

Изучение физических процессов при визуализации углеродных нанотрубок сканирующим электронным микроскопом

Н.А. Высочанский^{1,2}, Г.Е. Федоров^{2,3}, А.Г. Домантовский²

¹Московский Физико-Технический Институт (государственный университет)

²Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский Институт»

³Московский Педагогический Государственный Университет

Известно, что углеродные нанотрубки (УНТ) видны при визуализации сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) даже при небольшом увеличении (500 раз) [1-3]. Это вызывает интерес, поскольку физический диаметр одностенных УНТ не превосходит 3нм. Более того, на получаемых с помощью СЭМ изображениях УНТ имеют существенно большую ширину (десятки нанометров) (рис. 1) [1-3].

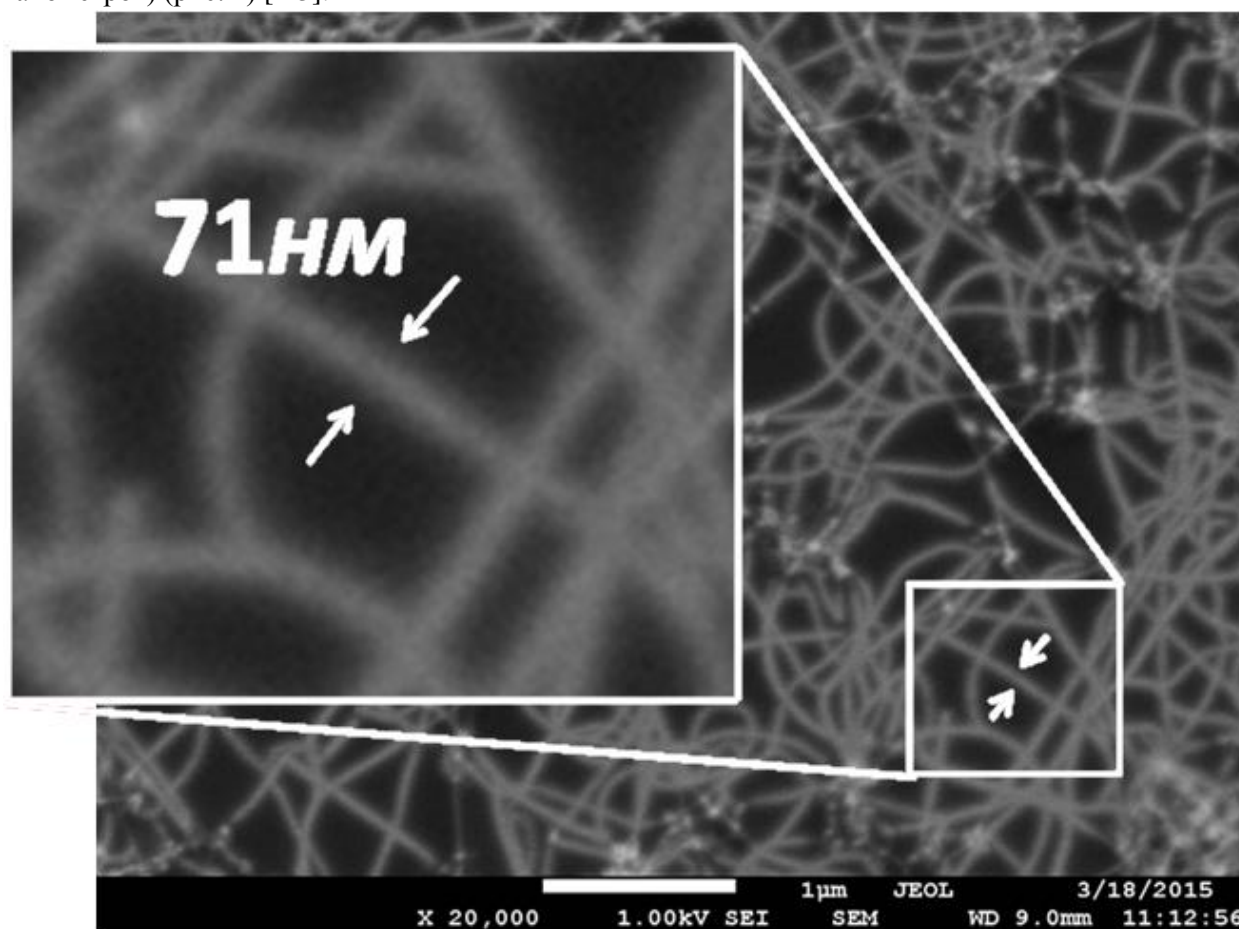


Рисунок 1. Диаметр УНТ на изображении превышает физический диаметр УНТ.

В результате исследований этого явления было выяснено, что с величиной ускоряющего напряжения связаны получаемый контраст изображения и видимая ширина УНТ [2, 3]. Было отмечено, что значительное увеличение ширины происходит только для тех участков УНТ, которые находятся в контакте с диэлектрической подложкой [2]. Также было установлено, что изображение УНТ отражает не сами УНТ, а область диэлектрика в их окрестности [1-3]. Важно, что контраст изображения имеет связь с толщиной диэлектрического слоя подложки [1, 3]. Кроме того, эти явления изучаются либо на перколяционных сетках УНТ, либо на устройствах на основе одиночной УНТ. Это связано с тем, что небольшие изолированные группы УНТ плохо видны на диэлектрической подложке. Целью данной работы стало изучение возможностей УНТ для использования в качестве локальных детекторов при измерении свойств материала.

Для обсуждения того, что происходит при сканировании УНТ электронным микроскопом, необходимо понимать основные принципы работы СЭМ. Излучаемый пучок электронов (первичные электроны, ПЭ) разгоняется электрическим полем с заданной разностью потенциалов

(ускоряющее напряжение). Попадая на образец, часть электронов отражается, почти не теряя энергии (обратно отраженные электроны, ООЭ). Остальные электроны проходят внутрь образца. Некоторые из них возбуждают атомы, которые затем излучают электроны (вторичные электроны, ВЭ). ВЭ имеют небольшую энергию, и притягиваются положительным потенциалом детектора. По количеству зарегистрированных электронов при облучении точки этой точке сопоставляется яркость. Чем больше ВЭ зарегистрировано – тем больше яркость точки.

Интересно то, что коэффициент ВЭ (отношение ВЭ к ПЭ) может превышать единицу. Ниже представлена классическая зависимость коэффициента ВЭ (δ) от энергии ПЭ (рис. 2) [4-6]. Эта зависимость имеет несколько особенностей. Коэффициент ВЭ достигает пика при энергии ПЭ,

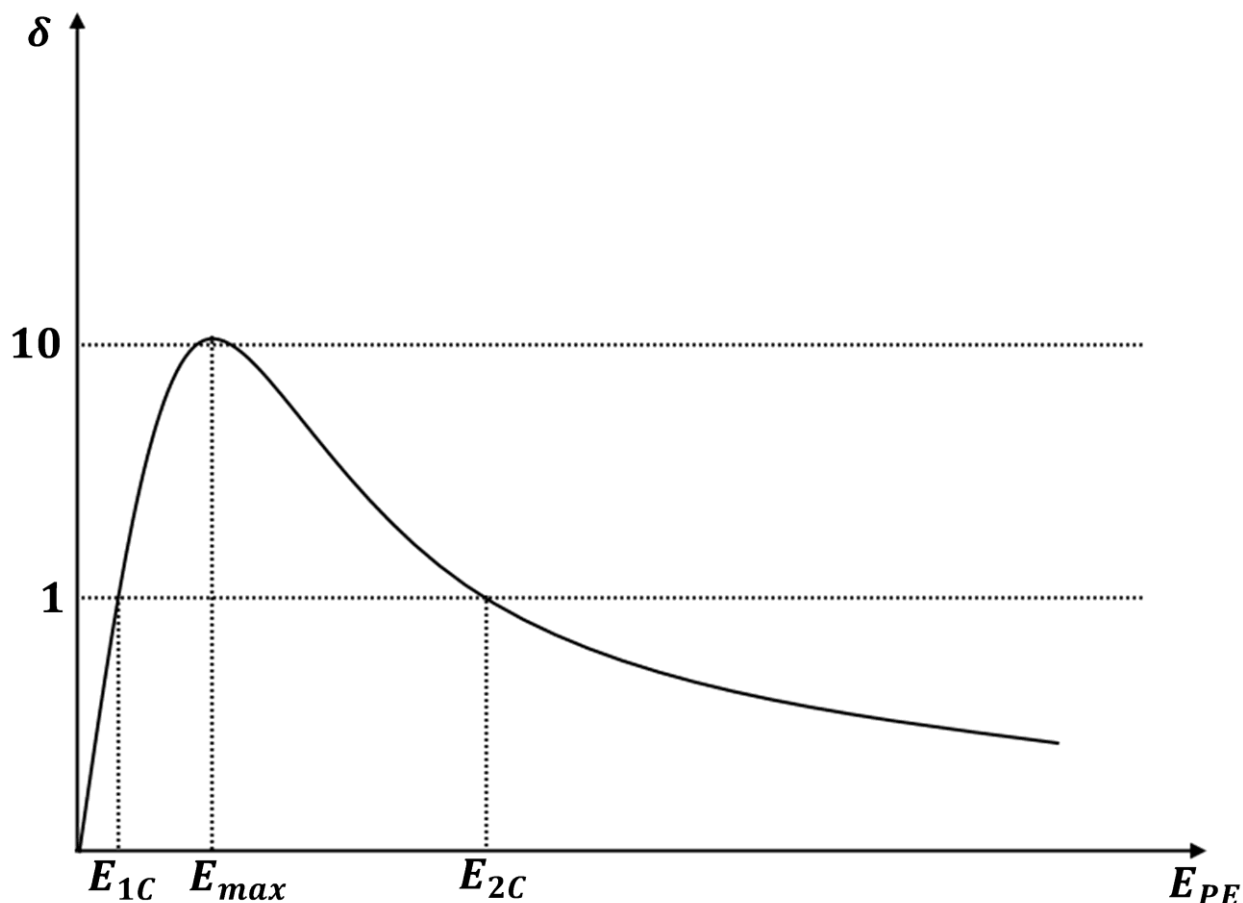


Рисунок 2. Зависимость коэффициента ВЭ (δ) от энергии ПЭ.

равной E_{max} . Характерная величина E_{max} для диэлектриков составляет 1кэВ. Есть две точки, E_{1C} и E_{2C} , называемые кроссоверными энергиями, в которых полная эмиссия равна единице, и образец не заряжается [4-5].

Однако такая зависимость имеет место только в том случае, если образец облучается коротким импульсом, и эффекты зарядки не успевают сказаться на излучении электронов. В случае непрерывного длительного облучения коэффициент излучения электронов не превышает единицу, а энергии, при которых материал не заряжается, называются критическими, и расположены ближе к E_{max} , чем кроссоверные.

При облучении образца в СЭМе, каждая точка облучается достаточно долго, чтобы эффекты зарядки оказывали значительное влияние на излучение электронов.

В данном эксперименте были использованы образцы, представляющие собой перколяционные сетки УНТ, выращенные CVD-методом [7] на кремниевых подложках, покрытых термическим оксидом различной толщины: 50нм, 100нм, 325нм и 560нм. В результате характеризации образцов методами рамановской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии [8] было установлено, что это одностенные УНТ с незначительной долей двустенных УНТ, небольшим количеством дефектов и аморфного углерода. Это позволяет утверждать, что диаметр исследуемых УНТ не превышает 3нм. 4-х контактное измерение сопротивления показало, что

УНТ образуют перколяционную сетку. Важно, что на исследованных образцах УНТ свисали по краям, из-за чего они были закорочены с кремниевой подложкой.

Измерения проводились микроскопом JEOL JSM 7001-F с использованием бокового детектора Эферхарта-Торнли. Все образцы были просканированы с ускоряющими напряжениями от 0,5кВ до 5 кВ, с шагом в 0,5кВ. Фокусировка производилась вне сканируемой области.

Для численного воспроизводимого определения контраста и видимой ширины УНТ была разработана следующая процедура. С каждого изображения были получены профили яркости поперек 20 УНТ. Затем они приближались функцией Лоренца

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega^2}{4(x - x_c)^2 + \omega^2} \quad (1)$$

Значение функции при $x = x_c$ (максимум) принималось как яркость УНТ B , а ширина на полувысоте ω принималась как видимая ширина УНТ. Уровень фона S был определен как среднее значение темной области изображения (рис. 1), а уровень шума N – дисперсия фона.

Контраст C вычислялся как

$$C = B - S \quad (2)$$

На определение контраста (2) влияет ручная настройка контраста в микроскопе. Для исключения этой настройки была введена величина V , отражающая распознаваемость УНТ, определенная как

$$V = \frac{C}{N} \quad (3)$$

В результате описанной процедуры обработки экспериментальных данных были получены следующие результаты. Зависимость распознаваемости УНТ от ускоряющего напряжения представлена ниже (рис. 3).

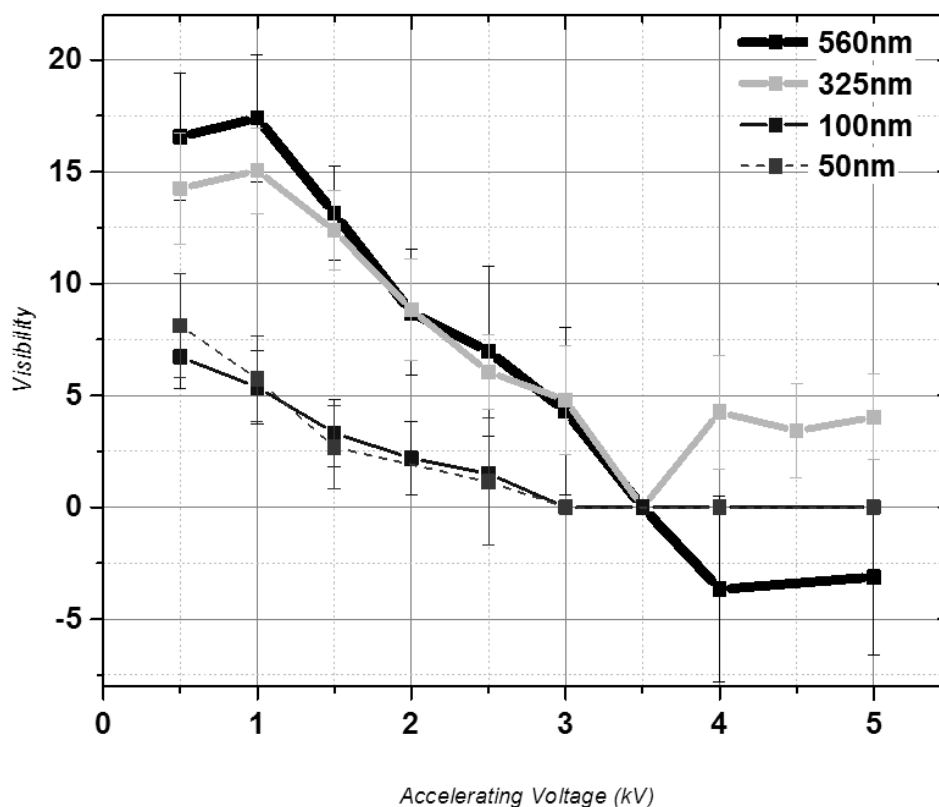


Рисунок 3. Зависимость распознаваемости УНТ от ускоряющего напряжения.

На этом графике видно, что в случае более толстых образцов распознаваемость имеет максимум при ускоряющем напряжении в 1кВ. В случае более тонких образцов распознаваемость уменьшается и обращается в ноль при ускоряющем напряжении в 3кВ. Важно, что при 4-5кВ результаты для более толстых образцов отличаются. При ускоряющем напряжении, равном 3,5кВ,

распознаваемость УНТ на всех образцах обращается в ноль, после чего восстанавливается для более толстых образцов.

Ниже представлена зависимость видимой ширины УНТ на изображениях от ускоряющего напряжения (рис. 4).

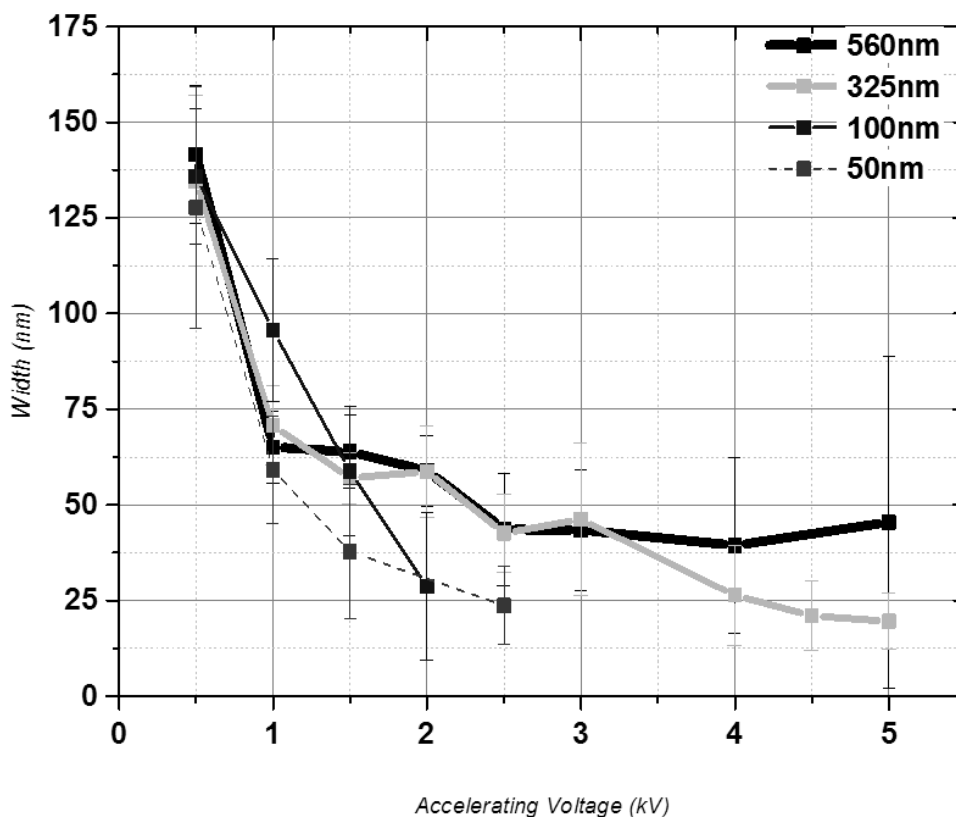


Рисунок 4. Зависимость видимой ширины УНТ на изображениях от ускоряющего напряжения.

Из графика следует, что видимая ширина УНТ монотонно убывает. В случае более тонких образцов она становится неопределима при 2,5кВ. В случае более толстых образцов различие видимой ширины УНТ имеет место при тех же ускоряющих напряжениях, при которых различается распознаваемость УНТ.

Полученные результаты лучше всего объясняются в рамках теории тока, индуцированного электронным пучком. Она говорит о том, что в диэлектрике, облучаемом электронным пучком, возникает проводящая область вокруг электронного пучка. Ее характерный размер определяется глубиной проникновения ПЭ, длиной диффузии электронов и амплитудой их рассеяния.

Таким образом, при облучении образца в СЭМе поверхность образца положительно заряжается, поскольку коэффициент излучения электронов больше единицы. Возникает нехватка электронов в приповерхностном слое и эмиссия электронов уменьшается. Но если в области проводимости есть УНТ, она служит источником электронов, и эмиссия не ослабевает, т.к. диэлектрик не заряжается. Поэтому размер области проводимости определяет видимую ширину УНТ на изображениях. При пробитии диэлектрика источником электронов служит кремний.

Надо отметить, что зависимость распознаваемости УНТ от ускоряющего напряжения имеет особенности, общие с зависимостью коэффициента ВЭ. Это пик в 1кВ и критическая точка в 3-4кВ. Такое сходство связано с тем, что по данному определению распознаваемость отражает разность числа ВЭ, излученных диэлектриком вблизи трубки (незаряженным), и ВЭ, излученных диэлектриком вдали от трубки (заряженным). Поэтому ноль распознаваемости соответствует критической энергии.

Расхождение распознаваемости и видимой ширины УНТ связано с пробитием более тонкого из двух образцов. На более толстом образце виден обратный контраст: трубки более темные, чем фон. Это связано с тем, что образец отрицательно заряжается, что уменьшает работу выхода ВЭ и увеличивает коэффициент излучения электронов.

Таким образом, контраст изображений УНТ, полученных СЭМом, отражает электронно-эмиссионные свойства образца, и связан с его толщиной.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что УНТ могут использоваться для локального определения толщины диэлектриков, их критической энергии, подвижности электронов, электронно-эмиссионных свойств диэлектрических образцов.

Литература

1. T. Brintlinger, Yung-Fu Chen, T. Durkop, E. Cobas, M.S. Fuhrer, John D. Barry and John Melngailis, Rapid Imaging of Nanotubes on Insulating Substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V.81, N. 13, P. 2454
2. R.Y. Zhang, Y. Wei, L.A. Nagahara, I. Amlani and R.K. Tsui, The Contrast Mechanism in Low Voltage Scanning Electron Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Nanotechnology* 2006. V. 17, P. 272-276
3. Y. Homma, S. Suzuki, Y. Kobayashi, M. Nagase, D. Takagi, Mechanism of Bright Selective Imaging of Single-Walled Carbon Nanotubes on Insulators by Scanning Electron Microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2004, V. 84, N. 10, P. 1750
4. I. Rau, E. N. Evstafeva, and M. V. Andrianov, Mechanisms of Charging of Insulators under Irradiation with Medium-Energy Electron Beams // *Physics of the Solid State* 2008, V. 50, N. 4, P. 621-630
5. E. N. Evstafeva, E. I. Rau, V. N. Mileev, L. S. Novikov, S. A. Ditsman, and R. A. Sennov, Analysis of Mechanisms of Dielectric Target Charging Under the Effect of Electron Irradiation // *Inorganic Materials: Applied Research* 2011, V. 2, N. 2, P. 106-113
6. David C. Joy, Caroline S. Joy, Low Voltage Scanning Electron Microscopy // *Micron* 1996, V. 27, N. 3-4, P. 247-263
7. A. Tselev, K. Hatton, M. S. Fuhrer, M. Paranjape and P. Barbara, Superconducting Proximity Effects in Superconductor/Semiconducting-Carbon-Nanotube/Superconductor Junctions // *Nanotechnology* 2004, V. 15, P. 1475
8. Igor A. Gayduchenko, Georgy E. Fedorov, Ramil A. Ibragimov, Tatiana S. Stepanova, Arsen S. Gazaliev, Nikolay Vysochanskiy, Yuri A. Bobrov, Anton Malovichko, Ilya Sosnin, Ivan I. Bobrinetskiy, Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotube Networks Using Monodisperse Metallic Nanocatalysts Encapsulated in Reverse Micelles // *Hemijaska industrija* 2015, V. 5, P. 70