

Электроплазменный метод получения металлических наночастиц заданного размера

© А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, Д.С. Боднарский

Ульяновский государственный университет,
432000 Ульяновск, Россия
e-mail: yavigor@mail.ru, am-orlov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 16 января 2014 г.)

Предложен механизм формирования наночастиц для трех способов формирования искрового разряда в системе с жидким электродом. Установлены три стадии формирования наночастиц и определены их стабильные состояния для анализируемой системы. На основе разработанной физико-математической модели показана возможность регулировки размера образующихся частиц изменением концентрации исходного солевого раствора и параметров разрядной системы.

Уникальность отличительных свойств наночастиц, проявляемых на фоне одноименных массивных материалов, давно привлекает внимание исследователей и технологов. И к настоящему времени не только установлены основные различия ряда физических параметров для нано- и макрочастиц, но и активно развивается целая отрасль промышленных нанотехнологий, базирующихся на фундаментальных и прикладных исследованиях основных циклов технологического маршрута.

Так, наночастицы многих материалов имеют прекрасные каталитические и адсорбционные характеристики [1]. Другие материалы показывают уникальные оптические свойства, к числу которых следует отнести и сформированные из нанообъектов сверхтонкие пленки некоторых органических материалов, применяемых для производства солнечных батарей [2–4].

Малые размеры наночастиц, с одной стороны, активизируют проявление квантоворазмерных эффектов, с другой — чрезвычайно сильно повышают роль поверхностной энергии. В результате пренебрежимо слабые на привычных масштабах адсорбционные силы становятся намного значительнее, и если не предпринять специальных мер, то частички слипаются друг с другом, образуя агломераты. Такие структуры обычно содержат строго упорядоченные фрагменты [5,6], часто проявляющие необычные свойства.

Однако агломерация частиц нежелательна, если необходимо использовать ярко выраженные свойства нанообъектов. Это касается новых видов ультрадисперсных красок, магнитных жидкостей, композитов в виде „жестких“ матриц с внедренными (иногда упорядочено) магнитными и немагнитными наночастицами. Действительно, внедрение в любую матрицу особо твердых наночастиц тугоплавких металлов, окислов, карбидов или алмаза резко улучшают ее механические свойства [7,8], а использование в системах записи и хранения информации ферромагнитных наночастиц¹ диаметром 10 nm (10^3 – 10^4 атомов) увеличивает плотность

записи в десятки и сотни тысяч раз по сравнению с обычно используемыми частицами микронных размеров ($\sim 10^9$ атомов) [9].

Однако практическая реализация многих разработок сталкивается с целым комплексом нерешенных проблем еще на стадии формирования наночастиц. Наиболее остро эти проблемы обострены в новых методах получения наночастиц, к числу которых относится и электроплазменный способ их наработки в поверхностных слоях ионных растворов [5,10].

В настоящей работе представлены основные результаты исследований электроплазменного получения нано- и микрочастиц Cu из водно-солевых растворов при контактном взаимодействии шнура искрового разряда с поверхностью электролита.

Поляризация электродов (рис. 1) осуществлялась от конденсаторной батареи $1.02 \cdot 10^{-10}$ F, питаемой зарядным устройством (рис. 1, а) с регулируемым напряжением \mathcal{E} . Отрицательный полюс конденсатора заземлялся. Устанавливаемый воздушный зазор (2–3 mm) между электродом и электролитом гарантировал его электрический пробой при всех исследуемых $\mathcal{E} = (6–9)$ kV. Электролитом служил водный раствор сернокислой меди с концентрацией $C_m = (0.25–250$ g/l) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

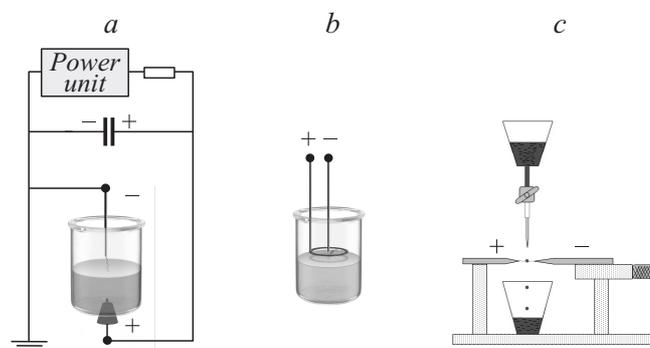


Рис. 1. Принципиальные схемы установок электроплазменного получения металлических наночастиц из водных растворов электролитов.

¹ Каждая микро- или наночастица несет 1 бит информации.

Расчетные параметры электролита и формируемых частиц

C_m , g/l	$C_{Cu^{2+}}^S$, 10^{16} at/m ²	$C_{H^+}^S$, 10^{14} at/m ²	S_c , 10^{-10} m ²	m_{CuSO_4} , g	m_{Cu} , g	k_{Cu}	n_{Cu} , 10^{15}	N_p , 10^4
0.5	1.13	2.8	0.754	0.32	0.12	0.9759	21.74	254.53
1	1.8	2.9	5.655	0.64	0.25	0.9837	21.92	21.55
2	2.85	3.6	18.85	1.27	0.51	0.9873	22.00	4.09
5	5.25	6.0	60.319	3.19	1.27	0.9887	22.03	0.695
50	24.1	13.2	20.106	31.97	12.72	0.9946	22.16	0.457
150	49.03	27.1	11.31	95.91	38.18	0.9945	22.16	0.399
250	67.4	61.16	8.168	159.85	63.64	0.9910	22.08	0.401

обеспечивающий диапазон анализируемых концентраций $C_{CuSO_4} = (31.96 \cdot 10^{-3} - 14.66)\%$ w/w. Перед каждым экспериментом электролит дважды фильтровался через плотные беззольные фильтры „синяя лента“ с диаметром пор 1–2 nm. Для снижения концентрации пыли в исследуемом растворе плазменная обработка происходила в изолированном от внешней среды боксе. Размеры сформированных объектов определялись лазерным анализатором Microtrac S3500.

Анализ представленных результатов позволил выявить роль основных параметров² плазменной обработки растворов на число и геометрические размеры формируемых объектов. Использовались три варианта формирования искры (рис. 1).

В основе первого из них (рис. 1, а) лежит способ восстановления ионов металла из электролита при электрическом пробое воздушного зазора над исследуемым жидким электродом (анодом), подключенным к положительному полюсу конденсатора.

Установлено, что каждый разряд сопровождается растеканием электронной составляющей плазмы в виде отростков по поверхности конического выступа, образующегося на электролите. При этом восстановление положительно заряженных ионов до нейтрального состояния происходит лишь на переднем фронте растекающейся плазмы, где и происходит рекомбинация электронов с положительными зарядами ионов. Локализованный под плазмой поверхностный слой раствора с восстановленными ионами обладает высоким сопротивлением из-за практически полного отсутствия заряженных частиц [11]. Протяженность этого слоя за счет восстановительных реакций на периферийных участках плазмы увеличивается, а межэлектродный потенциал в процессе искрового разряда снижается вплоть до полного гашения плазмы.

Оцененная нами длительность искрового разряда не превышает 10^{-6} s, а контактная площадь растекающейся

по поверхности раствора плазмы

$$s_c \approx \frac{CU_d}{e(2C_{Cu^{2+}}^S + C_{H^+}^S)} \quad (1)$$

и определяется сбрасываемым зарядом конденсатора $Q = CU_d$ (C — емкость конденсатора, U_d — напряжение пробоя, e — элементарный электрический заряд) и поверхностными концентрациями ионов меди и водорода C_i^S . Множитель 2 в знаменателе учитывает валентность ионов меди.

Поверхностная концентрация Cu^{2+} рассчитывалась по уравнению

$$C_{Cu^{2+}}^S = \sqrt[3]{(C_{Cu^{2+}}^V)^2} = \sqrt[3]{\left(\frac{m_i N_A}{M_i \Sigma V}\right)^2} = \sqrt[3]{\left(\frac{m_* N_A}{M_* \Sigma V}\right)^2}, \quad (2)$$

в котором N_A — число Авагадро, M — молярная масса, $m_i = \frac{m_* M_i}{M_*}$ — масса i -компонента (Cu), введенная в раствор с гидратированным сульфатом $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ массой m_* и его молярной массой M_* .

Что касается электрически активного водорода H^+ , то поверхностная концентрация этих ионов

$$C_{H^+}^S = \sqrt[3]{(C_{H^+}^V)^2} = \sqrt[3]{\left(\frac{N_A}{M_H} 10^{-(3+pH)}\right)^2} \quad (3)$$

определялась по водородному показателю $pH = -\lg C_{H^+}$ исследуемых растворов, численные значения которых представлены в таблице.

Временной интервал процесса восстановления нейтральных атомов, как и время контактной жизни растекающейся плазмы, контролируется протяженностью быстро протекающего ($\sim 10^{-6}$ s) процесса разрядного цикла конденсатора, повторяющегося через каждые $t_f = 1/f \approx (0.1-0.2)$ s. Поскольку на флуктуационное образование критических зародышей металла при электрохимическом восстановлении атомов обычно затрачивается не более $(0.4-10) \cdot 10^{-3}$ s [12–14], то основное время (90%–99.6%) межразрядного цикла t_f уходит на диффузионный сбор атомов разрастающимися зародышами из обработанного плазмой раствора.

С ростом поверхностной концентрации раствора межразрядного временного интервала становится недостаточно для полного восстановления исходного состояния

² Контролируемые параметры: емкость конденсатора и соотношение скоростей его зарядки-разрядки, напряжение подпитки конденсатора, частота искрового разряда и способ его реализации, концентрация $CuSO_4$ в электролите.

области разряда. Следовательно, обработанный плазмой участок к следующему разрядному циклу остается высокоомным, и электрический разряд реализуется в более благоприятных низкоомных областях с завершенным стоком нейтральных атомов к своим зародышам. Именно поэтому каждый последующий разряд происходит на новом участке.

Второй вариант расположения электродов (рис. 1, *b*) исключает непосредственный токоподвод к раствору и при кольцевом аноде позволяет обеспечить „веерное“ перемещение плазмы искрового разряда по активной площади электролита. Причина веерного перемещения плазмы аналогична вышерассмотренной: плазма вытесняется на участки с меньшим сопротивлением. Поэтому шнур плазменного разряда не статичен и постоянно извивается по поверхности электролита, меняя свои координаты. Тем не менее из-за сквозного прохождения плазмы между непогруженными в электролит электродами, включая этап ее скольжения по поверхности раствора, эффективность использования полного заряда ограничена токами утечки.

Скольжение плазмы по ионизированной поверхности твердого диэлектрика характеризуется перераспределением потенциала и тока между тангенциальной и нормальной составляющими. При этом нормальная составляющая напряженности поля E_n в термически ионизированном канале разряда превышает тангенциальную составляющую E_t , называемую каналом скользящего разряда [15]. Следовательно, и в рассматриваемом нами варианте скольжения плазмы по поверхности ионного раствора (вариант двух нависающих электродов) нормальные составляющие напряженности E_n и тока I_n всегда преобладают над тангенциальными их значениями, а контактирующие с раствором опорные точки нормальной составляющей несут всю ответственность за плазменную наработку наночастиц меди, молекулярного водорода (входящие линии тока соответствуют катодным зонам электролита) и кислорода (выходящие линии тока — анодным зонам электролита).

Высокая проводимость электролита поддерживается перемещением в растворе ионов Cu^+ , H^+ и OH^- к соответствующим электродным зонам. Естественно, этот процесс реализуется не только на этапе разрядки, но и зарядки конденсатора. В результате большей локализации одноименных зарядов, особенно на вершине вытягиваемого конуса [16], электрическое поле над ней усиливается. Это приводит к снижению электрической прочности воздушных промежутков, обеспечивающих более низкие пробивные напряжения.

Третий вариант организации искрового разряда („капельный“, рис. 1, *c*) ограничивает объем взаимодействующего с плазмой электролита и исключает контакт раствора как со стенками сосуда, так и с каждым из электродов. Однако, как и во втором варианте, часть электрического заряда, скользящего по исходно малой поверхности капли, не участвует в электрохимическом процессе, снижая эффективность наработки наночастиц.

Анализ распределения частиц для каждого из рассматриваемых методов показывает, что наиболее узкий диапазон разброса геометрических параметров дает второй вариант, обеспечивающий получение и наименьших сформированных наночастиц (рис. 2), чему способствует меньший эффективный заряд, стекающий через электролит, и более распределенная активная площадь наработки. Так, после пятиминутного воздействия на раствор плазмы искрового разряда ($C_m = 1 \text{ g/l}$, $\mathcal{E} = 7-9 \text{ kV}$) максимум распределения частиц для первого варианта приходится на $d \approx 160 \text{ nm}$, для второго (рис. 2, *b*) $\sim 100 \text{ nm}$, для третьего („капельного“) $\sim 580 \text{ nm}$.

Очевидно, наибольший размер фиксируемых частиц в последнем методе формирования искрового разряда является следствием локализации нормальной составляющей тока на большей части площади малого замкнутого объема. Действительно, в момент пролета капли межэлектродного пространства, ее сферический объем преобразуется в сильно вытянутый эллипсоид, большая ось которого ориентирована вдоль силовых линий электрического поля. Наибольшая деформация капли, часто приводящая и к ее расщеплению на более мелкие фрагменты, фиксируется в момент электрического пробоя. Покидая межэлектродное пространство, капля восстанавливает сферическую форму, увеличивая тем самым поверхностную концентрацию восстановленных атомов Cu , следовательно, и геометрические параметры формируемых агрегатов. Несмотря на это, незначительная протяженность разрядного промежутка на капле, существенно уступающая длине канала скользящего разряда на поверхности жидкого раствора при реализации второго способа плазменной обработки, несет ответственность за самую низкую эффективность фарадеевской наработки материала единичным импульсом.

Поверхностная концентрация ионов на участке плазменной обработки является одним из важнейших параметров воздействия на размер и число нарабатываемых наночастиц. Действительно, если разбавленные растворы сульфата меди с $C_{\text{Cu}^{2+}}^S = 1.13 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ($C_m = 0.5 \text{ g/l}$) способствуют получению наночастиц Cu со средним размером 42 nm (рис. 3), то концентрированные растворы с $C_{\text{Cu}^{2+}}^S = 67.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ($C_m = 250 \text{ g/l}$) — 750 nm (дисперсия не превышает 40%). При этом интервал наибольшего изменения размеров оказывается достаточно узким ($C_m = 0.5-5 \text{ g/l}$, рис. 4) и выход за его пределы дает практически одинаковый результат со средним значением $d \approx 750 \text{ nm}$. Очевидно, этот размер у меди является критичным для объединяющих сил адсорбционного взаимодействия (для никеля $d_{\text{Ni}} \approx 586 \text{ nm}$ [5]).

При разряде фарадеевская составляющая плазмы восстанавливает все положительно заряженные ионы водорода и меди, попавшие в активную фронтальную зону. В результате фарадеевский ток перераспределяется между Cu^{2+} и H^+ пропорционально их поверхностным

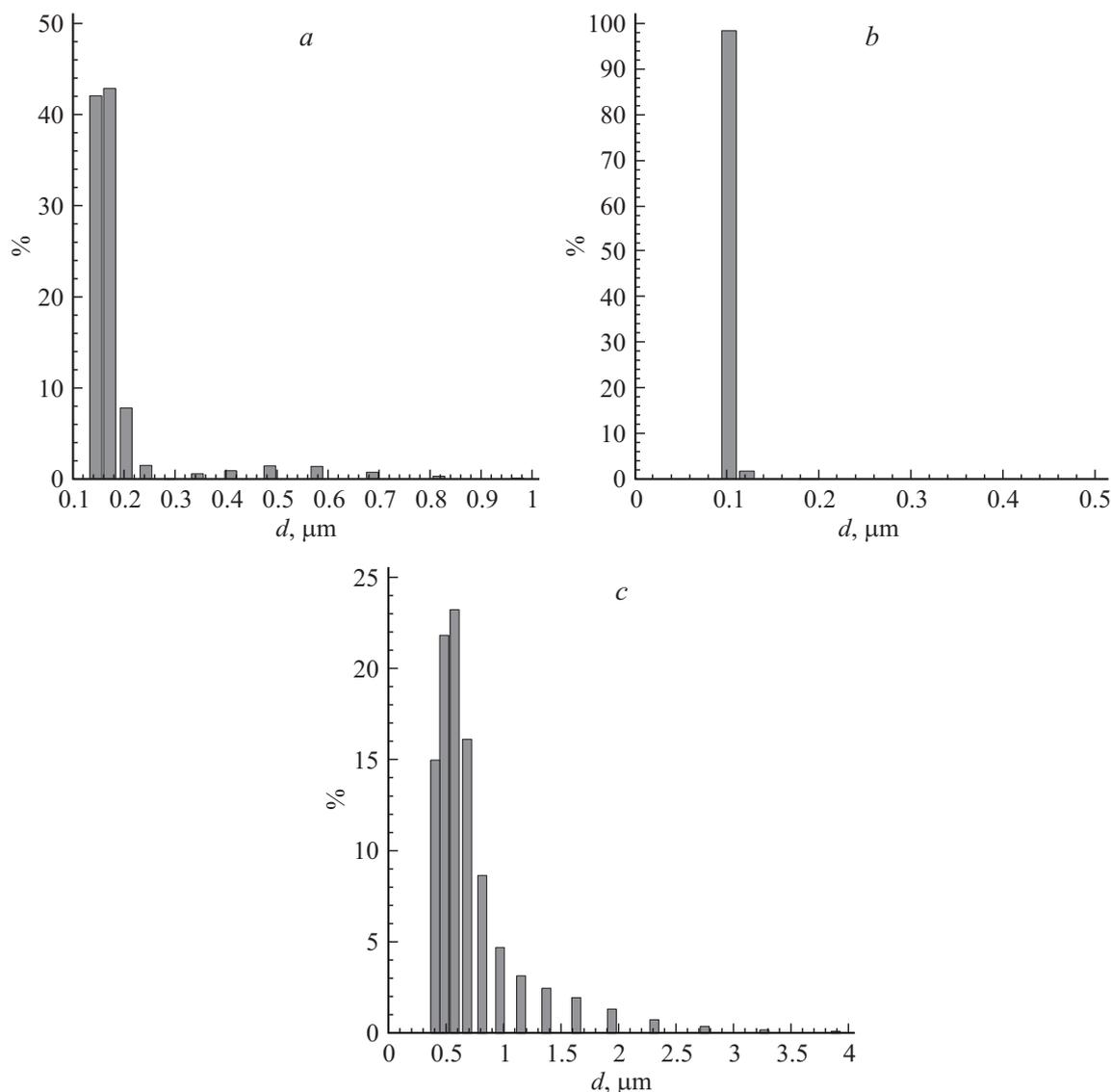


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц меди по размерам в зависимости от способа их получения при концентрации раствора 1 г/л, время воздействия 5 min. *a* — первый способ, *b* — „метод кольца“, *c* — „капельный метод“.

концентрациям C_i^S :

$$k_i = \frac{C_i^S}{C_{\text{H}^+}^S + C_{\text{Cu}^{2+}}^S}, \quad (4)$$

позволяющим оценить и число атомов, нарабатываемых одним искровым разрядом:

$$n_{\text{Cu}} = k_{\text{Cu}} \frac{\chi C U_d N_A}{z F}, \quad (5)$$

где χ — коэффициент пропорциональности, учитывающий долю фарадеевского тока (для первого варианта $\chi = 1$, для остальных двух $1 > \chi > 0$), z — валентность компонента i (Cu), F — число Фарадея. Подстрочный символ i здесь относится к Cu или H.

Для малых концентраций раствора электролита при типичных значениях коэффициента диффузии $D \approx$

$\approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, протяженность зоны диффузионного стока к растущему зародышу

$$x_n \approx 2\sqrt{Dt_d} \quad \text{и ее площадь} \quad S_D = \pi x_n^2 \approx 4\pi Dt_d \quad (6)$$

полностью определяются таким временем диффузионного сбора атомов t_d , по истечении которого электрическое сопротивление поверхностного слоя восстанавливается и площадка после ряда пропущенных циклов оказывается подготовленной для принятия очередного искрового разряда. В случае увеличения поверхностной концентрации восстановленных атомов растет и число центров кристаллизации на разрядной площадке, которые, находясь на меньшем расстоянии друг от друга, собираются в более крупный агломерат вплоть до предельно допустимого размера.

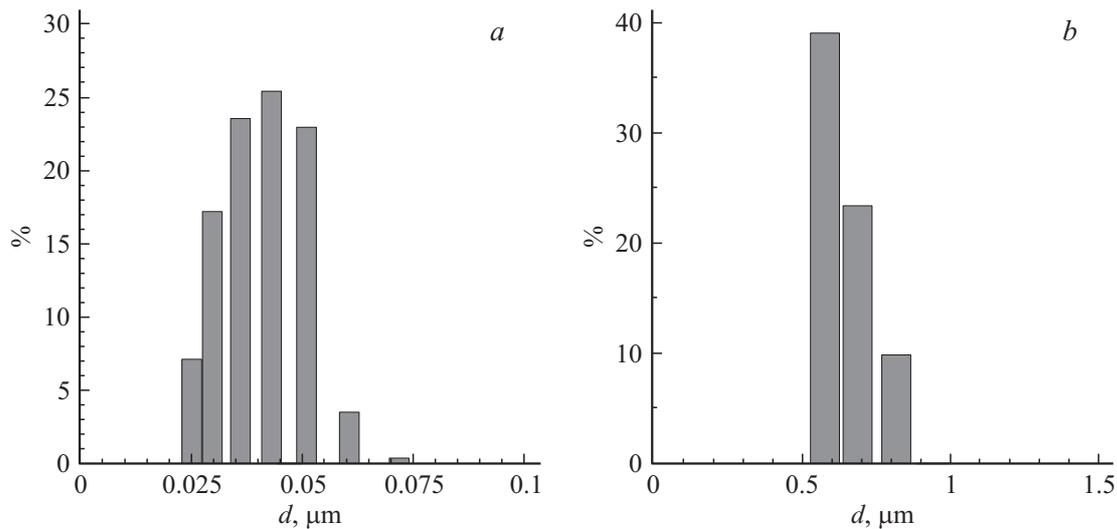


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц Cu, сформированных по второму варианту. $U = 6-7.5 \text{ kV}$, $t = 5 \text{ min}$; a — концентрация CuSO_4 соответствует 0.5 g/l , b — 5 g/l .

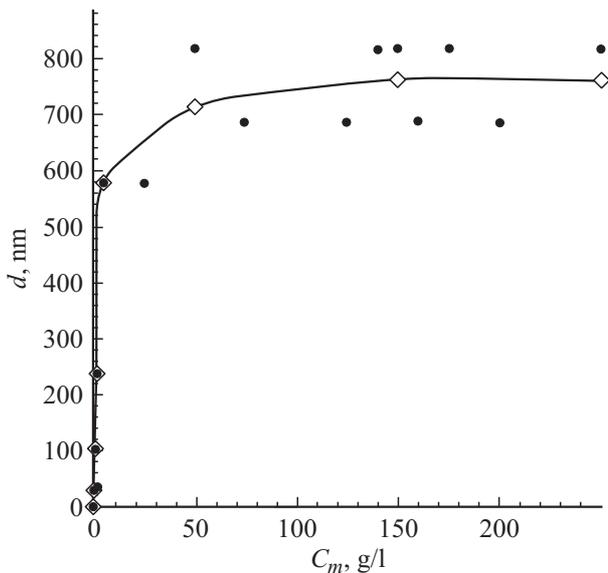


Рис. 4. Зависимость размера формируемых частиц (второй схемотехнический вариант) от концентрации солевого раствора ($U = 8-9 \text{ kV}$, $t = 5 \text{ min}$). Кружки — экспериментальные данные, ромбы — теоретический расчет для соответствующих концентраций.

Все атомы такой диффузионной зоны

$$n_p = C_{\text{Cu}}^S S_D \tag{7}$$

идут на построение одной частицы, обычно представляющей собой конгломерат предельных размеров, собранных из более мелких зародышей, сцементированных вместе свободными атомами незавершенного стока. Дальнейшее увеличение концентрации электролита вплоть до предельного насыщения приводит к уменьшению диффузионной зоны вследствие большой локальной

плотности восстановленных атомов достаточной для непосредственного формирования одной частицы предельного размера.

Учитывая это и соответствие концентраций $C_{\text{Cu}^{2+}}^S$ и C_{Cu}^S , нетрудно определить и общее число частиц, нарабатываемых одним разрядным импульсом:

$$N_p = \frac{n_{\text{Cu}}}{n_p} = \underbrace{\left(\frac{C_{\text{Cu}^{2+}}^S}{C_{\text{H}^+}^S + C_{\text{Cu}^{2+}}^S} \cdot \frac{\chi C U_d N_A}{z F} \right)}_{n_{\text{Cu}}} \cdot \underbrace{\frac{1}{C_{\text{Cu}}^S 4\pi D n T}}_{n_p} \tag{8}$$

$$= \frac{\chi C U_d N_A}{(C_{\text{H}^+}^S + C_{\text{Cu}^{2+}}^S) 4\pi n z F D T}$$

Результаты этих расчетов, представленные в таблице, показывают, что с увеличением поверхностной концентрации возрастает число атомов, приходящихся на одну образующуюся частицу (что в итоге определяет ее размер), в то же время общее число частиц, получаемых за один разрядный цикл, постепенно убывает, стремясь к постоянной величине. Показательным является изменение приведенной площади диффузионной зоны, которая постепенно увеличивается с ростом концентрации вплоть до характерной величины 5 g/l (при которой прекращается зависимость размера формирующихся частиц от концентрации), а затем вследствие увеличения концентрации наночастиц и сокращения межцентровых расстояний, область диффузионного сбора сокращается.

Характерные размеры частиц, образующихся при разрядах, можно определить на основе изображения агломерированных частиц Cu (рис. 5), полученного на атомносиловом микроскопе Solver Pro после 24-часовой выдержки раствора. Видно, что наночастицы агломерата представлены отдельными плоскими восьмигранниками толщиной $h \approx (11-17) \text{ nm}$, плотно прилегающими наибольшей стороной друг к другу

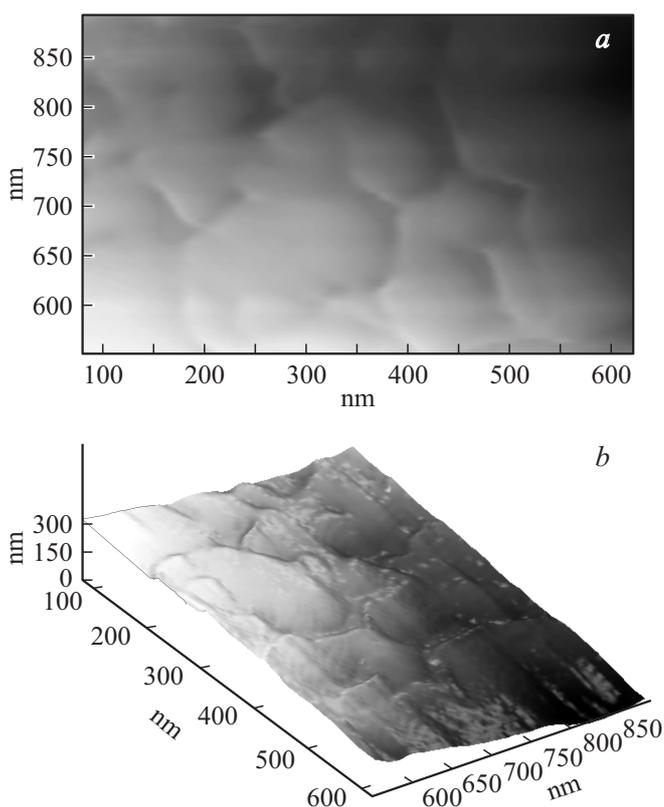


Рис. 5. Изображение объединенной частицы Cu и его „3D“-модель, полученные на АСМ „Solver-Pro“ после плазменной обработки раствора с $C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ g/l}$. Использовался 2-й режим формирования искрового разряда при $\varepsilon = 8 \text{ kV}$.

(„чешуйчатая“ структура). Размеры представленных на рисунке частиц меняются в пределах от $24 \times 18 \times 11$ до $417 \times 295 \times 17 \text{ nm}$ и относятся к классу наночастиц, поскольку один из размеров не превышает 17 nm .

Объем частиц подобной конфигурации можно определить как

$$V_p = \sqrt{3} d^2 h / 2, \quad (9)$$

где d — диагональ восьмигранника, фиксируемая в эксперименте (рис. 2, 5), h — его толщина, слабо меняющаяся из-за локализации диффузионных процессов в тонком поверхностном слое. Представляя объем одной частицы как $V_p = n_p M_{\text{Cu}} / \rho_{\text{Cu}} N_A$ и учитывая (6), получим выражение, связывающее поверхностную концентрацию меди в электролите с размером формирующихся частиц:

$$d = \sqrt{8\pi D t_d \frac{C_{\text{Cu}}^s M_{\text{Cu}}}{h \rho_{\text{Cu}} N_A \sqrt{3}}}. \quad (10)$$

Таким образом, зная объем реальных частиц, их массу и число восстановленных атомов Cu, представляется возможным оценить не только временные параметры восстановления электрических характеристик обработанных плазмой участков, заселенных нейтральными атомами, но и оценить время наработки каждого фрагмента, число частиц, нарабатываемых одним импуль-

сом. В результате сопоставления теоретической модели и экспериментальных данных для различных концентраций анализируемого раствора (рис. 4) определено уменьшение числа с одновременным ростом размера формирующихся частиц при увеличении содержания сульфата меди в растворе. Это связано с процессами диффузионной агломерации близко расположенных закритических зародышей до стабильного состояния.

Заключение

Таким образом, используемые методы формирования искрового разряда характеризуются различными долями перераспределенного тока на фарадеевские преобразования, последовательно уменьшаясь от первого варианта расположения электродов (*a*, рис. 1) к третьему (*c*, рис. 1). В такой же последовательности меняется и общая масса нарабатываемых частиц, хотя наименьшие габариты нанобъектов и их дисперсия при прочих равных условиях были получены при втором варианте реализации искрового разряда (*b*, рис. 1). Несмотря на это, механизм формирования наночастиц во всех рассматриваемых случаях аналогичен.

Установлено, что каждый межразрядный цикл любого варианта представлен тремя последовательно протекающими процессами со своими характерными временами t_i . Первый из них ($t_1 \approx 10^{-6} \text{ s}$) отражает этап накопления нейтральных атомов и преобразование поверхностного слоя проводящей жидкости под скользящей плазмой в высокоомную жидкую прослойку, перед-ресующую серию последующих разрядов для первых двух вариантов на соседние благоприятные для этого участки. Второй этап t_2 завершается флуктуационным образованием критических зародышей и длится не более $(0.4-10) \cdot 10^{-3} \text{ s}$. Стартующий затем самый продолжительный третий период отражает диффузионный сбор атомов разрастающимися зародышами и их последующую агломерацию.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-7030.2012.2 № 16.120.11.7030-МК, а также Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
- [2] Suliman A.E., Tang Y., Xu L. // Sol. Eng. Mat. & Sol. Cells. 2007. Vol. 91. I. 18. P. 1658–1662.
- [3] Zhang Q., Chou T.P., Russo B., Jenekhe S.A., Cao G. // Adv. Func. Mater. 2008. Vol. 18. I. 11. P. 1654–1660.
- [4] Брюханов В.В., Тихомирова Н.С., Горлов Р.В., Слежкин В.А. // Известия КГТУ. 2011. № 23. С. 1–8.
- [5] Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С., Уфаркина Н.В. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 24–30.

- [6] *Оканья Х.М., Мигес Г.Э., Колодреро П.С.* Патент РФ RU 2454688.
- [7] *Whetten R.L. et al.* // Acc. Chem. Res. 1999. Vol. 32 (N 5). P. 397–406.
- [8] *Nalwa H.S.* Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. Can Diego: Academic Press 2000. Vol. 1. Ch. 11. P. 501–532.
- [9] *Bucher J.P., Bloomfield L.A.* // International J. Mode. Phys. B. 1993. Vol. 07. N 04. P. 1079–1114.
- [10] *Токушиге М., Нишикиори Т., Ито Я.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 6. С. 657–665.
- [11] *Большая советская энциклопедия.* // bse.sci-lib.com
- [12] *Knoll D.B., Schottky W.F.* // Z. Phys. Chem (N.F.). 1968. N 58. P. 114.
- [13] *Барабошкин А.Н., Косихин Л.Т., Салтыкова Н.А.* // Тр. Ин-та электрохимии. УФАН СССР. 1964. № 5. С. 89.
- [14] *Орлов А.М.* Канд. дис. Процессы образования жидкой металлической фазы при электролизе расплавов. Красноярский институт цветных металлов. 1969. 157 с.
- [15] *Григорьев А.Н., Павленко А.В., Ильин А.П., Карнаухов Е.И.* // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 1. С. 66–69.
- [16] *Репьев А.Г., Репин П.Б., Данченко Е.Г.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 40–47.