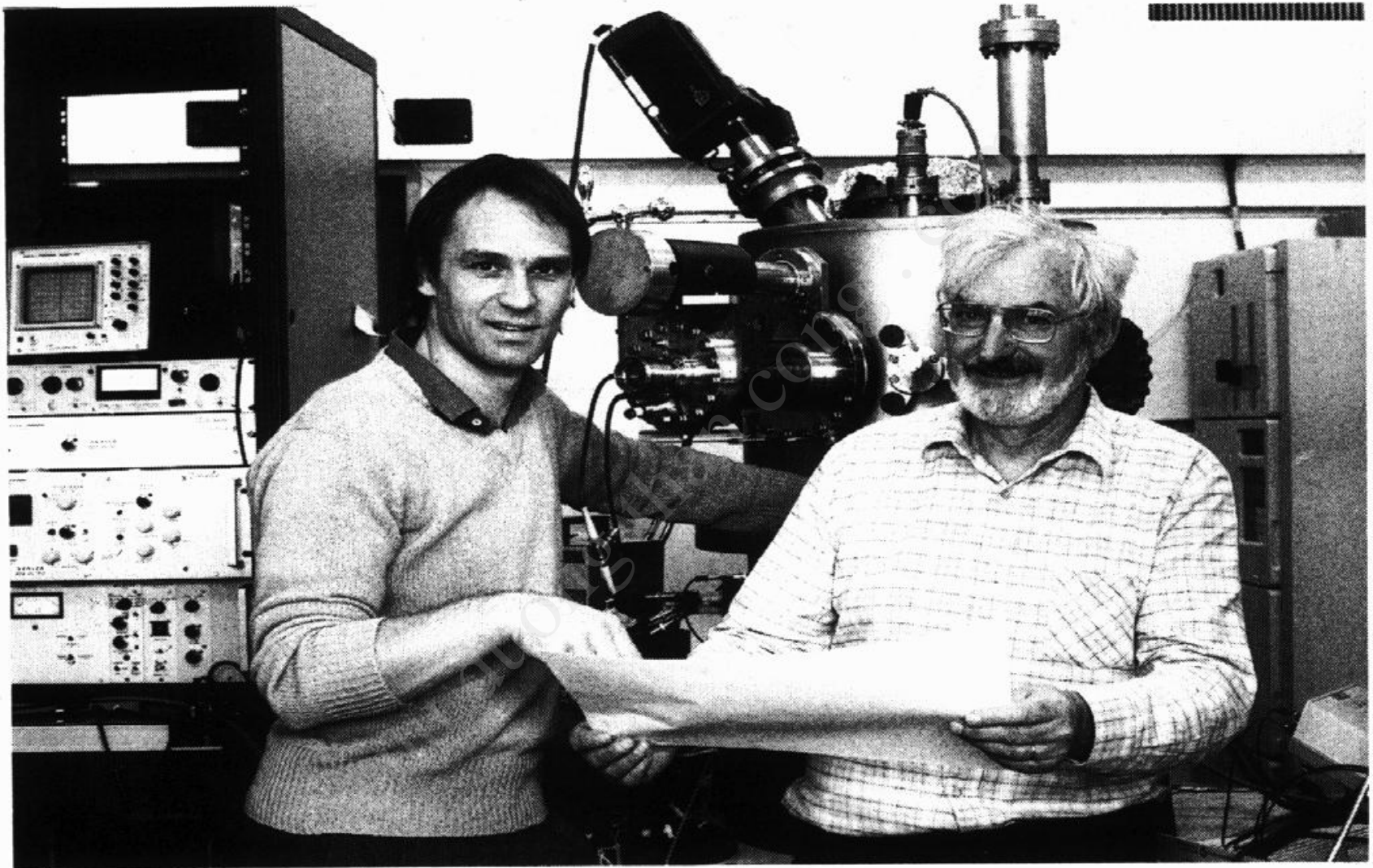


Chương 3: Kỹ thuật phân tích AFM, SEM, TEM

Kính hiển vi lực nguyên tử

AFM – Atomic Force Microscope

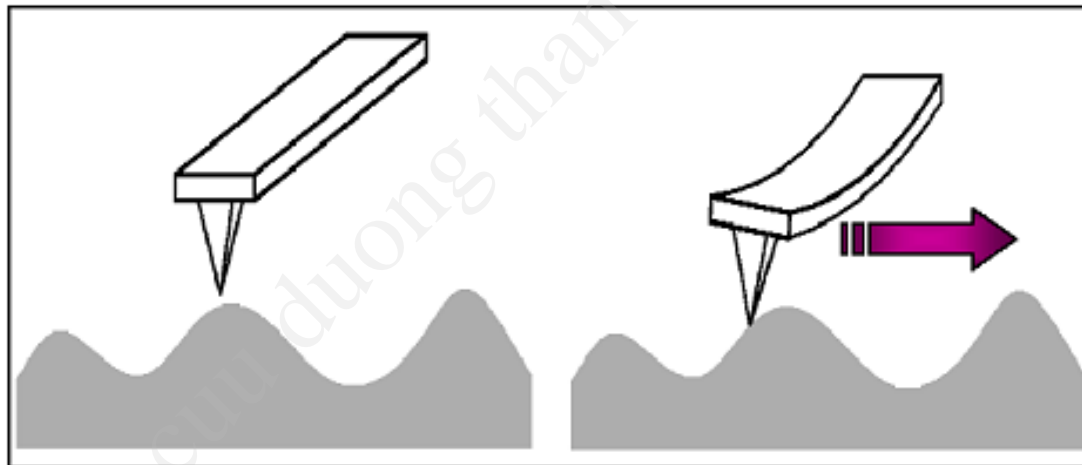
- Được sáng chế bởi Gerd Binnig và Christoph Gerber vào năm 1986.
- Loại kính này được phát triển từ một loại kính hiển vi đường hầm (STM) cũng do hai ông chế tạo vào năm 1982.
- Kính có độ phân giải ở cấp độ nanômét
- Thuộc nhóm kính hiển vi quét đầu dò hoạt động trên nguyên tắc quét đầu dò trên bề mặt.



Gerd Binnig (left) and Heinrich Rohrer (right) who were awarded the Nobel Prize for their invention of the scanning tunneling microscope.

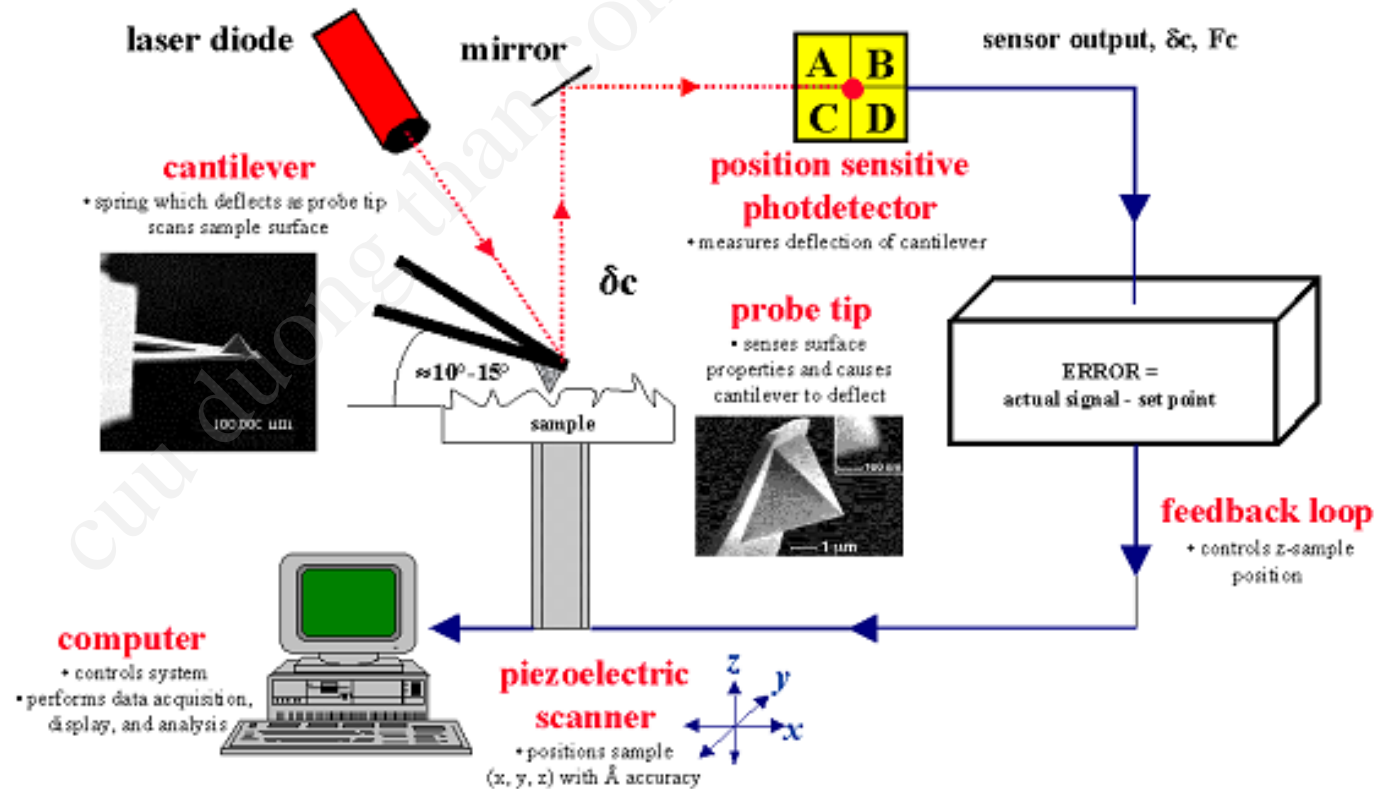
Nguyên lý của AFM

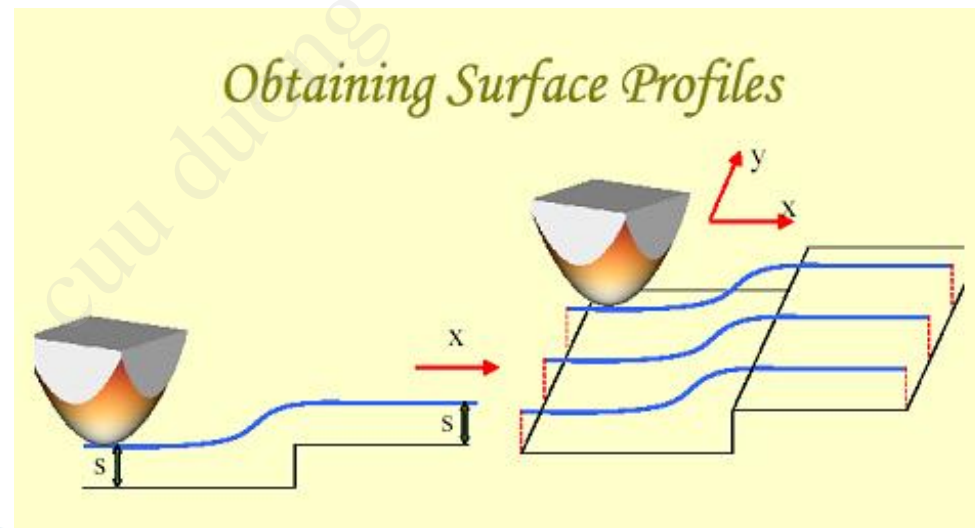
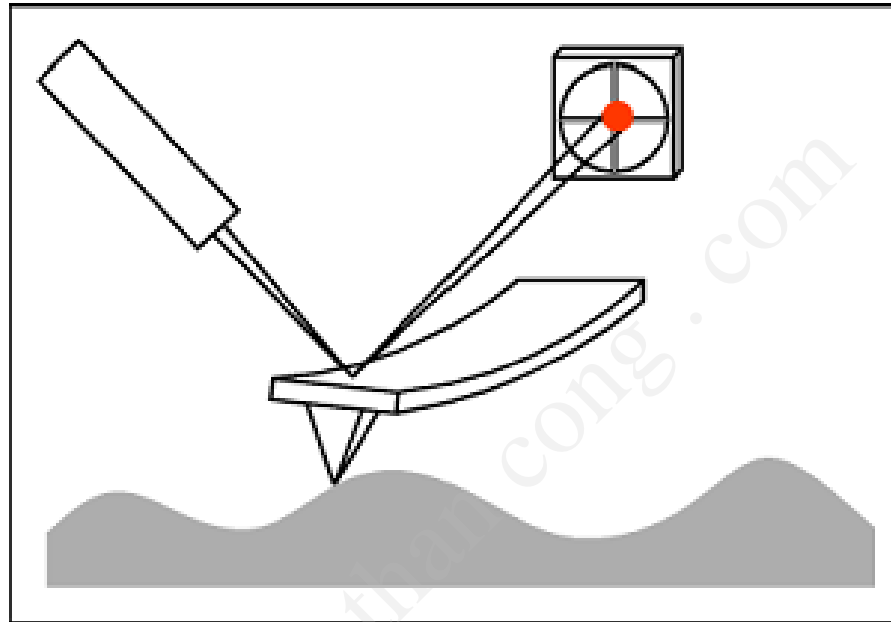
AFM là một thiết bị quan sát cấu trúc vi mô bề mặt của vật rắn dựa trên nguyên tắc **lực tương tác nguyên tử** giữa một đầu mũi dò nhọn với bề mặt của mẫu làm cong cần rung.



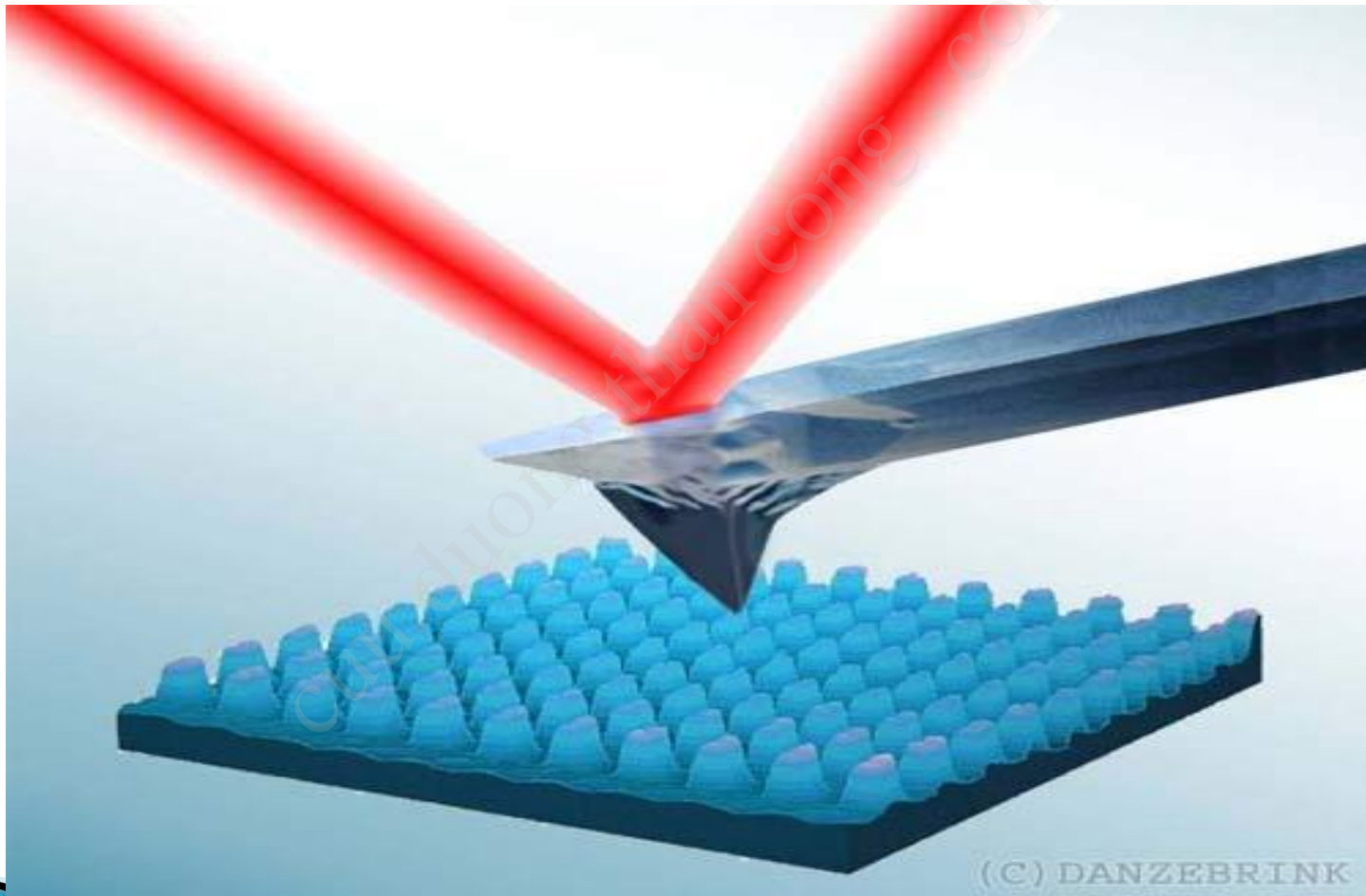
Cấu tạo:

- Một mũi dò nhọn + Cần quét (cantilever).
- Nguồn Laser.
- Bộ quét áp điện.
- Bộ đặt mẫu.
- Gương phản xạ (miroir).
- Bộ tách sóng quang cung phân tử.
- Bộ phận thu nhận tín hiệu.



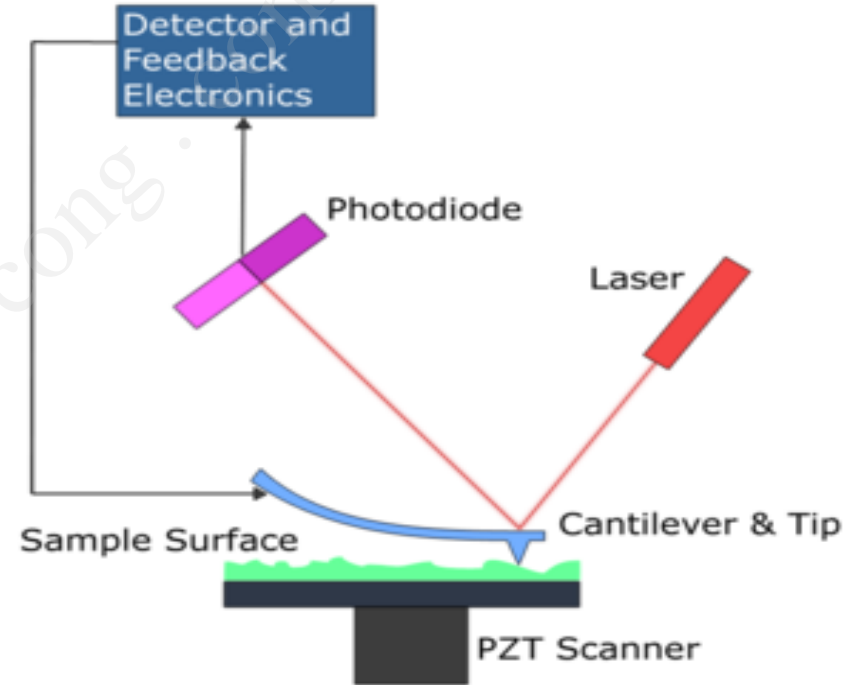


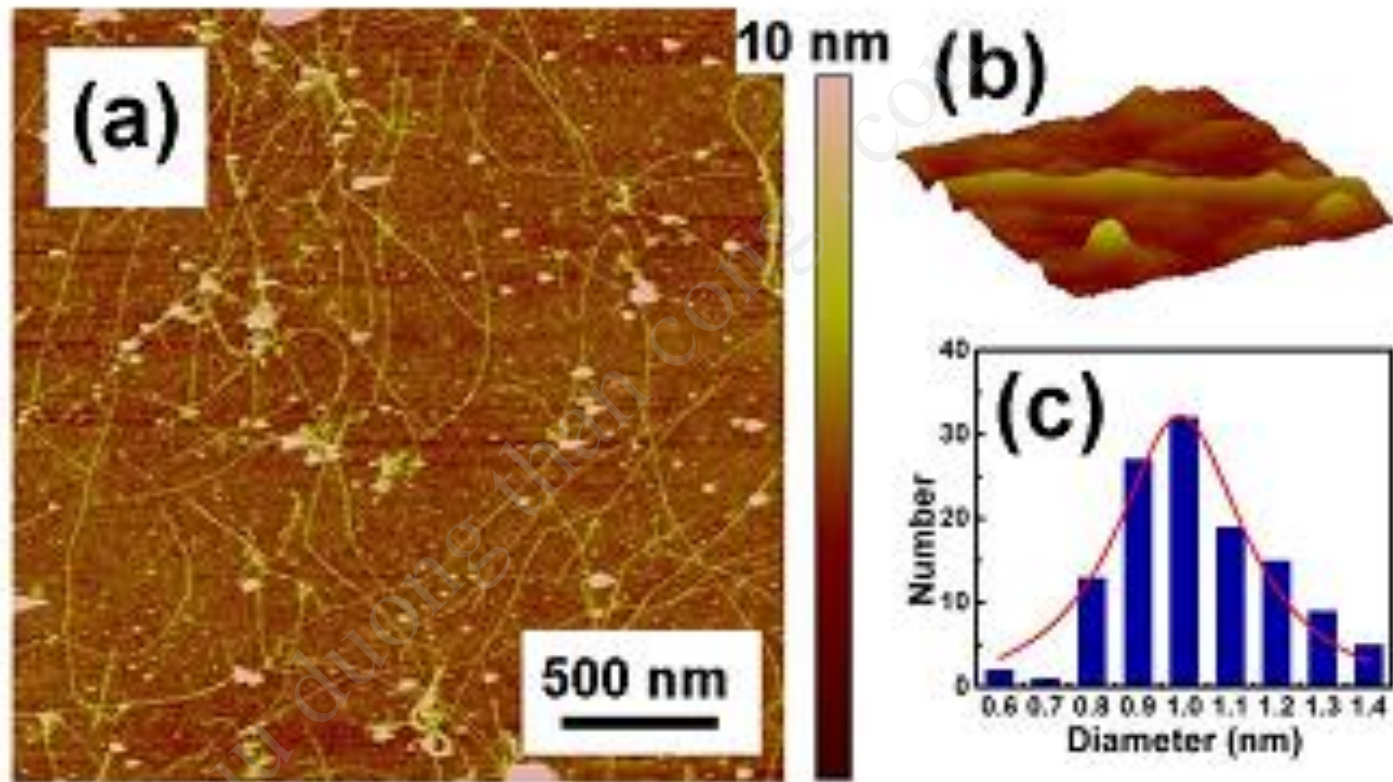
- Đầu dò thường được làm bằng silic nitrit (Si_3N_4), kích thước khoảng một nguyên tử.



Nguyên lý hoạt động của AFM

- Khi mũi dò quét gần bề mặt mẫu sẽ xuất hiện lực Van der Waals giữa các nguyên tử làm rung thanh rung. Lực này làm cho cần rung rung nhẹ theo độ nhấp nhô của bề mặt mẫu
- Dao động của thanh rung do lực tương tác được ghi lại nhờ một tia laser chiếu qua bề mặt của thanh rung.
- Dao động của thanh rung làm thay đổi góc lệch của tia laser và được detector ghi lại, từ đó mã hóa lại độ nhấp nhô của bề mặt.

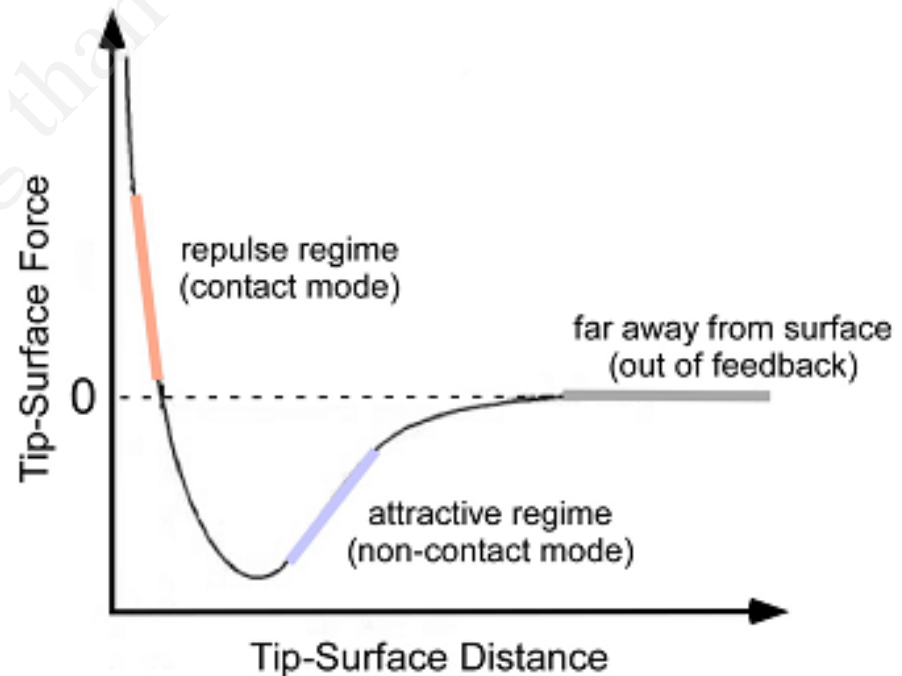




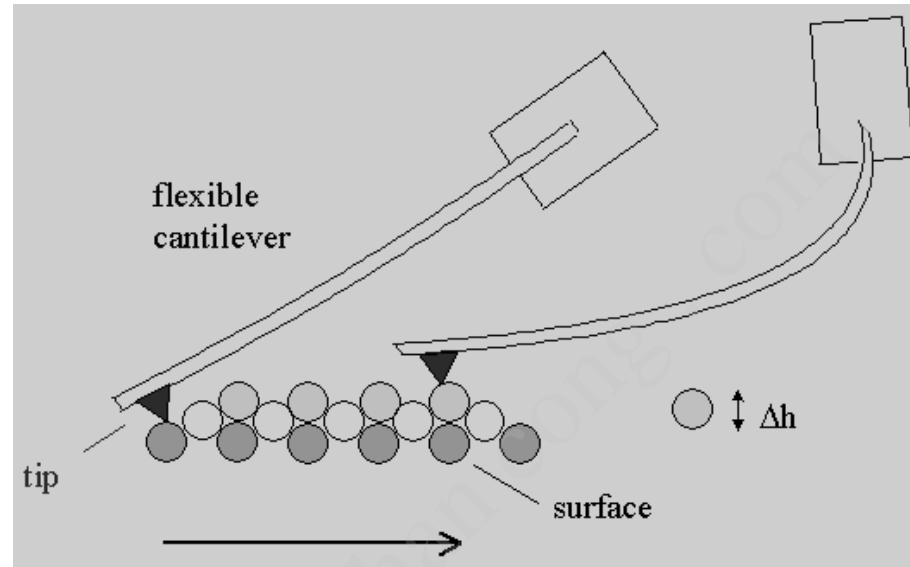
Carbon Nanotubes

Máy AFM có thể thao tác trong 03 chế độ khác nhau của đầu dò

- Chế độ tiếp xúc (Contact Mode)
- Chế độ không tiếp xúc (Non-Contact Mode)
- Chế độ tapping.

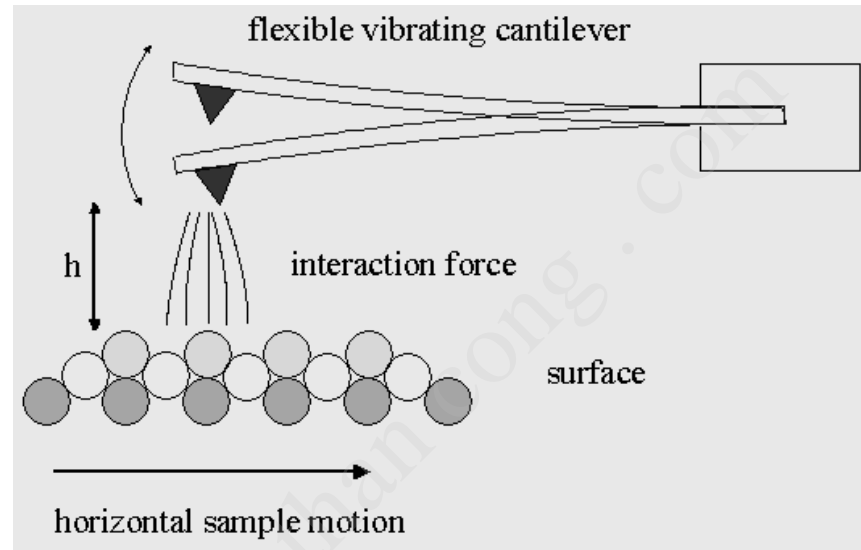


CHẾ ĐỘ TIẾP XÚC (CONTACT MODE)



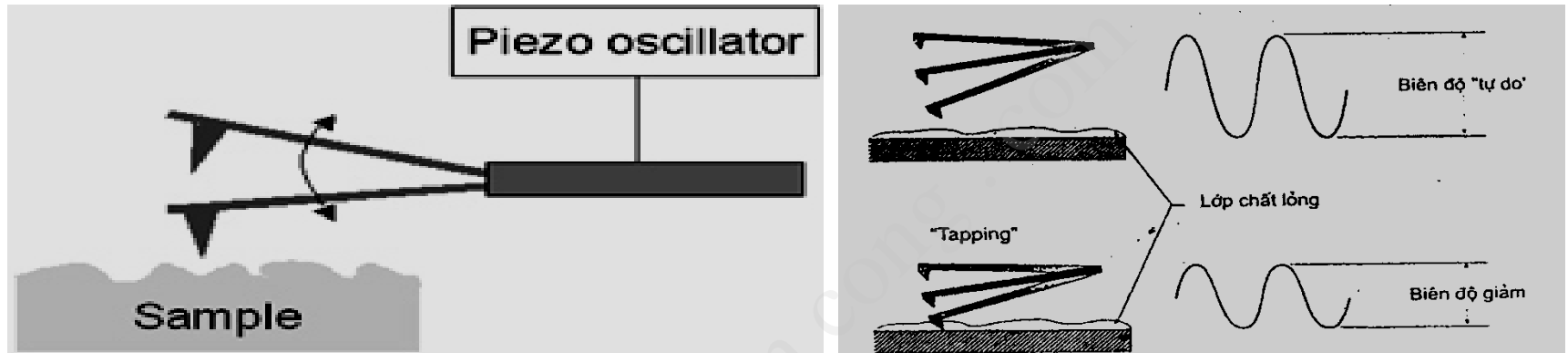
- Tip được tiếp xúc và kéo lê trên bề mặt mẫu và cho ảnh địa hình
- Khi khoảng cách giữa tip và bề mặt mẫu nhỏ (vài Å) Lực tương tác là lực đẩy khoảng 10^{-9}N
- Nhược điểm của phương pháp: dễ phá huỷ bề mặt mẫu và tip, hình ảnh dễ bị méo (nhiều) do lớp vật chất hấp phụ trên bề mặt mẫu làm nhiều lực đẩy. Chỉ có thể khắc phục nếu AFM hoạt động trong môi trường chân không cao.

CHẾ ĐỘ KHÔNG TIẾP XÚC (NON-CONTACT MODE)



- Trong chế độ này đầu dò luôn được giữ ở một khoảng cách rất nhỏ ngay sát bề mặt mẫu (10-15 nm), sự thay đổi độ lệch của cần rung là do thay đổi lực hút sẽ được ghi nhận và tạo ảnh 3 chiều trên bề mặt mẫu.
- Khuyết điểm: lực hút quá yếu và đầu dò phải đặt sát bề mặt mẫu dễ bị kéo xuống bề mặt mẫu do lực căng bề mặt của những lớp khí hấp phụ trên mặt mẫu. Hình ảnh có độ phân giải kém và dễ bị sai lệch.

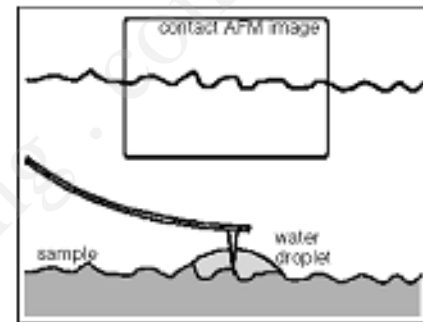
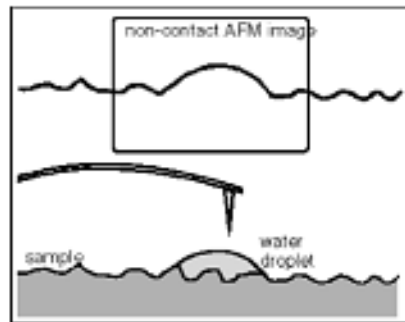
CHẾ ĐỘ TAPPING (TAPPING MODE)



- Trong chế độ này đầu dò gõ lên bề mặt mẫu với năng lượng đủ lớn được tiến hành bằng cách cho tip tiếp xúc bề mặt mẫu sau đó tip được nâng lên để tránh cào xước bề mặt mẫu.
- Đầu dò hoặc mẫu sẽ được dịch chuyển.
- Chế độ này tránh được kéo lê đầu dò trên bề mặt mẫu, tránh làm hỏng mẫu cũng như tránh được lực bám dính giữa mẫu và đầu dò, tránh được nhiễu hình ảnh do những lớp chất lỏng bám trên bề mặt mẫu.

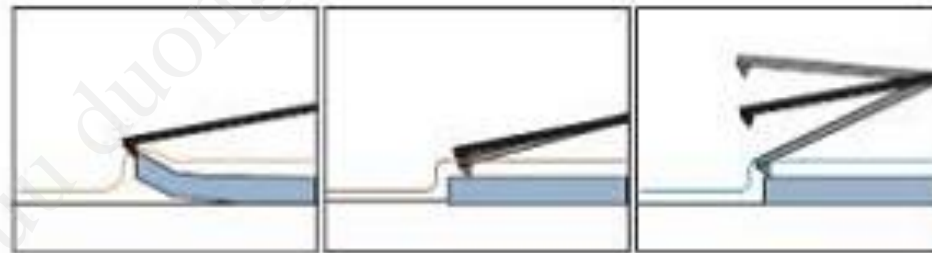
So sánh giữa 3 chế độ quét

Non-Contact vs. Contact Through Water



Non-Contact

Contact



Contact,

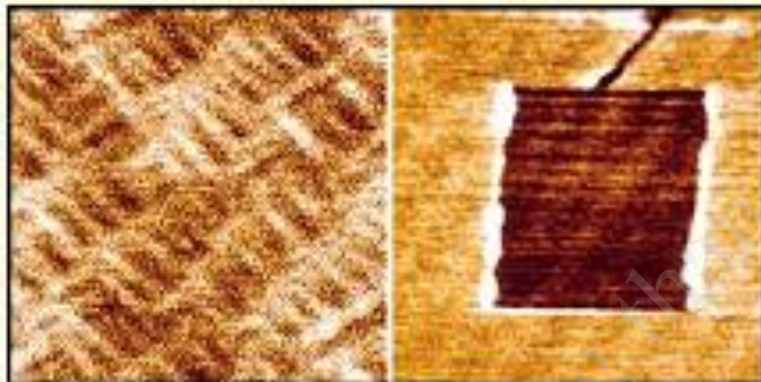
Non-Contact,

Tapping

Contact vs. Tapping – Si (100)

1st scan

2nd scan



1 μm

2 μm

Contact

1st scan

2nd scan



1 μm

2 μm

Tapping

Ưu điểm của AFM

- Đo được cả vật dẫn điện và vật không dẫn điện.
- AFM không đòi hỏi môi trường chân không cao, có thể hoạt động ngay trong môi trường bình thường.
- AFM cũng có thể tiến hành các thao tác di chuyển và xây dựng ở cấp độ từng nguyên tử, một tính năng mạnh cho công nghệ nano.
- Mẫu chuẩn bị đơn giản, cho thông tin đầy đủ hơn so với hình ảnh của hiển vi điện tử truyền qua.
- AFM cung cấp những phép đo độ cao trực tiếp về địa hình của mẫu và những hình ảnh khá rõ ràng về những đặc trưng bề mặt mẫu (không cần lớp bao phủ mẫu).

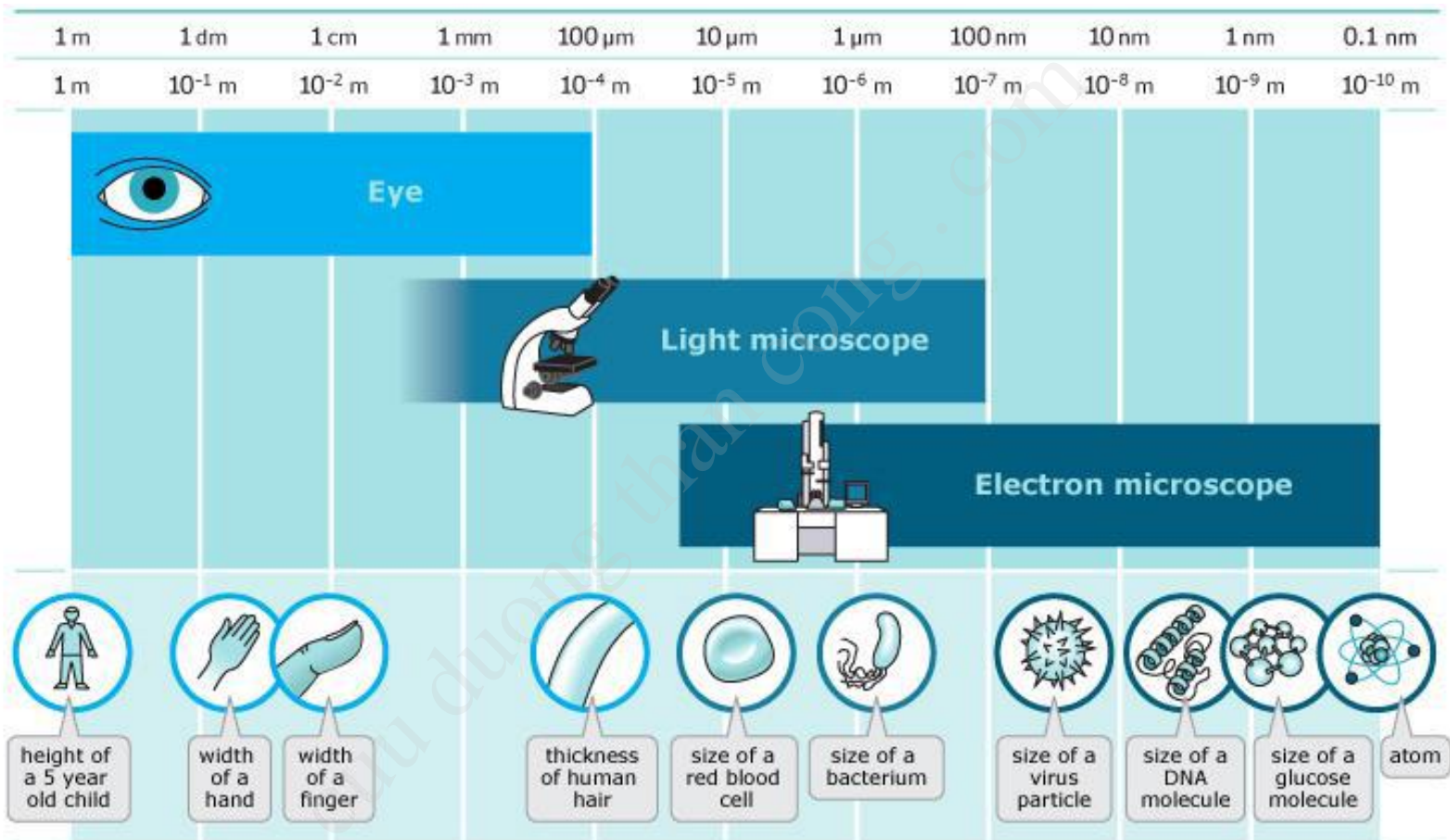
Nhược điểm của AFM

- AFM quét ảnh trên một diện tích hẹp (tối đa đến 150 micromet).
- Tốc độ ghi ảnh chậm do hoạt động ở chế độ quét.
- Chất lượng ảnh bị ảnh hưởng bởi quá trình trễ của bộ áp điện.
- Đầu dò rung trên bề mặt nên kém an toàn, đồng thời đòi hỏi mẫu có bề mặt sạch và sự chống rung.

Comparison between AFM and Electronic Microscopes

- Optical and electron microscopes can easily generate two dimensional images of a sample surface, with a magnification as large as 1000X for an optical microscope, and a few hundreds thousands ~100,000X for an electron microscope.
- However, these microscopes cannot measure the vertical dimension (z-direction) of the sample, the height (e.g. particles) or depth (e.g. holes, pits) of the surface features.
- AFM, which uses a sharp tip to probe the surface features by raster scanning, can image the surface topography with extremely high magnifications, up to 1,000,000X, comparable or even better than electronic microscopes.
- The measurement of an AFM is made in three dimensions, the horizontal X-Y plane and the vertical Z dimension. Resolution (magnification) at Z-direction is normally higher than X-Y.

Kính hiển vi



© Copyright, 2012, University of Waikato. All Rights Reserved.

KÍNH HIỂN VI QUANG HỌC

Ưu điểm:

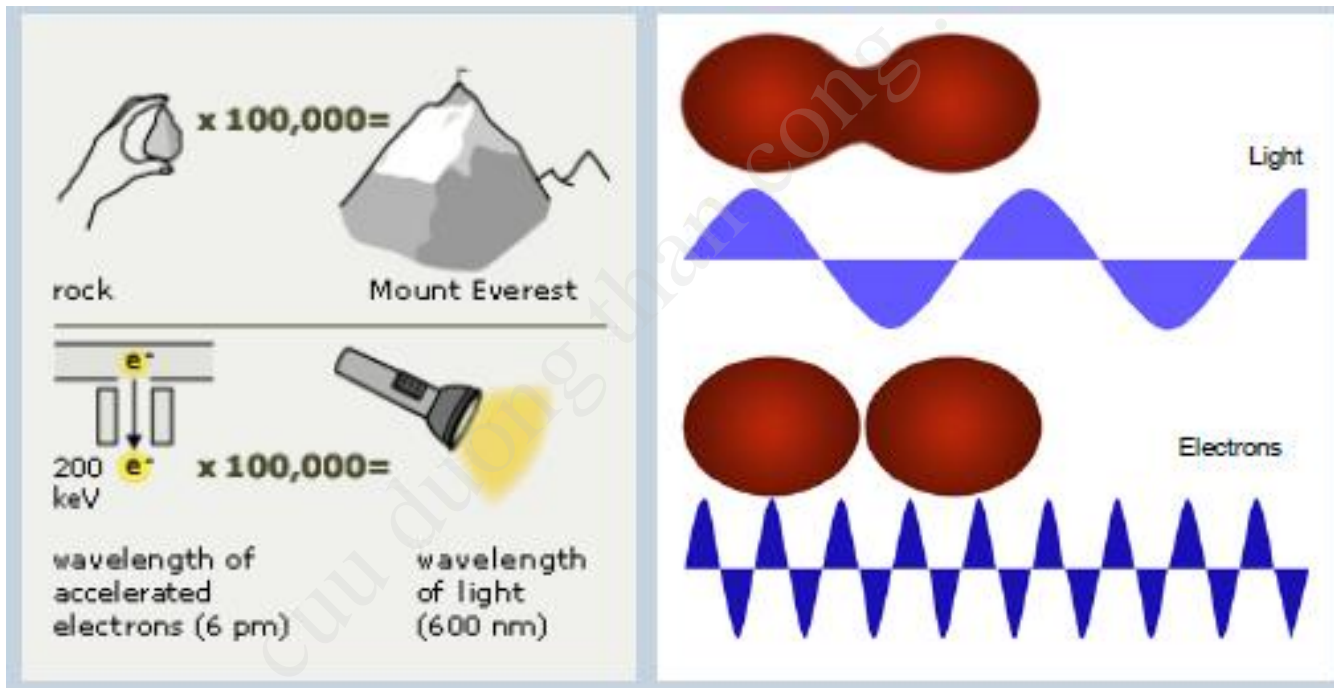
- Thu được ảnh trực tiếp mà không cần bước xử lý mẫu.
- Nhanh và phù hợp với mọi loại mẫu từ khí, lỏng và rắn.
- Dễ dàng tích hợp với camera để lưu giữ hình ảnh và phân tích.

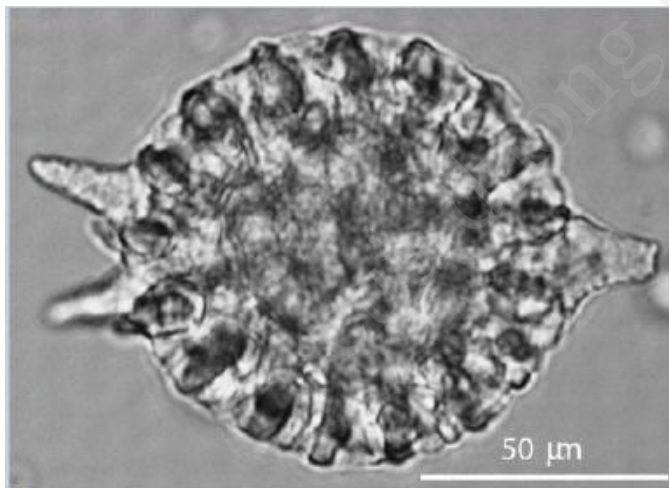
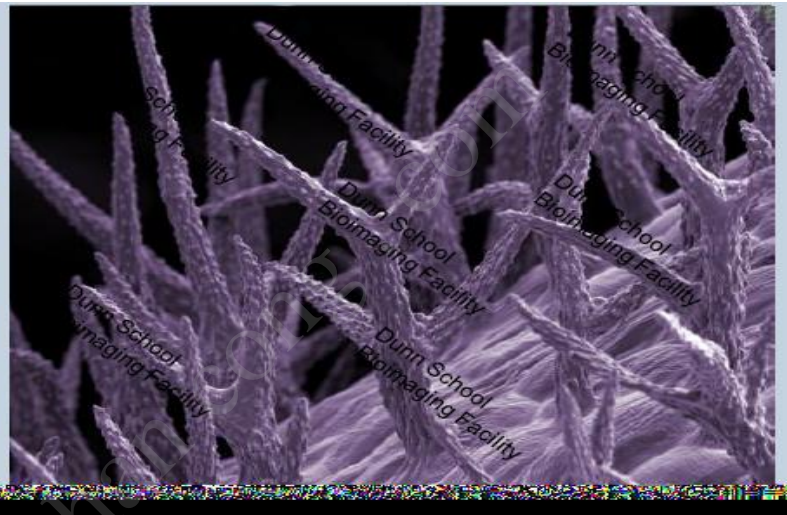
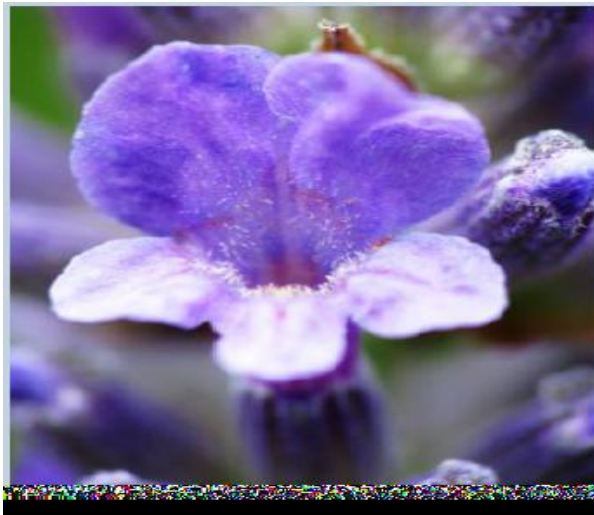
Nhược điểm:

- Độ phân giải thấp (vài trăm nm) là do giới hạn của nhiễu xạ ánh sáng.

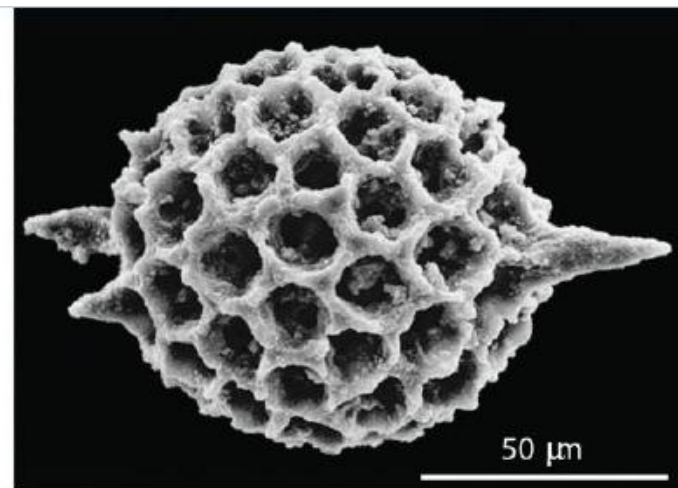
KÍNH HIỂN VI ĐIỆN TỬ

Có độ phân giải tốt hơn ($\sim \text{nm}$) vì bước sóng của electron nhỏ hơn so với ánh sáng



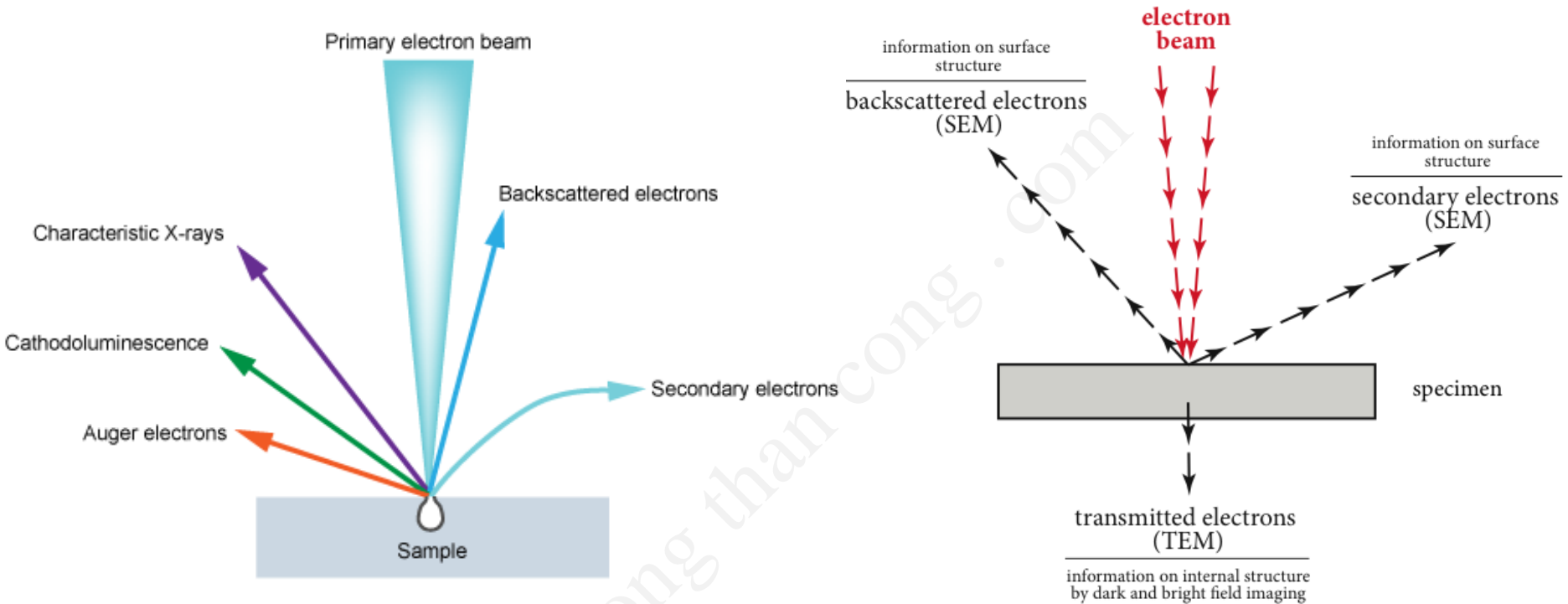


(a) Radiolarian under light microscope



(b) Radiolarian under electron microscope

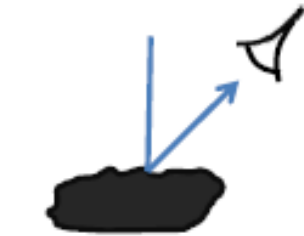
TƯƠNG TÁC GIỮA ELECTRON VÀ VẬT CHẤT



- Electron tán xạ ngược → địa hình và thành phần
- Electron thứ cấp → địa hình
- Electron truyền qua → cấu trúc và thành phần
- X-Rays → thành phần

2 different approaches:

Backscattered and
secondary electrons



SEM

Transmitted electrons

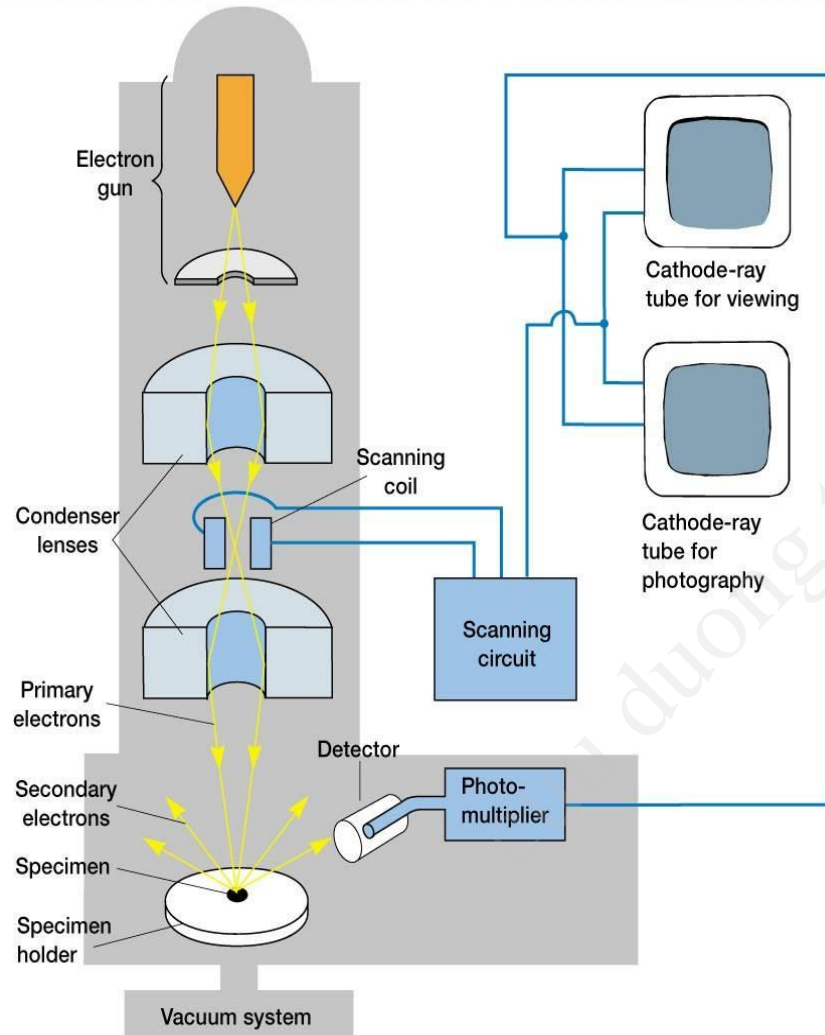


TEM

SEM: *Scanning Electron Microscope*

- Kính hiển vi điện tử SEM đầu tiên được phát triển bởi Zworykin vào năm 1942.
- Đến năm 1948 C. W. Oatley phát triển kính hiển vi điện tử quét trên mô hình này với chùm điện tử hẹp có độ phân giải đến 500 \AA .
- Kính hiển vi điện tử quét thương phẩm đầu tiên được sản xuất vào năm 1965 bởi Cambridge Scientific Instrument Mark I.

Cấu tạo của SEM



Kính hiển vi điện tử gồm có các bộ phận sau:

❖ *Súng điện tử.*

❖ *Hệ thấu kính từ.*

(Hệ thống các cuộn quét, được đặt giữa thấu kính thứ hai và thứ ba).

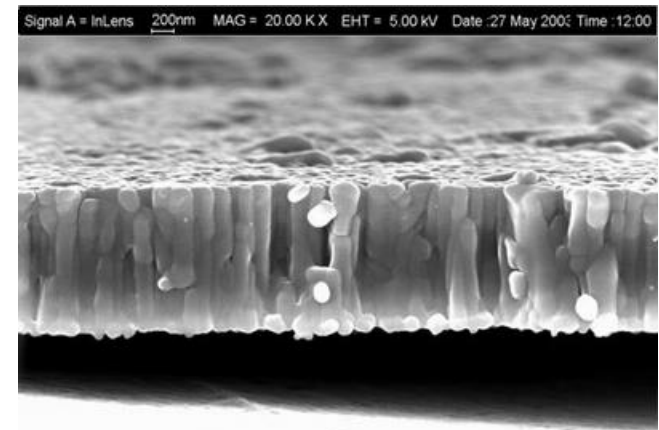
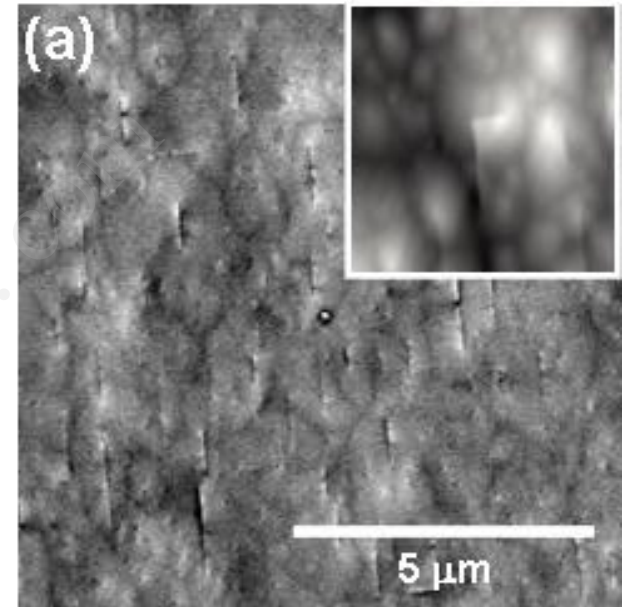
❖ *Bộ phận giữ mẫu.*

❖ *Hệ thống thu nhận ảnh.*

(Ống nhân quang điện, dùng để ghi nhận chùm điện tử thứ cấp).

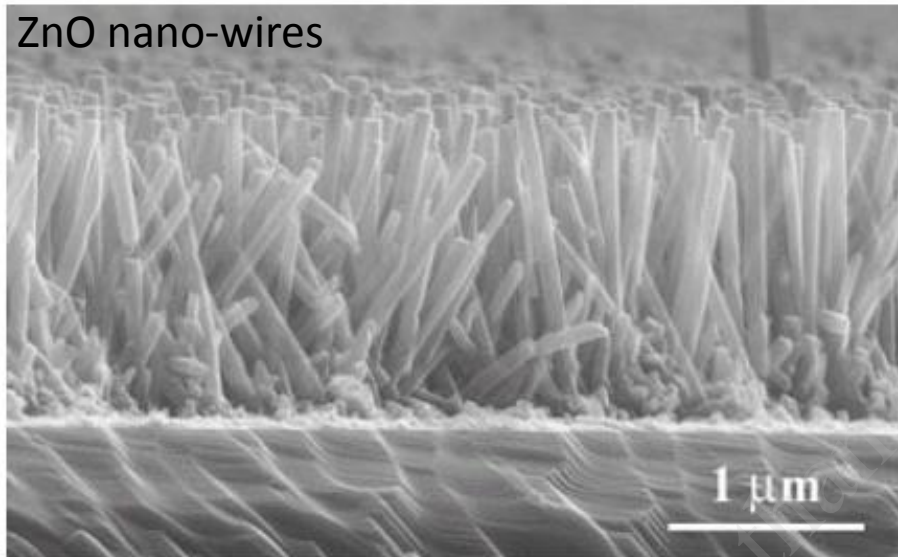
Nguyên tắc hoạt động của SEM

- Điện tử được phát ra từ súng phóng điện tử
- Sau đó được gia tốc và hội tụ thành một chùm điện tử hẹp (cỡ vài trăm Angstrom đến vài nanomet) nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện.
- Các electron thoát ra từ bề mặt mẫu được thu nhận bởi ống nhân quang điện.

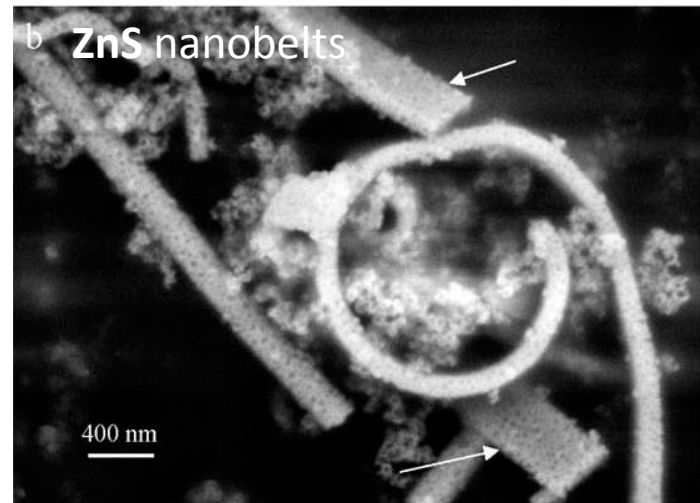
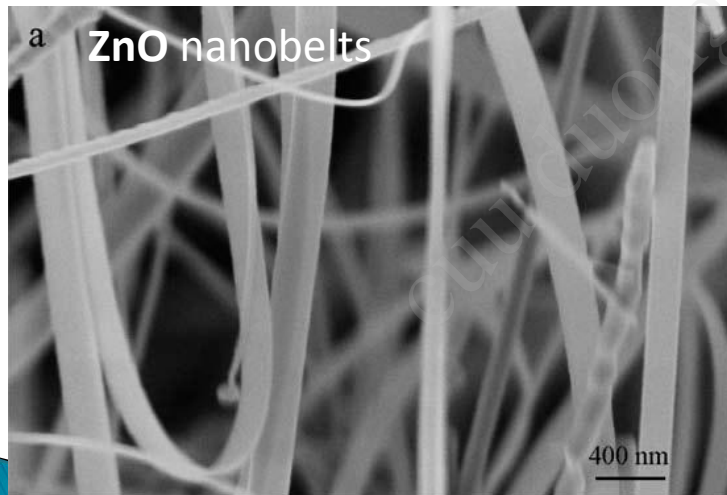
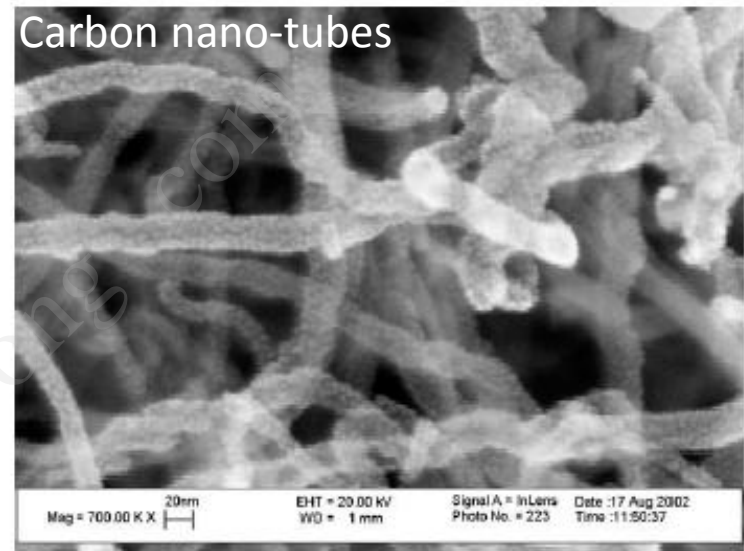


MỘT VÀI ẢNH SEM

ZnO nano-wires



Carbon nano-tubes





SEM image of comb-like nanostructure of **ZnO**, which is the result of surface polarization induced growth

Z. L. Wang, Annual Review of Physical Chemistry, 2004, Vol. 55: 159-196

ƯU ĐIỂM CỦA SEM

- Cho thông tin về bề mặt của mẫu.
- Phân tích mà không cần phá hủy mẫu vật.
- Hoạt động ở chân không thấp.
- Tốc độ thu dữ liệu nhanh.
- Độ phân giải cao.
- Việc chuẩn bị mẫu đơn giản.
- Giá thành của SEM thấp hơn rất nhiều so với TEM.

FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscope

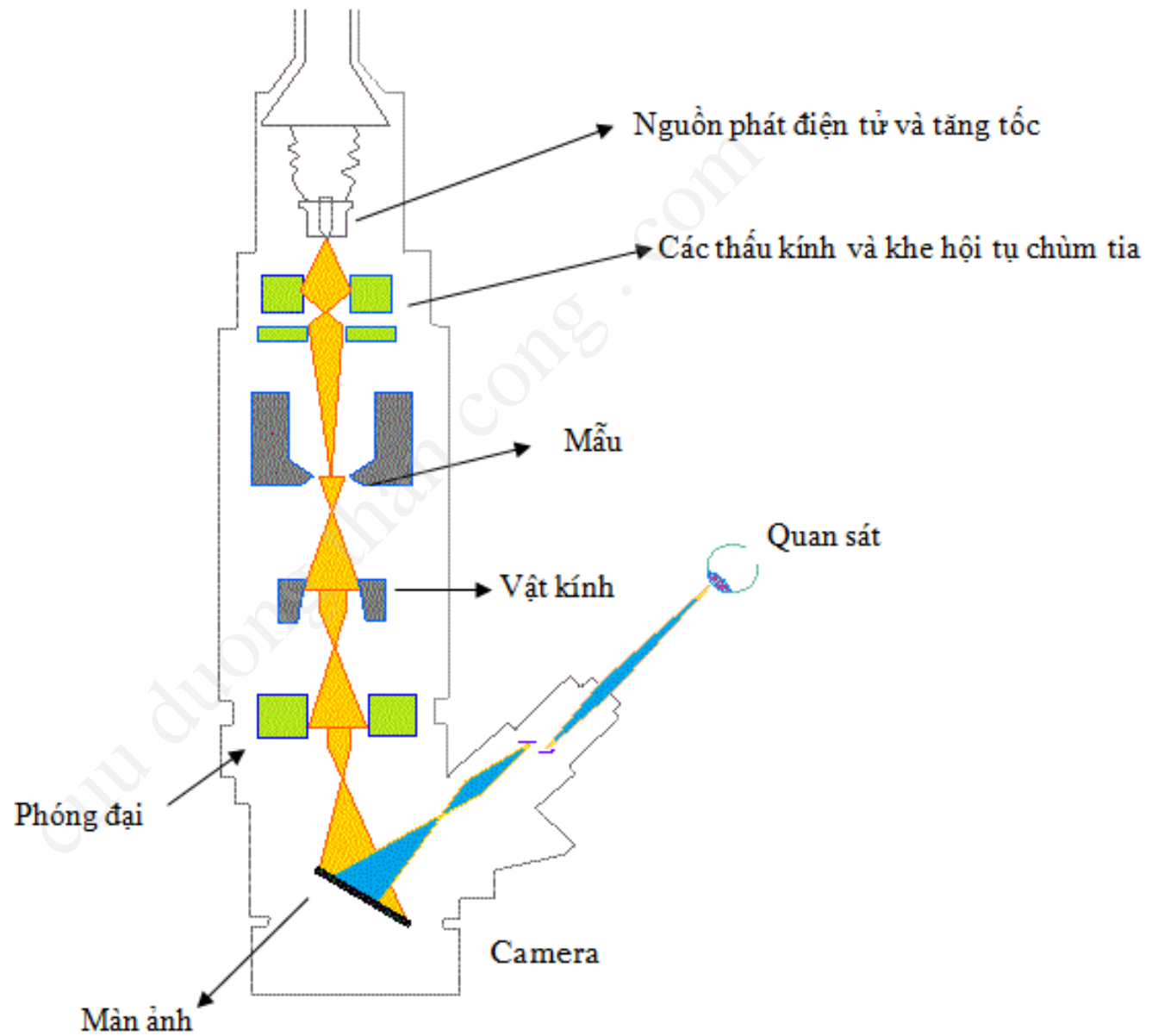
- Phương pháp tạo ra electron có độ phân giải cao.
- Có độ phân giải cao hơn SEM (gấp 100 lần).

TEM: Transmission Electron Microscope

Kính hiển vi điện tử truyền qua TEM hoạt động dựa trên nguyên lý tương tự như kính hiển vi quang học. Nguồn chiếu sáng trong TEM là chùm các electron có năng lượng cao được phát ra từ súng điện tử. Các chùm electron này sẽ di chuyển xuyên qua thân máy được hút chân không và tập trung chùm tia rất hẹp nhờ vào các thấu kính điện từ và chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng.

Ở đây chúng được hội tụ lại nhờ các vật kính là thấu kính điện từ, sau đó ảnh được phóng đại qua một số thấu kính từ trung gian với độ phóng đại lớn (có thể tới hàng triệu lần), ảnh có thể tạo ra trên màn huỳnh quang, hay trên film quang học, hay ghi nhận bằng các máy chụp kỹ thuật số.

Do giới hạn của sự phân giải trong một vài \AA . Nó là một công cụ hữu dụng và mạnh mẽ cho đặc trưng của các hạt nanô. Độ phân giải TEM có thể cung cấp thông tin và kích thước và hình dạng của mẫu.



The first electron microscope

- ▶ Knoll and Ruska, first TEM in 1931
- ▶ Idea and first images published in 1932
- ▶ By 1933 they had produced a TEM with two magnetic lenses which gave 12 000 times magnification.



Ernst Ruska. Nobel Prize in physics 1986



Electron Microscope Deutsches Museum, 1933 model

ƯU VÀ NHƯỢC ĐIỂM CỦA TEM

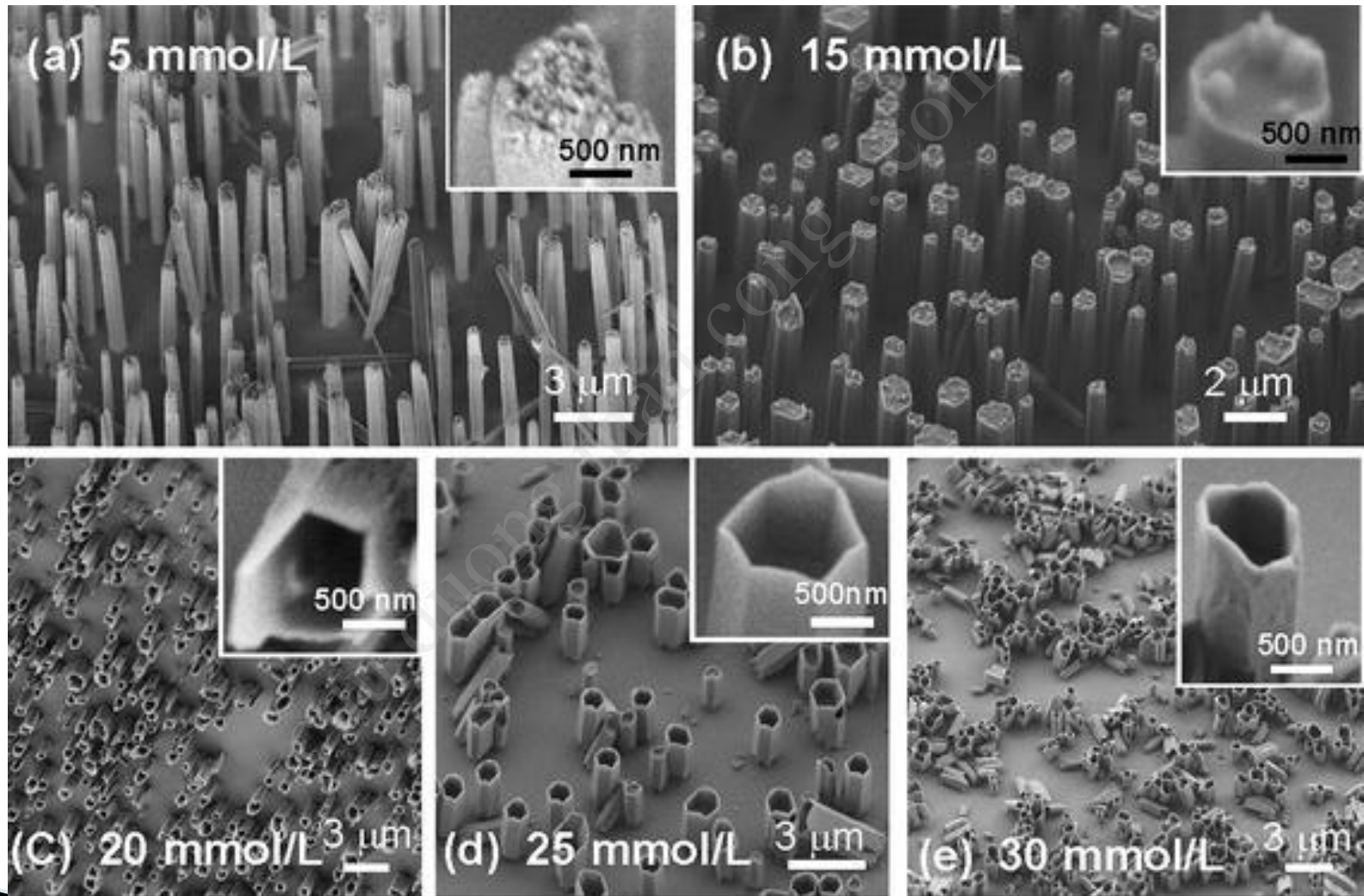
Ưu điểm:

- Phân giải cao, nhỏ nhất ~ 0.2 nm.
- Cho ảnh thực tế của mạng tinh thể.
- Phác họa các sai hỏng trong mẫu.
- Không cần phủ lớp dẫn điện do đó thuận lợi cho nghiên cứu vật liệu hữu cơ.
- Kỹ thuật nhiễu xạ điện tử giúp xác định cấu trúc tinh thể, hằng số mạng, các sai hỏng

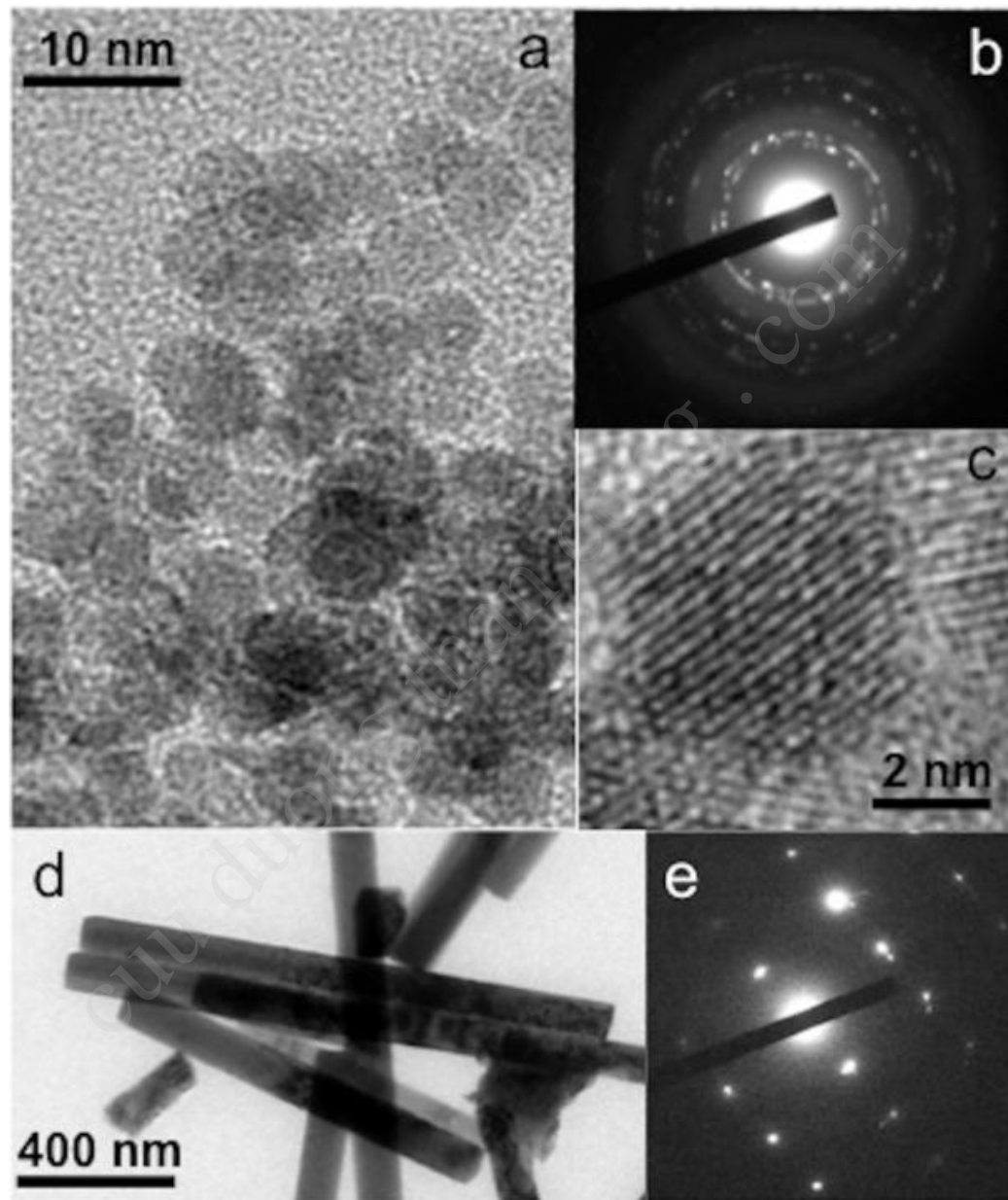
Nhược điểm

- Khó khăn trong quá trình chuẩn bị mẫu trong suốt đối với chùm electron từ mẫu khối (do độ dẫn, mật độ điện tử và độ dày của mẫu).

ẢNH TEM

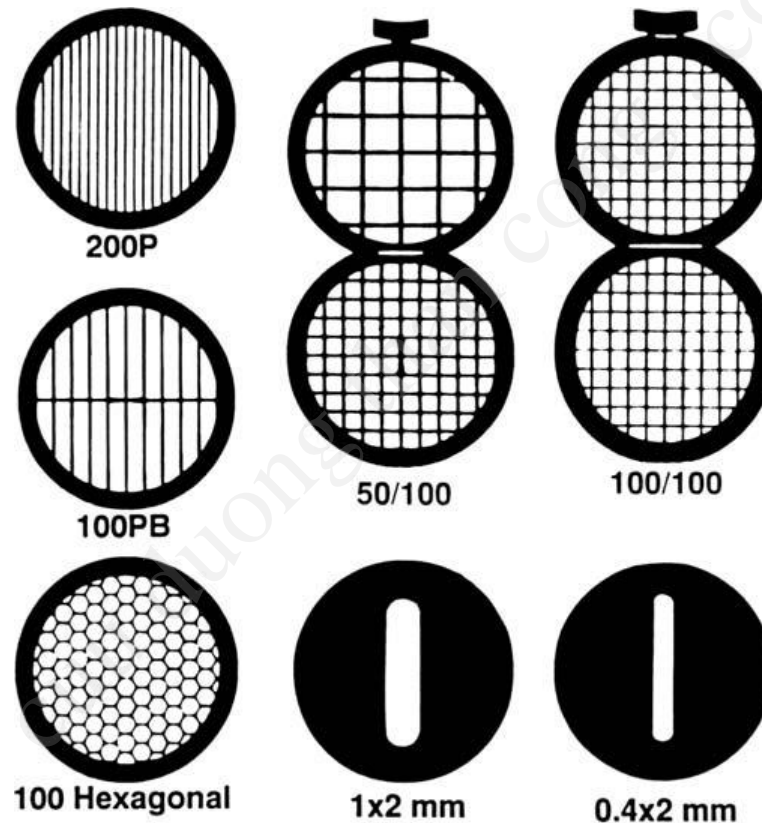


ZnO nanotubes



ZnO nanoparticles (a) and ZnO nanorods (d)

Grids and washers used as specimen support



May contribute to the EDS signal.

Common size: 3 mm.

Smaller specimen diameters can be used for certain holders.

Specimen preparation for TEM

- **Crushing**
- **Cutting**
 - saw, “diamond” pen, ultrasonic drill, FIB
- **Mechanical thinning**
 - Grinding, dimpling,
 - Tripod polishing
- **Electrochemical thinning**
- **Ion milling**
- **Coating**
- **Replica methods**
- **FIB**
- **Etc.**



Preparation philosophies

Bulk sample



Reduce to disk
(3-mm diameter
or smaller) with
electron-transparent
regions

Thin film



Look through:
plan view

Look parallel
to surface:
cross section

Look at surface
at glancing angle:
'reflection'

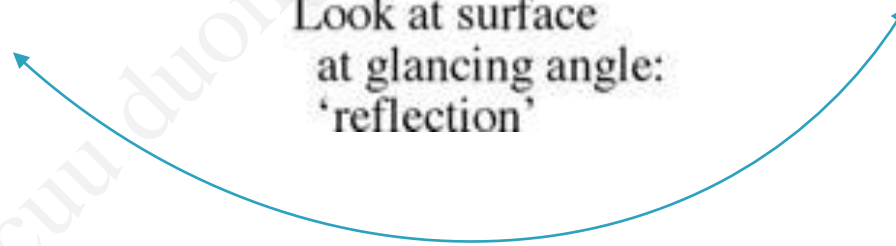
Fibers and powders



Support on
grid or film

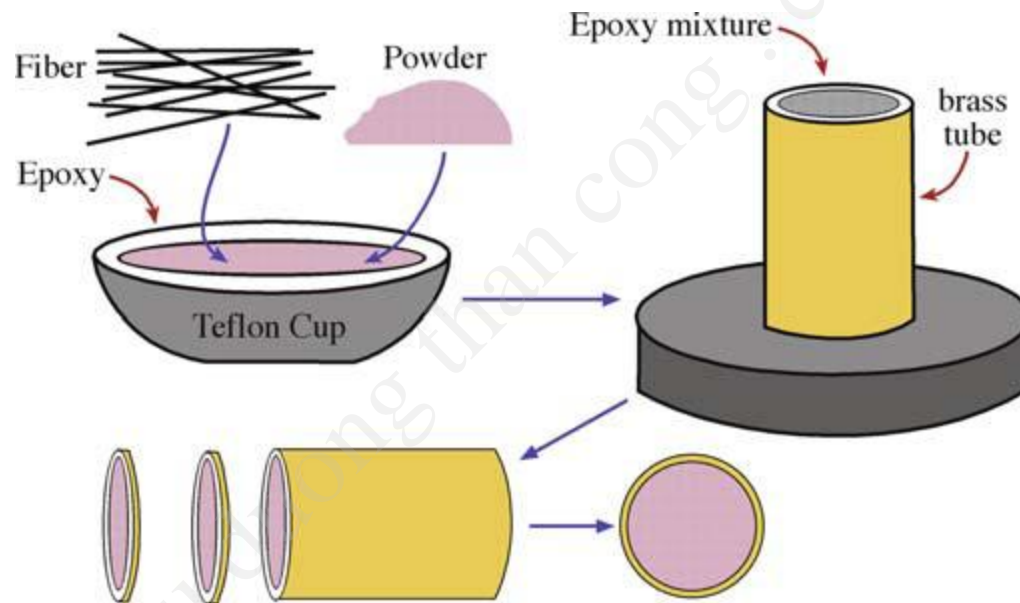


Make bulk-like



Self-supporting discs or specimen supported on a grid or washer

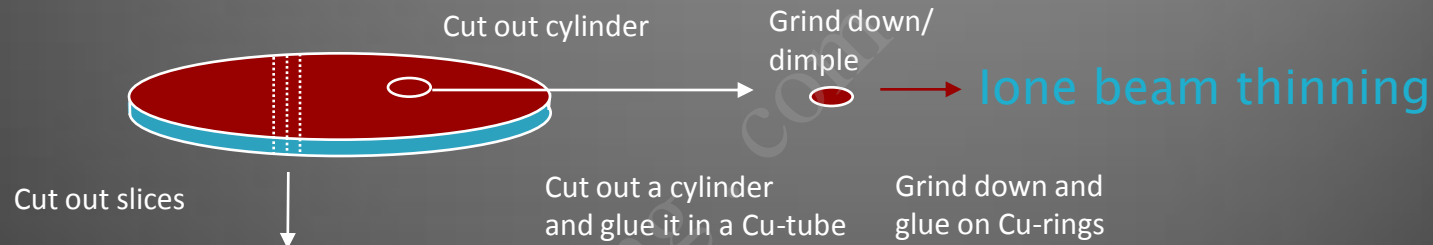
Preparation of particles and fibers



first embedding them in epoxy and forcing the epoxy into a 3-mm (outside) diameter brass tube prior to curing the epoxy. The tube and epoxy are then sectioned into disks with a diamond saw, dimpled, and ion milled to transparency.

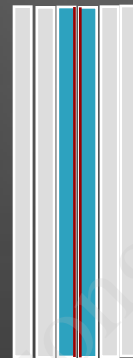
Preparation of thin films

- **Top view**

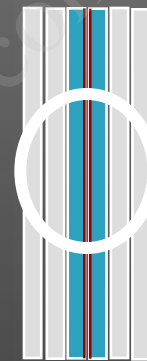


- **Cross section**

Glue the interface of interest face to face together with support material

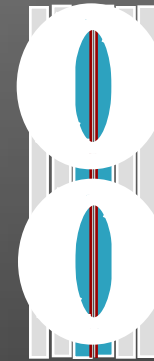


Cut out a cylinder and glue it in a Cu-tube

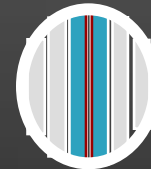


or

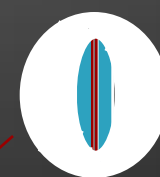
Grind down and glue on Cu-rings



Cut a slice of the cylinder and grind it down / dimple

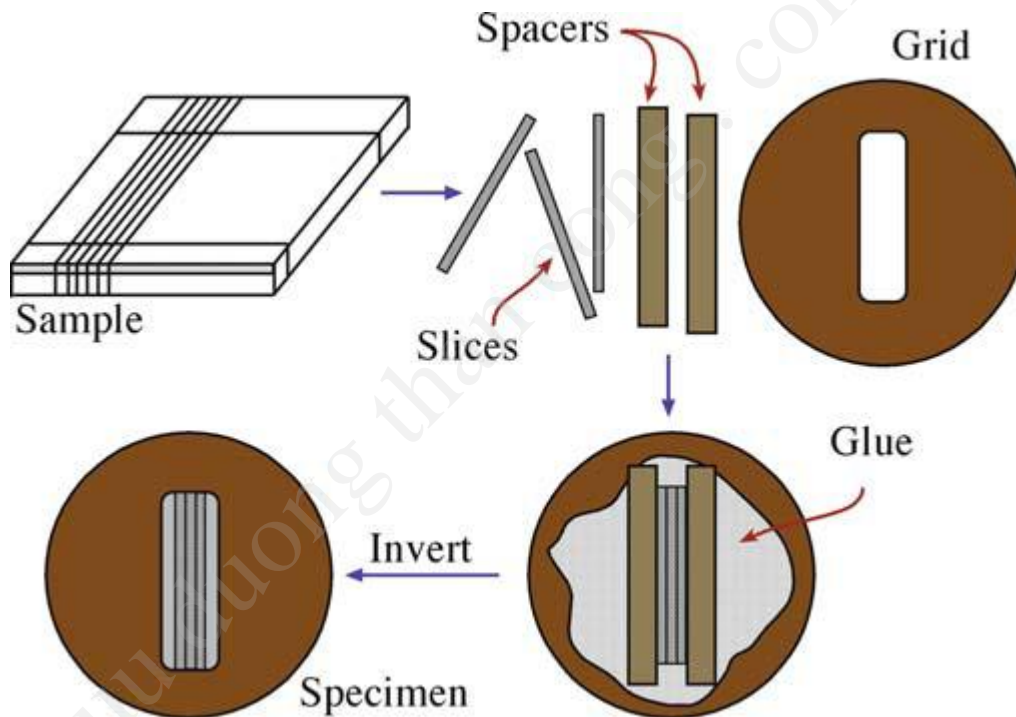


Cut off excess material



lone beam thinning

Preparation of thin films



Spacers : Si, glass, or some other inexpensive material.