

DÜŞÜK MALİYETLİ BİR RAMAN SPEKTROMETRESİNİN KARBON NANOTÜP ANALİZİ İÇİN MODİFİKASYONU

İbrahim MUTLAY¹, Furkan SOYSAL², Burhanettin ÇİÇEK³

ÖZET: Düşük maliyetli bir Raman cihazı karbon nanotüp analizi gerçekleştirmek amacıyla modifiye edilmiş ve geliştirilen sistemle nanotüp spektrumları başarı ile ölçülmüştür. Ancak, geleneksel ve kapsamlı Raman mikroskoplarına kıyasla, nanotüp örneklerinin uygun substratlar üzerine ince filmler halinde kaplanmış olması gerektiği bulunmuştur. Su ve dimetilformamid (DMF) gibi dispersiyon ortamları ile sodyum dodesil sülfat (SDS) ve Triton X-100 gibi yüzey aktif maddeler nanotüp dispersiyonunun kararlılığına etkileri açısından incelenmiştir. Ayrıca, filmin hazırlanacağı yüzey malzemesinin film homojenliği ve spektrum tekrarlanabilirliği açısından oldukça kritik olduğu gösterilmiştir. En iyi filmler Triton X-100 ile hazırlanan dispersiyonların Sn substratlar üzerine damlatılması ile elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Raman Spektrometresi, Karbon nanotüp, Dispersiyon

MODIFICATION OF A LOW COST RAMAN SPECTROMETER FOR CARBON NANOTUBE ANALYSIS

ABSTRACT: A low cost Raman device was modified and utilized successfully for the carbon nanotube analysis. However, as opposed to traditional comprehensive Raman microscopes, samples were found to be coated as thin films on certain substrates. The effect of dispersing media, such as water and dimethylformamide (DMF) and the effect of surfactants such as sodium dodecyl sulfate (SDS) and Triton X-100 on the dispersion stability were tested. Substrate material on which the dispersion was dried, was demonstrated to be crucial in terms of the film homogeneity and spectrum repeatability. The highest quality films were obtained on Sn substrates and Triton X-100 was the most appropriate surfactant.

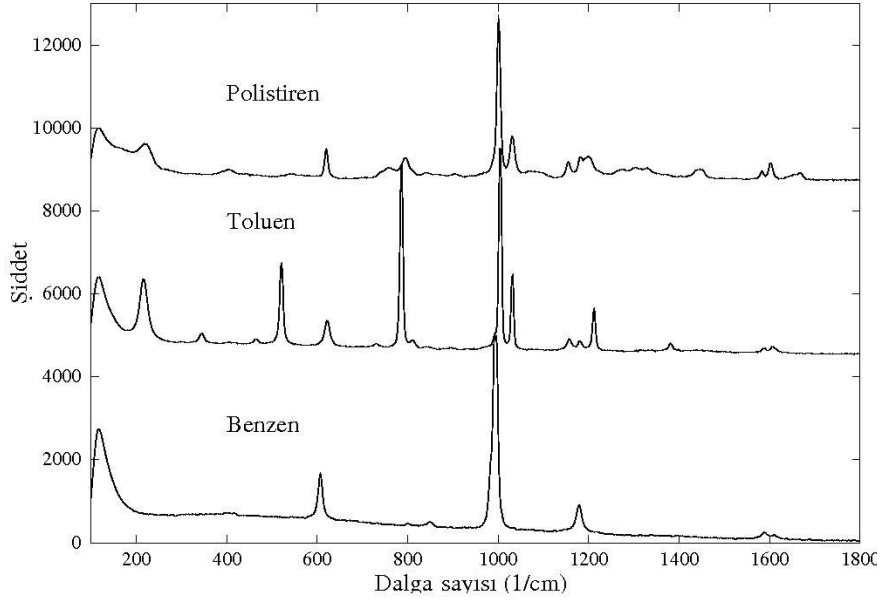
Keywords: Raman Spectrometer, Carbon Nanotube, Dispersion

^{1,2,3} Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100 Tandoğan/ANKARA

I. GİRİŞ

Raman spektroskopisinin kuramsal temelleri 1930'lu yıllarda atılmış [1], ancak zayıf Raman sinyalinin yakalayabilmek için gerekli donanımlar, lazer teknolojisi, örneğin lazer altında floresans etki göstermesi ve/veya bozunması gibi sorunlar sebebiyle bu tekniğin yaygınlaşması için günümüze kadar çalışmalar süregelmiştir [1,2,3]. Yakın geçmişte ise holografik çentik filtreleri ve CCD gibi teknolojiler, sözü edilen sorunların çözümünde önemli rol oynamış ve çok düşük maliyetli Raman cihazlarının üretilmesi ile de yöntem, birçok farklı alanda uygulanır hale gelmiştir [3]. Raman spektroskopisinde, örnek ön hazırlığının çok basit olması, özel örnek hücrelerine gereksinim duyulmaması, sulu çözeltilerde de çalışabilmesi, IR spektroskopisine göre daha “temiz” spektrumlar elde edilmesi [1,4,5] ve endüstriyel uygulamalara yönelik olarak malzeme özelliklerinin izlenebilmesi [3] kullanıcı sayısının hızla artmasına yol açmaktadır. Söz konusu cihazlar, basit yapılarına rağmen ölçümlerde yüksek performans göstermektedir. Şekil 1’de verilen spektrumlar bu çalışmada kullanılan Raman cihazı ile elde edilmiştir ve geleneksel kapsamlı Raman mikroskopları ile alınan spektrumlarla karşılaştırılabilecek özelliktedir.

Bu çalışmada, son yıllarda oldukça ilgi çekici bir konu haline gelen karbon nanotüplerin düşük maliyetli bir Raman spektroskopisi ile analizi incelenmiştir. Karbon nanotüpler, grafit katmanlarının içi boş silindir veya boru şeklini almış hali olarak tanımlanabilir (Şekil 2). Bu silindirlerin çapları nanometre, boyları ise mikrometre mertebesindedir [6]. Nanotüpler, söz konusu grafen levhasının silindirdeki yerleşimi ve silindiri oluşturan katman sayısı bakımından farklı türlerde olabilir. Nanotüpler, tek bir grafen duvardan oluşması halinde tek duvarlı nanotüp (TDNT), birden fazla katmandan oluşması halinde ise çok duvarlı nanotüp (ÇDNT) adını alır. Grafen levhanın nanotüp eksenindeki yönlenmesine göre ise zigzag, koltuk veya kiral nanotüpler oluşur. Karbon nanotüplerin yapısal özellikleri (n,m) tamsayı ikilisi ile tanımlanır.

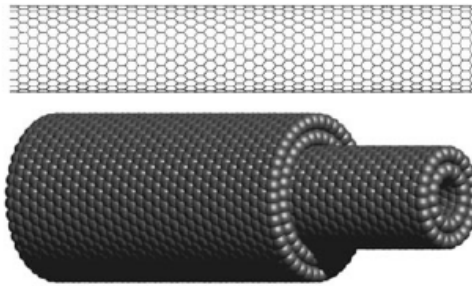


Şekil 1. Benzen, toluen ve polistirenin Raman spektrumları.

Bu tamsayıların bilinmesi ile kristal yapısı, simetri ve nanotüp cinsi kolayca belirlenmektedir. Her bir (n,m) ikilisine karşılık gelen TDNT çapı (d_t) aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$d_t = a_{CC} \sqrt{3} \frac{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}$$

Burada a_{CC} karbon-karbon bağ uzunluğu olup grafitte 0,142 nm alınabilir [6]. Karbon nanotüpler kristal yapısına bağlı olarak iletken ya da yarıiletken davranış göstermektedirler [7]. Bu elektronik davranış (n,m) ikilisi yardımı ile kestirilebilir. Eğer $n - m$ farkı üçe tam bölünebiliyorsa nanotüp iletken, aksi takdirde ise yarıiletkendir [8].



Şekil 2. Tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüp gösterimi.

Karbon nanotüplerin Raman spektrumunda yedi ayrı bant gözlenebilmekle beraber [6] bunlardan üçü, nanotüp yapısının belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu bantlardan birincisi nanotüpteki karbon atomlarının radyal doğrultuda yaptığı titreşimlerden kaynaklanan ve 100-500 cm^{-1} aralığında [6,9], özellikle de 300 cm^{-1} altı bölgede ortaya çıkan radyal soluklanma modu RBM'dir [10]. Çeşitli korelasyonlar yardımı ile RBM frekansından nanotüplere ait çap tayini yapmak mümkündür [6]. TDNT türünden bir nanotüp için çap-RBM ilişkisi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir [6,9,11].

$$\omega_{RBM} = \frac{C_1}{d_t} + C_2$$

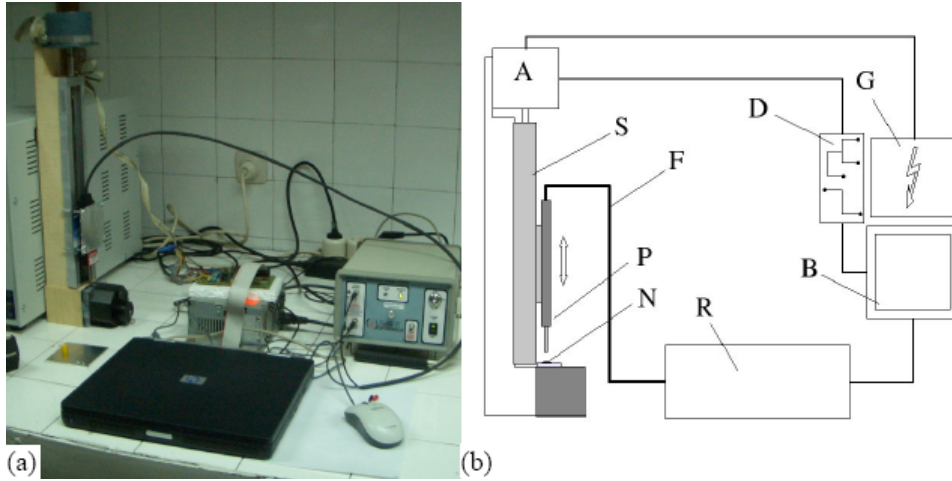
Burada, ω_{RBM} RBM frekansı, C_1 orantı katsayısı ve d_t nanotüp çapıdır. C_2 ise TDNT demetlerinden kaynaklanan frekans kayması olup izole nanotüplerde sıfıra eşit alınabilir [9]. Raman spektrumunda RBM bantlarının gözlenmesi, örnekte nanotüp varlığının kesin kanıtı olarak değerlendirilmektedir [6,12]. Diğer önemli bir spektral bölge, 1250-1450 cm^{-1} bölgesinde gözlenen ve kristal kusurları nedeniyle ortaya çıkan D-bandıdır [13]. Sonuncu tepe ise, grafitik yapıya karşılık gelen [14], 1400-1700 cm^{-1} aralığındaki [10] G-bandıdır. G-bandının en çarpıcı özelliği nanotüplerin metalik/yarıiletken olmasına göre eğrisel şeklinin değişmesidir [6,14].

Literatürde düşük maliyetli Raman spektrometrelerinin karbon nanotüp analizlerinde kullanılabileceğini gösteren herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Geleneksel Raman sistemlerinde toz örnek ile çalışılabilmesine karşılık, gerçekleştirdiğimiz ön denemelerde düşük maliyetli Raman sistemlerinde toz halindeki örnekler ile çalışılmayacağı, anlaşılmış, odaklanmanın gerçekleştirilebilmesi için karbon nanotüplerin ince ve düzgün yüzeyli filmler haline getirilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Karbon nanotüpler, topaklanmaya eğilimli oldukları için dispersiyon kararlılığını artırmak amacıyla çeşitli yüzey aktif maddelerin kullanılması gerekli görülmüştür. Ayrıca, Raman spektrumundaki piklerin şiddeti, filmin bulunduğu yüzeye bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen Raman saçılması, yüzey destekli Raman saçılması (SERS) olarak adlandırılmaktadır [15,16]. Raman sinyallerindeki artmanın büyüklüğü substrat olarak kullanılan yüzeyin dielektrik sabiti ile ilgili olduğu için, düşük absorpsiyon katsayılarına sahip gümüş ve altın en çok tercih edilen substratlar olmuştur [17]. Bu çalışmada düşük maliyetli bir Raman spektroskopisi ile karbon nanotüp analizinde substrat etkisi, dispersiyon ve film hazırlama yöntemleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan düşük maliyetli Raman cihazı, HRC-10HT Raman Analyzer, Enwave Optronics Inc. firmasından tedarik edilmiştir. Şekil 3'te gösterilen cihazın standart konfigürasyonunda 785 nm diyot lazer kullanılmakta ve $250 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında 4.5 cm^{-1} çözünürlükte spektrum elde edilmektedir. Cihazda, dedektör olarak bir doğrusal CCD dizge bulunmaktadır. Bununla birlikte, cihazın karbon nanotüp analizlerinde kullanılabilmesi için lazer kaynağı optik gücünün 40 mW 'ın altında olması gerektiği, daha yüksek güçlerde örneğin yandığı tespit edilmiş ve cihaz satın alınmadan önce bu doğrultuda modifiye ettirilmiştir. Ayrıca, piyasada bulunabilen düşük maliyetli Raman spektrometrelerinin hiç birinde standart konfigürasyondaki spektral aralık RBM bölgesini kapsamadığından, cihaza düşük frekans sınırını 100 cm^{-1} 'e kadar indiren özel bir filtreleme sistemi ilave ettirilerek, RBM pikleri de rahatlıkla gözlenebilir duruma getirilmiştir.

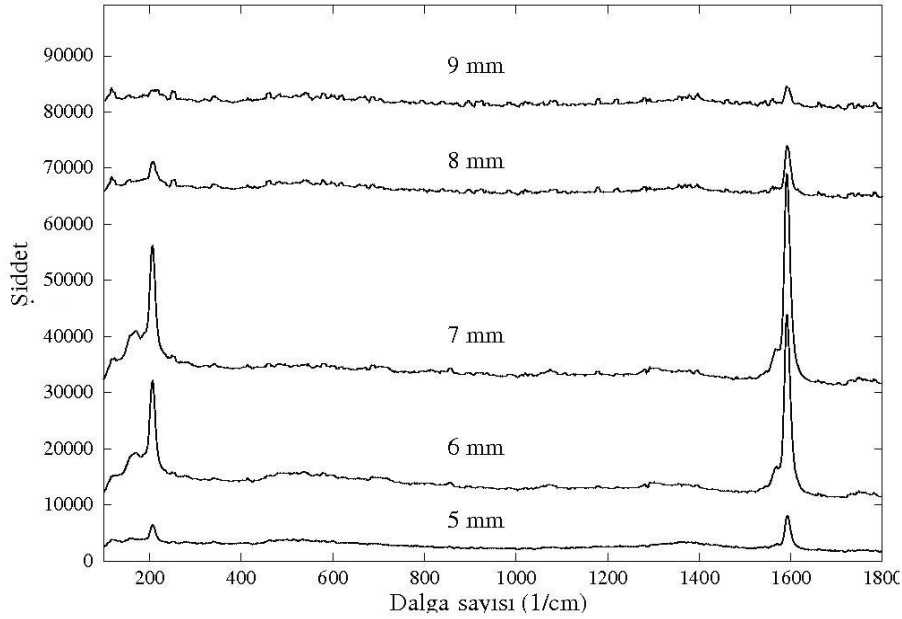
Karbon nanotüplerin analizinde odak uzaklığı oldukça kritik bir önem taşımaktadır. Bu amaca yönelik olarak geliştirdiğimiz hareket mekanizması Şekil 3'te şematik olarak gösterilmiştir. Mikrometre duyarlılığında bir sonsuz vida düzeneğine bilgisayar denetimli bir adım motorunun monte edilmesi sureti ile gerçekleştirilmiş olan hareket sistemi bilgisayarın paralel portu üzerinden kontrol edilmekte ve bu çalışma çerçevesinde hazırlanan yazılım ile yönlendirilmektedir.



Şekil 3. a) Raman sisteminin genel görünümü **b)** Analiz sisteminin şematik yapısı (R: Raman cihazı, B: Bilgisayar, D: Arayüz, G: Güç kaynağı, A: Adım motoru, S: Sonsuz vida düzeneği, F: Fiberoptik kablolar; P: Prob, N: Örnek).

Geliştirilen bu duyarlı hareket düzeneği ile 0,005 mm aralıklarla Raman spektrumları kaydedilerek en uygun odak uzaklığı belirlenebilmektedir. Odak uzaklığı 5-9 mm aralığında, 1 mm'lik adımlarla kaydedilmiş Raman spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi prob – örnek arası uzaklık 5 mm olduğunda karbon nanotüplere ait pikler gürültü seviyesinde kalırken yüksekliğin artması ile pik şiddeti artmış ve belirli bir değerden sonra tekrar azalmaya başlamıştır. Bu çalışmadaki spektrumlar, 7 mm odak uzaklığı ve 40 mW optik lazer gücü ile alınmıştır. Çalışmada kullanılan karbon nanotüpler, metal içeriği kütlece % 1,96 Fe, % 0,01 Mg olarak verilen Elicarb SW kodlu ticari bir üründür ve ayrıca Raman firması tarafından tedarik edilen, referans film olarak adlandırdığımız metal yüzeyine kaplı saf TDNT filmi de kullanılmıştır.

Su, etanol ve dimetilformamid (DMF) olmak üzere üç farklı dispersiyon ortamı uygulanmış ve tüm dispersiyonlara kütlece % 0,25 oranında karbon nanotüp katılmıştır. Dispersiyonlarda anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler olan sırasıyla, sodyum dodesil sülfat (SDS) ve Triton X-100 'ün kütlece % 0, % 0,5, % 1,5, % 2,5 oranları kullanılmıştır. Karışımlar 20 dakika süreyle 70 W'lık sonikasyon uygulandıktan sonra elde edilen dispersiyonlar gümüş, alümina, kalay ve cam substratlara damlatılarak kurumaya bırakılmıştır



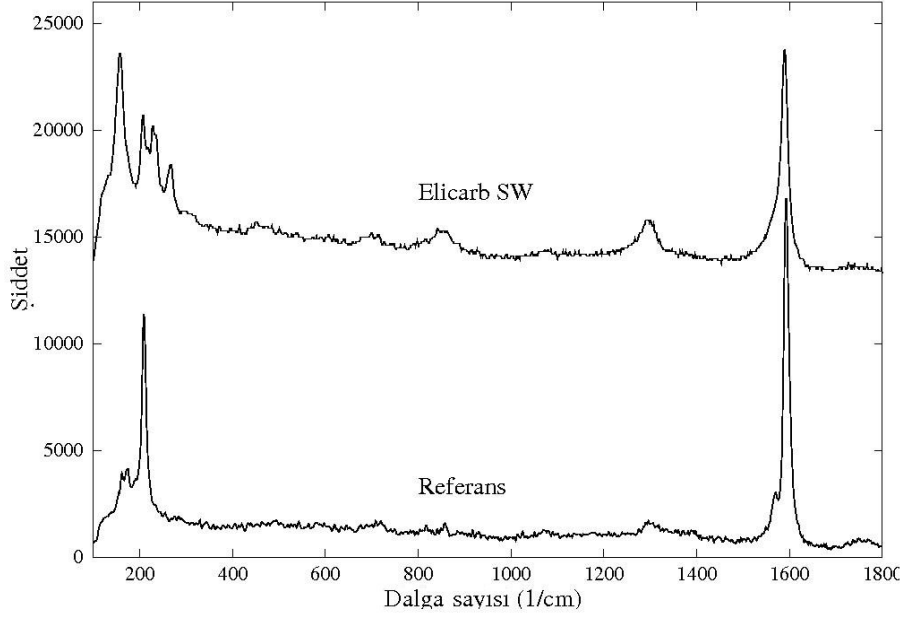
Şekil 4. Odak yüksekliğinin Raman spektrumuna etkisi.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Referans film ile Elicarb örneğinden hazırlanan % 2,5'lik TX-100 dispersiyonunun Sn substrat üzerindeki filminden elde edilen Raman spektrumları Şekil 5'te sunulmuştur. Referans filmde $209,60 \text{ cm}^{-1}$ deki baskın olmak üzere üç ayrı RBM piki gözlenirken Elicarb örneğinde eşdeğer şiddette ve $158,02 \text{ cm}^{-1}$, $206,58 \text{ cm}^{-1}$, $227,65 \text{ cm}^{-1}$ ve $267,99 \text{ cm}^{-1}$ konumlarında dört farklı RBM piki gözlenmiştir. Mevcut frekans aralığı ve nanotüplerin demetler halinde bulunma olasılığı göz önünde tutularak yukarıda verilen eşitliklerde ki C_1 ve C_2 parametreleri için literatürde önerilen değerler kullanıldığında, örneklerdeki nanotüplerin çap değerlerine geçilebilmekte ve ayrıca literatürde verilen tablolanmış değerler kullanılarak da çap bilgisinden (n,m) tam sayılarına erişilebilmektedir [6, 8]. Bu şekilde elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de sunulmuştur. Bu bilgiler ışığında referans filmin hemen tümünün $1,17 \text{ nm}$ çaplı metalik (14,2) nanotüplerden oluştuğu Elicarb örneğinde ise $1,58 \text{ nm}$ çaplı metalik (13,10) nanotüplerin baskın olduğu söylenebilir. Her iki örneğin D-bandlarındaki fark da ilgi çekicidir. Elicarb örneğinde 1300 cm^{-1} civarındaki belirgin bir D-bandı gözlenirken referans filmin D-bandı oldukça küçüktür. Buradan hareketle Elicarb örneğinde daha yüksek oranda safsızlık ve yapısal kusurların bulunduğunu söylemek mümkündür. Raman spektrumlarının alınabilmesi için homojen ve düzgün yüzeyli film elde etmeye yönelik yürütülen çalışmalarda, nanotüp dispersiyonunu hazırlamak için etanol ve DMF gibi farklı çözücüler kullanılmıştır. Ancak bu çözücülerin bazılarında iyi bir dispersiyon elde edilememiş ve hatta sonikasyondan hemen sonra çökmeler başlamış, bazılarında ise dispersiyon uzun süre kalıcı olmasına ve homojen görünmesine rağmen substratlar üzerine damlatılan dispersiyonların kurutulması sonucunda elde edilen filmlerde yüzey bozuklukları, çatlaklar, çeperlerde halkalanma veya merkezde birikme gibi kusurlar gözlenmiştir.

Çizelge 1. Gözlenen nanotüplerin özellikleri.

Örnek	ω_{RBM} cm^{-1}	Çap nm	(n,m)	Tür
Referans film	209,60	1,17	(14,2)	Kiral-Metalik
	174,78	1,42	(18,0)	Zigzag-Metalik
	161,08	1,55	(19,1)	Kiral-Metalik
Elicarb SW	267,99	0,91	(10,3)	Kiral-
	227,65	1,08	(12,3)	Kiral-Metalik
	206,58	1,19	(10,7)	Kiral-Metalik
	158,02	1,58	(13,10)	Kiral-Metalik



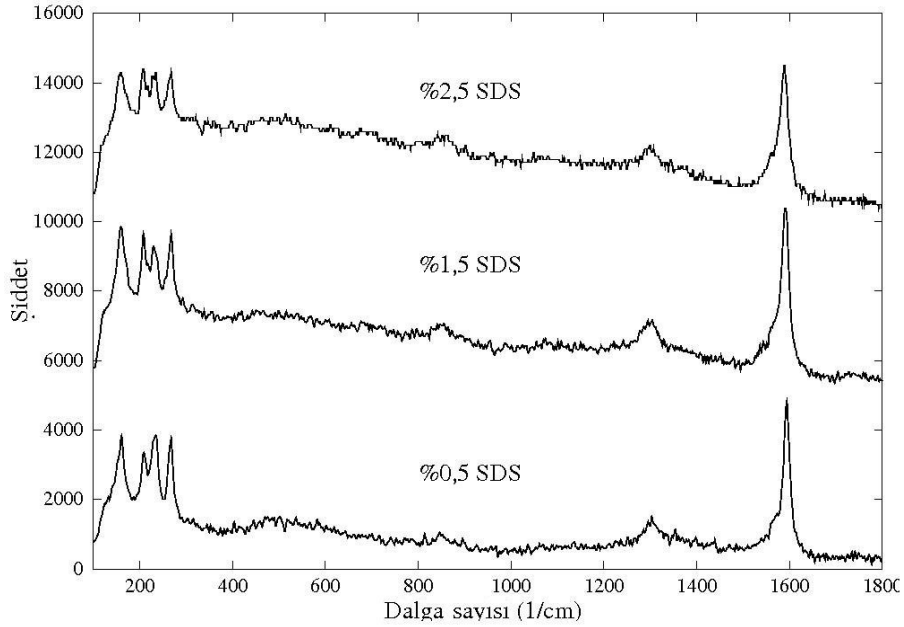
Şekil 5. Çalışılan örneklerin Raman spektrumları.

En kararlı dispersiyonlar ve homojen filmler yüzey aktif maddelerin sulu çözeltileri ile elde edilmiştir. Yüzey aktif madde kullanılmadan saf su ile dispersiyon hazırlamak mümkün olmamış örnekler kısa süre içinde çökmüştür. Triton X-100 ve SDS'nin her ikisi de sulu çözeltilerinde homojen ve kararlı dispersiyonlar oluşturmuştur. Söz konusu yüzey aktif maddeler benzer davranış göstermekle beraber Şekil 6'da görüldüğü gibi SDS ile en iyi spektrumlar % 1,5 ve Şekil 7'de görüldüğü gibi Triton X-100 ile en iyi spektrumlar % 2,5 oranlarında elde edilmiştir. Filmlerin homojenliği açısından bir karşılaştırma yapıldığında Triton X-100 ile hazırlanan dispersiyonlardan daha iyi sonuçlar alındığı rahatlıkla söylenebilir. Buna karşın DMF ve etanol ortamında yüzey aktif madde varlığında dahi nanotüpler hızla topaklanarak çökme eğilimi göstermiştir. Yüzey aktif maddeler ile hazırlanmış filmlerde daha iyi spektrumların gözlenmesi dispersiyonların koloidal davranışı ile ilgilidir. Yüzey aktif maddeli dispersiyon damlaları substratlar üzerinde siyah bir sıvı halinde yayılırken organik çözücü dispersiyonlarında nanotüpler saydam bir sıvı içerisindeki topaklanmış kütleler halindedir. Karbon nanotüplere ait yüksek şiddette Raman piklerinin eldesine yönelik olarak farklı substratların etkisi incelenmiş ve elde edilen spektrum örnekleri Şekil 8'de verilmiştir.

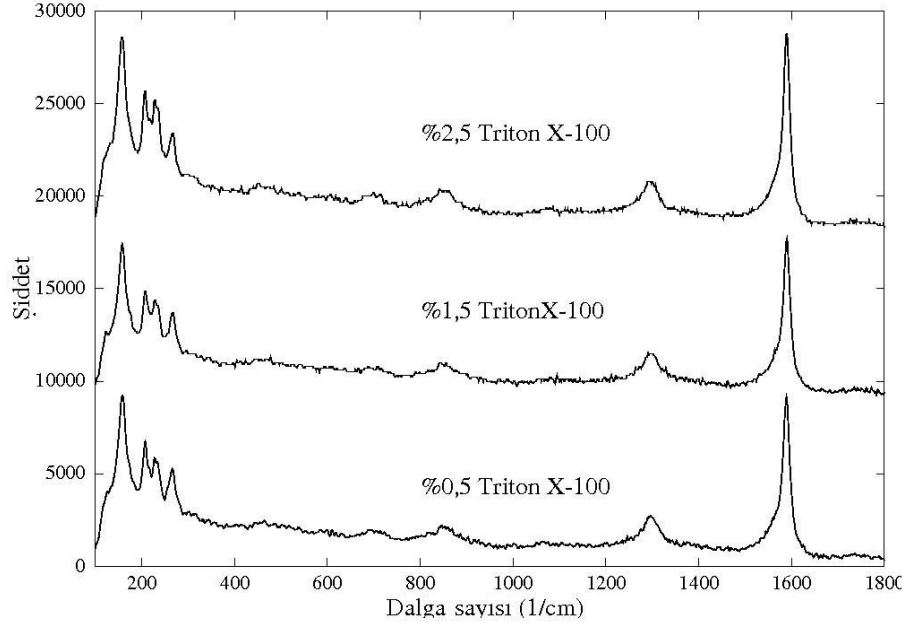
SiO₂ substrat üzerinde kurutulan filmlerden elde edilen spektrumlar, diğer substratlara göre oldukça düşük nitelikte olup kabul edilemeyecek mertebede parçalı ve düzensiz bir dağılım göstermiştir. Al₂O₃ substratlardaki filmler ise tekrarlanabilir olmaktan uzak farklılıklar göstermişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda spektral şiddet ve tekrarlanabilirlik açısından en uygun substratların Ag ve Sn olduğu bulunmuştur. Gözlenen etkiye SERS olgusunun da katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

IV. SONUÇ

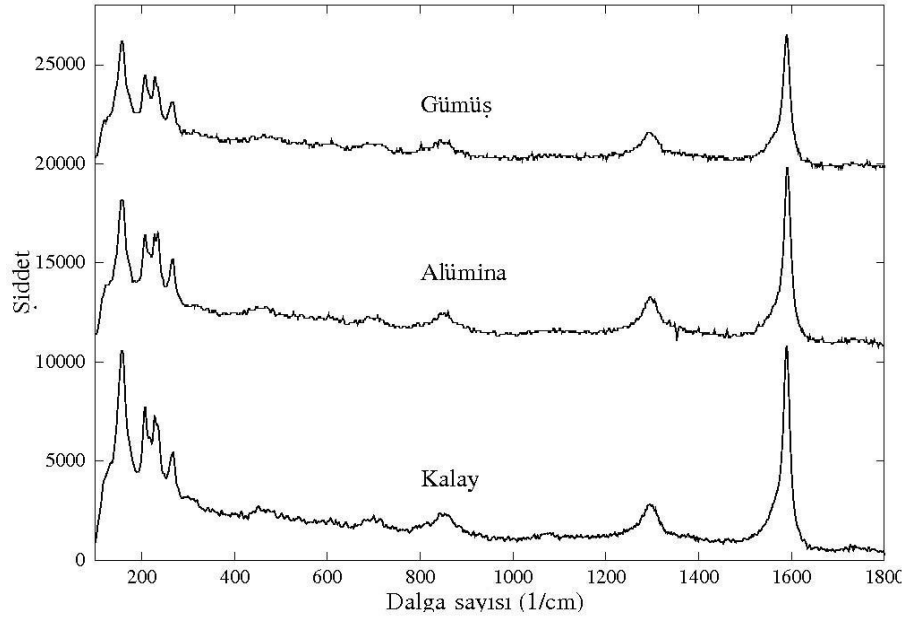
Dispersiyon ve substrat seçimi, örnek filminin niteliklerini ve çevre ile olan etkileşimini belirlemesi bakımından önemlidir. Sıradan bir Raman spektroskopisi çalışmasında örnek hazırlama süreci belirleyici aşama olmasa da nanotüp çalışmalarında örnek morfolojisi



Şekil 6. SDS dispersiyonlarından elde edilen filmlerin Raman spektrumları.



Şekil 7. Triton X-100 dispersiyonlarından elde edilen filmlerin Raman spektrumları.



Şekil 8. Triton X-100 dispersiyonlarından farklı substratlar üzerinde elde edilen filmlerin Raman spektrumları.

sonuçlar üzerine önemli etkilerde bulunmaktadır. Bu çalışmada düşük maliyetli bir Raman spektrometresi üzerinde karbon nanotüp analizine yönelik modifikasyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sistem söz konusu analizler için başarı ile kullanılmıştır. En uygun sonuçlar kütlece % 2,5 Triton X-100 yüzey aktif maddesi ile hazırlanmış dipersiyonun Sn substrat üzerindeki filmlerinden elde edilmiştir.

V. TEŞEKKÜR

Bu çalışma TUBİTAK tarafından (MAG-104M363) desteklenmiştir. Ayrıca yazarlar düşük maliyetli Raman cihazının, çalışmanın amacına yönelik tasarım ve modifikasyonlarındaki yardım ve önerileri için Enwave Optonics Inc. ABD, firmasından Eric Wu'ya teşekkür ederler.

VI. KAYNAKLAR

- [1] D.A. Skoog, F.J. Foller, T.A. Nieman, “*Enstrümantal Analiz İlkeleri*,” Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
- [2] F. Adar, G. leBourdon, J. Reffner, A. Whitney, “FT-IR and Raman microscopy on a united platform”, *Spectroscopy*, Vol.18, No.2, pp. 34-40, 2000.
- [3] W.H. Weber, “Raman scattering becomes more accesible”, *The Industrial Physicist*, Vol.6, No.5, pp. 12-14, 2000.
- [4] A.G. Ryder, G.M. O'Connor, T.J. Glynn, “Quantitative analysis of cocaine in solid mixtures using Raman spectroscopy and chemometric methods”, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol.31, No.3, pp. 221-227, 2000.
- [5] J.H. Giles, D.A. Gilmore, M.B. Denton, “Quantitative analysis using Raman spectroscopy without spectral standartization”, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol.30, No.9, pp. 767-771, 1999.
- [6] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes”, *Physics Reports*, Vol.409, No.2, pp. 47-99, 2005.
- [7] P. Chen, J. Lin, K.L. Tan, “Carbon Nanotubes: A Future Material of Life”, *IUBMB Life*, Vol.49, No.2, pp. 105-108, 2000.

- [8] M.L. Cohen, "Nanotubes, nanoscience, and nanotechnology", *Materials Science and Engineering C*, Vol.15, No.1-2, pp. 1-11, 2001
- [9] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering", *New Journal of Physics*, Vol.5, No.1, pp. 139.1-139.17, 2003.
- [10] L. Alvarez, A. Righi, S. Rols, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, E. Munoz, W.K. Maser, A.M. Banito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, "Diameter dependence of Raman intensities for single-wall carbon nanotubes" *Physical Review B*, Vol.63, No.15, pp. 153401-1–153401-4, 2001.
- [11] A. Kukovecz, Ch. Kramberger, V. Georgakilas, M. Prato, H. Kuzmany, "A detailed Raman study in thin single-wall carbon nanotubes prepared by the HiPCO process", *The European Physical Journal B*, Vol.28, No.2, pp. 223-230, 2002.
- [12] W. Qian, T. Liu, F. Wei, H. Yuan, "Quantitative Raman characterization of the mixed samples of the single and multi-wall carbon nanotubes", *Carbon*, Vol.41, No.9, pp. 1851-1864, 2003.
- [13] A.C. Dillon, P.A. Parilla, J.L. Alleman, T. Gennet, K.M. Jones, M.J. Heben, "Systematic inclusion of defects in pure carbon single-wall nanotubes and their effect on the Raman D-band", *Chemical Physics Letters*, Vol.401, No.4-6, pp. 522-528, 2005.
- [14] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes", *Carbon*, Vol.40, No.12, pp. 2043-2061, 2002.
- [15] K. Kneipp, H. Kneipp, M.S. Dresselhaus, S. Lefrant, "Surface-enhanced Raman scattering on single-wall carbon nanotubes", *Philosophical Transactions of The Royal Society A – Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, Vol.362, No.1824, pp. 2361–2373, 2004.
- [16] F.J. Garcia-Vidal, J.B. Pendry, "Collective Theory for Surface Enhanced Raman Scattering", *Physical Review Letters*, Vol.77, No.6, pp. 1163–1166, 1996.
- [17] S. Lefrant, I. Baltog, M. Baibarac, J. Schreiber, O. Chauvet, "Modification of surface-enhanced Raman scattering spectra of single-walled carbon nanotubes as a function of nanotube film thickness", *Physical Review B*, Vol.65, No.23, pp. 235401-1 – 235401-9, 2002.