

## NOVI Q1D ELEKTRONSKI MATERIJALI: PROVODNI POLIMERI I UGLJENIČNE NANOTUBE

### NEW Q1D ELECTRONIC MATERIALS: CONDUCTING POLYMERS AND CARBON NANOTUBES

D.Raković, Elektrotehnički fakultet, P. fah 35-54, 11120 Beograd  
R.Kostić i M.Grujić, Institut za fiziku, P. fah 57, 11080 Beograd

**Rezime.** U radu je dat pregled svojstava provodnih polimera i ugljeničnih nanotuba, najperspektivnijih materijala za buduće nanotehnologije. Istaknuti su njihovi egzotični potencijalno bezdisipativni kvazijednodimenzioni (Q1D) mehanizmi provođenja električne struje koji omogućuju minijaturizaciju do molekularnog nivoa, kao i ostala dostignuća fundamentalne hemije i fizike makromolekula sa  $\pi$ -vezama, razvoj novih tehnologija njihovog procesiranja, i laboratorijski razvoj nanoelektronskih i nanooptoelektronskih naprava na bazi ovih materijala. Sve to pokazuje da nije nimalo iznenađujuće da su u poslednjih pet godina dve Nobelove nagrade za hemiju dodeljene upravo za otkrića u oblastima provodnih polimera i fullerena.

#### Uvod

Postojeća silicijumska integrisana kola će tokom ove decenije dostići svoj limit, kako u pogledu minijaturizacije tako i brzine rada. Zato je veliki istraživački napor poslednjih godina usmeren u pravcu prevazilaženja ovih limita, i to kako sa stanovišta pronalaska novih principa funkcionisanja aktivnih komponenata tako i sa stanovišta novih mikroelektronskih materijala. Jedno od radikalnih rešenja za mikroelektroniku nameću organski materijali - provodni polimeri i ugljenične nanotube - čiji egzotični kvazijednodimenzioni (Q1D) mehanizmi provođenja električne struje omogućuju potencijalno bezdisipativni transport naelektrisanja i elektronsku minijaturizaciju do molekularnog nivoa, za buduću nanoelektroniku i nanooptoelektroniku [1].

Otuda nije iznenađujuće da su u poslednjih pet godina dve Nobelove nagrade za hemiju dodeljene za otkrića u oblastima provodnih polimera (A.G.MacDiarmid, H.Shirakawa, A.J.Heeger; 2000) i fullerena (H.W.Kroto, R.F.Curl Jr., R.E.Smalley, 1996) - čijim Q1D elektronskim svojstvima je i posvećeno ovo plenarno predavanje.

#### Provodni polimeri

Polimeri su makromolekularni lanci koji se sastoje od velikog broja ponavljajućih molekularnih jedinica, monomera, u kojima su atomi najčešće snažno povezani zasićenim kovalentnim jednostrukim  $\sigma$ -vezama, zbog čega ovakvi polimeri obično imaju elektronsku zonalnu strukturu veoma velikog energetskog procepa i veoma niske električne provodnosti. Kao rezultat, polimeri se u elektrotehnici često koriste u primenama koje zahtevaju električnu izolaciju [1].

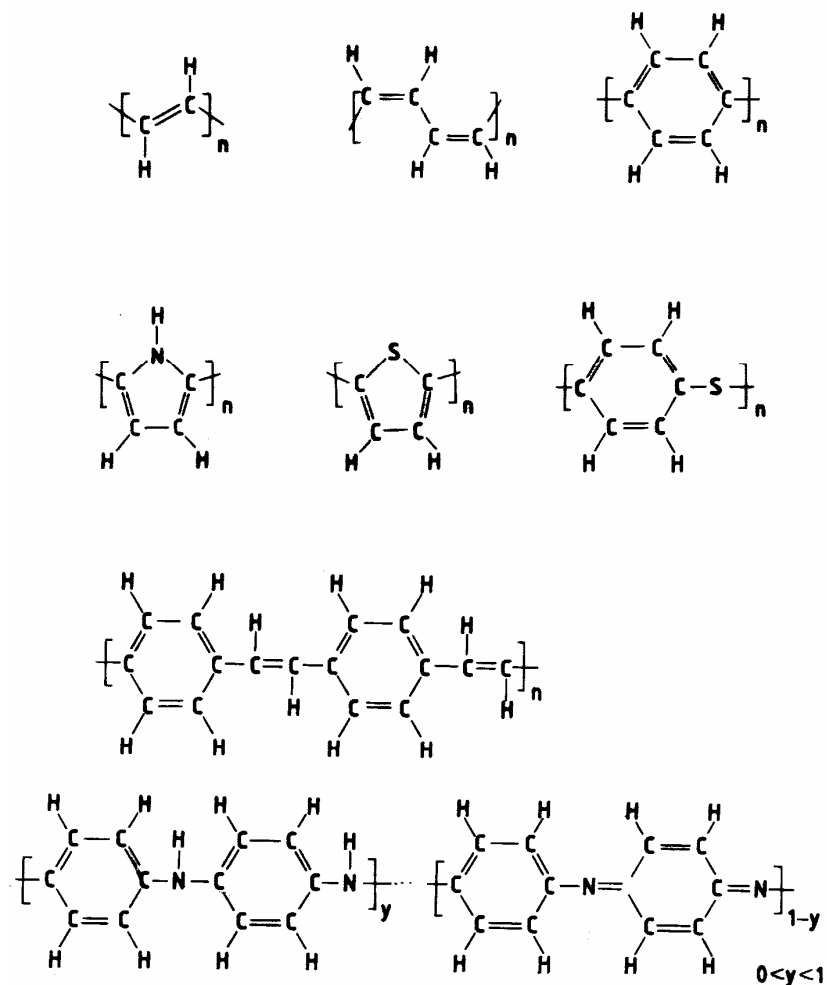
Medjutim, neki polimeri sa alterniranim konjugovanim (jednostrukim i dvostrukim) vezama u lancu polimera, poznati i kao konjugovani polimeri, mogu se učiniti provodnijim dopiranjem. Kada se takvi polimeri (koji pored lokalizovanih  $\sigma$ -elektronskih stanja sadrže i  $\pi$ -elektronska stanja delokalizovana duž polimernog lanca) dopiraju donorskim ili akceptorskim primesama -  $\pi$ -elektroni počinju slobodno da se kreću duž lanca, povećavajući provodnost blizu metaličke [1].

Otkriće ovakvih tzv. provodnih polimera 1976. godine, sa mogućnošću dopiranja u širokom opsegu električnih svojstava - od izolacionih do provodnih [2] - bilo je uzbudljivo otkriće na granici hemije i fizike čvrstog stanja. Ono je u potonjih četvrt veka omogućilo, kroz mutlidisciplinarnu napore istraživača, razumevanje fundamentalne hemije i fizike makromolekula sa  $\pi$ -vezama, elektron-elektron i elektron-fonon interakcija u mehanizmima električnog provođenja kao i pojavi faznog prelaza metal-izolator u ovim Q1D materijalima, i posebno stvaranje nove generacije polimera sa električnim i optičkim svojstvima metala ili poluprovodnika uz zadržavanje atraktivnih mehaničkih i procesirajućih svojstava polimera [3].

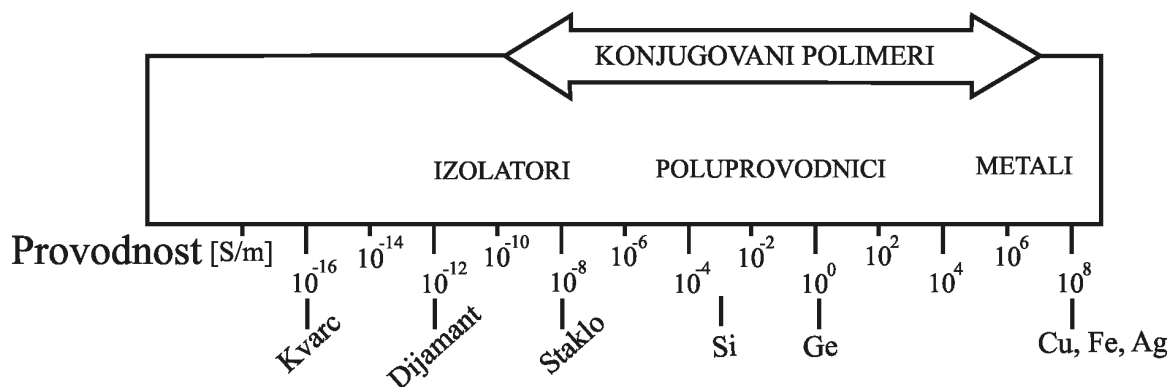
Kao rezultat veoma intenzivnih istraživanja, do sada je sintetisano više desetina provodnih polimera. Na Sl. 1 dat je šematski prikaz strukture najpoznatijih među njima: *trans*- i *cis*-poliacetilen (PA), poliparafenilen (PPP), polipirol (PPy), politiofen (PT), poliparafenilen sulfid (PPS), poliparafenilen vinilen (PPV) i polianilin (PANI).

Klasičan primer provodnog polimera je *trans*-PA, Sl. 1(a), u kojem je svaki atom ugljenika povezan lokalizovanim  $\sigma$ -vezama sa dva susedna atoma ugljenika i sa jednim susednim atomom vodonika, uz jedan preostali nesporeni  $\pi$ -elektron po svakom ugljeničnom atomu. Ako bi dužine C-C veza bile jednake, hemijska formula  $(-CH)_n$  sa jednim nesporenim elektronom po jediničnoj ćeliji (monomeru, linearnih dimenzija  $a$ ) implicirala bi metaličko stanje sa polupopunjenom provodnom  $\pi$ -zonom (sa svim  $\pi$ -elektronskim stanjima zauzetim sukcesivno sa po dva elektrona suprotnih spinova sve do Fermijevog talasnog vektora  $k_F = \pi/2a$ ) na  $T = 0$  K. Međutim, u realnom *trans*-PA struktura se dimerizuje kao posledica Pajerlsove elektron-fonon nestabilnosti svakog 1D-sistema [4], formirajući  $(-CH=CH)_n$  strukturu sa udvojenom jediničnom ćelijom od dva ugljenikova atoma, upola skraćenom prvom Briluenoovom zonom i otvorenim energetskim procepom ( $E_g$ ) na Fermijevom talasnom vektoru ( $k_F = \pi/2a$ ); ovo dovodi do cepanja početne polupopunjene provodne  $\pi$ -zone nedimerizovanog  $(-CH)_n$  u potpuno popunjenu valentnu  $\pi$ -zonu i potpuno praznu provodnu  $\pi^*$ -zonu dimerizovanog  $(-CH=CH)_n$ . Zato su nedopirani konjugovani polimeri tipični sopstveni poluprovodnici (izolatori). Pošto  $E_g$  zavisi od molekularne strukture jedinične ćelije polimera, kontrola  $E_g$  moguća je kroz dizajniranje njihove jedinične ćelije (omogućujući inženjering energetskog procepa nedopiranih provodnih polimera u granicama od 1,5 do 4 eV).

Da bi se dobila značajnija električna provodnost ovih polimera, oni moraju biti dopirani *n*- ili *p*-tipa hemijski ili (uz bolju kontrolu) elektrohemijski [3,5], pošto je svaka jedinična ćelija polimera potencijalno redox mesto, čime se omogućuje prilično visoka Q1D električna provodnost delokalizovanih naelektrisanja (Sl. 2). Osim toga, za puno korišćenje tehnoloških prednosti procesiranja polimera, bilo je neophodno rešiti i problem procesiranja polimera u dopiranoj metaličkoj formi - što je konačno ostvareno u slučaju PANI sa mogućnošću korišćenja u industrijskoj proizvodnji [3,5].



SLIKA 1. Šematski prikaz nedopiranih struktura najznačajnijih provodnih polimera: *trans*- i *cis*-poliacetilen (PA), poliparafenilen (PPP), polipirol (PPy), politiofen (PT), poliparafenilen sulfid (PPS), poliparafenilen vinilen (PPV) i polianilin (PANI).



SLIKA 2. Šematski prikaz raspona električne provodnosti dopiranih konjugovanih (provodnih) polimera, u poređenju sa klasičnim neorganskim materijalima.

Optička apsorpciona merenja na slabo dopiranim uzorcima provodnih polimera pokazuju nekoliko maksimuma, od kojih jedan odgovara jedinstvenom maksimumu u nedopiranim uzorcima i određuje energetski procep u nedopiranim materijalima, dok drugi impliciraju postojanje energetskih stanja unutar energetskog procepa dopiranih provodnih polimera - što je interpretirano (naelektrisanim) autolokalizovanim nelinearnim solitonskim, polaronskim i bipolaronskim eksitacijama, dobijenim kao rešenje modelnog Hamiltonijana sa uključenim elektron-fonon interakcijama [3,6]. Na primer, u *trans*-PA je model solitona topološki defekt na ugljeničnom PA-lancu gde se promenila faza dimerizacije lanca, ostavljajući za sobom dve gole susedne  $\sigma$ -veze na PA-lancu kao granicu razdvajanja dva energetski ekvivalentna (degenerisana) stanja PA-lanca sa suprotnim fazama dimerizacije ugljeničnih veza (mada realistični proračuni ukazuju da se soliton prostire na bar 7 ugljeničnih veza duž PA-lanca). Neobična je i povezanost naelektrisanja i spina kod autolokalizovanih nelinearnih eksitacija u provodnim polimerima:  $q = \pm |e|$ ,  $s = 0$  kod pozitivno/negativno naelektrisanih solitona (u *trans*-PA), i  $q = \pm |e|$ ,  $s = 1/2$  kod pozitivno/negativno naelektrisanih polarona odnosno  $q = \pm |2e|$ ,  $s = 0$  kod pozitivno/negativno naelektrisanih bipolarona (u svim ostalim provodnim polimerima sa nedegenerisanim osnovnim energetskim stanjem), što je u skladu sa optičkim merenjima autolokalizovanih energetskih stanja unutar zabranjene zone kao i sa magnetnim merenjima njihovih spinskih koncentracija i raspodela u ovim materijalima [3,6].

Treba istaći da prostorna neuređenost ograničava pokretljivost naelektrisanih autolokalizovanih eksitacija i time ograničava električnu provodnost u metaličkom stanju. Zato je jedan od ključnih pravaca današnjih istraživanja orijentisan ka povećanju uređenosti prostorne strukture i time pokretljivosti nosilaca naelektrisanja. Današnji eksperimentalni rezultati ukazuju da dopirani provodni polimeri trenutno imaju vrednost  $k_F l < 1,4$  [3] (gde je  $k_F$  Fermijev talasni vektor, a  $l$  srednja dužina slobodnog puta), što je znak da se nalaze relativno blizu lofe-Regelove granice ( $k_F l = 1$ ) kada neuređenost dovodi do lokalizacije nosilaca naelektrisanja i faznog prelaza metal-izolator [7].

U kontekstu potrebe poboljšanja uređenosti prostorne strukture dopiranih provodnih polimera, treba istaći da bi dobro uređeni kristalni materijal zbog povećanja međulančanih interakcija doprineo povećanju anizotropnog transporta naelektrisanja (olakšavajući ispunjenje kriterijuma  $L/a \gg t_0/t_{3D}$  [3,8], gde su  $L$  i  $a$  dužina koherencije odnosno dužina jedinične ćelije polimera, a  $t_0$  i  $t_{3D}$  unutarlančani odnosno međulančani  $\pi$ -elektronski transfer integrali), i istovremeno povećanju mehaničke čvrstoće polimernog materijala (olakšavajući ispunjenje kriterijuma  $L/a \gg E_0/E_{3D}$  [3,9], gde su  $E_0$  i  $E_{3D}$  energije potrebne za raskidanje jakih unutarlančanih kovalentnih veza odnosno slabih međulančanih Van der Valsovih i vodoničnih veza). Uočljivo je da se električna provodnost i mehanička čvrstoća korelirano povećavaju sa povećanjem orijentacije polimernih lanaca unutar materijala; ekstrapolacije pokazuju da teorijska granica za zateznu čvrstoću idealno orijentisanog uzorka dopiranog *trans*-PA dostiže 6 GPa a za specifičnu električnu provodnost  $2 \cdot 10^5$  S/m [3,10], što prevazilazi mehanička svojstva a uporedivo je sa provodnim svojstvima metala.

Znatno poboljšana uređenost prostorne strukture dopiranih provodnih polimera doprinela bi i znatno povećanoj provodnosti (i ispunjenju uslova metaličkog režima,

$k_{F1} \gg 1$ ), što bi uz postojanje dvostruko naelektrisanih bezspinskih bipolarona sparenih posredstvom optičkih fononskih modova (kao analogona Kuperovih dvoelektronskih bezspinskih parova sparenih posredstvom elektron-fonon interakcija u BCS teoriji niskotemperaturske superprovodnosti) moglo dovesti do visokotemperaturske superprovodnosti u provodnim polimerima [3]; ovome u prilog ide i nestanak visokotemperaturske superprovodnosti u neuređenim keramikama  $MBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (gde je  $M = Y, Dy, \dots$ ), koje inače u visokouređenom metaličkom stanju ispoljavaju opštepoznata visokotemperaturska superprovodna svojstva.

Otkriće superprovodnosti kod provodnih polimera doprinelo bi još više ionako potencijalnoj revolucionarnoj primeni ovih materijala u budućoj "plastičnoj elektronici" [11]: LED i laserski svetlosni izvori, fotodetektor, fotovoltaične ćelije, elektrohemijske baterije, tankoslojni tranzistori, ...

Pomenimo, na kraju, i naučne doprinose naše grupe u proračunima vibracionih spektara većine značajnih nedopiranih provodnih polimera (*trans*- i *cis*-PA, PPy, PPP, PPV i PANI), kao veoma snažnom oruđu u ispitivanju stereochemijske strukture, elektron-fonon interakcija i  $\pi$ -elektronske delokalizacije u ovim materijalima [12], kao i u klasternim proračunima elektronske zonalne strukture nedopiranih provodnih polimera i Q1D-grafita [13] pogodnim za brzu prognozu elektronskih svojstava novih materijala.

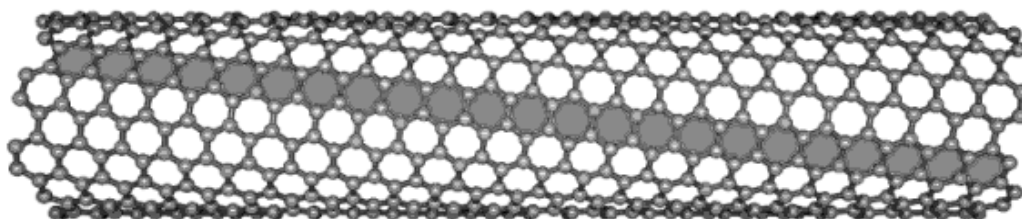
## Ugljenične nanotube

Dugo se smatralo da su dijamant i grafit jedine moguće ugljenične uređene strukture. Dobro je poznato da ni osnovna elektronska konfiguracija atoma ugljenika  $[He]2s^2 2p_x 2p_y$  niti njegovo pobuđeno stanje  $[He]2s 2p_x 2p_y 2p_z$  ne mogu objasniti njegove četiri tetraedarski simetrične kovalentne veze kod dijamanta (3D strukture velikog energetskog procepa - koja se objašnjava  $sp^3$ -hibridizacijom simetrizovane linearne kombinacije atomskih orbitala  $2s, 2p_x, 2p_y$  i  $2p_z$ ), kao ni tri simetrične kovalentne veze u ravanskoj heksagonalnoj simetriji grafitne višeslojne kristalne forme ugljenika (Q2D strukture nultog energetskog procepa ali male elektronske gustine stanja na Fermijevoj površi - koja se objašnjava  $sp^2$ -hibridizacijom simetrizovane linearne kombinacije atomskih orbitala  $2s, 2p_x$  i  $2p_y$  i slabom međupovezanošću susednih grafitnih slojeva nesparenim valentnim  $2p_z$ -elektronima normalnim na ravan slojeva, čije relativno male vrednosti unutar-slojnog  $\pi$ -elektronskog transfer integrala  $t_{2D}$  obezbeđuju prilično slabu Q2D polumetalčku električnu provodnost) [1,14].

Međutim, otkriće molekula  $C_{60}$  1985. godine [15] pokazalo je postojanje i treće uređene ugljenične forme - fulerena (0D molekularne strukture, koja se takođe objašnjava  $sp^2$ -hibridizacijom simetrizovane linearne kombinacije atomskih orbitala, modifikovane ikosaedarskom prostornom strukturom sfernosimetričnog molekula sastavljenog od ugljeničnih heksagona i pentagona, što uzrokuje i dodatnu interakciju ovih valentnih elektrona i  $\pi$ -elektrona [16]), a ubrzo zatim intenzivirana istraživanja u ovoj oblasti dovela su 1991. godine do otkrića i četvrte uređene ugljenične forme - nanotuba [17] (1D makromolekularne strukture, koja se takođe objašnjava  $sp^2$ -hibridizacijom simetrizovane linearne kombinacije atomskih orbitala, definisane u formi dugačkih bešavnih cilindričnih slojeva grafita sastavljenih od ugljeničnih heksagona, što uzrokuje i dodatnu interakciju ovih valentnih elektrona i  $\pi$ -elektrona [16]).

Otkriće ugljeničnih fullerena i nanotuba, sa mogućnošću široke kontrole njihovih fizičkih i hemijskih karakteristika novim tehnikama organske visokotemperaturske ( $\sim 2000$  °C) sinteze i dopiranja [16,18], bilo je još jedno uzbudljivo otkriće na granici hemije i fizike čvrstog stanja - čineći ih najperspektivnijim materijalima za nanotehnologije [19]. Posebno interesantni materijali su ugljenične nanotube, kao prototip Q1D kvantnih žica sa mogućnošću nanokontrole optičkih i električnih svojstava, uz ispoljavanje superiornih mehaničkih svojstava.

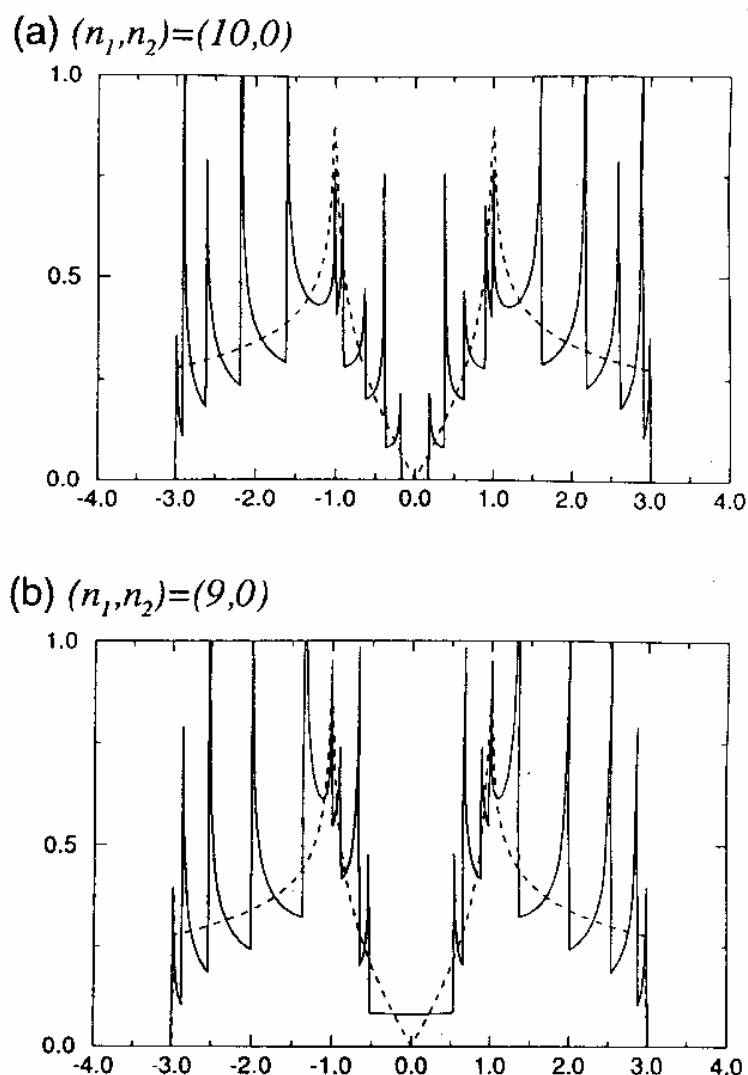
Na Sl. 3 dat je šematski prikaz strukture jednoslojne ugljenične nanotube. U odsustvu spoljašnjeg napreznja nanotuba je uvek linearna struktura sa odgovarajućom translacionom simetrijom, čiji veliki odnos dužine i prečnika omogućava da se sa elektronske tačke gledišta može smatrati beskonačnom 1D strukturom. Jednoslojne nanotube karakterišu se parom parametara grafitne ravni ( $n_1, n_2$ ) koji definišu helicitet nanotube nastale njenim savijanjem. Parovi ( $n, n$ ) sa hiralnim uglom  $\theta = 30^\circ$  (sa grupom kovalentnih veza normalnih na osu nanotube) određuju skup tzv. *armchair* nanotuba, dok parovi ( $n, 0$ ) sa hiralnim uglom  $\theta = 0^\circ$  (sa grupom kovalentnih veza paralelnih sa osom nanotube) određuju skup tzv. *zig-zag* nanotuba; preostali slučajevi pokrivaju opšti skup hiralnih nanotuba sa uglom  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ .



SLIKA 3. Šematski prikaz atomskog uređenja jednoslojne ugljenične nanotube.

Uporedo sa eksperimentima kontrolisane sinteze jednoslojnih ugljeničnih nanotuba [20], izvršeno je i teorijsko razmatranje njihove elektronske zonalne strukture [21] i gustine elektronskih stanja [22] (v. Sl. 4), i pokazano da u zavisnosti od prečnika i heliciteta nedopirana jednoslojna nanotuba može imati metalička ili poluprovodnička svojstva - pri čemu sve metaličke nanotube ispunjavaju geometrijski uslov [23]  $2n_1 + n_2 = 3l$  (gde je  $l$  ceo broj), što je kasnije i eksperimentalno potvrđeno [24]. Budući da je raspodela hiralnih vektora uniformna sa promenom vrednosti  $n_1 > n_2 > 0$ , može se očekivati da praktično 2/3 svih jednoslojnih nedopiranih nanotuba ima poluprovodnička a 1/3 metalička svojstva. Pokazano je i da se energetski procep poluprovodničkih jednoslojnih nanotuba inverzno smanjuje sa povećanjem njihovog prečnika [25]. Treba posebno istaći eksperimentalna dostignuća STM mikroskopije u merenju lokalne diferencijalne provodnosti kao funkcije položaja duž nanotuba, što omogućava karakterizaciju gustine elektronskih stanja [22] i talasnih funkcija jednoslojnih ugljeničnih nanotuba [26].

Nanotuba može da se sastoji i od više koaksijalnih jednoslojnih nanotuba (sa međuslojnim rastojanjem  $\sim 0,34$  nm, što odgovara međuslojnom rastojanju u 3D grafitu) različitog heliciteta, što daje mogućnost i dizajniranja heteroslojnih naprava zasnovanih isključivo na ugljeniku.



SLIKA 4. Ilustracija proračuna gustina 1D-elektronskih stanja po jediničnoj ćeliji za dve zig-zag nanotube različitog heliciteta [22]: (a) poluprovodničke (10,0) sa iščezavajućom gustinom stanja na Fermijevom nivou (referentno postavljenom na 0 eV); (b) metaličke (9,0) sa konačnom gustinom stanja na Fermijevom nivou. Tačkastom krivom prikazana je i gustina elektronskih stanja za 2D grafitni sloj.

Ispitivanje električne provodnosti nanotuba pokazalo je njeno kvantovanje (sa kvantom električne provodnosti  $G_0 = 2e^2/h = 12,9 \text{ k}\Omega^{-1}$  i bezdisipativni balistički elektronski transport (kada je dužina provodne nanotube manja od srednje dužine slobodnog puta elektrona), uz ekstremno velike kritične gustine struje,  $J > 10^5 \text{ A/mm}^2$  [27].

U cilju smanjenja efektivnih linearnih dimenzija poluprovodničkih ugljeničnih nanotuba, vršeno je njihovo dopiranje enkapsuliranim metalofulerenima uz postizanje prostorne modulacije njenog energetskog procepa, sa efektom formiranja niza kvantnih tačaka duž nanotube [28] koje se potencijalno mogu koristiti u budućoj nanoelektronici i nanooptoelektronici.

Demonstrirane su i nanometarske diode [29] i jednoelektronski tranzistori [30] na bazi ugljeničnih nanotuba, kao i RAM memorije na bazi molekularnih žica i naponski kontrolisanih elektromehaničkih molekularnih prekidača od ukrštenih ugljeničnih nanotuba [31] (sa ekstremno visokim nivoom integracije  $\sim 10^{12}$  prekidača/cm<sup>2</sup> i gornjom graničnom frekvencijom molekularnih prekidača iznad 100 GHz).

Zahvaljujući svojoj šupljijoj strukturi, nanotube imaju i odlična mehanička svojstva (nasuprot grafitu) ekstremno velike čvrstoće, savitljivosti i elastičnosti - koja za red veličine prevazilaze najbolje metale [32].

Pomenimo, na kraju, i naučne doprinose naše grupe u proračunima vibracionih spektara klastera nekih jednoslojnih ugljeničnih *zig-zag* i *armchair* nanotuba, kao dobrom oruđu u brzjoj karakterizaciji strukture sintetisanih jednoslojnih nanotuba [33].

## Zaključak

U radu je dat pregled svojstava provodnih polimera i ugljeničnih nanotuba, veoma perspektivnih novih kvazijednodimenzionih (Q1D) elektronskih materijala, čiji egzotični Q1D mehanizmi provođenja električne struje omogućuju potencijalno bezdisipativni transport naelektrisanja i elektronsku minijaturizaciju do molekularnog nivoa, za buduću nanoelektroniku i nanooptoelektroniku. Mutlidisciplinarni naponi istraživača u ovim oblastima omogućili su i dublje razumevanje fundamentalne hemije i fizike makromolekula sa  $\pi$ -vezama, razvoj novih tehnologija njihovog procesiranja, kao i laboratorijski razvoj nanoelektronskih i nanooptoelektronskih naprava na bazi ovih materijala.

Zato nije iznenađujuće da su u poslednjih pet godina dve Nobelove nagrade za hemiju dodeljene upravo za otkrića u oblastima provodnih polimera i fulerena, najperspektivnijih materijala za buduće nanotehnologije.

## Zahvalnosti

Autori se iskreno zahvaljuju za dugogodišnju saradnju u oblastima provodnih polimera i ugljeničnih nanotuba, akademiku RAN L.A.Gribovu, profesorima I.Božoviću, V.A.Dementievu, J.Šetrajiću i Đ.Korugi, kao i doktorima S.A.Stepanyan, I.E.Davidovoj, B.L.Fayfelu, S.M.Stojković i I.D.Vragoviću.

## Literatura

1. D.Raković, Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, Akademski misao, Beograd, 2000, Gl. 6.
2. H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, C.K.Chiang, A.J.Heeger, Chem. Commun. 578 (1977); C.K.Chiang, C.R.Fincher Jr., Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.
3. A.J.Heeger, Synth. Met. 125 (2002) 23 - reprint inauguracione besede prilikom dodele Nobelove nagrade, sa pregledom istraživanja u oblasti fizike i hemije provodnih polimera, uz široki izvor relevantnih referenci.
4. R.E.Peierls, Quantum Theory of Solids, Clarendon Press, Oxford, 1955.



5. A.G.MacDiarmid, *Current Appl. Phys.* 1 (2001) 269 - reprint inauguracione besede prilikom dodele Nobelove nagrade, sa pregledom istraživanja u oblasti dopiranja provodnih polimera i tangentnih nanoelektronskih tehnologija, uz široki izvor relevantnih referenci.
6. A.J.Heeger, S.Kivelson, J.R.Schrieffer, W.P.Su, *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988) 781.
7. A.F.Ioffe, A.R.Regel, *Prog. Semicond.* 4 (1960) 237.
8. S.Kivelson, A.J.Heeger, *Synth. Met.* 22 (1987) 371.
9. A.J.Heeger, *Faraday Discuss., Chem. Soc.* 88 (1989) 1.
10. S.Tokito, P.Smith, A.J.Heeger, *Polymer* 32 (1991) 464.
11. G.Yu, A.J.Heeger, in: M.Schleffer, R.Zimmerman (Eds.), *The Physics of Semiconductors, Vol. 1*, World Scientific Publ. Co., Singapore, 1996.
12. D.Raković, *Vibraciona spektroskopija i struktura provodnih polimera*, Doktorska disertacija, PMF, Beograd, 1982; D.Raković, I.Božović, S.A.Stepanyan, L.A.Gribov, *Sol. St. Commun.* 43 (1982) 127; D.Raković, I.Božović, S.A.Stepanyan, L.A.Gribov, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1997; D.Raković, I.Božović, L.A.Gribov, S.A.Stepanyan, V.A.Dementiev, *Phys. Rev. B* 29 (1983) 3412; I.Božović, D.Raković, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 4235; I.Božović, D.Raković, L.A.Gribov, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 4286; D.Raković, I.Božović, S.A.Stepanyan, L.A.Gribov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 117 (1985) 299; D.Raković, I.Božović, L.A.Gribov, S.Stepanyan, V.A.Dementiev, *Synth. Met.* 17 (1987) 613; D.Raković, R.Kostić, L.A.Gribov, I.E.Davidova, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10744; L.A.Gribov, I.E.Davidova, R.Kostić, D.Raković, *J. Mol. Struct.* 216 (1990) 241; R.Kostić, *Vibraciona spektroskopija provodnih polimera: poli(para-fenilen vinilena) i polianilina*, Doktorska disertacija, PMF, Beograd, 1991; D.Raković, R.Kostić, L.A.Gribov, S.A.Stepanyan, I.E.Davidova, *Synth. Met.* 41-43 (1991) 275; R.Kostić, D.Raković, I.E.Davidova, L.A.Gribov, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 728; D.Raković, R.Kostić, I.E.Davidova, L.A.Gribov, *Synth. Met.* 55-57 (1993) 541; R.Kostić, D.Raković, S.A.Stepanyan, I.E.Davidova, L.A.Gribov, *J. Chem. Phys.* 102 (7) (1995); D.Raković, in: D.P.Uskokovic (Ed.), *Advanced Materials for High Technology Applications*, Materials Science Forum 214, Transtec Publ., 1996.
13. D.Raković, R.Kostić, S.Krstić, I.Davidova, B.L.Fayfel, L.A.Gribov, in: J.A.Emerson, J.M.Torkelson (Eds.), *Optical and Electrical Properties of Polymers*, Materials Research Society Symp. Proc. 214, MRS, Pittsburg, 1991.
14. D.Raković, *Fullerenes & Nanotubes Rev.* 1 (2-3) (1997) 53.
15. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley, *Nature* 318 (1985) 162; treba dodati da je struktura molekula C60 bila prvi put teorijski predskazana i znatno ranije u radu: E.Osawa, *Kagaku (Kyoto)* 25 (1970) 854, ali je rad ostao nezapažen.
16. Dj.Koruga, S.Hameroff, J.Withers, R.Loutfy, M.Sundareshan, *Fullerene C60: History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology*, North-Holland, Amsterdam, 1993; M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
17. S.Iijima, *Nature* 354 (1991) 56; treba dodati da je sinteza ugljeničnih nanotuba bila prvi put ostvarena slučajno u radu: S.Iijima, *J.Cryst. Growth* 50 (1980) 675, ali autor nije tada bio svestan otkrića, koje je naknadno ponovio i okarakterisao tek 11 godina kasnije.
18. T.Ebbesen, *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997; A.V.Eletskii, *Physics - Uspekhi* 40 (1997) 899.
19. E.Osawa, in: *Materials Science Forum* (to be published), Trans Tech Publ., Uetikon-Zuerich, 2002; reprint ovog plenarnog predavanja sa YU COMAT 2001 Konferencije u Hercegovnom, može se naći i u radu: E.Osawa, *Tehnika* 10 (6) (2001) NM15.
20. S.Iijima, T.Ichihashi, *Nature* 363 (1992) 603.
21. J.W.Mintmire, B.I.Dunlap, C.T.White, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 631; N.Hamada, S.Sawada, A.Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1579.

22. M.S.Dresselhaus, APS Tutorial, March 1998.
23. R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2204.
24. W.G.Wildoer, L.C.Venema, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, C.Dekker, *Nature* 391 (1998) 59.
25. C.T.White, D.H.Robertson, J.W.Mintmire, *Phys. Rev.* B47 (1993) 5485.
26. L.C.Venema, J.W.G.Wildoer, J.W.Janssen, S.J.Tans, H.L.J.Temminck Tuinstra, L.P.Kouwenhoven, C.Dekker, *Science* 283 (1999) 52.
27. S.Frank, P.Poncharal, Z.L.Wang, W.A.de Heer, *Science* 280 (1998) 1744.
28. J.Lee, H.Kim, S.-J.Kahng, G.Kim, Y.-W.Son, J.Ihm, H.Kato, Z.W.Wang, T.Okazaki, H.Shinohara, Y.Kuk, *Nature* 415 (2002) 1005.
29. H.W.Ch.Postma, T.Tijs, Z.Yao, M.Grifoni, C.Dekker, *Science* 293 (2001) 76; C.Thelander, M.H.Magnusson, K.Deppert, L.Samuelsen, P.R.Poulsen, J.Nygaard, J.Borggreen, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2106.
30. Z.Yao, H.W.Ch.Postma, L.Balents, C.Dekker, *Nature* 402 (1999) 273; C.Zhou, J.Kong, E.Yenilmez, H.Dai, *Science* 290 (2000) 1552.
31. T.Rueckes, K.Kim, E.Joselevich, G.Y.Tseng, C.-L.Cheung, C.M.Lieber, *Science* 289 (2000) 94.
32. A.Zettl, N.G.Chopra, in: H.Kuzmanay et al. (Eds.), *Fullerenes and Fullerene Nanostructures*, World Scientific, Singapore, 1996.
33. R.Kostić, D.Raković, M.Grujić, in: D.P.Uskoković, S.K.Milonjić, D.I.Raković (Eds.), *Advanced Materials and Processes*, Materials Science Forum 282-283, Trans Tech Publ., Uetikon-Zuerich, 1998; R.Kostić, D.Raković, M.Grujić, in: Z.Ikonić, M.Davidović (Eds.), *Contemporary Studies in Condensed Matter Physics, Solid State Phenomena* 61-62, Scitec Publ., Zuerich-Uetikon, 1998; J.P.Šetrajčić, S.M.Stojković, I.D.Vragović, R.Kostić, D.Raković, M.Grujić, D.Veljković, *Fullerenes & Nanotubes Rev.* 2 (1998) 23; M.Grujić, *Proračun molekularnih vibracija klastera nekih jednoslojnih nanotuba*, Magistarska teza, ETF, Beograd, 2000; M.Grujić, R.Kostić, D.Raković, L.A.Gribov, in: D.P.Uskokovic, G.A.Battiston, J.M.Nedeljkovic, S.K.Milonjic, D.I.Rakovic (Eds.), *Trends in Advanced Materials and Processes*, Materials Science Forum 352, Trans Tech Publ., Uetikon-Zuerich, 2000; M.Grujić, R.Kostić, D.Raković, in: *Materials Science Forum* (to be published), Trans Tech Publ., Uetikon-Zuerich, 2002.