

原位晶体生长及化学反应的湿环境扫描电子显微分析

吉元, 张隐奇, 卫斌, 王丽

(北京工业大学 固体微结构与性能研究所, 北京 100124)

摘要: 采用环境扫描电镜(ESEM)及微操纵/微注入系统(MMI/MIS), 动态观察 NaCl 晶体的原位溶解和结晶过程以及 BiVO₄ 晶体的原位反应. 实测 MMI 系统的针尖在线性进退(Z-轴)、水平(X-轴)转动和垂直(Y-轴)转动 3 个方向的位移精度分别达到 5.5 和 0.5 nm. MIS 系统的液滴尺寸为 200~300 μm. 通过改变样品室压力(420~850 Pa)和样品温度(-1~50 °C), 控制水的蒸发和凝结状态, 研究水湿环境对晶体的溶解、生长及生长速率的影响. 采用 2 个 MMI/MIS 系统, 通过液体微注入方式, 在 700 Pa 和 4 °C 下分别注入 NH₄VO₃ 和 Bi(NO₃)₃ 液滴, 得到原位反应产物 BiVO₄ 八面体.

关键词: 环境扫描电镜(ESEM); 动态和原位; 微注入; 加湿; BiVO₄ 晶体

中图分类号: TN 16; TB 79

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2009)11-1548-06

环境扫描电镜(environmental scanning electron microscope, 简称 ESEM)不需要对绝缘样品进行表面导电处理、对生物样品进行冷冻和干燥处理, 就可以直接观察绝缘、含水、含油、放气等样品, 获得材料的真实微观形貌和结构特征^[1]. ESEM 的基本工作原理是: 将水蒸汽、空气或其他辅助性气体注入 ESEM 样品室内, 利用气体分子与入射电子和信号电子碰撞产生的大量正离子, 中和非导电样品在电子束辐照下表面积累的负电荷, 以此消除荷电效应.

ESEM 电磁透镜系统中的压差光阑和分级泵真空系统, 可使电子枪始终保持在高真空环境中, 而样品室的压力可在 13~2 600 Pa 范围内调整.

ESEM 通过调整样品室的压力、气体、温度、湿度等环境参数, 提供了一个可变的环境条件, 从而实现对材料的原位和动态观察. 此外, 在 ESEM 上可配置多种附件, 如 Peltier 冷台、加热台、拉伸台, 以及近些年研发的微操纵/微注入系统等, 从而进一步扩大了 ESEM 的功能, 使 ESEM 成为一个小型微观实验室, 实现原位观测^[2-4]和记录材料生长^[5]、反应^[6-7]、溶解^[7]、结晶^[8]、吸附^[9]、加湿、脱水^[7]、升华、腐蚀^[10-11]及刻蚀、相变、形变、断裂^[12]等动态过程, 研究相关的物理变化和化学反应机理以及材料与环境的相互作用.

作者采用 ESEM、微操纵/微注入系统及 Peltier 冷台, 分析了环境压力、温度和湿度对晶体生长的影响. 观察了 NaCl 晶体在不同环境条件下的溶解-结晶过程及晶体的生长速率, 并利用 2 个液体微注入系统, 实现 BiVO₄ 晶体的原位反应.

1 实验

采用 FEI 公司 Quanta 200 型环境扫描电镜(ESEM). 实验用加速电压 30 kV, 入射电流 0.142 nA(束斑尺寸 4), 真空度 300~850 Pa, 工作距离 9~15 mm, 扫描速率 30 s/帧, 采用气体放大二次电子探头(GSED)成像. 样品室内气体为水蒸汽. 采用 Peltier 冷台控制温度, 温度范围-5~60 °C.

Kleindiek 公司的微操纵/微注入(MMI/MIS)系统配置在 ESEM 上. MMI 由压电陶瓷控制, 具有纳米级的位移精度. 实测 MMI 在进退、水平转动和垂直转动 3 个方向分别具有 5.5 和 0.5 nm 的步进.

收稿日期: 2008-12-26.

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(60171024); 北京市教委基金项目资助(KN200610005030).

作者简介: 吉元(1949-), 女, 内蒙古海拉尔市人, 教授.

MMI/MIS 可在 77 K 至高温、低真空至超高真空压力范围工作. 图 1(a)为 MIS 在 ESEM 样品室内的装配图, 图 1(b)为 MIS 的微注射器组件, 包括: 注射针头(约 100 μm 内径)、微动阀和导线、支撑架及液体导管. MIS 系统靠样品室内、外的压力差及 1 个 ms 级的微动阀控制液滴的注入量. 液体由样品室外的注射器通过导管、微阀和针头注入到样品表面. 调整微阀的开启时间(ms), 即调节微阀的脉冲宽度(1~10 档), 可控制液体注入剂量, 实现由小到大、由间断到连续的注入. 由于 MIS 集成在 MMI 上, 因此具有纳米级的位移精度, 可实现液滴的精确定位注射. MIS 最小注入量为 pL, 最小液滴尺寸约为几百 μm , 可实现液体的微量和稳定滴定, 并可微量调控样品局域的湿度, 为研究材料微区变化、晶体生长及原位化学反应提供了保障条件.

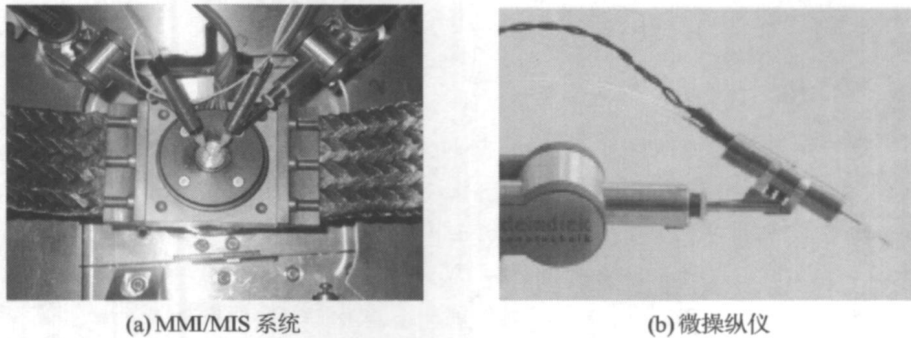


图 1 ESEM 中的 MMI/MIS 系统

Fig. 1 The the MMI/MIS system in an ESEM

实验用分析纯 NaCl 晶体, NaCl 溶液质量浓度为 20 kg/m^3 (饱和溶液质量浓度为 36 kg/m^3), 原位反应生成的 BiVO_4 晶体由 15.7 g/L 的钒酸氨(NH_4VO_3)和 3.56 g/L 的硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)的水溶液合成.

2 实验结果与讨论

2.1 ESEM 环境条件对液体微注入的影响

实验测试了环境扫描电镜(ESEM)中微操纵/微注入(MMI/MIS)系统的性能, 包括液滴尺寸、液体注入剂量, 液滴影响范围及注入压力.

H_2O 、NaCl、 NH_4VO_3 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液在 ESEM 不同环境条件下的液滴注入尺寸由注射针尖的内径决定, 基本不受 ESEM 的环境参数和液体种类的影响. 当样品室压力在 300~850 Pa、样品温度在 0~20 $^\circ\text{C}$ 、RH(φ)在 4%~86%变化时, 液滴尺寸均为 200~300 μm . 注入 H_2O 、NaCl、 NH_4VO_3 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液, 或改变液体质量浓度也未对注入的液滴尺寸产生明显的影响.

图 2 为液滴尺寸及液滴影响范围的二次电子(SE)像. 液滴尺寸为 200~300 μm , 见图 2(a). 1 滴液滴的影响区域约为 300 μm , 见图 2(b). 2 滴液滴同时注入的影响区域约为 500 μm , 见图 2(c). 表明 2 滴液滴可在滴到样品表面之前混合, 为原位化学反应提供了十分有利的条件. 降低样品室内的压力和液体的质

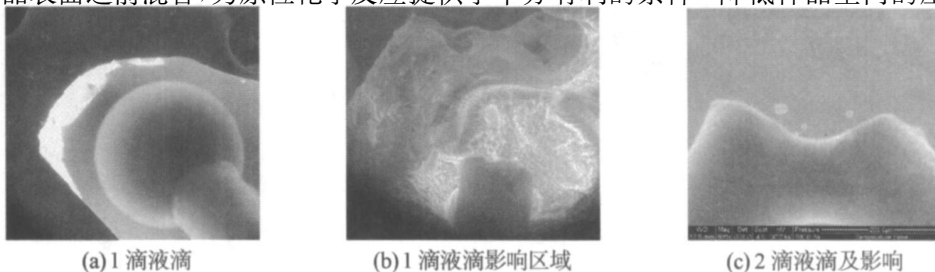


图 2 液滴尺寸及影响区域

Fig. 2 The size and influence range of droplets

量浓度可提高注入速率和注入剂量. 液滴注入的临界压力约为 800 Pa, 微动阀的临界脉冲宽度为 1.5, 即当压力高于 800 Pa, 脉冲宽度小于 1.5 时, 水滴难以滴出.

图 3 为水的三相图, 表示水的气-液-固状态与温度和压力的关系. 当水达到饱和蒸气压时, 相对湿度 $RH(\varphi)$ 为 100%, 水蒸汽全部凝结. φ 由样品室压力 (P) 和水的饱和蒸气压 (P_s) 确定.

$$\varphi = \frac{P}{P_s} \times 100\% \quad (1)$$

2.2 NaCl 晶体生长的水湿环境动态观测

在 ESEM 中, 调节样品室压力和样品温度, 控制环境相对湿度 φ , 对晶体生长过程进行动态观测. 图 4 为原位观察 NaCl 在改变压力和温度时的一个溶解-结晶过程. 在 580 Pa 室温下, NaCl 的二次电子 (SE) 像见图 4(a), 此时 $\varphi=25\%$. 将压力增至 620 Pa, 温度降至 4 °C, $\varphi=76\%$ 时, 大量水蒸汽凝结在 NaCl 表面使其溶解, 见图 4(b). 图 4(c) 为温度保持在 4 °C, 压力降至 540 Pa, $\varphi=66\%$, NaCl 溶液呈过饱和状态, 晶体以 7.3 $\mu\text{m/s}$ 的速率长大至 117 μm . 由于晶体生长速率较慢, 得到较规则的立方晶体. 此时晶体周围还存在少量溶液, 以 0.38 $\mu\text{m/s}$ 的速率继续缓慢长大至 157 μm , 20 s 后停止生长, 见图 4(d). 由此看出, 采用 ESEM 可通过调节压力、温度和湿度, 给溶液法生长的晶体提供合适的液相(凝结)和气相(蒸发)比, 给结晶和生长提供合适的过饱和度. 如将液体控制在亚稳态过饱和区, 使溶液保持较小的过饱和度, 即可抑制晶体形核, 形成单晶体^[13].

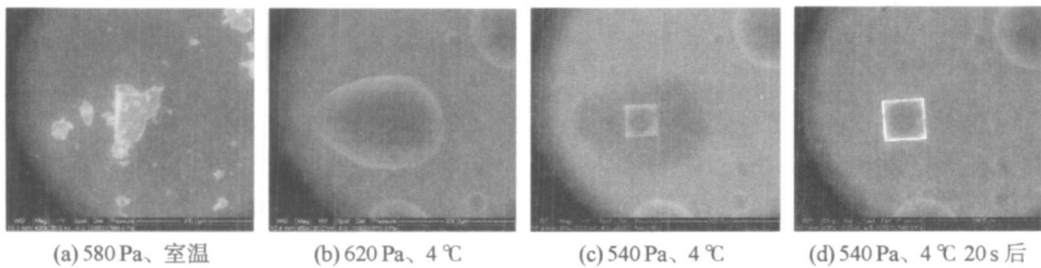


图 4 NaCl 在改变压力和温度时的溶解-结晶过程

Fig. 4 A dissolving-crystallizing period of the NaCl in changes of pressures and temperatures

图 5 为 1 个约 150 μm 的 NaCl 颗粒在 420~850 Pa、-1~50 °C 时的原位溶解-生长过程中得到的溶解-结晶曲线. 由此可知, 提高 ESEM 样品室压力或降低样品温度, 均可使环境的相对湿度增加, 使 NaCl 完全溶解; 反之使其结晶. NaCl 溶解时的 φ 值 (76%~77%) 大于结晶时的 φ 值 (72%~75%), 即溶解的固-液转变温度低于结晶的固-液转变温度, 使溶液呈现过饱和状态, 驱动晶体生长. 此外, 盐类溶解需要吸热, 使得相同压力下的溶解温度低于结晶温度.

图 6 为在配合使用液体微注入的条件下, 观察 1 个 NaCl 晶粒在压力不变、改变温度条件下的溶解-结晶过程. 压力为 550 Pa 室温下, 1 个晶粒的形貌见图 6(a). 降低温度至 1 °C, $\varphi=84\%$, NaCl 充分溶解, 见图 6(b). 提高温度至 3.1 °C, $\varphi=72\%$, 溶液呈过饱和状态, 晶粒逐渐长大, 见图 6(c). 继续保持温度不变, 经过约 20 min 后, 晶粒以 0.07 $\mu\text{m/s}$ 的速率继续长大至 240 μm , 见图 6(d). 然后, 向 NaCl 晶粒注入质

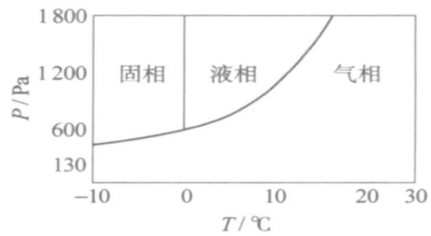


图 3 水的三相图

Fig. 3 The three phases of the water

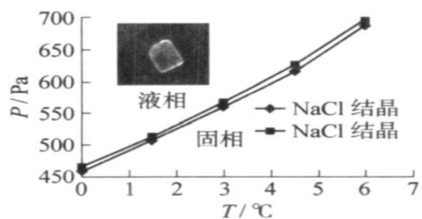


图 5 NaCl 晶粒的溶解-结晶曲线

Fig. 5 Solid-liquid curves of a grain of a NaCl grain

量浓度为 20 kg/m^3 的 NaCl 溶液. 注入 1 滴后, 晶粒继续规则长大至 $268 \mu\text{m}$, 见图 6(e). 再注入 1 滴后, 晶粒进一步长大至 $334 \mu\text{m}$, 见图 6(f). 由此可见, 采用液体微注入可稳定连续地供给晶体生长所需的溶液, 并减小注入液体的扰动.

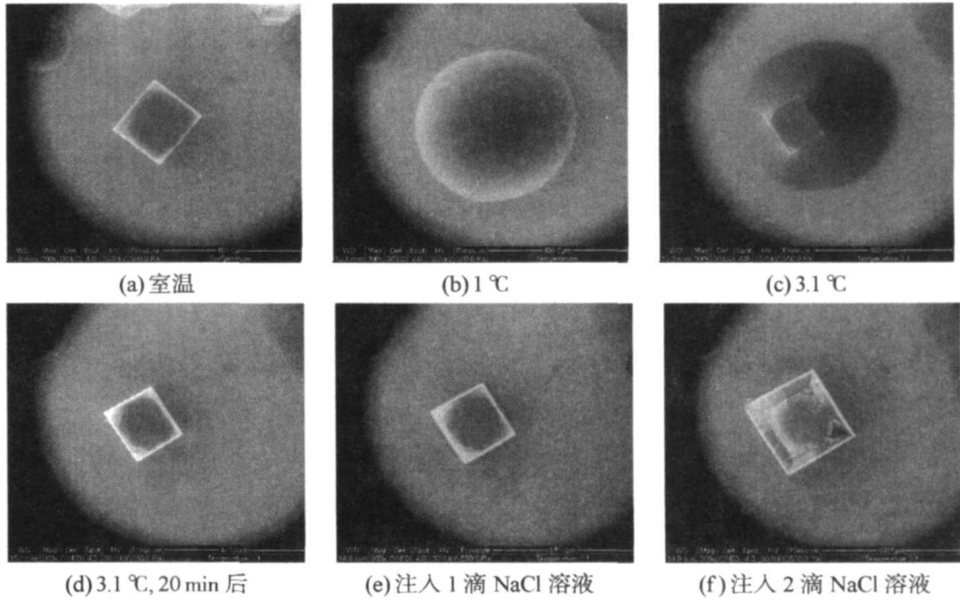


图 6 NaCl 晶粒的溶解-结晶及微注入过程

Fig. 6 A dissolving-crystallizing period with a micro-injector of a grain of NaCl: at room temperature

NaCl 晶体的生长速率与湿环境密切相关: 随环境压力和相对湿度的降低而增加; 随样品温度的升高而增加. 当压力由 540 Pa 降低到 480 Pa , 相对湿度由 66% 降低到 $45\% \sim 50\%$, 温度由 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $8 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 晶体生长速率由 $2.4 \mu\text{m/s}$ 增加到 $4 \mu\text{m/s}$, 见图 7. 当温度不变时, 随着压力降低, 湿度减小, 使溶液过饱和度增高, 晶体生长速率增加. 当压力不变时, 随温度升高, 水的饱和蒸气压增加, 湿度减小, 使溶液的过饱和度增高, 晶体生长速率增加.

2.3 BiVO₄ 晶体的原位化学反应

BiVO₄ 由 NH₄VO₃ 和 Bi(NO₃)₃ 反应生成, 化学式为



NH₄VO₃ 和 Bi(NO₃)₃ 水溶液的浓度比例为 1:1. 图 8 为 ESEM 观察到的在室温和大气压条件下反应生成的 BiVO₄ 的 SE 像. BiVO₄ 多呈八面体.

在 ESEM 中, 采用 2 个 MMI/MIS 系统, 得到由 NH₄VO₃ 和 Bi(NO₃)₃ 溶液原位反应生成的 BiVO₄ 晶

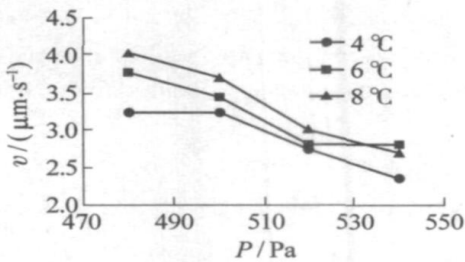


图 7 NaCl 晶体的生长速率与压力和温度的关系
Fig. 7 The growth rate of the NaCl crystal vs. pressures and temperatures

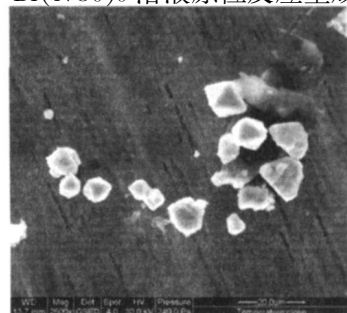


图 8 在室温和大气压下生成的 BiVO₄ 晶体的 SE 像
Fig. 8 The SE image of BiVO₄ crystal made in atmosphere pressure and room temperature

体. 图 9(a)为在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 700 Pa 条件下, 2 个 MIS 注射器分别同时注入 NH_4VO_3 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液各 2 滴后, 原位反应生成的 BiVO_4 , 见图 9(b). 图 9(c)为 BiVO_4 晶体的 SE 放大像. 原位反应得到 BiVO_4 晶体与室温和大气压下(图 8)得到的晶形相似. 由于 BiVO_4 晶体不溶于水, 对水湿环境不敏感, 当改变 ESEM 的压力和样品温度时, 不能发生如 NaCl 晶体的溶解和再次结晶过程.

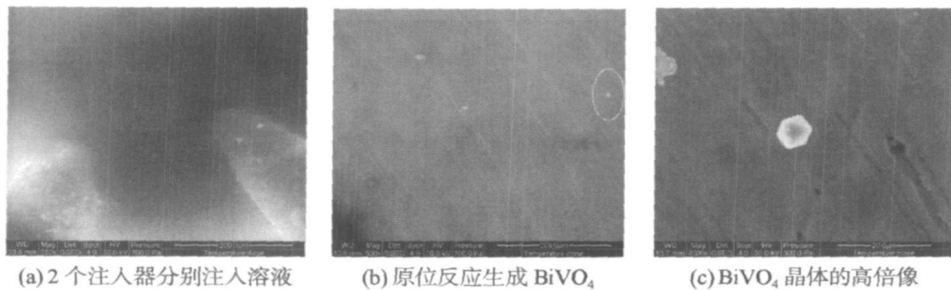


图 9 在 ESEM 中原位反应生成的 BiVO_4

Fig.9 *in-situ* reactive product of the BiVO_4 in ESEM

3 结束语

采用环境条件(压力、温度和湿度)可变的 ESEM, 配合具有纳米级位移精度的微操纵/微注入(MMI/MIS)系统, 是动态研究晶体溶解、结晶、生长及合成的有效工具. MMI/MIS 系统的液滴注入尺寸为 $200\sim 300\text{ }\mu\text{m}$, 液滴的影响范围与液滴尺寸相当. 液滴注入的临界压力约为 800 Pa . 改变样品室压力($450\sim 650\text{ Pa}$)、样品温度($0.5\sim 6.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)和环境相对湿度($72\%\sim 77\%$), 观察 NaCl 晶体的溶解和生长过程. 通过调节压力、温度和湿度, 控制水的蒸发和凝结状态, 为晶体的结晶和生长提供了合适的过饱和度. NaCl 晶体的生长速率与水湿环境密切相关, 随环境压力降低、样品温度升高而增加. 在温度由 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力由 540 Pa 降低到 480 Pa 时, NaCl 晶体的生长速率由 $2.4\text{ }\mu\text{m/s}$ 提高到 $4\text{ }\mu\text{m/s}$. 采用液体微注入方式, 在 700 Pa 和 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 分别同时注入 NH_4VO_3 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 液滴, 原位反应生成 BiVO_4 八面体.

致谢: 感谢国家自然科学基金项目(60171024)及北京市教委基金项目(KN200610005030)的资助. 感谢夏定国教授及杨涛博士在提供样品方面给予的帮助.

参考文献:

- [1] TOTH M, THIEL B L, DONALD A M. Interpretation of secondary electron images obtained using a low vacuum SEM[J]. *Ultramicroscopy*, 2003, 94: 71-87.
- [2] P A ROSSI M, GOGOTSI Y. Environmental SEM studies of nanofiber-liquid interactions[J]. *Asia/Pacific Microscopy and Analysis*, 2004, 18(4): 13-15.
- [3] 吉元, 王丽, 卫斌, 等. 扫描电镜中纳米材料的原位操纵和动态观察[J]. 北京工业大学学报, 2008, 34(4): 429-433. JI Yuan, WANG Li, WEI Bin, et al. In-situ micromanipulation and dynamic observation of nano-sized materials by using a scanning electron microscope micromanipulator system [J]. *Beijing University of Technology*, 2008, 34(4): 429-433. (in Chinese)
- [4] 权雪玲, 吉元, 张虹, 等. 环境敏感水凝胶的环境扫描电镜观察[J]. 真空科学与技术学报, 2005, 25(3): 225-232. QUAN Xue-Ling, JI Yuan, ZHANG Hong, et al. Observation of thermo-sensitive hydrogels by ESEM[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2005, 25(3): 225-232. (in Chinese)
- [5] 邵曼君. 环境扫描电镜原位研究纯 Fe 表面氧化过程[J]. 金属学报, 2000, 36(3): 230-234. (in Chinese) SHAO Man-jun. In-situ study of oxidation on iron surface with esem[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(3): 230-234. (in Chinese)
- [6] KITCHING S, DONALD A M. Beam damage of polypropylene in the environmental scanning electron microscope; an FTIR

- study[J]. *Journal of Microscopy*, 1998, 190(3): 357-365.
- [7] CALLOW J A, OSBORNE M P, CALLOW M E, et al. Use of environmental scanning electron microscopy to image the spore adhesive of the marine alga *Enteromorpha* in its natural hydrated state[J]. *Colloids and Surfaces B*, 2003, 27: 315-321.
- [8] 张隐奇, 王丽, 卫斌, 等. ESEM 在微注入条件下的湿环境研究及原位实验[J]. *电子显微学报*, 2008, 27(1): 38-42. ZHANG Yin-qi, WANG Li, WEI Bin, et al. Preliminary of wet environments and in-situ experiments in ESEM with micro-injector conditions[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2008, 27(1): 38-42. (in Chinese)
- [9] ZHENG Y M, HAN D, ZHAI J, et al. In situ investigation on dynamic suspending of microdroplet on lotus leaf and gradient of wettable micro- and nanostructure from water[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 084106.
- [10] ATRENS A, WANG Z F. ESEM observations of SCC initiation for 4340 high strength steel in distilled water[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33: 405-415.
- [11] 徐福建, 邵曼君. 纤维素酶固体发酵环境扫描电镜观察[J]. *电子显微学报*, 2002, 21(1): 25-29. XU Fu-jian, SHAO Man-jun. Observation of solid-state fermentation process of cellulase by environmental scanning electron microscopy (ESEM)[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2002, 21(1): 25-29. (in Chinese)
- [12] ATRENS A, WANG Z F. ESEM observations of SCC initiation for 4340 high strength steel in distilled water[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33: 405-415.
- [13] 周美玲, 谢建新, 朱宝泉. *材料工程基础*[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2001.

***In-situ* Crystal Growth and Chemical Reaction in Wet Environment Scanning Electron Microscopy**

JI Yuan, ZHANG Yin-qi, WEI Bin, WANG Li

(Institute of Microstructure and Property of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Dynamic observation of dissolving-crystallization process of NaCl crystal and in-situ reaction of BiVO₄ crystal were carried out by using an environmental scanning electron microscope (ESEM) and the micro-manipulator/micro-injector system (MMI/MIS). The step precision of MMI system in three directions, retreat-forward linearity (Z-axis), clock-unclockwise rotation (X-axis) and up-down rotation (Y-axis) are 5, 5 and 0.5 nm, respectively. The size of the liquid droplet of MIS system was about 200 μm—300 μm. The influences of the water wetting environment on dissolving, growth and growing rate of crystals were studied by changing pressures (450—850 Pa) in chamber and sample temperatures (0—50 °C), as well as by controlling states of water evaporation and condensation. Reactive products of BiVO₄ octahedron were obtained at 700 Pa and 4 °C via liquid micro-injection approach by using two MMI/MIS systems, i.e., one for NH₄VO₃ and one for Bi(NO₃)₃ injection.

Key words: ESEM; dynamic and in-situ; microinjection; wetting; BiVO₄ crystal

(责任编辑 郑筱梅)