

УДК 669.14.018.8: 621.45.038.72

## БОР-УГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Б. Джоу<sup>1</sup>, Д.Г. Пилипцов<sup>2</sup>, С. Цзян<sup>1</sup>, Е.А. Кулеш<sup>2</sup>, А.С. Руденков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нанкинский университет науки и технологии

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

## BORON-CARBON COATINGS: METHODS OF DEPOSITION, STRUCTURE FEATURES AND MECHANICAL PROPERTIES

B. Zhou<sup>1</sup>, D.G. Piliptsov<sup>2</sup>, X. Jiang<sup>1</sup>, E.A. Kulesh<sup>2</sup>, A.S. Rudenkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nanjing University of Science and Technology

<sup>2</sup>F. Scorina Gomel State University

Рассмотрены основные методы формирования покрытий на основе бора и углерода. Описаны основные фазовые состояния, образующиеся в процессе синтеза таких покрытий. Уделено внимание анализу взаимосвязи структуры и механических свойств. Предложена методика и устройство для осаждения бор-углеродных покрытий из совмещенных потоков углеродной плазмы, формируемой за счет электроскорового испарения графитового катода импульсной дугой, и ионов бора, генерируемых в результате испарения мишени импульсным лазерным излучением.

**Ключевые слова:** углеродные покрытия, легирование, бор, микротвердость, износостойкость, коэффициент трения.

The main methods of forming coatings based on boron and carbon are considered. The main phase States formed during the synthesis of such coatings are described. Attention is paid to the analysis of the relationship between the structure and mechanical properties. A method and device for deposition of boron-carbon coatings from combined flows of carbon plasma formed by electrospray evaporation of graphite cathode by pulsed arc and boron ions generated by evaporation of the target by pulsed laser radiation is proposed.

**Keywords:** carbon coatings, doped, boron, microhardness, wear, coefficient of friction.

### Введение

Разработка вакуумно-плазменных методов нанесения покрытий для упрочнения поверхности является перспективным направлением [1] и, следовательно, оптимизация элементного и фазового состава, конструкций композиционных многокомпонентных покрытий, адаптированных под решение конкретной проблемы, является актуальной задачей.

Среди покрытий триботехнического назначения особое место занимают композиционные системы типа В – С – N, В – С и С – N, где С – углеродная компонента, содержащая в своем объеме атомы углерода с различными типами связей, N – азот [2]–[4]. Соединения на основе бора обладают различными кристаллическими структурами и образуют большую группу твердых, тугоплавких соединений, например, В<sub>6</sub>O, В<sub>4</sub>C и субнитрид бора В<sub>13</sub>N<sub>2</sub> с сильно отличающимися физическими, химическими и механическими свойствами [5]–[7].

Покрытия на основе карбида бора (В<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) характеризуются высокой твердостью [8], устойчивостью к износу [9] и коррозии [10], а также высокой теплопроводностью и термостойкостью, которая не характерна для других карбидных соединений [11], и занимают третье место по величине твердости после алмазоподобных и покрытий на основе кубического нитрида бора

[12]. Особенностью трения покрытий, содержащих в своем составе бор, является способность образовывать на поверхности слои оксида бора (В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [13], который в процессе трения при высоких контактных температурах вступает в химическое взаимодействие с молекулами воды, что приводит к образованию борной кислоты, которая выполняет функцию смазки и может значительно снизить трение и износ покрытий [14].

В работе [15] показано, что при синтезе объемных материалов со структурой карбида бора, равновесная растворимость бора в углероде составляет 2,3 ат. % бора при 2620 К. В то же время, для покрытий, полученных вакуумными методами, удалось достичь концентраций бора в покрытии на уровне 50 ат. % [16].

Целью данной работы является анализ основных методов формирования и определения основных технологических, физико-химических особенностей осаждения композиционных бор-углеродных покрытий, основных приемов направленного управления их структурой и механическими свойствами.

### 1 Плазмохимические методы синтеза

Для формирования композиционных, легированных бором углеродных покрытий достаточно эффективно используют CVD метод при реализации режимов и условий, обеспечивающих

образование карбида бора в соответствии с реакцией  $4B + C \rightarrow B_4C$  [17]. Для осуществления такого процесса необходимо получить ионизированные потоки бора и углерода [18] заданного состава, необходимого для формирования покрытий со стехиометрией  $B_4C$ .

Одним из наиболее распространенных методов получения покрытий на основе карбида бора является осаждения покрытия из плазмы, образованной в результате разложения нетоксичного, невзрывоопасного и сравнительно дешевого борорганического соединения карборана ( $C_2B_{10}H_{12}$ ) [19].

Молекулярная структура карборана – это додекаэдр, построенный из атомов бора и углерода и окруженный атомами углерода, которые присоединены к каждой В / С-связи. Температура плавления карборана равна  $\sim 370$  К, однако он заметно сублимирует уже при комнатной температуре. Как правило, при формировании легированных бор-углеродных покрытий необходимо перевести кристаллический карборан в газовую фазу, для этого его помещают в плазменный реактор, температура которого находится в диапазоне 300–450 К [19]. Путем изменения температуры реактора регулируется скорость протекания паров карборана через реактор, в котором пары ионизируются и создаются условия для осаждения и роста покрытия. Для увеличения количества ионов углерода в реактор дополнительно подают углеродсодержащие газы, например, ацетилен, пропан или бутан [20]. Как показано в работе [21], осажденные таким методом покрытия обладали структурой карбида бора, хотя их стехиометрия оставалась несовершенной.

Скорость осаждения покрытий также зависит от метода возбуждения плазмы, так, например, при использовании ВЧ разряда скорость осаждения достигала значений 30 нм в секунду, что согласно данным работы [22] значительно превышает скорость осаждения бор-углеродных покрытий из плазмы тлеющего разряда. Полученное при использовании ВЧ разряда покрытие характеризуется малым размером кластеров, отсутствием пор и хорошей адгезией к поверхности. Высокая микротвердость (порядка 17 ГПа)  $\alpha$ -С:Н:В покрытий определяется размером зерен и зависит от степени ионизации и диссоциации карборана в ВЧ плазме, имеющей намного более высокие плотность и электронную температуру ( $\sim 40$  эВ) по сравнению с плазмой тлеющего разряда, электронная температура которого не превышает  $\sim 1$  эВ.

Как показано в работе [23], формирование композиционных бор-углеродных покрытий осуществляется CVD методом за счет осаждения углеродной компоненты покрытия из продуктов ВЧ разложения смеси  $CH_4 + H_2$  и введения в углеводородную плазму паров триметилбора, образованных в результате его термодеструкции.

Недостатком, ограничивающим применение данного метода, является неконтролируемое присутствие в объеме покрытия как бора, так и высокомолекулярных соединений бора. Наличие высокомолекулярных соединений приводит к дефектам структуры и ограничивает область применения таких покрытий.

В работе [24] описан плазмохимический метод получения покрытий на основе карбида бора, который заключается в вдувании порошка бора в аргон-водородную плазму вместе с газовой смесью на основе пропан-бутана. Образующийся при пиролизе пропана и бутана углерод взаимодействует с бором, и при осаждении формируется покрытие с размером кристаллических областей порядка 0,1–0,2 мкм. Толщина покрытия определяется мощностью разряда и временем осаждения, ее максимальное значение достигает 4 мкм. Как показано в работе [25], при концентрации бора в углеродном покрытии до 4 ат. % происходит снижение внутренних напряжений до значений 1–3 ГПа, при этом концентрация кластеров, образованных атомами углерода с  $sp^2$  гибридизации связей, снижается до 45 ат. % за счет преимущественного взаимодействия бора с атомами углерода с данной гибридизацией связей [25].

В работе [26] предложен метод осаждения покрытий карбида бора методом термического разложения смеси  $BCl_3$ ,  $CH_4$  и  $H_2$  на нагретой в вакууме до 1800 °С подложке. В качестве материала подложки используются молибден, вольфрам, тантал, титан и графит. Установлено, что стехиометрия, структура и свойства  $\alpha$ -С:Н:В покрытий определяются температурой подложки, давлением и отношением компонент в смеси реактивных газов в камере. Существенным недостатком данной технологии является возможность осаждать покрытия на подложки, нагретые до высоких температур, что существенно ограничивает класс используемых материалов в качестве подложек.

В работе [27] показано, что скорость осаждения  $\alpha$ -С:Н:В покрытий с использованием тлеющего разряда зависит от температуры подложки и составляет около 200 мкм/ч при 1300 °С и 700 мкм/ч при 1700 °С. Покрытия характеризуются сложным составом и содержанием кислорода в покрытии порядка 7 ат. %. Наличие кислорода, а также связей типа С–Н, определяет низкие значения микротвердости и низкую адгезию к металлическим подложкам. Необходимость использования высоких температур ограничивает тип подложек, на которые возможно осаждать покрытие.

Согласно данным работы [28]  $\alpha$ -С:Н:В покрытие толщиной 1,1 мкм было сформировано методом химического осаждения с использованием импульсного возбуждения плазменного потока, в качестве плазмообразующего газа

использовали триметилбор  $B(CH_3)_3$ . За счет особенностей возбуждения импульсной плазмы и диссоциации реактивного газа в структуре покрытия образовалось значительное количество пор, наличие которых в процессе трения привело к быстрому разрушению покрытия. Однако методами инструментального наноиндентирования показано, что нанотвердость и модуль Юнга для  $\alpha$ -C:H:V покрытий составляет 8,1 ГПа и 62,2 ГПа соответственно, что меньше, чем для  $\alpha$ -C:H покрытий.

Проведенные в работе [22] трибологические испытания при наличии смазки и без нее показали сильное различие в износостойкости данных покрытий. Так, в режиме сухого трения (контртело шарик из стали)  $\alpha$ -C:H:V покрытие в сравнении с  $\alpha$ -C:H покрытием характеризуется более низким значением коэффициента трения и более низкой износостойкостью, что было связано с наличием пор в объеме покрытия, которые привели под воздействием высоких контактных нагрузок к образованию более крупных дефектов и расслоению  $\alpha$ -C:H:V покрытия. При наличии смазки в зоне трения  $\alpha$ -C:H:V покрытие имеет более высокую износостойкость (ресурс работы составил 100000 циклов) и характеризуется более низкими значениями коэффициента трения. Установлено [22], что смазочная среда заполняет поры покрытия и поступает в зону трения, снижая износ контртела и способствуя более стабильной работе пары трения.

В работе [29] легированные бором покрытия были получены из плазмы тлеющего разряда, горящего в газовой смеси ацетилен и триметилбора при давлении порядка  $10^{-1}$  Па. Отношение концентраций бора и углерода в покрытии (B/C) изменялось от 0 до 0,4 и определялось отношением расходов газов, проходящих через реактор. Триботехнические испытания показали, что легирование бором с отношением компонент  $B/C = 0,03$  приводит к снижению твердости, уменьшению коэффициента трения ( $\mu = 0,1$ ) и износостойкости в сравнении с  $\alpha$ -C:H покрытием. При отношении  $B/C$  в покрытии равном 0,03 и 0,4 покрытие характеризуется высокой смачиваемостью в среде топлив и масел.

## 2 Методы физического распыления

Для синтеза безводородных  $\alpha$ -C:V покрытий методами PVD используют магнетронное [30], ионно-лучевое [31] и импульсное лазерное распыление [32] как композиционных бор-графитовых мишеней [33], так и нескольких катодов, изготовленных из бора и графита [34], [35].

В работе [24] легированные бором  $\alpha$ -C покрытия получали в результате распыления композиционного бор-углеродного катода дугой постоянного тока. Для уменьшения капельной фазы в покрытии использовали систему магнитной сепарации плазменного потока. Полученные

покрытия характеризовались хорошей адгезией и высокой микротвердостью. Однако зависимость механических свойств осажденных  $\alpha$ -C:V покрытий от концентрации бора не установлена.

Проведенные в работе [9] исследования триботехнических свойств композиционных бор-углеродных покрытий показали, что для таких покрытий на начальных стадиях процесса характерны высокие значения коэффициента трения, однако после приработки значения коэффициента трения снизились до значений 0,25.

В работе [36] установлено, что легирование бором углеродных покрытий, полученных с использованием магнетронного метода распыления композиционной бор-углеродной мишени, приводит к росту микротвердости на 40% в сравнении с нелегированными покрытиями и достигает значений 28 ГПа.

В работе [19] показано, что в процессе трения в среде масла со стабилизирующими добавками в виде наночастиц Mo, легированное бором алмазоподобное покрытие показало низкие значения коэффициента трения (менее 0,03 в диапазоне от 2 до 12 ат. % концентрации бора) при высокой температуре трения. Данные значения коэффициента трения оказались ниже чем у монокомпонентного  $\alpha$ -C покрытия. Было высказано предположение, что низкие значения коэффициента трения для  $\alpha$ -C:V покрытия обусловлены селективной абсорбцией кислорода из объема масла, что приводит к формированию на поверхности покрытия оксида бора, характеризующегося высокой химической инертностью при высокой температуре и стабильно низким коэффициентом трения в широком диапазоне температур.

В работе [19]  $\alpha$ -C:V покрытие осаждали методом ионного распыления мишени, выполненной из  $B_4C$ , в качестве дополнительного источника углерода использовали ионы углерода, образованные в результате разложения  $CH_4$  в тлеющем разряде. Проведенное исследование показало, что в объеме покрытия содержатся углеродные кластеры с кристаллической структурой, случайным образом распределенные в объеме покрытия. Методом РФЭС установлено, что в покрытии присутствует значительное количество кислорода (около 17 ат. %), а также установлено наличие связей типа B – O и B – C и определено, что бор в покрытии химически связывается с углеродом, а часть атомов бора, не вступившая в взаимодействие с углеродом, стремится вступить в взаимодействие с кислородом с образованием  $B_2O_3$ .

В работе [10] методом дуального магнетронного распыления мишеней из карбида бора и графита были получены композиционные  $\alpha$ -C:( $B_4C$ ) покрытия. Концентрация бора изменялась от 0 до 7,9%, что определяет высокую анизотропию поверхностных свойств покрытия. Методом РДА было установлено наличие кластеров

со структурой карбида бора, внедренных в объём углеродной матрицы. Методами сканирующей электронной микроскопии показано, что покрытие обладает столбчатой структурой. Методом РФЭС была обнаружена химическая связь типа В – В, что указывает на образование чистого бора во время процесса осаждения. Установлено, что  $\alpha\text{-C}:(\text{B}_4\text{C})$  покрытия характеризуются высокой, в сравнении с монокомпонентным  $\alpha\text{-C}$  покрытием, микротвердостью, ударной вязкостью, а также адгезионной прочностью. Оптимальное отношение микротвердость/внутренние напряжения достигается при концентрации бора в покрытии 2,92 ат. %. Установлено, что  $\alpha\text{-C}:(\text{B}_4\text{C})$  покрытие с концентрацией бора 2,92 ат. % характеризуется коэффициентом трения 0,05, что является самым низким значением для покрытий, формируемых этим методом, а также показывает самую высокую износостойкость при сухом трении. Особенностью трения  $\alpha\text{-C}:(\text{B}_4\text{C})$  покрытий при относительной влажности 20% является отсутствие образования на поверхности и в зоне трения борной кислоты.

В работе [32] композиционные  $\alpha\text{-C}:\text{B}$  покрытия получали методом ВЧ магнетронного распыления  $\text{B}_4\text{C}$  мишени с одновременной обработкой растущего покрытия ионами  $\text{Ag}$  и  $\text{CH}^+$ . Данный метод осаждения позволил получить покрытия с микротвердостью в диапазоне от 15 до 20 ГПа. Установлено, что коэффициент трения покрытия зависит от концентрации бора. При концентрации бора равной 10% происходило резкое снижение коэффициента трения до значений 0,2, что определялось образованием на поверхности покрытия соединений типа В – О.

Основной недостаток формирования композиционных  $\alpha\text{-C}:\text{B}$  покрытий заключается в сложности осаждения, многофакторной зависимости структуры и свойств углеродной матрицы. Как правило, при этом используют методы химического осаждения из газовой фазы, что приводит к формированию относительно мягких (микротвердость не более 7–9 ГПа) углеродных покрытий, или методы распыления композиционных  $\text{B}_4\text{C}$  мишеней [37], что обуславливает высокую концентрацию атомов углерода с  $\text{sp}^2$  гибридизацией связей [34]. При применении лазерных методов для формирования  $\alpha\text{-C}:\text{B}$  покрытий за счет распыления композиционных мишеней [31] скорость роста покрытий является низкой, что ограничивает их использование на практике. Применение же методов химического осаждения, характеризующихся высокой температурой синтеза ( $\geq 750^\circ\text{C}$ ), [38], предъявляет требования по высокой термостойкости материала подложек.

На основании анализа известных технологических методов в качестве наиболее универсальной, реализующей различные условия и режимы генерации атомарных потоков, определяющих заданный фазовый и элементный состав слоев,

предлагается методика и устройство формирования легированных бором углеродных покрытий, в соответствии с которыми осаждение углеродной компоненты покрытия осуществляется из углеродной плазмы, получаемой за счет распыления графитового катода импульсной дугой, а введение бора в объём растущего покрытия происходит за счет испарения лазерным излучением мишени, изготовленной методом прессования из порошка бора чистотой 99,95%.

Для получения легированных углеродных покрытий использовали модернизированную установку вакуумного напыления УВНИПА-1-001, содержащую:

1) газовый ионный источник типа «АИДА», с помощью которого производится очистка и нагрев подложек;

2) источник плазмы стационарного катодно-дугового разряда с катодом из титана (подслой титана толщиной 100 нм используется в качестве адгезионного слоя);

3) источник плазмы импульсного катодно-дугового разряда с катодом из графита, используемого для нанесения углеродных покрытий;

4) твердотельный лазер на основе  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ , работающий в импульсном режиме (рисунок 2.1).

Степень легирования бором регулируется путем изменения мощности излучения, частоты следования импульсов в интервале от 1 до 50 Гц. Предложенная методика формирования композиционных бор-углеродных покрытий позволяет формировать углеродную матрицу с регулируемым содержанием атомов углерода с  $\text{sp}^3$  и  $\text{sp}^2$  связями и за счет варьирования частоты импульсного генератора и мощности искрового разряда. Использование химически чистых материалов, а также отсутствие водорода и высокомолекулярных соединений позволяет получать покрытия с бездефектной структурой и, следовательно, высокими механическими свойствами.

Особенностью разработанной технологии формирования композиционных бор-углеродных покрытий является использование для получения легированных бором алмазоподобных покрытий двух высоко ионизированных независимых потоков ионов углерода с энергией, обеспечивающих осаждение углеродной матрицы с высоким содержанием атомов углерода с  $\text{sp}^3$  связями и высокую реакционную активность потока ионов бора. Применение таких ионизированных независимых ионных потоков позволяет осуществлять реакции плазмохимического синтеза покрытий с высоким содержанием  $\text{Csp}^3$  фазы и соединений  $\text{B}_x\text{C}_y$ , а также осуществить высокие скорости роста покрытий с контролируемой тепловой нагрузкой на подложку.

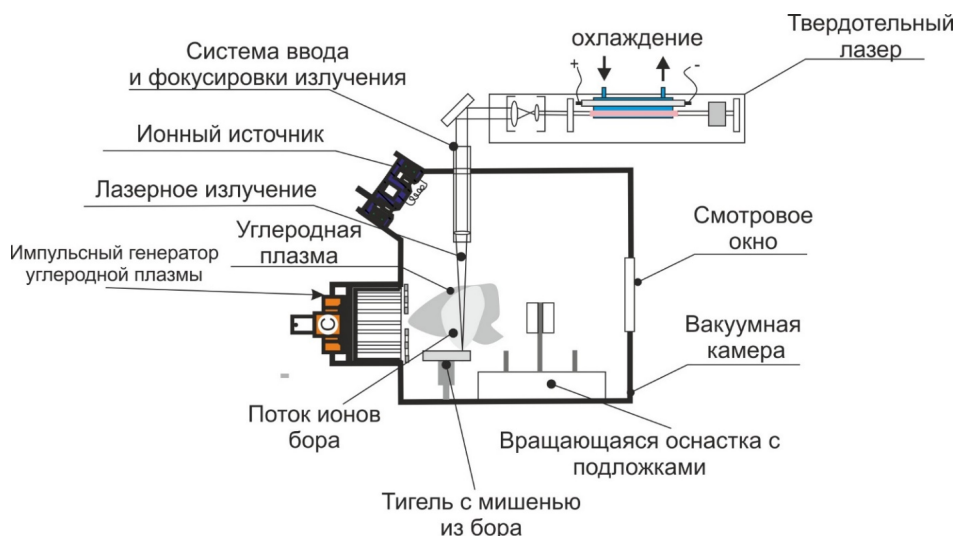


Рисунок 2.1 – Схема экспериментального устройства, предназначенного для осаждения бор-углеродных покрытий

### Выводы

Проведен анализ основных методов получения углеродных покрытий, легированных бором. Показаны преимущества и недостатки, характерные для методов химического осаждения из газовой фазы композиционных покрытий. Установлены особенности формирования структуры покрытий при их формировании с использованием методов физического распыления композиционных бор-углеродных мишеней. В качестве наиболее универсального, реализующего различные условия и режимы генерации атомарных потоков, и, соответственно, позволяющего осаждать слои с различным фазовым и элементным составом, предлагается методика формирования легированных бором углеродных покрытий из углеродной плазмы потока ионов бора, генерируемых лазерным испарением.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Tailoring the mechanical and tribological properties of B<sub>4</sub>C/a-C coatings by controlling the boron carbide content* / D. He [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 329. – P. 11–18.
2. *Donnet, C. Recent progress on the technology of doped diamond-like and carbon alloy coatings* / C. Donnet // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – Vol. 100–101. – P. 180–186.
3. *Influence of nitrogen and temperature on the deposition of tetrahedrally bonded amorphous carbon* / B. Kleinsorge [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 88. – P. 1149.
4. *Podgornik, B. Low-friction behavior of boundary-lubricated diamond-like carbon coatings containing tungsten* / B. Podgornik, D. Hren, J. Vizintin // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 476, № 1. – P. 92–100.
5. *Effects of relative humidity on tribological properties of boron carbide coating against steel*

P.D. Cuong [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – P. 4230–4235.

6. *Wentorf, R.H. Synthesis of the Cubic Form of Boron Nitride* / R.H. Wentorf // *The Journal of Chemical Physics*. – 1961. – Vol. 34. – P. 809.

7. *Synthesis of superhard cubic BC<sub>2</sub>N* / V.L. Solozhenko [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol. 78. – P. 1385–1387.

8. *Ito, H. Deposition of mechanically hard amorphous carbon nitride films from decomposition of BrCN. Effects of substrate cooling and pulsed rf-bias voltage* / H. Ito, K. Hori, H. Saitoh // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – Vol. 352, № 1. – P. 1–7.

9. *Mechanical and tribological properties of boron, nitrogen-coincorporated diamond like carbon films prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering* / Nakazawa H. [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2010. – Vol. 19. – P. 503–506.

10. *Effects of B(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> content on a PACVD plasma-boriding process* / X. Qiao [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 131. – P. 291–293.

11. *Cordero, B. Covalent radii revisited* / B. Cordero [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2008. – Vol. 21. – P. 2832–2838.

12. *Chin, H. Tribological behavior of binary B–C films deposited by sputtering-PBII hybrid system* / H. Chin, S. Yoshida, S. Watanabe // *Materials Sciences and Applications*. – 2018. – Vol. 9. – P. 723–731.

13. *Herrmann, M. Boron-doped diamond with improved oxidation resistance* / M. Herrmann, B. Matthey, T. Gestrich // *Diamond and Related Materials*. – 2019. – Vol. 92. – P. 47–52.

14. *Влияние добавления диборана на свойства плазмохимически осаждаемых углеродных пленок* / Е.Н. Шубина [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2017. – Т. 43, № 1. – С. 80–88.

15. *Effect of boron and silicon doping on the surface and electrical properties of diamond like carbon films by magnetron sputtering technique* / C.S. Park [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 231. – P. 131–134.
16. *Low friction property of boron doped DLC under engine oil* / H. Mori [et al.] // *Tribology Online*. – 2017. – Vol. 12, № 3. – P. 135–140.
17. *Тонкие пленки карбонитридов кремния и бора: синтез, исследование состава и структуры* / Н.И. Файнер [и др.] // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. – 2001. – Т. XLV, № 3. – С. 101–108.
18. *Direct and large scale electric arc discharge synthesis of boron and nitrogen doped single-walled carbon nanotubes and their electronic properties* / B. Wang [et al.] // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47, № 8. – P. 2112–2142.
19. *Plasma deposition of boron films with high growth rate and efficiency using carborane* / O.I. Buzhinskij [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2003. – Vol. 313–316. – P. 214–218.
20. *Nekkanty, S. Indentation damage to boron carbide-DLC coatings with different compositions* / S. Nekkanty, M.E. Walter // *Surface and Coating Tech.* – 2004. – Vol. 183. – P. 1–9.
21. *Structural and electrical characterization of boron containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation* / A. Sikora [et al.] // *Solid State Sci.* – 2009. – Vol. 11. – P. 1738–1741.
22. *Tribological and thermal stability study of nanoporous amorphous boron carbide films prepared by pulsed plasma chemical vapor deposition* / S. Liza [et al.] // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015. – Vol. 16. – Art. 035007 (13 pp).
23. *Deposition of boron doped DLC films on TiNb and characterization of their mechanical properties and blood compatibility* / S. Liza [et al.] // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 18, № 1. – P. 76–87.
24. *Ramesham, R. Cyclic voltammetric response of boron-doped homoepitaxial U<sub>y</sub> grown single crystal and noncrystalline CVD diamond* / R. Ramesham // *Sensors and Actuators B*. – 1998. – Vol. 50. – P. 131–139.
25. *Synthesis of boron / nitrogen-incorporated diamondlike carbon films by pulsed laser deposition using nitrogen gas and a boron-containing graphite target* / H. Nakazawa [et al.] // *Japanese J. of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 56, № 10. – Art. 105501 (7 pp).
26. *Synthesis and characterization of boron incorporated diamond-like carbon thin films* / L.L. Zhang [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 589. – P. 457–464.
27. *Theory of composite B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanotube heterojunctions* / X. Blasé [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70, № 2. – P. 197–199.
28. *Formation of defects in boron nitride by low energy ion bombardment* / R. Peter [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106, № 8. – P. 083523.
29. *Effects of nitrogen gas ratio on composition and microstructure of BCN films prepared by RF magnetron sputtering* / S. Nakao [et al.] // *Vacuum*. – 2009. – Vol. 84. – P. 642–647.
30. *Characterization of boron doped diamond-like carbon film by HRTEM* / X.J. Lia [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 357. – P. 2141–2146.
31. *Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes* / D. Jana [et al.] // *Chen. Prog. Mater. Sci.* – 2013. – Vol. 58, № 5. – P. 565–635.
32. *Highly tetrahedral amorphous carbon films with low stress* / M. Chhowalla [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 69. – P. 2344.
33. *Генерация плазмы бора в вакуумной дуге с катодом из гексаборида лантана* / А.Г. Николаев [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2015. – Т. 41, № 18. – С. 30–37.
34. *Organisation of carbon and boron nitride layers in mixed nanoparticles and nanotubes synthesized by arc discharge* / K. Suenaga [et al.] // *Appl. Phys. A*. – 1999. – Vol. 68, № 3. – P. 301–308.
35. *Photovoltaic characteristics of amorphous silicon solar cells using boron doped tetrahedral amorphous carbon films as p-type window materials* / J. Han [et al.] // *Appl. Physics Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 083508
36. *Effect of boron and nitrogen additives on structure and transport properties of arc-produced carbon* / O.V. Sedelnikova [et al.] // *Carbon*. – 2019. – Vol. 143. – P. 660–668.
37. *Исследование поликристаллических алмазных пленок, легированных бором, методами спектроскопии рамановского рассеяния и спектроскопии оптического поглощения* / В.А. Кривченко [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2007. – Т. 77, № 11. – С. 83–87.
38. *B – C – N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes* / P. Redlich [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 260. – P. 465–470.

Работа выполнена в рамках заданий «Синтез высоколегированных бором и их соединениями покрытий из аморфного углерода, определение их структурно-фазового состояния, механических и коррозионных свойств при эксплуатации в среде топлив и масел», ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материалы в технике».

Поступила в редакцию 14.06.19.