

РАЗВИТИЕ ПЛАЗМЕННЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНОВ

В.Г. Удовицкий, А.Ю. Кропотов, В.И. Фареник

*Научный физико-технологический центр МОН МС и НАН Украины (Харьков)
Украина*

Поступила в редакцию 20.11.2012

Рассмотрено развитие плазменных методов синтеза фуллеренов, которые сейчас широко используются как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Наряду с кратким рассмотрением начальной истории развития плазменных методов, в обзоре освещены также разработанные в последние годы новые подходы и конструктивно-технологические решения, направленные на лучшее понимание механизмов плазменного синтеза фуллеренов и повышение его эффективности.

Ключевые слова: фуллерены, методы синтеза, плазменный синтез.

Розглянуто розвиток плазмових методів синтезу фулеренів, які зараз часто використовуються як в лабораторних, так і в промислових умовах. Поряд з коротким розглядом початкової історії розвитку плазмових методів, в огляді розглянуто також розроблені в останні роки нові підходи і конструктивно-технологічні рішення, направлені на краще розуміння механізмів плазмового синтезу фулеренів та підвищення його ефективності.

Ключові слова: фулерени, методи синтезу, плазмовий синтез.

The plasma methods of fullerene synthesis, which are now the widely used both in laboratory and industrial conditions, are review. Along with a brief review of the initial history of the development of plasma methods, the survey covered also developed in recent years, new approaches and constructive-technological decisions aimed at better understanding of the mechanisms of plasma synthesis of fullerenes and increasing its efficiency.

Keywords: fullerenes, methods of synthesis, plasma synthesis.

ВВЕДЕНИЕ

Открытие в 1985 г. фуллеренов [1], а затем обнаружение у них целого ряда уникальных свойств, ценных для широкого практического применения этих углеродных молекул, как в чистом виде, так и в составе многих новых материалов, быстро сделало очень актуальной задачу дешевого производства фуллеренов в достаточном количестве. С тех пор было выполнено большое количество научно-технологических исследований и разработок, однако, несмотря на достигнутые успехи, на данный момент нельзя утверждать, что эта задача удовлетворительно решена. В подтверждение этому можно привести цены на фуллерены, которые производятся и реализуются известной американской фирмой "BuckyUSA", работающей на данном рынке с 1993 г [2]. Стоимость фуллеренов C_{60} (чистота 99,9%) при минимальной фасовке (1 г) у них составляет 100 \$/г, а фуллеренов C_{70} (чистота 99,0%) – 350 \$/г. Не сильно отличаются цены и у других производителей. Ясно, что

такая высокая цена чистых фуллеренов, превышающая цену золота, является огромным препятствием на пути их широкого практического использования.

После разработки Кретчмером и коллегами известного метода получения фуллеренов в макроскопическом количестве [3], включающим термическое испарение графитовых электродов (за счет их резистивного нагрева или в дуговом разряде) и экстракцию фуллеренов из полученной сажи, плазменные методы получили значительное развитие. По данному вопросу уже опубликовано значительное количество работ и ряд обзоров, например [4, 5]. Это привело к тому, что плазменные методы сейчас являются одними из наиболее часто и широко используемых для целей промышленного синтеза фуллеренов. В настоящее время они продолжают дальше развиваться и совершенствоваться. Новая информация продолжает быстро накапливаться. Это обеспечивает высокую актуальность обзорных работ, посвященных данному вопросу.

Целью настоящей работы является обзор последних разработок и достижений в области плазменного синтеза фуллеренов. Уделяя некоторое внимание истории развития плазменных методов, что важно для понимания динамики и направлений развития данного направления, авторы попытались осветить также разработанные в последнее время новые подходы и конструктивно-технологические решения, направленные на лучшее понимания механизмов плазменного синтеза и повышение его эффективности.

НАЧАЛЬНАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

Первые искусственно синтезированные фуллерены были получены в эксперименте с лазерным облучением и испарением (в научных публикациях часто используется термин “лазерная абляция”) графитовой мишени в атмосфере гелия [1]. В лекции, прочитанной при вручении Нобелевской премии за открытие фуллеренов, один из ее лауреатов Р. Смолли по поводу того, как можно получить фуллерены, отмечал: “мы понимаем теперь, что для создания многих миллиардов этих объектов с такими удивительными свойствами симметрии необходимо всего лишь получить пар из атомов углерода и дать ему сконденсироваться в атмосфере гелия” [6]. Именно плазменные методы дают широкие возможности и варианты практической реализации данной идеи. Такой подход в нанотехнологии называется “снизу-вверх”, т.е. он предполагает создание материальных объектов большего размера из составляющих их атомов, молекул, кластеров и т.п. меньшего размера. Он является сейчас преобладающим среди большого разнообразия различных методов синтеза фуллеренов. Следует, однако, отметить, что сейчас известны уже и методы синтеза фуллеренов, использующие традиционный технологический подход “сверху-вниз” (top-down) [7, 8], но они пока были реализованы без использования плазмы.

Испарение графита при воздействии на него лучом импульсного лазера, как это было сделано первооткрывателями фуллеренов, не давало возможности получать их в макро-

скопическом количестве, т.к. при каждом импульсном воздействии на графитовую мишень испарялась лишь незначительная часть углерода. Фуллерены в общей массе продуктов конденсации углеродного пара присутствовали в очень незначительном количестве, и их наличие фиксировалось масс-спектрометрическим методом. Поэтому исследователи начали искать более эффективные методы испарения твердого углерода и, естественно, обратили внимание на традиционные методы – испарение при резистивном нагреве (нагрев за счет выделения джоулева тепла) и в дуговом разряде. Именно путем резистивного разогрева, в разреженной гелиевой атмосфере прижатых друг к другу с помощью пружины графитовых стержней В. Кретчмер с коллегами испаряли углерод. Давление He в их экспериментах составляло ~100 торр. Устройство их установки показано на рис. 1 [9].

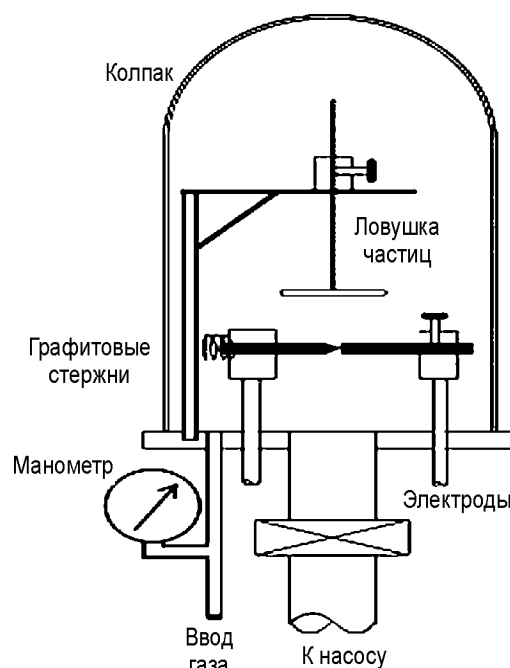


Рис. 1. Установка Кретчмера для получения фуллеренов.

Затем углеродный пар конденсировался на оптически прозрачной пластинке и в образовавшемся налете сажи спектроскопическим методом были выявлены фуллерены [10]. Несколько позже им удалось выделить фуллерены из такой сажи путем их экстракции бензолом [11]. Такой метод получения фуллеренов (синтез сажи за счет испарения с последующей конденсацией углерода из графитовых электродов, а затем экстракция из нее

фуллеренов) сейчас в литературе часто называют “метод Кретчмера”. Следует отметить, что в зоне контакта двух прижатых друг к другу электродов может выделяться как джоулево тепло за счет протекания тока через контакт (в случае удовлетворительного электрического контакта между электродами), так и тепло дугового разряда, который может образоваться в случае слабого прижатия электродов и большого контактного сопротивления между ними. Поэтому кроме резистивного испарения графита В. Кретчмер с коллегами для получения фуллереносодержащей сажи использовали также контактный и бесконтактный дуговой разряд между графитовыми электродами [3, 12]. Фуллерены были совершенно новым и очень интересным объектом исследований и поэтому после публикации работ [10, 11] начался так называемый “фуллереновый бум”, поскольку во многих лабораториях исследователи уже могли их получать и исследовать.

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Синтез фуллеренов в дуговом разряде (дуговой синтез, ARC synthesis), который является одним из большого семейства плазменных методов, несмотря на разработку уже и ряда других методов синтеза, по-прежнему остается сейчас одним из наиболее популярных и часто используемых [13]. Это обусловлено его относительной простотой и высокой производительностью. В процессе исследования дугового метода синтеза фуллеренов исследователи пришли к выводу о предпочтительности бесконтактного метода получения дуги, т.е. когда электроды не контактируют друг с другом, а находятся на некотором расстоянии, и дуга стабильно горит в зазоре между ними. В таком случае непосредственный контакт между электродами необходим только на начальном этапе процесса с целью зажигания дуги. Далее электроды разводятся на определенное расстояние, которое с целью обеспечения стабильного горения дуги следует поддерживать постоянным. Для этого в дуговых установках предусматривается устройство перемещения одного из электродов. Кон-

структивно дуговые установки могут исполняться по-разному – с вертикальным или горизонтальным расположением электродов, с использованием двух и более электродов различных размеров и формы, с обдувом или без обдува зоны дуги буферным газом, с наличием различного набора устройств контроля и автоматизации процесса и пр. Одна из типичных схем дуговых установок для синтеза фуллеренов приведена на рис. 2 [14].

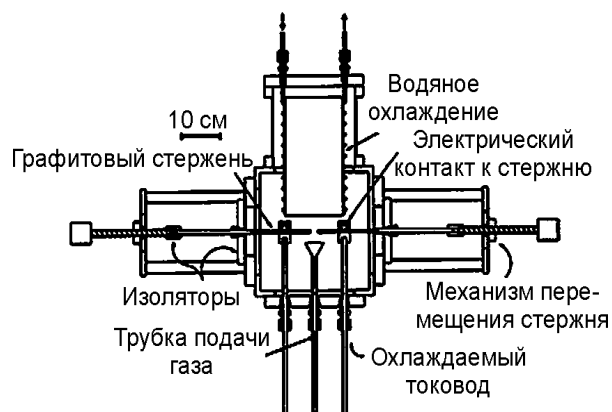


Рис. 2. Одна из типичных схем дуговых установок синтеза фуллеренов.

Когда дуга питается постоянным током, испаряется в основном анодный электрод. Углеродный пар уносится из зоны горения дуги и затем конденсируется на поверхности специальной охлаждаемой камеры и других поверхностях подколпачного устройства. Если в зоне дуги специально не обеспечивается поток буферного газа, то унос пара происходит только за счет конвективных потоков. В таком случае значительная часть углеродного пара конденсируется на катоде, образуя нарост, – т.н. катодный депозит. На рис. 3 приведены снимки катодных депозитов, образовавшиеся на катодах различных диаметров – соответствующих диаметру использовавшегося анода (6 мм, рис. 3а) и значительно больших от него (50 мм, рис. 3б). Катодный депозит представляет собой структуру с твердой наружной оболочкой, внутри которой находится рыхлый углеродный материал.

Было установлено, что значительную часть оболочки и внутренней части катодного депозита составляют углеродные нанотрубки и другие углеродные наноструктуры – конуса, луковички, частицы нанографита и пр.,

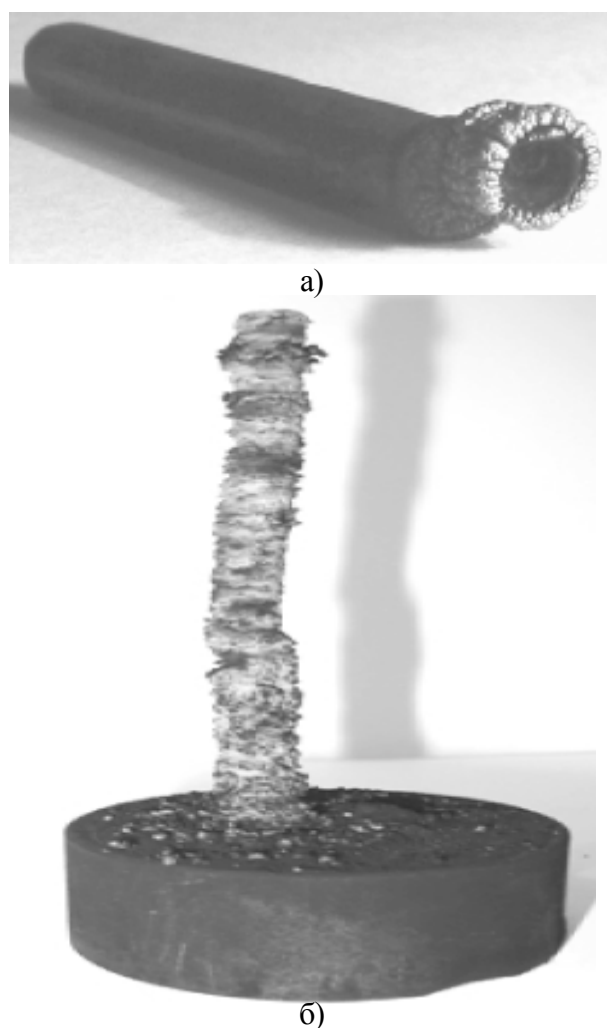


Рис. 3. Катодный депозит на катодах различных диаметров: 6 мм (а) и 50 мм (б). Диаметр анода, который использовался в дуговом процессе – 6 мм. Образцы синтезированы авторами в Научном физико-технологическом центре МОНМС и НАН Украины.

а фуллерены там практически отсутствуют. Поэтому конденсация углеродного пара на катодном депозите приводит к уменьшению выхода фуллеренов. Эффективным способом уменьшения скорости образования катодного депозита является обдув электродов в зоне дуги потоком инертного газа. При этом поток уносит углеродный пар в более низкотемпературную часть камеры, где условия для образования фуллеренов являются более подходящими [15].

Анализ многочисленных публикаций показывает, что содержание фуллеренов в продуктах дугового синтеза может колебаться в очень большом диапазоне – от долей до нескольких десятков процентов. Смесь фуллеренов, содержащихся в саже, состоит в ос-

новном из C_{60} (около 90%) и C_{70} (около 10%), а содержание высших фуллеренов очень незначительно [4]. Скорость образования фуллеренов в дуговом процессе, а значит и их количественный выход, зависят от многих факторов, в частности, таких как: вида буферного газа и его давления [16], электрических характеристик дуги и характера ее привязки к аноду [17], температуры плазмы и концентрации электронов в ней [18], условий выноса углеродного пара из зоны дуги и его дальнейшего охлаждения [15] и пр.

Считается, что буферный газ при дуговом синтезе фуллеренов необходим для гашения энергии атомов углерода и растущего углеродного кластера. Это необходимое условие для синтеза фуллеренов, поскольку атомы углерода в дуге имеют высокую энергию, препятствующую образованию стабильных кластеров. Процесс соединения отдельных углеродных фрагментов в большую молекулу также сопровождается выделением энергии. Установлено, что наиболее подходящим буферным газом является гелий т.к. его атомы легкие и обладают при этом высокой эффективностью тушения колебаний возбужденных молекул. При использовании аргона или других инертных газов (криптон, ксенон и пр.) выход является более низким. В вакуумной дуге фуллерены не образуются, а присутствие в буферном газе водорода или кислорода снижает выход фуллеренов [19]. В работе [4] отмечается также, что азот, если он присутствует в плазме дугового разряда, очень активен и может также существенно снизить эффективность генерации фуллеренов. На рис. 4 указаны области основных параметров дугового разряда (ток, давление гелия, межэлектродное расстояние) между графитовыми электродами диаметром 6 мм, при которых содержание фуллеренов в саже превышает 10% [20]. Как видно из данного рис. 4, оптимальными параметрами дугового процесса в данном случае является: ток дуги 40 – 100 А, давление гелия 50 – 200 торр, межэлектродное расстояние 3 – 8 мм. Показанные на рис. 4 значения оптимальных параметров дугового процесса действительно для конкретной установки и носят только ориентировочный характер для других установок,

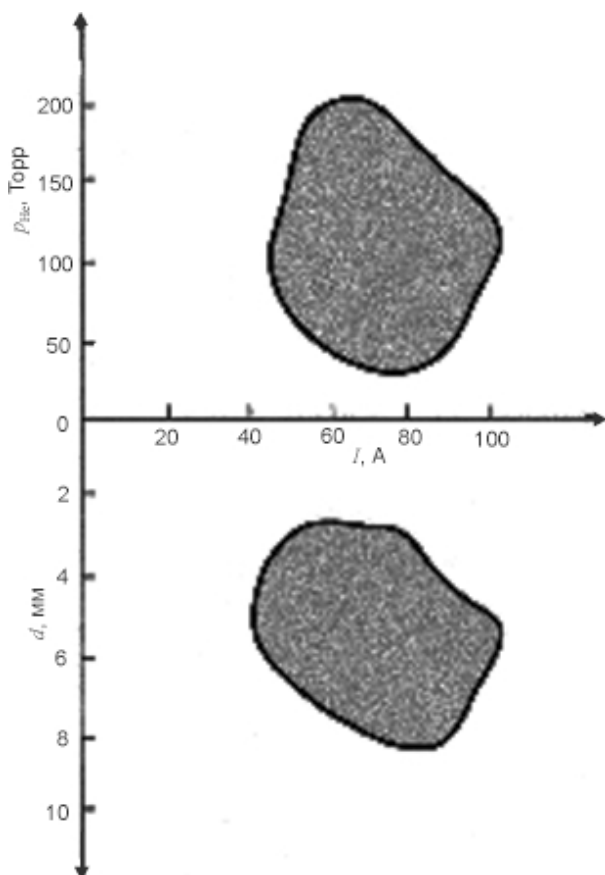


Рис. 4. Области основных параметров дугового разряда между графитовыми электродами диаметром 6 мм, при которых содержание фуллеренов в саже превышает 10%.

т.к. в зависимости от их конструктивного исполнения, естественно, могут несколько изменяться и оптимальные условия синтеза.

Дуговой метод является наиболее подходящим также и для синтеза эндометаллофуллеренов, т.е. молекул фуллеренов, содержащих внутри атомы различных металлов. Для синтеза эндометаллофуллеренов необходимо в углеродную дугу добавить небольшое количество паров требуемого металла. Делается это путем использования композитного испаряющегося электрода (анода). Такой электрод изготавливают либо прессовкой порошка графита, содержащего необходимые добавки, либо путем высверливания отверстия по оси чистого графитового электрода с последующим заполнением его необходимыми добавками (порошками чистых металлов или их оксидов, карбидов и пр.). К настоящему времени уже разработано много различных видов изменений дугового синтеза фуллеренов. Кратко рассмотрим эти видоизменения.

Синтез в импульсной дуге. Кроме постоянно горящей дуги синтез фуллеренов и других углеродных наноструктур может осуществляться и в импульсном дуговом разряде. Схема установки для осуществления такой технологии синтеза приведена на рис. 5 [21]. Импульсная дуга зажигается между двумя графитовыми электродами при подаче на них напряжения от специального источника импульсов напряжения с регулируемой амплитудой и скважностью. Electrodes расположены в трубке из кварцевого стекла, которая, в свою очередь, находится внутри трубчатой печи, способной обеспечивать нагрев до 800 – 1200 °С. Внутри трубки при пониженном давлении создается контролируемый поток буферного газа, направленный от графитовых электродов к расположенному на другом конце трубки конденсатору-сборнику углеродного материала, который охлаждается водой.

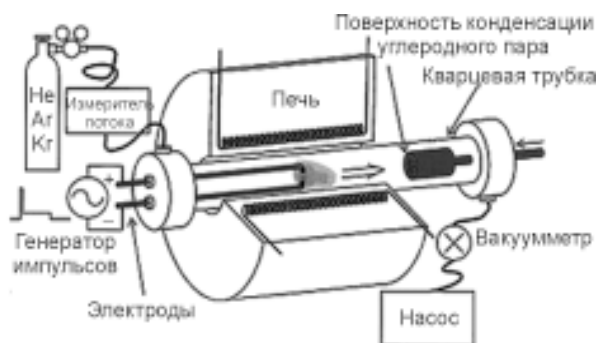


Рис. 5. Схема установки для синтеза фуллеренов и других углеродных наноструктур с использованием импульсного дугового разряда.

На данной установке при использовании соответствующих электродов возможно получение не только углеродных наноструктур, но и кластеров различных тугоплавких металлов. В этом состоит ее некоторое сходство с установкой Р. Смолли, на которой впервые искусственно были синтезированы фуллерены [6]. Только в данном случае распыление материала электрода осуществляется не лучом импульсного лазера, а за счет импульсов дугового разряда.

Синтез при атмосферном давлении. Дуговой синтез фуллеренов при низком давлении требует откачки камеры синтеза до высокого вакуума, а затем заполнения ее буферным газом при пониженном давлении. Такая технология требует наличия соответствующего

вакуумного оборудования, достаточно энергоемка и связана с значительными затратами труда и времени. Этих недостатков в значительной мере лишен метод дугового синтеза в потоке инертного газа при атмосферном давлении. При увеличении скорости потока буферного газа в зоне дуги ее свойства изменяются (в частности, увеличивается длина дуга) и при этом также изменяются условия синтеза. Было также установлено, что для синтеза фуллеренов может успешно использоваться не только традиционная плазма дуги постоянного тока или тока промышленной частоты, но и более высокочастотная плазма (44 – 440 кГц) в потоке гелия при атмосферном давлении [22, 23]. В работе [24] приведены результаты сравнительного исследования синтеза фуллеренов в потоке гелия при атмосферном давлении с использованием 3-х видов питания дуги: постоянным током и переменным током с частотой 50 Гц или 44 кГц. Эффективнее всего фуллерены образовывались при питании дуги током с частотой 44 кГц. При использовании такой частоты питающего напряжения было также замечено влияние геометрических размеров камеры на выход фуллеренов. Их максимальный выход (9 мас.%) наблюдали в камере диаметром 20 см и высотой 15 см. Это авторы объясняют тем, что в камере с такими размерами плазма была стратифицирована, т.е. в ней образовывались ионизационные волны и имел место плазменный резонанс, что положительно влияло на процесс синтеза. Сейчас активно ведутся поиски различных технологических параметров дугового процесса при атмосферном давлении с целью получения максимального выхода фуллеренов или других углеродных наноструктур. Интересным направлением исследований, в частности, является использование различных комбинированных методов питания дуги. В [23] описан способ повышения производительности установки путем применения комбинированного питания постоянным током и переменным током килогерцового диапазона частот (рис. 6).

В [25] высокочастотное напряжение питания дуги (44 кГц) модулировалось низкочастотным напряжением в диапазоне 0 – 10 кГц. Оказалось, что введение низкочастотной мо-

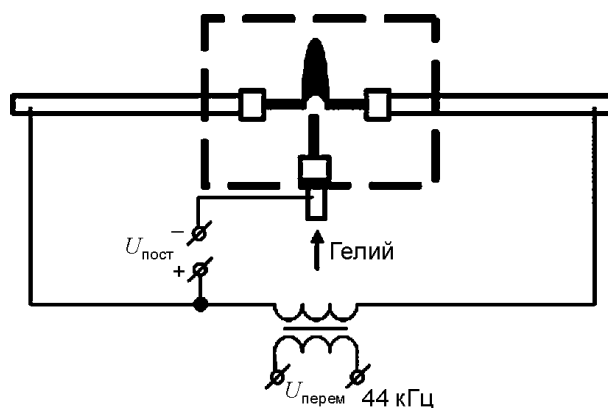


Рис. 6. Схема подключения источников питания к установке при комбинированном питании дуги переменным и постоянным током.

дуляции высокочастотного напряжения питания дуги позволяет увеличить содержание фуллеренов (рис. 7). Без модуляции, т.е. когда частота равнялась нулю, содержание фуллеренов составляло 5%, а при резонансной частоте модуляции 5.3 кГц содержание фуллеренов достигало 8.4%.

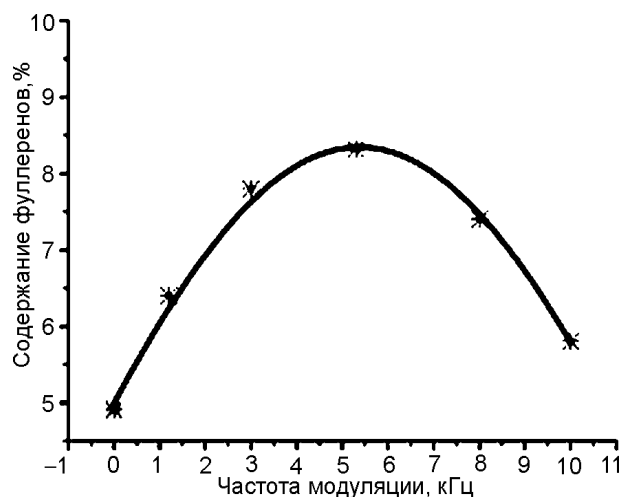


Рис. 7. Влияние частоты модуляции высокочастотного напряжения дуги на содержание фуллеренов в углеродном конденсате.

Дуговой синтез фуллеренов может быть реализован не только тогда, когда дуга горит между двумя графитовыми электродами, которые при этом испаряются и являются источником углеродного пара. В работе [26] дугу зажигали между двумя электродами из вольфрама, диаметром 6 мм. Электроды находились в камере, продуваемой при атмосферном давлении газовой смесью из аргона, насыщенного парами бензола (C_6H_6), который являлся источником углерода при синтезе. Дуга питалась от генератора переменного напря-

жения 380 В с частотой 50 Гц. Мощность генератора позволяла обеспечивать ток дуги в диапазоне от 6 до 20 А. В качестве прекурсоров возможно использование и других углеродсодержащих соединений.

Дуговой синтез в жидких средах. В настоящее время также ведутся исследования дугового метода получения различных углеродных наноструктур в жидких средах – воде, углеродсодержащих жидкостях и даже в сжиженных газах, например, в жидком азоте или гелии. К основным особенностям дугового синтеза в жидких средах относятся [27, 28]:

- 1) высокая температура в зоне электрической дуги;
- 2) высокая скорость охлаждения продуктов распыления;
- 3) высокая степень диспергирования получаемых углеродных наноструктур;
- 4) большая скорость зародышеобразования при малой скорости роста частиц.

Такие особенности данного метода позволяют получить дополнительную информацию, касающуюся механизмов образования углеродных наноструктур, т.к. условия их синтеза в жидких средах существенно отличаются от условий синтеза в газовых средах при пониженном и атмосферном давлениях. Следует отметить, что рассмотренный выше синтез фуллеренов и других углеродных наноструктур в жидких средах сейчас находится на этапе разработки и всестороннего исследования. Широкого промышленного использования он пока еще не имеет.

Синтез в плазменных струях. Одной из главных задач, которую постоянно решают разработчики технологий и установок для синтеза фуллеренов, является задача повышения их производительности, т.е. достижения как можно более высокого выхода фуллереносодержащей сажи и содержания фуллеренов в ней. Достигнуть этого можно различными способами, например, за счет увеличения количества углерода в плазме, увеличения объема плазмы с оптимальными для образования фуллеренов параметрами, максимального замедления процессов деструкции образовавшихся молекул фуллеренов путем быстрого выведения их из высокотемпературных учас-

тков плазмы и зоны интенсивного УФ излучения дуги и пр. Эти способы могут быть успешно реализованы при синтезе фуллеренов в плазменном потоке (плазменной струе, plasma jet). Синтез в струе дуговой плазмы (arc-jet plasma synthesis) с использованием различных источников питания дуги и различных углеродных прекурсоров сейчас активно развивается, т.к. он позволяет создавать мощные промышленные установки синтеза фуллереносодержащей сажи в больших количествах. В зависимости от режимов получения плазмы технологические процессы синтеза в плазменной струе можно разделить [29] на четыре основные группы: 1 – процессы, в которых плазма генерируется постоянным электрическим током; 2 – плазма генерируется переменным электрическим током различной частоты; 3 – используется радиочастотная индуктивно-связанная плазма; 4 – используется гибридная плазма, представляющая собой совмещение различных видов плазмы, например, дуговой плазмы постоянного тока и индуктивно-связанной плазмы и пр. Весьма ценной особенностью синтеза фуллеренов в плазменных струях является возможность значительного увеличения концентрации углерода в плазме. Это легко достигается за счет инъекции в плазменную струю мелкодисперсных частиц сажи, графита или жидких углеводородов. При возгонке или испарении этих частиц образуется углеродный пар, который ионизируется и обогащает углеродом плазму, образованную ранее в горячей между графитовыми электродами дуге. Технические устройства для получения и практического использования плазмы в различных технологических процессах называют плазмотронами. Рассмотрим устройство ряда установок с плазмотронами, которые применяются для синтеза фуллеренов в плазменной струе. На рис. 8 схематично показано устройство установки с дуговым плазмотроном, питаемым постоянным током [30]. Плазма в данной установке генерируется в дуговом разряде между штыревым катодом 1 из вольфрама и окружающим его кольцевым водоохлаждаемым анодом 2 из меди. Плазменная струя образуется за счет подачи в плазмотрон инертного газа через отверстия 3 в катоде и 4, 5 в

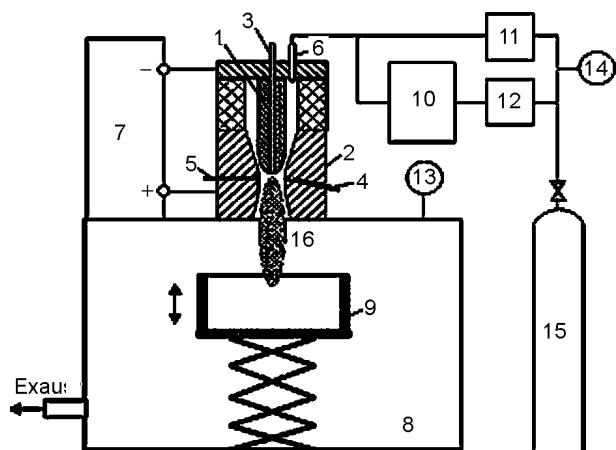
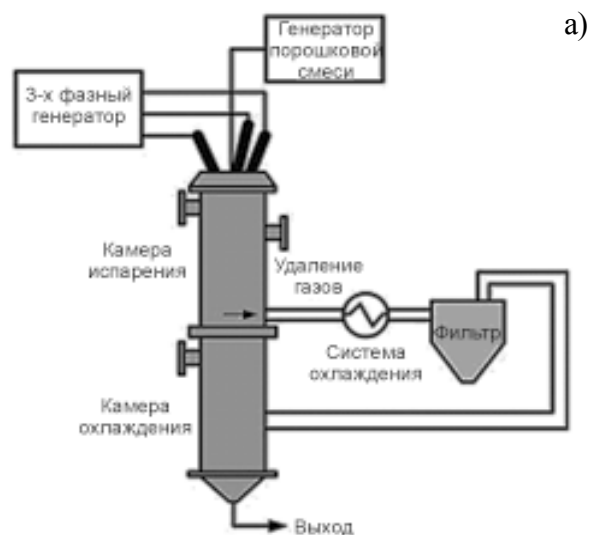


Рис. 8. Устройство установки синтеза фуллеренов в плазменной струе с дуговым плазматроном постоянного тока.

аноде. Питание дуги осуществляется от мощного источника постоянного тока 7, а конденсация из плазменной струи углеродных наночастиц происходит в водоохлаждаемой камере 8, в которой расположен съемный сборник 9. Мелкодисперсная газопылевая смесь углеродного прекурсора (ацетиленовой сажи) с инертным газом образуется в камере 10 при пропускании через нее регулируемого потока газа из баллона. Эта смесь инжектируется в зону дуги через отверстие 6; для этого также могут использоваться отверстия 3, 4, 5. Авторы [30] сообщают о довольно низком выходе фуллеренов на такой установке – всего около 2%. Такой низкий выход может быть связан с тем, что не были найдены оптимальные условия синтеза, к которым относятся, например, параметры дугового разряда, скорость потока инертного газа, количественное содержание в газовом потоке частиц прекурсора и их дисперсность, условия охлаждения плазменной струи и пр. Существенно больший выход фуллеренов был получен на установке с 3-х фазным дуговым плазматроном переменного тока [31, 32]. В данной установке углеродная плазма изначально образуется в дуге между тремя графитовыми электродами, а затем она еще дополнительно обогащается углеродом за счет введения в нее смеси плазмообразующего газа с мелкодисперсными графитом. Схема установки и ее фотография показаны на рис. 9. Дуговой разряд в системе из 3-х графитовых электродов последовательно зажигается и гаснет между парой соседних электродов, поочередно пробегая все три пары



а)



б)

Рис. 9. Схема установки с 3-х фазным дуговым плазматроном (а) и ее фотография (б).

электродов за половину периода питающего напряжения. При электрической мощности плазматрона 260 кВт производительность получения фуллереносодержащей сажи на данной установке могла достигать 1 кг/час с содержанием фуллеренов в саже до 5%. Преимуществом данной установки также является то, что она может длительное время непрерывно работать в замкнутом цикле без выброса каких-либо продуктов производства в окружающую среду.

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ

Синтез фуллеренов может быть выполнен и с использованием индуктивно-связанной плазмы, которую в литературе также часто на-

зывают просто индукционной плазмой. Плазма этого типа является безэлектродной, т.к. она возбуждается и поддерживается переменным магнитным полем, создаваемым в камере при помощи индукционной катушки-индуктора, витки которой могут находиться вне этой камеры. Поэтому данная плазма является более чистой по сравнению с плазмой, генерируемой с помощью электродов, находящихся в камере синтеза. Безэлектродная генерация плазмы дает возможность использования любых, даже химически активных прекурсоров. Они могут вводиться в реактор в любом виде, например, в виде мелкодисперсных твердых частичек, микрокапелек жидкости, пара или газа. К преимуществам индукционной плазмы по сравнению с дуговой плазмой следует отнести также возможность введения в нее значительной мощности и получения большего объема плазмы при хорошей воспроизводимости и управляемости процесса ее генерации. В исследованиях, касающихся синтеза фуллеренов с помощью индуктивно-связанной плазмы, использовались переменные электромагнитные поля различных частот, лежащих в диапазоне от 200 кГц до 40 МГц. Электрическая мощность использовавшихся генераторов в лабораторных установках составляла обычно 30 – 50 кВт, но проводились отдельные испытания также и при более высокой мощности – до 1 МВт [29]. К недостаткам установок с индукционной плазмой следует отнести их более высокую сложность и дороговизну, что касается, прежде всего, мощных генераторов возбуждения, необходимых для их работы. Эксплуатация таких установок в случае использования в них высоких частот и мощностей также сопряжена с трудностями, связанными с необходимостью надежного обеспечения их безопасности для людей, а также отсутствия генерации радиопомех. В [33, 34] выполнено сравнительное исследование процессов синтеза фуллеренов в дуговой плазме (дуга горела между графитовыми электродами) и в радиочастотной индукционной плазме, в которую инжестировали порошок графита. Было установлено, что содержание фуллеренов в саже, полученной в дуговом реакторе, составляло 13%, а в реакторе с индук-

ционной плазмой – 4.1%. Однако, при этом скорость (производительность) образования фуллеренов в дуговом реакторе составила 1.7 г/час, а в индукционном – 6.4 г/час.

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИБРИДНОЙ ПЛАЗМЫ

Анализ преимуществ и недостатков технологической синтеза фуллеренов с использованием различных видов плазмы привел исследователей к решению о целесообразности разработки установок с гибридной плазмой, т.е. плазмой, возбуждаемой и поддерживаемой различными способами. В таком случае стараются реализовать такие конструктивно-технологические решения, которые позволили бы максимально использовать преимущества и свести к минимуму недостатки каждого способа генерации плазмы. Хорошие возможности эффективного синтеза фуллеренов дает сочетание дугового и индукционного разрядов. Одна из возможных схем установок синтеза фуллеренов с гибридной (дуговой и индуктивно-связанной плазмой) приведена на рис. 10 [35]. В данной установке углеродный пар образовывался при испарении мелкодисперсных частиц графита (размер фракции до 10 мкм), вводимых с потоком аргона в дуговой разряд постоянного тока мощностью

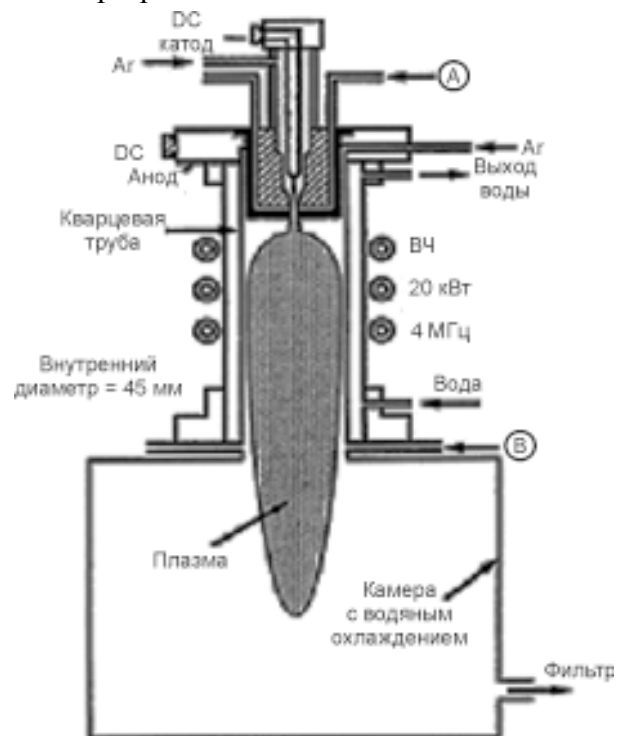


Рис. 10. Схема установки синтеза фуллеренов с гибридной плазмой – дуговой и индуктивно-связанной.

5 кВт. Продукты дуги далее поступали в реактор с индукционным разрядом мощностью 20 кВт и частотой 4 МГц. Давление аргона в реакторе составляло 260 ± 760 торр. Содержание фуллеренов в полученной таким образом саже достигало 7%.

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЫ, ГЕНЕРИРУЕМОЙ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

При взаимодействии лазерного излучения с веществом мишени происходит превращение энергии оптического излучения в тепловую энергию, что при достаточной мощности лазерного луча приводит к испарению вещества мишени. Этот процесс получил название лазерная абляция. Термин “абляция” является многозначным физическим термином и в данном случае под ним подразумевают процесс уноса вещества с поверхности. Лазерная абляция графита достаточно широко используется в технологии получения различных углеродных материалов. Впервые фуллерены были искусственно синтезированы именно методом лазерной абляции графитовой мишени. При лазерной абляции графита – как в вакууме, так и в среде буферных газов, образуется факел т.н. лазерной углеродной плазмы. В процессе расширения и охлаждения этого плазменного факела и происходит образование молекул фуллеренов. Поэтому синтез фуллеренов данным методом вполне обоснованно относят к плазменным методам синтеза. Одна из первых установок для синтеза фуллеренов с использованием лазерной абляции графита была описана в [36]. Схематично ее устройство показано на рис. 11. Как отмечали авторы-разработчики данной установки, основным фактором, препятствующим эффективному образованию фуллеренов, была большая скорость охлаждения плазменного факела. Эта трудность была устранена путем помещения реактора с мишенью в печь, которая обеспечивала наружный нагрев реактора до оптимальной для синтеза температуры ~ 1200 °С. Для процесса лазерного испарения в отличие от других методов нагрева образца характерен быстрый локальный нагрев до очень высоких температур, за которыми следует выброс вещества из прогретой области

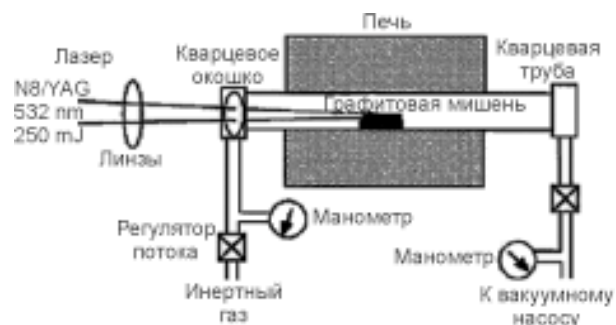


Рис. 11. Схема установки синтеза фуллеренов методом лазерной абляции графита.

[37]. Еще одной особенностью синтеза фуллеренов методом лазерной абляции углеродной мишени является эффект экранирования мишени от лазерного луча образующимся лазерным факелом. Устраняется это путем обдува мишени потоком буферного газа. В работе [38] приведены результаты синтеза фуллеренов при использовании испарения графита стационарным CO_2 -лазером и его сравнения с синтезом в дуге постоянного тока. Оказалось, что скорость образования фуллереносодержащей сажи при лазерной абляции существенно зависит от соотношения диаметров лазерного луча и мишени. Обусловлено это существенно разной скоростью выноса углеродного пара из зоны испарения в случае, когда мишень выжигается полностью (диаметр луча приблизительно соответствует диаметру мишени), или когда в мишени выжигается отверстие (диаметр луча существенно меньше диаметра мишени). Во втором случае повысить эффективность синтеза можно за счет перемещения луча по поверхности мишени. На рис. 12 приведена зависимость скорости образования фуллереносодержащей сажи от расходуемой электрической мощности при давлении гелия 100 торр. На данном графике кривая 1 – для лазерного испарения при большом диаметре графитовой мишени; 2 – при малом диаметре мишени; 3 – луч перемещался по мишени большего диаметра со скоростью 24 см/с; 4 – испарение графита в дуге.

Приведенные на рис. 12 зависимости свидетельствуют о более высокой “энергетической цене” фуллеренов, полученных лазерным методом, по сравнению с фуллеренами, полученными дуговым методом. Естественно, что при оптимизации конструктивно-техноло-

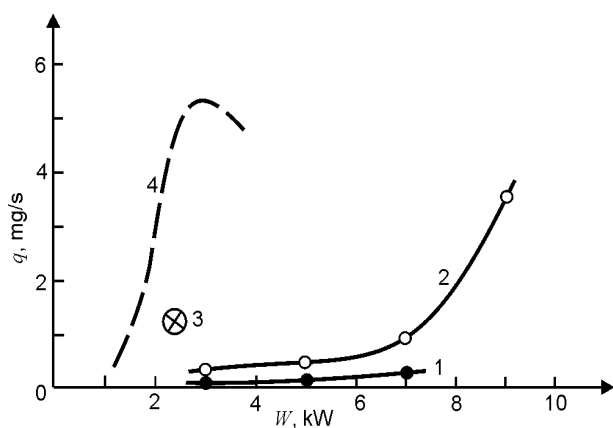


Рис. 12. Зависимость скорости образования фуллерен-содержащей сажи от вкладываемой электрической мощности при давлении гелия 100 торр. Кривая 1 – для лазерного испарения при большом диаметре графитовой мишени; 2 – при малом диаметре мишени; 3 – луч перемещался по мишени большого диаметра со скоростью 24 см/с; 4 – испарение графита в дуге.

гических параметров энергопотребление при лазерном синтезе фуллеренов может быть снижено, однако, все равно будет сравнительно высоким, а реализация метода является достаточно сложной. Это является одной из главных причин того, что в настоящее время лазерный метод синтеза не используется для целей крупномасштабного промышленного синтеза фуллеренов, а применяется в основном в научно-исследовательских целях.

ВЫВОДЫ

За последние 20 лет было выполнено много исследований и разработок, посвященных вопросам синтеза фуллеренов, в частности, в большом количестве, т.е. в промышленных масштабах. Плазменные методы для этой цели являются одними из наиболее подходящих и часто используемых. Из данного обзора видно, что плазменные методы синтеза фуллеренов обладают высоким многообразием и гибкостью, позволяют масштабировать технологический процесс производства и надежно им управлять, что является важными преимуществами в конкуренции с другими методами. Это является еще одним подтверждением того, что плазменные методы сейчас широко вошли в науку и технику как эффективный многофункциональный инструмент для решения различных технологических задач. Вместе с тем, следует отметить, что в настоящее время, несмотря на большое

количество выполненных работ и достигнутые результаты, плазменные методы синтеза фуллеренов еще далеки от совершенства. Они нуждаются как в дальнейшем изучении физико-химических процессов и механизмов, лежащих в их основе, так и в разработке новых конструктивно-технологических решений, направленных на повышение выхода фуллеренов, а также снижение энергопотребления и других производственных затрат, от чего существенно зависит цена производства фуллеренов. Несомненно, что в решении данных вопросов будет наблюдаться постоянный прогресс и уже в недалеком будущем стоимость фуллеренов перестанет быть существенным препятствием на пути их широкого практического использования.

ПРИМЕЧАНИЕ

Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР № 0110U001258, финансируемой Министерством образования и науки, молодежи и спорта Украины.

Авторы благодарны Талиашвили А.И., студенту физико-технического факультета Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, за техническую помощь в компьютерном редактировании использованных иллюстраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. C_{60} : Buckminsterfullerene//Nature. – 1985. – Vol. 318, № 6042. – P. 162-163.
2. Bucky USA Price List. Электронный ресурс, режим доступа: <http://buckyusa.com/Price%20List.pdf>.
3. Kratschmer W. The story of making fullerenes //Nanoscale.–2011.– Vol. 3, № 6.– P. 2485-2489.
4. Чурилов Г.Н. Плазменный синтез фуллеренов //Приборы и техника эксперимента. – 2000. – № 1. – С. 5-15.
5. Keun Su Kim, Gervias Soucy Plasma synthesis of fullerenes. Chapter 21 in: Handbook of nanophysics. Clusters and fullerenes/Ed. Sattler K.D., CRC Press, 2010. – 909 p.
6. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены//УФН. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 323-342.
7. Jang J., Oh J.N. A Top-Down Approach to Fullerene Fabrication Using a Polymer Nanoparticle Precursor//Advanced Materials.–2004. – Vol. 16. – № 18. – P.1650-1653.

8. Chuvilin A., Kaiser U., Bichoutskaia E. et. al. Direct transformation of graphene to fullerene// Nature chemistry. – 2010. – Vol. 2, № 450. – P. 450-453.
9. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др. Фуллерены: учебное пособие. – М.: изд-во Экзамен, 2005. – 688 с.
10. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D. The Infrared and Ultraviolet Absorption Spectra of Laboratory-produced Carbon Dust: Evidence for the Presence of the C₆₀ Molecule//Chem. Phys. Lett. – 1990. – P. 167-170.
11. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et. al. Solid C₆₀: a new form of carbon//Nature. – 1990. – Vol. 347, № 6291. – P. 354-358.
12. Kratschmer W. Formation fullerenes. Ch.2. – P. 7-29, from: Natural Fullerenes and Related Structures of Elemental Carbon/Frans J.M. Rietmeijer (Ed-rs), 2006. – 295 p.
13. Churilov G.N. Synthesis of Fullerenes and Other Nanomaterials in Arc Discharge//Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2008. – Vol. 16. – P. 395-403.
14. Haufler, R.E. Techniques of fullerene production. In: K.M. Kadish and R.S. Ruoff (Eds) Fullerenes: Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials. – 1994. – Electrochem. Soc. Proc. – P. 94-24, P. 50-67, The Electrochemical Society, Inc.
15. Касумов М.М., Покропивный В.В. Повышение выхода фуллеренов в дуговом разряде под действием потока газа в полем электроде// Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77, Вып. 7. – С. 136-138.
16. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. Дуговой разряд с испаряющимся анодом (Почему род буферного газа влияет на процесс образования фуллеренов)//ЖТФ. – 2001. – Т. 71, Вып. 10. – С. 41-49.
17. Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде //ЖТФ. – 1994. – Т. 64, № 10. – С. 76-90.
18. Churilov G.N., Novikov P.V., Lopatin V.A. et. al. Electron density as the main parameter influencing the formation of fullerenes in a carbon plasma// FTT. – 2002. – Vol. 44, No. 3. – С. 406-409.
19. Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дайнингер Д. и др. образование фуллеренов в дуговом разряде в присутствии водорода и кислорода//ЖТФ.–1999.– Т. 69, Вып. 12.– С. 48-51.
20. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов//ЖТФ. – 2000. – Т. 70, Вып. 5. – С. 1-7.
21. Toshiaki Sugai, Hideki Omote, Shunji Bandow, Nobuo Tanaka, Hisanori Shinohara Production of fullerenes and single-wall carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge// Journal of chemical physics. – 2000. – Vol. 112, No. 13.
22. Чурилов Г.Н. Основные закономерности и механизмы образования фуллеренов в плазме дугового разряда и разработка методики их получения при атмосферном давлении. – Автореф. дисс. дтн, Красноярск, 2002.
23. Лопатин В.А. Синтез фуллеренов при атмосферном давлении. – Автореф дис к.ф-м. н., Красноярск, 2005. – 23 с.
24. Bulina N.V., Lopatin V.A., Novikov P.V. et. al. Fullerene synthesis in helium flow at atmospheric pressure//Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials NATO Security through Science Series. – 2007. – Vol. 3/2006. – P. 269-274.
25. Осипова И.В. Получение и свойства нанодисперсных форм углерода в плазме ВЧ дуги с НЧ модуляцией. – Автореф дис к.ф-м. н., Красноярск, 2009. – 20 с.
26. Zhao S., Hang R., Luo Z. et. al. Carbon nanostructures production by AC arc discharge plasma process at atmospheric pressure//Journal of Nanomaterials (Hindawi Publishing Corporation). – 2011. – Vol. Article ID 346206. – P. 6.
27. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., et. al. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase//Carbon. – 2007. – Vol. 45, № 6. – P. 1322-1329.
28. Abdul Qader D. Faisal, Aysar S. Keiteb, Mufed A. Jaleel Synthesis of Carbon Nanomaterials in Deionized Water with and without Catalyst Using Arc Discharge Technique//Eng&Tech. Journ. – 2011. – Vol. 29, No. 2. – P. 240-252.
29. Kim K.S., Soucy S. Plasma synthesis of fullerenes. – in: Handbook of Nanophysics. Clusters and fullerenes/Eb. K.D. Sattler. – CRC Press, 2011. – 909 p.
30. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V., Eletskaa A. Plasma fullerene production from powdered carbon black//Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 1063-1066.
31. Fulcheri L., Schwob Y., Fabry F., et. al. Fullerene production in a 3-phase AC plasma process// Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 797-803.
32. Fabry F., Gruenberger T.M., Aguilaret J.G. et. al. Continuous mass production of fullerenes and fullerene nanoparticles by 3-phase AC plasma processing//Proc. NSTI-Nanotech. – 2005. – Vol. 2. – P. 201-204.

33. Todorović-Marković B., Marković Z., Mohai I. et. al. Comparative process analysis of fullerene production by the arc and the radio-frequency discharge methods//*J. Nanosci Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 7 (4–5). – P. 1357-69.
34. Todorović-Marković B., Marković Z., Mohai I. et. al. Comparative Analysis of Carbon Plasma in Arc and RF Reactors//*AIP Conf. Proc.* – 2004. – Vol. 740. – P. 328-339.
35. Yoshie K., Kasuya S., Eguchi K. et. al. Novel method for C_{60} synthesis: A thermal plasma at atmospheric pressure//*Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 61, No. 23. – P. 2782-2783.
36. Lieber M.C., Chen C.C. Preparation of fullerenes and fullerene-based materials//*Solid State physics.* – 1986. – Vol. 48. – P.109-148.
37. Ходорковский М.А., Мурашов С.В., Любчик С.Б. и др. Особенности процессов кластеризации молекул фуллеренов при лазерной абляции//*Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер. Физ.-мат. науки.* – 2011. – № 3 (129). – С. 50-56.
38. Афанасьев Д.В., Баранов Г.А., Беляев А.А. и др. Получение фуллеренов при испарении графита стационарным CO_2 -лазером//*Письма в ЖТФ.* – 2001. – Т. 27, Вып. 10. – С. 31-36.
9. Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Borschevskij A.Ya. i dr. Fullereny: uchebnoe posobie. – M.: izd-vo Ekzamen, 2005. – 688 s.
10. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D. The Infrared and Ultraviolet Absorption Spectra of Laboratory-produced Carbon Dust: Evidence for the Presence of the S60 Molecule//*Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 170. – P. 167-170.
11. Kratschmer W., Lamb L.D. Fostiropoulos K. et. al. Solid C_{60} : a new form of carbon//*Nature.* – 1990. – Vol. 347, № 6291. – P. 354-358.
12. Kratschmer W. Formation fullerenes. Ch.2. – P. 7-29, from: *Natural Fullerenes and Related Structures of Elemental Carbon*/Frans J.M. Rietmeijer (Ed-rs), 2006. – 295 p.
13. Churilov G.N. Synthesis of Fullerenes and Other Nanomaterials in Arc Discharge//*Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* – 2008. – Vol. 16. – P. 395-403.
14. Haufler, R.E. Techniques of fullerene production. In: K.M. Kadish and R.S. Ruoff (Eds) *Fullerenes: Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials.* – 1994. – *Electrochem. Soc. Proc.* – P. 94-24, P. 50-67, The Electrochemical Society, Inc.
15. Kasumov M.M., Pokropivnyj V.V. Povyshenie vyhoda fullerenov v dugovom razryade pod dejstviem potoka gaza v polom elektrode//*Zhurnal tehnichekoj fiziki.* – 2007. – Т. 77, Vyp. 7. – S. 136-138.
16. Alekseev N.I., Dyuzhev G.A. Dugovoj razryad s isparayuschimsya anodom (Pochemu rod bufernogo gaza vliyaet na process obrazovaniya fullerenov)//*ZhTF.* – 2001. – Т. 71, Vyp. 10. – S. 41-49.
17. Afanasev D., Blinov I., Bogdanov A. i dr. Obrazovanie fullerenov v dugovom razryade//*ZhTF.* – 1994. – Т. 64, № 10. – С. 76-90.
18. Churilov G.N., Novikov P.V., Lopatin V.A. et. al. Electron density as the main parameter influencing the formation of fullerenes in a carbon plasma//*FTT.* – 2002. – Vol. 44, No. 3. – S. 406-409.
19. Afanasev D.V., Bogdanov A.A., Dajninger D. i dr. obrazovanie fullerenov v dugovom razryade v prisutstvii vodoroda i kisloroda//*ZhTF.* – 1999. – Т. 69, Vyp. 12. – S. 48-51.
20. Bogdanov A.A., Dajninger D., Dyuzhev G.A. Perspektivy razvitiya promyshlennyh metodov proizvodstva fullerenov//*ZhTF.* – 2000. – Т. 70, Vyp. 5. – S. 1-7.
21. Toshiki Sugai, Hideki Omote, Shunji Bandow, Nobuo Tanaka, Hisanori Shinohara Production of fullerenes and single-wall carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge//

LITERATURA

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. C_{60} : Buckminsterfullerene//*Nature.* – 1985. – Vol. 318, № 6042. – P. 162-163.
2. BuckyUSA Price List. Elektronnyj resurs, rezhim dostupa: <<http://buckyusa.com/Price%20List.pdf>>.
3. Kratschmer W. The story of making fullerenes //*Nanoscale.* – 2011. – Vol. 3, № 6. – P. 2485-2489.
4. Churilov G.N. Plazmennyy sintez fullerenov//*Priboyy i tehnika eksperimenta.* – 2000. – № 1. – S. 5-15.
5. Keun Su Kim, Gervias Soucy Plasma synthesis of fullerenes. Chapter 21. – in: *Handbook of nanophysics. Clusters and fullerenes*/Ed. Sattler K.D., CRC Press, 2010. – 909 p.
6. Smolli R.E. Otkryvaya fullereny//*UFN.* – 1998. – Т. 168, № 3. – S. 323-342.
7. Jang J., Oh J.N. A Top-Down Approach to Fullerene Fabrication Using a Polymer Nanoparticle Precursor//*Advanced Materials.* – 2004. – Vol. 16. – № 18. – P. 1650-1653.
8. Chuvilin A., Kaiser U., Bichoutskaia E. et. al. Direct transformation of graphene to fullerene//*Nature chemistry.* – 2010. – Vol. 2, № 450. – P. 450-453.

- Journal of chemical physics. – 2000. – Vol. 112, No. 13.
22. Churilov G.N. Osnovnye zakonomernosti i mehanizmy obrazovaniya fullerenov v plazme dugovogo razryada i razrabotka metodiki ih polucheniya pri atmosfernom davlenii. – Avtoref. diss. dtn, Krasnoyarsk, 2002.
 23. Lopatin V.A. Sintez fullerenov pri atmosfernom davlenii. – Avtoref dis k.f-m. n., Krasnoyarsk, 2005. – 23 s.
 24. Bulina N.V., Lopatin V.A., Novikov P.V. et. al. Fullerene synthesis in helium flow at atmospheric pressure//Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials NATO Security through Science Series. – 2007. – Vol. 3/2006. – P. 269-274.
 25. Osipova I.V. Poluchenie i svoystva nanodispersnyh form ugleroda v plazme VCh dugi s NCh modulyaciej. – Avtoref dis k.f-m.n., Krasnoyarsk, 2009. – 20 s.
 26. Zhao S., Hang R., Luo Z. et. al. Carbon nanostructures production by AC arc discharge plasma process at atmospheric pressure//Journal of Nanomaterials (Hindawi Publishing Corporation). – 2011. – Vol. Article ID 346206. – P. 6.
 27. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., et. al. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase//Carbon. – 2007. – Vol. 45, № 6. – P. 1322-1329.
 28. Abdul Qader D. Faisal, Aysar S. Keiteb, Mufed A. Jaleel Synthesis of Carbon Nanomaterials in Deionized Water with and without Catalyst Using Arc Discharge Technique//Eng&Tech. Journ. – 2011. – Vol. 29, No. 2. – P. 240-252.
 29. Kim K.S., Soucy S. Plasma synthesis of fullerenes.– in: Handbook of Nanophysics. Clusters and fullerenes/Eb. K.D. Sattler. – CRC Press, 2011. – 909 p.
 30. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V., Eletsii A. Plasma fullerene production from powdered carbon black//Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 1063-1066.
 31. Fulcheri L., Schwob Y., Fabry F., et. al. Fullerene production in a 3-phase AC plasma process//Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 797-803.
 32. Fabry F., Gruenberger T.M., Aguilaret J.G. et. al. Continuous mass production of fullerenes and fullerene nanoparticles by 3-phase AC plasma processing//Proc. NSTI-Nanotech. – 2005. – Vol. 2. – P. 201-204.
 33. Todorovič-Markovič B., Markovič Z., Mohai I. et. al. Comparative process analysis of fullerene production by the arc and the radio-frequency discharge methods//J. Nanosci Nanotechnol. – 2007. – Vol. 7 (4 – 5). – P. 1357-69.
 34. Todorovič-Markovič B., Markovič Z., Mohai I. et. al. Comparative Analysis of Carbon Plasma in Arc and RF Reactors//AIP Conf. Proc. – 2004. – Vol. 740. – P. 328-339.
 35. Yoshie K., Kasuya S., Eguchi K. et. al. Novel method for C₆₀ synthesis: A thermal plasma at atmospheric pressure//Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 61, No. 23. – P. 2782-2783.
 36. Lieber M.C., Chen C.C. Preparation of fullerenes and fullerene-based materials//Solid State physics. – 1986. – Vol. 48. – P.109-148.
 37. Hodorkovskij M.A., Murashov S.V., Lyubchik S.B. i dr. Osobennosti processov klasterizacii molekul fullerenov pri lazernoj ablyacii//Nauchno-technicheskie vedomosti SPbGPU. Ser. Fiz.-mat. nauki. – 2011. – № 3 (129). – S. 50-56.
 38. Afanasev D.V., Baranov G.A., Belyaev A.A. i dr. Poluchenie fullerenov pri isparenii grafita stacionarnym SO₂-lazerom//Pisma v ZhTF. – 2001. – T. 27, Vyp. 10. – S. 31-36.