

## ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ПИРОУГЛЕРОДА, ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

С.А. Максименко<sup>1)</sup>, Д.В. Адамчук<sup>1)</sup>, М.И. Демиденко<sup>1)</sup>, О.Г. Поддубская<sup>1)</sup>, В.К. Ксеневиц<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем,  
ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь, adamchuk\_dzmitry@yahoo.com

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, ksenevich@bsu.by

В работе приведены результаты синтеза углеродных покрытий методом магнетронного плазменного распыления мелкофракционного пиролитического углерода, легированного бором. Покрытие повторяет структуру и состав исходного распыляемого материала, который характеризуется высокими значениями механической твердости и упругости, стабильностью этих параметров в широком интервале температур, а также химической и биологической инертностью. Распыление проводилось на установке ВУП-5М с использованием модернизированного магнетрона увеличенного диаметра в высокочастотной плазме аргона в режиме DC при напряжении 500-550В, ток 250 мА. Мощность распыления устанавливалась с учетом возможности косвенного охлаждения верхнего слоя мелкофракционного борированного пиролитического углерода, расположенного в зоне эрозии. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что синтезированные покрытия обладают структурой пироуглерода, характеризуются высоким пробивным напряжением, концентрация бора при напылении незначительно уменьшается. В дальнейшем будут проведены работы по исследованию механических свойств синтезированных покрытий.

**Ключевые слова:** борированный пиролитический углерод; магнетронное плазменное распыление; спектроскопия комбинационного рассеяния света.

## PLASMA COATINGS OF PYROCARBON DOPED WITH BORON: SYNTHESIS AND STRUCTURAL PROPERTIES

S. Maksimenko<sup>1)</sup>, D. Adamchuk<sup>1)</sup>, M.I. Demidenko<sup>1)</sup>, A.G. Poddubskaya<sup>1)</sup>, V.K. Ksenevich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Nuclear Problems of the Belarusian State University,

11 Bobruiskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, adamchuk\_dzmitry@yahoo.com

<sup>2)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, ksenevich@bsu.by

The paper presents the results of the synthesis of carbon coatings by the method of magnetron plasma sputtering of fine-fraction pyrolytic carbon doped with boron. The boron-doped pyrolytic carbon is formed by pyrolysis of a hydrocarbon gas with BCl<sub>3</sub> creating random crystallization in reactor that heating temperature to 1480° -1570°C. An introduced hydrocarbon gas undergoes decomposition at these temperatures creating free carbon that recrystallizes on the surface it comes in contact. The coating repeats the structure and composition of the original sprayed material, which is characterized by high mechanical hardness and elasticity, the stability of these parameters over a wide temperature range, as well as chemical and biological inertness. Sputtering was carried out on a VUP-5M installation using a modernized magnetron of increased diameter in high-frequency argon plasma in the DC mode at a voltage of 500–550 V, a current of 250 mA. The spraying power was set taking into account the possibility of indirect cooling of the upper layer of fine-fraction borated pyrolytic carbon located in the erosion zone. Raman spectroscopy has shown that the synthesized coatings have a pyrocarbon structure, are characterized by a high breakdown voltage, and the boron concentration slightly decreases during deposition. In the future, work will be carried out to study the mechanical properties of the synthesized coatings.

**Keywords:** borated pyrolytic carbon; magnetron plasma sputtering; Raman spectroscopy.

### Введение

Одним из приоритетных направлений в области создания новых функциональных материалов с заданными свойствами является получение модифицированных материалов на основе углерод-

боруглеродных матриц с антифрикционными свойствами. Наряду с высокими механическими и прочностными характеристиками, такие материалы характеризуются также высокими значениями электрического сопротивления.

В НИИ ЯП БГУ разработана технология синтеза пиролитического углерода, легированного бором, который основан на методе химического осаждения из газовой фазы (CVD) [1]. Синтез протекает на внутренней поверхности косвенно нагреваемой до 1480-1570 °С цилиндрической графитовой сборки, через которую пропускаются контролируемые газовые потоки азота, трихлорида бора и углеродсодержащих газов при низком абсолютном давлении. Реализованная технология позволяет синтезировать пластинки легированного бором пиролитического углерода, характеризующегося высокой химической инертностью, температурной стабильностью, биосовместимостью, а также высокими значениями механической твердости и упругости.

### Методика синтеза легированных бором покрытий пироуглерода

Синтез покрытий производился методом магнетронного распыления на установке ВУП-5М с использованием модернизированного магнетрона диаметром 80 мм в плазме аргона ВЧ в режиме DC при напряжении на мишени 500-550 В, ток составлял величину 250 мА. Время распыления выбиралось таким образом, чтобы толщина покрытия составляла от 500 до 900 нм с частичным светопропусканием. Напыление производилось на подложки из стекла. Это позволяет производить визуальную оценку качества напыляемого покрытия для предварительной отработки режимов напыления. При этом распыляемый мелкофракционный материал пиролитического углерода размещался в углублении медной мишени прямого охлаждения. Мощность распыления устанавливалась с учетом возможности косвенного охлаждения верхнего слоя борированного пиролитического углерода, расположенного в зоне эрозии.

В таблице 1 показан определенный с помощью электронной микроскопии элементный состав покрытия.

Табл. 1. Элементный состав покрытия из пироуглерода, легированного бором

| El     | AN | Series   | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error [wt.%] |
|--------|----|----------|---------------|----------------|----------------|--------------|
| C      | 6  | K-series | 73,55         | 73,55          | 79,13          | 8,2          |
| O      | 8  | K-series | 17,36         | 17,36          | 14,02          | 2,3          |
| B      | 5  | K-series | 4,54          | 4,54           | 5,43           | 0,9          |
| Si     | 14 | K-series | 1,53          | 1,53           | 0,71           | 0,1          |
| Na     | 11 | K-series | 0,70          | 0,70           | 0,39           | 0,1          |
| Sn     | 50 | L-series | 2,15          | 2,15           | 0,23           | 0,1          |
| Mg     | 12 | K-series | 0,16          | 0,16           | 0,09           | 0,0          |
| Total: |    |          | 100,00        | 100,00         | 100,00         |              |

Соотношение между элементами бора и углерода эквивалентно стехиометрическому составу распыляемой мишени. Остальные химические элементы – элементы стеклянной подложки, которые зарегистрированы в силу низкого коэффициента рассеяния рентгеновского излучения углеродом.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показаны спектры комбинационного рассеяния света (КРС) синтезированных покрытий.



Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния покрытий пиролитического углерода, легированного бором

В полученном КРС спектре покрытия наиболее интенсивными являются три линии, соответствующие D-, G- и 2D-модам. G-мода на частоте ~ 1585 см<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями атомов углерода, связанных sp<sup>2</sup> гибридизацией в плоскости решетки. D-мода на частоте ~ 1345 см<sup>-1</sup> обусловлена нарушением симметрии идеальной кристаллической структуры графита. Падение интенсивности между D- и G-модами, наблюдаемое на рис. 1, а также

наличие 2D-моды ( $\sim 2688 \text{ см}^{-1}$ ) указывает на высокую степень кристалличности синтезированного покрытия. Наличие частотного сдвига линии, характерной для 2D моды (по сравнению с аналогичной для графена), расположенной на частоте  $\sim 2680 \text{ см}^{-1}$ , с одновременным уширением и уменьшением интенсивности позволяет утверждать, что микроструктура полученного материала формируется в виде многослойных легированных бором графеновых слоев с малой долей аморфного углерода.

На рисунке 2 приведено изображение микроструктуры полученных покрытий, полученное методом сканирующей электронной микроскопии на СЭМ SEMS-4800 Hitachi.

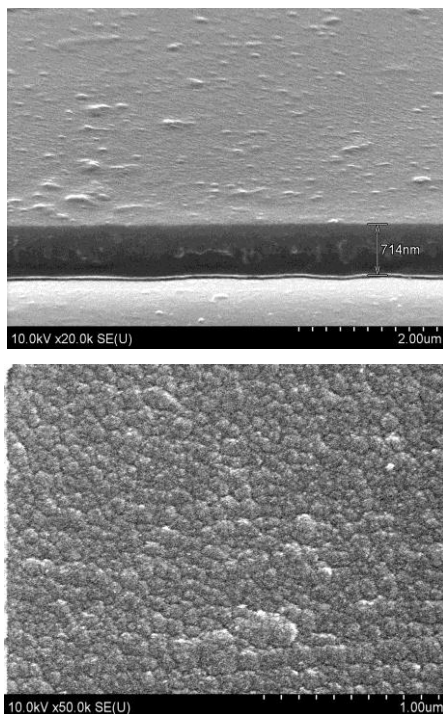


Рис. 2. Изображение микроструктуры синтезированного покрытия, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

Толщина напыленного покрытия составляет 714 нм, покрытие обладает мелкозернистой структурой. Большое количество границ зерен блокирует электронный перенос, покрытие характеризуется высоким значением пробивного электрического сопротивления и является диэлектрическим. Это позволяет использовать подобного рода покрытия в качестве диэлектрического слоя в микроэлектронике.

### Заключение

В работе приведены результаты исследований покрытий пиролитического углерода, легированного бором. Данные покрытия перспективны в качестве упрочняющих антифрикционных покрытий, а также могут найти применение в микроэлектронике. Показано, что в процессе магнетронного напыления образуется сплошное покрытие легированного бором пиролитического углерода с микрокристаллической структурой. Элементный состав покрытия повторяет стехиометрический состав мишени.

### Библиографические ссылки

1. Демиденко М.И., Адамчук Д.В., Русанов А.П., Сироткин С.В., Иванько Л.В., Максименко С.А. Легированный бором пиролитический углерод: материал для биомедицинского и инженерно-технического применения. *Доклады Национальной академии наук Беларуси* 2023; 67(3): 250-256.