

ного состояния данные орбитали покидают активное пространство, занимая более низкое положение по энергии. Рассмотренный подход позволяет учесть перенос электронной плотности между комплексообразующим атомом и лигандами, играющий важнейшую роль при формировании дативных связей. Таким образом, при проведении дальнейших расчетов в рамках многоконфигурационных теорий возмущения, использующих волновую функцию метода CASSCF в качестве реферной, наиболее точные результаты могут быть получены путем формирования активного пространства из пяти чистых 3d-орбиталей Fe и трех дополнительных смешанных орбиталей, каждая из которых является линейной комбинацией 3p-орбиталей S и одной из орбиталей d_{xy} , d_{xz} или d_{yz} атома Fe.

References

1. Schröder D., Shaik S., Schwarz H. *Accounts of Chemical Research*. 2000, vol. 33, № 3, p. 139–145.

2. Scheidt W. R., Reed C. A. *Chemical Reviews*. 1981, vol. 81, № 6, p. 543–555.

3. Schmidt M. W., Gordon M. S. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1998, vol. 49, p. 233–266.

4. Ivanic J. *The Journal of Chemical Physics*. 2003, vol. 119, № 18, p. 9364.

5. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. *Physical Review Letters*. 1996, vol. 77, № 18, p. 3865–3868.

6. Weigend F., Ahlrichs R. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2005, vol. 7, № 18, p. 3297–3305.

7. Gordon M. S., Schmidt M. W. *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*. Amsterdam, Elsevier, 2005, p. 1167–1189.

8. Schmidt M. W. et al. *Journal of Computational Chemistry*. 1993, vol. 14, № 11, p. 1347–1363.

9. Maelia L. E., Millar M., Koch S. A. *Inorganic Chemistry*. 1992, vol. 31, № 22, p. 4594–4600.

10. Min T. et al. *Protein Science*. 2001, vol. 10, № 3, p. 613–621.

© Лыхин А. О., Кузубов А. А., Варганов С. А., Сержантова М. В., Елисева Н. С., 2013

УДК 539.234

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ РАДИООТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ*

А. Е. Михеев¹, А. В. Гирн¹, В. А. Харламов², А. А. Черныatina², И. И. Хоменко¹

¹Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
E-mail: michla@mail.ru

²ОАО «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева»
Российская Федерация, 662971, г. Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, 52
E-mail: vah@iss-reshetnev.ru

Разработана технология напыления многослойного радиоотражающего покрытия методом магнетронного распыления. Представлены результаты процесса подготовки поверхности под нанесение покрытий, результаты измерения скорости осаждения слоев SiO₂ и Al, удельного сопротивления алюминиевой пленки в зависимости от условий и режимов напыления. Установлены основные технологические режимы напыления всех слоев покрытия.

Ключевые слова: радиоотражающие покрытия, вакуумное нанесение покрытий, плазмобразующий газ.

THE DEVELOPMENT OF THE COATINGS TECHNOLOGY APPLICATION RADIOREFLECTIVE COATINGS

A. E. Miheev¹, A. V. Girn¹, V. A. Harlamov², A. A. Chernyatina², I. I. Homenko¹

¹Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation. E-mail: michla@mail.ru

²JSC “Information satellite system” named after academician M. F. Reshetnev”
52, Lenin str., Jeleznogorsk, 662971, Russian Federation. E-mail: vah@iss-reshetnev.ru

The multi-layer coating technology of radioreflective coating by magnetron sputtering is developed. The results of the process of surface preparation for coating, the results of measuring of the deposition rate of layers of SiO₂ and Al,

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Государственный контракт № 02.G25.31.0043.

the resistivity of the aluminum film which depends on the conditions and deposition conditions are given. The basic technological modes of deposition of the coating layers are defined.

Keywords: radioreflective coating, vacuum deposition, plasma-supporting gas.

В состав современных космических аппаратов (КА) входят высокоточные углепластиковые рефлекторы антенн диаметром от 0,6 до 3 м. Для повышения эффективности антенно-фидерных систем (АФС) необходимо обеспечить максимальное отражение радиоизлучения рефлекторами антенн. Для этого на поверхность рефлектора наносят радиоотражающее покрытие, коэффициент радиоотражения которого на частоте 24 ГГц должен быть не менее 0,98, терморadiационные характеристики A_s – не более 0,35, E_p – не более 0,20 [1; 2]

При создании радиоотражающего покрытия необходимо учитывать множество факторов, непосредственно влияющих на возможность применения разработанной схемы в конструкции АФС КА, начиная от структуры (изотропности) поверхности углепластиковой подложки, состава, толщины материалов слоев радиоотражающего покрытия, согласования их электрохимических, тепловых, адгезионных, прочностных характеристик и заканчивая стабильностью характеристик покрытий к воздействию факторов хранения и деструктивных факторов космического пространства.

Для создания высокоэффективного в высокочастотном диапазоне радиоотражающего покрытия на углепластике необходимо проведение следующих операций:

- подготовка поверхности под нанесение слоев (очистка поверхности углепластика);
- осаждение подслоя;
- осаждение отражающего слоя;
- осаждение защитной пленки.

Разработку технологии напыления многослойного радиоотражающего покрытия методом магнетронного распыления осуществляли на вакуумной установке АРМ НТП.

Основное назначение установки – осаждение многослойных модифицирующих тонкопленочных покрытий на поверхность твердых тел, обработка твердых тел потоками ионов с различной энергией, проведение различных ионно-плазменных исследований для научных целей, а также оптимизация параметров технологических процессов промышленных установок.

Подготовку поверхности осуществляли с помощью ионного источника.

В зависимости от энергии иона, его природы, а также природы распыляемого материала коэффициент распыления может достигать нескольких единиц атом/ион. Помимо этого на эффективность процесса распыления влияет угол падения ионов. Обычно поток ионов стараются направить на поверхность подложки под углом, который для большинства случаев находится в окрестности 45° . Перед процессом очистки рабочая камера откачивается до давления остаточных газов $10^{-5} \dots 10^{-3}$ Па.

К числу достоинств метода очистки пучком ионов с низкой энергией можно отнести высокую однородность обработки, хорошую управляемость процессом, низкие энергозатраты, эффективную очистку практически любых твердых поверхностей.

Для исследования влияния предварительной ионной очистки на адгезию покрытий проводили ионную очистку с последующим осаждением подслоя Ni-Cr. В качестве рабочего газа применялся Ar и O_2 . В экспериментах использовались пластины углепластика с предварительным зашкуриванием, без зашкуривания и образцы, поверхность которых была покрыта лаком.

Откачка рабочей камеры проводилась до значений $P_{ост} = 4 \dots 4,5 \cdot 10^{-3}$ Па. Параметры проведения ионной очистки следующие: давление рабочего газа $5,2 \dots 5,4 \cdot 10^{-2}$ Па (Ar) и $4,0 \dots 4,6 \cdot 10^{-2}$ Па (O_2), блок питания ионного источника работал в режиме стабилизации напряжения 3 кВ. Осаждение подслоя Ni-Cr проводили по режиму: $W_M = 3$ кВт, $P_{Ar} = 1,2 \cdot 10^{-1}$ Па.

Наличие адгезии проверялась экспресс-методом прямого отрыва приклеенной к поверхности покрытия липкой ленты. Выявлено, что адгезия пленки присутствует при различной последовательности ионной обработки поверхности углепластика, обработку потоком Ar^+ , предпочтительнее проводить перед применением ионов O_2^+ , так как ионы кислорода, скорее всего, проводят некоторую активацию поверхности, которая после обработки ионами аргона (распыления тонкого поверхностного слоя) может снизить свою контактную способность.

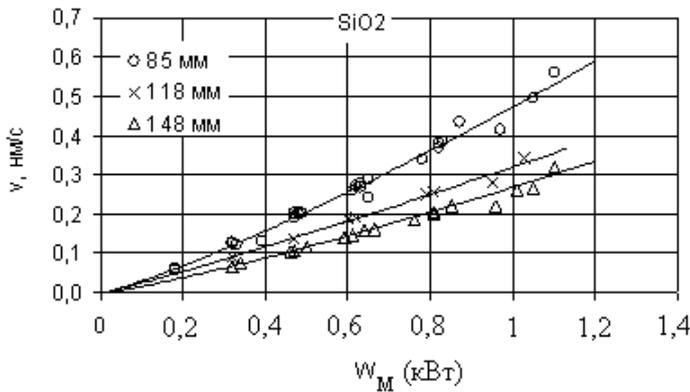
Ионная очистка проводилась в проходном режиме, в течение 10 проходов. Время прохода 1 мин, соответственно, длительность процесса составляет 10 мин.

Определение скорости осаждения слоев проводилось с помощью измерителя на основе кварцевого пьезоэлемента «Микрон-5». Держатель с пьезоэлементами вводился в рабочую камеру прямо в зону осаждения.

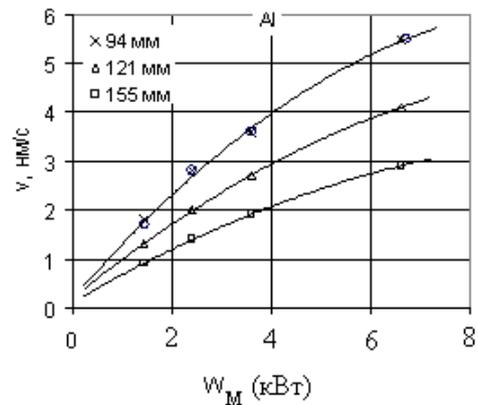
На рисунке приведены результаты измерения скорости осаждения (v) слоев SiO_2 и Al в зависимости от рабочей мощности магнетрона (W_M).

Экспериментальные исследования показали, что расчетная скорость осаждения на 10 % выше показаний измерителя. Для уточнения скорости осаждения были проведены эксперименты по осаждению пленок алюминия со «ступенькой» для последующего измерения их толщины механическим профилометром. Пленки Al осаждали на поверхности стеклянных свидетелей. В данном случае контроль скорости осаждения не проводился. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что разница между толщиной покрытия рассчитанной по данным v и измеренной профилометром составляет $\pm 6 \dots 8$ %. В целом к результатам профилометрии ближе значения толщины, рассчитанные по v .



a



б

Зависимость скорости осаждения SiO₂ (a) и Al (б) от рабочей мощности магнетрона и расстояния между пьезоэлементом и мишенью

Таблица 1

Толщина образцов пленки Al (мкм)

№ образца	Мощность блока питания, кВт	Количество периодов или время	Рассчитанная на основе v	Рассчитанная на основе vρ	Полученная из профилограмм
1	6,7	25 периодов	0,52	0,56	0,62
2	3,6	23 периода	0,31	0,34	0,35
3	6,6	1 мин 23 с	0,45	0,49	0,44
4	6,6	143 периодов	2,96	3,173	3,28...3,4
5	6,5	9 мин 05 с	2,965	3,183	3,28
6	3,6	13 мин 54 с	3,002	3,278	3,14...3,2

Таблица 2

Данные, полученные в режиме имитации осаждения покрытия на рефлектор

Время одного оборота рефлектора, мин	Материал мишени	Размер мишени, мм	Расстояние до поверхности рефлектора, мм	W _M , кВт	Скорость осаждения, нм/оборот	Толщина слоя, мкм	Время осаждения слоя
7	Ni-Cr	700×100	96	3	14	0,2	1 час 40 мин
	Al	700×100	96	6,6	37,7	3	9 час 20 мин
	SiO ₂	700×100	94	1	2,1	0,2	11 часов

Основываясь на данных vρ табл. 1, можно вычислить толщину слоя, наносимого за один период. Например, при W_M = 6,6...6,7 кВт эта величина будет 3,8 с · 5,9 нм/с = 22,4 нм.

Аналогично рассчитывали скорость осаждения подслоя из нихрома и защитного слоя оксида кремния.

В ходе экспериментов по определению скорости осаждения слоев получены следующие данные: на расстоянии ~100 мм от мишени скорость осаждения Al (W_M = 6,6 кВт) составляет 5,9 нм/с, скорость осаждения SiO₂ (W_M = 1 кВт) 0,4 нм/с.

Результаты экспериментов по определению скорости в режиме имитации осаждения покрытия на рефлектор показаны в табл. 2. Ввиду специфики процесса скорость осаждения приведена в нм/оборот.

В этих условиях сохраняется возможность снижения времени производства за счет поднятия скорости осаждения защитной пленки, однако перед этим необходимо выяснить влияние роста W_M на состояние мишени Si (95 %): Al (5 %).

Измерения удельного сопротивления алюминиевой пленки и зависимости его от условий и режимов напыления показали, что в случае периодического осаждения, значения удельного сопротивления несколько выше по сравнению с результатами, полученными при неподвижном режиме. Судя по относительно небольшой разнице, можно сказать, что граница раздела формируется частично или же не формируется вообще. Однако последнее маловероятно, если учесть, что осажденный слой весьма длительное время контактирует с окружающей средой. Необходимо добавить, что чем больше это время, тем больше становится количество и других дефектов (включений и дислокаций) структуры. В таких условиях для получения покрытия предпочтительнее использовать режимы с большими значениями W_M. В этом случае за один период (или оборот) осаждается слой относительно большой толщины, уменьшается общее время осаждения покрытия и, соответственно, уменьшается влияние окружающей среды на структуру покрытия.

В ходе исследования были получены пленки Al толщиной 0,53 мкм на плоских стеклянных подложках 100×100 мм². Напряжение между электродами регистрировалось вольтметром FLUKE 8846A, ток контролировался универсальным измерителем МУ64. Расчет удельного сопротивления пленок проводился по формуле

$$R_S = \frac{\rho}{h} = \frac{U \cdot 2\pi}{I \cdot \ln 2} = 9,06 \frac{U}{I}$$

Полученные данные приведены в табл. 3.

При сравнении значений ρ_{vp} , приведенных в табл. 3, с ρ_{vp} близкого по толщине образца 1 (см. табл. 2) видно, что наилучшее совпадение у пленки, полученной без использования щели. Для остальных пленок удельное сопротивление больше в 1,1 раза.

Таким образом, в результате исследований выяснено, что при периодическом режиме осаждения покрытия ($L = 10$ см, время периода 3 мин, время осаждения 3,8 с, скорость осаждения 21,7 нм/проход, $W_M = 6,7$ кВт) пленка Al толщиной 3 мкм имеет удельное сопротивление, превышающее требуемое в 1,6 раза. Ввиду особенностей процесса осаждения это обстоятельство связано со слоистостью полученной пленки и наличием в ее структуре других различных дефектов.

При проведении зондовых измерений неожиданно низкое значение удельного сопротивления показала пленка, полученная в периодическом режиме без использования ограничивающей зону осаждения щели.

Для напыления использовали мишени из нихрома Х20Н80 чистотой 99,9 % ГОСТ 10994, алюминия чистотой 99,99 % ГОСТ 25905 и оксида кремния (состав мишени Si-95 %, Al-5 %).

Подслой Ni-Cr осаждался за 7 или 14 периодов (толщина 0,1 и 0,2 мкм), соответственно длительность процессов была 21 и 46 мин. Давление рабочего газа (Ar) составляло $1,2..1,4 \cdot 10^{-1}$ Па. Блок питания работал

в режиме стабилизации мощности, параметры питания магнетрона были следующие: $W_M = 3$ кВт, 6,8...7A×440...430 В

Алюминиевый слой осаждался в течение 87 и 30 периодов (толщина 3 и 1 мкм), длительность процессов была 4 ч 21 мин и 1 ч 30 мин соответственно. Давление рабочего газа (Ar) поддерживалось на уровне $8,6..8,8 \cdot 10^{-2}$ Па. Блок питания работал в режиме стабилизации мощности, параметры питания магнетрона были следующие: $W_M = 6,5$ кВт, 15 A×431...435 В. После осаждения проводящего слоя большой толщины на его поверхности наблюдалось увеличение шероховатости связанное со структурными изменениями в алюминиевом покрытии.

Защитная пленка SiO₂ ввиду малой скорости роста также потребовала большого количества периодов осаждения, от 42 (0,1 мкм) до 95 (0,2 мкм), длительность процессов была 2 часа 06 мин и 4 часа 25 мин. Давление рабочего газа: $P_{Ar} = 1,5..1,6 \cdot 10^{-1}$ Па, $P_{O_2} = 0,1..0,2 \cdot 10^{-1}$ Па. После включения магнетрона суммарное давление газовой смеси снижалось до $1,05..1,1 \cdot 10^{-1}$ Па. Блок питания работал в режиме стабилизации мощности, параметры питания магнетрона были следующие: $W_M = 1$ кВт, 6,5...6,6 A×153...160 В. Ввиду явления интерференции пленка SiO₂ придавала окраску поверхности радиоотражающего покрытия. Так как SiO₂ обладает небольшим показателем преломления, интенсивность окраски была небольшой.

Таким образом, на установке АРМ НТП общая длительность технологического процесса может составить от 4 ч до 7 ч 30 мин, в зависимости от состава покрытия и толщины его слоев.

Ниже приведены данные по режимам осаждения и схемам изготовления радиоотражающих покрытий (табл. 4). Все образцы перед напылением слоев были обработаны потоком ионов Ar⁺ и O₂⁺.

Таблица 3

Результаты зондовых измерений

Ширина щели, см	Толщина пленки, рассчитанная на основе ρ_p , мкм	Ток между электродами зонда, мА	Напряжение между электродами зонда, мВ	ρ_{vp} , мкОм·см
12	0,54	8,82	0,132	7,3
	0,54	8,78	0,131	7,3
16	0,54	8,82	0,134	7,4
	0,54	8,69	0,128	7,2
Без щели	0,53	8,73	0,112	6,2

Таблица 4

Образцы радиоотражающих покрытий и технологии их нанесения

№ образца	Технологические режимы осаждения слоев	Подготовка поверхности	Адгезия	Толщина покрытия, мкм		
				NiCr	Al	SiO ₂
6341-05(1)	Ni-Cr: $P_{Ar} = 1,2 \cdot 10^{-1}$ Па Блок питания работал в режиме стабилизации мощности $W_M = 3$ кВт, 430 В×7 А Al: $P_{Ar} = 8,8 \cdot 10^{-2}$ Па $W_M = 6,5$ кВт, 431 В×15,1 А SiO ₂ : $P_{Ar} = 1,5 \cdot 10^{-1}$ Па, $P_{O_2} = 0,2 \cdot 10^{-1}$ Па $W_M = 1$ кВт, 151 В×6,6 А	Зашкур.	+	0,1	3	0,2

№ образца	Технологические режимы осаждения слоев	Подготовка поверхности	Адгезия	Толщина покрытия, мкм		
				NiCr	Al	SiO ₂
	После включения магнетрона $P_{Ar+O_2} = 1,15 \cdot 10^{-1}$ Па					
6341-05(2)		Незашкур.	+			
6341-05(5)	Ni-Cr: $P_{Ar} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ Па $W_M = 3$ кВт, 440 В×6,8 А Al: $P_{Ar} = 8,6 \cdot 10^{-2}$ Па $W_M = 6,5$ кВт, 430 В×15 А	Зашкур.	+	0,2	3	0,2
6341-05(6)	SiO ₂ : $P_{Ar} = 1,6 \cdot 10^{-1}$ Па, $P_{O_2} = 0,15 \cdot 10^{-1}$ Па $W_M = 1$ кВт, 152 В×6,7 А После включения магнетрона $P_{Ar+O_2} = 1,1 \cdot 10^{-1}$ Па	Незашкур.	+			
6341-05(9)	Al: $P_{Ar} = 8,8 \cdot 10^{-2}$ Па $W_M = 6,5$ кВт, 433В×15 А SiO ₂ : $P_{Ar} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ Па, $P_{O_2} = 0,2 \cdot 10^{-1}$ Па	Зашкур.	+	-	3	0,2
6341-05(10)	$W_M = 1$ кВт, 155 В×6,5 А После включения магнетрона $P_{Ar+O_2} = 1,2 \cdot 10^{-1}$ Па	Незашкур.	+			
6341-05(18)	Al: $P_{Ar} = 8,7 \cdot 10^{-2}$ Па $W_M = 6,5$ кВт, параметры разряда 433 В×15 А SiO ₂ : $P_{Ar} = 1,5 \cdot 10^{-1}$ Па, $P_{O_2} = 0,15 \cdot 10^{-1}$ Па	Зашкур.	+	-	1	0,2
6341-05(19)	$W_M = 1$ кВт, параметры разряда 156 В×6,5 А После включения магнетрона $P_{Ar+O_2} = 1,07 \cdot 10^{-1}$ Па	Незашкур.	+			
6341-05(23)	Al: $P_{Ar} = 8,7 \cdot 10^{-2}$ Па $W_M = 6,5$ кВт, 435 В×15 А SiO ₂ : $P_{Ar} = 1,55 \cdot 10^{-1}$ Па, $P_{O_2} = 0,17 \cdot 10^{-1}$ Па $W_M = 1$ кВт, 160 В×6,5 А	Зашкур.	+	-	1	0,2
6341-05(24)	После включения магнетрона $P_{Ar+O_2} = 1,02 \cdot 10^{-1}$ Па	Незашкур.	+			
6341-05(28)	Al: $P_{Ar} = 8,6 \cdot 10^{-2}$ Па $W_M = 6,5$ кВт, 433 В×15 А SiO ₂ : $P_{Ar} = 1,5 \cdot 10^{-1}$ Па, $P_{O_2} = 0,2 \cdot 10^{-1}$ Па $W_M = 1$ кВт, 158 В×6,4 А После включения магнетрона $P_{Ar+O_2} = 1,1 \cdot 10^{-1}$ Па	Зашкур.	+			0,1

Из табл. 4 видно, что после очистки поверхности углепластика потоками ионов аргона и кислорода напыленные покрытия имеют удовлетворительную адгезию, следовательно, проведение предварительного зашкуривания поверхности углепластика при такой обработке не требуется.

Таким образом, разработана технология напыления 2- и 3-слойных радиоотражающих покрытий с коэффициентом радиоотражения на частоте 24 ГГц не менее 0,98, с терморационными характеристиками As до 0,32, Ep до 0,16, а также выбраны материалы и обоснованы оптимальные диапазоны толщины слоев многослойного радиоотражающего покрытия.

Данные схемы изготовления многослойного радиоотражающего покрытия могут быть рекомендованы для нанесения на углепластиковые рефлекторы антенн, работающих в диапазоне частот до 24 ГГц.

Библиографические ссылки

1. Свадковский И. В. Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий. Минск, Бестпринт, 2002. 214 с.
2. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.

References

1. Svadkovskij I. V. *Ionno-plazmennye metody formirovaniya tonkoplennocnyh pokrytij* (Ion-plasma methods of forming thin-film coatings). Minsk, Bestprint, 2002, 214 p.
2. Danilin B. S., Syrchin V. K. *Magnetronnye raspylitel'nye sistemy* (Magnetron sputtering systems). Moscow, Radio i svjaz', 1982, 72 p.

© Михеев А. Е., Гирн А. В., Харламов В. А., Чернятина А. А., Хоменко И. И., 2013