия на раз-

личных основаниях. Последующая доработка технологических операции и оптимизация структуры позволят получить электронные устройства на УНТ с высокой плотностью упаковки и сенсорные устройства на функционализированных УНТ.

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы "Междисциплинарные научные исследования, новые зарождающиеся технологии как основа устойчивого инновационного развития" ("Конвергенция") Министерства образования РБ.

Авторы выражают благодарность Янушкевичу Казимиру Иосифовичу (канд. физ.-мат. наук, ИФТТПНАНБ) за помощь при проведении рентгеноструктурного анализа экспериментальных образцов.

Список литературы

1. Shimada T., Sugai T., Ohno Y., et al. Double-wall carbon nanotube field-effect transistors: Ambipolar transport characteristics // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, N. 13. P. 2412–2414.
2. Javey A., Kim H., Brink M. et al. High-k dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates // Nat. Mater. 2002. Vol. 1, N. 4. P. 241–246.
3. Li J., Zhang Q., Yang D., Tian J. Fabrication of carbon nanotube field effect transistors by AC dielectrophoresis method // Carbon 2004. Vol. 42, N. 11. P. 2263–2267.
4. Peng H. B., Ristorph T. G., Schurmann G. M., et al. Patterned growth of single-walled carbon nanotube arrays from a vapor-deposited Fe catalyst // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83, N. 20. P. 4238–4240.
5. Javey A., Tu R., Farmer D., et al. High performance nanotube n-FETs with chemically doped contacts // Nano Lett. 2005. Vol. 5, N. 2. P. 345–348.
6. Masuda H., Yasui K., Nishio K. Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask // Adv. Mater. 2000. Vol. 2, N. 1. P. 1031–1033.
7. Jani Abdul Mutalib Md, Losic D., Voelcker N. H. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications // Progress in Materials Science 2013. Vol. 58, N. 1. P. 636–704.
8. Vorobyova A. I., Outkina E. A. Study of pillar micro structure formation with anodic oxides // Thin Solid Films 1998. Vol. 324, N. (1–2). P. 1–10.
9. Che G., Lakshmi B. B., Martin C. R., Fisher E. R. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method // Chem. Mater. 1998. Vol. 10, N. 1. P. 260–267.
10. Altalhi T., Ginic-Markovic M., Han N., et al. Synthesis of carbon nanotube (CNT) composite membranes // Membranes 2011. Vol. 1. P. 37–47.
11. Lei Y., Cai W., Wilde G. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks // Progress in Materials Science 2007. Vol. 52, N. 7. P. 465–539.
12. Jeong S.-H., Hwang H. Y., Hwang S.-K., Lee K.-H. Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nanotemplate // Carbon 2004. Vol. 42, N. 10. P. 2073–2080.
13. Yen J.-H., Leu I.-C., Wu M. T., et al. Preparation of Ni nanodot and nanowire arrays using porous alumina on silicon as a template without a conductive interlayer // Electro. Chem. Solid-State Lett. 2004. Vol. 7, N. H29. P. 61–63.
14. Chen Y., Meng F., Li M., Liu J. Novel capacitive sensor: Fabrication from carbon nanotube arrays and sensing property characterization // Sensors and Actuators B. 2009. Vol. 140, N. 4. P. 396–401.
15. Xu T. T., Fisher F. T., Brinson L. C., Ruoff R. S. Bone-shaped nanomaterials for nanocomposite applications // Nano Lett. 2003. Vol. 3, N. 8. P. 1135–1139.

16. Yanagishita T., Sasaki M., Nishio K., Masuda H. Carbon nanotubes with a triangular cross-section, fabricated using anodic porous alumina template // *Adv. Mater.* 2004. Vol. 16, N. 5. P. 429–432.

17. Jeong S. H., Hwang H. Y., Hwang S. K., Lee K. H. Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nano-template // *Carbon* 2004. Vol. 42, N. 10. P. 2073–2080.

18. Jung H. Y., Kim J., Hahn J., Suh J. S. Well-ordered semiconducting linearly joined carbon nanotube devices at room temperature // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 402, N. (4–6). P. 535–538.

19. Chen P. L., Chang J. K., Kuo C. T., Pan F. M. Anodic aluminum oxide template assisted growth of vertically aligned carbon nanotube arrays by ECR-CVD // *Diamond Related Materials* 2004. Vol. 3, N. (11–12). P. 1949–1953.

20. Kim M. J., Lee T. Y., Choi J. H., et al. Growth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate // *Diamond Related Materials* 2003. Vol. 12, N. (3–7). P. 870–873.

21. Lee J. S., Suh J. S. Uniform field emission from aligned carbon nanotubes prepared by CO disproportionation // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92, N. 12. P. 7519–7522.

22. Yen J. H., Leu I. C., Wu M. T., et al. Density control for carbon nanotube arrays synthesized by ICP-CVD using AAO/Si as a nanotemplate // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. Vol. 7, N. 8. P. H29–H31.

23. Басаев А. С., Шулицкий Б. Г., Воробьева А. И. и др. Нанокompозитный углеродный материал с упорядоченной структурой, синтезированный с использованием пористого оксида алюминия // *Российские нанотехнологии* 2011. Т. 6, № 3–4. С. 8–15.

24. Chen H., Roy A., Baek Jong-Beom., et al. Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications // *Materials Science and Engineering R* 2010. Vol. 70, N. 7. P. 63–91.

25. Maschmann M. R., Franklin A. D., Sands T. D., Fisher T. S. Optimization of carbon nanotube synthesis from porous anodic Al–Fe–Al templates // *Carbon* 2007. Vol. 45, N. 11. P. 2290–2296.

26. Hofmann S., Csanyi G., Ferrari A. C., et al. Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95, N. 036101. P. 1–4.

27. Maschmann M. R., Franklin A. D., Amama P. B., et al. Vertical single- and double-walled carbon nanotubes grown from modified porous anodic alumina templates // *Nanotechnology* 2006. Vol. 17, N. 15. P. 3925–3929.

28. Zuidema J., Ruan X., Fisher T. S. Optical properties of ordered carbon nanotube arrays grown in porous anodic alu-

mina templates // *Optics Express* 2013. Vol. 21, N. 19. P. 22053–22062.

29. Воробьева А. И., Уткина Е. А. Формирование пористого оксида алюминия с упорядоченной структурой // *Микроэлектроника* 2005. Т. 34, № 2. С. 125–134.

30. Vorobyeva A. I., Utkina E. A., Komar O. M. Study of metal pillar nanostructure formation with thin porous alumina template // *Thin Solid Films* 2013. Vol. 548, N. 12. P. 109–117.

31. Vorobjova A., Prudnikova A., Shaman Y., et al. Specific features of the carbon nanotubes nucleation and growth in the porous alumina membrane // *Advances in Materials Science and Applications* 2014. Vol. 3, N. 2. P. 46–52.

32. Воробьева А. И., Комар О. М., Прищеп С. Л., Уткина Е. А. Формирование и свойства никелевых наностолбиков в пористом оксиде алюминия // *Нано- и микросистемная техника*. 2014. Т. 1. № 1. С. 15–20.

33. Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes // *Science* 2004. Vol. 306, N. 11. P. 1362–1364.

34. Hornyak G. L., Grigorian L., Dillon A. C., et al. A temperature window for chemical vapor decomposition growth of single-wall carbon nanotubes // *J. Phys. Chem.* 2002. Vol. B 106. P. 2821–2825.

35. Kong J., Soh H. T., Cassell A. M., et al. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers // *Nature* 1998. Vol. 395, N. 6705. P. 878–881.

36. Pan H., Liu B., Yi J., et al. Growth of single-crystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties // *J. Phys. Chem. B* 2005. Vol. 109, N. 8. P. 3094–3098.

37. Martin C. R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // *Science* 1994. Vol. 266, N. 5193. P. 1961–1966.

38. Yin A., Li J., Jian W., et al. Fabrication of highly ordered metallic nano wire arrays by electrodeposition // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 9, N. 7. P. 1039–1041.

39. Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии* 2004. Т. 73, № 9. С. 974–998.

40. Pan X., Fan Z., Chen W., et al. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles // *Nature Materials* 2007. Vol. 6, N. 7. P. 507–511.

41. Maschmann M. R., Amam P. B., Goyal A., et al. Free-standing vertically oriented single-walled carbon nanotubes synthesized using microwave plasma-enhanced CVD // *Carbon* 2006. Vol. 44, N. 4. P. 2758–2763.

A. I. Vorobjova, vorobiova@bsuir.by, Ph. D., Leading Researcher, B. G. Shulitski, Senior Research, V. A. Labunov, Professor, I. A. Kashko, Researcher, Associate, K. V. Girel, Junior Research Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

Carbon Nanotube Arrays Synthesized in Thin-Films of Porous Aluminum Oxide

The topic of the article is vertical aligned carbon nanotubes (CNT) synthesized with the use of thin porous anodic aluminum (PAA) oxide films. The initial thin-film structure consisted of Ti electrode layer and basic Al layer, deposited on a Si substrate. The Al layer was anodized to create a vertically oriented pore structure. CNTs were synthesized by a high-temperature chemical vapor deposition. The catalyst of Ni with dimensions of 15 ± 5 nm was formed using electrochemical deposition on an alternating current. One CNT with diameter of 15 ± 5 nm was formed within the etch pore of PAA with the pore diameter of 70 ± 5 nm. Length of the CNT exceeded one micron and the distance between CNT was 110 ± 5 nm. The resulting structure can be used for development of the vertically oriented CNT-based electronic products and sensors.

Keywords: carbon nanotubes, thin porous aluminum oxide, nanosized particles, electrochemical processes

Introduction

The publications about the electronic devices on carbon nanotubes (CNT) consider CNT oriented horizontally (parallel to the base) [1–5]. For microelec-

tronic devices with a high packing density it is better to use a vertically oriented CNT (perpendicular to the substrate). One method of their synthesis is the use of a nanoporous template, for example, a thin porous anodic aluminum oxide (ПАО) [6–8].

The particular attention should be paid to the biosensors with electrodes based on CNT-composites. They often use immobilized, i.e. fixed protein macromolecules that serve as catalysts in living organisms. The "immobility" is achieved by binding of the enzyme with a carrier, for example, by inclusion of the enzymes in the CNT film or by covalent attachment of them to the surface of the nanotube. However, a large difference in the sizes of the molecules (proteins, DNA, cells, enzymes) and electrodes of the conventional biosensor increases the signal/noise ratio and decreases the sensitivity. If the electrode is made as a vertically oriented CNT or its array, these problems are minimized. It will be possible to individually address the individual nanoelectrodes of large microarrays.

PAAO-templates are used for synthesis of the vertically-oriented, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) [9–13] and MWCNT devices [14], having a diameter equal to the diameter of the PAAO pores (usually 50...100 nm) [15, 16]. These methods use a catalyst electrochemically deposited on the bottom of PAAO pores [9–14, 16], or deposition of carbon is carried out on the pores' walls without a metal catalyst [15, 17, 18]. The synthesis of MWNT using catalysts, Co [19–21] and Ni [20–22] is reported. The technologies provide control of length and diameter of the tubes by varying of the topological parameters of PAAO [23, 24]. However, MWNTs synthesized in an oxide are typically structurally different from the usual, contain a large number of defects in the graphene layers, as they have a different growth mechanism.

It is believed, that the formation of the single-walled carbon nanotubes (SWNT) and MWCNT of small diameter using above named templates and catalysts is difficult task because of the very high activation energy, particularly, in the synthesis by the chemical vapor deposition (CVD) [25, 26]. The origin of CNT needs the catalyst particles of much smaller size (about several nanometers). Such particles are difficult to obtain by conventional metal deposition techniques in each pore of a template (by electrochemical or vacuum).

One of the ways to create a vertically oriented SWCNT in a thin PAAO film is observed in a series of works (Matthew R. Maschmann, Aaron D. Franklin) [25–27]¹. A thin PAAO on a silicon substrate is used, in which the metal catalyst film (Fe) with the thickness of 2...10 nm is embedded in (fig. 1). CNT synthesis is carried out by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Only one SWCNT or double-layer CNT arise in each of the catalytically active pore. But only 10 % of the pores form a CNT of the generally considered thin film composition [25], in other words they are catalytically active. Furthermore, at anodizing

¹ Birck Nanotechnology Center, Purdue University, West Lafayette, IN47907, USA School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN47907, USA.

of the bottom aluminum film (fig. 1, *a*) under the layer of Fe, which thickness is more than 10 nm, the dissolution of iron film in the structure of Al/Fe/Al and flaking of alumina formed from an upper aluminum film occur.

The reproducible manufacturing of solid nanothin Fe layer on a fairly coarse-grained aluminum films (deposited by electron beam evaporation) is also ambiguous. In the optimized structures (Fe film thickness of 0,5...2,0 nm) according to the authors of this idea, you can get a higher percentage of filling.

In the present article, we consider obtaining of the array of vertically aligned MWCNTs on catalyst nanoparticles (NPs) embedded in the pores of the thin film PAAO pattern. The initial structure consists of the Ti electrode layer and Al base layer, deposited on the Si substrate. A thin porous aluminum oxide with an ordered pore structure is formed from Al film. Catalyst nanoparticles with dimensions of 15 ± 5 nm are made by electrochemical deposition of Ni by alternating current (ac-deposition). CNT are synthesized on catalyst nanoparticles by a high-temperature chemical vapor deposition (CVD-process).

Fig. 1 shows the two options for creating of a vertically oriented CNT in the thin film PAAO — on works [25–27] — option 1 and the proposed option 2.

CNT arrays differ from previously reported [25–28], by means of they have a potential specific gravity of $128 \text{ CNT}/\mu\text{m}^2$, the diameter of 15 ± 5 nm with the intervals of CNT 110 ± 5 nm. The lower and upper contacts to the array may be fabricated by electrochemical and vacuum deposition of metals. The length of the nanotube can be controlled by changing of the height of PAAO within ± 20 nm. The resulting structure may be the basic unit of a vertically oriented CNT electronics and CNT sensors.

Experimental procedure

The arrays of vertically oriented MWNTs were formed using thin PAAO as a template by high-temperature chemical vapor deposition of hydrocarbons from the vapor phase (CVD-process).

Since the synthesis of MWNTs arrays is carried out at 1173 K, the electrode system must be sufficiently heat-resistant. Therefore, Ti thin films were used to form the lower electrode [23].

The experimental samples represent two-layer thin-film compositions (Ti—Al): Ti film with the thickness of 300...500 nm is used to form the lower electrode and the aluminum film with the thickness of 2000...3000 nm is used to form a porous matrix by anodic oxidation.

The polycrystalline films of Al and Ti were deposited on the silicon substrates (diameter of 76 mm) by the electron beam sputtering in a single vacuum cycle on 01NE-7-004 (Oratorio-9). The vacuum in Ti spraying was $5,0 \times 10^{-4}$ Pa, the substrate temperature — 573 K,

the deposition rate — $(2,0 \pm 0,2)$ nm/s. Al films were precipitated from the A-995 target (0,005 % impurities) in the vacuum of $1,4 \times 10^{-4}$ Pa at 423 K at the deposition rate of $(5,0 \pm 0,5)$ nm/s. The thickness and deposition rate of the films were controlled by quartz sensor.

Porous anodization of the aluminum layer was performed in two stages [29] in the 4 % aqueous solution of oxalic acid in the potentiostatic mode at the voltage of 40 V and the electrolyte's temperature of 287 K. The anodizing was terminated after the through anodization of the electrolyte film Al and achieving of Ti film. The resulting matrix had the height of PAAO — $1,3 \pm 0,05$ μ m, pore diameter of 45 ± 5 nm, matrix pitch of 105 ± 5 nm. After the thinning of the barrier layer, as described in [30], the pore diameter increased to 70 ± 5 nm.

Catalyst's nanoparticles (Ni) with the dimensions of 15 ± 5 nm were formed using AC-electrochemical deposition of the electrolyte (g/l): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (140) + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30) + H_3BO_3 (25) + Na_2SO_4 (60). The temperature of electrolyte was 293 K, pH = 5,2. The process was conducted in the two-electrode cell with the graphite counterelectrode. The various techniques of the deposition were investigated to determine the optimum parameters: the frequency — 180 Hz, the voltage — 3 V, the current density — 10 mA/cm², the length — 1...3 min.

Managing of anodization and electrochemical deposition settings was carried out using a potentiostat P-5827 and developed the laboratory installation GZ-123 based on the low-frequency signal generator, respectively.

CNT synthesis was performed by CVD method by high-temperature pyrolysis of liquid hydrocarbon — decane [$\text{C}_{10}\text{N}_{22}$] under atmospheric pressure with the use of Ar/ NH_3 as the gas carrier. The ammonia was added to enhance the catalytic activity of the Ni nanoparticles. The PAAO samples with the clusters of nickel were placed in a tubular reactor made of quartz of the equipment created for this purpose. The temperature in the reaction zone was 1173 K, the argon flow rate — 100 cm³ · min⁻¹, the flow rate of NH_3 — 10 cm³ · min⁻¹. The synthesis time was 1...10 min, and the cooling rate was determined by the natural cooling of the heated device.

More detailed sample preparation is described in [23, 31].

The morphology of surface and cross chipping of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM — Philips XL 30 S FEG and Hitachi S-4800), transmission electron microscopy (TEM — Philips CM-30), Raman spectroscopy (RS — 3D scanning laser, confocal Raman microscope-spectrometer) with the wavelength of 473 nm and 100^x magnification. The crystalline structure of Ni nanoparticles was investigated by X-ray analysis using modified diffractometer

DRON-3M with Cu-K α radiation ($\lambda = 0,154242$ nm), as in [32].

Results and discussion

Results of ac-deposition of Ni in PAJO are shown in fig. 2. It is believed that the alumina, surrounding the catalyst nanoparticles, prevents their aggregation, promoting preservation of their catalytic activity at CNT synthesis [24, 31, 33—35].

It is seen that the deposition of Ni on alternating current occurs discretely in the form of small particles (clusters) having the diameter of about 10...20 nm on the entire length of the pores. That is, the deposition does not start from the bottom of the pores as at the deposition on a constant current, but along the walls from the bottom to the surface (light spots in fig. 2, b). It is possible, this is caused by processing of the inner surface of the pores in the 4 % aqueous solution of H_3PO_4 during expansion of the pores' diameter (the procedure of thinning of the barrier layer) and/or exposure of the sample before precipitation in the nickel plating solution for 2...3 min. The expansion of the pores' diameter is necessary to improve the transport of polyatomic hydrocarbon molecules in the synthesis of CNT, although the thinning of the barrier layer during the ac-deposition is not necessary.

Ni clusters grow with increasing of the deposition rate, taking the form of rods and gradually filling a pore.

The crystalline structure of Ni nanoparticles in Al_2O_3 was studied by X-ray analysis. The typical XRD spectrum of Ni nanoparticles in PJJIO is shown in fig. 3. The form of the above given spectrum with the narrow peaks suggests that the deposit has a crystalline structure. Emerging Ni crystallites have a face-centered cubic structure of the fcc-type (face-centered cubic) with the main crystallographic direction [111]. Ni phases with orientations of (111), (200) and (220) are typical for electrochemically deposited Ni nanowires [36]. The Al_2O_3 matrix is X-ray amorphous (broad peak at $2\theta = 25,89^\circ$) and does not contribute significantly in to the diffraction spectra.

Processing of XRD data using Debye-Scherrer equation allowed us to determine the average size of Ni (111) crystallites, which ranges from 15,6 to 23,8 nm.

Results of CVD synthesis of MWCNTs in PAAO pores are shown in figs. 4, 5. It is seen, that a single CNT with the diameter of 10...25 nm is formed in an every pore. The length of CNT is greater than one micrometer. Despite this length (the aspect ratio is greater than 50), CNT and small bundles of CNT maintain a vertical orientation or take the form of the vertically oriented loops.

Several horizontally oriented CNT are observed on PAAO chips (fig. 5, a, c (circles)). The chips are received by splintering (destruction) of a sample, resulting in the separation of CNTs from their places of or-

igin in the pores. Therefore, the identification of places of origin of the CNTs within the pores by the transverse chipping is difficult.

According to observations, only one CNT is formed in every pore despite the fact that there is a plurality of nearly identical Ni particles. This is due to the restriction of the supply of gaseous carbon deep into a pore, relatively to high activation energy for the nucleation of CNT and the size parameters of Ni particles [28]. Significantly, that most of CNTs occur on Ni (111) nanoparticles, which are situated in the depth of a pore, but not on the surface. Apparently, the conditions necessary for emergence of a nanotube are created just here. In works [37—40] it is noted, that every pore can be regarded as a microminiature chemical reactor, where the polyatomic molecules move. The approach involves preferential concentration of the reactants and a catalyst in a limited volume with their isolation from the external environment.

After formation of the nucleus, the CNT's grow continues vertically to the surface of PAAO to the place of unlimited delivery of carbon mixture. The confirmation of vertical growth are photographs of the surface and chips of the experimental samples.

Creation of the CNT-bundles also complicates determination of the location of the nucleus in a pore (place of origin) of individual CNTs. Therefore, the quantitative determination of the CNT density, growing from PAAO pores was held on the photographs of a surface (see fig. 4). The estimates indicate that approximately 70 % of pores (90 of CNT/ μm^2) generate CNTs for a given film structure, and only one CNTs appears in each of the catalytically active pore.

According to preliminary data, the specific density of CNT and CNT length depend on the regularity of PAAO, parameters of *ac*-deposition of Ni and mode of CNTs synthesis. The research are being continued along the correlation between the specific density of CNT and the conditions of formation of a nanocomposite with various metal catalysts (Ni + Fe, Fe, Co).

The images of the separate MWCNTs for two different samples are shown in fig. 6 (*a* — on a glass-ceramics substrate, *b* — on a silicon substrate).

Optimization of the anodizing process of an Al film (diameter and regularity of the pores), parameters of Ni *ac*-deposition (crystallites' size) and CNT synthesis conditions (temperature and duration), will presumably increase the specific density of the CNTs to 128 CNT/ μm^2 (90 % of pore filling). The most of CNTs on the surface of PAAO are vertically oriented, but it is assumed that the degree of alignment of CNTs will be better at applying of the negative potential to the base at the PECVD synthesis [41].

The samples were studied by the Raman spectroscopy to study the structure of the nanotubes. Fig. 7

shows a typical Raman spectrum of MWCNTs synthesized in PAAO.

The Raman studies have shown that the spectrum contains a band at 1618 cm^{-1} (*G* band), corresponding to the double degenerated bending vibrations of the element of the graphene structure and the band at 1361 cm^{-1} (*D* band), corresponding to the vibration states of the structural defects of the hexagonal lattice near the boundaries of the carbon crystallites. The intensity ratio I_G/I_D is the primary measure for the CNT quality, and is equal to about 2, indicating a relatively high quality of a nanotube. Increasing intensity of the band D can be associated with a large number of short nanotubes, in which the edge effects are manifested most significantly.

Conclusion

The thin film PAAO pattern with the localized Ni (111) catalyst nanoparticles, embedded into the pores by means of *ac*-deposition was firstly used for synthesis of the vertically aligned CNTs. TEM and Raman spectroscopy show that the high quality MWNTs with small diameter of 10...25 nm become synthesized. SEM analysis shows that only one CNT starts to grow from a Ni nanoparticle and comes to the surface of PAAO from every pore, starting from the place of origin. The structure comprises a conductive Ti layer under the PAAO, which may serve as the contact electrode during the subsequent formation of metals' nanopillars to form the electrical contact to the lower surface of the CNT. A simple and flexible reproducible method of the local manufacturing of the array of vertically arranged CNTs in a thin porous aluminum oxide on various bases. The subsequent adaptation of manufacturing operations and optimization of the structure will allow to obtain the electronic devices based on CNTs with the high-density packing and the sensor devices based on CNTs.

The work was performed in the framework of the State Scientific and Technical Program "Interdisciplinary scientific research and new emerging technologies as the basis for the sustainable innovation development" (convergence) of the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

The authors express thanks to Mr. K. I. Yanushkevich (PhD, Institute of Solid State Physics and Semiconductors, the National Academy of Sciences of the Republic of Belarus) for help with the studies of the structural properties of the experimental samples.

References

1. Shimada T., Sugai T., Ohno Y., et al. Double-wall carbon nanotube field-effect transistors: Ambipolar transport characteristics, *Appl. Phys. Lett.* 2004, vol. 84, no. 13, pp. 2412—2414.
2. Javey A., Kim H., Brink M., et al. High-k dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates, *Nat. Mater.* 2002, vol. 1, no. 4, pp. 241—246.

3. **Li J., Zhang Q., Yang D., Tian J.** Fabrication of carbon nanotube field effect transistors by AC dielectrophoresis method, *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 11, pp. 2263–2267.
4. **Peng H. B., Ristroph T. G., Schurmann G. M., et al.** Patterned growth of single-walled carbon nanotube arrays from a vapor-deposited Fe catalyst, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83, no. 20, pp. 4238–4240.
5. **Javey A., Tu R., Farmer D., et al.** High performance nanotube n-FETs with chemically doped contacts, *Nano Lett*, 2005, vol. 5, no. 2, pp. 345–348.
6. **Masuda H., Yasui K., Nishio K.** Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask, *Adv. Mater*, 2000, vol. 2, no. 1, pp. 1031–1033.
7. **Jani Abdul Mutalib Md, Losic D., Voelcker N. H.** Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, *Progress in Materials Science*. 2013, vol. 58, no. 1, pp. 636–704.
8. **Vorobyova A. I., Outkina E. A.** Study of pillar microstructure formation with anodic oxides, *Thin Solid Films*, 1998, vol. 324, no. (1–2), pp. 1–10.
9. **Che G., Lakshmi B. B., Martin C. R., Fisher E. R.** Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nano fibers using a template method, *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, no. 1, pp. 260–267.
10. **Altalhi T., Ginic-Markovic M., Han N., et al.** Synthesis of carbon nanotube (CNT) composite membranes, *Membranes*, 2011, vol. 1, pp. 37–47.
11. **Lei Y., Cai W., Wilde G.** Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks, *Progress in Materials Science*, 2007, vol. 52, no. 7, pp. 465–539.
12. **Jeong S.-H., Hwang H. Y., Hwang S.-K., Lee K.-H.** Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nanotemplate, *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 10, pp. 2073–2080.
13. **Yen J.-H., Leu I.-C., Wu M. T., et al.** Preparation of Ni nanodot and nanowire arrays using porous alumina on silicon as a template without a conductive interlayer, *Electro. Chem. Solid-State Lett*, 2004, vol. 7, no. H29, pp. 61–63.
14. **Chen Y., Meng F., Li M., Liu J.** Novel capacitive sensor: Fabrication from carbon nanotube arrays and sensing property characterization, *Sensors and Actuators B*, 2009, vol. 140, no. 4, pp. 396–401.
15. **Xu T. T., Fisher F. T., Brinson L. C., Ruoff R. S.** Bone-shaped nanomaterials for nanocomposite applications, *Nano Lett*, 2003, vol. 3, no. 8, pp. 1135–1139.
16. **Yanagishita T., Sasaki M., Nishio K., Masuda H.** Carbon nanotubes with a triangular cross-section, fabricated using anodic porous alumina template, *Adv. Mater*, 2004, vol. 16, no. 5, pp. 429–432.
17. **Jeong S. H., Hwang H. Y., Hwang S. K., Lee K. H.** Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nano-template, *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 10, p. 2073–2080.
18. **Jung H. Y., Kim J., Hahn J., Suh J. S.** Well-ordered semiconducting linearly joined carbon nanotube devices at room temperature, *Chem. Phys. Lett*, 2005, vol. 402, no. (4–6), pp. 535–538.
19. **Chen P. L., Chang J. K., Kuo C. T., Pan F. M.** Anodic aluminum oxide template assisted growth of vertically aligned carbon nanotube arrays by ECR-CVD, *Diamond Related Materials*, 2004, vol. 3, no. (11–12), pp. 1949–1953.
20. **Kim M. J., Lee T. Y., Choi J. H., et al.** Growth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate, *Diamond Related Materials*, 2003, vol. 12, no. (3–7), pp. 870–873.
21. **Lee J. S., Suh J. S.** Uniform field emission from aligned carbon nanotubes prepared by CO disproportionation, *J. Appl. Phys*, 2002, vol. 92, no. 12, pp. 7519–7522.
22. **Yen J. H., Leu I. C., Wu M. T., et al.** Density control for carbon nanotube arrays synthesized by ICP-CVD using AAO/Si as a nanotemplate, *Electrochem. Solid-State Lett*, 2004, vol. 7, no. 8, pp. H29–H31.
23. **Basaev A. C., Shulitskii B. G., Vorobjova A. I. et al.** Nanokompozitnyi uglenorodnyy material s uporyadochennoi strukturoi, sintezirovannyi s isporzovaniem poristogo oksida aluminiya, *Rossiiskie Nanotekhnologii*, 2011, vol. 6, no. 3–4, pp. 8–15.
24. **Chen H., Roy A., Baek Jong-Beom., et al.** Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications, *Materials Science and Engineering R*, 2010, vol. 70, no. 7, pp. 63–91.
25. **Maschmann M. R., Franklin A. D., Sands T. D., Fisher T. S.** Optimization of carbon nanotube synthesis from porous anodic Al–Fe–Al templates, *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 11, pp. 2290–2296.
26. **Hofmann S., Csanyi G., Ferrari A. C., et al.** Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth, *Phys. Rev. Lett*, 2005, vol. 95, no. 036101, pp. 1–4.
27. **Maschmann M. R., Franklin A. D., Amama P. B., et al.** Vertical single- and double-walled carbon nanotubes grown from modified porous anodic alumina templates, *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, no. 15, pp. 3925–3929.
28. **Zuidema J., Ruan X., Fisher T. S.** Optical properties of ordered carbon nanotube arrays grown in porous anodic alumina templates, *Optics Express*, 2013, vol. 21, no. 19, pp. 22053–22062.
29. **Vorobjova A. I., Utkina E. A.** Formirovanie poristogo oksida aluminiya s uporyadochennoi strukturoi, *Mikroelektronika*, 2005, vol. 34, no. 2, pp. 125–134.
30. **Vorobyeva A. I., Utkina E. A., Komar O. M.** Study of metal pillar nanostructure formation with thin porous alumina template, *Thin Solid Films*, 2013, vol. 548, no. 12, pp. 109–117.
31. **Vorobjova A., Prudnikova A., Shaman Y., et al.** Specific features of the carbon nanotubes nucleation and growth in the porous alumina membrane, *Advances in Materials Science and Applications*, 2014, vol. 3, no. 2, pp. 46–52.
32. **Vorobjova A. I., Komar O. M., Prischeva S. L., Utkina E. A.** Formirovanie i svoistva nikel'nykh nanostolbikov v poristom okside aluminiya, *Nano- i mikrosistemnaya Tekhnika*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 15–20.
33. **Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., et al.** Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, *Science*, 2004, vol. 306, no. 11, pp. 1362–1364.
34. **Hornyak G. L., Grigorian L., Dillon A. C., et al.** A temperature window for chemical vapor decomposition growth of single-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem.*, 2002, vol. B 106, pp. 2821–2825.
35. **Kong J., Soh H. T., Cassell A. M., et al.** Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers, *Nature*, 1998, vol. 395, no. 6705, pp. 878–881.
36. **Pan H., Liu B., Yi J., et al.** Growth of single-crystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, vol. 109, no. 8, pp. 3094–3098.
37. **Martin C. R.** Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach, *Science*, 1994, vol. 266, no. 5193, pp. 1961–1966.
38. **Yin A., Li J., Jian W., et al.** Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 9, no. 7, pp. 1039–1041.
39. **Tret'yakov Yu. D., Lukashin A. V., Eliseev A. A.** Sintez funktsional'nykh nanokompozitov na osnove tverdogaznykh nanoreaktorov, *Uspechi khimii*, 2004, vol. 73, no. 9, pp. 974–998.
40. **Pan X., Fan Z., Chen W., et al.** Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles, *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 7, pp. 507–511.
41. **Maschmann M. R., Amam P. B., Goyal A., et al.** Free-standing vertically oriented single-walled carbon nanotubes synthesized using microwave plasma-enhanced CVD, *Carbon*, 2006, vol. 44, no. 4, pp. 2758–2763.