

УДК 541.67:621.35

**М. Э. Шпилевский, Э. М. Шпилевский, В. Ф. Стельмах****ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ –  
ОСНОВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Приведены новые данные по получению и свойствам фуллереносодержащих материалов. Обобщены сведения по их свойствам и возможным применениям в качестве наноструктурных материалов, сверхпроводников, сорбентов, аккумуляторов водорода, оптических устройств, фоточувствительных элементов, устройств электронной техники, покрытий для эндопротезов, молекулярных подшипников.*

**Введение.** Новые аллотропные формы углерода – фуллерены – были открыты в 1985 г. [1], однако научный интерес к изучению фуллеренов проявился после изобретения в 1990 г. способа их производства в макроскопических количествах [2] и особенно после присуждения в 1996 г. Нобелевской премии по химии за открытие фуллеренов. Внимание к исследованиям фуллеренов обусловлено разнообразием новых физико-химических явлений, происходящих при участии фуллеренов, и исключительными перспективами применения нового класса материалов, создаваемых на их основе [3–5].

**Фуллерены и фуллереноподобные структуры.** Фуллерены – углеродные кластеры с четным, более 20, количеством атомов углерода, образующих три связи друг с другом [6]. Атомы в молекулах фуллеренов расположены на поверхности сферы или сфероида в вершинах гексагонов и пентагонов. Примеры фуллеренов приведены на рис. 1. Фуллерены с количеством атомов более 70 (например, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub>) называют высшими фуллеренами.

Молекула C<sub>60</sub> обладает наиболее высокой среди фуллеренов симметрией и наибольшей стабильностью. Каждый атом углерода в молекуле расположен в вершинах двух гексагонов и одного пентагона. Валентные электроны каждого атома находятся в sp<sup>2</sup>-гибридизованных состояниях, сходных с состояниями электронов в графите [7].

Фуллерены практически нерастворимы в полярных растворителях типа спиртов, в ацетоне, тетрагидрофуране, малорастворимы в нормальных алканах (пентан, гексан, декан). Лучше всего они растворяются в жидкостях, для которых отношение удельной энтальпии испарения к удельному объему молекулы растворителя близко к соответствующему значению для молекулы C<sub>60</sub> (~100 кал/см<sup>3</sup>) [8], например, в бензоле и толуоле. Поведение фуллеренов в растворах носит сложный характер. Например, растворимость фуллерена в нормальном декалине, состоящим из *цис*- и *транс*-форм в отношении 3:7, заметно больше растворимостей в каждой из форм в отдельности.

Молекулы фуллеренов являются сильными окислителями, поскольку обладают высокой электроотрицательностью и способны присоединять к себе до шести свободных электронов.

Углеродные нанотрубки представляют собой графеновые сетки, свернутые в трубки, и могут быть открытыми и закрытыми (рис. 2), одностенными, двустенными и многостенными с расстоянием между стенками около 0.35 нм. На концах закрытых нанотрубок помимо шестиугольных ячеек, характерных для структуры графита, присутствуют пятиугольные ячейки.

Зонная структура одностенных углеродных нанотрубок определяется их диаметром и углом между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Углеродные нанотрубки могут быть проводниками или полупроводниками. Внешнее магнитное поле способно изменять ширину запрещенной зоны полупроводниковой трубки и даже переводить ее в проводящее состояние. Проводимость углеродных нанотрубок, легированных калием или бромом, при 300 К превышает проводимость чистых нанотрубок более чем в 30 раз [9]. Углеродные трубки чрезвычайно прочны и упруги. Их модуль Юнга составляет 0.40–3.7 ТПа [10].

Эндофуллерены – молекулы, в которых внутри молекулы фуллерена размещен один или несколько неуглеродных атомов (рис. 3).

Ультрадисперсные агрегаты углерода (УДАУ) – ассоциаты углеродных кластеров. Кластеры могут иметь различное строение: цепочечное, однослойное, многослойное ("луковичное") и др.

**Получение фуллереносодержащих материалов.** Синтез фуллеренов и УДАУ. Наиболее эффективными способами получения фуллеренов являются технологии с использованием электродуговых установок [2]: фуллерены получают как продукт термического распыления графитового анода в атмосфере гелия при давлении 100–150 торр.

В Республике Беларусь создан автоматизированный технологический комплекс по производству фуллеренов, позволяющий вырабатывать десятки граммов фуллеренов в смену [11]. Создание комплекса потре-

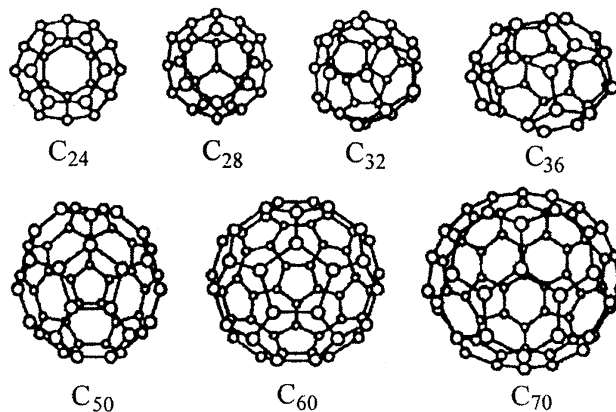


Рис. 1. Примеры фуллеренов

бовало разработки новых технических решений по всей технологической цепочке – от выбора сырья, получения фуллереносодержащей сажи, разделения фуллеренов и УДАУ до упаковки, хранения и диагностики полученных продуктов (рис. 4) [12–15]. Оптимизация технологии на стадии получения фуллереносодержащей сажи обеспечивается выбором и автоматической стабилизацией режима дугового разряда, расстояния между электродами, давления инертного газа и режима его циркуляции. Выход фуллеренов зависит от температуры синтеза, частоты столкновений малых углеродных кластеров и условий охлаждения синтезированных молекул.

*Синтез нанотрубок.* Наиболее распространен метод получения углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия, на технологических установках для получения фуллеренов [12, 16, 17]. Однако для получения нанотрубок используются другие режимы горения дуги: низкие плотности тока дугового разряда, более высокое давление гелия (~500 торр), катоды большего диаметра. Увеличения выхода нанотрубок в продуктах распыления можно достичь введением катализатора в графитовый стержень, а также изменением давления инертного газа и режима распыления. Эффективными катализаторами являются смеси металлов группы железа [18]. В катодном осадке содержание нанотрубок достигает 60%. Образующиеся нанотрубки длиной до 40 мкм растут от катода перпендикулярно его поверхности и объединяются в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм.

*Получение металл-фуллереновых пленок в вакууме.* Металл-фуллереновые пленки обычно получают методом термического распыления в вакууме [19]. Поскольку фуллерены начинают сублимировать при температурах ниже 700 К, а температура испарения металлов значительно выше, для получения пленок используют два испарителя.

Концентрация фуллеренов в пленках определяется скоростями поступления компонентов (атомов и молекул), которые регулируются температурой испарителей и их расположением относительно подложки. Температуры испарителей выбираются по экспериментальным зависимостям скорости испарения от температуры.

*Электрохимическое осаждение металл-фуллереновых пленок.* Для получения толстых металлических пленок с небольшим (менее 1%) содержанием фуллеренов может использоваться метод электрохимического осаждения, при котором порошок фуллерита или раствор фуллеренов смешивается с электролитом [20, 21]. Для повышения однородности электролита используется ультразвуковой вибратор. Технологическими параметрами являются состав электролита, плотность и режим тока, мощность, длительность импульсов и частота сопутствующего лазерного излучения.

*Получение полимер-фуллереновых материалов.* Полимер-фуллереновые материалы получают следующими способами:

- 1) совместным распылением и осаждением компонентов;
- 2) смешиванием порошка фуллерита с расплавом полимера и последующим охлаждением полученной смеси;
- 3) смешиванием раствора фуллеренов с раствором полимеров и последующей сушкой [22, 23].

В зависимости от температуры, типа растворителя, соотношения количеств полимера, фуллерена, растворителя, степени перемешивания могут образовываться материалы разного типа. От режима сушки зависят пористость, внутренние механические напряжения, адгезия, размер фуллереновых ассоциатов и места их закрепления в полимерных цепочках.

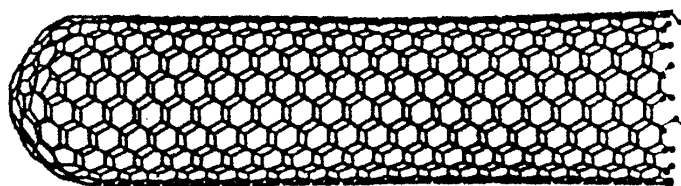


Рис. 2. Углеродная нанотрубка, закрытая с одного конца

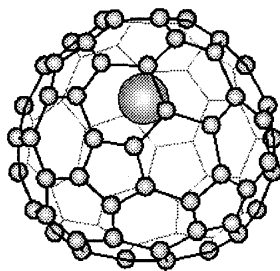


Рис. 3. Молекула эндофуллерепа

*Получение эндофуллеренов.* Образование эндофуллеренов возможно несколькими способами:

- 1) внедрением ионов чужеродных атомов при ионной имплантации;
- 2) проникновением внутрь фуллеренов мелких частиц (протонов, дейтронов) с последующим присоединением электронов;
- 3) захватом фуллеренами чужеродных ионов или атомов при больших амплитудах колебаний атомов молекулы фуллерепа.

Метод ионной имплантации эффективен при получении эндофуллеренов  $N@C_{60}$ ,  $Li@C_{60}$ ,  $K@C_{60}$ ,  $Rb@C_{60}$ ,  $Na@C_{60}$ ,  $La@C_{60}$  [24–26]. Для получения ионов обычно используют стандартный ионный источник либо тлеющий разряд. Зависимости отношения количества эндофуллеренов к количеству полых фуллеренов от энергии ионного пучка приведены на рис. 5 и имеют явно выраженный максимум при некоторой энергии ионов, что указывает на существование "энергетического окна" для образования эндофуллеренов. Наличие максимума легко объяснить исходя из простых физических соображений. При малых энергиях ионам не удается преодолеть энергетический барьер, препятствующий их проникновению внутрь фуллерепа. При очень больших энергиях столкновение иона с молекулой фуллерепа приводит к ее разрушению. Для ионов большего радиуса энергия, необходимая для проникновения внутрь молекулы, больше, поэтому больше и энергия, соответствующая максимуму выхода фуллеренов.

*Гидрирование фуллеренов.* Гидрирование и дейтерирование кристаллического фуллерепа может проводиться в стандартной установке высокого давления при давлении 1.0–2.5 МПа и температуре порядка 673 К [27]. Предварительная дегазация фуллерепа осуществляется при его нагревании до 500 К в вакууме (~1 Па). Для более полного гидрирования и получения образцов с гомогенным распределением компонентов процесс проводится в циклическом термическом режиме, т. е. образец под давлением водорода нагревается до 673 К, выдерживается при этой температуре, затем реакционная смесь охлаждается до комнатной температуры, и цикл повторяется несколько раз.

**Перспективы применения фуллереносодержащих материалов.** *Наноструктурные материалы.* Промежуточное положение, которое занимают наночастицы при переходе от кристаллов к отдельным молекулам и атомам, предопределяет их особые свойства по сравнению с кристаллами, молекулами и атомами. Наноструктурные материалы обладают уникальными физическими свойствами, что определило за последние годы многообещающее научно-прикладное направление исследований физиков и химиков [3, 28, 29].

Одним из типов наноструктурных материалов являются металл-фуллереновые пленки, осаждаемые в вакууме [30, 31]. Уже при малых (~1%) концентрациях фуллеренов в пленках титан-фуллерен образующие частицы ("зерна") имеют округлую форму и размеры 15–40 нм. На рис. 6 приведена структура поверхности пленок медь-фуллерен и титан-фуллерен, полученная с помощью атомно-силового микроскопа. Уменьшение размеров зерен с увеличением концентрации фуллерепа объясняется малой подвижностью молекул  $C_{60}$  на поверхности растущей пленки и ограничением ими миграции атомов металла. Таким образом, добавление фуллеренов в сплавы может служить способом создания наноструктурных материалов.

*Сверхпроводники.* Фуллериды щелочных металлов  $A_3C_{60}$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) обладают сверхпроводящими свойствами. Температура фазового перехода зависит от постоянной решетки фуллерида. Температура сверхпроводящего перехода для системы  $Rb-Tl-C_{60}$  достаточно высока – она превышает 40 К, для системы  $Cu-C_{60}$  – температуру кипения азота [32]. Таким образом, металлофуллерены при простом составе являются самыми высокотемпературными сверхпроводниками, не считая керамик со сложным составом. В отличие от сложных оксидов меди это изотропные сверхпроводники, т. е. сверхпроводящие свойства у них одинаковы

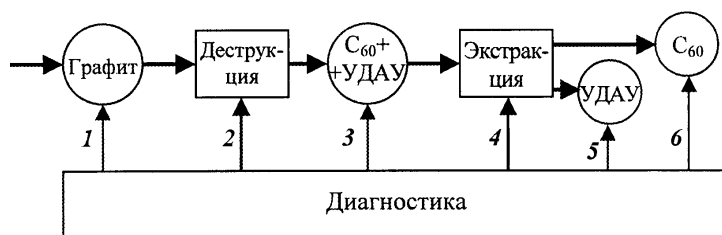


Рис. 4. Структурная схема технологического комплекса по производству фуллеренов: 1, 3, 5, 6 – операции контроля качества материалов; 2, 4 – операции контроля технологических режимов

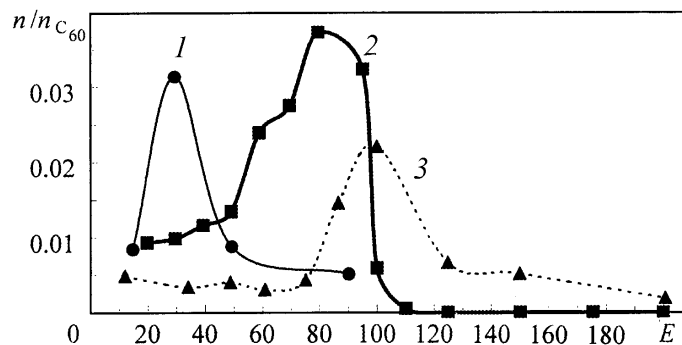


Рис. 5. Зависимости отношения количества эндофуллеренов к количеству полых фуллеренов от энергии ионов, используемых для бомбардировки фуллереновой пленки: 1 – Li@C<sub>60</sub>; 2 – K@C<sub>60</sub>; 3 – Rb@C<sub>60</sub>. E, эВ

по всем кристаллографическим направлениям. Проблема теоретического описания сверхпроводимости металлофуллеренов, как и традиционных высокотемпературных сверхпроводников на основе оксидов меди, пока не решена.

**Сорбенты.** Фуллерены могут выступать как сорбенты, поскольку обладают высокой сорбционной способностью. Об этом свидетельствуют изменения их свойств в различных газовых средах. При экспозиции на воздухе фуллереновых пленок, полученных в вакууме, их сопротивление возрастает (рис. 7) [33]. Физические основы оценки сорбционных свойств углеродных материалов и идентификации наличия в них фуллереноподобных структур разработаны в [34].

**Аккумуляторы водорода.** Прогресс в массовом использовании водорода в качестве экологически чистого источника энергии во многом зависит от решения проблемы эффективного способа его хранения и транспортировки. Согласно требованиям Международного энергетического агентства, системы хранения должны содержать не менее 5 мас. % водорода и выделять его при температуре не выше 373 К.

Для использования в качестве водородааккумулирующих матриц в настоящее время наиболее перспективными представляются углеродные материалы, особенно в связи с открытием фуллеренов, которые после гидрирования всех двойных связей могли бы содержать до 7.7 мас. % водорода (0.92 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub> на 1 кг C<sub>60</sub>H<sub>60</sub>) [35]. Однако получить такое соединение пока никому не удалось. Производимые гидриды фуллеренов C<sub>60</sub>H<sub>x</sub> (максимальный состав – C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>) содержат до 6 мас. % водорода. Характеристики сорбции водорода углеродными нанотрубками и нановолокнами еще более высоки (см. таблицу).

**Оптические устройства.** Эффект нелинейной прозрачности фуллеренсодержащих растворов и соединений [43, 44] открывает возможности их использования в качестве основы оптических затворов – ограничителей интенсивности лазерного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Пороговая интенсивность, характеризующая оптический затвор на основе фуллеренов, в несколько раз ниже соответствующего значения для материалов, традиционно используемых в подобных целях (индантрон, фталоцианин хлоралюминия и др.). Для C<sub>60</sub> область оптического ограничения лежит в диапазоне длин волн 400–700 нм. Области оптического ограничения более высоких фуллеренов (C<sub>70</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>84</sub>) лежат в видимой и ближней инфракрасной областях. На рис. 8 приведена зависимость пропускания света фуллеренсодержащей полимерной пленкой от вводимой энергии [45]. Важным свойством фуллеренсодержащих оптических ограничителей является их быстродействие – от нескольких фемтосекунд.

Получение динамических голограмм на основе фуллеренов показало их перспективность для использования в устройствах обработки оптической информации, обращения волнового фронта [46]. Высокая степень нелинейности среды с фуллеренами может быть использована для сжатия оптического импульса в наносе-

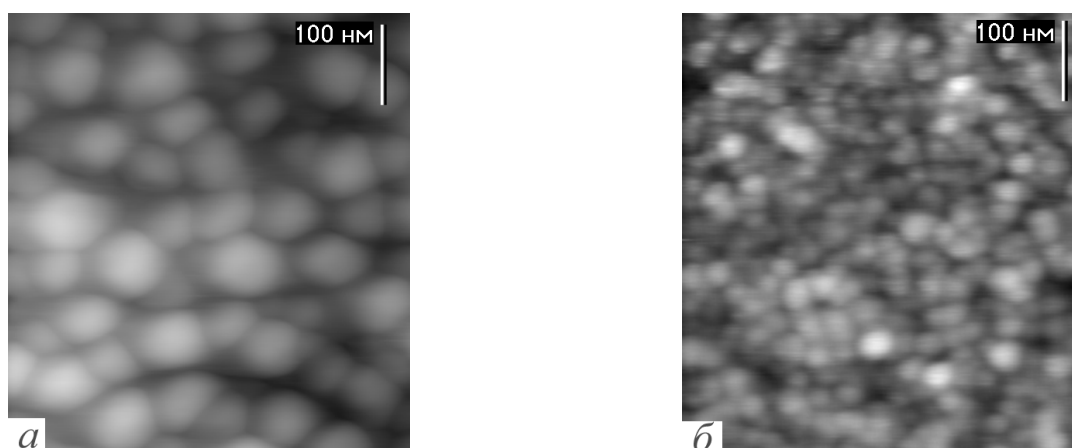


Рис. 6. Изображения поверхностей пленок металл-фуллерен, полученные с помощью атомно-силового микроскопа: а – медь-фуллерен; б – титан-фуллерен

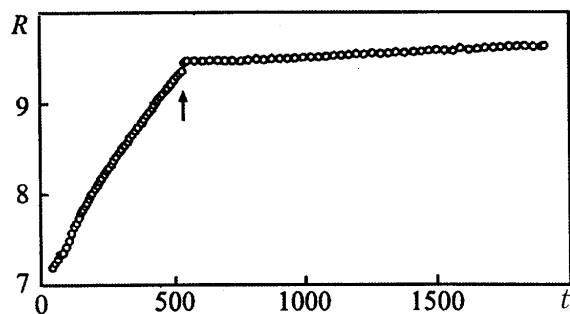


Рис. 7. Зависимость электрического сопротивления пленки  $C_{60}$  от времени при увеличении давления кислорода от  $10^{-4}$  Па до атмосферного и при последующей откачке (момент времени, отмеченный стрелкой) до  $10^{-4}$  Па.  $R$ , кОм;  $t$ , с

кундной области длительности от вводимой энергии [47]. Фуллеренсодержащие материалы могут применяться в устройствах восстановления изображения, удвоения и утроения частоты падающего излучения.

**Фоточувствительные элементы.** Фуллериты обладают фотопроводимостью в спектральном диапазоне, оптимальном для создания солнечных элементов [48]. Спектр поглощения фуллеритовых пленок лежит в диапазоне длин волн 280–680 нм, а квантовый выход, представляющий собой вероятность образования электрон-ионной пары при поглощении одного фотона, составляет 0.9.

**Устройства электронной техники.** Полимеризация фуллеренов под действием светового излучения и образование нерастворимой в органических растворителях пленки позволяют использовать фуллерены в качестве нового материала для фоторезистивных масок. С помощью маски из полимеризованной пленки  $C_{60}$  достигнуто высокое разрешение (примерно 20 нм) при травлении кремния электронным пучком [49].

Весьма перспективными для устройств электроники и наномеханики представляются углеродные нанотрубки [50]. На единичной нанотрубке возможно изготовление полевого транзистора [51], а системы нанотрубок могут использоваться в качестве холодных катодов электронно-лучевых трубок [52].

**Молекулярный подшипник.** Проведенные нами исследования коэффициента трения между парой титановая игла–поверхность стекла показали снижение коэффициента трения при использовании в качестве граничной смазки раствора фуллеренов в толуоле. На рис. 9 приведены зависимости коэффициента трения пары титан–стекло с различными граничными смазками (толуол, графитовый порошок, раствор фуллеренов в толуоле, смесь графитового порошка и толуола) от количества циклов трения. Уменьшение коэффициента трения связано с присутствием в толуоле молекул фуллерена (использовался ненасыщенный раствор  $C_{60}$ ). Таким образом, молекулы фуллеренов выступают в роли молекулярного подшипника. Косвенное подтверждение этому выводу дают сведения общего характера о свойствах  $C_{60}$ , а именно: их высокая упругость и прочность, низкая поверхностная энергия, слабые межмолекулярные взаимодействия, квазисферическая форма.

Фуллерен  $C_{60}$  исследовался в виде твердой пленки в качестве твердосмазочного покрытия [53], а также в виде присадок к жидким смазочным материалам [54]. Добавление фуллеренсодержащей сажи к промышленному маслу приводит к снижению коэффициента трения до 0.02 [55]. Композиционные материалы УДАУ–политетрафторэтилен обладают низким коэффициентом трения (0.1–0.2). Результаты исследований указывают на перспективность использования  $C_{60}$  и УДАУ для решения различных трибологических задач.

**Покрывтия для эндопротезов.** В настоящее время для изготовления эндопротезов широко используются нержавеющая сталь, сплавы кобальта с хромом, титан и его сплавы. Особенно распространенным титановым сплавом является Ti-6Al-4V, который чаще всего используется при изготовлении имплантантов, подвергающихся механическим нагрузкам (например, в тазобедренных и коленных суставах). Однако несоответствие жесткости (твердости, упругости) материала протеза и кости ведет к изменению напряжения скелета, что вызывает резорбцию имплантанта и выход его из строя. Кроме того, материал протеза испытывает не только механические нагрузки. Он подвержен и коррозионному разрушению в достаточно агрессивной среде. Ско-

#### Характеристики сорбции водорода углеродными наноматериалами

Материал	Максимальная емкость, мас. %	Температура, К	Давление водорода, МПа	Лит. источник
Одностенные нанотрубки	8.25	80	7.18	[36]
	5–10	133	0.04	[37]
	4.2	300	10–12	[38]
	3.5	77–300	5–10	[39]
	6.5–7	300	0.1	[39]
Графитовое нановолокно	11–66	300	11	[40]
	10–12	373	11	[41]
Графитовое нановолокно + К	14	473–673	0.1	[42]
Графитовое нановолокно + Li	20	473–673	0.1	[42]

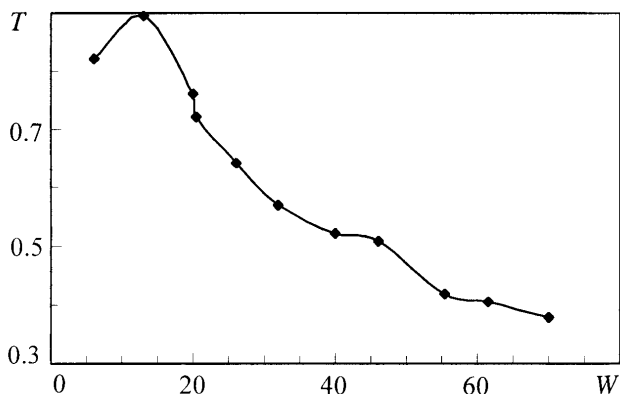


Рис. 8. Зависимость пропускания света  $C_{84}$ -тетрагидронафталином на длине волны 1.064 мкм от вводимой энергии.  $W$ , мкДж

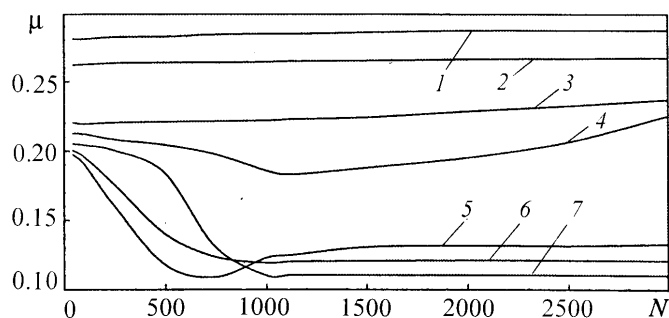


Рис. 9. Зависимости коэффициента трения пары титан-стекло с различными граничными смазками от количества циклов трения: 1 – графитовый порошок в толуоле; 2 – графитовый порошок; 3 – без смазки; 4 – толуол; 5 – раствор фуллеренов в толуоле, 0.72 мг/мл; 6 – то же, 1.08 мг/мл; 7 – то же, 2.15 мг/мл

рость коррозии материалов протезов очень низкая, однако в контакте с тканями организма даже небольшие количества продуктов коррозии могут быть опасны, приводя к запуску патологических иммунных процессов, разрастанию соединительной ткани, присоединению инфекции [56, 57].

Углерод является основным элементом в живых организмах и широко используется в биомедицинских целях, не вызывая существенных отрицательных реакций. Исследования *in vitro* с использованием мышинных тканей и тесты *in vivo* на овцах [58] показали очень хорошую биосовместимость углеродных пленок [59, 60]. При взаимодействии углеродных кластеров с живой тканью и кровью в отличие от металлов не происходит проникновения активных ионов в организм. Даже при отделении от имплантата достаточно крупных углеродных частиц не возникает вредных побочных реакций иммунной системы.

Результаты проведенных нами исследований структуры, фазового состава [61, 62], химической устойчивости в кислотных и щелочных средах композиционных титан-фуллереновых покрытий, а также структурно-морфологические характеристики клеток крови при их взаимодействии с фуллеренами [63, 64] свидетельствуют о возможности применения фуллереносодержащих материалов в биомедицине, в частности титан-фуллереновых пленок – для покрытий эндопротезов.

**Заключение.** Продолжаются разработка способов получения фуллеренов, фуллереноподобных структур и изучение их свойств, как и поиски путей их применения в электронике, биологии, медицине и других областях деятельности человека. Фуллереновое материаловедение делает только первые шаги. Свойства уже созданных фуллереносодержащих материалов вселяют надежду на их широкое применение и появление новых и новых материалов.

### Обозначения

УДАУ – ультрадисперсные агрегаты углерода;  $N@C_{60}$ ,  $Li@C_{60}$ ,  $K@C_{60}$ ,  $Rb@C_{60}$ ,  $Na@C_{60}$ ,  $La@C_{60}$  – молекулы эндофуллеренов;  $E$  – энергия ионов, эВ;  $T$  – пропускание света;  $W$  – энергия, Дж;  $n/n_{C_{60}}$  – отношение количества эндофуллеренов к количеству полых фуллеренов;  $R$  – электросопротивление, кОм;  $t$  – время, с;  $\mu$  – коэффициент трения;  $N$  – количество циклов трения.

### Литература

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. // Nature. 1985. Vol. 318, No. 6042. P. 162–163.
2. Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. // Nature. 1990. Vol. 347, No. 6291. P. 354–358.
3. Свечников С. В. // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. Київ, 1998. С. 352–367.
4. Дворина Л. А., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф., Хмыль А. А. // Материалы, технологии, инструменты. 1998. Т. 3, № 2. С. 129.
5. Вуль А. Я. // Материалы электронной техники. 1999. № 3. С. 4–7.
6. Goodson A. L., Gladys C. L., Worst D. E. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1995. Vol. 35, No. 6. P. 969–978.
7. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. // УФН. 1995. Т. 165, № 9. С. 977–1009.
8. Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra M., Lorents D. C. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, No. 13. P. 3379–3383.
9. Lee R. S., Kim H. J., Fischer J. E., Thess A., Smalley R. E. // Nature. 1997. Vol. 388, No. 6622. P. 255–257.
10. Ebbesen T. W., Gibson J. M. // Nature. 1996. Vol. 381, No. 6384. P. 678–691.
11. Стельмах В. Ф., Шиманович В. Д., Шпилевский Э. М., Шункевич Т. М. // Материалы, технологии, инструменты. 1998. Т. 3, № 2. С. 129.
12. Патент на полезную модель 80 РБ, МПК 6 В 01J 19/00. Устройство для получения фуллеренов / С. В. Адашкевич, К. В. Войтик, А. С. Дрозд, В. Е. Матюшков, И. А. Самарин, В. Ф. Стельмах, Э. М. Шпилевский (Республика Беларусь); БГУ. – № у 19990058; заявлено 29.04.99.
13. Патент на полезную модель 79 РБ, МПК 6 В 01J 19/00. Устройство для получения фуллеренов и сепаратор углеродных продуктов / С. В. Адашкевич, П. В. Джурко, А. С. Дрозд, В. Ю. Мошенников, В. Б. Никитёнок, В. Ф. Стельмах, Э. М. Шпилевский (Республика Беларусь); БГУ. – № у 19990057; заявлено 29.04.99.
14. Патент на полезную модель 78 РБ, МПК 6 В 01D 11/00. Устройство для экстракции растворимых веществ / С. В. Адашкевич, О. А. Ивашкевич, А. Г. Солдатов, В. Ф. Стельмах, Э. М. Шпилевский, Т. М. Шункевич (Республика Беларусь); БГУ. – № у 19990059; заявлено 29.04.99.

15. Патент на полезную модель 73 РБ, МПК G 01D 21/00. Датчик степени экстракции растворенного вещества / С. В. Адашкевич, С. А. Михнов, В. Ф. Стельмах, М. Э. Шпилевский (Республика Беларусь); БГУ. – № u 19990025; заявлено 17.03.99.
16. Iijima S. // Nature. 1991. Vol. 354, No. 6348. P. 56–61.
17. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Collert D. T., Smalley R. E. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 243, No. 1. P. 49–54.
18. Seraphin S., Zhou D. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64, No. 16. P. 2087–2089.
19. Шпилевский Э. М., Баран Л. В., Шпилевский М. Э. // Материалы, технологии, инструменты. 1998. Т. 3, № 2. С. 105.
20. Хмыль А. А., Достанко А. П., Емельянов В. А., Шапчиц А. В., Шпилевский М. Э. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 83–90.
21. Шпилевский М. Э., Шапчиц А. В. // Тез. докл. междунар. науч. конф. "Магнитные материалы и их применение" (Минск, 30 сентября–2 октября 1998 г.). Минск, 1998. С. 179–180.
22. Aleshin A. N., Biryulin Yu. F., Mironkov N. B., Sharonova L. V., Fadeeva E. N., Zgonnik V. N. // Fullerene Sci. And Technology. 1998. Vol. 6, No. 3. P. 545–561.
23. Стельмах В. Ф., Шпилевский Э. М., Оджавев В. Б. // Тез. докл. междунар. симп. "Ионная имплантация в науке и технике" (Налэнчув, 22–24 января 1997 г.). Люблин, 1997. С. 32.
24. Waiblinger M., Pietzak B., Murphy T. A., Hardt S., Merte-sacker B., Weidinger A., Hohne M. // Ber. Hahn-Meitner. Inst. 1997. No. 546. P. 43.
25. Елецкий А. В. // УФН. 2000. Т. 170, № 2. С. 113–142.
26. Murphy T. A., Pawlik T., Weidinger A., Hohne M., Alcalá R., Spaeth J. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, No. 6. P. 1075–1078.
27. Шульга Ю. М., Тарасов Б. П. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 14–19.
28. Бухтияров В. И., Слинко М. Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 167–179.
29. Гусев А. И. // УФН. 1998. Т. 168, № 1. С. 55–83.
30. Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Матвеева Л. А. // Аморфные прецизионные сплавы: технология– свойства– применение: Тез. докл. Седьмой Всерос. конф. с междунар. участием (Москва, 14–16 ноября 2000 г.). М., 2000. С. 102.
31. Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Акулов Г. Ю. // Современные материалы, технологии, оборудование и инструмент в машиностроении: Материалы междунар. конф. (г. Киев, 26–27 октября 2000 г.). Киев, 2000. С. 106.
32. Мастеров В. Ф., Приходько А. В., Коньков О. И., Теруков Е. И., Дашкус Л. З. // ФТТ. 1996. Т. 38, № 5. С. 1401–1406.
33. Шерман А. Б., Стоцкий Ю. А., Шакин О. В. // ФТТ. 1996. Т. 38, № 6. С. 1742–1747.
34. Стельмах В. Ф., Стригуцкий Л. В., Шпилевский Э. М., Жуковский П., Карват Ч. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 98–105.
35. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 149–166.
36. Dilon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., Kiang C. H., Bethune D. S., Heben M. J. // Nature. 1997. Vol. 386, No. 6623. P. 377.
37. Ahn C. S., Ye Y., Ratnakumov B. V., Witham C., Bowman R. C., Fultz B. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73, No. 23. P. 3378–3380.
38. Liu C., Fan Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M., Dresselhaus M. S. // Science. 1999. Vol. 286, No. 5442. P. 1127–1130.
39. Тарасов Б. П. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 113–120.
40. Chambers A., Park C., Baker R. T. K., Rodrigues N. M. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102, No. 22. P. 4253–4257.
41. Gupta V. K., Srivatsava O. N. // Int. J. Hydrog. Energy. 2000. Vol. 25. P. 825–829.
42. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. L. // Science. 1999. Vol. 285. P. 91–95.
43. Tutt L. W., Kost A. // Nature. 1992. Vol. 356, No. 6366. P. 225–226.
44. Mishra S. R., Rawat H. S., Joishi M. P., Mehendale S. C. // J. Phys. B. 1994. Vol. 27, No. 8. P. L157–L163.
45. Kost A., Jensen J. E., Tutt L. W. // SPIE Pros. 1994. Vol. 2284. P. 208–219.
46. Белоусов В. П., Белоусова И. М., Беспалов В. Г., Будтов В. П., Волюнкин В. М., Григорьев В. А., Данилов О. Б., Жевлаков А. П., Калинин А. Г., Пономарёв А. Н., Тульский С. А., Ютанова Е. Ю. // Оптический журнал. 1997. Т. 64, № 9. С. 82–84.
47. Lin F., Meng S., Zeng H. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65, No. 20. P. 2522–2524.
48. Wang Y. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96, No. 2. P. 764–767.
49. Tada T., Kanayama T. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1996. Vol. 35, No. 1A. P. L63–L65.
50. Avouris Ph., Hertel T., Martel R., Schmidt T., Shea H. R., Walkup R. E. // Appl. Surf. Sci. 1999. Vol. 141. P. 201–209.
51. Sander J. T., Alwin R. M. V., Dekker C. // Nature. 1999. Vol. 397. P. 49–52.
52. Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. P. 346–348.
53. Bhushan B., Gupta V. K., Van Cleef G. W., Capp C., Cue J. V. // Tribol. Trans. 1993. Vol. 36, No. 4. P. 574–580.
54. Gupta V. K., Bhushan B. // Lubr. Engng. 1994. Vol. 50, No. 7. P. 524–528.
55. Гинзбург Б. М., Киреев О. Ф., Байдакова М. В., Соловьев В. А. // ЖТФ. 1999. Т. 69, вып. 11. С. 113–116.
56. Lankford J., Blanchard C. R., Agrawal C. M., Micaller D. M., Dearnaley G. // Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. Sec. B. 1993. Vol. 80/81. P. 1441–1444.
57. Филиппенко В. А., Кладченко Л. А., Тимченко И. Б. // Ортопедия, травматология и протезирование. 1998. № 3. С. 47–51.
58. Lettington A. H. // Philosoph. Trans. Royal Soc. London. Ser. A. 1993. Vol. 342. P. 193–197.
59. Ruth S. Butter, Lettington A. H. // J. Chem. Vap. Deposit. 1995. Vol. 3. P. 182.
60. Thomson L. A., Law F. C., Rushton N., Franks J. // Biomaterials. 1991. Vol. 12. P. 37–42.
61. Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E., Matveeva L. A. // Eur. Materials Research Society 2000 Spring Meeting (Strasbourg, May 30–June 2, 2000): Final book of abstracts. Strasbourg, 2000. P. 9.
62. Matveeva L. A., Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E. // Eur. Materials Research Society 2000 Spring Meeting (Strasbourg, May 30–June 2, 2000): Final book of abstracts. Strasbourg, 2000. P. 26.
63. Зорин В. П., Кравченко И. Е., Савицкий В. П., Шпилевский М. Э., Шункевич Т. М. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 132–139.
64. Зорин В. П., Кравченко И. Е., Шпилевский М. Э. // Молекулярно-клеточные основы функционирования биосистем: Тез. докл. IV съезда белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков (Минск, 28–30 июня 2000 г.). Минск, 2000. С. 247.