

附件 3：电子教材

纳米晶体生长及形貌演变过程的微观观测 虚拟仿真实验

电子教材

通过改革开放 40 多年的发展，我国已经成为具有重要影响力的科技大国，科技创新对经济社会发展的支撑和引领作用日益增强。高温超导、中微子物理、纳米科技等一系列技术成果，已经为我国成为有世界影响力的大国奠定了重要基础。

纳米科技作为现代科技发展的重要支撑，已经有了长足的发展。如半导体芯片制程工艺已经到了 10nm 以内的级别，对光刻技术和纳米工艺有极高的要求；如利用其大的比表面积应用的超微传感器、催化剂，对其合成工艺的控制要求严格。纳米科学是一门综合性的学科，涉及到物理、化学、材料、地质、珠宝等专业。对应用的纳米材料来说，其材料的物理化学性质，与物质结构、形貌、尺度相关性极大。在尺度达到纳米级别时，会产生新的体积效应、表面效应、量子尺寸效应、量子隧道效应、介电限域效应等。比如获得 2010 年诺贝尔物理学奖的石墨烯材料，即将块体的石墨剥离到单层 0.33nm 时，出现了极佳的韧性、热传导、极高的载流子迁移率等，而不同的层数，又会有不同的性质。因此，对于纳米材料来说，如何表征其形貌特征、晶体结构、结晶状态是其研究的基础。要想直观观测其状态及深入理解其机理，则需要相关大型仪器的构建。

大型科研仪器（扫描电子显微镜）价格昂贵，占地大，维护成本高，同时实验所选用的石墨晶体是在高温和易燃气体环境下生长的，现实实验危险性极高。且扫描电子显微镜由于操作流程复杂，不能对普通本科生开放使用。大型科研仪器在本科生教育教学中发挥的作用有待进一步探索。

本实验以扫描电子显微镜为载体，构建了纳米晶体生长及形貌演变过程的微观观测系列虚拟仿真实验，通过微观晶体生长的虚拟现实技术，将纳米晶体的成核、生长和大型科研仪器扫描电子显微镜有机的结合起来，呈现出一个直观立体的纳米晶体生长图像，以引导学生理解微观晶体生长的理论基础，培养学生的科学研究思维，锻炼学生操作大型仪器的能力。本实验即可以作为大型仪器扫描电子显微镜的上机培训实验，又可以作为晶体生长的教学课程，同时，该实验也是最新的科学研究成果转化而来，实用性强。

【实验目的】

1. 观察纳米晶体生长及形貌演变过程，掌握晶体的成核、生长过程原理；
2. 了解电子显微镜的工作原理，掌握扫描电子显微镜操作流程，掌握测量晶体大小、尺寸分布的实验方法。

【实验原理】

1. 电子显微镜工作原理

德国理论光学家 E Abbe 于 1918 年从理论上揭示了光学显微镜无论怎样完善也无法看到比光波波长更小的物体，光的衍射效应对分辨率具有量的限制性，可以用公式表示：

$$\delta = h\lambda / N \sin \alpha \quad (1).$$

式中， δ 为恰能分辨两个物点的距离，代入实际数值，可以得到其极限分辨率约是 200nm，而决定性的因素是波长。1924 年，法国科学家 De Broglie 证明了任何粒子在高速运动中都会发射一定波长的电磁辐射，有方程 $\lambda = 1.225/\sqrt{V}$ ，由该式可知，电子的波长是由加速电压 V 决定的，因此，我们增大加速电压，即可得到更小波长的电子。到了 1926 年，德国科学家 Garbor 和 Busch 发现用铁壳封闭的铜线圈对电子流能折射聚焦，即可以作为电子束的透镜。1952 年，英国工程师 Charles Oatley 发明了用于组织形貌分析的扫描电子显微镜 (SEM)。目前，电镜已经广泛的应用在物理学、化学、材料学、生命科学、地质学、半导体工业、陶瓷工业等方面了。SEM 的光学系统构造如图 1 所示。具有高能量的入射电子束与固体样品的原子核及核外电子发生作用后，可产生多种物理信号。其作用信号图和成像分辨率如图 2 和表 1 所示。

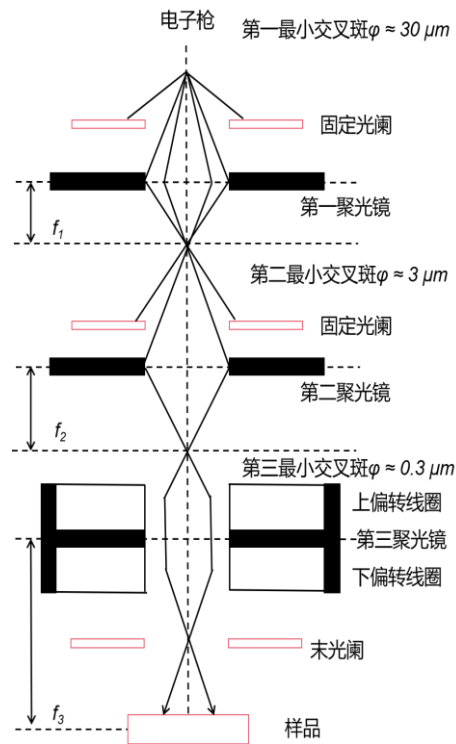


图 1 扫描电镜成像系统

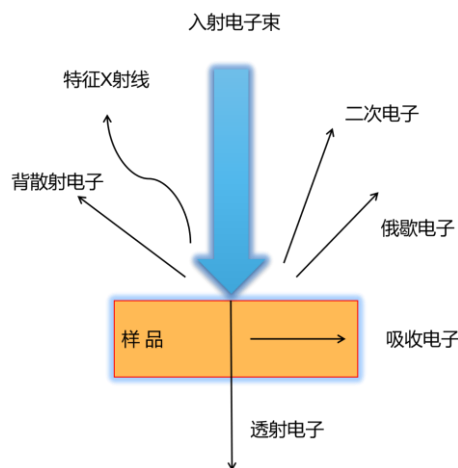


图 2 电子束和固体样品表面作用时的物理现象

信号	二次电子	背散射电子	吸收电子	特征X射线	俄歇电子
分辨率(nm)	5 - 10	50-200	100-1000	100-1000	5 - 10

表 1 各种信号成像分辨率 (单位: nm)

2. 微观晶体的生长原理

晶体生长过程中，自发产生晶核的过程称为均匀成核；从外界某些不均匀处产生晶核的过程称为非均匀成核。均匀成核是指在一理想体系中各处有相同的成核概率。据热力学计算，胚芽长到半径 r 大于晶核的临界尺寸 r_0 时，设晶核的产生使得自由能降低 ΔG_v ，两相界面表面能使得自由能增加 ΔG_s ，则体系的总自由能变化为：

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s \quad (2)$$

假设晶核为球形，半径为 r ，则上述表达式可以表示为

$$\Delta G = -(4/3)\pi r^3 \Delta G_{v0} + 4\pi r^2 \Delta G_{s0} \quad (3)$$

ΔG_{v0} 为单位体积新相形成时自由能的下降， ΔG_{s0} 为单位面积的新旧界面自由能的增加，则 r 和 ΔG 的关系图由图 3 所示：

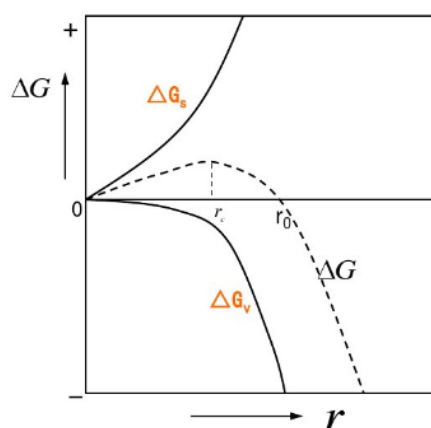


图 3 自由能的变化和晶核大小的关系变化

粒径 r_c 为晶核的临界尺寸，可以看出，当 $r < r_c$ 时， ΔG 随 r 增大而增大，晶核即便生成也容易消失；当 $r_c < r < r_0$ 时， $\Delta G > 0$ ，晶核生成，但难以继续生长；当 $r = r_0$ 时， $\Delta G = 0$ ，晶核生长是随机的；当 $r > r_0$ 时， $\Delta G < 0$ ，晶核长大。

晶体成核时，由于晶面能量对整个表面能量影响不大，所以它趋于球状。当晶核逐渐长大，各个晶面按自己特定的生长速率向外推移生长时，球面就变成了凸多面体。若晶体再长大，许多能量高的晶面被淘汰，只有少数单位表面能小的晶面显露在外面，使晶体的表面能处于最小值。图 4 为不同晶面生长的示意图。

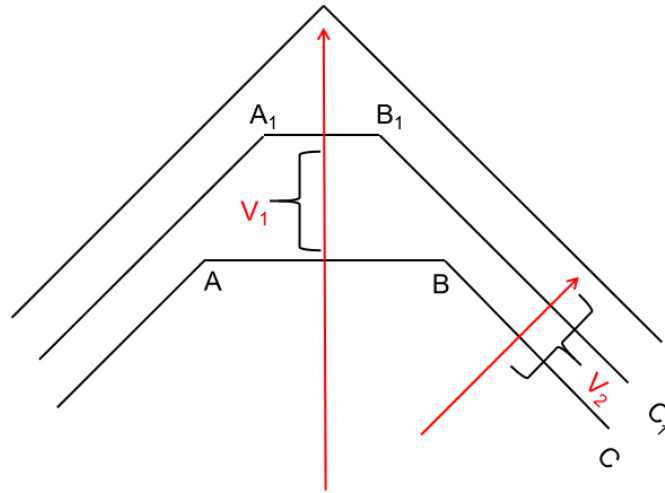


图 4 不同晶面生长的示意图

【实验内容】

1. 了解电子显微镜的工作原理，熟悉扫描电子显微镜操作流程

本虚拟仿真实验实现了对真实扫描电子显微镜的高度仿真，尽可能的还原了仪器、核心功能、实验原理的仿真。具体实验分为教学版和考核版。在教学版模块，学生通过网上在线资源的学习，熟悉扫描电子显微镜的工作原理，通过教学版的学习，熟悉仪器旋钮功能，掌握电子显微镜的正规操作流程。以下几个例子截取了实验操作过程中仿真的情形。



图 5 真实扫描电镜仪器和对应仿真模型

如图 5 所示，从仪器上来说，本实验仿真的模型扫描电子显微镜模块是基本还原其造的。包含了扫描电子显微镜的主体仿真如电子枪、观察室、样品室以及操作面板和电脑。



图6 真实扫描电镜操作盘和对应仿真模型

如图6所示，本实验仿真出了扫描电子显微镜的核心操作面板，每个旋钮都有对应的功能，如Magnification 放大-缩小旋钮，Coarse 粗调旋钮，Fine 精调旋钮，平移旋钮等。

2. 观察纳米晶体生长及形貌演变过程，掌握晶体的成核、生长过程原理，掌握测量晶体大小、尺寸分布的实验方法。

结合教学版操作指导，按照仪器使用操作要点和实验条件的设置要求，观察纳米晶体生长及形貌演变过程，在规定时间点测量晶体大小、尺寸分布，获得晶体生长与时间的对应关系。如图7为仿真图片，仿真程序真实反映了实际晶体生长过程及晶粒分布特征。由于考核版中，仿真仪器操作的要点及操作流程将不再提示，在学习过程中要牢记仪器的操作使用顺序，掌握仿真图片扫描、存储、处理的关键要点。

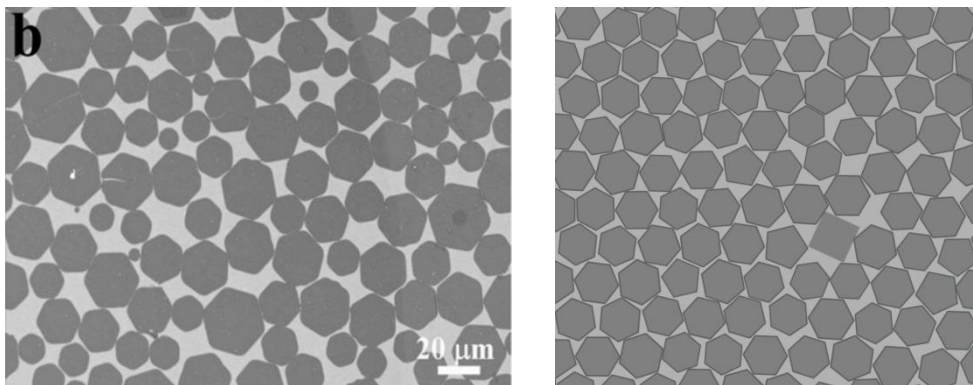


图7 真实扫描图片和对应仿真图片

如图7所示，左图为真实扫描图片，右图为仿真图片。我们捕捉了其随机取向，大小波动，局部不规则的特点进行了随机的虚拟仿真，保持了整体的生长规律。

3. 考核版虚拟仿真实验操作，实现仪器操作和仿真实验数据处理。

考核版是虚拟仿真实验教学版的重现，用于考核教学版学习效果。在考核版中，相应仪器操作的提示将不再出现，要求相应提高。要在三个不同的温度下分别获得晶体生长的实验数据，通过处理数据，得到实验数据曲线，获得晶体生长与外界实验条件的关系。如图8所示为实验中获得的晶体生长与时间的关系曲线。

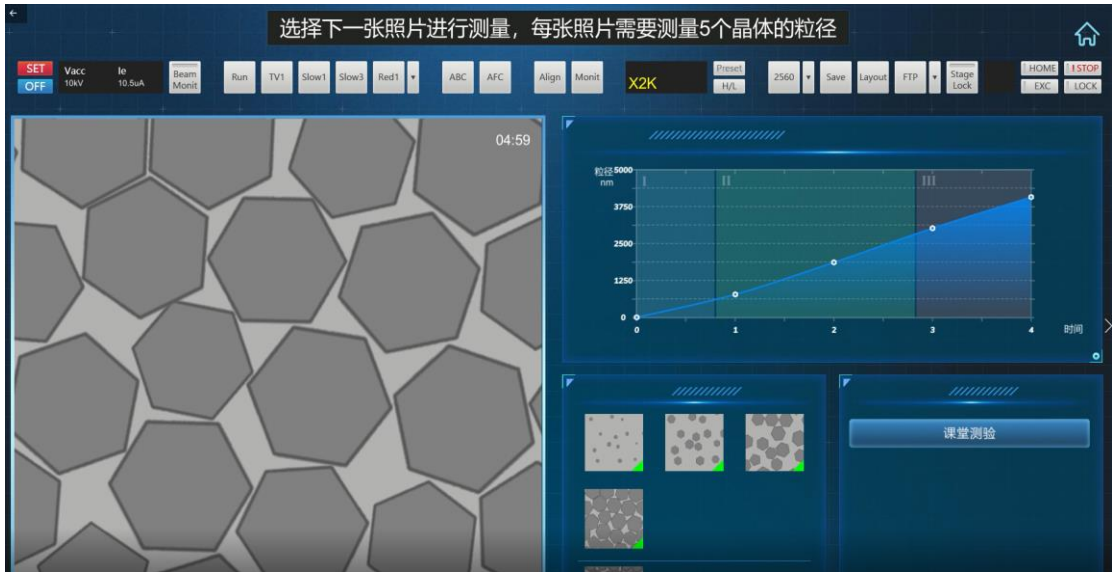


图8 晶体生长与时间曲线

【实验步骤】

为提高教学效果，本虚拟仿真实验采用教学版和考核版两个模块进行，两个模块的基本操作及流程相同，只是在考核版中去掉了操作提示，用于考查仪器的使用操作的掌握程度。具体实验操作分以下12个互动性步骤：

步骤一、启动电镜操作程序。

点击显示器

点击显示器界面的程序快捷图标

步骤二、加载样品。

点击 AIR 键，使过渡交换室中充满高纯惰性气体

将样品放置到交换室

按 EVAC，抽出气体，使过渡交换室接近真空状态

按 OPEN，打开过渡交换室和内室之间的门

插入样品杆，将样品台送入内室

按 **CLOSE**，关闭过渡交换室和内室之间的门
步骤三、电镜工作参数设定。

点击 **HOME** 按钮，使样品台处于中间位置

点击左上角高压显示窗口，设置 **Size** 为 **5inches Standard**

缓慢提高调节电压至 **10kV**，每次增加不要超过 **2kV**，保护灯丝

点击 **CLOSE** 关闭设置窗口，点击 **ON** 键，开启电子枪

步骤四、调节电子光学系统操作

点击 **H/L**，由低分辨模式切换到高分辨模式

点击工具栏 **ABC** 键，自动调节亮度与对比度

步骤五、在条件一下观察晶体生长

点击“通入碳源气体”，然后选择 **950°C** 温度，最后点击“加热”按钮，观察晶体生长。晶体颗粒的生长过程乃是根据条件设定随机形成，每次观察影像均不相同。

调节电子光学系统，并在每分钟 **0** 秒准时点击 **Slow** 按钮进行扫描拍照

步骤六、停止加热，并在层生长完成后进行扫描拍照

点击“停止加热”

调节电子光学系统，并在层生长完成后点击 **Slow** 按钮进行扫描拍照点

击 **Save** 按钮保存照片

步骤七、测量晶体粒径

依次选择扫描获取的图片

点击“测量”按钮

先后点击需要测量的距离，即晶粒的粒径

输入测得数据

选择下一个晶体进行测量，每张照片需要测量 **5** 个晶体的粒径

步骤八、在条件二下观察晶体生长、扫描拍照、测量晶体粒径

点击“通入碳源气体”，然后选择 **1000°C** 温度，最后重复步骤五至步骤七

步骤九、在条件三下观察晶体生长、扫描拍照、测量晶体粒径

点击“通入碳源气体”，然后选择 **1050°C** 温度，最后重复步骤五至步骤七

步骤十、数据处理

根据扫描时间和测得粒径数据，生成相应的图表

步骤十一、课堂测验

采用题库，随机抽取实验相关试题进行测试

步骤十二、提交实验报告

根据交互操作正确性、数据处理正确性、数据提交完整度以及课后测试结果，后台自动生成实验报告。

【实验结果与结论】

在进入实验操作环节，不同的实验条件和操作会产生不同的实验结果与结论。如我们在调焦操作下，如果调焦效果没有调整到最佳，则会出现模糊的结果，如图9左图所示。而当调焦达到最佳效果时，可以得到清晰的图像，如图9右图所示。因此，如果没有进行正确的操作，是无法进行粒径测量和生长观测的，这也是实验中核心交互的环节。

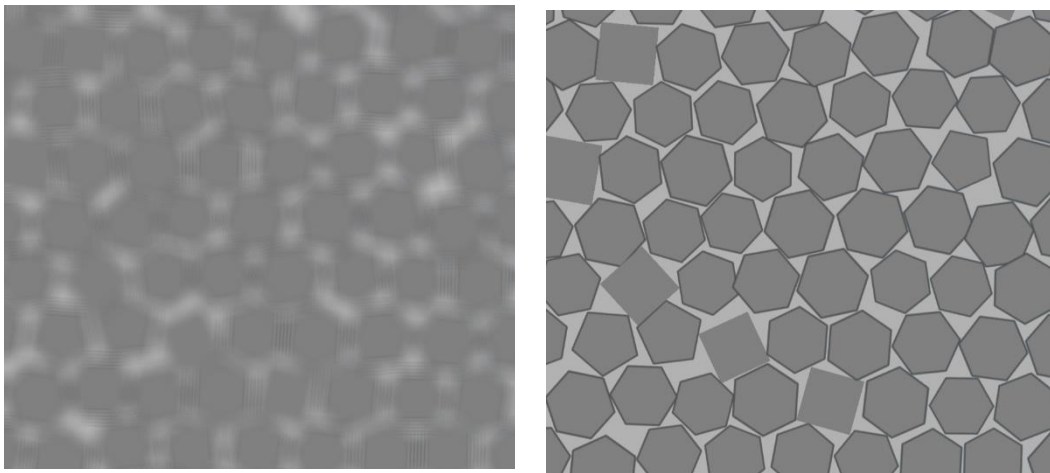


图9 不同调焦操作下得到的不同扫描结果

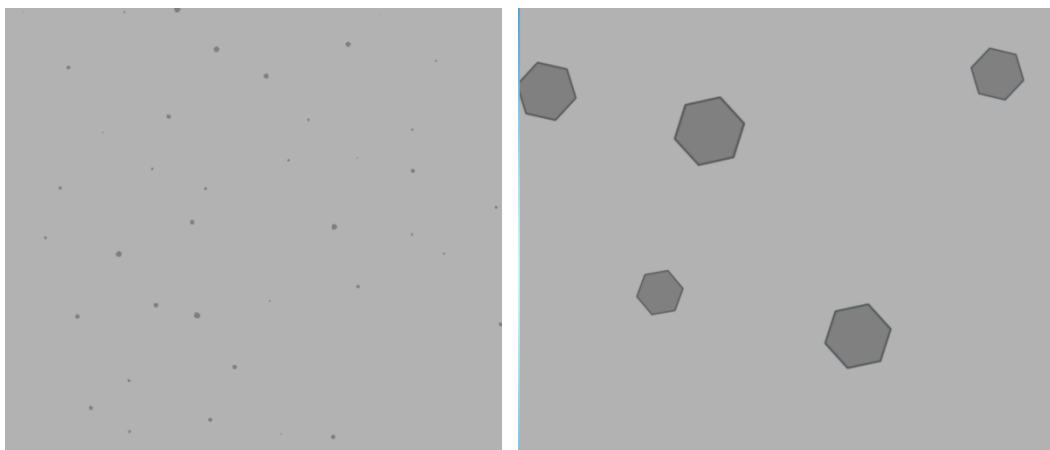


图 10 不同调焦操作下得到的不同扫描结果

在不同尺度下进行扫描同一个区域，得到的结果也是不一样的，如图 10 是同样的样品在不同尺度下扫描的图片，显然放大的图形测量粒径也会误差较小。

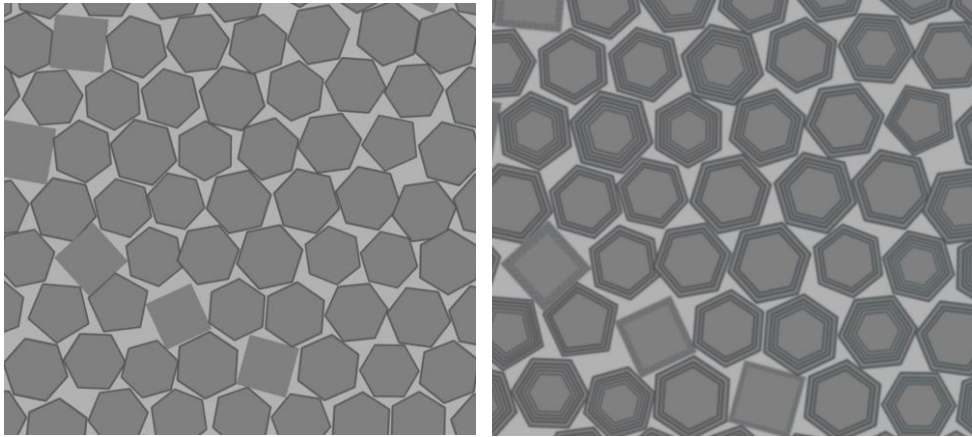


图 11 不同生长条件下得到的不同扫描结果

在不同生长条件下晶体的生长过程也是不一样的。如图 11 所示，在加入控制碳源气体的步骤后，晶体表面会有二维层生长的过程。

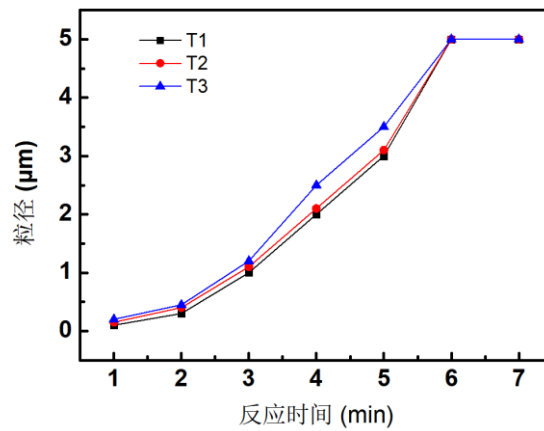


图 12 不同反应温度下生长速率统计图

设定不同的反应温度，当改变温度时，通过扫描图片我们可以确定其粒径分布，从而计算出其生长速率也是不一样的，如图 12 所示，在不同的温度下 T1, T2 T3 下，对应的粒径分布和生长速率均不同。

【思考题】

1. 扫描电子显微镜的工作原理是什么？
2. 虚拟仿真图片扫描过程中，为何强调扫描时间点的准确性，不同时间的

扫描结果对晶体生长曲线有何影响？

3. 虚拟仿真实验中，晶体颗粒的随机生长是如何还原实际晶体的真实生长的？