

KÍNH HIỂN VI ĐIỆN TỬ TRUYỀN QUA PHÂN GIẢI CAO: CÔNG CỤ QUAN TRỌNG TRONG NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU KÍCH THƯỚC NANO

HIGH RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY: AN IMPORTANT TOOL FOR NANO-SCALED MATERIALS RESEARCH

Lê Thành Cương¹, Nguyễn Đức Dũng¹, Tạ Quốc Tuấn¹, Ngô Ngọc Hà², Phạm Thành Huy¹

¹*Viện Tiên tiến về Khoa học và Công nghệ (AIST) - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội; cuonglt@vui.edu.vn*

²*Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS) - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội; dungnd@hust.edu.vn*

Tóm tắt - Ngày nay, vật liệu tiên tiến, đặc biệt là vật liệu có kích thước nano đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của khoa học và công nghệ. Việc ứng dụng thực tế của các vật liệu này luôn đòi hỏi sự thấu hiểu về hình thái, thành phần và cấu trúc vật liệu ở cấp độ nguyên tử. Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) là một thiết bị có khả năng đem lại những thông tin đó. Bài viết này trình bày về HR-TEM với khả năng phân tích hình thái, thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể của các vật liệu kích thước nano. Bên cạnh đó, chúng tôi cũng báo cáo một số kết quả của việc ứng dụng HR-TEM nghiên cứu các quá trình chuyển pha, kết tinh do tác dụng trực tiếp của chùm điện tử năng lượng cao trong HR-TEM như: Quá trình hình thành tinh thể Diamond, quá trình chuyển pha của tinh thể Fe₇C₃, quá trình kết tinh dây nano 3C-SiC. Các kết quả nghiên cứu được thực hiện tại Viện Tiên tiến về Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Từ khóa - hiển vi điện tử truyền qua; HR-TEM; vật liệu nano; phân tích cấu trúc; cấu trúc tinh thể.

1. Đặt vấn đề

Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao, tên tiếng Anh là “High resolution transmission electron microscope”, được viết tắt là HR-TEM, là một thiết bị nghiên cứu vi cấu trúc vật rắn có độ phóng đại lên tới hàng triệu lần từ ảnh của chùm điện tử có năng lượng cao cỡ hàng trăm kilo electron Volts (keV) chiếu xuyên qua các vật mẫu [1, 2]. Trên cơ sở phát minh của Ernst August Friedrich Ruska và Max Knoll, những năm đầu thập niên 30 thế kỉ 20, các kính hiển vi hiện đại ngày nay cho phép con người có thể quan sát được các vật thể ở kích thước nhỏ hơn nguyên tử [3].

Nguyên lý hoạt động của HR-TEM gần như tương tự với nguyên lý của kính hiển vi quang học. Thay vì những thấu kính quang học, các thấu kính của HR-TEM là các thấu kính điện tử. Cấu tạo của một HR-TEM cơ bản được trình bày trong Hình 1a. Chùm điện tử được tạo ra bởi các súng điện tử, thường sử dụng sợi đốt vật liệu vonfram hoặc tinh thể LaB₆ [4]. Các điện tử này được gia tốc trong cột chân cao (10⁻³ Pa hoặc cao hơn) nhờ điện thế U cao, cỡ hàng trăm kV. Năng lượng điện tử E được gia tốc với điện thế U có giá trị được tính theo công thức:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = eU \quad (1)$$

với e là điện tích của một điện tử, m là khối lượng điện tử.

Theo De Broglie, các điện tử chuyển động được coi như một sóng, có bước sóng liên hệ với xung lượng p của điện tử theo hệ thức [5]: $\lambda = \frac{h}{p}$ (2)

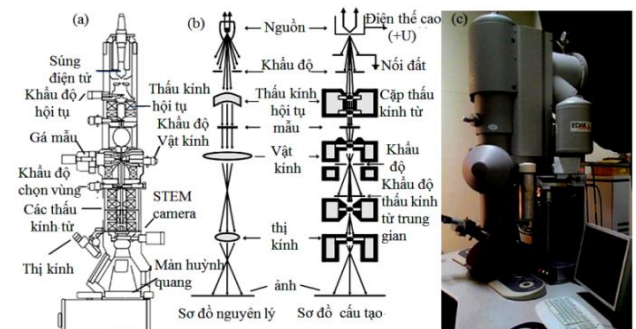
Trong đó, h là hằng số Planck. Do đó, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$ (3)

Abstract - Advanced materials, especially at nanoscale, play important roles in the development of science and modern technology. To deploy applications, comprehensive understanding of morphologies, compositions and structures of these materials is a must. High resolution transmission electron microscope (HR-TEM) is a powerful tool for the requirement. This article presents HR-TEM with the ability to analyze the morphology, chemical composition, and crystal structure of nanostructures. In addition, we report some results of the application of HR-TEM to studying the phase transitions and crystallization processes due to the direct effect of high energy electron beams in HR-TEM such as: Diamond crystal formation, Fe₇C₃ phase transition, 3C-SiC nanowire crystallization. The study was conducted at the Advanced Institute of Science and Technology, Hanoi University of Technology.

Key words - transmission electron microscope; HR-TEM; nano-material; structure analysis; crystal structure.

Theo nguyên lý này, nếu ta có một chùm điện tử được gia tốc, ví dụ $U = 200$ kV, thì ta sẽ có một sóng có bước sóng $\lambda = 0,00251$ nm, nhỏ hơn rất nhiều so với sóng ánh sáng khả kiến và tia X. Trong khi khoảng cách giữa các mặt tinh thể trong vật rắn cỡ 0,1 nm.

Vì thế bước sóng λ này đủ ngắn để cho phép sóng điện tử tán xạ trên nguyên tử cho phép chụp ảnh nguyên tử.



Hình 1. (a) Sơ đồ cấu tạo của hệ HR-TEM, (b) sơ đồ nguyên lý của hệ hiển vi điện tử HR-TEM, (c) hệ HR-TEM Tecna G2F20 tại Viện AIST – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội [6]

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) được tạo ra theo cơ chế tương phản pha, tạo ảnh pha của từng điểm ảnh, cho phép quan sát các lớp tinh thể của chất rắn. Detector ghi nhận các chùm tia bị lệch đi dưới các góc (nhỏ) khác nhau sau khi truyền qua mẫu, gọi là ảnh trường sáng và ảnh trường tối. Ảnh trường sáng (bright-field imaging) là chế độ ghi ảnh mà khẩu độ vật kính sẽ được điều chỉnh để hứng chùm tia thẳng góc. Ảnh trường tối (dark-field imaging) là chế độ ghi ảnh mà khẩu độ vật kính sẽ điều chỉnh để hứng chùm tia bị lệch một góc nhỏ.

Ảnh trường tối cho hiển thị sắc nét các hạt đơn tinh thể.

Mặc dù bước sóng λ của điện tử rất nhỏ, nhưng do các thấu kính từ luôn có quang sai, do đó độ phân giải của HR-TEM bị giới hạn.

1.1. Phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDX)

HR-TEM còn có gắn kèm thiết bị đo phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDX) cho phép phân tích thành phần hóa học nhờ việc ghi lại phổ tán sắc năng lượng tia X [7]. Nguyên tắc hoạt động của phép đo EDX như sau: Khi chùm điện tử có năng lượng cao chiếu vào mẫu sẽ tương tác với các lớp điện tử bên trong của nguyên tử. Tương tác này sẽ tạo ra các tia X có bước sóng đặc trưng tỉ lệ với số hiệu nguyên tử (Z) của nguyên tử theo định luật Moseley [5]:

$$f = \frac{me^4}{8h^3\epsilon_0^2} \left(\frac{3}{4}\right) (Z - 1)^2 \quad (4)$$

Với ϵ_0 là hằng số điện môi.

Việc ghi nhận phổ tia X phát ra từ vật rắn sẽ cho thông tin về các nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu và cho biết các thông tin về tỉ phần các nguyên tố đó.

1.2. Phổ tổn hao năng lượng điện tử (Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS)

Nguyên lý của EELS là phân tích năng lượng của điện tử truyền qua [8]. Khi chùm điện tử năng lượng cao truyền qua mẫu, chúng sẽ tương tác với các nguyên tử của vật rắn trong mẫu, các điện tử có thể bị tán xạ không đàn hồi, năng lượng sẽ bị suy giảm. Nhờ phổ kế phân tích năng lượng đặt sau mẫu mà có thể ghi nhận lượng năng lượng bị tổn hao và cho các thông tin của mẫu như: Thành phần nguyên tử, liên kết hóa học, tính chất điện tử vùng hóa trị và vùng dẫn, tính chất bề mặt, liên kết hóa học.

1.3. Phương pháp quét ảnh hiển vi truyền qua (Scanning Transmission Electron Microscopy - STEM)

STEM là một phương pháp thu hình ảnh bằng phương pháp quét ảnh hiển vi điện tử truyền qua (ảnh STEM) tích hợp trên HR-TEM. Hệ thu nhận tín hiệu trong STEM bao gồm ba bộ cảm biến bán dẫn, do đó, hình ảnh thu được gồm có STEM trường sáng, STEM trường tối và hình ảnh STEM pha trộn các tín hiệu [9].

1.4. Phương pháp nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng (Selected area Electron diffraction - SAED)

SAED là một phương pháp ghi ảnh trong HR-TEM sử dụng một chùm điện tử song song chiếu vuông góc qua một vùng vật liệu được lựa chọn. Phổ nhiễu xạ thu được là tập hợp các điểm sáng phân bố trên các đường tròn đồng tâm, các điểm sáng trên đường tròn gần tâm nhất thuộc vân nhiễu xạ bậc 0 tạo ra trên mặt phẳng tiêu của vật kính. Với phương pháp này, người dùng có thể dễ dàng lựa chọn một vùng trên mẫu và chiếu chùm điện tử đi xuyên qua nhờ khẩu độ lựa chọn vùng (selected area aperture). Phương pháp này thực hiện đơn giản trong kính hiển vi điện tử truyền qua, nhưng vì khó tạo ra chùm điện tử hẹp song song nên muốn phân tích cấu trúc từng hạt tinh thể nhỏ là khó thực hiện. Ảnh nhiễu xạ sẽ là hệ thống các vân tròn đồng tâm nếu mẫu là đa tinh thể, hoặc các vết nhiễu xạ phân bố rời rạc trên các đường tròn đồng tâm

nếu mẫu là đơn tinh thể, hoặc là các vòng tròn nhòe nếu mẫu không có cấu trúc tinh thể (vô định hình) [9].

Khi chùm điện tử chiếu vào tinh thể vật rắn, các điện tử bị nhiễu xạ với cường độ và hướng khác nhau. Mỗi liên hệ bước sóng điện tử với khoảng cách giữa các mặt tinh thể theo định luật Bragg được thể hiện ở Hình 2.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (5)$$

với góc θ_{hkl} rất nhỏ:

$$\lambda = 2d_{hkl} \theta_{hkl};$$

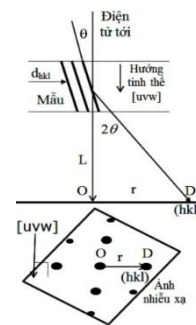
$$2\theta_{hkl} = \frac{r}{L};$$

L : chiều dài camera

r : bán kính véc-tơ vị trí vết nhiễu xạ.

Khoảng cách giữa các mặt tinh thể:

$$d_{hkl} = L\lambda \frac{1}{r} \quad (6)$$



Hình 2. Sự nhiễu xạ điện tử trong HR-TEM

1.5. Ảnh biến đổi nhanh Fourier (ảnh Fast Fourier transform - FFT)

Ảnh FFT là hình ảnh mạng tinh thể trong không gian mạng đảo chứa đựng thông tin tương tự như trong ảnh nhiễu xạ điện tử. Sự khác nhau giữa ảnh nhiễu xạ điện tử SAED là sự nhiễu xạ trực tiếp của điện tử trên mạng tinh thể và cho hình ảnh các vết nhiễu xạ, còn ảnh FFT được thực hiện dựa trên thuật toán thu thập và phân tích các dữ liệu trên ảnh HR-TEM để cho ra ảnh nhiễu xạ (FFT). Sự khác nhau về phương pháp tạo ra hình ảnh nhiễu xạ, tuy nhiên, điều đó không quan trọng bởi các vị trí vết nhiễu xạ, góc phản xạ và khoảng cách từ tâm đến vị trí các vết nhiễu xạ của cùng một cấu trúc tinh thể trên SAED và FFT là như nhau.

Biến đổi nhanh Fourier (FFT) là một thuật toán tính toán đặc biệt cho DFT (Discrete Fourier Transform), một phép tính gần đúng Fourier rời rạc. Với chuỗi rời rạc theo thời gian, $x[n]$, $n = 0, 1, \dots, N-1$, phép gần đúng Fourier rời rạc DFT phân tích chuỗi thành các phần có tần số khác nhau, được cho bởi:

$$X[k] = DFT\{x[n]\} = \sum_{n=0}^{N-1} x[n] \cdot e^{-i(2\pi kn/N)} \quad (7)$$

$$k=0, 1, \dots, N-1$$

Phép biến đổi ngược DFT:

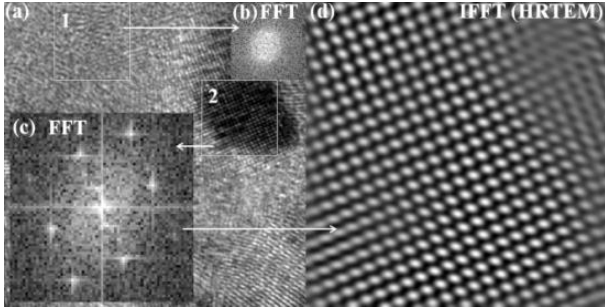
$$x[n] = IDFT\{X[k]\} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} X[k] \cdot e^{i(2\pi kn/N)} \quad (8)$$

$$k=0, 1, \dots, N-1$$

Tính trực tiếp từ định nghĩa trên đòi hỏi $O(N^2)$ phép tính: có N số X_k cần tính, để tính mỗi số cần tính một tổng N số hạng. FFT là một phương pháp tính cùng kết quả

đó trong $O(N \log N)$ phép tính. Có nhiều thuật toán FFT để tính DFT, nhưng phổ biến nhất là thuật toán FFT Cooley-Tukey [10].

Ảnh HR-TEM là một ma trận các điểm ảnh chứa đựng thông tin cấu trúc, qua phép biến đổi FFT sẽ tạo ra một ma trận điểm ảnh biểu diễn theo tần số, gọi là ảnh FFT. Từ ảnh FFT, thực hiện thuật toán Inverse FFT (IFFT) sẽ trả lại ảnh HR-TEM.



Hình 3. (a) Ảnh HR-TEM, (b) Ảnh FFT của vùng lựa chọn (1) trên Hình (a), (c) Ảnh FFT của vùng lựa chọn (2) trên Hình (a), (d) Ảnh thuật toán inverse FFT (IFFT) sau khi giữ lại các vết nhiễu xạ, cho hình ảnh tinh thể ở vùng (2)

Ảnh FFT khả năng cho nhiều phép phân tích chi tiết hơn so với kỹ thuật SAED. Ảnh FFT dễ dàng lựa chọn phân tích cho một khu vực tinh thể trên ảnh HR-TEM, và có thể thực hiện thuật toán Inverse FFT trả về ảnh HR-TEM sau khi chỉ giữ lại các vết nhiễu xạ chính của tinh thể trên ảnh FFT làm cho hình ảnh tinh thể rõ nét hơn.

1.6. Hệ HR-TEM của Viện AIST – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Phòng thí nghiệm hiển vi điện tử và vi phân tích BKEMMA, Viện Tiên tiến về Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trang bị hệ HR-TEM Tecnai GF20 của hãng FEI - Mỹ (Hình 1c) với điện thế tăng tốc tối đa lên đến 200 kV, độ phân giải điểm 0,2 nm đi kèm với thiết bị đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của hãng EDAX - Mỹ. Phép đo ảnh hiển vi phân giải cao (HR-TEM) cho phép ảnh SAED của vật liệu trong vùng không gian nhỏ tới vài chục nm mỗi chiều [6]. Chương trình phân tích và xử lý số liệu Gatan Digital Micrograph của hãng Gatan - Mỹ được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể thông qua các phép phân tích Fast Furrier Tranformation (FFT). Ảnh FFT thu được tương tự như ảnh nhiễu xạ điện tử.

2. Phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể bằng HR-TEM

Phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể dựa trên ảnh nhiễu xạ trong HR-TEM được áp dụng cho ảnh nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng và ảnh nhiễu xạ dựa trên phép chuyển nhanh Fourier từ ảnh HR-TEM (ảnh FFT).

(1) Đo bán kính vec-tơ r xác định vị trí của các vết nhiễu xạ (gốc tại tâm ảnh) trên ảnh FFT: $r_1, r_2, r_3, r_4 \dots$

(2) Đo góc tạo bởi bán kính vec-tơ r xác định vị trí của các vết nhiễu xạ: $\theta_{12}, \theta_{13}, \theta_{14}, \theta_{23}, \theta_{24} \dots$

(3) Tính toán các tỷ lệ: $\frac{r_2}{r_1}, \frac{r_3}{r_1}, \frac{r_4}{r_1}, \frac{r_5}{r_2} \dots$

(4) Giả định đó là một cấu trúc tinh thể cụ thể, tiến hành tính tỷ số khoảng cách giữa các mặt tinh thể của cấu trúc

đó: $\frac{d_2}{d_1}, \frac{d_3}{d_1}, \frac{d_4}{d_1}, \frac{d_5}{d_2} \dots$

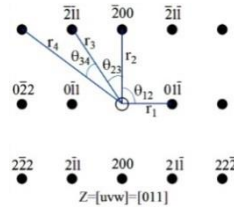
(5) So sánh các tỷ số $\frac{r_i}{r_j}$ với $\frac{d_i}{d_j}$ và góc θ_{ij} tạo bởi các bán kính vec-tơ r_i, r_j .

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{1/d_1}{1/d_2} = \frac{|g_1|}{|g_2|} \quad (9)$$

$$\cos \theta_{12} = \frac{g_1 \cdot g_2}{|g_1| |g_2|} = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (10)$$

$$\text{Giả sử với mạng lập phương: } \frac{1}{a^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (11)$$

$$\text{Do đó: } \frac{|g_1|}{|g_2|} = \frac{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}}{\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (12)$$



Hình 4. Các tính toán xác định vị trí các vết nhiễu xạ trên ảnh nhiễu xạ và tính toán các chỉ số Miller cho các vết nhiễu xạ

(6) Xác định phương trình thể:

$$Z = [uvw] = g_1 \times g_2 \quad (13)$$

(7) Tính toán xác nhận rằng, phương trình thể $[uvw]$ vuông góc với các bán kính vec-tơ $r_{(hkl)}$ trong không gian mạng đảo.

(8) Phân tích ảnh hưởng của thừa số cấu trúc:

Vị trí và kích thước của nguyên tử trong ô cơ sở có ảnh hưởng đến biên độ của sóng tán xạ, giả sử với hai nguyên tử A và B trong ô cơ sở, A(0,0,0); B(u,v,w), độ lệch pha sóng tán xạ giữa hai nguyên tử đối với phản xạ (hkl) là:

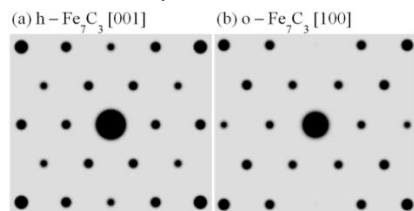
$$\varphi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (14)$$

Biên độ sóng tán xạ được biểu diễn bởi hàm mũ phức: $Ae^{i\varphi} = f e^{2\pi i(hu + kv + lw)}$ (15)

Biên độ của sóng tán xạ bởi ô cơ sở là:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)] \quad (16)$$

Trong đó, F_{hkl} là thừa số cấu trúc, phụ thuộc chủ yếu vào kích thước và tọa độ (u_j, v_j, w_j) các nguyên tử trong ô cơ sở. Cường độ nhiễu xạ bởi các nguyên tử trong ô cơ sở $I \sim |F_{hkl}|^2$. Trong một số trường hợp, vị trí của các vết nhiễu xạ của hai cấu trúc gần như trùng nhau nhưng tỷ lệ cường độ các vết nhiễu xạ trên ảnh nhiễu xạ của hai cấu trúc là khác nhau.



Hình 5. Ảnh nhiễu xạ của cấu trúc: (a) Fe_7C_3 hexagonal hướng [001] và (b) Fe_7C_3 orthorhombic [100], vị trí các vết nhiễu xạ trên hai hình gần như trùng nhau, tuy nhiên cường độ các vết nhiễu xạ trên mỗi cấu trúc khác nhau, làm cơ sở để phân biệt hai cấu trúc

Trong mỗi cấu trúc mạng tinh thể, một số mặt (hkl) làm

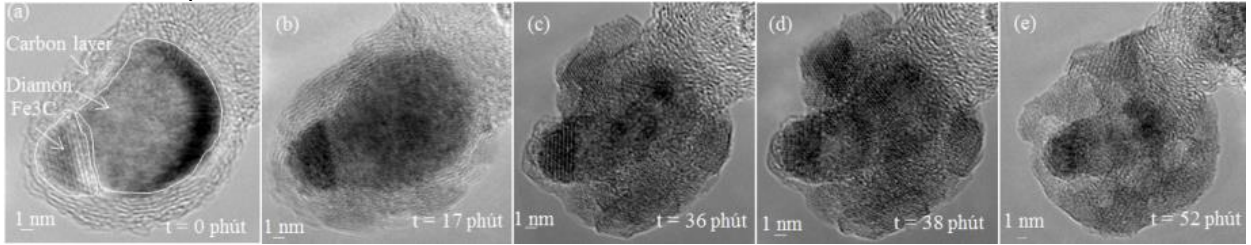
cho $F_{hkl} = 0$ và cường độ $I=0$ vết nhiễu xạ không hiện lên (quy tắc lọc lựa). Do đó, cần phải kết hợp với thừa số cấu trúc F trong phân tích cấu trúc tinh thể làm cơ sở để phân biệt hai cấu trúc này.

3. Kết quả nghiên cứu

Trên cơ sở hệ HR-TEM tại BKEMMA, kết quả nghiên cứu cấu trúc nano tinh thể của một số vật liệu điển hình được trình bày dưới đây:

3.1. Nghiên cứu carbon và hợp chất vô cơ của carbon [11, 12]

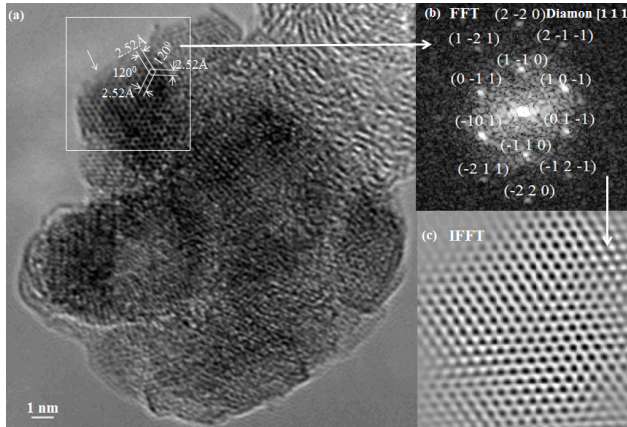
Ảnh HR-TEM quan sát biến đổi hình thái cấu trúc theo



Hình 6. Cấu trúc carbon onions biến đổi dưới tác dụng của chùm điện tử được quan sát trong thời gian 52 phút:

(a) Cấu trúc carbon onions bao bọc hai tinh thể bên trong, (b) Thời điểm 17 phút, các lớp graphite dần mất trật tự và tinh thể Diamond chuyển thành cấu trúc vô định hình, (c) Thời điểm 36 phút, các lớp graphite bên ngoài đã biến mất hoàn toàn đồng thời hình thành nên các cấu trúc tinh thể mới, (d) và (e) Các cấu trúc tinh thể biến đổi theo thời gian dưới tác dụng của chùm điện tử tại các thời điểm 38 phút và 52 phút

Tại thời điểm 38 phút, cấu trúc được quan sát và lựa chọn một tinh thể phân tích chi tiết, thể hiện trên Hình 7.



Hình 7. Tinh thể được lựa chọn phân tích cấu trúc: (a) Ảnh HR-TEM, (b) Ảnh FFT thể hiện các vết nhiễu xạ cho thấy đây là tinh thể Diamond [1 1 1], (c) Ảnh biến đổi ngược IFFT thể hiện rõ nét tinh thể Diamond

3.2. Nghiên cứu vật liệu từ tính [13]

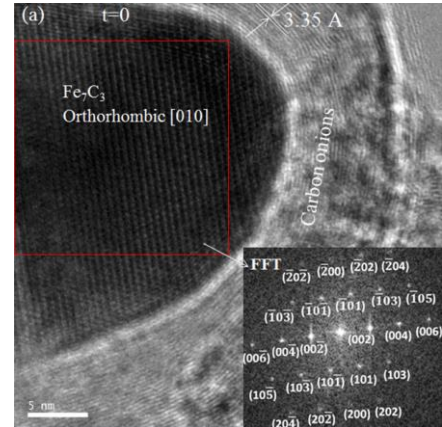
Vật liệu có từ tính thông thường sẽ làm thay đổi độ phân giải cũng như chất lượng ảnh HR-TEM. Tuy nhiên, với kỹ thuật đo của chúng tôi tại BKEMMA, sự chuyển pha của vật liệu từ tính Fe_7C_3 được quan sát và phân tích chi tiết với độ phân giải cao. Dưới tác dụng của chùm điện tử, cấu trúc Fe_7C_3 có sự chuyển pha từ orthorhombic sang hexagonal, được phân tích trong Hình 8 và Hình 9. Thời điểm $t=0$, cấu trúc được quan sát và phân tích hình ảnh nhiễu xạ FFT trên Hình 8 cho thấy đây là cấu trúc Fe_7C_3 orthorhombic hướng [010]. Thời điểm 92 phút, ảnh HR-TEM và ảnh FFT trên Hình 9, kết quả phân tích cho thấy đây là cấu trúc tinh thể Fe_7C_3 hexagonal [001].

Như vậy, dưới tác dụng của chùm điện tử năng lượng

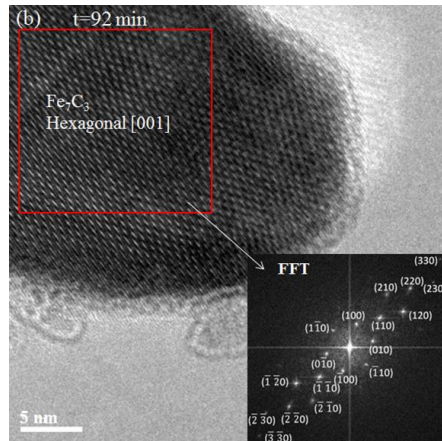
thời gian của cấu trúc carbon onions biến đổi dưới sự tác dụng của chùm điện tử năng lượng cao, được trình bày trên Hình 6. Các thời điểm quan sát được ghi nhận tại $t = 0, 17, 36$ và 52 phút. Từ cấu trúc ban đầu là carbon onions bọc một tinh thể Fe_3C trong lõi, dưới tác dụng của chùm điện tử năng lượng cao, hình thái cấu trúc của mẫu biến đổi liên tục đã được quan sát.

Trên Hình 6a đến 6e là ảnh HR-TEM mô tả quá trình biến đổi của cấu trúc dưới tác dụng của chùm điện tử theo thời gian. Kết quả cho thấy độ phân giải của thiết bị là rất cao, đồng thời với chế độ quan sát liên tục.

cao, vật liệu từ tính Fe_7C_3 có sự biến đổi hình thái cấu trúc và chuyển pha.



Hình 8. Phân tích cấu trúc tinh thể tại thời điểm $t=0$, trên hình là ảnh HR-TEM và ảnh FFT tinh thể Fe_7C_3 orthorhombic [010]



Hình 9. Phân tích cấu trúc tinh thể tại thời điểm $t=92$ phút, trên hình là ảnh HR-TEM và ảnh FFT tinh thể Fe_7C_3 hexagonal [001]

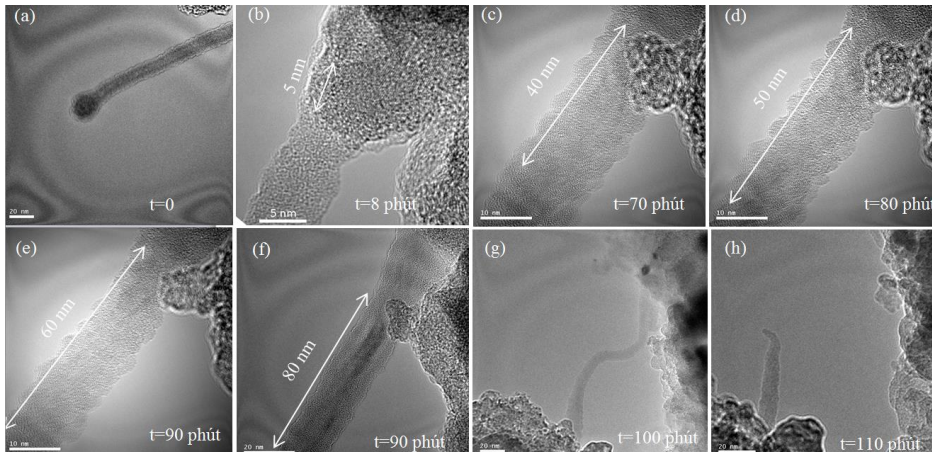
3.3. Nghiên cứu hợp kim silicon carbide 3C – SiC [14]

Sử dụng HR-TEM quan sát và phân tích một mẫu C chế tạo bằng phương pháp nghiền bi hành tinh từ nguyên liệu graphite tinh khiết. Mẫu sau khi chế tạo đã được phân tích thành phần nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu, cho thấy trong mẫu chủ yếu là nguyên tố C và trong mẫu còn tìm thấy nguyên tố Si, được cho là thành phần tạp chất đi vào mẫu trong quá trình chế tạo.

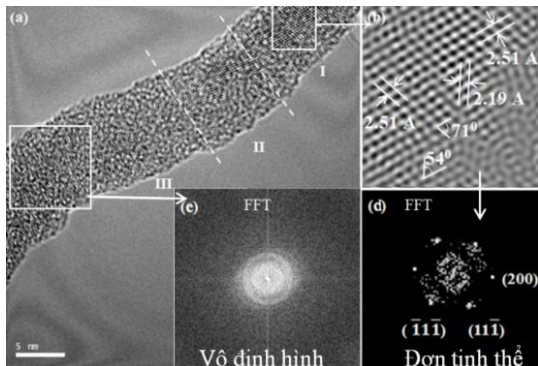
Hình 10 trình bày quá trình hình thành và phát triển của một dây nano dưới tác dụng của chùm tia điện tử theo thời gian từ lúc bắt đầu chiếu chùm điện tử đến 110 phút. Tại

thời điểm ban đầu $t = 0$ phút, quan sát thấy một dây ngắn, có sẵn, mọc ra từ một đám nguyên tử không có cấu trúc tinh thể (vô định hình). Góc của dây tại $t = 8$ phút được chỉ ra tiếp theo (Hình 10b), đây là ảnh TEM phân giải cao, có thể thấy phần gốc dây bắt đầu có sự kết tinh thành tinh thể. Quan sát và phân tích cho thấy, tinh thể dưới tác dụng của chùm điện tử liên tục được phát triển dọc theo trục dây (Hình 10b-10f).

Đến thời điểm $t = 100$ phút, ảnh TEM cho thấy phần gốc của dây bắt đầu bị thất lại, sau đó vài phút thì gốc dây bị đứt ra khỏi đám nguyên tử vô định hình ban đầu (Hình 10h).



Hình 10. Ảnh TEM quá trình phát triển và kết tinh dây nano theo thời gian (vùng kết tinh được đánh dấu bởi mũi tên 2 chiều màu trắng)



Hình 11. (a) Ảnh HR-TEM dây nano 3C - SiC đang kết tinh, với ba vùng trên dây: (I) vùng tinh thể đã được hình thành, (II) vùng tinh thể đang được hình thành và (III) vùng vô định hình; (b) Hình ảnh phóng to của ô vuông tại vùng (I) với các khoảng cách giữa các mặt tinh thể và các góc giữa các mặt tinh thể; (c) Ảnh FFT của vùng (III) cho thấy cấu trúc là vô định hình; và (d) Ảnh FFT vùng (I) cho thấy các vết nhiễu xạ ứng với các mặt tinh thể 3C – SiC hướng [011]

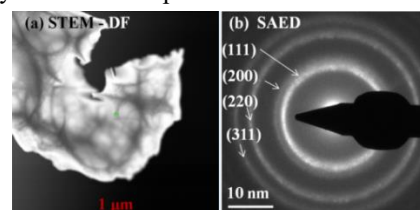
Phân tích cấu trúc dây tại thời điểm 85 phút cho thấy, trên dây tồn tại 3 vùng chính, vùng tinh thể đã được hình thành (I), vùng tinh thể đang được hình thành (II) và vùng vô định hình (III) (Hình 11a). Ảnh chi tiết phóng to tại vùng I được thể hiện trên Hình 11b với các khoảng cách giữa các mặt tinh thể và các góc giữa các mặt tinh thể. Hình 11c là ảnh FFT của vùng (III) không thể hiện các vết nhiễu xạ, cho thấy đây là vùng vô định hình. Cuối cùng, Hình 11d là ảnh FFT của vùng (I) chỉ ra các vết nhiễu xạ tương ứng với các mặt tinh thể chỉ ra trên hình 11b, đó là tinh thể 3C - SiC hướng [011].

Như vậy, có thể thấy rằng, do chùm điện tử có năng

lượng lớn tác động vào khối nền chứa C vô định hình và một hàm lượng nhỏ Si, vùng nền này khá lớn và hấp thụ các năng lượng cho các electron trong chùm điện tử tác động. Năng lượng này làm trạng thái vô định hình vốn đã có sự ổn định kém, càng trở thành trạng thái bị kích thích cao, các nguyên tử rất linh hoạt. Khi này, bản thân các nguyên tử trong khối nền có xu hướng bị đẩy ra phía ngoài vỏ của vùng nền. Một dây nano ban đầu mới được hình thành, khi nhận năng lượng và một “đồng” vật chất bị đẩy từ trong lõi khối nền ra vỏ rất dễ dàng tiếp tục mọc lên, và nếu tồn tại khả năng một pha tinh thể nào đó có sự bền vững ổn định hơn thì pha tinh thể này sẽ được hình thành, ở đây chính là pha 3C-SiC.

3.4. Phân tích hình thái cấu trúc của chất hấp thụ lõi xốp $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$

Trên Hình 12a trình bày ảnh STEM trường sáng của chất hấp thụ $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, cho một hình ảnh sinh động và mô tả rõ ràng về cấu trúc lõi xốp. Bên cạnh việc phân tích hình thái học thì ảnh nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng SAED cho biết cấu trúc tinh thể, được trình bày trên Hình 12b. Các vòng tròn nhiễu xạ của các mặt tinh thể $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ chỉ ra đây là cấu trúc xốp đa tinh thể.

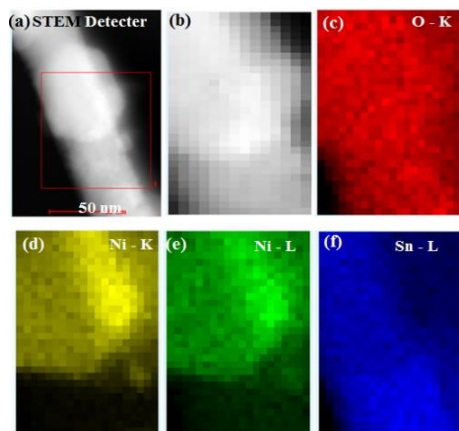


Hình 12. (a) Ảnh STEM trường sáng của cấu trúc xốp $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$; (b) Ảnh SAED cho thấy các họ mặt tinh thể đặc trưng của cấu trúc xốp $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$

3.5. Nghiên cứu hạt xúc tác trên các cấu trúc nano

Sử dụng hình ảnh STEM nghiên cứu các cấu trúc nano xúc tác trên các vật liệu nền. Hình 13a là một ví dụ mô tả rõ ràng một hạt Ni trên dây nano SnO_2 bằng sự kết hợp với ảnh EDX mapping, phương pháp này cho ra một kết quả phân tích rõ ràng thành phần các nguyên tố hóa học dựa vào sự tương phản màu sắc trên ảnh EDX mapping.

Trên Hình 13a, 13b là ảnh STEM trường sáng các hạt Ni hình thành trên dây nano SnO_2 , Hình 13c đến 13f là ảnh EDX mapping cho bản đồ các nguyên tố hóa học phân bố trong Hình 13b, dựa trên sự tương phản về màu sắc.



Hình 13. (a) Ảnh STEM trường sáng các hạt Ni hình thành trên dây nano SnO_2 ; (b) Ảnh phóng to của vùng bao quanh bởi đường viền màu đỏ ở Hình (a), (c đến f) là ảnh EDX mapping cho bản đồ các nguyên tố hóa học phân bố trong Hình (b) dựa vào sự tương phản màu sắc

4. Kết luận

Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao HR-TEM là công cụ hiện đại, mạnh mẽ trong nghiên cứu cấu trúc vật rắn, với khả năng thu ảnh truyền qua ở cấp độ nguyên tử, giúp cho việc phân tích hình thái học, thành phần nguyên tố hóa học, cũng như cấu trúc tinh thể của các cấu trúc nano bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử lựa chọn vùng, hoặc sử dụng các chương trình phân tích cấu trúc tinh thể như Gatan Digital Micrograph.

Bên cạnh đó HR-TEM còn có thể quan sát trực tiếp và phân tích các quá trình chuyển pha tinh thể do sự tác động trực tiếp của chùm điện tử năng lượng cao trong HRTEM

như: Quá trình kết tinh thành tinh thể Diamond từ C vô định hình, quá trình chuyển pha của Fe_7C_3 từ orthorhombic sang hexagonal, quá trình mọc dây nano và kết tinh thành tinh thể 3C-SiC từ đám nguyên tử C và Si vô định hình.

Với các tính năng trên HR-TEM có khả năng cho nhiều phép phân tích hữu ích đem lại nhiều thông tin cho vật liệu nghiên cứu. HR-TEM ngày nay là công cụ không thể thiếu trong nghiên cứu các vật liệu kích thước nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Spence, C. H. John, *Experimental high-resolution electron microscopy*, Oxford University Press, 1988.
- [2] Spence, C. H. John et al., "Imaging dislocation cores – The way forward", *Philos. Mag.*, 86, 2006, pp. 4781-4796.
- [3] E. Ruska, "The development of the Electron microscope and of Electron microscopy", *Rev. Mod. Phys.*, 59, 1987, pp. 627-637.
- [4] H. Zhang, et al., "An ultrabright and monochromatic electron point source made of a LaB_6 nanowire", *Nat. Nanotechnol.*, 11, 2015, pp. 1-8.
- [5] H. O. J. Moseley, et al., "The High-Frequency Spectra of the Elements", *Phil. Mag.*, 26, 1913, pp. 1024-1034.
- [6] www.bkemma.edu.vn.
- [7] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, 2003.
- [8] Egerton, Ray F, "Applications of energy-loss spectroscopy", *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, Springer US, 1996.
- [9] Williams, David B., C. Barry Carter, and P. Veyssiere, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*, Springer US, 1998.
- [10] James W. Cooley, John W. Tukey, "An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series", *Math. Comput.*, 19, 1965, pp. 297-301.
- [11] Lê Thanh Cương, Nguyễn Đức Dũng, Tạ Quốc Tuấn, Nguyễn Hữu Dũng, Phạm Thế Kiên, Phạm Thành Huy and Ngô Ngọc Hà, *Phase transformation of carbon-rich iron carbide nanocrystals under high-energy electron beam*, Bách khoa Publishing House, 2016.
- [12] Lê Thành Cương, Nguyễn Đức Dũng, Phạm Thành Huy, Ngô Ngọc Hà, *Nghiên cứu quá trình biến đổi pha của tinh thể nano Carbon dưới tác dụng của chùm tia điện tử*, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội, 2017.
- [13] Lê Thành Cương, Nguyễn Đức Dũng, Tạ Quốc Tuấn, Phạm Thành Huy, "Sự tự nén của carbon onions dưới tác dụng của chùm điện tử", *Tạp chí Phân tích Hóa Lý và Sinh học*, Tập 22 (số 1), 2017, trang 25-32.
- [14] Lê Thành Cương, Nguyễn Đức Dũng, Nguyễn Thị Khôi, Tạ Quốc Tuấn, Phạm Thành Huy, *Quan sát trực tiếp sự hình thành dây nano tinh thể 3C-SiC bằng Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao HRTEM*, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội, 2015.

(BBT nhận bài: 04/08/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 02/09/2017)