

Бернт Дмитрий Дмитриевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ОЛЕОФОБНЫХ СТРУКТУР
ОПТИЧЕСКИ-ПРОЗРАЧНЫХ БИНАРНЫХ ПОКРЫТИЙ,
ОСАЖДАЕМЫХ РЕАКЦИОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ В АРГОН-АЗОТ-
КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА**

01.04.08 – Физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва — 2019

Диссертация выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» и ООО «Пилкингтон Гласс»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор кафедры Физики Плазмы Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» **Писарев Александр Александрович**

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
Ходан Анатолий Николаевич

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, главный научный сотрудник Лаборатории новых физико-химических проблем

доктор физико-математических наук
Приходько Кирилл Евгеньевич

НИЦ "Курчатовский институт", заместитель начальника отдела аналитических методов исследования и перспективных технологий

кандидат физико-математических наук
Копылов Юрий Леонидович

Фрязинский филиал Института Радиотехники и Электроники РАН, заведующий лабораторией микро- и нанотехнологий

Защита состоится «26» июня 2019 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МИФИ.01.04 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://ds.mephi.ru> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ».

Автореферат разослан «____» _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета МИФИ.01.04
кандидат физ.-мат. наук



Степаненко Александр Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Осаждение функциональных тонкопленочных покрытий различных свойств широко используется в настоящее время во многих отраслях промышленности, и осуществляется рядом различных доступных способов. Зачастую, реализуется осаждение сложных многокомпонентных тонких пленок, в т.ч. оксинитридов мультиэлементных сплавов. Такие многокомпонентные пленки проявляют различные структурные особенности в зависимости от метода осаждения и параметров процесса, а результирующие структурные особенности в свою очередь во многом определяют свойства нанесенного покрытия. Часто наблюдается формирование нано- и микрозерен, квазикристаллических образований, столбчатых структур и т.п. Фазовые составы сложных тонких пленок также существенно разнятся [1-4].

В некоторых случаях необходимо избегать формирования сильно развитой структуры тонкопленочного покрытия, например, в приложениях высокоточной оптики, где оно может привести к нежелательному увеличению рассеяния проходящего и отраженного света в видимом диапазоне длин волн [5]. Другим примером могут быть тонкопленочные решения в микроэлектронике, где наличие многочисленных контактных зон на границах индивидуальных зерен высокоразвитой гранулярной структуры ведет к значительному увеличению паразитного электросопротивления [6]; или покрытия для повышения износоустойчивости поверхности, когда важным фактором является устойчивость покрытия к экстремально высоким температурам и многочисленным циклам нагрева и остывания. В других случаях высокая структурная развитость осаждаемых покрытий напротив желательна – например, в ряде приложений по обеспечению износостойкости поверхности, где она может привести к перераспределению и существенному снижению внутренних напряжений в пленке, что обеспечивает увеличение качеств механической устойчивости покрытия [7, 8].

Одной из наиболее многообещающих областей приложения эффекта структурообразования при росте тонкопленочных покрытий является создание гидро- и олеофобных/фильных поверхностей. Такие тонкопленочные решения позволяют осуществлять обработку изделий, изменяющую степень сродства их поверхностей жидкостям различных вязкостей. В случае совмещения гидро- и олеофобных/фильных качеств осаждаемых покрытий с их относительной прозрачностью по отношению к видимому излучению, такие тонкопленочные решения являются крайне желательными для широкого спектра возможных применений, например: покрытия для архитектурного остекления, покрытия на стекле и пластике для транспортных применений, различные биомедицинские устройства, дисплейные и осветительные технологии, фотовольтаика,

электроконденсаторные приложения, в которых повышенная смачиваемость обеспечивает увеличение емкости, и т.д.

При этом наиболее часто применяемым способом нанесения в т.ч. многокомпонентных тонкопленочных покрытий среди спектра распылительных и испарительных методов является физическое парофазное осаждение материала из плазмы магнетронного разряда [9-11]. Одной из причин распространенности данного способа является обеспечиваемый им контроль большого количества индивидуальных параметров процесса осаждения.

Тенденции и механизмы развития структурных особенностей тонких пленок еще достаточно мало объяснены, даже для простых оксидов, нитридов и оксинитридов, осаждаемых магнетронным распылением. Потенциально более ценными для прикладного промышленного применения являются, в свою очередь, бинарные покрытия, осаждаемые реакционным распылением двухкомпонентных мишеней в присутствии реакционной кислородно-азотной компоненты смеси рабочих газов. Это связано с возможностью совмещения в таких покрытиях ряда желательных функциональных свойств, таких как хорошая адгезия к подложкам различных материалов, износостойкость, высокая химическая стабильность, а также, в т.ч., и олеофобные качества. Для них, однако, практически нет информации ни о тенденциях формирования структурных особенностей, ни о влиянии на них параметров процесса осаждения и режимов горения плазменного разряда. Недостаток понимания основ процессов формирования таких структур тормозит эффективное использование этих технологий в новых областях применения.

Поэтому, исследование механизмов формирования олеофобных структур оптически-прозрачных бинарных покрытий в ходе их реакционного осаждения из плазмы магнетронного разряда в присутствии многокомпонентных смесей рабочих газов представляет значительный научный и практический интерес. Решение задачи по описанию получаемой структуры тонких пленок и их результирующих олеофобных качеств в зависимости от составов распыляемой мишени и смеси рабочих газов, а также от параметров горения плазменного разряда, способствует дальнейшему развитию и оптимизации таких функциональных покрытий, обеспечивая возможность их более широкого применения во многих отраслях промышленных технологий.

Цели и задачи исследования

1. Получение олеофобных оптически-прозрачных тонкопленочных покрытий, наносимых на стеклянные подложки физическим парофазным осаждением при распылении бинарных мишеней в плазме магнетронного разряда.

2. Изучение зависимости олеофобных качеств и структуры поверхности осаждаемых покрытий от элементного состава распыляемых мишеней и состава рабочих газов в плазме.

3. Изучение стабильности олеофобных качеств, оптических свойств и хемомеханической устойчивости осаждаемых покрытий при различных внешних условиях.

4. Исследование механизма формирования олеофобной структуры оптически-прозрачных бинарных покрытий, реакционно осаждаемых из плазмы магнетронного разряда в присутствии многокомпонентных азот-аргон-кислородных смесей рабочих газов.

Научная новизна

Впервые обнаружены либо экспериментально подтверждены ряд эффектов, проявляющихся в ходе осаждения бинарных тонкопленочных покрытий при распылении двухкомпонентных мишеней в плазме магнетронного разряда в присутствии многокомпонентной аргон-азот-кислородной реакционной смеси рабочих газов:

Впервые обнаружено влияние добавок азота в реакционную смесь аргона и кислорода на олеофобные свойства получаемых бинарных Zn-Sn и Si-Al оксидных покрытий.

Впервые обнаружено, что наносимые оксидные покрытия в данных режимах не содержат азота, даже при его содержании в плазме на уровне концентраций остальных компонент смеси рабочих газов.

Впервые экспериментально выявлены условия перехода между «кислородным» и «азотным» режимами распыления бинарных Zn-Sn и Si-Al мишеней в смеси кислорода и азота.

Впервые показано, что физическая модель, основанная на явлении вторичного рекристаллизационного роста, хорошо описывает формирование тонкопленочных многокомпонентных покрытий при распылении бинарных мишеней в аргон-кислородно-азотной плазме магнетронного разряда.

Научная и практическая значимость

Исследованы олеофобные свойства бинарных оптически-прозрачных тонкопленочных оксидных покрытий, наносимых реакционным распылением в аргон-азот-кислородной плазме магнетронного разряда, и найдены режимы, обеспечивающие максимальную олеофобность покрытий.

Показана механическая устойчивость покрытий при внешнем механическом воздействии

Показана длительная стабильность их олеофобных свойств при хранении в атмосфере различной температуры и влажности.

Предложена модель роста наноструктурированных тонкопленочных многокомпонентных покрытий, формируемых парофазным физическим осаждением из плазмы магнетронного разряда реакционной газовой смеси нескольких элементов, которая объяснила особенности формирования структуры их поверхности, и которая может применяться при разработке

широкого спектра функциональных тонкоплёночных покрытий различных свойств.

Результаты проведенных исследований нашли применение в производстве архитектурного стекла с энергоэффективными низкоэмиссионными покрытиями на промышленных площадках компании NSG Pilkington Glass в России и зарубежом.

Достоверность

Исследуемые покрытия наносились на современном оборудовании при соблюдении необходимых мер по жесткому контролю за режимами нанесения покрытий. Анализ свойств полученных покрытий также проводился на современном аналитическом оборудовании. Результаты экспериментов были воспроизводимыми в сериях экспериментов, проводившихся в разное время. Полученные экспериментальные результаты были воспроизведены также на других аналогичных установках ионно-плазменного напыления компании NSG Pilkington Glass в Великобритании, Германии и Бразилии. Результаты работы обсуждались на различных всероссийских и международных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертации, получены автором лично, или при его непосредственном участии.

Автор лично руководил планированием и проведением всех экспериментов по получению описываемых в диссертации образцов оптически-прозрачных тонкопленочных покрытий на стекле различных свойств на промышленной установке ионно-плазменного осаждения на подложки сверхбольших площадей VonArdenne GC330H производственной площадки ООО «Пилкингтон Гласс» RMC-1.

Автором лично выполнены эксперименты по оценке хемомеханической устойчивости полученных покрытий и их олеофобных свойств к продолжительным внешним воздействиям.

Для экспериментов по оптическому контролю характеристического излучения из магнетронной плазмы газовых смесей различного состава, автором были лично разработаны модули регистрации оптической эмиссии плазмы и цепи их обратной связи с блоками газонатекателей распылительных вакуумных камер.

Автором лично осуществлены расчеты элементного состава распыляемого потока вещества с поверхности мишени и потока вещества, осаждаемого на подложку, в зависимости от параметров эксперимента. На основании данных расчетов, автором были объяснены наблюдавшиеся в экспериментах особенности состава осаждавшихся покрытий, а также обнаружена применимость модели вторичного рекристаллизационного роста для описания экспериментальных процессов.

На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Эффект реструктуризации тонких реакционно осаждаемых пленок, получаемых магнетронным распылением бинарных мишеней, при включении азотной компоненты в рабочую кислородно-аргоновую газовую смесь, его влияние на олеофобность поверхности.
2. Эмпирические зависимости морфологических и гидрофобных характеристик поверхности от состава аргон-кислородно-азотной реакционной газовой смеси в ходе осаждения для цинк-оловянных и кремний-алюминиевых оптически-прозрачных диэлектрических покрытий различного состава на стекле.
3. Экспериментальные данные о стабильности олеофобных качеств, оптических свойств и хемомеханической устойчивости покрытий при различных внешних условиях.
4. Данные о составе олеофобных бинарных Zn-Sn и Si-Al покрытий на стекле, демонстрирующие отсутствие азота в покрытии даже при его добавке в реакционную смесь вне зависимости от относительного парциального состава азот-аргон-кислородной реакционной газовой смеси, использовавшегося в ходе осаждения покрытий.
5. Расчетные данные о парциальном элементом составе распыляемого потока вещества с поверхности мишени и потока вещества, осаждаемого на подложку, в зависимости от режимов распыления бинарных Zn-Sn и Si-Al мишеней в аргоновой плазме магнетронного разряда при дополнительном напуске кислорода и азота.
6. Значения параметров, характеризующие переход между азотным и кислородным режимами реакционного распыления в двухкомпонентной азотно-кислородной реакционной смеси рабочих газов, полученные расчетным путем и подтвержденные экспериментально.
7. Вывод о применимости модели вторичного рекристаллизационного роста для описания роста тонкоплёночных покрытий, получаемых распылением бинарных мишеней плазмой магнетронного разряда в присутствии мультикомпонентной реакционной смеси рабочих газов, в том числе для определения морфологических параметров и гидро/олеофобных качеств поверхности.

Апробация результатов диссертации

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на 7 российских и международных конференциях:

- 1) 19-ой конференции "Взаимодействие плазмы с поверхностью" (2016, Москва, Россия);
- 2) 2nd International Summer School on the Physics of Plasma-surface Interactions (2016, Москва, Россия);

- 3) 11th International Conference on Coatings on Glass and Plastics ICCG11 (2016, Брауншвейг, Германия);
- 4) 31st Sisecam Glass Symposium (2016, Стамбул, Турция);
- 5) 25th Anniversary International Glass Industry Forum "Glass Processing Days"(GPD17, 2017, Тампере, Финляндия);
- 6) 21-ой конференции "Взаимодействие плазмы с поверхностью" (2018, Москва, Россия);
- 7) 12th International Conference on Coatings on Glass and Plastics ICCG12 (2018, Вюрцбург, Германия);

Публикации

Всего по результатам изложенных в диссертации исследований опубликовано 11 печатных работ, перечисленных в списке публикаций, из них три - в ведущих рецензируемых научных изданиях. Основные положения защищены 5 патентами на изобретения.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Её объём составляет 156 страниц, она включает 52 рисунка и 2 таблицы. Список литературы включает 216 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, раскрыта новизна работы и её практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассматриваются физические основы гидрофобности, и, в частности, олеофобности поверхности, в т.ч. в отношении поверхностей оптически-прозрачных сред и тонкопленочных покрытий, а также известные способы её обеспечения. В параграфе § 1.1 изложен основной закон смачивания, основанный на феноменологической капиллярной теории смачивания Юнга-Лапласа. Приводится ключевое характерное отличие понятия олеофобности, как низкого сродства поверхности к вязким жидкостям, от гидрофобности, как низкого сродства жидкостям в общем смысле, заключающееся в том, что для проявления олеофобных качеств поверхность должна обладать наряду с большими значениями контактных углов по отношению к вязким жидкостям, также низким значением гистерезиса контактного угла [13]. Только в этом случае будет обеспечиваться скатывание капель вязкой жидкости с поверхности, нежели чем их растягивание по ней в ходе сопутствующего сбеганию с поверхности смачивания. В **разделе 1.1.1** дается общее описание гистерезисных эффектов смачивания, рассматривается влияние соответственно шероховатости и гетерогенности поверхности на её сродство жидкой фазе и гистерезис угла смачивания, а также оценивается вклад

в гистерезис угла смачивания от деформационных эффектов, происходящих возле линии трехфазного контакта (ЛТК) жидкость-газ-твердое тело. Промежуточным выводом является заключение, что для проявления олеофобных качеств поверхность должна обладать однородной развитой наноструктурой с резким изменением кривизны элементов, что будет обеспечивать достижение ею совокупно больших значений контактных углов смачивания вязкими жидкостями, наряду с их требуемыми малыми гистерезисами.

В разделе 1.1.2 описывается способ расчета контактного угла смачивания и радиуса растекания капли жидкости, в зависимости от шероховатости поверхности как степени развитости её структуры, а также вязкости и плотности наносимой жидкости, позволяющий оценить качества олеофобности поверхности по её известным характеристикам. Приводятся основные положения теорий смачивания для случая шероховатой поверхности согласно актуальной модели Вензеля, а также модели Касси-Бэкстера, дополнительно учитывающей эффекты захвата газа в полости между пиковыми вершинами развитой твердой структуры. Также перечислены условия, при которых данные эффекты должны учитываться в расчетах угла натекания жидкости на шероховатых поверхностях. На основании изложенного, приводится формула, в дальнейшем используемая в работе для расчета угла натекания жидкости для случая шероховатой поверхности θ^* :

$$\cos \theta^* = f \cos \theta \quad (1)$$

где f – нормировочный фактор, равный отношению площади контактной части шероховатой поверхности ко всей площади поверхности под ней. Приводится наиболее полная на сегодняшний день с точки зрения учитываемых параллельно протекающих физических процессов модель распространения натекающих на твердую поверхность капель вязких жидкостей Харта-Шуберта [14]. Согласно этой модели, радиус распространения капли жидкости на поверхности может быть рассчитан по используемой в дальнейшем в работе формуле:

$$r = \left[\left(\gamma_{LG} \frac{96\lambda V^4}{\pi^2 \eta} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\lambda}{\eta} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{24\rho g V^{\frac{3}{8}}}{7 \cdot 96^{\frac{1}{3}} \pi^{\frac{4}{3}} \gamma_{LG}^{\frac{1}{3}}} \right]^{\frac{1}{6}} \quad (2)$$

Здесь γ_{LG} – энергия связи на границе раздела жидкость-газ, V – объем капли, η – вязкость жидкости, ρ – плотность жидкости, g – гравитационная постоянная, λ – постоянная фактора формы.

В параграфе § 1.2 освещаются качества олеофобности и супергидрофобности непосредственно оптически-прозрачных покрытий, приводятся примеры областей перспективного применения таких олеофобных и супергидрофобных покрытий. Кроме того, **раздел 1.2.1** посвящен характеристикам хемомеханической устойчивости олеофобных оптически-прозрачных покрытий, как ключевым аспектам, помимо собственно олеофобных качеств, их потенциальной применимости в различных условиях реальной эксплуатации. Приводятся два ключевых подхода к обеспечению хемомеханической стабильности олеофобных прозрачных покрытий по отношению к агрессивным воздействиям. Первый из них – это минимизация удаления материала структуры несмачиваемой поверхности в ходе механически инициированной эрозии и процессов его химической деградации (тип I). Альтернативный второй – это создание материала, сохраняющего олеофобные качества по мере его постепенного истончения в ходе эксплуатационных хемомеханических процессов (тип II). На основании анализа актуальных работ по данной теме определяются методы характеристики олеофобной поверхности оптически-прозрачных тонкопленочных покрытий, необходимые для наиболее полного отражения качеств её хемомеханической устойчивости, в дальнейшем используемые в работе и перечисленные ниже.

В параграфе § 1.3 описываются основные применяемые в настоящее время способы получения олеофобных оптически-прозрачных тонкопленочных покрытий. Это процессы самосборки наночастиц (NPA, **раздел 1.3.1**): золь-гель метод, техники сепарации микрофаз и ряд способов формирования шаблонных структур с использованием механизмов переноса тонких пленок центрифугированием и окунанием (spin/dip-coating); процессы переноса структуры на полимеры в ходе нанопечатной литографии (**раздел 1.3.2**) с использованием штампов-шаблонов, предварительно подготовленных литографическими методами или лазерным травлением; а также формирование наноструктур в керамических материалах (**раздел 1.3.3**) с применением техник травления в электрических разрядах и химического осаждения из паровой фазы (CVD).

В параграфе § 1.4 приведены примеры работ, в которых наблюдались процессы структурного формирования в материалах, осаждаемых физическим распылением в плазме магнетронного разряда. Критический анализ описанных в работах результатов позволил предположить потенциальную возможность получения обладающих олеофобными качествами тонкопленочных покрытий на стекле, прозрачных по отношению к излучению видимого диапазона длин волн, их осаждением на поверхность подложки из плазмы магнетронного разряда.

Глава 2 посвящена описанию установки и использовавшихся в работе методов исследования. В параграфе § 2.1 приводится описание промышленной

установки ионно-плазменного осаждения тонкопленочных покрытий на стеклянные подложки сверхбольших площадей Von Ardenne GC330H, на которой, с целью оптимизации процесса дальнейшего масштабирования получаемых результатов, осуществлялись все описываемые в работе эксперименты по получению олеофобных покрытий. Также в **разделе 2.1.1** описан непосредственно метод нанесения исследовавшихся покрытий.

В рамках проводившихся экспериментов исследовались возможности обеспечения олеофобных качеств поверхностей покрытий, в качестве материалов которых выступал в одном случае - легированный оловом оксид цинка $ZnSnO_x$, а во втором – легированный алюминием оксид кремния $SiAlO_x$. Приводятся причины выбора именно этих материалов в качестве кандидатных олеофобных покрытий. В качестве распылительных мишеней в экспериментах использовались соответствующие бинарные соединения. Две сплавные Zn-Sn мишени с различными соотношениями компонент сплава были использованы в экспериментах для оценки вклада отношения основной и легирующей компонент в результирующие олеофобные качества осаждаемого покрытия. Одна из мишеней представляла собой сплав с 50 вес.% Sn (± 2 вес.%), а другая – с 10 вес.% Sn (± 2 вес.%). В свою очередь состав Si-Al мишени был 10 вес.% Al (± 2 вес.%). Минимальная примесная чистота всех мишеней составляла 99.7%.

Раздел 2.1.2 посвящен описанию системы оптического контроля характеристического излучения из плазмы, специально разработанной для проведения экспериментов по определению режимов реакционных процессов распыления материалов в смешанной кислородо-азотно-аргоновой атмосфере рабочих газов. Данная система, принципиальная схема которой приведена на рисунке 1, кроме того была связана по цепи обратной связи с блоками расходомеров потока напуска реакционных компонент смесей рабочих газов распылительных камер установки, и использовалась для контроля положения работы по гистерезису реакционного распыления материалов мишеней.

В **§ 2.2** описываются использовавшиеся в работе методы определения степени олеофобности осаждавшихся покрытий – конвенциональный метод регистрации контактного угла смачивания, а также косвенный «капельный» метод измерения радиуса растекания наносимой на анализируемую поверхность капли. **Параграф § 2.3** посвящен использовавшимся в работе методам характеризации структуры и состава поверхности – атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии с сопутствующей энерго-дисперсионной спектроскопией и рентген-флюоресцентной энергоспектроскопии. Наконец, в **параграфе 2.4** приведены использовавшиеся методы оценки хемомеханической устойчивости осаждавшихся в работе олеофобных оптически-прозрачных тонкопленочных покрытий: Табер-тест (DIN 52 347), склерометрия (EN 438-2, ISO 4586 2) и тест на истирание в жидкой среде по стандарту «sheen» - для оценки устойчивости покрытий

абразивному истиранию, царапанию и индуцированию параллельных поверхности напряжений в ходе мойки соответственно; оценка химической инертности покрытий по косвенному методу определения изменения омического сопротивления предосажденных токопроводящих слоев путем стратометрии; а также тесты на хранение полученных образцов при наборах условий, имитирующих продолжительное негативное воздействие внешней среды при потенциальной экстерьерной эксплуатации.

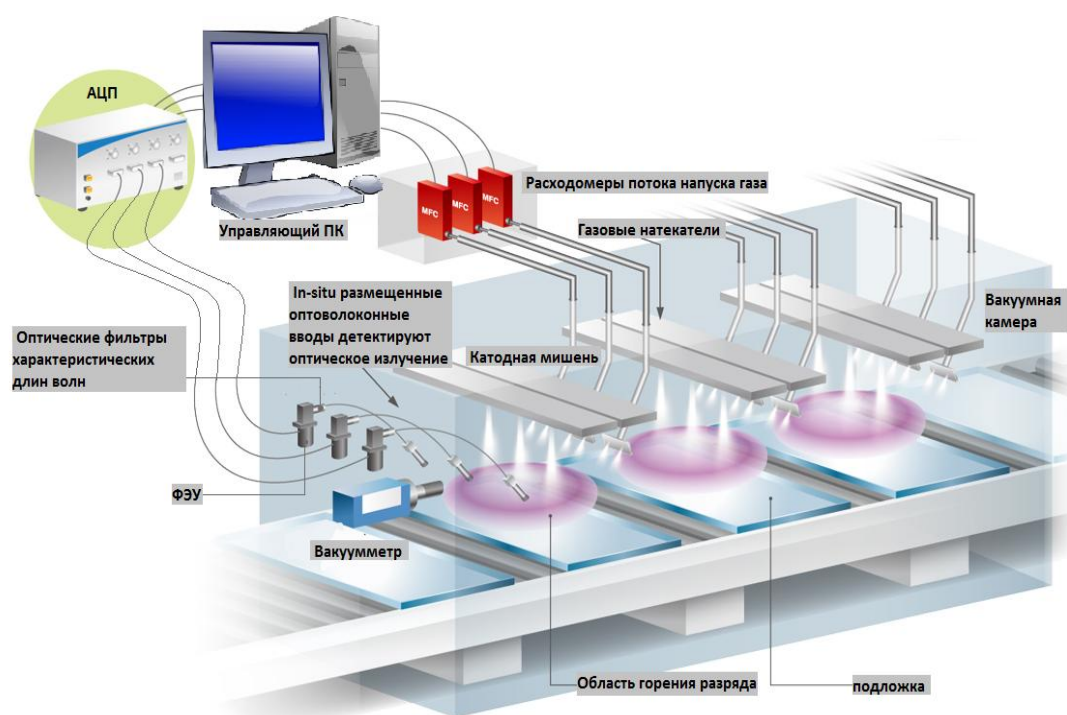


Рисунок 1. Принципиальная схема системы оптического контроля характеристического излучения из плазмы распылительной установки.

Глава 3 посвящена получению олеофобных оптически-прозрачных тонкопленочных покрытий, наносимых на стеклянные подложки физическим парофазным осаждением при распылении бинарных мишеней в плазме магнетронного разряда, а также изучению зависимости олеофобных качеств и структуры поверхности осаждаемых покрытий от элементного состава распыляемых мишеней и состава рабочих газов в плазме. Осаждение тонкопленочных слоев во всех сериях экспериментов осуществлялось в ходе реакционного процесса при распылении мишеней магнетронной плазмой смешанной атмосферы рабочих газов, в качестве распылительной составляющей которой выступал аргон, а реакционных – кислород и азот. Величина газонапуска азота варьировалась в экспериментах для всех материалов распылительных мишеней в диапазоне от 0 до 800 см³/мин. Величина потока напуска кислорода была установлена на поддержание процесса распыления в переходном режиме гистерезиса отравления мишеней и составляла в среднем около 800 см³/мин для всех подвергавшихся распылению материалов. Поток газонапуска аргона юстировался на поддержание величины

давления смеси рабочих газов в распылительных камерах установки на уровне порядка $3,5 \cdot 10^{-3}$ мБар.

В параграфе § 3.1 приведены результаты исследования элементного состава и особенностей морфологии поверхности полученных образцов. РФЭС анализ образцов продемонстрировал отсутствие включения азотной компоненты в состав тонкоплёночных покрытий для всех использовавшихся материалов распыляемых мишеней и всех величин отношения потока газонапуска N_2 к O_2 в процессе осаждения. Данный результат наглядно представлен на рисунке 2, где видно отсутствие азота как на поверхности ZnSn (50 вес.% Sn) покрытия, так и в его толще для случая отсутствия азота в составе смеси рабочих газов при осаждении, а также для случая максимальной величины потока напуска N_2 в размере $800 \text{ см}^3/\text{мин}$. Следует также отметить, что, как видно из приведенных спектров, с увеличением потока напуска N_2 в камеру растет пик Sn на спектре.

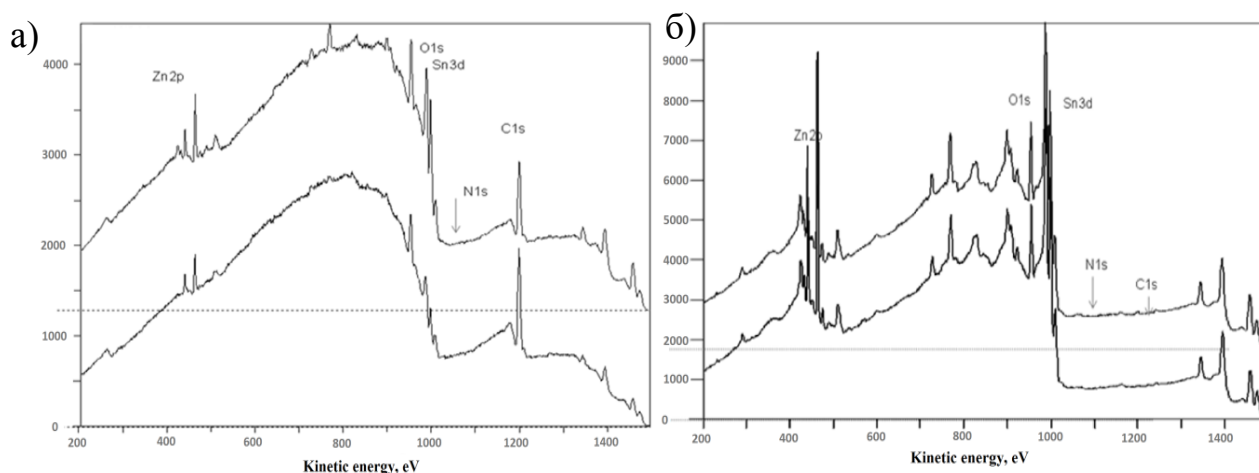


Рисунок 2. Пример результатов РФЭС анализа образцов с ZnSn (50 вес.% Sn) покрытием: а) – спектры покрытия после осаждения, б) – спектры покрытия после травления поверхности ионами Ar^+ на протяжении 6 мин. Нижний график на обоих спектрах – для случая $0 \text{ см}^3/\text{мин}$ потока напуска N_2 при осаждении, верхний – для случая $800 \text{ см}^3/\text{мин}$ потока напуска N_2 .

Наряду с отмеченными результатами РФЭС-анализа, РЭМ образцов продемонстрировала, что поверхности осажденных покрытий состоят из мелких округлых зерен (порядка 5-20 нм в диаметре) для случаев всех экспериментов (Рис. 3-а). Включение азотной компоненты в состав смеси рабочих газов всегда приводит к снижению размеров глобулярных образований на поверхности (Рис. 3-б). Структура поверхности становится более однородно развитой. Кроме того в поверхности отсутствуют поры и микрозерновые конгломераты.

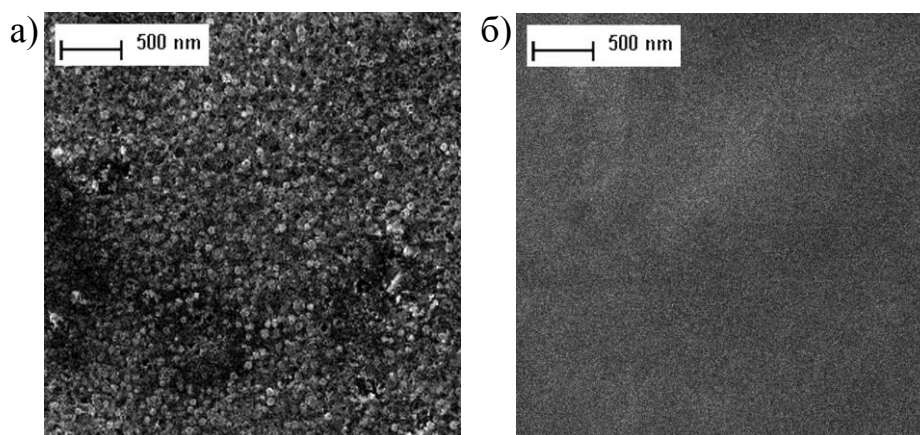


Рисунок 3. РЭМ-снимки поверхностей покрытий, полученных реакционным магнетронным распылением: а) SiAl (10 вес.% Al) при полностью кислородном составе реакционной компоненты смеси рабочих газов; б) SiAl (10 вес.% Al), распыляемого в реакционной смеси O_2 (800 см³/мин) и N_2 (350 см³/мин).

Профилометрия поверхностей всех полученных образцов при помощи АСМ (Рис. 4) показывает, что средний диаметр зерен, формирующих поверхности покрытий, как функция от величины потока азота, напускаемого в ходе осаждения, стабильно снижается до достижения величины потока напуска N_2 порядка 350-400 см³/мин, что составляет примерно половину от использовавшейся величины потока газонапуска кислорода. При больших значениях величины потока напуска азота, средний диаметр зерен уменьшается существенно медленнее, оставаясь на уровне предела разрешения кантеливера АСМ (Рис. 4-б).

В параграфе § 3.2 приводятся результаты анализов олеофобных качеств полученных в ходе серий проводившихся экспериментов образцов. Результаты «капельного» теста для случаев нанесения жидкостей различной вязкости приведены на рисунке 5. Диаметр растекания капли по поверхности демонстрирует зависимость от величины вязкости наносимой жидкости и количества азота, добавляемого к кислороду в реакционную смесь рабочих газов. Во всех случаях включение азотной компоненты в реакционную смесь приводит к увеличению олеофобных качеств поверхности осаждаемого покрытия. Диаметр растекания капли как функция величины потока напуска азота демонстрирует устойчивое снижение для значений потока газонапуска N_2 свыше 200 см³/мин с минимумом в районе значения порядка 350 см³/мин для всех образцов и всех наносившихся тестовых жидкостей. Данное, соответствующее положению минимума функции значение величины потока газонапуска азота соответствует значению, при котором наблюдается резкое изменение поведения полученного при помощи АСМ графика зависимости среднего диаметра зерен поверхностей покрытий использовавшихся материалов G от величины потока N_2 . Оно также составляет примерно

половину от величины использовавшегося газонапуска кислорода ($N:O=1:2$). Рост зависимости диаметра растекания капли от величины потока напуска N_2 после прохождения минимума сравнительно мал.

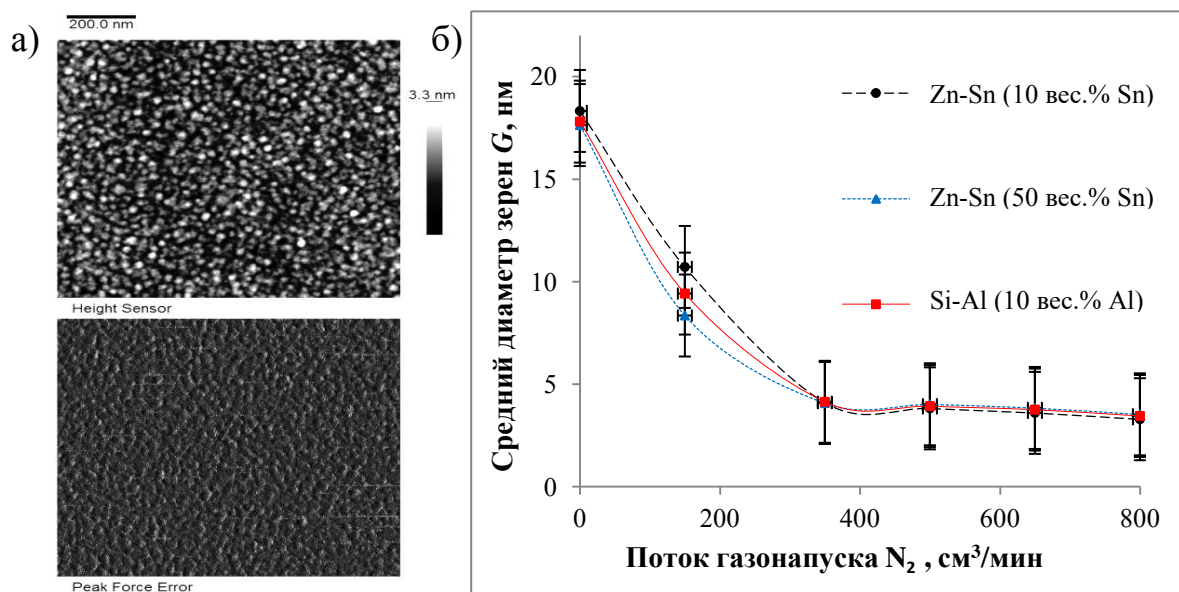


Рисунок 4. АСМ-анализ морфологии поверхностей покрытий: а) — изображения по датчику высоты (вверху) и отклонению пиковой силы (внизу) поверхности пленки, осажденной распылением $Zn+10$ вес.%Sn мишени при потоке напуска азота $350 \text{ см}^3/\text{мин}$; б) — зависимость среднего диаметра зерен поверхности G от величины потока газонапуска азота для трех мишеней, использовавшихся в экспериментах.

Количественный эффект влияния использовавшейся в ходе осаждения величины потока газонапуска азота на результирующую олеофобность поверхности покрытия также зависит от состава распыляемой мишени и вязкости наносимой жидкости. Жидкости с малой вязкостью менее чувствительны к проявлению олеофобных качеств поверхности с включением азотной компоненты реакционной смеси рабочих газов, в то время как для более вязких жидкостей наблюдаемый эффект значительнее. Наилучший эффект проявления олеофобных качеств был продемонстрирован для поверхности покрытия, полученного распылением бинарной сплавной $Zn-Sn$ мишени с равным весовым соотношением компонент сплава ($Zn:Sn=1:1$).

На рисунке 6 представлено сравнение результатов «капельного» теста олеофобных качеств поверхности и измерения величины контактного угла натекания жидкости как функций вязкости жидкости для всех трех материалов катодных мишеней, распылявшихся при $0 \text{ см}^3/\text{мин}$ и при $350 \text{ см}^3/\text{мин}$ напуска азота. Исходя из того, что зависимость $d(\theta)$ демонстрирует экспоненциальное снижение с увеличением контактного угла θ (рис. 6-в), можно сделать вывод о том, что полученные результаты в пределах погрешностей использовавшихся

методов соответствуют модели распространения полимерных жидкостей по неидеальным поверхностям [14, 15], и, как следствие, о принципиальной применимости формул (1-2) для расчета величины растекания капли жидкости по поверхности известной морфологии.

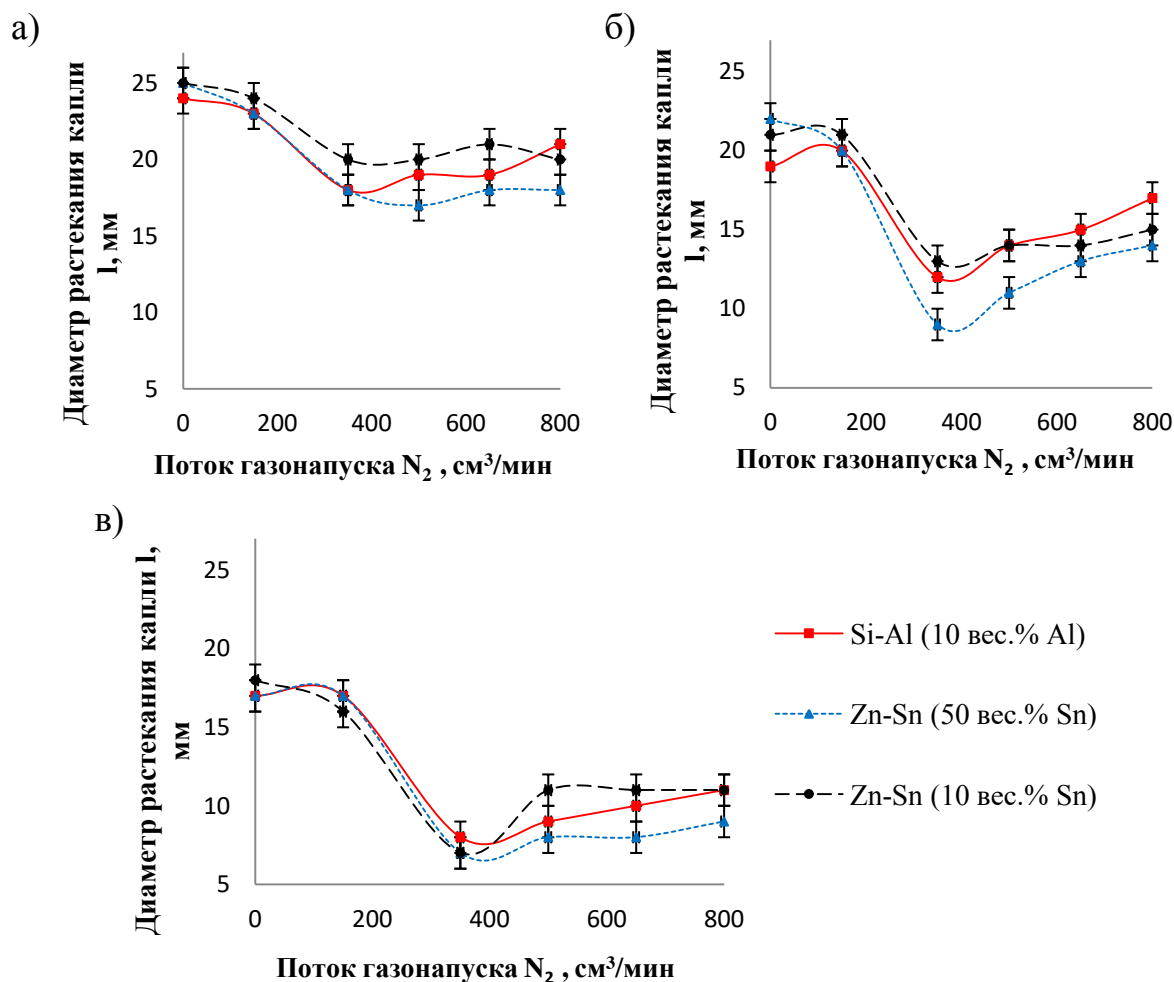


Рисунок 5. Результаты «капельного» теста олеофобных качеств покрытий с использованием трех жидкостей различной вязкости: $V=20-40$ мПа·с (а); $V=60-70$ мПа·с (б); $V=100-120$ мПа·с (в).

Так, как можно видеть из рисунка 7, экспериментально полученные зависимости диаметра растекания капли жидкости по поверхностям осаждавшихся покрытий, как функции величины потока газонапуска азота в ходе осаждения, хорошо коррелируют со значениями, рассчитанными на основе данных о размере зерен поверхностей покрытий, измененных на АСМ. Первоначальное увеличение олеофобных качеств поверхности и, как следствие, уменьшение диаметра растекания капли, с увеличением потока газонапуска N_2 связано, таким образом, с сопутствующей наблюдающейся реструктуризацией поверхности пленок и увеличением степени ее развитости при уменьшении размеров индивидуальных зерен и росте их плотности. С определенной

величины потока напуска азота, однако, соответствующий размер формирующих поверхности покрытий зерен становится настолько мал, что поверхность становится, напротив, слишком однородно гладкой. Из-за малой шероховатости поверхности, нормировочный фактор f в формуле (1) стремится к 1, и, соответственно, уменьшается величина контактного угла θ . За счет этого наблюдается пиковое поведение олеофобных качеств поверхности осаждавшихся бинарных покрытий как функций величины газонапуска азотной реакционной компоненты смеси рабочих газов при напылении.

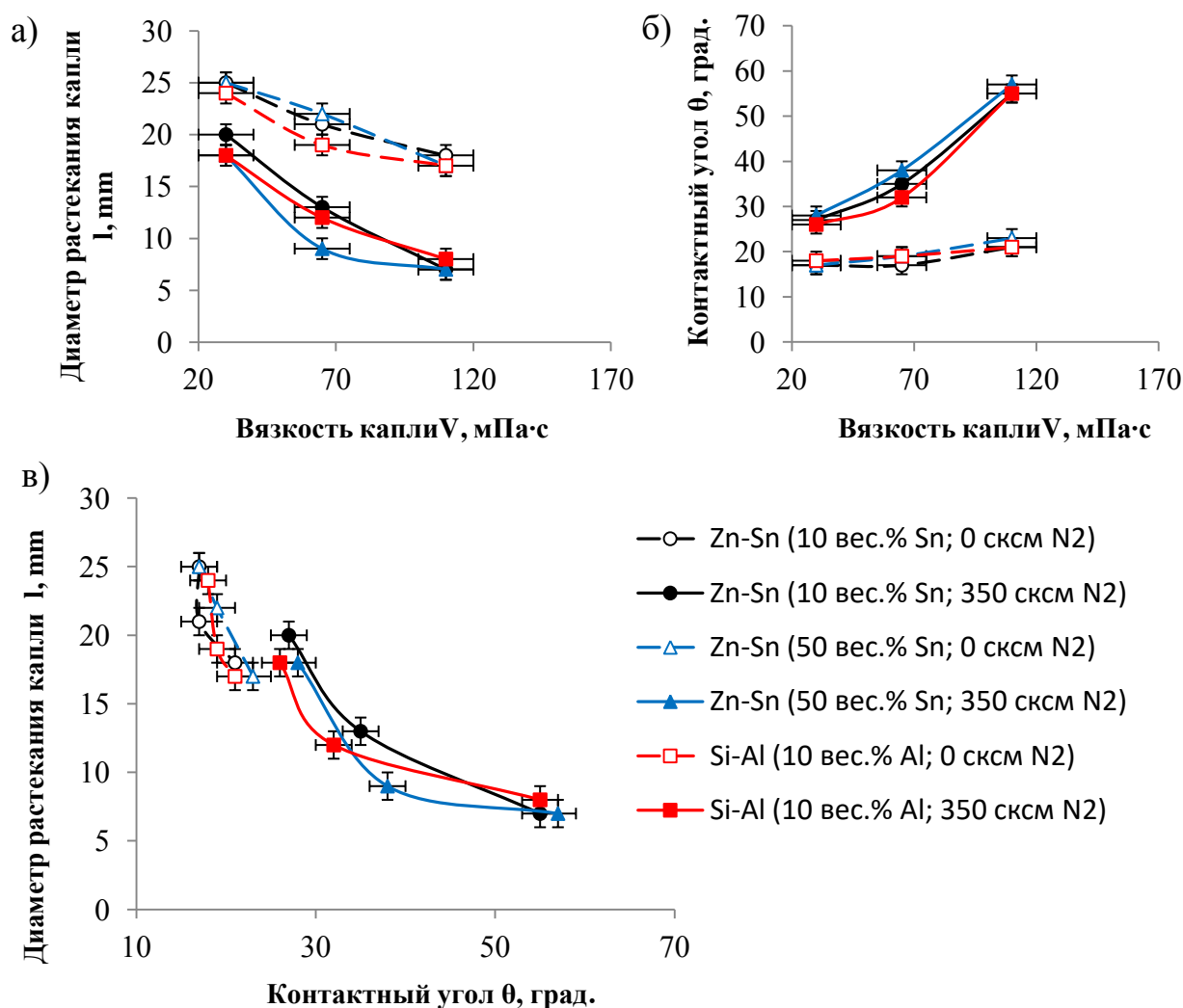


Рисунок 6. Зависимость диаметра растекания капли (а) и контактного угла (б) от вязкости тестовой жидкости; а также взаимная зависимость между диаметром растекания капли и её контактным углом (в) для различных пленок, осажденных на поверхность стеклянной подложки.

На основании проведенных серий экспериментов были выявлены оптимальные совокупности режимов и параметров осаждения исследуемых покрытий, позволяющие добиться снижения сродства их поверхностей вязким жидкостям на 30-45%.

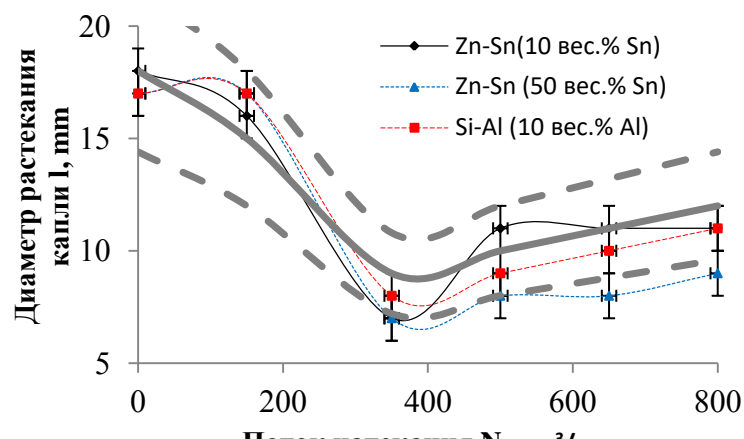


Рисунок 7. Результаты «капельного» теста в зависимости от величины потока натекания N_2 (вязкость наносимой жидкости $V = 110 \text{ мПа}\cdot\text{с}$); сплошной толстой линией показана расчетная кривая функции для Si-Al (10 вес.% Al), толстыми прерывистыми линиями ограничена область пределов погрешности расчетных результатов.

В параграфе § 3.3 описывается эксперимент, в ходе которого была изготовлена опытная промышленная партия стекла с многослойным стеклом энергоэффективного низкоэмиссионного тонкопленочного покрытия на нем, с включением стадии нанесения внешнего относительно подложки дополнительного олеофобного слоя в технологическую цепочку. Затем на поверхность стекол изготовленных по стандартной технологии и опытной технологии преднамеренно наносилось масло. Масло затем высушивалось, после чего осуществлялось его удаление в моечной машине по стандартной процедуре обработки архитектурного стекла перед установкой в стеклопакетную сборку. В случае сохранения жировых загрязнений на поверхности после мойки, цикл мойки повторялся с увеличением силы прижатия чистящих щеток к поверхности покрытия. Оптическая микроскопия участков поверхности образцов с внешним олеофобным слоем продемонстрировала эффективное удаление намеренно оставленных жировых загрязнений, в отличие от обычных образцов, поверхность которых не удалось очистить без разрушения покрытия (Рис. 8).

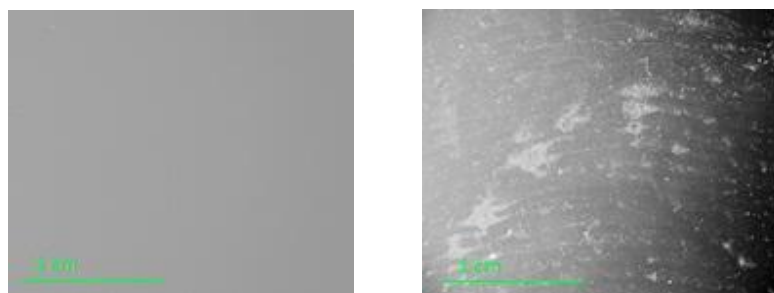


Рисунок 8. Сравнение поверхности промышленных образцов - подвергнутого нанесению дополнительного внешнего олеофобного слоя ZnSn (50 вес.% Sn)

при потоке напуска N_2 350 см³/мин (слева) и без него (справа) после попытки удаления с поверхности жирового загрязнения.

Глава 4 посвящена изучению стабильности олеофобных качеств, оптических свойств и хемомеханической устойчивости осаждаемых покрытий при различных внешних условиях. Для этого было экспериментально получено три серии образцов, аналогичные описываемым в **главе 3**. Полученные образцы олеофобных покрытий из каждой серии были разделены на три группы в зависимости от условий хранения после осаждения – при нормальных лабораторных условиях, а также в условиях «сухой» и «влажной» камер. Хранение образцов осуществлялось на протяжении 1, 3, 7, 10 и 14 дней после осаждения, после чего они подвергались комплексу анализов на оценку изменения олеофобных, хемомеханических и оптических характеристик.

По результатам проведенных анализов была выявлена стабильность олеофобных качеств для всех полученных покрытий в ходе их содержания в сухих, обычных и влажных условиях внешней среды. Пример полученных результатов анализа стабильности олеофобных качеств в ходе хранения образцов 1 представлен на рисунке 9.

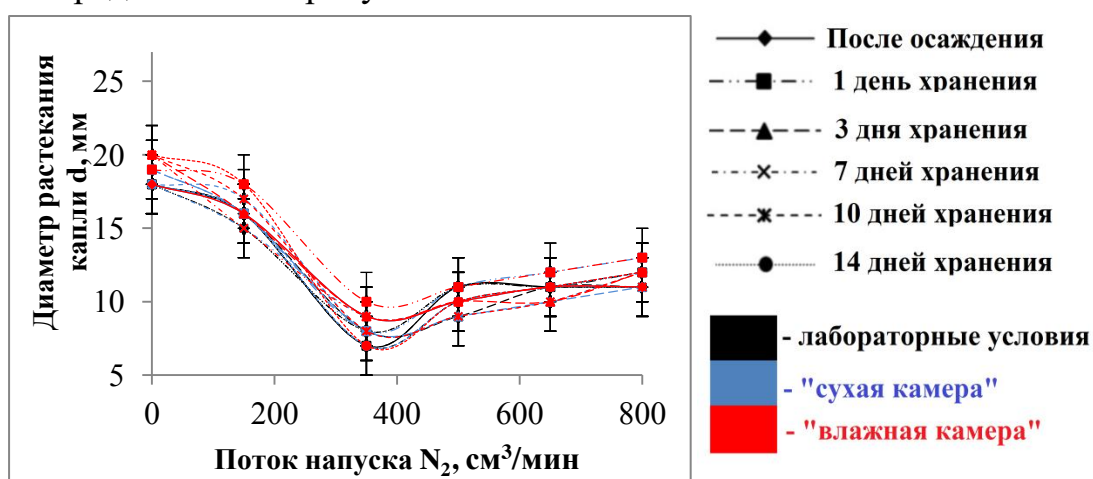


Рисунок 9. Результаты "капельного" теста для Zn-Sn покрытия (10 вес.% Sn), осажденного при различных потоках напуска N_2 . Вязкость тестовой жидкости $V=100-120$ мПа·с. Различные маркеры и линии обозначают различные сроки хранения, различные цвета графиков обозначают различные условия хранения после осаждения. Поток напуска кислорода составляет 800 см³/мин для всех приведенных на графике экспериментов.

Аналогично, спектрофотометрия олеофобных покрытий каждой из серий не выявила изменений в спектрах пропускания всех полученных покрытий в ходе хранения при различных условиях (рис. 10). Было также продемонстрировано, что добавление дополнительного укрывного олеофобного слоя поверх стека стандартного промышленного низкоэмиссионного оптического покрытия на стекле не оказывает влияния на устойчивость стека к

царапинам и истиранию, а также на его барьерные качества по отношению к химической коррозии. Данные положительные результаты сохранялись стабильными, в том числе и в ходе хранения образцов в течение различных сроков, при различных температурах и уровнях влажности воздуха.

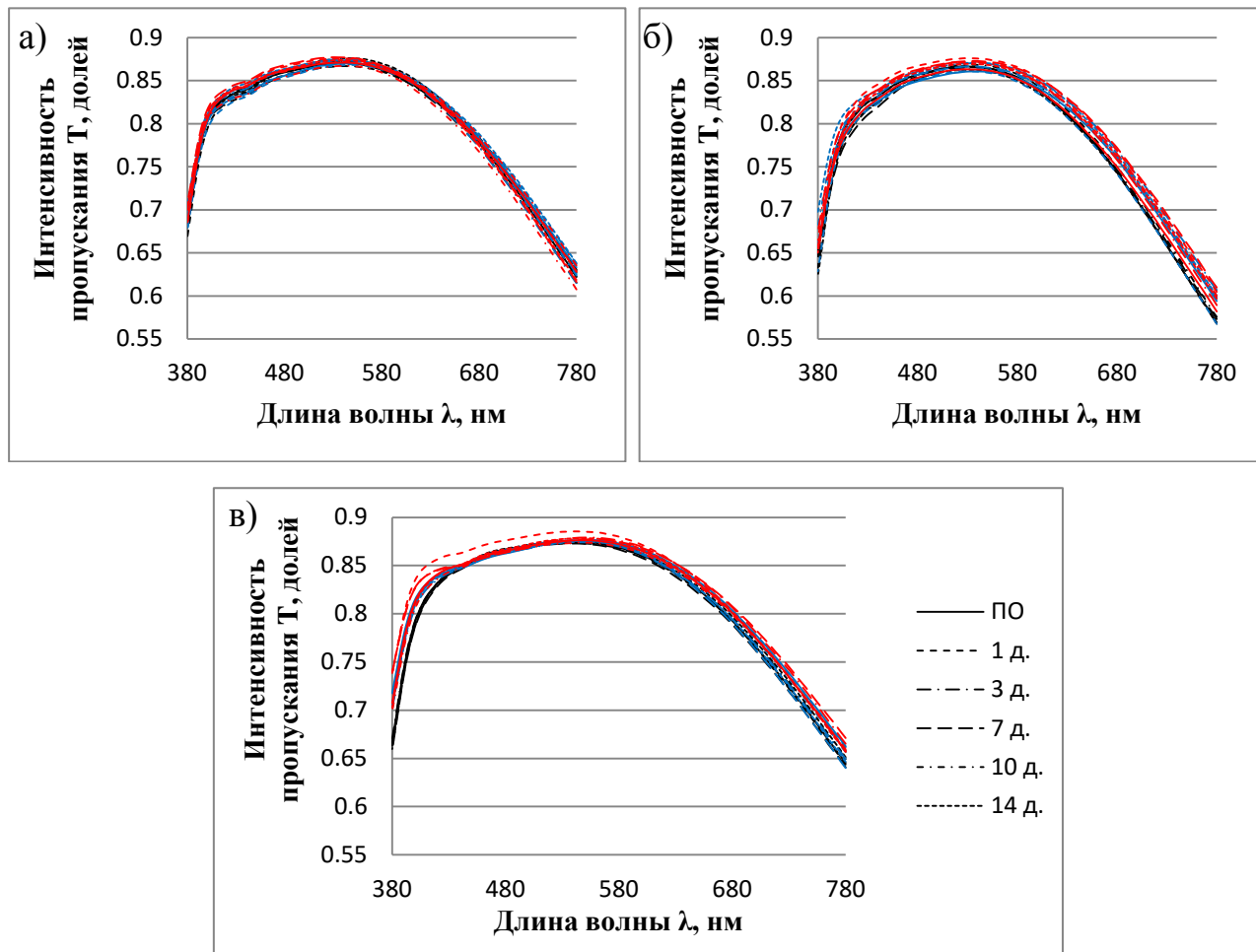


Рисунок 10. Спектры пропускания покрытий Zn-Sn (50 вес.% Sn; а), Si-Al (10 вес.% Al; б), Zn-Sn (10 вес.% Sn; в), осажденных при $500 \text{ см}^3/\text{мин}$ напуска азота, измеренные после различных сроков хранения образцов в лабораторных условиях (черные линии), «сухой камере» (синие линии) и «влажной камере» (красные линии).

В свою очередь деградация олеофобных качеств в ходе абразивного истирания олеофобных покрытий, осажденных напрямую на поверхность стеклянной подложки (см. таблицу 1), как было выявлено в ходе последующего СЭМ-анализа образцов, связана с нарушением равномерности структуры их поверхности. Данные повреждения, согласно результатам ЭДС-картографирования поверхности поврежденной зоны, носят характер непосредственного механического удаления материала олеофобного покрытия с поверхности подложки (рис. 11). На основании полученных результатов можно сделать вывод, что рассматриваемые в работе тонкопленочные

олеофобные покрытия относятся к покрытиям I типа с точки зрения механизма устойчивости к агрессивному механическому воздействию.

Таблица 1. Величины контактных углов θ до и после абразивного истирания (ДАИ и ПАИ соответственно) для различных покрытий, осажденных при 0 см³/мин и при 350 см³/мин потока напуска N₂ и для различных тестовых жидкостей: масла для стеклорезов (СРМ; V=20-40 мПа·с при T=20°C), вакуумного масла (ВМ; V=60-70 мПа·с при T=20°C) и иммерсионного масла для микроскопии (ИМ; V=100-120 мПа·с при T=20°C).

		Zn-Sn (10 вес.% Sn)			Zn-Sn (50 вес.% Sn)			Si-Al (10 вес.% Al)		
		СРМ	ВМ	ИМ	СРМ	ВМ	ИМ	СРМ	ВМ	ИМ
0 сксм	θ , град. [ДАИ]	17	17	21	17	19	23	18	19	21
	θ , град. [ПАИ]	16	19	20	17	18	20	17	19	22
350 сксм	θ , град. [ДАИ]	27	35	55	28	38	57	26	32	55
	θ , град. [ПАИ]	18	21	27	21	20	24	20	22	22

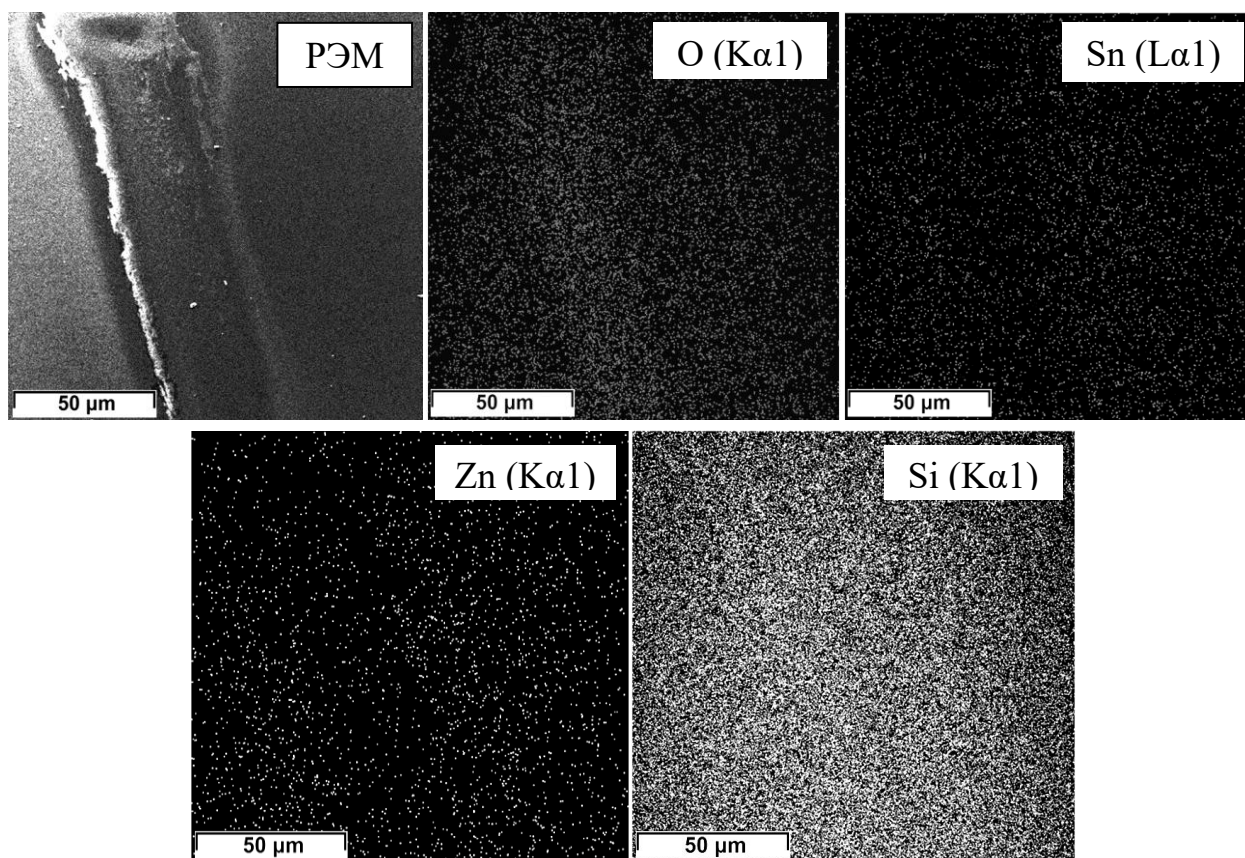


Рисунок 11. Пример результатов элементного ЭДС-картографирования зоны абразивного истирания образца покрытия Zn-Sn (50 вес.% Sn) на поверхности стеклянной подложки (поток напуска N₂ при осаждении: 350 см³/мин).

В главе 5 изучается механизм формирования олеофобной структуры оптически-прозрачных бинарных покрытий, реакционно осаждаемых из плазмы магнетронного разряда в присутствии многокомпонентных азот-аргон-кислородных смесей рабочих газов.

Как было отмечено в § 3.1, РФЭС не демонстрирует присутствия азота как на поверхности покрытия, так и в его объеме. Азот не был обнаружен для всех пленок, вне зависимости от состава распыляемой мишени и используемых соотношений потоков напуска азота и кислорода. Наряду с этим, увеличение парциальной составляющей азота в смеси рабочих газов приводит к увеличению концентрации легирующей составляющей в осажденной олеофобной пленке, что также наблюдалось для всех полученных образцов. Кроме того, особенностью пленок, нанесенных распылением бинарных мишеней, являются наномасштабные размеры их зерен, средний латеральный размер которых также уменьшался с увеличением потока напуска азота в вакуумную камеру в ходе распыления.

В параграфе § 5.1 оцениваются потоки атомов, осаждающиеся на подложку в ходе реакционного распыления бинарной мишени. Для описания поступления формирующих исследовавшиеся покрытия элементов на подложку, была использована расчетная симуляция на базе программного пакета SRIM/SIMTRA+RSD [16].

Для всех материалов распыляемых мишеней расчеты продемонстрировали отсутствие поступления на подложку нитридных соединений при всех использовавшихся в экспериментах газонапусках азота. Это связано с более высокой реакционной способностью кислорода, который стремится замещать собой азот при формировании отравленного слоя мишени. Кислород также стремится замещать азот в слое, формирующемся на подложке.

Таким образом, формирование оксинитридов и нитридов при реакционном распылении в смеси O_2 и N_2 возможно лишь при очень высоком содержании азота в газовой смеси. Данное явление описывалось, например, в [17], где в зависимости от баланса газонапуска O_2 и N_2 наблюдалось два состояния переходного (т.е. промежуточного на гистерезисе между полностью металлическим и полностью отравленным) режима реакционного распыления Ti-мишени. «Оксидное» состояние, с формированием оксида титана на подложке, и «нитридное» - обеспечивавшее формирование оксинитрида титана. Каждое из состояний обладает характерным поведением с точки зрения изменения интенсивностей характеристического излучения компонент плазмы разряда. Если во время работы режим распыления переходит из металлического режима в «оксидное» состояние переходного режима, характеристическое излучение кислорода увеличивается, а характеристическое излучение металлических компонент уменьшается. Если во время работы режим

переходит в «нитридное» состояние, характеристическое излучение азота увеличивается, а характеристическое излучение металлических компонент изменяется либо умеренно, либо сохраняется на практически прежнем уровне.

Подтверждение полученных по результатам компьютерного моделирования выводов было получено из вспомогательных экспериментов по наблюдению оптического излучения компонент плазменного разряда в переходном реакционном режиме распыления, описываемых в **параграфе § 5.2**. Было установлено, что даже при максимальной величине потока газонапуска азота, использовавшейся в проводившихся экспериментах ($800 \text{ см}^3/\text{мин}$; рис. 12-а), распыление происходит в «оксидном» состоянии переходного режима, и только если поток натекания азота в 10-20 раз выше ($4500 \text{ см}^3/\text{мин}$; рис.12-б) - осаждение происходит в «нитридном» состоянии переходного режима. Данные результаты объясняют, почему азот не наблюдался во всех проводившихся экспериментах даже при самых высоких значениях потока напуска азота.

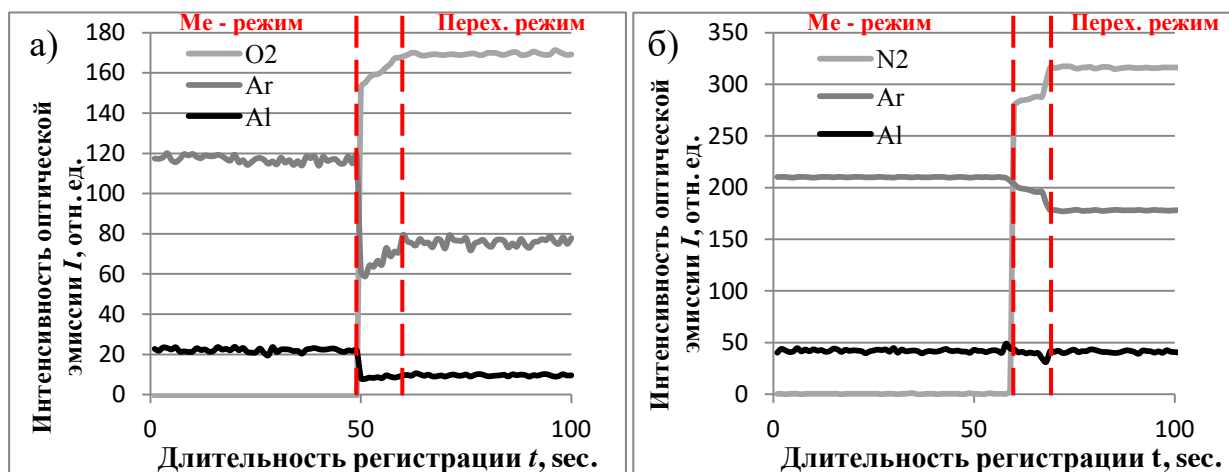


Рисунок 12. Временные зависимости мониторинга интенсивностей оптической эмиссии из плазмы в соответствующих характеристических линиях элементов (согласно отмеченному на графиках) в ходе переключения процесса распыления SiAl катодной мишени из металлического в переходный режим отравления при сопутствующей величине потоков газонапуска N_2 и O_2 в камеру: $800 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $800 \text{ см}^3/\text{мин}$ соответственно (а) и $4500 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $250 \text{ см}^3/\text{мин}$ соответственно (б)..

Численное моделирование экспериментальных режимов согласуется с экспериментом. В частности, было обнаружено, что наблюдение присутствия азотных компонент в осажденном покрытии возможно при значении отношения потоков напуска N_2 к O_2 на уровне, как минимум, 16:1 для случая Si+10 вес.% Al - мишени.

Кроме того, как отмечается в § 5.3, численные расчеты также демонстрирует увеличение парциальной концентрации поступающего на подложку оксида легирующей компоненты по отношению к концентрации

оксида основной компоненты распыляемого соединения с увеличением потока газонапуска азота (рис. 13-а). Это должно приводить к увеличению количества зародышей зерен оксидов примеси.

Можно предположить, что такие зерна растут в соответствии с так называемым процессом аномального роста зерен, который также известен как механизм вторичной рекристаллизации зерен и обсуждается в **параграфе § 5.4**. Этот механизм предполагает, что атомы более реакционноспособных по отношению к кислороду элементов (например, легирующей компоненты сплава или примеси), которые осаждаются на подложку, образуют мелкие оксидные зерна. Они определяют процесс образования поверх них оксидных зерен основной компоненты и, как следствие, ограничивают размеры конечной гранулированной структуры [18]. Процесс аномального роста зерен встречается в металлических или керамических системах, имеющих включения вторичной фазы выше определенной пороговой концентрации. Данный процесс хорошо известен в производстве керамик, например в стекловарении или электродуговом спекании многоэлементных керамических соединений, где он может способствовать повышению вязкости разрушения материала за счет более эффективного снятия напряжений в развитой зернистой структуре, и, в результате, препятствования распространению трещин [19].

В данной работе атомы легирующих компонент на катоде и на подложке более активны в отношении окисления, поэтому они более активно образуют оксиды, чем атомы основных компонент катодных мишеней. Из-за высокой скорости окисления концентрация оксидов активной компоненты велика, а размеры ее оксидных зерен соответственно малы. Окисление основной компоненты происходит медленнее, а соответствующие оксидные зерна растут в матрице мелких зерен более активной компоненты. Поэтому размеры оксидных зерен менее активной компоненты ограничены мелкими зернами более активной компоненты. Чем выше концентрация активной компоненты легирующего металла, тем выше концентрация и меньше размеры в растущей пленке её оксидных зерен и, соответственно, меньше результирующие размеры оксидных зерен менее активной компоненты.

Результирующий средний размер зерен многоэлементного слоя, формирующихся в ходе процесса аномального роста зерен, можно описать с помощью уравнения Кларка (3) [20]:

$$\delta = \frac{1}{3} \left(\frac{x_i - x_i^0}{x_i^L} \right) G \quad (3)$$

где x_i – концентрация более активной с точки зрения реакционной способности к кислороду компоненты, вводимой в систему; x_i^0 – предел растворимости, x_i^L – равновесная концентрация активной компоненты, δ – толщина формирующейся

пленки; G – средней размер зерен покрытия. Предполагается, что индивидуальные формирующие структуры покрытия элементы распределены в нем равномерно, а все зерна условно имеют сферическую форму [21].

Полученный на базе результатов расчетов согласно (3) характер зависимости между величиной потока газонапуска N_2 и средним диаметром зерна покрытия дает хорошее согласие с экспериментальными данными АСМ (рис. 13-б).

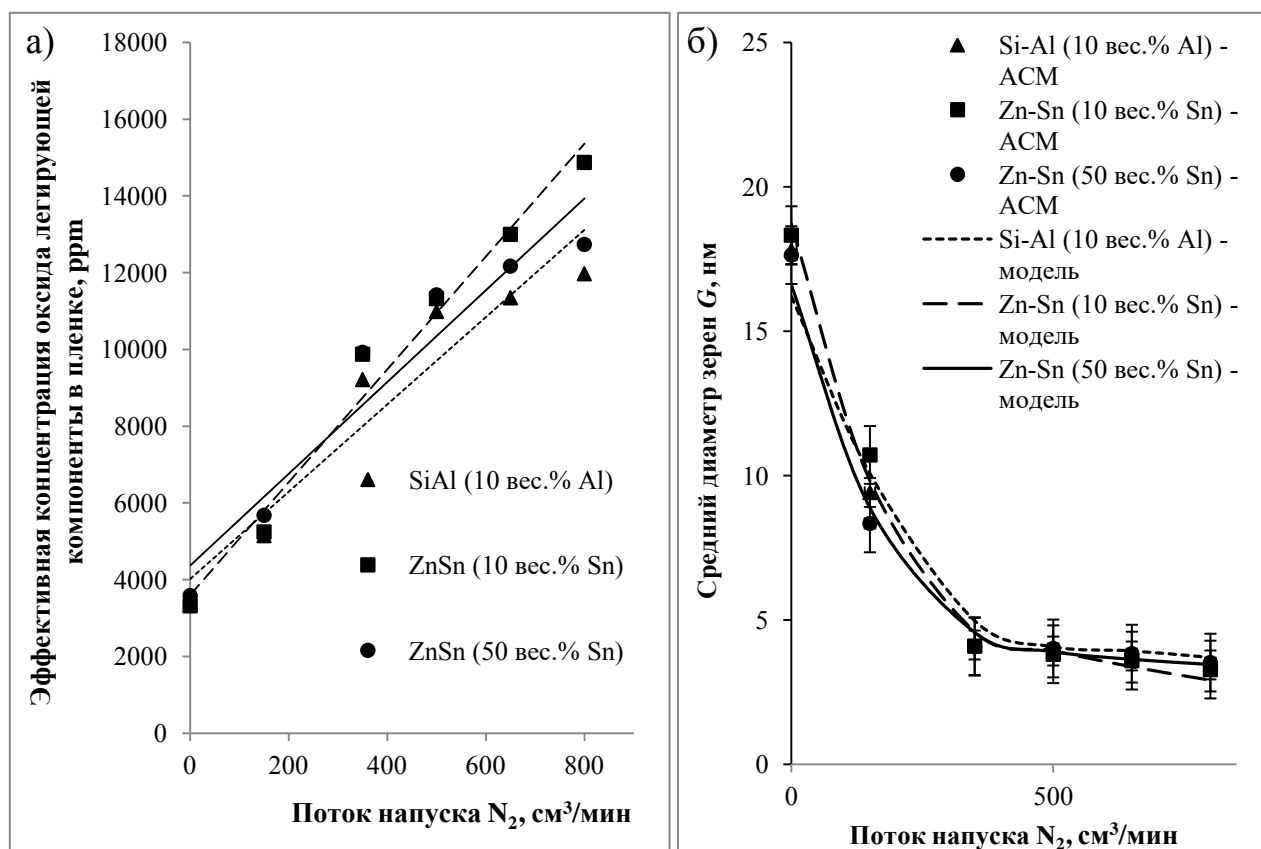


Рисунок 13. Зависимость от величины газонапуска N_2 для а) – эффективной концентрации оксида легирующей составляющей в осажденной пленке; и б) - диаметра зерен для случаев всех материалов использовавшихся мишеней.

Данный результат позволяет утверждать, что механизм аномального роста зерен может быть использован для описания формирования наноразмерной структуры тонкопленочных бинарных покрытий, реакционно осаждаемых из плазмы магнетронного разряда в реакционной кислородо-азотной газовой смеси.

Заключение

В диссертационной работе бинарные мишени $Zn + 10\text{вес.}\% \text{ Sn}$, $Zn + 50\text{вес.}\% \text{ Sn}$ и $Si + 10\text{вес.}\% \text{ Al}$ распылялись в плазме магнетронного разряда в смеси $Ar + O_2 + N_2$. Получаемые оптически-прозрачные тонкопленочные покрытия, осаждавшиеся на стеклянную подложку и на поверхность

низкоэмиссионного энергоэффективного покрытия на стекле, состояли из небольших округлых нанозерен. Было показано, что увеличение содержания азота в газовой смеси приводит к уменьшению среднего диаметра зерен. Наряду с этим наблюдается также увеличение олеофобных качеств поверхности осаждаемого покрытия. Как было определено в ходе экспериментов, покрытия, осаждавшиеся в присутствии азотно-кислородной составляющей смеси рабочих газов демонстрировали на 30-40% лучшие олеофобные качества по сравнению с покрытиями, осаждавшимися в отсутствие азотной реакционной компоненты. Наилучший результат, с точки зрения олеофобных качеств поверхности, был достигнут для $\text{Si:Al}=1:1$ покрытия, осажденного при соотношении реакционных компонент смеси рабочих газов $\text{O}_2:\text{N}_2\approx 2:1$.

Олеофобные качества всех полученных в ходе работ покрытий сохранялись после хранения в сухих, нормальных и влажных условиях среды. Было показано, что стойкость олеофобных покрытий к агрессивным химическим и механическим воздействиям, а также их оптические свойства не изменяются со временем при хранении образцов при различных температурах, уровне влажности и длительности.

Обнаружено, что в покрытиях, осаждаемых в смеси двух реакционных газов (O_2 и N_2), присутствует только кислород и отсутствует азот (то есть покрытие чисто оксидное без примесей нитридов), несмотря на то, что изменение содержания азота в реакционной смеси существенно влияет на размеры зерен в покрытии и на их олеофобные свойства. Одновременно было обнаружено, что изменение содержания азота в реакционной смеси влияет на соотношение концентраций компонент соединения мишени, осаждаемых на подложку; а именно, концентрация легирующей компоненты увеличивалась при увеличении газонапуска N_2 .

Эксперименты по анализу характеристического оптического излучения атомов, распыленных с мишеней, а затем ионизовавшихся в плазме, показали, что процесс распыления в рамках всех проводившихся экспериментов по нанесению олеофобных покрытий осуществлялся в так называемом «оксидном» режиме, при котором на подложке не формируется нитридов. Это может быть обусловлено тем, что, в условиях проводившихся экспериментов, кислород замещает азот на мишени и на подложке из-за его более высокой химической активности. Показано, что формирование нитридов на подложке можно ожидать при величинах потока напуска азота на порядок выше, чем в проводившихся экспериментах.

Процесс осаждения магнетронным распылением моделировался численно при помощи программного пакета SRIM / SIMTRA + RSD, который подтвердил экспериментальную зависимость увеличения скорости осаждения легирующих металлов Sn и Al с увеличением содержания азота в смеси

рабочих газов. Именно этим и может быть объяснено изменение свойств покрытий при различном содержании азота и кислорода в рабочей смеси.

Полученные расчетные скорости осаждения распыляемых компонент использовались в дальнейшем для расчета размеров зерен в соответствии с уравнением Кларка, которое описывает так называемый процесс аномального роста зерен. Рассчитанные зависимости размеров зерен от скорости потока напуска азота прекрасно описывают экспериментальные зависимости, измеренные на АСМ. Таким образом, механизм аномального роста зерен может быть применен к описанию размеров зерен в пленках, осаждаемых распылением бинарных катодов в магнетронном разряде в реакционной газовой смеси $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{N}_2$.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в ведущих рецензируемых изданиях:

1. **Bernt D.D.**, Malanichev S.A., Troshkina I.D., Leonova K.A., Meshcheryakova E.A., Pisarev A.A., Deposition and properties of thin TiO_x films produced by magnetron sputtering of ceramic targets // *Physics of Atomic Nuclei*, 2018. 81, 1590-1594.
2. **Bernt D.**, Ponomarenko V., Pisarev A., Durability of transparent oleophobic coatings deposited by magnetron PVD // *Surface and Coating Technology*, 2017. 330, 211-218.
3. **Bernt D.**, Ponomarenko V., Pisarev A., Oleophobic optical coating deposited by magnetron PVD // *Journal of Physics: Conference Series*, 2016. 748 (1), 012006.

Патенты:

1. Способ защитной олеофобной обработки тонкопленочных электропроводящих оптических покрытий на стекле: пат. 2622281 Российская Федерация: МПК С03С 17/34 (2006.01) / G02В 1/14 (2015.01) / **Бернт Д.Д.**, Пономаренко В.О., Писарев А.А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Пилкингтон Гласс" (RU). - № 2016102924; заявл. 29.01.2016; опубл. 13.06.2017, Бюл. № 17.
2. Изделие с гибридным энергосберегающим покрытием на стеклянной подложке: пат. 2636995 Российская Федерация: МПК С03С 17/36 (2006.01) / **Бернт Д.Д.**, Пономаренко В.О.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Пилкингтон Гласс" (RU). - № 2016142207; заявл. 27.10.2017; опубл. 29.11.2017, Бюл. № 34.

3. Изделие серебристого цвета с гибридным энергосберегающим покрытием на стеклянной подложке: пат. 2642751 Российская Федерация: МПК C03C 17/36 (2006.01) / **Бернт Д.Д., Пономаренко В.О.**; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Пилкингтон Гласс" (RU). - № 2017104977; заявл. 16.02.2017; опубл. 25.01.2018, Бюл. № 3.
4. Изделие синего цвета с гибридным энергосберегающим покрытием на стеклянной подложке: пат. 2642753 Российская Федерация: МПК C03C 17/36 (2006.01) / **Бернт Д.Д., Пономаренко В.О.**; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Пилкингтон Гласс" (RU). - № 2017104988; заявл. 16.02.2017; опубл. 25.01.2018, Бюл. № 3.
5. Изделие бронзового цвета с гибридным энергосберегающим покрытием на стеклянной подложке: пат. 2648769 Российская Федерация: МПК C03C 17/36 (2006.01) / **Бернт Д.Д., Пономаренко В.О.**; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Пилкингтон Гласс" (RU). - № 2017104982; заявл. 16.02.2017; опубл. 28.03.2018, Бюл. № 10.

Статьи из других журналов и в материалах конференций:

1. *Zhavnerko G., Shiripov V., Bernt D.*, Langmuir-Blodgett method-based technology for photovoltaics and displays chemo-mechanical and oleophobic protection // 12th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG-12) Book of Proceedings, Wuerzburg, Germany 2018. 12, P. 178-183.
2. *Маланичев С. А., Бернт Д.Д., Трошкина И.Д., Писарев А.А.*, Осаждение тонкопленочных оптических покрытий оксида титана распылением керамической мишени в плазме магнетронного разряда и их свойства // Сборник научных трудов. XXI конференция Взаимодействие плазмы с поверхностью, Москва, Россия 2018. С. 116-119.
3. *Бернт Д.Д., Пономаренко В.О., Писарев А.А.*, Изучение механизма формирования наноразмерной структуры тонкопленочных покрытий, получаемых реакционным распылением би-металлических сплавов плазмой магнетронного разряда // Сборник научных трудов. XXI конференция Взаимодействие плазмы с поверхностью, Москва, Россия 2018. С. 56-59.
4. *Bernt D.*, Russian large-area coating industry overview // GPD Book of Proceedings, Tampere, Finland 2017. 20(4), P. 5.
5. *Bernt D.*, Aspects of climatic and infrastructurally adjusted energy-efficient glass coating products development on example of Russian market // Book of Abstracts. 31st Sisecam Glass Symposium, Istanbul, Turkey 2016. P. 10-11.

6. **Bernt D., Ponomarenko V., Pisarev A.**, Aging degradation of oleophobic coatings deposited by magnetron PVD // Book of Abstracts of 2nd Summer School on the Physics of Plasma-Surface Interactions, Moscow, Russia 2016. P. 39.
7. **Бернт Д.Д., Пономаренко В.О., Писарев А.А.**, Изучение способов обеспечения олеофобных качеств поверхности тонкопленочных оптических покрытий, осаждаемых из плазмы магнетронного разряда // Сборник научных трудов. XIX конференция Взаимодействие плазмы с поверхностью, Москва, Россия 2016. С. 54-57.
8. **Бернт Д.Д.**, Корректное определение присутствия мягких тонкопленочных низкоэмиссионных покрытий на поверхности стеклянной подложки // Glass Russia Magazine, ООО “Медиа-Тайль”, Россия 2015. 6, С. 46-48.

Список литературы, цитируемой в автореферате:

1. Tiron V. et. al. High visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped ZnO thin films deposited by HiPIMS // Surf. Coating Technol. 2016. Vol. 324.
2. El-Hossary F. M. et. al. Properties of Titanium Oxynitride Prepared by RF Plasma // Adv. in Chem. Eng. and Sc. 2015. Vol. 5, P. 1-14.
3. Kita H. et. al. Review and overview of silicon nitride and SiAlON, including their applications // Handb. of Adv. Ceram. 2013. P. 245-66.
4. Izhevskiy V.A. et. al. Progress in SiAlON ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. Vol. 20, P. 2275-95.
5. Masanobu F. et. al. Optical properties of zinc oxynitride thin films // Thin Solid Films 1998. Vol. 317, P. 322–25.
6. Liu W. W.et. al. Doping efficiency, optical and electrical properties of nitrogen-doped ZnO films // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109.
7. Chappe J.M. et. al. Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process // Appl. Surf. Sc. 2007. Vol. 253, P. 5312–5316.
8. Gregory O. J. Stability and microstructure of Indium Tin oxynitride thin films // J. Am. Ceram. Soc. 2012. Vol. 95. P. 705–710.
9. Wasa K. “Handbook of Sputtering Technology (Second Edition)” // Elsevier Science 2012.
10. Seshan K. “Handbook of Thin Film Deposition (Third Edition)” // William Andrew Publishing 2012.
11. Pauleau Y. “Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques” // Elsevier Science 2006.
12. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. “Физико-химические основы смачивания и растекания” // М: Химия 1976.
13. Steele A. et. al. Inherently superoleophobic nanocomposite coatings by spray atomization // NanoLetters 2009. Vol. 9(1), P. 501–5.

14. Haerth M., Schubert D.W. Simple approach for spreading dynamics of polymeric fluids // *Macromol. Chem. Phys.* 2012. Vol. 213, P. 654–65.
15. Good R.J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review // *J. Adhesion Sci. Technol.* 1992. Vol. 6, P. 1269–1302.
16. Strijckmans K. and Depla D. A time-dependent model for reactive sputter deposition // *J. Phys.: Appl. Phys.* 2014. Vol. 47 (23), 235302
17. Пинаев В.В., Шаповалов В.И. Оптическая эмиссионная спектроскопия плазмы при реактивном магнетронном распылении // *Вакуумная техника и технология.* 2006. № 16. С. 143-151.
18. Kang S.-J. L. “Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure” // Elsevier Butterworth-Heinemann 2005
19. Padture N.P. and Lawn B.R. Toughness properties of a silicon carbide with an in-situ induced heterogeneous grain structure // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 77(10), P. 2518.
20. Clarke D. R. On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. Vol. 70(1), P. 15-16.
21. Bae I.-J. and Baik S. Abnormal Grain Growth of Alumina // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. Vol. 80(5), P. 1149.