<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 47, No. 6, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.6.347>

단일벽 탄소나노튜브의 수평배향도 및 밀도 향상 합성

곽은혜^a, 임호빈^b, 정구환^{a,b*}

^a강원대학교 대학원 신소재공학과, ^b강원대학교 공과대학 나노응용공학과

Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes for Enhancement of Horizontal-Alignment and Density

Eun-Hye Kwak^a, Ho-Bin Im^b, Goo-Hwan Jeong^{a,b*}

^aAdvanced Materials Science and Engineering, Graduate School of Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

^bDepartment of Nano Applied Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received December 11, 2014 ; revised December 22, 2014 ; accepted December 23, 2014)

Abstract

We present a synthesis of single-walled carbon nanotubes(SWNTs) for enhancement of parallel-alignment and density using chemical vapor deposition with methane feed gas. As-purchased ST-cut quartz substrates were heat-treated and line-patterned by electron-beam lithography in order to grow SWNTs with parallel alignment. We investigated the effects of various synthesis parameters such as catalyst oxidation, reduction, and synthesis conditions in order to enhance both tube density and degree of parallel alignment. The condition of 1 Å of Fe catalyst film, atmospheric oxidation at 750°C for 10 min, reduction under 400 Torr for 5 min, and growth at 865°C under 300 Torr yields 33 tubes/10µm, which is the highest tube density with parallel alignment. Based on the results of atomic force microscope and Raman spectroscopy, it was found that SWNTs have diameter range of 0.8-2.0 nm. We believe that the present work would contribute to the development of SWNTs-based flexible functional devices.

Keywords : Single-walled carbon nanotubes, Quartz, Horizontal alignment, Chemical vapor deposition, Atomic force microscope, Raman scattering spectroscopy

1. 서 론

1993년 S. Iijima 박사의 보고 이후 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotubes, SWNTs)는 차세대 나노소자의 기본 소재로 지속적인 관심을 받아 왔다¹⁾. 특히 SWNTs가 10⁵ cm²V/s에 이르는 높은 이동도의 탄도수송(Ballistic transport)이 가능하다는 점으로부터 한 가닥의 SWNTs를 차세대 고성능 나노소자의 구성요소로 이용하기 위한 연구

가 2000년 전후부터 본격적으로 전개 되었다. 이러한 연구들의 결과로 현재 SWNTs의 전기전자적 특성에 대해서는 많은 부분 밝혀졌으나, 현실적인 응용을 위해서는 근본적으로 극복해야 할 과제들이 여전히 해결되지 않고 있는 실정이다. 예를 들면, 합성 단계에서 SWNTs의 전도성을 완벽하게 제어하거나 합성 후 원하는 전도성을 갖는 SWNTs만을 분리하여 소자 내 원하는 곳에 위치시키는 기술의 개발 등이 그것이다. 하지만 최근 SWNTs를 이용한 전자소자의 구현과 반도체성 SWNTs의 선별적 합성 등 상당히 진보된 결과들도 속속 보고되고 있어^{2,3)}, 조만간 SWNTs 기반의 응용소자가 구현될 것으로 예상된다.

*Corresponding Author : Goo-Hwan Jeong

Department of Nano Applied Engineering, Kangwon National University

E-mail : ghjeong@kangwon.ac.kr

한편 최근 들어 켈츠 및 사파이어 기판과 같은 특정 기판 위에서 SWNTs의 수평 배향 합성이 보고된 이후로 방향성 제어 합성 및 이를 이용한 소자 응용에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 이러한 연구의 배경에는 한 가닥의 SWNT를 전자소자에 이용하기에는 기술적으로 어려움이 있으니, 다수의 SWNTs를 이용하여 전자소자를 개발하고자 하는 시도가 있었다. 또한 향후 SWNTs 기반의 유연성 소자를 개발함에 있어서 다수의 SWNTs를 이용함으로써 소자 내 일부 SWNTs가 물리적 손상을 입어도 소자가 작동할 수 있는 소자 안전성 확보의 목적도 그 배경이 되었다.

이러한 SWNTs의 방향성 제어 합성, 특히 수평배향 합성에 대한 연구는 사파이어 기판을 이용한 Joselevichi *et al.*⁴⁾, Ago *et al.*⁵⁾, Zhou *et al.*⁶⁾ 등에 의하여 주도적으로 진행되었으며, 이후 Rogers *et al.*⁷⁾, Liu *et al.*⁸⁾, Zhou *et al.*⁹⁾ 등의 연구에 의해 켈츠 기판이 방향성 성장에 더 우수한 것으로 보고되어 현재에 이르고 있다. 본 연구그룹에서는 합성기판으로 켈츠를 이용하고, 합성 촉매로 금속나노입자를 사용함으로써 합성단계에서 SWNTs의 방향성과 전도성을 동시에 제어하려는 연구를 진행해 오고 있다^{10,11)}.

본 연구는 합성단계에서 SWNTs의 수평배향성과 전도성을 동시에 제어하기 위한 기초연구로서, 켈츠기판 위에 박막상태로 패턴 증착된 촉매를 이용하여 SWNTs의 고밀도 수평배향합성을 위한 최적의 합성조건을 도출하고자 하였다. 특히 본 논문에서는 촉매 박막의 두께 및 합성압력, 산화 및 환원 조건 등을 변수로 최적의 합성조건을 도출하였다.

2. 실험방법

SWNTs의 합성기판으로는 ST-cut 켈츠기판(MTI)을 구매하여 사용하였다. ST-cut 기판은 Y-축 방향으로부터 38° 기울어 있는 (0111)면으로 자른 기판으로서, 기판 표면에 형성된 스텝 방향으로 SWNTs를 수평배향 성장시킬 수 있는 것이 보고되고 있다¹²⁾. 또한 기판의 전처리로서 이전 연구에서 도출된 1000°C, 8시간의 열처리를 실시하였다. 이 조건은 켈츠기판의 스텝구조 안정화에 따라 SWNTs의 수평배향도를 대폭 향상시킬 수 있는 조건이었다¹⁰⁾.

열처리를 끝낸 켈츠 기판 위에 통상의 리소그래피(Lithography) 공정을 통하여 선형패턴을 제작하였으며, 선형패턴의 폭은 2~10 µm, 패턴간격은 20~50 µm로 변형을 주었다. 촉매금속의 증착은 전자선 증착법(Electron beam deposition)을 이용하였으

며, 증착두께는 수정진동자(Quartz crystal microbalance, QCM)를 이용하여 1, 2, 4 Å으로 변화를 주었다.

SWNTs의 합성은 직경 1인치의 켈츠튜브로 제작된 수평식 화학기상증착(CVD) 장치를 사용하였다. 합성단계의 전처리로서 탄소나노튜브의 합성수율을 향상시키는 데 효과가 있는 것으로 알려진 촉매금속의 산화처리와 환원처리를 실시하였다. 산화처리는 550 및 750°C에서 대기 열처리로 실시하였고, 이어지는 환원처리는 아르곤(Ar, 900 sccm)과 수소(H₂, 100 sccm)의 혼합가스 분위기에서 압력을 400, 500, 600 Torr로 시간을 5 및 30분으로 변화시켜 그 영향을 조사하였다.

CVD 합성챔버는 기저압력인 4×10^{-2} Torr이하로 배기된 이후 아르곤(Ar, 900 sccm)과 수소(H₂, 100 sccm)의 혼합가스로 대기압 상태까지 흘려주었다. SWNTs의 합성은 메탄(CH₄, 900 sccm)과 수소(H₂, 100 sccm)의 혼합가스로 20분간 진행하였으며, 이때 합성온도를 865°C, 합성압력을 300 Torr 및 대기압으로 변화를 주어 그 영향을 살펴보았다. 합성 후 챔버를 아르곤 분위기에서 상온까지 냉각하였다.

합성된 SWNTs는 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300)을 이용하여 관찰하였으며, 자세한 SWNTs의 직경 및 촉매금속의 크기는 원자간 힘현미경(AFM, Park Systems XE-70)을 이용하여 비접촉식 탭핑(Tapping) 모드로 분석하였다. SWNTs 직경분석을 위하여 라만분광기(Raman spectroscopy, Horiba Aramis)를 이용하였으며, 여기 파장은 532, 633 및 785 nm, 직경은 1 µm로 조절하였고 측정시 레이저에 의한 가열효과를 배제하기 위해 3 mW 이하로 파워를 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Fe 촉매층의 두께 및 합성압력, 산화온도의 영향을 종합적으로 살펴 본 결과이다. 우선 합성 촉매인 철 촉매의 두께는 1, 2, 4 Å로 조절하였으며, 전처리로서의 산화처리는 550 및 750°C로, 합성압력은 300 Torr와 대기압으로 나누어 실험을 하였다. 합성온도 및 시간은 865°C, 20분으로 고정시켰다. 먼저 Fe 촉매층 두께가 1Å인 그림 1(a)와 1(b)의 결과로부터, 대기압 보다는 저압에서 합성하는 것이 SWNTs의 수평배향도 향상에 도움이 되는 것을 알 수 있다. 또한 그림 1(b)와 그림 1(c)를 비교하면 산화처리온도의 영향을 알 수 있는데, 수평배향도는 합성압력이 동일하게 저압(300 Torr)이어서 모두 우수했으나, SWNTs의 고밀도 합성에는 고온

Fig. 1. SEM images showing the effect of Fe catalytic film thickness, oxidation temperature, and growth pressure. (a), (b), and (c): 1 Å of Fe thickness; (d), (e), and (f): 2 Å of Fe thickness; (g), (h), and (i): 4 Å of Fe thickness.

(750°C)의 산화전처리 온도가 유리함을 알 수 있었다. 정량적으로 밀도를 조사한 결과, 그림 1(b)는 15 개/10 μm 인 반면 그림 1(c)는 33개/10 μm 인 것을 알 수 있었다. 따라서 1 Å의 촉매박막의 경우, 750°C에서 산화를 10분간 실시하고, 환원은 400 Torr에서 5분간, 합성은 300 Torr 압력에서 실시하는 것이 수평배향 SWNTs의 밀도 향상에 가장 적절한 조건임을 알았다.

Fe 촉매층의 두께가 2 Å인 경우에는 전체적으로 수평배향도 및 밀도가 1 Å촉매에서 얻은 결과에 미치지 못하는 것을 알 수 있었다(그림 1(d), 1(e), 1(f)). 일반적으로 박막형태의 촉매는 고온의 CVD 합성과정 중에 드웨팅(Dewetting) 현상으로 나노입자로 형상이 바뀌게 된다. 또한 나노입자의 크기는 SWNTs의 직경과 상관관계가 있는 것으로 알려져 있어, 두꺼운 박막의 촉매는 상대적으로 직경이 크고 편차도 큰 SWNTs가 합성된다. 따라서 2 Å 박막촉매의 경우에서 수평배향도 및 저밀도 합성의 이유로는 박막으로부터 큰 촉매 나노입자가 형성이 되고, 그 결과 퀴츠 표면의 스텝구조에 민감하지 않은 굵은 직경의 SWNTs가 합성된 것으로 예상된다.

한편 Fe 촉매층의 두께가 4 Å인 경우에는 1 Å의 결과와 전혀 다른 경향성이 관찰되었다. 즉, 550°C

의 저온산화 처리를 거치고 대기압에서 합성한 샘플(그림 1(g))이 수평배향도가 가장 우수하였다. SWNTs의 밀도는 산화처리 및 합성 압력에 따라 큰 차이는 없었으나, 1 Å 촉매층 샘플에서 최적의 합성조건이었던 750°C 산화, 300 Torr 합성 조건에서 가장 낮은 수평배향도를 나타내었다(그림 1(i)). 전체적인 수평배향도 저하의 원인에는 앞선 2 Å 촉매의 샘플과 같이 4 Å 촉매로부터 형성되는 촉매 나노입자 및 SWNTs의 직경 증가 및 큰 편차가 원인으로 사료된다. 한편 저온의 산화처리 및 대기압 합성조건에서 수평배향도가 상대적으로 우수했던 점은 향후 체계적인 조사가 요구된다.

그림 2는 합성 전 환원처리 시 압력의 영향을 조사한 결과이다. 본 실험에서 환원처리 조건은 400 Torr, 900°C에서 5분간 고정하였으나, 처리압력을 400, 500, 600 Torr로 변화를 주어 그 영향을 자세히 살펴보고 있다.

SWNTs의 합성촉매는 산화처리를 통하여 Fe에서 Fe_xO_y 형태 (주로 Fe_2O_3)의 산화철로 변화하고, 다시 수소가스 분위기의 환원처리를 통하여 Fe로 변화를 하며, 합성 후엔 Fe_xC_y 형태 (주로 Fe_3C)의 탄화물로 남게 된다. 이 때 Fe로 변화하는 고온의 환원처리 단계는 비단 촉매 나노입자의 화학적 조성

Fig. 2. SEM images showing the effect of reduction pressure. (a) 400, (b) 500, and (c) 600 Torr.

Fig. 3. SEM images showing the effect of oxidation temperature and reduction time. (a) Oxidation at 550°C and reduction for 5 min at 400 Torr, (b) Oxidation at 750°C and reduction for 5 min at 400 Torr, and (c) Oxidation at 750°C and reduction for 30 min at 400 Torr.

뿐만 아니라 나노입자의 크기에도 영향을 미치기 때문에 SWNTs의 합성에 있어서 중요하다. 일반적으로 나노스케일 환경에서는 금속 나노입자의 용점 저하 현상과 평형증기압 증가 등의 현상이 보고되고 있으며¹³⁾, 이에 따라 환원처리시간 및 환원압력에 따라 촉매 나노입자의 증발에 따른 크기 감소가 SWNTs의 직경 및 합성거동에 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상된다. 예를 들면 균일한 표면을 갖는 구형 입자의 용점저하 현상은 식(1)에서 알 수 있듯이 나노입자의 직경이 작을수록 현저하게 나타난다^{13,14)}.

$$T_m(D) = T_{mB}(1 - \alpha/D) \quad (1)$$

$$\ln(P/P_\infty) = 2\gamma V/rkT \quad (2)$$

(1) 수식에서 T_m 과 T_{mB} 는 나노입자와 벌크상태에서의 용점이고, D 는 나노입자의 직경, α 는 상수이다. (2) 수식에서 P 와 P_∞ 는 나노입자와 평면 상태에서의 평형증기압, γ 표면에너지, V 원자당 부피, k 볼츠만상수, T 는 절대온도이다. 본 실험에서는 환원처리 압력이 400, 500, 600 Torr로 증가함에 따라 SWNTs의 밀도가 각각 16, 14, 10개/10 μm 로 다소 감소하는 것으로 관찰되었으나, 수평배향도에서 큰 차이는 관찰되지 않았다. 따라서 이후의 실험은

400 Torr로 환원압력을 고정시켰다. 또한 패턴의 폭은 6 μm (그림 2(a))와 4 μm (그림 2(b), 2(c))로 차이가 있었으나 이에 대한 합성결과의 큰 차이도 관찰되지 않았다.

끝으로 산화처리 온도와 환원처리 시간의 영향을 살펴보기 위하여, 산화처리의 온도를 550 과 750°C로, 환원처리 시간을 5 및 30분으로 다르게 하여 865°C, 300 Torr에서 20분간 합성을 실시하였다. 우선 그림 3(a)와 3(b)는 패턴의 폭이 6 μm (그림 3(a))와 4 μm (그림 3(b))로 차이가 있었으나, 산화온도가 750°C의 경우 수평배향도 및 밀도가 대폭 향상됨을 알 수 있었고, 이는 그림 1에서의 결과와 일치한다. 한편 그림 3(b)와 3(c)의 결과로부터 400 Torr에서의 환원 시간의 변화는 수평배향도와는 무관하나 SWNTs의 밀도는 환원시간의 증가와 함께 다소 감소하는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 환원처리 시의 압력 및 시간은 SWNTs 합성 결과에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이상과 같은 실험결과를 종합하면, 웨이크 위에서 SWNTs의 고밀도 수평배향 합성을 위해서는, 촉매두께 1 Å, 750°C에서 10분간 산화, 400 Torr에서 5분간 환원, 865°C, 300 Torr에서 합성하는 것이 최적의 조건임을 알 수 있다.

한편 합성된 SWNTs의 직경 및 결정성 분석을 위해서 AFM 및 라만분석을 실시하였다. 그림 4(a)는

Fig. 4. Results of AFM analyses. (a) Representative AFM topographic image and corresponding height profile showing parallel-aligned SWNTs and their diameters, respectively. (b) AFM topographic image at pattern interface and corresponding height profiles reveal the diameter difference between Fe catalytic nanoparticles and individual SWNTs.

퀴츠 위에 수평배향 합성된 SWNTs의 AFM 관찰 결과로서, 대표적으로 선정한 7개의 SWNTs에 대한 height profile을 보여준다. 튜브 a, b, c, e, g 등은 직경이 1 nm 이하임을 알 수 있고, 튜브 d, f 등은 직경이 1.5 ~ 2.0 nm에 해당됨을 알 수 있다. 그림 4(b)는 촉매가 패턴 된 부분과 퀴츠 기판의 계면의 AFM 관찰 결과로서, 촉매가 패턴 된 부분(좌측)은 촉매가 나노입자화 되어 있으며, height profiles로부터 그 직경이 3.5 (입자 A) 및 3.9 nm

Fig. 5. Histogram shows diameter distribution of Fe nanoparticles and SWNTs.

(입자 C)인 것을 알 수 있다. 그리고, 각 나노입자로부터 성장한 SWNTs의 직경은 각각 0.9 (튜브 B) 및 1.1 nm (튜브 D)로 밝혀졌다. 그림 4의 결과에서 생각해 볼 점으로는, 패턴 된 부분의 수많은 촉매나노입자에서 모두 SWNTs가 합성되지 않은 점들로부터, 향후 탄소원료가스의 종류 및 기타 합성 변수들의 제어를 통하여 보다 향상된 합성수율의 조건을 도출할 여지가 있음을 예상할 수 있다. 그 외에도 합성 촉매 입자의 직경이 합성되는 SWNTs의 직경보다 3배 이상 큰 것을 알 수 있다.

그림 5는 AFM 측정결과로부터 도출한 촉매 나노입자와 SWNTs의 직경 분석 결과로서, 각각 3.00 ± 1.50 및 0.89 ± 0.51 nm을 나타내며 이는 촉매 나노입자의 평균직경 및 분포가 SWNTs의 그것보다 크다는 그림 4의 결과와 일치한다. 이러한 결과는 CVD법을 통하여 기판 위에서 SWNTs를 합성한 이전의 보고들과 일치하는 결과이다¹⁴. 하지만 최근 투과전자현미경을 이용한 성장과정의 직접관찰 결과¹⁵ 등에서 보이는 촉매나노입자와 SWNTs의 직경이 동일하다는 결과와는 차이를 보이고 있는데, SWNTs의 전도성 제어합성 및 합성기구의 정확한 이해를 위해서는 이에 대한 후속연구가 반드시 필요한 상황이다.

그림 6은 SWNTs의 직경 및 결정성을 조사하기 위한 라만분석 결과를 보여준다. 그림 6(a)는 보다 선명한 라만 스펙트럼을 얻기 위해 퀴츠 위의 SWNTs를 3차원 패턴 기판에 전사(Transfer)하여 부유(Suspended) SWNTs로 만든 후 분석한 결과이다. 일반적으로 SWNTs의 라만스펙트럼은 1350 및 1600 cm^{-1} 근처에서 비정질 탄소나 구조적 결함과 관련된 피크인 D-band와 sp^2 결합을 하는 탄소결합 사이의 분자진동과 관련한 피크인 G-band가 관찰된다. 또한 100 ~

Fig. 6. Results of Raman characterization. (a) Typical Raman spectra from parallel-aligned and suspended SWNTs. Peaks denoted by asterisks are from Si wafer substrate. (b) Magnified Raman spectra on RBM frequency region for as-grown SWNTs on quartz substrate. Peaks at dashed line are related with quartz substrate. RBM peaks are denoted by asterisks.

350 cm^{-1} 부근에서는 Radial breathing mode (RBM)라 불리는 SWNTs의 직경과 반비례하는 특성 피크가 나타내게 되는데, 아래와 같은 관계에 의해 RBM 신호로부터 SWNTs의 직경을 추정할 수 있음이 알려져 있다¹⁶⁾.

$$\omega_{RBM} = (204/d) + 27 \quad (3)$$

(3)식에서 ω_{RBM} 는 피크 위치이고 d 는 SWNTs 직경이다. 본 실험에서는 낮은 강도의 D-band와 높은 강도를 갖는 G-band로부터 합성된 SWNTs의 결정성이 양호함을 알 수 있었으며, RBM신호로부터 SWNTs의 직경이 0.75에서 1.71 nm 사이에 존재함

을 알 수 있었다.

한편 그림 6(b)는 쿼츠 위에서 수평배향 합성된 상태의 SWNTs를 정렬방향에 수직으로 라만 레이저를 이동하면서 맵핑(Mapping) 분석한 RBM 결과이다. 회색실선은 쿼츠기판에서 기인한 라만 신호이고, 그것을 제외한 피크로부터 SWNTs의 직경을 추정할 수 있게 된다. 이 때 SWNTs가 기판이 놓여 있는 경우는 식(3)이 식(4)로 변화되게 되며¹⁷⁾, 이 관계식을 이용하면 검출된 SWNTs의 직경은 대략 1.28 ~ 1.59 nm 범위에 분포하는 것을 알 수 있다.

$$\omega_{RBM} = 248/d \quad (4)$$

이상과 같이 라만분석으로 도출된 SWNTs의 직경과 AFM분석으로 측정된 직경 사이에는 약간의 차이가 발생하는데, 이는 라만분석 시 이용하는 레이저의 파장마다 고유의 직경 범위에 있는 SWNTs만 검출되기 때문이다. SWNTs의 직경에 대한 보다 정확한 분석을 위해서는 향후 투과전자현미경 및 광 발광 (Photoluminescence)등의 다각적인 분석이 요구된다. 끝으로, 본 연구의 결과는 향후 SWNTs 기반의 유연성 소자 개발 및 방열복합소자 등 다양한 분야에 응용될 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 쿼츠 기판 위에서 SWNTs의 수평배향도 및 밀도 향상을 위하여 박막상태로 패턴 증착된 철 촉매를 이용하여 최적의 합성조건을 도출하고자 하였다. 특히 촉매박막의 두께 및 합성온도 및 압력, 산화 및 환원 조건 등을 변수로 하여 최적의 조건을 도출하였다. 실험 결과, 촉매두께 1 Å, 750°C에서 10분간 산화, 400 Torr에서 5분간 환원, 865°C, 300 Torr의 합성조건에서 33 tubes/10 μm 의 수평배향 SWNTs 합성이 가능하였다. AFM 및 라만분석 결과 합성된 SWNTs의 직경은 0.8 ~ 2.0 nm 범위 안에 존재함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 2013년 강원대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음. 본 연구에서 분석의 일부는 강원대학교 공동실험실습관에서 진행되었음. 이 논문은 2013년도 정부의 재원으로 나노기반 정보에너지 사업본부-신기술융합형 성장동력사업 (2013K000303) 및 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (2013026661).

References

1. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 363 (1993) 603.
2. M. Shulaker, G. Hils, N. Patil, H. Wei, H. Chen, H. Wong, S. Mitra, *Nature*, 501 (2013) 526.
3. J. Valencia, T. Dienel, O. Groning, I. Shorubalko *et al.*, *Nature*, 512 (2014) 61.
4. E. Joselevichi, *Nano Res.*, 2 (2009) 743.
5. H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, M. Tsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 408 (2005) 433.
6. S. Han, X. Liu, C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 5294.
7. S. J. Kang, C. Kocabas, T. Ozel, M. Shim, N. Pimparkar, M. A. Alam, A. V. Rotkin, J. A. Rogers, *Nat. Nanotechnol.*, 2 (2007) 230.
8. D. Yuan, L. Ding, H. Chu, Y. Feng, T. McNicholas, J. Liu, *Nano Lett.*, 8 (2008) 2576.
9. J. Liu, C. Wang, X. Tu, B. Liu, L. Chen, M. Zheng, C. Zhou, *Nat. Commun.*, 3 (2012) 1199.
10. J. J. Kim, B. J. Lee, S. H. Lee, G. H. Jeong, *Nanotechnol.*, 23 (2012) 105607.
11. S. H. Lee, G. H. Jeong, *Electron. Mater. Lett.*, 8 (2012) 5.
12. C. Kocabas, S. H. Hur, A. Gaur, M. Meitl, M. Shim, J. Rogers, *Small*, 11 (2005) 1110.
13. P. Buffat, J-P. Borel, *Phys. Rev. A* 13 (1976) 2287.
14. P. M. Ajayan, L. D. Mark, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 279.
15. M. He, H. Jiang, B. Liu, P. V. Fedotov, A. I. Chernov, E. D. Obraztsova, F. Cavalca *et al.* *Scientific Rep.*, 3 (2013) 14601.
16. J. Meyer, M. Paillet, T. Michel, A. Moréac, A. Neumann, G. Duesberg, S. Roth, J.-L. Sauvajol, *Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005) 217401.
17. A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 1118.