



原位液相透射电子显微镜及其在纳米粒子表征方面的应用

刘玄玄 国洪轩 徐涛 尹奎波 孙立涛

In-situ liquid phase transmission electron microscope and its application in nanoparticle characterization

Liu Xuan-Xuan Guo Hong-Xuan Xu Tao Yin Kui-Bo Sun Li-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 086701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201899

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201899>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

深紫外激光光发射与热发射电子显微镜在热扩散阴极研究中的应用

Applications of deep ultraviolet laser photo- and thermal-emission electron microscope in thermal dispenser cathode research

物理学报. 2017, 66(18): 187901 <https://doi.org/10.7498/aps.66.187901>

纳米材料及HfO₂基存储器件的原位电子显微学研究

In situ transmission electron microscopy studies on nanomaterials and HfO₂-based storage nanodevices

物理学报. 2018, 67(12): 126802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180731>

基于扫描电子显微镜的碳纳米管拾取操作方法研究

Method of picking up carbon nanotubes inside scanning electron microscope

物理学报. 2018, 67(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180347>

纳米氧化锡负极材料锂化反应机理的原位透射电镜研究

In situ observation of lithiation mechanism of SnO₂ nanoparticles

物理学报. 2019, 68(15): 158201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190431>

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(21): 217303 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217303>

扫描电子显微镜法测定金属衬底上石墨烯薄膜的覆盖度

Coverage measurement of graphene film on metallic substrate using scanning electron microscopy

物理学报. 2018, 67(7): 076802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172654>

综述

原位液相透射电子显微镜及其在 纳米粒子表征方面的应用*

刘玄玄¹⁾²⁾³⁾ 国洪轩^{1)2)3)†} 徐涛¹⁾²⁾³⁾ 尹奎波¹⁾²⁾³⁾ 孙立涛^{1)2)3)‡}

1) (东南大学电子科学与工程学院, MEMS 教育部重点实验室, 南京 210096)

2) (东南大学 FEI 纳皮米中心, 南京 210096)

3) (东南大学微电子学院, 无锡 214000)

(2020 年 11 月 11 日收到; 2020 年 12 月 9 日收到修改稿)

近年来, 基于透射电子显微技术、微纳加工技术和薄膜制造技术的发展, 原位液相透射电子显微技术产生, 为构建多种纳米级分辨率尺度下的微实验平台, 发展新型纳米表征技术和众多领域的相关研究提供了途径. 本文首先介绍了应用于原位液相透射电子显微技术的液体腔设计要求, 然后介绍了液体腔的发展和典型的制备工艺, 最后综述了近年来液体腔透射电子显微镜在纳米粒子成核和生长方面的应用研究, 并探讨了该技术前沿发展面临的机遇和挑战. 本文将为提高我国先进纳米表征技术和原子精准构筑技术提供相关讨论和支持.

关键词: 原位液相透射电子显微镜, 纳米表征技术, 原位液体腔**PACS:** 67.80.bf, 81.07.-b, 68.37.Lp, 64.70.Nd**DOI:** 10.7498/aps.70.20201899

1 引言

透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 自 20 世纪 30 年代被发明以来, 被广泛应用于材料、物理、化学、地质、环境, 以及生命科学等领域的研究. 优秀的分辨率和丰富的表征能力, 使得 TEM 成为表征研究中重要的工具. 然而, 由于 TEM 中电子光学系统和探测技术的限制, 对于样品具有较高的要求——传统的 TEM 样品以固体和干燥样品为主, 限制了传统 TEM 的应用范围. 尽管自 TEM 发明早期开始, 研究者就开展了对于液体样品的表征研究^[1], 但液体样品 TEM 并未广泛应用^[2]. 其主要的原因是受限于 TEM 自身分辨率和样品制备技术的限制, 往往电子束受到样品保护层材料较大的散射而降低了分辨率. 基于

以上原因, 对于液体样品普遍采用样品冷冻或者干燥后观测表征. 这些方法虽然能够取得较高的分辨率, 但是相变处理后的样品往往发生性质的变化, 限制了相关技术的应用和发展.

迄今为止, 能够有效实现液体环境 TEM 观测的方法大致有 3 种, 如图 1 所示. 第 1 种是通过构建差分真空系统, 在样品台附近允许一定量的液体或高饱和蒸汽存在^[3]. 这种方法可以适用于多种液体环境, 但是差分真空系统作为 TEM 的配件, 价格昂贵, 维护成本较高. 第 2 种是采用较低饱和蒸气压的离子液体, 例如 [1-丁基-1-甲基吡咯烷酮双(三氟甲基磺酰基) 酰亚胺 (P₁₄ TFSI)]^[4], [1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基) 亚胺 (C₂ mim-TFSI)]^[5] 等. 这种技术与现有的 TEM 兼容性好, 但是只能限于研究特殊的离子液体, 而对于科研中更为常见

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874105) 和国家杰出青年科学基金 (批准号: 11525415) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ghx@seu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: slt@seu.edu.cn

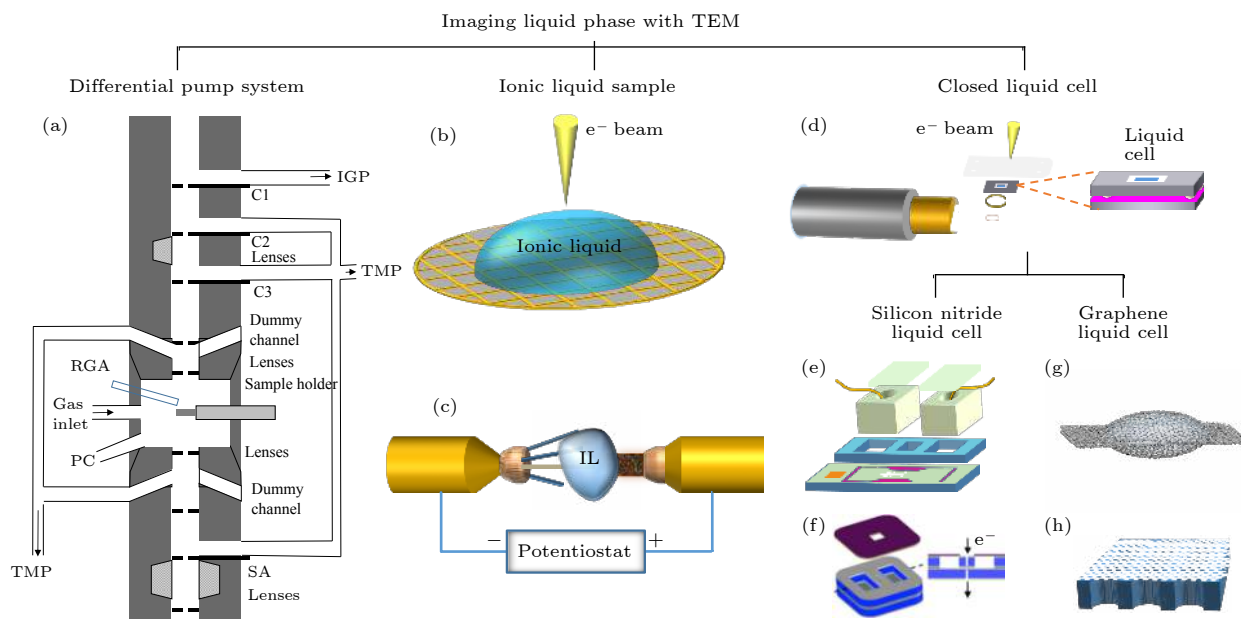


图 1 三类液体环境 TEM 实现方式示意图 (a) 基于差分泵真空系统 TEM 结构示意图^[3]; (b), (c) 基于离子液体构建的液体环境 TEM 实验装置示意图^[4]; (d) 基于液体腔构建的液体环境 TEM 实验装置示意图; (e), (f) 基于微纳加工制备的氮化硅窗口液体腔结构示意图^[6,7]; (g), (h) 基于石墨烯窗口的液体腔结构示意图^[8,9]

Fig. 1. Schematic diagrams of three typical methods to observe liquid sample by TEM: (a) Environment TEM based on differential pump system^[3]; (b), (c) observation of the ionic liquid sample by TEM^[4]; (d) schematic diagram of closed liquid cell for TEM observation; (e), (f) schematic diagrams of the liquid cell with the silicon nitride window^[6,7]; (g), (h) schematic diagrams of the liquid cell with the graphene window^[8,9].

的多种有机无机液体环境不能满足. 第 3 种是通过制备封闭式液体腔室 (liquid cell), 将液体与真空系统隔绝开^[6-9]. 相比于前两类, 封闭式液体腔实用性更广泛, 可开发性强, 便于操作和改进, 因此应用更为广泛. 本文重点介绍基于封闭式液体腔技术的原位液相透射显微技术.

21 世纪初, TEM 的分辨率由于技术的进步而得到明显的提高, 达到了 0.1 nm^[10]. 加之微纳加工制造技术的进步, 使得生产制造用于封存液体样品的微型液体腔成为可能. 液体腔的出现使得 TEM 在液体环境中得到了原子级分辨率^[11]. 在近年来, 液体环境透射电镜成为一个快速发展的领域, 已发表的研究成果涉及纳米粒子的形核和生长^[7-20]、纳米粒子在溶液中的运动^[21-24]、电化学驱动的反应^[6,25-29]、生物医学^[30-33]、锂电池^[34-39]、氧化刻蚀^[40-42]、催化^[43]等领域. 各种精巧自制的液体腔一再优化了液体环境电镜的性能, 极大促进了相关研究的发展.

本文首先介绍液体腔的设计要求, 然后介绍液体腔的发展和典型的制备工艺, 最后介绍近年来液体腔 TEM 在纳米粒子成核和生长方面的应用

研究, 并探讨了该技术前沿发展面临的挑战和机遇.

2 液体腔的设计要求

在目前已发表的研究成果中, 常见的液体腔基本结构大致如图 2 所示. 使用兼容于现有的 TEM 样品杆的芯片技术, 利用窗口薄膜包裹待观测液体和样品, 将液体样品与 TEM 设备的真空环境隔离.

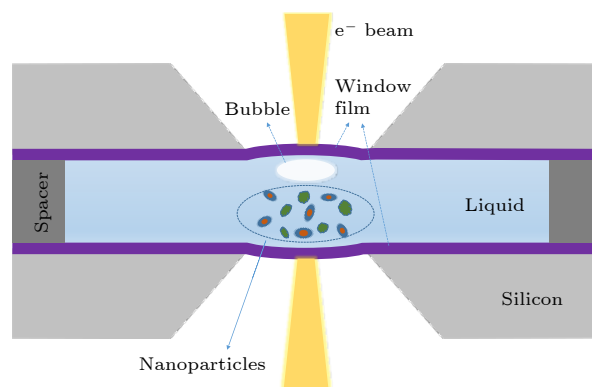


图 2 典型的液体腔基本结构示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the structure of a typical liquid cell.

同时,膜材料及厚度、隔离材料和密封方法的选择在每种情况下具有各自的特点.具体的分类和特点本文第3节将会详述.本节基于液体环境实验表征的特点,总结了液体腔的基本设计要求.

提高图像分辨率和减小电子束效应是液体腔设计的两个主要问题.在许多液体腔 TEM 实验中,图像分辨率低是一个明显的问题.通常,液体样品的空间分辨率受两个因素限制,第1个是特定样品的允许剂量率,第2个是可以达到的对比度水平.这些参数确定最大信噪比,并因此确定分辨率极限^[44].对于第1个因素需要考虑电子束效应的影响,选择合适的电子剂量.而第2个因素中分辨率降低主要是由于电子在液体层和窗口材料中多次散射而造成的损失.对于液体腔来说,液体层和液体腔窗口的厚度,决定了电子发生散射的可能性.通常情况下,TEM样品的厚度限制约为100 nm,因此窗口材料的厚度对图像分辨率具有很大影响.相比于减小液体层的厚度,更希望减小窗口材料的厚度,因为过小的液体体积会影响液体环境的真实性^[45],例如超薄液体层的布朗运动可能会有所不同,过薄的液体样品与宏观液体材料的结构存在偏差,过薄的液体腔不能容纳复杂结构的样品等.一般来说减小窗口厚度可提高图像质量,但减薄窗口材料的同时会因为内外压差导致薄膜挠度增大,影响观测结果^[46].减小窗口宽度虽然可以减小窗口材料的挠度,但是在大多数实验中,并不希望牺牲观察区域,因为过小的腔体会影响液体内部的信息真实性,例如在电化学生长中,扩散梯度控制着过程的动力学,过程产生的结果与有限体积相关,因此有必要计算有限体积的影响.

此外,对于分辨率的优化还可以利用像差和色差校正的方法,如Niels等^[47]的研究表明,球差校正(spherical aberration correction)可以提供更好的图像解释性,色差校正(chromatic aberration correction)可以为较厚的样品提供更高的剂量效率.他们的工作系统全面地综述了影响液体腔 TEM 分辨率的因素,并对应地提出了提高分辨率的方法.

总的来说,提高分辨率是促进液体腔 TEM 研究发展的重要因素.一方面,可以通过合理的设计液体腔结构,进一步优化对成像的影响;另一方面,可以通过结合像差校正和能量过滤的方式,优化成像质量.

电子束的影响是液体腔设计不可忽略的另一

因素.其中,最主要的影响来自电子束的辐照作用,以电子显微镜所用的能量,电子束会引起包括水在内的液体的辐射分解^[48-51].对于适合于 TEM 的条件,电子束会将水辐解为氢离子、羟基自由基、水合电子、氢自由基、氢气和氧气等物质^[52].计算表明在几秒钟内辐射分解产物在受辐照区域达到平衡浓度,这些浓度取决于电子剂量率、照射面积、液体厚度和总液体体积,并可能影响所研究的结构或过程^[53].辐射产生的氢气和氧气等混合气体可能超过其溶解度极限,并形成气泡^[54,55],从而改变了液体的几何形状.同时,有研究表明气泡的存在可以减小液体层的厚度,从而提高空间分辨率^[56].此外,辐解产生的水合电子会将溶液中的金属阳离子还原,氢离子以及水合氢离子则会改变溶液的 pH 值^[57].综合而言,辐射分解物质可能具有复杂的作用,要了解具有多种溶解物质的溶液以及非水溶液中的电子束效应,需要以辐射物理学的知识为指南做大量工作.虽然有研究表明可以通过添加清除剂等清除策略减轻电子束效应^[58],但是几乎所有的液体 TEM 实验都不能忽略高能电子辐照作用的影响.通过合理的设计液体腔能够减小电子束辐解的影响,例如将液体腔设计成可与外界进行物质交换的流通式结构,能够通过引入新成分从而有效减小电子束对溶液辐解的影响.此外,特殊的窗口材料如石墨烯及其衍生物对于自由基的抑制和清除也有一定作用^[59].

电子束对样品的影响除了引起辐解效应之外,造成的样品加热同样不可忽略,尤其在生物样品中,局部加热会对生物样品造成损伤^[60].可以通过降低电子束剂量、选择流通式结构液体腔或者集成降温系统以改善局部温度过高.此外,有研究表明电子束会产生静电荷,富集在绝缘的窗口膜表面或者溶液纳米颗粒表面,这种电荷不仅会干扰入射电子束,还会影响溶液中纳米颗粒的运动^[61].研究表明增大电子束电压或者改变窗口膜,例如导电的石墨烯膜,可以有效改善静电荷的产生.

与电子束效应的影响类似,光辐照也会对成像产生一定的影响.在一些光催化反应和超快动力学方面的研究工作中,往往需要引入激光或紫外线作为激发条件.Lu等^[43]的研究表明光激发电子与水质子反应生成的 H 原子,在表面扩散而形成的表面壳,并通过降低 H₂(H—H 键)形成的活化能来促进氢的生成.高能量的光束会在液体腔内产生局部的高温,同时生成一些纳米气泡,这些气泡会在

含有纳米粒子的溶液中产生“雪犁效应 (snowplough effect)”, 驱动纳米粒子运动^[62]. 如 Fu 等^[63,64]的研究认为纳米气泡的产生和消失是驱动纳米粒子超快扩散的原因. 虽然目前研究表明这些气泡在光催化以及超快动力学研究中起着重要的作用, 同时其强度也不足以对液体腔造成结构损伤, 但是其存在仍然像电子束辐照效应一样在实验中造成不必要的影响.

综上所述, 适用于 TEM 技术所用的液体腔主要采用现有的微加工技术制备. 对于液体腔的设计, 基本从膜材料及厚度、隔离材料和密封方法方面考虑. 其中液体腔窗口材料需要综合以下几个方面: 1) 机械强度; 2) 电子穿透性; 3) 结构可塑性; 4) 物理抗渗性; 5) 化学稳定性等^[65]. 对于隔离材料或者结构, 能够实现高度精确可控并且不影响液体腔内实验是典型设计的追求目标. 目前, 适用于 TEM 的原位液体腔主要采用微机电系统 (microelectromechanical systems, MEMS) 制备工艺完成. 密封方法要求保证对于整体液体环境的密闭性能, 目前主要采用键合或者胶合的工艺完成.

3 液体腔制备技术的发展

3.1 氮化硅液体腔

液体腔的设计可以追溯到 1930 年代, 但是广泛的研究应用是从 21 世纪初才开始的. 按照窗口

膜材料分类, 常用的液体腔可以分为两类: 一类是氮化硅窗口膜, 另一类是石墨烯窗口材料. 此外, 氧化硅^[30], 二硫化钼^[66]和碳膜^[20,67,68]也曾被用来作为窗口材料.

近年来氮化硅窗口液体腔的发展情况如图 3 所示. 2003 年, Tromp 等^[6]设计出了带有氮化硅窗口的液体腔结构, 引导了高分辨率液体腔设计的方向. 因为氮化硅坚固耐用且易于根据标准硅加工技术制造, 所以基于氮化硅等材料为基础的液体腔设计成为设计的主流. 近年来, 提高分辨率和可靠性问题是液体腔设计遵循的方向, 设计了一系列新型的液体腔. 在此技术路线下, 液体腔 TEM 的分辨率提高主要是通过减薄窗口材料和间隔层完成. 2009 年, Jonge 等^[31]将氮化硅薄膜减薄至 50 nm, 并采用 10 μm 厚的聚苯乙烯微球作为间隔材料, 实现了 4 nm 的空间分辨率. 同年, Zheng 等^[7]设计了一种超薄氮化硅窗口液体腔, 薄膜厚度仅为 25 nm, 实现了亚纳米的分辨率, 并使用黏性金属铟作为底部芯片和顶部芯片之间的隔离层, 获得 100 nm 的液体层. 2011 年, Evans 等^[12]通过减小间隔层厚度首次实现了原子级空间分辨率. 2014 年, Liao 等^[11]将氮化硅薄膜厚度进一步减小至 10 nm 左右, 同样实现了原子级分辨率成像.

基于微纳加工的方法制备液体腔具有较好的可操作性和可重复性. 其中, 微纳加工制备的基本

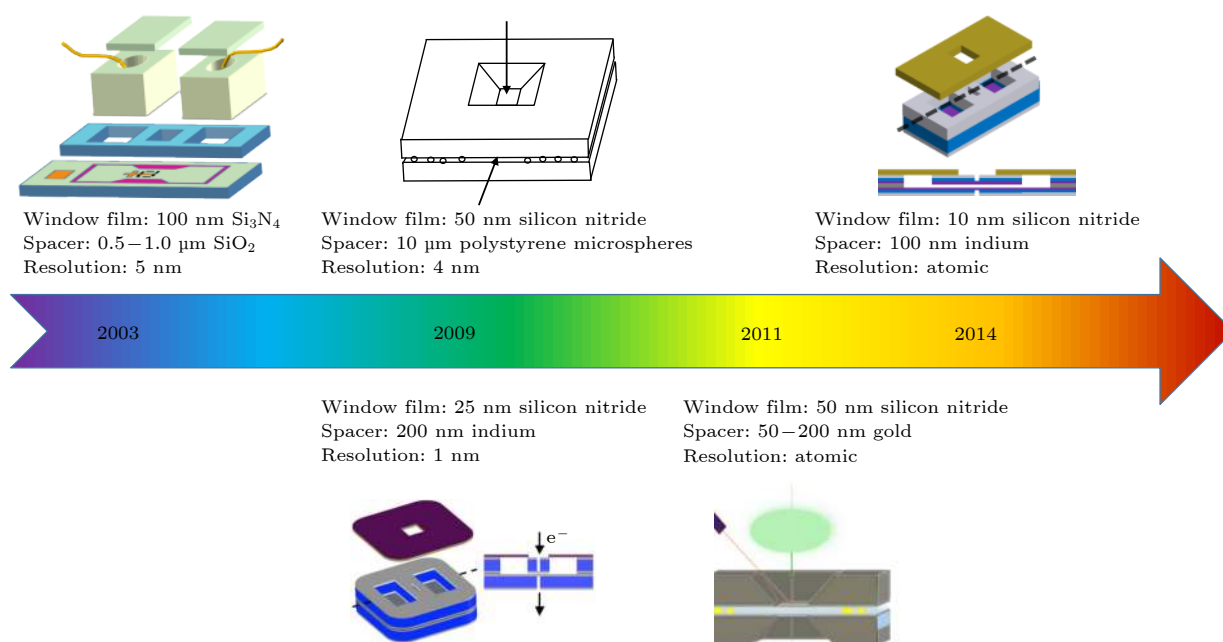


图 3 氮化硅窗口液体腔的发展情况

Fig. 3. The development of the silicon nitride window liquid cell.

步骤大致包括: 制作薄层窗口膜、制作支撑结构、设置电极或其他装置、密封液体腔等. 液体腔的基本结构如图 4(a), (c) 所示, 液体腔通常只有几十至几百纳米厚, 由间隔物支撑两个薄而坚固的窗口膜密封构成.

典型的制作工艺步骤如图 4(b) 所示. 通常可以将液体腔分为上晶片和下晶片两部分, 对于下晶片的制备过程如下: 首先在硅基底上通过低压化学气相沉积 (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD) 沉积一定厚度 (膜厚几十到几百纳米) 的低应力氮化硅薄膜作为窗口材料, 然后再沉积一层二氧化硅, 其厚度将作为液体层的高度. 在氮化硅上通过光刻和反应离子刻蚀 (reactive ion etching, RIE) 刻蚀出窗口区域. 然后通过缓冲氧化物刻蚀液 (buffered oxide etch, BOE) 在二氧化硅表面刻蚀图案留下一部分二氧化硅, 作为低应力氮化硅薄膜的支撑, 最后通过氢氧化钾溶液湿法各向异性刻蚀掉多余的硅基底, 留下薄层氮化硅窗口, 窗口通常为矩形, 宽度为几十微米, 长度超过 100 μm . 上晶片的制备过程与下晶片制备过程类似, 最后将两片刻蚀好的碗状结构晶片背靠背固定密封起来.

通过优化间隔材料和精确控制液体层厚度可以提高液体腔的可靠性. 二氧化硅^[6]、环氧树脂^[6]、聚苯乙烯微球^[31]、钢^[11,69]、聚合物 O 圈^[70]、直接键合^[71]、一体化设计^[46] 等都可实现密封或支撑作用. 其中 2008 年, Franks 等^[70] 提出一种利用聚合物 O 圈, 代替环氧树脂进行密封的新方式. 目前, 由于采用 O 圈密封液体腔操作简单, 可重复使用, 且不会对样

品带来污染, 是商业化液体腔中最常用的密封方式.

除此之外, 根据不同实验环境的要求, 在原有液体腔的基础上, 基于微纳加工技术将其他功能集成到芯片上, 设计出进行简单控制的原位微纳实验平台. 如设计电极^[6,26]、流动式液体腔^[71]、加热控温^[72]、低温控制^[73] 等. 可以在液体池内对电极进行图案化, 从而借助特殊的样品架实现电化学反应的原位表征, 该样品架在电极与外部控制器之间进行电连接. 液体腔集成电极的设计主要应用于加热系统、电化学、电池以及电催化等方面的相关研究. 目前商用的原位液相电化学样品杆的电压范围主要取决于电化学工作站的电压范围, 通常在 $\pm 10\text{ V}$ 左右. 如图 5(a) 所示, Tromp 等^[6] 设计的带有电极的液体腔结构, 以研究铜纳米团簇的电化学成核和生长. 窗口膜是 100 nm 厚度的氮化硅薄膜, 从背面蚀刻以留下 100 $\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 大小的氮化硅观察窗口. 在下晶片上沉积一层 0.5—1.0 μm 厚的二氧化硅, 通过光刻刻蚀工艺留下二氧化硅 O 环在晶片之间作为支撑材料. 然后在下晶片上图案化多晶金工作电极, 晶片间用环氧树脂密封器件. 该设计中加入电极, 为电化学领域实验在原位液体环境电镜中开展提供了方案. 上晶片包括两个储集层, 保证了液体腔液体浓度和剂量. 另一种能够有效保持溶液浓度和剂量的设计是采用流通式液体腔^[31].

另外, 在一些实验中, 对于液体环境温度要求较为苛刻, 为此有研究人员通过微纳加工技术集成加热元件, 从而观察温度相关的现象. 如图 5(b) 所

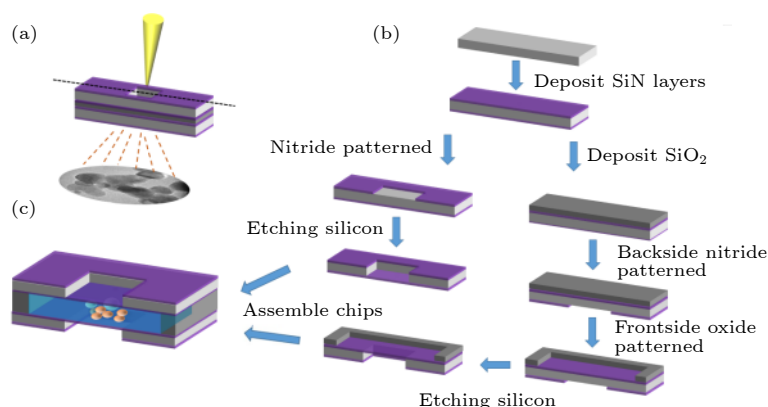


图 4 典型的 TEM 原位液体腔制作工艺步骤示意图 (a) 液体腔的基本结构图, 为方便结构解析, (b), (c) 沿黑色虚线剖面结构; (b) 典型的制作工艺步骤, 通过不同工艺分别制作上下两部分结构, 最后组装成 (c) 结构; (c) 液体腔的基本结构图剖面图

Fig. 4. Typical TEM liquid cell manufacturing process: (a) The structure diagram of the liquid cell, where description (b) and (c) are cross-sectional diagram drawn along the black dash; (b) typical manufacturing process steps, the upper and lower parts are made by different processes structure, finally assembled into (c) the structure of the liquid cell with the cross-sectional view.

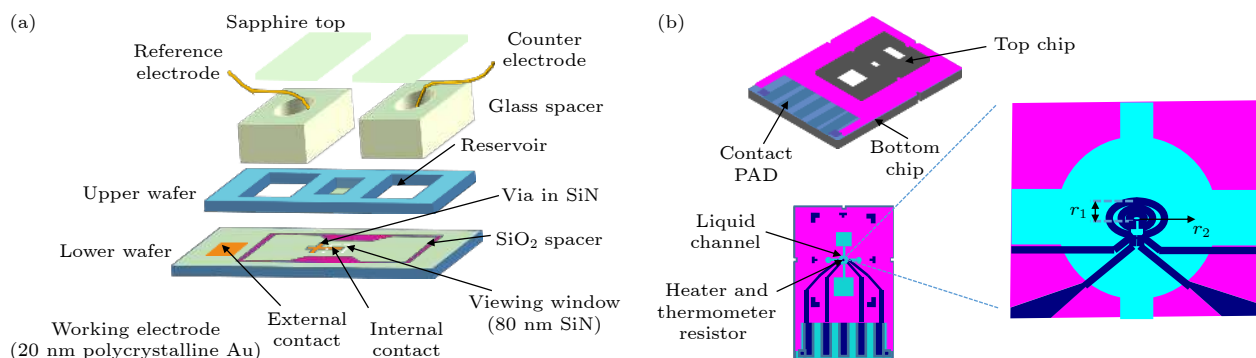


图 5 附加功能的液体腔结构示意图 (a) 附加电极的流动式液体腔结构示意图^[6]; (b) 附加加热功能的液体腔结构示意图^[72]
Fig. 5. Liquid cell with additional functions: (a) Fluidic liquid cell with electrodes^[6]; (b) liquid cell with heater^[72].

示, 该设计采用四线制的电阻元件用于加热和温度控制. 其中, 两根导线用于电偏置和耦合热反馈, 另外两根导线连接到仪表放大器, 用于测量电阻元件上的电压. 目前商业的原位液相样品杆也是通过集成电极或者钨丝进行加热控制, 其温度范围可以高达 1000 °C 以上. 过高的温度会使液体样品气化, 因此液体腔原位加热一般不超过 200 °C^[65]. 类似这种加入温度控制能力的液体腔, 能够在纳米尺度上获得实时温度对过程动力学影响的信息. 在材料科学领域, 可以通过循环温度提供一种快速的方法来优化液相合成, 或确定温度对纳米结构的生长或结构化的影响, 从而最终影响其物理和化学性质^[74]. 在生命科学和生物医学领域, 为保持生物样本的活性, 往往需要特定的温度环境, 集成了温度控制系统的液体腔拓展了在生物医学领域的应用. 除了集成加热系统的设计, 原位液相电镜也可以集成低温控制系统. 如 Tai 等^[73]的研究中, 利用低温液氮通过温度传导至样品腔实现低温控制, 同时通过加热系统调节温度. 这种低温设计可以将温度降低至约 77 K, 对于液态样品原位相变过程的表征提供了可靠的方法, 目前商用的原位液相样品杆也是采用这种设计. 总之, 原位液相电镜的温度控制范围十分广泛, 可以满足液态样品的相变研究.

通过微纳加工技术制造的氮化硅液体腔可以直接应用于 TEM, 具有便捷的可操作性. 对于一些特殊应用环境, 可以通过微纳加工手段集成化, 具有很强的可开发性. 虽然观察窗口区域的微量液体体积有限, 大概在皮升量级, 但是微纳加工的液体腔, 往往在可观测区域外有更大容积的存储液体区域, 或与外界流通. 因此, 其实际容积要大得多, 确保了观测区域溶液的稳定性. 目前, 商用微纳加工制备的液体腔容积大约在纳升量级, 流通式液体

腔的总流量可以达到微升量级. 因此, 基于微纳加工技术制造的液体腔仍然是液体电子显微镜的主流设计方案. 近年来, 越来越多的课题组投入到液体电子显微镜的相关研究中, 对液体腔集成了更多的功能, 使得液体腔的应用范围越来越广泛.

3.2 石墨烯液体腔

除了最常使用的氮化硅作为窗口材料之外, 石墨烯作为二维材料, 因其单原子厚度对电子束散射极小, 同时具有超强的机械特性, 物理抗渗性和化学稳定性, 而成为理想的窗口材料^[75]. 2012 年, Yuk 等^[8]最早应用石墨烯作为窗口材料, 使用双层石墨烯包裹液体形成液体腔, 进行了 Pt 纳米晶体的生长和动力学研究. 他们使用球差校正 TEM 直接观察到了 Pt 纳米晶体在原子水平上的聚合和定向附着的步骤. 如图 6 所示, 给出了常用的制备流程. 最终形成如图 7(a) 所示单纯由两侧石墨烯包裹制作而成的液体腔结构.

1) 石墨烯是通过化学气相沉积在铜箔衬底上生长的, 然后转移到具有穿孔非晶碳载体的金 TEM 网络上;

2) 将两个石墨烯沉积的 TEM 网格叠加, 然后在另一端滴下溶液, 在另一端吸去多余的溶液, 液体与膜接触时, 由于范德瓦耳斯力作用, 使两膜之间的接触面积最大化, 从而将少量残留的液体压入微米或纳米级的囊中, 干燥后残留的溶液被包裹在两个石墨烯膜之间;

3) 毛细作用力使石墨烯膜变形并使膜从一个 TEM 网络上脱离, 形成一个石墨烯封闭的液体袋, 该液体袋仅附着在一个 TEM 网络上, 石墨烯片之间的范德瓦耳斯力足够强, 可以密封液体, 防止其泄漏到真空中^[76].

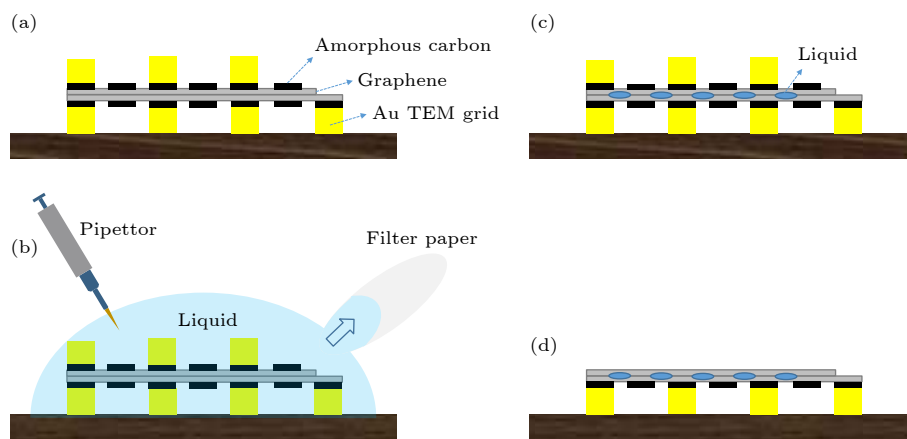


图 6 典型的石墨烯液体腔制作工艺步骤示意图 (a) 两个石墨烯沉积的 TEM 网格相互叠加; (b) 滴加溶液并吸去多余的溶液; (c) 少量残留的液体压入微米或纳米级的囊中; (d) 移除上层 TEM 网格

Fig. 6. Typical manufacturing process of the graphene liquid cell: (a) Two graphene deposited TEM grids are superimposed; (b) extra solution is removed by suction after dropping; (c) solution is entrapped between two graphene membranes after drying; (d) top TEM grid is removed.

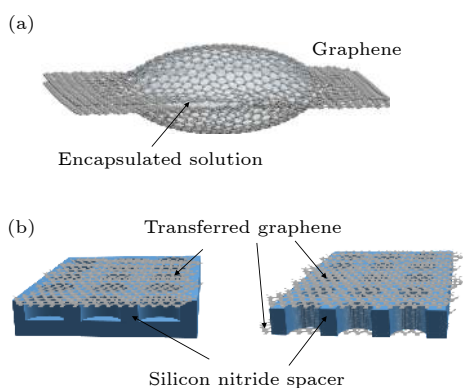


图 7 两种典型的石墨烯液体腔结构示意图 (a) 石墨烯液体腔结构示意图; (b) 硅基-石墨烯液体腔结构示意图

Fig. 7. Schematic diagram of two typical graphene liquid cell structures: (a) Graphene liquid cavity structure; (b) silicon-based graphene liquid cavity structure.

与此类似, Sun 等^[20,67,68]利用碳膜作为窗口材料制备液体腔的过程更为方便,将溶液夹在两个碳膜覆盖的 TEM 栅格表面之间后,通过自然干燥即可在范德瓦耳斯力的作用下导致少量溶液被密封在液体腔中.这种液体腔同样获得了原子级的高分辨率.

尽管从原理上很简单,但是实际的操作并不容易完成.关于石墨烯膜的制备、转移和组装,Textor 等^[77]曾有过系统而全面的总结.目前,许多石墨烯液体腔的相关工作也大多采用这种结构^[32,39,78],取得了前所未有的高分辨率,但其也有明显的缺点:第一,液体腔的形状、体积、位置等是随机的;第二,石墨烯包裹只能封存有限的少量液体,约小于 0.01 pL,远小于基于微纳加工制备的液体腔结构

的容积^[60];第三,由于可控性不强,这意味着它无法集成液体循环或施加电偏压等功能.因此,石墨烯液体腔的应用受到很大局限性.

为改善石墨烯可塑性和可控性差的限制,Rasool 等^[9]提出一种改进的石墨烯液体腔,该设计基于以石墨烯为窗口材料,硅或氮化硅为支撑材料的新型液体池设计,优化了两者的优势结构,其结构如图 7(b) 所示,硅或氮化硅通过微纳加工技术刻蚀出穿孔硅,再与石墨烯层组装制成.这种石墨烯与氮化硅结合的结构既利用了石墨烯作为窗口材料,又利用微纳加工制造了可控的硅基腔体和支撑材料^[79].但在控制石墨烯和集成附加功能上仍然无法达到很好的效果.

总之,与通过微纳加工制作的液体腔相比,石墨烯液体腔通常可以实现更好的分辨率,这是因为窗口材料的散射较少.同时,它的另一个优点是不需要昂贵的专用样品架.但是,该技术目前受到本身可控性的影响,应用领域并不广泛,液体腔电子显微镜仍然以微纳加工制造为主.

4 液体中纳米粒子的表征

在纳米材料领域,一方面许多新合成材料往往会带来新的性能,然而在分子水平上理解其性能的本质却很困难,另一方面纳米材料的微观可控生长是调控材料宏观性能的关键.因此,对于纳米粒子的成核与生长机理的研究尤为重要.在液体腔的应用之前,关于纳米粒子成核与生长的观测无法得到

完整连续的过程观测, 只能通过理论推导以及由合成结构推断生长过程, 缺少合理有效的表征手段导致无法对其控制机制深层认识.

液体环境 TEM 的出现提供了对液体中纳米粒子演化过程表征的机会. 首先, 液体环境 TEM 的空间分辨率满足表征要求. 从空间分辨率方面, 液体环境 TEM 的空间分辨率已达到原子级, 能够表征纳米粒子的成核与生长过程. 从时间分辨率方面, 快速直接电子检测相机 (direct electron detection camera, DDC) 的成像速度达到了每秒 1600 帧, 这种超高时间分辨率能够记录亚毫秒级的相变过程^[80]. 其次, 液体腔及其环境满足溶液中纳米粒子成核和生长的条件. 液体中纳米粒子的成核和生长需要一定的激发条件. 对于流通式液体腔, 可以直接通过添加还原剂促成成核与生长过程. 对于封闭的液体腔通常通过加热蒸发、电激发、光激发和电子束激发等方式激发成核与生长, 其中最常用的是电子束的直接激发. 电子束对溶液的辐解效应, 以水溶液为例, 电子束对水分子的辐解作用会引入水合电子、羟基自由基和氢自由基等, 在不同的电子束剂量下产生不同浓度的辐解产物, 与前驱液的组分共同作用, 激发溶液中的氧化还原反应^[48–50,53]. 下面介绍近年来, 液体环境 TEM 在液体中纳米粒子表征的突出作用.

4.1 纳米粒子的成核

纳米粒子成核与生长涉及液-固相变的过程. 其中, 成核是结晶生长过程中的关键步骤, 代表了无序相到有序相的初始转变. 成核过程时间短, 尺寸范围小, 最难观察. 对于非原位研究提出的机理推测, 长期以来存在诸多争议. 经典的 Gibbs-Tompson 晶体成核理论是基于成核过程中总自由能变化的推导, 认为晶体成核时存在一个临界尺寸, 小于该尺寸的纳米晶体趋于溶解, 大于该尺寸的核将继续稳定生长^[81]. 液体环境电镜对纳米粒子成核过程的表征直观地反映了这一现象. 如图 8 所示, Nielsen 等^[82]观测记录了从含有柠檬酸作为封端剂的氯化金溶液中形成金纳米颗粒的初始成核过程. 记录的图像中可以发现, 在成核过程中既有顺利完成成核的颗粒, 也有成核过程中溶解的纳米颗粒. 他们还通过记录溶解的纳米颗粒的尺寸, 大致推断了成核的临界尺寸. 经典理论认为临界尺寸取决于

某个自由能势垒, 该势垒是由降低的体积自由能 (添加原子或分子后化学势的负变化) 与增加的表面自由能 (产生额外的固/液界面所需的能量) 之间的竞争产生的. 顺利成核需要足够大的密度波动, 使系统越过自由能势垒, 然而并不清楚该演化过程.

尽管在液体环境 TEM 下记录了符合经典成核理论的现象, 但是在一些稍复杂的成核生长实验中, 纳米粒子成核速率的理论值与实验结果相差很大. 因此, 一些研究提出了多步成核的非经典模型以优化成核过程^[83,84]. 其中利用原位液体环境电镜的实验中也印证了多步成核过程. 如图 9 所示, Loh 等^[85]通过表征 Au 和 Ag 纳米粒子的成核过程, 认为成核是多步过程: 首先, 由增幅 (spinodal) 分解将溶液分为贫金液相和富金液相; 然后, 在富金液相区域产生非晶态金纳米团簇; 最后, 非晶态金纳米团簇结晶.

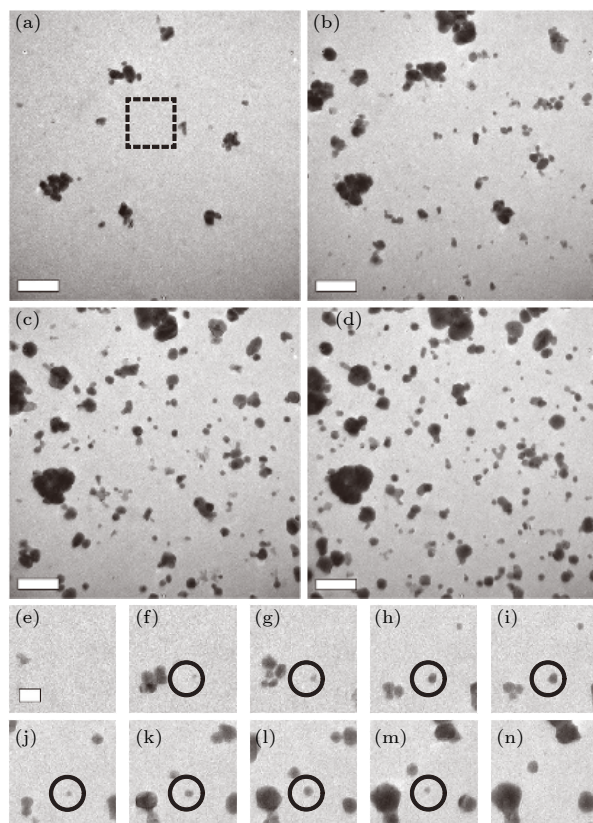


图 8 金纳米颗粒的成核过程的 TEM 时序图像^[82] (a)—(d) 金纳米颗粒在溶液中的形核过程; (e)—(n) 选自 (a) 中黑框区域的成核情况, 圆圈标定的粒子在成核过程中溶解
Fig. 8. TEM time series images of the nucleation process of gold nanoparticles^[82]: (a)—(d) Nucleation process of gold nanoparticles in solution; (e)—(n) nucleation situation of the black frame area in (a) is selected, where particles demarcated by the circle are dissolved during the nucleation process.

这些结果表明, 纳米粒子的成核过程似乎并不是单一的途径. Nielsen 等^[16]对碳酸钙 (CaCO_3) 的成核过程进行观测, 认为 CaCO_3 的结晶相是多种成核途径共同作用, 包括直接从溶液中形成以及通过无定形和结晶前体的转化间接形成. 其中间接方式是首先出现亚稳态的无定形前体, 然后通过生长相和收缩相之间的直接物理连接转变为能量更有利的晶相. 总之, 原位液体环境 TEM 在纳米粒子成核表征方面的应用, 为进一步揭示成核机理及过程提供了合理有效的途径. 未来结合此项技术, 对纳米粒子的成核机制将会有更深层次的理解.

4.2 纳米粒子的生长

同样, 在原位液体电子显微镜应用之前, 纳米粒子的生长过程也无法直接观测, 这使得相关理论

的正确性和合理性难以定论. 例如, Ostwald ripening 理论认为小颗粒优先溶解并在大颗粒表面析出, 纳米粒子的生长通过单体附着到现有核上进行^[86]. 与之相反, Digestive ripening 理论则认为粒子生长受到表面能控制, 小尺寸粒子长大, 而大尺寸粒子发生溶解^[87]. LaMer 理论将成核和生长根据单体浓度划分为不同阶段建立了成核和生长模型^[88]. Chen 等^[89]的原位实验认为金纳米结构的成核过程与 LaMer 模型相符合. Aggregative growth 理论提出了纳米颗粒之间通过直接融合的方式生长^[90]. Zheng 等^[7]直接观察铂纳米粒子在液体腔中的成核和生长过程, 发现了单体直接生长和聚合生长两种不同的生长途径. 如图 10(a) 所示, 左侧通过简单生长逐渐长成球形纳米颗粒, 右侧两个小的单体结构通过聚合形成大的纳米结构, 并在后续变化后

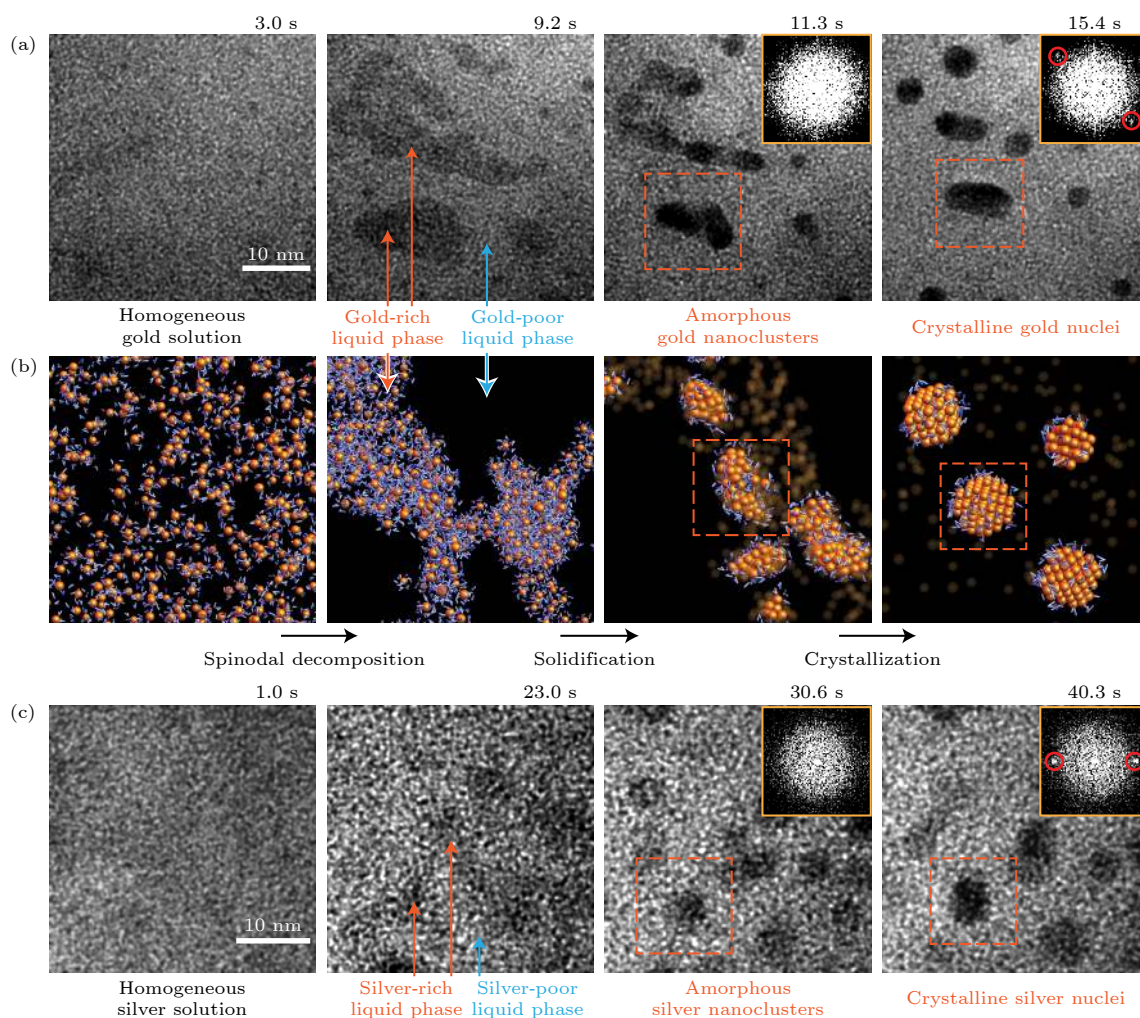


图 9 金和银在溶液中成核的三步途径^[85] (a) 金纳米粒子成核的三个阶段演化图像; (b) 成核步骤示意图; (c) 银纳米粒子成核的三个阶段演化图像

Fig. 9. The three-step pathway of gold and silver nucleation in solution^[85]: (a) Three-stage evolution image of gold nanoparticle nucleation; (b) schematic diagram of nucleation step; (c) three-stage evolution image of silver nanoparticle nucleation.

形成类似于简单生长产生的球形纳米颗粒. 有趣的是, 他们发现通过聚合生长的纳米粒子在聚合后存在与纳米粒子尺寸相关的弛豫时间, 并推断此弛豫时间存在纳米晶体的结构重排. 他们的研究受到分辨率的局限, 并未直接证实结构重排现象.

后来拥有更高分辨率的石墨烯液体腔为探究结构重排提供了机会, Yuk 等^[8]使用石墨烯液体电池来追踪 Pt 纳米粒子的生长轨迹. 如图 10(b) 所示, 他们同样在更高分辨率下观测到纳米晶体聚合生长的过程, 并检查纳米晶体在聚结过程中的晶体取向关系. 他们发现聚合生长在具有最低的表面能或最低的配体覆盖率 (fcc 的 {111}) 面优先发生. 对于非 {111} 面聚合的情况, 他们认为这是孪晶边界的形成的原因. 在聚合完成后, 聚结的结构逐渐重塑以最小化表面能, 证实了弛豫阶段结构重排的推断, 然而他们认为结构变化仅发生在表面而不是内部.

在 Liao 等^[69]通过观察 Pt₃Fe 纳米线的生长实验中, 认为聚合后的结构内部也同样存在变化. 如图 11(a) 所示, 他们通过聚合后黑点富铁区域逐渐减小的变化过程, 认为弛豫阶段在晶体内部同样存在结构变化. 此外, 如图 11(b) 所示, 他们通过添加表面活化剂, 使得 Pt₃Fe 纳米线形成直链生长. 表明表面活化剂降低表面能后, 存在某种力对生长起到主导作用. 对于表面活化剂的作用, Liao 等^[91]

在后续研究中做出了解释.

同时, 该实验的 Pt₃Fe 纳米线由定向附着生长机制产生. 定向附着是初级纳米粒子聚合前就按照特定的方向对齐的生长方式, 是进一步生成三维自相似超结构晶体的基础. 对于定向附着的驱动力及其过程的研究十分必要. Liao 等^[91]的研究通过对比颗粒和纳米链的生长过程, 观察到纳米粒子间生长的各向同性和更喜欢在末端纳米粒子链上生长显示出的各向异性, 表明偶极力的相互作用非常重要. Li 等^[14]则通过观察羟基氧化铁纳米粒子的定向附着过程, 分析了定向附着不同阶段的驱动力和机理: 首先, 在一种疑似渗透力的长距离吸引力作用下, 通过布朗运动使得粒子相互接近, 然后在范德瓦耳斯力相互作用下进一步靠近, 最后, 在各向异性的短程力作用下完成定向吸附生长, 其中短程力很可能是库仑力. 后来, Zhu 等^[67]对定向附着过程的研究得到了相似的结论, 此外, 他们认为配体吸附在不同晶面的结合能是在特定晶面发生定向附着的原因. 总之, 研究表明定向吸附生长机制由物理驱动力和表面能共同影响^[68].

此外, 对于晶体演变机理的研究是实现纳米材料可控生长的另一个重要方向. Wulff 定理指出从晶体中心到外表面的法向矢量的长度与表面自由能成比例. 由此认为, 纳米晶体稳定态结构的生长, 高能小面的生长速度要高于低能小面的生长速度.

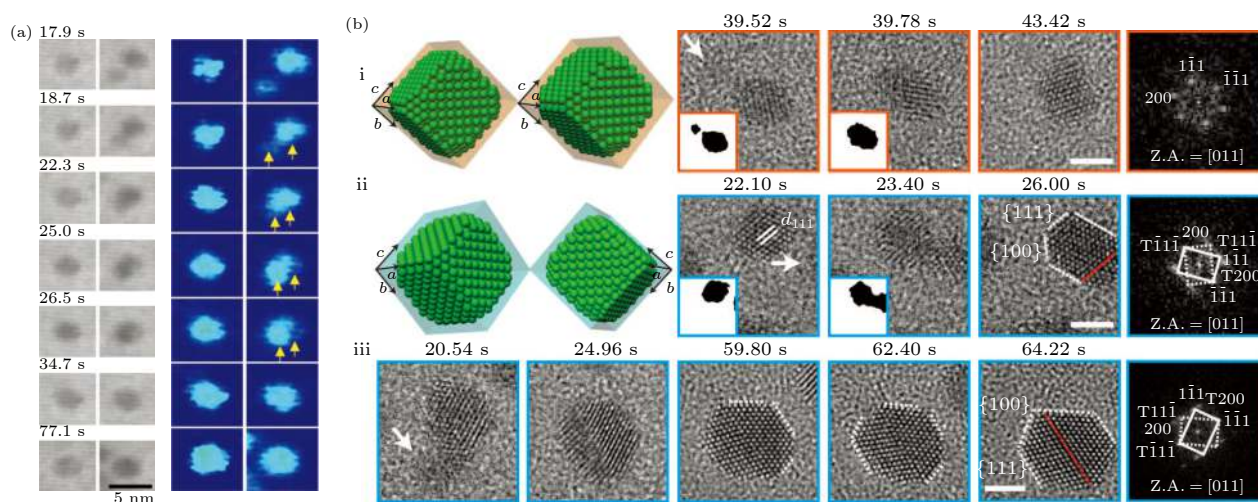


图 10 原位液体电镜下纳米晶的生长过程 (a) Pt 纳米粒子生长的 TEM 时序图像, 左侧为纳米粒子通过单体生长的过程, 右侧为纳米粒子聚合生长过程^[7]; (b) Pt 纳米粒子特定晶相的聚合生长过程的 TEM 时序图像^[8]

Fig. 10. Growth process of nanocrystals observed by *in-situ* liquid electron microscope: (a) TEM time series images of Pt nanoparticle growth, the left side is the process of nanoparticle growth through monomer, and the right side is the process of nanoparticle aggregation growth^[7]; (b) TEM time series images of the polymerization growth process of the specific crystal phase of Pt nanoparticles^[8].

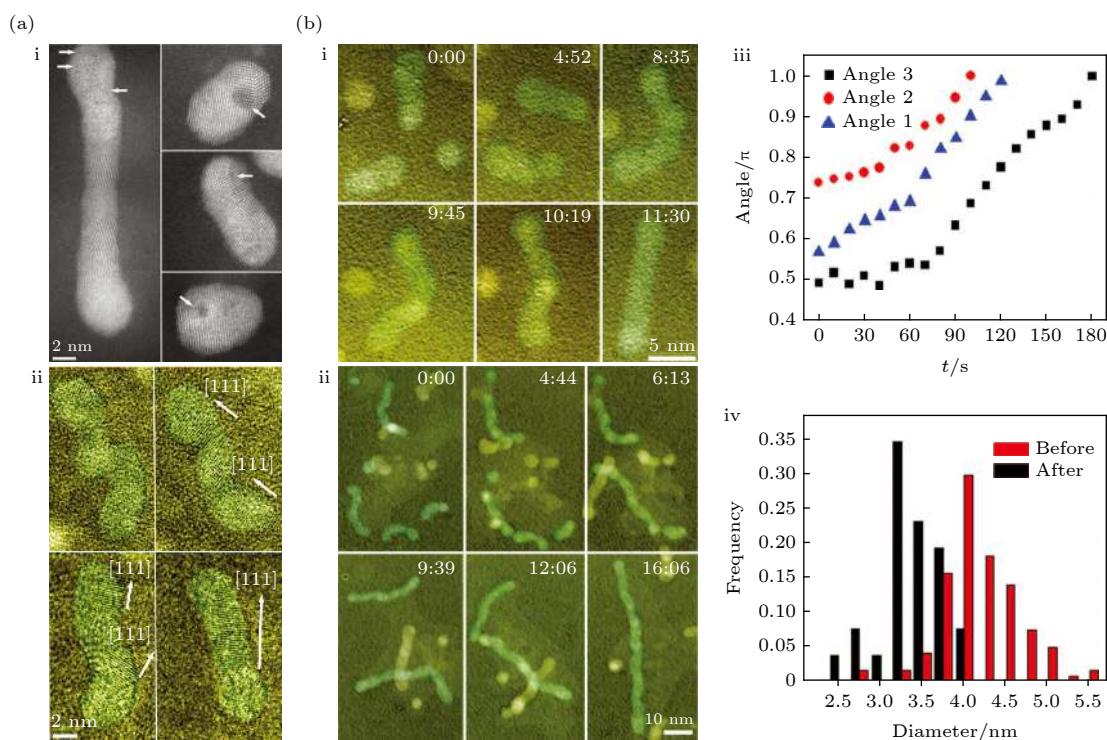


图 11 纳米晶体在溶液中的定向吸附过程^[69] (a) 弛豫阶段纳米晶体的结构变化; (b) 不同长度纳米线的矫直过程
 Fig. 11. The directional adsorption process of nanocrystals in solution^[69]: (a) Structural evolution of nanocrystals in the relaxation phase; (b) straightening process of nanowires of different lengths.

然而, 根据 Liao 等^[11] 单独跟踪 Pt 纳米立方体沿不同晶体学方向的生长速率的研究发现, 表面活性剂配体在不同表面上的迁移率不同, 配体迁移率低的面阻碍生长过程. 因此, 这种动态可视化表征极大地增强了对晶体生长相对于每个小面的表面能的理解, 这是操纵纳米晶体生长的关键.

4.3 纳米粒子异质结构的生长

除了上面所述的单一组分纳米结构的生长之外, 异质纳米结构的生长过程, 也可以通过原位液体环境电镜进行表征. 近年来, 利用原位透镜对一些异质纳米结构生长过程的表征, 逐步揭示了异质纳米结构的生长机理. Jungjohann 等^[92] 通过电子束激发 Pd 溶液, 与 Au 纳米颗粒形成核-壳结构. 实时观测显示出核-壳结构的生长受到 Au 核纳米颗粒的大小和表面形态影响: 较小的 Au 纳米颗粒 (5 nm) 通过连续均匀的生长形成较大厚度的壳. 而在较大 Au 的颗粒 (15 nm, 30 nm) 的角和刻面处体现了不均匀的生长.

Wu 等^[93] 对核壳生长的过程进行了更细致的研究. 如图 12 所示, 通过对铂二十面体纳米粒子上金的形核和生长的观测, 以及动力学定量分析, 表明生长过程包括: 首先, 在铂二十面体纳米颗粒

的角上沉积金; 然后, 金从角到表面和边缘扩散, 将铂纳米颗粒包裹; 最后, 金逐层生长形成铂金核壳纳米粒子. 他们还通过结合原位 TEM 测量生长过程的扩散系数, 证明了金从角到表面和边缘的扩散是动力学控制的. 此外, 近年来许多研究探究了核壳结构生长过程中的影响因素, Tan 等^[19] 探究了还原剂 (抗坏血酸) 的影响, 他们指出在电子束作用对反应影响不大的情况下, 可以通过添加合适的化学添加剂来控制结构的演变. Chen 等^[94] 探究了配体的影响, 他们发现金纳米核颗粒表面上的配体 (柠檬酸盐) 的量, 直接影响纳米核壳结构生长成的形态, 因此可以通过配体调节纳米颗粒的表面能, 进而控制其结构演变. 类似地, Su 等^[95] 发现在原本发生核溶解的溶液中添加稳定剂后, 转变为了核壳结构生长的现象. 原位液相电镜对液体中纳米粒子的表征研究, 逐步揭示了纳米粒子的结构演变机理, 使得控制纳米结构演变成为可能.

4.4 其他有关纳米粒子的 TEM 原位研究

表征和探究简单结构的纳米粒子生长机制能够为进一步探究更复杂结构的生长过程提供参考, 从而更好地控制纳米材料的生长和形态调整. 近年来, 随着对简单结构生长机理的深入探究, 一些更为

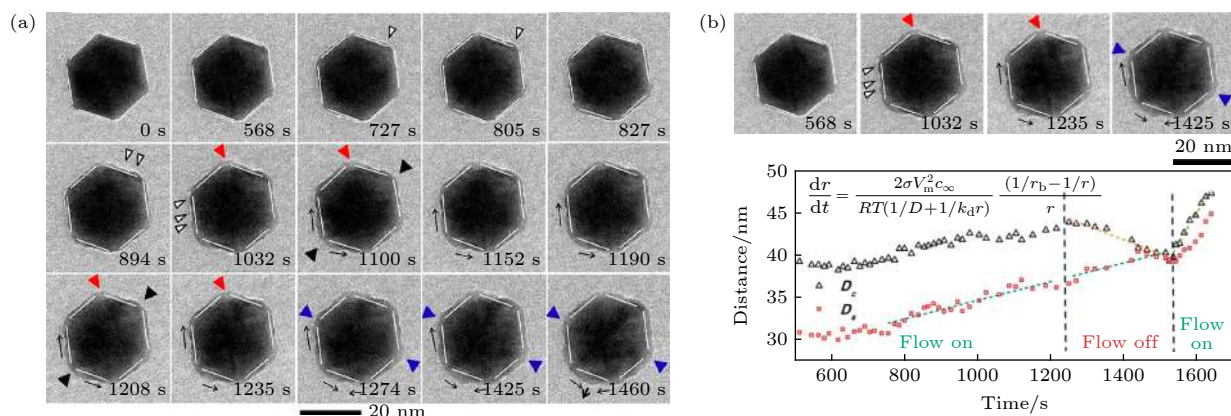


图 12 Pt 二十面体上 Au 的生长^[93] (a) TEM 时序图像显示了 Au 在 Pt 二十面体纳米颗粒上的生长过程, 箭头代表 Au 的生长变化位置; (b) Pt 纳米晶体上 Au 的成核和生长的定量分析, 方程是考虑了反应和扩散的增长率

Fig. 12. Au growth on a Pt icosahedron^[93]: (a) TEM sequence image shows the growth process of Au on Pt icosahedral nanoparticles, and the arrow represents the growth and change position of Au; (b) quantitative analysis of Au nucleation and growth on Pt nanocrystals, the equation is to consider the growth rate of reaction and diffusion.

复杂的结构生长与组装过程的研究也相继开展, 如金属-有机纳米管 (metal-organic nanotubes, MONT) 的生长^[96], 二维纳米片或枝晶结构的生长^[15,97-99], 基于模板的自组装生长^[100]等. 除此之外, 对液体环境中纳米结构扩散和运动的表征^[21,23,24,101], 也是探究纳米结构生长机制的重要组成部分. 随着分辨率的提高和功能的定制化, 基于液体腔的 TEM 将应用于更多的研究领域, 目前国内越来越多的课题组开展了原位液体环境电镜的相关研究^[102].

5 总结与展望

原位液体环境 TEM 的出现, 使得电子显微镜的样品不再局限于固态, 提供了液体环境的动态观察和表征途径. 为研究纳米材料的生长、电化学反应以及解析生物样品结构等典型的液态环境样品提供了新契机. 特别是基于微纳加工技术制备的液体腔设计, 其结构稳定, 可开发性强, 可以兼容现有的 TEM 设备, 便于操作和改进. 本文主要介绍了液体腔的设计要求、发展和典型的制备工艺, 同时综述了近年来液体腔在纳米粒子成核和生长表征研究方面的卓越表现. 目前, 国内外越来越多的课题组在各自研究领域尝试开展原位液体环境 TEM 的创新实验, 一些常用的液体腔设计也已经实现商业化, 未来随着液体腔的更多功能集成化, 液体环境 TEM 的应用范围将进一步扩展. 然而, 就目前而言, 液体环境 TEM 的发展还面临一些问题.

首先, 对于液体腔的设计和优化方面. 空间分

辨率的提高作为长期以来优化性能的主要目标, 虽然目前分辨率已经优化到原子尺度, 但液体腔本身的小体积影响和电子束散射影响仍然难以避免. 其次, 在许多动态实验中, 原位液体环境电镜的时间分辨率是另一个不可忽略的关键因素. 在原位实验中配备的检测相机具有超高的时间分辨率, 例如采用快速直接电子探测相机, 实现每秒 1600 帧的成像, 能够采集毫秒级变化的动态数据, 同时随着时间分辨率提高而带来超大的数据量处理问题. 最后, 对于液体腔的制备需要较高的工艺水平, 目前各研究组的设计种类众多, 但能够流程生产和商用的液体腔并不多, 使得液体环境电镜的实验具有一定门槛. 未来作者希望能有更多性能较为稳定的标准液体腔用于商用, 为更多创新实验提供便利.

参考文献

- [1] Abrams I, Mcbain J 1944 *Science* **100** 273
- [2] Xu T, Sun L 2016 *Superlattice Microstruct.* **99** 24
- [3] Hansen T W, Wagner J B, Dunin-Borkowski R E 2010 *Mater. Sci. Technol.* **26** 1338
- [4] Huang J Y, Zhong L, Wang C M, Sullivan J P, Xu W, Zhang L Q, Mao S X, Hudak N S, Liu X H, Subramanian A, Fan H, Qi L, Kushima A, Li J 2010 *Science* **330** 1515
- [5] Miyata T, Mizoguchi T 2017 *Ultramicroscopy* **178** 81
- [6] Tromp R M, Hull R, Vereecken P M, Williamson M J, Ross F M 2003 *Nat. Mater.* **2** 532
- [7] Zheng H, Smith R K, Jun Y, Kisielowski C, Dahmen U, Alivisatos A P 2009 *Science* **324** 1306
- [8] Yuk J M, Park J, Ercius P, Kim K, Hellebusch D J, Crommie M F, Lee J Y, Zettl A, Alivisatos A P 2012 *Science* **336** 61
- [9] Rasool H, Dumm G, Fathalizadeh A, Zettl A 2016 *Phys. Status Solidi B* **253** 2351

- [10] Haider M H M, Rose H R H, Uhlemann S U S, Kabius B K B, Urban K U K 1998 *J. Electron. Microsc.* **47** 395
- [11] Liao H G, Zherebetsky D, Xin H, Czarnik C, Ercius P, Elmlund H, Pan M, Wang L W, Zheng H 2014 *Science* **345** 916
- [12] Evans J E, Jungjohann K L, Browning N D, Arslan I 2011 *Nano Lett.* **11** 2809
- [13] Park J, Zheng H, Lee W C, Geissler P L, Rabani E, Alivisatos A P 2012 *ACS Nano* **6** 2078
- [14] Li D, Nielsen M H, Jonathan R I L, Frandsen C, Banfield J F, James J D Y 2012 *Science* **336** 1014
- [15] Zhu G, Jiang Y, Lin F, Zhang H, Jin C, Yuan J, Yang D, Zhang Z 2014 *Chem. Commun.* **50** 9447
- [16] Nielsen M H, Aloni S, De Yoreo J J 2014 *Science* **345** 1158
- [17] Chen Q, Cho H, Manthiram K, Yoshida M, Ye X, Alivisatos A P 2015 *ACS Cent. Sci.* **1** 33
- [18] Liu J, Wang Z, Sheng A, Liu F, Qin F, Wang Z L 2016 *Environ. Sci. Technol.* **50** 5606
- [19] Tan S F, Chee S W, Lin G, Bosman M, Lin M, Mirsaidov U, Nijhuis C A 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 5190
- [20] Dong M, Wang W, Wei W, Hu X, Qin M, Zhang Q, Sun L, Xu F 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 21257
- [21] Zheng H, Claridge S A, Minor A M, Alivisatos A P, Dahmen U 2009 *Nano Lett.* **9** 2460
- [22] Grogan J M, Rotkina L, Bau H H 2011 *Phys. Rev. E: Stat., Nonlin., Soft Matter Phys.* **83** 61405
- [23] Chee S W, Baraissov Z, Loh N D, Matsudaira P T, Mirsaidov U 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 20462
- [24] Chee S W, Anand U, Bisht G, Tan S F, Mirsaidov U 2019 *Nano Lett.* **19** 2871
- [25] Radisic A, Vereecken P M, Hannon J B, Searson P C, Ross F M 2006 *Nano Lett.* **6** 238
- [26] Radisic A, Vereecken P M, Searson P C, Ross F M 2006 *Surf. Sci.* **600** 1817
- [27] Tan S F, Lin G, Bosman M, Mirsaidov U, Nijhuis C A 2016 *ACS Nano* **10** 7689
- [28] Lutz L, Dachraoui W, Demortière A, Johnson L R, Bruce P G, Grimaud A, Tarascon J 2018 *Nano Lett.* **18** 1280
- [29] Nagashima S, Ikai T, Sasaki Y, Kawasaki T, Hatanaka T, Kato H, Kishita K 2019 *Nano Lett.* **19** 7000
- [30] Liu K L, Wu C C, Huang Y J, Peng H L, Chang H Y, Chang P, Hsu L, Yew T R 2008 *Lab Chip* **8** 1915
- [31] Jonge N D, Peckys D B, Kremers G J, Piston D W 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 2159
- [32] Park J, Park H, Ercius P, Pegoraro A F, Xu C, Kim J W, Han S H, Weitz D A 2015 *Nano Lett.* **15** 4737
- [33] Dahmke I N, Verch A, Hermannsdörfer J, Peckys D B, Weatherup R S, Hofmann S, de Jonge N 2017 *ACS Nano* **11** 11108
- [34] Gu M, Parent L R, Mehdi B L, Unocic R R, McDowell M T, Sacci R L, Xu W, Connell J G, Xu P, Abellan P, Chen X, Zhang Y, Perea D E, Evans J E, Lauhon L J, Zhang J, Liu J, Browning N D, Cui Y, Arslan I, Wang C 2013 *Nano Lett.* **13** 6106
- [35] Mehdi B L, Qian J, Nasybulin E, Park C, Welch D A, Faller R, Mehta H, Henderson W A, Xu W, Wang C M, Evans J E, Liu J, Zhang J G, Mueller K T, Browning N D 2015 *Nano Lett.* **15** 2168
- [36] Seo H K, Hwa Y, Chang J H, Park J Y, Lee J S, Park J, Cairns E J, Yuk J M 2020 *Nano Lett.* **20** 2080
- [37] Zeng Z, Liang W, Liao H, Xin H L, Chu Y, Zheng H 2014 *Nano Lett.* **14** 1745
- [38] Zeng Z, Zhang X, Bustillo K, Niu K, Gammer C, Xu J, Zheng H 2015 *Nano Lett.* **15** 5214
- [39] Cheong J Y, Chang J H, Seo H K, Yuk J M, Shin J W, Lee J Y, Kim I 2016 *Nano Energy* **25** 154
- [40] Wu J, Gao W, Yang H, Zuo J 2017 *ACS Nano* **11** 1696
- [41] Shan H, Gao W, Xiong Y, Shi F, Yan Y, Ma Y, Shang W, Tao P, Song C, Deng T, Zhang H, Yang D, Pan X, Wu J 2018 *Nat. Commun.* **9** 1011
- [42] Shan H 2018 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University) (in Chinese) [陕皓 2018 博士学位论文 (上海: 交通大学)]
- [43] Lu Y, Yin W, Peng K, Wang K, Hu Q, Selloni A, Chen F, Liu L, Sui M 2018 *Nat. Commun.* **9** 2752
- [44] Kashin A S, Ananikov V P 2019 *Nat. Rev. Chem.* **3** 624
- [45] Kröger R, erch A V 2018 *Minerals* **8** 21
- [46] Tanase M, Winterstein J, Sharma R, Aksyuk V, Holland G, Liddle J A 2015 *Microsc. Microanal.* **21** 1629
- [47] Niels D J, Lothar H, Rafal E D, Frances M R 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 61
- [48] Woehl T J, Evans J E, Arslan I, Ristenpart W D, Browning N D 2012 *ACS Nano* **6** 8599
- [49] Sutter E A, Sutter P W 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 16865
- [50] Ambrožič B, Prašnikar A, Hodnik N, Kostevšek N, Likozar B, Rožman K Ž, Šturm S 2019 *Chem. Sci.* **10** 8735
- [51] Hu Q, Jin C H 2019 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **35** 101 (in Chinese) [胡奇, 金传洪 2019 物理化学学报 **35** 101]
- [52] Schneider N M, Norton M M, Mendel B J, Grogan J M, Ross F M, Bau H H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 22373
- [53] Wang C, Shokuhfar T, Klie R F 2016 *Adv. Mater.* **28** 7716
- [54] Grogan J M, Schneider N M, Ross F M, Bau H H 2013 *Nano Lett.* **14** 359
- [55] Shin D, Park J B, Kim Y, Kim S J, Kang J H, Lee B, Cho S, Hong B H, Novoselov K S 2015 *Nat. Commun.* **6** 6068
- [56] Zhu G, Jiang Y, Huang W, Zhang H, Lin F, Jin C 2013 *Chem. Commun.* **49** 10944
- [57] Hwang S, Chen X, Zhou G, Su D 2019 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902105
- [58] Sutter E, Jungjohann K, Bliznakov S, Courty A, Maisonhaute E, Tenney S, Sutter P 2014 *Nat. Commun.* **5** 4946
- [59] Cho H, Jones M R, Nguyen S C, Hauwiler M R, Zettl A, Alivisatos A P 2016 *Nano Lett.* **17** 414
- [60] Pu S, Gong C, Robertson A W 2020 *R. Soc. Open Sci.* **7** 191204
- [61] White E R, Mecklenburg M, Shevitski B, Singer S B, Regan B C 2012 *Langmuir* **28** 3695
- [62] Bhuyan M K, Soleilhac A, Somayaji M, Itina T E, Antoine R, Stoian R 2018 *Sci. Rep.* **8** 9665
- [63] Fu X, Chen B, Tang J, Hassan M T, Zewail A H 2017 *Science* **355** 494
- [64] Fu X, Chen B, Tang J, Zewail A H 2017 *Sci. Adv.* **3** e1701160
- [65] Wang W, Xu T, Sun L T 2018 *J. Chim. Electron. Microsc. Soc.* **37** 500 (in Chinese) [王文, 徐涛, 孙立涛 2018 电子显微学报 **37** 500]
- [66] Yang J, Choi M K, Sheng Y, Jung J, Bustillo K, Chen T, Lee S, Ercius P, Kim J H, Warner J H, Chan E M, Zheng H 2019 *Nano Lett.* **19** 1788
- [67] Zhu C, Liang S, Song E, Zhou Y, Wang W, Shan F, Shi Y, Hao C, Yin K, Zhang T, Liu J, Zheng H, Sun L 2018 *Nat. Commun.* **9** 421
- [68] Wei W, Zhang H, Wang W, Dong M, Nie M, Sun L, Xu F 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 24478
- [69] Liao H, Cui L, Whitlam S, Zheng H 2012 *Science* **336** 1011
- [70] Franks R, Morefield S, Wen J, Liao D, Alvarado J, Strano

- M, Marsh C 2008 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** 4404
- [71] Grogan J M, Bau H H 2010 *J. Microelectromech. Syst.* **19** 885
- [72] Denoual M, Menon V, Sato T, de Sagazan O, Coleman A W, Fujita H 2018 *Meas. Sci. Technol.* **30** 17001
- [73] Tai K, Liu Y, Dillon S J 2014 *Microsc. Microanal.* **20** 330
- [74] de Jonge N, Ross F M 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 695
- [75] Hu Q 2018 *M. S. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [胡奇 2018 硕士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
- [76] Chen X, Li C, Cao H 2015 *Nanoscale* **7** 4811
- [77] Textor M, de Jonge N 2018 *Nano Lett.* **18** 3313
- [78] Yang J, Alam S B, Yu L, Chan E, Zheng H 2019 *Micron* **116** 22
- [79] Hutzler A, Schmutzler T, Jank M P M, Branscheid R, Unruh T, Spiecker E, Frey L 2018 *Nano Lett.* **18** 7222
- [80] Liao H, Zheng H 2016 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67** 719
- [81] Maxwell J C 1908 *London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **16** 818
- [82] Nielsen M H, Li D, Zhang H, Aloni S, Han T Y, Frandsen C, Seto J, Banfield J F, Cölfen H, De Yoreo J J 2014 *Microsc. Microanal.* **20** 425
- [83] Vekilov P G 2010 *Nanoscale* **2** 2346
- [84] Fu G 2013 *Shandong Ceram.* **36** 18 (in Chinese) [付贵珍 2013 山东陶瓷 **36** 18]
- [85] Loh N D, Sen S, Bosman M, Tan S F, Zhong J, Nijhuis C A, Král P, Matsudaira P, Mirsaidov U 2017 *Nat. Chem.* **9** 77
- [86] Voorhees P W 1985 *J. Stat. Phys.* **38** 231
- [87] Li D X, Gao Y Y, Zhang X F, Xia H B 2019 *Acta Chem. Sin. (Chin. Ed.)* **77** 305 (in Chinese) [李东祥, 高媛媛, 张晓芳, 夏海兵 2019 化学学报 **77** 305]
- [88] LaMer V K, Dinegar R H 1950 *J. Am. Chem. Soc.* **72** 4847
- [89] Chen Y, Chen J, Wu W 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 26069
- [90] Banfield J, Welch S, Zhang H, Ebert T, Penn R 2000 *Science* **289** 751
- [91] Liao H, Zheng H 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 5038
- [92] Jungjohann K L, Bliznakov S, Sutter P W, Stach E A, Sutter E A 2013 *Nano Lett.* **13** 2964
- [93] Wu J, Gao W, Wen J, Miller D J, Lu P, Zuo J, Yang H 2015 *Nano Lett.* **15** 2711
- [94] Chen F, Chen J, Lin Y, Kuo M, Hsu Y, Wu W 2019 *Nanoscale* **11** 10486
- [95] Su T, Wang Z L, Wang Z 2019 *Small* **15** 1900050
- [96] Vailonis K M, Gnanasekaran K, Powers X B, Gianneschi N C, Jenkins D M 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 10177
- [97] Hauwiler M R, Zhang X, Liang W, Chiu C, Zhang Q, Zheng W, Ophus C, Chan E M, Czarnik C, Pan M, Ross F M, Wu W, Chu Y, Asta M, Voorhees P W, Alivisatos A P, Zheng H 2018 *Nano Lett.* **18** 6427
- [98] Yang J, Zeng Z, Kang J, Betzler S, Czarnik C, Zhang X, Ophus C, Yu C, Bustillo K, Pan M, Qiu J, Wang L, Zheng H 2019 *Nat. Mater.* **18** 970
- [99] Zheng W, Hauwiler M R, Liang W, Ophus C, Ercius P, Chan E M, Chu Y, Asta M, Du X, Alivisatos A P, Zheng H 2019 *Nano Res.* **12** 2889
- [100] Parent L R, Robinson D B, Woehl T J, Ristenpart W D, Evans J E, Browning N D, Arslan I 2012 *ACS Nano* **6** 3589
- [101] Verch A, Pfaff M, de Jonge N 2015 *Langmuir* **31** 6956
- [102] Chen X, Li C, Ke K 2017 *Sci. Bull.* **62** 2886 (in Chinese) [陈新, 李唱, 柯凯 2017 科学通报 **62** 2886]

REVIEW

In-situ* liquid phase transmission electron microscope and its application in nanoparticle characterization

Liu Xuan-Xuan¹⁾²⁾³⁾ Guo Hong-Xuan¹⁾²⁾³⁾† Xu Tao¹⁾²⁾³⁾
Yin Kui-Bo¹⁾²⁾³⁾ Sun Li-Tao¹⁾²⁾³⁾‡

1) (*Key Lab of MEMS of Ministry of Education, School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China*)

2) (*FEI Nano-Pico Center, Southeast University, Nanjing 210096, China*)

3) (*School of Microelectronics, Southeast University, Wuxi 214000, China*)

(Received 11 November 2020; revised manuscript received 9 December 2020)

Abstract

Based on the improvement of transmission electron microscope (TEM), nano fabrication, and film deposition, and with the development of the *in-situ* liquid TEM and nano characterization platform, various relevant nano researches have been carried in different fields. In this article, the principle, basic design requirements, development and typical preparation technologies of the liquid cell are briefly introduced. Subsequently, the state-of-the-art applications of liquid cell transmission electron microscope in the nucleation and growth of nanoparticles are reviewed. Finally, the opportunities and challenges faced by the frontier development of this technology are also discussed. This article provides constructive discussion about and support for advanced nano characterization technology and precise manipulation of atomic structures.

Keywords: *in situ* liquid transmission electron microscope, nano characterization, *in situ* liquid cell

PACS: 67.80.bf, 81.07.-b, 68.37.Lp, 64.70.Nd

DOI: [10.7498/aps.70.20201899](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201899)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874105) and the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 11525415).

† Corresponding author. E-mail: ghx@seu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: slt@seu.edu.cn