

ФУЛЛЕРЕНЫ — НОВЫЕ МОЛЕКУЛЫ ДЛЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Шпилевский Э., заведующий отделом «Новые материалы»
Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, к.ф.-м.н.*

В 1985 г. Г.В. Крото, Р.Ф. Керл и Р.Е. Смолли, исследуя пары графита, полученные при лазерном воздействии в струе гелия, обнаружили на масс-спектрограммах пики при 720 а.е.м. и 840 а.е.м., соответствующие углеродным кластерам из 60 и 70 атомов углерода соответственно. Эти кластеры получили название фуллеренов по имени американского архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, построившего несколько зданий, каркасы куполов которых состояли из пяти- и шестиугольников. После изобретения в 1990 г. способа производства фуллеренов в макроскопических количествах [1] и присуждения в 1996 г. Нобелевской премии по химии за открытие этих молекул проявился чрезвычайный интерес к изучению фуллеренов и фуллереноподобных структур. Фуллерены, как принципиально новые молекулы, позволяют создавать новые материалы путем химических реакций, твердых и жидких растворов, образования композитов.

Фуллерены и фуллереноподобные частицы

Фуллерены — углеродные кластеры с четным, более 20, количеством атомов углерода, образующих три связи друг с другом. Атомы в молекулах фуллеренов расположены на поверхности сфероида в вершинах гексагонов и пентагонов. Примеры фуллеренов приведены на рис. 1. Фуллерены с количеством атомов более 70 (например, C_{76} , C_{78} , C_{84}) называют высшими фуллеренами.

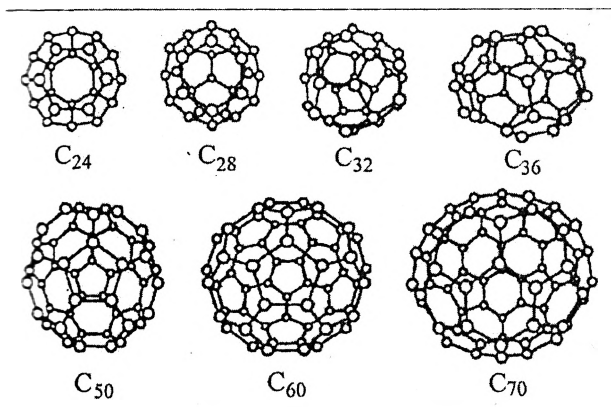


Рис. 1. Схемы строения фуллеренов

Молекула C_{60} обладает наиболее высокой среди фуллеренов симметрией и наибольшей стабильностью. Валентные электроны каждого атома находятся в sp^2 -гибридизованных состояниях, сходных с состояниями электронов в графите. В молекуле C_{60} атомы углерода связаны между собой ковалентной связью.

Каждый атом углерода в молекуле C_{60} связан с тремя другими атомами, образуя при этом пра-

вильные пятиугольники и неправильные шестиугольники (их 20). Длина связи С-С в пентагоне составляет 1,43 Å, такая же длина стороны гексагона, являющейся общей для обеих фигур, но сторона, общая для двух гексагонов, имеет длину около 1,39 Å. Диаметр молекулы — 7,11 Å.

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

Углеродные нанотрубки (УНТ) 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.

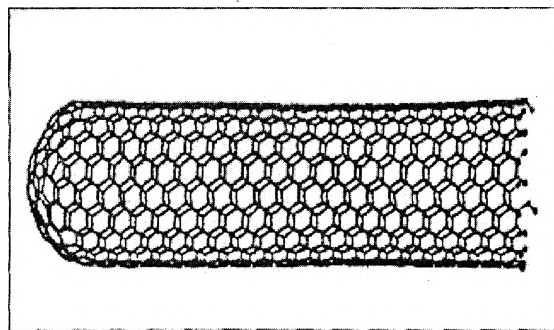


Рис. 2. Углеродная нанотрубка, закрытая с одного конца

Углеродные трубки чрезвычайно прочны и упруги. Их модуль Юнга составляет 40...3,7 ТПа [2].

Ультрадисперсные агрегаты углерода (УДАУ) — ассоциаты углеродных кластеров. Кластеры могут иметь различное строение: цепочечное, однослойное, многослойное («луковичное») и др. На рис. 3 приведен пример углеродного кластера многослойного типа.

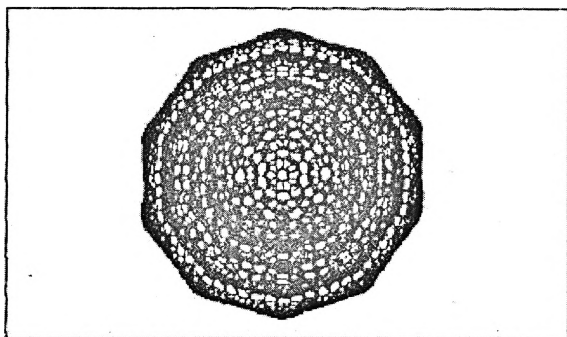


Рис. 3. Модель многослойного углеродного кластера

Фуллеренсодержащие материалы

Растворы. 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_{60} (~100 кал $см^{-3}$) [3], например в бензоле и толуоле. Поведение фуллеренов в растворах носит сложный характер. К примеру, растворимость фуллерена в нормальном декалине, состоящем из цис- и транс-форм в отношении 3:7, заметно больше растворимостей в каждой из форм в отдельности.

Фуллерены имеют аномальные зависимости растворимости от температуры в различных растворителях (рис. 4).

Существование максимума растворимости при температуре 260...300 К объясняется образованием при более низких температурах кластеров из молекул фуллерена и наличием фазового перехода ориентационного разупорядочения, который в фуллерите C_{60} происходит при температуре 260 К.

Фуллериты. Фуллерены могут вступать в соединения как друг с другом, так и с другими молекулами и атомами. На рис. 5 приведен пример димера C_{60} [6]. Процессы объединения молекул фуллерена лежат в основе явления «полимеризации фуллерена».

Кристаллические фазы, состоящие из молекул фуллеренов, называют фуллеритами.

При комнатной температуре наблюдаются ГЦК- и ГПУ-структуры, причем ГЦК-решетка

является более предпочтительной (постоянная решетки — 1,417 нм [7], плотность кристалла — 1,69 $г\cdot см^{-3}$ [8]). В этих условиях молекулы C_{60} , моделируемые жесткими шариками, могут свободно вращаться в узлах решетки (свобода вращения несколько ограничена анизотропией взаимодействий). Отдельные молекулы связаны друг с другом относительно слабыми Ван-дер-Ваальсовскими силами.

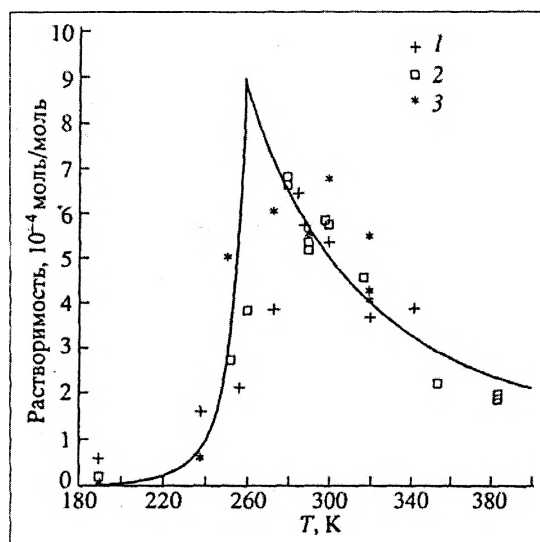


Рис. 4. Зависимость растворимости C_{60} от температуры. 1 — в гексане (умножено на 55) [4]; 2 — в толуоле (умножено на 1,4) [4]; 3 — в CS_2 [4]; сплошная линия — расчет [5]

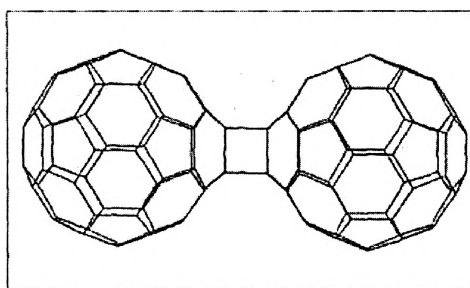


Рис. 5. Модель димера C_{60}

Типичная рентгеновская дифрактограмма порошка C_{60} приведена на рис. 6

Фуллериды. Фуллеридами называют химические соединения фуллеренов с другими атомами или молекулами. На рис. 7 приведена схема молекулы $[Pt(PH_3)_2]_2C_{60}$.

Фуллериды щелочных металлов получают в результате обработки пленок или поликристаллических образцов фуллерена парами металлов при температуре в несколько сот градусов Цельсия (типичные параметры процесса: выдерживание в течение 80 дней при температуре 260°C [9]). Оп-

тимальное стехиометрическое соотношение для смеси — X_3C_{60} либо XY_2C_{60} , где X, Y — атомы щелочного металла. Фуллериды металлов привлекают исследователей своей высокотемпературной сверхпроводимостью: при охлаждении до температуры 18...100 К некоторые из них становятся сверхпроводящими [10].

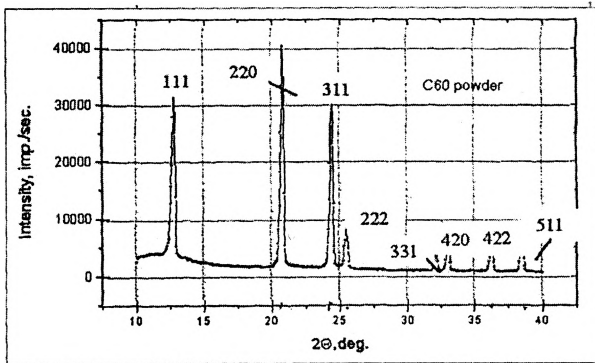


Рис. 6. Рентгеновская диффрактограмма порошка C_{60}

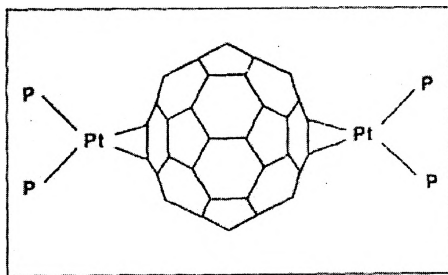


Рис. 7. Схема молекулы $[Pt(PH_3)_2]_2C_{60}$

Активно исследуются гидриды фуллеренов [11—14], рассматриваемые как мобильные системы хранения водорода. Получено несколько кристаллических фаз гидридов фуллеренов: $C_{60}H_{36}$ с ОЦК-структурой [11] и C_6H_x ($10 < x < 24$) с ГЦК-структурой [13].

Фуллериды щелочных металлов A_3C_{60} ($A = K, Rb, Cs$) также имеют гранцентрированную кубическую решетку, в то время как A_6C_{60} — объемно-центрированную кубическую решетку. В фуллеридах отсутствует низкотемпературный фазовый переход и вращение молекул C_{60} при высоких температурах, так как связь молекул фуллере-на с атомом металла практически чисто ионная, то есть щелочной металл отдает один валентный электрон молекуле C_{60} . Таким образом, молекула становится отрицательно заряженной, а металлический ион приобретает положительный заряд, и между ними возникает электростатическое (кулоновское) взаимодействие.

Особый вид фуллеридов — эндофуллерены — молекулы, в которых внутри молекулы фуллере-

на размещен один или более неуглеродных атомов (рис. 8).

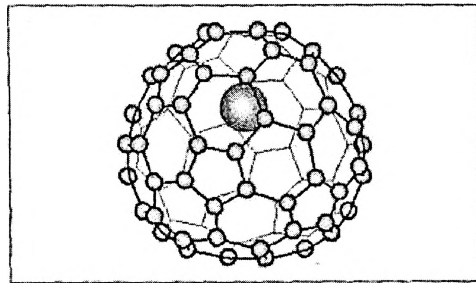


Рис. 8. Молекула эндофуллере-на

Получение фуллереносодержащих материалов

Известны несколько способов получения фуллереносодержащих композиционных материалов.

Металл-фуллереновые пленки в вакууме. Их обычно получают методом термического распыления в вакууме [15]. Поскольку фуллерены начинают сублимировать при температурах ниже 700 К, а температура испарения металлов значительно выше, то 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 [16,17]. 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. Данный тип материалов получают следующими способами:

- совместным распылением и осаждением компонентов;
- смешиванием порошка фуллерита с расплавом полимера и последующим охлаждением полученной смеси;
- смешиванием раствора фуллеренов с раствором полимеров и последующей сушкой [18,19].

В зависимости от температуры, типа раствори-

теля, соотношения количеств полимера, фуллере-на, 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.

ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Механические свойства. Проведенные измерения [20] микротвердости по Викерсу грани {111} образцов C_{60} в атмосфере N_2 в диапазоне температур 240...470 К показали аномальную зависимость микротвердости от температуры (рис. 9).

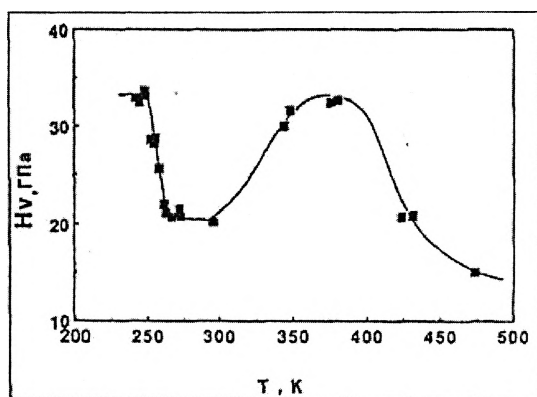


Рис. 9. Температурная зависимость микротвердости по Викерсу грани {111} ГЦК-кристалла C в атмосфере азота [20]

На зависимости выделяются две интересные области: резкое изменение микротвердости при температуре около 260 К и аномальная температурная зависимость микротвердости при температуре около 370 К. В первой области микротвердость увеличивается с уменьшением температуры. Это нормальное поведение кривой за исключением резкого скачка при 260 К. Температура, при которой происходит скачок, соответствует температуре фазового перехода 1-го рода.

Выше 300 К наблюдается аномальное поведение температурной зависимости микротвердости. Последняя возрастает с увеличением температуры и достигает максимального значения при 370 К затем происходит уменьшение микротвердости с температурой.

Трибологические свойства. 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. 10 приведены зависимо-

сти 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 фуллере-на (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.

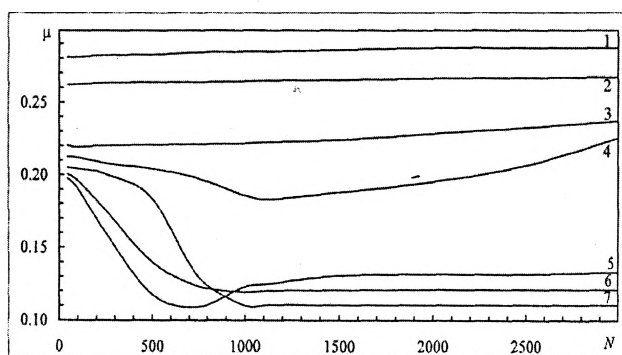


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения пары «титан–стекло» с различными граничными смазками от количества циклов трения: 1 — графитовый порошок в толуоле; 2 — графитовый порошок; 3 — без смазки; 4 — толуол; 5 — раствор фуллеренов в толуоле (0,72 мг/мл); 6 — раствор фуллеренов в толуоле (1,08 мг/мл); 7 — раствор фуллеренов в толуоле (2,15 мг/мл)

Фуллерен C_{60} исследовался в виде твердой пленки в качестве твердосмазочного покрытия [21], а также в виде присадок к жидким смазочным материалам [22]. Добавление фуллеренодержатель сажи к промышленному маслу приводит к снижению коэффициента трения до 0,02 [23]. 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.

Электрические свойства. Чистый фуллерит при комнатной температуре является изолятором с шириной запрещенной зоны более 1,9 эВ или собственным проводником с очень низкой проводимостью.

Изучение электрических характеристик поликристаллических образцов C_{60} показывает монс-

тонную зависимость сопротивления образцов от температуры и ширины запрещенной зоны от давления [24, 25]. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны может быть связана с тепловым расширением образца, которое играет ту же роль, что и снижение давления [26].

Первым было сообщение группы ученых из Bell Laboratory (США) о том, что легированный калием фуллерен является сверхпроводником с температурой фазового перехода в сверхпроводящее состояние, равной приблизительно 18 К [27]. В дальнейшем обнаружили, что фуллериды на основе других щелочных (кроме натрия) и щелочноземельных металлов также являются сверхпроводниками. При этом максимальная температура перехода оказалась равной 42 К, то есть некоторые металлофуллерены являются высокотемпературными сверхпроводниками.

Фуллериды щелочных металлов A_3C_{60} ($A = K, Rb, Cs$) обладают сверхпроводящими свойствами. При этом составе фуллерида зона проводимости заполнена электронами наполовину. Температура фазового перехода зависит от постоянной решетки фуллерида. Максимальная температура сверхпроводящего перехода для сложного состава $RbTi-C_{60}$ превышает 40 К, и есть основание предполагать, что пока неидентифицированный по составу фуллерид меди имеет температуру сверхпроводящего перехода 120 К. Таким образом, металлофуллерены при простом составе являются самыми высокотемпературными сверхпроводниками, не считая керамики со сложным составом. В отличие от сложных оксидов меди это изотропные сверхпроводники, то есть параметры сверхпроводящего состояния оказываются одинаковыми по всем кристаллографическим направлениям.

Проблема теоретического описания сверхпроводимости металлофуллеренов, как и традиционных высокотемпературных сверхпроводников на основе оксидов меди, в настоящее время далека от разрешения.

Большой интерес вызывают электрические свойства углеродных нанотрубок. 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 таковую чистых нанотрубок более чем в 30 раз [28].

Фотозлектрические свойства. Поскольку фуллерены являются полупроводниками с небольшой шириной запрещенной зоны, они должны проявлять свойства фотопроводимости при освещении видимым излучением. В результате этого процесса электрон переводится в зону проводимости. Это явление наблюдалось в [29] при использовании пленки на основе поливинилкарбазола, которая насыщалась смесью C_{60} и C_{70} , растворенных в толуоле. Спектр фотопоглощения использованной пленки включает диапазон длин волн от 280 до 680 нм, а квантовый выход, представляющий собой вероятность образования электронно-ионной пары при поглощении одного фотона, составляет 0,9. По этим параметрам рассматриваемый материал является одним из лучших фотопроводящих органических материалов.

Оптические свойства. Фуллерен C_{60} является подходящим материалом для оптических преобразований, связанных с удвоением и утроением частоты падающего излучения. Это было продемонстрировано в [30], где измерялась оптическая нелинейная восприимчивость третьего порядка для линейно поляризованного лазерного излучения с длиной волны 1,064 нм. Высокие значения этого и других нелинейных параметров связаны с характером поглощения и излучения света фуллеренами. Они показывают, что фуллерены являются перспективным оптическим материалом.

Для C_{60} область оптического ограничения лежит в диапазоне длин волн 400...700 нм. Области оптического ограничения более высоких фуллеренов (C_{70}, C_{78}, C_{84}) находятся в видимой и ближней инфракрасной областях. На рис. 11 приведена зависимость, пропускания света фуллеренсодержащей полимерной пленкой [31].

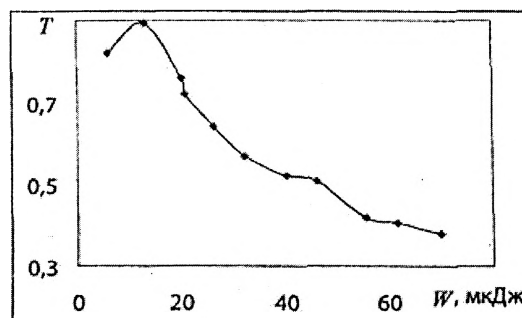


Рис. 11. Зависимость пропускания света C_{84} -тетрагидронафталином на длине волны 1,064 мкм от вводимой энергии

Экспериментальные исследования эффекта нелинейной прозрачности фуллереносодержащих растворов и соединений [34] открывают возможности их использования в качестве основы оптических затворов — ограничителей интенсивности лазерного излучения. 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.). Нелинейные оптические свойства фуллеренов могут стать основой для создания на базе последних специальных нелинейных оптических элементов для оптических цифровых процессоров, а также для защиты оптических сенсорных датчиков от интенсивного облучения. В [35] проведено спектроскопическое исследование края собственного поглощения кристаллов фуллерена C_{60} , обусловленного дипольно-запрещенными переходами. При температурах 6...300 К исследованы спектры люминесценции, поглощения, определена энергия бесфононного внутримолекулярного электронного перехода 1,846 эВ. При низких температурах все спектры имеют отчетливо выраженную дублетную структуру. Высказано предположение, что наблюдаемое расщепление обусловлено существованием неэквивалентных кристаллических позиций молекул C_{60} . Это предположение подтверждается исследованием температурной зависимости спектров.

Сорбционные свойства. Фуллерены могут выступать как сорбенты, так как 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 [36]. Физические основы оценки сорбционных свойств углеродных материалов и идентификация наличия в них фуллереноподобных структур разработаны в [37].

Исследования, проведенные в разных научных центрах, показали, что фуллерены и углеродные нанотрубки могут выступать в качестве водородаккумулирующих матриц. Так, количество водорода в однослойных нанотрубках при давлении 10...12 МПа и температуре 80 К более 8 масс. % [38].

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СТРУКТУР

Сорбционные датчики

Металл-фуллереновые пленки являются хорошими сорбентами. Наши исследования электрических свойств тонких пленок $Cu-C_{60}$ разного

состава (изменялось соотношение числа атомов меди в расчете на одну молекулу фуллерена $N_{Cu}:N_{C_{60}}$) показали высокую чувствительность их электрического сопротивления к сорбции кислорода. На рис. 12 приведены зависимости изменения электросопротивления пленок $Cu-C_{60}$ с разным содержанием фуллерена от времени их хранения на воздухе. Полученные изменения электрического сопротивления десятками процентов указывают на хорошую перспективу для использования подобных структур в качестве сорбционных датчиков.

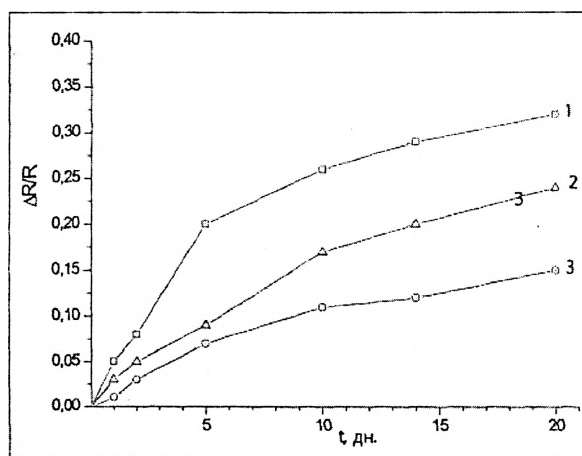


Рис. 12. Изменение электрического сопротивления пленок $Cu-C_{60}$ с разным содержанием фуллерена от времени их хранения на воздухе: 1 — 6 атомов, 2 — 7 атомов, 3 — 9 атомов меди на одну молекулу фуллерена

Покрyтия

Разработанные с участием автора покрытия «титан-фуллерен» [39,40] имеют низкий коэффициент трения, нелинейно зависящий от концентрации, и достаточно высокую адгезионную прочность. Коэффициенты трения покрытий (при скорости скольжения $0,12 \text{ мс}^{-1}$ и нагрузке на острие, равной $5,0 \cdot 10^6 \text{ Нм}^{-2}$) на стеклянной подложке составили 0,16–0,17, на титановой подложке — 0,11–0,12, а адгезионная прочность покрытий «титан-фуллерен» на этих подложках равна 0,62 ГПа и 0,84 ГПа, соответственно. Предел прочности покрытий составляет 8,9 ГПа, а модуль Юнга — 91 ГПа.

Низкие значения коэффициентов трения объясняются возможной сменой механизма трения. Фуллерены вследствие замкнутости всех δ -связей могут проявлять свойства молекулярного подшипника. Таким образом, не смотря на используемую при трибологических испытаниях схему «острие-покрытие», предполагающую проявление

ние механизма «трение–скольжение», наличие молекул фуллерена обеспечивает действие механизма «трение–качение». Полученные покрытия показали высокую химическую стойкость в разбавленных кислотах и щелочах (3%-ные растворы HCl, NaOH, KOH). Заметных изменений на поверхности покрытий не наблюдалось при выдержке образцов в кислотной и щелочной средах в течение 2400 часов:

Титан-фуллереновые покрытия обладают важными механическими, трибологическими, коррозионными свойствами, сочетая в одном материале трудносовместимые свойства (например малую плотность с высокой прочностью, высокую адгезию и низкий коэффициент трения, высокую прочность и высокую пластичность). Сочетание названных свойств позволяет сделать вывод о перспективности применения титан-фуллереновых покрытий в экстремальных условиях (биомедицине, кораблестроении, авиационной и космической технике) [39,41].

Тензорезистивные датчики

С использованием тензоэлектрического эффекта могут быть построены тензодатчики на металл-фуллереновых пленках. Указанные пленки имеют высокий коэффициент тензочувствительности (более 10, в то время как самый высокий для металлов — для платины — составляет 1,6) [42].

Биомедицинские приложения

Контейнеры для адресной доставки лекарственных препаратов в организме. Молекулярные фильтры, мембраны, эндопротезы, лекарственные препараты [39,43].

Литература

1. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C : a new form of carbon // Nature. 1990, vol. 347, №6291. P. 354-358.
2. Ebbesen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high young's modules observed for individual carbon nanotubes // Nature. 1996, vol. 381, № 6584. P. 678-680.
3. Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra M., Lorents D. C Solubility of fullerene C₆₀ in variety of solvents // J. Phys. Chem. 1993, vol. 97, № 13. P. 3379-3383.
4. Ruoff R. S., Malhotra R., Huestis D. L, Tse D. S, Lorents D. C Anomalous solubility behavior fullerene C₆₀ // Nature. 1993, vol. 362, №6416. P. 140-141.
5. Bezmelnitsin V. N., Eletsii A. V, Stepanov E. V. Cluster origin of fullerene solubility // Progress in fullerene research. Ed. by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth — Singapore, 1994. P. 45.
6. Takashi N, Dock H., Matsuzawa N, Ata M. Plasma-polymerized C₆₀/C₇₀ mixture films: Electric conductivity and structure // J. Appl. Phys. 1993, vol. 74, № 9. P. 5790-5798.
7. Heiney P. A. Simulation of C₆₀ through the plastic transition temperature // J. Phys. Chem. Solids. 1992, vol. 53, №11. P. 1333.
8. Bethune D. S., Jahncon R. D., Salm J. R., Yan-noni C S. Analytical molecular orbitals and band structures of solid C // Chem. Phus. Lett. 1990, vol. 179. P. 219.
9. Bomeneli F., Pegiogi L, Wachter P. Metallic conductivity and metal-insulator transition in (ACJ), (A = K, Rb, Cs) linear polymer fullerenes // Phys. Rev. B. 1995, vol. 51, №20. P. 14794.
10. Елецкий А. В. Новые направления в исследованиях фуллеренов // УФН. 1994, т. 164, № 9. С. 107-109.
11. Hall L E., McKenzie D. R., Attala M. I., Vassallo A. M., Davis R. I., TJunlop J. B., Cockayne D. J. H. The structure of C₆₀ H₃₆ // J. Phys. Chem. 1993, vol. 97, №21. P. 5741-5744.

12. Лобач А. С, Петров А. А, Ребров А. И., Ра шупкина О. С, Ткачева В. А., Степанов А. М. По лучение и исследование гидридов фуллеренов C_{60} и C_{70} // Известия АН РФ. Сер. химич. 1997, №4. С. 671-677.
13. Шульга Ю. М., Тарасов Б. П. Кристаллические гидрофуллерены: получение и свойства // Фуллерены и фуллереноподобные структуры — Минск: БГУ, 2000. С. 14-19.
14. Жура Л. С, Дикий В. В., Кабо Г. Я. Термодина мические свойства углеводорода $C_{60}H_{60}$ // Фуллерены и фуллереноподобные структуры — Минск: БГУ, 2000. С. 174-179.
15. Шпилевский Э. М., Баран Л. В., Шпилевский М. Э. Вакуумное осаждение металл-фуллереновых пленок // Материалы, технологии, инструменты. 1998, т. 3, № 2. С. 105.
16. Хмыль А. А., Достанко А. П., Емельянов В. А., Шапчиц А. В., Шпилевский М. Э. Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен, осажденных электрохимическим способом // Фуллерены и фуллереноподобные структуры,— Минск: БГУ, 2000. С. 83-90.
17. Шпилевский М. Э., Шапчиц А. В. Электролитическое осаждение никель-фуллереновых пленок // Тез. докл. междунар. науч. конф. «Магнитные материалы и их применение» (Минск, 30 сентября—2 октября 1998 г.). — Минск, 1998. С. 179-180.
18. 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, № 3. P. 545-561.
19. Стельмах В. Ф., Шпилевский Э. М., Оджаев В. Б. Структурные преобразования в фуллеренсодержащих полимерных слоях при ионной имплантации // Тез, докл. междунар. симп. «Ионная имплантация в науке и технике» (Налэнчув, 22—24 января 1997 г.).— Люблин, 1997. С. 32.
20. Tachibana M. Temperature dependence of the microhardness of C_{60} crystals // Physical Review B. 1994, vol. 49, № 21. P. 14945.
21. Bhushan B., Gupta V. K., Van Cleef G. W., Capp C, Cue J. V. // Tribol. Trans. 1993, vol. 36, № 4. P. 574-580.
22. Gupta V. K., Bhushan B. // Lubr. Engineering. 1994, vol. 50, №7. P. 524-528.
23. Гинзбург Б. М., Киреенко О, Ф., Байдакова М. В., Соловьев В. А. Образование защитной пленки на поверхности трения меди в присутствии фуллерена С // ЖТФ. 1999, т. 69, вып. 11. С. 113-116.
24. Duclos S. J. et al. // Nature. 1991, vol. 351. P. 380.
25. Requeiro M. N. et al. // Nature. 1991, vol. 354. P. 289.
26. Heyney P. A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991, vol. 66. P. 2911.
27. Мастеров В. Ф. Физические свойства фуллеренов // Соросовский образовательный журнал. 1997, № I. С. 93-99.
28. Lee R. S., Kim H. J., Fischer J. E., Thess A., Smalley R. E. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles with K and Br // Nature. 1997, vol. 388, № 6622. P. 255-257.
29. Wang Y. // Nature. 1992, vol. 356. P. 585.
30. Hoshi H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991, vol. 30. P. L1397.
31. Kost A., Jenson J. E., Tutt L. W. Fullerene-based large-area passive filters // SPIE Proc. 1994, vol.2284. P. 208-219.
32. Tutt L. W., Kost A. Optical limiting performance of C_{60} and C_{70} solutions // Nature. 1992, vol. 356, № 6366. P. 225-226.
33. McLean D. G., Sutherland R. L, Brant M. C, Brandelik D. M., Fleitz P. A., Pottenger T. Nonlinear absorption study of a fullerene C_{60} -toluene solution // Opt. Lett. 1993, vol. 18, № 11. P. 858-860.
34. Mishra S. R., Rawat H. S., Joishi M. P., Mehendale S. C The role of non-linear scattering in optical limiting in C_{60} solution // J. Phys. B. 1994, vol. 27, №8. P. L157—L163.
35. Schlaich H., Muccini M., Feldmann J. et al. Absorption at the dipole-forbidden optical gap of crystallin C_{60} // Chem. Phys. Lett. 1995, vol. 236. P. 135-140.
36. Шерман А. Б., Стоцкий Ю. А., Шакин О. В. Роль адсорбированных примесей в электропроводности пленок C_{60} // ФТТ. 1996, т. 38, № 6. С. 1742-1747.
37. Stelmakh V., Stryhutski L, Shpilevsky E., Zukowski P., Karwat Cz. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials // Polish Journal of Applied Chemistry. 2000, vol. XLIV, № 4. P. 227-234.
38. Ye Y., Ahn C. C, Witham C, Fultz B., Liu J., Binzler A. G., Colbert P., Smith K. A., Smally R. E. // Appl. Phys. Lett. 1999, vol. 74. P. 2307-2308.
39. Витязь П. А., Жданок С.А., Шпилевский Э.М. Новые материалы для космической техники // Первый Белорусский космический конгресс. 28-30.10.2003. — Минск.: ИПИ НАН Беларуси, С. 11-13.
40. Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Матвеева Л. А. Свойства титан-фуллереновых покрытий // Материалы и покрытия в экстремальных условиях. — Киев: Академперіодика. 2004. С. 445-446.
41. Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф., Матвеева Л. А. Титан-фуллереновые покрытия для эндопротезов // Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы: Сборник научных трудов — Минск: БГУ, 2001. С. 107—116.
42. Шпилевский Э. М. Металл-фуллереновые пленки: получение, свойства, применение // Алмазные пленки и пленки родственных материалов.— Харьков: ННЦ ХФТИ, Констаната, 2003. С. 242-264.
43. Драпезо А.П., Прокошин В.И., Ярмолевич В.А. Нанотолщинные детекторы магнитных полей на основе пленок пермаллоев // Актуальные проблемы физики твердого тела. — Минск: ИЦ БГУ, 2003. С. 253.