

射频磁控溅射法制备氧化铝涂层 绝缘性能及吸氢特性

宋斌斌¹, 吴平^{1,*}, 陈森¹, 巨新¹, 赵以德², 张师平¹, 闫丹³, 李新连¹

(1. 北京科技大学 应用学院, 北京 100083; 2. 兰州物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

3. 中微光电子有限公司, 山东 潍坊 261061)

摘要:氧化铝具有优良的绝缘和阻氚性能, 是 ITER 候选功能材料之一。本工作采用射频磁控溅射法在中国低活化马氏体 (CLAM) 钢基底上制备了氧化铝涂层。分别采用掠入射 X 射线衍射、Raman 激光光谱和原子力显微镜对氧化铝涂层的结构和表面形貌进行了表征; 测量了氧化铝涂层体电阻率; 研究了氧化铝涂层样品的吸氢特性。结果表明: 氧氩比为 0.1 和 0.5 下制备的氧化铝涂层为非晶结构, 氧氩比为 0.4 下制备的涂层中出现了结晶程度较差的氧化铝 δ 相结构; 氧氩比为 0.1 和 0.4 下制备的涂层粗糙度和粒径均小于氧氩比为 0.5 下制备的涂层; 不同氧氩比下制备的氧化铝涂层体电阻率均超过 $2.7 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 氧氩比为 0.4 下制备的涂层电阻率最高, 达到 $2.1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$; 氧氩比为 0.5 下制备的涂层样品具有最低的吸氢量。氧氩比对涂层的电绝缘特性和吸氢特性有显著影响。

关键词:氧化铝涂层; 绝缘性能; 吸氢

中图分类号: TL627; TB742

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2010)11-1311-07

Insulating Characteristics and Hydrogen Absorption of Aluminum Oxide Coatings Deposited by RF Magnetron Sputtering

SONG Bin-bin¹, WU Ping^{1,*}, CHEN Sen¹, JU Xin¹, ZHAO Yi-de²,
ZHANG Shi-ping¹, YAN Dan³, LI Xin-lian¹

(1. *University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;*

2. Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China;

3. Advanced Optronics Devices Co., Ltd., Weifang 261061, China)

Abstract: Aluminum oxide with high resistivity and tritium permeation resistance is considered as a promising candidate functional material for ITER. In this study, aluminum oxide coatings were prepared onto the China Low Activation Martensitic (CLAM) steel substrates via RF magnetron sputtering. The structure and the surface morphologies of the coatings prepared at various O_2/Ar ratios were characterized via grazing incidence X-ray diffraction, Raman spectroscopy and atomic force microscopy. The volume resistivities of the coatings were measured. The hydrogen absorption of the coating samples was

收稿日期: 2009-10-23; 修回日期: 2010-06-13

作者简介: 宋斌斌 (1982—), 男, 山东沂源人, 博士研究生, 凝聚态物理专业

* 通信作者: 吴平, 电话: 010-62332636, E-mail: pingwu@sas.ustb.edu.cn

also studied. The results show that the aluminum oxide coatings prepared at O_2/Ar ratios of 0.1 and 0.5 are amorphous, while the aluminum oxide coating prepared at an O_2/Ar ratio of 0.4 has a poor δ phase crystalline structure. The roughness average and the particle size of the coatings prepared at O_2/Ar ratios of 0.1 and 0.4 are smaller than those prepared at an O_2/Ar ratio of 0.5. The volume resistivities of the coatings prepared at various O_2/Ar ratios all exceed $2.7 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, and the coating prepared at an O_2/Ar ratio of 0.4 has the largest resistivity, reaching $2.1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$. The hydrogen absorption of the coating prepared at an O_2/Ar ratio of 0.5 is the smallest. The electrical insulation and hydrogen absorption properties of the aluminum oxide coatings are affected significantly by O_2/Ar ratios.

Key words: aluminum oxide coatings; insulation; hydrogen absorption

锂铅共晶合金具有很高的中子和氚增殖能力,且在较高温度下具有良好的流动性和热导率,是国际热核聚变实验堆(ITER)实验包层模块的设计和研制中理想的增殖剂和冷却剂^[1]。然而,在液态锂铅试验包层的应用中,氢及其同位素在普通包层结构材料中具有相对较高的渗透率,严重影响包层的安全性,易造成辐射污染^[2-3];此外,液态金属在强磁场中的流动会产生磁流体动力学(MHD)效应,加大包层运行负荷,带来安全隐患^[4-5]。目前,研究者们多倾向于在结构材料上制备绝缘阻氚涂层,旨在减少氢及其同位素渗透的同时,尽可能消除包层中MHD效应的作用。

氧化铝具有优良的电学、力学性能,对于氢及其同位素具有很大渗透降低因子(PRF),被认为是用于液态锂铅实验包层中最有前途的功能材料之一^[6-7]。块体氧化铝的电阻率室温下可达到 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$,然而, μm 级厚度的氧化铝涂层会受到制备条件和外界环境影响。研究表明,由涂层材料和基底材料的差异产生的缺陷、裂纹均会影响涂层的绝缘性能^[8-9]。绝缘性能的下降不利于降低MHD效应,增大包层运行负荷,甚至会给包层的安全性和稳定性带来影响。此外,氧化铝涂层还具有较好的阻氢效果,实验发现,1 μm 厚的氧化铝涂层可有效降低3个数量级以上的氢及其同位素的渗透^[10-11]。但这些工作多限于研究氢及其同位素从一个表面吸收并从另一表面析出现象,对渗透机理的研究较少。通常认为氢及其同位素首先吸附于材料表面,然后离解,溶解于材料之中,最终扩散到材料的另一表面,完成在材料内的渗

透^[12]。作为氢渗透过程的第1步,氢及其同位素在材料表面的吸附将直接影响材料的阻氢效果。因此,欲制备高性能阻氢涂层,对于涂层本身的吸氢研究必不可少。

本工作采用磁控溅射的方法在CLAM钢(中国低活化马氏体钢)^[3]基底上制备氧化铝涂层,对涂层的结构和表面形貌进行表征,分析和讨论影响 μm 量级厚度氧化铝涂层的电绝缘性能的因素及影响涂层吸氢特性的因素。

1 实验

本工作在JGP450磁控溅射镀膜仪上应用射频磁控溅射的方法制备氧化铝涂层。靶材选用氧化铝(Al_2O_3 , 99.99%)陶瓷靶,直径为60 mm,厚度为5 mm,靶基距为40 mm。基底为12 mm \times 12 mm的正方形CLAM钢(中国科学院等离子体物理研究所提供的聚变堆包层候选结构材料),在制备涂层的一面将其打磨并进行抛光处理,处理后的基底分别经丙酮、去离子水和无水乙醇超声清洗。本底真空为 4.0×10^{-4} Pa,溅射气压为0.7 Pa,功率为150 W,基底温度为室温,溅射气体为 O_2 、Ar混合气体,分别在氧氩比为0.1、0.4和0.5下制备涂层样品。

用Dektak 150台阶仪测量涂层厚度;用Bede D1型X射线衍射仪分析涂层样品的结构,激发源为Cu $K\alpha$,波长为0.154 056 nm,步长为0.05°,扫描范围为10°~90°,掠射角为2.8°;用Renishaw inVia显微拉曼光谱仪对涂层表面进行结构分析,其中,激光光源为514.5 nm;用原子力显微镜(AFM)观察涂层样

品表面形貌;测量电学性能前,首先在制备有涂层的一面制备厚度约为 200 nm、直径为 1 mm 的 Au 电极,然后分别从 Au 电极和 CLAM 钢衬底引出导线,接入 DM-nA3 型数字检流计及直流电源构成回路,测量涂层室温下的伏安特性,计算出涂层的体电阻率;将涂层样品切割成 $\phi 5$ mm 的圆形薄片,并置于密闭容器中,充入 7 MPa 氢气,在 673 K 等温 20 h,随后采用 RH-600型(美国 LECO 公司)氢测定仪对吸氢后样品中的氢含量进行表征。采用 UVISEL 型(法国 Jobin Yvon 公司)椭圆偏振光谱仪测量涂层的折射率,采用文献[13]中所述方法用折射率对涂层的密度进行表征。

2 结果与讨论

2.1 氧氩比对沉积速率的影响

表 1 列出在氧氩比为 0.1、0.4 和 0.5 下制备涂层的沉积速率。在不同氧氩比下制备的氧化铝涂层的沉积速率均为 35 nm/h,沉积速率随氧氩比的变化不明显。当靶材为氧化物陶瓷靶材时,由于氧化物金属离子与氧离子间的键能较大,沉积速率通常较小,且氧化铝为典型的离子型化合物,其 Al 离子和 O 离子间的键能较大,不易被溅射出靶材表面,相对于金属态 Al,其溅射产额小很多。但这种较小的沉积速率使得被溅射出的粒子在衬底表面易充分迁移,更有利于提升涂层性能^[14]。

表 1 不同氧氩比下的沉积速率
Table 1 Coatings' deposition rates
at various O₂/Ar ratios

氧氩比	沉积时间/h	厚度/nm	沉积速率/(nm·h ⁻¹)
0.1	20	693	35
0.4	20	694	35
0.5	25	868	35

2.2 氧化铝涂层的物相分析

对于厚度小于 10 μ m 的涂层样品,用普通 X 射线衍射方法较难精确对涂层样品的结构进行表征。本工作采用掠入射法(GIXRD)对涂层进行结构分析,其中,掠入射角为 2.8°。图 1 示出不同氧氩比下制备的氧化铝涂层样品的掠入射 XRD 谱。氧氩比为 0.1 和 0.5 下制备的

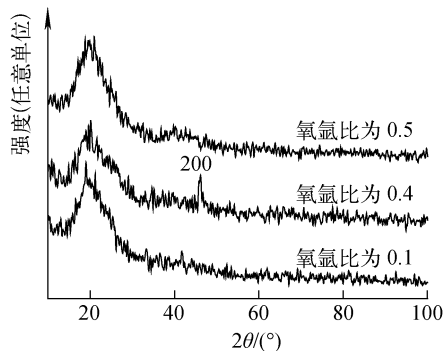


图 1 氧化铝涂层的掠入射 XRD 谱

Fig. 1 GIXRD patterns of aluminum oxide coatings

涂层样品的掠入射 XRD 谱中未出现明显的特征谱线,表明此时涂层为非晶结构。氧氩比为 0.4 时,涂层样品在 2θ 为 45.8°附近出现了较为明显的衍射峰,表明涂层已结晶,但由于氧化铝的 γ 相和 δ 相(220)谱线重合,仅凭掠入射 XRD 衍射谱较难分清此时涂层的晶体结构。

为了进一步研究氧化铝涂层的结构,结合灵敏度较高的 Raman 激光光谱对涂层进行分析。图 2 为不同氧氩比下制备的涂层样品的 Raman 光谱。氧氩比为 0.1 和 0.5 下制备的氧化铝涂层未出现明显的 Raman 峰。氧氩比为 0.4 时,氧化铝涂层在频移为 750~900 cm^{-1} 处出现了较宽的 Raman 峰。结合 XRD 分析可知,氧氩比为 0.4 下制备的氧化铝涂层可能为 γ 相或 δ 相结构,但一般认为 γ 相氧化铝具有对称性极高的立方结构,极化率极低,很难产生 Raman 峰^[15-16],而 δ 相氧化铝在频移 743.4、775.9、841.3 cm^{-1} 处会产生较强 Raman 峰。Raman 散射反映的是涂层中的链构象和物质中的化学重复单元,当被测涂层样品的结晶程度较差时,在同一取向上的择优降低,重复单元之间的链有规程度降低,从而振动相关削弱,造成 Raman 频移宽化^[17]。因此,氧氩比为 0.4 下制备的氧化铝涂层的 Raman 图谱中出现的宽化频移极有可能是由于涂层为一种结晶程度较低的 δ 相结构造成的。氧氩比为 0.1 和 0.5 下制备的氧化铝涂层的 X 射线衍射谱与 Raman 谱中均未出现特征峰,表明此氧氩比下制备的氧化铝涂层为非晶结构。

提高氧氩比将增加溅射气体中的高能氧负离子浓度,高能氧负离子对基底的轰击有利于

提高涂层的结晶程度^[18]。然而,自偏压也会随氧氩比的提高而降低,这时被溅射出靶材的粒子能量也会降低,减弱了粒子在基底表面的迁移,不利于涂层结晶。以上两方面因素的共同影响将导致在过高和过低的氧氩比下制备的氧化铝涂层均难以结晶。

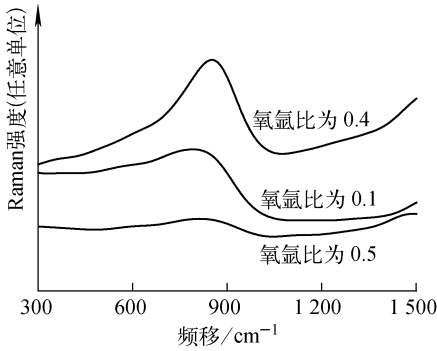


图2 不同氧氩比下制备的氧化铝涂层的 Raman 光谱
Fig. 2 Raman spectra of aluminum oxide coatings deposited at different O₂/Ar ratios

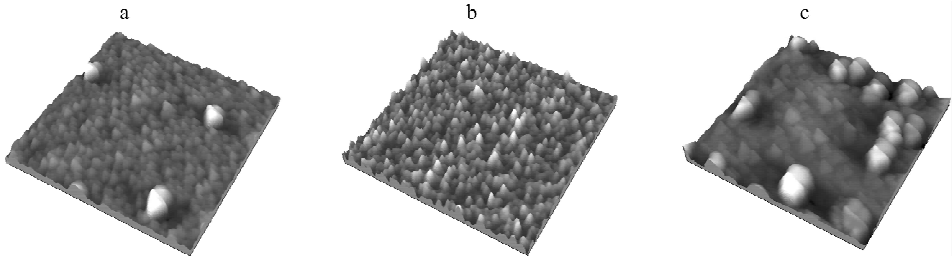


图3 不同氧氩比下在 CLAM 钢基底上制备的氧化铝涂层的 AFM 三维视图
Fig. 3 3-D AFM images of aluminum oxide coatings deposited at different O₂/Ar ratios
a—0.1; b—0.4; c—0.5

溅射法制备 ZnO 薄膜时也发现,过高的氧氩比导致氧负离子浓度影响薄膜粗糙度和粒径。

表2 不同氧氩比下制备的氧化铝涂层的平均粗糙度和粒径

Table 2 Average roughness R_a and particle size of aluminum oxide coatings deposited at different O₂/Ar ratios

氧氩比	平均粗糙度/nm	粒径/nm
0.1	6.3	122.3
0.4	4.0	102.5
0.5	22.9	206.8

2.3 表面形貌

图3示出不同氧氩比下制备的氧化铝涂层的 AFM 三维视图。由图3可看出,在氧氩比为0.1和0.4下制备的涂层表面由均匀、粒径较小的颗粒状起伏构成;氧氩比为0.5下制备的涂层表面出现了较多粒径为0.5~0.6 μm的颗粒。表2列出不同氧氩比下制备的氧化铝涂层的平均粗糙度和粒径。可看出:氧氩比为0.1和0.4下制备的氧化铝涂层的平均粗糙度和粒径差别不大,并明显小于氧氩比为0.5下制备的涂层粗糙度和粒径。在磁控溅射制备氧化物涂层时,随着溅射气体中氧气比例的提高,高能氧负离子的浓度随之增大,过多高能氧负离子对基底的轰击会增大涂层表面粗糙度和颗粒粒径。氧氩比为0.5时,溅射室中氧气含量最高,高能的氧负离子的浓度相对过高,造成在此氧氩比下制备的涂层表面较为粗糙,且颗粒粒径较大。Zhang等^[19]采用反应射频磁控

2.4 氧化铝涂层漏电流机制和绝缘性能

陶瓷材料电导率与载流子浓度和载流子迁移率的乘积成正比,电导率 σ 可表示为:

$$\sigma = \sum \mu_i N_i q_i$$

其中: μ_i 、 N_i 和 q_i 分别为载流子的迁移率、载流子浓度和载流子电量。

陶瓷材料中的载流子主要分为电子、空穴及带电缺陷与空位。在大多数材料中,电子的迁移率远大于带电缺陷与空位的迁移率,电子运动是产生电流的主要机制。Al₂O₃是本征离子型氧化物陶瓷材料,其禁带能量值大于7 eV,电子很难到达导带,相对于块体材料,涂

层或薄膜材料的缺陷和空位数量多,尽管这些缺陷和空位的迁移率不高,但由于数量巨大,因此,它们成为 Al_2O_3 涂层中载流子的重要组成部分。

图 4 示出不同氧氩比下在 CLAM 钢基底上制备的氧化铝涂层样品的体电阻率。氧氩比为 0.1、0.4 和 0.5 下制备的涂层样品的击穿电压分别为 67、52 和 23 V。由图 4 可见,在氧氩比为 0.4 时,制备的涂层样品体电阻率最大,达 $2.1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$;在氧氩比为 0.1 和 0.5 下制备的涂层样品的体电阻率均有所下降,分别为 5.4×10^{14} 和 $2.7 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。文献[20-21]分别采用大气等离子体喷涂和 CVD 方法在金属基底上制备了氧化铝涂层,其体电阻率与厚度的乘积可达 $10^6 \Omega \cdot \text{m}^2$ 。本工作用磁控溅射法在氧氩比为 0.1、0.4 和 0.5 下制备的氧化铝涂层的体电阻率与厚度的乘积分别达 3.7×10^6 、 14.6×10^6 和 $2.3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}^2$ 。

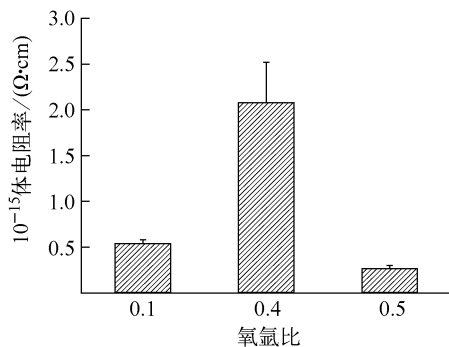


图 4 不同氧氩比下制备的氧化铝涂层的体电阻率

Fig. 4 Volume resistivities of aluminum oxide coatings deposited at different O_2/Ar ratios

涂层成分变化、缺陷浓度及载流子的迁移率是影响涂层绝缘性能的重要因素。用溅射法制备氧化物涂层时,氧氩比是影响涂层成分的重要因素之一。较低的氧氩比下制备的氧化物涂层中的成分将有所偏离正常化学计量比,缺陷和载流子浓度相应较高^[22],其体电阻率也将低于较高氧氩比下制备的氧化物涂层的体电阻率。其次,氧化物涂层的颗粒尺寸也是影响涂层绝缘性能的因素之一,颗粒粒径越小,颗粒边界所占的比重增加,载流子受到边界的散射作用将越大,载流子的迁移率将减小,涂层的体电

阻率将增大^[23]。在本工作中,氧氩比为 0.1 和 0.4 下制备的氧化铝涂层的粒径差别不大。然而,氧氩比为 0.1 下制备的涂层体电阻率较低,这可能归因于 0.1 的氧氩比过低,导致涂层化学计量比偏离,涂层中的缺陷和载流子浓度提高。在氧氩比为 0.4 和 0.5 下制备氧化铝涂层时,氧氩气氛变化相对不大,成分变化也不明显,而氧氩比为 0.5 下制备的氧化铝涂层的粒径明显大于氧氩比为 0.4 下制备的氧化铝涂层的粒径,较大的粒径将减弱颗粒边界对载流子的散射,所制备的氧化铝涂层的体电阻率相应较低。

2.5 氢的吸附

在氢及其同位素在材料中的渗透过程中,它们首先被吸附于材料表面,并与材料表面的原子键合。吸附过程也是影响材料阻氢效果重要环节之一^[12]。图 5 示出吸氢后 CLAM 钢/氧化铝涂层样品中氢的含量。由图 5 可见,氧氩比为 0.5 下制备的 CLAM 钢/氧化铝涂层样品与 CLAM 钢基底的吸氢量差别不大,而氧氩比为 0.1 和 0.4 下制备的 CLAM 钢/氧化铝涂层样品的吸氢量较 CLAM 钢基底的吸氢量则有了明显提高。

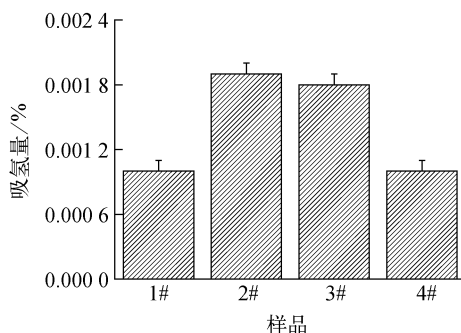


图 5 不同氧氩比下制备的样品的氢含量

Fig. 5 Hydrogen quantity of samples at different O_2/Ar ratios

1#——CLAM 基底;2#——氧氩比为 0.1;
3#——氧氩比为 0.4;4#——氧氩比为 0.5

涂层的吸氢特性会受到外界环境、自身化学性质及涂层中的微结构的影响^[2,12]。由椭圆偏振光谱仪测出涂层的折射率进行换算得到不同氧氩比下所制备的氧化铝涂层密度为 $3.53 \sim 3.75 \text{ g/cm}^3$,接近于 δ 相氧化铝的密度。

氧氩比为 0.1 和 0.4 下制备的氧化铝涂层表面粒径较小,颗粒数量较多,而氧氩比为 0.5 下制备的氧化铝涂层的表面颗粒粒径相对较大。对于细化至微纳米量级的颗粒,颗粒粒径变小,颗粒表面总的活性能将增大^[24-25],氢易吸附于涂层中。在本工作中,在氧氩比为 0.5 下制备涂层的粒径相对较大,表面活性能相对较小,因此,吸氢量也较氧氩比为 0.1 和 0.4 下制备的氧化铝涂层小。

3 结论

1) 涂层的沉积速率随氧氩比的变化不明显。氧氩比为 0.4 时,氧化铝涂层中出现了 δ 相结构,而氧氩比为 0.1 和 0.5 时,氧化铝涂层为非晶。

2) 在氧氩比为 0.1 和 0.4 下制备的涂层表面较为平整,涂层表面的粒径和平均粗糙度较小。当氧氩比为 0.5 时,表面出现较多粒径较大的颗粒,且粗糙度明显增大。

3) 本工作条件下制备的涂层电阻率均大于 $2.7 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。其中,氧氩比为 0.4 下制备的氧化铝涂层具有最好的绝缘性能;当涂层粒径增大时,电阻率有明显降低的趋势;涂层粒径差别不大时,较低氧氩比下制备的氧化铝涂层的电阻率较低。

4) 涂层粒径是影响涂层吸氢的重要因素。本工作条件下制备的氧化铝涂层的粒径由约 200 nm 降低至 100 nm 附近时,涂层的吸氢量有较明显的增加。

感谢中国计量科学研究院陈赤副研究员和刘文德博士在涂层折射率测量中提供的帮助。

参考文献:

[1] 吴宜灿,汪卫华,刘松林,等. ITER 中国液态锂铅实验包层模块设计与实验策略[J]. 核科学与工程,2005,25(4):347-360.
WU Yican, WANG Weihua, LIU Songlin, et al. The dual functional lithium lead blanket module and the testing strategy for ITER[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2005, 25(4): 347-360(in Chinese).

[2] SONG R G. Hydrogen permeation resistance of plasma-sprayed Al_2O_3 and Al_2O_3 -13wt. % TiO_2

ceramic coatings on austenitic stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(2-3):191-194.

- [3] 黄群英,李春京,李艳芬,等. 中国液态锂铅包层材料研究进展[J]. 原子能科学技术,2007,41(增刊):397-406.
HUANG Qunying, LI Chunjing, LI Yanfen, et al. Research and development status of China liquid Li-Pb blanket materials[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2007, 41(Suppl.): 397-406(in Chinese).
- [4] MALANG S, BORGSTEDT H U, FARNUM E H, et al. Development of insulating coatings for liquid metal blankets[J]. Fusion Engineering and Design, 1995, 27: 570-586.
- [5] WANG H, WU Y, KE Y, et al. Influence of blanket structural materials on liquid metal Pb-17Li flow in the FDS[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333(2): 1 374-1 378.
- [6] WONG C P C, CHERNOV V, KIMURA A, et al. ITER-test blanket module functional materials[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367-370(2): 1 287-1 292.
- [7] FRACH P, BARTZSCH H, GLOB D, et al. Electrically insulating Al_2O_3 and SiO_2 films for sensor and photovoltaic applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering, hollow cathode arc activated deposition and magnetron-PECVD[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(22-23): 5 680-5 683.
- [8] BUHLER L. The influence of small cracks in insulating coatings on the flow structure and pressure drop in MHD channel flows[J]. Fusion Engineering and Design, 1995, 27: 650-658.
- [9] XU Z, PAN C, WEI W, et al. Study of surface and bulk instabilities in MHD duct flow with imitation of insulator coating imperfections[J]. Fusion Engineering and Design, 2006, 81: 491-497.
- [10] LEVCHUK D, KOCH F, MAIER H, et al. Deuterium permeation through eurofer and α -alumina coated eurofer[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 328(2-3): 103-106.
- [11] BRILL R, KOCH F, MAZURELLE J, et al. Crystal structure characterization of filtered arc deposited alumina coatings: Temperature and bias voltage[J]. Surface and Coatings Technology,

- 2003, 174-175; 606-610.
- [12] 蒋国强, 罗德礼, 陆光达, 等. 氟和氙的工程技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [13] MURRAY C, FLANNERY C, STREITER I, et al. Comparison of techniques to characterise the density, porosity and elastic modulus of porous low- k SiO₂ xerogel films[J]. *Microelectronic Engineering*, 2002, 60: 133-141.
- [14] LIU H, QIU H, CHEN X, et al. Structural and physical properties of ZnO: Al films grown on glass by direct current magnetron sputtering with the oblique target[J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(6): 1 217-1 222.
- [15] BELLIDO J D A, ASSAF E M. Reduction of NO by CO on Cu/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts: Characterization and catalytic activities[J]. *Fuel*, 2009, 88(9): 1 673-1 679.
- [16] CAVA S, TEBCHERANI S M, SOUZA I A, et al. Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103(2-3): 394-399.
- [17] JIN B H, SHI N L. Analysis of microstructure of silicon carbide fiber by Raman spectroscopy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2008, 24(2): 261-264.
- [18] KHANNA A, BHAT D G, HARRIS A, et al. Structure-property correlations in aluminum oxide thin films grown by reactive AC magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(3-4): 1 109-1 116.
- [19] ZHANG J P, HE G, ZHU L Q, et al. Effect of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of ZnO film deposited by reactive sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 9 414-9 420.
- [20] 郭智慧, 黄群英, 宋勇, 等. CLAM 钢基体上大气等离子体喷涂制备氧化铝涂层工艺研究[J]. *核科学与工程*, 2008, 28(4): 295-299.
- GUO Zhihui, HUANG Qunying, SONG Yong, et al. Study on aluminum oxide coating preparation on the CLAM steel by air plasma spraying process[J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 2008, 28 (4): 295-299 (in Chinese).
- [21] LI X, YU G, Yu J, WANG K, et al. Al based coating on martensitic steel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329-333; 1 407-1 410.
- [22] HA W H, CHOO M H, IM S. Electrical properties of Al₂O₃ film deposited at low temperatures [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, 303(1): 78-82.
- [23] ABELES B, PINCH H L, GITTLEMAN J I. Percolation conductivity in W-Al₂O₃ granular metal films[J]. *Physical Review Letters*, 1975, 35(4): 247-250.
- [24] LIM B, JIANG M J, CAMARGO P H C, et al. Pd-Pt Bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction [J]. *Science*, 2009, 324 (5932): 1 302-1 305.
- [25] AHN I S, KIM D W, KANG D K, et al. The effects of the particle size and active materials on the discharge properties of the Li/Fe(X)S₂ electrode[J]. *Metals and Materials International*, 2008, 14: 65-70.