

Uso da espectroscopia Raman na metrologia de materiais

Erlon Henrique Martins Ferreira

Inmetro, Rio de Janeiro, Brasil, ehferreira@inmetro.gov.br

Resumo: Espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que tem se mostrado extremamente útil no estudo e caracterização de materiais, em especial, nanoestruturas de carbono. Serão apresentadas diferentes aplicações dessa técnica buscando enfatizar os aspectos metrológicos no escopo dos estudos desenvolvidos dentro da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro.

Palavras chave: espectroscopia Raman, nanomateriais de carbono.

1. INTRODUÇÃO

O efeito Raman, descoberto em 1928 pelo cientista indiano C. V. Raman em conjunto com K. S. Krishnan, está relacionado às propriedades vibracionais dos materiais através da interação destes com uma fonte de luz. Desde então a espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de diferentes tipos de materiais, que podem estar em qualquer estado: sólido, líquido ou gasoso. Uma das grandes vantagens dessa técnica é o fato dela não necessitar de um preparo especial das amostras a serem analisadas e também pelo fato de ser, na maioria dos casos, não destrutiva.

Materiais de carbono em geral têm sido caracterizados com sucesso por esta técnica que permite distinguir, com enorme facilidade, diferentes estruturas de carbono sp^2 (Fig. 1). Grafite, fulerenos, nanotubos de carbono, dentre outros, já foram estudados a exaustão por essa técnica (1). Atualmente, a espectroscopia Raman também está sendo muito utilizada para caracterizar grafenos, em especial, na determinação do número de camadas em uma amostra. Por ser um método rápido e extremamente preciso, que permite identificar quase que instantaneamente o número de camadas em uma amostra, estudando essa amostra *in situ* e sem afetar suas propriedades, a espectroscopia Raman tem ajudado no rápido desenvolvimento da pesquisa nessa área.

Os espectros Raman de materiais como grafite, grafeno e nanotubos de carbono possuem diversas bandas semelhantes, como podemos observar na Fig. 1. A principal banda que caracteriza tais materiais é a banda G, que aparece em torno de 1600 cm^{-1} . Essa banda tem origem no modo de vibração de estiramento da ligação C-C no plano (Fig. 3.a). Outra banda em torno de 2700 cm^{-1} , conhecida como banda G' , também aparece para todos esses materiais e está relacionada a outro modo de vibração (Fig. 3.b). Esta banda contém diferentes tipos de informação sobre o material. É, por exemplo, a partir da análise de sua forma

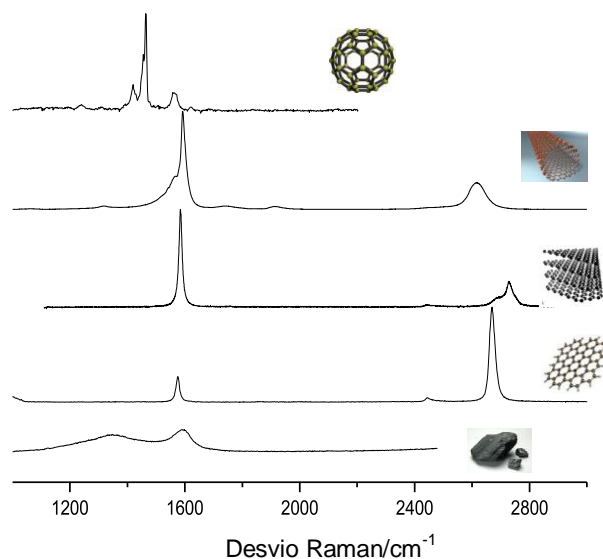


Fig. 1 – Espectros Raman de diferentes tipos de materiais de carbono sp^2 . De cima para baixo: fulereno, nanotubo de carbono, grafite, monocamada de grafeno e carbono amorfo.

que podemos identificar o número de camadas de um grafeno (2); pela análise de sua intensidade em relação à da banda G, diferenciamos um nanotubo de carbono metálico de um semiconductor; ou até mesmo podemos caracterizar a dopagem desses nanotubos por outros átomos, como fósforo, nitrogênio, etc (3).

A presença de defeitos em uma amostra dá origem a uma nova banda, em torno de 1350 cm^{-1} , conhecida como banda D (de defeito). A intensidade da banda D está diretamente relacionada à quantidade de defeitos na amostra, e mesmo para baixas concentrações de defeitos, que podem ser imperceptíveis por outras técnicas de microscopia, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou Microscopia de Força Atômica (MFA), essa banda pode ser facilmente vista no espectro Raman (4).

Análises qualitativas são mais corriqueiras dentre as técnicas de espectroscopia em geral. Obter resultados quantitativos, por outro lado, é um processo um pouco mais complexo. No entanto, podemos usar a espectroscopia Raman para quantificar determinadas propriedades de materiais como, por exemplo, determinar o diâmetro de um nanotubo de carbono (5). Nesse caso, os resultados são obtidos de forma indireta, e carecem ou de um modelo teórico, ou da combinação com técnicas de análise mais diretas, como as microscopias, para serem validados. Na

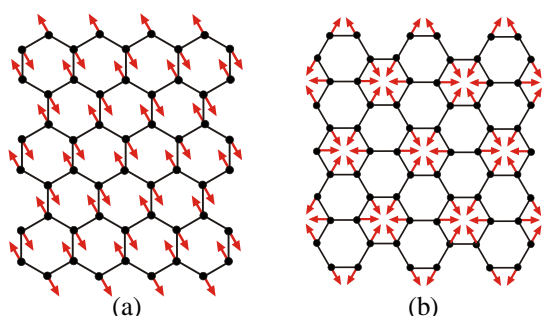


Fig. 2 – Dois modos normais de vibração dos átomos de carbono no grafeno. (a) dá origem a banda G e (b) dá origem as bandas D e G'.

determinação do diâmetro de um nanotubo de carbono, por exemplo, usamos a frequência de um dos picos do espectro Raman, conhecido como modo de respiração radial, RBM (do inglês *radial breathing mode*). Contudo, para poder relacionar a frequência do RBM com o diâmetro de um tubo, precisamos medir esse diâmetro com outra técnica e só então derivamos uma relação entre essas grandezas (5).

Este é apenas um exemplo, e relataremos aqui várias outras aplicações da espectroscopia Raman como uma ferramenta metrológica, que possa ser usada para obter resultados quantitativos de determinadas grandezas físicas dos materiais.

2. OBJETIVO

Demonstrar a aplicabilidade da espectroscopia Raman para quantificação de certas propriedades de materiais como, por exemplo, a concentração de defeitos em grafeno, a distribuição de quiralidade de nanotubos de carbono, distribuição de polimorfismos em fármacos, etc.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados diferentes tipos de materiais de carbono, a saber: grafenos bombardeados com íons de argônio a fim de relacionar a intensidade da banda D com a densidade de defeitos criados pelo bombardeio; nanotubos de carbono de parede simples e de alta pureza produzidos pelo NIST para determinar a distribuição de quiralidade destes tubos; misturas de nanotubos de carbono do tipo metálico e do tipo semicondutor de forma a quantificar o percentual de cada tipo na mistura; mistura de polimorfos de fármacos pra quantificar a proporção de cada forma cristalina.

O grafeno usado no estudo de defeitos foi produzido pelo método da esfoliação mecânica (5) a partir de um floco de grafite natural cristalino, e depositado sobre um substrato de silício com uma camada de 300 nm de óxido de silício. A presença dessa camada de óxido de silício é importante para que seja feita a identificação do grafeno sobre o substrato por microscopia óptica. A confirmação deste grafeno como sendo monocamada é feita por análise de espectroscopia Raman. O bombardeio foi feito dentro de uma câmara de ultra alto vácuo e com um feixe de íons de argônio com energia da ordem de 90 eV.

Todas as medidas Raman foram realizadas em um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon T64000, com uma CCD

resfriada a nitrogênio líquido e um microscópio com lentes de 50x e 100x. O espectrômetro opera no modo single e modo triplo, podendo chegar tão próximo da linha do laser quanto 20 cm^{-1} . A resolução espectral é de 1 cm^{-1} . O espectrômetro possui um laser de HeNe (633 nm) e um laser de argônio operando com as linhas de 514 nm, 488 nm e 458 nm. O diâmetro focal do laser é da ordem de $500 \mu\text{m}$ com a objetiva de 100x de aumento.

4. RESULTADOS

4.1 Defeitos em grafeno

O espectro Raman de um grafeno cristalino e sem defeitos é mostrado na parte inferior do gráfico da Fig. 3. Nesse gráfico observamos apenas a banda G, em torno de 1580 cm^{-1} . Bombardeando o grafeno com íons, criamos defeitos em sua estrutura, e isso pode ser observado pelo aparecimento da banda D em torno de 1345 cm^{-1} . Podemos observar na Fig. 3 que a banda D cresce, relativamente à banda G, à medida que aumentamos a dose de íons bombardeados. Podemos observar também o surgimento de uma banda, menos intensa, a direita da banda G, em aproximadamente 1620 cm^{-1} . Esta é a banda D' e também se deve à presença de defeitos no sistema. Para doses muito altas (da ordem de $10^{14}/\text{cm}^2$), as bandas D e D' começam a diminuir e se alargar, até que para uma dose de $10^{15}/\text{cm}^2$, o espectro Raman do grafeno muda completamente, apresentando duas bandas largas que muito se assemelham às bandas do carvão (como visto na Fig. 1). Isso indica que a estrutura do grafeno, originalmente cristalina, tornou-se amorfa devido ao bombardeio de íons.

Podemos então tentar relacionar a intensidade relativa entre as bandas D e G com a densidade de defeitos (ou equivalentemente, a distância média entre defeitos, L_D) no grafeno. Para determinar de maneira precisa a distância média entre os defeitos causados por uma determinada dose, usamos o mesmo procedimento de bombardeio em um grafite e fizemos imagem de STM nesta amostra. STM é uma técnica de Microscopia de Varredura por Tunelamento de elétrons com a qual é possível obter imagens com resolução atômica. Escolhemos fazer STM em grafite por ser um procedimento padrão e muito mais simples do que

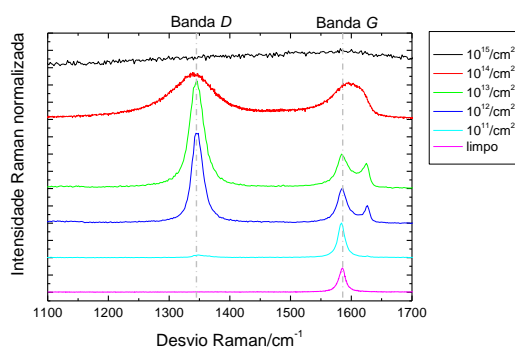


Fig. 3 – Espectro Raman de um grafeno monocamada limpo (sem defeitos) e para diferentes doses de íons variando de $10^{11}/\text{cm}^2$ a $10^{15}/\text{cm}^2$.

em um grafeno. Como a energia dos íons usados no bombardeio é baixa (90 eV), portanto pouco superior a energia de deslocamento de um átomo de carbono na rede, esses íons afetam apenas a camada mais externa do grafite, e é portanto equivalente ao que acontece com um grafeno. Encontrando a relação entre a dose de íons incidentes e a densidade de defeitos criados (ou a distância média entre eles, L_D), construímos uma curva de calibração que relaciona a razão entre as intensidades I_D/I_G e L_D (ver Fig. 4) (6).

O gráfico mostrado na Fig. 4 representa a evolução completa do grafeno passando do estado cristalino ao amórfo e pode ser bem descrito por um modelo fenomenológico que relaciona a intensidade da banda D com a área afetada pelos defeitos criados pelos íons (6). Com base nessa curva, podemos então determinar, de maneira mais precisa, a quantidade de defeitos presentes em uma amostra de grafeno, a partir da simples análise da intensidade relativa da banda D e também da sua largura (7); uma vez que para um dado valor de I_D/I_G é possível associar dois valores distintos de L_D , a diferenciação entre um valor ou outro é feita pela análise da largura a meia-altura.

4.2 Distribuição de quiralidades de nanotubos de carbono

Uma maneira de se entender como é a estrutura de um nanotubo de carbono é imaginar esse nanotubo como uma folha de grafeno enrolada. É claro que existem diferentes maneiras para se enrolar uma folha, e como isso é feito define a quiralidade de um nanotubo (cf. Fig. 5). O vetor A define a direção na qual o tubo é enrolado e é, portanto, perpendicular ao eixo do tubo. Um nanotubo pode ser definido então por seu diâmetro e ângulo quiral ou, equivalentemente, por dois índices, n e m , conhecidos como índices quirais; tais índices nada mais são do que as coordenadas do vetor A na base dos vetores de rede. Se um nanotubo for enrolado ao longo da direção *zigzag*, ele será chamado de *zigzag*; ao longo da direção *armchair*, ele será chamado de *armchair*; ou ao longo de qualquer outra direção, simplesmente quiral. Não é difícil imaginar que mais de um tipo de nanotubo pode ter o mesmo diâmetro, sendo diferenciados entre si apenas pela sua quiralidade.

Já foi dito na introdução que através da frequência dos RBM podemos determinar o diâmetro de um nanotubo de carbono de parede simples. No entanto, é também interessante diferenciar os diferentes tipos de quiralidade, e isso pode ser feito através da análise da intensidade do RBM do nanotubo. A intensidade deste modo depende não só da quantidade de nanotubos de uma certa quiralidade, assim como da seção de choque do espalhamento Raman. Em especial, nanotubos apresentam transições eletrônicas cujas energias são da ordem de alguns elétron-Volts. Isso significa que podemos ter um efeito Raman ressonante ao acoplar dois estados eletrônicos do nanotubo de carbono pela interação com um fóton espalhado. Nesse caso, a intensidade Raman observada é muito maior do que no efeito Raman não ressonante. Podemos observar o aumento do sinal Raman quando conseguimos sintonizar a energia do laser com a energia de transição dos estados eletrônicos do

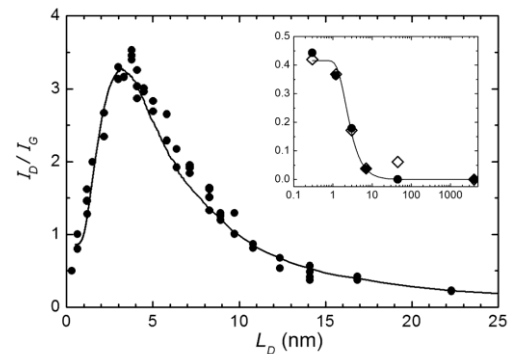


Fig. 4 – Curva de calibração entre a banda D do espectro Raman de um grafeno e a distância média entre defeitos.

nanotubo, e com isso determinar as energias de transição desses estados. Com as medidas dos RBM para diferentes energias de laser podemos construir o chamado Kataura *plot* (8) e através dele é possível identificar todos os tipos de nanotubos. Entretanto, para quantificar o percentual de cada tubo em uma mistura, o trabalho se torna mais complexo.

Para determinar a distribuição de quiralidades de uma amostra de nanotubos é preciso entender com a intensidade do sinal Raman está relacionada com os nanotubos de carbono. Esse trabalho foi feito por PESCE e colaboradores (10). Associando as medidas de espectroscopia Raman com medidas de microscopia eletrônica de transmissão, foi possível determinar os parâmetros físicos que determinam a intensidade do espalhamento Raman por um nanotubo de carbono, definindo assim a seção de choque do espalhamento. Usando esses dados, podemos calcular qual deve ser, para uma dada energia de laser e uma certa população de nanotubos de carbono, o espectro Raman observado. Podemos de forma inversa, então, para um dado espectro Raman obtido com uma certa energia de laser, encontrar qual a contribuição de cada tipo de nanotubo para aquele espectro. Deve-se observar que como o sinal do RBM é ressonante, para uma única medida não conseguimos observar todos os tipos de nanotubos presente na amostra, mas apenas aqueles cujas energias de transição eletrônica estão próximas à energia do laser utilizado. Assim, quanto mais linhas de laser forem utilizadas, melhor será a confiabilidade estatística dos resultados.

A Fig. 6 apresenta dos espectros Raman dos RBM obtidos com 6 diferentes linhas de laser para uma amostra de nanotubos de parede simples e de alta pureza produzidos pelo NIST. Na análise das intensidades dos modos RBM é

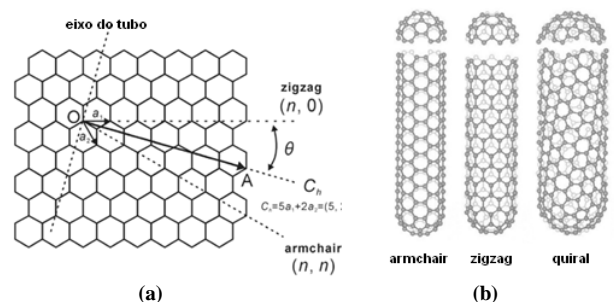


Fig. 5 – a) Representação de uma folha de grafeno e as formas de enrolá-la pra formar um nanotubo de carbono. b) tipos de nanotubos de carbono de acordo com a sua quiralidade.

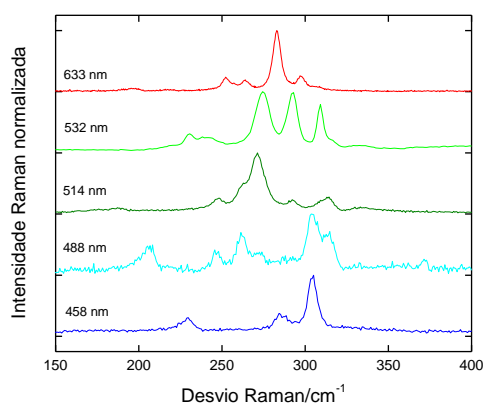


Fig. 6 – Espectros Raman dos RBM da amostra de nanotubos de alta pureza usada na determinação da distribuição de quiralidades.

importante que as medidas sejam feitas de modo a garantir que nenhum outro fator, que não a concentração dos nanotubos, influencie na intensidade do sinal medido. Assim foi adotada como referência pra medida de potência do laser a medida do espectro do paracetamol. Essa substância possui picos Raman muito bem definidos na região de interesse entre 100 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . Tomando-se o cuidado de se realizar a medida sempre nos mesmos locais tanto da amostra do nanotubo quanto na do paracetamol, ao fazer a normalização dos espectros, garantimos não só a normalização da intensidade do laser, como também toda a resposta do espectrômetro para uma dada região do espectro eletromagnético. Os espectros assim obtidos para diferentes linhas de laser podem então ser comparados entre si.

Usando as fórmulas para o cálculo da intensidade Raman e os parâmetros de espalhamento como dados na Ref. (9), ajustamos as curvas experimentais ao modelo teórico usando a tentativa e erro, associando uma determinada população de nanotubos, e variando esses valores de forma que as

Tab. 1 – Distribuição de quiralidade de alguns tubos da amostra de nanotubos de alta pureza produzidos pelo NIST.

n	m	d/nm	Pop. Rel.
6	5	0,75	61%
6	6	0,81	16%
7	7	0,95	11%
9	6	1,02	3,6 %
9	2	0,79	2,4 %
7	6	0,88	1,3 %
7	4	0,75	1,2 %
8	5	0,89	0,97%
10	3	0,92	0,66%
10	4	0,98	0,61%
11	2	0,95	0,61%
9	3	0,85	0,42%

intensidades dos picos coincidissem. Como resultado, encontramos a seguinte distribuição de quiralidade para a amostra em estudo dada na Tab. 1. Comparação entre os resultados de espectroscopia Raman com resultados de fotoluminescência e microscopia eletrônica de transmissão mostraram uma baixa concordância. Deve-se ressaltar que cada uma das técnicas possui as suas deficiências. A fotoluminescência não é capaz de detectar os nanotubos metálicos (índices quirais idênticos, como (6,6), por exemplo), enquanto a microscopia eletrônica de transmissão é feita numa estatística muito pequena, uma vez que a quiralidade dos tubos deve ser determinada individualmente e consome um longo tempo. Do ponto de vista da espectroscopia Raman, seria necessário que mais medidas fossem realizadas com diferentes linhas de laser para determinar com melhor precisão as energias de transição dos tubos, assim como para obter informações sobre um número maior de tubos de diferentes quiralidades. Além disso, deveria se verificar se os parâmetros de espalhamento obtidos em (9) também se aplicam a estes tipos de nanotubos da amostra do NIST.

4.3 Determinação da concentração de nanotubos metálicos e semicondutores em misturas

Nanotubos de carbono podem ter caráter metálico ou semicondutor dependendo da energia de transição entre os seus níveis eletrônicos da camada de valência e de condução. Os nanotubos do tipo *armchair*, descritos por índices quirais idênticos, são metálicos, pois possuem um *gap* de energia nulo, enquanto os nanotubos de outras quiralidades são, na maioria, semicondutores. Do ponto de vista de aplicação, é interessante separar os nanotubos metálicos dos semicondutores, e muito esforço tem sido feito no intuito de se obter métodos de separação eficientes (11). Assim, torna-se também evidente a necessidade de se conseguir caracterizar uma solução de nanotubos no seu caráter metálico, ou seja, identificar o grau de pureza de uma solução de nanotubos de carbono metálicos ou semicondutores.

Buscando uma maneira simples, porém eficiente para determinar, em uma certa solução de nanotubos, a porcentagem de nanotubos metálicos e semicondutores, propomos usar a espectroscopia Raman como uma maneira rápida e acessível para determinar tais concentrações. Há no mercado soluções deste tipo com alta pureza (da ordem de 99%) produzidas pela Nanointegris. Usando tais soluções como referência de pureza, foram feitas diversas misturas com diferentes proporções dessas soluções, que foram pingadas sobre uma lâmina de vidro e secas em atmosfera ambiente por 24 h.

Os gráficos da Fig. 7 mostram os espectros Raman dessas soluções depois de secas. Dois problemas aparecem imediatamente ao se analisar os resultados. Primeiramente, os espectros Raman de um nanotubo metálico e de um nanotubo semicondutor são muito semelhantes; a principal diferença pode ser vista na intensidade relativa da banda G' , que é mais intensa para os nanotubos do tipo metálico do que para os semicondutores. O segundo problema é que uma medida de intensidade absoluta em espectroscopia Raman é

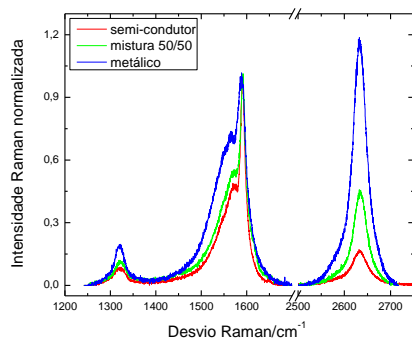


Fig. 7 – Espectros Raman das soluções puras de nanotubos de carbono metálicos e semicondutores, e da mistura 50/50 dessas soluções.

praticamente impossível. Não teríamos como garantir que, mesmo que as soluções possuam a mesma concentração de nanotubos, os espectros obtidos contemplam uma região com uma mesma densidade de nanotubos, ou que a potência efetiva do laser seja a mesma para duas amostras distintas.

Para contornar esse problema, um recurso que é amplamente usado, no que se refere a espectroscopia Raman de materiais de carbono tipo sp^2 , é utilizar a intensidade da banda G como referência. Se normalizamos os espectros pela banda G (em 1500 cm^{-1}), como mostrado na Fig. 7, e comparamos as intensidades das bandas G' , não conseguimos, no entanto, encontrar uma relação entre a intensidade da banda G' e a concentração de nanotubos metálicos em uma mistura. Pode-se notar no gráfico que a banda G' da mistura não é igual a média das bandas G' dos nanotubos metálicos e dos semicondutores, levando a crer que a seção de choque do espalhamento Raman da banda G não é igual para os diferentes tipos de nanotubos.

A maneira encontrada para solucionar esse problema foi normalizar os espectros pela área total integrada e não pela intensidade da banda G. Usando a área total do espectro, estamos levando em conta todos os processos de espalhamento possíveis e, portanto, é uma medida mais confiável para normalização da seção de choque do espalhamento. De fato, ao normalizar os espectros pela sua área integrada, podemos ver que a média feita pela soma dos espectros de cada solução pura reproduz exatamente o

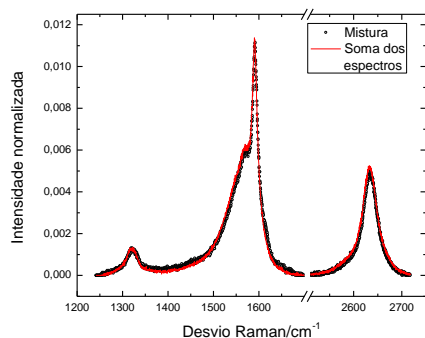


Fig. 8 – Comparação entre o espectro experimental da mistura em partes iguais de nanotubos de carbono metálicos e semicondutores com o espectro médio de cada um desses tipos quando os espectros são normalizados pela sua área total integrada.

espectro experimental da mistura (cf. Fig. 8). A confirmação destes resultados deve ser feita pela análise de misturas com diferentes concentrações.

4.4 Estudo de polimorfismo em fármacos

Polimorfos são formas cristalinas de uma mesma substância, mas que apresentam outra estrutura. Polimorfos de certos fármacos podem ter diferentes efeitos biológicos, sendo muitas vezes inertes ou, até mesmo, prejudiciais. A identificação de polimorfos é feita usualmente por difração de raios X, porém a sua quantificação é ainda algo não trivial. A espectroscopia Raman poderia ser usada para identificar polimorfos, uma vez que estruturas cristalinas diferentes apresentam modos vibracionais diferentes, dando origem a picos diferentes no espectro Raman.

O processo de quantificação da concentração de determinados polimorfos por espectroscopia Raman também deve ser feito utilizando uma curva de calibração. Assim como na mistura de soluções de nanotubos metálicos e semicondutores, devemos determinar o espectro Raman de cada polimorfo puro, e tentar extrair do espectro da mistura, a contribuição da cada parte. Técnicas de quimiometria, comumente usadas em análises de espectroscopia de infravermelho poderiam ser utilizadas para uma análise estatística mais detalhada. Além disso, pretendemos utilizar o mapeamento Raman para enxergar espacialmente a distribuição de polimorfos em um tablete de medicamento. Estas ainda são questões a serem respondidas.

4. CONCLUSÃO

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa no estudo de materiais, em especial as nanoestruturas de carbono. Demonstramos ser possível obter resultados quantitativos quanto a determinadas propriedades dos materiais quando combinamos a espectroscopia Raman com outras técnicas de análise mais diretas, como microscopia. Construindo uma curva de calibração, podemos então obter resultados quantitativos de maneira confiável e rápida, uma vez que a técnica não exige preparação das amostras e as análises são relativamente simples. Entretanto, deve-se ressaltar que ainda que seja uma técnica cuja obtenção de resultados é rápida, a análise correta desses resultados deve ser feita de maneira bastante criteriosa.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a P. B. PESCE na ajuda das medidas e análise dos dados seção 4.2, a Nathan Yoder, da Nanointegris, pelo fornecimentos das soluções de nanotubos de carbono, e a Helvécio Rocha, da Fiocruz, pelas amostras de fármacos.

REFERÊNCIAS

1. DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G. and JORIO, A. Raman Spectroscopy of sp^2 Nano-Carbons. [book auth.] K. D. (Ed.) SATTLER. *Handbook of*

Nanophysics: Nanotubes e Nanowires. Floria : Taylor & Francis, 2010, pp. 7-1.

2. **FERRARI, A. C., et al.** Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* 2006, Vol. 97, p. 187401.

3. **CAMPOS-DELGADO, J., et al.** Chemical Vapour Deposition Synthesis of N-, P-, and Si-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*. 2010, Vol. 4, pp. 1696-1702.

4. **ARCHANJO, B. S., et al.** Ion beam nanopatterning and micro-Raman spectroscopy analysis on HOPG for testing FIB performances. *Ultramicroscopy*. 2011. no prelo.

5. **ARAUJO, P. T., et al.** Resonance Raman spectroscopy of the radial breathing modes in carbon nanotubes. *Physica E*. 2010, p. 1.

6. **NOVOSELOV, K. S., et al.** Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004, Vol. 302, pp. 666-669.

7. **LUCHESE, M. M., et al.** Quantifying ion induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*. 2010, Vol. 48, pp. 1592-1597.

8. **MARTINS FERREIRA, E. H. et al.** Evolution of the Raman spectra from single-, few- and many-layer graphene with increasing disorder. *Phys. Rev. B*. 2010, Vol. 82, p. 125429.

9. **KATAURA, H., et al.** Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*. 1999, Vol. 103, pp. 2555-2558.

10. **PESCE, P. B. C., et al.** Calibrating the single wall carbon nanotube resonance Raman intensity by high resolution transmission electron microscopy for a spectroscopy based diameter distribution determination. *Phys. Rev. Lett.* 2010, Vol. 96, p. 051910.

11. **TANAKA, T., et al.** Continuous separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes using agarose gel. *Appl. Phys. Express*. 2009, Vol. 2, p. 125002.