

04;06;12

## Физическое и математическое моделирование процесса плазмохимического гетерогенного синтеза покрытий из плазменных потоков

© В.А. Барвинок, В.И. Богданович

Научно-исследовательский институт технологий и проблем качества при Самарском государственном университете им. С.П. Королева, 443086 Самара, Россия  
e-mail: barvinok@ssau.ru

(Поступило в Редакцию 20 декабря 2006 г. В окончательной редакции 2 апреля 2007 г.)

Разработана физическая и математическая модель получения соединений переменного состава вакуумным ионно-плазменным методом. Конкретизация модели рассмотрена на основе синтеза покрытий из нитрида титана. Математическая модель учитывает такие основные стадии процесса, как адсорбция, десорбция, диссоциация, хемосорбция, аккомодация, распыление, поверхностная миграция. Она позволяет определить зависимость скорости роста покрытия, степени его стехиометрии и плотности заполнения адсорбционного слоя от основных физических параметров процесса.

PACS: 52.77.Dq, 81.15.Aa

### Введение

Методы вакуумного ионно-плазменного напыления, использующие электродуговые генераторы и ускорители квазинейтральной плазмы „металлов“ для получения специальных покрытий, нашли достаточно широкое применение в машиностроении [1,2].

Высокая эффективность этих методов особенно наглядно проявилась в возможности синтеза с большими скоростями покрытий из стехиометрических нитридов и карбидов на поверхности деталей, имеющих существенно более низкую температуру (100–300°C), чем температура образования этих соединений (800–1000°C), предсказываемая равновесной термодинамикой [1–3]. Несмотря на очевидную актуальность объяснения и моделирования этого эффекта и процесса в целом, в литературе имеется описание только отдельных вопросов формирования покрытий в таких условиях [4–7].

Так, в [2,4] из закона сохранения энергии при постоянной температуре системы была получена зависимость степени стехиометрии соединений переменного состава от параметров процесса, было установлено, что стехиометрический нитрид может быть получен в широком диапазоне этих параметров. В [2] было показано, что основным механизмом образования соединения с участием молекулярного азота является его диссоциативная хемосорбция на растущей металлической поверхности. В работах [5–7] на основе кинетических моделей хемосорбции Ленгмюра и Эрлиха [10] с учетом ионного распыления адсорбированного слоя были получены соотношения для определения степени стехиометрии и скорости образования нитридной фазы в неизотермических условиях. Однако эти соотношения дают практически скачкообразное изменение свойств получаемой фазы в зависимости от температуры поверхности, что не соот-

ветствует известным экспериментальным данным [1,7], и, кроме того, требуют для количественного совпадения с экспериментом предположений о неоправданно высокой энергии связи адсорбированной молекулы азота с поверхностью. В работах [1,4] авторов настоящей статьи было показано, что учет известного явления полисорбции частиц на поверхности и учет их поверхностной миграции между этими состояниями сорбции с различной энергией связи позволяет исключить необоснованные предположения, а с учетом особенностей распыления кристаллической фазы переменного состава [1] — существенно улучшить согласование получаемых результатов с экспериментом.

В настоящей работе на основе результатов [2,8,9] дано достаточно общее решение задачи плазмохимического синтеза нитридных покрытий из ускоренных плазменных потоков и сформулированы рекомендации по дальнейшему развитию этого метода получения покрытий.

### Постановка физической модели процесса

Постановка задачи моделирования заключается в следующем. Квазинейтральный плазменный поток состоит из электронов, ионов и атомов металла и направляется на плоскую поверхность металлической детали, находящейся под отрицательным потенциалом  $U_c$ . Деталь располагается в вакуумной камере в атмосфере азота при некотором давлении  $P$ . Ионы плазмы, попадая в дебаевский слой около поверхности детали, ускоряются и, вступив во взаимодействие с поверхностью, нейтрализуются. Нейтральная компонента плазменного потока и молекулы азота попадают на поверхность без изменения своей начальной кинетической энергии [2].

Атомы и молекулы, сталкиваясь с поверхностью, частично отражаются, распыляют поверхностные атомы, а прошедшие кинетическую и термическую аккомодацию — захватываются поверхностью и переходят в адсорбированное состояние. В состоянии адсорбции атомы и молекулы в процессе поверхностной миграции (диффузии) частично десорбируются, частично распыляются, а оставшаяся их часть хемосорбируется, достраивая кристаллическую решетку поверхностного слоя.

Таким образом, при моделировании процесса формирования и роста покрытия необходимо выделить следующие стадии [1].

Первая стадия — переход частиц из газовой фазы в адсорбционный слой и заполнение адсорбционного слоя атомами металла и азота и молекулами азота.

Вторая стадия — диссоциация адсорбированных молекул азота на поверхности на атомы под действием термической и нетермической активации.

Третья стадия — поверхностная миграция атомов металла и азота и их хемосорбция на активных центрах поверхности. Сумма хемосорбированных плотностей потоков атомов металла и азота с учетом их распыления и определит скорость роста покрытия и степень стехиометрии соединения.

### Постановка математической модели

Постановка задачи математического моделирования состоит из: уравнений заполнения адсорбционного состояния атомами металла, молекулами азота и атомами азота; уравнений для подсчета вероятностей и констант скоростей поверхностных реакций (десорбции, диссоциации, миграции между тождественными и различными энергетическими состояниями, встраивания в активные центры роста покрытия) с учетом вклада термической и нетермической (фокусонной) активации этих процессов; уравнений, устанавливающих связь между микропараметрами процесса и степенью стехиометрии и скоростью наращивания покрытия.

Причем в отличие от рассмотренных ранее моделей [1,8] в данной модели учитывается явление полисорбции молекул азота (рис. 1), т.е. наличие на поверхности различных типов центров сорбции, на которых молекула азота имеет различную энергию связи (терраса, ступени, изломы и т.д.). В связи с этим молекула азота, прошедшая термическую аккомодацию, попадает в  $\alpha$ -состояние [10]. В этом состоянии с каждого центра сорбции она может либо диссоциировать на атомы, либо

десорбироваться, либо за счет поверхностной миграции перейти на другой центр сорбции в том же  $\alpha$ -состоянии или в  $\beta_1$ -состоянии. Из состояния  $\beta_1$  молекула может либо диссоциировать на атомы, либо за счет поверхностной миграции перейти на другой центр сорбции в том же состоянии, либо вернуться в прежнее  $\alpha$ -состояние, либо перейти в новое  $\beta_2$ -состояние и т.д. (рис. 1).

Составив для каждого из состояний  $l = \alpha, \beta_1, \beta_2, \beta_3$  уравнение баланса числа частиц в этом состоянии, получим систему шести дифференциальных соотношений для определения плотности адсорбированных частиц  $n_i(l)$ :

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= j_{11} - j_{12} - j_{13}, \\ \dot{n}_2(\alpha) &= j_{21} + j_{21}(\beta_1, \alpha) - j_{21}(\alpha, \beta_1) \\ &\quad - j_{21}(\alpha, \beta_2) - j_{22}(\alpha) - j_{23}(\alpha), \\ \dot{n}_2(\beta_1) &= j_{21}(\alpha, \beta_1) + j_{21}(\beta_2, \beta_1) \\ &\quad - j_{21}(\beta_1, \alpha) - j_{21}(\beta_1, \beta_2) - j_{23}(\beta_1), \\ \dot{n}_2(\beta_2) &= j_{21}(\beta_1, \beta_2) + j_{21}(\beta_3, \beta_2) \\ &\quad - j_{21}(\beta_2, \beta_1) - j_{21}(\beta_2, \beta_3) - j_{23}(\beta_2), \\ \dot{n}_2(\beta_3) &= j_{21}(\beta_2, \beta_3) - j_{21}(\beta_3, \beta_2) - j_{23}(\beta_3), \\ \dot{n}_3 &= j_{31} - j_{32} - j_{33}, \end{aligned} \tag{1}$$

где  $\dot{n}_i(l) = dn_i(l)/dt$ ;  $j_{iS}(l)$  — плотность потока частиц; индекс  $i = 1, 2, 3$  соответствует атомам металла, молекулам и атомам азота; индекс  $S = 1$  соответствует потоку частиц, поступивших в состояние адсорбции и прошедших термическую аккомодацию; индекс  $S = 2$  соответствует потоку частиц, ушедших из состояния адсорбции в газовую фазу (десорбция и распыление); индекс  $S = 3$  для  $i = 1, 3$  соответствует потоку частиц, поступивших в твердую фазу из состояния адсорбции; индекс  $S = 3$  для  $i = 2$  соответствует потоку молекул азота, диссоциировавших на атомы в  $l$  состоянии;  $j_{21}(l, m)$  — плотности потока молекул азота, пришедших из состояния  $l$  в состояние  $m$  ( $l, m = \alpha, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ ).

На основе анализа кинетики адсорбции, поверхностной миграции, десорбции, диссоциации и встраивания атомов в активные центры роста новой фазы представим плотности потоков (1) в следующем виде:

$$\begin{aligned} j_{i1} &= \alpha_{T,i} \beta j_i \quad (i = 1, 2), \\ j_{2S}(l) &= K_{2S}(l) n_2(l) \quad (S = 2, 3); \\ j_{21}(l, m) &= K_{21}(l, m) n_2(l); \quad j_{iS} = K_{iS} n_i, \\ &\quad (i = 1, 3; \quad S = 2, 3); \end{aligned} \tag{2}$$

$$j_{31} = \alpha_{T,3} \beta j_3 + 2\alpha_{T,3} \left[ \sum_{l=\alpha}^{\beta_3} K_{23}(l) n_2(l) + 2\alpha K'_{22}(\alpha) n_2(\alpha) \right],$$

где  $j_i$  — плотности потоков частиц из газовой фазы на поверхность конденсации ( $i = 1, 2, 3$ );  $\alpha_{T,i}$  — коэффициенты термической аккомодации ( $i = 1, 2, 3$ );  $\alpha$  — коэффициент редесорбции атомов азота;  $K_{iS}, K_{2S}(l)$ ,

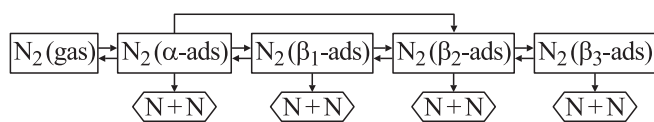


Рис. 1. Граф состояний и переходов адсорбционной молекулы азота.

$K'_{22}(\alpha)$  и  $K_{21}(l, m)$  — полные константы скоростей соответствующих реакций;  $\beta = 1 - \tilde{n}_1 - \tilde{n}_2 - \tilde{n}_3$ ,  $\tilde{n}_i = n_i/n_r$ ,  $n_r$  — ратикулярная поверхностная плотность атомов соединения,  $\tilde{n}_2 = \tilde{n}_2(\alpha) + \tilde{n}_2(\beta_1) + \tilde{n}_2(\beta_2) + \tilde{n}_2(\beta_3)$ .

Соотношения (1) и (2) позволяют получить систему шести линейных дифференциальных уравнений первого порядка, стационарное решение которой имеет вид

$$\tilde{n}_1 = \tilde{j}_1 a_{22} a_{33} / \Delta; \quad \tilde{n}_2(\alpha) = \tilde{j}_2 \alpha_{11} a_{33} / \Delta;$$

$$\tilde{n}_2(\beta_1) = B_1 \tilde{n}_2(\alpha); \quad \tilde{n}_2(\beta_2) = [B_2 B_1 + B'_2] \tilde{n}_2(\alpha);$$

$$\tilde{n}_2(\beta_3) = [B_3 B_2 B_1 + B_3 B'_2] \tilde{n}_2(\alpha);$$

$$\tilde{n}_3 = (\tilde{j}_3 \alpha_{11} a_{22} / \Delta) + (\tilde{j}_2 \alpha_{11} a_{32} / \Delta),$$

где

$$\Delta = \tilde{j}_1 \alpha_{22} \alpha_{33} + \tilde{j}_2 \alpha_{11} \alpha_{32} + \tilde{j}_3 \alpha_{11} \alpha_{22}$$

$$+ \tilde{j}_2 B_4 \alpha_{11} \alpha_{33} + \alpha_{11} \alpha_{22} \alpha_{33},$$

$$\alpha_{11} = K_{12} + K_{13}; \quad \alpha_{22} = K_{22}(\alpha)[1 + y_2];$$

$$\alpha_{32} = K_{22}(\alpha) 2\alpha_{T,3} \left[ y_2 + \alpha \frac{K'_{22}(\alpha)}{K_{22}(\alpha)} \right],$$

$$\alpha_{33} = K_{32} + K_{33},$$

$$y_2 = \frac{K_{23}(\alpha)}{K_{22}(\alpha)} + \frac{K_{21}(\alpha, \beta_1)}{K_{22}(\alpha)} \Phi_1$$

$$+ \frac{K_{21}(\alpha, \beta_2)}{K_{22}(\alpha)} (\Phi_1 + \Phi_2 - \Phi_1 \Phi_2),$$

$$B_1 = \frac{K_{21}(\alpha, \beta_1)}{K_{21}(\beta_1, \alpha)} (1 - \Phi_1)(2 - \Phi_2),$$

$$B_3 = \frac{K_{21}(\beta_2, \beta_3)}{K_{21}(\beta_3, \beta_2)} (1 - \Phi_3),$$

$$B_2 = \frac{K_{21}(\beta_1, \beta_2)}{K_{21}(\beta_2, \beta_1)} (1 - \Phi_2), \quad B'_2 = \frac{K_{21}(\alpha, \beta_2)}{K_{21}(\beta_2, \beta_1)} (1 - \Phi_2),$$

$$\Phi_3 = 1 - \left[ \frac{K_{23}(\beta_3)}{K_{21}(\beta_3, \beta_2)} + 1 \right]^{-1},$$

$$\Phi_2 = 1 - \left[ \frac{K_{23}(\beta_2)}{K_{21}(\beta_2, \beta_1)} + 1 + \frac{K_{21}(\beta_2, \beta_3)}{K_{21}(\beta_2, \beta_1)} \Phi_3 \right]^{-1},$$

$$\Phi_1 = 1 - \left[ \frac{K_{23}(\beta_1)}{K_{21}(\beta_1, \alpha)} + 1 + \frac{K_{21}(\beta_1, \beta_2)}{K_{21}(\beta_1, \alpha)} \Phi_2 \right]^{-1},$$

$$\tilde{j}_i = \alpha_{T,i} j_i / n_r, \quad (i = 1, 2, 3).$$

При этом общее количество адсорбированных на поверхности молекул азота будет определяться соотношением

$$\tilde{n}_2 = B_4 \tilde{n}_2(\alpha),$$

где  $B_4 = 1 + B_1 + B_1 B_2 + B_1 B_2 B_3 + B'_2 + B'_2 B_3$ .

Таким образом, сформулированная задача и полученные решения позволяют впервые в наиболее общем виде определить степени заполнения адсорбционного слоя атомами металла и азота и молекулами азота при рассмотрении процессов получения покрытий из

потоков атомов металла, атомов и молекул газа как в условиях ионной бомбардировки, так и без нее. В этом смысле полученное решение обобщает классическое решение кинетической модели хемосорбции Эрлиха [10] на случай формирования покрытий из многокомпонентного потока, ускоренных частиц и наличия на поверхности состояний адсорбции с различной энергией связи.

Сохранив схему расчетов, подобную той, которая использована в [8], можно показать, что степень стехиометрии  $x_1$  и скорость роста  $V$  нитридного покрытия в области его гомогенности можно представить в виде

$$x_1 = \frac{1 + y_1}{y_1} \frac{y_3}{1 + y_3} \left( \frac{y_2 + \alpha \frac{K'_{22}}{K_{22}}}{1 + y_2} 2\alpha_{T,3} \frac{\tilde{j}_2}{\tilde{j}_1} + \frac{\tilde{j}_3}{\tilde{j}_1} \right), \quad (4)$$

$$V = \alpha \left( \frac{y_1}{1 + y_1} - \frac{\alpha_p \alpha_i}{\alpha_{T,1}} \right) \beta j_1, \quad (5)$$

где  $y_1 = K_{13}/K_{12}$ ,  $y_3 = K_{33}/K_{32}$ ;  $\alpha$  — параметр кристаллической решетки;  $\alpha_p$  — коэффициент распыления кристаллической решетки соединения,  $\alpha_i$  — степень ионизации потока.

Вне области гомогенности ( $x_1 < 0.4$ ;  $x_1 > 1$ ) параметр  $x_1$  дает формальное значение плотностей потоков атомов металла и атомов азота, которые могли бы встраиваться в кристаллическую решетку, достраивая покрытие.

Из (4) видно, что на стехиометрию покрытия (как и следовало ожидать) оказывают влияние не абсолютные значения  $K_{i3}$  и  $K_{i2}$ , а только их отношения. Из анализа соотношения можно сделать вывод о том, что основное влияние на степень стехиометрии покрытия будет оказывать член, стоящий в (4) в скобках. Анализ этого члена показывает, что в зависимости от соотношения потоков атомов металла  $\tilde{j}_1$ , молекулярного азота  $\tilde{j}_2$ , атомарного азота  $\tilde{j}_3$  и коэффициента редесорбции  $\alpha$  зависимость  $x_1$  от технологических параметров будет принципиально разной. В принципе, можно говорить о трех различных технологических методах вакуумной ионно-плазменной технологии.

Первый технологический метод реализуется в ситуации, когда второе слагаемое, стоящее в скобках соотношения (4), существенно превышает первое слагаемое. Это соответствует случаю, при котором основной вклад в образование нитрида титана дает атомарный азот, образованный вне зоны конденсации, например, в магнетронном разряде. Второй технологический метод реализуется в ситуации, когда первое слагаемое в скобках соотношения (4) существенно превышает второе слагаемое и  $(\alpha K'_{22}/K_{22}) \gg y_2$ . Это соответствует случаю, при котором основной вклад в образование нитрида титана дает атомарный азот, образованный около поверхности конденсации за счет диссоциации десорбированного азота. Третий технологический метод реализуется в ситуации, когда слагаемые в скобках соотношения (4) соответствуют предыдущему случаю, но  $(\alpha K'_{22}/K_{22}) \ll y_2$ . При этом основной вклад в образование нитрида титана дает диссоциативная хемосорбция

молекулярного азота, адсорбированного на поверхности конденсации.

Третий технологический метод реализуется в типовых технологических электродуговых установках ионно-плазменного нанесения покрытий. В рамках рассматриваемой математической модели этот случай соответствует приближению  $\tilde{j}_3 = 0$  и  $\alpha \cong 0$ , при котором основное влияние на стехиометрию покрытия оказывает выражение

$$\tilde{x} = \frac{y_2}{1 + y_2} 2\alpha_{T,3} \frac{\tilde{j}_2}{\tilde{j}_1}. \quad (6)$$

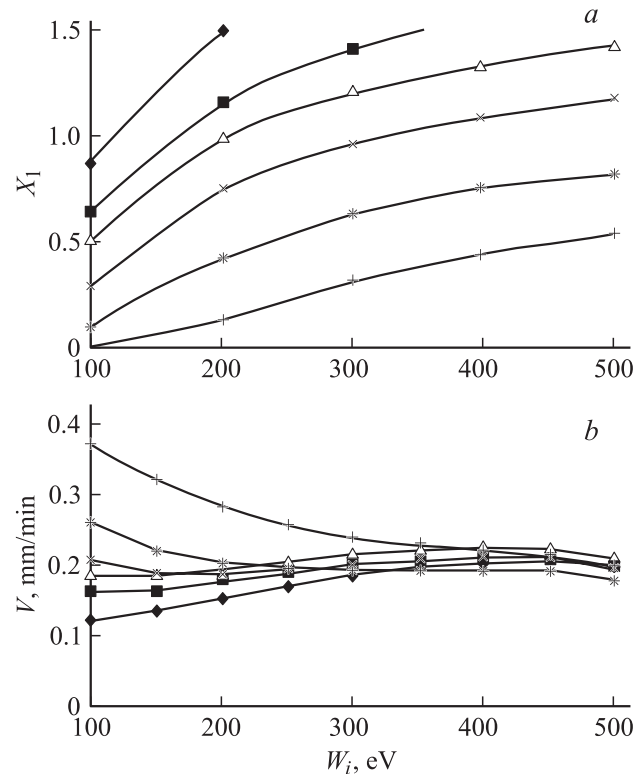
Из (6) видно, что в зависимости от величины  $y_2$  возможны три области технологических параметров. Первая область соответствует значениям  $y_2 \gg 1$ . В этом случае скорость диссоциации молекул азота на поверхности существенно превышает скорость десорбции с поверхности молекулярного азота. Данная ситуация, скорее всего, может быть реализована при низких температурах и очень эффективной диссоциации молекул.

Вторая область соответствует другому крайнему случаю, когда  $y_2 \ll 1$ . Этот случай, скорее всего, реализуется либо при достаточно высоких температурах (однако существенно меньше температур активной термической диссоциации молекулярного азота на поверхности), либо малой кинетической энергии ионов  $W_i$  и малой степени ионизации плазменного потока  $\alpha_i$ .

Промежуточная область, соответствующая диапазону  $0.1 \leq y_2 \leq 10$ , характеризуется существенной зависимостью степени стехиометрии покрытия от энергетических условий и параметров процесса.

Для общего математического анализа и расчета стехиометрии, скорости наращивания покрытия, эффективности использования титана и азота, чисел заполнения данных состояний и т.д. была разработана специальная программа ПХС ВИБ (плазмохимический синтез в условиях ионной бомбардировки), содержащая 112 параметров математической модели.

На рис. 2 приведены расчетные значения параметра  $x_1$  и скорости роста нитридного покрытия в зависимости от энергии ионов металла  $W_i$  для различных значений температуры поверхности. Из рис. 2 следует, что с увеличением энергии ионов параметр стехиометрии покрытия  $x_1$  возрастает сначала по закону, близкому к линейному, а затем достигает насыщения и слабо изменяется при дальнейшем увеличении  $W_i$ . Следовательно, для каждого набора технологических параметров напыления и постоянной температуры существует критическое значение энергии ионов, обеспечивающее максимальное количество диссоциированных молекул азота, вступивших в хемосорбцию с титаном. Наличие критической энергии было предсказано ранее [2,4]. Однако в этих работах величина критической энергии определялась по точке излома кривой „общее количество диссоциированного газообразного молекулярного азота–энергия“, которая могла давать только максимально возможное значение энергии. С одной стороны, это



**Рис. 2.** Параметр стехиометрии  $x_1$  (a) и скорость роста покрытия (b) в зависимости от кинетической энергии направленного движения для следующих температур образцов:  $\blacklozenge$  — 400,  $\blacksquare$  — 450,  $\blacktriangle$  — 500,  $\times$  — 550,  $*$  — 600,  $+$  — 700 К. Пунктиром показана граница перехода химического соединения нитрида титана в твердый раствор азота в титане.

приводило к завышенному значению энергии, которую надо вводить в зону конденсации, а с другой стороны, не гарантивало получения нужной стехиометрии, так как действительное количество диссоциированного на поверхности азота (из-за десорбции и распыления) могло существенно отличаться от количества азота, приходящего к поверхности конденсации. Четко выраженная зависимость наклона и максимального значения величины  $x_1$  от температуры поверхности как раз и отражает факт существенного влияния поверхностных процессов на стехиометрию покрытия.

Следовательно, максимальное количество азота, вступившего в реакцию нитридообразования, зависит не только от энергии, подведенной к зоне конденсации, но и температуры поверхности. Физически это объясняется тем, что с ростом температуры количество молекулярного азота в адсорбированных (предхемосорбционных) состояниях убывает из-за его десорбции (лимитируется адсорбционными процессами). Кроме того, как следует из рис. 2, энергетическая эффективность нитридообразования с ростом температуры убывает, и, более того, при температурах выше некоторой критической стехиометрический нитрид и даже вообще нитрид не может быть получен (рис. 2) при выбранных значениях па-

раметров режима напыления ( $j_1 = 4.33 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $j_2 = 1.55 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_i = 1$ ,  $j_3 = 0$ ,  $\alpha = 0$ ).

При этом скорость роста покрытия в области энергий ионов до 400 eV (180 V) ведет себя неоднозначно и в зависимости от температуры может отличаться в три раза. Это связано с тем, что для температур (400–500 K) и малых энергий поверхность в большой степени покрыта адсорбированным молекулярным азотом, который блокирует адсорбцию атомов титана. Следствием этого является низкая скорость роста покрытия. В то же время при высоких температурах из-за высокой скорости десорбции молекулярного азота его количество на поверхности резко уменьшается, что приводит к росту количества адсорбированных атомов титана и, как следствие, к росту скорости покрытия. Однако при этом на поверхности формируется нестехиометрический нитрид с малой величиной  $x_1$ . Эти результаты также подтверждаются прямым расчетом количества адсорбированных поверхностью частиц по программе ПХС ВИБ. При энергиях выше 400 eV зависимость скорости роста покрытия для различных температур ведут себя примерно одинаково и имеют близкие значения, убывающие с ростом энергии, что является прямым следствием влияния ионного распыления поверхности. В то же время при одинаковой скорости наращивания (рис. 2) только режимы с  $T \leq 550 \text{ K}$  дают нитрид стехиометрического состава.

Однако за счет увеличения давления азота в камере можно изменить вид зависимостей, приведенных на рис. 2, т. е. создать условия, при которых стехиометрический нитрид будет образовываться при всех перечисленных на рис. 2 значениях температур, но при других значениях критических энергий нитридообразования и меньших скоростях.

Необходимо подчеркнуть, что в вакуумной ионно-плазменной технологии действительно существует широкая область технологических параметров, в которой весьма просто может быть получен нитрид титана (впрочем, как и много других видов нитридов и карбидов) стехиометрического состава. Однако качество такого нитрида без должной оптимизации режима будет низким, чаще всего из-за существенного превышения параметром  $\tilde{j}_2$  своего оптимального значения, соответствующего минимальному давлению азота, при котором для выбранных значений других параметров напыления происходит образование стехиометрического нитрида ( $x_1 = 1$ ). При этом не только развиваются различные дефекты в покрытии, происходит его насыщение свободным азотом и снижается прочность между кристаллитами структуры, но также существенно уменьшается скорость наращивания самого покрытия.

Последний факт, экспериментально выражаемый в том, что при существенном увеличении времени напыления толщина покрытия практически не изменяется, привел многих к убеждению о невозможности получения толстых (20–80  $\mu\text{m}$ ) покрытий из нитрида титана. Однако, как показывают проведенный анализ и специаль-

ные экспериментальные исследования, это убеждение неверно [1]. При этом необходимо иметь в виду, что без специальных технологических мероприятий [1] качество сверхтвердых покрытий с ростом его толщины из-за наследования и развития начальных дефектов структуры, а также дефектов, возникающих в процессе роста, уменьшается.

Проведенное рассмотрение явления плазмохимического образования нитрида титана на поверхности конденсации позволяет сделать ряд важных выводов.

Во-первых, при математическом моделировании процессов плазмохимического синтеза и, по-видимому, любых хемосорбционных процессах на поверхности конденсации обязательным является учет явления полисорбции молекул на поверхности, а также прямых и обратных переходов между этими состояниями.

Во-вторых, при каждом определенном значении температуры и энергии  $W_i$  основная доля молекул диссоциирует во вполне определенном состоянии, зависящем от этой температуры. Диссоциация азота в этих состояниях и определит структурное совершенство покрытия и механизм его роста (нормальный, смешанный, послонный и т. д.).

В-третьих, явление нетермической активации миграции приводит к тому, что уже начиная с низких температур определенная часть молекул переходит в энергетические состояния с большей энергией связи, обеспечивая более высокое качество покрытий, полученных в условиях ионной бомбардировки. При этом надо иметь в виду, что стехиометрическое покрытие при более высоких температурах можно получить только при более низких скоростях его роста.

В-четвертых, полученные результаты являются обобщением известных классических теорий хемосорбции Ленгмюра, Эрлиха, Кислюка и др. [10] на случай термической и нетермической активации процесса в условиях наращивания покрытия. Существенным преимуществом разработанной модели является наличие достаточно большого числа естественных параметров, которые позволяют обеспечить должную адекватность модели различным видам рассматриваемых материалов.

Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты свидетельствуют о перспективности развиваемого подхода к описанию сложных плазмохимических процессов на поверхности твердого тела.

## Список литературы

- [1] Барвинок В.А., Богданович В.И. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления. М.: Машиностроение, 1999. 309 с.
- [2] Барвинок В.А., Богданович В.И. // Физ. хим. об-ки матер. 1986. № 5. С. 92–98.
- [3] Богданович В.И. // Проблемы машиностроения и автоматизации. 1999. № 2. С. 35–41.

- [4] *Аксенов И.И., Брень В.Г., Падалко В.Г.* // ЖТФ. 1978. Т. 48. Вып. 6. С. 1164–1169.
- [5] *Lempriere G., Poitevin J.M.* // Thin Solid Films. 111. 1984. P. 339–349.
- [6] *Хрущев М.М.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 3. С. 84–95.
- [7] *Андреев А.М., Саблев Л.П., Шулаев В.М.* и др. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. С. 58–72.
- [8] *Богданович В.И.* // Проблемы машиностроения и автоматизации. 1999. № 1. С. 65–71.
- [9] *Барвинок В.А., Богданович В.И.* // Изв. СНЦ РАН. 1999. № 1. С. 41–49.
- [10] *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981. 539 с.