

KÍNH HIỂN VI ĐIỆN TỬ QUÉT PHÁT XẠ TRƯỜNG FESEM HITACHI S-4800: THIẾT BỊ TIỀN TIẾN PHỤC VỤ NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU KÍCH THƯỚC NANÔ

Đỗ Hùng Mạnh, Phan Ngọc Minh

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, Hà Nội; Email: manhdh@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt. Bài viết giới thiệu khái quát về quá trình phát triển, những khả năng ứng dụng của kính hiển vi điện tử quét và các ưu điểm vượt trội của loại kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM). Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường Hitachi S-4800 ra đời trong vài năm gần đây là loại kính có độ phân giải cao nhờ sử dụng loại súng phát xạ điện tử trường lạnh và những tiến bộ mới nhất trong các kỹ thuật chế tạo thấu kính điện tử, các kỹ thuật chân không cũng như các kỹ thuật điện tử tiên tiến. Sau hơn hai năm đưa vào sử dụng tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia Vật liệu và Linh kiện điện tử, Viện Khoa học Vật liệu, loại kính này đã chứng tỏ là một công cụ hiệu quả, đa năng để nghiên cứu và quan sát nhanh vật liệu ở kích thước nanômét.

GIỚI THIỆU

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là một trong những công cụ phổ biến nhất cho phép khảo sát và phân tích những đặc trưng cấu trúc micro, nano của vật thể rắn. Lý do quan trọng nhất chính là độ phân giải rất cao (cỡ $1\div 5$ nm) của các thiết bị SEM thương mại. Các ảnh phân giải cao cung cấp thông tin chi tiết về kích thước, hình dạng và thậm chí cả cấu trúc của vật thể.

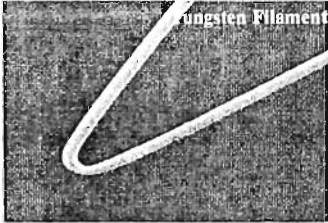
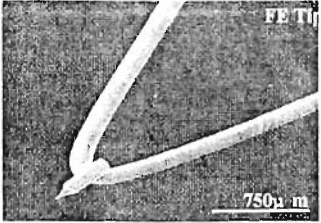
Đặc điểm quan trọng khác của SEM là độ sâu trường nhìn lớn cho phép nhận được các ảnh ba chiều của mẫu. Các ảnh ba chiều giúp cho việc giải thích và xác định các đặc điểm hình thái học khác nhau. Đây là đặc điểm có giá trị nhất cho những người sử dụng SEM. Mặt khác SEM cũng có khả năng khảo sát vật thể ở độ phóng đại thấp và ảnh SEM hỗ trợ rất tốt cho các thông tin thu được từ kính hiển vi quang học [1].

Thành phần cơ bản của SEM là hệ thấu kính, súng điện tử, các đầu thu điện tử, thiết bị hiển thị hình ảnh bằng ống tia catốt (CRTs) và các thiết bị điện tử hỗ trợ khác. Khái niệm kính hiển vi điện tử quét được đưa ra sớm nhất bởi Knoll (1935). Năm 1938, Von Ardenne đã xây dựng loại kính hiển vi điện tử quét-truyền qua (STEM) bằng cách đưa thêm các cuộn quét vào kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Thiết bị SEM đầu tiên dùng để khảo sát các mẫu dày được thực hiện bởi Zworykin và các cộng sự (1942) với độ phân giải cỡ 50 nm. Tiếp theo đó phải kể đến những nỗ lực của D. McMullan và Smith (1956) trong việc xử lý tín hiệu, cải tiến các cuộn quét tín hiệu. Everhart và Thornley (1960) thực hiện bước tiến quan trọng khi cải tiến đầu thu điện tử thứ cấp từ nhân điện bằng nhân quang điện. Sự cải tiến này đã tăng cường tín hiệu và tỉ số tín hiệu trên nhiễu. A. D. G. Stewart và các cộng sự (1965) ở đại học Cambridge (Anh) đã thiết kế và cho ra

đòi thiết bị SEM thương mại đầu tiên. Cho đến nay SEM được bán rộng rãi trên thị trường bởi rất nhiều nhà sản xuất của Mỹ, Anh, Hà Lan, Nhật Bản, Đức và Pháp.

Từ khi xuất hiện SEM thương mại đầu tiên nhiều cải tiến đã được thực hiện. Một trong những cải tiến là phát triển các nguồn phát điện tử độ sáng cao như LaB_6 . Với nguồn phát xạ mới dòng điện tử mạnh hơn được tập trung thành chùm nhỏ hơn nên cải thiện độ phân giải. Nguồn điện tử phát xạ trường (FEG) được phát triển từ năm 1942 hiện nay đã trở nên không thể thiếu trong thiết bị SEM, TEM phân giải cao. Khả năng của súng phát xạ trường là kích thước nguồn rất nhỏ tạo nên chùm tia kích thước nm với độ sáng cao. Độ sáng từ FEG lớn hơn vài nghìn lần độ sáng tạo ra từ các nguồn súng phát xạ nhiệt thông thường.

Bảng 1: So sánh hai loại nguồn phát xạ điện tử

Loại nguồn phát	Đầu phát nhiệt bằng W	Đầu phát xạ trường
		
Loại phát xạ	Bằng nhiệt	Phát xạ trường catốt lạnh
Chân không làm việc (Pa)	10^{-5}	$\sim 10^{-8}$
Kích thước chùm tia (μm)	30	0,01
Phân bố năng lượng phát (eV)	2,0	0,2
Tuổi thọ (số giờ hoạt động)	50	>5000

Tuy nhiên các nguồn phát xạ trường đòi hỏi độ sạch, chân không cao cỡ 10^{-8} Pa (10^{-10} torr) để có thể hoạt động tốt và như vậy đòi hỏi sự chú ý đặc biệt về công nghệ chân không. Mặc dù giá thành và mức độ phức tạp cao kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM) được dùng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu và công nghệ đòi hỏi độ phân giải cao, năng lượng chùm tia thấp.

SEM có thể được dùng để khảo sát các vật liệu sinh học. Các vật liệu loại này thường được làm lạnh hoặc làm khô và được khảo sát ở thế thấp ($<1\text{keV}$) để giảm sự tích điện. Tuy nhiên việc sử dụng SEM trong lĩnh vực sinh học phụ thuộc vào khả năng chuẩn bị mẫu. Hầu hết các mẫu sinh học chứa nước, dễ bị phá hủy bởi nhiệt do phát xạ điện tử, độ tương phản thấp, phát xạ điện tử yếu và dẫn điện tồi. Với các mẫu này người ta tập trung giải quyết vấn đề ổn định của vật liệu hữu cơ, loại bỏ nước và phủ mẫu bằng một lớp kim loại dẫn điện mỏng.

Một trong những phát triển quan trọng nhất gần đây là loại SEM có áp suất thay đổi (VPSEM). Loại thiết bị này có thể dùng để khảo sát bề mặt của hầu hết các mẫu (mẫu

ướt cũng như mẫu khô) bởi môi trường nơi đặt mẫu không cần chân không cao. Môi trường này có thể là hơi nước hoặc các loại khí khác với áp suất từ 25÷2500 Pa (0.2÷20 torr). Trong thiết bị VPSEM hiện đại có thể thu được các điện tử thứ cấp (SE), các điện tử tán xạ ngược (BSE) cũng như các tia X. Các mẫu sinh học được nghiên cứu rất thuận lợi trong VPSEM. Thêm vào đó người ta có thể khảo sát mẫu khi tương tác với môi trường khí.

SEM cũng được dùng để thu nhận các thông tin thành phần hóa học của mẫu. Phổ tiêu tán năng lượng tia X (EDS) là thiết bị phân tích đi kèm với SEM dùng chùm điện tử tác động vào mẫu và thu nhận các tia X đặc trưng phát ra. Các đầu thu tia X thuộc loại đầu thu Si(Li) trạng thái rắn. EDS hiện đại có khả năng phát hiện các tia X đặc trưng cho các nguyên tố có nguyên tử số ≥ 5 . Hệ EDS không chỉ cho phép phân tích định tính nhanh mà còn cho phép phân tích định lượng. Trong một thiết bị SEM điển hình có EDS thì EDS được dùng để đo các tia X từ các nguyên tố chính ($> 10\%$ trọng lượng) trong mẫu. Mẫu phân tích không cần phá hủy, phân tích định lượng có thể thực hiện với độ phân giải cỡ 1 μm trên mẫu. Với các mẫu được mài phẳng và đánh bóng độ chính xác đạt được cỡ 1÷2% lượng nguyên tố đã cho (với các vật liệu sinh học là 5÷10%). Một đặc điểm quan trọng khác của SEM có EDS là xác định bản đồ thành phần (mapping) từ tia X đặc trưng. Thông thường độ phóng đại < 2500 được dùng trong kiểu phân tích này. Kết quả phân tích bản đồ cho thông tin thành phần chi tiết ở mức micro thường liên quan trực tiếp với kết quả khảo sát kim tương trên kính hiển vi quang học. Thêm vào đó các tín hiệu có thể có từ SEM chuẩn (BSE, SE, vv) có thể cung cấp thông tin hữu ích về thành phần bề mặt và không gian trong các vùng nhỏ của mẫu. Gần đây, các thiết bị được phát triển cho phép phân tích đáng tin cậy bằng chùm điện tử yếu và năng lượng tia X thấp. Điều này cho phép giảm kích thước nguồn tia X và giảm ảnh hưởng của sự hấp thụ trong quá trình phân tích. Vì phân tích bằng tia X cho các vật liệu sinh học và polymer gặp các vấn đề trở ngại như khi khảo sát bằng SEM. Cách giải quyết thường làm là phân tích trên phần mẫu mỏng để hạn chế ảnh hưởng của sự hấp thụ và huỳnh quang. Tuy nhiên các vật liệu sinh học và hữu cơ rất dễ bị phá hủy dưới chùm điện tử, người ta có xu hướng phân tích những loại vật liệu này ở nhiệt độ thấp.

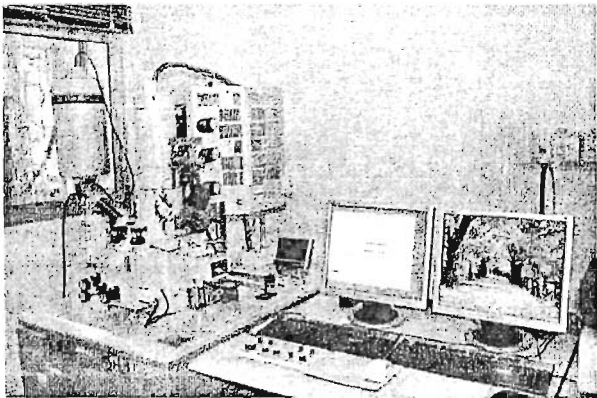
Trên thiết bị SEM phép đo huỳnh quang catốt cũng đã được phát triển và dùng rộng rãi trong công nghiệp vi điện tử.

Xác định cấu trúc tinh thể và định hướng hạt của tinh thể trên bề mặt của mẫu là một trong các khả năng hứa hẹn nhất trong quá trình phát triển của SEM. Khả năng này có được do sự nhiễu xạ của các điện tử tán xạ ngược phát ra từ bề mặt mẫu, thường được gọi là nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược (EBSD). Phương pháp đánh chỉ số các phở Kikuchi và bản đồ định hướng mạng tinh thể tự động có trợ giúp của máy tính cho phép kỹ thuật này có thể nhận biết các pha và sự mất định hướng qua các biên hạt.

CÁC ĐẶC ĐIỂM KỸ THUẬT CỦA HITACHI S-4800

Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường Hitachi S-4800 được đưa vào sử dụng tại phòng 202, nhà A2, thuộc Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia Vật liệu và Linh kiện điện tử. Viện Khoa học Vật liệu từ tháng 07 năm 2005 là loại kính hiển vi có độ phân giải

cao nhờ sử dụng loại súng phát xạ điện tử trường lạnh và những tiến bộ mới nhất trong các kỹ thuật chế tạo thấu kính điện tử, các kỹ thuật chân không cũng như các kỹ thuật điện tử tiên tiến. Một số đặc điểm chủ yếu của Hitachi S-4800 được cho trong bảng 2.



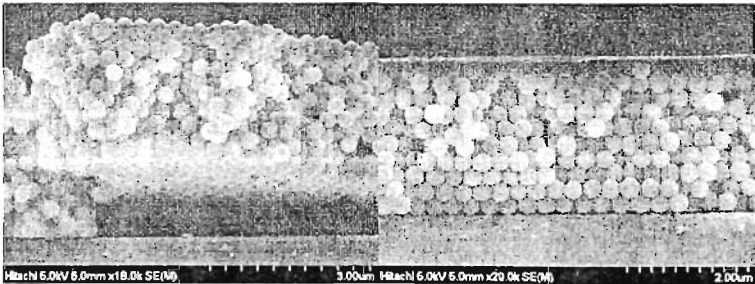
Hình 1: Toàn cảnh hệ kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM Hitachi S-4800

Bảng 2: Một số đặc điểm của FESEM Hitachi S-4800

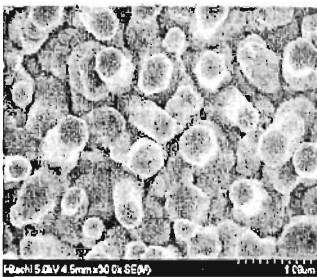
Dộ phân giải ảnh điện tử thứ cấp	1.0nm (với thế 15kV) 1.4nm (với thế 1kV, kiểu giám thế) 2.0nm (với thế 1kV, kiểu chuẩn)
Dộ phân giải ảnh điện tử tán xạ ngược	3.0nm (với thế 15kV và đầu thu YAG)
Súng điện tử	Nguồn điện tử phát xạ trường lạnh
Thế gia tốc	0.5 - 30kV (thay đổi 0.1kV/ bước)
Độ phóng đại	Từ 20 đến 800 000 lần
Các đầu thu	Đầu thu SE (trên , dưới, trên + dưới) Đầu thu BSE loại YAG (có thể trộn tín hiệu SE và BSE) Đầu thu điện tử truyền qua (chế độ STEM) Đầu thu tia X đặc trưng (EDS)
Bàn dịch mẫu	X: 0 ~ 50mm; Y: 0 ~ 50mm; Z: 1.5 ~ 30mm Nghiêng : -5 +70° ; Quay : 360°
Dung lượng nhớ ảnh	640 x 480 pixels, 1.280 x 960 pixels, 2.560 x 1.920 pixels, 5.120 x 3.840 pixels
Định dạng ảnh	BMP, TIFF, JPI-G tùy chọn
Xử lý ảnh	Tự động điều chỉnh ảnh sáng tối, tương phản, tiêu cự, quang sai
Ghi số liệu tự động	Số ảnh, thế gia tốc, thước micron với thang đo, độ phóng đại, ngày, giờ và khoảng cách làm việc
Hệ thống chân không	Điều khiển van tự động: tiết kiệm năng lượng LCO 3 hệ bơm ion: 1 hệ bơm TMP; 1 hệ bơm RP

MỘT SỐ KẾT QUẢ SỬ DỤNG HITACHI S-4800

Thiết bị FESEM Hitachi S-4800 đã được dùng để nghiên cứu hình thái, kích thước và xác định thành phần hóa học của các mẫu dạng khối, màng mỏng và bột. Các vật liệu được khảo sát là kim loại, bán dẫn, vật liệu từ và các vật liệu sinh học, polymer. Trong thời gian gần ba năm hoạt động thiết bị này phục vụ có hiệu quả cho công việc nghiên cứu và khảo sát công nghệ vật liệu nano của hàng trăm cá nhân và vài chục cơ quan, đơn vị trong cũng như ngoài Viện Khoa học Vật liệu. Hàng chục luận án tiến sĩ, luận văn cao học, hàng trăm luận văn tốt nghiệp Đại học và trên một trăm bài báo, báo cáo khoa học được công bố trên các tạp chí, tuyển tập hội nghị trong nước cũng như ở nước ngoài đã



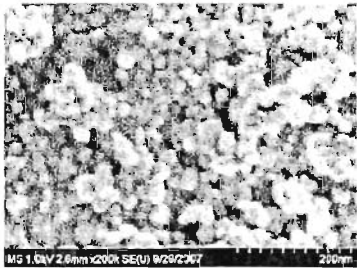
Hình 2: Ảnh FESEM mặt cắt ngang của mẫu tinh thể photonic opal SiO₂ với cấu trúc tinh thể xếp chặt [2]



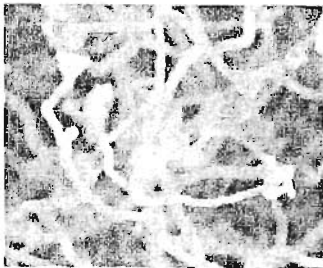
Hình 3: Thanh nano ZnO chế tạo bằng phương pháp CVD [3]

sử dụng kết quả thu được từ thiết bị này.

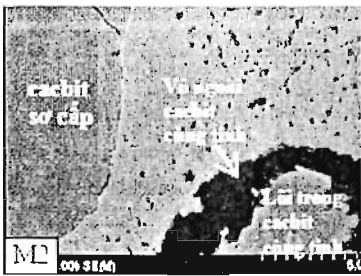
Hình 2 là các ảnh FESEM của tinh thể photonic opal được chế tạo trên đế thủy tinh phủ màng ITO hoặc silicon bằng phương pháp đôi lưu-tự tập hợp. Để silic trước hết cần oxy hóa bề mặt để tạo lớp ôxít và sau đó được nhúng vào dung dịch chứa các hạt cầu SiO₂. Kích thước các hạt SiO₂ được xác định bằng FESEM dao động từ 290nm đến 300nm. Hình 3 là các thanh ZnO được chế tạo bằng phương pháp CVD ở T = 800 C, thời gian 20 phút trong môi trường khí Ar có lưu lượng 0,8 l/phút.



Hình 4: Các hạt nano La_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃ tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao [4]



Hình 5: Dây TiO₂ chế tạo bằng bốc bay nhiệt [5]



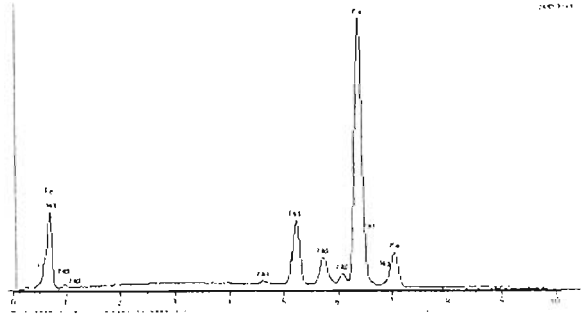
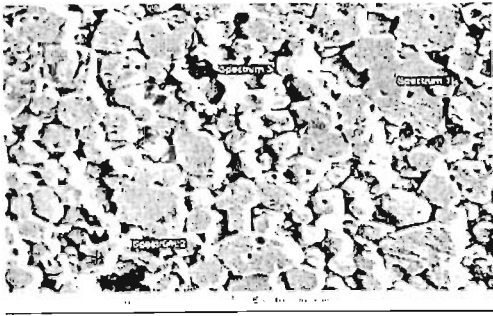
Hình 6: Hình thái ăn mòn pha cacbit sau khi tẩm thực của mẫu gang trắng nồng độ crôm cao[6]

Trên hình 4 là các hạt nano perovskite La_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃ tổng hợp bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao với kích thước 15÷30nm. Các hạt đều có dạng cầu và có

thể thấy rõ biên hạt khi các hạt cụm lại thành đám.

Hình 5 là kết quả khảo sát công nghệ chế tạo nanô TiO_2 bằng phương pháp bốc bay nhiệt. Sản phẩm thu được trên đế tại vùng nhiệt độ cao ($950\div1050^\circ\text{C}$). Các kết quả từ ảnh FESEM cũng cho biết khi thay đổi điều kiện công nghệ (nhiệt độ, lưu lượng khí...) sẽ thu được các sản phẩm nanô TiO_2 với hình thái khác nhau. Hình 6 là một kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pha cacbít tới độ bền cơ học và tính chịu mài mòn của hợp kim gang trắng có nồng độ crôm cao sau khi tâm thực. Ảnh nhận được khi kết hợp tín hiệu của điện tử thứ cấp (SE) và điện tử tán xạ ngược (BSE).

Hình 7 là một ví dụ điển hình cho khả năng phân tích thành phần hóa học của mẫu trong các pha khác nhau. Mẫu NdFeB đã được khảo sát trên kính hiển vi quang học, từ các ảnh kim tương quan sát được các pha kim loại có thành phần hóa học khác nhau. Kết quả phân tích bằng EDS cho thấy trong từng hạt là các pha từ cứng $\text{Nd}_2\text{FeB}_{14}$, tại các biên hạt là các pha giàu Nd. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của vi cấu trúc lên tính chất từ của loại nam châm $\text{Nd}_2\text{FeB}_{14}$ được làm sáng tỏ nhờ sự kết hợp của ảnh hiển vi điện tử và khả năng phân tích định lượng bằng EDS.



Hình 7: Ảnh SEM của mẫu NdFeB theo kiểu phân tích điểm (bên trái); phổ EDS tại điểm 1 và kết quả thành phần định lượng (bên phải) [7]

Element	Weight%	Atomic%
O K	0.30	1.22
Fe K	72.46	66.22
Nd L	27.24	12.56
Totals	100.00	

KẾT LUẬN

Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM Hitachi S-4800 là thiết bị có độ phân giải cao, khả năng quan sát, phân tích nhanh, đa dạng, dễ sử dụng. Chuẩn bị mẫu để khảo sát bằng thiết bị này tương đối đơn giản, không cần đủ mỏng như kính hiển vi điện tử truyền qua. Độ phân giải ảnh cỡ vài nm, trong một số trường hợp có thể so sánh với kính hiển vi điện tử truyền qua, kính hiển vi quét xuyên ngầm và hiển vi lực nguyên tử. Khả năng phân tích định lượng thành phần hóa học ở mức micro bằng EDS. Kết hợp với hiển vi quang học để phân tích thành phần hóa học từ các pha và biên pha một cách thuận lợi.

Hitachi S-4800 đã chứng tỏ là một thiết bị đa năng, hiệu quả mang lại những thông tin phong phú về hình thái, kích thước, thành phần hóa học – một thiết bị không thể thiếu trong nghiên cứu và công nghệ.

Lời cảm ơn: Tác giả xin chân thành cảm ơn Lãnh đạo Viện Khoa học Vật liệu, Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Vật liệu và Linh kiện Điện tử, Phòng Vật lý Từ và Siêu dẫn đã tạo điều kiện thuận lợi trong quá trình công tác và hoàn thành bài báo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. I. Goldstein, D. E. Newbery, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, 2003.
2. Phạm Thái Cường, Phạm Thu Nga, Phạm Văn Hội, Đỗ Hùng Mạnh, Nguyễn Xuân Nghĩa, Vũ Đức Chính, Vũ Thị Hồng Hạnh, Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V, 2007, tr. 710-713.
3. Đinh Xuân Lộc, Mẫn Hoài Nam, Trần Thị Kim Chi, Đỗ Hùng Mạnh, Nguyễn Thị Thanh Ngân và Trần Kim Anh, Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V, 2007, tr. 908-911.
4. Ngô Thị Minh Thùy, Phạm Thành Huy, Nguyễn Đức Chiến, Phạm Hồng Dương, Nguyễn Thị Thanh, Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V, 2007, tr. 329-332.
5. Đỗ Hùng Mạnh, Trần Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Xuân Phúc, Lê Văn Hồng, Trần Đăng Thành và Nguyễn Văn Quý, Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V, 2007, tr. 900-903.
6. Đoàn Đình Phương, Đỗ Hùng Mạnh, Nguyễn Văn Tích, Trần Bảo Trung, Nguyễn Văn Luân, Lương Văn Đương, Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V, 2007, tr. 879-882.
7. Lê Công Quý, Nguyễn Văn Vượng, Đỗ Hùng Mạnh, Vũ Hữu Tường, Tuyển tập các báo cáo Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ V, 2007, tr. 253-256.