

УДК 539.23+621.793.79

РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ ПСЕВДОСПЛАВІВ І ТОНКИХ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ

Канд. техн. наук, докторант С. А. Князєв, д-р техн. наук В. В. Субботіна,
PhD Г. О. Князева, м. н. с. А. О. Мейлехов, PhD В. А. Рябоштан

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR PRODUCING PSEUDO-ALLOYS AND THIN NANOCRYSTALLINE COATINGS

PhD (Tech.), doctoral student S. Kniaziev, Dr. Sc. (Tech.) V. Subbotina,
PhD (Tech.) H. Kniazieva, PhD (Tech.), junior researcher A. Meilekhov,
PhD (Tech.) V. Riaboshtan

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.211.2025.327115>



Анотація. У статті розглянуто останні тенденції створення псевдосплавів і нанокристалічних тонких покриттів (плівки). Коротко розглянуто сфери застосування цих матеріалів. Головний акцент зроблено на розгляданні системи вольфрам-мідь і нітридних покриттів, отриманих методами вакуумно-плазмових технологій. Загальною рисою цих груп матеріалів є нерівноважні умови їх отримання з формуванням метастабільного структурного стану.

Ключові слова: псевдосплави, тонкі плівки (покриття), нітридні покриття, багатокомпонентні покриття.

Abstract. The article discusses the latest trends in the creation of pseudo-alloys and nanocrystalline thin coatings (films). The application areas of these materials are briefly reviewed. The main emphasis is placed on the consideration of tungsten-copper and nitride coatings obtained

by vacuum-plasma technologies. It is emphasized that a common feature of these groups of materials is the non-equilibrium conditions of their production with the formation of a metastable structural state. It has been shown that thin films, including nanocrystalline, amorphous, and pseudo-alloys, can be obtained from almost any material, and the applications for thin film coatings are very wide. Thin film deposition in vacuum involves three stages: generation of atoms or molecules, their transfer to a substrate, and film growth on the substrate surface. The composition and structure of the film depend on the starting materials, the method, and the deposition conditions that ensure the required energy and mass transfer of the material. It can be stated that vacuum plasma deposition technologies are the most maneuverable in terms of changing technological parameters. This group of technologies allows for stable results and fully meets the requirements of structural engineering of the surface of modern materials. A variant of classification of coatings by and the following main groups are identified: diamond-like, anti-reflective, antistatic, analytical, decorative, dielectric, indicator, wear-resistant, corrosion-resistant, magnetic, contact, optical, reflective, magneto-optical, semiconductor, enlightening, piezoelectric, resistive, wind-absorbing, superconducting, heat-shielding, solid lubricant, electret.

Keywords: pseudo-alloys, thin films (coatings), nitride coatings, multicomponent coatings.

Вступ. Технології отримання псевдосплавів і тонких нанопокриттів відкривають широкі можливості з їх застосування. Вони перетинаються у сфері методів осадження у вакуумі і мають спільні риси у плані нерівноважності процесів отримання.

Тугоплавкі метали, такі як W, Mo, і перехідні метали, такі як Cu і Ag, використовують для виробництва композитних матеріалів, які поєднують високий опір тугоплавких фаз із високою електро- і теплопровідністю перехідних металів [1-3].

Псевдосплави вольфрам-мідь (W-Cu) використовують у виробництві електроконтактних матеріалів та електродів, терморегулювальних пристроїв, таких як тепловідводи і розподільники, а також провідних чорнил і паст для керамічної металізації [4]. Композитний матеріал W-Cu має підвищену корозійну стійкість, його коефіцієнт термічного розширення (КТР), а також електро- і теплопровідність можна регулювати шляхом зміни його складу. Це дає змогу підібрати КТР для керамічних підкладок, що використовують в електронних пристроях [5]. Механічні властивості, а також теплові та електричні властивості композита переважно залежать

як від мікроструктури та складу, так і методів та умов виготовлення. Сприятливих властивостей зазвичай досягають з розробленням відносно високої щільності та рівномірного розподілу дрібних частинок вольфраму (W) у матриці з міді (Cu) [6, 7]. Крім поліпшення механічних властивостей, зразки з високою щільністю мають вищу теплопровідність, що дуже важливо для застосування сплавів W-Cu в електронній промисловості [8, 9]. Отже, бажано мати можливість виготовляти заготовки зі щільністю, близькою до теоретичної. Одним із нових потенційних застосувань композитів W-Cu є використання їх як компонентів у майбутніх термоядерних установках [10–12].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Фізико-хімічні властивості W і Cu істотно розрізняються; їхні температури плавлення становлять 3695 і 1358 K, а кристалічні структури – ОЦК і ГЦК відповідно. Атомні радіуси металів відрізняються більш ніж на 20 %, а значення електронегативності 2,36 для W і 1,9 для Cu також різні. За рівноважною фазовою діаграмою, W і Cu не мають взаємну розчинність і не утворюють сполук за жодного складу. Різниця у властивостях металів призводить до складності

отримання композитів W-Cu з однорідної та дрібнозернистої структури. Тому актуальним є розроблення нових технологій для виробництва композитів W-Cu.

Основні методи виготовлення псевдосплавів W-Cu включають інфільтрацію пористого вольфрамового каркаса рідкою міддю [13, 14]. Однак через дуже малу взаєморозчинність системи W-Cu, навіть вище за температуру плавлення міді (1083 °C), ущільнення призводить до неоднорідного розподілу фаз W і Cu у спеченому сплаві [15]. Були запропоновані різні підходи для поліпшення властивостей спікання сплавів W-Cu шляхом розроблення таких технологій: *рідкофазне спікання порошкових сумішей W-Cu* [16, 17], *корундація кисневмісних речовин міді та вольфраму воднем* [18-20], *механічне легування порошків Cu і W* [21], *електролітичне покриття* [22], *метод рідиннофазної плазми* [23], *низькотемпературне ущільнення з використанням спікальних добавок* [24] та ін.

Високопродуктивним для виготовлення композиційних матеріалів W-Cu з різним співвідношенням є метод *саморозповсюджувального високотемпературного синтезу* (СВС) або *синтезу горінням* (СГ). Цей метод використаний для виготовлення еквімолекулярного композиційного порошку W-Cu [25] із використанням термкінетичного підходу [26, 27]. Його суть полягає в поєднанні низькоекзотермічної відновлювальної реакції (наприклад $\text{MeO} + \text{C}$) із висококалорійною ($\text{MeO} + \text{Mg}$) з можливою зміною шляху реакції [27-30].

Крім того, використання комбінованого відновника ($\text{Mg} + \text{C}$) дає змогу контролювати температуру реакції в широкому діапазоні за синтезу композитних порошків W-Cu різного складу.

Використання вихідних порошкових нанокompозитів W-Cu має позитивний вплив на процес ущільнення, що дає змогу формувати щільні W-Cu композити з однорідною субмікрометровою та

нанорозмірною структурою, високою тепло- та електропровідністю, а також гарною механічною міцністю [31-33].

Нанопорошки системи W-Cu можуть бути отримані різними методами [34-37], включаючи відновлення сумішей оксидних сполук металів H_2 у радіочастотній плазмі Ar [38-40] або шляхом електричного вибуху дроту [41]. Плазмохімічний синтез нанопорошків W-Cu має низку переваг: *одностадійність процесу*, *можливість отримання нанопорошків із різним співвідношенням Cu/W*, *відсутність сторонніх металевих домішок*, *відсутність побічних продуктів*, *екологічна чистота і масштабованість*. Сучасна плазмова технологія дає змогу створювати високопродуктивні установки для отримання металевих нанопорошків на основі плазмових пальників постійного струму, потужність яких сягає кількох мегават.

На початку 1980-х років з'явилися нові методи виробництва складних деталей із використанням адитивних технологій, засновані на пошаровому нарощуванні порошкового продукту за тривимірною комп'ютерною моделлю під тепловим впливом сфокусованого лазерного або електронно-променевого випромінювання [42-44].

За три десятиліття розвитку адитивні технології дали змогу налагодити промислове виробництво готових функційних виробів із різних металів і сплавів. На сьогодні дослідження показали можливість отримання щільних W-Cu композитів [45-49] методом селективного лазерного плавлення (SLM), що є основою для створення виробничих технологій виготовлення деталей складної форми з композитів W-Cu з необхідними функційними властивостями. Металеві порошки, що використовують під час пошарового виготовлення деталей адитивними методами, повинні мати гарну плинність і забезпечувати максимально можливу щільність упакування частинок у процесі формування порошкових шарів [50,

51]. Ці вимоги можуть бути задоволені з використанням металевих порошків зі сферичними частинками діаметром 20-60 мкм.

Однак композитні порошки W-Cu зі сферичними частинками не виробляють у промислових масштабах. Раніше було запропоновано метод отримання мікропорошків псевдосплавів на основі системи W-Ni-Fe із субмікрометровою структурою і сферичними частинками. Метод включав: 1) плазмохімічний синтез системи W-Ni-Fe нанопорошків у процесі відновлення металевої оксидної суміші під дією H_2 -вмісної термічної плазми, плазмотрона постійного струму; 2) гранулювання композитних нанопорошків системи W-Ni-Fe у розпилювальній сушарці для отримання мікрогранул нанопорошку; 3) класифікацію мікрогранул із виділенням фракції заданого розміру; 4) дугову плазму постійного струму, плазмову сфероїдизацію виділеної цільової фракції мікрогранул і класифікацію сферичних частинок.

В останні десятиліття завдяки своїм величезним перевагам порівняно з традиційним спіканням широко розповсюджено мікрохвильове спікання. Здебільшого вони зумовлені безпосереднім виділенням мікрохвильової енергії в об'єм

матеріалу. Ці переваги, зважаючи на більш високу швидкість нагріву, скорочення часу спікання і споживання енергії, мають велике значення для виготовлення високопродуктивних спечених деталей за низькою ціною [52-54]. На сьогодні інтенсивні дослідження проведені в галузі спікання кераміки, феритів і твердих металів, у яких мікрохвильове спікання наочно демонструє свою здатність підвищувати щільність матеріалів за нижчої температури спікання або меншої тривалості часу [52, 53, 55]. Від першого звіту про мікрохвильове спікання металевих деталей у 1999 році [56] в усьому світі було докладено зусиль у цій галузі, і дотепер кілька груп виконали новаторські та видатні роботи [57-60]. Їхні дослідження показують, що мікрохвильове спікання перевершує звичайне спікання з підвищення щільності спеченого матеріалу і поліпшення мікроструктурної однорідності.

Тонкі плівки, у тому числі і нанокристалічні, аморфні і псевдосплавні, можна отримувати практично з будь-яких матеріалів, а галузі використання тонкоплівкових покриттів мають дуже широкий діапазон. Відомості про застосування тонких плівок наведено в таблиці.

Таблиця

Основні типи, сфери застосування та матеріали тонкоплівкових покриттів

Тип плівки або покриття	Сфера застосування	Матеріал плівки
1	2	3
Алмазоподібна	Електроніка, медицина, машинобудування, зв'язок	$\alpha - C$, $\alpha - C$: H, AlN, ZnO
Антивідблискове	Оптика	SiO ₂ , TiO ₂ , ZnO, SnO ₂ , Ta ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄
Антистатична	Мікроелектроніка	InO, SnO, ZnO
Аналітична	Датчики відносної вологості, медицина	Pt, Ti
Декоративне: на папері, метали, пластмасі, склі, тканинах та ін.	Архітектура, будівництво, поліграфія, промисловість, побутова техніка	Al, Ti, W, Mo, Au, Cr, Cu, Ag, Nb, бронза, латунь
Діелектрична	Мікроелектроніка, електротехніка, зв'язок	SiO, SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃

Продовження таблиці

1	2	3
Індикаторна	Рідкокристалічні індикатори	InSnO
Зносостійке	Машинобудування: пари тертя, різці, фрези, свердла, інструмент для пресування та формування, фільери, валки	TiN, TiCN, TiAlN, AlSi, CrN, NiWO ₄ , WSi, TiN – BN, TiN – NbN – Si ₃ N ₄ , TiN – HfN – BN, AlN, α – C, α – C: H
Корозійностійке	Машинобудування, медицина, електроніка, архітектура, будівництво, побутова техніка	Al, Cu, Cr, Ni, Ti, NiCu, ZnCd, MgNi, α – C, α – CH
Магнітна	Електроніка, зв'язок	CoCr, CoNi, Se, Tb
Металева, контактна, струмопровідна	Мікроелектроніка	Al, Ni, Ta, W, AlSi, PtSi, WSi, PtSi-W-TiW-Al, PtSi-W-TiN-Al
Оптичне	Оптика, оптоелектроніка	Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , SiO ₂ , TiO ₂ , ZnO, ZnAlO, SnO ₂
Відбивна	Оптика	CoO, CrO-Co, FeO, TiO ₂ , SiO ₂
Оптичне, випромінююче	Оптоелектроніка	CdTe, InSnO, PbSnSe, CaF ₂ , CoSi ₂ , CdHgTe, InP, Y ₃ F ₅ O ₁₂
Магнітооптична	Приладобудування	AlN, GdCo, SmCo
Напівпровідникова	Мікроелектроніка, зв'язок	Si, GaAs, CaF ₂ , InP, B, GaAs _x Al _y , CdGeAs, CuInSe, CdS, CdSe
Просвітлювальне	Оптика	TaO, TiO, WO, AlO
П'єзоелектрична	Функціональна електроніка	AlN, LiNb ₃ , Al, Pd, Au, Ag, Zn, Cu, Ni – Al, SnAl, Fe, Cr – Au, Ni – V
Резистивна	Електроніка, електротехніка, зв'язок	Re, Cr, Ni, NiCr, Au, Al, Ti, Ta, AlW, Ti-Ta-N
Світлопоглинальне	Оптика, енергетика	CuIn ₃ Se ₅
Надпровідна	Електроніка, енергетика	NbN, BaCaCuO, TlBaCaCuO, YbaCuO, BiSrCaCuO
Теплозахисне	Архітектура, будівництво	TiO ₂ -Ag-TiO ₂ , SnO ₂ , SiN, CrN
Твердомастильне	Машинобудування	MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂ , α -C, α -C:H, фторопласт-4
Електретні	Електроніка, медицина	Ta ₂ O ₅

Як видно з таблиці, деякі види плівок мають мультифункційне призначення.

Як підкладку можна використовувати практично будь-які тверді матеріали: напівпровідники, метали, сплави, полімери, скло, кераміку, камінь, дерево, тканини, порошкові матеріали тощо.

Технологічний маршрут нанесення тонкопліткових покриттів складається з таких операцій:

1. Перевірка працездатності обладнання (наявність робочих матеріалів, газів, герметичності вакуумних камер).

2. Завантаження підкладки з атмосфери у вакуум та її переміщення в робочу (технологічну) камеру.

3. Підготовка поверхні підкладки (нагрів, очищення, активація).

4. Вихід на задані режими роботи джерел нанесення тонкоплівкового покриття.

5. Напуск робочого газу (якщо необхідно).

6. Осадження тонкої плівки.

7. Стабілізація та контроль параметрів плівки (нагрів, відпал та ін.).

8. Вивантаження оброблених виробів.

Осадження тонких плівок у вакуумі включає три етапи: генерацію атомів або молекул, перенесення їх до підкладки та зростання плівки на поверхні підкладки. Склад і структура плівки залежать від вихідних матеріалів, методу і режимів нанесення, що забезпечують необхідне енергомасоперенесення матеріалу.

Осадження тонких плівок у вакуумі методом термічного випаровування здійснюється шляхом підведення до речовини енергії резистивним (прямим і непрямим) і високочастотним нагріванням, електронним бомбардуванням, електронно-променевим нагріванням і нагріванням за допомогою лазерного випромінювання. За температури речовини на рівні або вище за $T_{\text{вип}}$ частинки залишають випарник, переносяться у вакуумі на підкладку і конденсуються на її поверхні у вигляді тонкої плівки.

Якщо, крім фізичних процесів, що відбуваються під час осадження тонкої плівки, з напуском у робочу камеру реактивного газу у просторі між джерелом і підкладкою або поверхнею підкладки протікає хімічна реакція, то відповідний метод називають реактивним, наприклад для отримання плівок нітриду титану $2\text{Ti} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}$.

До переваг методу осадження тонких плівок термічним випаром належать висока чистота матеріалу, що осаджується (процес проводиться за високого і надвисокого

вакууму), універсальність (наносять плівки металів, сплавів, напівпровідників, діелектриків) і відносна простота реалізації. Обмеженнями методу є нерегульована швидкість осадження V_0 , низька, непостійна і нерегульована енергія частинок E , що осаджуються.

За молекулярно-променевого методу використовують ефузійне джерело як осередок Кнудсена та капілярний випарник, у яких енергію до речовини підводять завдяки резистивному нагріванню. Наявність теплових екранів і контроль температури забезпечують однакову енергію випарених частинок E та ідеальну діаграму розподілу частинок за напрямками (косинусоїдальний закон Кнудсена).

Сутність методу осадження тонких плівок у вакуумі іонним розпиленням полягає у вибиванні (розпорошенні) атомів речовини з поверхневих шарів мішені високоенергетичними іонами робочого газу (зазвичай інертного Ar). Іони утворюються в газовому розряді за тиску $P_{\text{р.г.}} = 10 - 5 \cdot 10^{-2}$ Па і прискорюються до енергії 0,7-5 кеВ внаслідок докладання до мішені негативного потенціалу 0,7-5 кВ. Розпорошені з мішені атоми осаджуються у вигляді тонкої плівки на поверхні підкладки.

Розрізняють іонно-плазмовий і іонно-променевий методи, у яких використано тліючий і несамоствійний газовий розряди, а також автономні джерела іонів Кауфмана (з гарячим катодом) і Пеннінга (з холодним катодом). З використанням робочого газу суміші з Ar і хімічно активного газу (O_2 , N_2 і т. п.) реалізовано реактивний метод осадження оксидів, нітридів тощо. Перевагами методу осадження тонких плівок іонним розпиленням є універсальність (можна наносити метали, сплави, діелектрики, магнітні композиції), регульована швидкість осадження V_0 і відносно проста конструкція. До недоліків належать невисока чистота плівки, що осаджується (через наявність робочого

газу), низька і нерегульована енергія осаджуваних частинок E .

Тонкоплівкові покриття отримують шляхом випаровування речовини вибухом за імпульсного впливу на нього лазерного випромінювання або електронного пучка, а також з пропусканням потужного імпульсу струму через зразок із матеріалу, що наносять у формі тонкого дроту або фольги. Продукти вибуху з великою швидкістю (енергія частинок E становить 1-10 eV) переносяться до підкладки (деталі) і конденсуються на її поверхні у вигляді тонкої плівки. Перевагою методу є висока швидкість осадження V_0 і хороша адгезія тонкоплівкового покриття, проте його застосування обмежене складністю реалізації та великою нерівномірністю товщини плівки.

Осадження тонких плівок дуговим розрядом у вакуумі відбувається за рахунок ерозії речовини сильнопоточних дугових розрядів (з холодним і гарячим катодом), утворення іонізованої парової фази (20-100 % іонів), перенесення її з великою швидкістю (енергія частинок E – до 10 eV) і конденсації на поверхні підкладки. До переваг методу осадження тонких плівок дуговим розрядом у вакуумі належать:

- практично необмежена електрична потужність, високий коефіцієнт іонізації часток, що випаровуються K_i ;

- можливість отримання плівок сплавів, оксидів, нітридів, карбідів тощо, причому як шляхом використання мішеней з цих матеріалів, так і реактивним методом, відсутність потреби в додатковому газі для іонізації;

- швидкість осадження максимально можлива (обмежена допустимим потоком енергії і поверхнею конденсації).

Недоліками є наявність у потоці речовини крапельної фази, що не осаджується, нерегульована енергія частинок E і відносна складність конструкції дугових джерел.

В основі методів іонного осадження тонких плівок лежить поєднання двох

процесів: 1) генерації плазми вихідної речовини за допомогою одного з типів електричного розряду або ВЧ-індуктора, 2) прискорення іонів або всієї квазінейтральної плазми з наступною конденсацією на поверхню підкладки. Вихідну речовину одержують за допомогою одного з методів термічного випаровування (термо-іонний метод); із газової суміші, що містить компоненти плівки, що осаджується (іонно-плазмовий і іонно-променевий методи); за допомогою дугового розряду, який використовують як перший рівень плазмового прискорювача (плазмотронний метод). Основними перевагами методу іонного нанесення тонких плівок є регульована в широких межах енергія осаджуваних частинок E (оптимальною вважають енергію $E_{opt} = 100$ eV) і висока швидкість осадження V_0 , а головними недоліками – складність реалізації і розпилення конструкційних матеріалів, а отже, і забруднення плазми та плівки.

Метод хімічного осадження тонких плівок здійснюється з напуском у робочу камеру (реактор) суміші газів, що містить компоненти отримуваної плівки і ділиться на осадження атомів і молекул безпосередньо з газової фази і плазмо-хімічне осадження електрично нейтральних атомів, молекул і радикалів. Існують CVD-методи, газофазна епітаксія, термічне окиснення, методи плазмо-хімічного осадження. Головними перевагами методу хімічного осадження є широкий діапазон швидкостей осадження V_0 і можливість отримання заданої кристалічної структури плівки (аж до монокристалів), а основним недоліком – використання токсичних, екологічно небезпечних газових сумішей.

Особливістю технології тонких плівок є можливість керувати параметрами тонкоплівкових покриттів за допомогою зміни структури та геометричних розмірів плівки (насамперед товщини), а також її складу. Отримувати плівки із заданим складом можна реактивним нанесенням шляхом використання мішеней складного

складу за допомогою одночасного осадження різних матеріалів із декількох джерел. Реактивним методом можна отримати плівки оксидів, нітридів, карбідів тощо. Умовою стабільності процесу є виконання нерівності $P_{\text{реак}} < P_{\text{кр}}$, де $P_{\text{реак}}$ – порційний тиск реактивного газу; $P_{\text{кр}}$ – критичний тиск, за якого відбувається зміна хімічного складу поверхні мішені, що призводить до помітної зміни режимів осадження плівки (тобто швидкість випаровування або розпилення мішені має бути більшою, ніж швидкість її окиснення, нітридизації тощо). Як приклад можна навести зміну енергії міжатомних зв'язків U_0 матеріалу, що розпилюється, і його оксиду: $U_0(\text{Ti}) = 4,9$ еВ; $U_0(\text{TiO}) = 6,8$ еВ; $U_0(\text{Al}) = 3,2$ еВ; $U_0(\text{Al}_2\text{O}_3) = 19,2$ еВ. Величину $P_{\text{кр}}$ розраховують з умови найбільшої ймовірності здійснення хімічної реакції на підкладці.

За допомогою реактивного осадження наносять, наприклад, плівки ітрієвого ферогранату $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в середовищі Ar з додаванням 20 % O_2 , причому полікристалічна плівка утворюється за температури підкладки $T = 922$ К, а аморфна за $T < 922$ К; плівки силіцидів металів (для випрямних контактів діодів Шоттки та ін.) MoSi , WSi , PtSi та інших у плазмі Ar-SiH_4 і подальшим спалюванням за $T > 1300$ К; надпровідні плівки NbN (температура надпровідності $T_c = 11-15$ К) з розпиленням мішені з Nb у середовищі Xe-N_2 ; плівки ПАР з AlN на скляній підкладці в середовищі $\text{N}_2\text{-H}_2$; плівки фторопласту-4 з розпиленням мішені з політетрафторетилену з гарним охолодженням із додаванням CF_4 до Ar .

Випаровуванням або розпорошенням мішеней складного складу можна отримувати, наприклад, магнітооптичні плівки GdCo або SmCo , причому в першому випадку склад мішені – 25 % гадолінію і 75 % кобальту, а в другому – 50 % самарію і 50 % кобальту; силіциди тугоплавких металів MoSi , WSi , PtSi і т. п., причому стехіометричні склади плівки та мішені

збігаються, незважаючи на те, що кожен елемент розпорошений окремо, і існує відмінність у коефіцієнтах розпилення компонентів; дисульфід та диселеніди металів (тверді мастила), наприклад, MoS_2 , розпорошений цілою молекулою, оскільки зв'язок між атомами сірки та молібдену значно більший за міжмолекулярні зв'язки.

Осадження багатокомпонентних або легованих плівок із декількох джерел, наприклад напівпровідникової плівки Si , легованої Sb , дає змогу отримувати необхідний стехіометричний склад тонкоплівкового покриття, наприклад надпровідної плівки $\text{Nb}_{0,748}\text{Ge}_{0,252}$, суворо керувати рівнем легування (можна отримувати складні профілі легування, надрешітки з практично будь-яким параметром кристала).

У машинобудуванні технологію тонких плівок використовують для підвищення стійкості різального інструменту, зміцнення деформаційного інструменту, зменшення тертя і збільшення зносостійкості деталей машин.

Широкого поширення набуло архітектурне та автомобільне скло з теплозберігаючими тонкоплівковими покриттями, що забезпечують необхідне пропускання видимого світла і високе відбиття в інфрачервоному діапазоні. Цього досягають нанесенням у вакуумі багат шарових покриттів типу «оксид – метал – оксид» товщиною 100-300 нм. Найефективнішим методом нанесення оксидних шарів є магнетронний реактивний на змінному струмі.

Крім теплозахисних покриттів, на склі нанесенням тонких плівок у вакуумі отримують антивідбивні покриття на полімерній плівці, наприклад, для теплиць і оранжерей, а також різні відбивні покриття: дзеркала, призми, рефлектори тощо [61, 62].

Висновки. Із розвитком технологій осадження тонкоплівкових матеріалів, у тому числі і псевдосплавів, для технологів відкриваються великі перспективи щодо варіації технологічних параметрів і

керування метастабільним станом із досягненням нових рівнів характеристик. Можна констатувати, що найбільш маневровими відносно зміни технологічних параметрів є технології вакуумно-плазмового осадження. Ця група технологій дає змогу

отримувати стабільні результати і повною мірою задовольняють вимоги структурної інженерії поверхні сучасних матеріалів.

Робота проведена в рамках держбюджетної теми М1218.

Список використаних джерел

1. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds, Kluwer Academic. Plenum Publishers, New York, 1999. 447 p.
2. Rieck G. D. Tungsten and its Compounds, Pergamon Press, London, 1967. 148 p.
3. Abu-Oqail A., Ghanim M., El-Sheikh M., El-Nikhaily A. Effects of processing parameters of tungsten–copper composites. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 207-212. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.015> (last access: 25.11.2024).
4. Vettivel S. C., Selvakumar N., Leema N., Lenin A. H. Electrical resistivity, wear map and modeling of extruded tungsten reinforced copper composite. *Mater Des.* 2014. Vol. 56 (2). P. 791-806. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.070> (last access: 25.11.2024).
5. Chen P., Luo G., Shen Q., Li M., Zhang L. Thermal and electrical properties of W–Cu composite produced by activated sintering. *Mater Des.* 2013. Vol. 46 (6). P. 101-105. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.034> (last access: 25.11.2024).
6. Zivelonghi A., You J. H. Mechanism of plastic damage and fracture of a particulate tungsten-reinforced copper composite: A microstructure-based finite element study. *Comput Mater Sci.* 2014. Vol. 84. P. 318-326. URL: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.11.067> (last access: 25.11.2024).
7. Chen P., Shen Q., Luo G., Li M., Zhang L. The mechanical properties of W–Cu composite by activated sintering. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2013. Vol. 36. P. 220-224. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.09.001> (last access: 25.11.2024).
8. Lee S. H., Kwon S. Y., Ham H. J. Thermal conductivity of tungsten–copper composites. *Thermochim Acta.* 2012. Vol. 542. P. 2-5. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.022> (last access: 25.11.2024).
9. Selvakumar N., Vettivel S. C. Thermal, electrical and wear behavior of sintered Cu–W nanocomposite. *Mater Des.* 2013. Vol. 46. P. 16-25. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.055> (last access: 25.11.2024).
10. Tejado E. W–Cu metal matrix composites for next generation fusion devices. *Materials Today.* 2020. Vol. 38. P. 136–137. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.07.001> (last access: 25.11.2024).
11. Coenen J, Riesch J., You H. Tungsten composite materials for fusion first wall applications. *Proceedings of the IAEA Fusion Energy Conference. Kyoto, Japan, 2016.*
12. Chong F.L. Development of W/Cu plasma facing component for fusion device. *Materials Science Forum.* 2015. Vol. 809/810. P. 750–756. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.809-810.750> (last access: 25.11.2024).
13. Xu L., Yan M. Xia Y., Peng J., Li W., Zhang L, et al. Influence of copper content on the property of Cu–W alloy prepared by microwave vacuum infiltration sintering. *J Alloys Compd.* 2014. Vol. 592. P. 202-206. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.202> (last access: 25.11.2024).

14. Duan L., Lin W., Wang J., Yang G. Thermal properties of W–Cu composites manufactured by copper infiltration into tungsten fiber matrix. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2014. Vol. 46. P. 96–100. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.05.022> (last access: 25.11.2024).
15. Kecskes L. J., Klot B. R., Cho K. C., Dowding R. J., Trexler M. D. Densification and structural change of mechanically alloyed W-Cu composites. *Metall Mater Trans A.* 2001. Vol. 32. P. 2885–2893. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-001-1039-0> (last access: 25.11.2024).
16. Ibrahim H., Azizan A., Rahmat A. Enhanced liquid-phase sintering of W–Cu composites by liquid infiltration. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2014. Vol. 43. P. 222–226. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.12.004> (last access: 25.11.2024).
17. Xu L., Yan M., Peng J., Srinivasakannan C., Xia Y., Zhang L., et al. Influences of temperatures on tungsten copper alloy prepared by microwave sintering. *J Alloys Compd.* 2014. Vol. 611. P. 34–37. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.084> (last access: 25.11.2024).
18. Dorfman L. P., Houck D. L., Scheithauer M. J., Frisk T. A. Synthesis and hydrogen reduction of tungsten–copper composite oxides. *J Mater Res.* 2002. Vol. 17. P. 821–830. URL: <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0120> (last access: 25.11.2024).
19. Hamada E., Malekzadeh M., Sadrnezhaad S. K. W–15 wt% Cu nanocomposite produced by hydrogen-reduction/sintering of WO₃–CuO nanopowder. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2010. Vol. 28. P. 441–445. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.02.002> (last access: 25.11.2024).
20. Fan J., Liu T., Zhu S., Han Y. Synthesis of ultrafine/nanocrystalline W–(30–50) Cu composite powders and microstructure characteristics of the sintered alloys. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2012. Vol. 30(1). P. 33–37. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.011> (last access: 25.11.2024).
21. Meng Y., Shen Y., Chen Ch., Li Y., Feng X. Microstructures and formation mechanism of W–Cu composite coatings on copper substrate prepared by mechanical alloying method. *Appl Surf Sci.* 2013. Vol. 282. P. 757–764. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.049> (last access: 25.11.2024).
22. Huang L. M., Luo L. M., Ding X. Y., Luo G. N., Zan X., Cheng J. G., et al. Effects of simplified pretreatment process on the morphology of W–Cu composite powder prepared by electroless plating and its sintering characterization. *Powder Technol.* 2014. Vol. 258. P. 216–221. URL: <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2014.03.027> (last access: 25.11.2024).
23. Lee H., Park S. H., Seo S. G., Kim S. J., Kim S. Ch., Park Y. K., et al. Preparation and characterization of copper nanoparticles via the liquid phase plasma method. *CurrentNanosci.* 2014. Vol. 10. P. 7–10. URL: <http://dx.doi.org/10.2174/1573413709666131111221741> (last access: 25.11.2024).
24. Zhang L., Chen W., Luo G., Chen P., Shen Q., Wang C. Low-temperature densification and excellent thermal properties of W–Cu thermal-management composites prepared from copper-coated tungsten powders. *J Alloys Compd.* 2014. Vol. 588. P. 49–52. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.003> (last access: 25.11.2024).
25. Kirakosyan H. V., Aydinyan S. V., Kharatyan S. L. Composite W-Cu powders obtained by joint reduction of oxides in combustion mode. *Int J SHS.* 2016. Vol. 25. P. 215–223. URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1061386216040051> (last access: 25.11.2024).
26. Merzhanov A. G. Thermally coupled SHS reactions. *Int J SHS* 2011. Vol. 20. P. 61–63. URL: <http://dx.doi.org/10.3103/S1061386211010109> (last access: 25.11.2024).
27. Kharatyan S. L., Merzhanov A. G. Coupled SHS reactions as a useful tool for synthesis of materials: an overview. *Int J SHS.* 2012. Vol. 21. P. 59–73. URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S1061386212010074> (last access: 25.11.2024).

28. Aydinyan S. V., Kirakosyan H. V., Kharatyan S. L. Cu-Mo composite powders obtained by combustion-coreduction process. *Int J Ref Met Hard Mater.* 2016. Vol. 54. P. 455-463. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.09.002> (last access: 25.11.2024).
29. Kirakosyan H. V., Minasyan T. T., Niazyan O. M., Aydinyan S. V., Kharatyan S. L. DTA/TGA study of CuO and MoO₃ co-reduction by combined Mg/C reducers. *J Therm Anal Calor.* 2016. Vol. 123. P. 35-41. URL: <http://dx.doi.org/10.3390/jcs5120318> (last access: 25.11.2024).
30. Shiryayev A. A. Thermodynamic of SHS: modern approach. *Int J SHS.* 1995. 4:3. P. 51-62.
31. Hou C., Song X. Y., Tang F. W., Li Y. R., Cao L. J., Wang J., Nie Z. R. W-Cu composites with submicron- and nano-structures: Progress and challenges. *NPG Asia Materials.* 2019. Vol. 11. P. 74. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/s41427-019-0179-x> (last access: 25.11.2024).
32. Fan J. L., Liu T., Zhu S., Han Y. Synthesis of ultrafine/nanocrystalline W-(30-50)Cu composite powders and microstructure characteristics of the sintered alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2012. Vol. 30. P. 33-37. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.011> (last access: 25.11.2024).
33. Tsakiris V., Lungu M., Enescu E., Pavelescu D., Dumitrescu G., Radulian A., Mocioi N. Nanostructured W-Cu electrical contact materials processed by hot isostatic pressing. *Acta Physica Polonica A.* 2014. Vol. 125. P. 348-352. URL: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.348> (last access: 25.11.2024).
34. Dong L. L., Chen W. G., Hou L. T., Deng N., Zheng C. H. W-Cu system: Synthesis, modification, and applications. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2017. Vol. 56. P. 171-184. URL: <https://doi.org/10.1007/s1106-017-9884-6> (last access: 25.11.2024).
35. Chen A. Q., Huo W. T., Dong L. L., Chen W. G., Zhou Y. Recent advance of copper tungsten composite materials [J]. *Materials China.* 2021. Vol. 40 (2). P. 152-160. URL: <https://doi.org/10.7502/j.issn.1674-3962.202002006> (last access: 25.11.2024).
36. Wang Y. L., Zhuo L. C., Yin E. H. Progress, challenges and potentials/trends of tungsten-copper (W-Cu) composites/pseudo-alloys: Fabrication, regulation and application. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2021. Vol. 100. P. 105648. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105648> (last access: 25.11.2024).
37. Lungu M. V. Synthesis and processing techniques of tungsten copper composite powders for electrical contact materials: A review. *Oriental Journal of Chemistry.* 2019. Vol. 35(2). P. 491-515. URL: <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350201> (last access: 25.11.2024).
38. OH J W, NA H, CHO Y S, CHOI H. In situ synthesis of bimetallic tungsten-copper nanoparticles via reactive radio-frequency (RF) thermal plasma. *Nanoscale Research Letters.* 2018. Vol. 13. P. 220. URL: <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2623-1> (last access: 25.11.2024).
40. Kobayashi N., Kawakami Y., Kamada K., Li J. G., Watanabe T., Ishigaki T. Spherical submicron-size copper and copper-tungsten powders prepared in RF induction thermal plasma. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy.* 2007. Vol. 54. P. 39-43. URL: <https://doi.org/10.2497/jjspm.54.39> (last access: 25.11.2024).
41. Li X. J., Hu P., Wang J. S., Chen S. Q., Zhou W. Y. In situ synthesis of core-shell W-Cu nanopowders for fabricating full-densified and fine-grained alloys with dramatically improved performance. *Journal of Alloys and Compounds.* 2021. Vol. 853. P. 156958. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156958> (last access: 25.11.2024).
42. Pervikov A. V., Lozhkomoev A. S., Dvilis E. S. Synthesis of W-Cu composite nanoparticles by the electrical explosion of two wires and their consolidation by spark plasma sintering. *Materials Research Express.* 2019. 6(12). P. 126519. URL: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab715b> (last access: 25.11.2024).
43. Bandyopadhyay A., Bose S. Additive manufacturing. 2nd ed. New York: CRC Press. 2019. 484 p. URL: <https://doi.org/10.1201/9780429466236> (last access: 25.11.2024).

44. Froes F. H., Boyer R. Additive manufacturing for the aerospace industry. Amsterdam: Elsevier, 2019.
45. Milewski J. O. Additive manufacturing of metals: From fundamental technology to rocket nozzles, medical implants, and custom jewelry. Berlin: Springer, 2017.
46. Tan C. L., Zhou K. S., Kuang T. C. Selective laser melting of tungsten-copper functionally graded material[J]. *Materials Letters*. 2019. Vol. 237. P. 328–331. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.127> (last access: 25.11.2024).
47. Li R. D., Shi Y. S., Liu J. H., Xie Z., Wang Z. G. Selective laser melting W–10wt.%Cu composite powders. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2010. Vol. 48. P. 597–605. URL: <https://doi.org/10.1007/s00170-009-2304-4> (last access: 25.11.2024).
48. Song C. H., Yang Y. Q., Liu Y., Luo Z. Y., Yu J. K. Study on manufacturing of W–Cu alloy thin wall parts by selective laser melting. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2015. Vol. 78. P. 885–893. URL: <https://doi.org/10.1007/s00170-014-6689-3> (last access: 25.11.2024).
49. Gu D. D., Shen Y. F., Wu X. J. Formation of a novel W-rim/Cu-core structure during direct laser sintering of W–Cu composite system. *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. P. 1765–1768. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.087> (last access: 25.11.2024).
50. Qian M. Metal powder for additive manufacturing. *JOM*. 2015. Vol. 67. P. 536–537. URL: <https://doi.org/10.1007/S11837-015-1321-Z> (last access: 25.11.2024).
51. Saheb S. H., Durgam V. K., Chandrashekhar A. A review on metal powders in additive manufacturing. *Proceedings of the Third International Conference on Inventive Material Science Applications. Coimbatore, India*. 2020. 2281. 020018. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0026203> (last access: 25.11.2024).
52. Bykov Yu. V., Rybakov K. I., Semenov V. E. High-temperature microwave processing of materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. Vol. 34 (13). R55. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/34/13/201> (last access: 25.11.2024).
53. Cheng J. P., Agrawal D. K., Komarneni S., Mathis M., Roy R. Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titanates. *Mater. Res. Innovations*. 1(1997). P. 44-52. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s100190050017> (last access: 25.11.2024).
54. Wong W. L. E., Gupta M. Improving overall mechanical performance of magnesium using nano-alumina reinforcement and energy efficient microwave assisted processing route. *Adv. Eng. Mater.* 2007. Vol. 9. P. 902. URL: <https://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/85300> (last access: 25.11.2024).
55. Wielage B., Krause H., Leparoux S., Lampke T., Buryan M. Sintern von Keramik in einem gasbeheizten Ofen mit Mikrowellenunterstützung. *Gaswärme International*, Vol. 51 (2002) No.8, P. 342-347.
56. Roy R., Agrawal D., Cheng J., Gedevarishvili S. Full sintering of powder metal bodies in a microwave field. *Nature*. 1999. Vol. 399. P. 668-670. URL: <https://www.scrip.org/reference/referencespapers?referenceid=134816> (last access: 25.11.2024).
57. Anklekar R.M., Bauer K., Agrawal D.K., Roy R. Improved mechanical properties and microstructural development of microwave sintered copper and nickel steel PM parts *Powder Metall.* 2005. Vol. 48. pp. 39-46. URL: <https://doi.org/10.1179/003258905X37657> (last access: 25.11.2024).
58. Gupta M., Wong W.L.E. Enhancing overall mechanical performance of metallic materials using two-directional microwave assisted rapid sintering. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 52. pp. 479-483. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.11.006> (last access: 25.11.2024).
59. Takayama S., Link G., Sato M., Thumm M., AIChE Annual Meeting, Austin. 2004. pp. 485.

60. Perelaer J., B.-J. de Gans, Schubert U.S. Ink-jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks. *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. pp. 2101-2104. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.200502422> (last access: 25.11.2024).

61. Vladioiu R., Mandesa A., Dinca V., Tichy M., Kudrna P., Ciobotaru C.C., Polosan S. Versatile techniques based on the Thermionic Vacuum Arc (TVA) and laser-induced TVA methods for Mg/Mg:X thin films deposition-A review. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024. Vol. 12. pp. 3115–3134. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.08.012> (last access: 25.11.2024).

62. Khondoker Safin Kaosar Saad, Tasfia Saba, Adib Bin Rashid Application of PVD coatings in medical implantology for enhanced performance, biocompatibility, and quality of life. Review article. *Heliyon*. 2024. Vol. 10. pp. e35541. URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35541> (last access: 25.11.2024).

Князев Сергій Анатолійович, кандидат технічних наук, докторант кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0001-6422-3658.

Тел.: +380988699114. E-mail: obmeninfo Serg@ukr.net.

Субботіна Валерія Валеріївна, доктор технічних наук, професор кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0002-3882-0368.

Тел.: +380679332068. E-mail: subbotina.valeri@gmail.com.

Князева Ганна Олександрівна, PhD, доцент кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0002-5290-7566. Тел.: +380963790108.

E-mail: annapostelnik@ukr.net.

Мейлехов Андрій Олександрович, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0002-8142-6024.

Тел.: +380986079460. E-mail: meilekhov@gmail.com.

Рябоштан Валентин Анатолійович, PhD, доцент кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0001-5826-5085. Тел.: +380937786946.

E-mail: obibobbivalkinobi@gmail.com.

Kniaziev Sergey, candidate of technical sciences, doctoral student of the Department of Materials Science of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" ORCID iD: 0000-0001-6422-3658.

Тел.: +380988699114. E-mail: obmeninfo Serg@ukr.net

Subbotina Valeria, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Materials Science of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" ORCID iD: 0000-0002-3882-0368. Тел.: +380679332068.

E-mail: subbotina.valeri@gmail.com

Kniazieva Hanna, PhD, Associate Professor of the Department of Materials Science of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" ORCID iD: 0000-0002-5290-7566. Тел.: +380963790108.

E-mail: annapostelnik@ukr.net

Meylekhov Andriy, Junior Researcher, Department of Materials Science, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" ORCID iD: 0000-0002-8142-6024. Тел.: +380986079460. E-mail: meilekhov@gmail.com

Ryaboshtan Valentyn, PhD, Associate Professor of the Department of Materials Science of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" ORCID iD: 0000-0001-5826-5085. Тел.: +380937786946.

E-mail: obibobbivalkinobi@gmail.com

Статтю прийнято 03.03. 2025 р.