

А. О. Козак<sup>1,\*</sup>, В. І. Іващенко<sup>1,\*\*</sup>, П. Л. Скринський<sup>1</sup>,  
В. Б. Муратов<sup>1</sup>, В. В. Тетьоркін<sup>2</sup>, А. Сукач<sup>2</sup>,  
О. К. Синельниченко<sup>1</sup>, О. І. Оліфан<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича,  
НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова,  
НАН України, м. Київ, Україна

\*andri.kozak@gmail.com

\*\*ivashchenko@icnanotox.org

## Структура та властивості покриттів із системи Al–B–Si–C, отриманих магнетронним розпиленням

Проведено дослідження структурних, механічних і електрофізичних властивостей Al–B-, Al–B–C- і Al–B–Si–C-покриттів, отриманих дуальним магнетронним розпиленням мішені з AlB<sub>2</sub>, SiC і графіту. Змінним параметром був струм I<sub>АІВ</sub>, прикладений до AlB<sub>2</sub>-мішені. Отримані покриття досліджували за допомогою рентгенівської дифракції, інфрачервоної спектроскопії (FTIR), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) та шляхом аналізу результатів вимірів твердості за Кнупом і вольт-амперних характеристик. Встановлено, що всі осажені покриття є рентгеноаморфними. Дані FTIR і XPS показують, що у всіх покриттях присутні B–B-, Al–B-, B–O- і Al–O-зв'язки. При дуальному розпиленні мішень із AlB<sub>2</sub> і C, AlB<sub>2</sub> і SiC в отриманих покриттях додатково формуються B–C-, Si–C- і C–C-основні зв'язки. Встановлено, що зміцнення покриттів з ростом I<sub>АІВ</sub> відбувається за рахунок збільшення B–B- і Al–B-зв'язків. Вольт-амперні характеристики Al–B- і Al–B–C-покриттів свідчать, що покриття є непорядкованими напівпровідниками, в яких реалізується стрибковий механізм провідності.

**Ключові слова:** Al–B–Si–C-покриття, магнетронне розпилення, твердість, картина хімічних зв'язків, рентгеноструктурний аналіз, вольт-амперні характеристики.

### ВСТУП

Значна увага до бору, а також до багатокомпонентних сполук на основі бору у вигляді тонких плівок та об'ємних матеріалів викликана тим, що бор є широко розповсюдженим елементом, який має високу (~ 2300 °C) температуру плавлення, низьку (2,33 г/см<sup>3</sup>) щільність, високу хімічну, корозійну та абразивну стійкість і може формувати велику кількість сполук та комплексних структур з унікальними фізико-хімічними властивостями [1, 2]. Зокрема, кристалічний бор і більшість борвмісних сполук, як правило, мають надвисоку твердість *H* завдяки формуванню блоків з дванадцяти атомів бору в ікосаедр (ісо-B<sub>12</sub>) [3, 4]. Дані матеріали також характеризуються надзвичайно високими термічною стабільністю і температурою плавлення та низькою щільністю і можуть використовуватися як напівпровідники з унікальними електронними і термоелектронними властивостями [1].

Через технологічні труднощі при розпиленні та випаровуванні бору важко отримати високоякісні покриття і плівки з бору, тому їх майже не досліджували, а в промисловості використовуються домішкові борвмісні покриття [2, 5], серед яких найбільш розповсюдженим є карбіди, нітриди і оксиди бору. Показано, що впровадження в кристалічну решітку бору атомів вуглецю і кисню посилює взаємозв'язок між  $\text{iso-B}_{12}$ , що, в свою чергу, приводить до підвищення твердості матеріалів з 34 ГПа для  $\alpha\text{-B}$  до 42 і 45 ГПа для карбіду ( $\text{B}_{13}\text{C}_2$ ) і субоксиду бору ( $\text{B}_6\text{O}$ ) відповідно [1–4, 6]. Силіциди бору, в свою чергу, є маловивченими і відомі як тверді матеріали з низьким коефіцієнтом термічного розширення і високою хімічною стабільністю, які стійкі до окислення при високих (до 1500 °С) температурах [1, 3, 7, 8].

Завдяки своїй низькій щільності бор і його сполуки часто використовують в якості домішкових елементів до алюмінію, який також має низьку щільність ( $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$ ), хороші оптичні, електричні і хімічні властивості, високу корозійну стійкість, але низьку твердість (для тонких плівок –  $\sim 2$  ГПа) [9]. Підвищення твердості Al-покриттів може бути досягнуто через введення елементів з малим атомним радіусом, таких B, C і N [10]. Додавання бору в алюмінієву матрицю супроводжується формуванням стабільних металборидних  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlB}_{10}$  та  $\text{AlB}_{12}$  кластерів, при цьому твердість аморфних Al-B-покриттів, в яких відсутні кристалічні включення досягає 6 ГПа, а кристалічних об'ємних матеріалів – 28 ГПа [1, 10, 11]. Матеріали системи Al-B, а також сплави і композити на їх основі, такі як Al-B-C і Al-B-Si [7, 12], в об'ємній формі мають високу твердість ( $H_{\text{Al-B-C}} = 34$  ГПа [11]), малу масу, хороші теплопровідні властивості, корозійну та хімічну стійкість і відмінну зносостійкість [13–16], через що ці нові сучасні матеріали інтенсивно досліджують в якості унікальних конструкційних матеріалів для використання в літакобудуванні, аерокосмічній та оборонній промисловості.

Властивості боридних матеріалів можна контролювати нанорозмірними включеннями Al-B, B-C, Al-B-C, B-Si та інших фаз [1]. Зменшення розміру, а також зростання концентрації кристалічних включень до декількох нанометрів, що легко досягається в тонких плівках та багатокомпонентних сплавах, підвищує механічні й трибологічні властивості, а також хімічну стійкість і електропровідність сплавів на основі Al-B [12]. Таким чином, завдяки поєднанню унікальних властивостей покриття на основі Al-B представляють значний інтерес в якості твердих, захисних і зносостійких покриттів на різьбучих інструментах, в приладобудуванні та в мікроелектромеханічних системах. Попри це, роботи, присвячені вивченню бориду алюмінію, переважно, спрямовані на отримання й вивчення об'ємних композитів і сплавів. Авторами знайдено лише одну роботу [10], де проводили дослідження Al-B-покриттів, а експериментальні дослідження властивостей тонких Al-B-C- і Al-B-Si-C-покриттів відсутні.

Метою цієї роботи є заповнення прогалін у вивченні Al-B-, Al-B-C- і Al-B-Si-C-покриттів. Для цього покриття осаджували магнетронним розпиленням  $\text{AlB}_2$ -, C- і SiC-мішеней при різних струмах, прикладених до  $\text{AlB}_2$ -мішені. Було вивчено структурні, механічні та електрофізичні властивості осаджених покриттів.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Al-B-, Al-B-C- і Al-B-Si-C-покриття було отримано магнетронним розпиленням різних комбінацій мішеней із  $\text{AlB}_2$ , графіту і SiC в середовищі аргону. Мішені з  $\text{AlB}_2$  і SiC було виготовлено шляхом гарячого пресування

відповідних порошків. Установку оснащували дуальною магнетронною системою, що дозволяє проводити осадження одразу з двох мішеней. Таким чином, багатокомпонентні покриття Al–B–C і Al–B–Si–C осаджували одночасним розпиленням AlB<sub>2</sub> і C та AlB<sub>2</sub> і SiC мішеней відповідно. Al–B–покриття осаджували при розпиленні лише однієї AlB<sub>2</sub>-мішені. Кут між осями магнетронів, спрямованих до центру підкладки, становив 86°, відстань між мішенями й підкладкотримачем становила 8 см, параметри, що залишалися незмінними під час осадження: швидкість потоку аргону (58 см<sup>3</sup>/хв), робочий тиск в камері (1,3·10<sup>-3</sup> Торр), температура підкладки (400 °C) і напруга зміщення на підкладці (-50 В). Для Al–B–C-покриттів напругу і струм на магнетроні з вуглецевою мішенню було фіксовано на рівні 480 В і 100 мА відповідно, а для Al–B–Si–C-покриттів напруга і струм на SiC мішені становили 380 В і 100 мА відповідно. Основним параметром, який змінювали в кожній серії, був струм на магнетроні з AlB<sub>2</sub>-мішенню. Струм і напругу, прикладені до AlB<sub>2</sub> мішені, для кожної серії представлено в табл. 1.

**Таблиця 1. Струм і напруга, прикладені до AlB<sub>2</sub> мішені, та товщина отриманих покриттів**

Серія	$I_{\text{AlB}_2}$ , мА	$U_{\text{AlB}_2}$ , В	$d$ , мкм
Al–B	100	420	0,46
	150	440	0,47
	200	450	0,5
	250	460	0,63
Al–B–C	100	450	0,54
	150	470	0,6
	200	500	0,66
	250	500	0,75
Al–B–Si–C	100	410	0,55
	150	450	0,61
	200	450	0,66
	250	458	0,75

Осадження плівок проводили на кремнієві пластини (100) товщиною 320 мкм. Для очищення від окисного шару перед осадженням підкладки травили в 10 %-ном розчині плавикової кислоти. Після цього підкладки промивали в деіонізованій воді та сушили в азоті. На завершальному етапі підготовки до осадження підкладки очищали в аргонівій плазмі. Залишковий вакуум в камері перед осадженням становив 10<sup>-6</sup> Торр.

Структуру покриттів досліджено за допомогою рентгенівської дифракції (X-ray diffraction (XRD)) на дифрактометрі ДРОН-3М в CuK $\alpha$ -випромінюванні. Дослідження хімічних зв'язків було проведено за допомогою інфрачервоної спектроскопії (Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)) в інтервалі хвильових чисел 450–4000 см<sup>-1</sup> з роздільною здатністю 4 см<sup>-1</sup> на спектрометрі ФСМ 1202 ТОВ “Інфраспек” та за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) у MgK $\alpha$ -випромінюванні ( $E = 1253,6$  еВ) з використанням приладу UHV-Analysis System ES 2401. Базовий тиск у камері був 10<sup>-8</sup> мбар. Перед вимірами поверхню покриттів очищали в аргоні протягом 5 хв з метою видалення поверхневих забруднень. Енергія затримки дорівнювала 20 еВ. Твердість за

Кнопом (*HK*) осаджених покриттів досліджували за допомогою BUENLER-MICROMET 2103 Microhardness Tester при навантаженні 100 мН. Товщину плівок оцінювали оптичним профілометром Мікрон-альфа.

Дослідження електрофізичних параметрів було проведено за допомогою вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) методом постійного струму в інтервалі температур 77–292 К. З цією метою на поверхню плівок шляхом послідовного випаровування  $\text{Cr}$  і  $\text{Al}$  у вакуумній камері було нанесено плоскі лінійні контакти довжиною 2 мм і товщиною 0,6 мм. Відстань між контактами дорівнювала  $\sim 3,5$  мм. Контакти відпалювали при температурі 400 °С в атмосфері  $\text{H}_2$  протягом 5 хв.

В залежності від комбінації розпилювальних мішеней та струму, прикладеного до  $\text{AlB}_2$ -мішені, товщина отриманих покриттів становила від 0,46 до 0,75 мкм (табл. 1).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На XRD-рентгенограмах (у роботі не представлено) осаджених покриттів не виявлено жодних кристалічних фаз, пов'язаних з матеріалом покриттів. Це вказує на те, що покриття є рентгеноаморфними.

Інфрачервоні спектри пропускання покриттів, отриманих при різних значеннях струму  $I_{\text{AlB}}$  на мішені  $\text{AlB}_2$ , представлено на рис. 1. Результати ідентифікації основних смуг поглинання зведено в табл. 2. На всіх спектрах спостерігали широку смугу поглинання в інтервалі 500–950  $\text{cm}^{-1}$ , котра обумовлена коливаннями кисневих зв'язків  $\text{Al-O}$  і  $\text{B-O}$  в різних структурних модифікаціях, а також  $\text{B-B}$  зв'язків в аморфному борі (а-В) та  $\text{iso-B}_{12}$  (див. табл. 2).

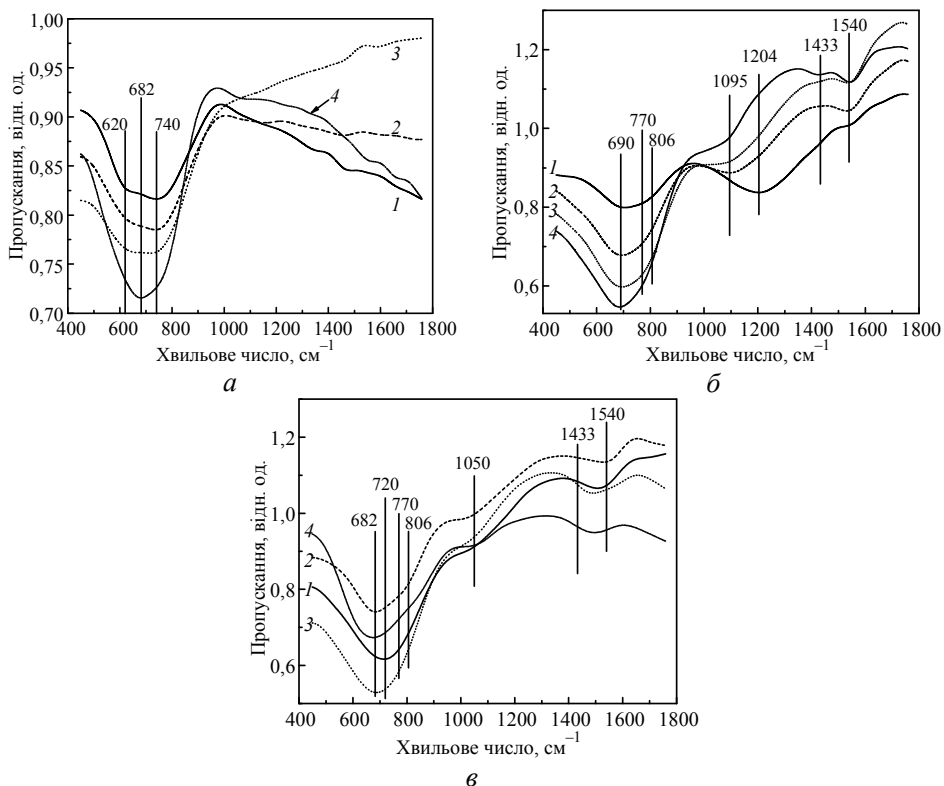


Рис. 1. Інфрачервоні спектри  $\text{Al-B-}$  (а),  $\text{Al-B-C-}$  (б) і  $\text{Al-B-Si-C-}$  (в) покриттів, осаджених при значеннях струму  $I_{\text{AlB}} = 100$  (1), 150 (2), 200 (3), 250 (4) на мішені з  $\text{AlB}_2$ .

**Таблиця 2. Ідентифікація інфрачервоних смуг поглинання за літературними даними**

Положення смуги, $\text{см}^{-1}$	Зв'язок	Посилання
623	Al–O в $\text{AlO}_6$	[17]
667, 774	Al–O в $\text{AlO}_4$	[17]
680, 800	B–B в $\text{ico-B}_{12}$	[18]
650–725	Si–C	[19]
728–762	B–O в $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{B}_2\text{O}_2$ і $\text{BO}_2$	[20]
760–830	B–B в a-B	[21]
770	Al–C	[22]
802	B–C	[23]
1050–1100	Si–O	[19]
1100	B–C	[21]
1200–1400	B–O	[24]
1450–1600	C=C	[25]
1438, 1505	Al–C	[26]

Детальний аналіз цієї смуги поглинання Al–B-покриттів (див. рис. 1, *a*) показує, що спектр пропускання покриття, отриманого при мінімальному  $I_{\text{AlB}}$ , має два максимуми: при  $740 \text{ см}^{-1}$  (основний) та при  $620 \text{ см}^{-1}$ . Максимум при  $740 \text{ см}^{-1}$  є характерним для B–O-зв'язків в  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_2$  і  $\text{BO}_2$  [20]. Даний максимум також може бути обумовлений B–B-зв'язками в кластерах a-B [21], а максимум при  $620 \text{ см}^{-1}$  – Al–O-зв'язкам в  $\text{AlO}_6$ , де атоми Al знаходяться в октаедричній координації, характерній для пористих матеріалів [17]. Ріст  $I_{\text{AlB}}$  супроводжується збільшенням інтенсивності поглинання і зсувом основного максимуму до  $682 \text{ см}^{-1}$ . Дані зміни обумовлено ростом концентрації B–B-зв'язків в  $\text{ico-B}_{12}$  [18] та Al–O в  $\text{AlO}_4$  з тетраедричною координацією атомів Al [17]. Варто зазначити, що  $\text{AlO}_6$  і  $\text{AlO}_4$  є основними структурними групами в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [17]. Тетраедрична координація атомів Al є домінуючою в аморфних Al-вмісних фазах [27]. Припускаємо, що зменшення максимуму при  $620 \text{ см}^{-1}$  з ростом  $I_{\text{AlB}}$  викликано зменшенням пористості покриттів та їх ущільненням [28, 29].

Для Al–B–C-покриттів на FTIR-спектрах спостерігали широкі смуги поглинання в інтервалах хвильових чисел  $500\text{--}950$  і  $950\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ . Зі збільшенням  $I_{\text{AlB}}$  інтенсивність поглинання першої смуги збільшується, а положення її максимуму ( $\sim 690 \text{ см}^{-1}$ ) залишається незмінним, тоді як інтенсивності другої смуги послаблюється, а її максимум зміщується з  $1204$  до  $1095 \text{ см}^{-1}$ . Зазначимо, що в першу широку смугу, окрім Al–O-, B–O- і B–B-зв'язків, можуть робити внесок також Al–C- і B–C-зв'язки [22, 23]. Оскільки концентрація Al–O-, B–O- і B–C-зв'язків зменшується (що чітко видно з подальших XPS-досліджень) ріст інтенсивності першої смуги зумовлено утворенням нових B–B- і Al–C-зв'язків. Послаблення інтенсивності поглинання другої смуги свідчить про зменшення концентрації B–C- і B–O-зв'язків [21, 20, 24].

На інфрачервоних спектрах Al–B–Si–C-покриттів зі збільшенням  $I_{\text{AlB}}$  спостерігали зміщення центру широкої смуги поглинання з  $720$  до  $682 \text{ см}^{-1}$ , що вказує на збільшення концентрації B–B- і Al–O-зв'язків і зменшення концентрації Si–C-зв'язків [17–19]. Для покриттів, отриманих при  $I_{\text{AlB}} > 150 \text{ мА}$ , добре видно перегин поблизу  $806 \text{ см}^{-1}$ , що свідчить про збільшення B–C-

зв'язків [23]. Окрім цього, для даних покриттів помітне посилення поглинання при  $1050\text{ см}^{-1}$ , обумовленого Si–O-зв'язками [19].

Для Al–B–C- і Al–B–Si–C-покриттів спостерігається поглинання біля  $1433$  і  $1540\text{ см}^{-1}$ , що може бути обумовлено C=C- та/або Al–C-зв'язкам [25, 26]. Зі збільшенням  $I_{\text{AlB}}$  в Al–B–C-покриттях спостерігається посилення обох смуг, тоді як для Al–B–Si–C-покриттів вони перекриваються між собою і зменшуються. Враховуючи результати XPS-досліджень, що представлено нижче, які показують збільшення кількості Al–C-зв'язків в Al–B–C та зменшення їх Al–B–Si–C-покриття, а також попередні результати авторів [25, 30], які показують, що C=C-зв'язки слабо проявляються на FTIR-спектрах даних покриттів, можна припустити, що ці смуги в основному спричинено Al–C-зв'язками.

Для більш детального дослідження хімічних зв'язків в отриманих покриттях було проведено дослідження рентгенівських фотоелектронних Al2p-, B1s-, O1s-, C1s- і Si2p-спектрів. XPS-спектри основних рівнів покриттів, осаджених при мінімальному й максимальному струмах на мішені з  $\text{AlB}_2$ , показано на рис. 2. Оцінено елементний склад покриттів, враховуючи інтенсивності XPS-спектрів. Вміст Al, B, C, Si і O в покриттях представлено в табл. 3. Дані FTIR-і XPS-вимірів указують на присутність кисню в покриттях, що, очевидно, пов'язано з наявністю залишкового кисню на стінках реакційної камери, оскільки окислення алюмінію та бору під час формування плівки є більш термодинамічно вигідним в порівнянні з утворенням повністю сформованих ікосаедрів бору [31]. Окрім цього, враховуючи високу здатність алюмінію і бору до окислення, кисень в покриттях міг з'явитися під час зберігання на повітрі. Таку високу здатність до окислення борвмісних покриттів було виявлено також в [32] на прикладі B–C–N-покриттів, вміст кисню в яких сягав 60 %.

**Таблиця 3. Елементний склад плівок, оцінений за допомогою XPS-вимірювань**

Покриття	$I_{\text{AlB}}$ , mA	Al, % (ат.)	B, % (ат.)	C, % (ат.)	Si, % (ат.)	O, % (ат.)
Al–B	100	28,7	31,5	–	–	39,8
Al–B	250	27,0	34,2	–	–	38,8
Al–B–C	100	21,4	22,7	22,4	–	33,5
Al–B–C	250	24,5	30,7	21,8	–	23,0
Al–B–Si–C	100	14,3	22,6	26,4	13	23,7
Al–B–Si–C	250	17,3	22,9	14,8	8,4	36,6

Для Al–B-покриття, отриманого при  $I_{\text{AlB}} = 100$  mA, максимум Al2p спектру з енергією зв'язку (EЗ) біля 76,1 eV відповідає проміжному значенню між октаедричним і тетраедричним  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 76,81 і 75,5–75,93 eV [28, 33] відповідно. Збільшення  $I_{\text{AlB}}$  спричиняє зменшення інтенсивності фотоелектронного піку й зміщення його в положення 75,6 eV, характерне для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з тетраедричною структурою, що добре узгоджується з FTIR-дослідженнями.

B1s фотоелектронний спектр має складну асиметричну форму з широким максимумом при 188–189 eV, де переважають Al–B- [30] і B–B- [18] зв'язки і добре вираженим високоенергетичним плечем, де зосереджені B–O-зв'язки [34, 35]. Для покриттів, отриманих при максимальному  $I_{\text{AlB}}$ , спостерігається поява додаткового максимуму при 193,5 eV, зумовленого B–O-зв'язками в  $\text{B}_2\text{O}_3$  [35], і звуження основного фотоелектронного піку зі зміщенням його максимуму в положення 188,1 eV, яке характерне для елементарного бору і боридів, які мають в своєму складі ісо- $\text{B}_{12}$  [18, 31]. Розклад даного фотоелек-



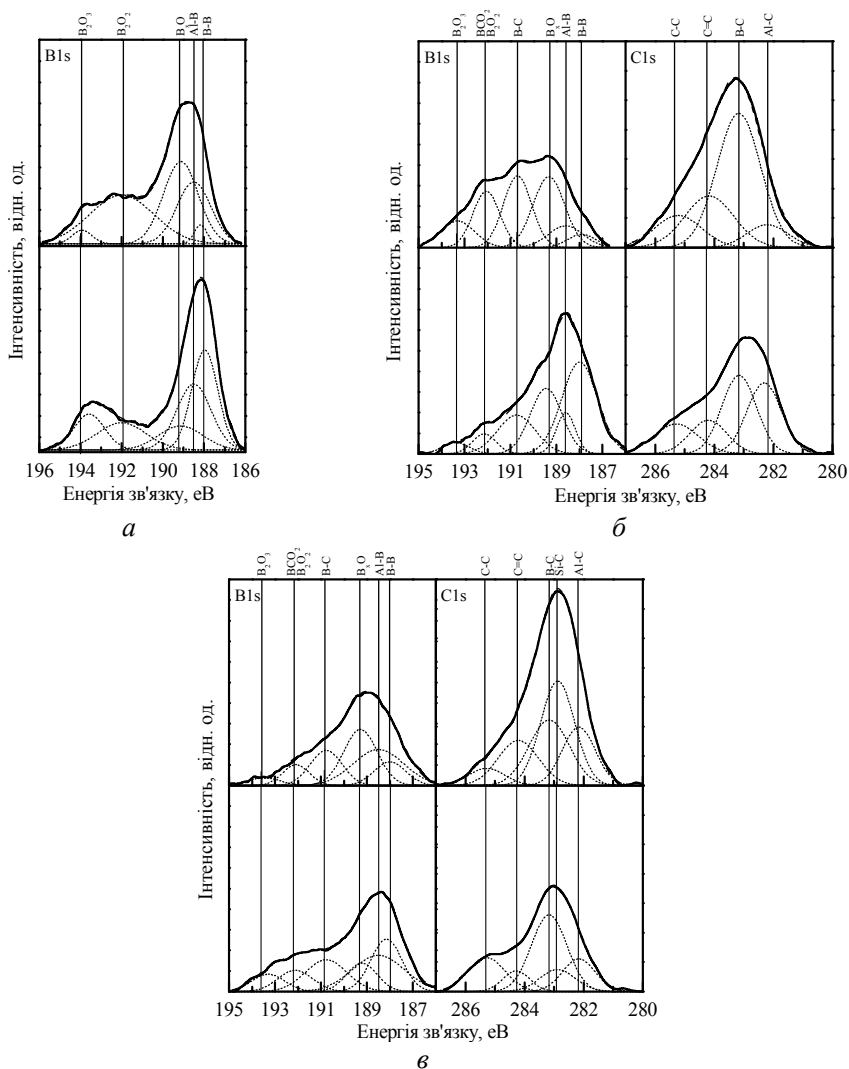


Рис. 3. Розклад на гаусіани B1s- і C1s-спектрів Al-B- (а), Al-B-C- (б) і Al-B-Si-C- (в) покриттів, осаджених при  $I_{\text{АІВ}} = 100$  мА (зверху) і  $I_{\text{АІВ}} = 250$  мА (знизу).

Зменшення концентрації В–О-зв'язків в  $\text{B}_2\text{O}_2$  з ростом  $I_{\text{АІВ}}$  також впливає з O1s-спектру. При цьому, зміни, які спостерігаються на Al2р-спектрі вказують на зменшення концентрації Al–O-зв'язків, але на O1s-спектрі чітко видно зменшення лише В–О. Це викликано тим, що фотоелектронні спектри металевих елементів є більш чутливими до структурної модифікації матеріалу на відміну від фотоелектронного спектру кисню. Таким чином, враховуючи результати розкладу B1s-спектру, ріст  $I_{\text{АІВ}}$  зумовлює зменшення концентрації В–О-зв'язків в  $\text{B}_2\text{O}_2$  при 533 eV [35] і ріст концентрації зв'язків В–О при 534,3 і 532,6 eV, котрі характерні для  $\text{B}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відповідно [35, 36].

У випадку Al–B–C-покриттів, інтенсивність Al2р- і O1s-спектрів зменшується з ростом  $I_{\text{АІВ}}$ , а їх максимуми зсуюються з 75,4 до 74,7 eV і з 532,5 до 532,6 eV відповідно. Для Al–B–Si–C-покриттів, інтенсивність обох спектрів збільшується, а їх максимуми зміщуються з 74,6 до 75,4 eV і з 532,8 до 532,4 eV. В B1s-пік, центрований при 74,6–74,7 eV, можуть робити внесок як



Al–В- (75,01 eВ), так і Al–С- (73,9–74,1 eВ) зв'язки [30, 37]. Максимуми при 75,4 eВ (Al2р) і 532,5–532,8 eВ (O1s) обумовлено Al–О-зв'язками [36]. Таким чином, враховуючи подальший розклад С1s-спектрів, зі збільшенням  $I_{\text{AlB}}$  для Al–В–С-покриттів відбувається зменшення концентрації Al–О-зв'язків і збільшення концентрації Al–С-зв'язків, а для Al–В–Si–С-покриттів, навпаки, Al–О-зв'язки посилюються, а Al–С – слабшають.

Фотоелектронні В1s- і С1s-спектри Al–В–С- і Al–В–Si–С-покриттів мають складу форму, тому для їх аналізу було проведено розклад на гаусіанові компоненти (див. рис. 3). В1s-спектри в обох випадках відображено у вигляді шести компонентів, які пов'язані з В–О-зв'язками при 193,4, 192,1 і 189,2 eВ, В–В-зв'язками при 188 eВ, та Al–В і В–С-зв'язками при 188,5 і 190,7 eВ [30] відповідно. Компонент при 192,1 eВ може бути також пов'язаний з потрійними В–С–О-зв'язками в  $\text{BCO}_2$  [38, 39]. Максимум В1s-спектру Al–В–Si–С-покриття, отриманого при максимальному  $I_{\text{AlB}}$ , знаходиться при 188,4 eВ, що також відповідає В–Si-зв'язкам [40]. В свою чергу, С1s-фотоелектронний пік Al–В–С- і Al–В–Si–С-покриттів представлено у вигляді чотирьох і п'яти компонентів відповідно. Для Al–В–С-покриттів компоненти розкладу, які відповідають С–С-, С=C-, В–С-, Al–С-зв'язкам, центровані при 285,35, 284,2, 283,1, 282,2 eВ [37, 39, 41] відповідно. Ці ж самі компоненти, а також додатковий Si–С-компонент [19] при 282,8 eВ, який зменшується зі збільшенням  $I_{\text{AlB}}$ , спостерігали на С1s-спектрах Al–В–Si–С-покриттів.

Аналіз розкладених С1s- і В1s-спектрів чітко вказує, що при збільшенні  $I_{\text{AlB}}$ , концентрація В–С-зв'язків у Al–В–С-покриттях зменшується, а у Al–В–Si–С-покриттях незначно збільшується. Для всіх покриттів спостерігається незначне збільшення концентрації Al–В-зв'язків з ростом  $I_{\text{AlB}}$ . Розклад В1s-спектру демонструє зменшення концентрації Al–В-зв'язків в Al–В–С-покриттях, в порівнянні з Al–В-покриттями. Це викликано тим, що в Al–В–С-покриттях з'являються нові зв'язки Al–С і В–С, що призводить до зменшення концентрації Al–В-зв'язків. Для Al–В–Si–С-покриттів, як видно з Si2р- та С1s-спектрів, значна частина вуглецю взаємодіє з кремнієм, через що в даних покриттях відбувається збільшення Al–В-зв'язків в порівнянні з Al–В–С-покриттями.

Пік на Si2р-спектрах Al–В–Si–С-покриттів при 100,5 eВ чітко вказує на формування Si–С-зв'язків [19], концентрація яких з ростом  $I_{\text{AlB}}$  зменшується. Широке плече в високоенергетичній області Si2р-спектру покриттів, отриманих при максимальних  $I_{\text{AlB}}$ , свідчить про утворення Si–О-зв'язків (102,4 eВ) і Si–В-зв'язків (102,8 eВ) [19, 40]. Інтенсивність O1s-піку при 532,4 eВ зростає з ростом  $I_{\text{AlB}}$  (див. рис. 2, в), що свідчить про збільшення числа Si–О-зв'язків [19].

Автори провели дослідження твердості за Кнупом осаджених покриттів залежно від  $I_{\text{AlB}}$  (рис. 4). Видно, що твердість Al–В- та Al–В–С-покриттів з ростом  $I_{\text{AlB}}$  поступово збільшується з 14,6 до 18,9 ГПа і з 15,6 до 18,5 ГПа відповідно. У випадку Al–В–Si–С-покриттів залежність  $HK$  від  $I_{\text{AlB}}$  є екстремальною, з мінімумом при  $I_{\text{AlB}} = 200$  мА.

Припускаємо, що твердість осаджених покриттів насамперед визначається конфігурацією В–В-зв'язків: чим ближча вона до такої, як в ісо- $\text{V}_{12}$ -структурі, тим міцнішим має бути покриття. З іншого боку, кисневі Al–О- та В–О-зв'язки перешкоджають формуванню ісо- $\text{V}_{12}$  конфігурацій [30]. Тож зменшення кисневих зв'язків і збільшення В–В-зв'язків (див. рис. 2) з ростом  $I_{\text{AlB}}$  може сприяти утворенню субнанометрових ісо- $\text{V}_{12}$ , а отже, підвищенню твердості покриттів. Зміцнення покриттів може відбуватися також завдяки зміц-

ненню Al–B-взаємодії (див. рис. 2). При малих потужностях розряду на мішені із  $AlB_2$  вміст бору в покриттях мінімальний (табл. 3). Тому твердість Al–B–C- і Al–B–Si–C-покриттів при малих значеннях  $I_{AlB}$  визначатимуть в основному B–C- і Si–C-зв'язки. Зі збільшенням  $I_{AlB}$  відбувається незначне зменшення концентрації B–C-зв'язків і збільшення концентрації Al–C-зв'язків, які характерні для менш твердих матеріалів ( $H = 7$  ГПа для  $\alpha$ -AlC покриттів [22]). Унаслідок твердість Al–B-покриттів мінімальна при низьких  $I_{AlB}$  і максимальна при високих струмах на мішені з  $AlB_2$  в порівнянні з твердістю Al–B–C- і Al–B–Si–C-покриттів (див. рис. 4). Ріст вмісту кисню в Al–B–Si–C-покриттях при збільшенні  $I_{AlB}$  перешкоджає їх зміцненню порівняно з покриттями інших серій (див. табл. 2, рис. 2).

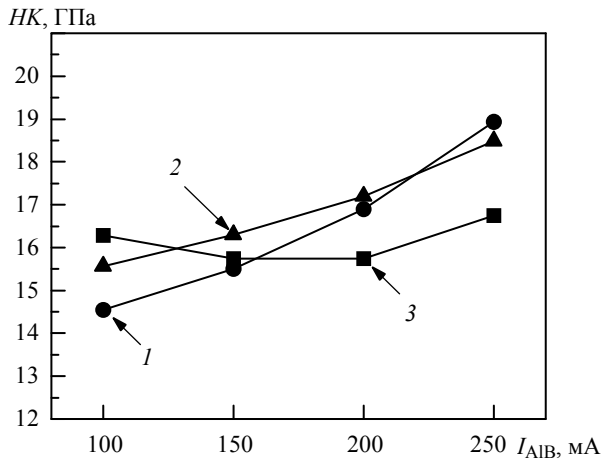


Рис. 4. Твердість за Кнупом осаджених покриттів (Al–B (1), Al–B–C (2), Al–B–Si–C (3)) як функція струму на мішені з  $AlB_2$ .

З метою вивчення напівпровідникових властивостей проведено дослідження ВАХ Al–B- і Al–B–C-покриттів. Al–B–Si–C-покриття не досліджували, оскільки відомо, що матеріали на основі SiC є широкозонними напівпровідниками [25]. Експериментальні дані дослідження ВАХ представлено на рис. 5–7. Встановлено, що їх вимірювання не залежать від полярності прикладеного зміщення. Цей факт свідчить про омичну природу нанесених контактів. В зв'язку з тим, що ВАХ для Al–B- та Al–B–C-покриттів мають степеневий характер ( $I \sim U^m$ ), їх було побудовано в логарифмічному масштабі (рис. 5 а, б).

Як видно на рис. 5, а, для Al–B-покриття струм лінійно залежить від прикладеної напруги зміщення при  $|U| \leq 0,1$  В, тоді як при більш високих напругах зміщення ( $|U| > 0,1$  В) спостерігається квадратична ( $m = 2$ ) і надлінійна ( $m = 1,3$ ) ВАХ при температурах 77 та 292 К відповідно. Для Al–B–C-покриття відповідні значення показника степені  $m$  склали 2,9 та 1,6. Отримані дані можуть бути пояснені в рамках теорії струмів, обмежених областю просторового заряду [42]. Більше того, можна припустити, що зниження показника  $m$  при кімнатній температурі пов'язане з нерівномірним розподілом пасток в енергетичній щільності.

На рис. 6 і 7 показано температурні залежності темного струму, виміряні при різних напругах зміщення. Для уточнення механізму переносу експериментальні результати представлено в різних координатах. Як видно, найкраща лінеаризація експериментальних результатів відбувається в координатах Мотта (див. рис. 7, а, б). Цей факт вказує на стрибковий механізм провід-

ності у покриттях, що досліджували. В аморфних напівпровідниках цей механізм зазвичай пов'язаний з хвостовими станами в енергетичній щілині [43].

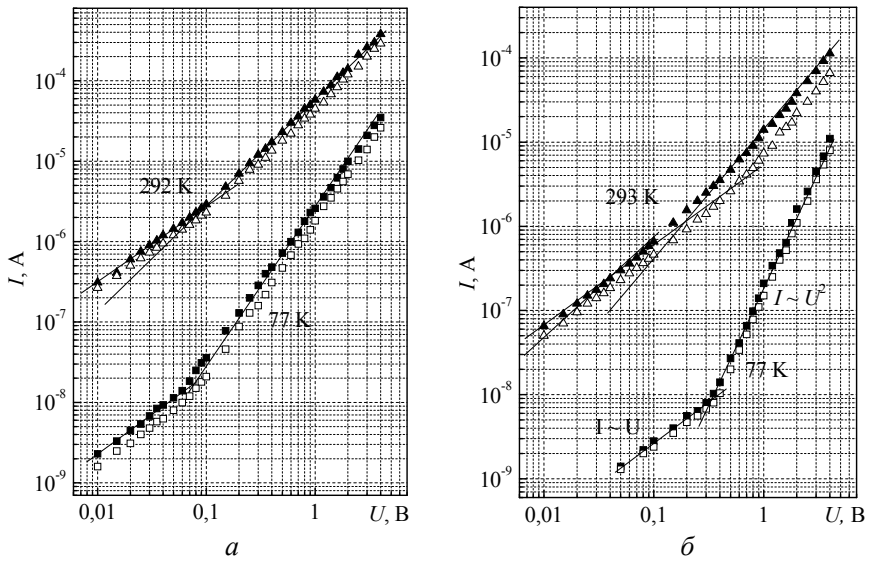


Рис. 5. Струм як функція напруги для Al-B- (а) і Al-B-C- (б) покриттів.

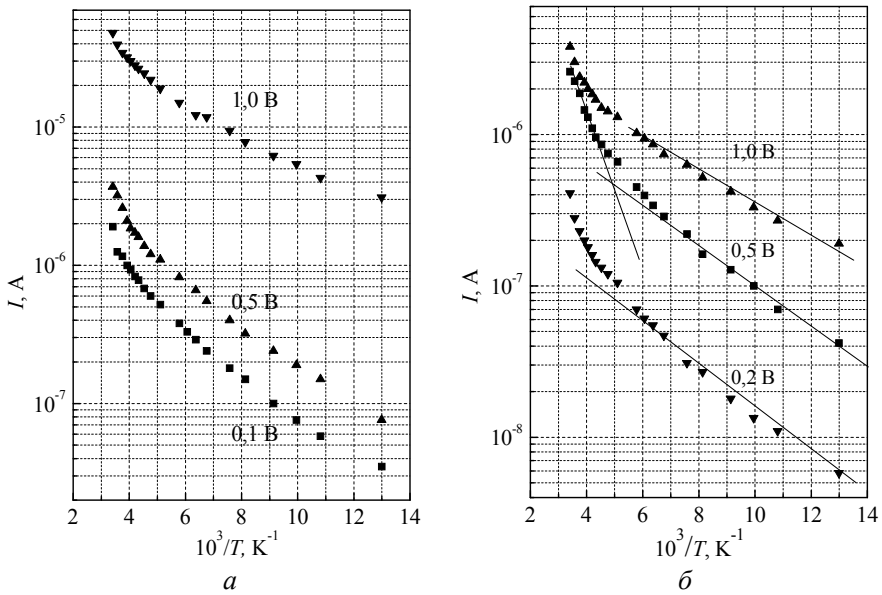


Рис. 6. Температурні залежності темного струму, виміряні при різних напругах зміщення (0,1, 0,2, 0,5 і 1,0 В) для Al-B- (а) і Al-B-C- (б) покриттів.

Температурну залежність темного струму (електропровідності) аналітично можна виразити як

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{A}{T^{1/4}}\right),$$

де  $I_0$  – темновий струм при  $T = 0$ ;  $A$  – характерна температура, її значення дорівнювало 36,5 і 37,4  $\text{K}^{1/4}$  для Al-B- і Al-B-C-покриттів відповідно.

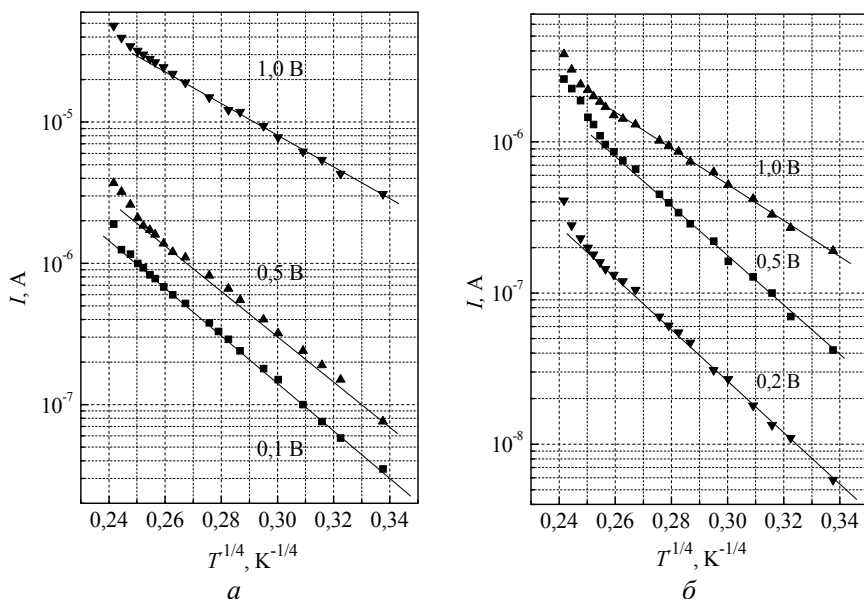


Рис. 7. Температурні залежності темного струму ( $I$ ), виміряні при різних напругах зміщення (0,1, 0,2, 0,5 і 1,0 В) Al-B (а) і Al-B-C (б) покриттів; температура в координатах Мотта.

Для Al-B-покриттів було оцінено значення питомого опору, які склали 25,5 і 1,2 Ом·см при 77 і 292 К відповідно.

## ВИСНОВКИ

Al-B-, Al-B-C- та Al-B-Si-C-покриття було осаджено магнетронним розпиленням мішень із  $AlB_2$ , графіту і SiC при різних значеннях струму на мішені із  $AlB_2$ . Рентгеноструктурний аналіз показує, що всі отримані покриття є рентгеноаморфними. Проведено дослідження хімічного зв'язку в покриттях. FTIR і XPS спектри покриттів показують, що основними зв'язками в Al-B покриттях є B-B, B-O, Al-B Al-O. При дуальному розпиленні мішень із  $AlB_2$  і C,  $AlB_2$  і SiC-в покриттях додатково формуються B-C, Si-C і C-C основні зв'язки відповідно. Збільшення  $I_{AlB}$  приводить до зростання концентрації B-B- і Al-B-зв'язків у всіх покриттях, що сприяє підвищенню твердості покриттів. Для Al-B-C- і Al-B-Si-C-покриттів зі збільшенням  $I_{AlB}$  відбувається незначне зменшення концентрації B-C-зв'язків і збільшенням концентрації Al-C зв'язків, які характерні менш твердим матеріалам. В результаті твердість Al-B-покриттів в порівнянні з твердістю Al-B-C- і Al-B-Si-C-покриттів мінімальна при низьких  $I_{AlB}$  і максимальна при високих струмах на мішені із  $AlB_2$  (див. рис. 4). Дослідження вольт-амперних характеристик Al-B-, Al-B-C-покриттів при різних температурах показало, що покриття є неупорядкованими напівпровідниками, в яких реалізується стрибковий механізм провідності.

A. O. Kozak<sup>1</sup>, V. I. Ivashchenko<sup>1</sup>, P. L. Scrynsky<sup>1</sup>,  
V. B. Muratov<sup>1</sup>, V. V. Tetyorkin<sup>2</sup>, A. V. Sukach<sup>2</sup>,  
O. K. Sinelnichenko<sup>1</sup>, O. I. Olifan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Frantsevich Institut for Problems of Material Sciences,  
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
Structure and properties of the coatings of the Al–B–Si–C  
system deposited by magnetron sputtering

*The structural, mechanical, and electrophysical properties of Al–B, Al–B–C, and Al–B–SiC coatings obtained by dual magnetron sputtering of AlB<sub>2</sub>, SiC, and graphite targets were investigated in this work. The current applied to the AlB<sub>2</sub> target ( $I_{AlB}$ ) was the main variable depositions parameter. Deposited coatings were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), by analyzing of the hardness by Knoop hardness test measurements and measuring the current-voltage characteristic. It is established that all the deposited coatings are X-ray amorphous. FTIR and XPS results show that the main bonds in all deposited coatings are presented by B–B, Al–B, B–O, and Al–O interactions. Dual sputtering of AlB<sub>2</sub> and C, AlB<sub>2</sub> and SiC targets is resulting in the formation of additional B–C, SiC, and C–C main bonds in deposited coatings. It was found that strengthening of the coating with an increase in  $I_{AlB}$  occurs due to an increase in B–B and Al–B bonds. The current – voltage characteristics of Al–B and Al–B–C coatings indicate that the coatings are disordered semiconductors in which the hopping conduction mechanism is realized.*

**Keywords:** Al–B–Si–C coatings, magnetron sputtering, hardness, chemical bonds, XRD, current-voltage characteristics.

1. Albert B., Hillebrecht H. Boron: Elementary challenge for experimenters and theoreticians. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. P. 8640–8668.
2. Klepper C.C., Hazelton R.C., Yadlowsky E.J., Carlson E.P., Keitz M.D. Amorphous boron coatings produced with vacuum arc deposition technology. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2002. Vol. 20. P. 725–732.
3. Gao F., Hou L., He Y. Origin of superhardness in icosahedral B<sub>12</sub> materials. *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. P. 13069–13073.
4. Ivashchenko V.I., Turchi P.E. A., Veprek S., Shevchenko V.I., Leszczynski J., Gorb L., Hill F. First-principles study of crystalline and amorphous AlMgB<sub>14</sub>-based materials. *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 119. P. 205105–13.
5. Dellasega D., Russo V., Pezzoli A., Conti C., Lecis N., Besozzi E., Beghi M., Bottani C.E., Passon M. Boron films produced by high energy Pulsed Laser Deposition. *Mater. Design.* 2017. Vol. 134. P. 35–43.
6. He D., Zhao Y., Daemen L., Qian J., Shen T.D., Zerda T.W. Boron suboxide: As hard as cubic boron nitride. *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81. P. 643–645.
7. Aselage T.L. The coexistence of silicon borides with boron-saturated silicon: Metastability of SiB<sub>3</sub>. *J. Mater. Res.* 1998. Vol. 13, no. 7. P. 1786–1794.
8. Thevenot F. Boron carbide—A comprehensive review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 6. P. 205–225.
9. Singh M.M., Vijaya G., Krupashankara M.S., Sridhara B.K., Shridhar T.N. Deposition and characterization of aluminium thin film coatings using DC magnetron sputtering process. *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5. P. 2696–2704.
10. Shang H., Ma B., Shi K., Li R., Li G. The strengthening effect of boron interstitial supersaturated solid solution on aluminum films. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 192. P. 104–106.
11. Prikhna T.A., Kisly P.S. Aluminium borides and carboborides. *AIP Conf. Proc.* 1991. Vol. 231. P. 590–593.
12. Ramnath B.V., Elanchezhian C., Jaivignesh M., Rajesh S., Parswajinan C., Siddique A., Ghias A. Evaluation of mechanical properties of aluminium alloy–alumina–boron carbide metal matrix composites. *Mater. Design.* 2014. Vol. 58. P. 332–338.
13. Murakami T., Inui H. Friction and wear properties of  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub>- and SiB<sub>6</sub>-based ceramics in water. *Tribology Int.* 2014. Vol. 74. P. 38–45.
14. Han Y., Gallant D., Chen X.-G. Investigation on corrosion behavior of the Al–B<sub>4</sub>C metal matrix composite in a mildly oxidizing aqueous environment. *Corrosion.* 2011. Vol. 67, no. 11. P. 115005–11.
15. Chen C., Feng X., Shen Y. Synthesis of Al–B<sub>4</sub>C composite coating on Ti–6Al–4V alloy substrate by mechanical alloying method. *Surface Coat. Technol.* 2017. Vol. 321. P. 8–18.
16. Wang X.J., Mori T., Kuzmich-Ianchuk I., Michiue Y., Yubuta K., Shishido T., Grin Y., Okada S., Cahill D.G. Thermal conductivity of layered borides: The effect of building de-

- fects on the thermal conductivity of TmAlB<sub>4</sub> and the anisotropic thermal conductivity of AlB<sub>2</sub>. *APL Materials*. 2014. Vol. 2. P. 046113.
17. Hsu C.-H., Huang C.-W., Lai J.-M., Chou Y.-C., Cho Y.-S., Zhangb S., Lien S.-Y., Zhang X.-Y., Zhu W.-Z. Effect of oxygen annealing on spatial atomic layer deposited aluminum oxide/silicon interface and on passivated emitter and rear contact solar cell performance. *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 660. P. 920–925.
  18. Mizushima I., Watanabe M., Murakoshi A., Hotta M., Kashiwagi M., Yoshiki M. Hole generation by icosahedral B<sub>12</sub> in highdose boron asimplanted silicon. *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 63. P. 373–375.
  19. Besling W.F. A., Goossens A., Meester B., Schoonman J. Laser-induced chemical vapor deposition of nanostructured silicon carbonitride thin film. *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83. P. 544–553.
  20. Sommer A., White D., Linevsky M.J., Mann D.E. Infrared absorption spectra of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and BO<sub>2</sub> in solid argon matrices. *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 38. P. 87–97.
  21. Ghosh D., Subhash G., Lee C.H., Yap Y. K. Strain-induced formation of carbon and boron clusters in boron carbide during dynamic indentation. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91, art. 061910.
  22. Yate L., Caicedo, Macias A., Espinoza-Beltrán F.J., Zambrano G., Muñoz-Saldaña J., Prieto P. Composition and mechanical properties of AlC, AlN and AlCN thin films obtained by r.f. magnetron sputtering. *Surface Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 1904–1907.
  23. Haddadi S.A., Mahdavian-Ahadi M., Abbasi F. Effect of nanosilica and boron carbide on adhesion strength of high temperature adhesive based on phenolic resin for graphite bonding. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, no. 29. P. 11747–11754.
  24. Aytimur A., Kocyiğit S., Uslu İ., Durmuşoğlu Ş., Akdemir A. Synthesis and characterization of boron-doped bismuth oxide-erbium oxide fiber derived nanocomposite precursor. *J. Compos. Mater.* 2013. Vol. 48, no. 19. P. 2317–2324.
  25. Kozak A.O., Porada O.K., Ivashchenko V.I., Ivashchenko L.A., Scrynsky P.L., Tomila T.V., Manzhara V.S. Comparative investigation of Si–C–N Films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition and magnetron sputtering. *Appl. Surface Sci.* 2017. Vol. 425. P. 646–653.
  26. Omoike A.I., Vanloon G.W. Removal of phosphorus and organic matter removal by alum during wastewater treatment. *Wat. Res.* 1999. Vol. 33, no. 17. P. 3617–3627.
  27. Zagrajczuk B., Dziadek M., Olejniczak Z., Sulikowski B., Cholewa-Kowalska K., Laczka M. Structural investigation of gel-derived materials from the SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *J. Molecular Structure*. 2018. Vol. 1167. P. 23–32.
  28. Mulligan A., Dhanak V., Kadodwala M.A High-resolution photoemission study of nanoscale aluminum oxide films on NiAl(110). *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 8312–8318.
  29. Samain L., Jaworski A., Edén M., Ladd D.M., Seo D.-K., Javier G.-G. F., Häussermann U. Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 217. P. 1–8.
  30. Ivashchenko V.I., Dub S.N., Scrynsky P.L., Kozak A.O., Gorb L., Hill F., Leszczynski J. Characterization of Al-Mg-B-C films based on experimental and first-principles investigations. *Surface Coat. Technol.* 2017. Vol. 309. P. 164–171.
  31. Xu T.T., Zheng J.-G., Wu N., Nicholls A.W., Roth J. R., Dikin D.A., Ruoff R.S. Crystalline boron. Nanoribbons: synthesis characterization. *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, 5. P. 963–968.
  32. Ong C.-W., Chan K.-F., Zhao X.-A., Choy C.-L. Physical properties of room temperature deposited B–C–N–O films prepared by dual-ion-beam deposition. *Surface Coat. Technol.* 1999. Vol. 115. P. 145–152.
  33. Baitalik S., Molla A.R., Kayal N. Non-isothermal oxide bond phase formation kinetics of SiC powder coated with yttrium aluminum garnet (YAG) sol. *J. Alloys Compounds*. 2018. Vol. 767. P. 302–314.
  34. Zheng B., Liu T., Gao D., Zhu Q., Li S., Luo G. Gao X. Preparation and properties of a novel covalently bonded energetic boron powder and its composite. *RSC Adv.* 2018. Vol. 8. P. 11478–11488.
  35. Wang Y., Trenary M. Surface chemistry of boron oxidation. 2. The reactions of B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with boron films grown on Ta(110). *Chem. Mater.* 1993. Vol. 5. P. 199–205.
  36. Cimalla V., Baeumler M., Kirstel L., Prescher M., Christian B., Passow T., Benkhelifa F., Bernhardt F., Eichapfel G., Himmerlich M., Krischok S., Pezoldt J. Densification of thin aluminum oxide films by thermal treatments. *Mater. Sci. Applicat.* 2014. Vol. 5. P. 628–638.
  37. Hinnen C., Imbert D., Siffre J.M., Marcus P. An in situ XPS study of sputter-deposited aluminium thin films on graphite. *Appl. Surface Sci.* 1994. Vol. 78. P. 219–231.

38. Tian Z., Xu C., Li J., Zhu G., Wua J., Shi Z., Wang Y. A facile preparation route for highly conductive borate cross-linked reduced graphene oxide paper. *New J. Chem.* 2015. Vol. 39. P. 6907–6913.
39. Jacobsohn L.G., Schulze R.K., Maia da Costa M.E.H., Nastasi M. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of boron carbide films deposited by sputtering. *Surface Sci.* 2004. Vol. 572. P. 418–424.
40. Chen L., Goto T., Hirai T., Amano T. State of boron in chemical vapour-deposited SiC–B composite powders. *J. Mater. Sci. Lett.* 1990. Vol. 9. P. 997–999.
41. Tan M., Zhu J., Han J., Gao W., Niu L., Lu J. Chemical analysis and vibrational properties of boronated tetrahedral amorphous carbon films. *Diamond Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. P. 1739–1745.
42. Kao K.C., Hwang W. *Electrical transport in solids*. Oxford: Pergamon Press, 1981. 663 p.
43. *Amorphous semiconductors. Topics in applied physics* / ed. M.H. Brodsky. Springer, 1986, Vol. 36. 337 p.

Надійшла до редакції 31.10.19

Після доопрацювання 28.12.19

Прийнята до опублікування 28.12.19