



Получено: 15.06.2022 г. | Принято: 22.06.2022 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.5.290.299>

Научная статья

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАРБИДА БОРА, ОБОГАЩЕННОГО ИЗОТОПОМ $^{10}\text{B}$ , ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.Г. Колесников<sup>1</sup>, зав. лаб., ORCID: 0000-0001-9916-0108 / [torgcentr2004@mail.ru](mailto:torgcentr2004@mail.ru)

Ю.А. Крюков<sup>1</sup>, к.т.н., проректор, ORCID: 0000-0001-8476-1621

Н.В. Горбунов<sup>2</sup>, к.т.н., вед. науч. сотр., ORCID: 0000-0003-4988-1710

А.Х. Абдуев<sup>3</sup>, к.ф.-м.н., доц., ORCID: 0000-0002-3948-1206

А.Ш. Асваров<sup>4</sup>, к.ф.-м.н., зав. центром, ORCID: 0000-0001-6426-5006

А.К. Ахмедов<sup>4</sup>, к.ф.-м.н., вед. науч. сотр., ORCID: 0000-0002-9466-9842

С.А. Куликов<sup>2</sup>, д.ф.-м.н., нач. отдела, ORCID: 0000-0001-9252-7181

А.В. Чураков<sup>2</sup>, ст. науч. сотр., ORCID: 0000-0001-6872-0205

А.В. Шадрин<sup>5</sup>, к.ф.-м.н., зам. директора ФЭФМ, ORCID: 0000-0002-1536-6190

**Аннотация.** Тонкопленочные конвертеры нейтронов на основе карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$ , обогащенного изотопом  $^{10}\text{B}$ , наносимые на подложки из алюминия, алюминиевой фольги и полимерных пленок большой площади, являются перспективным материалом для создания новых детекторов нейтронов. Нанесение пленок  $\text{B}_4\text{C}$  методом магнетронного распыления на такие основания сильно осложняется необходимостью нагрева подложек до температуры  $400\text{ }^\circ\text{C}$  и более, что может приводить к их деформации. В работе показано, что применение ионного ассистирования в процессе магнетронного осаждения  $\text{B}_4\text{C}$  приводит к формированию пленок нанокристаллической структуры, обладающих высокой прочностью и гибкостью, даже при понижении температуры подложки до  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , а использование подслоя алюминия повышает адгезию. Получены тонкие пленки  $\text{B}_4\text{C}$  на подложках из алюминия  $0,5 \times 100 \times 100\text{ мм}^2$  и  $0,5 \times 280 \times 400\text{ мм}^2$  в атмосфере аргона при температуре  $400, 200$  и  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Исследованы структура, состав и показатель преломления по пленкам на пластинах из кремния. Гибкость получаемых пленок и низкая температура формирования дают возможность нанесения конвертера нейтронов из  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  на тонкие полимерные основания.

**Ключевые слова:** магнетронная нанесение пленок, карбид бора, структура пленки, тонкопленочный конвертер нейтронов, нейтронный детектор

**Для цитирования:** А.Г. Колесников, Ю.А. Крюков, Н.В. Горбунов, А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, С.А. Куликов, А.В. Чураков, А.В. Шадрин. Формирование тонких пленок карбида бора, обогащенного изотопом  $^{10}\text{B}$ , при низких температурах. НАНОИНДУСТРИЯ. 2022. Т. 15, № 5. С. 290–299. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.5.290.299>

<sup>1</sup> Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области "Университет "Дубна" (государственный университет "Дубна"), Московская область, Россия / Dubna State University, Dubna, Moscow region, Russia

<sup>2</sup> Международная межправительственная научно-исследовательская организация Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), Московская область, Россия / Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Dubna, Moscow region, Russia

<sup>3</sup> Российский университет дружбы народов, Москва, Россия / Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russia

<sup>4</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия / Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Science, Makhachkala, Russia

<sup>5</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Московская область, Россия / Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Moscow region, Russia



Received: 15.06.2022 | Accepted: 22.06.2022 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.5.290.299>

Original paper

## LOW TEMPERATURE FORMATION OF BORON CARBIDE THIN FILMS ENRICHED BORON ISOTOPE $^{10}\text{B}$

A.G.Kolesnikov<sup>1</sup>, Head of Laboratory, ORCID: 0000-0001-9916-0108 / [torgcentr2004@mail.ru](mailto:torgcentr2004@mail.ru)

Yu.A.Kryukov<sup>1</sup>, Cand. of Sci. (Tech), Vice-rector, ORCID: 0000-0001-8476-1621

N.V.Gorbunov<sup>2</sup>, Cand. of Sci. (Tech), Leading Researcher, ORCID: 0000-0003-4988-1710

A.Kh.Abduev<sup>3</sup>, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Assistant professor, ORCID: 0000-0002-3948-1206

A.Sh.Asvarov<sup>4</sup>, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Docent, Head of the Center of High technologies, ORCID: 0000-0001-6426-5006

A.K.Akhmedov<sup>4</sup>, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, ORCID: 0000-0002-9466-9842

S.A.Kulikov<sup>2</sup>, Doctor of Sci. (Physics and Mathematics), Head of Spectrometers Complex, ORCID: 0000-0001-9252-7181

A.V.Churakov<sup>2</sup>, Senior Researcher, ORCID: 0000-0001-6872-0205

A.V.Shadrin<sup>5</sup>, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Deputy Director, ORCID: 0000-0002-1536-6190

**Abstract.** Thin-film neutron converters based on boron carbide  $\text{B}_4\text{C}$ , enriched with the  $^{10}\text{B}$  isotope, applied to thin substrates of aluminum, aluminum foil and polymer films of a large area, are a promising material for creating new neutron detectors. The application of  $\text{B}_4\text{C}$  films by magnetron sputtering on such bases is greatly complicated by the need to heat the substrates to a temperature of 400 °C or more, which can lead to their deformation. It is shown that the use of ion assistance in the process of magnetron deposition of  $\text{B}_4\text{C}$  leads to the possibility of forming films of nano-crystalline structure with high strength and flexibility, even when the temperature drops to 50 °C, and the use of an Al sublayer increases adhesion.  $\text{B}_4\text{C}$  thin films were obtained on  $0.5 \times 100 \times 100 \text{ mm}^2$  and  $0.5 \times 280 \times 400 \text{ mm}^2$  aluminum substrates in an argon atmosphere at temperatures of 400, 200 and 50 °C. The structure, composition and refractive index of films on silicon wafers are studied. The flexibility of the resulting films and the low formation temperature make it possible to create neutron converters from  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  on thin polymer bases.

**Keywords:** magnetron deposition of films, boron carbide, film structure, thin-film neutron converter, neutron detector

**For citation:** A.G. Kolesnikov, Yu.A. Kryukov, N.V. Gorbunov, A.Kh. Abduev, A.Sh. Asvarov, A.K. Akhmedov, S.A. Kulikov, A.V. Churakov, A.V. Shadrin. Low temperature formation of boron carbide thin films enriched boron isotope  $^{10}\text{B}$ . NANOINDUSTRY. 2022. V. 15, no. 5. PP. 290–299. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.5.290.299>

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нейтронное излучение используется в различных областях науки и техники. В исследовательских целях в биологии, медицине, в изучении структуры вещества в инженерных задачах и в физике конденсированных сред, в ядерной физике и физике высоких энергий, в космических исследованиях, как средство неразрушающего контроля при изучении археологических артефактов, а также в ядерной энергетике и при радиационном контроле грузов с целью обнаружения источников радиоактивного излучения и взрывчатых веществ. Основной прибор для обнаружения нейтронного излучения является детектор нейтронов. Разработка и совершенствование нейтронных детекторов

### INTRODUCTION

Nowadays, neutron radiations have an application in various fields of science and technology: biology, medicine, engineering and space research, condensed matter study, nuclear and high-energy physics. Thermal and cold neutrons have been used as probes for non-destructive study of archaeological artifacts, as well as in nuclear safety and cargo control with detection of radioactive radiation and explosives. The main measuring instrument in these areas is a neutron detector. Developments of neutron detectors are carried out practically in all main world neutron centers. Direct detection of neutrons is impossible due to the lack of an electric charge. Registration is carried out with special substances capable of producing secondary charged particles and gamma quanta.

ведется практически во всех крупных научных центрах мира, работающих с нейтронами. Непосредственное обнаружение нейтронного излучения невозможно из-за отсутствия у нейтронов электрического заряда. Регистрация достигается за счет применения особого вещества, способного при взаимодействии с нейтроном произвести ядерные реакции с образованием заряженных частиц и  $\gamma$ -квантов. И уже это вторичное излучение регистрируется стандартными методами обнаружения заряженных частиц. Вещество, используемое в качестве преобразования нейтронного излучения в излучение заряженных частиц, называется конвертером. Таких веществ немного, одним из них является изотоп бора  $^{10}\text{B}$ . При захвате нейтрона ядром  $^{10}\text{B}$  происходит ядерная реакция распада ядра на альфа-частицу и ядро лития, разлетающиеся в противоположные стороны с большой энергией.

Перспективным направлением развития нейтронных детекторов является использование тонкопленочных конвертеров нейтронов на основе карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$ , обогащенного изотопом  $^{10}\text{B}$ , нанесенных на алюминиевую подложку. В ходе конвертации нейтронного излучения в заряженные частицы лишь часть из них выходит из конвертера и может быть зарегистрирована, а другая пропадает в материале конвертера и в подложке. Уменьшение толщины пленки конвертера увеличивает часть регистрируемых частиц, но уменьшает их общее количество, то есть уменьшает эффективность. Оптимальная толщина слоя конвертера определяется величинами пробега частиц в конвертере  $\text{B}_4\text{C}$ , и, как показано в работах [1, 2], не должна превышать 3 мкм. Для повышения эффективности детектора используется несколько слоев конвертера, либо наклонное расположение слоев. Разработаны и используются различные типы детекторов, использующих тонкопленочные конвертеры  $\text{B}_4\text{C}$  [3–6]. На исследовательских станциях строящегося нейтронного источника ESS (European Spallation Source, ESS) (г. Лунд, Швеция) детекторы на основе твердотельных борных конвертеров планируются как основной тип детекторов [7].

К тонкопленочным покрытиям из карбида бора, используемым в качестве конвертера нейтронов, предъявляется ряд требований: высокая адгезия к подложке, однородность толщины, плотная структура (наименьшее количество пор), минимальное количество примесей. Нанесение пленок с требуемыми характеристиками, особенно на легкоплавкий алюминий, усложняется особыми свойствами карбида бора – высокой температурой плавления, хрупкостью и нетерпимостью теплового удара.

This secondary radiation is registered using standard methods of charged particles detection. A substance used to convert neutron radiation into charged particles is called a neutron converter. There are few such substances, and one of them is boron isotope  $^{10}\text{B}$ . When a neutron is captured by a  $^{10}\text{B}$  nucleus, a nuclear decay takes place producing an alpha particle and a lithium nucleus, moving in opposite directions with high energy.

A promising direction for the development of neutron detectors is the thin-film neutron converters based on boron carbide  $\text{B}_4\text{C}$  enriched with  $^{10}\text{B}$  isotope deposited on an aluminum substrate. During the conversion of neutron some of them leaves the converter and can be registered and the others disappear in the converter material and in the substrate. Reducing the thickness of the converter film increases the part of the detected particles, but reduces their total number, i.e. reduces efficiency. The optimal thickness of the converter layer is determined by the ranges of the particles in the  $\text{B}_4\text{C}$  converter, and as shown in [1–2] should not exceed 3 microns. To increase the efficiency of the detector, several converter layers or an inclined arrangement of layers can be used. Various types of detectors using  $\text{B}_4\text{C}$  thin-film converters have been developed and are being used [3–6]. At the research stations of the scientific mega installation of the European Spallation Source (ESS), Lund, Sweden, detectors based on solid-state boron converters are planned to be used as the main type of neutron detectors [7].

There are a number of requirements to the boron carbide thin-film coatings used as a neutron converter: high adhesion to the substrate, uniformity of thickness, dense structure (the smallest number of pores), and minimum amount of impurities. The production of films with the required characteristics, especially on low-melting aluminum, is complicated by the physical properties of boron carbide – high melting point, fragility and intolerance of heat stroke. As an example of a successful solution to the problem of developing a film application technology, we can cite the joint development of ESS and Linköping University, Sweden [8]. The paper [8] publishes the results of the application of boron carbide  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  using magnetron sputtering when the substrate is heated to 500 °C. This method makes it possible to obtain high-quality  $\text{B}_4\text{C}$  films on aluminum and other metal substrates. The application of  $\text{B}_4\text{C}$  films to polymer substrates requires smaller temperature of the chamber and the substrate, which leads to a decrease in adhesion and deterioration of the film quality. The Swedish team investigated methods for obtaining a stable film at a substrate temperature of 100 °C [9]. Magnetron sputtering on plastics and thin (less than 0.05 mm)



Как пример успешного решения задачи по разработке технологии нанесения пленки можно привести совместную разработку ESS и Линчепингского университета (Швеция) [8]. В работах [8, 9] приводятся результаты нанесения карбида бора  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  с использованием магнетронного распыления при нагреве подложки из алюминия толщиной от 100 до 500 °С. Данный способ позволяет получать высококачественные пленки  $\text{B}_4\text{C}$  на алюминиевых и других металлических подложках. Уменьшение толщины подложки улучшает характеристики детектора, что особенно важно для многослойных детекторов. Нанесение пленок  $\text{B}_4\text{C}$  на алюминиевую фольгу и на полимерные пленки требует обеспечить формирование пленок при низких температурах нагрева камеры и подложки.

В работе описывается способ получения тонких однородных пленок карбида бора  $^{10}\text{B}_4\text{C}$ , обладающих высокой адгезией к подложкам большой площади из алюминиевого листа и фольги, магнетронным распылением при понижении температуры подложки от 200 до 50 °С, а также анализ структуры и химического состава получаемой пленки.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу получения тонкопленочных покрытий из карбида бора при низких температурах заложено формирование пленок при магнетронном распылении мишени из карбида бора с применением ионного ассистирования. Работы выполнены на вакуумной установке VSR-300 (сборка компании РОБВАК, г. Фрязино), реконструированной под магнетронное напыление сотрудниками Государственного университета "Дубна" совместно с сотрудниками Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна). В центре камеры VSR-300 U-образного типа размером 400(Ш)×700(В) мм размещены два сбалансированных магнетрона с косвенным охлаждением мишени  $\text{B}_4\text{C}$  и Al размером 5×100×400 мм и ионный источник очистки и ассистирования, размещенный между ними. Напыление пленки осуществляется на внутреннюю поверхность цилиндрического барабана, где могут закрепляться четыре подложки размером 400×280 мм из алюминиевого листа толщиной 0,5 мм либо размещенная в оправке алюминиевая фольга или высокотемпературные полимерные пленки – лавсановая или полиимидная в специальных оправках. В центральной части барабана размещены "свидетели", представляющие собой пластинки толщиной 0,2 мм из кремния, полированного в кристаллической плоскости <100>. Магнитная система магнетрона выполнена на основе постоянных магнитов Nd-Fe-B с установкой горизонтального

metal foils requires further reduction of the substrate temperature.

The authors describes a method for producing fine homogeneous boron carbide  $^{10}\text{B}_4\text{C}$  thin films with high adhesion to aluminum substrates of a large area by the magnetron sputtering with a decreased substrate temperature from 200 °C to 50 °C, the analysis of the structure and the chemical composition of the resulting films.

## METHODS

Basically, the thin-film coatings of boron carbide at low temperatures were made by magnetron sputtering with ion-assisted deposition. The work was carried out on the VSR-300 vacuum chamber (assembled by ROBVAK, Fryazino, Russia), reconstructed for magnetron sputtering by specialists of the Dubna State University together with Frank Laboratory of Neutron Physics (FLNP) of the Joint Institute for Nuclear Research (JINR, Dubna). In the center of the U-shaped chamber of the VSR-300 with a size of 400 (W)×700 (H) mm was installed two balanced magnetrons with indirect cooling of the  $\text{B}_4\text{C}$  and Al targets with a size of 5×100×400 mm each and an ion source for the substrate cleaning and ion assistance was placed between them. The film is sprayed onto the inner surface of the cylindrical drum, where 4 substrates with a size of 400×280 mm made of aluminum sheet with a thickness of 0.5 mm or aluminum foil or high-temperature polymer films – Mylar or Kapton in special mandrels can be fixed. In the central part of the drum was placed "witnesses", which are 0.2 mm thick silicon plates polished in the crystal plane <100>. The magnetron's magnetic system is based on Nd-Fe-B permanent magnets with the 3×16 mm horizontal shunt made of St 37 steel which is needed to increase the width of the magnetron's erosion to 10 mm. The magnetic field above the target surface is about 0.1 T. The target-substrate distance is 80 mm. A heating element placed in the upper part of the chamber to heat the chamber and the substrates up to 250 °C.

Test depositions of natural  $^{nat}\text{B}_4\text{C}$  were made at the upgraded "MAGNETRON" installation (Votkinsk, Russia) of the Center for High Technologies and Nanostructures of the Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Center (IP DFRC RAS, Makhachkala, Russia). A composite target made of  $^{nat}\text{B}_4\text{C}$  with a size of 120×65×3 mm is bonded onto a copper base mounted in an unbalanced magnetron of the second type (magnetic field unbalanced to the sides) with an unbalance coefficient of 1.2. The magnetron's magnetic system is made of Sm-Co permanent magnets. The magnetic field induction above the target surface is 700 Gs, and at a distance of 5 mm – 350 Gs (measured by the NOVOTEST MF-1 magnetometer).

шунта 3×16 мм из стали Ст3 для увеличения ширины эрозионной канавки до 10 мм. Магнитное поле над поверхностью мишени составляет около 0,1 Тл. Расстояние мишень – подложка 80 мм. В верхней части камеры размещен ТЭН для прогрева камеры и подложек до 250 °С.

Тестовые распыления природного  $^{nat}B_4C$  выполнены на модернизированной установке "МАГНЕТРОН" (г. Воткинск) Центра высоких технологий и наноструктур Института физики Дагестанского научного центра (ДНЦ РАН, г. Махачкала). Составная мишень из  $^{nat}B_4C$  размером 120×65×3 мм бондирована на медное основание, установленное в несбалансированном магнетроне второго типа (разбаланс магнитного поля в стороны) с коэффициентом несбалансированности 1,2. Магнитная система магнетрона выполнена из постоянных магнитов Sm-Co. Индукция магнитного поля над поверхностью мишени составляет 700 Гс, а на расстоянии 5 мм – 350 Гс (измерено магнитометром NOVOTEST МФ-1). Расстояние мишень подложка – 120 мм. Внутри цилиндрического барабана, на котором размещены подложки, установлены элементы для нагрева обратной стороны подложки до 400 °С. Подложки: "свидетель" – кремний КЭФ (40 Ом·см) и алюминий 0,5×100×100 мм.

Для оценки адгезии применена пленка с липким слоем, величина адгезии оценивалась по проценту оторванной от подложки пленки. Для получения микрофотографий пленки карбида бора, выполненных на сканирующем электронном микроскопе, использованы кремниевые пластины-"свидетели", расколотые по насечке, нанесенной с обратной стороны.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Магнетронное нанесение карбида бора на алюминиевые подложки протестировано на установке "Магнетрон". На подложку алюминия площадью 100×100 мм<sup>2</sup>, нагретую до 400 °С, нанесена пленка из природного карбида бора при двух давлениях рабочего газа аргона – 0,75 и 3,75 мТорр и одинаковой мощности разряда магнетрона 233 Вт (2 ÷ 3 Вт/см<sup>2</sup>). Ток и напряжение при этом – 370 мА, 630 В и 570 мА, 410 В соответственно. За время осаждения слоев (360 мин) получены прозрачные пленки темно-коричневого цвета примерно одинаковой толщины (930 нм и 900 нм соответственно) с хорошей адгезией и однородностью толщины, причем второй светлее. Качество нанесения пленки оценивалось с помощью образцов-"свидетелей" – небольших кремниевых пластинок, прикрепленных к алюминиевой подложке при напылении. На рис.1 для обоих образцов

The distance from the target to substrate is 120 mm. In order to heat the reverse side of the substrate up to 400 °С the heating elements are installed inside the cylindrical drum on which the substrates are placed. Substrates: "witness" – silicon KEF (40 Ohm · cm) and aluminum 0.5×100×100 mm.

Adhesion of the film was evaluated with a sticky tape, according to the percentage of the film torn from the substrate. To make a scanning electron microscope (SEM) images of the boron carbide film, silicon "witnesses" were used, split along a notch from the reverse side.

## RESULTS

Magnetron deposition of boron carbide on aluminum substrates was tested at the "MAGNETRON" installation. A film of natural boron carbide is sputtered on a 100×100 mm aluminum substrate heated to 400 °С at two pressures of argon working gas – 0.75 and 3.75 mTorr and the same magnetron discharge power of 233W (2 ÷ 3 W/cm<sup>2</sup>). The current and voltage are 370 mA, 630 V and 570 mA, 410 V, respectively. Transparent films of dark brown tone of approximately the same thickness (930 nm and 900 nm, respectively, the second is lighter) with good adhesion and uniformity of thickness were obtained. The deposition time was 360 minutes. The film sputtering quality was evaluated using "witness samples" – small silicon piece attached to an aluminum substrate. Fig.1 for both samples on a silicon substrate shows SEM images of films cleavage on lateral view and at an angle of 45°, made with a scanning electron microscope. If the film of the first sample (Fig.1a) has a homogeneous structure and minimal surface relief, then the film of the second sample (Fig.1b) has a clear columnar structure, probably due to the clustering of the flow of sprayed boron carbide from the gas phase, as a result of which a columnar structure is formed, which is generated by islands during the deposition of cluster flows growing in the form of columns that end on the surface with bulgy inhomogeneity.

The experiments with boron carbide deposition at lower temperatures were performed at the VSR-300 installation. To improve adhesion, the surface of the substrate is activated by a beam of working gas ions, and an aluminum sub layer was added to the substrate. Images of the sample No.1 at an angle of 45° and 90° to the surface plane of the silicon "witness" with the film are shown in Fig.2. During the deposition of aluminum – 7 minutes and B<sub>4</sub>C – 5 hours at a substrate temperature of 200 °С, an argon pressure of 1.4 mTorr and magnetron power of 2 kW for Al-magnetron, and 1.7 kW for B<sub>4</sub>C magnetron, a dark brown film with good adhesion was obtained. The Al sub layer thickness is 380 nm and a B<sub>4</sub>C layer thickness is 1030 nm.



на кремниевой подложке приведены микрофотографии пленок скола под углом  $45^\circ$ , сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Если пленка первого образца (рис.1a) имеет однородную структуру и минимальный рельеф поверхности, то пленка второго образца (рис.1b) имеет ярко выраженную столбчатую структуру, вероятно обусловленную кластеризацией потока распыляемого карбида бора из газовой фазы, вследствие чего формируется столбчатая структура, зарождаемая островками при осаждении кластерных потоков, растущими в виде столбцов, которые заканчиваются на поверхности выпуклыми неоднородностями.

Исследование нанесения карбида бора при более низких температурах выполнено на установке VSR-300. Для улучшения адгезии поверхность подложки была активирована пучком ионов рабочего газа, а на подложку нанесен подслои алюминия. Микрофотографии скола образца № 1 под углом  $45^\circ$  и  $90^\circ$  к плоскости поверхности кремниевой пластинки с пленкой приведены на рис.2. За время осаждения слоев алюминия – 7 мин и  $B_4C$  – 5 ч при температуре подложки  $200^\circ C$ , давлении аргона 1,4 мТорр и мощности Al-магнетрона 2 кВт, а  $B_4C$ -магнетрона 1,7 кВт получена пленка темно-коричневого цвета с хорошей адгезией, имеющая слой Al 380 нм и слой  $B_4C$  1030 нм. На фото справа явно видна столбчатая структура с границей между слоями алюминия и карбида бора. Видна слоистая структура нанесения карбида бора, связанная с периодическим прохождением подложки через область распыления при вращении барабана с держателем подложки.

Применяя облучение осаждаемой на подложку пленки потоком ионов (ионное ассистирование), удастся не только улучшить адгезию к подложке, но и получить покрытие с другой структурой и свойствами.

На рис.3 видна мелкокристаллическая плотноупакованная структура слоя карбида бора образца № 14, нанесенного с использованием ионного ассистирования. При этом слой алюминия сформировался тоже в виде мелкокристаллической, но по-другому сложенной структуры. При разломе кремниевой пластины излом слоев пленки проходит, по-видимому, по границам зерен кристаллов, что создает сложный рельефный вид каждого слоя, особенно Al-слоя с более крупными кристаллами. При толщине  $B_4C$  450 нм пленка имеет темно-серый цвет с зеленоватым оттенком.

На рис.4 приведена микрофотография пленки, полученной с применением ионного ассистирования при  $50^\circ C$  (образец № 16). Видно, что при

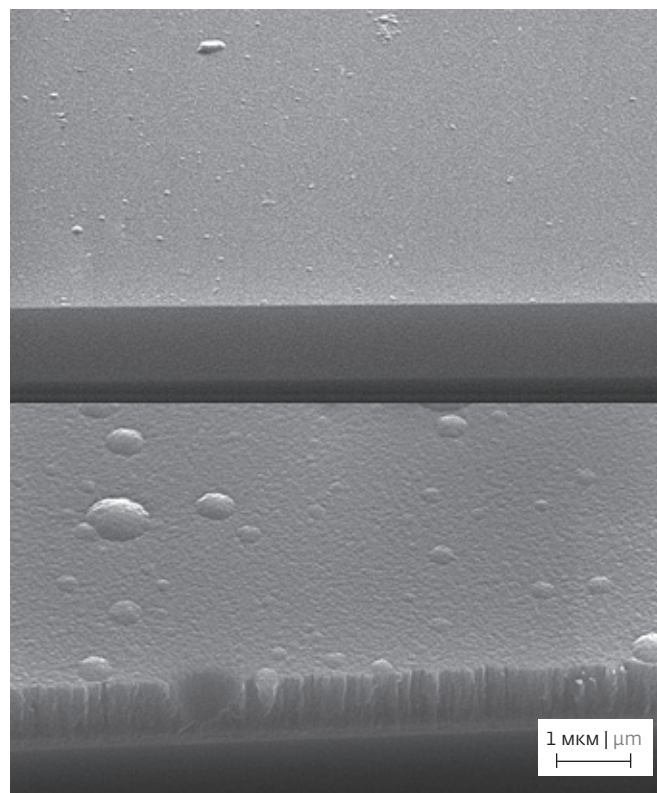


Рис.1. Микрофотографии под углом  $45^\circ$  пленки  $natB_4C$ , осажденной при  $400^\circ C$  и давлении 0,75 мТорр (a) и 3,75 мТорр (b)  
Fig.1. SEM image ( $45^\circ$ ) of  $natB_4C$  film, sputtered under  $400^\circ C$  and pressure of 0,75 mTorr(a) and 3,75 mTorr (b)

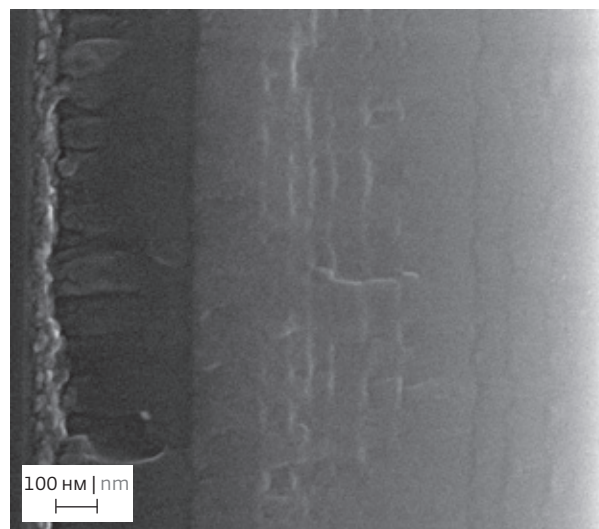


Рис.2. СЭМ пленки, осажденной при  $200^\circ C$ , давлении Ar 1,4 мТорр. Образец №1. Слева – поверхность под углом  $45^\circ$ . Фото справа – под углом  $90^\circ$ : слева направо – активированный слой, слой Al (380 нм), слой  $B_4C$  (1030 нм)  
Fig.2. SEM images of film, sputtered under  $200^\circ C$ , pressure of Ar 1,4 mTorr. Sample №1. Left – the surface under  $45^\circ$ . Right images – under  $90^\circ$ : from left to right – activated layer, Al layer (380 nm),  $B_4C$  layer (1030 nm)

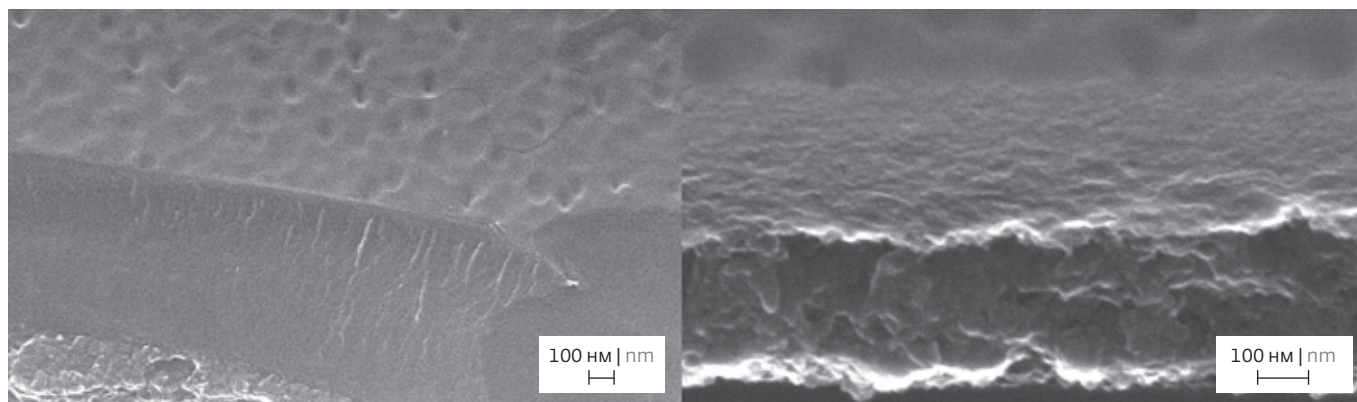


Рис.3. Микрофотографии под углом 45° пленки, осажденной при 200 °С, давлении Ar 1,2 Торр с ионным ассистированием. Слой Al (380 нм), слой В<sub>4</sub>С (450 нм). Образец № 14. Фото слева увеличение х30000, справа – х100000 с другого положения, где видна структура Al-слоя

Fig.3. SEM images (45°) of film sputtered by ion-assisted deposition under 200 °С, pressure Ar 1,2 Torr. Layers: Al (380 nm), В<sub>4</sub>С (450 nm). Sample № 14

понижении температуры подложки до 50 °С характер структуры слоя карбида бора не изменился. При этом адгезия пленки не ухудшилась. Но Al-слой сформировался в виде столбчатой структуры, то есть на рост алюминиевого слоя поток ионов не оказывает такого влияния, как при 200 °С (см. рис.3, справа). С большим увеличением, но в этом же положении приведена микрофотография пленки на рис.5. Видна мелкокристаллическая плотноупакованная структура слоя В<sub>4</sub>С толщиной 500 нм, переходного слоя Al + В<sub>4</sub>С 70 нм и столбчатая структура Al-слоя толщиной 280 нм. Цвет пленки темно-серый.

На рис.6 приведена микрофотография образца № 16 из кремниевой пластины, сколотого с трех сторон. Видно, что слой В<sub>4</sub>С скалывается не по краю скола кремниевой пластины, как это наблюдается с Al-слоем (см. рис.4), а на некотором расстоянии. При сколе слоя В<sub>4</sub>С образуются куски,

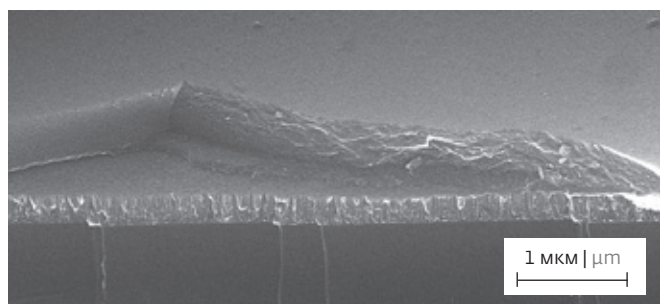


Рис.4. Микрофотография под углом 45° пленки образца № 16, осажденной при 50 °С, давлении Ar 1,2 Торр с ионным ассистированием

Fig.4. SEM image (45°) of film sputtered by ion-assisted deposition under 50 °С, pressure of Ar 1,2 Torr. Sample № 16

The image clearly shows a columnar structure with a boundary between layers of aluminum and boron carbide. The boron carbide has a layered structure because of the periodic passage of the substrate through the sputter area due to the rotation of the drum with the substrate holder.

By using irradiation of the film deposited on the substrate with a stream of ions (ion-assisted deposition), it is possible not only to improve adhesion to the substrate, but also to obtain a coating with a different structure and properties.

Fig.3 shows the fine-crystalline tightly packed structure of the boron carbide layer of sample No.14, deposited with ion assistance. At the same time, the aluminum layer was also formed as a fine-crystalline, but different structure. When a silicon plate is fractured, the fracture of the silicon "witness" film layers passes, apparently, along the boundaries of the crystal grains, which creates a complex relief of each layer, especially the Al layer with larger crystals. The film has a dark gray color with a greenish tinged and the thickness of В<sub>4</sub>С is 450 nm.

When the substrate temperature drops to 50 °С, The structure of the boron carbide layer does not change and the adhesion of the film does not deteriorate when the substrate temperature decreased to 50 °С. The ion flux does not have the same effect on the growth of the aluminum layer as at 200 °С, and a columnar structure is formed. An example of such a film growth is sample No.16. Figure 4 shows an SEM image of sample No.16 obtained using ion assisted at 50 °С. Figure 5 shows a SEM image of the film in the same position with a large magnification. The fine-crystalline densely packed structure of the layer В<sub>4</sub>С with a thickness of 500 nm, the

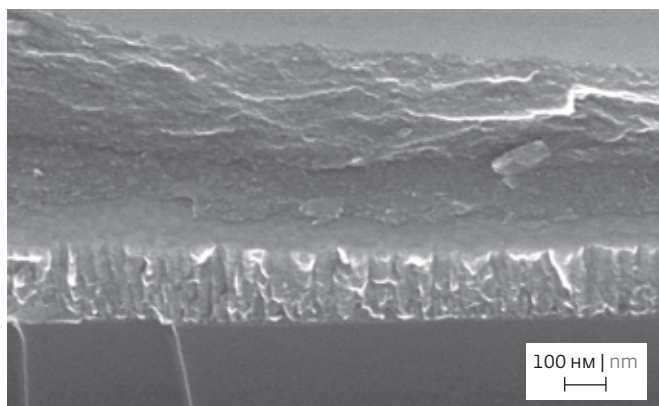


Рис.5. Микрофотография под углом 45° образца № 16. Слой Al (280 нм), переходной слой (Al + B<sub>4</sub>C) 70 нм и слой B<sub>4</sub>C (500 нм). Образец № 16  
 Fig.5. SEM image (45°) of sample № 16. Al layer (280 nm), transition layer (Al + B<sub>4</sub>C) 70 nm, B<sub>4</sub>C layer (500 nm)

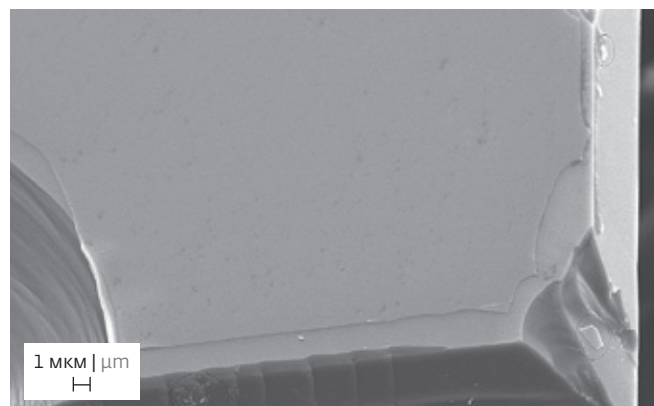


Рис.6. Микрофотография образца № 16. Обведены осколки слоя B<sub>4</sub>C  
 Fig.6. SEM image of the sample № 16. The fragments of B<sub>4</sub>C layer are circled

которые при изломе рассыпаются, аналогично рассыпанию закаленного стекла (на рис.6 обведены). По-видимому, это связано с прочностью слоя B<sub>4</sub>C, превышающей сцепление с Al-слоем.

На рис.7 представлены энергодисперсионные рентгеновские спектры пленки B<sub>4</sub>C образцов № 1, 14 и 16. По сравнению с пленкой образца № 1, полученной без ионного ассистирования, в пленках образцов № 14 и 16, где применено ионное ассистирование, содержание кислорода меньше, но увеличено содержание аргона и изменено соотношение бор-углерод.

На рис.8 приведен результат измерения показателя преломления и поглощения света для пленки карбида бора толщиной 850 нм в диапазоне длин волн 300-1000 нм. Среднее значение показателя

transition layer Al + B<sub>4</sub>C with a thickness of 70 nm and the columnar structure of the Al layer with a thickness of 280 nm are visible. The color of the film is dark gray.

SEM image of sample No.16, a chipped from three sides silicon with film deposited on it, is shown in Fig.6. The B<sub>4</sub>C layer does not chip off along the edge of the silicon wafer, as it is observed with the aluminum layer (see Fig.4), but at some distance. At the site of the split, the B<sub>4</sub>C layer forms pieces that crumble like tempered glass (circled in Fig.6). Apparently, this is due to the hardness of the B<sub>4</sub>C layer, exceeding the adhesion to the Al layer.

Figure 7 shows the energy-dispersive X-ray spectra of the B<sub>4</sub>C film of samples No. 1, No. 14 and No. 16. In comparison with sample No.1 make without ion

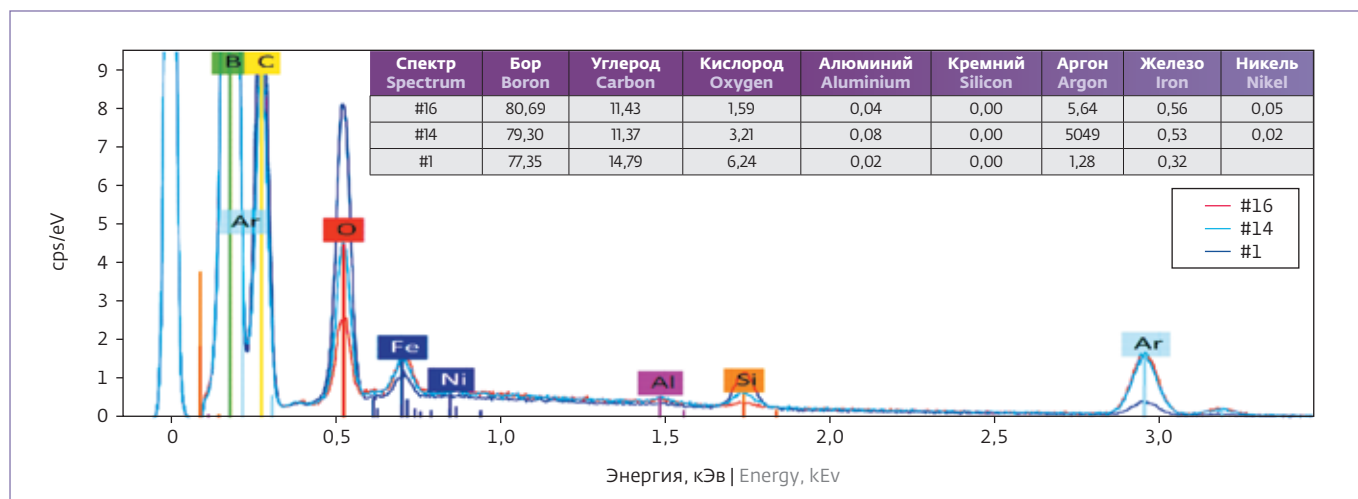


Рис.7. Энергодисперсионные рентгеновские спектры пленок B<sub>4</sub>C, полученных без ионного ассистирования (№ 1) и с применением ионного ассистирования (№ 14, № 16)  
 Fig.7. Energy-dispersive X-ray (EDX) spectra of the B<sub>4</sub>C films with (No. 14, No. 16) and without (No. 1) ion assistance



преломления для видимой области превышает 2,5. Поглощение видимого света в материале также велико. При уменьшении длины волны в ультрафиолетовой области показатель преломления уменьшается при стремительном росте поглощения.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Применение ионного ассистирования существенно меняет структуру пленки  $B_4C$ : столбчатая структура исчезает, и пленка представляет собой плотную структуру, состоящую, скорее всего, из наноразмерных неориентированных кристаллов. Пленки, полученные с применением ионного ассистирования, становятся менее прозрачными, и их цвет при толщине 500 нм становится черным, в отличие от коричневого цвета более толстых пленок (1030 нм), полученных без ассистирования. Поверхность пленки  $B_4C$ , осаждаемая при температуре 200 °С, покрыта "кратерами" (рис.3), что, вероятно, связано с распылением разогретой поверхности потоком ионов аргона. Это подтверждается тем, что поверхность пленки, осаждаемой при температуре 50 °С, отличается большей гладкостью и отсутствием "кратеров" (рис.4, 5). Скорее всего по этой же причине формируется столбчатая структура Al-слоя при 50 °С, так как не хватает энергии на разрушение столбчатого роста кристаллитов. Увеличение содержания аргона в составе пленки вероятно связано с применением ионного ассистирования при осаждении слоя  $B_4C$ . Уменьшение содержания кислорода и изменения в количественных показателях содержания бора и углерода скорее всего можно объяснить увеличением плотности слоя  $B_4C$ . На увеличение плотности указывает высокий коэффициент преломления. Стремительное увеличение коэффициента поглощения при уменьшении длины волны в ультрафиолетовой области вероятно связано со структурой пленки  $B_4C$ , состоящей из плотноупакованных наноразмерных кристаллов.

### ВЫВОДЫ

Методом магнетронного распыления при ионном ассистировании получены плотные пленки  $B_4C$  с высокой адгезией к подложкам из кремния и алюминия. Формирование пленок  $B_4C$  при температуре 50 °С дает возможность нанесения на алюминиевую фольгу, органические материалы, на пластмассы и полимеры, в том числе на лавсановые и полиимидные пленки, которые можно использовать для создания детекторов

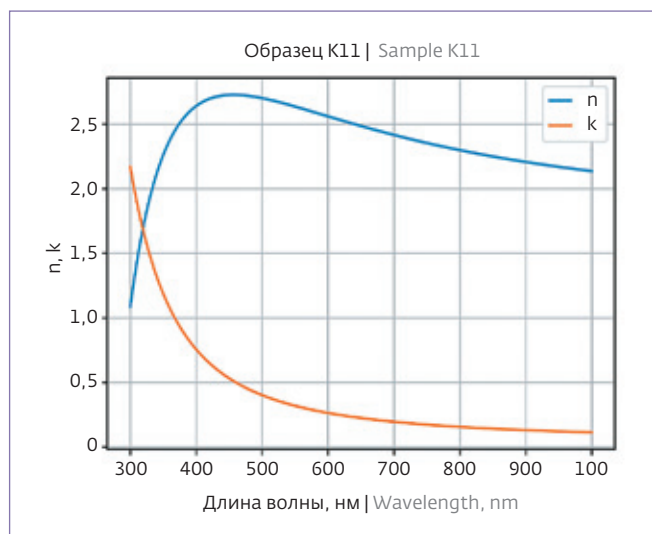


Рис.8. Показатели преломления (n) и поглощения (k) пленки  $B_4C$  толщиной 850 нм

Fig.8. Light refractive index (n) and absorption index (k) of  $B_4C$  film with thickness 850 nm

assistance, films of the samples No.14 and No.16, made with ion assistance, have lower oxygen, but increased argon percentage and the ratio of boron and carbon is changed.

Figure 8 shows the measured refractive index and light absorption index for a boron carbide film with a thickness of 850 nm in the range of 300 nm - 1000 nm. The value of the refractive index for the visible light is more than 2.5. The absorption of visible light in the material is also high. As the wavelength decreases in the ultraviolet region, the refractive index decreases with a rapid increase in absorption.

### DISCUSSION

The ion assistance significantly changes the structure of the  $B_4C$  film: the columnar structure disappears, and the films have a dense structure consisting of most likely from non-oriented Nano crystals. The films obtained with ion-assisted deposition become less transparent and their color with a thickness of 500 nm becomes black, in contrast to brown color of thicker films (1030 nm) obtained without assistance. The surface of the  $B_4C$  film, sputtered at a temperature of 200 °С, is covered with "crater" (Fig.3), which is probably due to impact on the heated surface by the flow of argon ions. This is confirmed by the fact that the surfaces of the film deposited at a temperature of 50 °С have greater smoothness and lack of "crater" (Fig.4, 5). Highly likely, for the same reason a columnar structure of the Al-layer is formed at 50 °С, since there



нейтронов. Получен новый тонкопленочный функциональный материал на основе  $B_4C$ .

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторский коллектив выражает благодарность Горину Анатолию Васильевичу за ценную помощь при конструировании магнетронов и ионного источника и выполнении работ по напылению пленок  $B_4C$ , а также заместителю начальника Центра прикладной физики Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (ЦПФ ЛЯР ОИЯИ) Апелью Павлу Юрьевичу и начальнику группы № 2 ЦПФ ЛЯР ОИЯИ Ореловичу Олегу Леонидовичу за помощь в исследовании поверхности пленок  $B_4C$ .

Для проведения исследований использовалось уникальное научное оборудование Центра коллективного пользования МФТИ, ЦПФ ЛЯР ОИЯИ и АЦКП ДФИЦ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 года (внутренний номер 15.СИН.21.0021).

### ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. **Stefanescu I.** *et al.* Nucl. Instr. Meth. A, 2013, vol. 727, pp. 109-125, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.06.003>
2. **Piscitelli F.** *et al.* JNST.2013.Vol. 8. P. 04020
3. **Lacy J.L.** *et al.* IEEE Trans. NS 2013. Vol. 60, no. 2, pp. 1140-1146.
4. **Kohli M.** *et al.* Nucl. Instr. Meth. A, 2016, vol. 828, pp. 242-249.
5. **Anastasopoulos M.** *et al.* JINST, 2017, 12, P04030, <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/04/P04030>
6. **Piscitelli F.** *et al.* JNST, 2017. Vol. 12. p. 03013, <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/03/P03013>
7. **Kirstein O.** *et al.* POS, 2015, Vol. 227, p. 029, <https://doi.org/10.22323/1.227.0029>
8. **Hoglund C.** *et al.* J. Appl Phys, 2012, Vol. 111(10), 104908, <https://doi.org/10.1063/1.4718573>
9. **Schmidt S.** *et al.* J. Mater. Sci., 2016, 51:10418-10428, <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0262-4>

**Декларация о конфликте интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

is not enough energy to destroy the column growth of crystallites. The increase in argon content in the composition of the film is likely to be due to the use of ionic assistance when the  $B_4C$  layer is deposited. Reducing the fraction of oxygen and changes in quantitative indicators of the fractions of boron and carbon is likely to be explained by an increase in the density of the  $B_4C$  layer. The increase in density indicates also a high refractive factor. The rapid increase in the absorption coefficient with a decrease in the wavelength in the ultraviolet region is likely due to the  $B_4C$  film structure consisting of the dense packed Nano scale crystals.

### CONCLUSIONS

Dense  $B_4C$  films with high adhesion to silicon and aluminum substrates were obtained by magnetron ion-assisted sputtering. The deposition of  $B_4C$  films at a temperature of 50 °C makes it possible to apply film to aluminum foil, organic materials, plastics and polymers, including Mylar and Kapton films, which can be used to create neutron detectors. A new thin-film functional material based on  $B_4C$  has been obtained.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Gorin Anatoly Vasilyevich for valuable assistance in the design of the magnetron and an ion source and work on sputtering  $B_4C$  films, as well as Apel Pavel Yuryevich and Orelovich Oleg Leonidovich from the Center for Applied Physics Laboratory of Flerov Laboratory of Nuclear Reaction JINR (CAP FLNR JINR) for help in the study of the surface of  $B_4C$  films.

This work was performed using equipment of MIPT Shared Facilities Center, of CAP FLNR JINR and of Institute of Physics Dagestan Federal Research Center Russian Academy of Science (IP DFRC RAS).

The work was carried out with the financial support of the Russian Federation represented by the Ministry of Science and Higher Education, agreement No. 075-10-2021-115 of 13 October, 2021 (internal number 15.СИН.21.0021).

### PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

**Declaration of Competing Interest.** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.