

**НАНОТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (обзор).
I. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И РАЗВИТИЯ МЕТОДА
МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ**

© Е. А. Соснов, А. А. Малков, А. А. Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: sosnov@lti-gti.ru

Поступила в Редакцию 30 июля 2021 г.

После доработки 26 августа 2021 г.

Принята к публикации 8 сентября 2021 г.

Обзор посвящен истории создания метода молекулярного наслаивания, анализу результатов и областей применения нанотехнологии на его основе в различных отраслях промышленности в последние 20 лет, а также оценке перспектив дальнейшего развития и коммерциализации указанного процесса. В первой части обзора кратко изложены основополагающие результаты фундаментальных и экспериментальных исследований в области химии твердого тела, в том числе с применением метода молекулярного наслаивания в СССР–России, где он был разработан в начале 60-х годов прошлого века. Отражены основные результаты работ в указанной области зарубежных ученых, появившиеся в конце 70-х годов предыдущего столетия.

Ключевые слова: молекулярное наслаивание; нанотехнология; твердое тело; поверхность; неорганические и гибридные наноматериалы; функциональные свойства

DOI: 10.31857/S0044461821080028

Введение

Метод молекулярного наслаивания, разработанный более полувека назад советскими учеными С. И. Кольцовым и В. Б. Алесковским, в настоящее время занимает одно из лидирующих направлений в области нанотехнологий, основанных на использовании химических приемов. До середины семидесятых годов XX века исследования в указанном направлении развивались практически только в СССР: сначала в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета, где были изучены возможные направления химических превращений твердых веществ,

основывающиеся на сформулированной в 1952 г. В. Б. Алесковским «остовой гипотезе» [1, 2], а затем в Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова, ректором которого в 1975 г. был назначен В. Б. Алесковский [3], и куда вместе с ним перешла работать группа сотрудников из Технологического института.

Начиная с конца семидесятых–начала восьмидесятых годов прошлого века появились работы финских ученых во главе с Т. Сунтола [4], представителей Болгарии (Д. Дамянов и др.) [5], ГДР (Г. Ольман и др.) [6]. В дальнейшем увеличение количества публикаций в области молекулярного наслаивания про-

исходило в геометрической прогрессии, и с последнего десятилетия XX века практически все ведущие страны Европы, Юго-Восточной Азии и Америки не только ведут исследования, но и осуществляют коммерциализацию результатов своих разработок в области молекулярного наслаивания.

Термин «метод молекулярного наслаивания» принят международным научным сообществом. В ряде ранних зарубежных публикаций, например в первых работах Т. Сунтола, процесс назывался «атомно-слоевая эпитаксия» (Atomic Layer Epitaxy — ALE) [7], что не соответствовало лежащему в основе метода молекулярного наслаивания механизму химических превращений твердых веществ. Сегодня наиболее часто употребляют зарубежное наименование процесса «атомно-слоевое осаждение» (ALD) (Atomic Layer Deposition — ALD) [8–11].

На определенном этапе развития исследований в области метода молекулярного наслаивания (начало XXI века) часто возникал вопрос об истории создания новой технологии, ее истоках и динамике развития. В последние 20 лет появилось более 120 обзоров на эту тему, причем в этих обзорах анализируются не только общие подходы и достижения метода молекулярного наслаивания [9–21], но и перспективы развития и применения метода [22–26]. Рассмотрены химические аспекты осуществления молекулярного наслаивания [27, 28], вопросы фазообразования [29], конформности [30] и молекулярного дизайна наносимых покрытий [31, 32], технологии нанесения оксидных [33, 34] и нитридных (AlN) покрытий [35], возможности метода по формированию тонких пленок на высокодисперсных материалах [36–42], анализируется применение новой технологии в различных областях: при производстве изделий микроэлектроники [8, 43, 44], фотоники [45], сенсорики [46], материалов альтернативной энергетики [47–49], разработке катализаторов [50, 51] и органо-неорганических гибридных материалов [52–55]. В работах [56, 57] рассмотрены некоторые исторические аспекты развития новой прецизионной технологии. Поскольку в советский период развития метода молекулярного наслаивания, когда не было широкого обмена информацией о работах отечественных ученых с зарубежными исследователями, в научном сообществе складывалось мнение, что создателем метода молекулярного наслаивания является финский ученый-физик Т. Сунтола. Так, в работе [58] новые достижения в микроэлектронике связали с появлением метода атомно-слоевого осаждения, созданного финскими учеными. Учениками В. Б. Алесковского и С. И. Кольцова было направлено письмо в журнал

Solid State Technology с информацией о более ранних работах по молекулярному наслаиванию [59], что позволило заострить внимание специалистов на российском приоритете в создании этой технологии. Но лишь в последние 10 лет с появлением публикаций об истории создания молекулярного наслаивания зарубежное научное сообщество получило достоверную информацию об истоках нового синтетического направления [57, 60–64]. И надо отдать должное ряду зарубежных ученых, опубликовавших уточнения о пионерских работах по молекулярному наслаиванию [65], ранее некорректно представленных в их обзоре [56].

Цель первой части обзора — изложение истории создания фундаментальных основ и развития метода молекулярного наслаивания в XX веке.

Фундаментальные основы метода молекулярного наслаивания

В пятидесятые годы прошлого столетия В. Б. Алесковский на основе анализа работ химиков К. Бертоле, Ж.-Л. Пруста, Д. И. Менделеева, Н. А. Шилова и других предложил свой взгляд на строение твердых веществ и возможные пути их химических превращений. В основу нового направления положена «остовная гипотеза», сформулированная В. Б. Алесковским в 1952 г. в докторской диссертации [1], суть которой достаточно подробно изложена в работах [2, 66, 67]. Согласно «остовой гипотезе» [2, 68, 69], в химическом строении любого твердого тела (кристаллического или аморфного, неорганического или органического) следует различать остов — сверхмногоатомный радикал, состоящий из структурных единиц **A**, соединенных в одно целое ковалентными (ионными, металлическими) связями, и облегающие его функциональные группы **B**₁, **B**₂, **B**₃ ... и т. д. (рис. 1).

Атомы, из которых сложен остов твердого вещества, являются его структурными единицами: в его состав входят атомы трех- и четырехвалентных элементов, отличающиеся очень прочными связями между собой (Al, Fe, B, C, Si и др.), нередко в сочетании с атомами кислорода ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$) или с другими элементами. Функциональные группы **B** на поверхности остова являются структурными единицами, в состав которых могут входить как атомы одно-, двух- и трехвалентных элементов (H, O, K, Na, Fe), так и многоатомные центры (OH, SO₂H, NH₂ и др.). У функциональных групп имеется один общий признак: в отличие от структурных единиц они не связаны между собой, а связаны только с соответст-

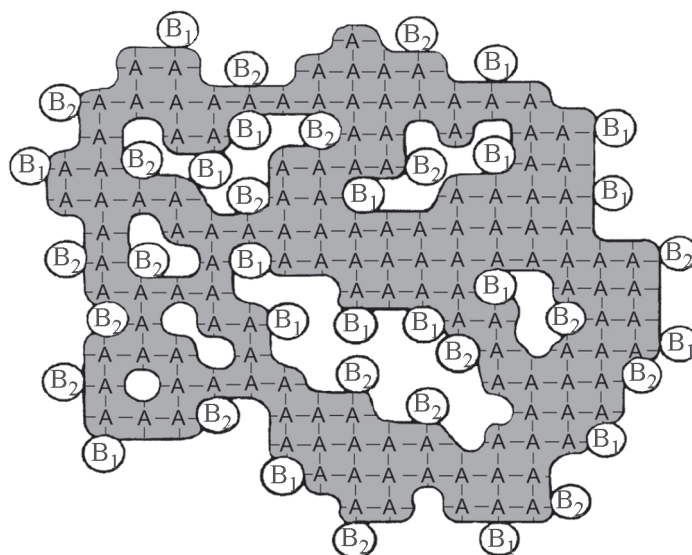


Рис. 1. Химическая модель твердого вещества по В. Б. Алесковскому.

ющими структурными единицами А связями А—В. Исходя из химической модели твердого вещества любой остов представляет собой либо макрорадикал, например, углерода в алмазе, либо полиион в случае, например, алюмооксидного остова, для химических связей между структурными единицами которого характерен ионно-ковалентный характер.

Согласно химической модели В. Б. Алесковского формулу твердого вещества можно представить как



где *a* — стехиометрический коэффициент, характеризующий количество химических эквивалентов остова, приходящихся на один химический эквивалент функциональных групп.

Двойственность природы твердых веществ — наличие объема и поверхности, отражающаяся в их остовно-функциональном химическом строении, предопределяет два основных типа их химических превращений, в ходе которых реализуются химические возможности функционалов и структурных единиц:

1) за счет взаимодействий функциональных групп на поверхности остова;

2) за счет изменений, сопровождающихся разрушением, изменением состава, перестройкой остова твердого вещества, что обычно приводит к изменениям химического состава, структуры и массы всего макрообразования в целом.

Превращения первого типа — это реакции, в результате которых получают аналогичные по структуре, молекулярному весу и составу остова твердые вещества, различающиеся лишь набором функционалов

(функциональные или аналогичные превращения). Химические превращения твердых веществ второго типа — макромолекулярные превращения, связанные со структурно-химическими превращениями остова. Однако необходимо отметить, что обычно в этих превращениях участвуют не только структурные единицы остова, но и функциональные группы.

Превращения надмолекулярных веществ за счет взаимодействий функциональных групп легли в основу создания метода молекулярного наслаивания [2, 3, 66, 67, 69–73]. На основе остовно-функциональной модели В. Б. Алесковским и С. И. Кольцовым была предложена классификация различных типов поверхностных и остовных реакций, проходящих с участием надмолекулярных соединений и представленных в развернутом виде в докторской диссертации С. И. Кольцова [74], а также в монографиях В. Б. Алесковского [2, 73].

Предложенная классификация позволила сгруппировать продукты превращений твердых веществ в функциональные и остовные ряды (см. таблицу), различающиеся молекулярной массой остова (гомологические ряды твердых соединений), а при неизменности остова — различным набором функциональных групп на поверхности (псевдоморфозы — генетические ряды твердых соединений).

Благодаря такому подходу большое разнообразие химических и структурных изменений в твердом теле относительно его идеального состава и химического строения обусловлено полиатомностью, остовно-функциональным строением и полинаправленностью превращений твердого вещества и может

Функциональные и остовные ряды твердых веществ

Ряды твердых веществ	Формульное выражение
I. Функциональные ряды	
1. Ряд аналогов	$\dots - A_{n-s}(AB)_s - A_{n-s}(AC)_s - A_{n-s}(AD)_s - \dots$
2. Генетический ряд:	
а) замещения	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s}(AB)_{s-x}(AC)_x - \dots - A_{n-s}(AC)_s$
б) присоединения	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s}(AB)_{s-x}(AB \dots D)_x - \dots - A_{n-s}(AB \dots D)_s$
3. Изологический ряд	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s}(AB)_{s-x}(A^*)_x - \dots - A_{n-s}(A^*)_s$
II. Остовные ряды	
1. Гомологический ряд:	
а) макромолекул	$\dots - A_{n-2s}(AB)_s - A_{n-s}(AB)_s - A_n(AB)_s - A_{n+s}(AB)_s - \dots$
б) макрорадикалов	$\dots - A_{n-2s}(A^*)_s - A_{n-s}(A^*)_s - A_n(A^*)_s - A_{n+s}(A^*)_s - \dots$
2. Изоморфический ряд	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s-x}M_x(AB)_{s-y}(MB)_y - \dots$
3. Полиморфический ряд	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s-x}A'_x(AB)_{s-y}(A'B)_y - \dots - A'_{n-s}(A'B)_s$
4. Ряд внедрения	$A_{n-s}(AB)_s - \dots - A_{n-s}[N]_x(AB)_s - \dots$

A — структурные единицы исходного остова; A' — структурные единицы того же состава, но образующие остов иного строения; M — структурные единицы нового химического состава; B, C, D — функционалы; A* — поверхностный радикал; [N] — внедренные в остов атом или молекула.

быть описано с помощью реакций, протекающих в соответствии с законами стехиометрии (рис. 2). Важно отметить, что эти превращения связаны в единую систему, представляемую в виде конусоподобной фигуры (для нормального гомологического ряда) (рис. 3). Каждому члену гомологического ряда отвечает частица радиуса K_i , где K_i — количество структурных единиц, содержащихся в радиусе данной частицы, причем два соседних гомолога различаются на величину $\Delta K = K_{i+1} - K_i = 1$, т. е. на толщину одного монослоя структурных единиц. Из положений гомологической теории структурно-химических превращений твердых веществ об органической взаимосвя-

зи функциональных и остовных рядов следует вывод, что проведенные в определенной последовательности функциональные реакции могут быть использованы для получения на поверхности твердого вещества мономолекулярного слоя структурных единиц, связанного с остовом химическими связями.

Реакции с функциональными группами твердого тела начал изучать С. И. Кольцов, представив первые результаты по взаимодействию CCl_4 с пористым кремнеземом в 1963 г. [77], а далее с галогенидами кремния, титана [78, 79] и др.

В 1960-е годы под руководством В. Б. Алесковского и С. И. Кольцова были выполнены исследова-

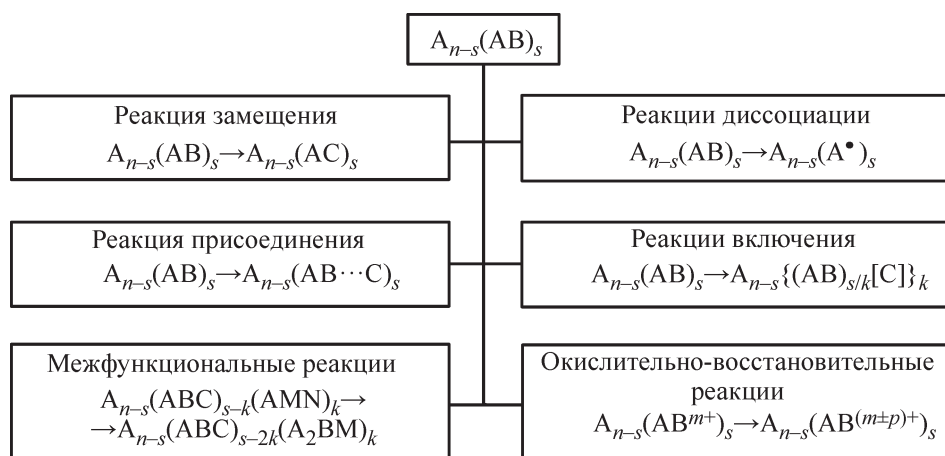


Рис. 2. Классификация функциональных превращений твердых веществ [75].*

* Перепечатано с разрешения СПбГТИ (ТУ) от 31.08.2021. Copyright 1987 СПбГТИ (ТУ).

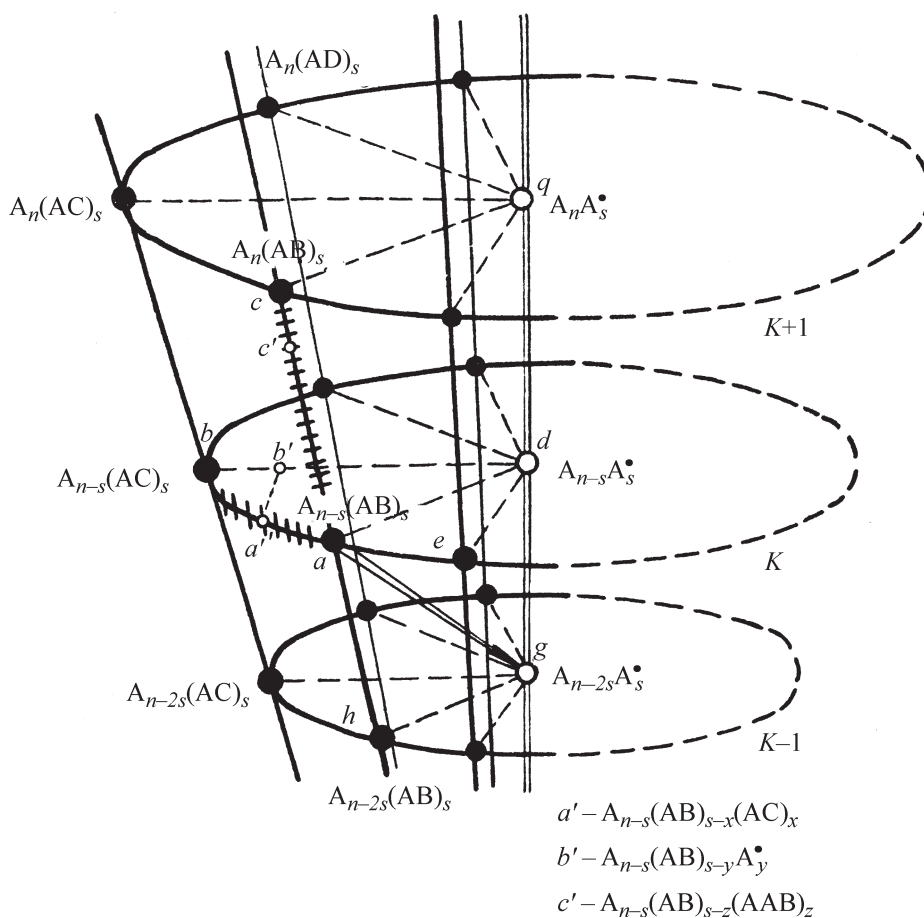


Рис. 3. Систематизация продуктов аналогичных превращений твердых веществ [76].*

ния, развивающие и расширяющие представления о синтетических особенностях и возможностях метода молекулярного наслаивания: получены оксидные слои фосфора, кремния, титана, германия, двухкомпонентные титан-фосфороксидные структуры [78–83]. С помощью разработанной методики непрерывного контроля процесса молекулярного наслаивания прецизионным неструктурным эллипсометрическим методом (позволяющим определять толщину синтезированного слоя с точностью до одного монослоя) продемонстрировано, что толщина оксидного слоя возрастает линейно с увеличением количества циклов реакций молекулярного наслаивания [84, 85].

Анализ полученных в 1960–1970-е годы экспериментальных данных свидетельствует о том, что методом молекулярного наслаивания можно как синтезировать на поверхности твердофазной матрицы наноструктуры различного химического состава (монослои, в том числе многокомпонентные, рис. 4, в),

так и осуществлять поэтапную химическую сборку поверхностных нано-, микро- и макроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе (рис. 4, а, б). Необходимо подчеркнуть, что главным требованием при проведении воспроизводимого синтеза методом молекулярного наслаивания является осуществление различных стадий взаимодействия реагентов (AC_4 , AB_4 , NB_4 , NC_4 , MC_4 , рис. 4) с функциональными группами (ФГ) твердого тела (В, С, рис. 4) в условиях максимального удаления от равновесия.

Таким образом, в период с 1963 по 1976 г. были экспериментально продемонстрированы практически все синтетические возможности метода молекулярного наслаивания. В качестве подложек в большинстве работ (представлены в рассматриваемый период в журналах Журнал прикладной химии, Журнал общей химии, Журнал физической химии, Известия Академии наук СССР, Серия химическая, Неорганические материалы, Известия вузов. Химия и химическая технология) применяли: образцы пористых силикагелей с развитой удельной поверхностью [78–82, 86–102], аэрозоли

* Перепечатано с разрешения СПбГТИ (ТУ) от 31.08.2021. Copyright 1992 СПбГТИ (ТУ).

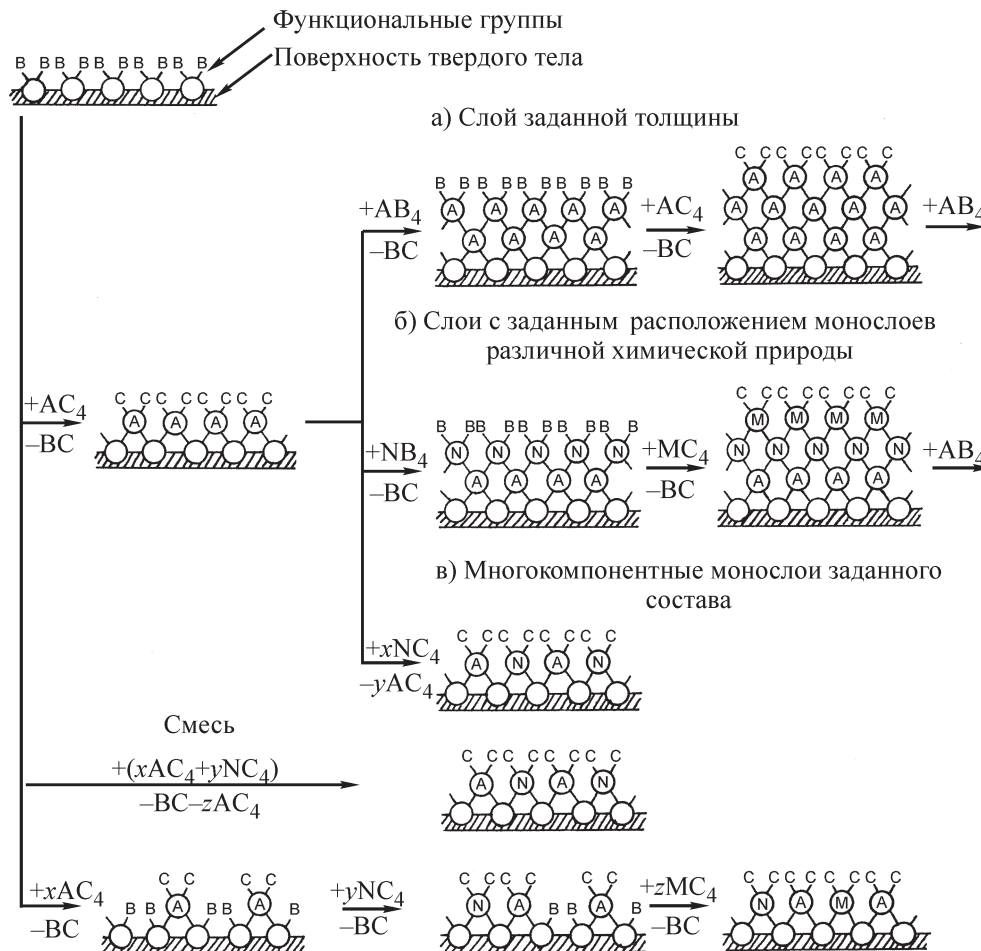


Рис. 4. Схемы процесса химической сборки наноструктур на поверхности твердого тела методом молекулярного наслаивания.

[103], кварцевые волокна [104], стеклосферы [105]; углеродные материалы — сажу [106, 107], алмазы [108, 109], углеродные волокна [106, 110]; полимеры [111, 112], а также пластины полупроводникового кремния [84, 85, 113], германия [113, 114], карбида кремния [113, 115], кварца [116]. Исходными реагентами служили преимущественно имеющие высокую упругость паров жидкие хлориды и оксохлориды титана [79, 80, 82, 84, 93, 104, 105, 110, 113, 116], ванадия [97, 98, 103], фосфора [89, 90, 92, 111, 112], хрома [96, 115], бора (бромид бора) [99, 100], кремния (различные силаны) [78, 85–88, 114], алюминия [95, 101], цинка [102], германия [80, 81, 91], олова [94], углерода [106–109]. В зависимости от химического состава синтезируемых слоев вторым реагентом были пары либо воды (при синтезе оксидных слоев), либо аммиака (нитридные слои), а при получении углеродных слоев проводили попеременную обработку подложки парами тетрахлорида углерода и метана [73].

Наряду с реакциями электрофильного замещения протона в составе функциональных групп в

процессах молекулярного наслаивания в 1973 г. в диссертационной работе А. А. Малыгина [117] были реализованы окислительно-восстановительные взаимодействия на поверхности (рис. 2), в ходе которых синтезированы многокомпонентные оксидные моно- и полислои, включающие P–Ti-, P–V-, Ti–Cr-, Cr–V-, Cr–P-содержащие оксидные и другие структуры [118–121].

В рассматриваемый период все экспериментальные исследования с использованием дисперсных и пористых матриц проводили на лабораторных установках периодического действия проточного типа при атмосферных условиях, в основе которых была схема, предложенная С. И. Кольцовым еще в начале 1960-х годов [2]. К началу 1970-х годов были разработаны и изготовлены вакуумные установки периодического действия для синтеза на моно- и поликристаллических матрицах, а в 1977 г. создано первое автоматизированное устройство для реализации процесса молекулярного наслаивания при пониженном давлении [56, 122].

Изучение каталитических, сорбционных, электрофизических, защитных свойств полученных методом молекулярного наслаивания продуктов различного химического состава и строения позволило выявить ряд важных закономерностей (структурно-размерных эффектов), связанных с количеством проводимых циклов молекулярного наслаивания [3, 25, 73]:

— эффект монослоя, т. е. резкое изменение свойств материала при нанесении слоев после 1–4 циклов молекулярного наслаивания;

— эффект перекрывания подложки, который характеризует полное физическое перекрывание поверхности матрицы после проведения не менее 4–6 циклов молекулярного наслаивания;

— эффект многокомпонентной системы;

— эффект взаимного согласования структуры поверхности подложки и наращиваемого слоя.

Таким образом, в период 1960–1970-х годов в СССР В. Б. Алесковским, С. И. Кольцовым и их учениками была создана мощная научно-экспериментальная база, внесшая заметный вклад в развитие представлений о твердых телах и путях их химических превращений, которая в дальнейшем легла в основу развития прикладных исследований и коммерциализации процессов молекулярного наслаивания.

Развитие метода молекулярного наслаивания за рубежом

Исследования по синтезу твердых веществ методом молекулярного наслаивания, изначально реализованные исключительно в СССР в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета и Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова, с конца 1970-х годов начали проводить также зарубежные ученые. Появилось значительное число публикаций не только в СССР [123, 124], но и странах социалистического лагеря — Болгарии [5, 125], ГДР [6, 123, 126, 127], а также в Финляндии [4]. А с начала восьмидесятых годов [128] число публикаций по новому направлению росло в геометрической прогрессии (рис. 5).

Именно в эти годы был существенно расширен перечень твердофазных матриц, используемых в процессах молекулярного наслаивания. Наряду с галогенидами начали активно применять элементарорганические прекурсоры [129], что позволило увеличить набор элементов, соединения которых можно синтезировать на поверхности. В это же время появились работы, связанные с прикладными исследованиями [130, 131], с разработкой технологического оборудования для реализации процесса молекулярного

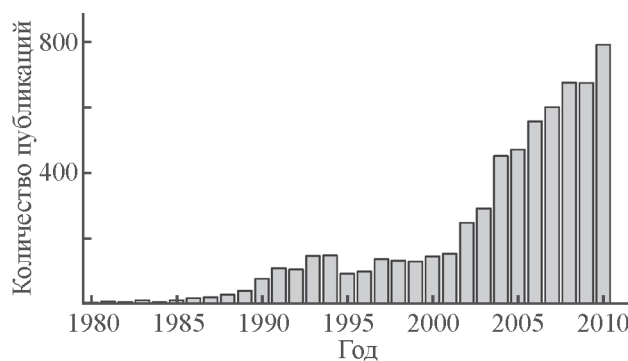


Рис. 5. Количество научных публикаций по технологии молекулярного наслаивания, публикуемых за год, с 1980 по 2010 год [29].*

наслаивания [132, 133]; были созданы и внедрены в промышленность первые материалы, полученные по новой технологии [134].

В 1983–1984 гг. зарегистрированы патенты Т. Сунтола с соавторами по получению слоев сульфида цинка методом, которому было дано название «атомно-слоевое осаждение» [4]. В этом патенте в отличие от патента 1977 г. [135], где слой ZnS получали по технологии молекулярно-лучевой эпитаксии, были приведены реакции получения слоя сульфида цинка на стеклянной подложке путем ее многократной попеременной обработки парами $ZnCl_2$ и H_2S с удалением после каждой стадии избытка реагентов и образовавшихся газообразных продуктов реакции, т. е. использованы принципы метода молекулярного наслаивания.

В 1983 г. А. Айбла с соавт. [136] описали принципы атомно-слоевого осаждения, которые фактически дословно повторяют принципы молекулярного наслаивания, изложенные в докторской диссертации С. И. Кольцова [74], а также представленные в более 20 кандидатских диссертаций и других публикациях задолго до 1983 г., например [2, 73]. К концу XX века учениками В. Б. Алесковского и С. И. Кольцова защищено около 100 кандидатских и около 10 докторских диссертаций, связанных с методом молекулярного наслаивания.

В дополнение к ранее использованным матрицам объектами исследования были синтетические алмазы, тантал, арсенид галлия, анодный оксид алюминия и титана, синтетические опалы, диспергированные слюды, фотоллюминофоры, фенолоформальдегидные и эпоксифенольные материалы, высокодисперсные оксиды кремния и цинка, углеродные материалы [57].

* Перепечатано с разрешения AIP Publishing от 26.07.2021. Copyright 2013 AIP Publishing.

Результаты ранее проведенных фундаментальных и прикладных исследований легли в основу создания и организации в середине восьмидесятых годов производства новых практически полезных материалов. В СССР появились первые внедренные в промышленность продукты, полученные методом молекулярного наслаивания: промышленные силикагели, модифицированные по новой технологии фосфороксидными слоями (сорбент ФС-1-3 на пары воды, аминов, органических веществ [137–139]) и ванадийоксидным монослоем (сорбент-индикатор на пары воды ИВС-1 [140–142]). Новые сорбенты поставляются и в настоящее время на предприятия и используются для стабилизации газовой среды в герметичных изделиях авиаприборостроения и других отраслей [13, 143, 144].

Внедрение в промышленность новых материалов, созданных по технологии молекулярного наслаивания, дало толчок к разработке не только лабораторных, но и прообразов промышленных установок для реализации указанного процесса [145]. Следует отметить, что основное внимание при разработке технологического оборудования уделялось вакуумным установкам, использующимся в создании тонкопленочных структур в электронике и смежных направлениях [146].

Однако при использовании сыпучих материалов, когда существенное влияние на скорость процесса оказывает гидродинамический режим в системе газ–твердое, процесс молекулярного наслаивания необходимо реализовывать в установках проточного типа при атмосферном давлении. Например, синтез может быть осуществлен в условиях неподвижного или взвешенного слоя.

Среди работ, связанных с разработкой технологического оборудования на рассматриваемом этапе развития метода молекулярного наслаивания, можно выделить исследования В. Е. Дрозда по созданию вакуумных установок [57]. В 1980-е годы В. П. Толстым с соавторами были созданы новые установки проточного типа для обработки методом молекулярного наслаивания крупногабаритных изделий [147]. Тогда же В. Ф. Дергачевым с соавторами был разработан, изготовлен и испытан автоматизированный многосекционный аппарат для обработки сыпучих материалов в режиме взвешенного слоя [148]. В отличие от традиционных схем организации технологических процессов в аппаратах полунепрерывного действия, когда все стадии процесса проводили в одном реакционном пространстве, предложенный многосекционный аппарат предполагает разделение газовых потоков на отдельных стадиях синтеза в собствен-

ном реакторном блоке (рис. 6). Это обеспечивает проведение процесса в полунепрерывном режиме, существенно сокращая время проведения синтеза и исключая необходимость удаления реагентов и продуктов реакции из реакционного пространства.

Исследования в последнюю четверть XX века позволили продемонстрировать не только широкие синтетические возможности метода молекулярного наслаивания, но и реальность создания с его использованием инновационных материалов различного функционального назначения. Были разработаны технологические основы метода молекулярного наслаивания, его аппаратное оформление, осуществлены первые внедрения новых материалов в промышленность. В эти годы существенно расширилась геогра-

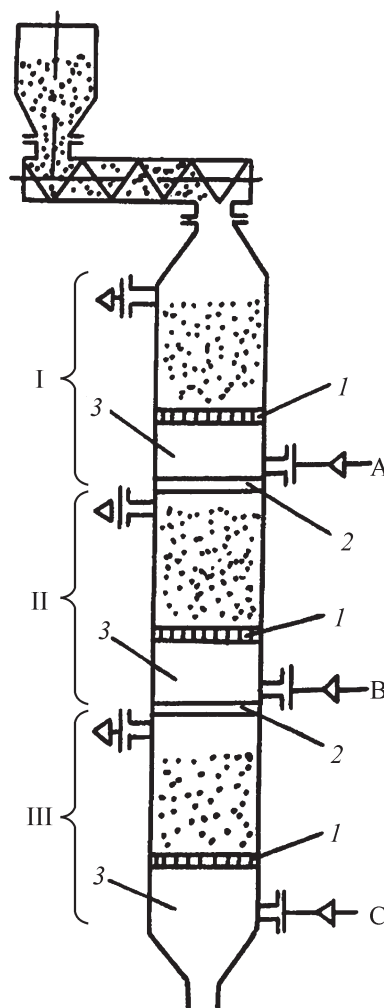


Рис. 6. Схема многосекционного химического реактора, непрерывного по газовой и полунепрерывного по твердой фазе.

1 — газораспределительная решетка, 2 — провальная изолирующая перегородка, 3 — газораспределительная царга.

фия молекулярного наслаивания (ALD): работы в указанном направлении проводятся фактически на всех континентах в таких странах, как Япония, Китай, Южная Корея, в странах Евросоюза, в США, Канаде, Бразилии и др. [29, 33, 56, 57, 128].

Таким образом, полученные к началу XXI века результаты исследований в области создания твердофазных материалов с использованием нанотехнологии на принципах метода молекулярного наслаивания не только имеют фундаментальное значение, но и свидетельствуют о перспективности применения нового прецизионного процесса в различных отраслях промышленности: микроэлектроника и смежные области, сорбционно-каталитические материалы, композиты, полимеры и др.

Методы идентификации продуктов молекулярного наслаивания

Несмотря на то что в основе метода молекулярного наслаивания лежат принципы, гарантирующие формирование на поверхности твердых тел в процессе синтеза моно- и полислоев заданного состава и строения, а толщина образующегося нанопокрывтия определяется не временем подачи реагентов при прочих равных условиях, а произведением постоянной роста (условно, это толщина покрытия после одного цикла молекулярного наслаивания) на количество циклов молекулярного наслаивания, необходима идентификация состава и строения целевого продукта с использованием физико-химических методов.

С момента появления в 1960-х годах первых работ в области направленного синтеза твердых веществ методом молекулярного наслаивания экспериментальное подтверждение факта протекания процесса и оценка состава формирующихся на поверхности матриц функциональных групп и тонких покрытий базировались на результатах химико-аналитических [82, 83] или гравиметрических [149–151] исследований. Развитие теории обработки спектральных данных и громадный скачок скорости обработки данных с внедрением доступной вычислительной техники позволили для оценки толщины и оптических характеристик покрытия использовать эллипсометрию [84, 85, 152–154]. Фазовый состав и зернистость покрытия (в виде размеров областей когерентного рассеяния) удавалось оценить только после проведения нескольких циклов молекулярного наслаивания и формирования слоя новой фазы толщиной, превышающей размеры ее элементарной кристаллической ячейки [80], что хорошо согласуется с эффектом перекрытия подложки. Распределение формиру-

ющихся на поверхности матрицы структур считали равномерным, а наличие аморфной составляющей в составе покрытия оценивали по изменению размеров областей когерентного рассеяния в ходе термообработки модифицированных материалов [101, 113] либо проводя количественные рентгенофазовые измерения с использованием внутреннего стандарта [155].

С появлением в научных лабораториях оборудования зондовой микроскопии для анализа сплошности и строения синтезируемого в ходе молекулярного наслаивания наноразмерного слоя все чаще применяют атомно-силовую микроскопию (АСМ) [156–167]. АСМ позволяет решать задачи идентификации протекания процессов химического модифицирования поверхности, а также оценки морфологии, толщины и локальных физико-химических свойств формирующегося в ходе молекулярного наслаивания конформного покрытия нанометровой толщины. АСМ-исследования применимы как к плоским объектам с неразвитой поверхностью, так и к высокодисперсным и высокопористым материалам, за исключением высокопористых материалов с нерегулярной поровой структурой [168].

Для оценки сорбционных и каталитических свойств продуктов синтеза (и соответственно прогнозирования функциональных свойств продуктов химической сборки) еще 1970-х годов используется электронная спектроскопия диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области спектра [116, 169, 170]. Разработанная в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте методика разделения спектров диффузного отражения на компоненты [171] позволяет не только качественно и количественно охарактеризовать координационное состояние поверхностных атомов [172], но и выявлять проявление структурных изменений на поверхности твердых материалов [173, 174].

Заключение

В первой части обзора рассмотрены исторические аспекты создания и развития в XX веке нанотехнологии молекулярного наслаивания, базирующейся на «остовой» гипотезе В. Б. Алесковского. Анализ научных публикаций отечественных и зарубежных авторов подтверждает приоритет советско-российской научной школы под руководством В. Б. Алесковского и С. И. Кольцова, разработавших и экспериментально обосновавших принципы прецизионного химического синтеза. При этом на протяжении 1960–1970-х годов публикации в области молекулярного наслаивания принадлежали исключительно отечественным

ученым, и только с конца семидесятых годов XX века появляются первые зарубежные публикации в указанном направлении. А к началу XXI века работы по созданию материалов с использованием молекулярного наплавления проводились во всех промышленно развитых странах.

Развитие во второй половине XX века технологий и методик физико-химических исследований позволило контролировать протекание процесса синтеза и охарактеризовывать состав и физико-химические свойства наносимых покрытий, вплоть до одиночных монослоев.

Таким образом, к концу XX века сложилось динамично развивающееся направление в области нанотехнологий, базирующееся на принципах метода молекулярного наплавления, в рамках которого созданы продукты, внедренные в различных отраслях промышленности. Наиболее перспективным направлением коммерциализации технологии молекулярного наплавления является создание продуктов для микро-/нанoeлектроники, альтернативной энергетики, сорбции и катализа.

Финансирование работы

Подготовка обзора поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-13-50088).

Конфликт интересов

А. А. Малыгин является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Соснов Евгений Алексеевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1639-9514>

Малков Анатолий Алексеевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9219-4759>

Малыгин Анатолий Алексеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1818-7761>

Список литературы

- [1] Алесковский В. Б. Основная гипотеза и опыт приготовления некоторых активных твердых тел: Автореф. докт. дис. Л., 1952. 39 с.
- [2] Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 140 с.
- [3] Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб: СПбГУ, 1996. 252 с.
- [4] Pat. FI 57975 C (Publ. 1980). Menetelmä ja laite yhdisteohutkalvojen kasvatuksessa — Förfarande och anordning vid uppbyggande av tuna föreingshinnor; pat. U. S. 4413022 A (Publ. 1983). Method for performing growth of compound thin films; Пат. SU 1085510 A3 (опубл. 1984). Способ получения составной пленки и устройство для его осуществления.
- [5] Damyanov D., Mekhandzhiev D. Preparing metal oxide layers on a support by a molecular deposition reaction. I. Deposition of chromium oxide on silica gel // Изв. по химия Бълг. АН. 1976. Т. 9. № 2. С. 294–303.
- [6] Ольман Г. Окислительный катализ на окисных катализаторах, полученных молекулярным наплавлением // Изв. по химия Бълг. АН. 1980. Т. 18. № 1. С. 48–64.
- [7] Suntola T., Hyvarinen J. Atomic Layer Epitaxy // Annu. Rev. Mater. Sci. 1985. V. 15. N 1. P. 177–195. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.15.080185.001141>
- [8] Leskelä M., Ritala M. Atomic Layer Deposition (ALD): From precursors to thin film structures // Thin Solid Films. 2002. V. 409. N 1. P. 138–146. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7)
- [9] George S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview // Chem. Rev. 2010. V. 110. N 1. P. 111–131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
- [10] Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials / Ed. by N. Pinna, M. Knez. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 435 p.
- [11] Atomic Layer Deposition (ALD): Fundamentals, Characteristics and Industrial Applications / Ed. by J. Valdez. Hauppauge, NY: Nova Sci. Publ., Inc., 2015. 175 p.
- [12] Pakkala A., Putkonen M. Atomic Layer Deposition // Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. William Andrew Publ., 2010. P. 364–391. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00008-9>
- [13] Малыгин А. А. Метод молекулярного наплавления: от фундаментальных исследований к коммерциализации // Рос. хим. журн. 2013. Т. LVII. № 6. С. 7–20.
- [14] Kääriäinen T., Cameron D., Kääriäinen M.-L., Sherman A. Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., Salem, MA: Scrivener Publ. LLC, 2013. 253 p.
- [15] Johnson R. W., Hultqvist A., Bent S. F. A brief review of Atomic Layer Deposition: From fundamentals to applications // Mater. Today. 2014. V. 17. N 5. P. 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>
- [16] Малыгин А. А. Функциональные наноматериалы типа «ядро-оболочка», синтезированные методом молекулярного наплавления // Наноматериалы:

- свойства и перспективные приложения / Отв. ред. А. Б. Ярославцев. М.: Книжный мир, 2014. С. 84–113.
- [17] *Hu L., Qi W., Li Y.* Coating strategies for Atomic Layer Deposition // *Nanotechnol. Rev.* 2017. V. 6. N 6. P. 527–547. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0149>
- [18] *Mackus A. J., Schneider J. R., MacIsaac C., Baker J. G., Bent S. F.* Synthesis of doped, ternary, and quaternary materials by Atomic Layer Deposition: A review // *Chem. Mater.* 2018. V. 31. N 4. P. 1142–1183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>
- [19] *Oviroh P. O., Akbarzadeh R., Pan D., Coetzee R. A. M., Jen T. C.* New development of Atomic Layer Deposition: Processes, methods and applications // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2019. V. 20. N 1. P. 465–496. <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>
- [20] *Cai J., Han X., Wang X., Meng X.* Atomic Layer Deposition of two-dimensional layered materials: Processes, growth mechanisms, and characteristics // *Matter.* 2020. V. 2. N 3. P. 587–630. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.12.026>
- [21] *Nam T., Kim H.* Atomic Layer Deposition for nonconventional nanomaterials and their applications // *J. Mater. Res.* 2020. V. 35. N 7. P. 656–680. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.347>
- [22] *Parsons G. N., George S. M., Knez M.* Progress and future directions for Atomic Layer Deposition and ALD-based chemistry // *MRS Bull.* 2011. V. 36. N 11. P. 865–871. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.238>
- [23] *Poodt P., Cameron D. C., Dickey E., George S. M., Kuznetsov V., Parsons G. N., Roozeboom F., Sundaram G., Vermeer A.* Spatial Atomic Layer Deposition: A route towards further industrialization of Atomic Layer Deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2012. V. 30. N 1. ID 010802. <https://doi.org/10.1116/1.3670745>
- [24] *Shin S., Ham G., Jeon H., Park J., Jang W., Jeon H.* Atomic Layer Deposition: Overview and applications // *Korean J. Mater. Res.* 2013. V. 23. N 8. P. 405–422. <https://doi.org/10.3740/MRSK.2013.23.8.405>
- [25] *Малыгин А. А., Малков А. А., Соснов Е. А.* Структурно-размерные эффекты и их применение в системах «ядро-нанооболочка», синтезированных методом молекулярного наслаивания // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 11. С. 1939–1962 [*Malygin A. A., Malkov A. A., Sosnov E. A.* Structural-dimensional effects and their application in the «core-nanoshell» systems synthesized by the molecular layering // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. N 11. P. 1939–1962. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1971-9>].
- [26] *Subramanian A., Tiwale N., Nam C. Y.* Review of recent advances in applications of vapor-phase material infiltration based on Atomic Layer Deposition // *JOM.* 2019. V. 71. N 1. P. 185–196. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3141-4>
- [27] *Leskelä M., Ritala M.* Atomic Layer Deposition chemistry: Recent developments and future challenges // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. N 45. P. 5548–5554. <https://doi.org/10.1002/anie.200301652>
- [28] *Ishikawa K., Karahashi K., Honda M., Matsui M., Chang J. P., George S. M., Kessels W. M. M., Lee H. J., Tinck S., Um J. H., Tatsumi T., Higashi S., Kinoshita K.* Progress and prospects in nanoscale dry processes: How can we control Atomic Layer Reactions? // *Jpn J. Appl. Phys.* 2017. V. 56. ID 06HA02. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06HA02>
- [29] *Miikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., Puurunen R. L.* Crystallinity of inorganic films grown by Atomic Layer Deposition: Overview and general trends // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. N 2. ID 021301. <https://doi.org/10.1063/1.4757907>
- [30] *Cremers V., Puurunen R. L., Dendooven J.* Conformality in Atomic Layer Deposition: Current status overview of analysis and modelling // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. N 2. ID 021302. <https://doi.org/10.1063/1.5060967>
- [31] *Mackus A. J. M., Bol A. A., Kessels W. M. M.* The use of atomic layer deposition in advanced nanopatterning // *Nanoscale.* 2014. V. 6. N 19. P. 10941–10960. <https://doi.org/10.1039/C4NR01954G>
- [32] *Parsons G. N., Clark R. D.* Area-selective deposition: Fundamentals, applications, and future outlook // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. N 12. P. 4920–4953. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00722>
- [33] *Puurunen R. L.* Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum / water process // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 12. ID 121301. <https://doi.org/10.1063/1.1940727>
- [34] *Ponraj J. S., Attolini G., Bosi M.* Review on Atomic Layer Deposition and applications of oxide thin films // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2013. V. 38. N 3. P. 203–233. <https://doi.org/10.1080/10408436.2012.736886>
- [35] *Yun H. J., Kim H., Choi B. J.* Growth of aluminum nitride thin films by Atomic Layer Deposition and their applications: A review // *Korean J. Mater. Res.* 2019. V. 29. N 9. P. 567–577. <https://doi.org/10.3740/MRSK.2019.29.9.567>
- [36] *King D. M., Liang X., Weimer A. W.* Functionalization of fine particles using Atomic and Molecular Layer Deposition // *Powder Technol.* 2012. V. 221. P. 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.020>
- [37] *Adhikari S., Selvaraj S., Kim D.-H.* Progress in powder coating technology using Atomic Layer Deposition // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. V. 5. N 16. ID 1800581. <https://doi.org/10.1002/admi.201800581>
- [38] *Van Ommen J. R., Goulas A.* Atomic Layer Deposition on particulate materials // *Mater. Today Chem.* 2019. V. 14. ID 100183. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.002>
- [39] *Weimer A. W.* Particle Atomic Layer Deposition // *J. Nanopart. Res.* 2019. V. 21. N 1. ID 9. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4442-9>

- [40] *Li Z., Li J., Liu X., Chen R.* Progress in Enhanced Fluidization Process for particle coating via Atomic Layer Deposition // *Chem. Eng. Process.* 2020. V. 159. ID 108234. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108234>
- [41] *Cao K., Cai J., Shan B., Chen R.* Surface functionalization on nanoparticles via Atomic Layer Deposition // *Sci. Bull.* 2020. V. 65. N 8. P. 678–688. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.01.016>
- [42] *Hu Y., Lu J., Feng H.* Surface modification and functionalization of powder materials by Atomic Layer Deposition: A review // *RSC Adv.* 2021. V. 11. N 20. P. 11918–11942. <https://doi.org/10.1039/D1RA00326G>
- [43] *Zaera F.* The surface chemistry of thin film Atomic Layer Deposition (ALD) processes for electronic device manufacturing // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. N 30. P. 3521–3526. <https://doi.org/10.1039/B803832E>
- [44] *Atomic Layer Deposition for Semiconductors* / Ed. by C. S. Hwang. Boston, MA: Springer US, 2014. 263 p.
- [45] *Yoshimura T.* Thin-Film Organic Photonics. Molecular Layer Deposition and Applications. Taylor & Francis Group, LLC, 2011. 370 p.
- [46] *Marichy C., Pinna N.* Atomic Layer Deposition to materials for gas sensing applications // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. V. 3. N 21. ID 1600335. <https://doi.org/10.1002/admi.201600335>
- [47] *Atomic Layer Deposition in Energy Conversion Applications* / Ed. by J. Bachmann. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2017. 312 p.
- [48] *Park H. H.* Inorganic materials by Atomic Layer Deposition for perovskite solar cells // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 1. ID 88. <https://doi.org/10.3390/nano11010088>
- [49] *Yang Z., Zhang L., Liu J., Adair K., Zhao F., Sun Y., Wu T., Bi X., Amine K., Lu J., Sun X.* Atomic/Molecular Layer Deposition for energy storage and conversion // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. N 6. P. 3889–3956. <https://doi.org/10.1039/D0CS00156B>
- [50] *O'Neill B. J., Jackson D. H. K., Lee J., Canlas C., Stair P. C., Marshall C. L., Elam J. W., Kuech T. F., Dumesic J. A., Huber G. W.* Catalyst design with Atomic Layer Deposition // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 3. P. 1804–1825. <https://doi.org/10.1021/cs501862h>
- [51] *Lu J., Elam J. W., Stair P. C.* Atomic Layer Deposition - Sequential self-limiting surface reactions for advanced catalyst «bottom-up» synthesis // *Surf. Sci. Rep.* 2016. V. 71. N 2. P. 410–472. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.03.003>
- [52] *Sundberg P., Karppinen M.* Organic and inorganic-organic thin film structures by Molecular Layer Deposition: A review // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014. V. 5. N 1. P. 1104–1136. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.123>
- [53] *Gregorczyk K., Knez M.* Hybrid nanomaterials through Molecular and Atomic Layer Deposition: Top down, bottom up, and in-between approaches to new materials // *Prog. Mater. Sci.* 2016. V. 75. P. 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.004>
- [54] *Meng X.* An overview of Molecular Layer Deposition for organic and organic–inorganic hybrid materials: Mechanisms, growth characteristics, and promising applications // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. N 35. P. 18326–18378. <https://doi.org/10.1039/C7TA04449F>
- [55] *Ashurbekova K., Ashurbekova K., Botta G., Yurkevich O., Knez M.* Vapor phase processing: A novel approach for fabricating functional hybrid materials // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. N 34. ID 342001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8edb>
- [56] *Parsons G. N., Elam J. W., George S. M., Haukka S., Jeon H., Kessels W. M. M., Leskela M., Poodt P., Ritala M., Rossnagel S. M.* History of Atomic Layer Deposition and its relationship with the American Vacuum Society // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2013. V. 31. N 5. ID 050818. <https://doi.org/10.1116/1.4816548>
- [57] *Malygin A. A., Drozd V. E., Malkov A. A., Smirnov V. M.* From V. B. Aleskovskii's «Framework» Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition // *Chem. Vap. Deposition.* 2015. V. 21. N 10–12. P. 216–240. <https://doi.org/10.1002/cvde.201502013>
- [58] *Demmin J. C.* Assault on ITRS roadblocks led by Atomic Layer Deposition // *Solid State Technol.* 2001. V. 44. N 1. P. 70–72.
- [59] *Malygin A. A., Smirnov V. M.* Early work on Atomic Layer Deposition cited // *Solid State Technol.* 2002. V. 45. N 3. P. 14.
- [60] *Ahvenniemi E., Akbashev A. R., Ali S., Bechelany M., Berdova M., Boyadjiev S., Cameron D. C., Chen R., Chubarov M., Cremers V., Devi A., Drozd V., Elnikova L., Gottardi G., Grigoras K., Hausmann D. M., Hwang Ch.S., Jen Sh.-H., Kallio T., Kanervo J., Khmel'nitskiy I., Kim Do Han, Klibanov L., Koshtyal Yu., Krause A. O. I., Kuhs J., Karkkanen I., Kaariainen M.-L., Kaariainen T., Lamagna L., Lapicki A. A., Leskela M., Lipsanen H., Lyytinen J., Malkov A., Malygin A., Mennad A., Militzer Ch., Molarius J., Norek M., Ozgit-Akgun C., Panov M., Pedersen H., Piallat F., Popov G., Puurunen R. L., Rampelberg G., Ras R. H. A., Rauwel E., Roozeboom F., Sajavaara T., Salami H., Savin H., Schneider N., Seidel T. E., Sundqvist J., Suyatin D. B., Torndahl T., van Ommen J. R., Wiemer C., Ylivaara O.M.E., Yurkevich O.* Review Article: Recommended reading list of early publications on Atomic Layer Deposition — Outcome of the «Virtual Project on the History of ALD» // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2017. V. 35. N 1. ID 010801. <https://doi.org/10.1116/1.4971389>

- [61] Aarik J., Akbashev A. R., Bechelany M., Becker J. S., Berdova M., Cameron D., Drozd V. E., Dubourdieu C., Elam J., Elliott S., Gottardi G., Grigoras K., Kanervo J. M., Koshtyal Yu., Kaariainen M.-L., Kaariainen T., Lamagra L., Malkov A., Malygin A., Molarius J., Nikkola J., Ozgit-Akgun C., Pedersen H., Puurunen R. L., Pyymaki Perros A., Ras R. H. A., Roozeboom F., Sajavaara T., Savin H., Seidel T. E., Sundberg P., Sundqvist J., Tallarida M., van Ommen J. R., Wiemer C., Ylivaara O. M. E. On the Early History of ALD: Molecular Layering // 14th Int. Conf. on Atomic Layer Deposition (ALD 2014). Kyoto, 2014. P. 169.
- [62] Aarik J., Akbashev A. R., Bechelany M., Becker J. S., Berdova M., Cameron D., Drozd V. E., Dubourdieu C., Elam J., Elliott S., Gottardi G., Grigoras K., Kanervo J. M., Koshtyal Yu., Kaariainen M.-L., Kaariainen T., Lamagra L., Malkov A., Malygin A., Molarius J., Nikkola J., Ozgit-Akgun C., Pedersen H., Puurunen R. L., Pyymaki Perros A., Ras R. H. A., Roozeboom F., Sajavaara T., Savin H., Seidel T. E., Sundberg P., Sundqvist J., Tallarida M., van Ommen J. R., Wiemer C., Ylivaara O. M. E. Overview of Early Publications on Atomic Layer Deposition // 14th Int. Conf. on Atomic Layer Deposition (ALD 2014). Kyoto, 2014. P. 170.
- [63] Aarik J., Aav J., Ahvenniemi E., Akbashev A. R., Ali S., Bechelany M., Berdova M., Bodalyov I., Boyadjiev S., Cameron D., Chekurov N., Chen R., Chubarov M., Cremers V., Devi A., Drozd V. E., Elnikova L., Gottardi G., Goulas A., Grigoras K., Hausmann D., Hwang Ch. S., Jen Sh.-H., Junige M., Kallio T., Kanervo J., Khmel'nitskiy I., Kim D. H., Klibanov L., Koshtyal Yu., Krause O., Kuhs Ja., Kärkkäinen I., Kääriäinen M.-L., Kääriäinen T. O., Lamagna L., Łapicki A., Leskelä M., Lipsanen H., Malkov A., Malygin A., Mattelaer F., A Mennad., Miltzer Ch., Molarius Jy., Norek M., Ozgit-Akgun C., Panov M., Pedersen H., Peña L. F., Piallat F., Popov G., Puurunen R. L., Perros A. P., Rampelberg G., Ras R. H. A., Rauwel E., Roozeboom F., Sajavaara T., Salami H., Savin H., Schneider N., Seidel Th. E., Sundberg P., Sundqvist J., Suyatin D., Tallarida M., Törndahl T., Utriainen M., van Ommen J. R., Waechtler Th., Weckman T., Wiemer C., Yim J., Ylivaara O. M. E., Yurkevich O. Overview of doctoral theses on Atomic Layer Deposition collected in the Virtual Project on the History of ALD // EuroCVD 22 — Baltic ALD 16 Conf. Luxembourg, 2019. ID P. 1–13.
- [64] Puurunen R. L. Learnings from an Open Science Effort: Virtual Project on the History of ALD // ECS Trans. 2018. V. 86. N 6. P. 3–17. <https://doi.org/10.1149/08606.0003ecst>
- [65] Parsons G. N., Elam J. W., George S. M., Haukka S., Jeon H., Kessels W. M. M., Leskela M., Poodt P., Ritala M., Rossnagel S. M. Erratum: «History of Atomic Layer Deposition and its relationship with the American Vacuum Society» [J. Vac. Soc. Technol. A. V. 31. ID 050818 (2013)] // J. Vac. Soc. Technol. A. 2020. V. 38. N 3. ID 037001. <https://doi.org/10.1116/6.0000143>
- [66] Алесковский В. Б. Химия и технология твердых веществ // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 10. С. 2145–2157. [Aleskovskii V. B. Chemistry and technology of solids // J. Appl. Chem. USSR. 1974. V. 47. N 10. P. 2207–2217].
- [67] Алесковский В. Б. Химическая сборка материалов // Вестн. АН СССР. 1975. Т. 45. № 6. С. 48–52.
- [68] Алесковский В. Б. О химическом строении веществ, обладающих поглотительной способностью и каталитической активностью // Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 569–587.
- [69] Алесковский В. Б. Некоторые закономерности реакций высокомолекулярных соединений с низкомолекулярными соединениями. Л.: ЛЭТИ, 1963. Вып. 34 (4). 14 с.
- [70] Кольцов С. И. Синтез «многослойных» неорганических полимеров // Науч.-техн. конф. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1963. С. 27.
- [71] Алесковский В. Б., Кольцов С. И. Некоторые закономерности реакций молекулярного наслаивания // Науч.-техн. конф. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1965. С. 67.
- [72] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Классификация химических превращений неорганических высокомолекулярных соединений // Науч.-техн. конф. Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1967. С. 13–15.
- [73] Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978. 255 с.
- [74] Кольцов С. И. Синтез твердых веществ методом молекулярного наслаивания: Автореф. докт. дис. Л., 1971. 39 с.
- [75] Кольцов С. И. Состав и химическое строение твердых веществ. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987. 84 с.
- [76] Кольцов С. И. Реакции молекулярного наслаивания. СПб: СПбТИ, 1992. 63 с.
- [77] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Силикагель, его строение и химические свойства. Л.: Госхимиздат, 1963. 96 с.
- [78] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм гидролиза на нем трихлорсилана // ЖФХ. 1967. Т. 41. № 3. С. 665–666 [Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Effect of degree of dehydration of silica gel on mechanism of hydrolysis of trichlorosilane // J. Phys. Chem. USSR. 1967. V. 41. N 3. P. 336–337].
- [79] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм гидролиза

- адсорбированного четыреххлористого титана // ЖФХ. 1968. Т. 42. № 5. С. 1210–1214 [Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Effect of degree of dehydration of silica gel on mechanism of hydrolysis of adsorbed titanium tetrachloride // J. Phys. Chem. USSR. 1968. V. 42. N 5. P. 630–632].
- [80] Шевяков А. М., Кузнецова Г. Н., Алесковский В. Б. Взаимодействие тетрахлоридов титана и германия с гидратированным кремнеземом // Химия высокотемпературных материалов. Л.: Наука, 1967. С. 149–155.
- [81] Кольцов С. И., Алесковский В. Б., Кузнецова Г. Н., Рослякова Н. Г. Реакция тетрахлорида германия с силикагелем // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 8. С. 1509–1510 [Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B., Kuznetsova G. N., Roslyakova N. G. Reaction of germanium tetrachloride with silica gel // Inorg. Mater. 1967. V. 3. N 8. P. 1318–1319].
- [82] Кольцов С. И. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023–1028 [Kol'tsov S. I. Preparation and investigation of the products of interaction between titanium tetrachloride and silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1969. V. 42. N 5. P. 975–979].
- [83] Кольцов С. И., Волкова А. Н., Алесковский В. Б. Получение и исследование химического состава продуктов последовательной хемосорбции хлоридов титана и фосфора на поверхности силикагеля // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 5. С. 1028–1034 [Kol'tsov S. I., Volkova A. N., Aleskovskii V. B. Preparation and investigation of the chemical composition of the products formed by successive chemisorption of titanium and phosphorus chlorides on the surface of silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1969. V. 42. N 5. P. 980–984].
- [84] Свешникова Г. В., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с гидроксильной поверхностью монокристаллов кремния // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 2. С. 430–431 [Sveshnikova G. V., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Interaction of titanium tetrachloride with hydroxylated silicon surfaces // J. Appl. Chem. USSR. 1970. V. 43. N 2. P. 432–434].
- [85] Свешникова Г. В., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Синтез слоя двуокиси кремния заданной толщины на поверхности кремния методом молекулярного наслаивания // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 5. С. 1150–1152 [Sveshnikova G. V., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Formation of a silica layer of predetermined thickness on silicon by the molecular-layering method // J. Appl. Chem. USSR. 1970. V. 43. N 5. P. 1155–1157].
- [86] Кольцов С. И. Изучение взаимодействия трихлорсилана с силикагелем // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 6. С. 1384 [Kol'tsov S. I. Interaction of trichlorosilane with silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1965. V. 38. N 6. P. 1352].
- [87] Кольцов С. И., Кузнецова Г. Н., Алесковский В. Б. Свойства диоксохлорсилановых групп на поверхности кремнезема // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 5. С. 894–895 [Kol'tsov S. I., Kuznetsova G. N., Aleskovskii V. B. Properties of dioxochlorosilane groups on the surface of silica // Inorg. Mater. 1967. V. 3. N 5. P. 800–801].
- [88] Кольцов С. И., Кузнецова Г. Н., Алесковский В. Б. Изучение стехиометрии продуктов реакции трихлорсилана с функциональными группами поликремнекислоты // ЖПХ. 1967. Т. 40. № 12. С. 2774–2777 [Kol'tsov S. I., Kuznetsova G. N., Aleskovskii V. B. Study of the stoichiometry of the products formed in the reaction of trichlorosilane with the functional groups of polysilicic acid // J. Appl. Chem. USSR. 1967. V. 40. N 12. P. 2644–2646].
- [89] Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Исследование взаимодействия треххлористого фосфора с силикагелем // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5. № 1. С. 178–179 [Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Study of the interaction between phosphorus trichloride and silica gel // Inorg. Mater. 1969. V. 5. N 1. P. 178–179].
- [90] Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Взаимодействие треххлористого фосфора с силикагелем // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 3. С. 247–249.
- [91] Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого германия с силикагелем // ЖПХ. 1969. Т. 42. № 9. С. 1950–1956 [Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Preparation and investigation of products formed by interaction of germanium tetrachloride with silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1969. V. 42. N 9. P. 1838–1842].
- [92] Кольцов С. И., Волкова А. Н., Алесковский В. Б. Исследование взаимодействия треххлористого фосфора с гидратированной поверхностью фосфорсодержащего кремнезема // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 12. С. 1633–1636.
- [93] Кольцов С. И. Изменение структуры силикагеля при формировании на его поверхности слоя двуокиси титана // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 9. С. 1956–1959 [Kol'tsov S. I. Changes in the structure of silica gel during formation of a layer of titanium dioxide on its surface // J. Appl. Chem. USSR. 1970. V. 43. N 9. P. 1976–1979].
- [94] Рачковский Р. Р., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого олова с силикагелем // ЖНХ. 1970. Т. 15. № 11. С. 3158 [Rachkovskii R. R., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Reaction of tin tetrachloride with silica gel // J. Inorg. Chem. USSR. 1970. V. 15. N 11. P. 1646–1647].

- [95] Копылов В. Б., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Смирнов В. М., Алесковский В. Б. Взаимодействие хлористого алюминия с силикагелем // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. № 6. С. 957–959.
- [96] Волкова А. Н., Малыгин А. А., Смирнов В. М., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. О взаимодействии хлористого хромила с силикагелем // ЖОХ. 1972. Т. 42. № 7. С. 1431–1434 [Volkova A. N., Malygin A. A., Smirnov V. M., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Interaction between chromyl chloride and silica gel // J. Gen. Chem. USSR. 1972. V. 42. N 7. P. 1422–1424].
- [97] Кольцов С. И., Малыгин А. А., Волкова А. Н., Алесковский В. Б. Влияние степени гидроксирования поверхности кремнезема на хемосорбцию хлорокси ванадия // ЖФХ. 1973. Т. 47. № 4. С. 988–991 [Kol'tsov S. I., Malygin A. A., Volkova A. N., Aleskovskii V. B. Effect of degree of hydroxylation of silica chemisorption of vanadyl trichloride // J. Phys. Chem. USSR. 1973. V. 47. N 4. P. 558–560].
- [98] Малыгин А. А., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. О взаимодействии оксихлорида ванадия (V) с кремнеземом // ЖОХ. 1973. Т. 43. № 11. С. 1436–1440 [Malygin A. A., Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Reaction of vanadyl trichloride with silica // J. Gen. Chem. USSR. 1973. V. 43. N 11. P. 1426–1429].
- [99] Ухова Т. В., Волкова А. Н., Малыгин А. А., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Исследование реакции бромиды бора с кремнеземом // ЖФХ. 1974. Т. 48. № 6. С. 1565–1566 [Ukhova T. V., Malygin A. A., Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Reaction of boron bromide with silica // J. Phys. Chem. USSR. 1974. V. 48. N 6. P. 1565–1566].
- [100] Ухова Т. В., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Взаимодействие бромиды бора с силикагелем // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 6. С. 795–797.
- [101] Кольцов С. И., Копылов В. Б., Смирнов В. М., Алесковский В. Б. Синтез и исследование алюминий-кислородных слоев на поверхности кремнезема // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 3. С. 516–519 [Kol'tsov S. I., Kopylov V. B., Smirnov V. M., Aleskovskii V. B. Synthesis and investigation of aluminum-oxygen layers on the surface of silica // J. Appl. Chem. USSR. 1976. V. 49. N 3. P. 525–528].
- [102] Степанова Н. А., Смирнов В. М., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение взаимодействия хлорида цинка с силикагелем // ЖПХ. 1977. Т. 50. № 2. С. 465 [Stepanova N. A., Smirnov V. M., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Study of the reaction between zinc chloride and silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1977. V. 50. N 2. P. 450].
- [103] Пак В. Н. Строение поверхностных комплексов, полученных в результате взаимодействия VOCl_3 с силикагелем и аэросилом // ЖФХ. 1976. Т. 50. № 6. С. 1404–1407 [Pak V. N. Structure of surface complexes obtained by reaction of VOCl_3 with silica and aerosil // J. Phys. Chem. USSR. 1976. V. 50. N 6. P. 1404–1407].
- [104] Кухарская Э. В., Макарская В. М., Цветкова М. Н., Кольцов С. И., Воронков М. Г. Защита стеклянных и кварцевых волокон титаноксидными покрытиями // ЖПХ. 1980. Т. 53. № 9. С. 2086–2088 [Kukharskaya E. V., Makarskaya V. M., Tsvetkova M. N., Koltsov S. I., Voronkov M. G. Protection of glass and quartz fibers by titanium oxide coatings // J. Appl. Chem. USSR. 1980. V. 53. N 9. P. 1546–1548].
- [105] Цветкова М. Н., Малыгин А. А., Кольцов С. И. Синтез и исследование титаноксидных покрытий на поверхности стеклянных микросфер // ЖПХ. 1980. Т. 53. № 6. С. 1226–1229 [Tsvetkova M. N., Malygin A. A., Koltsov S. I. Synthesis and examination of titanium oxide coatings on glass microspheres // J. Appl. Chem. USSR. 1980. V. 53. N 6. P. 952–954].
- [106] Кольцов С. И., Малков А. А., Смирнов Е. П., Алесковский В. Б. Химическая гомогенизация поверхности углерода // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 6. С. 1242–1244 [Kol'tsov S. I., Malkov A. A., Smirnov E. P., Aleskovskii V. B. Chemical homogenization of carbon surfaces // J. Appl. Chem. USSR. 1976. V. 49. N 6. P. 1277–1280].
- [107] Ковальков В. И., Смирнов Е. П., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Синтез протонодонорных ОН-групп на поверхности высокодисперсного углерода // ЖОХ. 1976. Т. 46. № 9. С. 2151–2152 [Koval'kov V. I., Smirnov E. P., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Synthesis of proton-donor OH-groups on the surface of highly dispersed carbon // J. Gen. Chem. USSR. 1976. V. 46. N 9. P. 2069–2070].
- [108] Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Синтез галоид-функциональных групп на поверхности алмаза // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 11. С. 2572–2577 [Smirnov E. P., Gordeev S. K., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Synthesis of halide functional groups on the surface of diamond // J. Appl. Chem. USSR. 1978. V. 51. N 11. P. 2451–2455].
- [109] Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Синтез гидридфункциональных групп на поверхности алмаза // ЖПХ. 1979. Т. 52. № 1. С. 199–201 [Smirnov E. P., Gordeev S. K., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Synthesis of hydride functional groups on the surface of diamond // J. Appl. Chem. USSR. 1979. V. 52. N 1. P. 176–178].
- [110] Малков А. А., Кольцов С. И., Ивин В. Д., Смирнов Е. П., Алесковский В. Б. Влияние модифицирования поверхности углеродных волокон титаноксидными группами на их реакционную

- способность // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 7. С. 1624–1626 [Malkov A. A., Kol'tsov S. I., Ivin V. D., Smirnov E. P., Aleskovskii V. B. Effect of surface modification of carbon fibers with titanium oxide groups on their reactivity // J. Appl. Chem. USSR. 1976. V. 49. N 7. P. 1650–1652].
- [111] А. с. SU 801538 А1 (опубл. 1980). Способ получения огнестойкого пенопласта.
- [112] Барсова В. В., Кольцов С. И., Малыгин А. А., Трифонов С. А. Влияние фосфорсодержащих добавок на свойства пенопласта марки ПЭН-И // Пласт. массы. 1981. № 7. С. 59.
- [113] Кольцов С. И., Дрозд В. Е., Редрова Т. А., Алесковский В. Б. Исследование структуры титаноксидных слоев, синтезированных методом молекулярного наслаивания на поверхности монокристаллических подложек // ДАН СССР. 1977. Т. 235. № 5. С. 1090–1092 [Kol'tsov S. I., Drozd V. E., Redova T. A., Aleskovskii V. B. Investigation of the structure of titanium oxide layers synthesized by molecular stratification on the surface of single-crystal backings // Dokl. Phys. Chem. 1977. V. 235. P. 794–796].
- [114] Еремеева М. А., Нечипоренко А. П., Кузнецова Г. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Исследование сверхтонких окисных пленок SiO₂ на поверхности монокристаллического германия // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 10. С. 2332–2333 [Eremeeva M. A., Nechiporenko A. P., Kuznetsova G. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Investigation of ultrathin SiO₂ films on the surface of single-crystal germanium // J. Appl. Chem. USSR. 1974. V. 47. N 10. P. 2390–2391].
- [115] Кольцов С. И., Гаршин А. П., Малыгин А. А., Карасева М. Исследование продуктов взаимодействия хлористого хромилла с карбидом кремния // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 2. С. 168–171.
- [116] Пак В. Н., Вентов Н. Г., Кольцов С. И. Электронные спектры сверхтонких титаноокислородных пленок на поверхности кварца // ТЭХ. 1974. Т. 10. № 5. С. 711–713 [Pak V. N., Ventov N. G., Kol'tsov S. I. The electronic spectrum of ultra thin titanium oxide films on the surface of quartz // Theor. Exp. Chem. 1974. V. 10. N 5. P. 711–713].
- [117] Малыгин А. А. Взаимодействие оксихлоридов ванадия, хрома и фосфора с силикагелем — реакции молекулярного наслаивания: Автореф. канд. дис. Л., 1973. 21 с.
- [118] Волкова А. Н., Малыгин А. А., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение взаимодействия хромсодержащего силикагеля с треххлористым фосфором // ЖОХ. 1975. Т. 44. № 1. С. 3–7 [Volkova A. N., Malygin A. A., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Interaction of chromium-containing silica gel with phosphorus trichloride // J. Gen. Chem. USSR. 1975. V. 44. N 1. P. 3–7].
- [119] Волкова А. Н., Малыгин А. А., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. О химическом составе продуктов взаимодействия фосфор (III) и фосфор (V) содержащих кремнеземов с оксихлоридом ванадия // ЖНХ. 1975. Т. 20. № 10. С. 2695–2698 [Volkova A. N., Malygin A. A., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Chemical composition of reaction products of silicon-containing phosphorus (III) and silicon-containing phosphorus (V) with vanadium oxochloride // J. Inorg. Chem. USSR. 1975. V. 20. N 10. P. 2695–2698].
- [120] Малыгин А. А., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Изучение окислительно-восстановительных реакций треххлористого фосфора и оксихлорида ванадия(V) с ванадий(V)- и фосфор(III)-содержащими силикагелями // ЖОХ. 1976. Т. 46. № 10. С. 2166–2169 [Malygin A. A., Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Oxidation-reduction reactions of phosphorus trichloride and vanadyl(V) chloride with vanadium(V)- and phosphorus(III)-containing silica gels // J. Gen. Chem. USSR. 1976. V. 46. N 10. P. 2085–2088].
- [121] Малыгин А. А., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. О химическом составе хром-фосфорсодержащего кремнезема, синтезированного методом молекулярного наслаивания // ЖОХ. 1980. Т. 50. № 12. С. 2633–2636 [Malygin A. A., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B. Chemical composition of silica containing chromium and phosphorus synthesized by the molecular-stratification method // J. Gen. Chem. USSR. 1980. V. 50. N 12. P. 2121–2123].
- [122] Алесковский В. Б., Дрозд В. Е., Губайдуллин В. И., Романьчев А. И. Получение тонких пленок соединений постоянного состава типа A²B⁶ методом химической сборки // ДАН СССР. Сер. Химия. 1986. Т. 291. № 1. С. 136–139 [Aleskovskii V. B., Drozd V. E., Gubaidullin V. I., Romanichev A. I. Deposition of A²B⁶ thin solid films with constant composition by method of chemical assembly // Dokl. Akad. Nauk SSSR. Serija: Khimija. 1986. V. 291. N 1. P. 136–139].
- [123] Халиф В. А., Аптекарь Е. Л., Крылов О. В., Ольман Г. Теплоты адсорбции кислорода на окиси ванадия, нанесенной на аэросил методом молекулярного наслаивания // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 1055–1059.
- [124] Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. 245 с.
- [125] Близняков Г. М., Петров К. О некоторых морфологических особенностях покрытий, полученных реакцией молекулярного наслаивания — одно-

- мерная модель // Докл. Българ. АН. 1974. Т. 27. № 3. С. 365–368.
- [126] Hanke W., Bienert R., Jerschke W. H.-G. Untersuchungen an katalytisch aktiven oberflächenverbindungen. I. Herstellung und untersuchung von Vanadinoxid-Phasen auf SiO₂ // Z. anorg. allgem. Chem. 1975. Bd 414. N 2. S. 109–129. <https://doi.org/10.1002/zaac.19754140203>
- [127] Öhlmann G. Oxidische Cluster und Oberflächenverbindungen des Vanadiums auf SiO₂ als heterogene Katalysatoren in Oxidationsreaktionen // Z. für Chemie. 1984. Bd 24. N 5. S. 161–169. <https://doi.org/10.1002/zfch.19840240502>
- [128] Suntola T. Atomic Layer Epitaxy // Mater. Sci. Rep. 1989. V. 4. N 5. P. 261–312. [https://doi.org/10.1016/S0920-2307\(89\)80006-4](https://doi.org/10.1016/S0920-2307(89)80006-4)
- [129] Putkonen M., Niinistö L. Organometallic precursors for Atomic Layer Deposition // Precursor Chemistry of Advanced Materials. CVD, ALD and Nanoparticles / Ed. by R. A. Fischer. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 125–145. <https://doi.org/10.1007/b136145>
- [130] Sneh O., Clark-Phelps R. B., Londergan A. R., Winkler J., Seidel T. E. Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing // Thin Solid Films. 2002. V. 402. N 1–2. P. 248–261. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01678-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01678-9)
- [131] Niinistö L., Paeivaesari J., Niinistö J., Putkonen M., Nieminen M. Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials // Phys. Status Solidi A. 2004. V. 201. N 7. P. 1443–1452. <https://doi.org/10.1002/pssa.200406798>
- [132] Ylilampi M. Mass transport in Atomic Layer Deposition carrier gas reactors // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. N 7. P. 2474–2479. <https://doi.org/10.1149/1.2044323>
- [133] Skarp J. I., Soininen P. J., Soininen P. T. ALE-reactor for large area depositions // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 112. P. 251–254. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)01000-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)01000-8)
- [134] Hart J. A., Lenway S. A., Murtha T. A history of electroluminescent displays. Bloomington, IN: Indiana Univ., 1999. 19 p.
- [135] Pat. FI 52359 C (publ. 1977). Menetelmä ja laite yhdisteohutkalvojen kasvattamiseksi; Pat. U.S. 4058430 A (publ. 1977). Method for producing compound thin films; Пат. SU 810085 A3 (опубл. 1981). Способ получения составных пленок неорганических соединений.
- [136] Айда А. К., Таммик А.-А. А. О новом методе изготовления тонкопленочных электролюминесцентных структур // Учен. зап. Тартуск. ун-та. Вып. 655. Тарту, 1983. С. 120–129.
- [137] А. с. SU 997795 A1 (опубл. 1983). Способ получения адсорбента паров воды.
- [138] А. с. SU 1219132 A (опубл. 1986). Способ получения адсорбента паров воды.
- [139] А. с. SU 1344400 A2 (опубл. 1987). Способ получения адсорбента паров воды.
- [140] А. с. SU 1551648 A1 (опубл. 1990). Способ получения ванадийсодержащего индикаторного силикагеля.
- [141] Малыгин А. А. Синтез и исследование физико-химических свойств ванадийсодержащего кремнезема — индикатора влажности // Химия и технология неорган. материалов. Ставрополь: РТП ВНИИЛ, 1982. Вып. 23. С. 24–28.
- [142] А. с. SU 1018710 A (опубл. 1983). Способ получения ванадийсодержащего силикагеля.
- [143] Дергачев В. Ф., Кольцов С. И., Малков А. А., Малыгин А. А. Стабилизация внутренней среды приборов типа ПГ-1В // Технология авиационного приборо- и агрегатостроения. М.: МАП, 1984. Вып. 2. С. 50–52.
- [144] Зорин В. Я., Лушкина Т. Л., Малыгин А. А., Шевченко Г. К. Материалы — сорбенты для стабилизации газовой среды микросборок // Электрон. пром-сть. 1992. № 3. С. 51–54.
- [145] Лысцов А. И., Щербин Н. И. Модификация поверхности диоксида титана методом молекулярного наслаивания // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1982. № 6. С. 14–16.
- [146] Raaijmakers I. J. Current and future applications of ALD in micro-electronics // ECS Trans. 2011. V. 41. N 2. P. 3–17. <https://doi.org/10.1149/1.3633649>
- [147] А. с. SU 1359261 A1 (опубл. 1987). Устройство для синтеза оксидных покрытий.
- [148] Кольцов С. И., Кучеров С. В., Дергачев В. Ф., Малыгин А. А., Протодьяконов И. О., Юленец Ю. П. Многосекционный колонный реактор // Хим. и нефт. машиностроение, науч.-техн. реферат. сб. Вып. 6. М.: МХП, 1983. С. 1–2.
- [149] Толмачев В. А. Исследование возможности применения гравиметрического метода для изучения процесса молекулярного наслаивания на дисперсных кремнеземных образцах // ЖПХ. 1982. Т. 55. № 6. С. 1410–1412 [Tolmachev V. A. Possibility of the use of a gravimetric method for studying the process of molecular layering in disperse silica samples // J. Appl. Chem. USSR. 1982. V. 55. N 6. P. 1298–1299].
- [150] Толмачев В. А., Окатов М. А. Исследования процесса синтеза сверхтонких слоев титанооксида в пористом стекле // Опт.-мех. пром-сть. 1983. № 2. С. 38–41 [Tolmachev V. A., Okatov M. A. Investigation of the synthesis process and properties of titanium-oxide films, formed by molecular deposition method // Sov. J. Opt. Technol. 1983. V. 50. N 11. P. 706–708].

- [151] Романычев А. И. Адсорбционные взаимодействия в процессе роста пленок сульфидов цинка и кадмия // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 12. С. 2672–2676 [Romanychev A. I. Adsorption interactions in growth process of films of zinc and cadmium sulfides // Russ. J. Appl. Chem. 1992. V. 65. N 12. P. 2672–2676].
- [152] Кольцов С. И., Громов В. К., Алесковский В. Б. Исследование методом иммерсионной эллипсометрии системы монокристаллический кремний — сверхтонкий слой оксида титана, синтезированный методом молекулярного наслаивания // Эллипсометрия — метод исследования поверхности / Отв. ред. А. В. Ржанов. Новосибирск: Наука, 1983. С. 70–73.
- [153] Громов В. К., Кольцов С. И. Аномальное поведение эллипсометрических параметров системы подложка — титанкислородный слой, наблюдаемое в процессе синтеза слоя методом молекулярного наслаивания на поверхности диэлектриков, полупроводников, металлов // Эллипсометрия — метод исследования поверхности / Отв. ред. А. В. Ржанов. Новосибирск: Наука, 1983. С. 73–76.
- [154] Кольцов С. И., Яковлев А. С., Бухалов Л. Л. Сверхтонкие слои титанооксида на поверхности кремния и эллипсометрическое исследование границы сопряжения их структур // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 5. С. 75–81.
- [155] Коштыл Ю. М., Малков А. А., Малыгин А. А. Влияние температуры на формирование титаноксидных структур на мелкопористом кремнеземе // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 1. С. 43–50 [Koshtyal Y. M., Malkov A. A., Malygin A. A. Temperature influence on the formation of titanium-oxide structures on finely porous silica // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 1. P. 41–48. <https://doi.org/10.1134/S1070363211010075>].
- [156] Дорофеев В. П., Соснов Е. А., Малыгин А. А. Исследование методами СЗМ и эллипсометрии начальных стадий формирования нанопленок оксидов титана и олова на Si/SiO₂ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 2. С. 55–60.
- [157] Marin E., Lanzutti A., Andreatta F., Lekka M., Guzman L., Fedrizzi L. Atomic Layer Deposition: State-of-the-art and research/industrial perspectives // Corros. Rev. 2009. V. 29. N 5–6. P. 191–208. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2011.010>
- [158] Kääriäinen M.-L., Kääriäinen T. O., Cameron D. C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties // Thin Solid Films. 2009. V. 517. N 24. P. 6666–6670. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.001>
- [159] Lanza M. A review on resistive switching in high-k dielectrics: A nanoscale point of view using Conductive Atomic Force Microscope // Materials. 2014. V. 7. N 3. P. 2155–2182. <https://doi.org/10.3390/ma7032155>].
- [160] Liu R., Han L., Huang Zh., Ferrer I. M., Smets A. H. M., Zeman M., Brunshwig B. S., Lewis N. S. A low-temperature synthesis of electrochemical active Pt nanoparticles and thin films by Atomic Layer Deposition on Si(111) and glassy carbon surfaces // Thin Solid Films. 2015. V. 586. P. 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.018>
- [161] Wang W.-N., Wu F., Myung Y., Niedzwiedzki D. M., Im H. S., Park J., Banerjee P., Biswas P. Surface engineered CuO nanowires with ZnO islands for CO₂ photoreduction // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. N 10. P. 5685–5692. <https://doi.org/10.1021/am508590j>
- [162] Edy R., Zhao Y., Huang G. S., Shi J. J., Zhang J., Solovev A. A., Mei Y. TiO₂ nanosheets synthesized by atomic layer deposition for photocatalysis // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2016. V. 26. N 5. P. 493–497. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.08.010>
- [163] Yersak A. S., Lewis R. J., Tran J., Lee Y.-Ch. Characterization of thin film dissolution in water with in situ monitoring of film thickness using reflectometry // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. N 27. P. 17622–17630. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03606>
- [164] Piltaver I. K., Peter R., Šarić I., Salamon K., Badovinac I. J., Koshmak K., Nannarone S., Marion I. D., Petravić M. Controlling the grain size of polycrystalline TiO₂ films grown by Atomic Layer Deposition // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 419. P. 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.146>
- [165] Zhuiykov S., Hyde L., Hai Zh., Akbari M. K., Kats E., Detavernier Ch., Xue Ch., Xu H. Atomic Layer Deposition-enabled single layer of tungsten trioxide across a large area // Appl. Mater. Today. 2017. V. 6. P. 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.12.004>
- [166] Huang Y., Liu L., Zhao W., Chen Y. Preparation and characterization of molybdenum disulfide films obtained by one-step Atomic Layer Deposition method // Thin Solid Films. 2017. V. 624. P. 101–105. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.015>
- [167] Lee N., Choi H., Park H., Choi Y., Yuk H., Lee J., Jeon H. Investigation of the growth of few-layer SnS₂ thin films via Atomic Layer Deposition on an O₂ plasma-treated substrate // Nanotechnology. 2020. V. 31. N 26. ID 265604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8041>
- [168] Соснов Е. А., Кочеткова А. С. Возможности атомно-силовой микроскопии для исследования продуктов молекулярного наслаивания // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 5. С. 3–16. <https://doi.org/10.1134/S0207352819010189>

- [*Sosnov E. A., Kochetkova A. S.* Atomic Force Microscopy for studies of Molecular Layering products // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2018. V. 12. N 6. P. 1310–1322. <https://doi.org/10.1134/S102745101901018X>].
- [169] *Пак В. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б.* Спектр диффузного отражения поверхности титансодержащего кремнезема // *ТЭХ.* 1973. Т. 9. № 4. С. 567–569 [*Pak V. N., Kol'tsov S. I., Aleskovskii V. B.* The diffuse reflection spectrum of the surface of titanium-containing silica // *Theor. Exp. Chem.* 1973. V. 9. N 4. P. 567–569].
- [170] *Пак В. Н.* Строение поверхностных комплексов, полученных в результате взаимодействия VOCl_3 с силикагелем и аэросилами // *ЖФХ.* 1976. Т. 50. № 6. С. 1404–1406 [*Pak V. N.* Structure of surface complexes formed by the interaction of VOCl_3 with silica gel and aerosil // *J. Phys. Chem USSR.* 1976. V. 50. N 6. P. 1404–1407].
- [171] *Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.* Новый вариант обработки электронных спектров диффузного отражения // *ЖФХ.* 2009. Т. 83. № 4. С. 746–752 [*Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A.* A new approach to processing Electronic Diffuse Reflectance Spectra // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 83. N 4. P. 642–648. <https://doi.org/10.1134/S0036024409040219>].
- [172] *Sosnov E. A., Malkov A. A.* Electronic Spectroscopy of Diffuse Reflection — A promising method for quantifying the coordination states of the atoms in the superficial layer of dispersed materials // *Optical Spectroscopy: Technology, Properties and Performance* / Ed. by N. Tomozeiu. New York, USA: Nova Sci. Publ., 2014. P.149–171.
- [173] *Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.* Строение продуктов хемосорбции TiCl_4 на поверхности пористого кремнезема в процессе парофазного гидролиза // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. № 6. С. 1008–1014 [*Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A.* Structure of the products of TiCl_4 chemisorption on the surface of porous silica in the process of vapor-phase hydrolysis // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 6. P. 1176–1182. <https://doi.org/10.1134/S10703632100602>].
- [174] *Малков А. А., Кукушкина Ю. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А.* Синтез титаноксидных наноструктур методом молекулярного наслаивания на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 12. С. 1303–1310. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2012012X> [*Malkov A. A., Kukushkina Yu. A., Sosnov E. A., Malygin A. A.* Growth of titanium oxide nanostructures on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by Atomic Layer Deposition // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. N 12. P. 1234–1241. <https://doi.org/10.1134/S0020168520120122>].
-