

Tổng quan về In-situ TEM ứng dụng trong các nghiên cứu vật lý, hóa học và năng lượng

Ngô Đức Thế*

Đại học Kỹ thuật Đan Mạch, Đan Mạch

Ngày nhận bài 4.3.2015, ngày chuyển phản biện 6.3.2015, ngày nhận phản biện 1.4.2015, ngày chấp nhận đăng 3.4.2015

Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission electron microscopy - TEM) là một thiết bị chụp ảnh tối tân được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như vật lý, vật liệu, hóa học, y - sinh học và năng lượng nhờ khả năng chụp ảnh chất lượng cao với độ phân giải cấp độ nguyên tử đi kèm với các phép phân tích tinh tế nhờ tương tác giữa chùm điện tử năng lượng cao và mẫu vật. In-situ TEM là thuật ngữ mô tả việc tiến hành các thí nghiệm động trực tiếp trên thiết bị TEM, qua đó cho phép ghi nhận các tính chất của mẫu vật trong tương quan với chụp ảnh cấu trúc trong thời gian thực, cho phép hiểu rõ sự tác động của cấu trúc vật lý, hóa học tới các tính chất tương ứng của vật mẫu. Với sự trợ giúp của các kỹ thuật chế tạo micro và nano, TEM ngày nay thậm chí cho phép chụp ảnh các quá trình ngay trong pha lỏng, điều chưa từng biết tới trước đây. Bài viết này giới thiệu tổng quan về kỹ thuật thiết kế thí nghiệm và phân tích In-situ TEM ứng dụng trong một số lĩnh vực: vật liệu, spintronics, hóa học, chuyển đổi năng lượng... Các kết quả được trình bày một phần từ nghiên cứu riêng của tác giả và tổng hợp từ một số nghiên cứu khác trên thế giới.

Từ khóa: các quá trình từ hóa, hiển vi điện tử, In-situ TEM, kính hiển vi điện tử truyền qua, lưu trữ và chuyển đổi năng lượng, phân tích nano, vật liệu nano.

Chỉ số phân loại 1.10

Tổng quan về TEM và In-situ TEM

TEM là một kỹ thuật hiển vi sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao (thường từ vài chục kV tới vài trăm hoặc thậm chí trên 1000 kV) chiếu xuyên qua mẫu vật mỏng (thường dưới 200 nm) để tạo ảnh vi cấu trúc bên trong vật rắn nhờ sử dụng hệ thấu kính từ cho khả năng phóng đại từ vài trăm tới hàng triệu lần [1]. Do sử dụng chùm điện tử năng lượng cao, các kết cấu của TEM (súng phóng điện tử, cột điện tử, thấu kính từ, hệ ghi ảnh... được đặt trong buồng chân không cao (thậm chí siêu cao) được duy trì nhờ hệ thống bơm chân không tinh vi. Sự tạo ảnh ở TEM tương tự như nguyên lý trong các kính hiển vi quang học, chỉ khác là sử dụng sóng điện tử và thấu kính từ (hình 1). Khả năng tạo ra hình ảnh có độ phân giải siêu cao là nhờ bước sóng rất ngắn của chùm điện tử, phụ thuộc vào thế tăng tốc ở nguồn phát điện tử:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot eV}} \quad (1)$$

Hoặc nếu có tính đến hiệu ứng tương đối tính nếu thế tăng tốc đủ lớn (trên 120 kV):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot eV}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2m_e c^2}}} \quad (2)$$

Với m_e là khối lượng tĩnh của điện tử, V là thế tăng tốc, e là điện tích của điện tử và c là tốc độ ánh sáng trong chân không. Theo công thức này, nếu sóng điện tử được gia tốc với thế 100 kV, sẽ có bước sóng khoảng 3,86 pm (0,00386 nm); còn khi tăng tốc với thế cao áp 200 kV sẽ có bước sóng nhỏ hơn, tới 2,51 pm (0,00251 nm), có nghĩa là sóng điện tử đủ ngắn để cho khả năng tán xạ trên từng nguyên tử, cho phép chụp lại hình ảnh nguyên tử.

*Email: ndthe82@gmail.com

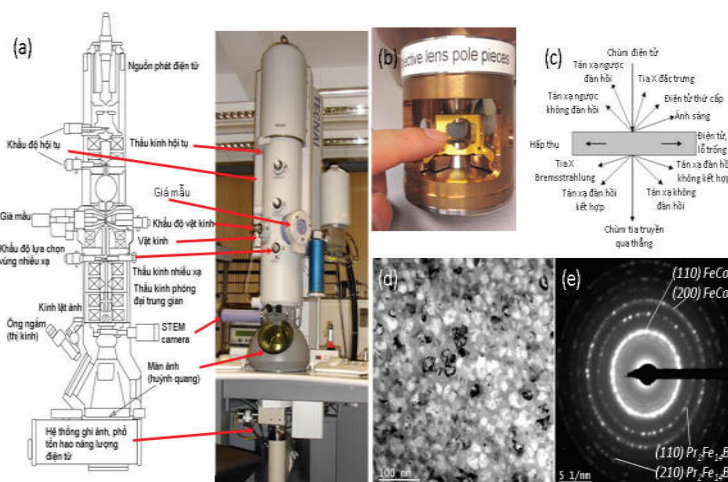
A TECHNOLOGICAL REVIEW OF IN-SITU TEM APPLIED FOR PHYSICS, CHEMISTRY AND ENERGY RESEARCHES

Summary

Transmission electron microscopy (TEM) is an imaging and analyzing instrument which utilizes the short wavelengths of fast electrons (typically 80-300 keV) to achieve from sub-nm to the state-of-the-art sub-Å resolutions. TEM has been being used in many fields, from physics, materials science, chemistry, biomedicine to sustainable energy researches. The growing use of this instrument over recent decades has led to the development of In-situ TEM techniques which enable the live observation of microscopic processes which occurs at the nano and atomic scales. In-situ TEM refers to observing and analyzing the processes of experiments conducted inside the TEM. This means both the structures and properties of specimens during the experiment processes can be observed and recorded at the same time. Nowadays, thanks to the advances in micro-and-nanofabrication, TEM is even capable to image nanoscale processes in liquids. This article reviews the In-situ TEM studies applied for materials science, spintronics, chemistry and energy conversion, focusing on experimental designs and imaging approaches. The results presented here are partially reproduced from the authors' researches and from other researches in the world.

Keywords: atomic resolution, electron microscopy, energy conversion and storage, In-situ TEM, magnetization, nanomaterials, transmission electron microscopy.

Classification number 1.10



Hình 1: sơ đồ nguyên lý của TEM so với hình chụp thiết bị FEI TECNAI G20 trong thực tế (a), ảnh chụp vật kính TEM (b), tương tác chùm điện tử với mẫu vật và các tín hiệu sản sinh (ảnh được chỉnh sửa từ [2]) (c), một ảnh chụp TEM (trường sáng) mẫu vật nano tinh thể và ảnh nhiễu xạ điện tử tương ứng (d, e) [3]

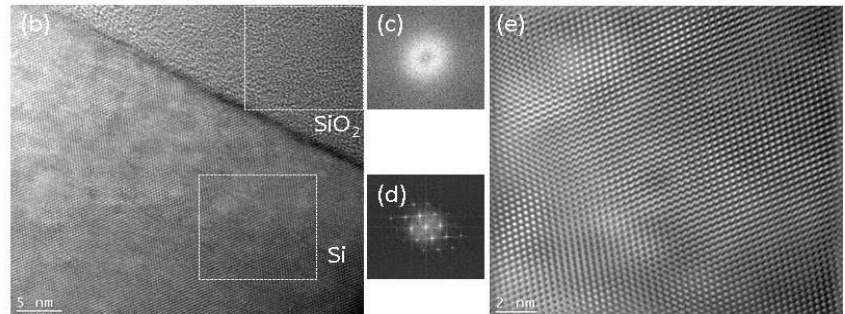
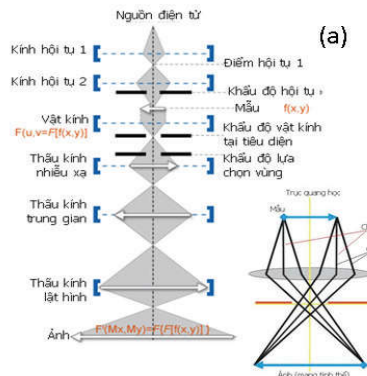
Dù bước sóng điện tử rất nhỏ, nhưng không có nghĩa là TEM có thể đạt tới mức độ phân giải với các kích cỡ nhỏ như thế bởi vì sự thiếu hoàn hảo của các hệ thấu kính từ. Theo nguyên lý quang học, bất kỳ thấu kính nào cũng có quang sai, và thấu kính từ cũng vậy. Vì thế, độ phân giải ở TEM bị giới hạn bởi bước sóng và cầu sai của vật kính (C_s) theo công thức [1]:

$$d_{TEM} = r_p = 0,91 (C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (3)$$

Ví dụ, một hệ TEM thương mại phổ biến FEI Tecnai T20 sử dụng nguồn điện tử phát xạ nhiệt LaB_6 với thế tăng tốc 200 kV ($\lambda = 2,51$ pm), cầu sai của vật kính là 1,2 mm sẽ cho độ phân giải điểm là 0,24 nm. Các TEM thế hệ mới có thể được trang bị hệ thống loại trừ quang sai (*aberration corrected TEM*) cho phép giảm quang sai tới rất nhỏ và làm tăng độ phân giải lên một cấp, tới mức độ hạ nguyên tử.

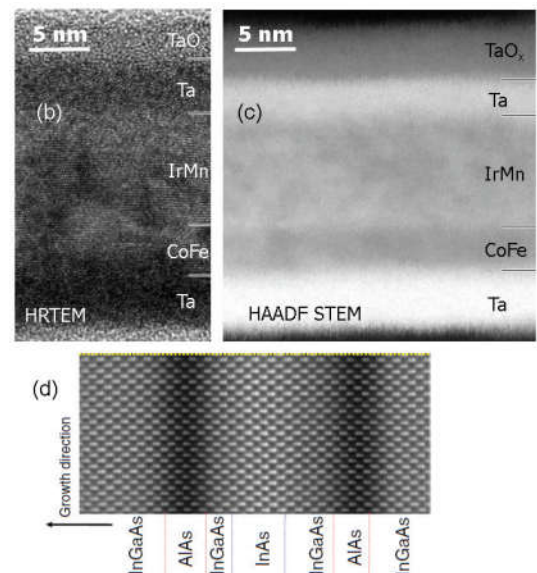
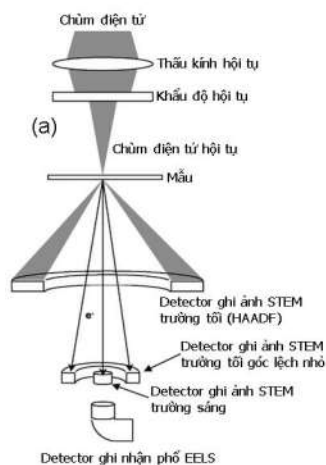
TEM được phát minh vào năm 1931 bởi Ernst Ruska và Max Knoll khi đó đang là những nhà nghiên cứu của Công ty Siemens (Berlin, Đức), sau đó nhanh chóng được phát triển và thương mại hóa ở Châu Âu, Bắc Mỹ và Nhật Bản. Cùng với sự phát triển của các kỹ thuật tạo chùm điện tử đơn sắc (nhờ sử dụng súng phát xạ trường) và các cải tiến kỹ thuật, TEM đã trở thành một thiết bị chụp ảnh với độ phân giải cao nhất (tới mức dưới 1 Å) và được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành nghiên cứu cần sự quan sát cấu trúc với độ phân giải cao và phân tích hóa học chính xác như: vật lý, khoa học vật liệu, hóa học, y - sinh học, nghiên cứu năng lượng... Chế độ chụp ảnh phân giải cao ở TEM, gọi là

HRTEM (High Resolution TEM), cho phép phân giải các lớp nguyên tử nhờ sử dụng nguyên lý giao thoa của sóng điện tử tán xạ trên từng lớp nguyên tử với độ phân giải tới cấp độ nguyên tử (hình 2).



Hình 2: (a) sơ đồ sự tạo ảnh quang học trong TEM và chế độ HRTEM (được sửa đổi lại từ [4]), (b) ảnh chụp HRTEM đơn tinh thể Silicon với bề mặt SiO_2 vô định hình, phổ biến đổi Fourier các vùng lựa chọn từ các vùng tương ứng trên ảnh (b): đơn tinh thể Si (c) với các chấm đặc trưng, (d) SiO_2 vô định hình với phổ nhòe và (e) ảnh chụp HRTEM vùng đơn tinh thể SiO_2 với độ phóng đại 1,2 triệu lần cho hình ảnh sắc nét các lớp nguyên tử Si với độ phân giải 0,17 nm

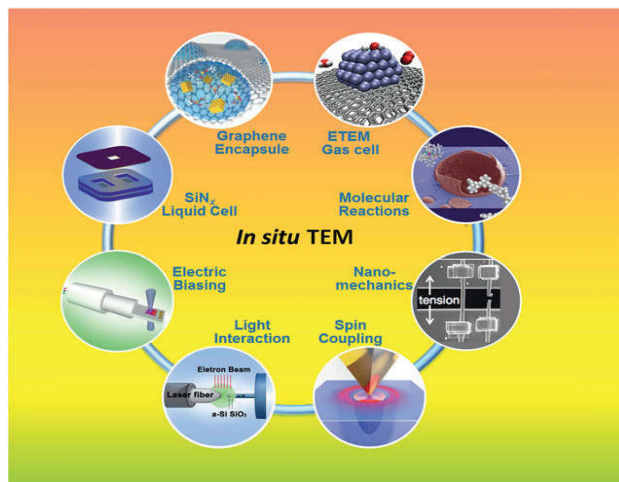
Bên cạnh khả năng chụp ảnh với độ phân giải cao, TEM còn có khả năng phân tích hóa học ở cấp độ vi mô nhờ ghi nhận các phổ (phổ tán sắc năng lượng tia X - EDX, phổ tổn hao năng lượng điện tử - EELS) và xây dựng các bức tranh phân bố hóa học với độ phân giải cao. Trong thiết bị TEM cao cấp, việc kết hợp các cuộn dây quét điện tử với hệ thấu kính từ cho phép hội tụ điện tử thành một đầu dò siêu nhỏ, quét trên mẫu vật và sử dụng hệ thống camera đặc biệt để ghi lại ảnh từ chùm điện tử xuyên qua mẫu bị tán xạ ở nhiều góc khác nhau, tạo ra chế độ ghi ảnh hiển vi điện tử quét truyền qua (**Scanning Transmission Electron Microscopy - STEM**) với độ phân giải phụ thuộc vào kích thước của mũi dò điện tử hội tụ và bản chất mẫu, đồng thời độ tương phản của hình ảnh tỷ lệ với nguyên tử khối của các nguyên tố có mặt trong mẫu (Z-contrast **HAADF**). Các STEM hiện đại thế hệ mới có thể được trang bị hệ thống khử quang sai làm giảm hệ số C_s tới mức rất nhỏ cho phép có thể hội tụ chùm điện tử kích thước dưới 1 Å và cho ảnh STEM đồng thời với các bức tranh



Hình 3: (a) nguyên lý của STEM (ảnh được sửa đổi từ ảnh gốc trên [5]), (b, c) so sánh ảnh HRTEM và HAADF-STEM chụp cắt lớp hệ màng mỏng đa lớp Ta/CoFe/IrMn/Ta/TaO [6], và (d) ảnh HAADF-STEM phân giải cao lớp siêu mạng bán dẫn GaAs/InGaAs [7]

Bên cạnh khả năng chụp ảnh cấu trúc vật lý, hóa học, TEM còn có thể cho phép chụp lại ảnh phân bố điện tử trường bằng cách sử dụng thấu kính Lorentz ghi nhận điện tử bị tán xạ trong điện tử trường do lực Lorentz (chế độ hiển vi Lorentz), hoặc phục hồi lại pha của sóng điện tử bị dịch đi do điện tử trường nhờ phương pháp toàn ảnh điện tử (**electron holography**).

Độ phân giải của các kỹ thuật này có thể đạt tới dưới 1 nm. Với những khả năng chụp ảnh phân giải siêu cao, nhiều tính năng, TEM trở thành một thiết bị mạnh hơn bất kỳ thiết bị chụp ảnh phân giải cao nào, với những thông tin trực tiếp về mẫu vật mà không thiết bị nào có được. Vì thế, dù đã ra đời hơn 80 năm, nhưng TEM vẫn tiếp tục được phát triển và vẫn là một thiết bị hiện đại đầu bảng của phân tích nano, phục vụ hữu ích cho nhiều lĩnh vực cần những thông tin về vi cấu trúc tới cấp độ nguyên tử hoặc hạ nguyên tử.



Hình 4: nghiên cứu *In-situ* TEM ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau: **Light Interaction** (quang hóa, pin mặt trời...), **Electric Biasing** (nghiên cứu tính chất điện), **SiNx Liquid Cell** (nghiên cứu quá trình trong chất lỏng), **ETEM Gas Cell** (nghiên cứu quá trình trong chất khí), **Graphene Encapsule** (quá trình phát triển vật liệu), **Molecular Reactions** (các phản ứng cấp độ phân tử), **Nano Mechanics** (cơ học nano), **Spin Coupling** (tính chất từ, cấu trúc và liên kết spin)...[8]

Song song với những phát triển về khả năng phân giải và phân tích của TEM, một xu hướng nghiên cứu mới được hình thành trong gần 20 năm trở lại đây là biến TEM trở thành một thiết bị nghiên cứu “vạn năng” với việc tạo ra các thí nghiệm trực tiếp trong buồng TEM, qua đó tìm ra chính xác mối liên hệ qua lại giữa các tính chất của vật liệu, linh kiện và các cấu trúc ghi nhận được nhờ TEM. Đây là kỹ thuật “*In-situ* TEM” (tiếng Latin *In-situ* có nghĩa là “tại chỗ”). Nhờ cải tiến buồng mẫu và giá gắn mẫu (thanh giữ mẫu, *TEM holder*) cùng với sự hỗ trợ của các kỹ thuật chế tạo linh kiện đo, người ta có thể tiến hành ngay trong buồng TEM các thí nghiệm *In-situ*, kể cả việc thực hiện phản ứng hóa học trong các pha khí, lỏng, biến TEM trở thành một “phòng thí nghiệm” đo đặc tính

chất và ghi nhận cấu trúc lý hóa, từ đó hiểu rõ hơn các cơ chế tạo thành tính chất vật liệu, linh kiện ở cấp độ nanomet và trở nên cực kỳ hữu ích cho nhiều lĩnh vực, từ nghiên cứu cơ bản tới ứng dụng (hình 4). Bài viết này giới thiệu kỹ thuật *In-situ* TEM ứng dụng trong một số lĩnh vực, như một tổng quan giới thiệu công nghệ mới với hy vọng đưa đến các đồng nghiệp khoa học tại Việt Nam một cái nhìn mới hơn về TEM và phát triển những nghiên cứu đỉnh cao tại Việt Nam dựa trên thiết bị TEM.

In-situ TEM ứng dụng trong phân tích cấu trúc điện tử

Khi một chùm điện tử truyền qua điện tử trường, nó sẽ bị lệch đi do tác dụng của lực Lorentz, phụ thuộc vào độ lớn của điện trường (E), cảm ứng từ (B) và tốc độ của điện tử (v) [2]:

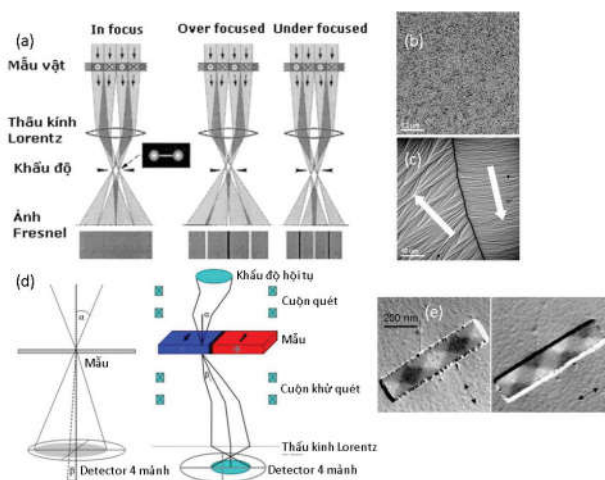
$$F_L = -e[E + (v \times B)] \quad (4)$$

Thiết bị TEM với chế độ hiển vi Lorentz sử dụng một thấu kính đặc biệt (Lorentz lens) đặt xa bên dưới mẫu để ghi nhận tạo ảnh của chùm điện tử tán xạ do lực Lorentz, từ đó tạo ra hình ảnh tương phản về cấu trúc từ và vẽ ra bản đồ phân bố cảm ứng từ trong mẫu. Trên thực tế, góc lệch này rất nhỏ và có thể được tính theo công thức [2]:

$$\beta_L = \frac{e\lambda}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} B_{\perp}(x, y) dz \quad (5)$$

Để có thể thực hiện được kỹ thuật hiển vi Lorentz, người ta phải tắt vật kính chuẩn của TEM để loại trừ ảnh hưởng của từ trường này lên mẫu vật (từ trường này có độ lớn đủ để bão hòa toàn bộ mẫu và không còn bất kỳ thông tin nào về từ tính của vật còn tồn tại) và mẫu được đặt tại trung tâm vật kính với môi trường hoàn toàn không có từ trường. Khi đó, Lorentz lens sẽ đóng vai trò vật kính tạo ảnh và tạo ra ảnh cấu trúc từ của mẫu vật (hình 5). Lorentz TEM có thể hoạt động ở chế độ TEM (tạo ảnh Fresnel, Foucault) với chùm điện tử song song. Với ảnh Fresnel, người ta có thể tạo ra tương phản của các vách đômen từ bằng cách điều chỉnh thấu kính Lorentz sao cho ảnh tạo ở vị trí ngoài điểm rõ nét (defocus) với độ phân giải tốt từ 10-20 nm. Chế độ ảnh Foucault cho tương phản về các đômen từ, là chế độ ở vị trí điều tiêu (*in focus*) và phải dùng khẩu độ để chặn chùm tia tán xạ theo hướng không mong muốn nên khá phức tạp dù đạt độ phân giải tốt hơn

(5 nm). Một chế độ khác của Lorentz TEM thực hiện trong STEM là sử dụng chùm điện tử quét và camera ghi ảnh đặc biệt, gọi là chế độ *Tương phản pha vi phân* (**Differential Phase Contrast - DPC**), với tương phản trực tiếp tới các thành phần của từ độ trong mẫu. DPC là phương pháp chụp ảnh từ hiện đại với khả năng phân giải đạt tới 2 nm [2]. Hiện nay, các thiết bị mới có thể cho độ phân giải tới dưới 1 nm (thiết bị MagTEM Jeol AMR 200 tại Khoa Vật lý và Thiên văn, Đại học Glasgow, Vương quốc Anh).

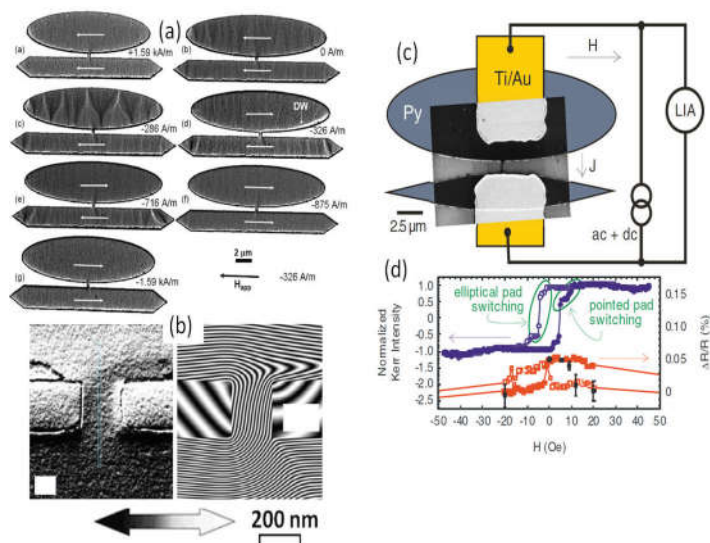


Hình 5: nguyên lý Lorentz TEM chụp cấu trúc từ: (a) nguyên lý chế độ ảnh Fresnel cho tương phản vách đômen và các ảnh Fresnel (ảnh từ Wikipedia.org), (b) vị trí infocus không có thông tin từ, (c) vị trí defocus, cho tương phản vách đômen (đường đen) và các gợn sóng vuông góc với từ độ; (d, e) kỹ thuật DPC trong STEM và ảnh tương phản về các đômen từ

Thí nghiệm *In-situ* khi nghiên cứu cấu trúc từ bao gồm việc quan sát động học cấu trúc từ tác động bởi trường ngoài, mà lớn nhất là từ trường. Lorentz TEM là phương pháp chụp ảnh khá nhạy với sự thay đổi cấu trúc từ nên rất thích hợp cho các thí nghiệm *In-situ* về động học cấu trúc từ. Trong nhiều công trình trước đây, chúng tôi đã công bố các kết quả về nghiên cứu *In-situ* Lorentz TEM ứng dụng trên các cấu trúc nano từ tính với việc chụp lại động học vi cấu trúc từ thay đổi trong quá trình từ hóa và quan sát sự thay đổi của cấu trúc vách đômen khi bị giam giữ bởi cấu trúc hình học dưới tác động của từ trường và dòng spin, qua đó tạo nên sự thay đổi lớn về điện trở trong linh kiện, được đo đặc trực tiếp ngay trong TEM [9, 10].

Trong Lorentz TEM, từ trường cho các thí nghiệm *In-situ* từ hóa có thể được tạo ra bằng hai cách: cách thứ nhất, vật kính chuẩn của TEM sẽ được bật lên một

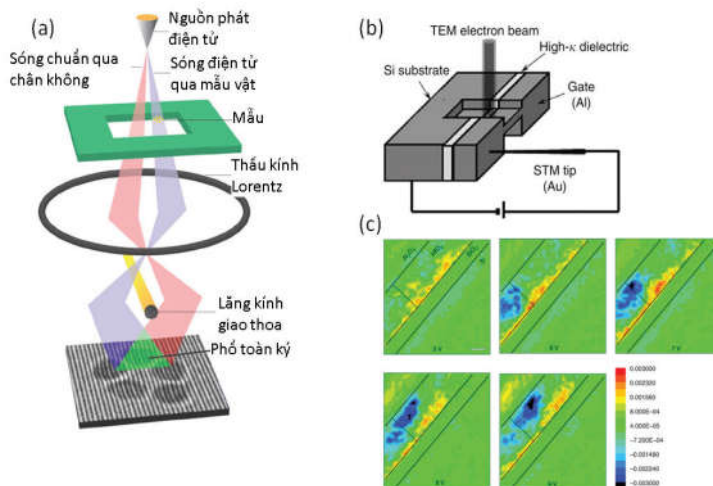
phần (cấp dòng rất nhỏ so với thông thường), tạo ra một từ trường song song với trục quang học, hoặc nhiều nhóm nghiên cứu tiến hành cải tiến thanh giữ mẫu bằng cách chế tạo một cuộn dây siêu nhỏ sản sinh ra từ trường trực tiếp tại thanh giữ mẫu; cách thứ hai đòi hỏi thanh giữ cần được trang bị thêm hệ thống dây truyền điện để cấp nguồn cho các cuộn dây, và trở thành một thanh giữ mẫu chuyên dụng cho riêng mục đích này [11].



Hình 6: quá trình từ hóa động của linh kiện màng mỏng nano NiFe quan sát bằng ảnh Fresnel trong Lorentz TEM (a) [9], ảnh chụp Lorentz TEM phân giải cao ở trạng thái khi vách đômen bị giam cầm trong cấu nano với phân bố đường sức tương ứng (b) [9], và bố trí thí nghiệm đo trực tiếp từ điện trở của linh kiện trong quá trình quan sát Lorentz TEM (c, d) chứng minh việc giam cầm vách đômen trong cấu tạo ra từ điện trở lớn đo được ở hình (d) [10]

Trong nhiều nghiên cứu đã được công bố [9, 10], tính chất điện của cấu trúc nano NiFe đã được đo đặc trực tiếp trong quá trình từ hóa, qua đó sự ảnh hưởng của quá trình động học vách đômen trong linh kiện lên tính chất từ điện trở của linh kiện đã được hiểu một cách chính xác (hình 6). Linh kiện NiFe ban đầu được tạo ra trên đế đặc biệt, là dạng màng (membrane) SiN mỏng cho phép điện tử truyền qua cho các phép đo TEM nhờ phương pháp chế tạo màng mỏng bằng kỹ thuật phún xạ magnetron, sau đó được tạo thành linh kiện nhờ sử dụng kỹ thuật quang khắc chùm điện tử. Một bước quang khắc thứ hai (sử dụng ánh sáng tử ngoại) kết hợp với kỹ thuật lift off cho phép tạo ra hệ

thống các điện cực Ti/Au gắn liền trên linh kiện cho các phép đo điện [10]. Mẫu này được gắn trên thanh giữ mẫu có hệ thống tiếp xúc điện để cấp dòng và đo thể cho phép đo chính xác điện trở của linh kiện nhờ khuếch đại lock-in, qua đó điện trở của linh kiện thay đổi trong quá trình đặt từ trường khi chụp ảnh cấu trúc đômên được ghi nhận (hình 6b). Kết quả đã chỉ ra rằng, từ điện trở khổng lồ đã được tạo ra khi vách đômên (được tạo ra khi phần linh kiện hình ellipse bị từ hóa) bị dịch chuyển và bẫy vào cầu nối nano giữa hai phần của linh kiện (phần chính tạo nên tính chất điện của linh kiện). Vách đômên bị đưa vào cầu nối nhờ từ hóa hoặc do dòng spin điều khiển, và bị giam giữ nhờ cấu trúc hình học dẫn tới việc cấu trúc bị phá vỡ kháng định nhờ việc chụp phân bố từ độ khi giam giữ vách bằng Lorentz TEM phân giải cao (chế độ DPC) và sự giam giữ vách đômên này là nguồn gốc của từ điện trở lớn trong linh kiện [9, 10].



Hình 7: (a) nguyên lý phép toàn ảnh điện tử ở TEM (được sửa lại từ [12]), (b,c) sơ đồ thí nghiệm phân tích sự bẫy điện tích trong linh kiện với hình ảnh từ toàn ảnh điện tử: điện tích phân bố bị thay đổi mạnh khi đặt các thể hiệu dịch khác nhau [13]

Cùng với Lorentz TEM, toàn ảnh điện tử (*electron holography* - hình 7) thực hiện trên TEM cũng là một phương pháp chụp ảnh phân bố điện từ trường với độ phân giải cao (có thể đạt tới 2 nm) nhờ việc phục hồi lại pha của sóng điện từ bị dịch đi do điện từ trường. Khi điện từ truyền qua một mẫu bất kỳ, pha của sóng điện từ sẽ bị dịch đi một lượng do điện và từ trường [14]:

$$\phi(x,y) = \phi_e(x,y) + \phi_m(x,y) = C_E \int_{-\infty}^{+\infty} V(x,y,z) dz - \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} A_z(x,y,z) dz \quad (6)$$

Thành phần thứ nhất là đóng góp của trường tĩnh điện nội với thế $V(z,y,z)$, còn thành phần thứ hai là đóng góp của cảm ứng từ với trường thế vectơ $A(x,y,z)$. Cùng với Lorentz TEM, toàn ảnh điện tử đã trở thành nhóm phương pháp TEM tương phản pha (phase contrast TEM) để hiểu rõ cấu trúc điện từ bên trong vật liệu, mà thực chất là sự phản ánh tính chất vật liệu thông qua điện từ trường sản sinh bên trong vật liệu. Yao và các cộng sự trong nghiên cứu gần đây đã thiết kế thí nghiệm cho phép ghi nhận sự bẫy các điện tích trong bộ nhớ bán dẫn nhờ sử dụng phép toàn ảnh điện tử (hình 7b). Nhờ khôi phục phân bố trường tĩnh điện, sự phân bố các điện tích cũng qua đó được quan sát. Trong đó, hình chiếu của mật độ điện tích có thể được khôi phục từ pha của điện từ theo quan hệ [13]:

$$\sigma_{proj}(x,y) = -\frac{\epsilon \nabla^2 [\phi(x,y)]}{C_E t} \quad (7)$$

Thí nghiệm *In-situ* trong toàn ảnh điện tử cho phép đặt các thể hiệu dịch lên mẫu, qua đó sự bẫy điện tích ảnh hưởng tới tính chất dẫn truyền trong quá trình hoạt động của linh kiện được hiểu rõ với độ phân giải cao. Một khó khăn của toàn ảnh điện tử là việc khôi phục lại pha của sóng điện từ không trực tiếp và nhiều yếu tố của trường ngoài có thể tác động tới pha của sóng.

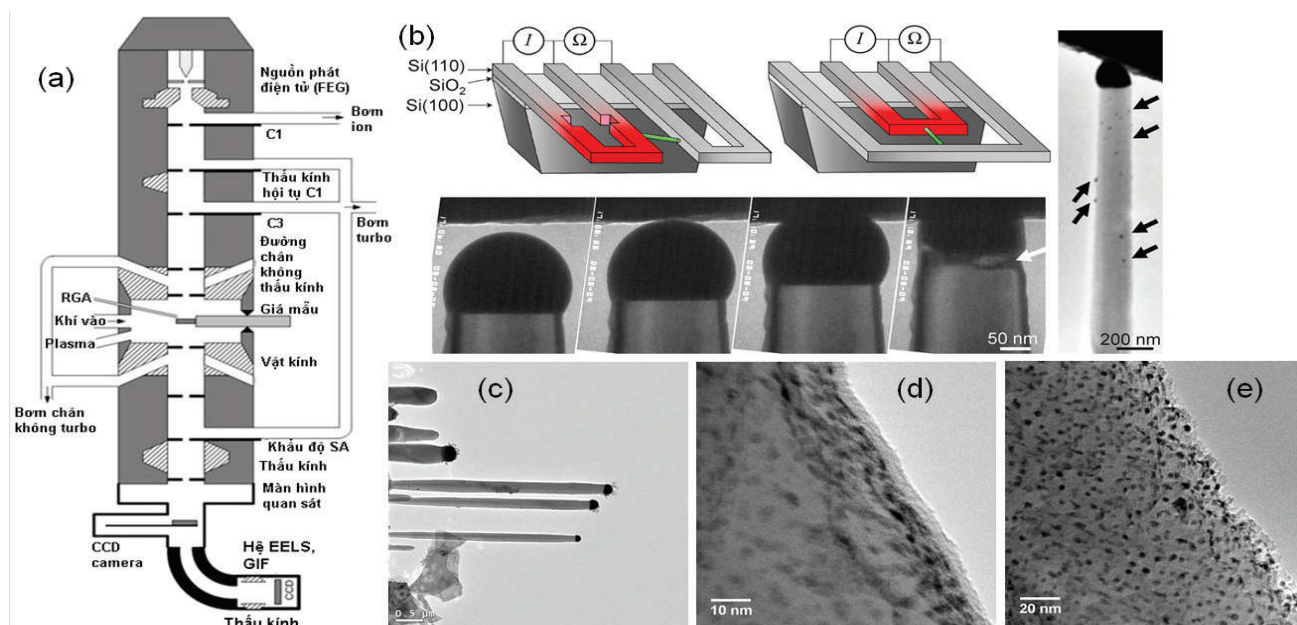
TEM môi trường (E-TEM) và ứng dụng In-situ TEM trong hóa học

Ngay từ khi TEM ra đời, các nhà hóa học đã hy vọng TEM có thể giúp họ hiểu các phản ứng hóa học ở cấp độ nguyên tử. Điều này chỉ trở thành hiện thực khi E-TEM ra đời cho phép tiến hành các phản ứng hóa học ngay trong buồng TEM. E-TEM là thuật ngữ viết tắt của *Environmental Transmission Electron Microscope*, có nghĩa là *kính hiển vi điện từ truyền qua môi trường*, không hoàn toàn mang ý nghĩa là TEM ứng dụng cho môi trường [15]. Ở TEM thông thường, mẫu và toàn bộ các cơ cấu quang học được đặt trong môi trường chân không cao do sự hoạt động của chùm điện tử năng lượng cao (đặc biệt khu vực súng phát điện tử cần được bảo vệ chặt chẽ bởi chân không cao tới siêu cao) và việc thực hiện các phản ứng hóa

học là điều không thể bởi việc đưa các thành tố cho phản ứng vào là không thể. Chỉ tới thập kỷ 60, tức là 30 năm sau khi TEM ra đời, thực hiện phản ứng hóa học (pha khí - rắn) trong TEM mới được hiện thực hóa nhờ những nghiên cứu tiên phong của các nhà khoa học Nhật Bản. Hatsujiro Hashimoto và Toshio Naiki (Đại học Công nghệ Kyoto, Nhật Bản) trong một nghiên cứu hợp tác với Công ty Jeol đã cải tiến buồng mẫu quanh khu vực vật kính, cho phép duy trì một lượng khí với áp suất thấp mà không gây tràn khí sang buồng tạo điện tử, do đó vừa cho phép chùm điện tử hoạt động an toàn, vừa cho phép mẫu có thể phản ứng hóa học với khí đưa vào với sự hỗ trợ của TEM holder với khả năng đốt nóng nhiệt độ cao [16]. Cải tiến này đánh dấu sự ra đời của ETEM và làm cho TEM lại trở nên hữu ích hơn bao giờ hết trong nghiên cứu hóa học.

Cấu trúc của E-TEM được hoàn thiện vào thập kỷ 70 với những đóng góp lớn của R.T.K Baker và P.S Harris ở Cơ quan nghiên cứu năng lượng nguyên tử

trên và bên dưới buồng mẫu nhằm ngăn cản khí tràn ra các phần khác [17]. Bên cạnh đó, áp suất riêng phần của từng khí đưa vào được ghi nhận chính xác nhờ hệ thống phân tích khí dư (*Residual Gas Analyser - RGA*) (hình 8). Do đó, E-TEM có thể thực hiện phản ứng giữa các khí đưa vào với mẫu đo, và quan sát trực tiếp cấu trúc do phản ứng hóa học. Một E-TEM hiện đại sẽ được trang bị nguồn điện tử phát xạ trường với chùm điện tử đơn sắc và độ sáng cao cùng với hệ thống loại trừ quang sai nhằm tăng độ phân giải, một hệ thống điều khiển chân không tinh vi cho phép đưa vào nhiều loại khí cho nhiều loại phản ứng cần nghiên cứu, cùng với hệ thống holder cho phép có thể thực hiện các thao tác đốt nóng, làm lạnh hoặc có thể đặt thể hiệu thông qua các điện cực. Một số thiết bị E-TEM còn có trang bị thêm hệ thống thấu kính Lorentz và lăng kính giao thoa cho phép tiến hành phép toán ảnh điện tử, hoặc trang bị các camera tốc độ cao cho phép quan sát phản ứng hóa học với tốc độ cao trong thời gian thực [18].



Hình 8: cấu trúc cột chân không của E-TEM (a) (hình được sửa lại từ [15]) và ứng dụng E-TEM trong nghiên cứu vật liệu nano Si, (b) cấu hình chip Si sử dụng cho việc mọc SiNWs trong E-TEM để hình thành linh kiện tiếp xúc đơn dây, (c) các dây SiNWs bắt đầu mọc ra trên Si cantilever khi được đốt nóng trong môi trường khí disilane với xúc tác vàng [19], và (d, e) hình ảnh dây SiNW trong thí nghiệm ăn mòn lớp oxide (SiO_2) trên bề mặt trực tiếp trong môi trường khí HF trong E-TEM

(Dicot, Vương quốc Anh), những người đã hoàn thiện hệ thống bơm chân không của E-TEM, cho phép điều khiển áp suất khí đưa vào buồng mẫu với độ chính xác và an toàn cao nhờ hệ thống bơm turbo ngay bên

Với việc tạo phản ứng hóa học trong E-TEM, các nhà nghiên cứu gần đây tiến hành thực hiện các phản ứng lắng đọng pha hơi hóa học (*chemical vapour deposition - CVD*) trong buồng TEM cho phép nghiên

cứ trực tiếp sự hình thành các vật liệu nano (dây nano...) trực tiếp trong buồng TEM: quan sát động học kết tinh, hình thành dây nano thông qua phản ứng CVD theo các cơ chế khác nhau (VLS, VSS...), điều khiển quá trình hình thành các dây, qua đó biến chúng thành các linh kiện điện tử nano.... Nhóm nghiên cứu tại Khoa Công nghệ micro và nano (Đại học Kỹ thuật Đan Mạch) trong một nghiên cứu hợp tác với Trung tâm Nghiên cứu IBM Watson (Hoa kỳ) đã tiến hành nghiên cứu như thế trên đối tượng là các dây nano Silicon (SiNWs) mọc theo cơ chế CVD trong buồng E-TEM [19, 20]. Trước tiên, các chip Si được chế tạo bằng các kỹ thuật của công nghệ phòng sạch bán dẫn (quang khắc, ăn mòn...) cho phép tạo ra các khung Si đơn tinh thể treo lơ lửng trong không gian (Si cantilevers) với bề mặt được phủ một lớp màng mỏng vàng (Au) hoạt động như một lò đốt nhỏ trên chip (hình 8b). Chip này khi được đốt nóng trong môi trường khí Silance (SiH_4) hoặc Disilance (Si_2H_6) trong buồng TEM với xúc tác là lớp màng vàng trên bề mặt sẽ dẫn tới mọc ghép của các SiNWs trên các giọt vàng theo phản ứng phân hủy khí [19, 20]:



Các SiNWs mọc ra sẽ được quan sát trực tiếp bằng ảnh TEM đồng thời sẽ tạo ra tiếp xúc giữa SiNW và Si cantilever cho phép hình thành một linh kiện với 4 tiếp xúc trên một dây nano Si cho các ứng dụng như transistor đơn dây, cảm biến sinh hóa, pin mặt trời Si...

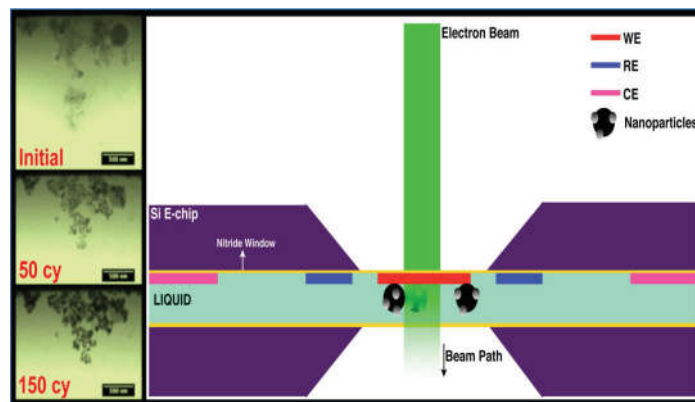
Một điểm đáng chú ý trong E-TEM là chùm điện tử sẽ phải đi qua một quãng đường tương đối dài trong môi trường khí, và điều này sẽ làm cho độ phân giải của ảnh bị suy giảm cũng như cường độ của chùm điện tử bị mất mát đáng kể. Ở E-TEM, độ phân giải lúc này thay đổi khác so với TEM thông thường không có môi trường khí [21]:

$$d_{E-TEM} = \sqrt{d_{TEM}^2 + \frac{(SNR)^2}{C^2 D}} \quad (9)$$

Với d_{TEM} là độ phân giải ở chế độ TEM thường (không có môi trường khí) được cho bởi công thức (3), SNR là tỷ số tín hiệu/nhiều (*signal-to-noise ratio*), D là liều lượng (dose) của chùm điện tử, C là một hằng số thiết bị. Có nghĩa là với chùm điện tử có liều lượng cao, có cường độ mạnh sẽ dễ dàng tăng độ phân giải

của E-TEM. Đó là lý do E-TEM chỉ hoạt động tốt khi được trang bị nguồn điện tử phát xạ trường có độ đơn sắc cao cùng với cường độ mạnh. Cùng với hệ thống điều khiển khí khá phức tạp, những yếu tố này biến E-TEM trở thành thiết bị nghiên cứu khá đắt tiền và tốn kém khi hoạt động.

Ngày nay, với sự phát triển của công nghệ chế tạo phòng sạch bán dẫn, người ta có thể biến một thiết bị TEM thông thường thành một E-TEM quy mô nhỏ với việc tạo ra các chip chứa khí kín, vừa cho phép dẫn khí vào mẫu chứa trong chip, vừa cho phép điện tử truyền qua để thực hiện phản ứng E-TEM trong khu vực hẹp của chip. Đó chính là các microchip chứa các kênh dẫn kín (tương tự như các ống dẫn) có thành mỏng cho điện tử xuyên qua (thành thường bằng SiN, BN, graphene...), cho phép đưa các vật liệu và khí phản ứng nhằm tạo phản ứng. Cải tiến này còn cho phép đưa chất lỏng vào trong các kênh (hình 9) và tiến hành trực tiếp phép đo TEM các phản ứng và quá trình ở pha lỏng [22] và đang là một hướng nghiên cứu hấp dẫn hiện nay cho các ứng dụng sinh hóa, điện hóa sẽ được trình bày trong phần tiếp theo.



Hình 9: một thiết kế chip cho phép đo In-situ TEM các quá trình của vật liệu nano trong môi trường chất lỏng với các kênh dẫn mỏng (microfluidics) bằng SiN [22]

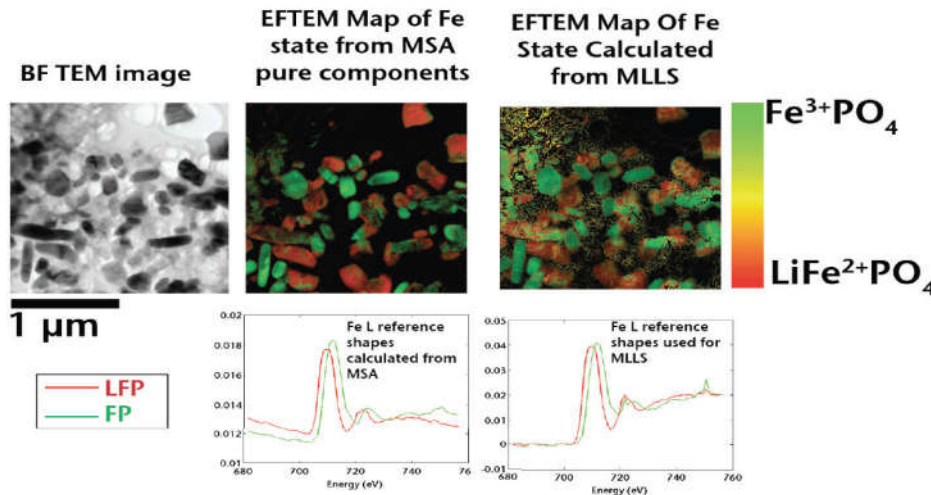
In-situ TEM trong nghiên cứu chuyển đổi năng lượng

Đối với các nghiên cứu chuyển đổi năng lượng, In-situ TEM gần đây đặc biệt được yêu thích vì khả năng tìm hiểu trực tiếp các quá trình chuyển đổi năng lượng ở cấp độ nguyên tử, ví dụ như quá trình lithi hóa trong các pin lithium nạp lại, các quá trình điện hóa,

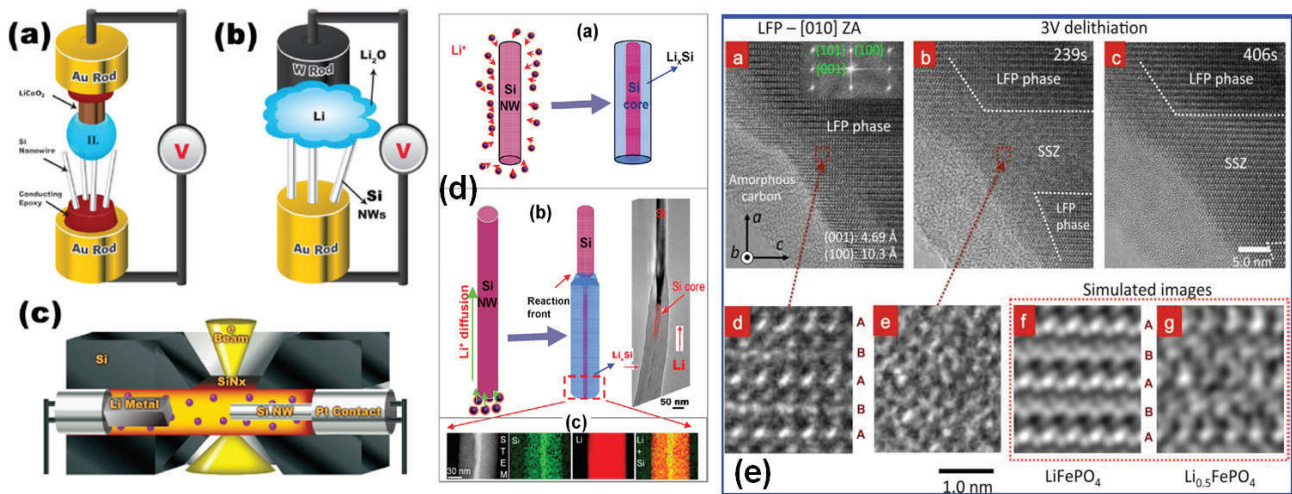
các quá trình chuyển đổi nhiệt điện trong các vật liệu nhiệt điện, thực hiện thí nghiệm với các hệ pin mặt trời ngay trong buồng TEM... nhờ sự hỗ trợ của công nghệ thiết kế và chế tạo chip cho các phép đo TEM.

dụng thiết bị phân tích phổ năng lượng điện tử tán xạ không đàn hồi đặt bên dưới camera ghi ảnh, phổ EELS được ghi nhận và chứa các thông tin về thành phần hóa học, liên kết hóa học, các hàm điện môi, hóa trị...

Một điểm mạnh của EELS là nó đặc biệt nhạy với các nguyên tố nhẹ nên đặc biệt hữu ích cho nghiên cứu các vật liệu chứa Li, C... Một ví dụ điển hình là ứng dụng phép chụp ảnh EFTEM (Energy Filtered TEM) dựa trên phổ EELS, trạng thái tích điện/phóng điện cũng như bản đồ phân bố Li trong quá trình phóng nạp của pin đã được xác định và ghi nhận [23] (như một ví dụ trong hình 10).



Hình 10: phân bố ion Fe^{3+} và LiFe^{2+} trong hệ hạt nano LiFePO_4 bằng phương pháp EFTEM đạt chất lượng cao hơn so với phương pháp hiển vi tia X (MMLS) [23]



Hình 11: các thiết kế thí nghiệm In-situ TEM nghiên cứu quá trình điện hóa trong pin lithium [24, 25]: (a, b) “chip mở” với các giọt chất lỏng ionic dùng làm chất điện ly và hệ các điện cực micro, (c) chip đóng với các chất điện ly lỏng và hệ điện cực, (d) quá trình lithiation hóa dây nano Si được quan sát và mô tả từ thí nghiệm In-situ TEM và (e) quá trình phân hủy lithium quan sát từ thí nghiệm In-situ TEM

Điểm độc đáo của TEM là khả năng phát hiện nguyên tố Li, một nguyên tố nhẹ và sự dịch chuyển của Li trong quá trình điện hóa, bằng việc ứng dụng phổ tổn hao năng lượng điện tử (electron energy loss spectroscopy - EELS): khi điện tử truyền qua mẫu, nó bị tán xạ không đàn hồi và động năng bị mất mát. Sử

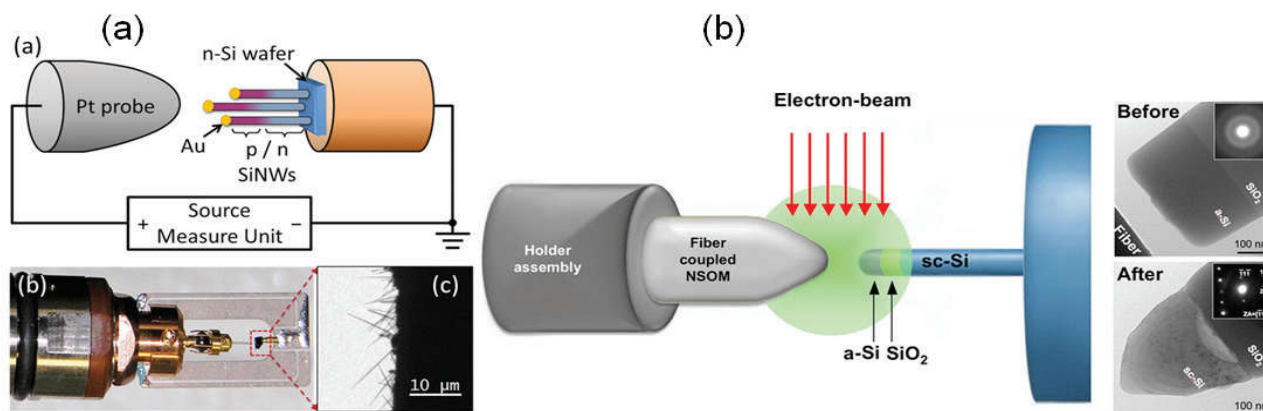
dụng thiết bị phân tích phổ năng lượng điện tử tán xạ không đàn hồi đặt bên dưới camera ghi ảnh, phổ EELS được ghi nhận và chứa các thông tin về thành phần hóa học, liên kết hóa học, các hàm điện môi, hóa trị... Một xu hướng điển hình gần đây là tìm hiểu các quá trình điện hóa và biến đổi cấu trúc của pin lithium với việc xây dựng một thí nghiệm “nanobattery” ngay trong TEM: một hệ pin siêu nhỏ được bố trí trong TEM chip, với các điện cực, môi trường chất điện ly (thường dùng chất lỏng) và các tiếp xúc điện trên chip cho phép

thực hiện các quá trình phóng nạp pin và qua đó tìm hiểu sự biến đổi cấu trúc vật liệu tác động tới phẩm chất của pin (hình 11). Then chốt của kỹ thuật *In-situ* TEM ứng dụng cho các nghiên cứu về pin lithium là công nghệ thiết kế và chế tạo chip bởi các thành tố khá phức tạp đòi hỏi cho thí nghiệm về quá trình điện hóa trong pin: các điện cực pin đưa vào chip là các vật liệu cần nghiên cứu (LiFePO_4 , SiNWs , Li_2O_2 ...) phải thỏa mãn yếu tố mỏng cho các phép đo TEM phân giải cao; chất điện ly thường dùng là chất lỏng đưa vào TEM là một vấn đề không đơn giản. Với các chip đóng kín, các kênh dẫn có thành mỏng cho điện tử truyền qua cho phép dẫn các chất lỏng bất kỳ đưa vào TEM nhờ sử dụng TEM holder chuyên biệt cho thể dẫn chất lỏng, nhưng chip này là một hệ vi cơ điện tử (*Micro Electromechanical System - MEMS*) đòi hỏi khâu chế tạo nhiều bước và khá phức tạp [24]. Các chip mở sử dụng hệ treo chất lỏng không đòi hỏi chip quá phức tạp nhưng chỉ có thể làm việc với một số chất lỏng với áp suất hơi bão hòa thấp để không bị bay hơi trong chân không, đồng thời sức căng bề mặt lớn dễ dàng dính ướt và treo trong hệ chip cho các phép đo TEM. Các chất lỏng ion (ví dụ như $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{N}^{+2}\cdot\text{N}(\text{CN})^{-2}\dots$) thường được dùng trong các trường hợp này, và sẽ thường được pha thêm các muối lithium để tạo thành dung dịch điện ly [24, 25]. Ngoài ra, kết hợp với các thiết kế thanh giữ mẫu đặc biệt, người ta có thể thực hiện đồng thời nhiều thí nghiệm như kích thích quang học, đo đặc tính dẫn... (hình 11, 12), đặc biệt được yêu thích trong các nghiên cứu về pin mặt trời và xúc tác quang [26, 27].

Kết luận

Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) là một công cụ nghiên cứu hiện đại được ứng dụng rộng rãi trong các nghiên cứu vật lý, vật liệu, hóa, sinh, năng lượng... với khả năng chụp ảnh độ phân giải siêu cao đi kèm với các phép phân tích phổ mạnh cho các phân tích hóa học. *In-situ* TEM là một xu hướng nghiên cứu đang được ưa chuộng trên thế giới nhờ khả năng khám phá mối tương quan cấu trúc và tính chất vật liệu, linh kiện một cách trực tiếp, chính xác nhất thông qua việc thực hiện trực tiếp các quá trình động trong buồng TEM. Với sự hỗ trợ của công nghệ chế tạo chip bán dẫn, kỹ thuật MEMS và cơ khí chính xác, *In-situ* TEM đã trở thành một phương pháp nghiên cứu mạnh và hiện đại cho việc tìm hiểu cấu trúc và tính chất ở cấp độ nguyên tử trong thời gian thực, có thể ứng dụng cho hầu hết các lĩnh vực cần những thông tin ở cấp độ đó.

Thiết bị TEM vẫn là một thiết bị khá mới mẻ ở Việt Nam với số lượng TEM trên cả nước chỉ tính trên đầu ngón tay và các đơn vị sử dụng TEM mới dừng ở mức khai thác các tính năng đơn giản thay vì biến nó thành một thiết bị nghiên cứu hữu dụng cho các nghiên cứu đỉnh cao. Phương pháp *In-situ* TEM lại càng xa lạ với hầu hết các nhà nghiên cứu trong nước. Và bài viết này như một lời giới thiệu về TEM, cũng như những hướng tiếp cận hiện đại trên thế giới để khai thác hết sức mạnh của thiết bị hiện đại này với hy vọng các nhà nghiên cứu trong nước có thể sớm được tiếp cận những phương pháp hiện đại như vậy để hòa nhập với các nghiên cứu trên thế giới.



Hình 12: bố trí thí nghiệm *In-situ* TEM nghiên cứu pin mặt trời Si: (a) TEM holder với hệ thống nanoprobe có thể dò dây nano Si để đo đặc tính dẫn điện của tiếp xúc p-n cho pin mặt trời [26], (b) TEM holder được thiết kế đặc biệt cho phép dò ánh sáng vào mẫu để nghiên cứu trực tiếp sự thay đổi cấu trúc trong quá trình hoạt động của pin mặt trời [27]

Lời cảm ơn

Bài viết sử dụng một số kết quả nghiên cứu riêng của tác giả trong sự cộng tác với các đồng nghiệp nhóm nghiên cứu tại Khoa Vật lý và thiên văn (Đại học Glasgow, Vương quốc Anh) và Khoa Công nghệ micro và nano (DTU Nanotech), Khoa Chuyển đổi và lưu trữ năng lượng (DTU Energy) - Đại học Kỹ thuật Đan Mạch. Tác giả trân trọng cảm ơn sự cộng tác và chia sẻ kết quả này. Tác giả chân thành cảm ơn TS Trần Trung Dũng (Đại học Stockholm, Thụy Điển) đã đọc và có những góp ý hữu ích để hoàn thiện bản thảo.

Tài liệu tham khảo

- [1] D.B Williams, C.B Carter (2006), "Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science", *Springer 2nd ed*, e-ISBN 987-0-387-76501-3.
- [2] Ngô Đức Thế (2006), *Luận án Tiến sĩ*, Đại học Glasgow (UK), <http://theses.gla.ac.uk/1841/>.
- [3] D.T Ngo et al (2009), "The microstructure, high performance magnetic hardness and magnetic after-effect of an alpha-FeCo/Pr₂Fe₁₄B nanocomposite magnet with low Pr concentration", *Nanotechnology*, **20**, 165707.
- [4] <http://www.ammrif.org.au/myscope/tem/background/concepts/imagegeneration/diffraction/fourier.php>.
- [5] S.J Pennycook, P.D Nellist (2011), "Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis", *Springer*, ISBN 978-1-4419-7200-2.
- [6] D.T Ngo & J.N Chapman (2007), unpublished works.
- [7] H Sugiyama et al (2014), "Structural and electrical transport properties of MOVPE-grown pseudomorphic AlAs/InGaAs/InAs resonant tunneling diodes on InP substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 031202.
- [8] H Zheng et al (2015), "Frontiers of in situ electron microscopy", *MRS Bull.*, **40**, 12.
- [9] M.C Hickey, D.T Ngo et al (2010), "Spin-transfer torque efficiency measured using a Permalloy nanobridge", *Appl Phys. Lett.*, **97**, 202505.
- [10] D.T Ngo et al (2011), "Formation of Magnetic Structure by Domain Wall Confinement in Nanoconstriction", *IEEE Trans. Magn.*, **47**, 2511.
- [11] M Arita et al (2014), "Development of TEM Holder Generating In-Plane Magnetic Field Used for In-Situ TEM Observation", *Mater. Trans.*, **55**, 403.
- [12] P.A Midgley et al (2009), "Electron tomography and holography in materials science", *Nat. Mater.*, **8**, 271.
- [13] Y Yao et al (2013), "In situ electron holography study of charge distribution in high-k charge-trapping memory", *Nat. Comm.*, **4**, 2764.
- [14] J.N Chapman, M.R Scheinfein (1999), "Transmission electron microscopies of magnetic microstructures", *J. Magn. Mater.*, **200**, 729.
- [15] J.B Wagner et al (2012), "Exploring the environmental transmission electron microscope", *Micron*, **43**, 1169.
- [16] H Hashimoto et al (1968), "High Temperature Gas Reaction Specimen Chamber for an Electron Microscope", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 946.
- [17] R.T.K Baker, P.S Harris (1972), "Controlled atmosphere electron microscopy", *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **5**, 793.
- [18] A.H Avari et al (2011), "In situ off-axis electron holography of metal-oxide hetero-interfaces in oxygen atmosphere", *J. Elec. Microsc.*, **60**, 307.
- [19] C Kallesøe et al (2010), "Measurement of Local Si-Nanowire Growth Kinetics Using In situ Transmission Electron Microscopy of Heated Cantilevers", *Small*, **6**, 2058.
- [20] C Kallesøe et al (2012), "In Situ TEM Creation and Electrical Characterization of Nanowire Devices", *Nano Lett.*, **12**, 2965.
- [21] H.H Rose (2009), "Future trends in aberration-corrected electron microscopy", *Phil. Trans. R. Soc. A*, **367**, 3809-3823.
- [22] G.Z Zhu et al (2014), "In Situ Liquid Cell TEM Study of Morphological Evolution and Degradation of Pt-Fe Nanocatalysts During Potential Cycling", *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22111.
- [23] J.D Sugar et al (2014), "High-resolution chemical analysis on cycled LiFePO₄ battery electrodes using energy-filtered transmission electron microscopy", *J. Pow. Sour.*, **246**, 512.
- [24] M Gu et al (2013), "Demonstration of an Electrochemical Liquid Cell for Operando Transmission Electron Microscopy Observation of the Lithiation/Delithiation Behavior of Si Nanowire Battery Anodes", *Nano Lett.*, **13**, 6106.
- [25] J Niu et al (2014), "In Situ Observation of Random Solid Solution Zone in LiFePO₄ Electrode", *Nano Lett.*, **14**, 4005.
- [26] K He et al (2013), "Silicon nanowires: electron holography studies of doped p-n junctions and biased Schottky barriers", *Nanotechnology*, **24**, 115703.
- [27] B. Xiang et al (2012), "In Situ TEM Near-Field Optical Probing of Nanoscale Silicon Crystallization", *Nano Lett.*, **12**, 2524.