

05;12

## Фазовая неоднородность структуры углеситалла

© В.Н. Кукин, Н.И. Боргардт, А.В. Агафонов, В.О. Кузнецов

Московский государственный институт электронной техники  
(технический университет)  
E-mail: kukin@lemi.miee.ru  
ЗАО „ТРИ Карбон“, Москва

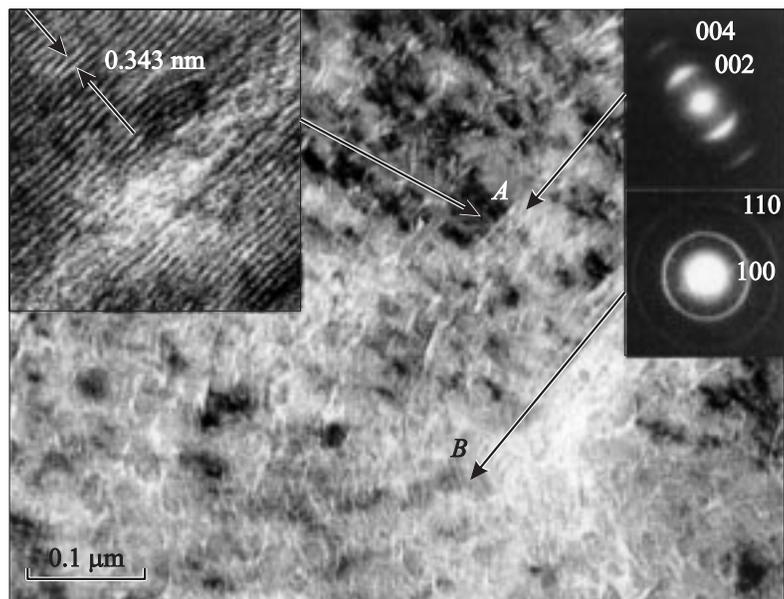
Поступило в Редакцию 16 марта 2004 г.

Используя методики электронной микроскопии — электронографический анализ, спектроскопию энергетических потерь быстрых электронов, светлопольные и темнопольные изображения с дифракционным контрастом и высокоразрешающие изображения, исследованы особенности структуры углеситалла с разрешением вплоть до атомарного и получены данные о его фазовом составе.

Углеситалл представляет собой изотропный пиролитический материал, образующийся при термическом разложении углеродосодержащих газов — метана и пропана в смеси с хлоридом бора [1]. По своей структуре, физико-механическим свойствам и способу получения он наиболее близок к пироуглероду. Одним из успешных применений углеситалла стало его использование в медицине при протезировании, в том числе для искусственных клапанов сердца [2,3]. В отличие от пироуглерода, исследованию которого посвящено большое число публикаций, например ссылки в обзоре [4], структура углеситалла и механизмы его формирования изучены в меньшей степени, в частности отсутствуют данные о его строении на атомарном уровне.

В настоящей работе выполнены электронно-микроскопические исследования, позволившие получить информацию о деталях структуры углеситалла с разрешением вплоть до долей нанометра.

Исследовались образцы углеситалла, предназначенные для изготовления запирающих элементов искусственных клапанов сердца. Технологический процесс длительностью 5–12 h проходил в осесимметричном реакторе при давлении 800–1300 Pa и температуре 1450–1490°C, в котором на графитовой подложке в результате термодеструкции углеродосодержащих газов и хлорида бора формировались слои углеситалла



**Рис. 1.** Дефокусированная светлополюсная микрофотография участка образца с первой фазой. Электронограммы на врезках справа получены от участков образца *A* и *B* соответственно. Высокорастворяющая микрофотография на врезке слева отвечает увеличенному изображению участка *A*.

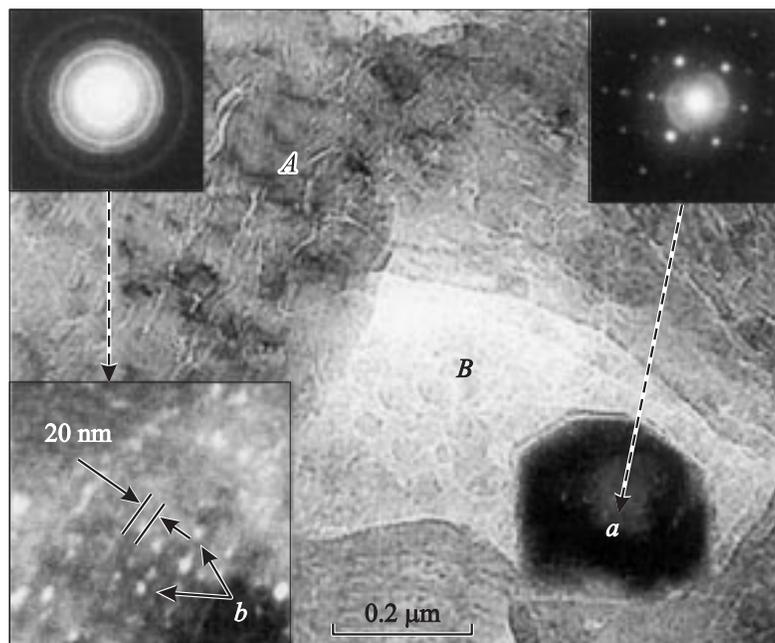
толщиной около 4–5 mm. Дополнительно в газовую среду добавлялся азот. Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM-30 с ускоряющим напряжением 300 kV.

Электронографический анализ показал, что углеситалл состоит из фаз двух видов. Для первой из них, составляющей большую часть всего материала, были характерны типичные для пироуглерода признаки турбостратной структуры [4], проявляющиеся на электронограммах в виде как ярких дуг интенсивности, так и двух менее интенсивных дифракционных колец (врезки справа на рис. 1). Яркие дуги интенсивности соответствовали отражениям от базисных (т.е. образованных из гексагональных сеток) плоскостей графита с индексами 002, 004 и т.д., а дифракционные кольца — отражениям от плоскостей (100)

и (110). Спектры энергетических потерь быстрых электронов, полученные от областей образца с первой фазой, имели единственный ярко выраженный пик углерода ( $K$ -край, 284 eV). Измеренные величины межплоскостных расстояний  $C_{(002)} = 0.343$  nm,  $C_{(100)} = 0.213$  nm,  $C_{(110)} = 0.123$  nm совпадали с известными для пироуглерода значениями [2,5,6].

Электронно-микроскопические изображения первой фазы позволили установить закономерности изменения ориентации кристаллитов, формирующих ее турбостратную структуру. С помощью темнопольных микрофотографий, полученных от отражений на дугах интенсивности, было установлено, что в пределах области с размерами около  $1-2 \mu\text{m}$  базисные плоскости кристаллитов преимущественно выстраивались вдоль определенного направления, т.е. эти области имели текстуру. В соседних областях преимущественная ориентация базисных плоскостей менялась, поэтому в целом структура углеситалла была изотропной.

Внутри текстурированных областей имелись локальные участки, в которых ориентация базисных плоскостей кристаллитов отклонялась от их преимущественного направления. Для выявления таких участков применялись дефокусированные изображения с дифракционным контрастом и высокоразрешающие микрофотографии. При этом образец ориентировался так, чтобы преимущественная ориентация базисных плоскостей совпадала с направлением электронного пучка. Дефокусированные изображения, в формировании которых важную роль играют различия не только в амплитудах электронных волн, но и в их фазах, позволили визуализировать особенности контраста, отсутствующие при точной фокусировке объективной линзы. Эти особенности имели вид параллельных друг другу отрезков (узких полос), представляющих собой контуры линий Френеля и формирующихся от участков образца (в области  $A$  на рис. 1), в которых ориентация базисных плоскостей кристаллитов не совпадала с их преимущественной ориентацией. Вследствие этого возникали локальные изменения рассеивающей способности образца, обуславливающие вариации в распределении фаз электронных волн на его выходной поверхности и приводящие в результате к появлению контраста при дефокусировке. Такое заключение о локальных изменениях ориентации кристаллитов подтверждается анализом высокоразрешающих микрофотографий, полученных от участков образца, для которых наблюдались линии Френеля. Из левой врезки на рис. 1 видно, что изображения базисных плоскостей, ориентированных



**Рис. 2.** Светлопольная (дефокусированная) и темнопольная (на врезке слева внизу) микрофотографии, визуализирующие крупные (*a*) и мелкие (*b*) частицы фаз второго вида. Темнопольное изображение получено в одном из сопутствующих отражений на электронограмме слева. Электронограмма справа соответствует частице (*a*). *A* и *B* отвечают областям первой фазы с различной преимущественной ориентацией кристаллитов турбостратной структуры.

вдоль электронного пучка, в левой верхней и нижней правой части микрофотографии представляют собой почти параллельные друг другу ряды. В центральной части этой высокоразрешающей микрофотографии, имеющей вид широкой светлой полосы, контраст прямого разрешения базисных плоскостей отсутствует, что свидетельствует об изменении их ориентации. Направление светлой полосы совпадает с направлением соответствующей линии Френеля на дефокусированной светлопольной микрофотографии, а ее ширина коррелирует с размерами этой линии.

Электронная дифракция в сочетании со светлопольными и темнопольными изображениями участков образца с фазами второго ви-

Значения межплоскостных расстояний из данных эксперимента и литературы

Экспериментальные значения, nm	Турбостратный графит, nm [2,5,6]	$h$ -B <sub>4</sub> C, nm [7]	$h$ -B <sub>13</sub> C <sub>2</sub> , nm [8]		$c$ -BN, nm [9–11]
0.451 ± 0.002			0.450		
0.401 ± 0.002		0.400	0.403		
0.378 ± 0.002		0.379	0.377		
0.362 ± 0.002					0.362
0.343 ± 0.002	0.344	0.339			
0.255 ± 0.002		0.257	0.2569	0.280	0.256
0.238 ± 0.002		0.238	0.2385		
0.232 ± 0.002			0.2305		
0.213 ± 0.002	0.213				
0.205 ± 0.002		0.203			0.209
0.181 ± 0.002		0.181	0.1816		0.181
0.172 ± 0.002			0.1712		
0.166 ± 0.002		0.169	0.1628		
0.131 ± 0.002			0.1326	0.1340	
0.126 ± 0.002			0.1264	0.1317	0.128
0.121 ± 0.002	0.123				0.121
0.113 ± 0.002					0.114
0.107 ± 0.002					0.109
0.083 ± 0.002					0.083

да (рис. 2) свидетельствовали об образовании монокристаллических включений. Частицы этих фаз в зависимости от их размеров подразделялись на две группы. Более крупным (частица  $a$  на рис. 2) с размерами кристаллитов в диапазоне 0.1–0.25  $\mu\text{m}$  соответствовали картины микродифракции с точечными рефлексами (врезка справа на рис. 2). Точечные электронограммы от второй группы частиц из-за их малых размеров, составляющих около 5–20 nm, не наблюдались. Сопутствующие им отражения присутствовали на кольцевых электронограммах, образующихся от относительно больших участков образца и содержащих суммарную информацию обо всех имеющихся фазах (врезка слева сверху на рис. 2). Визуализация этих частиц (рис. 2, частица  $b$  на врезке слева внизу) проводилась с помощью темнопольных изображений. На спектрах энергетических потерь быстрых электронов, полученных от участков образца с крупными частицами,

регистрировался пик бора (*K*-край, 188 eV) и отсутствовал пик углерода. Высокора разрешающие электронные микрофотографии, полученные от крупных и мелких частиц второй фазы, указывали на их высокое кристаллическое совершенство. Кристаллиты фаз второго вида были распределены макроскопически однородно по объему образца. Крупные частицы располагались на границах текстурированных областей первой фазы, а мелкие (более многочисленные) — в пределах этих областей.

Межплоскостные расстояния для фаз углеситалла, полученные на основе электронографических данных, представлены в таблице. Для мелких включений их значения наилучшим образом соответствовали структуре различных модификаций карбида бора [7,8]. В случае крупных включений помимо измерения межплоскостных расстояний учитывались угловые зависимости между кристаллографическими направлениями, установленные из серии электронограмм для разных плоскостей проекций. Полученные результаты отвечали кубической структуре с постоянной решетки около 0.362 nm, что, хотя и соответствует кубической модификации нитрида бора [9–11], но для окончательного установления принадлежности крупных частиц к этой фазе требуются дополнительные исследования.

В результате исследований установлено, что углеситалл представляет собой композиционный материал, состоящий из слоев пироуглерода, между которыми распределены крупные и мелкие монокристаллические частицы. Мелкие частицы относятся к одной из модификаций карбида бора, а крупные — могут быть кубической фазой нитрида бора.

Выявленные закономерности электронно-микроскопических изображений и дифракционных картин могут быть использованы в дальнейших исследованиях, направленных на изучение влияния технологии получения углеситалла на его строение и на установление взаимосвязи между структурой и физико-механическими свойствами этого материала.

## Список литературы

- [1] Волков Г.М., Калугин В.И., Сысков К.И. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. № 2. С. 396–397.
- [2] Татаринов В.Ф., Золкин П.И. // Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 3. С. 37–38.
- [3] Татаринов В.Ф., Виргильев В.С., Евдокимов С.Е. // Перспективные материалы. 1999. № 4. С. 41–45.

- [4] *Oberlin A.* // Carbon. 2002. V. 40. N 1. P. 7–24.
- [5] *Monthieux M., Smith B.W., Bouteaux B.* et al. // Carbon. 2001. V. 39. N 8. P. 1251–1272.
- [6] *Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M.* // Carbon. 2001. V. 39. N 2. P. 243–256.
- [7] *Миркин Л.И.* Рентгеноструктурный анализ. Индексирование электронограмм. М.: Наука, 1981. 494 с.
- [8] *Powder diffraction file.* Inorganic. Publication SMF-27 / Published by the JCPDS-International Center for Diffraction Data. Pennsylvania, 1977.
- [9] *Mirkarimi P.B., McCarty K.F., Medlin D.L.* // Materials Science and Engineering. 1997. R21. P. 47–100.
- [10] *Verwoerd W.S.* // Thin Solid Films. 1997. V. 300. P. 78–83.
- [11] *Feldermann H., Ronning C., Hofsass H.* et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. N 7. P. 3248–3254.