한국정밀공학회지 제23권 제3호 (2006년 3월)
Journal of the Korean Society of Precision Engineering Vol. 23, No. 3, March 2006

단일벽 탄소 나노튜브의 길이와 지름에 따른 분류

오영석*, 이덕진*, 장윤석*, 최재붕*, 김영진*, 백승현#

Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Length and Diameter

Young-Seok Oh*, Dock-Jin Lee*, Yyun Seok Chang*, Jae Boong Choi*,
Young Jin Kim*, Seunghyun Baik#

ABSTRACT

The sonication method is widely used with surfactants to suspend individual single-walled carbon nanotubes in solution, and it is well known that sonication-induced tube cutting occurs. Recently, it is found out that ultrasonicated nanotubes yield simultaneous separation by tube length and diameter. Nanotubes that have been cut shortest possess the greatest enrichments of large-diameter species. In this study, single-walled carbon nanotubes are cut using a ball milling method. Similar fracture behavior is observed for the ball milled nanotubes: i.e., large diameter tubes are cut shorter. The ability to separate carbon nanotubes by diameter and length will contribute to the development of nanotube-based applications.

Key Words : Single-Walled Carbon Nanotubes (단일벽 탄소 나노튜브), Sonication (초음파), Ball Milling (볼 밀링), Gel Electrophoresis (전기영동), Raman Spectroscopy (라만 스펙트로스코피)

1. 서론

HiPco 방법으로 제작된 Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNT)는 지름 약 0.6 ~ 1.3 nm로 이루어진 탄소 나노튜브이다. SWNT는 전기적, 광학적, 기계적으로 매우 우수한 특성을 지니고 있어 다양한 분야에서의 적용 가능성이 크다. 금속성 탄소 나노튜브는 구리보다 8배 정도 높은 전기 전도성으로 인하여 전자소자 도선으로서 이용하려는 노력이 시도되고 있으며, 반도체성 나노튜브를 이용한 field-effect transistor를 제작하는 연구들이 보고되고 있다. 이와 더불어 SWNT를 다룰 수 있는 방법(Manipulation)이 연구되어지고 있다.[1,2] 한편으로, SWNT는 철보다 100배까지의 뛰어난 인장 강도 뿐만 아니라 약 1 TPa의 Young's Modulus와 1 GPa의 Shear Modulus를 갖고 있기 때문에 기존의 재료와 섞음으로써 더 나은 기계적 특성을 가진 복합체를 만들려는 연구도 활발히 이루어지고 있다.[3] 또한 SWNT는 민감한 라만 신호와 바이오 유체나 인간 조직 내에서 투과율이 높은 근적외선 형광 신호를 가지고 있으므로, 바이오 분자와의 결합을 통한 바이오 센서/마커로서의 사용 가능성이 최근 제시되고 있다.[4] 즉, SWNT를 Bacteria, Virus, Protein과 같은 생체 분자와 결합시킴으로써 나노-바이오 마커

접수일: 2005년 9월 27일; 게재승인일: 2006년 2월 10일
* 성균관대학교 기계공학과
# 교신저자: 성균관대학교 기계공학과
E-mail sbaik@me.skku.ac.kr Tel. (031) 290-7456

및 센서로 이용하려는 것이다. 이를 위해서는 1 μm 보다 짧은 길이의 나노튜브가 필요하다. 그러나, 현재 HiPco 방법에 의해 제작된 튜브의 평균 길이는 0.9 μm정도로 바이오 마커/센서에 최적화된 튜브의 길이와는 많은 차이를 보이고 있다. 따라서, 효과적인 나노튜브 절단 방법에 관한 연구가 절실히 필요하다.

현재 산처리[5], 불화(fluorination)[6], 볼 밀링[7,8,9], Lithography 방법[10], 초음파(Ultrasonication) 방법[11]등이 탄소나노튜브의 길이 절단 기술로 연구되어 왔다. 탄소나노튜브 길이 제어 기술 중 볼 밀링 방법은 대량의 탄소나노튜브 절단 시 매우 유용하나 장시간 볼 밀링을 수행하게 되면 튜브 모양의 구조가 완전히 사라져 비결정형 탄소 구조로 변환하게 되는 단점을 가지고 있다. Lithography 방법은 포토레지스트 코팅(photoresist coating), 반응성 이온 에칭(reactive ion etching) 과정들을 거쳐야 함으로 Lithography 시스템의 임계 치수에 따라 탄소나노튜브의 분해능이 결정된다. 뿐만 아니라, 처리 과정이 복잡하게 되는 것이 단점이다. 산처리 방법이나 불화 방법은 실험 수행 중 탄소나노튜브의 겉 표면에 파괴 및 기능화(functionalization)를 일으킨다. 이러한 기능화를 이용하여 응용 연구를 수행할 수도 있지만, 기능화는 기본적으로 나노튜브의 특성을 변화시키기 때문에 단점으로 작용한다.

SWNT를 포함한 모든 탄소나노튜브는 강한 반데르발스힘(500eV/ μm)에 의하여 고체 상태에서 다발을 이루고 있다. 따라서 앞서 기술한 여러 연구분야에 SWNT를 적용시키기 위해서는 복합체 상태의 SWNT를 개개로 분산시켜주는 과정이 반드시 필요하며, 액상에서 Surfactant와 SWNT를 적절한 비율로 섞은 후 초음파 처리 및 원심분리를 수행함으로써 분산시킬 수 있다. 이러한 분산과정 중 초음파에 의해 SWNT가 절단되는 것이 관찰되었으며, 잘려진 SWNT는 AFM 측정과 Gel Electrophoresis를 이용하여 길이와 직경에 따라 분리됨을 알게 되었다.[11] 따라서 본 연구진은 초음파 처리 방법 외에 볼 밀링법을 이용하여 SWNT를 자르고 직경과 길이에 따른 분리를 시도하였다. 나노튜브 길이 조절 연구를 통하여 얻어진 지름 및 길이에 따라 분류된 SWNT는 여러 나노-바이오 센서 연구에 활용되고 있다.

2. 실 험

2.1 Raman Spectroscopy

SWNT는 Chirality 벡터 (C_h)에 따라 전기적 특성 및 직경이 결정된다. Chirality 벡터란 흑연(Graphite) 평판이 원통형으로 둥글게 말리면서 튜브를 형성하는 과정에서, 원주 위의 두 점을 벡터의 원점과 종점으로 구성하고, 평판 위에서 이 두 점을 연결함으로써 생기는 벡터이다. Chirality 벡터는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \equiv (n,m) \quad (1)$$

여기서, a_1과 a_2는 흑연 평판의 기본 방향을 정하는 단위 기본 벡터이며, 정수 벡터 (n,m)은 튜브가 만들어지는 가능한 구조 및 방향성을 나타낸다. 이 식에서 |n-m|이 3의 배수일 경우 금속성 탄소나노튜브로, 그렇지 않을 경우 반도체성 나노튜브로 구분이 된다.[12]

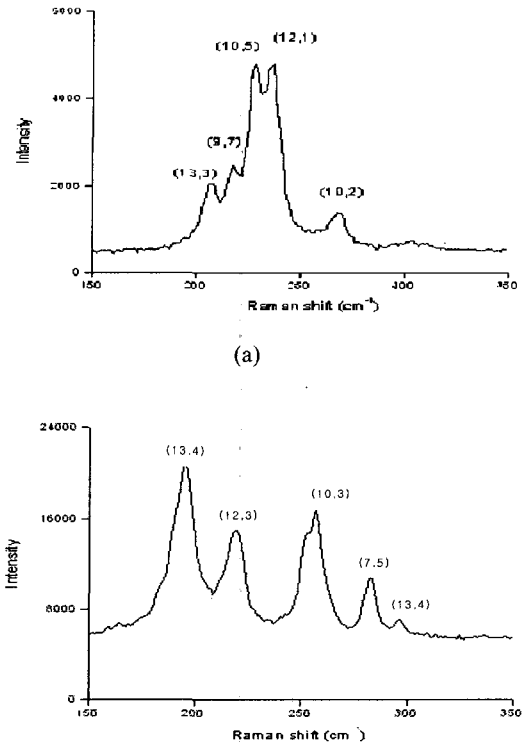


Fig. 1 Radial breathing mode signals (a) 785 nm laser excitation (b) 633 nm laser excitation

Raman Spectroscopy는 탄소나노튜브의 존재 유무 및 특성을 파악하기 위한 대표적인 분석 장비이다. Raman Spectroscopy의 G-Peak, D-peak, Radial Breathing Mode(RBM)등을 통해 특성 파악이 가능하며, 특히 RBM은 식 (2)에서 볼 수 있듯이 나노튜브 직경과 반비례하는 관계를 갖는다. 따라서 식 (2)와 RBM 신호를 통해 탄소나노튜브 직경에 대한 측정이 가능하다.[12] 나노튜브의 직경이 측정되면, Chirality 벡터를 계산할 수 있다.

$$\omega_{rbm} = 223.5\text{nm cm}^{-1}/(D_{CNT}) + 12.5\ \text{cm}^{-1} \qquad (2)$$

여기서 ω_{rbm}은 RBM 주파수를, D_{CNT}는 탄소나노튜브의 지름을 나타낸다.

Fig. 1(a)는 785 nm excitation에서, Fig. 1(b)는633 nm excitation에서 측정한 SWNT의 RBM신호 및 그에 상응하는 chirality vector를 보여주고 있다. 실험에 사용된 Raman Spectroscopy는 1800 grooves/mm의 격자를 가지고 있다. 785nm excitation은 다이오드 레이저, 633nm excitation에서는 헬륨네온 레이저가 사용되었다. 실험에 사용된 레이저의 power 및 spot 직경은 각각 20mW, 1~2 μm이다.

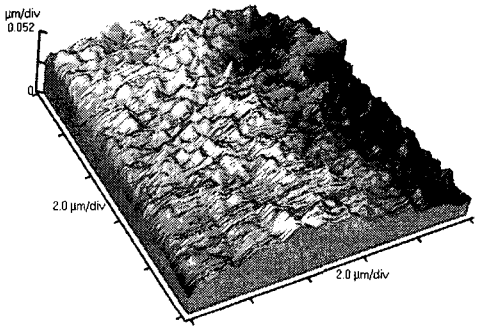
2.2 볼 밀링

본 실험에서는 HiPco 방법으로 제조된 SWNT (Carbon Nanotechnology Inc., #P0279)를 사용하였다. 제조된 HiPco SWNT의 직경은 0.6~1.3nm이고 길이는 평균 0.9 μm이다. 볼 밀링은 직경이 45mm이고 길이가 100mm인 원통형 유리병 안에 분말형 SWNT 100mg과 직경 1mm의 세라믹 볼 90g을 함께 넣고 150rpm으로 48시간동안 수행되었다.

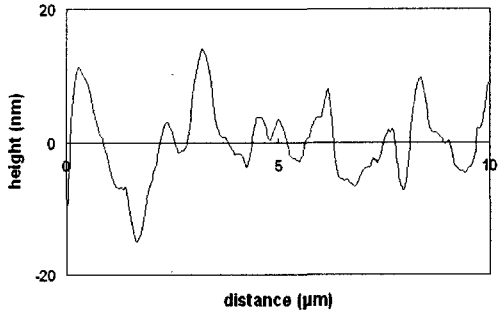
Fig. 2(a)는 볼 밀링 시 사용된 볼 표면의AFM 이미지(10 μm X 10 μm)를 보여주고 있으며 Fig. 2(b)는 볼 표면에서 얻은 스캔 거리에 따른 측정 높이를 보여주는 AFM 이미지다. 세라믹 볼의 높이 데이터를 이용하여 볼의 조도(R_a=4.50nm)를 측정하였다. 볼 조도(R_a) 계산은 다음 식을 이용하였다.

$$R_a = \frac{\int_0^l |h(x)|dx}{l} \qquad (3)$$

여기서, l은 스캔한 길이, $h(x)$은 스캔한 곳의 높이가 된다.



(a)



(b)

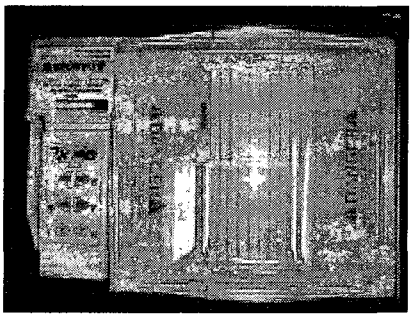
Fig. 2 (a) A 3-D surface image of the zirconia ball, with a diameter of 1mm, measured using AFM (b) A 2-D surface image of the zirconia ball, with a diameter of 1mm, measured using AFM

볼 밀링 처리후, 대부분의 SWNT는 볼의 표면에 달라붙게 된다. 따라서, 볼 표면으로부터 SWNT를 채취하고 분산시키기 위하여 DI Water, Sodium Cholate와 섞어 540 W, 20 Khz 에서 20분간 초음파 처리를 수행하였다. 이후, 볼을 제거한 상태에서 10분간 추가로 초음파를 가하였다. 마지막으로 15분간 16110g로 원심분리한 후 부유물(Decant)을 수집하였다. 또한 볼 밀링 과정 없이 30분 간의 초음파 과정과 원심분리 과정을 수행하여 얻어진 부유물을 비교 샘플로 준비하였다.

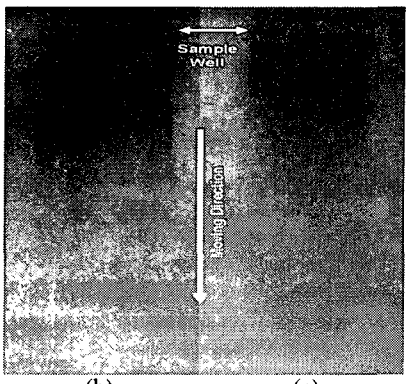
2.3 Gel Electrophoresis

액상 안에서 분산된 SWNT는 TAE Buffer 0.5X 안에 담겨있는 50×65mm의 1.5% Agarose Gel에 각각 100 μl씩 담았다. 그 후, DC 100V로 20분간 전기영동을 실시하였다. 전기영동실험은 전하를 띈

입자 (음이온 계면활성제로 코팅된 SWNT)가 전기장 하에서 이동하는 메커니즘을 이용한 실험 방법이다. 여기서 Gel은 시료를 분자량에 따라 분리하기 위한 위한 체(Sieve)의 역할을 한다. 이를 위한 Gel 내부의 구멍크기(Pore size)는 Agarose의 농도에 의하여 결정된다. 일반적으로 1.5% Agarose Gel은 대략 60nm에서 1.2 μm의 분자들을 분리하는데 사용된다.[13]



(a)



(b) (c)

Fig. 3 (a) Gel electrophoresis system (b) The material ultrasonicated for 30 minutes as a control (c) The material ball milled for 48 hours and additionally ultrasonicated for 30 minutes

Fig. 3(a)는 전기영동장치를 보여주고 있으며, Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)는 볼 밀링 과정 없이 30분 동안 초음파를 가한 SWNT와 48시간 볼 밀링 후 추가로 30분간 초음파를 가한 SWNT의 전기영동결과로서 각각 Gel안에서 이동한 모습을 보여주고 있다. 아가로즈 젤을 이용하여 전기영동을 수행하면 대전된 입자는 전기장의 영향을 받아 크기의 함수로 이동하게 된다. 탄소나노튜브는 음극으로 대전된 Cholate 에 의해 코팅되어 있으므로 전기장을 이용하여 이동시킬 수 있다. Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)에서는 윗부분에 음극을, 아래부분에는 양극의 전기장을 가하였으므로 나노튜브는 위에서 아래 방향으로 이동하게 된다. 이 과정에서 크기가 작은 나노튜브일수록 이동 저항을 적게 받아 더욱 빠른 속도로 이동하게 된다. Sample Well 부근의 진한 부분에서는 비교적 크기가 큰 SWNT가, 반대로 Sample Well에서 멀리 떨어진 곳에는 작은 SWNT가 분포해 있음을 예상할 수 있다.

전기영동을 마친 Gel은Laser Excitation 633nm에서 라만 측정을 하였다. 측정은 sample well을 기준으로 전기영동으로 인해 생긴 SWNT 띠의 끝부분까지 5mm 간격으로 실시하였다.

3. 결 과

3.1 Sonication을 이용한 선행 연구 결과

초음파 처리를 이용하여 나노튜브를 절단한 뒤, 전기영동을 수행하면서 이동하는 나노튜브의 길이를 측정하였다[11]. 원래의 시작점으로부터 4.5 cm 떨어진 곳에서 전기장의 영향을 받아서 이동하는 나노튜브를 5분 간격으로 채취한 뒤 AFM으로 길이를 측정한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 초음파에 의해 짧게 잘려진 SWNT일 수록 같은 거리의 Gel을 빠르게 통과하였다.

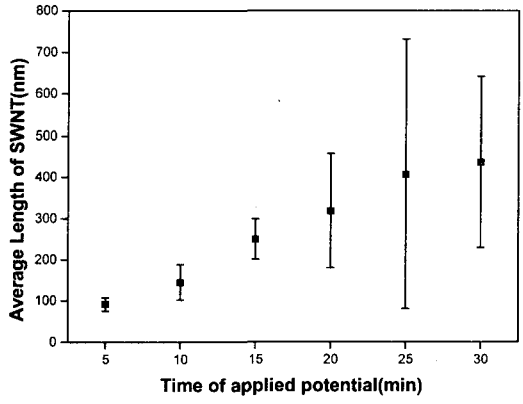


Fig. 4 Average lengths and standard deviations of nanotubes measured by AFM

전기영동한 SWNT에 대해 라만 측정을 한 결과는 Fig. 5와 같다.[11] Fig. 5(a)는 초음파 수행 및 전기영동 한 후 라만 측정을 한 결과로서 거리에 따라 지름에 따른 SWNT의 분리가 이루어졌음을 보여주고 있다. 그리고 직경이 가장 큰 (9,7) SWNT(직경 1.10nm)의 RBM 신호가 가장 먼 곳에서 관찰되었으며, 그 다음으로 큰 직경을 가진 (10,5) (직경 1.05nm), 가장 작은 직경을 갖는 (12,1) (직경 0.99nm) 순으로 RBM 신호가 측정 되었다.[11]

Fig. 5(b)는 Sonication을 10분만 수행한 비교 샘플의 결과이다. 10 분간의 초음파 과정은 나노튜브들을 지름의 함수로 절단하지 않았음을 알 수 있다. 또한, HiPco 방법으로 제작된 나노튜브는 직경이 다르다하더라도 동일한 길이 분포를 가지고 있음을 보여준다.

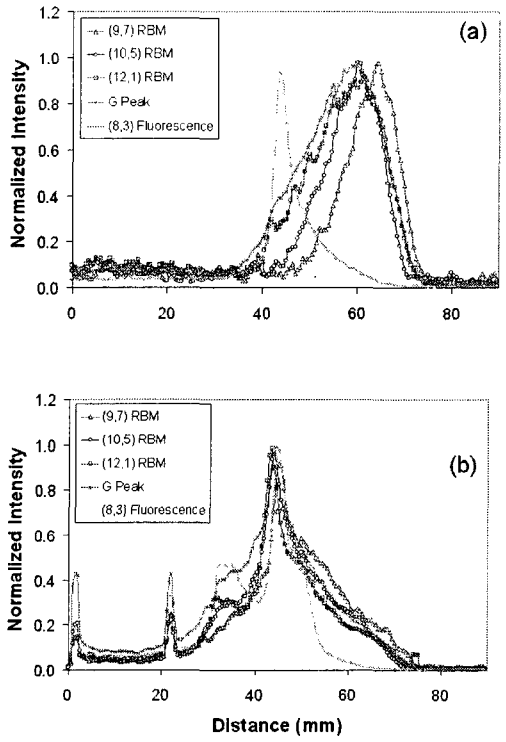


Fig. 5 (a) RBM profiles of SWNT sonicated for 10h (b) RBM profiles of SWNT sonicated for 10min. Reproduced from Ref. (11)

3.2 볼 밀링 수행 결과

볼 밀링에 의해 절단 과정을 거친 후 SWNT를 전기 영동한 모습은 Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)에 나타나 있다. 초기 시작점으로부터 길게 SWNT 띠가 관찰되는 것으로 보아 크기에 따른 분리가 잘 이루어졌음을 예측할 수 있다. 또한 전기영동 시 볼 밀링된 SWNT의 이동성이 비교 샘플 SWNT의 이동성보다 빠르다는 것을 관찰할 수 있었다.

Gel안에서 전기영동에 의한 물질의 이동성 (μ)는 분자의 전하량(q)과 마찰 계수(f)의 관계식($\mu = q/f$)으로 표현된다. 따라서 cholate에 의해 둘러싸인 나노튜브들의 전하량이 일정하다고 가정하면 이동하는 물질의 크기가 작을수록 Gel 안에서 빠르게 이동하게 된다. 또한 SWNT의 분자 크기를 결정하는 주요 인자가 SWNT의 길이임을 감안할 때 볼 밀링된 SWNT가 컨트롤 SWNT보다 길이가 더 짧다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7은 Agarose Gel에서 이동한 나노튜브의 RBM(Radial Breathing Mode) 라만 스펙트럼 비교 결과를 보여주고 있다.

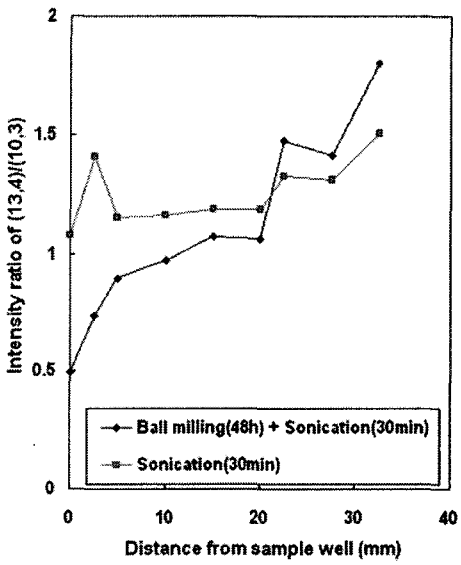


Fig. 6 The intensity ratio of two peaks, (13,4)/(10,3), in the radial breathing mode regions is shown as a function of distance from the sample well

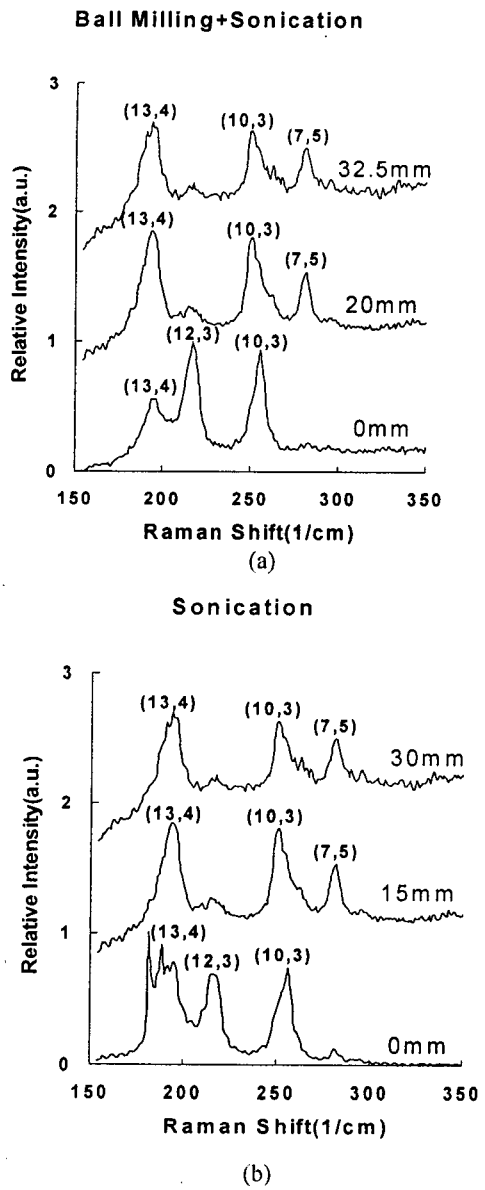


Fig. 7 Raman spectra after gel electrophoresis (a) Raman spectra of radial breathing mode regions of nanotubes ball milled for 48 hours and additionally ultrasonicated for 30minites, taken 0mm, 20mm, 32.5mm from the sample well (b) Raman spectra of nanotubes ultra-sonicated for 30 minutes, taken 0mm, 15mm, 30mm from the sample well

Fig. 6는 초음파 처리만 수행한 비교 샘플과 볼 밀링 이후 초음파 처리를 수행한 샘플에 대하여 (13,4)와 (10,3)의 라만 intensity 비((13,4)/(10,3)) 변화를 나타내고 있다. 여기서(13,4)와 (10,3) 나노튜브의 직경은 각각 1.205nm, 0.913nm이다. 따라서, intensity 비가 커질수록 큰 직경의 나노튜브 양이 상대적으로 증가됨을 알 수 있다. 볼 밀링 된 샘플의 경우 sample well로 멀리 이동함에 따라 intensity 비가 증가함을 명확히 알 수 있는 반면, 비교 샘플의 경우 측정 위치에 따른 intensity 비의 변화는 크지 않았다.

Fig. 7(a)는 48시간 볼 밀링 이후 30분 간 초음파 처리한 나노튜브에 대하여 sample well로부터 0mm, 20mm, 32.5mm 떨어진 곳에서 측정한 RBM 신호들을 나타내고 있으며 (13,4)/(10,3)의 intensity 비의 변화를 명확히 관찰할 수 있다. Fig. 3에서 보듯이, 전기영동 시 볼 밀링과정을 수행한 나노 튜브가 비교 샘플보다 멀리 이동하는 결과를 통하여 볼 밀링과정에서 나노튜브가 짧게 잘려지는 것을 예상할 수 있다.

Fig. 7(b)는 단지 30분 초음파 처리한 나노튜브(control sample)에 대하여 0mm, 15mm, 30mm 떨어진 곳에서 RBM 신호를 측정한 것이며 라만 peak의 intenstity 비의 변화가 크지 않음을 관측할 수 있다. 30분간의 초음파 처리 과정은 직경 크기에 따른 나노튜브의 파괴를 유발하지 않으므로 위치에 따른 나노튜브의 직경변화는 일어나지 않았다. 그러므로 48시간의 볼 밀링 과정이 볼 밀링된 샘플의 intensity 비를 증가시킨 주요 원인인 것으로 유추할 있다.

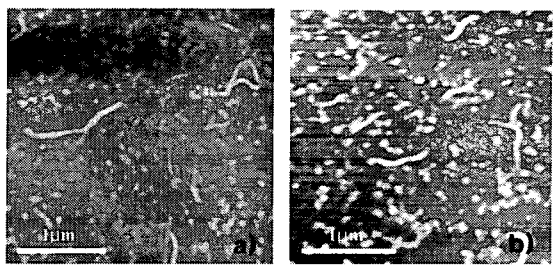


Fig. 8 AFM images of SWNT taken (a) 5mm, (b) 20mm from the sample well

Fig. 8은 볼 밀링한 SWNT에 대해 전기영동을 수행한 후, 초기 시작점으로부터 각각 5mm, 20mm 떨어진 곳의 SWNT를 AFM을 이용하여 측정한 결과이다. Agarose gel extraction kit (Intron Biotechnology)를 이용하여 Gel 을 녹인 뒤 AFM 측정을 수행하였다. Fig. 8에서 보듯이 용해된 gel 에 의하여 구형 입자들이 많이 발생되었음을 알 수 있다. 하지만, 길이에 따른 나노튜브의 분리는 명확히 알 수 있다. Fig. 8(b)에서 보듯이 초기 시작점으로부터 멀리 떨어진 곳에서 짧은 SWNT가 관찰되었다. 이러한 길이에 따른 분포 경향은 10시간 동안 초음파 처리만을 이용하여 나노튜브를 절단한 경우 (Fig. 4)와 일치한다.

볼 밀링을 수행하여 나노튜브를 절단하고 전기영동을 통하여 길이에 따라 분류를 수행한 결과는, Heller 등이 10시간 초음파 처리한 나노튜브를 전기영동 및 column chromatography 과정들을 수행하여 분류한 실험 결과와 유사하였다.[11] 다시 말해, 나노튜브의 직경이 클수록 튜브의 길이가 짧게 절단된다는 것이다.

초음파 처리에 의한 나노튜브의 절단 및 전기영동에 의한 크기에 따른 나노튜브 분류 연구에서는 파괴 메커니즘이 명확히 규명되지 않았다.[11] 지름이 큰 나노튜브가 더 짧게 절단되는 것은 화학적 이론과는 상반되는 결과이다. Pyramidalization 또는 π-orbital misalignment에 의해 야기되는 응력은 지름이 작은 나노튜브에서의 안정성(stability)를 감소시키게 된다. Laser ablation 방법으로 제작된 탄소나노튜브에서는 지름이 큰 나노튜브일수록 defect가 증가함이 보고된 바 있다.[14] 따라서, 이러한 원인에 의해 HipCo 튜브에서도 지름이 큰 나노튜브가 더 짧게 부서지는 것으로 추측되었다.[11] 본 실험에서 볼 밀링에 의해 부서진 나노튜브 역시 지름이 큰 나노튜브가 더욱 짧게 부서지는 경향이 관측되었다. 볼 밀링 및 초음파 처리를 통한 나노튜브 파괴 메커니즘이 본 연구진에 의해 계속해서 연구되고 있다.

4. 결론

본 실험에서는 단일벽 탄소나노튜브를 볼 밀링 방법에 의해 절단한 뒤, 계면 활성제와 초음파를 이용하여 각각의 나노튜브로 수용액 상에서 분산시켰다. 또한, 전기 영동 방법을 이용하여 절단된 나노 튜브를 길이에 따라 분리하였다. 그 결과, 지름이 큰 나노튜브가 더욱 더 짧게 잘려서 gel안에서 상대적으로 빠른 속도로 이동함을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과는 장시간 동안 초음파만을 이용하여 절단된 나노튜브와 동일한 경향을 보여준다.

후 기

본 논문은 한국과학재단 산하 성균관대학교 산업설비 안정성 평가 연구센터와 과학기술부 주관하의 21세기 프론티어 연구개발 산업의 일환인 나노메카트로닉스 기술개발사업단의 연구비 지원(05K1401-00410)으로 이루어진 것이며, 본 연구에서 사용된 라만 분광기(Raman spectroscopy)의 사용을 허락해 주신 성균관대학교 CNNC 이영희 교수께 감사의 뜻을 표합니다. 그리고 볼 밀링 기기를 사용케 해주신 성균관대학교 재료공학과 유지범 교수께도 아울러 감사드립니다.

참고문헌

1. Baik, S., Usrey, M., Rotkina, L., Strano, M., "Using the Selective Functionalization of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes to Control Dielectrophoretic Mobility," J. Phys. Chem. B., Vol. 108, pp.15560-15564, 2004.
2. Han, C. S., Lee, E. S., "Assembly and Patterning of Carbon Nanotube," J of the KSPE, Vol. 22, No. 2, pp. 16 - 22, 2005.
3. Zhan, G. D., Kuntz, J.D., Wan, J., Mukherjee, A. K., "Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites," Nature Materials, Vol. 2, pp. 38-42, 2003.
4. Paul, W. B., Baik, S., Heller, D., Strano, M. S., "Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes," Nature Materials, Vol. 14, pp. 86-92, 2005.
5. Liu, J., Rinzler, A. G, Dai, H., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P. J., "Fullerene pipes," Science, Vol. 280, pp. 1253-1256, 1998.
6. Gu, Z., Peng, H., Hauge, R. H., Smalley, R. E., Margrave, J. L., "Cutting single-wall carbon

nanotubes through fluorination," Nano Lett., Vol. 2, pp. 1009-13, 2002.

7. Pierard, N., Fonseca, A., Colomer, J. F., Bossuot, C, Benoit, J. M., Tendeloo, G. V., "Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes," Carbon, Vol. 42, pp. 1691-97, 2004.
8. Zoltan, K. Ji Z., Krisztian, N., Dora, M., Imre, K., "End morphology of bll milled carbon nanotubes," Carbon, Vol. 42, pp. 2001-08, 2004.
9. Zhendong, T., Haoran, G., Ke, Y., Zhongxi, Y., Yingzi, W., "Effects of high-energy ball milling on the morphology and the field emission property of multy-walled carbon nanotubes," Materials Lett., Vol. 58, pp. 3410-13, 2004.
10. Lustig, S. R., Boyes, E. D., French, R. H., Gierke, T. D., Harmer, M. A., Hietpas, P. B., "Lithographically cut single-walled carbon nanotubes: Controlling length distribution and introducing end-group functionality," Nano Lett., Vol. 3, pp.1007-12, 2003.
11. Heller, D. A., Mayrhofer, R. M., Baik, S., Grinkova, Y. V., Usrey, M. L., Strano, M. S., "Concomitant length and diameter separation of single-walled carbon nanotubes," J. Am. Chem. Soc. Vol. 126, pp.14567-73, 2004.
12. Dresselhaus, M. S, Dresselhaus, G., Jorio, A., Filho, A. G. S., Saito, R., "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes," Carbon, Vol. 40, pp.2043-61, 2002.
13. Jung, B. G., Kang, H. G., Yang, B. S., Lee, J. J., Joo, S. I., "Diagnositics of Molecular & Cytogenetics : Concepts and Applications," Hyun-Moon Sa, pp.162-71, 2002.
14. Zhang, Y., Iijima, S., "Microscopic structure of as-grown single-wall carbon nanotubes by laser ablation," Philos Mag. Lett., Vol. 78, pp. 139-144, 1998.