

На правах рукописи

Баинов Даши Дамбаевич

РАЗРАБОТКА ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ  
ТЕПЛООТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

- Научный руководитель: **Кривобоков Валерий Павлович**  
заслуженный деятель науки РФ,  
профессор, доктор физико-математических наук
- Официальные оппоненты: **Смирнов Серафим Всеволодович**  
профессор, доктор технических наук,  
профессор кафедры физической электроники  
Томского университета систем управления и  
радиоэлектроники
- Пичугин Владимир Фёдорович**  
профессор, доктор физико-математических наук,  
заведующий кафедрой теоретической и  
экспериментальной физики Национального  
исследовательского Томского политехнического  
университета
- Ведущая организация: **ОАО Научно-производственный центр  
«Полюс»,**  
(г. Томск)

Защита диссертации состоится «25» июня 2013 года в 16 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ТПУ по адресу: 634034, г. Томск, ул. Усова, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ТПУ по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан: «23» мая 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.269.02  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник

Коровкин М. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Тонкие плёнки с большим коэффициентом отражения в инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн являются эффективным средством защиты объектов от утечки или нежелательного воздействия теплового излучения.

В последнее время важным направлением применения таких плёнок стало снижение потерь тепла из зданий и сооружений. Основным каналом этих потерь являются окна и другие светопрозрачные ограждения. Более 2/3 проходящего через них тепла составляют ИК волны. Они практически полностью передаются стеклом в окружающее пространство, так как в диапазоне излучения объектов с комнатной (или несколько выше) температурой, этот материал обладает большим коэффициентом эмиссии. Уменьшение данного параметра до минимального значения без существенной снижения коэффициента пропускания видимого света стало одним из главных требований к современному листовому стеклу.

Наиболее эффективным решением этой задачи является модифицирование поверхности стекла с помощью теплоотражающих покрытий (ТОП).

В нашей стране окна и другие светопрозрачные ограждения занимают 10-30 % от жилой площади. Жилищный фонд России, по статистике, составляет около 3,2 млрд. м<sup>2</sup>. За отопительный сезон 1 м<sup>2</sup> стекла с ТОП сохраняет до 20 кг у.т. и предотвращает выброс до 200 м<sup>3</sup> газообразных загрязнений. Основываясь на этих данных можно оценить, что использование данных покрытий позволит ежегодно экономить 6-20 млн. тонн у.т. и снизит на 60-200 млрд. м<sup>3</sup> объём газообразных отходов в атмосфере. Таким образом внедрение ТОП приводит не только к экономическому, но и экологическому эффектам.

Актуальность применения таких покрытий возрастает на фоне повышения требований к термоизоляции светопрозрачных ограждений и увеличения тарифов на тепловую и электрическую энергию.

Помимо решения задачи энергосбережения, ТОП весьма важны для космической отрасли. Элементы с этими покрытиями устанавливаются на поверхности летательных аппаратов и защищают их от теплового воздействия солнечного излучения. В связи с тем, что в последние годы в России наметилась устойчивая тенденция увеличения частоты запусков искусственных спутников, возникла необходимость расширения объёмов производства и повышения качества элементов тепловой защиты. Наиболее эффективным

решением данной задачи является повышение производительности процесса получения ТОП путем усовершенствования технологии их осаждения.

Большими возможностями при производстве ТОП обладают плазменные технологии, предполагающие получение тонкослойных структур, путем распыления твердотельных мишеней ускоренными газовыми ионами. Причём наибольший интерес вызывают магнетронные источники. Их конструкция позволяет осаждать равномерные по толщине высококачественные покрытия на подложки большой площади при относительно небольших удельных энергетических затратах. В плазме магнетронного источника отсутствует капельная фракция. К его достоинствам можно отнести широкий по составу спектр осаждаемых материалов, низкое тепловое воздействие на подложку и т.д. Процесс осаждения покрытий экологически безопасен. Он хорошо поддаётся управлению, что даёт большие возможности его автоматизации.

Помимо разработки технологии осаждения ТОП, важным вопросом является создание соответствующего оборудования и установок. В нашей стране, несмотря на большие достижения в физике низкотемпературной плазмы и технологиях её применения для обработки материалов, внедрение этих методов в промышленности идёт весьма медленно. Значительная часть оборудования и технологий закупается в других странах. Это обстоятельство негативно сказывается на стоимости продукции и делает отечественную промышленность зависимой от зарубежных поставщиков. В связи с этим актуальным является создание и внедрение в производство собственных плазменных технологий и установок.

Поэтому **целью** диссертационной работы стали теоретические и экспериментальные исследования свойств тонкоплёночных ТОП, создание и внедрение технологии и оборудования для их осаждения с помощью плазмы магнетронного разряда.

Для достижения этой цели были решены следующие **задачи**.

1. Разработана методика расчёта и оптимизации их оптических, материальных и геометрических параметров ТОП.
2. Создана технология осаждения ТОП на листовое стекло с помощью плазмы магнетронного разряда и ионных пучков.
3. Разработана технология осаждения покрытий элементов тепловой защиты космических летательных аппаратов.
4. Созданы и внедрены в промышленное производство автоматизированные плазменные установки для реализации технологий по пунктам 2 и 3.

### **Научная новизна работы**

1. Разработана методика оптимизации оптических свойств ТОП на основе эволюционного алгоритма.
2. Впервые для увеличения адгезии серебряной плёнки к стеклянной подложке в покрытиях элементов тепловой защиты космического аппарата обосновано применение тонкого слоя оксида индия.
3. Впервые показана эффективность использования плазмы магнетронного разряда для осаждения теплоотражающих покрытий элементов тепловой защиты космических летательных аппаратов.

### **Практическая значимость**

1. Созданы и внедрены в производство технология и промышленная плазменная установка для осаждения ТОП на поверхность листового стекла.
2. Созданы и внедрены в производство технология и высокоэффективная промышленная установка для производства элементов тепловой защиты космических летательных аппаратов.
3. Разработана и внедрена технология улучшения адгезии ТОП элементов тепловой защиты спутников.

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Методика на основе эволюционного алгоритма является эффективным средством оптимизации состава и толщины плёнок многослойных теплоотражающих покрытий.
2. Тонкий подслой  $\text{In}_2\text{O}_3(95\%)-\text{SnO}_2(5\%)$  представляет собой эффективное средство повышения адгезии серебряной плёнки к стеклу.
3. Использование плазмы магнетронного разряда позволяет получить качественные покрытия элементов тепловой защиты космических летательных аппаратов, обеспечивая при этом высокую производительность процесса их изготовления.
4. Реверсивная схема осаждения тонкоплёночных прозрачных теплоотражающих покрытий с помощью плазмы магнетронного разряда является оптимальной для установок производительностью до 100 тыс. м<sup>2</sup> стекла в год.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается физической обоснованностью использованных методик расчёта и измерения свойств осаждаемых плазменных покрытий, непротиворечивостью полученных результатов, их внутренним единством и соответствием существующим представлениям о свойствах тонкоплёночных структур. На основе этих

результатов были разработаны технологии осаждения покрытий с помощью плазмы магнетронного разряда и промышленные установки для их реализации. Они успешно внедрены в промышленное производство, что также является доказательством корректности полученных результатов.

**Личный вклад автора** состоит в том, что он разработал методики расчётов оптических свойств ТОП и технологии их осаждения; принимал участие в экспериментальных исследованиях плазменных покрытий, в работах по созданию плазменных установок, их внедрению на промышленных предприятиях, адаптации технологий и оборудования к требованиям производства, занимался испытаниями полученных образцов.

**Апробация результатов работы.** Основные материалы работы были представлены и обсуждались на научных конференциях и семинарах: 3-й Международной конференции по радиационно-термическим эффектам в неорганических материалах (Томск, 2002 г), 4-й Международной научно-технической конференции «Измерение, контроль, автоматизация» (Барнаул, 2003 г), Международной конференции по энергосберегающим технологиям (Иркутск, 2004 г), 7-й Международной конференции по модификации материалов пучками заряженных частиц (Томск, 2004), 10-й Международной конференции по газовым плазменным разрядам и их применению (Томск, 2007), 6-й Международной конференции по физике плазмы и плазменным технологиям (Минск, 2009), Международном семинаре по перспективным материалам, приборам и конструкциям для космоса (Ереван, 2009), Российской научно-практической конференции по физико-техническим проблемам получения и использования пучков заряженных частиц, нейтронов, плазмы и электромагнитного излучения (Томск, 2010), научных семинарах лаборатории 23 и кафедры «Водородная энергетика и плазменные технологии» Физико-технического института ТПУ.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 17 работы, включая 7 статей в изданиях рекомендуемых ВАК и 1 патент на изобретение.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и приложений. Она изложена на 153 страницах, включая 65 рисунков, 2 таблицы, 2 приложения и список цитируемой литературы из 134 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** проведен обзор литературы по теме работы. Приведены основные сведения о современных ТОП и технологиях их осаждения. На базе анализа этой информации определены пути дальнейших теоретических и практических исследований.

**Во второй главе** приведены методики расчёта оптических и тепловых характеристик прозрачных ТОП.

В начале описаны выражения для вычисления спектров отражения и пропускания одно и многослойных покрытий. Они основаны на модели взаимодействия падающего излучения с тонкой плёнкой (см. рисунок 1):

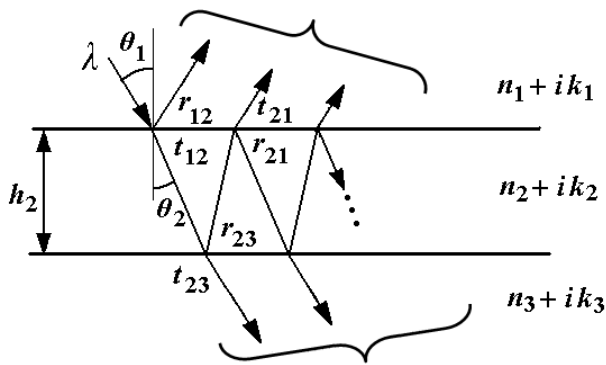


Рисунок 1 - Оптическая модель тонкой плёнки:  $n$  – показатель преломления,  $k$  – коэффициент экстинкции;  $h$  – толщина;  $\lambda$  – длина волны падающего излучения;  $r$ ,  $t$  – амплитудные коэффициенты для границ раздела сред;  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  – углы падения и преломления.

$$r_{13} = r_{12} + \frac{t_{12}r_{23}t_{21}e^{i2\beta}}{1 - r_{23}r_{21}e^{i2\beta}}, \quad (1)$$

$$t_{13} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{23}r_{21}e^{i2\beta}}, \quad (2)$$

$$R_{13} = |r_{13}|^2, \quad (3)$$

$$\text{tg}(\varphi_{13}) = \frac{\text{Im}(r_{13})}{\text{Re}(r_{13})}, \quad (4)$$

$$T_{13} = \left| \frac{n_3 - ik_3}{n_1 - ik_1} \right| \cdot |t_{13}|^2, \quad (5)$$

$$\text{tg}(\chi_{13}) = \frac{\text{Im}(t_{13})}{\text{Re}(t_{13})}, \quad (6)$$

где  $\beta = \frac{2\pi}{\lambda} h_2 (n_2 + ik_2) \cos \theta_2$  –

изменение фазы волны в плёнке;

$R$ ,  $T$  – коэффициенты отражения и пропускания плёнки;

$\varphi$ ,  $\chi$  – значения фазы отраженной от плёнки и прошедшей через неё компонент падающего света, соответственно.

Ввиду того, что толщина подложки гораздо больше длины волны падающего излучения, лучи, образующие отраженную и пропущенную компоненты света, теряют свою когерентность. В такой ситуации вычисления проводятся без учета интерференции света. Поэтому для расчёта спектров подложки применяются формулы (1) и (2), где используются только коэффициенты  $R$  и  $T$  (например,  $r_{12}$  заменяется на  $R_{12} = |r_{12}|^2$ ,  $t_{12}$  на  $T_{12} = |t_{12}|^2$  и т.д.), и члены описывающие поглощение.

Далее приведены методы определения показателя преломления и коэффициента экстинкции тонких слоёв и подложек. Эти характеристики

представляют собой важнейшие исходные данные для расчёта коэффициентов отражения и пропускания систем «плёнка-подложка».

Затем представлены методы оптимизации материальных и геометрических параметров ТОП. Предварительные расчёты показывают, что в ИК диапазоне плёнка серебра толщиной 10 нм уже обеспечивает покрытие большой коэффициент отражения и в тоже время обладает заметным пропусканием видимого света. Однако она все ещё требует просветления. Таким образом, основной задачей оптимизации становится поиск материальных и геометрических параметров ТОП, которые позволяют достичь высоких коэффициентов пропускания в видимой области.

Для наилучшего эффекта просветляющие слои располагаются по обе стороны плёнки серебра. Обычно в качестве их материалов выступают прозрачные оксиды. Если ТОП содержит два таких слоя, то определение их оптимальной толщины можно провести методом последовательного приближения (см. рисунок 2).

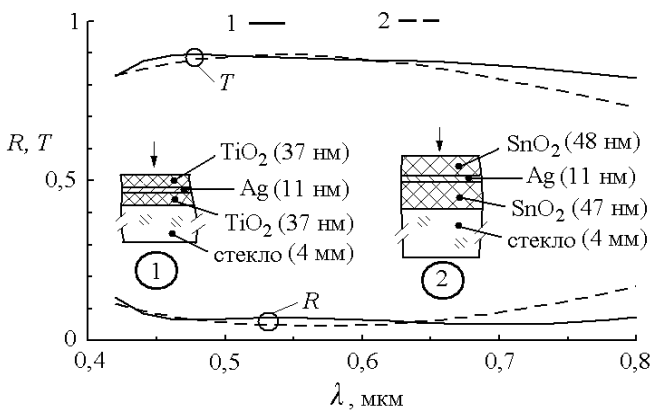


Рисунок 2 - Примеры результаты расчёта ТОП методом последовательного приближения.

Для дальнейшего роста коэффициента отражения покрытия в ИК-диапазоне необходимо увеличение толщины серебряной плёнки, например до 20 нм. Оценка коэффициента эмиссии ( $\epsilon$ ) такой плёнки показывает, что он может уменьшиться с 0,1 до 0,05. Но при этом у ТОП ухудшается пропускание видимого света.

Наиболее оптимальным способом сохранения свойств покрытия в видимой области является переход к структуре, содержащей серебряный слой толщиной 20-24 нм в виде двух отдельных плёнок. Таким образом, в новом ТОП общее число просветляющих плёнок становится три и более единицы. В данных условиях применение последовательного приближения возможно, но вызывает существенные временные затраты. Поэтому здесь требуется использование более сложных методов.

Одним из них является генетический метод, согласно которому поиск оптимальных значений толщины просветляющих слоёв осуществляется следующим образом. Вначале формируется множество индивидов. Они представляют собой ТОП заданной структуры, и отличаются друг от друга



случайно подобранными значениями толщины просветляющих слоёв. Для каждого из них вычисляется величина оценочной функции  $f$ . Она задается в виде суммы модулей разностей между требуемыми и рассчитанными коэффициентами отражения и пропускания. Далее определяется средняя по множеству оценочная функция  $f_a$ . Затем из множества по условию  $f > f_a$  выбираются два индивида, которые подвергаются действию специальных операторов с целью получения пары потомков.

Новое множество формируется до тех пор, пока, например, число индивидов в нем не станет равным числу индивидов в предыдущем. Затем предыдущее множество заменяется новым и начинается очередной цикл оптимизации.

Таким образом,  $f_a$ , увеличивая от итерации к итерации своё значение, задаёт направление (или направления) изменения ТОП. В результате после заданного количества циклов или другого условия остановки, во множестве остаются индивиды, у которых толщина просветляющих слоёв обеспечивает наилучшее соответствие оптических свойств поставленным требованиям. На рисунке 3 показаны результаты расчёта, проведенные по генетическому методу относительно структур содержащих слои из диоксидов титана и олова.

На рисунке 4 показан пример распределения толщины слоёв в конечном

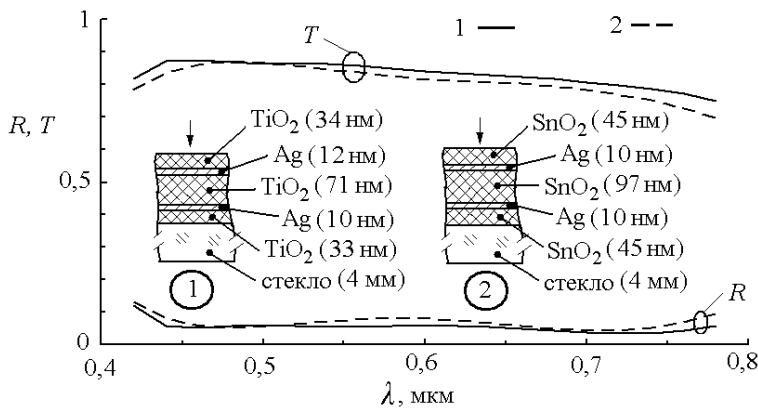


Рисунок 3 – Результаты расчёта некоторых структур по генетическому методу

множестве индивидов типа структуры 1 (см. рисунок 3). В данном случае количество индивидов ограничивалось на уровне 1000 единиц. Условием остановки работы являлось достижение заданного числа итераций. Как видно на этих рисунках, толщина просветляющих слоёв большинства индивидов

находится вблизи оптимальных значений, указанных жирными линиями. Однако средняя оценочная функция в данном примере весьма быстро достигает максимального значения. В связи с этим было предположено, что в процессе работы  $f_a$  достигает одного из локальных экстремумов и находится вблизи него в течение оставшегося до остановки времени. Проверки в условиях большего количества индивидов и числа итераций привели к аналогичному результату.

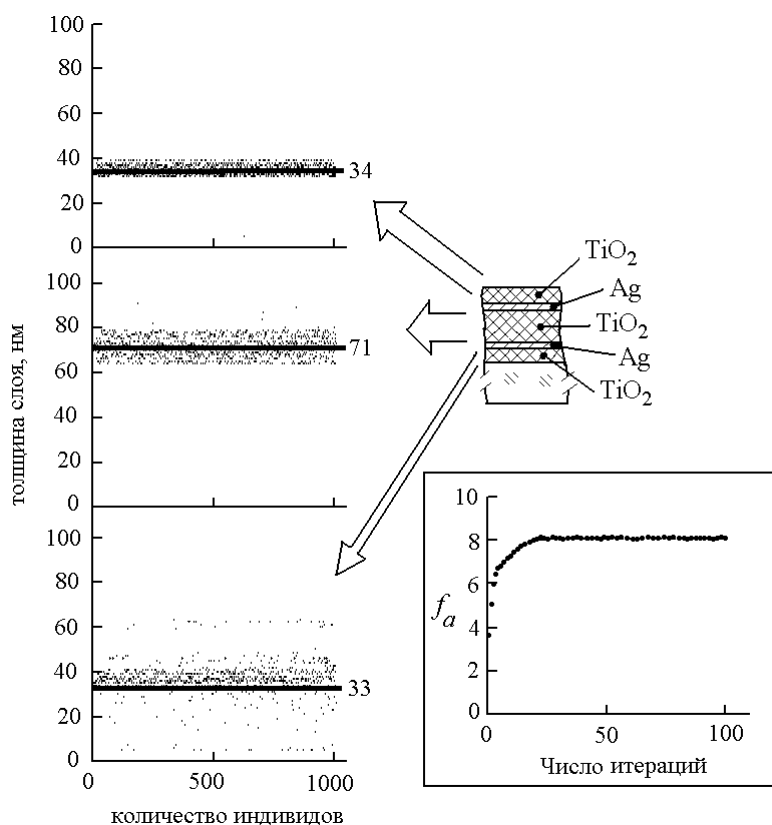


Рисунок 4 – Распределение значений толщины просветляющих слоёв и изменение средней оценочной функции множества индивидов со структурой покрытия 1 (структура приведена на рисунке 3).

т.к. не были найдены их источники и для вычислений применялись наши данные.

Таким образом, можно сказать, что в результате работы по генетическому методу определяются геометрические параметры оксидных слоёв, наиболее оптимальные для заданных структур. Результаты этих расчётов и их последующие проверки дают основание для защиты первого выносимого положения.

После оптических расчётов проводятся вычисления сопротивления тепловому потоку ( $R_T$ ) стеклопакетов с ТОП, содержащим одну ( $\epsilon_{\text{ТОП}} = 0,1$ )

Сведения из литературных данных, показали такое же соотношение и порядок толщины просветляющих слоёв.

На рисунке 5 показаны результаты расчётов по разработанному методу в сравнении с литературными данными. Как видно полученные значения толщины просветляющих слоёв находятся весьма близко. Однако в коротковолновой части спектра наблюдается расхождение. Это может быть связано с некоторой разницей между используемыми оптическими константами серебра и диоксида титана,

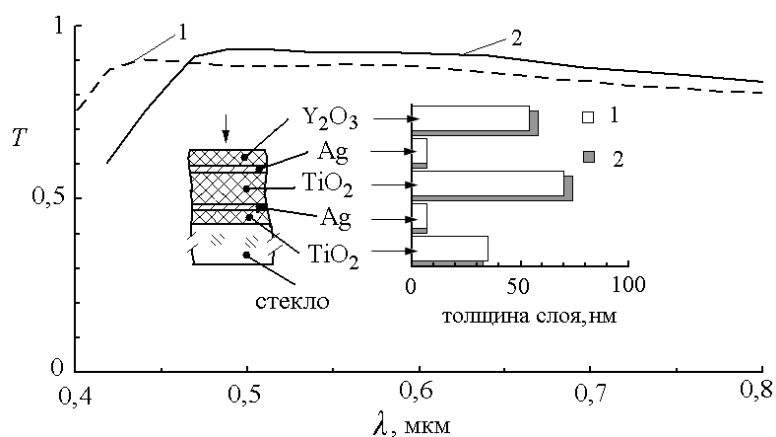


Рисунок 5 – Характеристики ТОП с двумя плёнками серебра: 1 - результаты расчётов; 2 – по литературным данным.

и две ( $\varepsilon_{\text{ТОП}} = 0,05$ ) плёнки серебра.

Вычисления сделаны для одно- и двухкамерных стеклопакетов с различным расположением ТОП (см. рисунок 6) на основе стандартной методики (ISO 10292. Glass in building – Calculation of steady-state  $U$  values (thermal transmittance) of multiple glazing). Результаты расчётов на примере покрытия с  $\varepsilon_{\text{ТОП}} = 0,1$  показаны на рисунок 7. Сопоставляя рисунки 6 и 7 можно назвать стеклопакеты типа *б*, *д* и *ж* наиболее оптимальными вариантами с точки зрения обеспечения высоких значений сопротивления тепловому потоку при минимальном количестве стекол с покрытием. Из рис. 6 видно, что однокамерный стеклопакет с покрытием обеспечивает уровень теплоизоляции наравне с двухкамерным без ТОП.

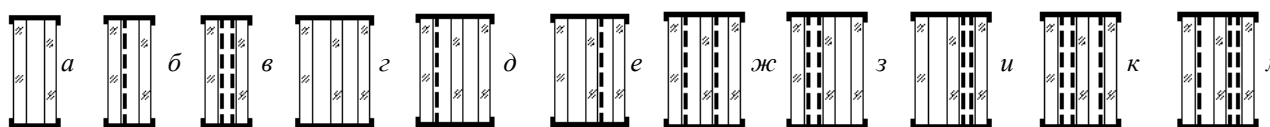


Рисунок 6 – Схемы стеклопакетов (пунктирной линией обозначено место расположения покрытия, стрелкой показано направление теплового потока).

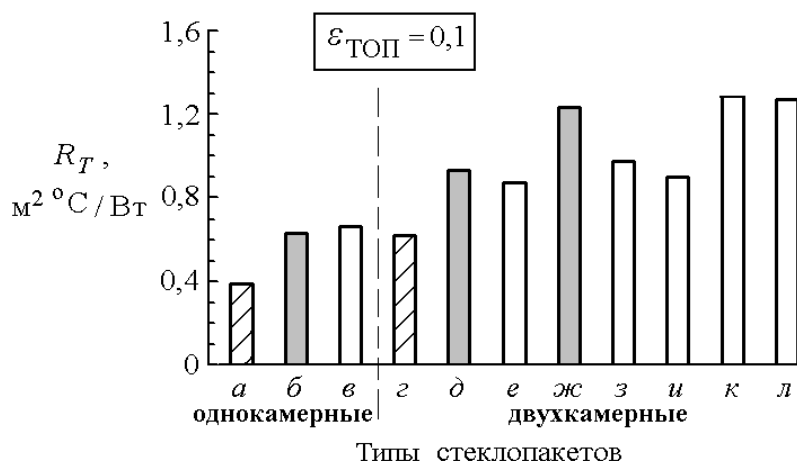


Рисунок 7 – Расчётные значения сопротивления тепловому потоку различных типов стеклопакетов (см. рис. 5): заштрихованные столбцы соответствуют стеклопакетам без покрытия, серым цветом выделены наиболее оптимальные варианты стеклопакетов с ТОП.

Таким образом например, в Томске, где значения сопротивления тепловому потоку прозрачных ограждений должно быть не ниже  $0,635 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$ , вместо обычных двухкамерных стеклопакетов можно использовать однокамерные конструкции с ТОП. Положительной стороной такого подхода является снижение материальных и временных затрат на изготовление стеклопакета и, как следствие, уменьшение его себестоимости.

Для определения эффективности покрытий с одним и двумя плёнками серебра были проведены расчёты удельных тепловых потерь для оптимальных вариантов стеклопакетов при различных температурах воздуха вне помещения

( $T_{\text{внеш}}$ ). В ходе вычислений температура воздуха внутри помещения принималась равной 20 °С. Результаты этой работы приведены на рисунке 8. Здесь видно, что в случае однокамерного стеклопакета применение ТОП позволяет уменьшить тепловые потери на 40%, а для двухкамерного – на 40-50 %. Структура с одной плёнкой серебра несколько меньше снижает тепловой поток по сравнению с покрытием с двумя такими плёнками. Однако она проще по составу, вследствие чего для ее осаждения можно разработать менее сложную технологию.

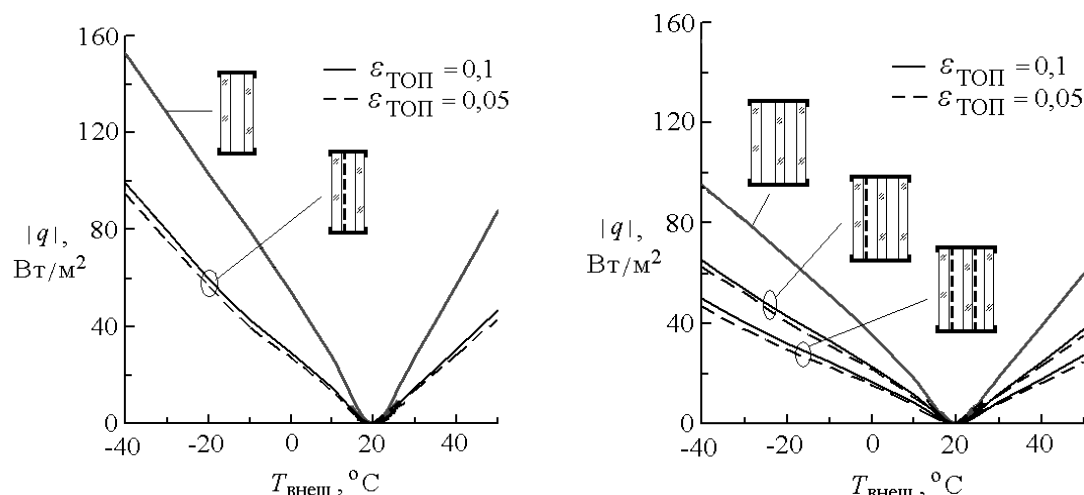


Рисунок 8. Зависимость удельных тепловых потерь от температуры воздуха вне помещения в случае одно- (слева) и двухкамерных (справа) стеклопакетов с ТОП.

В заключении приведены главные выводы по проделанным теоретическим исследованиям. Получены выражения описывающие спектры отражения и пропускания многослойных покрытий на подложке конечной толщины. Рассмотрены методы определения оптических констант тонких плёнок. Разработаны методы оптимизации ТОП. Исследованы теплоизолирующие свойства стеклопакетов в зависимости от места расположения и коэффициента эмиссии ТОП. Показана высокая эффективность их применения.

**Третья глава** посвящена разработке технологии осаждения ТОП на стекло и полимерные плёнки с помощью плазменного магнетронного распыления.

Вначале показано проведение экспериментов связанных с получением ТОП на архитектурном стекле. Приводится описание лабораторной установки и используемого оборудования. Для покрытия выбрана трехслойная структура  $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2$  с толщиной отражающей плёнки 10-11 нм. Она несколько уступает по эффективности ТОП с двумя такими плёнками, однако технология ее осаждения значительно проще. Процесс осаждения включает в себя

следующие основные операции, которые определяют облик всей технологии в целом.

1. Очистка поверхности стекла механическими и химическими средствами.
2. Травление поверхности стекла пучком ускоренных ионов.
3. Последовательное контролируемое осаждение каждого слоя, входящего в состав покрытия.

При проведении ионной очистки отмечено, что под действием пучка на стороне стекла, сформированного на поверхности жидкого олова, возникает люминесценция. Её причиной является возбуждение оставшихся там частиц олова. Наблюдение за этим эффектом можно использовать для контроля процесса ионной очистки поверхности стекла изготовленного флоат-методом.

Далее приведены требования и режимы для осаждения каждого из слоёв ТОП. Для предотвращения окисления серебряной плёнки в состав покрытия были введены защитные слои. В качестве их материала использовался сплав никеля и хрома Н80Х20Т. Толщина подбиралась так, чтобы при минимально возможном значении слой надёжно защищал отражающую плёнку от воздействия ионов кислорода.

Таким образом, окончательная структура покрытия стала следующей:  $\text{TiO}_2$ -(Ni-80 % + Cr-20 %)-Ag-(Ni-80 % + Cr-20 %)- $\text{TiO}_2$ . Измеренный спектр пропускания такого ТОП приведен на рисунке 9 (кривая 1). Данные получены с

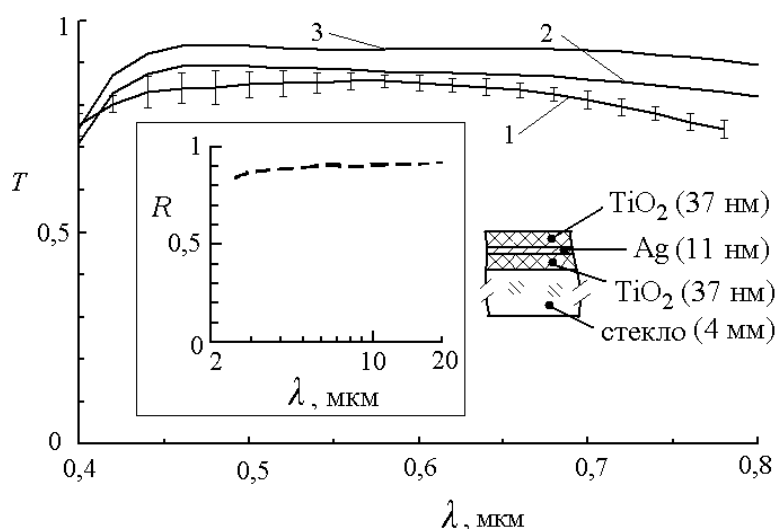


Рисунок 9 – Спектры пропускания стекла с ТОП: 1 – экспериментальные данные, 2 – результаты вычислений с учетом толщины подложки, 3 – расчётная кривая, полученная в условиях полубесконечной подложки. Структура расчётного покрытия показана справа. Слева приведены данные измерения коэффициента отражения стекла с ТОП в ИК диапазоне.

помощью спектрофотометра СФ-46. При сравнении с результатами расчёта (кривая 2) проведенными для показанной на рисунке 9 структуры видно, что с длины волны 650 нм и до конца зависимости расхождение увеличивается. Возможно, это связано с наличием защитных слоёв, влияние которых не учитывалось при вычислениях. Также можно допустить, что оптические константы тонкой плёнки

серебра немного отличаются от использованных в расчётах литературных данных.

Сравнение практически полученного спектра с данными расчёта, где подложка принималась как полубесконечная среда (кривая 3) и как пластина с определенной толщиной (кривая 2), показывает, что использование второй численной модели приводит к более корректным результатам.

В ИК диапазоне с помощью спектрофотометра Spacord были определены коэффициенты отражения покрытия. Эти данные также показаны на рисунке 9. В области длин волн 5-20 мкм коэффициенты отражения составили 0,90-0,92.

Для оценки эффективности ТОП были собраны образцы стеклопакетов из стекла размером 400×400 мм<sup>2</sup>. Испытания стеклопакетов осуществлялись в Институте теплофизики СО РАН (г. Новосибирск) по ГОСТ 26602.1-99 «Блоки оконные и дверные. Методы определения сопротивления теплопередаче». Результаты этих испытаний и данные расчётов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний стеклопакетов.

Тип однокамерного стеклопакета	Сопротивление теплопередаче, град м <sup>2</sup> /Вт	
	Измеренное	Расчётное
Без ТОП	0,36	0,38 ( $\epsilon_{\text{стекла}}=0,837$ )
ТОП на одном стекле	0,60	0,66 ( $\epsilon_{\text{ТОП}}=0,08$ )
ТОП на двух стеклах	0,62	0,71 ( $\epsilon_{\text{ТОП}}=0,08$ )
Серебряное зеркало на одном стекле	0,70	0,706 ( $\epsilon_{\text{зеркала}}=0,001$ )

Необходимо отметить, что из-за малых размеров образцов стеклопакетов весьма сильным оказалось влияние краевых зон. Это в итоге несколько уменьшило значения сопротивления тепловому потоку.

Дальнейшие работы были связаны с исследованиями возможности применения плазменного магнетронного распыления для получения ТОП твердых и гибких элементов тепловой защиты космических летательных аппаратов.

Твердые элементы представляют собой стеклянные пластины размером 40×40 мм<sup>2</sup> на тыльную сторону которых осаждается ТОП на основе плёнки серебра толщиной 100-130 нм. К таким элементам предъявляется ряд требований, среди которых важнейшими являются: равномерность покрытия по толщине, низкий коэффициент поглощения солнечного излучения ( $A_s \leq 0,08$ , измеряется с лицевой стороны стекла), большой коэффициент эмиссии в ИК диапазоне (в основном обеспечивается подложкой), адгезия покрытия (не менее 60 кг/см<sup>2</sup>).

Длительное время осаждение ТОП производилось с помощью метода резистивного испарения. Схема этого процесса показана на рисунке 10.

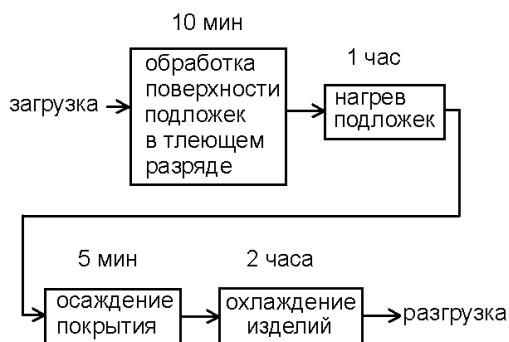


Рисунок 10 – Схема технологического цикла осаждения ТОП на основе метода резистивного испарения.

поверхности стекла.

Для соответствия требованиям по производительности в одном цикле осаждение покрытия проводилось на большое количество подложек. При этом использовалась система испарителей. Однако она обеспечивала невысокий выход годных изделий (70 %) из-за неравномерности получаемых покрытий.

Использование магнетронных распылительных систем позволило существенно улучшить равномерность осаждаемых слоёв. Доля выхода годных изделий увеличилась до 95 %. Однако при этом возникла проблема адгезии серебряной плёнки к стеклу. В данном случае применение длительной процедуры нагрева подложек (и последующего продолжительного охлаждения) могло значительно снизить производительность нового оборудования. Увеличение времени ионной очистки не привело к положительному результату. Адгезия покрытия оставалась менее  $10 \text{ кг/см}^2$ . Не улучшило её и использование подслоя из сплава H80X20T. Последствием этого мероприятия стало увеличение  $A_s$  изделия до 0,11. Дальнейшая работа показала, что тонкий подслоя из оксида индия-олова (ИТО) существенно повышает адгезию ТОП (больше  $100 \text{ кг/см}^2$ ) и незначительно влияет на его коэффициент поглощения ( $A_s = 0,085$ ). Материалом мишени, реактивным распылением которой осаждается такой подслоя является сплав индия (90 %) и олова (10 %). Ранее мы не встречали в литературе сообщений о подобном применении слоёв ИТО.

Окончательный вид схемы разработанного технологического цикла показан на рисунке 11. Структура ТОП приведена на рисунке 12.

Достоинством данной технологии являются чистота получаемых покрытий, большой коэффициент отражения серебряной плёнки, высокая скорость осаждения, небольшие внутренние напряжения слоёв. Обработка подложек в плазме тлеющего разряда, а также последующий продолжительный нагрев в более высоком вакууме (до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  при  $10^{-2}$ - $10^{-3} \text{ Па}$ ) проводятся в целях очистки и улучшения адгезионных свойств

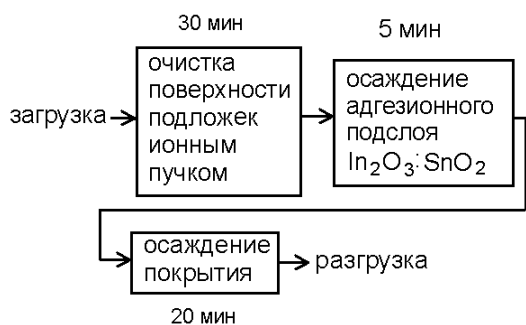


Рисунок 11 – Схема технологического цикла осаждения ТОП твердого элемента тепловой защиты методом магнетронного распыления

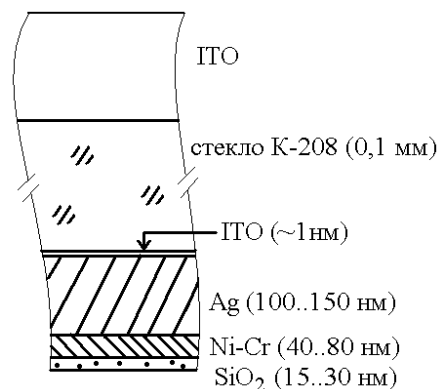


Рисунок 12 – Структура покрытия твердого элемента тепловой защиты.

Итоги исследований по улучшению адгезии покрытий и результаты всей работы по модернизации технологии осаждения данных ТОП дали основание считать защищенными второе и третье выносимые положения.

В космической технике широко используются и гибкие элементы тепловой защиты. Эти изделия представляют собой плёнки полиимида (ПМ) или фторопласта (Ф4МБ) толщиной 50-200 мкм, на тыльной поверхности которых осаждается ТОП на базе тонкого (толщиной 110-120 нм) слоя алюминия или серебра. Такие элементы используются в составе космических аппаратов и наземной техники с целью тепловой защиты участков поверхности, обладающих большой площадью и сложной формой.

Предварительная обработка плёнок осуществлялась в плазме тлеющего разряда (рабочий газ – воздух). Эта процедура проводилась не более 15 минут и существенно увеличивала контактные свойства поверхности подложек за счет их очистки и активации. Для осаждения ТОП использовалась система резистивных испарителей. Однако неравномерность получаемых покрытий привела к необходимости модернизации технологии осаждения.

Учитывая позитивный опыт использования магнетронных распылительных систем (МРС) при производстве твердых элементов, было решено заменить ими испарители. Проверка процедуры обработки в плазме тлеющего разряда показала, что она выполняет свои функции и в случае покрытий, осаждаемых методом магнетронного распыления. К тому же проведение этого этапа занимает мало времени. Поэтому в новой технологии он остался без изменений.

Отработка процедуры осаждения ТОП на основе алюминиевого слоя на поверхность плёнки ПМ толщиной 50 мкм не вызвала больших затруднений. Равномерность покрытия была в пределах требуемых значений. Адгезия и As



практически соответствовали результатам, полученным при резистивном испарении.

Однако при осаждении ТОП на основе алюминиевого слоя на плёнку Ф4МБ толщиной 100 мкм возникли сложности с As, который возрос до 0,20 вместо установленных 0,13-0,15. В этом же цикле покрытие осаждалось и на плёнку Ф4МБ толщиной 200 мкм. Здесь все его параметры были в пределах требуемых значений.

В ходе исследований выяснено, что без обработки в тлеющем разряде As изделия на основе 100 мкм фторопластовой плёнки становится равным 0,15. Но при этом адгезия покрытия снижается до  $\leq 5$  кг/см<sup>2</sup>. Учитывая данные результаты, для получения ТОП был выбран периодический режим. В соответствии с ним весь процесс разделялся на 5-10 примерно равных по длительности циклов осаждения, которые чередовались паузами. Это позволило повысить адгезию покрытия до  $\geq 60$  кг/см<sup>2</sup> и сохранить As в пределах 0,14-0,15.

В заключении к главе приведены выводы по проделанной работе. На основе метода плазменного магнетронного распыления разработана технология осаждения ТОП на архитектурные стекла. Использование этого метода позволило значительно повысить объемы выпуска твердых элементов тепловой защиты космических летательных аппаратов за счет увеличения качества и производительности процесса осаждения ТОП. Применение магнетронных распылительных систем улучшило равномерность ТОП гибких элементов тепловой защиты спутников.

**В четвертой главе** приведено описание установок разработанных для осаждения ТОП и проведения исследований в области ионных и плазменных технологий.

Первой представлена промышленная установка «Опал-3Про» предназначенная для нанесения прозрачных ТОП с тонкими плёнками серебра на листовое стекло формата 2×3 м<sup>2</sup>. Несмотря на то, что за рубежом осаждение таких покрытий в основном проводится на больших промышленных линиях выпускающих свыше 1 млн. м<sup>2</sup> стекла в год, в нашей стране, учитывая экономическую и транспортную ситуацию было бы весьма проблематично обеспечить постоянную загруженность такой машины. Это ставит под вопрос ее окупаемость, так как приобретение и дальнейшая эксплуатация линии составляют очень большую сумму. К тому же и техническое обслуживание или ремонт установки может занимать длительное время и потребовать значительные финансовые затраты ввиду того, что ее изготовитель находится

за границей. Поэтому было решено создать машину с меньшей производительностью (порядка 100 тыс. м<sup>2</sup> стекла с ТОП в год), которую можно было бы разместить на относительно небольшой площади за счет компактности ее оборудования и применения реверсивной схемы осаждения покрытий. Такая установка значительно дешевле в изготовлении и эксплуатации. При необходимости производство можно увеличить за счет второй машины или добавить к первой соответствующие модули. Именно для решения этих задач разрабатывалась установка «Опал-3Про» (см. рисунок 13).

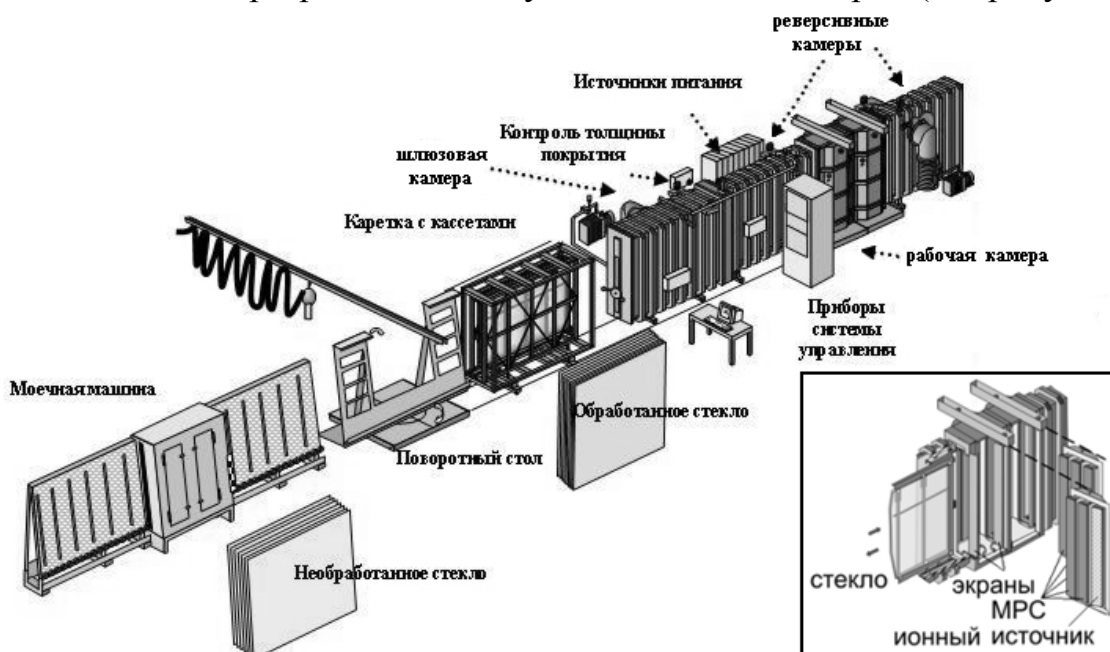


Рисунок 13 – Общий вид технологической линии на основе установки «Опал-3Про», на вставке показано размещение ионно-плазменного оборудования в рабочей камере.

Осаждение покрытия осуществляется за счет периодического движения кассет со стеклами в зоне действия МРС, которые смонтированы по обе стороны рабочей камеры. Это позволяет одновременно проводить осаждение на два листа. Шлюзовая камера снабжена механизмом замены листов. Он позволяет во время работы с первой кассетой подготовить и загрузить вторую. Шлюз имеет свою систему форвакуумной и высоковакуумной откачки. Поэтому в нем можно независимо довести значение давления остаточных газов до величины, необходимой для работы установки. Наличие шлюзовой камеры оборудованной механизмом замены стекла и собственной системой откачки позволяет более эффективно организовать процесс производства стекла с ТОП. Контроль роста покрытия осуществляется фотометрическим методом. Установка снабжена системой охлаждения на основе автоматически контролируемого замкнутого контура циркуляции воды.

Основные характеристика «Опал-3Про»: количество МРС – 10 шт., размер мишеней –  $2,5 \times 0,1 \text{ м}^2$ , число ионных источников – 2 шт., длина – 12 м.

Проведенная предварительная оценка, а также итоги расчётов и экспериментов по осаждению прозрачных ТОП, дали основу для разработки установки «Опал-3Про». Результаты её внедрения подтвердили, что выбор реверсивной схемы осаждения тонких плёнок является оптимальной базой для создания машин с производительностью до 100 тыс.  $\text{м}^2$  стекла с ТОП в год. Таким образом, можно считать защищенным четвертое выносимое положение.

Далее описаны установки, первая из которых, АРМ НТП-2 (см. рисунок 14), предназначена осаждения ТОП твердых элементов тепловой защиты.



Рисунок 14 – Установка АРМ НТП-2 на рабочем месте.

Процедура осаждения также проводится путем периодического движения столика с подложками в зоне действия четырех МРС с плоскими мишенями размером  $700 \times 100 \text{ мм}^2$ .

Ввод в эксплуатацию АРМ НТП-2 позволил значительно увеличить выпуск твердых элементов тепловой защиты. За счет реализации плазменного магнетронного распыления, выход годных изделий был увеличен с 70 до 95%. В то же время была снижена длительность технологического процесса получения покрытия с 3 ч до 1 ч.

Вторая установка, подобная АРМ НТП-2 (см. рисунок 15) была разработана для исследований в области ионных и плазменных технологий. Здесь число МРС с плоскими мишенями увеличено до 6 единиц. В состав рабочей камеры введен ленточный источник газовых ионов с энергией до 45 кэВ. Там же расположен ионный источник с замкнутым дрейфом электронов. Предусмотрена установка дополнительного оборудования для оптического контроля растущих слоёв, масс-спектрометрии состава остаточных и рабочих газов, подвода термопар и др.



Общие технические характеристики данных машин следующие: максимальная

Рисунок 15 – Установка «Яшма-4».

потребляемая мощность – 40 кВт; размеры –  $2,7 \times 0,85 \times 2,1$  м<sup>3</sup>; масса – 1,2 т.

Далее представлена установка АРМ УВК. Её основное назначение заключается в осаждении ТОП и других функциональных покрытий на полимерные плёнки. Также на установке возможна обработка сотовых блоков, малогабаритных рефлекторов и пр.

Конструктивно установка состоит из двух камер (см. рисунок 16). Цилиндрическая (диаметром 1,6 м и длиной 1,67 м) оборудована вращающимся



охлаждаемым барабаном. На его боковой поверхности закрепляются полимерные плёнки. Для осаждения покрытий в нижней части цилиндрической камеры горизонтально расположены планарные МРС с мишенями  $700 \times 100$  мм<sup>2</sup>.

Прямоугольная камера предназначена для металлизации сотовых блоков. Она оборудована подвижной кареткой с вертикально установленными

Рисунок 16 – Установка АРМ УВК.

планарными МРС. Напротив каретки располагается кассета, где закрепляются сотовые блоки.

Установка занимает площадь  $4,5 \times 3$  м<sup>2</sup>. Масса АРМ УВК составляет 3,7 т.

После этого описана система автоматизированного управления плазменными установками. Приведена оптимальная схема построения таких систем. Показан пример размещения их оборудования. Рассмотрен один из вариантов реализации управляющей программы и ее основные функции.

Опыт эксплуатации созданных установок показал, что метод магнетронного осаждения покрытий является весьма эффективным для осаждения ТОП архитектурного листового стекла и элементов тепловой защиты спутников. Его относительная простота, высокое качество покрытий, их равномерность по всей обрабатываемой поверхности, экономичность, хорошие экологические характеристики и т.д. позволяют надеяться, что в ближайшем будущем этот метод будет базой для технологий получения ТОП.

**В заключении** к диссертации приведены следующие основные результаты.

1. Разработана методика расчёта оптических свойств многослойных структур. Учёт толщины подложки позволил более корректно, по сравнению с ее полубесконечным аналогом, вычислить спектры пропускания стекла с теплоотражающими покрытиями.

2. Создан метод оптимизации материальных и геометрических параметров теплоотражающих покрытий на основе эволюционного алгоритма.

3. Путем численного моделирования установлено, что теплоотражающее покрытие повышает сопротивление тепловому потоку одно- и двухкамерного стеклопакетов на 70 и 50 % соответственно. Однокамерный стеклопакет с таким покрытием обеспечивает практически равное с двухкамерной конструкцией из обычного стекла, сопротивление тепловому потоку. Наличие в покрытии двух плёнок серебра дает некоторое преимущество в снижении теплового потока проходящего через стеклопакеты, по сравнению с аналогом, содержащим один серебряный слой.

4. С помощью плазменного магнетронного распыления получены образцы стекла с теплоотражающими покрытиями типа «оксид-металл-оксид». По результатам измерений, их коэффициенты пропускания в диапазоне длин волн 480-560 нм составляет 0,86, коэффициенты отражения в ИК области равны 0,90-0,92. Сопротивление тепловому потоку однокамерного стеклопакета с таким покрытием составило 0,6 град·Вт/м<sup>2</sup>.

5. На основе плазменного магнетронного распыления разработана технология осаждения теплоотражающих покрытий на твёрдые подложки. Технология позволила значительно повысить производительность процесса осаждения и существенно (более чем на порядок) увеличить выпуск годных элементов тепловой защиты спутников. Доказано, что тонкий подслоя ИТО улучшает адгезию серебряной плёнки по отношению к стеклу при минимальном влиянии на оптические свойства изделия.

6. Разработана и внедрена установка «Опал-3Про», предназначенная для осаждения прозрачных теплоотражающих покрытий на архитектурное стекло большого формата.

7. Создана и принята в эксплуатацию установка АРМ НТП-2 для осаждения теплоотражающих покрытий твердых элементов тепловой защиты спутников.

8. Разработана и внедрена установка АРМ УВК и сопутствующая ей технология осаждения теплоотражающих покрытий на полимерные плёнки с помощью плазмы магнетронного разряда.

#### **Работы, опубликованные по теме диссертации**

1. Моделирование селективного переноса излучения через плазменные покрытия типа  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  / Баинов Д. Д., Кривобоков В. П., Легостаев В. Н. // Труды III международной конференции «Радиационно-термические эффекты в неорганических материалах»: Томск, 29 июля-3 августа, 2002. – С. 310-312.

2. Измеритель оптической толщины пленки / Баинов Д. Д., Лебедев Е. В., Меркулов С. В. // «Измерение, контроль, информатизация» : Материалы IV международной научно-технической конференции. / Под ред. Яканина А. Г. – Барнаул: Изд-во АГТУ, 2003. – С. 55-58.

3. Оптимизация параметров плазменных теплоотражающих покрытий / Баинов Д. Д., Кривобоков В. П., Легостаев В. Н. // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 2. – С. 29-33.

4. Оптимизация просветления плазменных теплоотражающих покрытий эволюционным методом / Баинов Д. Д., Кривобоков В. П., Легостаев В. Н. // Труды международной конференции «Энергосберегающие технологии и окружающая среда» : Иркутск, 29-31 марта, 2004. – С. 359-362.

5. Optimization of antireflecting effect of heat-reflecting coatings / Bainov D. D., Krivobokov V. P., Legostaev V. N. // Applied Solar Energy. – 2004. – Vol. 40, № 3. – P. 78-83.

6. Плазменная установка для нанесения модифицирующих покрытий на поверхность твердых тел “Яшма-2” / Ананьин П. С., Баинов Д. Д., Косицын Л. Г., Кривобоков В. П., Легостаев В. Н., Юдаков С. В. // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 4. – С. 138-141.

7. Плазменная установка для нанесения теплосберегающих покрытий / Ананьин П. С., Асаинов О. Х., Блейхер Г. А., Баинов Д. Д., Жуков В. В., Зоркальцев А. А., Косицын Л. Г., Кривобоков В. П., Лебедев Е. В., Легостаев В. Н., Меркулов С. В., Михайлов М. Н., Нечаев М. А., Носкова Т. Г., Пащенко О. В., Пузыревич А. Г., Умнов С. П., Юдаков С. В., Янин С. Н. // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 6. – С. 53-59.

8. A plasma system for low-emissive coating deposition / Ananyin P. S., Asainov O. Kh., Bainov D. D., Bleikher G. A., Zhukov V. V., Zorkalcev A. A., Krivobokov V. P., Kosicin L. G., Legostaev V. N., Merkulov S. V., Mikhailov M. N., Nechaev M. A., Noskova T. G., Paschenko O. V., Puzyrevich A. G., Umnov S. P., Yudakov S. V., Yanin S. N. // Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows : Tomsk, 25-29 July, 2004. – P. 440-442.

9. Оценка энергетической эффективности стеклопакетов с теплоотражающими покрытиями / Загромов Ю. А., Баинов Д. Д., Кривобоков В. П. // Материалы IV Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики». – Томск: Изд-во ТГУ, 2004. – С. 379-380.

10. Устройство для нанесения многослойных токопроводящих покрытий на изделия из диэлектрических материалов и источник ионов для него : пат. 2261289 Рос. Федерация : МПК<sup>7</sup> С23С14/35 / Ананьин П. С., Асаинов О. Х., Баинов Д. Д., Зоркальцев А. А., Косицын Л. Г., Кривобоков В. П., Легостаев В. Н., Михайлов М. Н., Пашенко О. В., Юдаков С.В. ; патентообладатель Государственное научное учреждение «Научно-исследовательский институт ядерной физики при Томском политехническом университете Министерства Образования Российской Федерации» ; заявл. 08.06.04 ; опубл. 27.09.05, Бюл. № 27.

11. Magnetron system for plasma coating deposition / Asainov O. Kh., Bainov D. D., Krivobokov V. P., Mironovich V. V., Mikhailov M. N., Khalimanovich V. I., Harlamov V. A., Yudakov S. V // Proceedings of the 10<sup>th</sup> International conference on gas discharge plasmas and their application : Tomsk, 17-20 September, 2007. – P. 95-97.

12. Плазменные низкоэмиссионные покрытия для теплоизоляции зданий и сооружений / Асаинов О. Х., Баинов Д. Д., Кривобоков В. П., Пашенко О. В. // Известия вузов. Физика. – 2007. – Т. 50, № 10/3. – С. 72-78.

13. Современные терморегулирующие покрытия и оборудование для их производства / Ермолаев Р. А., Евкин И. В., Миронович В. В., Харламов В. А., Халиманович В. И., Асаинов О. Х., Баинов Д.Д., Кривобоков В. П. // Тезисы доклада в сборнике материалов международного семинара «Перспективные материалы, приборы и конструкции для космоса» : Ереван, 26-29 мая, 2009. – С. 102-103.

14. Techniques and equipment for materials surface treatment by plasma magnetron charge and ionic beams / Asainov O. H., Bainov D. D., Ermolaev R. A., Krivobokov V. P., Mironovich V. V., Halimanovich V. I., Harlamov V. A., Judakov. S.V. // Материалы 6-й международной конференции «Plasma Physics and Plasma Technologies» : Minsk, 2009. – P. 449-452.

15. Обработка поверхности материалов плазмой магнетронного разряда и ионными пучками / Асаинов О. Х., Баинов Д. Д., Кривобоков В. П., Юдаков С. В. // Известия вузов. Физика. – 2009. – Т. 52, № 11/2. – С. 172-175.

16. Плазменные теплоотражающие покрытия / Асаинов О. Х., Баинов Д. Д., Кривобоков В. П., Михайлов М. Н., Пашенко О. В. Юдаков С. В., Чернятина А. А. // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54, № 11/2. – С. 154–157.

17. Низкоэмиссионные и терморегулирующие покрытия на основе тонких слоев серебра / Асаинов О. Х., Баинов Д. Д., Кривобоков В. П., Пашенко О. В. Юдаков С. В. // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 11/2. – с. 241–246.