

纳米粉体高分辨成像的荷电效应与应对策略

孙千¹, 高尚^{2a}, 黄梦诗^{2a}, 马清^{2b}, 关康¹, 彭诚¹

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640;

2. 哈尔滨工业大学(深圳) a. 材料科学与工程学院; b. 实验与创新实践教育中心, 广东 深圳 518055)

摘要: 为应对纳米粉体在扫描电镜成像中出现的荷电效应,分析荷电效应的形成机理;推导样品与入射电子束响应之间的关系式,揭示样品表面累积的有效电荷密度与电流、每帧扫描时间、放大倍率和电子总产额的关系;在荷电场达到近似于稳态后,建立表面累积电势与束流、放大倍数、电阻率以及电子总产额的关系表达式;分析缓解或消除荷电效应的各种措施的利弊,揭示当代场发射扫描电镜的低电压和高分辨的成像能力,探索场发射扫描电镜的较佳成像策略。结果表明:根据关系表达式可以指导电镜参数设置或者探测器的选择,以克服荷电现象;对纳米粉体表面镀导电膜虽然可以消除荷电效应,但会影响观察纳米粉体的真实形貌;现代场发射扫描电镜能够实现低电压、高分辨成像,可以克服镀膜对粉体形貌造成的影响。

关键词: 纳米粉体; 扫描电镜; 高分辨成像; 荷电效应; 低电压

中图分类号: TG115.21+5.3; TQ577.7+7

文献标志码: A

Charge effect of high resolution imaging of nano-powders and its countermeasures

SUN Qian¹, GAO Shang^{2a}, HUANG Mengshi^{2a}, MA Qing^{2b}, GUAN Kang¹, PENG Cheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2a. School of Materials Science and Technology; 2b. Education Center of Experiments and Innovations, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: In order to cope with the charge effect of nano-powders in scanning electron microscopy, the mechanism of charge effect was analyzed. The relationship between the sample and the incident electron beam response was derived to reveal the relationship between the accumulated effective charge density on the sample surface and the current, scanning time per frame, magnification and total electron production. After the charge field reached a steady state, the expression of the relationship between the accumulated surface potential and beam current, amplification, resistivity and total electron production was established. The advantages and disadvantages of various measures to alleviate or eliminate the charge effect were analyzed, the low voltage and high resolution imaging ability of modern field emission scanning electron microscopy was revealed and the optimal imaging strategy of field emission scanning electron microscopy was explored. The results show that the relationship expression can be used to guide the electron microscope parameter setting or detector selection to overcome the charge phenomenon. Plating conductive film on the surface of nano-powder can eliminate the charge effect, but it will affect the observation of the real morphology of nano-powder. Modern field emission scanning electron microscopy can realize low voltage and high resolution imaging, which can overcome the influence of coating on the morphology of powder.

Keywords: nano-powders; scanning electron microscopy; high resolution imaging; charge effect; low voltage

纳米材料是指三维尺寸中至少有一维尺寸为1~100 nm的材料,包含了颗粒、纤维、薄膜等形态。纳米材料显示出常规材料所不具备的特殊性质,在使用时可取得超常的效果。纳米粉体通常以颗粒的

收稿日期: 2021-06-16, 修回日期: 2021-12-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 51702100; 教育部产学研合作协同育人项目, 编号: 201802284007。

第一作者简介: 孙千(1987—), 男, 实验师, 硕士, 研究方向为陶瓷材料和材料表征。E-mail: mssqian@scut.edu.cn。

通信作者简介: 高尚(1980—), 男, 高级实验师, 硕士, 研究方向为材料表征。E-mail: gaoshang@hit.edu.cn。

形式存在,可分为金属、高分子和陶瓷纳米粉体^[1]。纳米粉体在塑料、橡胶、涂料、造纸、药物、油墨、磨料、传统建筑陶瓷和高性能陶瓷等领域有着极为广泛的应用。纳米 Al_2O_3 、 SiO_2 加入到普通橡胶中可以提高橡胶的弹性、耐磨性和介电特性,添加到塑料中可提高塑料的强度、韧性、致密性和防水性。纳米 SiO_2 可提高内、外墙乳胶漆的抗沾污性和耐老化性,纳米 CaCO_3 、 ZnO 可改善聚氨酯涂料的硬度和机械性能^[2]。纳米 Al_2O_3 、 ZrO_2 粉末烧结成的各种高性能陶瓷可降低烧成温度、减少能耗,且力学及热学性能都得到极大改善^[3]。ZSM-5 沸石分子筛已大量应用于吸附、催化和废液处理领域^[4]。纤维增强 SiO_2 - Al_2O_3 气凝胶复合材料在航天飞行器、导弹防护系统及热电池隔热套上有着重要的应用价值^[5]。

纳米粉体在上述应用领域发挥重要作用,在很大程度上依赖于其形貌、粒径(或孔径)及其分布,因此,对纳米粉体进行准确表征十分关键。在常用的测试方法中,激光粒度仪的反演算法有时难以让人满意^[6]; BET 氮吸附法缺乏显微形貌信息;因为纳米颗粒不容易分散,透射电镜获取的又是二维投影图像,观察时需尽量避开堆叠区域,导致视场狭小并缺乏统计性,所以在形貌和尺寸分布的判断上仍需谨慎^[7]。

扫描电子显微镜(SEM)发明于1937年,并于1965年被广泛使用^[8]。随后推出的场发射扫描电镜兼顾了高分辨、大视野和高景深的特点,在纳米粉体的表征上有重要的应用价值,但是,通常电镜的加速电压 $\geq 5\text{ kV}$,入射电子束会在绝缘样品表面产生过多的电子或空穴,形成不稳定电场,在显微图像上显示为明暗相间的条纹或畸曲的图像,这些伪影不仅降低图像分辨率,而且严重影响了对样品的形貌、成分和结构信息的获取。伪影起先被研究纤维和织物的显微学家观察到,通常被称为荷电效应或充电效应,该效应在图像中出现的现象称为荷电现象^[9]。在通常的设置条件下,荷电效应会导致纳米粉体的图像出现畸变,为减轻荷电效应而采取的镀膜方法也难免会遮盖粉体本身的形貌。

为了在不镀膜的情况下反映出颗粒高分辨率的真实形貌,场发射扫描电镜需要采用低电压和合适的参数。本文中首先研究纳米粉体高分辨成像荷电效应的形成机理,然后从电荷密度和电势的角度出发,确立样品对入射电子束响应的定性关系式,寻求更多的荷电效应应对策略,尝试揭示镀膜对粉体表面的遮盖;为了避免镀膜的限制,最后探讨现代场发射扫描电镜在不镀膜时对纳米粉体实现低电压、高分辨成像的策略。

1 高分辨成像的荷电效应

1.1 荷电效应的危害

一般来说,堆积的纳米粉体属于导电性较差的样品。常见的陶瓷材料在室温时的电阻率如表1所示^[10]。

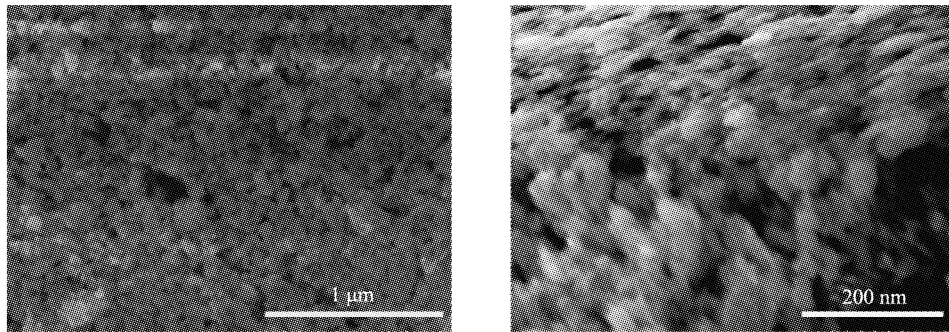
表1 陶瓷材料在室温时的电阻率

Tab. 1 Resistivity of ceramic materials at room temperature							$\Omega \cdot \text{cm}$
Al_2O_3	熔融 SiO_2	混凝土(干)	金刚石	钙钠玻璃	瓷器	硼硅酸盐玻璃	ZrO_2
$>10^{13}$	$>10^{18}$	$>10^9$	$10^{14} \sim 10^{16}$	$10^{10} \sim 10^{11}$	$10^{10} \sim 10^{12}$	$>10^{13}$	$>10^{13}$

在常规检测条件下,扫描电镜的入射电子会在这些绝缘体表面产生过多的电子或空穴,形成的电场导致图像出现畸变。以日立 SU8220 型扫描电镜的物镜内探测器为例,加速电压设为 5 kV ,未镀膜纳米陶瓷粉体的畸变图像如图1所示。在图1(a)中,纳米粉体表面的电场影响了信号电子的产额和轨迹,导致出现明暗相间的条纹;在图1(b)中,荷电导致纳米粉体漂移或者入射电子束偏转,图像出现了漂移。显然,荷电效应造成的假象导致无法实现对纳米粉体的高分辨成像,阻碍了对纳米粉体形貌、粒径(或孔径)及其分布进行精确地观察和测量。

1.2 荷电效应的形成机理

为了缓解或消除荷电效应,需要深刻理解其形成机理。因为荷电效应与绝缘样品上积累的过量电荷或空穴有关,所以可以从基尔霍夫电流定律入手来解释荷电效应,同时,也可以通过信号电子产额来解释加速电压对荷电的影响,即通过调节加速电压使得二次电子和背散射电子的总产额接近于1,寻找



(a) 阴暗相间条纹

(b) 图像漂移

图1 未镀膜纳米陶瓷粉体的畸变图像

Fig. 1 Distorted images of uncoated ceramic nano-powders

平衡电压 E_2 来避免荷电效应^[11-12]。通常,在加速电压较高时,总产额小于1;随着加速电压的降低,总产额随之增加;在加速电压为 E_2 时,总产额变为1, E_2 一般为2~5 kV。当加速电压低于5 kV时,被称为低加速电压(低电压)。平衡电压 E_2 值随样品的材料、形貌和倾斜角度等参数而变化,而且绝大多数绝缘样品表面存在脆弱的电荷平衡^[13]。在常规的实际电镜操作中,为消除荷电效应,需要极大的耐心寻找 E_2 值来维持电荷平衡,且不同电压来回切换需要重新合轴和消像散,导致测试效率不高,因此,单纯通过寻找平衡电压来消除荷电效应的方法存在诸多限制。

为了更好地理解荷电效应,可以从电荷的输入和耗散的角度进行考虑,获取描述样品对入射电子束响应的定性关系式,以便从原理上找到更多应对荷电效应的策略。在扫描电镜中,假设样品为均匀铺设的多层纳米粉体,且忽略颗粒形状和起伏对荷电效应的影响;假设入射电子束以光栅扫描的方式在样品表面扫描,完成一帧的扫描时间为 t_f , 单位为 s; 并进一步假设使用快速扫描、TV 扫描模式观察,或者使用积分方式采集图像;假设显示器上像的边长为10 cm,面积则为0.01 m²;假设放大倍率为 M ,那么样品空间扫描区域的大小为 $0.01/M^2$, 单位为 m²。先考虑电子束注入的密度,再考虑电子束在样品内的耗散。在整个扫描区域上,每帧的电子束注入的电荷密度为

$$\sigma = 100It_f M^2, \quad (1)$$

式中: σ 为电荷密度, A·s·m⁻²; I 为电流, A。

当入射电子束与样品相互作用时,设二次电子(SE)和背散射电子(BSE)的产额总和为 δ 。因为一部分电子因二次电子和背散射电子发射而逃逸,所以在样品表面留下的有效电荷密度 σ_i 为

$$\sigma_i = 100It_f M^2 (1 - \delta)。 \quad (2)$$

表面有效电荷密度随时间变化的曲线如图2所示。如果不考虑每一帧注入后电荷的积累和耗散,在每一帧电子束注入完成后,扫描区域会留下密度为 σ_i 的电荷,帧与帧之间输入的电荷密度在时间上以 t_f 分隔,如图2(a)所示。在实际情况下,注入后的电荷会在样品内部进行或快或慢的扩散,电荷充分扩散后表面则无电场,而电荷未充分扩散则会在表面形成电场且在后续帧的注入后累积。当考虑电荷的扩散时,在电子束注入样品后,可以将样品简单地视作电容,充放电过程以电容先充电然后再放电进行处理。仅考虑一帧电荷注入时,经过时间 t 后,通过样品的电荷传导可采用指数衰减形式来描述,电荷密度随时间衰减的函数表达^[9]为

$$\sigma(t) = \sigma_i \exp(-t/\rho\epsilon), \quad (3)$$

式中: t 为时间, s; ρ 表示样品的电阻率, $\Omega \cdot m$; ϵ 表示样品的介电常数, 单位为 F/m。 ρ 和 ϵ 都是由样品本身性质所决定的常数。在图2(b)中,当完成一帧电荷的注入后,电荷密度 σ_i 随着时间的变化遵循指数衰减,衰减的快慢取决于 ρ 和 ϵ 。

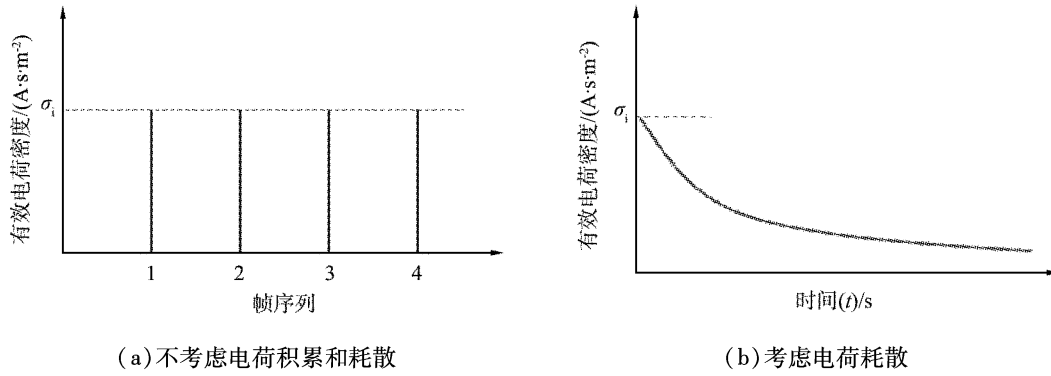


图2 表面有效电荷密度随时间变化的曲线
Fig. 2 Curve of surface effective charge density changing with time

考虑到电荷的积累和耗散,实际的电荷密度随时间衰减变化的曲线如图3所示。由图3(a)可见,对于导体, $\rho\varepsilon$ 远小于 t_F ,意味着样品表面的初始电荷 σ_i 很快就被导走。入射电子束产生的有效电荷密度仅停留极短的时间就会降至0,多帧叠加的图像不会出现电荷的累积。由图3(b)可见,对于非导电样品, $\rho\varepsilon$ 接近甚至大于 t_F ,而对于绝缘性较好的陶瓷纳米粉末, $\rho\varepsilon$ 则远大于 t_F ;完成每一帧扫描后有效电荷密度都会随时间衰减,但是衰减得很慢;考虑到多帧叠加,下一帧扫描又会增加电荷密度并继续衰减,直至达到最大电荷密度,这个电荷密度的积累过程可以表述^[9]为

$$\sigma(t) \approx \sigma_i \exp\left(-\frac{t}{\rho\varepsilon}\right) + \frac{\sigma_i \rho\varepsilon}{t_F} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\rho\varepsilon}\right)\right]。 \quad (4)$$

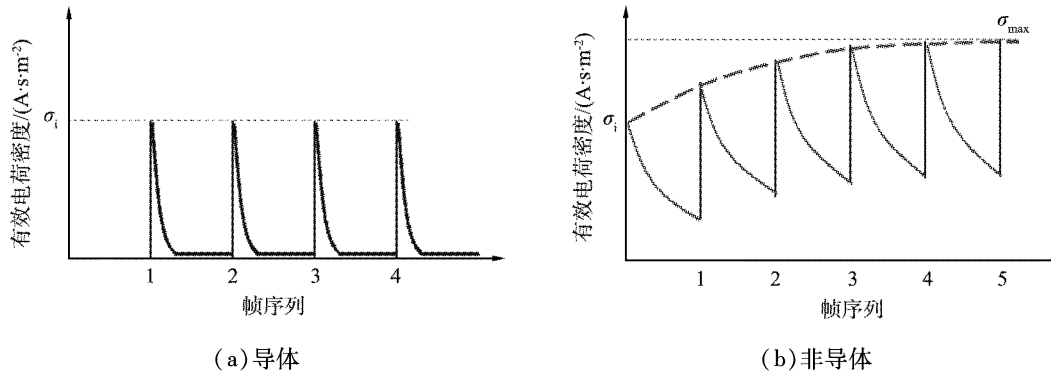


图3 有效电荷密度随时间衰减变化的曲线
Fig. 3 Curve of effective charge density decay with time

随着帧数和时间的累积,表面处电荷密度的极大值也大致呈指数增长,当 $\exp(-t/\rho\varepsilon)$ 趋近于0时,达到近似于稳态的最大值 $\sigma_{\max}$,其数学表达式为

$$\sigma_{\max} = \frac{\sigma_i \rho\varepsilon}{t_F}, \quad (5)$$

即

$$\sigma_{\max} = 100IM^2(1-\delta)\rho\varepsilon。 \quad (6)$$

在表面电荷密度达到最大后,可以认为在样品表面处形成了一个比较稳定的静电势,且电场线方向平行于入射束方向,该势场的最大值可以由麦克斯韦方程中的高斯方程求解,

$$V_{\max} \propto \frac{\sigma_{\max}}{2\varepsilon}, \quad (7)$$

即

$$V_{\max} \propto IM^2(1-\delta)\rho。 \quad (8)$$

以上推导做了较多简化处理,实际的荷电情况非常复杂,公式(8)难以定量应用于实际情形,但是它说明了荷电的静电势的来源,以及该势场对各参数的依赖程度。而且对于绝缘样品而言,该势场比较可观,样品表面存在的电势会改变信号电子的方向和大小,尤其是对于能量较低的二次电子,当电势较大时甚至可以显著改变电子束的入射方向和能量。文献[9]中通过简单计算,在有些条件设定下,绝缘体的静电势可以达到5 kV 甚至更大,有时该势场甚至接近入射电子束能量^[14]。

这些被样品表面静电势偏转的信号电子,不妨称为“荷电”电子,探测器接收到大量的“荷电”电子,就能观察到荷电效应。根据带电区域的静电场势大小,负电场反射的“荷电”电子能量可从几电子伏特达到接近入射电子束的能量^[14]。显然,当“荷电”电子的能量越小、累积的电势越大时,“荷电”电子受到的影响越为显著,甚至入射电子束也会被强势场所偏转,导致前述图像的异常,严重时甚至能完全掩盖显微图像细节。另一方面,除了产生负电场,有些情况下样品表面也会存在正电场,但因为入射电子注入负电荷,该电势通常局限在几电子伏特,所以较少考虑。

2 荷电效应的应对策略

2.1 荷电效应的缓解或消除方案

在详细讨论荷电效应形成机理后,根据式(2)、(8)以及“荷电”电子能量大小,很容易寻找到缓解或解决荷电积累的方法;然后再由信号和探测器的特性出发,根据原理找到更多缓解或消除荷电的策略。

2.1.1 从电镜参数设置的角度

1)降低入射电子束束流(即减小 I)。入射电子束引起的静电势 V 会呈线性减小。但是减小束流会导致图像信噪比的下降。

2)中低倍数下成像(即减小 M)。入射电子束引起的静电势 V 会以平方比例减小,但是减小放大倍数会阻碍观察纳米颗粒的细节。

3)快速采集图像(即减小 t_F)。缩短扫描时间时,入射电子束引起的有效电荷密度 σ_i 会呈线性减小。本文中的推导基于光栅扫描,而光栅扫描的方式容易带来电荷的积累。如果改变扫描策略,如使用积分扫描、平均扫描、隔行扫描及随机扫描方式都可以减小电荷的积累。

4)低电压成像(即增大 δ ,使 $1-\delta=0$)。若 $1-\delta=0$,此时入射电子束引起的静电势 V 几乎不存在,是解决荷电效应最理想的方法,也就是前述寻找 E_2 电压的方法。

5)采用利于电荷扩散的方式,即从广义上减小电阻率 ρ ,有以下几种考量。

首先,镀贵金属膜,其实质是屏蔽样品内部的荷电场,但是可近似认为是增加了样品表面的导电通路,减小了整个作用区的电阻。

其次,对于平铺于导电基体上的纳米级颗粒,采用高加速电压条件;荷电影响的本质是未充分扩散的电子引起的静电势对信号电子的干扰,若入射电子束能穿透绝缘材料并通过导体扩散,那么静电势 V 也将减小或不存在,该方法适用厚度较薄的区域,因此,将不导电的纳米陶瓷颗粒均匀分散在导电基体(如硅片)上,并且控制层数,使粉末达到单层或者少层也较易消除荷电效应。

再次,采用低真空的模式,既然通过样品本身难以有效地将电荷迁移,那么可以借助电离的气体分子带走表面多余的电荷,目前许多可变真空的电镜采用低真空模式去除荷电。

最后,使用减薄的样品或透射电子的模式,虽然样品制备较麻烦,但是增加了电子束透过的路径,从而减小了荷电。

2.1.2 从探测器的角度

对于现代高分辨扫描电镜,除场发射电子枪外,还配备众多探测器和探测设置,通过区分信号的能量和角度来反映样品各方面的信息。这种区分能力可以用来应对部分荷电问题。

1)采用E-T探测器。在大部分测试的情况下,样品大致平整且水平放置,“荷电”电子易受到电场线为竖直方向荷电场的影响。由于E-T探测器安装在远离电子束入射方向的位置,因此收集“荷电”电子的比例减小,其接收的主要信号来自 SE_2 (背散射电子逃逸样品表面激发的二次电子)和 SE_3 (背散射

电子轰击仓壁或极靴产生的二次电子),收集 SE_1 (入射电子激发的二次电子,携带表面的细节信息)的比例较小^[15]。而 SE_3 产生于远端,虽然空间分辨率稍差,但是它受荷电场的影响很小,仍可能得到清晰的图像。相反,一些物镜内电子探测器主要收集 SE_1 和 SE_2 ,虽然容易获得高分辨信息,但也容易受荷电效应的影响,得到带有明显荷电现象的图像,如图 1 所示。

2)利用半导体背散射电子探测器。二次电子能量低,尤其是 SE_1 和 SE_2 ,对荷电相对敏感。而背散射电子能量较高,则相对不敏感。当样品表面存在轻微的荷电效应(电势强度较弱)时,由于探测器存在阈电压(通常 $>2\text{ kV}$),较低能量的“荷电”电子不足以穿透探测器表面的膜层激发出电子-空穴对,此时探测器只接收高能信号电子,从而抑制了荷电效应,但若表面积累的电势太高,反射的“荷电”电子被表面电场加速后也会被探测器接收,且较高能量的信号电子也会被干扰,也会得到反映荷电现象的图像。

3)利用物镜内带能量过滤的探测器。有些电镜的探测器可以设置负偏压,能够过滤掉低能量且易受荷电场影响的低能量信号电子(如二次电子)。

总之,从荷电产生和影响的原理出发,可以发现许多缓解和消除荷电效应的措施,但是每种避免荷电效应的方法都存在局限性,要么减小了图像的信噪比(减小 I 或减小 t_F),要么减小了空间分辨率(过滤 SE_1 和 SE_2),要么导致操作的复杂性,因此,需要寻求综合策略。

2.2 镀膜观察的局限性

因为前述寻找 E_2 的困难,加之低电压技术的一些限制,目前较多也较易采用的策略是在通常加速电压(大于 5 kV)下观察,同时在样品表面镀膜(镀 Au 或 Pt),那么在镀膜降低荷电的同时,还可以利用通常加速电压的优点。通常加速电压具有电子源亮度高、像差小等优点,在高空间分辨率成像时具有优势。

使用 Cressington108 镀膜仪为纳米硫酸钡粉体镀 Au 膜,镀膜时间为 20 s ,真空压力为 8 Pa ,镀膜电流为 10 mA 。镀 Au 膜对纳米硫酸钡粉体微观形貌的影响如图 4 所示。由图 4(a)可见,样品表面会覆盖一层几纳米 Au 颗粒构成的密集岛状结构,在局部区域还会连续甚至形成覆盖层;而在图 4(b)中,不镀膜时则观察不到这种结构的存在,显示了粉体真实的粒径。

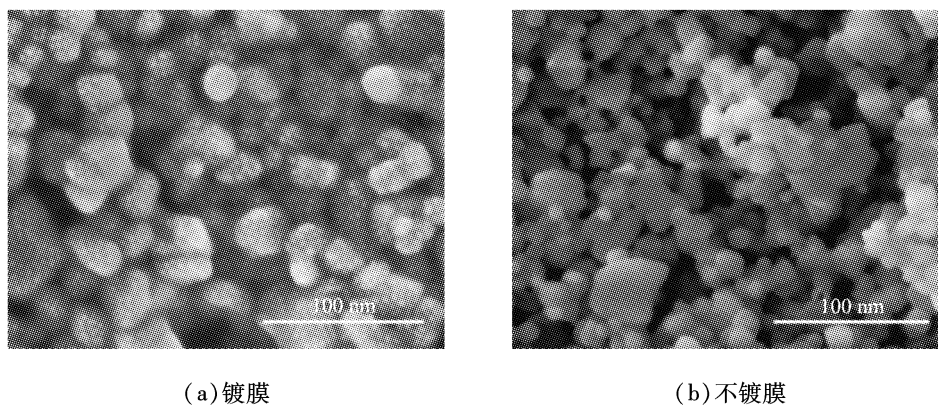


图 4 镀 Au 膜对纳米硫酸钡粉体微观形貌的影响

Fig. 4 Effect of Au coating on microstructure of nano barium sulfate powder

为克服 Au 颗粒过大的缺点,搭配 Pt 靶的镀膜仪已成为现代场发射电镜的标准配置。使用 Cressington108 镀膜仪对纳米二硫化钼镀 Pt 膜,镀膜时间为 60 s ,真空压力为 8 Pa ,镀膜电流为 10 mA 。镀 Pt 膜对纳米二硫化钼粉体微观形貌的影响如图 5 所示。与图 5(b)相比,图 5(a)的图像中原本光滑的纳米片布满了密集的 Pt 颗粒,厚度也明显增加,尽管 Pt 颗粒比较细小,但在陶瓷纳米片或纳米颗粒的观察中,依旧会在表面覆盖 $1\sim 20\text{ nm}$ 的厚度,带来假象,容易诱导科研人员得出错误的生长机理解释;在对介孔材料的观察中,Pt 颗粒也会堵住 $5\sim 20\text{ nm}$ 的管道或孔道,无法得出合理的结论^[16]。

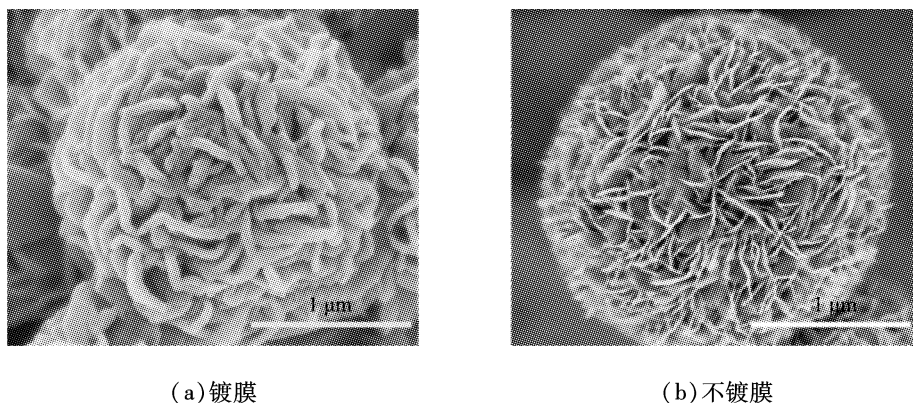


图5 镀Pt膜对纳米二硫化钼粉体微观形貌的影响

Fig. 5 Effect of Pt coating on microstructure of nano molybdenum disulfide powder

为了降低镀膜颗粒的尺寸,可以采用镀铬等方式,但是也有其他缺点,而且镀铬设备并不普及。综上所述,为了消除荷电效应,较常采用的策略是对样品进行镀膜,但是在对纳米粉体进行高分辨观察时,该策略难免遮盖粉体本身的形貌。

2.3 低电压、高分辨成像策略

如前所述,在通常电压下,镀膜对纳米粉体的高分辨观察带来了极大的干扰;制备透射样品,并使用扫描电镜中的STEM探测器,使用较高的加速电压使电子束透过样品从而减少荷电,但透射样品制备困难,而且扫描电镜中较少配置STEM探测器,该方法也会牺牲颗粒表面的细节信息,并非常规方法。对于堆积较多的纳米陶瓷粉体成像,真正能有效解决荷电效应的方法是低电压成像。

在理想情况下,找到平衡电压 E_2 ,使 $1-\delta=0$,此时入射电子束引起的静电势 V 几乎不存在,但是对于纳米粉体,单纯通过寻找 E_2 并非最佳方法,因为很多样品混合了多相和各种形貌因素, E_2 数值的测量较繁琐,也很难根据理论计算复杂样品的 E_2 数值。为了克服低电压对高分辨成像的阻碍,需要在使用低加速电压技术的同时结合其他策略,比如减小电流、缩短采集时间、选择合适探测器等,同时又不能过于牺牲图像的信噪比,但是这些都对设备提出了更高要求,高分辨扫描电镜应尽可能在低电压性能上进行优化。

扫描电镜低电压技术的概念虽然早在1960年就被提出,但是在2000年后才开始大规模应用^[17]。说明低电压技术本身存在很多限制因素。低电压时入射电子束能量较低,带来信号产生区小、更能反映表面信息等一系列优点,但是也受制于电子光学,比如更明显的衍射效应和较大的色差。在考虑空间分辨率时,较小的信号产生区会有益于分辨率的提高,而电子光学对束斑的限制则阻碍了分辨率的提高。通过减小工作距离可以减小物镜的色差和球差系数,仍能获得较高分辨率的图像,但是该措施存在极限和限制。如果在整个光路上,电子束持续保持在恒定的低能量,衍射差和色差带来束斑的扩展还是无可避免地妨碍分辨率的提升,所以,在电子光学和镜筒设计上,现代高分辨扫描电镜采用了诸多优化措施,比如使用浸没式透镜(immersion lens)减小球差系数和色差系数;使用场发射电子枪,利用其高亮度和低能量发散的优势,能够使得电镜在低电压下保持更小的电子束探针尺寸^[18]。

为了清晰地观察纳米粉体的真实形貌和尺寸,并有利于低电压成像,现代场发射电镜的探测系统还具备以下特点:当样品不荷电时,采用物镜内电子探测器提高SE1的信号收集效率,消除低分辨率的SE3信号;当存在荷电现象时,采用各种信号过滤装置过滤掉“荷电”电子。

将电镜的加速电压设为2 kV,工作距离设为4 mm,且使用物镜内探测器,低电压条件下不同纳米粉体的SEM图像如图6所示。图6(a)为研磨后的二氧化硅纳米粉体,可准确地测量出颗粒的粒径与分布,对激光粒度仪的准确性验证十分重要;图6(b)为氧化铝气凝胶,由于团聚严重,因此在透射电镜中往往不容易准确判断出聚集状态为10~15 nm的颗粒。

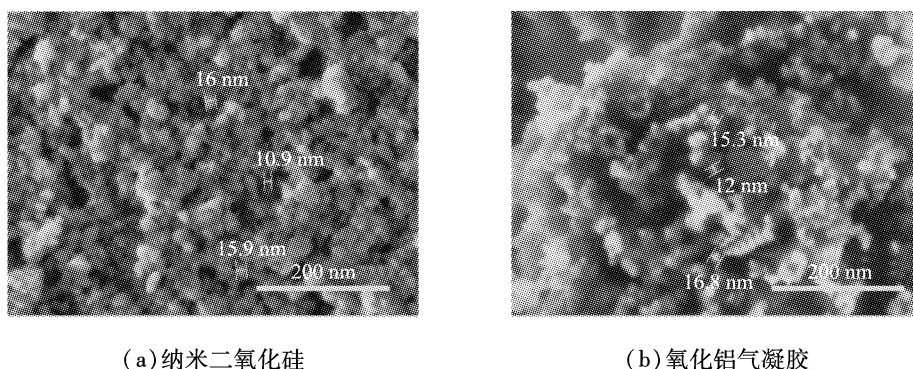


图6 低电压条件下不同纳米粉体的 SEM 图像
Fig.6 SEM images of different nano-powders under low voltage conditions

在低电压时因显著增加的色差,探针直径随之增加,导致空间分辨率的下降^[12]。克服这些问题的—种策略是采用减速模式,即将电子束在沿镜筒的路径上保持高速度,并在与样品表面相互作用之前降低速度,减少色差对最终探针尺寸的影响。可通过2种不同的方式实现:一种是通过蔡司公司开发的电子束增强系统 (beam booster),使用静电透镜使物镜内的电子减速^[19];另一种是对样品施加负电场 E_{dec} ,以在试样表面产生静电场^[20],将入射高能电子 E_0 减速至所需的着陆电压 E_1 ,并且 $E_1 = E_0 - E_{dec}$ 。减速模式还有额外的优点:样品作为整体的负电极,便于调节减速场以减弱荷电场,更易于削弱或者消除荷电;样品的减速场也增加了探测器对信号电子的接收效率,提高了图像的信噪比^[21]。

石英粉涂料由水玻璃和纳米石英粉体构成,分别采用非减速模式和减速模式采集石英粉涂料图像。2种模式的加速电压设为2 kV,工作距离均为4 mm,且都使用物镜内探测器。2种模式对石英粉涂料的高分辨 SEM 图像的影响如图7所示。由图7(a)可见,非减速模式下受制于低电压的电子光学因素,图像展示的细节不足;由图7(b)可见,使用减速模式时,样品上施加了1 kV的负电场,着陆电压变为1 kV,图像呈现了更多细节且信噪比更好,可见减速模式显著提高了显微图像的质量。

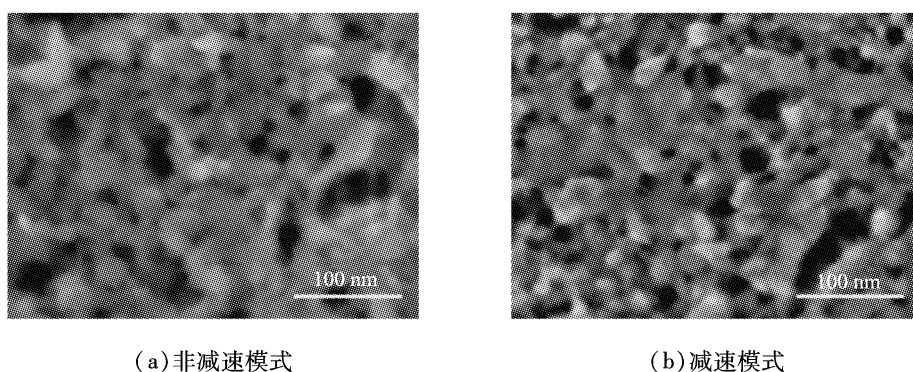


图7 2种模式对石英粉涂料的高分辨 SEM 图像的影响
Fig.7 Effects of two modes on high resolution SEM images of quartz powder coatings

以上措施说明,现代的场发射扫描电镜使用低电压并设置合适的参数,可以在不镀膜的情况下对纳米粉体进行高分辨成像,并且反映出颗粒真实的形貌。受观念、熟练程度和设备的制约,扫描电镜低电压成像虽然得到了一定范围的应用,但是还有待于进一步的普及和更广泛的应用。

3 结论

因为纳米粉体具有绝缘特性,粉体颗粒容易受到荷电的干扰。在分析荷电效应及其形成机理的基础上,结合扫描电镜的配置和参数设置,探讨了缓解或解决荷电效应的应对策略。

1) 为了分析荷电效应的形成机理,推导出样品与入射电子束响应之间的关系式,揭示了样品表面

累积的有效电荷密度与电流、每帧扫描时间、放大倍率和电子总产额的关系;在荷电场达到近似于稳态后,建立了表面累积电势与束流、放大倍数、电阻率以及电子总产额的关系表达式。

2)改变电镜参数设置或者探测器,可以发现一些缓解和消除荷电效应的措施,比如降低束流、快速采集图像、低电压成像和能量过滤等,但是这些方法都存在局限性,存在降低图像的信噪比、空间分辨率等缺陷。

3)为了消除荷电效应,虽然可以对纳米粉体表面镀 Au 或 Pt,但镀膜也会影响观察纳米粉体的真实的形貌。

4)揭示了当代场发射扫描电镜的低电压和高分辨的成像能力,在加速电压为 2 kV、着陆电压为 1 kV 的低压条件下,采用减速模式,在不镀膜时实现了对纳米粉体的低电压、高分辨率的较佳成像策略。

参考文献(References):

- [1]李凤生,刘宏英,陈静,等.微纳米粉体技术理论基础[M].北京:科学出版社,2010:241-242.
- [2]卢寿慈,沈志刚,郑水林,等.粉体技术手册[M].北京:化学工业出版社,2004:673-992.
- [3]黄勇,张立明,汪长安,等.先进结构陶瓷研究进展评述[J].硅酸盐通报,2005,24(5):91-101.
- [4]徐如人,庞文琴.分子筛与多孔材料化学[M].北京:科学出版社,2004:18-19.
- [5]高庆福.纳米多孔 SiO₂-Al₂O₃ 气凝胶及其高效隔热复合材料研究[D].长沙:国防科学技术大学,2009.
- [6]PAN L C, ZHANG F G, MENG R, et al. Anomalous change of airy disk with changing size of spherical particles[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2016, 170: 83-89.
- [7]WILLIAMS D B, CARTER C B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science[M]. Berlin:Springer, 2009:9-10.
- [8]HAGUENAU F, HAWKES P W, HUTCHISON J L, et al. Key events in the history of electron microscopy[J]. Microscopy and Microanalysis, 2003, 9: 96-138.
- [9]SHAFFNER T J, VELD R D V. 'Charging' effects in the scanning electron microscope[J]. Journal of Physics E:Scientific Instruments, 1971, 11(4): 633-637.
- [10]小威廉卡丽斯特,大卫来斯威什.材料科学与工程基础[M].4版.郭福,马立民,译.北京:化学工业出版社,2015:472.
- [11]曾毅,吴伟,刘紫薇.低电压扫描电镜应用技术研究[M].上海:上海科学技术出版社,2015:61.
- [12]GOLDSTEIN J I, NEWBURY D E, MICHAEL J R, et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis[M]. 4th ed. Berlin:Springer, 2018:134-138.
- [13]CAZAUX J. Charging in scanning electron microscopy 'from inside and outside' [J]. Scanning, 2004, 26: 181-203.
- [14]POSTEK M T, KEERY W J, LARRABEE R D. Specimen biasing to enhance or suppress secondary electron emission from charging specimens at low accelerating voltages[J]. Scanning, 1989, 11: 111-121.
- [15]CAZAUX J. About the role of the various types of secondary electrons (SE1;SE2;SE3) on the performance of LVSEM[J]. Journal of Microscopy, 2004, 214(3): 341-347.
- [16]华佳捷,刘紫薇,林初城,等.场发射扫描电镜中荷电现象研究[J].电子显微学报,2014,33(3):226-232.
- [17]JOY D C, JOY C S. Low voltage scanning electron microscopy[J]. Micron, 1996, 27(3/4): 247-263.
- [18]SCHWIND G A, MAGERA G, SWANSON L W. Comparison of parameters for schottky and cold field emission sources[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2006, 24(6): 2897-2901.
- [19]JAKSCH H, MARTIN J P. High-resolution, low-voltage SEM for true surface imaging and analysis[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1995, 353: 378-382.
- [20]JIRUŠE J, HAVELKA M, LOPOUR F, et al. Novel field emission SEM column with beam deceleration technology[J]. Ultramicroscopy, 2014, 146: 27-32.
- [21]YOUNG R, BOSCH E, UNCOVSKY M, et al. Low-energy secondary electron filtering with immersion lens SEM[J]. Microscopy and Microanalysis, 2009, 15(S2): 222-223.

(责任编辑:刘鲁宁)