

06

Исследование субмикронных полостей в углеситалле методом фокусированного ионного пучка

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

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
Москва, Зеленоград
ЗАО „ТРИ Карбон“, Москва, Зеленоград
E-mail: lemi@miee.ru

Поступило в Редакцию 1 марта 2013 г.

Метод фокусированного ионного пучка применен для формирования серии параллельных сечений и последующей трехмерной визуализации полостей в углеситалле, измерениях их объемов и определения локальной пористости материала. На основе полученных данных оценена погрешность определения локальной пористости углеситалла по одному сечению. С использованием этих сечений установлено, что пористость в технологических заготовках углеситалла уменьшается по мере его роста в вертикальных коаксиальных реакторах.

Искусственные углеродные материалы и композиты на их основе [1] находят все более широкое применение в научно-технических приложениях благодаря своим уникальным свойствам, которые сочетаются с относительно низкой стоимостью производства. К их числу относится углеситалл, который представляет собой изотропный пиролитический материал и состоит из углеродной фазы с турбостратной структурой, а также крупных и мелких монокристаллических включений с размерами около $0.1\text{--}0.25\ \mu\text{m}$ и $5\text{--}20\ \text{nm}$ соответственно [2–4]. Углеситалл обладает высокими антифрикционными характеристиками, износостойкостью и совместимостью с живыми тканями, что позволяет его использовать для изготовления деталей искусственных клапанов сердца [5–7]. В случае медицинских применений углеситалла важную роль играет его пористость, которая может оказывать влияние на процессы тромбообразования и обусловлена наличием внутри него субмикронных полостей.

Пористость углеродных материалов может характеризоваться различными способами, основные из которых описаны, например, в [8]. В частности, значение пористости, усредненное по макроскопическому объему материала, может находиться методами адсорбции газов, ртутной порометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния. Результаты исследования пористости углеситалла, выполненные с их применением, приведены в работе [5], в которой указано, что доля пустот в объеме материала (пористость) может достигать 17%.

Локальное изучение пористой структуры материала может быть выполнено с помощью развиваемого в последнее время метода, сочетающего возможности прецизионного распыления материала фокусированным ионным пучком (ФИП) и растровой электронной микроскопии. Суть метода, называемого ФИП-томографией, заключается в формировании при помощи ионного пучка с некоторым шагом серии параллельных сечений в объеме материала и регистрации их микрофотографий во вторичных электронах [9–11]. Он позволяет после компьютерной обработки микрофотографий визуализировать полости в трехмерном пространстве, измерять их размеры, вычислять объемы полостей и определять пористость материала и т.п.

В данной работе ФИП-томография применялась для выявления субмикронных полостей в углеситалле и определения локальной пористости материала. На основе анализа электронно-микроскопических изображений сечений, сформированных фокусированным ионным пучком, исследовалось изменение пористости в направлении роста материала.

Углеситалл выращивался в вертикальных коаксиальных реакторах термическим осаждением на графитовые заготовки из газовой смеси метана и хлорида бора с добавками пропана и азота при давлении 800–1300 Па в диапазоне температур от 1450 до 1500°C. В процессе технологического цикла длительностью 5–12 h формировались слои материала толщиной около 5 mm.

Исследования проводились для образцов углеситалла, соответствующих выращенным технологическим заготовкам двух типов. Заготовка первого типа представляла собой полый цилиндр, который формировался осаждением материала на графитовую цилиндрическую основу, прилегающую к внутренней окружности коаксиального реактора диаметром 30 mm. Заготовка второго типа имела форму пластины и выращивалась осаждением углеситалла на плоские подложки графита,

выложенные в форме шестиугольной полый призмы на внутренней окружности реактора диаметром 100 mm.

Углеситалл исследовался в электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650, оснащенном вертикальной колонной высокоразрешающего растрового электронного микроскопа и расположенной к ней под углом 52° ионной колонной. Такое устройство прибора позволяло контролировать процессы травления ионным пучком, получая изображения поверхности образца в растровом электронном микроскопе. Величины ускоряющего напряжения для электронов и ионов составляли 1 и 30 kV соответственно. Применение малого ускоряющего напряжения для электронного пучка позволяет улучшить качество получаемых изображений субмикронных полостей [12].

При выполнении процедуры ФИП-томографии область анализируемого материала предварительно ограничивалась углублением П-образной формы, позволяющим уменьшить влияние артефактов при последующем формировании параллельных сечений образца. Аналогично [13] такие сечения с размерами $4.5 \times 5.5 \mu\text{m}$ готовились с шагом 19 nm в перпендикулярном к ним направлении (рис. 1, *a*). Распыление материала осуществлялось при токе ионного пучка, равном 230 pA, а изображение каждого из 150 полученных сечений и окружающей их поверхности образца регистрировалось растровым электронным микроскопом во вторичных электронах. Для устранения эффектов дрейфа образца на каждой микрофотографии с помощью изображения хорошо узнаваемого объекта, расположенного на поверхности вне области приготавливаемых сечений, устанавливалось их смещение относительно друг друга. После совмещения микрофотографий из них с помощью графического редактора вырезались области равных размеров, соответствующие сформированным сечениям. Затем изображения этих областей преобразовывались в бинарный формат так, чтобы белый цвет соответствовал сплошному материалу, а черный — полостям.

Используя программный пакет MatLab, на основе серии бинарных изображений были получены трехмерные изображения границ между сплошным материалом и имеющимися в нем полостями (рис. 1, *b*). Из рисунка видно, что полости имеют неправильную форму, их размеры варьируются в широком диапазоне значений, в их ориентации отсутствует выделенное направление и они относительно однородно распределены в исследованном объеме материала.

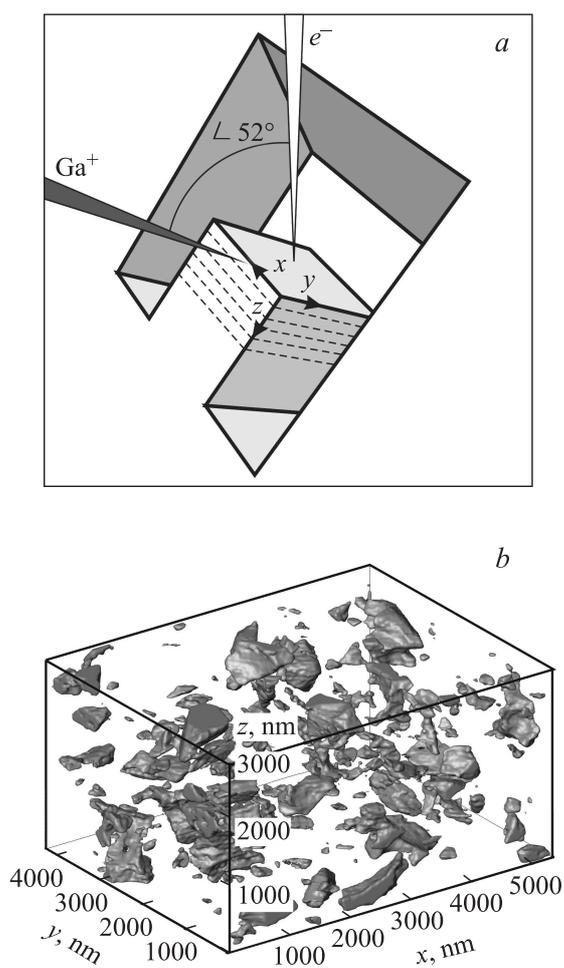


Рис. 1. Схематическое изображение формирования серии сечений материала (штриховые линии) фокусированным ионным пучком Ga^+ , которое сопровождается регистрацией их микрофотографий во вторичных электронах, испускаемых при сканировании пучком электронов e^- (a), и трехмерное изображение границ полостей в углесталле (b). x, y — оси координат, лежащие в плоскостях сечений, z — ось координат, перпендикулярная плоскостям сечений.

Совокупность бинарных изображений позволяет также определить объемы полостей и найти локальную пористость углеситалла как отношение суммарного объема полостей к объему анализируемой области материала. Так как сечения приготавливались с шагом 19 nm, величина которого существенно меньше характерного размера полостей, то объем каждой полости вычислялся умножением суммы площадей ее сечений на всех изображениях на значение этого шага. В результате локальное значение пористости в исследованной области углеситалла составило 5%.

Несмотря на все преимущества, анализ пористости материала с применением метода ФИП-томографии является трудоемким и требует значительных временных затрат. Для локального нахождения пористости может быть использован более простой способ с использованием одного разреза образца, полученного с помощью ФИП, и дальнейшим вычислением отношения суммарной площади сечений полостей к общей площади сечения. Его точность была оценена на основе полученных в процессе ФИП-томографии данных и составляет около 10%, что является приемлемым для использования этого способа при локальном определении пористости углеситалла в различных областях заготовок.

Исследования изменений пористости углеситалла по мере его роста выполнялись для технологических заготовок первого и второго типа. В соответствующих им образцах материала ионным пучком формировались серии сечений размерами $10 \times 10 \mu\text{m}$, расстояния между которыми в направлении роста составляли $200 \mu\text{m}$. Зарегистрированные во вторичных электронах микрофотографии каждого из сечений преобразовывались в бинарный формат и анализировались при помощи программы обработки и анализа изображений iTEM [14]. Полученные значения пористости материала P и среднего максимального размера сечений полостей $\langle D_{\text{max}} \rangle$ приведены на рис. 2 в виде зависимостей, построенных вдоль направления роста углеситалла, начиная с графитовой основы, на которую осаждался материал. Величина D_{max} каждой полости определялась как расстояние между двумя наиболее удаленными точками на изображении ее сечения, а отклонение точек на графиках от аппроксимирующих прямых связано как с локальными вариациями представленных значений, так и с погрешностью метода измерения. Из графиков видно, что для обеих технологических заготовок в направлении роста углеситалла наблюдается тенденция к уменьшению его пористости (рис. 2, *a*), а средние размеры сечений полостей в

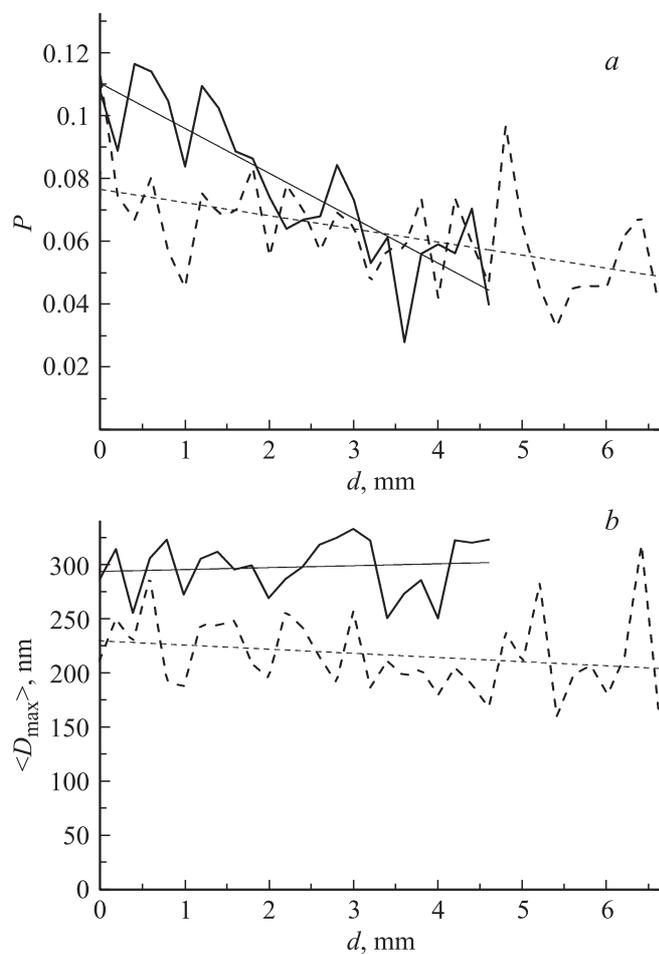


Рис. 2. Пористость P (а) и средний размер сечений полостей $\langle D_{\max} \rangle$ (б) в зависимости от расстояния d от основания заготовки углеситалла 1-го типа, выращенного в камере диаметром 30 mm (сплошная ломаная линия), и 2-го типа, полученного в камере диаметром 100 mm (штриховая ломаная линия). Тенденции изменения P и $\langle D_{\max} \rangle$ показаны на графиках прямыми линиями.

пределах каждого из образцов остаются почти постоянными (рис. 2, *b*). Следовательно, уменьшение пористости связано с уменьшением количества полостей в единице объема.

Сравнение полученных графиков изменения пористости вдоль образцов углеситалла показывает, что в процессе роста заготовки первого типа она уменьшилась примерно на 55% (сплошная ломаная линия на рис. 2, *a*), а в заготовке второго типа — только примерно на 35% (штриховая ломаная линия на рис. 2, *a*). Такое различие может быть объяснено уменьшением площади поперечного сечения коаксиальной реакционной камеры по мере роста материала, что обуславливает возрастание скорости потока газовой смеси и вызывает изменение условий осаждения материала. Поскольку технологические заготовки углеситалла второго типа осаждаются в трубах относительно большого диаметра, то в процессе роста скорость реакционных газов изменяется меньше, чем в трубах малого диаметра. Следовательно, в этом случае условия формирования материала изменяются в меньшей степени, чем при выращивании заготовок первого типа.

В заключение отметим, что применение метода ФИП-томографии позволило получить трехмерные изображения полостей в углеситалле, оценить их размер и взаимное расположение, определить локальную пористость материала. На основе полученных данных установлено, что локальная пористость углеситалла может быть найдена с погрешностью около 10% по изображению одного сечения, полученного с помощью фокусированного ионного пучка. Используя подобные сечения для анализа вариаций пористости материала, показано, что она уменьшается вдоль направления роста. Такое уменьшение происходит медленнее в коаксиальных реакторах большого диаметра, что обусловлено относительно меньшим увеличением скорости газовой смеси по мере выращивания углеситалла в этих реакторах.

Список литературы

- [1] *Burchell T.D.* Carbon Materials for Advanced Technologies. Kidlington: Elsevier science, 1999. 540 p.
- [2] *Кукин В.Н., Боргардт Н.И., Агафонов А.В.* и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. № 11. Т. 71. С. 24–30.
- [3] *Кукин В.Н., Боргардт Н.И., Агафонов А.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 17. С. 76–82.

- [4] Волков Р.Л., Боргардт Н.И., Кукин В.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 9. С. 1297.
- [5] Татаринов В.Ф., Вергилев Ю.С., Евдокимов С.В. // Перспективные материалы. 1999. № 4. С. 41–45.
- [6] Татаринов В.Ф., Золкин П.И. // Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 3. С. 37–38.
- [7] Вергилев Ю.С., Татаринов В.Ф. // Химия твердого топлива. 2000. № 3. С. 57–63.
- [8] Inagaki M. // New carbon materials. 2009. V. 24. N 3. P. 193–222.
- [9] Yao N. Focused Ion Beam Systems: Basic and Applications. N.Y.: Cambridge University Press, 2007. 395 pp.
- [10] Holzer L., Indutnyi F., Gasser Ph. et al. // J. Microscopy. 2004. V. 216. P. 84–95.
- [11] Balach J., Miguel F., Soldera F. et al. // J. Microscopy. 2012. V. 246. P. 274–278.
- [12] Roussel L.Y., Stokes D.J., Gestmann I. et al. // Scanning Microscopy. 2009. Proceedings of the SPIE. 2009. V. 7378. P. 73780W–73780W-9.
- [13] Inkson B.J., Mulvihill M., Mobus G. // Scripta Materialia. 2001. V. 45. P. 753–758.
- [14] ITEM: The TEM imaging platform. Manual. Munster: Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, 2007. 231 p.