

На правах рукописи



ХОЛОДНАЯ ГАЛИНА ЕВГЕНЬЕВНА

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА, ИНИЦИИРУЕМЫЙ
ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в Институте физики высоких технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национального исследовательского Томского политехнического университета»

Научный
руководитель:

Сазонов Роман Владимирович
кандидат физико-математических наук
старший научный сотрудник

Официальные
оппоненты:

Анненков Юрий Михайлович
доктор физико-математических наук
профессор кафедры электромеханических
комплексов и материалов Национального
исследовательского Томского политехнического
университета

Лапин Алексей Николаевич
кандидат технических наук
младший научный сотрудник лаборатории
«Радиационного и космического материаловедения»
Томского государственного университета систем
управления и радиоэлектроники

Ведущая организация:

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук**

Защита состоится 24 июня 2013 г. в 16:30 ч на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГБОУ ВПО «Национальном исследовательском Томском политехническом университете» по адресу: 634050, Томск, пр. Усова 7, корпус 8 ТПУ, к. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического университета» по адресу: г. Томск, ул. Белинского 55.

Автореферат разослан « _____ » мая 2013 г.

Ученый секретарь совета,
доктор физико-математических наук, профессор

 Коровкин М. В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Ультрадисперсный порошок диоксида кремния широко используется в различных отраслях промышленности. Он применяется как наполнитель полимерных и лакокрасочных материалов, улучшая истираемость и долговечность красок. Он является одним из основных компонентов в производстве стекла, абразивов, керамики, бетона. Диоксид кремния применяется в радиоэлектронике, в частности в производстве микросхем и оптоволоконных кабелей. Для получения ультрадисперсного порошка оксида кремния на предприятиях применяются жидкофазный метод, золь-гель метод, классический хлорный процесс, пламенный синтез и т.д. Несмотря на широкое применение диоксида кремния и многообразие методов получения ультрадисперсного порошка SiO_2 , в настоящее время в России не производят его в промышленных масштабах. Перспективно использование импульсных плазмохимических процессов для синтеза ультрадисперсных оксидов металлов из галогенидов. Значительный вклад в разработку импульсного плазмохимического метода получения наноразмерных оксидов металлов из галогенидов внесли Ремнёв Г.Е., Пушкарёв А.И., Пономарев Д.В., Сазонов Р.В. Авторами импульсным плазмохимическим методом получены и исследованы наноразмерные порошки диоксида кремния, диоксида титана и композиционные порошки $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ из неорганических прекурсоров. Выполнены работы по исследованию диссипации энергии импульсного электронного пучка при инъекции в аргон, водород, кислород и тетрахлорид кремния. Показано, что импульсный плазмохимический метод получения нанодисперсных порошков обладает рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с существующими в настоящее время методами синтеза. К ним относятся: низкие удельные энергозатраты, составляющие величину порядка 0,02 эВ на молекулу; возможность регулирования размеров, морфологии и фазового состава частиц и др. Однако, можно выделить ряд недостатков: побочным продуктом цепного плазмохимического синтеза является хлороводород, который сорбируется на развитую поверхность наноразмерного порошка; токсичность побочного продукта цепного плазмохимического синтеза – HCl (предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны – $5,0 \text{ мг/м}^3$) и прекурсора SiCl_4 (ПДК в воздухе рабочей зоны – $1,0 \text{ мг/м}^3$); ограниченность вариантов используемых прекурсоров, которая обусловлена высокой температурой кипения (сублимации) ряда исходных реагентов. В качестве прекурсора в работе было предложено использование металлоорганического соединения – тетраэтоксисилана (ТЭОС). ТЭОС – прозрачная бесцветная жидкость, легкорастворимая во многих органических жидкостях. Обладает химическими свойствами, характерными для алкоксисиланов. Получают ТЭОС взаимодействием SiCl_4 с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При использовании ТЭОС в качестве кремнийорганического прекурсора после воздействия импульсного электронного пучка на смесь исходных реагентов образуются SiO_2 , CO_2 и H_2O . Значение ПДК в воздухе рабочей зоны ТЭОС составляет 20 мг/м^3 , что в 20 раз больше, чем значение ПДК тетрахлорида кремния. Таким образом, актуально проведение исследований импульсного плазмохимического синтеза оксида кремния из различных прекурсоров и, как

вариант, исследование возможности применения в качестве прекурсора металлоорганических соединений, что позволит увеличить номенклатурную базу получаемых оксидов.

Целью диссертационной работы является определение закономерностей плазмохимического синтеза наноразмерного диоксида кремния из ТЭОС, инициируемого импульсным электронным пучком.

Задачи работы

1 Исследование процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка в газовых композициях, состоящих из ТЭОС, кислорода и водорода, с целью выбора оптимальной геометрии плазмохимического реактора.

2 Экспериментальное выявление закономерностей импульсного плазмохимического синтеза наноразмерного диоксида кремния из ТЭОС, инициируемого электронным пучком.

3 Изучение свойств ультрадисперсного порошка оксида кремния, синтезированного импульсным плазмохимическим методом из ТЭОС.

Научная новизна работы

1 Впервые в области радиационных воздействий разработан метод синтеза ультрадисперсного порошка диоксида кремния, основанный на инициации плазмохимических реакций при инъекции импульсного электронного пучка с энергией электронов 350-450 кэВ и плотностью тока $0,2-0,4 \text{ кА/см}^2$ в газовые композиции, состоящие из тетраэтоксисилана, кислорода, водорода.

2 Удельная поглощенная энергия электронов в зоне распространения импульсного электронного пучка в газовых композициях, состоящих из ТЭОС, кислорода и водорода равна $2,6 \pm 0,2 \text{ мэВ/молекулу}$, что свидетельствует о цепном механизме протекания процесса, так как полученное значение меньше энергии ионизации исходных реагентов.

3 Разработана тепловизионная диагностика параметров импульсного электронного пучка, позволяющая измерять распределение плотности энергии электронного пучка по сечению, контролировать энергетический спектр электронов, измерять пространственное распределение электронов с энергией в выбранном диапазоне, определять полную энергию электронного пучка.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1 При воздействии импульсного электронного пучка с энергией электронов 350-450 кэВ и плотностью тока $0,2-0,4 \text{ кА/см}^2$ на газофазную смесь кислорода (163 ммоль), водорода (70-90 ммоль), ТЭОС (13,5 ммоль) энергия, выделяющаяся при протекании параллельной реакции окисления водорода, не влияет на размер получаемого ультрадисперсного порошка диоксида кремния из ТЭОС, но влияет на его морфологию.

2 При инициировании плазмохимических реакций импульсным электронным пучком с энергией электронов 350-450 кэВ и плотностью тока $0,2-0,4 \text{ кА/см}^2$ в газовых смесях: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ и O_2 ; $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, O_2 и H_2 достигаются условия, необходимые для формирования наноразмерного диоксида кремния с кристаллической структурой типа α -тридимит.

3 Удельная поглощенная энергия в зоне распространения импульсного электронного пучка с энергией электронов 350-450 кэВ и плотностью тока $0,2-0,4$

кА/см² в газовых композициях при давлении 40-60 кПа составляет: $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (1:2) = $2,6 \pm 0,2$ мэВ/молекулу; $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 + \text{O}_2$ (1:74) = $2,6 \pm 0,2$ мэВ/молекулу; $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2$ (1:22:44) = $2,1 \pm 0,2$ мэВ/молекулу.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием независимых дублирующих методик измерения характеристик ультрадисперсного порошка диоксида кремния и параметров процесса синтеза, сопоставлением полученных результатов с данными других исследователей, реализацией научных положений при практическом создании радиационных технологий. Полученные результаты не противоречат существующим представлениям о механизмах плазмохимических процессов и цепных реакций в газофазных соединениях.

Практическая значимость работы заключается в разработке тепловизионной диагностики измерения параметров импульсного электронного пучка. В отличие от методики, основанной на использовании радиационно-чувствительных (дозиметрических) материалов, тепловизионная диагностика не требует дорогостоящих расходных материалов и длительного времени на обработку. Разработанная тепловизионная диагностика измерения параметров импульсных электронных пучков нашла реализацию в научной деятельности Института Сильноточной Электроники СО РАН (имеется акт о внедрении результатов диссертационной работы).

В работе доказана принципиальная возможность получения ультрадисперсных порошков из металлоорганических прекурсоров, что позволяет значительно расширить номенклатуру получаемых импульсным плазмохимическим методом оксидов: Al_2O_3 , ZrO_2 и др. Открываются перспективы синтеза сложных композиционных наноматериалов с использованием в качестве прекурсоров нескольких металлоорганических соединений в едином технологическом цикле.

Личный вклад автора. Диссертация является итогом исследований, проведенных в Институте физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета при непосредственном участии автора. Автор лично участвовал в планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, подаче заявки на изобретение, а также подготовке к публикации докладов и статей. Комплексные исследования процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка в газовых композициях, состоящих из ТЭОС, водорода и кислорода, выполнены лично автором. Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на научном семинаре в Институте физики высоких технологий, г. Томск, а также на международных и российских конференциях: XVI, XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2010, 2011); VII, VIII и IX Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2010, 2011, 2012); 16th International Symposium on High Current electronics (Томск, 2010); 3rd Euro-Asian Pulsed power Conference / 18th International Conference on High-Power Particle Beams (Джеджу, Корея, 2010); 15th Asian Conference on

Electrical Discharge (Сиань, Китай, 2010); 8-ая Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» (Алматы, Казахстан, 2011); 18th International Pulsed Power Conference Record (Chicago, USA, 2011); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012 (Москва, 2012); VIII Международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии – производству - 2012» (Фрязино, 2012); 17th International Symposium on High Current Electronics (Tomsk, 2012); 19th International Conference on High-Power Particle Beams (Karlsruhe, Germany, 2012).

Результаты диссертации изложены в 43 научных работах, из них – 2 монографии, 12 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК. Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР Национального исследовательского Томского политехнического университета (задание Гос. Наука) Рег. № 01.2.00901836 и №3.337.2012, при поддержке ФЦП (ГК № 14.740.11.1181, ГК П1351, ГК П842, ГК П798, Соглашение 14.В37.21.0932).

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, четыре главы, заключение, список используемой литературы из 97 наименований. Работа изложена на 106 страницах, содержит 78 рисунков и 12 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации рассматриваются работы, посвященные методам и устройствам синтеза ультрадисперсного диоксида кремния из различных прекурсоров. На основании анализа литературы можно сделать следующие заключения: в настоящее время синтез наноразмерного диоксида кремния реализуется из следующих кремнийсодержащих прекурсоров: SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{ClSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и др. Синтезируемые порошки, в зависимости от метода получения, обладают средним размером частиц в диапазоне от единиц нанометров до нескольких микрометров. Преобладающим методом синтеза диоксида кремния из ТЭОС является золь-гель метод. Недостатком метода является использование дорогих катализаторов для запуска химической реакции, необходимость сушки и закалки конечного продукта. В настоящее время газофазные методы получения наноразмерного порошка диоксида кремния являются высокопроизводительными. Существенным недостатком газофазных методов является высокая температура синтеза (от 500 до 1500 °С). Это приводит к высоким удельным энергозатратам, загрязнению порошка материалами стенок реактора. В настоящее время не существует плазмохимических методов получения наноразмерного диоксида кремния из ТЭОС, инициируемых импульсным электронным пучком. Разработка научных основ газофазного метода синтеза оксида кремния из металлоорганических прекурсоров (ТЭОС) на основе неравновесных плазмохимических процессов, инициируемых импульсным электронным пучком, является актуальной задачей. Экспериментальным исследованиям в этом направлении и посвящена диссертационная работа.

Во второй главе диссертации описан экспериментальный стенд для получения наноразмерного SiO_2 из $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ импульсным плазмохимическим

методом. Представлены используемые диагностические и аналитические методики исследования процесса и продуктов синтеза. Синтез наноразмерного SiO_2 проводился на базе экспериментального стенда, включающего в себя: импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500 и плазмохимический реактор. Параметры ускорителя: энергия электронов 350-450 кэВ; ток, подводимый к диодному узлу, до 10 кА; длительность импульса на полувысоте 60 нс; частота следования 1-5 импульсов/с; энергия в импульсе до 200 Дж. Плазмохимический реактор представлял собой кварцевую трубу диаметром 15,1 см, длиной 32 см и толщиной стенок 2 мм. Схема стенда, разработанного автором совместно с руководителем, представлена на рис. 1.

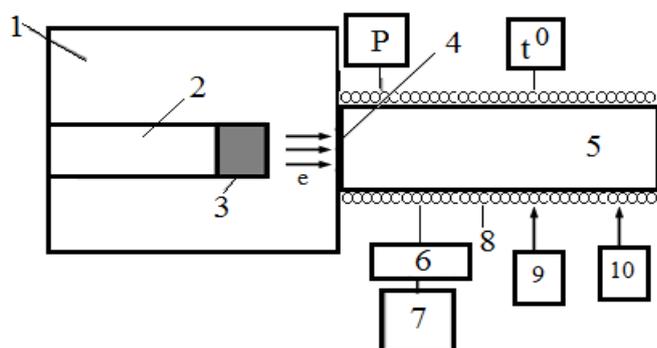


Рис.1. Схема стенда: 1 – диодная камера ТЭУ-500; 2 – катододержатель; 3 – катод (графитовый, диаметр 45 мм); 4 – анодная решётка (толщиной 3мм) и алюминиевая фольга (толщиной 140 мкм); 5 – плазмохимический реактор (ПХР); 6 – система сбора продуктов; 7 – форвакуумный насос; 8 – узел нагрева ПХР; 9 – баллон O_2 ; 10 – дозатор $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$

Для оперативного контроля параметров импульсного электронного пучка научным коллективом: Пушкарёв А.И., Сазонов Р.В., Холодная Г.Е., Пономарев Д.В. была разработана тепловизионная диагностика. Она основана на регистрации теплового отпечатка электронного пучка в материале с низкой объемной плотностью и низкой теплопроводностью. Схема измерения, осциллограммы тока и ускоряющего напряжения показаны на рис. 2. Катод выполнен из графита, диаметр 45 мм, анод-катодный (А-К) зазор 10,5 мм. Для регистрации теплового отпечатка использовали тепловизор “Fluke-Ti10”. Время регистрации термограммы не превышает 0,1–0,2 с. После генерации одного импульса электронного пучка регистрировался тепловой отпечаток на мишени из пенополистирола. При взаимодействии с мишенью электроны пучка претерпевают упругое и неупругое взаимодействие. Электроны, движущиеся в веществе, взаимодействуют с его атомами, в результате чего теряют свою энергию и отклоняются от первоначального направления, т. е. рассеиваются. В диссертационной работе используется пучок электронов, энергия которых 350-450 кэВ. В области таких энергий электронов ($E < 1$ МэВ) определяющий вклад в потери энергии дают неупругие ионизационные процессы взаимодействия с атомными электронами, включающие ионизацию атомов. Передаваемая в одном столкновении энергия в среднем очень мала и при движении в веществе потери складываются из очень большого числа таких малых потерь. Получается, что при воздействии импульсного электронного пучка на мишень кинетическая энергия электронов переходит в тепловую – мишень нагревается. По нагреву мишени (при отсутствии плавления) можно рассчитать удельное энерговыделение (поглощенную дозу) электронного пучка:

$$D = c_v \cdot \Delta T, \text{ Гр (Дж/кг)}$$

где c_v – удельная теплоемкость мишени; ΔT – нагрев мишени.

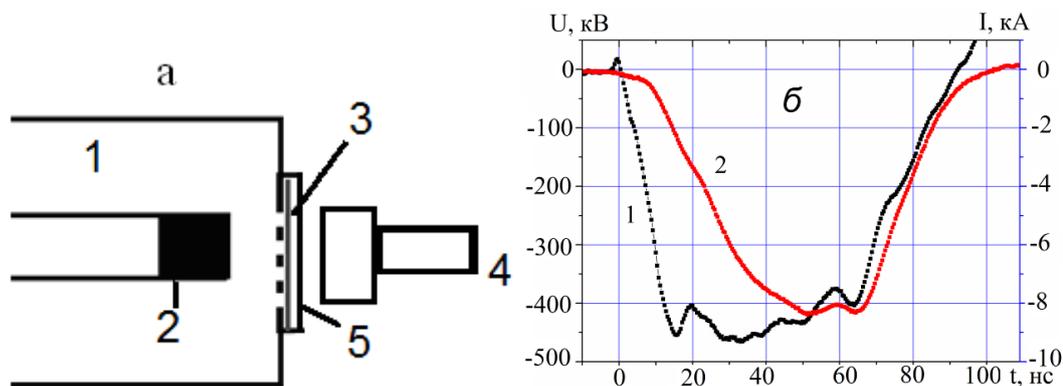


Рис.2. Схема тепловизионной диагностики электронного пучка (а): 1 – диодная камера ускорителя ТЭУ-500; 2 – катод; 3 – анодная решётка и алюминиевая фольга; 4 – тепловизор; 5 – пенополистирол ПСБ-С25; Осциллограммы (б): ускоряющего напряжения (1) и тока электронного пучка (2)

Для измерения распределения плотности энергии импульсного электронного пучка (ИЭП) за выводным окном диодного узла располагалась мишень - круглая пластина диаметром 95 мм из пенополистирола ПСБ-С25. При однократном облучении мишени импульсным электронным пучком регистрировался тепловой отпечаток обратной (по отношению к диоду) стороны мишени в течение 1-2 секунд, что позволяет оперативно контролировать режим работы диода. На рис. 3 показана термограмма электронного пучка и распределение поглощенной дозы в горизонтальном сечении. Катод – графитовый (диаметр 45 мм), А-К зазор 10,5 мм, толщина мишени 16 мм, материал - пенополистирол ПСБ-С25 с теплоемкостью 1,26 Дж/г·град. Тепловое изображение было обработано в программе “SmartView”.

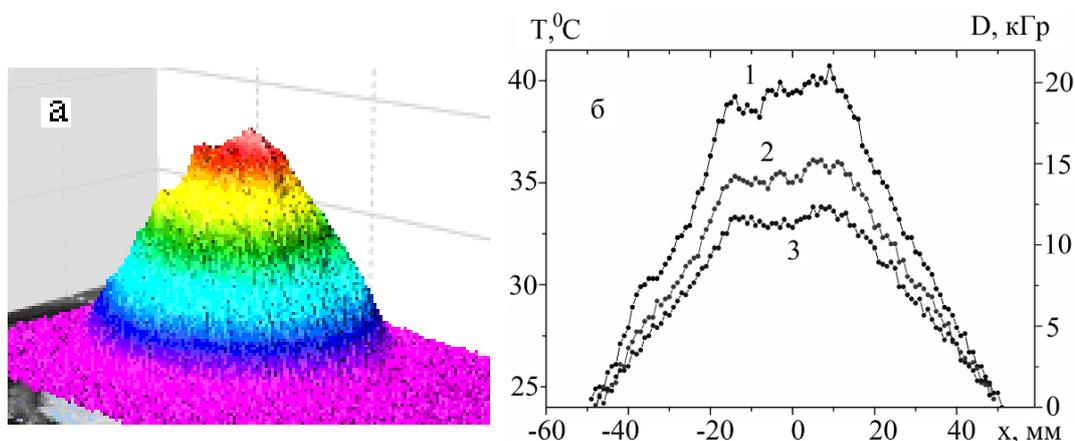


Рис.3. Термограмма электронного пучка (а) и распределение поглощенной дозы в горизонтальном сечении (б) (1, 2, 3- динамика остывания мишени спустя 2,11,18 секунд между временем импульса и регистрацией термограммы)

Для измерения энергетического спектра электронов в образце из пенополистирола предварительно был выполнен разрез по диаметру (рис.4). После облучения мишени импульсным электронным пучком разрезанный пенополистирол открывали и регистрировали тепловое изображение на внутренней поверхности мишени. В этой серии экспериментов задержка между облучением и измерением теплового отпечатка составляла 5–10 секунд. Типичное

распределение температуры показано на рис.4 (одна половина мишени). Катод - графит, диаметр 45 мм, 1 импульс. Диаметр мишени 85 мм, толщина 100 мм.

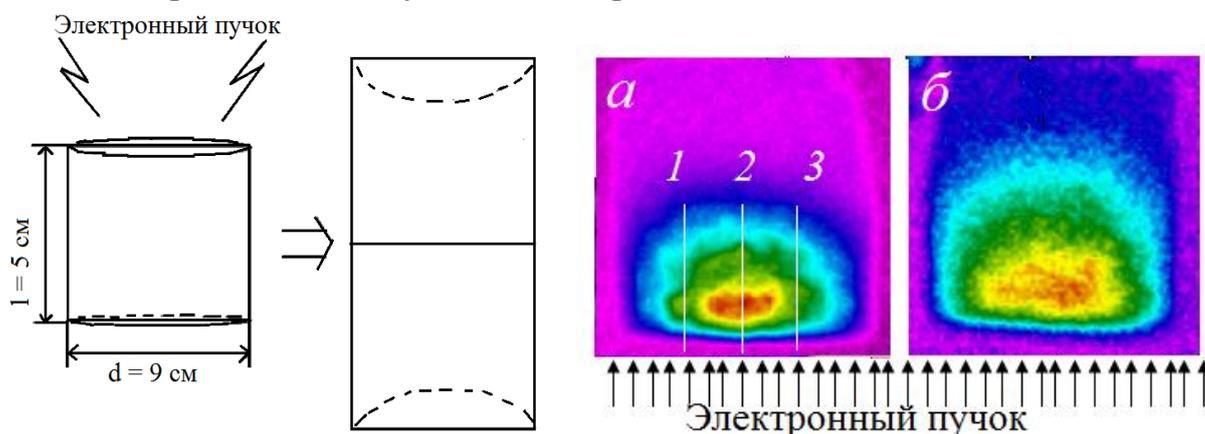


Рис.4. Мишень из пенополистирола и термограмма мишени, облученной импульсным электронным пучком с различными параметрами

Таким образом, разработана универсальная тепловизионная диагностика измерения параметров импульсного электронного пучка, которая не требует дорогостоящих расходных материалов и длительного времени на обработку. Тестирование показало, что чувствительность типового тепловизора обеспечивает регистрацию термограммы импульсного электронного пучка за один импульс с плотностью энергии более $0,1 \text{ Дж/см}^2$ с пространственным разрешением $0,9\text{-}1 \text{ мм}$. Автор лично участвовал при проведении экспериментальных исследований измерения параметров импульсного электронного пучка для различных режимов работы электронного ускорителя ТЭУ-500, при разработке тепловизионной диагностики параметров импульсного электронного пучка, а также при подготовке к публикации докладов (Холодная Г.Е., Исакова Ю.И., Избасаров Д.С. Тепловизионная диагностика параметров сильнотоочного электронного пучка // VII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 2011; Сазонов Р.В., Пономарёв Д.В., Холодная Г.Е., Исакова Ю.И. Тепловизионная диагностика геометрического профиля и энергетического спектра импульсного электронного пучка // VIII Международная конференция «Ядерная и радиационная физика, 2011г) и статьи (Pushkarev A.I., Kholodnaya G.E., Sazonov R.V., Ponomarev D.V. Thermal imaging diagnostics of high-current electron beams // Review of scientific instruments. – 2012. – Vol. 83).

Использования тепловизионной диагностики недостаточно для проведения комплексных исследований, проводимых в рамках диссертационной работы. Поэтому в работе использовали следующие средства измерения параметров пучка: пояс Роговского (для регистрации полного тока, подводимого к диодному узлу ускорителя), емкостной делитель напряжения (для определения ускоряющего напряжения электронов), отсечной цилиндр Фарадея (для регистрации выведенного тока пучка). Изучение свойств синтезированных образцов SiO_2 проведено стандартными методиками. Исследования элементного состава синтезированных ультрадисперсных оксидов были выполнены на энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре “Quant`X”. Размер и морфологию частиц ультрадисперсных порошков определяли с помощью

просвечивающего электронного микроскопа “JEOL-II-100”. Для анализа химических связей синтезированных оксидов измеряли спектр поглощения в инфракрасной области ($400-4000 \text{ см}^{-1}$). Для проведения этого анализа использовали ИК-Фурье спектрометр “Nicolet 5700”. Для определения кристаллической структуры ультрадисперсного порошка использовали стандартную методику рентгенофазового анализа. Анализ синтезированного ультрадисперсного порошка проводили на установке “Shimadzu XRD – 6000/7000” с выводом дифракционного спектра на компьютер. Таким образом, для проведения анализов физико-химических свойств полученных образцов наноразмерного оксида кремния использовали диагностическое оборудование, позволяющее выполнить исследования в рамках работы с высокой точностью.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка гигаваттной мощности в газовых композициях, состоящих из ТЭОС, кислорода и водорода. Исследования процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка проведены на электронном ускорителе ТЭУ-500. Вывод электронного пучка осуществлялся через анодное окно, представляющее собой поддерживающую решетку и алюминиевую фольгу толщиной 140 мкм (рис.5).

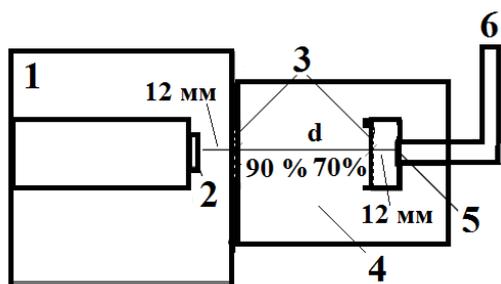


Рис.5. Схема эксперимента $d = 5,2; 16; 25; 32 \text{ см}$: 1 – диодная камера ускорителя ТЭУ-500; 2 – катод; 3 – поддерживающие решётки и алюминиевые фольги; 4 – плазмохимический реактор; 5 – коллектор цилиндра Фарадея; 6 – вакуумный пост; 90 % – прозрачность поддерживающей анодной решетки диодной камеры, 70 % – прозрачность поддерживающей решетки отсекающего цилиндра Фарадея

Для регистрации импульсов тока использовался осциллограф “Tektronix TDS 2022B”. Анод-катодный зазор для всех экспериментов, приведенных в главе 3, составлял 12 мм. Исследование процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка проводилось с помощью цилиндра Фарадея с вакуумной отсечкой. Цилиндр Фарадея устанавливался на варьируемом расстоянии от выводного окна диодной камеры импульсного электронного ускорителя. Для определения влияния геометрии эксперимента на процесс диссипации энергии пучка провели исследования в вакууме (остаточное давление в плазмохимическом реакторе не превышало $\sim 6,7 \text{ Па}$). Количественной оценкой процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка был выбран полный заряд электронного пучка, фиксируемого цилиндром Фарадея на заданном расстоянии. Для каждого расстояния были сняты осциллограммы, интегрированием которых рассчитывался заряд пучка, дошедший до коллектора цилиндра Фарадея (рис.6а).

График зависимости полного заряда пучка, дошедшего до коллектора цилиндра Фарадея, от расстояния в вакууме изображен на рис. 6б. В середине трубы дрейфа для импульсного электронного пучка характерно значительное уменьшение заряда, дошедшего до коллектора цилиндра Фарадея, относительно значений, зарегистрированных в начале и в конце дрейфовой трубы. Когда

коллектор цилиндра Фарадея расположен максимально близко к выводному окну (5,2 см), доля электронов, дошедших до коллектора цилиндра Фарадея, велика.

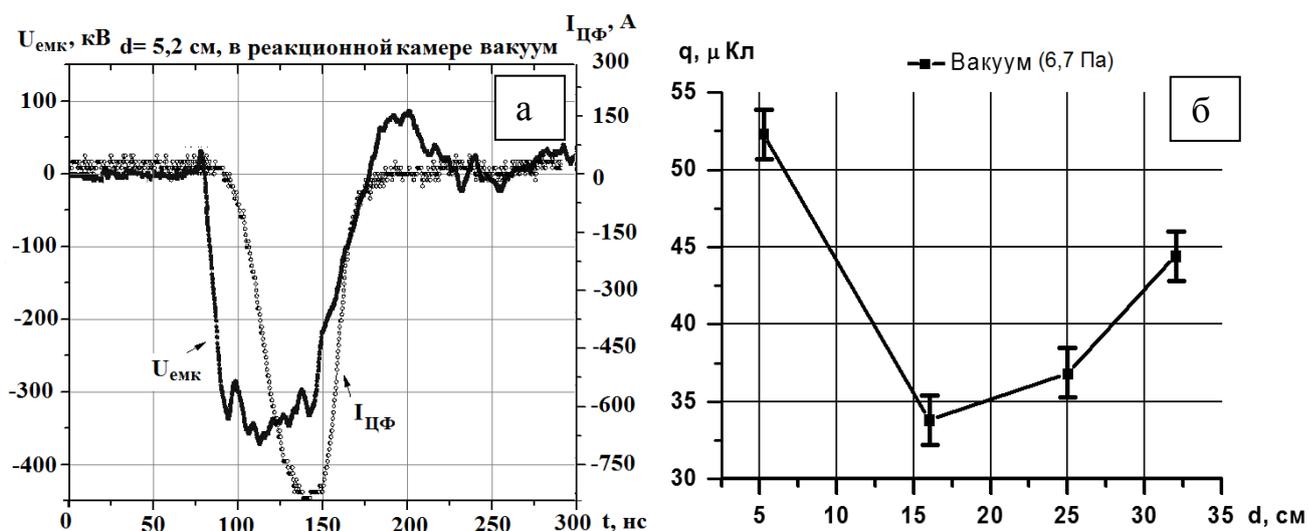


Рис.6. Усредненные значения напряжения и тока пучка, $P = 6,7$ Па, усреднение по 5 импульсам (а) и зависимость полного заряда пучка, зафиксированного цилиндром Фарадея, от расстояния в вакууме (б)

На рис.6б. видно, что в случае, когда коллектор цилиндра Фарадея расположен на расстоянии 16 см от выводного окна, заряд пучка электронов уменьшается. Происходит процесс, в котором наблюдается транспортировка пучка без зарядовой нейтрализации, т.е. значение ионного фона, возникающего при инжекции электронного пучка в газ, мало. При недостаточной нейтрализации заряда электронный пучок под действием кулоновских сил расталкивается и до коллектора цилиндра Фарадея доходит малая часть электронов. Когда коллектор цилиндра Фарадея расположен на расстоянии 32 см от выводного окна – значение заряда пучка электронов, зафиксированное на этом расстоянии, превышает значение, зафиксированное на расстоянии 16 см. Это объясняется тем, что значение интеграла ионного фона увеличивается, вследствие увеличения расстояния на которое транспортируется пучок. Как следствие, увеличивается зарядовая нейтрализация пучка, и улучшаются его транспортные характеристики.

Импульсный плазмохимический синтез ультрадисперсных оксидов металлов основан на иницировании химических реакций, которые требуют затрат энергии на преодоление активационного порога реакций. Роль импульсного электронного пучка состоит в возбуждении исходной газофазной смеси во всем объёме. Способность электронного пучка иницировать химические реакции зависит от процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка в газовых средах. Поэтому в работе было предложено исследовать особенности этого процесса в однокомпонентных, двухкомпонентных и трехкомпонентных газовых композициях, которые используются в качестве прекурсоров в импульсном плазмохимическом синтезе диоксида кремния из ТЭОС. На рис.7 представлены экспериментальные зависимости для ряда газовых композиций.

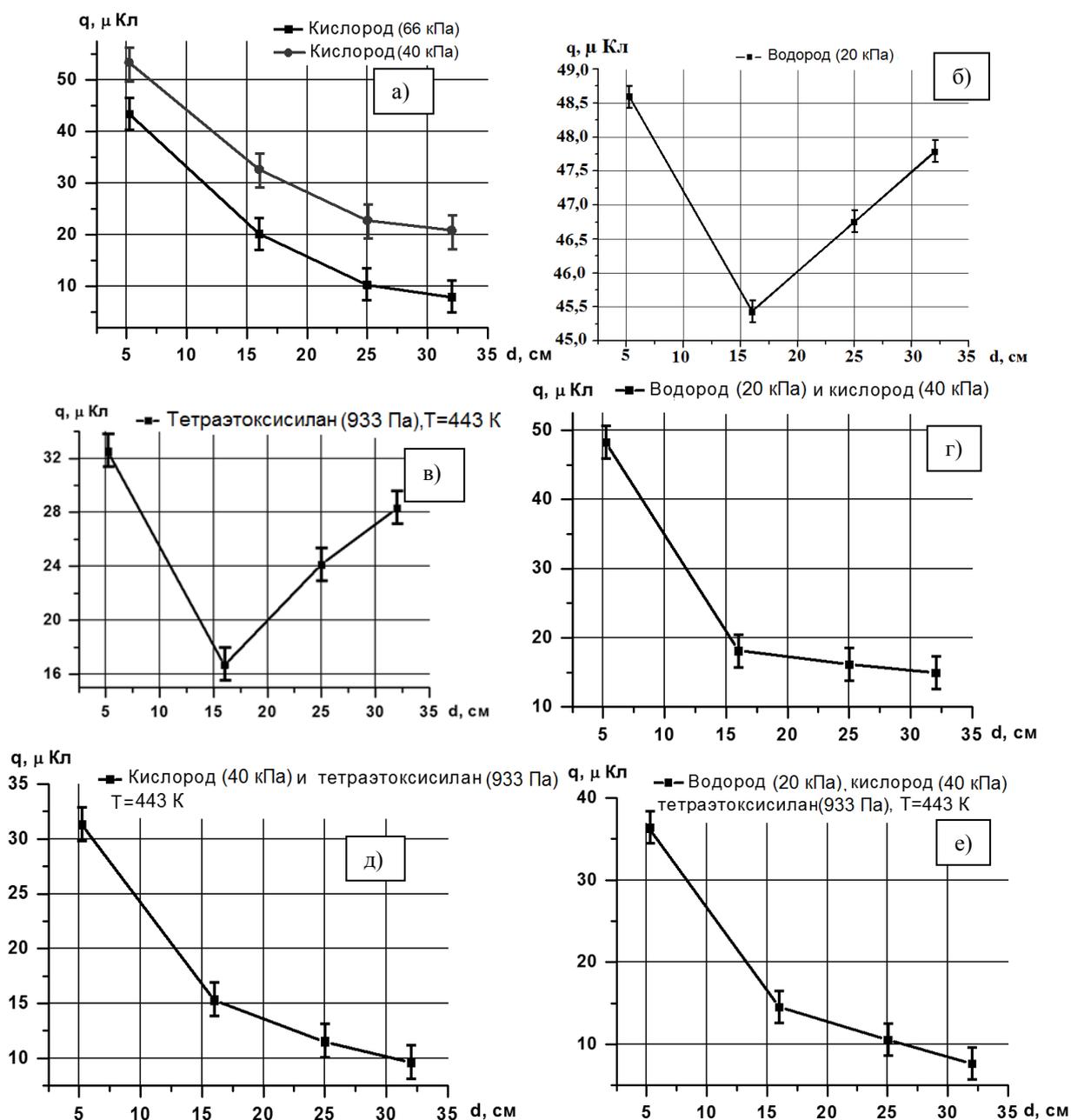


Рис.7. Зависимости полного заряда пучка, дошедшего до коллектора цилиндра Фарадея, от расстояния (усреднение по 5 точкам)

Из полученных зависимостей полного заряда пучка от расстояния во всех обозначенных на рисунке 7 (г, д, е) композициях следует, что полный заряд пучка уменьшается с увеличением расстояния до коллектора цилиндра Фарадея в этих средах. Полученные зависимости имеют экспоненциальный характер в пределах ошибки эксперимента. Заряд электронного пучка в каждой точке пространства скомпенсирован ионами, которые образуются в процессах ударной и ступенчатой ионизаций. Зависимость полного заряда, регистрируемого цилиндром Фарадея, от расстояния для водорода, ТЭОС в плазмохимическом реакторе имеет нелинейную форму.

Водород отличается от кислорода тем, что потери на единицу массовой толщины в 2 раза выше из-за отношения заряда ядра к массовому числу. У водорода это отношение – 1, у кислорода – 0,5. Для водорода характерно малое

значение сечения ионизации, что сказывается на значении интеграла ионного фона.

Объяснить особенность уменьшения заряда импульсного электронного пучка на середине дрейфового пространства и увеличение значения заряда на 32 см в ТЭОС можно следующим образом: давление насыщенных паров ТЭОС мало. При введении 2,2 ммоль ТЭОС в плазмохимический реактор и нагреве его до 443 К, давление в камере составляло 933 Па. При низком давлении ТЭОС и расстоянии до коллектора цилиндра Фарадея 16 см пучок рассыпается вследствие того, что не образуется необходимого ионного фона, за счёт которого пучок бы нейтрализовался. Наблюдается картина, схожая с поведением пучка в вакууме (увеличение расстояния (до 32 см), которое проходит пучок в среде, приводит к увеличению интеграла ионного фона, за счёт которого заряд пучка нейтрализуется). Средние значения удельной поглощенной энергии в зоне распространения пучка показаны в табл.1.

Табл.1. Средние значения удельной поглощенной энергии в зоне распространения пучка

№	Среда	Значение заряда электронного пучка, поглощенного средой	Среднее значение удельной поглощенной энергии в зоне распространения пучка
1	Кислород (0,162 моль)	35,5 мкКл	2,7 мэВ/молекулу
2	Кислород (0,098 моль)	32,5 мкКл	4,2 мэВ/молекулу
3	Водород (0,049 моль)	0,8 мкКл	0,2 мэВ/молекулу
4	ТЭОС (0,0022 моль)	4,2 мкКл	6,5 мэВ/молекулу
5	Кислород (0,098 моль) и водород (0,049 моль)	33,3 мкКл	2,6 мэВ/молекулу
6	Кислород (0,162 моль) и ТЭОС (0,0022 моль)	21,7 мкКл	2,6 мэВ/молекулу
7	Кислород (0,098 моль), водород (0,049 моль) и ТЭОС (0,0022 моль)	28,7 мкКл	2,1 мэВ/молекулу

Из данных, приведенных в таблице, видно, что наименьшее среднее значение удельной поглощенной энергии в зоне распространения пучка характерно для водорода, а наибольшее для ТЭОС. Для инициации химических реакций синтеза ультрадисперсного порошка диоксида кремния из ТЭОС импульсным плазмохимическим методом необходима усредненная энергия ~ 2,6 мэВ/молекулу, что может свидетельствовать о цепном механизме протекания процесса, так как полученное значение значительно меньше энергии ионизации.

Таким образом, впервые проведены исследования процесса диссипации энергии импульсного электронного пучка в газовых композициях, состоящих из кислорода, водорода и ТЭОС. Зависимость заряда импульсного электронного пучка, дошедшего до коллектора цилиндра Фарадея, от расстояния в вакууме, водороде, ТЭОС носит сложный характер, объясняемый степенью зарядовой нейтрализации. На основании исследований, проведенных в 3 главе, сформулировано научное положение, выносимое на защиту: удельная поглощенная энергия в зоне распространения импульсного электронного пучка с энергией электронов 350-450 кэВ и плотностью тока 0,2-0,4 кА/см² в газовых

композициях при давлении 40-60 кПа составляет: $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (1:2) = $2,6 \pm 0,2$ мэВ/молекулу; $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 + \text{O}_2$ (1:74) = $2,6 \pm 0,2$ мэВ/молекулу; $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2$ (1:22:44) = $2,1 \pm 0,2$ мэВ/молекулу.

В четвертой главе диссертации изложены результаты исследования импульсного плазмохимического синтеза ультрадисперсного порошка диоксида кремния из ТЭОС. Для исследования влияния условий плазмохимического синтеза наноразмерных частиц диоксида кремния на качество получаемых продуктов реакций изменялись концентрации исходных реагентов и добавлялись дополнительные реагенты – H_2 (табл. 2).

Табл.2. Условия экспериментов

Режим синтеза, №	Концентрация прекурсоров, ммоль			Предварительный прогрев смеси, К и время прогрева, мин.	Воздействие на смесь ИЭП, количество импульсов	Результат
	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	O_2	H_2			
0	6,7	162	-	T=473, t=120	0	Порошка нет
1	6,7	162	-	T=443, t=10	5	Порошок белого цвета
2	11,2	162	-	T=443, t=10	5	Порошок белого цвета
3	13,5	163	81,5	T=443, t=10	1	Порошок белого цвета

Подтверждением того, что ультрадисперсный диоксид кремния образуется в результате воздействия импульсного электронного пучка на исходную смесь, является эксперимент №0, в котором смесь ТЭОС и кислорода выдерживалась в течение 2-х часов при температуре 473 К. Таким образом, при введении энергии в предварительно нагретую до 443 К смесь $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 + \text{O}_2$ посредством дополнительного обогрева реактора до 473 К и выдержки в течение 120 мин, не происходит инициации химической реакции, в то время как воздействие на предварительно нагретую до 443 К смесь $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 + \text{O}_2$ импульсным электронным пучком с энергией ≈ 50 Дж приводит к образованию ультрадисперсного SiO_2 .

Морфология ультрадисперсного порошка SiO_2 . Морфология ультрадисперсного порошка SiO_2 определена с помощью просвечивающего электронного микроскопа “JEOL-II-100” с ускоряющим напряжением 100 кВ. ПЭМ – фотографии ультрадисперсного порошка диоксида кремния, полученного импульсным плазмохимическим методом из ТЭОС и кислорода, представлены на рис.8.

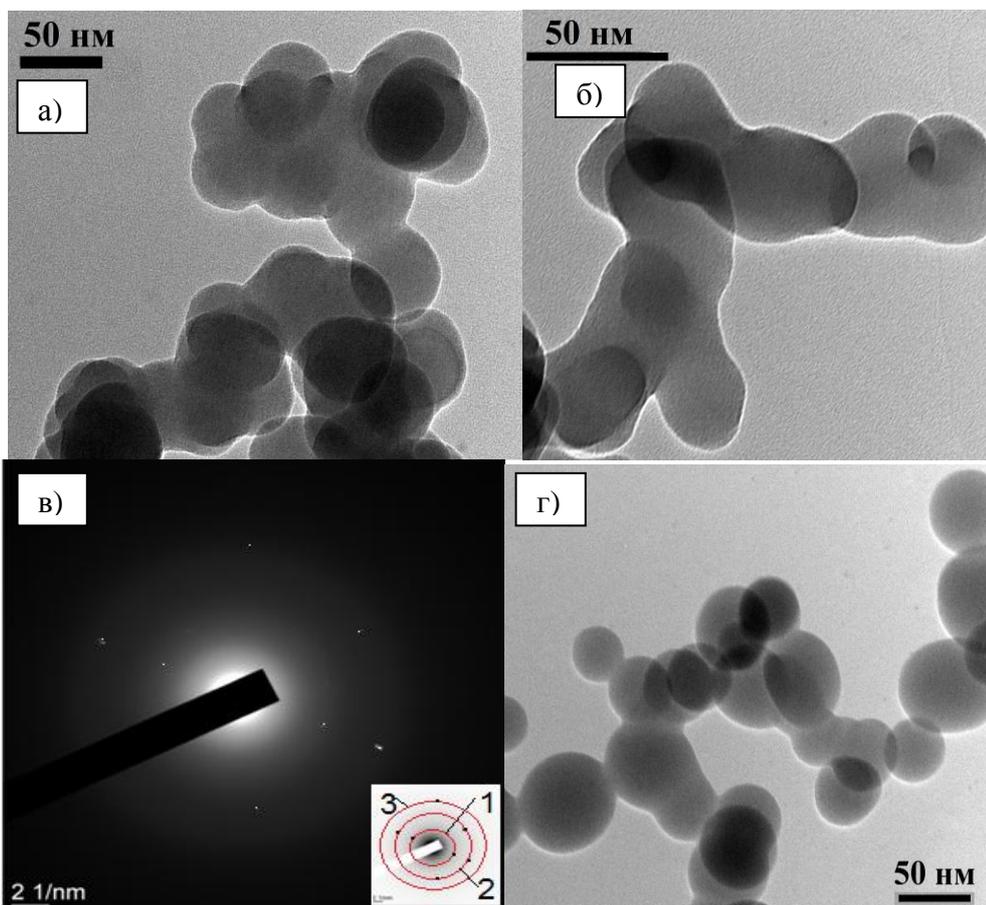
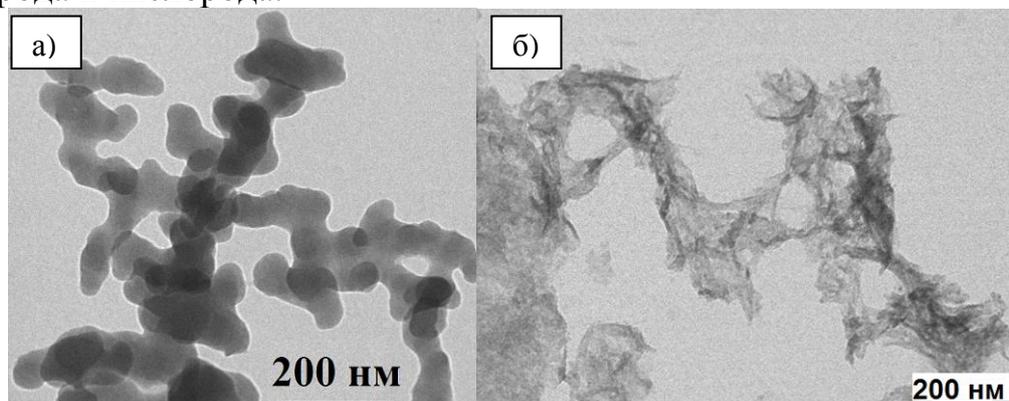


Рис.8. ПЭМ – фотографии ультрадисперсного порошка диоксида кремния, полученного импульсным плазмохимическим методом (цифры 1-3 – номера колец на микродифрактограмме)

Из рисунков видно, что частицы имеют сферическую форму, размер частиц лежит в диапазоне от 50 нм до 100 нм. В большом количестве встречаются частицы, представляющие собой сложные агломераты, края которых напоминают форму многоугольника (рис.8а-б). В небольшом количестве есть частицы сферической формы (рис.8г). Были сняты микродифрактограммы ультрадисперсного порошка диоксида кремния. Все исследованные частицы синтезированного диоксида кремния давали слабые рефлексы на микродифрактограмме (рис.8в).

На рис.9 приведены микрофотографии ультрадисперсного порошка диоксида кремния, полученного импульсным плазмохимическим методом из ТЭОС, водорода и кислорода.



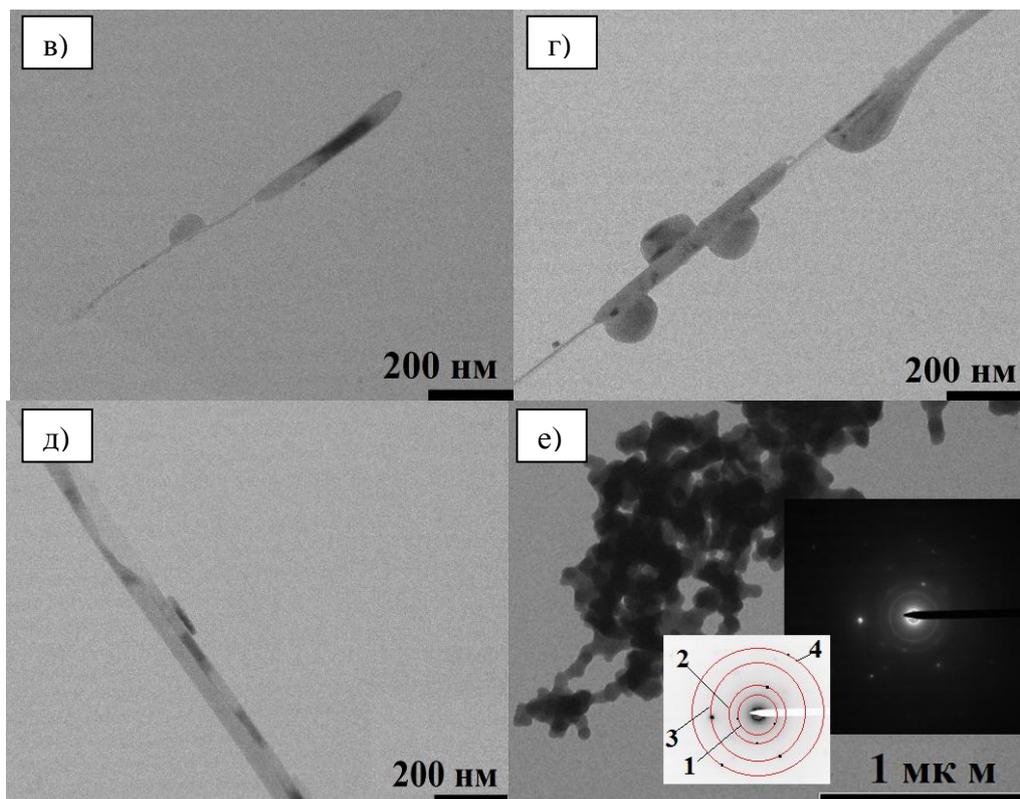


Рис.9. ПЭМ – фотографии ультрадисперсного порошка SiO_2

Из рисунков видно, что частицы имеют сложное строение, средний размер синтезируемых частиц составляет 50 – 100 нм. Синтезированные частицы из смеси ТЭОС, кислород и водород имеют средний размер такой же, что и частицы, полученные из ТЭОС и кислорода. Из этого следует, что 16,4 кДж энергии, выделяющейся в результате протекания реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, не влияет на размер полученного ультрадисперсного диоксида кремния при указанной концентрации исходных реагентов (табл.2). Из рисунка 9 видно, что синтезированные частицы образуют скопления, состоящие из отдельных частиц не сферической формы. Большинство частиц имеют спайки друг с другом. В образцах наблюдаются образования в виде «нановолокон». Диаметр «нановолокон» не превышает 20 – 40 нм, а их длина достигает 1 мкм. Встречаются скопления «нановолокон», а также отдельные «нановолокна», спаянные с частицами круглой формы. На снимках встречаются «нановолокна» с различной прозрачностью для электронов. Можно сделать предположение, что темная область образована в результате поперечного расположения более мелких частиц позади «нановолокна». Анализируя особенности морфологии полученных в разных режимах синтеза образцов SiO_2 , было сформулировано научное положение, выносимое на защиту: при воздействии импульсного электронного пучка с энергией электронов 350-450 кэВ и плотностью тока 0,2-0,4 кА/см² на газофазную смесь кислорода (163 ммоль), водорода (70-90 ммоль), ТЭОС (13,5 ммоль) энергия, выделяющаяся при протекании параллельной реакции окисления водорода, не влияет на размер получаемого ультрадисперсного порошка диоксида кремния из ТЭОС, но влияет на его морфологию.

Кроме ПЭМ-фотографий ультрадисперсного порошка диоксида кремния, были сняты микродифрактограммы (рис.9е). Во всех исследованных образцах

синтезированного диоксида кремния замечены слабые рефлексы на микродифрактограммах.

Результаты расшифровки кольцевых микродифрактограмм приведены в табл.3.

Табл.3. Результаты расшифровки кольцевых микродифрактограмм

Номера колец на микродифрактограммах	d_{hkl} эксперимент			d^*_{hkl} справочных таблиц
	Образец SiO ₂ режим синтеза №1	Образец SiO ₂ режим синтеза №2	Образец SiO ₂ режим синтеза №3	
1	3,830	3,830	3,961	3,810
2	2,980	2,980	2,810	2,960
3	-	2,431	1,987	2,080
4	-	-	1,317	1,305

Анализируя полученные данные, можно сделать заключение, что импульсным плазмохимическим методом из ТЭОС синтезирован наноразмерный диоксид кремния, в котором зафиксировано наличие кристаллической решетки SiO₂ типа – α -тридимит. Диоксид кремния α -тридимит структуры входит в состав агатов, халцедонов, опалов, а также широко применяется в промышленности как важный компонент огнеупорных материалов.

Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия ультрадисперсного порошка диоксида кремния. Для подтверждения наличия кристаллической фазы в синтезируемых образцах был проведен рентгенофазовый анализ. Продукты реакции анализировали с использованием дифрактометра “Shimadzu XRD – 6000/7000”. Исследования проводились в режиме симметричной съемки в угловом диапазоне 15...60° 2 θ с шагом 0,02° и экспозицией в каждой точке 1 с. На рис.10 представлены рентгенограммы образцов SiO₂, полученные при режимах синтеза 1 и 2 (табл.2). Из рентгенограммы видно, что, в основном, синтезированный порошок в общей массе аморфный. Замечены пики в диапазоне углов 20-23 градусов. С помощью программного комплекса “Winxpro” и базы данных “ICDD PDF 2” была сделана расшифровка данных пиков. Кристаллический диоксид кремния обладает порядка 200 различными типами кристаллических структур. Наиболее распространенная кристаллическая решётка типа α -кварц, для неё характерны основные пики в области угла 2 θ – 20,3, 26,07 и 48,8. Для синтезированных образцов характерны пики в области угла 2 θ – 20,56, 21,54, 22,9, 23,5 градусов.

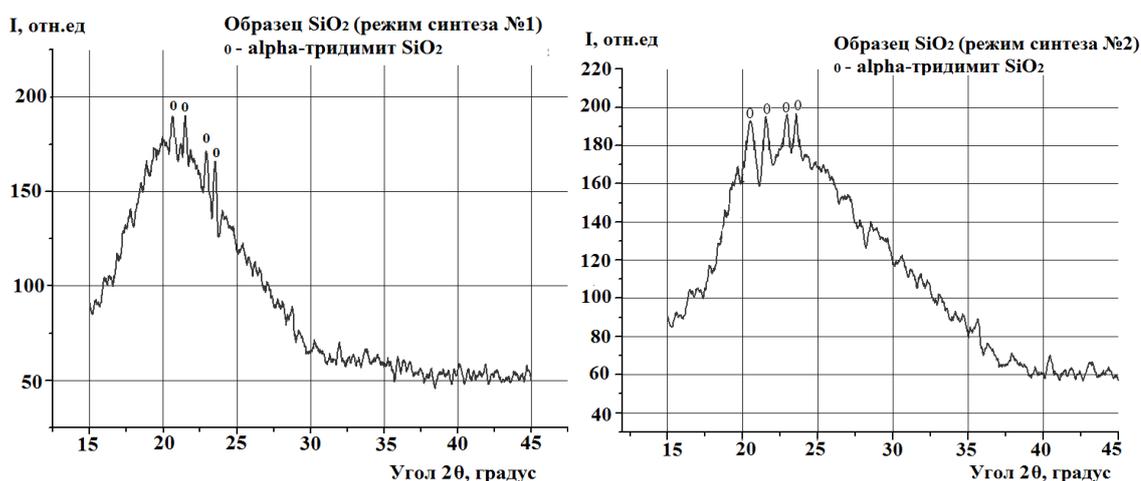
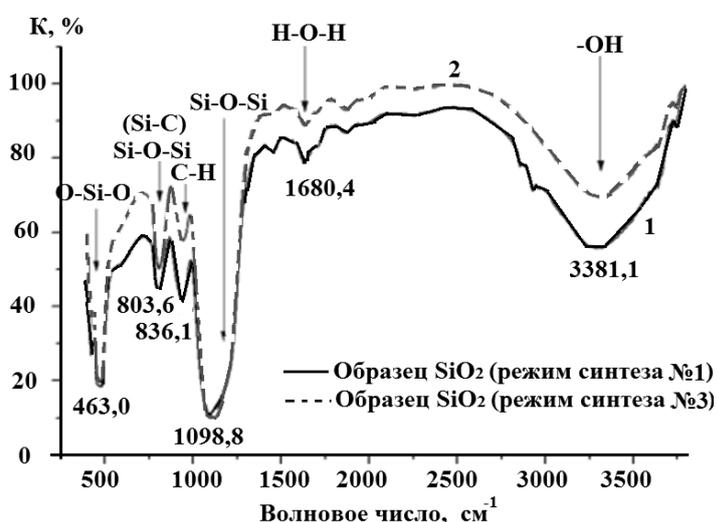


Рис.10. Рентгенограммы образцов SiO₂ (соответствуют номерам экспериментов, описанных в таблице 1)

По базе данных “ICDD PDF 2” основными пиками в данных углах обладает кристаллическая решётка диоксида кремния α-тридимит типа. На основании проведенных исследований кристаллической структуры синтезированных образцов SiO₂ сформулировано научное положение, выносимое на защиту: при иницировании плазмохимических реакций импульсным электронным пучком с энергией электронов 350-450 кэВ и плотностью тока 0,2-0,4 кА/см² в газовых смесях: Si(C₂H₅O)₄ и O₂; Si(C₂H₅O)₄, O₂ и H₂ достигаются условия, необходимые для формирования наноразмерного диоксида кремния с кристаллической структурой типа α-тридимит.

На рис.11 приведены характерные спектры поглощения инфракрасного излучения исследуемого порошка.



Для исследуемых образцов характерны пики 1098 и 463 см⁻¹, отвечающие за колебание связи Si–O–Si и O–Si–O. Зафиксирован пик связи C – H, что не характерно для стандартных образцов оксида кремния.

Рис.11. ИК-спектры поглощения синтезированного наноразмерного порошка SiO₂

Химический состав синтезированного диоксида кремния. На рис. 12 представлен спектр рентгено-флуоресценции, характерный для всех синтезированных образцов (режимы синтеза представлены в табл.2).

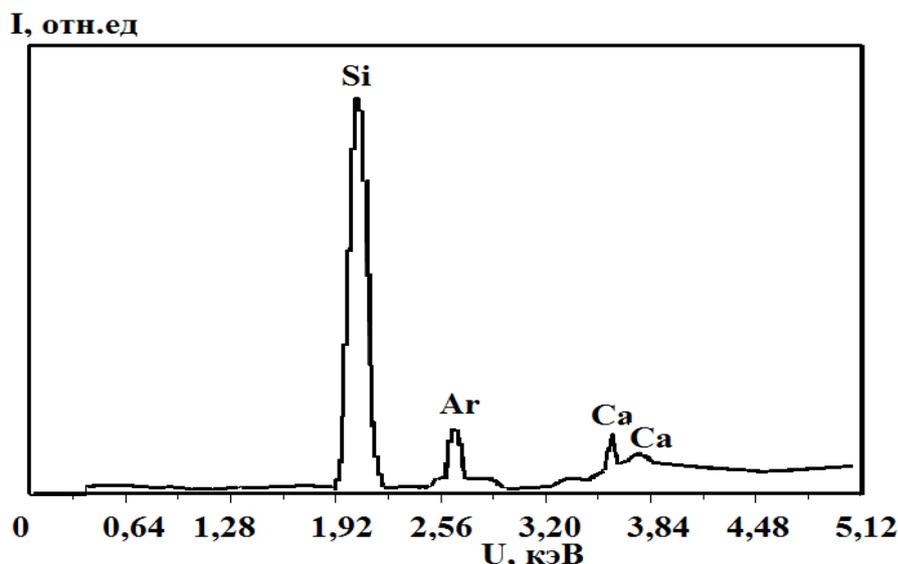
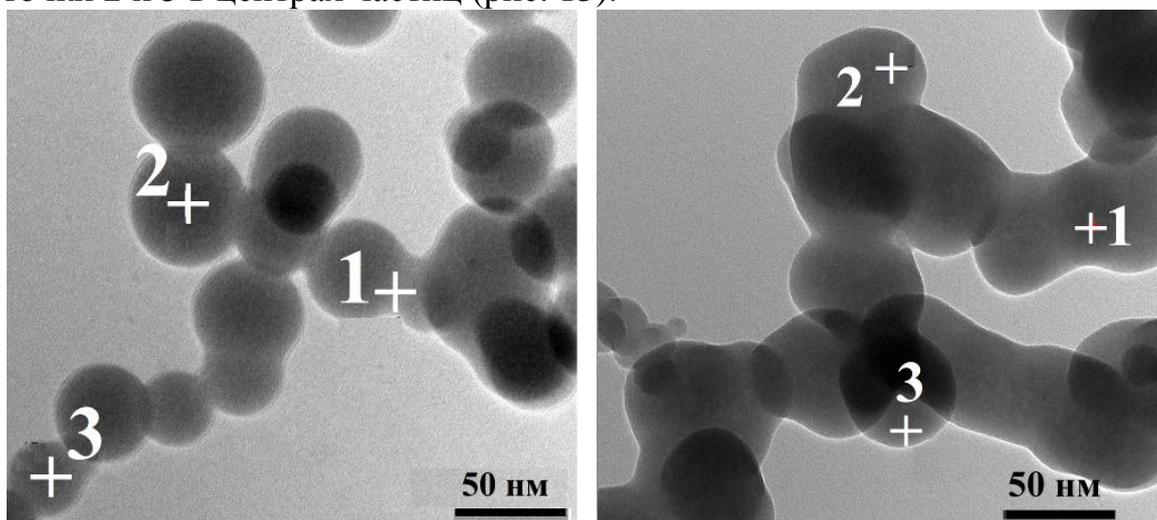


Рис.12. Спектр рентгено-флюоресценции в диапазоне энергий 1,5 – 5,62 кэВ

Наличие пиков Ca на спектре рентгено-флюоресценции объясняется его содержанием в прекурсор – ТЭОС. Кроме рентгено-флуоресцентного метода, синтезированный порошок диоксида кремния исследовался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Синтезированные образцы наносились на углеродную реплику, расположенную на медной решётке. Далее, во время исследования морфологии синтезированных порошков на просвечивающем электронном микроскопе, провели энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию для двух образцов SiO_2 (образец 1 – исходная концентрация $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 = 1,2$ ммоль, образец 2 с исходной концентрацией $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 = 2,2$ ммоль). Для образцов SiO_2 выбрали точку 1 в месте спайки частиц, точки 2 и 3 в центрах частиц (рис. 13).



Образец SiO_2 , режим синтеза №1 Образец SiO_2 , режим синтеза №2

Рис.13. Микрофотографии ультрадисперсного порошка диоксида кремния, полученного импульсным плазмохимическим методом

В табл.4 приведены результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии синтезированных образцов. Из таблицы видно, что частицы состоят из кремния и кислорода, массовое содержание углерода ~ 11,5 % и меди ~

3,5 % наблюдается из-за особенности строения подложки, на которую наносится синтезированный образец для проведения данного анализа.

Табл.4. Относительное содержание кислорода и кремния в ультрадисперсном порошке SiO₂ по данным EDX-спектров для образцов 1 и 2.

Образец SiO ₂ , режим синтеза №1			
Элементы	Масс, %		
	Точка №1	Точка №2	Точка №3
Si	20,18	24,23	31,5
C (реплика)	39,66	31,01	12,27
Cu (реплика)	4,97	4,84	3,63
O	35,18	39,92	52,57
Образец SiO ₂ , режим синтеза №2			
Элементы	Масс, %		
	Точка №1	Точка №2	Точка №3
Si	33,49	35,63	35,42
C (реплика)	11,66	9,62	11,38
Cu (реплика)	3,04	3,90	3,62
O	51,46	50,86	49,58

Для образца SiO₂, режим синтеза №1, в точках №1 и №2 характерно присутствие, помимо кремния и кислорода, третьего элемента – углерода. Несмотря на то, что углерод присутствует в подложке, его количество в этих точках превышает в 3 раза процентное содержание углерода точки 3 этого образца. Можно сделать предположение, что в синтезированном образце присутствуют соединения углерода. На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы по главе: впервые импульсным плазмохимическим методом был получен ультрадисперсный диоксид кремния из ТЭОС. При синтезе импульсным плазмохимическим методом ультрадисперсного диоксида кремния из Si(C₂H₅O)₄ было обнаружено, что энергия (16,4кДж), выделяющаяся при протекании реакции 2H₂+O₂→2H₂O, не влияет на размер полученного ультрадисперсного диоксида кремния, но влияет на его морфологию при указанной концентрации исходных реагентов (табл. 2). На ПЭМ-фотографиях ультрадисперсного диоксида кремния, полученного из исходной смеси газов Si(C₂H₅O)₄, O₂ и H₂, замечены образования в виде «нановолокон». Диаметр «нановолокна» не превышает 20 – 40 нм, длина достигает 1 мкм. Для всех образцов ультрадисперсного порошка SiO₂, полученного с помощью импульсного плазмохимического синтеза из металлоорганического прекурсора Si(C₂H₅O)₄, характерно наличие связи С – Н. Впервые импульсным плазмохимическим методом из ТЭОС получен диоксид кремния, обладающий кристаллической структурой типа α-тридимит.

В конце диссертации сформулированы **основные результаты и выводы по работе.**

Основные результаты и выводы работы

1 Разработана универсальная тепловизионная диагностика параметров импульсного электронного пучка. Суть диагностики заключается в измерении

теплового отпечатка электронного пучка в материале с низкой объемной плотностью и низкой теплопроводностью. Для регистрации теплового отпечатка используется тепловизор. Тепловизионная диагностика позволяет измерять распределение плотности энергии электронного пучка по сечению, контролировать энергетический спектр электронов, измерять пространственное распределение электронов с энергией в выбранном диапазоне, определять полную энергию электронного пучка.

2 Определена удельная поглощенная энергия в зоне распространения пучка на основании зависимостей заряда импульсного электронного пучка (энергия электронов 350-450 кэВ и плотностью тока 0,2-0,4 кА/см²), дошедшего до коллектора цилиндра Фарадея, от расстояний в газовых композициях, используемых в импульсном плазмохимическом синтезе, в диапазоне давлений 40-60 кПа.

3 Получен ультрадисперсный порошок диоксида кремния из металлоорганического прекурсора Si(C₂H₅O)₄ импульсным плазмохимическим методом. Исследован фазовый состав синтезированных образцов SiO₂. Для всех ультрадисперсных порошков, полученных с помощью импульсного плазмохимического синтеза из ТЭОС, характерно наличие кристаллической структуры SiO₂ типа α-тридимит.

4 Определен химический состав образцов ультрадисперсного порошка SiO₂, полученного с помощью импульсного плазмохимического синтеза из Si(C₂H₅O)₄. Для всех образцов характерно наличие связи C–H, что свидетельствует о присутствии соединения углерода в синтезированном образце. Наличие данной связи открывает перспективы новых исследований по применению синтезированного порошка в качестве носителя органических соединений в катализе, в фармацевтике и т.д.

5 В образцах SiO₂, полученных из исходной смеси газов Si(C₂H₅O)₄, O₂ и H₂, замечены образования в виде «нановолокон» (диаметр «нановолокна» не превышает 20 – 40 нм, длина достигает 1 мкм).

Основные публикации

1 Пушкарев А.И., Исакова Ю.И., Сазонов Р.В., *Холодная Г.Е.* // Генерация пучков заряженных частиц в диодах со взрывоэмиссионным катодом – М: Физматлит, 2013 – 245 с (издательский грант РФФИ 12-08-07014).

2 Pushkarev A.I., Isakova Ju.I., *Kholodnaya G.E.*, Sazonov R.V. Sound Waves Generated Due to the Absorption of a Pulsed Electron Beam // *Advances in Sound localization.* – ISBN 978-953-307-581-5 – Vienna: INTECH, 2011. – P. 101–125.

3 Isakova Yu. I., Pushkarev A. I., *Kholodnaya G.E.* Influence of Cathode Diameter on the Operation of a Planar Diode with an Explosive Emission Cathode // *Advances in High Energy Physics.* – 2011. – Vol. 2011, Article ID 649828 (импакт-фактор 4.52).

4 Sazonov R.V., *Kholodnaya G.E.*, Ponomarev D.V., Remnev G.E., Razumeyko O.P. Plasma-chemical Synthesis of Composite Nanodispersed Oxides // *Journal of the Korea Physical Society.* – 2011. – Vol. 59. – N 6. – P.3508–3512 (импакт-фактор 1.2).

5 Pushkarev A.I., *Kholodnaya G.E.*, Sazonov R.V., Ponomarev D.V. Thermal imaging diagnostics of high-current electron beams // Review of scientific instruments. – 2012. – Vol. 83. Issue 7, Article ID 073309 (импакт-фактор 1.37).

6 Пушкарев А.И., Исакова Ю.И., *Холодная Г.Е.* Дифференциальный высоковольтный делитель напряжения // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – N 2. – С.39–43 (импакт-фактор 0.357).

7 Гриняева Е.А., Кочкоров Б.Ш., Пономарев Д.В., Сазонов Р.В., *Холодная Г.Е.* Плазмохимический синтез кристаллических нанодисперсных композиционных оксидов // Известия ТПУ. Химия. – 2010. – N 3. – С. 33–37.

8 Кочкоров Б.Ш., *Холодная Г.Е.*, Пономарев Д.В., Сазонов Р.В. Исследование влияния количества SiCl_4 на геометрический размер SiO_2 при импульсном плазмохимическом синтезе // Известия ТПУ. Химия. – 2010. – N 3. – С. 37–40.

9 Ремнев Г.Е., Сазонов Р.В., Пономарев Д.В., Кочкоров Б.Ш., *Холодная Г.Е.* Особенности транспортировки импульсного электрического пучка в электроотрицательных газах повышенного давления // Известия вузов. Физика 8/2. – 2009. – С. 549–552.

10 Сазонов Р.В., *Холодная Г.Е.*, Пономарев Д.В., Кайканов М.И., Егоров И.С. Импульсный плазмохимический синтез и свойства наноразмерных порошков оксидов титана и кремния // Изв.вузов. Физика 11/3. – 2011. – Т.54 – С. 68–73.

11 Пушкарев А.И., Исаков Ю.И., Сазонов Р.В., *Холодная Г.Е.* Влияние краевых эффектов на работу планарного диода с взрывоэмиссионным катодом // Изв.вузов. Физика 11/3. – 2011. – Т.54 – С. 60–68.

12 Сазонов Р.В., *Холодная Г.Е.*, Пономарев Д.В., Кайканов М.И. Импульсный плазмохимический синтез ультрадисперсного диоксида кремния из металлоорганического прекурсора // Изв.вузов. Физика 6/2. – 2012. – Т.55 – С. 72–76.

13 Сазонов Р.В., *Холодная Г.Е.*, Пономарев Д.В., Ремнев Г.Е. Импульсный плазмохимический синтез наноразмерного диоксида кремния из металлоорганического прекурсора – тетраэтоксисилана // Изв.вузов. Физика 10/3. – 2012. – Т.55. – С.361–364.

14 Сазонов Р.В., *Холодная Г.Е.*, Пономарев Д.В., Ремнев Г.Е. Импульсный плазмохимический синтез аморфной фазы наноразмерного диоксида титана // Изв.вузов. Физика 10/3. – 2012. – Т.55. – С.173–176.