

Тонкопленочные технологии формирования покрытий на поверхности высокопористых рулонных материалов для конденсаторных структур

*В.В. Слепцов, С.Н. Куликов, Д.Ю. Кукушкин, Ву Дык Хан, Р.А. Цырков
Москва, 125993, МАИ (НИУ), Волоколамское шоссе, 4*

Рассматривается рулонная технология получения электродного материала сверхъёмкой конденсаторной ячейки. Электродный материал является ключевым элементом суперконденсатора, определяющим его энергетические и эксплуатационные свойства. Противоречивость требований к электродному материалу: развитая удельная поверхность, высокая электропроводность, доступность пористой структуры смачиванию, химическая инертность к электролиту, механическая прочность, возможность интеграции с токоприёмником определяет наукоемкость технологического процесса его создания.

Thin film technology of covering formation on the surface of high porosity roll materials for condenser structures. V.V.Sleptsov, S.N.Kulikov, D.Y.Kukushkin, Wo Dyk Han, R.A. Tsirkov. The roll technology is viewed to obtain electrode material for supercondenser cell. Electrode material is the key material for a condenser because it determines its energy and functional properties. The requirements for the electrode material are controversial: big specific area, high conductivity, the accessibility of the porous structure to wetting, chemical inertness to electrolyte, mechanical strength, possibility to integrate with current collector.

Введение.

Известен закон Мура, согласно которому количество транзисторов, размещаемых на кристалле интегральной схемы, удваивается каждые 24 месяца, в то время как емкость питающих их батарей удваивается только каждые 10 лет.

В соответствии с этим законом, микроминиатюризация электроники привела к тому, что основной объем и массу устройства занимает источник питания, к которому предъявляются все возрастающие требования по длительности автономной работы, величине запасенной энергии, числу циклов перезарядки и, наконец, сроку службы, который должен равняться сроку службы самого электронного устройства. Таким образом, сегодня возникла необходимость резкого в 5-10 раз повышения энергетических характеристик источников тока, что может быть достигнуто созданием источников тока с удельными характеристиками $5,5 \text{ Вт} \times \text{ч} / \text{см}^3$ и выше.

Одним из приоритетных направлений, связанным с обеспечением электропитанием электронной аппаратуры, является создание сверхъёмких интеллектуальных источников тока (СИИТ), в состав которых входят накопители энергии, например, литиевые батареи, суперконденсаторы и микропроцессорная система управления.

Важнейшим элементом СИИТ являются суперконденсаторы или ионисторы.

Уступая химическим источникам тока по удельной энергии, суперконденсаторы значительно превосходят их по удельной мощности и стабильности зарядно-разрядных характеристик в широком температурном диапазоне. Кроме того, по количеству циклов заряд-разряд ионисторы уже сегодня более чем на порядок превосходят химические источники тока.

Поэтому разработка базовых технологий создания нового поколения источников электропитания на основе сверхъёмких конденсаторных структур является актуальной и своевременной задачей.

Кроме того, рулонная технология формирования тонкопленочных структур на поверхности пористой основы обеспечивает создание перспективных катализаторов, радиопоглощающих покрытий, фильтрующих материалов.

Настоящая публикация открывает цикл статей, посвященных созданию тонкопленочных структур на высокопористой поверхности.

В статье рассматриваются вопросы создания на основе углеродистой ткани – бусофита рулонной технологии изготовления электродного материала, накапливающего на

высокоразвитой поверхности электрическую энергию.

Обоснование электродных материалов.

Электродные материалы должны удовлетворять нескольким критериям: развитая удельная поверхность, высокая электропроводность, доступность пористой структуры смачиванию, химическая инертность к конструктивным материалам и др. Наиболее полно перечисленным требованиям удовлетворяют углеродные материалы различных модификаций.

Емкость конденсатора зависит в первую очередь от величины поверхности, которая у углеродных материалов может увеличиваться по сравнению с геометрической поверхностью в $10^3 \div 10^5$ раз.

В исследованиях, изложенных в данной статье, используется углеволокно бусофит Т-40, который серийно выпускается отечественной промышленностью и Белорусским объединением «Химволокно». Схожие результаты были получены и на углеродных материалах в виде тканей Бусофит Т-1, Бусофит - Т, Бусофит - ТМ-4.

Кроме высокоразвитой поверхности электродные материалы должны иметь низкое электрическое сопротивление, как вдоль слоя, так и поперек, так как высокая проводимость определяет такой параметр энергонакопительного элемента как внутреннее сопротивление источника, ограничивающее его токоотдачу.

Проведенные исследования показали, что наибольший вклад в этой цепи имеет сопротивление бусофита. При существующих соотношениях R_n и R_i установлено, что 25% энергии, накопленной в ячейке, расходуется на потери. Отсюда следует очевидная необходимость металлизации углеродного материала тем или иным способом [1-3].

Для снижения электрического сопротивления бусофита и создания конструкции электродного материала на его основе необходимо решить две задачи: во-первых нанести сплошной слой металла на поверхность бусофита, который будет являться токосъемником и снизит внутреннее сопротивление ячейки (R_i) за счет снижения величины R_T и во-вторых нанести слой металла на каждую ниточку бусофита, который с одной стороны понизит его электрическое сопротивление (за счет снижения R_6), а с другой стороны увеличит удельную поверхность.

Разработка технологии и оборудования вакуумной металлизации бусофита.

При нанесении металлических слоев на углеродный материал типа «Бусофит» решается несколько задач. Во-первых – это формирование токосъемных элементов, имеющих минимальное сопротивление контакта металлический слой- бусофит (R_k). Вторая задача – это снижение сопротивления на контакте между слоями бусофита, которые определяют емкость электролитической ячейки. В этом случае слой металла кроме низкого электрического сопротивления должен обладать высокой пористостью, что обеспечивает проникновение электролита между слоями бусофита и увеличивает общую пористость [4-5].

Технологический комплекс состоит из двух технологических циклов. Вакуумная технология нанесения, которая осуществляет первичный этап металлизации. Второй технологический цикл – это электроимпульсная технология синтеза нанокластеров металла в жидкой среде с последующим позиционированием их на поверхность пористых носителя.

В связи с тем, что пористые слои металла как правило формируются в условиях более низкого вакуума ($10^{-3} \div 8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), вакуумная рулонная установка должна обеспечивать рабочие режимы нанесения слоев в более широком диапазоне рабочих давлений ($8 \cdot 10^{-2} \div 10^{-4}$ мм рт.ст.).

Кроме того, для обеспечения производительности промышленного оборудования и снижения цены, необходимо иметь источники формирования потока атомов металла, работающие в этом вакуумном диапазоне с высокой производительностью.

При создании вакуумного оборудования разработана вакуумная система, обеспечивающая работу с рулонным материалом типа бусофит в диапазоне $8 \cdot 10^{-2} \div 10^{-4}$ мм рт.ст., разработаны источники формирования потока атомов металла, которые обеспечивают необходимую скорость охлаждения. Для данного случая были выбраны и апробированы магнетронные и дуговые источники, которые надежны и просты в эксплуатации и позволяют работать с широким диапазоном материалов [6].

На рис. 1 представлена вакуумная технологическая установка металлизации рулонных материалов.



Рис. 1. Установка вакуумной металлизации бусофита.

Проведенные испытания показали, что наибольшую химическую стойкость к полимерному электролиту имеет титан, поэтому он и был выбран в качестве материала для первичной металлизации.

В основе работы оборудования лежит способ вакуумного распыления титана с помощью магнетронных источников и конденсации его паров на углеродную тканевую ленты (Бусофит Т-40), перематываемую в вакуумной камере модуля над тремя зонами испарения.

Устройство перемотки (рис.2) углеродной тканевой ленты через рабочую зону обеспечивает получение одностороннего или двустороннего покрытия.

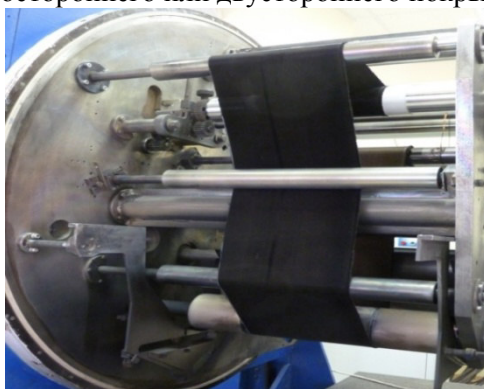


Рис. 2. Устройство перемотки рулонного материала.

При разработке технологии был выбран и применен метод ионно-плазменного распыления, а именно, магнетронная распылительная система (МРС) и метод дугового распыления. Магнетронное распыление обеспечивает хорошую адгезию осаждаемых слоев, возможность осаждения многослойных покрытий, большие размеры обрабатываемых образцов, отсутствие высоких температур на обрабатываемой поверхности, капельной составляющей и невысокую скорость распыления материала, что позволяет контролировать процесс роста пленки и получать широкий спектр толщин покрытия – от долей до единиц микрометра.

Вся эта конструкция помещается в рабочий объем вакуумной камеры и откачивается до высокого вакуума ($P_{\text{кам}} = 2 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.).

Процесс нанесения покрытия осуществляется в среде рабочего газа. Для получения на подложке пленок чистых металлов или их сплавов в качестве рабочего газа используются инертные газы, чаще всего – аргон. При этом отмечается, что стехиометрический состав сплавов металлов сохраняется, а вот структурный состав чаще всего отличается от исходного состава мишени.

На титановой мишени магнетрона толщиной 12 мм были сняты важные для технологических процессов зависимости:

1. Зависимость скорости нанесения от тока разряда;
2. Зависимость скорости нанесения от давления аргона.

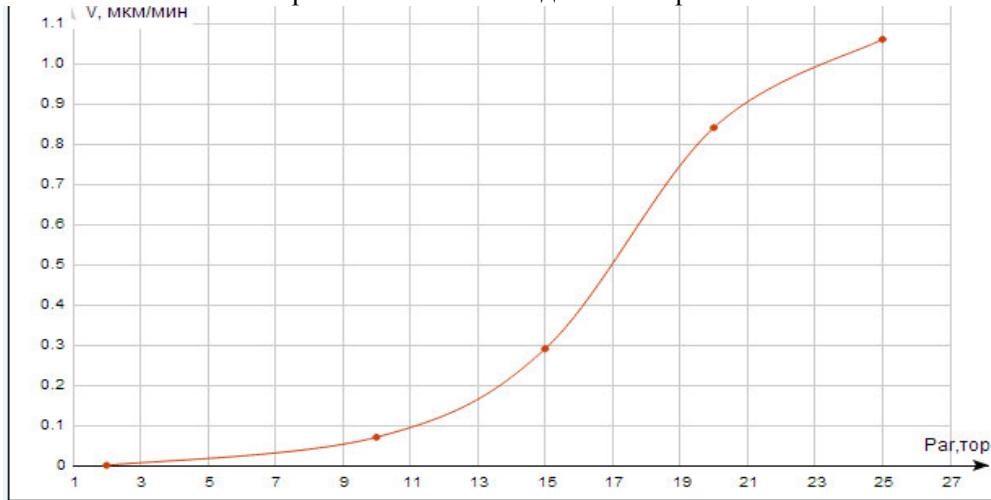


Рис. 3. Зависимость скорости нанесения титана от тока разряда при постоянном давлении аргона $P_{Ar}=2 \cdot 10^{-3}$ Торр.

В начале графика зависимости скорости нанесения титана от тока разряда (рисунок 3) наблюдается, что скорость нанесения не превышает 0,1 мкм/мин. На участке графика от 10 до 20 А скорость резко увеличивается от небольшого изменения тока. Только в диапазоне токов 20÷25 А наблюдается стабильная скорость нанесения. Она ограничивается предельными значениями параметров источника питания $U_{xx}=900$ В; $I_{кз}=30$ А.

На рис. 4 показана зависимость скорости нанесения титана от давления аргона при постоянном токе разряда $I_{раз}=25$ А.

На рисунке четко обозначилась область рабочих давлений аргона $1 \cdot 10^{-3}$ Торр < $P_{раб}$ < $5 \cdot 10^{-2}$ Торр.

В начале координат предел по давлению ограничивается неустойчивой работой магнетрона. Плазма загорается при давлении $P=8 \cdot 10^{-4}$ Торр и до давления $P=1,2 \cdot 10^{-3}$ Торр плазма мерцает, идут постоянные пробои и часто гаснет, т.е. работает неустойчиво. При более высоком давлении $P_{раб} > 5 \cdot 10^{-3}$ Торр плазма устойчиво горит, но резко падает скорость нанесения и стремится к нулю уже при давлении $P_{раб} \leq 5 \cdot 10^{-1}$ Торр.

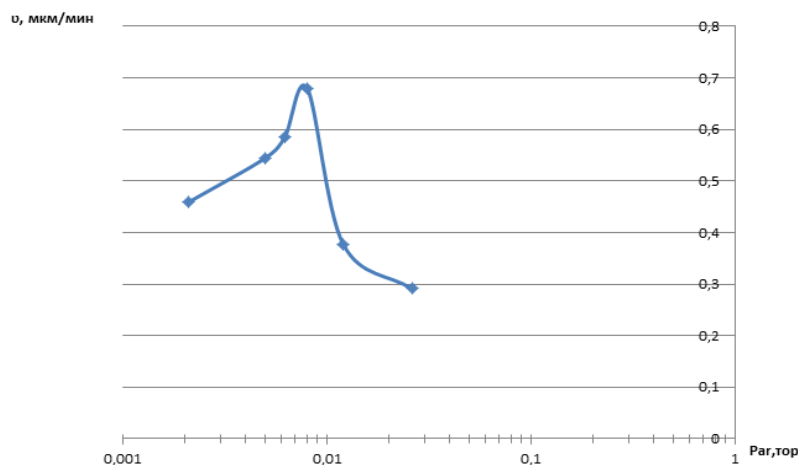


Рис. 4. Зависимость скорости нанесения титана от давления аргона при постоянном токе разряда $I_{раз}=25$ А.

Максимальная скорость нанесения находится в пределах давлений аргона $5 \cdot 10^{-3}$ торр $< P_{\text{раб}} < 9 \cdot 10^{-3}$ Торр. Экстремальные значения скорости нанесения титана достигают более 1 мкм/мин при движении подложки.

Магнетроном наносится покрытие чистого титана на подложку из бусофита.

Рулонный материал бусофит устанавливается между валками перемоточного механизма.

Закрывается фланец рабочей камеры и производится откачка до предельного вакуума $P_{\text{кам}} = 3 \div 5 \cdot 10^{-5}$ Торр.

Подается вода охлаждения элементов установки.

Устанавливается рабочее давление аргона $P_{\text{Ar}} = 2 \div 8 \cdot 10^{-3}$ Торр.

Включается магнетрон для отбивки мишени магнетрона на заслонку ($\tau = 10$ мин).

Включается перемоточный механизм, отводится заслонка и включается секундомер.

Режим работы магнетрона: $U_{\text{раз}} = 450$ В; $I_{\text{раз}} = 22$ А; $P_{\text{Ar}} = 6 \cdot 10^{-3}$ Торр.

Нанесение пленки титана продолжается в течении $\tau = 1 \div 30$ мин в зависимости от требования по технологии удельного поверхностного сопротивления ρ_{\square} на бусофите.

Скорость нанесения пленки титана составляет $v = 0,4 \div 1,0$ мкм/мин в зависимости от выработки глубины канавки на мишени. Чем глубже канавка, тем меньше скорость нанесения.

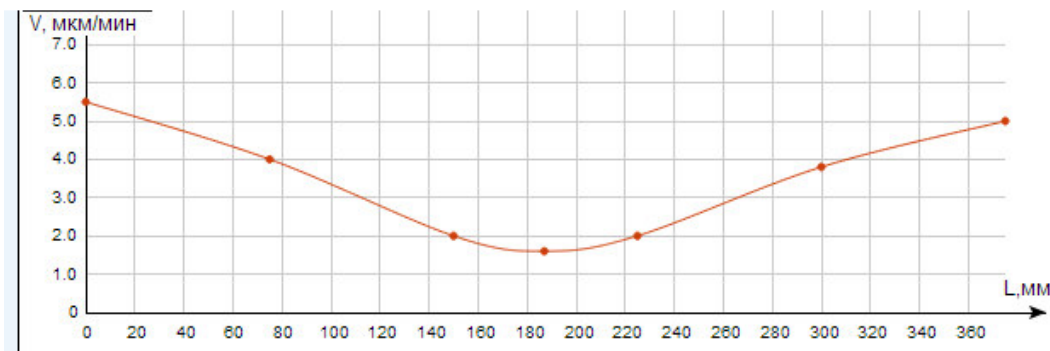


Рис. 5. График распределения скорости нанесения титана вдоль длины дугового источника.

Скорость нанесения на торцах в три раза выше, чем скорость в средней части. Это связано с неравномерностью распределения магнитного поля. Это, конечно, существенный недостаток, но главное в том, что настоящая конструкция дугового источника устойчиво работает и перед разработчиками открывается поле деятельности по оптимизации конструкции.

Нанесение наночастиц металлов на поверхность сверхпористого материала методом электрофореза.

Одним из перспективных направлений является технология осаждения нанокластеров металлов на поверхность пористых материалов методом электрофореза [7].

Как известно, частицы нанометрового размера обладают рядом уникальных свойств. Они несут положительный заряд, а их электрофизические и физико-химические свойства определяются размерами нанокластера. Поэтому основной задачей является получение частиц металла с заданным размерным диапазоном (обычно 2-10 нм) и последующее позиционирование их в поровое пространство методом электрофореза. При этом наночастицы должны иметь равномерное распределение по поверхности и узкое распределение по размеру.

Все гидрозолы получались методом импульсного электрического разряда между электродами, изготовленными из соответствующего металла, погруженными в дистиллированную воду. Так как в процессе формирования кластеров принимают участие только материалы коллоидного раствора – металл и растворитель, это означает отсутствие примеси исходных реагентов и продуктов реакции, что в свою очередь позволяет получать особо чистые материалы [8,9]. Принципиальная установка показана на рисунке 6.

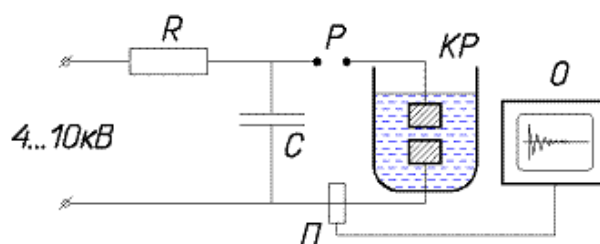


Рис. 6. Принципиальная схема установки синтеза наночастиц металлов
С – высоковольтный конденсатор 15 кВ, Р – разрядник, П – пояс Роговского,
О – осциллограф, КР – камера разрядная.

Дуга постоянного тока не рассматривается, т.к. в этом случае невозможна необходимая регулировка режимов. Импульсный режим позволяет более точно регулировать параметры разряда и получить заданное качество коллоидного раствора.

Токи разряда в импульсах достигают значений $1 \div 2$ кА. При этом температура в дуге достигает $(20 \div 30) \cdot 10^3$ К. Высокая температура катодного пятна обеспечивает переход части электрода из твердой в жидкую фазу, которая частично испаряется, а частично выбрасывается ударной волной расширяющейся парогазовой смеси и испаряется в горячей зоне разряда. Паровая компонента, продолжая расширяться, охлаждается с образованием зародышей докритического, а затем критического размера, которые стабилизируются (в смысле распада-роста) образуют НЧ сферической формы.

Таким образом, мы получаем коллоидные растворы металлов с заданным размерным диапазоном для последующего позиционирования их в поровое пространство. На рисунке 7 показана принципиальная схема установки для нанесения наночастиц металлов на поверхность пористого материала методом электрофореза.

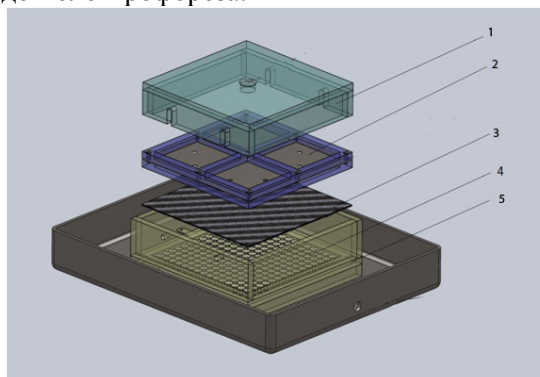


Рис. 7. Установка для нанесения наночастиц металлов, где
1-верхняя прижимная крышка, 2-металлический электрод, закрепленный в рамку из оргстекла,
3-углеродная ткань, 4-основание, 5-нижний электрод.

Углеродный материал (3) помещается между электродами (2 и 5) и выполняет функцию катода. Установка заполняется коллоидным раствором и подключается потенциал к электродам. Коллоидные частицы имеют заряд, поэтому они могут двигаться в электрическом поле. Достигая электрода, частицы теряют заряд и слипаются — коллоидный раствор коагулирует на поверхности материала.

Система перематки УРМЭ-1 (см. рис. 8) обеспечивает нанесение на рулонные материалы, обеспечивая высокую производительность и низкую себестоимость продукта.

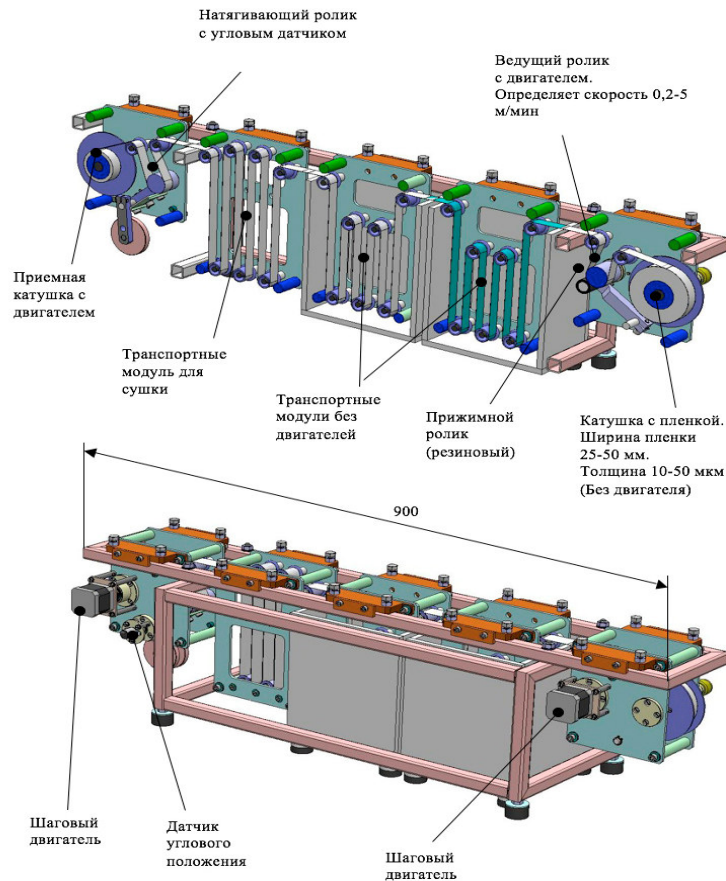


Рис. 8. Система переметки УРМЭ-1.

Система управления установкой УРМЭ-1 предназначена для протяжки плёнки с заданной постоянной скоростью и натяжением, измерением и отображением уровней сигнала с двух аналоговых датчиков от 1 до 10В и управления 3-мя исполнительными устройствами.

Система управления установкой УРМЭ-1, представленной на рис. 9, состоит из двух шаговых двигателей, датчика натяжения, блока реле, блока подключения аналоговых датчиков, микропроцессора с пультом ручного управления, а также персонального компьютера.

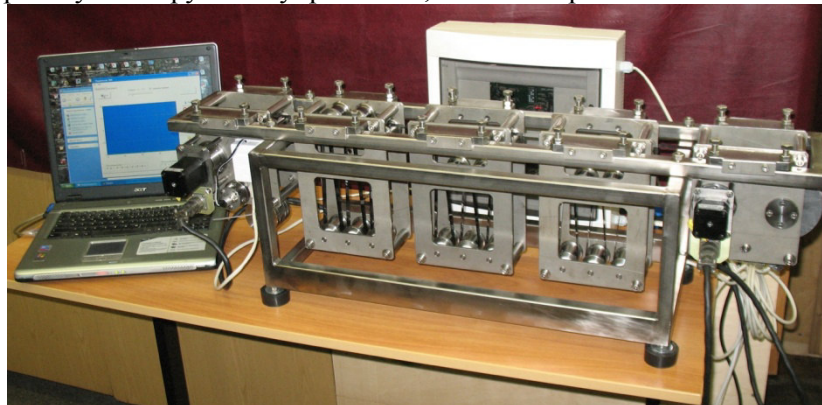


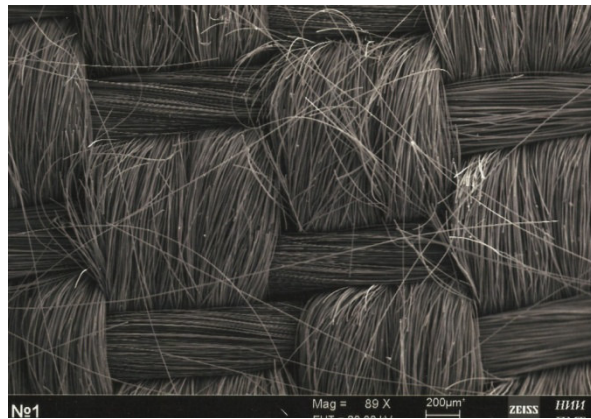
Рис. 9. Система управления установкой УРМЭ-1.

Полученные результаты.

На рис. 10 представлены фотосъемки исходного материала бусофит без покрытия, а на рис. 11 - фотографии и электронные снимки с нанесенным слоем металла на поверхность бусофита. Слой металла выполняет функцию токосъемника.



а)

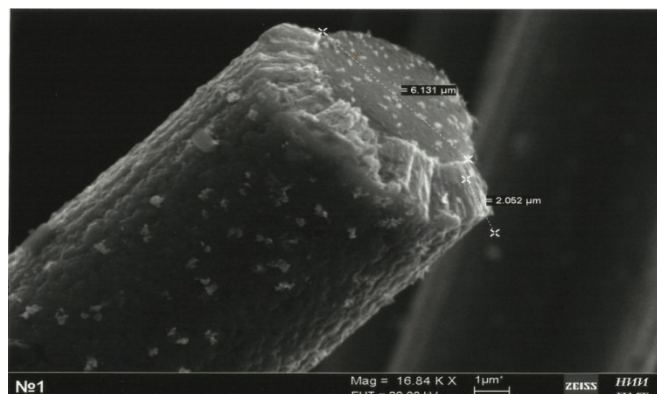


б)

Рис. 10. Фотография исходного бусофита без покрытия
а) обычное фото; б) снимок с электронного микроскопа.



а)



б)

Рис. 11. Фотография бусофита с нанесенным слоем металла:
а) обычное фото; б) снимок с электронного микроскопа.

На рис. 11 (б) отчетливо видна отдельно взятая нить бусофита с нанесенным слоем титана. На снимке указаны толщины нити и слоя металла.

Нанесение слоя металла на бусофит приводит к снижению внутреннего сопротивления R_i (ESR) и увеличению емкости электролитической ячейки. Вторая, существенно более сложная технологическая задача - нанесение слоя металла на каждую ниточку, решается за счет интеграции вакуумных технологий металлизации с электроимпульсными технологиями формирования нанокластеров в жидкой среде. При этом на осаждаемой поверхности выращивается пленка, имеющая столбчатую структуру с сильно развитой поверхностью. На рис. 12 представлены снимки, полученные с помощью электронно-лучевого микроскопа.

Никель осаждается на бусофит тонким слоем, а серебро на поверхности бусофита и на поверхности титана формируется в виде наночастиц и кристаллитов.

На рисунке 12 отчетливо видна столбчатая структура пленки Ti. Видно, что удается получить пористый титан на отдельно взятой нити бусофита (рис. 12 а). На рис. 12 (б) показано, что при совместном осаждении титана в вакууме и серебра из нанокластеров электрофорезом протекают два процесса.

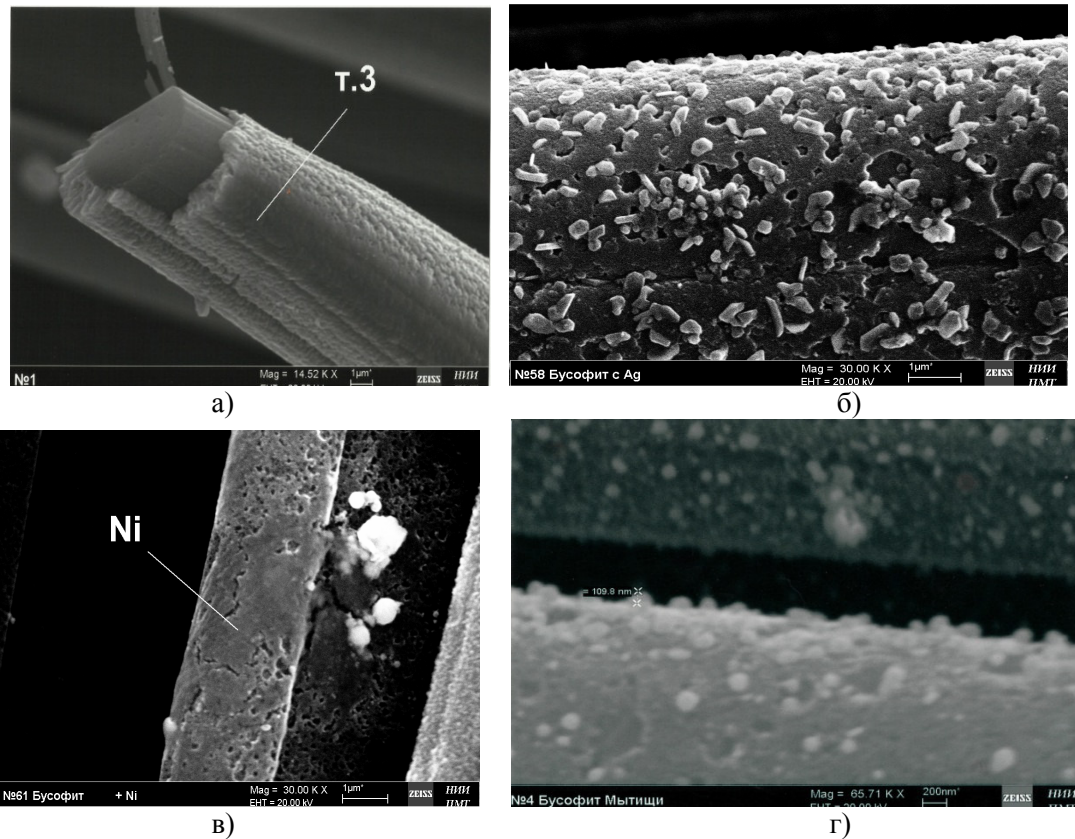


Рис. 12. Металлизация нити бусофита:
а) отдельно взятая нить бусофита с нанесенным слоем металла; б) модифицированная нанокластерами серебра нить бусофита; в, г) осажденные нанокластеры никеля на пористом углеродном материале.

В связи с тем, что в исходном гидрозоле серебра обнаружены две фракции, с размерами 5-10 нм и 50-100 нм (рис. 13), было сделано предположение, что тонкопленочные покрытия получаются из частиц с размерами в 5-10 нм, а наночастицы осаждаются из второй фракции.

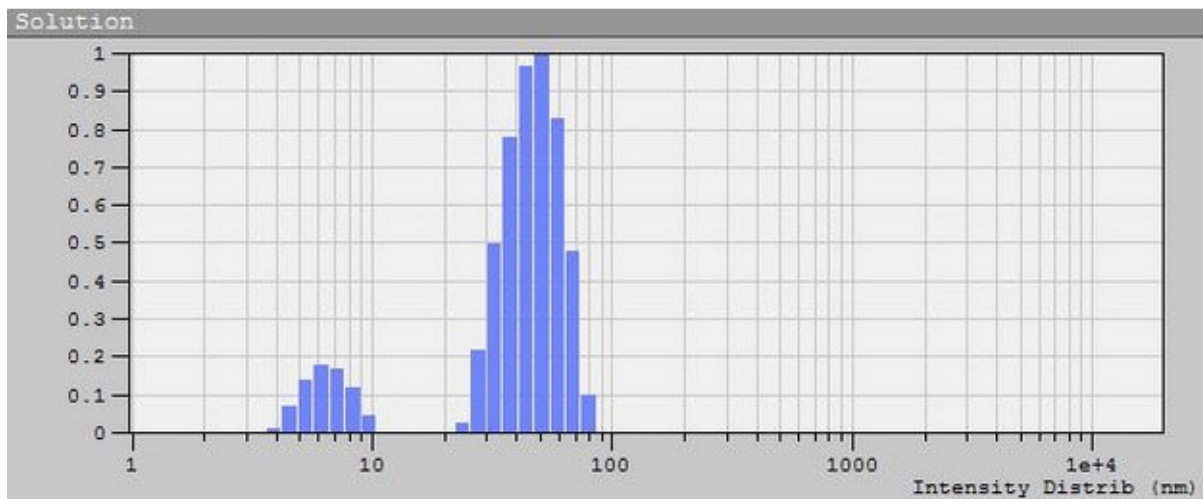


Рис. 13. Определение размеров наночастиц в гидрозоле методом динамического рассеивания света.

Для подтверждения этой гипотезы провели осаждение из коллоидного раствора никеля, в котором исходные размеры в основном лежат в диапазоне 2-5 нм (рис. 14). Видно, что в этом случае рост идет в виде тонкопленочного покрытия.

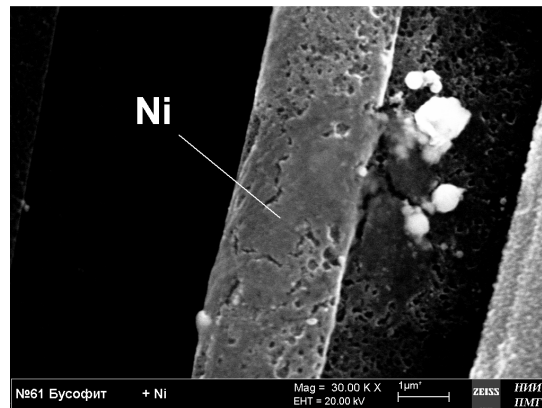


Рис. 14. Модифицированная нанокластерами никеля нить бусофита.

Проведенные испытания показали, что удельная емкость накопителей с напыленной пленкой Ti, TiN возросла с 2 Ф/см^2 до $4 - 4,5 \text{ Ф/см}^2$, а внутреннее сопротивление R снижалось с 2 Ом до 0,2 Ом.

Сборка конденсаторной ячейки

Электрическая емкость и рабочее напряжение определяют энерго-накопительные возможности электролитической ячейки, которые в первую очередь, определяются конструкцией электродных материалов и свойствами электролита.

Конструкция конденсаторной ячейки приведена на рис. 15.

Основными элементами конструкции СИИТ являются электродные материалы, которые имеют функцию накопления электрической энергии на высокоразвитой поверхности и за счет токосъемных элементов передачу этой энергии на нагрузку. Поэтому первой задачей конструирования СИИТ является выбор конструкции и технологии изготовления электродных материалов.

Вторым основополагающим элементом является электролит, обеспечивающий формирование двойного электрического слоя на высокоразвитой поверхности электродных материалов и перенос носителей электрического заряда внутри электролитической ячейки. Кроме состава электролита и технологии его изготовления параметры конденсаторной ячейки во многом определяются технологией пропитки электролитом электродных материалов, которая обеспечит максимальное использование высокоразвитой поверхности электродных материалов.

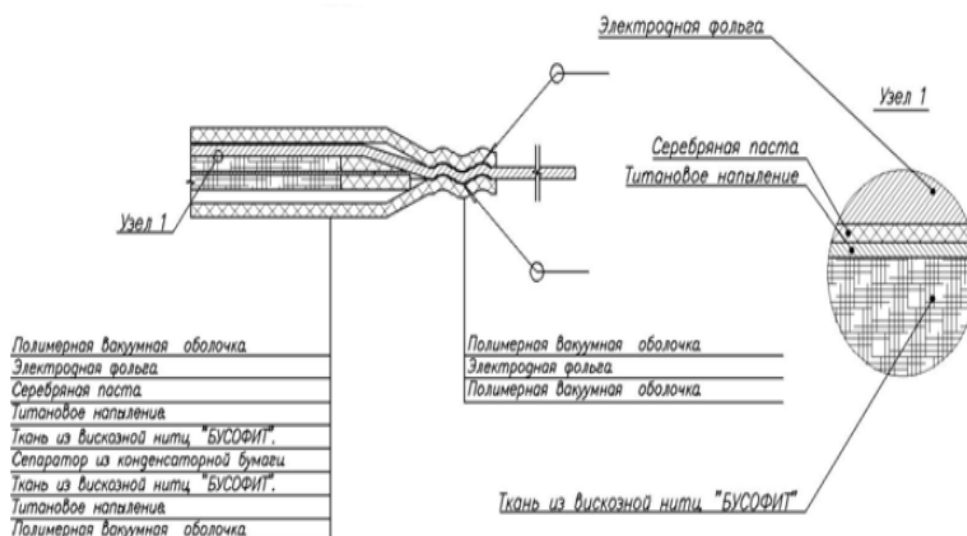


Рис. 15. Конструкция конденсаторной ячейки.

Свойства электролита, входящего в состав СИИТ, во многом определяют как технические параметры, так и эксплуатационные характеристики источника тока.

Важнейшими свойствами электролита для применения в накопителях энергии являются ионная проводимость, жизнеспособность, вязкость. Особенно свойство жизнеспособности электролита важно при пропитке больших пакетов элементов накопителей энергии.

Третьим элементом СИИТ является корпус и электрические контакты, обеспечивающие его коммутацию с другими функциональными узлами радиоэлектронной аппаратуры, включая систему управления СИИТ, которая выполняет функцию мониторинга и оптимизации его функционирования.

В качестве материалов токоотводов могут быть использованы: Al-фольга, Al-фольга с напылённым слоем TiN, металлическая ткань из нержавеющей стали, напылённый титан с последующей обработкой.

Технология сборки базовой ячейки определяется использованием перспективного полимерного корпуса, который хорошо зарекомендовал себя при создании литиевых батарей. Поэтому основные технологические операции сборки это запайка и герметизация полимерного корпуса, сборка пакетов из электродных материалов и вакуумная герметизация собранных пакетов в вакууме. Вакуумная герметизация обеспечивает не только высокое качество соединения сборочных единиц, но и экологическую безопасность конденсаторной ячейки. При вакуумной герметизации составляющие электролита не попадают в окружающую среду и изделие в целом является экологически безопасным.

Необходимо осуществить сжатие слоев бусофита и токоотводов с усилием не менее $1 - 2 \frac{кг}{см^2}$, что обеспечивает надежный электрический контакт между слоями.

Конструкция электролитической ячейки состоит из двух токоотводящих электродов и двух накопительных электродов на основе бусофита и в качестве конструктивных элементов основными являются:

- конструкция и материал токоотводов
- конструкция и материал накопительного электрода на основе бусофита
- итоговая конструкция элементарной электролитической ячейки

В качестве токоотводов использовались накладные токоотводы из титановой фольги, в последствии – из титановой фольги с напылением нитрида титана, а в качестве материала накопительного электрода применяли металлизированный бусофит 40.



Рис. 16. Опытный образец комбинированного СИИТ.

1. $E = 10 - 15$ (Вт·час)/кг - в производстве
2. $E = 15 - 30$ (Вт·час)/кг - в лаборатории
3. Показано, что фактор поверхности (S) реализован не менее чем на 50% $C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}$
4. В электролитической ячейке получено $U = 3,0В$

Заключение

1. В результате проведенных исследований и разработок создана рулонная технологий изготовления электродных материалов, интегрируемых с токоприемниками. Суть интеграции состоит в том, что токоприемник наносится на рулонный углеродный материал в виде слоя металла в вакууме, что обеспечивает снижение внутреннего сопротивления электролитической ячейки и снижение массогабаритных характеристик в сравнении с накладными токоприемниками, которые традиционно используются при производстве ионисторов по порошковой технологии.

2. Важной составляющей технологии является электроимпульсная обработка исходного бусофита в жидкой среде, содержащей нанокластеры металла. Эта обработка обеспечивает принципиальную возможность формирования покрытия на всей поверхности высокопористого материала, что снижает электрическое сопротивление и стабилизирует параметры электродного материала.

3. Показано, что теоретический предел энергоемкости ХИТ и конденсаторных структур имеет соизмеримые величины.

Этот результат позволяет говорить об актуальности разработки базовой конструкции и технологии производства унифицированного электродного материала.

4. Показано, что комплекс вакуумной и электроимпульсной технологии металлизации позволяет покрывать суперпористый материал без снижения его исходной пористости.

5. Изготовленные образцы свидетельствуют о получении низкого внутреннего сопротивления ESR не выше 0,04 Ом, и удельной емкости $3-4 \frac{\Phi}{\text{см}^2}$.

6. Полученные результаты позволяют сделать заключение, что углеродный материал типа «Бусофит» является перспективным электродным материалом для ХИТ и конденсаторных структур.

Литература

1. Sleptsov V.V., Elinson V.M., Baranov A.M., Tereshin S.A. Optical and Electrical properties of quantum-dimensional Multilayer Structures Based on Carbon Films. Wide Band Gap Electronic Materials NATO ASI Series. 3 High Technology, 1995, 1, P. 257-264.
2. Sleptsov V.V., Kyzin A.A., Baranov A.M., Elinson V.M. Optical absorption in -C:H multilayer periodic structures, Diamond and Related Materials, 1992, 1, P. 570-571.
3. Sleptsov V.V., Kyzin A.A., Baranov A.M., Elinson V.M. Electrical and optical properties of carbon films. In Book "Physics and Technology of Diamond Materials", Poland Publishers, Moscow, 1994, p.80-87.
4. В.В. Слепцов, И.И. Диесперова, А.А. Бизюков, С.Н. Дмитриев. Физико-химические аспекты формирования нанокompозитных структур. Ч.1. Микросистемная техника. №1, 2002, с. 16-27.
5. В.В. Слепцов, М. Данцигер. Наноструктура это новое качество. Наука в России, №2, 2005, с.55-59
6. В.В. Слепцов, И.И. Диесперова, А.А. Бизюков, С.Н. Дмитриев. Физико-химические аспекты формирования нанокompозитных структур. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Сборник статей под редакцией д.т.н. проф. Мальцева. Техносфера, Москва, 2005, с.138-146.
7. Голубев В.Н., Слепцов В.В., Тянгинский А.Ю. Способ приготовления гидрозоль. Патент РФ №2381829, заявка №2009141995 от 16.11.09.
8. Д.Ю.Кукушкин, Н.Н.Остроухов, А.Ю.Тянгинский, М.В.Церулев. Беспримесные гидрозоль металлов: концентрация одиночных гидратированных атомов металлов и формирование эпитаксиальных структур на поверхности кристаллов. ФХОМ, 2014, №3, с.85-92.
9. Остроухов Н.Н., Тянгинский А.Ю., Слепцов В.В., Церулев М.В. Электроразрядная технология получения, диагностики и биологическое применение гидрозоль металлов с частицами нанометрового размера. ФХОМ, 2013, №1, с.77-82.