

原子层沉积技术原理及在航天领域的应用现状

高恒蛟 熊玉卿* 张文台 张凯锋 曹生珠 成功
(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室 兰州 730010)

The Characteristics of Atomic Layer Deposition Technology and its Application Status in Aerospace Field

GAO Hengjiao, XIONG Yuqing*, ZHANG Wentai, ZHANG Kaifeng, CAO Shengzhu, CHENG Gong
(Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730010, China)

Abstract Atomic layer deposition (ALD) is a kind of coating preparation technology with high precision that can realize the coating growth at the level of atomic thickness. ALD has great advantages in the coating thickness controlling, coating uniformity, coverage degree of complex structures, etc., and is considered as a very effective preparation method of high-density coatings. In this paper, the characteristics, key technical problems, and the latest developments of ALD technology in the aerospace-related fields are reviewed. Aiming at the two key technologies of determination of reaction window temperature and the improvement of the deposition rate of ALD technology, the technical path of the theoretical research method based on the first principles and the space atomic layer deposition technology (SALD) are proposed, respectively, which provide ideas for the further development and application of ALD technology in the aerospace field.

Keywords Atomic layer deposition, Coating thickness, High density, Temperature window, Deposition rate

摘要 原子层沉积(ALD)是一种高精度涂层制备的技术,薄膜膜厚可以实现原子水平的生长。该技术在薄膜厚度的控制、膜厚均匀性、复杂形状构件的覆盖程度等方面具有很大的优势,被认为是制备高致密度涂层非常有效的方法。本文通过对原子层沉积技术特征、关键技术问题和原子层沉积技术在航天相关领域应用的最新动态进行综述。针对原子层沉积技术反应温度窗口的确定和提高沉积速率两项关键技术,提出分别采用基于第一性原理的理论研究方法和空间原子层沉积技术(SALD)的技术路径,为原子层沉积技术在航天领域进一步发展和应用方向提供思路。

关键词 原子层沉积 涂层厚度 高致密度 温度窗口 沉积速率

中图分类号:TB43 文献标识码:A doi:10.13922/j.cnki.cjvst.202111012

原子层沉积技术(Atomic Layer Deposition, ALD)也称原子层外延技术,最早是在上世纪70年代由芬兰科学家提出、发展和完善的,并应用于多晶荧光材料及非晶 Al_2O_3 薄膜的研制。1985年开始,业界开始关注和重视外延生长II-V族和III-VI族化合物的应用,然而受其表面化学反应较为复杂所限,并未获得实质性的研究突破。另外,由于ALD技术自身生长特点,表面反应速率很低,相比于其他薄膜制备技术,沉积相等厚度的薄膜耗时更长,严重限制了该技术在工程中的应用。直至90

年代中期,随着半导体技术迅速发展,人们对ALD的研究越来越广泛^[1-3]。如今,集成电路的发展趋势是超高集成度、纳米量级尺寸,逐步解决了ALD沉积缓慢的问题,其应用得到了快速推广,在电子器件、高温抗氧化涂层、原子氧防护涂层等航天领域的应用前景极为广阔。本文拟从原子层沉积技术的特点、关键技术和在航天领域的应用现状进行综述,为该技术的推广应用提供思路。

1 原子层沉积技术特点

原子层沉积并不是一个连续的过程,它是将不

同的反应物分别以气相脉冲形式交替通入到反应室中进行化学反应,经过数个反应周期可以得到特定厚度的薄膜。一个完整周期的ALD工艺通常包括下列五个步骤^[4-5]:

(1)反应前驱体(如 $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 等)经过加热成为气态后通过载气输运到反应室中;(2)前驱体在基材表面活性位置化学吸附,如图1中的第1步所示,其中绿色原子表示前驱体中的中心金属元素(如Ir, Al等),连接的L表示前驱体的活性基团(如 $-\text{acac}$, $-\text{CH}_3$ 等);(3)经过一段时间后,通过惰性气体将剩余的以气相状态或者吸附于反应室表壁的前驱体带出反应室,此时形成了新的饱和和活性表面,如图1中的第2步;(4)将反应气体(如 O_2 , NH_3 , 水蒸气等)输运到反应室中,与第2步中形成的活性表面的L活性基团发生吸附或者化学反应,如图1中第3步所示,其中蓝色原子表示反应气体;(5)最后通入惰性气体带走多余的气相反应物质,最终形成新的固体薄膜,如图1中的第4步所示。如此经过N个周期的循环沉积,可以得到预定厚度的薄膜。

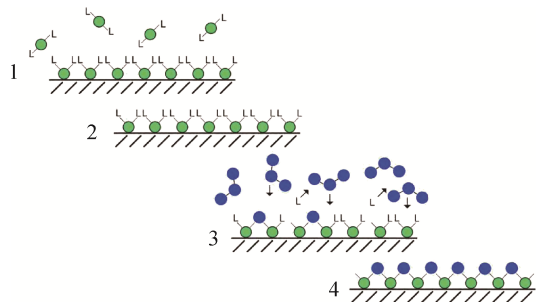


图1 原子层沉积反应过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of atomic layer deposition reaction process

原子层沉积技术较传统沉积技术在薄膜厚度的均匀性、复杂形状构件的覆盖程度等诸多方面具有显著优势^[6]。一是薄膜台阶覆盖率、大面积厚度的均匀性极佳。二是理论上每一个循环周期只沉积一个单原子层厚度,涂层的厚度仅由沉积的循环次数所决定。三是反应前驱物以交替气体脉冲的形式通入反应室,可以精确控制成分,有效避免有害颗粒物的产生。另外,ALD工艺所制备的涂层无针孔,具有很高的致密度^[7]。ALD沉积技术与其他沉积技术的比较如表1所示。

原子层沉积技术的优势主要是由ALD表面反

表1 ALD技术与其他沉积技术特点比较

Tab.1 Comparison of ALD technology with other deposition technology

	ALD	PVD	CVD	Sputter
沉积原理	自限制反应	电子束蒸发	气相反应	溅射
沉积过程	层状生长	形核长大	形核长大	形核长大
台阶覆盖率	优秀	一般	好	一般
沉积速率	慢	快	快	快
沉积温度	低	中	高	低
真空度	低	高	低	低
涂层均匀性	优秀	一般	较好	一般
界面品质	优秀	好	好	一般
厚度控制	沉积周期	沉积时间	沉积时间	沉积时间
成分	杂质少	无杂质	易含杂质	无杂质
工业应用	好	优秀	好	好

应的互补性和自限制性两个最基本特征决定的^[8-9]。互补性是维持沉积过程的关键,两种反应前驱体分别以气体脉冲的形式交替进入反应室,第一种前驱体首先与基材表面发生化学吸附,新的表面形成,然后通入惰性气体,带走未参与反应的前驱体及反应副产物;第二种前驱体通入后与之前形成的新表面上的活性基团发生化学反应,然后再通入气体带走未反应的前驱体及副产物。原子层沉积技术镀膜过程是由表面反应驱动的,对于表面反应来说,首先第一步就是反应前驱体或者反应气体在相应表面的吸附过程。原子层沉积技术的自限制性指的是反应物前驱体或者反应气体能够在基底材料表面快速形成稳定的化学吸附层,由于该吸附层不会继续与目前的前驱体继续进行化学反应,因此反应会自动停止并形成需要的原子层;直到第二种前驱体或者反应气体通入,才会进行第二步的自限制化学反应。自限制性保证了新的表面上吸附的活性基团在数量上都一定的,因此在每一个脉冲周期阶段,反应消耗的前驱体或者反应气体的量也是一定的,并且刚好能饱和覆盖基底表面。

2 原子层沉积关键技术

2.1 反应温度窗口的确定

原子层沉积反应温度窗口是指反应前驱体在反应室分解沉积的温度范围,对成膜质量和沉积速率会产生直接的影响,薄膜生长速率与温度窗口的关系变化如图2所示,温度窗口为 T_1-T_2 。当沉积温度 $T < T_1$ 时,表面发生化学反应释放的能量低于反应势垒,在这种情况下会发生两种情况:第一种为

反应温度在 T_1 附近时,前驱体在基底表面吸附饱和或者吸附过程不稳定,这样引起表面反应过程不完全,表观的反应速率明显小于理论反应速率。第二种情况为反应温度低于 T_1 较远时,通入反应室的气态前驱体在腔体输运过程中会发生冷凝现象,在腔体或者基底表面粘附,并不会发生原子层沉积原理的薄膜生长,这样会使薄膜质量和反应速率大大降低,成膜均匀度也会降低、成彩虹状。此外,低温时前驱体还会在管路中凝结堆积,导致前驱体输运管路的堵塞,增加设备清理的成本,严重的时候还需更换管路。当温度 $T > T_2$ 时,也会存在两种可能的情况:当温度在 T_2 附近时,随着温度的升高,会引起基底吸附的前驱体发生解吸附过程,基底表面饱和和吸附状态转变为不饱和状态,导致参与表面反应的气态前驱体的量减少,表观的反应速率减小。第二种情况为反应温度远高于 T_2 时,超过了前驱体的分解温度,输运的反应前驱体还未到达基底表面就会热分解,发生了类似化学气相沉积(CVD)的反应,引起反应速率显著增大。同时,温度过高还会影响沉积的薄膜与基底间的结合力,严重的情况下会导致沉积在基底上的薄膜脱离。所以,温度窗口是影响基底上薄膜沉积的关键因素,对于 ALD 而言温度窗口一般在 100°C – 450°C 范围内^[10]。

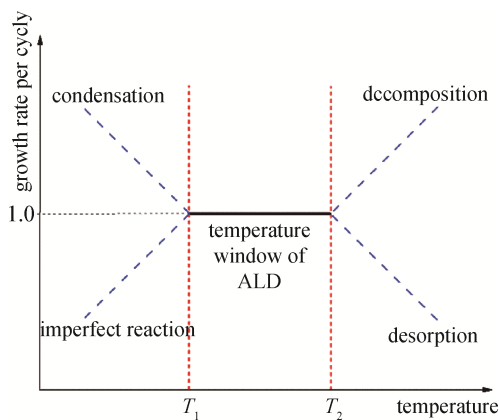


图2 原子层沉积反应的适宜温度区间示意图

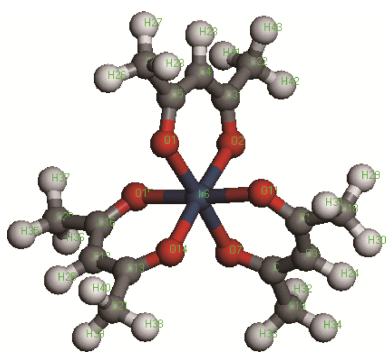
Fig.2 Schematic diagram of the suitable temperature range of atomic layer deposition reaction

目前通常以实验方法确定原子层沉积反应温度窗口,这样的研究方法包含了制备、工艺参数优化、测试和评价等阶段,无疑会使延长时间、增大研究成本。针对该关键技术面临的难题,作者依据原子层沉积技术特点,前驱体在输运和吸附过程中不会发生热裂解反应,因此在此温度下前驱体分子的

能量是可以收敛的。一旦温度超过热解温度,前驱体就会提前发生裂解,发生的就是类化学气相沉积反应,对应的前驱体能量也就不会收敛。基于此原理,作者认为ALD沉积涂层过程中反应窗口温度主要是由所选择的前驱体的性质决定的。为了验证该观点,所在的课题组借助第一性原理计算方法,在设定的温度区间内(250°C – 400°C)取不同的温度对原子层沉积铱涂层的前驱体三乙酰丙酮铱($\text{Ir}(\text{acac})_3$)进行动力学的模拟,分子结构如图3所示(图中深蓝色,红色,深灰色和浅灰色小球分别为铱原子,氧原子,碳原子和氢原子),在模拟过程中就会得到前驱体对应能量的波动曲线图,截取曲线图中的最高点和最低点之间的能量差即为该前驱体的能量震荡区间的变化范围^[11]。在不同的温度下模拟都会有特定的能量震荡曲线,如果在该温度区间内是收敛的,说明在该温度下可以发生原子层沉积技术涉及的表面反应。如果在对应的温度下不收敛,对应的能量曲线变化特征就是就模拟过程中某个时间点能量曲线突然急剧突变引起能量变化的不收敛,这种情况说明前驱体已经提前于表面反应发生了热裂解反应,对应的镀膜机理就是类化学气相沉积技术。基于此原理,在该研究中选择的温度点分别为 250°C 、 300°C 、 350°C 和 400°C ,结果显示,在 250°C 、 300°C 和 350°C 下 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 的能量均是收敛的,而当温度为 400°C 时,在模拟过程中能量发生了突变急剧增至无限大,使得模拟过程不收敛而提前终止,这说明此温度条件下是不能通过 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 前驱体进行原子层沉积制备铱涂层的。作者将此方法用于确定原子层沉积技术制备铱涂层的实验验证,按照理论研究结论,沉积温度设定为 300°C ,选择前驱体和反应气体为 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 和 O_2 ^[12]。测试结论与文献[13]中的结果是保持一致的,说明采用该理论方法确定原子层沉积反应窗口温度的方案是可行的。

2.2 高速率ALD沉积

ALD的最大劣势是沉积速率太低,成为量产时程上最大的障碍,也是ALD进一步发展的瓶颈。理论上,通常一个循环所沉积的厚度只能是单个原子层,沉积速率区间一般为 100 – 300 nm/h。但是实验证明,一般ALD的沉积厚度区间仅是一个原子层的 15% – 50% ,且沉积速率远低于理论上ALD单原子层膜的生长速率。研究证明,导致原子层沉积生长速率低的原因较多,经归纳主要包括三个方面:

图3 Ir(acac)₃分子结构Fig.3 Structure of Ir(acac)₃ molecule

(1)工艺条件原因:主要是前驱体进气时间和生长温度两个因素,其中生长温度是核心因素,原因在于适宜的温度窗口可以保障ALD的沉积过程,若温度太低,会导致前驱体的活性显著降低,若温度太高,会导致前驱体及沉积的材料快速分解,最终将影响沉积周期和薄膜厚度;

(2)原子层沉积生长模式原因:薄膜生长模式有层状生长、层状-岛状生长和岛状生长。理论上和实验研究结果表明ALD是按照非均匀形核产生岛状生长模式沉积的^[14]。一般情况下小岛结合成片状的过程需要薄膜生长数十纳米后结束,在这个过程中通常会存在表面自由能变化和晶格失配的情况,这样就会导致形成的薄膜内部存在很多的晶界,呈现多晶的结构形态;

(3)前驱体的空间位阻效应:因前驱体空间体积较大,导致掩蔽了部分表面反应活性位点,如图4所示。这种情况会使得ALD沉积时出现伪饱和吸附反应状态,进而使得ALD生长速率减慢,并且无法符合ALD逐层吸附原理,导致ALD反应是按岛状生长机制进行,每个沉积周期薄膜厚度并不是理论上单原子层厚度^[15-16]。

近年,人们不断深入研究ALD生长机制,在生

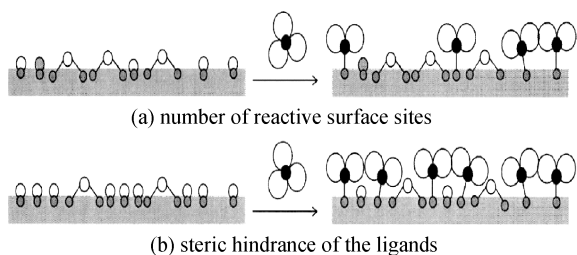


图4 前驱体空间位阻效应对薄膜生长速率影响的示意图^[17]
Fig.4 Effect of steric hindrance of precursor on the growth rate of thin films^[17]

长速率的调节方面取得了长足的进步和改善,主要有基底表面预处理技术、等离子体增强原子层沉积技术等改进手段^[18]。影响ALD生长速率的因素很多,科学家就该课题开展了很多研究。目前关于该难题的研究虽然取得了一些成绩,但仍有具有较大的提升空间。

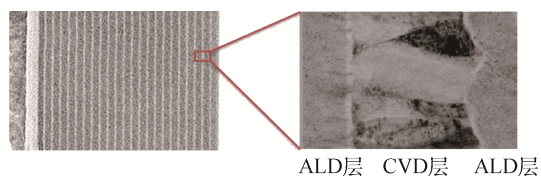
ALD技术最大劣势是沉积速率太低,成为量产目标的最大障碍,也是ALD实现进一步发展和应用的瓶颈。传统的ALD技术是将前驱体和反应气体以脉冲形式依次交替地输运至反应室,这样会需要花费较长的时间用于惰性气体的清洗过程,影响沉积效率和生产能力。针对原子层沉积技术速率慢的难题,研究学者提出了空间原子层沉积技术(Spatial ALD, SALD)的解决方案。该技术是将前驱体和反应气体在设备的不同位置连续输运至反应室中,涉及的两个表面半反应过程可以在腔室中的不同位置连续进行^[19-20]。SALD技术可以在不影响薄膜致密度、均匀性的前提下显著提升沉积速率,其决定性因素不是由单个循环所需时间决定的,而是主要取决于衬底材料或者前驱体喷嘴在两个半反应区间移动所需的时间和集成的沉积单元数量^[21]。一般而言,传统ALD技术沉积薄膜的沉积速率小于1 Å/cycle,而SALD技术沉积速率可以提升至1 nm/s,沉积速率得到了数量级的提高。目前,SALD技术已经实现了柔性电子器件和太阳能光伏等领域的工业化规模生产,可以实现大小为156 mm×156 mm 3000片/h的量化镀膜。

针对航天空间用喷管表面耐高温抗氧化涂层的应用需求,作者所在的课题组提出了一种解决方案,通过原子层沉积技术与化学气相沉积技术相结合的复合制备技术,原理如图5所示。该复合制备技术利用原子层沉积技术制备的涂层致密性高和化学气相沉积技术沉积速率快的优势,实现两种技术的交替沉积镀膜,可以有效提高沉积效率。今后可以在原子层沉积表面反应的机理和薄膜生长特征方面开展深入研究,配合相关的原位测量技术,对ALD技术进行更加深入的理解和完善。

3 原子层沉积技术在航天领域的应用

3.1 高温抗氧化涂层的制备

通常使用涂有二硅化物保护层的铝合金作为姿态控制的液态火箭发动机和空间飞行器轨道导入的燃烧室喷管材料,这类发动机工作时,温度不

图5 复合原子层沉积技术原理^[22]Fig.5 Schematic of composite atomic layer deposition technology^[22]

能超过 1400°C,高于此温度时,往往都会引起发动机表面涂层的剥落而失效^[23]。因此需要研究新的贵金属材料代替传统的涂层材料,以满足超高温环境下的工作。铱具有很高的熔点和强度、化学性质稳定、氧渗透率极低等特点,非常适合应用于极端条件下(高温、氧化环境)保护涂层的候选材料。另外,铱涂层在工作中冷却不需要燃料辅助,这在降低喷管成本、提高卫星有效载荷、寿命和可靠性等方面有很大的应用前景^[24]。兰州空间技术物理研究所的高恒蛟等^[11,25-26]采用理论和实验相结合的方法开展了钼基底表面原子层沉积铱涂层的技术研究。首先采用第一性计算原理对氧分子在钼基底和铱基底的吸附过程、反应前驱体 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 的性质和涉及到的两个半反应过程进行计算,确定了最佳的吸附位置、反应温度窗口和表面反应路径,建立了原子层沉积铱涂层的理论体系。然后在此基础上以 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 为前驱体,氧气为反应气体,在 300°C 下进行实验验证,相比于化学气相沉积技术,原子层沉积的铱涂层表面更为致密,涂层厚度均匀性更好,测试结果与理论研究结论保持一致^[12]。

3.2 光学薄膜的制备

原子层沉积技术应用于光学薄膜,主要是氧化物、氟化物、部分 II-VI 族化合物以及单质材料,选择的前驱体一般为金属有机物、金属卤化物等^[27-34]。通过 ALD 技术开展光学薄膜的研究,基底材料通常为单晶硅或者玻璃,受制于基底材料的耐温性能,制备光学薄膜时沉积温度通常低于 300°C。原子层沉积技术对应的反应温度窗口范围为 100°C-450°C,在该温度区间 ALD 技术沉积的光学薄膜通常为多晶结构或无定形结构。多晶结构的光学膜的缺点为会导致光的散射现象,而无定型结构的光学膜通常能够有效降低其损耗。基于此原因,通过原子层沉积技术进行光学薄膜的研究过程中,需要进行工艺摸索确定最佳的工艺参数,以制备出具有无定型结构的光学薄膜。经归纳总结,通过 ALD 制作光学薄膜所选取的反应前驱物、基板及沉积温度如表 2

所示。

表 2 ALD 沉积部分光学薄膜条件

Tab.2 Conditions of optical films by ALD technology

	反应物+基板	温度/°C
	$\text{AlCl}_3 + \text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3/\text{Si}$	300
Al_2O_3	$\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O}/\text{glass}$	150-240
	$\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}/\text{glass}$	120-250
	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(110)$	60-220
SiO_2	$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}$	120-280
	$\text{SiCl}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Ge}$	120-280
	$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{O}_3/\text{SiO}_2$	120-280
Si	$\text{SiCl}_4 + \text{Si}_2\text{H}_6$	120-300
	$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	120-300
TiO_2	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(111)$	100-300
	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}_2/\text{Si}(100)$	230-375
Gr_2O_3	$\text{Gr}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}$	180-320
	$\text{ZrCl}_4 + \text{H}_2/\text{Si}$	300
ZrO_2	$\text{ZrCl}_4 + \text{O}_2$	280
	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + \text{H}_2\text{O}$	150-300
HfO_2	$\text{HfCl}_4 + \text{O}_2$	180-240
$\text{HfO}_2 - \text{ZrO}_2$	$\text{HfCl}_4 + \text{ZrCl}_4 + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}$	300
$\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 + \text{ZrCl}_4 + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}$	300
Nb_2O_5	$\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 + \text{H}_2\text{O}$	230-260
Ta_2O_5	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 + \text{H}_2\text{O}/\text{glass}$	225-325

3.3 硅氧烷原子氧防护涂层的制备

在近地轨道原子氧密度通常为 $10^9 - 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 左右,它们具有速度快、氧化性强的特点,会对航天器的表面材料和部分金属产生严重的机械剥蚀和氧化作用,使表面材料的厚度变薄、性能退化,甚至剥落,明显降低低轨道航天器的在轨寿命。因此,航天器表面通过镀制原子氧防护涂层来抵抗原子氧的作用,可以有效提高航天器在轨运行可靠性。兰州空间技术物理研究所的李中华等^[35-36]研制的硅氧烷原子氧防护涂层体系已经克服技术难关,测试性能达到了国际先进水平,已经实现了在空间站上的成功应用。为了更进一步提高硅氧烷原子氧防护涂层与柔性材料基底(如聚酰亚胺)间的结合能力和光学性能,同时提高硅氧烷原子氧防护涂层的致密度,减少涂层内部的缺陷,李中华等提出通过原子层沉积制备 Al_2O_3 过渡层和硅氧烷原子氧防护涂层的思路。目前,课题组已经开展了原子层沉积技术制备防护涂层的理论及相关工艺的研究。

4 展望

通过对原子层沉积技术特点、航天领域应用现状和关键技术三方面的综述可以看出,原子层沉积技术由于自身成膜精度高、膜层厚度可控及对复杂形面成膜的均匀性等优势,目前得到了广泛的研究与应用,主要集中在应用于光学膜,贵金属涂层和硅氧烷原子氧防护涂层的研究。为了有效提高原子层沉积速率,兰州空间技术物理研究所提出复合原子层沉积技术的研究思路,主要以化学气相沉积技术和原子层沉积技术复合,结合化学气相沉积速率快、原子层沉积致密度高、缺陷少的优势,实现两种技术交替制备涂层的目的。该复合沉积技术制备的涂层体系具有高的致密性、内部缺陷少、涂层厚度均匀性好等特点,具备技术可行性,应用前景广阔,可作为未来航天领域应用的先进制造技术进行重点研究。

参 考 文 献

- [1] 张禹,韦习成,张浩. 基于原子层沉积的氧化锆薄膜工艺优化研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(04): 594-598
- [2] 郭俊江,朱香平,许彦涛,等. 原子层沉积微通道板的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(02): 03080-03089
- [3] 陈芳,房丹,王双鹏,等. 扩散掺杂的p型ZnO薄膜的光学性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(07): 1787-1790
- [4] Tang X L, Zhang S H, Yu J, et al. Preparation of Platinum Catalysts on Porous Titanium Nitride Supports by Atomic Layer Deposition and their Catalytic Performance for Oxygen Reduction Reaction[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, 37(07): 1906070(1-7)
- [5] 刘姿,张恒,吴昊,等. Al纳米颗粒表面等离激源对ZnO光致发光增强的研究[J]. 物理学报, 2019, 68(10): 107301(1-5)
- [6] Wang H W, Lu J L. Atomic Layer Deposition: A Gas Phase Route to Bottom-up Precise Synthesis of Heterogeneous Catalyst[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2018, 34(12): 1334-1357
- [7] 刘彦峰,李磊,王韞宇,等. 原子层沉积氧化铝包覆碳基钛粉的抗腐蚀性及其吸波性能[J]. 无机材料学报, 2017, 32(07): 751-757
- [8] Yang H M, Chen Y, Qin Y. Application of Atomic Layer Deposition in Fabricating High-Efficiency Electrocatalysis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(02): 227-24
- [9] Yang H M, Zhang B Y, Zhang B, et al. N-Doped Carbon Modified Pt/CNTs Synthesized by Atomic Layer Deposition with Enhanced Activity and Stability for Methanol Electrooxidation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(06): 1038-1043
- [10] 张春梅,王东栋,方明,等. 原子层沉积制备氧化锌纳米薄膜的光学性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(01): 27-30
- [11] Gao H J, Xiong Y Q, Zhao D C, et al. Geometric and Electronic Structures of Iridium(III) Acetylacetonate in Atomic Layer Deposition of Iridium: A First-Principles Study[J]. Materials Research Express, 2017, 4: 106403
- [12] Gao H J, Xiong Y Q, Zhang K F, et al. A First-Principles Study of Deposition of Iridium Coating on Mo(110) Surface by Atomic Layer Deposition[J]. Physica B: Physics of Condensed Matter, 2022, 630: 413601
- [13] Lim Y H, Yoo H, Choi B H, et al. Atomic-Layer-Deposited Ir Thin Film as a Novel Diffusion Barrier Layer in Cu Interconnection[J]. Physica Status Solidi C, 2011, 8(3): 891-894
- [14] 张天宁,王书霞,黄田田,等. 厚度与带隙可调、原子层沉积的超薄五氧化二钒纳米晶薄膜[J]. 红外与毫米波学报, 2019, 38(01): 3-7
- [15] Zhang H B, Marshall C L. Atomic Layer Deposition: Catalytic Preparation and Modification Technique for the Next Generation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(09): 1311-1323
- [16] 吴鹿杰,文庆涛,高雅增,等. 基于原子层沉积技术的高精度多层膜X射线菲涅尔波带片的制备研究[J]. 光子学报, 2021, 50(01): 0123001(1-9)
- [17] Xiang Z, Bang W L, Yan Z, et al. Influence of Annealing Temperature on Passivation Performance of Thermal Atomic Layer Deposition Al₂O₃ Films[J]. Chinese Physics B, 2013, 22(12): 127303
- [18] 郭琴敏,秦志辉. 气相沉积技术在原子制造领域的发展与应用[J]. 物理学报, 2021, 70(02): 028101(1-15)
- [19] 褚波,何文杰,高玉乐,等. 空间隔离原子层沉积系统的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(07): 892-896
- [20] Yersak A S, Lee Y C, Spencer J A, et al. Atmospheric Pressure Spatial Atomic Layer Deposition Web Coating with in Situ Monitoring of Film Thickness[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2014, 32(1): 13001-13007
- [21] 宋光亮,刘潇,陈蓉,等. 基于STM32的卷对卷空间隔离原子层沉积设备张力控制系统设计[J]. 仪表技术与传感器, 2021, (08): 41-45
- [22] Fang W Z, Tang Y Q, Ban C, et al. Atomic Layer Deposi-

- tion in Porous Electrodes: A Pore-Scale Modeling Study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 1-13
- [23] 乌李瑛, 瞿敏妮, 付学成, 等. 原子层沉积氮化钽薄膜的技术研究 [J]. *材料导报*, 2020, 34 (10): 19101-019110
- [24] Cheng N C, Sun X L. Single Atom Catalyst by Atomic Layer Deposition Technique [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(09): 1508-1514
- [25] Gao H J, Xiong Y Q, Liu X L, et al. A First-Principles Study of Oxygen Adsorption on Ir (111) Surface [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 211-215
- [26] 高恒蛟, 熊玉卿, 刘孝丽, 等. 氧分子在 Mo(110) 面吸附的第一性原理研究 [J]. *徐州工程学院学报 (自然科学版)*, 2016, 31(03): 37-42
- [27] Perikins C L, Ablekln T, Barnes T M, et al. Interfaces between CdTe and Al_2O_3 [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2018, 08(06): 1858-1861
- [28] Ylivaara O M, Langner A, Liu X W, et al. Mechanical and Optical Properties of as-Grown and Thermally Annealed Titanium Dioxide from Titanium Tetrachloride and Water by Atomic Layer Deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2021, 732: 138758
- [29] Clary J M, Norman S A, Funke H H, et al. Highly Dispersed Co Deposited on Al_2O_3 particles via $CoCp_2 + H_2$ ALD [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31: 175703(1-10)
- [30] Przewdzlecka E, Cuzlewicz E, Jarosz D, et al. Influence of Oxygen-Rich and Zinc-Rich Conditions on Donor and Acceptor States and Conductivity Mechanism of ZnO Films Grown by ALD-Experimental Studies [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127: 075104(1-14)
- [31] Garcia F R, Valenzuela H J, German A C, et al. Gallium Nitride Thin Films by Microwave Plasma-Assisted ALD [J]. *Optical Materials Express*, 2019, 09(11): 4187-4193
- [32] Rezk A, Saadat L. High-Performance ALD Al-Doped ZnO Thin-Film Transistors Grown on Flexible Substrates [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2019, 40 (02): 240-242
- [33] Kavrlk M S, Erclous P, Cheung J, et al. Engineering High-k/SiGe Interface with ALD Oxide for Selective Ge-Ox Reduction [J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2019, 11: 15111-15121
- [34] Parsons G N. Functional Model for Analysis of ALD Nucleation and Quantification of Area-Selective Deposition [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2019, 37: 020911(1-17)
- [35] 李中华, 何延春, 王志民, 等. 防护涂层为“天和”太阳翼披上铠甲 [J]. *真空与低温*, 2021, 27(03): 306
- [36] 李中华, 赵琳, 黄一凡, 等. 航天器表面材料原子氧防护方法 [J]. *真空与低温*, 2015, 21(06): 360-364