Стартовые режимы возбуждения плазмы в проводящих водных растворах

© А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, А.В. Журавлева

Ульяновский государственный университет, 432000 Ульяновск, Россия e-mail: OrlovAM@ulsu.ru; yavigor@mail.ru

04

(Поступило в Редакцию 23 марта 2009 г. В окончательной редакции 16 июня 2009 г.)

Проанализированы условия формирования плазменного разряда в кислородсодержащем ионном растворе. Теоретически обоснованы стартовые режимы возбуждения плазмы, зависящие от физико-химических свойств электролита, электрода, выделяемого газа и плотности тока. Описание процесса базировалось на экранировании электрода газовыми пузырьками. На примере 1%-ного водного раствора серной кислоты найдены критические значения геометрической и истинной плотности тока (9.7 и 143.5 · 10⁴ A/m²), степени экранизации электрода водородными пузырьками (93.2%), частоты всплытия пузырьков (1.6 · 10⁻⁶ s⁻¹) и другие параметры, предшествующие развитию плазмы. Результаты расчетов подтверждаются экспериментом.

Предложен способ определения краевого угла смачивания Θ поверхности электрода по кинетике всплытия пузырьков. Для используемого электролита и медного электрода ($T = 343 \text{ K}, j = 4.18 \text{ A/m}^2$) он оказался равным $5.0 \pm 0.1^{\circ}$ и $175.0 \pm 0.1^{\circ}$ — для водородных пузырьков.

Известно, что электрическая обработка металлов и полупроводников в кислородсодержащих ионных растворах может способствовать радикальному изменению их поверхностных свойств. Так, анодная обработка полупроводниковых структур позволяет сформировать на поверхности монокристалла квантоворазмерные нити, специфические свойства которых уже находят применение в науке и технике [1]. Активно разрабатываются анодные способы формирования пористых металлов с большой активной поверхностью [2,3]. Более того, недавно обнаруженный эффект автоцикличности кольцевого пробоя с противофазной динамикой образуемых пузырьков предлагается использовать в качестве чувствительного индикатора при исследованиях проблем коллапса пузырьков [4].

Электролитно-плазменная обработка (ЭПО) занимает особое место среди эффективных способов воздействия электрического поля на поверхностные и объемные свойства металлов. Ее эффективность достигается благодаря высокотемпературному воздействию искровых разрядов, формируемых в межэлектродном пространстве, на обрабатываемый металл. К сожелению, в известных автором работах этой тематики [4–8] обсуждаются лишь результаты воздействия плазмы на изменение структурных и механических свойств обрабатываемых объектов, но практически не анализируются физические аспекты возбуждения плазмы, не оценивается роль элекролита в поддержании плазмы, не рассматриваются физикохимические процессы на межфазной границе.

Методика и эксперимент

О характере возбуждения плазмы можно судить по вольт-амперным характеристикам (ВАХ) и стартовым значениям электрических параметров визуально фиксируемых искровых разрядов. В качестве основного рабочего электрода (катода) использовался торец медного цилиндра¹ диаметром 7.8 mm и длиной до 25 mm. Образец навинчивался на медный токопровод диаметром 2.5 mm. Вторым электродом служил графит особой чистоты.

Перед опытом торец цилиндра подвергался тщательной шлифовке и последующей полировке. Рабочая поверхность медного образца в процессе исследований располагалась горизонтально под графитовым анодом на расстоянии ~ 4 ст от него. Подобная подготовка позволила фиксировать с высокой точностью величину геометрической плотности тока и отслеживать кинетику роста и отрыва газовых пузырьков от электрода. В качестве электролита использовался 1%-ный раствор химически чистой серной кислоты и дистиллированной воды.

ВАХ (рис. 1) снимались относительно неполяризуемого платинового электрода сравнения (ЭС), фиксировавшего изменения лишь на исследуемом электроде. В отсутствие внешней поляризации потенциал медного образца относительно платинового ЭС составлял — 0.65 V (при температуре ~ 70°С). При малых и средних значениях тока I < 2 ($j < 4.2 \cdot 10^4$ A/m²) опыты проводились в гальваностатическом режиме, при более высоких j — в потенциостатическом. Смена режима работы источника с генератора тока на генератор напряжения вызвана значительной пассивацией электрода (> 50%) газовыми пузырьками, определяющими высо-

 $^{^1}$ Боковая поверхность медного цилиндра экранировалась электротехническим лаком МЛ-92. Сушка лака осуществлялась при 100 \pm 1°C в течение 9 h при интенсивном обдуве. Образец проходил через резиновую пробку, зафиксированную в донном отверстии стеклянной емкости.



Рис. 1. ВАХ катодной поляризации медного образца.

кое сопротивление электролита в приэлектродной области. Фиксация контролируемых параметров происходила после установки стационарных значений, определяемых первыми 5–10 s поляризации.

Установлено, что при катодной поляризации медного образца всегда имеет место экстремальный характер изменения потенциала с током. При этом интенсивное формирование плазмы сопровождается искровым разрядом, отчетливо фиксируемым в постэкстремальной зоне.² Первые визуально фиксируемые признаки этого разряда всегда происходят в точке максимума, начиная с которой резко возрастает сопротивление цепи, вызывающее падение тока, темп изменения которого замедляется после 75–80 V. Причины этого падения рассмотрим позднее. Отметим, что интенсивность горения плазмы возрастает с U и всегда остается стабильной в постэкстремальной области.

При снятии ВАХ исследуемых образцов с различным расположением платинового ЭС характер изменения плотности тока с потенциалом не изменяется, но кривая может сжиматься (при более близком расположении ЭС) или растягиваться (при удалении Pt ЭС) вдоль оси напряжений.

Теоретический анализ

Можно полагать, что доминирующая роль в формировании плазмы при электролитно-плазменной обработке полупроводниковых и металлических материалов принадлежит газовым пузырькам, образующимся на электроде в процессе прохождения тока. Рассмотрим подробнее кинетику их формирования на примере катодной поляризации меди.

Количество выделяющегося на электроде атомарного водорода определяется током и продолжительностью его воздействия на электрод. Пузырьки, при длительном их формировании, преимущественно заполнены молекулярным водородом, один моль которого требует прохождения в 2 раза большего электричества, чем в случае атомарного водорода. Поэтому объем выделяющегося газа V_t найдем как

$$V_t = \frac{RT}{bzFP} It, \tag{1}$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура; P — давление; I — ток; t — время; b — коэффициент, определяющий состояние газа в пузырьках. Он равен 1 или 2 для H или H₂ соответственно; z валентность; F — число Фарадея.

В стационарном режиме весь водород, выделяемый на электроде, удаляется в виде пузырьков радиусом r, скорость всплытия v которых при ламинарном обтекании их жидкостью определяется уравнением Стокса

$$v = \frac{F_{\rm up}}{6\pi nr} = \frac{2\rho g r^2}{9n},\tag{2}$$

где подъемная сила равна

$$F_{\rm up} = rac{4}{3} \pi r^3 g(
ho -
ho_{\rm H}) pprox rac{4}{3} \pi r^3 g
ho \, .$$

Здесь ρ и $\rho_{\rm H}$ — плотность электролита и водорода при нормальных условиях соответственно; η — динамическая вязкость раствора. Зная скорость всплытия пузырьков, легко определить и их радиус.

Такие измерения проводились с помощью 8-мегапиксельного цифрового зеркального фотоаппарата "Canon 350D"³ с покадровой разверткой. Для нашего варианта с медью ($j = 4.18 \text{ A/m}^2$) r оказался равным (60.7 ± 0.3) $\cdot 10^{-6}$ m.

Используем эту информацию для определения краевого угла смачивания поверхности Си газовыми пузырьками, их поверхностной концентрации и распределения по размерам, времени формирования каждого пузырька на электроде и степени экранирования ими поверхности при любых режимах токовой обработки. Эти сведения позволят установить начальный момент формирования плазмы, следовательно, и момент перехода от обычной электрохимической обработки материала к плазменной.

Газовый пузырек, формируемый на медном электроде, удерживается силами адгезии. Работа адгезии единицы

² Область напряжений после максимального значения *j* определим как постэкстремальную зону.

³ Скорость всплытия пузырьков определялась по отношению длины зафиксированного на фотоснимке трека (протяженность которого соответствует пройденному пузырьком расстоянию в процессе экспонирования) к времени экспозиции. Контрольное измерение радиуса наряду с (2) осуществлялось и по ширине трека.

поверхности *A* (в дальнейшем — "работа адгезии") выражается уравнением Дюпре:

$$A_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} - \sigma_{13}, \tag{3}$$

которое с учетом соотношения Лапласа

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{12} - \sigma_{13}}{\sigma_{23}} \tag{4}$$

может быть представлено как

$$A_{13} = \sigma_{23}(1 + \cos\Theta). \tag{5}$$

В уравнениях (3)–(5): σ — поверхностное натяжение; Θ — краевой угол "смачивания" меди водородным пузырьком. Здесь и далее подстрочный индекс "1" относится к твердой фазе, "2" — к жидкой, "3" — к газообразной. Пузырьки, формируемые на поверхности металла, имеют форму шаровых сегментов (ШС), объем которых легко может быть выражен через краевой угол смачивания Θ :

$$V_{s} = \pi R_{s}^{3} \left[(1 - \cos \Theta)^{2} - \frac{(1 - \cos \Theta)^{3}}{3} \right] = \pi R_{s}^{3} \xi. \quad (6)$$

Здесь подстрочный индекс "s" относится к шаровому сегменту любого размера, в том числе критического s. Выражение в квадратных скобках представлено символом ξ . Радиус шарового сегмента R_s связан с контактным радиусом r_s (радиусом основания ШС) простым соотношением: $R_s = r_s / \sin \Theta$.

Работа адгезии может быть преодолена, если подъемная сила $F_s = V_s \rho g$ достигнет своего критического значения

$$A_{13} = \frac{F_s}{2\pi r_s} = \frac{\rho g r_s^2}{2\sin^3 \Theta} \,\xi.$$
(7)

При всплытии шаровой сегмент преобразуется в сферический пузырек равного объема $V_s = V = \frac{4}{3} \pi r^3$. Сравнив эти объемы, нетрудно получить связь геометрических параметров ШС и всплывающих пузырьков:

$$r_s = R_s \sin \Theta = r \sin \Theta \sqrt[3]{\frac{4}{3\xi}}.$$
 (8)

Последующее сопоставление уравнений (5) и (7), учитывающее (8), дает непосредственную связь краевого угла Θ с радиусом всплывающего пузырька:

$$r = \left[\left(\frac{9}{2\xi} \right)^{1/3} \frac{\sin \Theta}{\rho g} \sigma_{23} (1 + \cos \Theta) \right]^{1/2}.$$
 (9)

Таким образом, конкретному значению Θ соответствует определенный радиус всплывающих пузырьков. Зная один из этих параметров, можно рассчитать второй.

Образование газовой прослойки на электроде (в виде газовых пузырьков ШС) приводит к его пассивации, в результате чего геометрическая плотность тока *j* может

существенно отличаться от истинной j_{tr} . Для оценки степени пассивации электрода газовыми пузырьками необходимо знать их поверхностную концентрацию и распределение по размерам. Это не трудно сделать, если учесть, что в стационарном режиме весь ток затрачивается на выделение водорода, регистрируемое в виде пузырей. Тогда весь объем газа V_t , выделяющегося за некоторый интервал времени t, будет локализован в сферических пузырьках, количество которых определянется очевидным уравнением

$$n_t = \frac{V_t}{V_r} = \frac{IRT}{2zFP} t \frac{3}{4\pi r^3}.$$
 (10)

Временной интервал между всплывающими пузырьками оценим как

$$\Delta r = \frac{t}{n_t} = \frac{2zFP}{IRT} \cdot \frac{4\pi r^3}{3}.$$
 (11)

Их среднее распределение в объеме жидкости

$$V_L = Sh = S \frac{2\rho g r^2}{9\eta} t \tag{12}$$

также должно быть равномерным. Здесь S — геометрическая площадь медного электрода, h = vt — высота подъема первого пузырька в пределах рассматриваемого интервала времени t, всплывающего со скоростью v (2).

Уравнения (10) и (12) позволяют определить объемную N_V и поверхностную N_S концентрацию пузырьков. Причем поверхностная концентрация пузырьков

$$N_S = \left(\frac{27RT\eta j}{8\pi r^5 2zFP\rho g}\right)^{2/3} \tag{13}$$

представлена шаровыми сегментами разного объема (6). При ритмичном всплытии пузырьков водорода с временным интервалом Δr поверхностная концентрация пузырьков связана с продолжительностью роста τ каждого шарового сегмента, вплоть до момента отрыва от электрода, очевидным уравнением

$$\mathbf{N} = SN_S = \frac{\tau}{\Delta \tau} + 1 \approx \frac{\tau}{\Delta \tau}.$$
 (14)

Проведем оценку степени экранирования электрода и реальной плотности тока при различных режимах поляризации. При анализе будем опираться на количество электричества $Q_i = \frac{i}{N}Q$, затраченное на рост каждого из присутствующих на электроде пузырьков. Здесь i = 1, 2, ..., N, а Q — количество электричества, затраченное на формирование шарового сегмента критического размера, объем которого в точности соответствует объему всплывающего пузырька:

$$Q = \frac{2zFP}{RT}V_r.$$
 (15)

В стационарном режиме вся поверхность заполнена пузырьками разных размеров, последовательно всплывающими через каждые $\Delta \tau$ секунд. Учитывая это, для

любого фиксированного времени определим объем любого шарового сегмента и его экваториальную площадь, экранирующую электрод:

$$V_s = \frac{RTQ}{2zFPN} i \qquad \text{и} \qquad S_s = \pi R_s^2 = \pi \left(\frac{4r^2i}{3\xi N}\right)^{2/3}.$$
(16)

Последнее уравнение получено с учетом (6) и (15).

Таким образом, общая площадь экранирования (пассивации) электрода газовыми пузырьками может быть найдена суммированием экваториальных площадей всех ШС:

$$\sum_{i=1}^{i=N} S_{si} = S_{s1} + S_{s2} + \ldots + S_{S,N}$$
$$= \pi \left(\frac{4r^3}{3\xi N}\right)^{2/3} (1^{2/3} + 2^{2/3} + \ldots + N^{2/3}). \quad (17)$$

Численная оценка $\sum_{i=1}^{i=N} S_{si}$ позволяет определить и истинную плотность тока j_{tr} на электроде, которая при заметной его экранизации пузырьками должна существенно отличаться от геометрической j = I/S:

$$j_{\rm tr} = \frac{I}{S - \sum_{i=1}^{i=N} S_{si}} = \frac{I}{(1 - 0.01f)S},$$
(18)

где $f = 100 \sum_{i=1}^{i=N} S_{si}/S$ [%] — фактор экранирования, характеризующий степень заполнения поверхности газовыми пузырьками.

Считается [5,7], что плазменный разряд реализуется лишь при полной пассивации электрода сплошной газовой пленкой. Результаты наших исследований ставят под сомнение это утверждение, поскольку экспериментально фиксировалось⁴ лишь пузырьковое экранирование электрода. Даже плазменный разряд при $U = 120 - 230 \,\mathrm{V}$ сопровождается интенсивным образованием и всплытием пузырей, что способствует замыканию силовых линий электрического поля на освобожденных от них участках электрода (в условиях проведения опытов пленочной пассивации электрода не происходит). Поэтому можно полагать, что плазменный пробой заселяющих поверхность газовых пузырей может быть реализован и при частичной экранизации электрода, если истинная плотность тока $j_{tr} = E/\rho$ достигает критических значений, определяющих пробивное напряжение $U_0 = E_{\rm H_2} h$ некоторых из пузырьков на поверхности электрода $(\rho = 1.25 \,\Omega \cdot m \,[9]$ — удельное сопротивление электролита, h — высота ШС). Возбуждение плазмы может быть вызвано высокой напряженностью электрического поля E в приэлектродной зоне электролита, соизмеримой с $E_{\rm H_2}$.

Поскольку электрический пробой водородной атмосферы происходит при $E_{\rm H_2} = 18 \cdot 10^5 \, \rm V/m$ [10], критическое значение плотности тока, вызывающее плазменный разряд, должно превышать $143.5 \cdot 10^4 \, \rm A/m^2$, а пробивной промежуток газовых пузырьков (высота ШС) при экстремальном напряжении $33.9 \, \rm V$ (см. рис. 1) должен соответствовать $18.9 \cdot 10^{-6} \, \rm m$. Оценка этого значения по кривой Пашена дает $15.8 \cdot 10^{-6} \, \rm m$.

Результат и их обсуждение

Представленные выше уравнения (9), (13), (17) и (18) позволяют определить численные значения основных параметров, дающих старт плазменному разряду. При T = const только два из них являются определяющими, это плотность тока и радиус всплывающего пузырька, определяемый краевым углом смачивания. Следовательно, корректное сопоставление теории и эксперимента может быть произведено лишь для известных *j* и *r*.

Основная трудность связана с численной оценкой размеров отрывающихся от электрода пузырьков, которые при токах возбуждения плазмы из-за интенсивности выделения водорода и коалесценции пузырьков в жидкости оценить практически невозможно. Поэтому определение этого параметра проводилось для таких значений $j(\sim 4-5 \text{ A/m}^2)$, при которых слияние пузырьков становится практически невозможным. Именно эти токовые режимы и были использованы нами для определения (9) краевых углов смачивания. Несмотря на это выяснилось, что размеры всплывающих пузырьков при j = const xaрактеризуются некоторым разбросом как по r, так и по весовой доле. При $j = 4.18 \text{ A/m}^2$ размер всплывающих пузырьков лежал в пределах $r = 60-70 \,\mu$ m. Средний размер соответствовал $60.7 \,\mu$ m.

На рис. 2 представлены результаты расчетов $r = f(\Theta)$. Для экспериментально найденного значения $r = 60.7 \,\mu m$ краевой угол Θ для медного электрода оказался равным 175°, что свидетельствует в свою очередь о прекрасном смачивании ($\Theta = 5^{\circ}$) медных образцов электролитом.

Проанализировав приведенные на рис. 2 и 3 данные, можно заключить, что рассматриваемый разряд может быть реализован при $f \ge 93.2\%$ (12-я строка таблицы), когда истинная плотность тока превышает найденное выше критическое значение j = 143.5 A/m². Видно, что контролирующие искровой разряд параметры f, j и $j_{\rm tr}$ оказываются существенно ниже тех значений, которые обеспечивают полную экранизацию электрода (14-я строка таблицы). Сопоставление расчетных параметров, представленных в 12-й строке таблицы, указывает на хорошее согласование как с реальными токами формирования плазмы (рис. 1), так и с $j_{\rm tr}$, найденной с учетом кривой Пашена.

⁴ Наблюдение за поверхностью электрода осуществлялось с помощью цифровой видеокамеры "NV-GS400 Panasonic" и микроскопа MБС-1.

N⁰	Плотность тока, 10 ⁴ , A/m ²		Фактор экранирования	Временной интервал	$\sum_{i=1}^{i=N} S_{si},$	Количество экранирующих
	геометрическая ј	истинная j_{tr}	f, %	$\Delta \tau$, 10^{-6} s	$10^{-5} \mathrm{m}^2$	пузырьков $N, 10^4 \mathrm{m}^{-2}$
1	1	1.3	20.5	15.4	1.0	2950
2	2	3	32.5	7.7	1.6	4583
3	3	5.2	42.6	5.1	2.0	6137
6	4	8.3	51.6	3.8	2.5	7435
7	5	12.5	59.9	3.1	2.9	8627
8	6	18.6	67.7	2.6	3.2	9742
9	7	28	75	2.2	3.6	10 796
10	8	44.4	82	1.9	3.9	11 802
11	9	79.3	89	1.7	4.2	12 766
12	9.7	143.5	93.2	1.6	4.5	13 424
13	10	204.1	95.1	1.5	4.5	13 694
14	10.8	93167	99.99	1.4	4.8	14 396

Таблица расчетных данных по кинетике формирования газовых пузырьков на медном электроде в 1%-ном водном растворе серной кислоты

При более высоких значениях *j* заселение поверхности водородными пузырьками происходит интенсивней. Истинная плотность тока при этом все больше отличается от геометрической, достигая критических значений, обеспечивающих пробой доступных для этого газовых пузырьков. В этих условиях к ионной проводимости электролита подключается и плазменная проводимость. Дальнейший рост тока обеспечивает вариант достаточно полной экранизации электрода, при которой происходит доминирующее перераспределение *I* в пользу плазменной проводимости. На фоне этого перераспределения из-за возрастающей пассивации электрода газовыми пузырьками результирующее сопротивление увеличивается, а ток падает.

Высокий уровень экранизации приводит к радикальным изменениям всех протекающих процессов: поверхность медного электрода практически полностью заполняется разнородными пузырьками выделяющегося газа, через некоторые из которых периодически происходит искровой разряд. Электрический пробой любого пузырька способствует локальному перегреву его газового пространства и соответствующего электродного участка. Электрический пробой газового пространства сопровождается протеканием реакции восстановления водорода



Рис. 2. Зависимость радиуса всплывающего пузырька от краевого угла "смачивания" медного электрода газовым (водородным) пузырьком.



Рис. 3. Зависимость истинной плотности тока (1) j_{tr} и степени экранирования медного электрода водородными пузырьками (2) от геометрической плотности тока j.

Журнал технической физики, 2010, том 80, вып. 2

не только на оставшейся неэкранированной поверхности металлического электрода, но и на межфазной границе электролита с газовым пузырьком, в направлении которой перемещаются эмитированные с поверхности катода электроны.

Проводящие пузырьки — это локализованные плазменные зоны, обладающие пониженным омическим сопротивлением. При искровом разряде объем разогретого пузырька из-за вязкого сопротивления жидкости не успевает полностью отреагировать на мгновенно выросшую температуру. Результатом такой инерционности является стремительный рост давления в пузырьке и его "отстрел" от поверхности электрода, после чего к пробою подключаются другие наиболее "благоприятные" участки поверхности с аналогично развивающимися динамическими процессами. Оторвавшиеся от электрода пузырьки с перегретым газом быстро охлаждаются.

При более высоких напряжениях плазменный пробой охватывает другие менее "благоприятные" участки поверхности с пузырьками как большего, так и меньшего размера.⁵ В результате увеличивается эффективная толщина плазменного слоя, что сопровождается дальнейшим ростом омического сопротивления, снижением геометрической плотности тока и количества водорода, выделяемого на поверхности проводящего пузырька. Именно плазменный пробой и возрастающая экранизация поверхности электрода сдерживают рост тока с увеличением напряжения.

Естественно, существуют физические ограничения не только по толщине и площади экранирующего слоя, но и по количеству пузырьков, участвующих в плазменной проводимости. Все это должно привести к току насыщения, не зависящему от дальнейшего роста потенциала. Именно этот процесс и наблюдается (рис. 1) при плазменном пробое в области высоких напряжений. Однако деталировка этих явлений требует дальнейших исследований.

Заключение

Проведен теоретический анализ формирования газовых пузырьков на поверхности электрода при различных режимах его поляризации. Количественно установлены стартовые режимы формирования плазменного разряда, хорошо согласующиеся с экспериментом. Предложен и апробирован метод определения краевого угла смачивания жидкостью (газом) поверхности электрода, основанный на оценке скорости всплытия пузырьков. Проанализированы основные этапы развития плазменного разряда в водных растворах электролитов.

Список литературы

- Мишина Е.Д., Воротилов К.А., Васильев В.А. и др. // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. Вып. 3(9). С. 582–585.
- [2] Choi J., Nielsch K., Reiche M. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. Vol. 21. N 2. P. 763–766.
- [3] Ono S., Saito M., Ishiguro M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151. N 8. P. 473–476.
- [4] Тесленко В.С., Дрожжин А.П., Санкин Г.Н. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 4. С. 24–31.
- [5] Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию / Под ред. Е.В. Медведева. М.: Машиностроение, 1988. 244 с.
- [6] Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 119–120.
- [7] Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Кобзев А.П. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 8. С. 8–15.
- [8] Еретнев К.Н., Лебедев С.В. Процессы нагрева и очистки поверхности металлов в электролите и их практическое использование. Липецк, 1977. 144 с.
- [9] Справочник химика. Т. 1. 2-е изд. Перераб. и доп. / Гл. ред. чл.-корр. АН СССР Б.П. Никольский. М.-Л.: Химия, 1966. 1072 с.
- [10] Богородицкий Н.П., Пасынков В.В. Материалы в радиоэлектронике. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. 352 с.
- [11] Лисовский В.А., Яковин С.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. Вып. 2. С. 49–53.

⁵ Размерный диапазон водородных пузырьков, участвующих в плазменной проводимости, определяется кривой Пашена [10,11].