

ÚJSZERŰ SZÉN NANOCső ARCHITEKTÚRÁK

Biró László Péter

PhD, MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutató Intézet
Nanoszerkezetek Kutatása Osztály – biro@mfa.kfki.hu
<http://www.mfa.kfki.hu/int/nano/>

Az egyenes szén nanocsövek, 1991-es felfedezésük óta (Iijima, 1991) a figyelem középpontjában állnak kivételes mechanikai (Treacy, 1996) és elektromos tulajdonságaiknak (Saito, 1992; Mintmire, 1992) köszönhetően. A szén nanocsövekre irányuló kitüntetett figyelmet az is indokolja, hogy kiváló modellanyagként szolgálnak az egydimenziós rendszerek kísérleti és elméleti tanulmányozására, és számos ígéretes alkalmazással kecsegtetnek (Dresselhaus, 1996; Biró, 2001; Dresselhaus, 2001; Kónya, 2001).

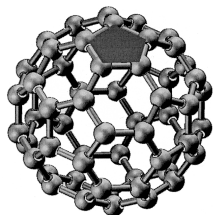
A szén sokarcú elem, akár a fizika, akár a kémia felől szemlélve. Klasszikus allotrópjai: a gyémánt és a grafit a keménységskála elmenpólusain helyezkednek el, és elektromos tulajdonságaik szempontjából is jelentősen eltérnek: a gyémánt széles tiltott sávú félvezető (sáv szélessége 5,5 eV), a grafit viszont nulla szélességű tiltott sávval rendelkező fém. A hétköznapi tapasztalatok szintjén maradvá: grafitceruzával írunk a papírra és gyémánttal a legkeményebb anyagokat is megkarcolhatjuk.

Az ellentétes tulajdonságok a szén négy vegyértékelektronjának eltérő hibridizációjából erednek. A szénatom elektronkonfigurációja $1s^2 2s^2 p_x^1 p_y^1$, mivel a molekulák kémiai kötéseinek létrehozásában csak a vegyértékelektronok vesznek részt, elég, ha a további tárgyaláshoz csak ezeket, azaz a szénatom esetén a $2s^2 p_x^1 p_y^1$ elektronokat vesszük figyelembe. Az sp^3 hibridizáció során

a szén $2s^1 p_x^1 p_y^1 p_z^1$ pályáiból négy, egyenértékű sp^3 hibridpálya jön létre, úgy, hogy a szénatom egy szabályos tetraéder középpontjában helyezkedik el, és a kötések a tetraéder csúcsai felé mutatnak (gyémánt). Az sp^2 hibridizáció során csak három elektron vesz részt a kötések kialakulásában, ezek három, ugyanabban a síkban, egymástól 120° -ra elhelyezkedő kötést eredményeznek, míg a negyedik elektron a síkra merőleges (p_z) pályán helyezkedik el (grafit). A három, egymással 120° szöget bezáró kötés eredményezi a grafit, hatszöges rétegekből felépülő, „méhsejtszerű” atomi elrendeződését. A gyémántra jellemző sp^3 hibridizáció makroszkopikus szempontból a legnagyobb keménységgel járó atomi elrendeződést eredményezi, míg a grafitra jellemző sp^2 hibridizációhoz szinte a legkisebb makroszkopikus keménység társul, mert a grafit hatszöges atomi elrendeződést mutató rétegei egymástól távol helyezkednek el (0,335 nm-re), és köztük csak gyenge, van der Waals-kötések hatnak. Érdekes azonban megjegyezni, hogy a hatszöges síkokban a szénatomokat elválasztó távolság (0,142 nm) kisebb, mint a gyémánt esetében mérhető atom-atom távolság (0,154 nm). Azaz a hatszögek síkjában egyetlen atom vastagságú grafit (grafén) mechanikai tulajdonságai felülmúlnák egyetlen atom vastag gyémántréteg tulajdonságait. Ez a kísérlet nyilván csak a gondolatkísérletek világában lehetséges,

ellentétben a grafittal, amely réteges szerkezetű anyag, a gyémántra jellemző köbös szerkezete nem teszi lehetővé az egy atom vastagságú, folytonos réteg kimetszését. A fent említetteknek tulajdonítható, hogy valamennyi ma ismert anyag közül az egyfalú szén nanocsövek rendelkeznek a legnagyobb szilárdsággal.

Mai ismereteink szintjén megalapozottan állítható, hogy a szén-szén kötések átrendezésével új, meglepő tulajdonságú anyagok nyerhetők. A fullerén felfedezőinek, Harold Kroto-nak és munkatársainak (Kroto, 1985) azonban nem mindennapi szellemi bravúrra volt szükségük annak felismeréséhez, hogy a tömegspektrométeres méréseik során, a hatvan szénatomnak megfelelő tömegnél makacsul jelentkező csúcs azt jelenti: létezik egy hatvan atomból felépülő, tökéletesen gömb alakú, 1 nm átmérőjű molekula, a C_{60} (Braun, 1996) (1. ábra). Ez a történelmi felismerés olyan kutatásokat indított el, amelyek rövid idő alatt világszerte sok ezer kutatót foglalkoztató új tudományterületet hoztak létre a fizika, a kémia és az anyagtudományok mezsgyéjén: a szén nanoszerkezetek kutatását. A területen belül az egyik leggyorsabban fejlődő irány a szén nanocsövekre koncentrált (Baughman, 2002). Ez a fokozott érdeklődés az egyenes szén nanocsövek ígéretes elektromos és mechanikai tulajdonságainak következménye (Bíró, 2001; Dresselhaus, 2001; Kónya, 2001).



1. ábra • A C_{60} molekula szerkezete; az egyik ötszöget sötét kitöltéssel emeltük ki.

Az egyenes, egyfalú szén nanocső egy olyan nano-objektum, amelyet úgy képzelhetünk el, mint az egyetlen atom vastagságú grafitréteg (grafén) tökéletes hengerré tekerése nyomán nyert alakzatot. A többfalú szén nanocső több, koncentrikusan egymásba helyezett, egyfalú csőből épül fel, úgy, hogy az egyes falak közötti távolság megegyezik a turbóréteges grafitra jellemző, 0,34 nm értékkel. Az egyfalú, egyenes szén nanocső elektromos tulajdonságait az a mód határozza meg, ahogyan a grafén réteg feltekerésére sor kerül, ez egyértelműen megadható az ún. feltekerési vektor segítségével (Dresselhaus, 1996; Bíró, 2001; Kónya, 2001). A vektor origójában és végpontjában található szénatomok „egybeolvasztásával” keletkező hengerfelületen a feltekerési vektor a cső tengelyére merőleges kört alkot. A $C = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2$ vektora grafit sík \mathbf{a}_1 és \mathbf{a}_2 egységvektorainak (n , m) szorzói segítségével egyértelműen azonosítja a szén nanocsövet (Dresselhaus, 1996).

Az egyenes, többfalú szén nanocsöveket Sumio Iijima fedezte fel elektromos ívfényben előállított, ún. „fullerén-koromban” (Iijima 1991). Ez az anyag, amelyből oldószeres extrakció útján nyerhető ki a C_{60} , változatos szénformákat tartalmaz, a fulleréntől a „szénhagymákon” és amorf szénen át a többfalú szén nanocsövekig. A reakcióter paramétereivel (a gáztér nyomása, az alkalmazott gáz, stb.) befolyásolható, melyik szén-fajta felé tolik el az egyensúly. Itt érdemes megjegyezni, hogy csak hatszöges gyűrűkkel nem lehetséges a C_{60} vagy magasabb fullerének képződése. Ezeknek a zárt, háromdimenziós szénkalickáknak a kialakulása nem képzelhető el anélkül, hogy ötszöges gyűrűket építenénk be a hatszögek közé (1. ábra.) Az ötszöges gyűrűk idézik elő a felület pozitív görbületét, ami a zárt alakzat kialakulásához vezet. Ebben az értelemben, a fullerén a grafitra jellemző (három szomszédal rendelkező sp^2 hibridizációjú „háló”) szén-szén köt-

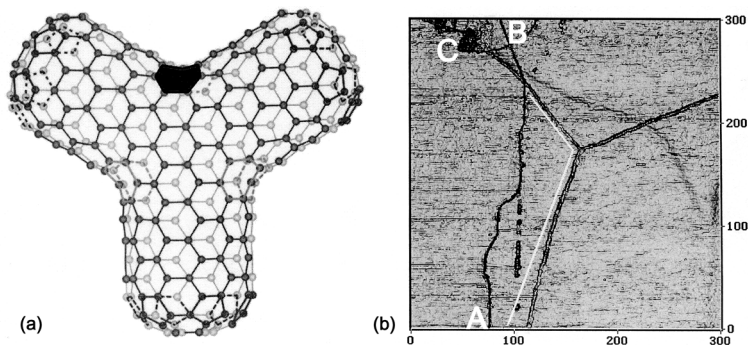
sek bizonyos mértékű átrendeződésének eredménye, mivel a „szabályos” grafitban nincsenek ötszögek.

Nem sokkal később, elméleti munkák újszerű, sp^2 hibridizációjú hálókából felépíthető szén nanoszerkezetek létét vetítették előre: nanométeres Y elágazások (Scuseria, 1992; Chernozatonskii, 1992), nanocső könyökök (Dunlap, 1992), tóruszok (Ihara, 1993a) és tekercek (Dunlap, 1992; Ihara, 1993b) lehetséges voltára mutattak rá a modellek és számítások. Mint a C_{60} esetében, ezeknek a szerkezeteknek is közös vonása, hogy kialakulásukhoz elengedhetetlenül szükséges nem hatszöges gyűrűk beépítése a hatszöges grafit szerkezetbe.

Érdekes, de talán nem véletlenszerű módon, a fent említett komplex alakú szén nanocső architektúrák közül a katalitikus módszerrel előállított többfalú szén nanocső tekerceket figyelték meg először kísérletileg (Amelinckx 1994), majd ugyancsak katalitikus módszerrel előállított mintában sikerült kimutatni egyfalú nanocső tekerceket is (Biró 2000).

Az Y-szerű elágazások esetére több szerkezeti modellt is kidolgoztak (Scuseria, 1992; Chernozatonskii, 1992; Andriotis, 2001a; Andriotis, 2001b). Ezek közül az elsők egyike a legegyszerűbb (2. ábra): az elágazás

úgy jön létre, hogy a tökéletes hatszöges szerkezetbe meghatározott helyen, jól meghatározott elrendezésben hat darab hétszöges gyűrű épül be. Az így keletkező Y szimmetrikus, szárai 120° szöget zárnak be egymással, (2. ábra). A grafit hordozón fullerén bomlásából nyert szénsugárból előállított (Biró, 1999), azaz, nem alumíniumoxid, vagy egyéb templátban (template) képződött (Li, 1999), szimmetrikus elágazások (Biró, 2002a) esetében előfordulhatnak kisebb eltérések a szárok közötti szögokban, de a szimmetrikus elágazások jól megkülönböztethetők az elektromos ívben növesztett aszimmetrikus elágazásoktól (Osváth, 2002). A kísérleti eredmények arra utalnak, hogy a szimmetrikus és aszimmetrikus elágazások növekedése eltér egymástól. Az aszimmetrikus elágazások esetében általában egy vastagabb szár két vékonyabb ágra bomlik. Esetenként megfigyelhető, hogy a növekedő nanocső instabilitást mutat, az azonosítható szerkezeti hibák sorozata vagy könyök előzi meg az Y elágazást (3. ábra) (Osváth, 2002). Ezzel szemben a szimmetrikus elágazásokra jellemző, hogy az elágazásból kiinduló ágak közel azonos átmérőjűek (Biró 2002a). Ez arra enged következtetni, hogy a növekedés a csatlakozási pontból indul. A fullerén bomlása útján előállított, alacsony hőmérsék-

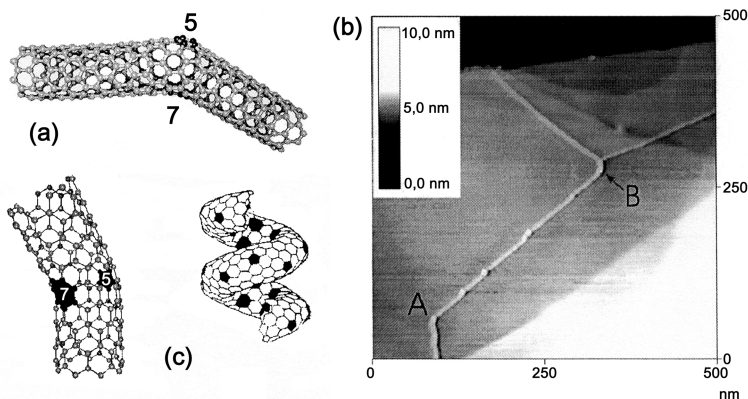


2. ábra • a) Y elágazás szerkezeti modellje (Scuseria, 1992) nyomán, az egyik hétszög sötét kitöltéssel kiemelve; b) egyfalú Y elágazásról készített alagútmikroszkópos felvétel szimulált megvilágítással ábrázolva (Biró, 2002a).

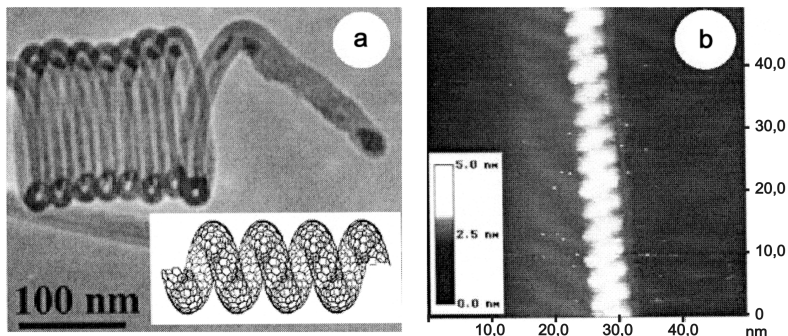
letű szénsugárból növesztett nanoszerkezetek esetében a tömegspektrométeres mérések megmutatták, hogy a szénsugár fullerénéhez közeli tömegű klasztereket is tartalmaz (Ehlich 2001). Esetenként, az ezekben jelenlévő nem hatszöges gyűrűk elrendeződése lehet olyan, amely indukálja az Y elágazás növekedését.

A nanocső könyök (3. ábra) az Y elágazásnál egyszerűbb szerkezet, kialakulásához elégséges lehet egy ötszög-hétszög páros beépülése a hatszöges hálóba. A könyök két karja által bezárt szöget az ötszög és hétszög egymáshoz viszonyított helyzete határozza meg (Han, 1998). Egyik legtipikusabb példája az ún. Dunlap-könyök (Dunlap, 1992) (3. ábra), amelyet egy-egy, a cső áttelens oldalain elhelyezkedő ötszög és hétszög alkot, úgy, hogy a könyök egyik ágában cikkcakk elrendezésűek a szén-szén kötések, míg a másikban karosszék elrendezésűek. Érdeemes kiemelni, hogy könyök kialakulásával csatlakozhatnak egymáshoz fémes és félvezető viselkedésű nanocsövek, ami nanométeres léptékű diódtát eredményez (Yao, 1999).

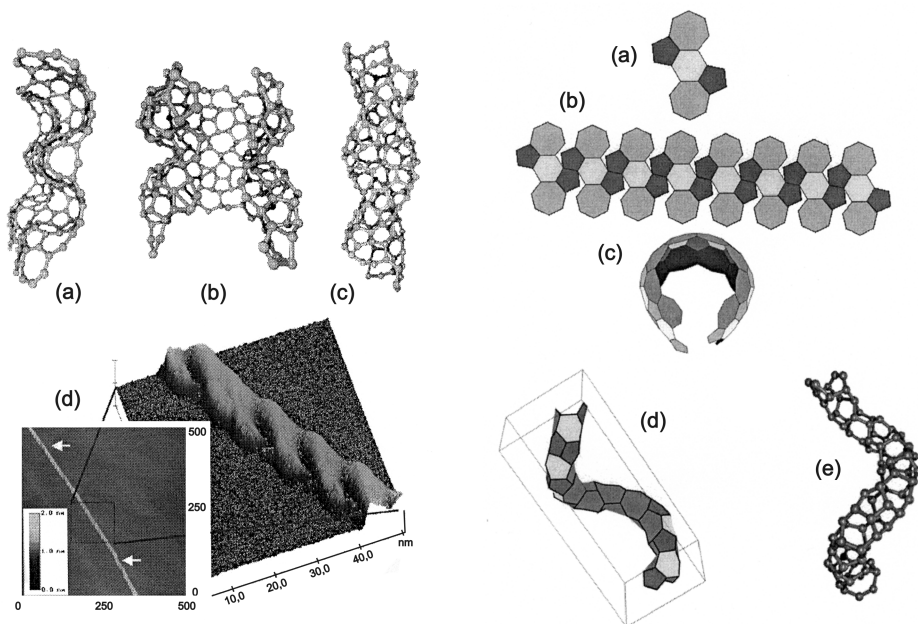
Röviddel a nanocsövek felfedezése után, már 1992-ben olyan modelleket dolgoztak ki, amelyek az ötszög-hétszög párosoknak a hatszöges rácsba való periodikusan ismételt beillesztésével spirálisan feltekert nanocső alakzatok lehetséges voltát vetítették előre (Dunlap, 1992; Ihara, 1993b). Ezek a modellek a nem hatszöges gyűrűket a tökéletes hatszöges rácsba beépült „hibaként” kezelik. Egy ilyen szerkezeti modell lényegében periodikusan ismétlődő könyökökből épül fel (3. ábra). Bár a molekuladinamikai számítások azt mutatják, hogy nanocső spirálokra kidolgozott modellek várhatóan a fullerénével összemérhető stabilitással rendelkeztek, nem sikerült elfogadható magyarázatot adni arra, hogyan épülnek be a hatszöges, grafityszerű szerkezetbe *tökéletesen periodikusan ismétlődve*, elszigetelt, nem hatszöges gyűrűk, azaz a hibák. Ennek ellenére, a transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) és pásztázó alagútmikroszkópos (STM) felvételek kétséget kizáróan igazolják, hogy léteznek szabályos, spirálisan feltekert nanocsövek – többfalúak (Amelinck,



3. ábra • Nem hatszöges gyűrűket tartalmazó szerkezetek. a) Dunlap-könyök szerkezeti modellje, az öt- és hétszöget alkotó atomok feketén ki vannak emelve; b) elektromos ívkisülésben előállított Y elágazás STM képe, amelynek kialakulását könyökök (A és B), valamint növekedési instabilitások (világosabb, azaz nagyobb alagútáramnak megfelelő pontok a nanocső mentén) előzték meg (Osváth, 2002); c) nanocső könyökök összeillesztésével, egymástól elszigetelt, nem-hexagonális gyűrűk segítségével felépített nanocső tekercs modell (Dunlap, 1992) és (Ihara, 1993b) nyomán.



4. *ábra* • Szén nanocső tekercsek. a) Többfalú szén nanocső spirál TEM felvétele (Biró, 2000) nyomán. b) Egyfalú szén nanocső spirál topográfiai STM felvétele (Biró, 2002b) nyomán.

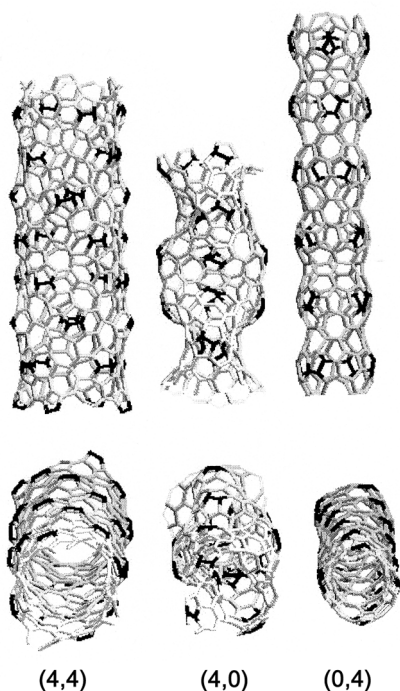


5. *ábra* • Szén nanocső „duplaspirálról” készült STM felvétel, és szerkezeti modell. a) Kénszerfeltétel nélkül relaxáltatott haeckelite lap; b) ugyanaz a lap enyhe kezdeti görbülettel relaxáltatva; c) a b)-ben bemutatott felület összecukásával nyert duplaspirál-szerkezet; d) duplaspirálról készült topográfiai STM felvétel (Biró, 2002c) nyomán.

6. *ábra* • Haeckelite típusú egység, szalag és felület. a) Egy hatszöggel elválasztott két azuleloid elemből álló egység; b) az egység egyik lehetséges elrendezésével épített szalag; c) a b)-ben látható szalagot alkotó sokszögek élének összeillesztésével létrehozott görbült felület, a felület belső oldalát jelölő szürke árnyalatok sötétítettek; d) és e) a c)-ben ábrázolt felület csővé zárásával keletkező szabályos nanocső spirál kétféle ábrázolásban (Biró, 2002c) nyomán.

1994) és egyfalúak egyaránt (Biró, 2000; Biró, 2002b) (4. ábra).

Egy további kérdés, amelyre még kevésbé tud kielégítő választ adni a nem hatszöges gyűrűket elszigetelt hibákként kezelő szerkezeti modell: milyen a szerkezetük, és hogyan alakulnak ki a többszörös spirálok? A 5. ábrán egy ilyen, a DNS szerkezetét idéző „duplaspirálról” készült STM felvétel látható (Biró, 2002c). A közelmúltban két kutatócsoport is beszámolt arról, hogy sajátos körülmények között sikerült többszörös szén nanocső spirálokat növeszteniük (Su, 2002; Ding, 2003).



7. ábra • A két ötszög-hétszög (azulenoid gyűrűpár) csoportot három hatszöggel elválasztó haeckelite egység alapján épített haeckelite síkból feltekert néhány csőszerű alakzat. A feketével kiemelt kötések a két ötszög közös élén keletkező „sztressorokat” jelölik, ezek eloszlása határozza meg az alakzat által a relaxáció után felvett formát (Lambin, 2003) nyomán.

A megoldást egy olyan grafitszerű, sp^2 koordinációjú felület adhatja meg, amelyben közel hasonló arányban vannak jelen ötszögek, hatszögek és hétszögek. Nemrégiben Humberto Terrones és munkatársai (Terrones, 2000) javasoltak haeckelite néven egy ilyen lehetséges anyagot, és vizsgálták az ilyen típusú felületekből feltekerhető egyenes nanocsövek szerkezetét, stabilitását és elektromos tulajdonságait. Megállapították, hogy a haeckeliteből feltekert egyenes nanocsövek stabilitása hasonló a grafénból tekert nanocsövekéhez, és valamennyi általuk vizsgált szerkezet fémes elektron-állapotsűrűséggel rendelkezik (Terrones, 2000). Ezzel a munkával közel egy időben László István és André Rassat (László, 2001) kimutatták, hogy csak ötszögek és hétszögek segítségével is építhető stabil, ún. azulenoid tórusz.

Fenti eredmények általánosításával Biró és munkatársai kimutatták, hogy az azulenoid „egységek” (oldaluk mentén összekapcsolt ötszög és hétszög) hatszögekkel történő bővítésével, és a bővített egységek szalagokká egyesítésével olyan haeckelite szerkezetek is építhetők, amelyek megfelelő módon való feltekeréssel szabályos nanocső spirálokká vezetnek (Biró, 2002c) (6. ábra). Az 5. ábrán látható, hogy a hosszabbik élük mentén összeillesztett két haeckelite szalagból nyert felületek zárt csővé alakítása duplaspirálhoz vezet. Egy későbbi munkában Lambin és munkatársai kimutatták, hogy a fenti elvek alapján felépíthető haeckelite szalagok végtelen kiterjedésű haeckelite felületekké egyesíthetők, amelyekből azonos elvek szerint tekerhetők fel a csőszerű nanoszerkezetek, mint a grafén síkból az egyenes nanocsövek (Lambin, 2003). E nanoszerkezetek a nem hatszöges gyűrűk jelenlétéből adódó feszültségek következtében változatos alakokat vehetnek fel. Jellemző alakzatok a 7. ábrán láthatók.

Összefoglalásul: a modellek és kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a csak szénből felépülő, a grafithoz hasonlóan

sp^2 hibridizációjú rétegből feltekerhető csőszerű szerkezeteknek gyakorlatilag korlátlan a formagazdagságuk, ami azt is jelenti, hogy lehetséges többrétegű, csőszerű alakzatok felépítése is belőlük. A fent részletezett eredmények tükrében indokoltnak látszik felvetni a kérdést, hogy a katalitikus módszerekkel előállított szén nanocsövek, amelyekről köz tudott, hogy az elektromos ívben előállított egyenes szén nanocsövektől eltérően véletlenszerűen görbültek, grafén vagy haeckelite alapúak-e? Valószínűnek látszik, hogy a szén alapú, bonyolultabb nanoarchitektúrák száma, amelyek a szerkezetükből fakadó újszerű tulajdonságokkal rendelkeznek, to-

vább fog növekedni a kutatások folytatásával. Bár a szén alapú nanoarchitektúrák (Y elágazás, nanocső tekercs, stb.) tulajdonságainak feltérképezése éppen csak elkezdődött, az eddigi eredmények azt mutatják, hogy újszerű nanoelektronikai eszközök és különleges tulajdonságú kompozitok létrehozását teszik majd lehetővé.

Jelen munka az OTKA T 043685 támogatásával készült.

Kulcsszavak: *szén nanocső, fullerén, sp^2 háló, Y elágazás, nanocső tekercs, haeckelite, pásztázó alagútmikroszkóp (STM)*

IRODALOM

- Amelinckx, Severin – Zhang, X. B. – Bernaerts, D. – Zhang, X. F. – Ivanov, V. – Nagy J. B. (1994). A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix Shaped Graphite Nanotubes. *Science* 265, 635.
- Andriotis, Antonis N. – Menon, M. – Srivastava, D. – Chernozatonskii, L. A. (2001a). Ballistic Switching and Rectification in Single Wall Carbon Nanotube Y Junctions. *Applied Physics Letters*. 79, 266–268.
- Andriotis, Antonis N. – Menon, M. – Srivastava, D. – Chernozatonskii, L. (2001b). Rectification Properties of Carbon Nanotube “Y-Junctions”. *Physical Review Letters*. 87, 066802-1–066802-4
- Baughman, Ray H. – Zakhidov, Anvar A. – De Heer, Walt A. (2002). Carbon Nanotubes – The Route Toward Applications. *Science* 297, 787-792.
- Bíró László Péter – Ehlich, R. – Tellmann, R. – Gromov, A. – Krawez, N. – Tschaplyguine, M. – Pohl, M. M. – Zsoldos E. – Vértesy Z. – Horváth Z. E. – Campbell, E. E. B. (1999). Growth of Carbon Nanotubes by Fullerene Decomposition in the Presence of Transition Metals. *Chemical Physics Letters*. 306, 155-162.
- Bíró László Péter – Lazarescu, S. D. – Thiry, P. A. – Fonseca, A. – B. Nagy J. – Lucas, A. A. – Lambin, Ph. (2000). Scanning Tunneling Microscopy Observation of Tightly Wound, Single-Wall Coiled Carbon Nanotubes. *Europhysics Letters*. 50, 494-500.
- Bíró László Péter – Bernardo, C. A. – Tibbets, G. G. – Lambin, Ph. (eds.) (2001). *Carbon Filaments and Carbon Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?* Kluwer Academic Publishing, Dordrecht
- Bíró László Péter – Ehlich R. – Osváth Z. – Koós A. A. – Horváth Z. E. – Gyulai J. – B. Nagy J. (2002a). From Straight Carbon Nanotubes to Y-Branched and Coiled Carbon Nanotubes; Diamond and Related Materials. 11, 1081-1085.
- Bíró László Péter – Ehlich, R. – Osváth Z. – Koós A. – Horváth Z. E. – Gyulai J. – B. Nagy J. (2002b). Room Temperature Growth of Single-Wall Coiled Carbon Nanotubes and Y-Branched. *Materials Science and Engineering C*. 19, 3-7.
- Bíró László Péter – Márk G. I. – Koós A. A. – B. Nagy J. – Lambin, P. (2002c). Coiled Carbon Nanotube Structures with Supraunitary Nonhexagonal to Hexagonal Ring Ratio. *Physical Review B*. 66, 165405-1–165405-6
- Braun Tibor (1996). *A Káprázatos C_{60} Molekula*. Akadémiai, Budapest
- Chernozatonskii, Leonid A. (1992). Carbon Nanotube Connectors and Planar Jungle Gyms. *Physics Letters A*. 172, 173-176.
- Ding, Dongyan Y. – Wang, J. N. – Cao, Z. L. – Dai, J. H. – Yu, F. (2003) Ni–Ni₃P Alloy Catalyst for Carbon Nanostructures. *Chemical Physics Letters*. 371, 333-336.
- Dresselhaus, Mildred S. – Dresselhaus, Gene – Eklund Peter C. (1996). *Science of Fullerenes and Carbon Nanostructures*. Academic Press, San Diego
- Dresselhaus, Mildred S. – Dresselhaus, Gene – Avouris, Phaedon (eds.) (2001). *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer, Berlin
- Dunlap, Brett I. (1992). Connecting Carbon Tubules. *Physical Review B*. 46, 1933-1936.

- Ehlich, Rudolf – Biró L. P. – Stanciu, C. – Horváth Z. E. – Gyulai J. (2001). *Molecular Nanostructures* in Kuzmany, Hans – Fink, J. – Mehring, M – Roth, S. (eds.) (XVth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. An Euroconference. American Institute of Physics Proceedings Series, Vol. 591, 175-178.
- Han, Jie – Anantram, M. P. – Jaffe, R. – Dai, H. (1998). Observation and Modeling of Single Wall Carbon Nanotube Bend Junctions. *Physical Review B*. 57, 14983-14989.
- Ihara, Sigeo – Itoh, Satoshi – Kitakami, Jun-ichi (1993a). Toroidal Forms of Graphitic Carbon. *Physical Review B*. 47, 12908-12911.
- Ihara, Sigeo – Itoh, Satoshi – Kitakami, Jun-ichi (1993b). Helically Coiled Cage Forms of Graphitic Carbon. *Physical Review B*. 48, 5643-5647.
- Iijima, Sumio (1991). Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*. 345, 56-58.
- Kónya Zoltán – Biró L. P. – Hemádi K. – B. Nagy J. – Kiricsi I. (2001). *Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei*. Akadémiai, Bp.
- Kroto, Harold W. – Heath, J. R. – O'Brien, S. C. – Curl, R. F. – Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*. 318, 162-163.
- Lambin, Philippe – Márk Géza I. – Biró László Péter (2003). Structural and Electronic Properties of Coiled and Curled Carbon Nanotubes Having a Large Number of Pentagon–Heptagon Pairs. *Physical Review B*. 67, 205413-1–25413-9
- László István – Rassat, André (2001). Toroidal and Spherical Fullerene-Like Molecules with Only Pentagonal and Heptagonal Faces. *International Journal of Quantum Chemistry*. 84, 136-139.
- Li, Jing – Papadopoulos, Chris – Xu, Jimmy M. (1999). Growing Y-Junction Carbon Nanotubes. *Nature*. 402, 253-254.
- Mintmire, John W. – Dunlap, Brett I. – White, Carter T. (1992). Are Fullerene Tubules Metallic? *Physical Review Letters*. 68, 631-634.
- Osváth Zoltán – Koós A. A. – Horváth Z. E. – Gyulai J. – Benito, A. M. – Martínez, M. T. – Maser, W. K. – Biró L. P. (2002). Arc-Grown Y-Branched Carbon Nanotubes Observed by Scanning Tunneling Microscopy (STM). *Chemical Physics Letters*. 365, 338-342.
- Saito, Riichiro – Fujita, M. – Dresselhaus, G. – Dresselhaus, M. S. (1992). Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules. *Applied Physics Letters*. 60, 2204-2206.
- Scuseria, Gustavo E. (1992). Negative Curvature and Hyperfullerenes. *Chemical Physics Letters*. 195, 534-536.
- Su, C-J. – Hwang, D. W. – Lin, S-H. – Jin, B-Y. – Hwang, L-P. (2002): Self-Organization of Triple-stranded Carbon Nanoropes. *PhysChemComm*. 5, 34-36.
- Treacy, Michael M. J. – Ebbesen, Thomas W. – Gibson, John M. (1996). Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes. *Nature* 381, 678-680.
- Terrones, Humberto – Terrones, M. – Hernandez, E. – Grobert, N. – Charlier, J-C. – Ajayan, P. M. (2000). New Metallic Allotropes of Planar and Tubular Carbon. *Physical Review Letters*. 84, 1716-1719.
- Yao, Zhen – Postma, H. W. Ch. – Balents, L. – Dekker, C. (1999). Carbon Nanotube Intramolecular Junctions. *Nature*. 402, 273-276.

