

# 小尺寸纳米颗粒的 SEM 高分辨成像模式 探究——以 Ni<sub>2</sub>P 为例

邢宏娜<sup>1</sup> 高文莉<sup>1</sup> 常帅<sup>1</sup> 冯伟<sup>1</sup> 李兴华<sup>1\*</sup> 彭勇<sup>2</sup>  
(1. 西北大学物理学院 西安 710127; 2. 兰州大学电镜中心 兰州 730000)

## Exploration of SEM High-Resolution Imaging Modes for Small-Sized Nanoparticles—Taking Ni<sub>2</sub>P as an Example

XING Hongna<sup>1</sup>, GAO Wenli<sup>1</sup>, CHANG Shuai<sup>1</sup>, FENG Wei<sup>1</sup>, LI Xinghua<sup>1\*</sup>, PENG Yong<sup>2</sup>  
(1. School of Physics, Northwest University, Xi'an 710127, China; 2. Electron Microscope Center,  
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract** Compared to transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) has the advantages of batch sample loading, lower cost, and three-dimensional imaging. However, during the SEM imaging of small-sized nanoparticles, several technical problems, including easy carbon deposition, insufficient resolution, and weak information on morphological structure, restrict the applications. Taking ultra-small sized hollow (34.4 nm) and solid (13.3 nm) Ni<sub>2</sub>P nanoparticles as the example, this article focuses on exploring how to obtain SEM images with high resolution and clear morphology by adjusting parameters such as operating mode, working distance, acceleration voltage, and beam current. The results show that the resolution of secondary electron (SE) images obtained by Optiplan-T2 and Immersion-T3 modes are significantly better than that of the ETD probe in standard mode. Additionally, the SE images have abundant surface morphology information and good three-dimensional sense. This is because the T3 probe is positioned the highest and only collects high-altitude secondary electron signals, which enter the lens at a more collimated angle and with lower energy. Therefore, the Immersion-T3 probe produces SE images with the highest resolution, signal-to-noise ratio, and good morphological contrast, but the internal structure of the particles is almost invisible. In the Optiplan and Immersion mode, the T1 probe produces BSE (backscattered electron) images with good composition contrast. Although the depth of field is smaller, it is most advantageous for observing hollow structures. The study also found that if the working distance is too small, the SE images have good resolution but poor depth of field. Conversely, if the working distance is too large, the SE image resolution is slightly weaker, but the depth of field is better. Based on the measurement results of image quality, for the Ni<sub>2</sub>P nanoparticles, selecting an appropriate working distance (~8 mm) can obtain high-quality SE images. Increasing the acceleration voltage can effectively improve the image resolution (for hollow Ni<sub>2</sub>P, it can reach 2.3 nm at 30 kV). The signal-to-noise ratio will increase with the increase of beam current. But if it is too large, the particle edges will get blurring. Therefore, selecting the appropriate beam current (~0.2nA) can obtain a better imaging effect. The above research results provide a reference for selecting SEM imaging for small-sized and hollow structured nanoparticles.

**Keywords** Ni<sub>2</sub>P nanoparticles, Hollow structure, Scanning electron microscope, Imaging parameters

**摘要** 相比透射电子显微镜(TEM),扫描电子显微镜(SEM)具有批量进样、成本低、三维成像的优势,但小尺寸纳米颗粒在进行 SEM 成像时存在容易积碳、分辨率不足、形貌结构信息弱等技术难题。文章以超小空心(34.4 nm)、实心(13.3 nm)

Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒为例,重点探究了如何通过调控工作模式、工作距离、加速电压、束流等参数获得分辨率高、形貌结构清晰的 SEM 图像。研究表明,高分辨模式下 T2 和超高分辨模式下 T3 探头所成二次电子(SE)像的分辨率明显优于标准模式下 ETD 探头的,且 SE 像表面形貌信息多、立体感较好。其中由于 T3 探头位置最高且仅收集高位二次电子信号,这部分二次电子信号进入透镜的角度准直且能量较低。因此超高分辨模式-T3 探头所成 SE 像分辨率和信噪比最高、形貌衬度良好,但几乎观察不到颗粒内部结构。而高分辨和超高分辨模式下 T1(背散射信号)探头所成 BSE 像成分衬度好,虽景深较小但最有利于观察空心结构。同时探究发现工作距离太小,所得 SE 像分辨率好但景深差,工作距离太大,SE 像分辨率稍弱但景深较好。结合图像质量测量结果,对于文中的 Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒,选择适中的工作距离(~8 mm)可获得质量较高的 SE 像。提升加速电压可有效提高图像分辨率(空心 Ni<sub>2</sub>P 在 30 kV 下可达 2.3 nm)。信噪比会随束流的增大而增强,其过大会导致颗粒边缘模糊,选择适中的束流(~0.2 nA)成像效果较好。以上研究结果对小尺寸及中空结构纳米颗粒的 SEM 成像选择具有一定的借鉴作用。

**关键词** Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒 空心结构 扫描电子显微镜 成像参数

中图分类号: TN16; TB34

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202308025

目前,扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)被广泛应用于样品的三维表面微观形貌、成分等的观测。其通过聚焦的高能电子束轰击样品,激发样品产生各种物理信号,并采用信号探测器收集激发产生的二次电子、背散射电子、俄歇电子、透射电子、特征 X 射线等,以获得样品的形貌结构、元素成分等信息<sup>[1-2]</sup>。SEM 相较于传统的光学显微镜具有放大倍数范围广、景深大、可观视野广、高放大倍数等诸多优点,且对于粉末、块状、薄膜等多种形态的样品均可进行无损伤、无污染的测试表征<sup>[3-4]</sup>。鉴于 SEM 的诸多特点,其已被广泛应用于材料科学、医学、植物学、文物保护等多个研究领域<sup>[5-7]</sup>。在材料科学领域,微观形貌结构对材料的物理化学性能可产生重要影响,因此材料的形貌结构表征对其性能应用研究具有重要指导意义<sup>[8]</sup>。

纳米材料的性能往往呈现出对其颗粒尺寸的强烈依赖性。当其尺寸较小时(<100 nm),将表现出独特的物理化学性质。例如表面效应、特殊的光学和磁性性质。甚至尺寸减小至 10 nm 左右,可能产生量子尺寸效应、宏观量子隧穿效应等,在基础物理学、生物医学、催化等领域表现出独特的优势<sup>[9-10]</sup>。小尺寸纳米颗粒主要通过化学法制备,该方法合成的纳米颗粒尺寸可控且大小均一,但颗粒表面容易积碳和氧化。目前,小尺寸纳米颗粒的形貌结构仍主要通过透射电子显微镜(TEM)进行测试表征<sup>[11]</sup>。TEM 虽放大倍数较高,但仪器昂贵且测试产生费用较高,且单个样品测试时间较长。其所呈图像为二维投影图,无法全面观测到纳米颗粒大范围的分布情况、表面形貌信息和三维结构。相较而言,SEM 在成像时具有以下独特优势:(1)样品腔空间大,单次可放置几十甚至上百个样品,便于大批

量样品筛选;(2)抽真空时间较短,节约时间成本;(3)观测时视野较大,可快速定位样品,短时间内完成单个样品的形貌结构表征。因此,在实验研究的初期探究阶段或工厂批量样品筛查方面,SEM 具有低成本、高效率的特点,深受科研工作者和研究厂家的青睐。虽然目前 SEM 的理论分辨率已经可以达到 1 nm 左右。但小尺寸纳米颗粒在进行 SEM 测试时表面容易产生碳化,同时附着的有机物会引起微弱的荷电现象,不利于 SEM 成像。在实际 SEM 测试小尺寸纳米颗粒(<50 nm)中仍具有一定的挑战性。目前针对小尺寸纳米颗粒的 SEM 成像探测分析的系统性研究工作还鲜有报道。通过调节 SEM 的测试参数及模式,对比分析不同信号探测器所成图像的效果差异,以此获得小尺寸纳米颗粒高分辨率的立体三维形貌图有望进一步深入理解样品的形貌结构信息。

过渡金属磷化物由于其优异的导电、导热、氧化还原活性等逐渐成为各个科研领域的研究热点<sup>[12-17]</sup>。本文以过渡金属磷化镍(Ni<sub>2</sub>P)为例,通过高温液相法合成两种不同尺寸和结构的 Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒。详细探究了如何通过调控测试参数获得高质量、高分辨、成像效果良好的三维 SEM 形貌图像,对比了不同工作模式(探头)下 Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒 SEM 图像的成像结果,总结了如何选择使用合适的测试条件和工作模式(探头)。这对相关领域的科研和测试工作者进行该类小尺寸纳米颗粒的 SEM 形貌结构表征具有重要的借鉴意义。

## 1 试验方法

### 1.1 Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒的制备及试验样品制备

本文通过高温液相法制备磷化镍纳米颗粒:将

1 mmol 的乙酰丙酮镍(Ni(acac)<sub>2</sub>)和  $x$  mL( $x=0.5, 2.5$ ) 的三正辛基膦(TOP)分别加入 6 mL 油胺(OAm, 70%)和 4 mL 1-十八烯的混合溶液中,在 Ar 气氛下进行搅拌,使其充分溶解。首先升温至 140℃ 保持 30 min,随后将温度升高至 220℃ 继续保持 30 min,最后将升高反应温度至 300℃ 反应 1 h 得到沉淀物。进行离心和多次洗涤、室温干燥得到相应的样品。

分别取上述实验方法制备得到的少量粉体样品溶于无水乙醇,微波分散后取上清液 1~2 滴于干净的硅片上,充分干燥后用于 SEM 测试。

## 1.2 测试仪器

测试过程中所使用仪器为场发射扫描电子显微镜(赛默飞, Apreo S),其电子枪为肖特基场发射电子枪,加速电压范围为 100 V~30 kV,束流范围为 1 pA~0.1 μA。Apreo S 型扫描电镜同时结合了静电和磁浸没技术,配备有静电透镜和磁透镜复合透镜,可达到较高的材料分辨率和对比度。其成像模式可分为标准模式、高分辨模式和超高分辨模式。其中,标准模式(Standard)下样品和极靴之间没有电场(磁场),加速管接地,通常通过 ETD 探头收集信号(二次电子信号为主);高分辨模式(OptiPlan)下电子被加速管加速通过镜筒,由于此时的电子信号较为准直地回到透镜内,因此一般采用透镜内的 T1 和 T2 探头进行信号采集(T2 位置较 T1 高),T1 主要收集背散射电子信号,T2 主要可收集二次电子信号或背散射电子信号;超高分辨模式(Immersion)下电子同样被加速管加速,且样品和极靴之间存在浸入磁场,电子束被进一步聚焦,通常采用 T1、T2 和 T3 探头收集准直进入透镜内的背散射电子和二次电子信号,T3 探头是柱内二次电子探头,位置高于 T1 和 T2 探头,该模式下选择合适的工作距离可以达到高分辨率,其中 ETD、T1、T2 和 T3 探头均为闪烁体探测器。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Ni<sub>2</sub>P 的 XRD 和 TEM 表征

图 1 为制备得到样品的 X 射线衍射图(XRD)。当 TOP 投料分别为 0.5 mL 和 2.5 mL 时,其 X 射线衍射峰的峰位和强度基本一致,均对应于六方晶型的 Ni<sub>2</sub>P(PDF#03-0953),且没有其它杂质峰出现,说明制备得到了纯相的 Ni<sub>2</sub>P。对比标准的 PDF 卡片,位于 40.8°、44.6°、47.3°、54.2°、66.2°和 74.7°的衍射

峰分别对应于 Ni<sub>2</sub>P 的(111)、(201)、(210)、(300)、(310)和(400)晶面。后续将 TOP 投料为 0.5 mL 和 2.5 mL 时得到的样品分别命名为 Ni<sub>2</sub>P-1 和 Ni<sub>2</sub>P-2。

Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒的 TEM 图如图 2 所示。Ni<sub>2</sub>P-1 纳米颗粒为空心结构,平均颗粒约为 34.4 nm。Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒呈实心结构,尺寸分布均匀,平均颗粒尺寸约为 13.3 nm。两种 Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒的 HRTEM 图显示,其晶面间距约为 0.19 nm,对应于 Ni<sub>2</sub>P 的(210)

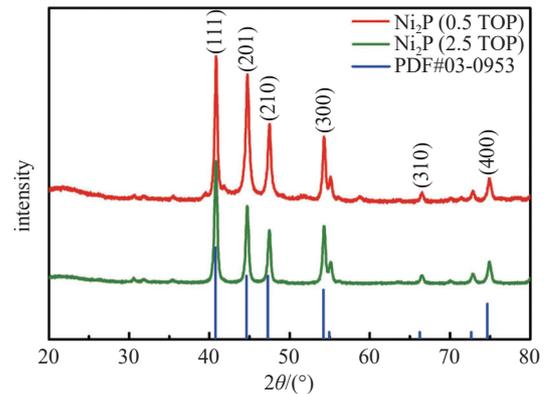


图1 TOP 加入量分别为 0.5 和 2.5 mL 时样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of the samples with 0.5 or 2.5 mL TOP

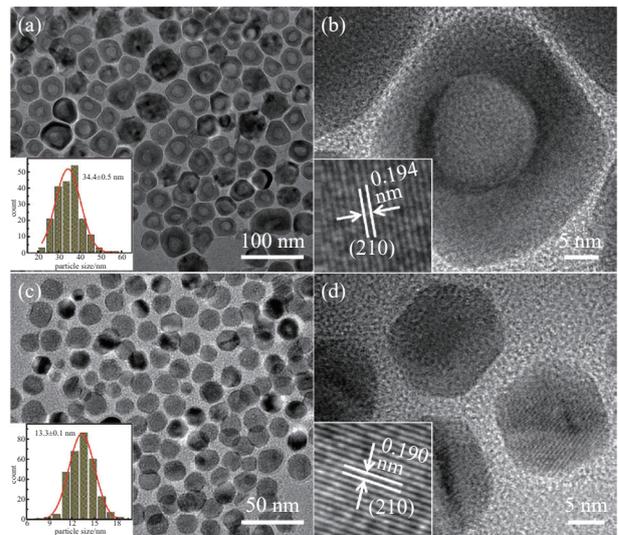


图2 (a),(b)Ni<sub>2</sub>P-1 不同放大倍数的 TEM 图。(a)图插图为颗粒尺寸分布图,(b)图插图为 HRTEM 图像);(c),(d) Ni<sub>2</sub>P-2 不同放大倍数的 TEM 图。(c)图插图为颗粒尺寸分布图,(d)图插图为 HRTEM 图像

Fig. 2 (a),(b) TEM images of Ni<sub>2</sub>P-1 with different magnifications. Inset of Fig. 2 (a) is the distribution histogram of particle size. Inset of Fig. 2 (b) is the HRTEM image.; (c),(d) TEM images of Ni<sub>2</sub>P-2 with different magnifications. Inset of Fig. 2 (c) is the distribution histogram of particle size. Inset of Fig. 2 (d) is the HRTEM image

晶面。

XRD 和 TEM 结果表明,作者成功制备得到了空心 and 实心两种不同形貌和尺寸的  $\text{Ni}_2\text{P}$  纳米颗粒。基于此,接下来详细探究了 SEM 的测试条件和成像模式对其微观形貌的影响,以期探究纳米颗粒的 SEM 成像方式。

## 2.2 不同成像模式对 $\text{Ni}_2\text{P}$ 纳米颗粒的成像探究

在加速电压为 10 kV、束流为 0.2 nA 时,调整测试的工作距离为 8 mm,对比 Apreo S 型场发射扫描电子显微镜不同工作模式和探头下的扫描图像。发现标准模式(Standard mode)下 ETD 探头所成  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  纳米颗粒( $\sim 34.4$  nm)的二次电子(SE)像分辨率尚可、空心结构不甚明显(图 3(a), (g)),  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  纳米颗粒(13.3 nm)的 SE 像呈实心结构且立体感较好。高分辨模式(Optiplan mode)下通过 T1 探头测得的背散射(BSE)像空心结构较为明显,但颗粒立

体感较差, BSE 像中噪点略有增多(图 3(b), (h))。这是由于 Standard 模式下的 ETD 探头主要收集电子束与原子核外电子相互作用产生的二次电子信号,作用深度较浅,能量较低( $<50$  eV),仅发生在样品表层 10 nm 左右,因此较能反应样品表面的形貌信息。通过图 3(a)所呈现的 SE 像观察到较弱的空心结构是由于纳米颗粒壳层较薄的缘故。而 Optiplan 模式下的 T1 探头主要收集经过加速管加速的背散射电子信号。背散射电子是电子束与原子核相互作用产生的散射电子,因此能量较高、与样品的作用深度相对二次电子深(100 nm $\sim$ 1  $\mu\text{m}$ ),所成图像受原子序数影响较大、成分衬度较好,但颗粒表面形貌信息会有所减少, BSE 像立体感较 SE 像差。而在此条件下改用 T2 探头,由于工作距离较远, T2 探头主要收集二次电子信号,因此所成 SE 像景深较大,且颗粒边缘清晰(图 3(c), (i))。结

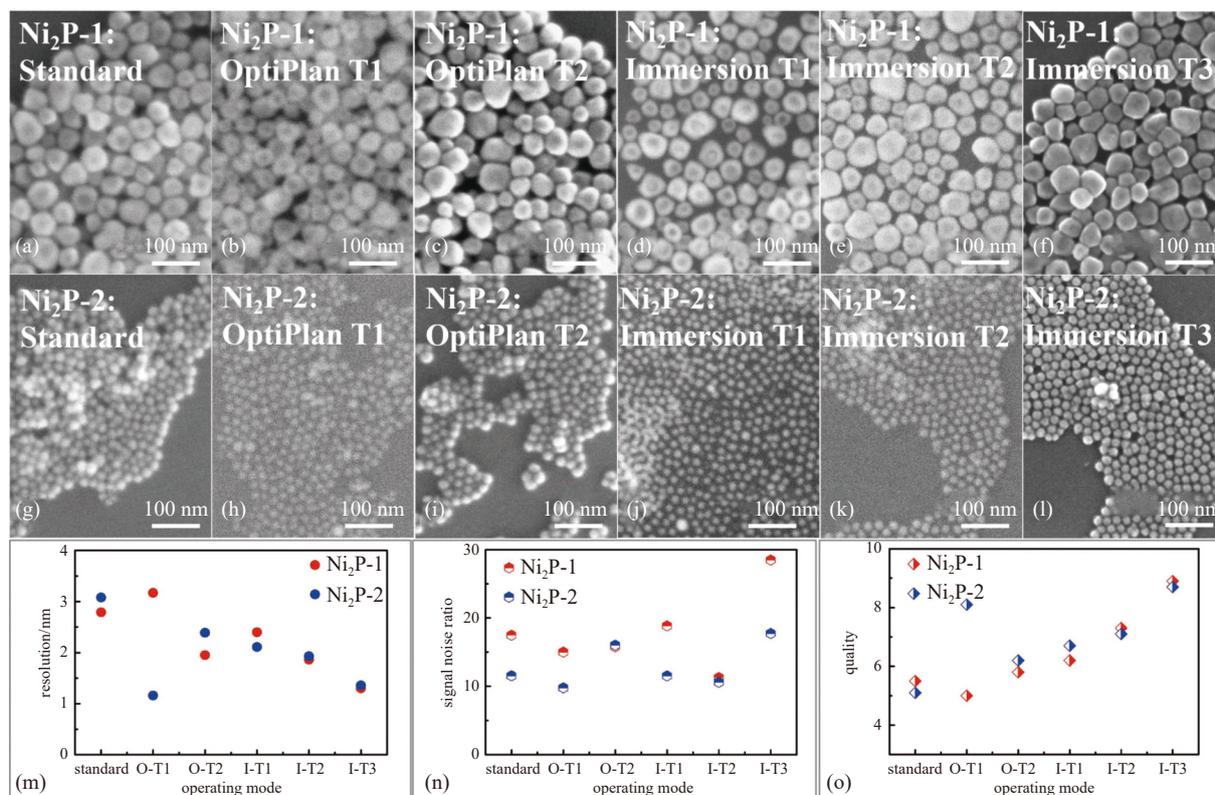


图3  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  纳米颗粒在 8 mm 工作距离、不同模式和探头下的扫描图像: 标准模式下(a),(g)ETD 探头; 高分辨模式下(b),(h)T1 和(c),(i)T2 探头; 超高分辨模式下(d),(j)T1,(e),(k)T2 和(f),(l)T3 探头; (m)分辨率, (n)信噪比和(o)图像质量和模式及探头之间的关系图

Fig. 3 SEM images of  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  and  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  nanoparticles at different working modes and probes with a working distance of 8 mm: (a), (g) ETD probe at standard mode; Optiplan mode with (b), (h) T1 and (c), (i) T2 probes; Immersion mode with (d), (j) T1, (e), (k) T2 and (f), (l) T3 probes; Relationships between (m) image resolution, (n) signal to noise ratio, (o) quality with working modes and probes

合图 3(m) ~ (o)中总结的图像参数(参数由仪器配备的专业软件“Image”测得),相比标准模式下 ETD 探头所成的 SE 像,高分辨模式下 T2 探头所成 SE 像分辨率更高,颗粒立体感更好,但几乎观察不到颗粒的空心结构。这可能是由于 T2 探头位置较高且收集的二次电子经过加速较为准直、信号较强所致。而超高分辨模式(Immersion mode)下 T1 探头所成 BSE 像(图 3(d), (j))与 Optiplan-T1 成像相似,图像分辨率高且颗粒空心结构清晰可见,图像景深较小。相比 Optiplan-T1(3.2 nm/2.7 nm), Immersion-T1 的 BSE 像分辨率更高(2.4 nm/1.4 nm)。这是由于在超高分辨模式下会在极靴与样品之间加入浸入磁场,即将静电透镜和磁透镜组合,可以尽可能地减小光束直径,提高电子束分辨能力。有所区别的是, Immersion-T1 所成 BSE 像的信噪比略强于 Optiplan-T1 的。这是由于 Immersion 模式下更多的背散射电子较为准直地进入透镜内,进而被探测器所收集。类似地,由于 Immersion-T2 主要收集角度和能量处于中等的二次电子信号,所成 SE 像立体感较好,可观察到微弱的空心结构,与 Standard-ETD 所成图像相似,但比其分辨率高(图 3(e), (k))。可由 2.8 nm 降低至 1.9 nm。而在 Immersion-T3 下所成图像立体感最好,分辨率(1.3/1.4 nm)和信噪比(28.5/17.7 nm)最佳,颗粒边缘清晰可辨,形貌衬度较好,且不再能观察到 Ni<sub>2</sub>P-1 纳米颗粒的空心结构(图 3(f), (l))。这是由于该模式下 T3 探头所在位置最高且收集高位二次电子信号,这部分二次电子信号进入透镜的角度准直且能量较低。因此所成 SE 像分辨率和信噪比最高,主要反应样品表面的表面形貌信息。总体而言, Immersion 模式由于复合透镜的作用分辨率会明显优于 Optiplan 和 Standard 模式,ETD 和 T2 探头由于主要收集二次电子信号,所成 SE 像景深较大,颗粒立体感良好,内部空心结构不明显,且后者收集的二次电子经过加速准直,因此分辨率较前者好。而 T1 探头主要收集背散射电子信号,因此 BSE 像中颗粒内部空心结构清晰可见,图像衬度良好,但颗粒立体感较差且可观察到的表面信息较少。T3 探头主要收集只高位二次电子信号,其 SE 像分辨率最高,几乎观察不到颗粒的内部空心结构,但其立体感最强,且可观察到的颗粒表面信息最多。

其他测试条件不变,将工作距离减小为 6 mm,

不同工作模式和探头下的扫描图像如图 4 所示。与图 3 的实验结果相似, Optiplan 模式所成图像分辨率优于 Standard 模式下的,且 T1 探头所成图像颗粒边缘锐利, Ni<sub>2</sub>P-1 纳米颗粒空心结构明显,但颗粒立体感较差、表面信息欠缺(图 4(a), (g)和(b), (h))。但区别于 8 mm 工作距离下通过 Optiplan-T2 测得的为二次电子图像,工作距离较近时(6 mm),其检测到的为背散射电子信号。呈现的 BSE 像相比 Optiplan-T1 下的信噪比明显较差(7.1),颗粒立体感弱(图 4(c), (i))。这是由于在较小的工作距离下,散射角较小的背散射电子被 T1 探头所收集,该部分信号居多;而散射角较大的背散射电子被 T2 探头收集,信号较少。且随着工作距离的缩小,景深变小。Immersion 模式下的扫描图像分辨率较好,在 T1 和 T2 探头下所成 BSE 像的清晰度明显优于 Optiplan-T1 的(图 4(d), (j))。BSE 像的信噪比和分辨能力明显有所增强(图 4(e), (k))。同样地, Immersion-T3 主要收集准直且能量较低的二次电子信号,由于 T3 探头位置最高,因此呈现出的 SE 像立体感良好,景深较大,颗粒表面形貌和起伏更加清晰,但不太能观察到颗粒的内部空心结构(图 4(f), (l))。

### 2.3 工作距离对 Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒的成像探究

图 5 为 Ni<sub>2</sub>P-1 和 Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒在标准模式下以 ETD 探头、改变工作距离测试得到的 SE 像,其中标准模式时电子枪发射出的电子不经过加速管的加速过程,直接与样品相互作用,ETD 探头主要检测二次电子信号。由图 5(a) ~ (d)可以看出 Ni<sub>2</sub>P-1 纳米颗粒呈圆球状、颗粒较均匀,图像立体感较好,但空心结构不甚明显,且工作距离越大,图像景深越大。由图 5(i) ~ (k)中“Image”软件测得的以上 SEM 图像的参数可看出,随着工作距离的增大,SE 像的分辨率和图像质量大体有所降低,信噪比有所增大(红线)。这是由于景深理论上与放大倍数和电子束入射半角呈反比,当放大倍数一定的时候,工作距离越大,电子束入射半角越小,束斑越大,使得所成 SE 像景深增大的同时分辨率有所降低。图 5(e) ~ (h)为 Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒的 SE 像,可能由于其颗粒尺寸较小,平均粒径仅为 13.3 nm,因此颗粒立体感弱于 Ni<sub>2</sub>P-1。同样地, Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒的 SE 像随工作距离的增大立体感有所增强,分辨率整体略有下降,变化并不明显。这可能是由于工

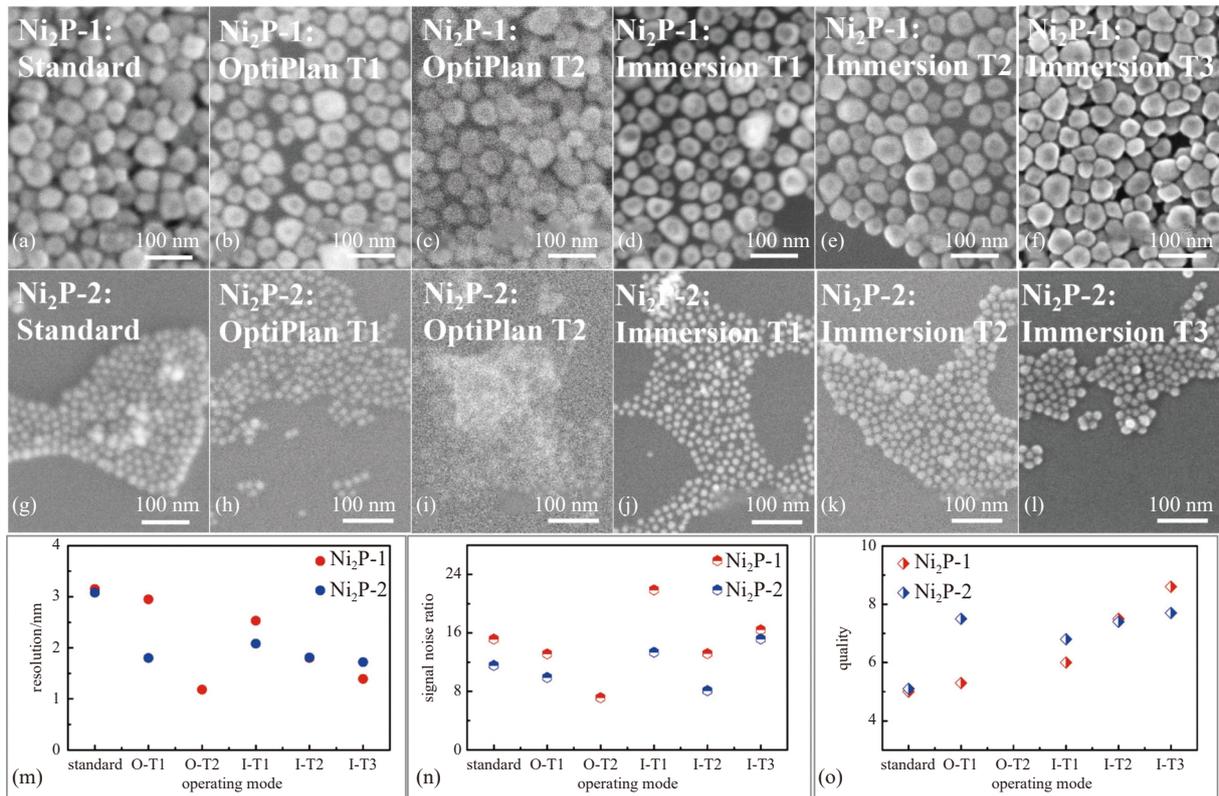


图4  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  纳米颗粒在 6 mm 工作距离、不同模式和探头下的扫描图像: 标准模式下(a),(g)ETD 探头; 高分辨模式下(b),(h)T1 和(c),(i)T2 探头; 超高分辨模式下(d),(j)T1, (e),(k)T2 和(f),(l)T3 探头; (m)分辨率, (n)信噪比和(o)图像质量与模式及探头之间的关系图

Fig. 4 SEM images of  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  and  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  nanoparticles at different working modes and probes with a working distance of 6 mm. (a), (g) Standard mode with ETD probe; Optiplan mode with (b), (h) T1 and (c), (i) T2 probes; Immersion mode with (d), (j) T1, (e), (k) T2 and (f), (l) T3 probes; Relationships between (m) image resolution, (n) signal to noise ratio, (o) quality with working modes and probes

作距离较近时(6 mm), 到达样品表面的电子束能量较强, 样品表面未完全清洗干净的有机基团被碳化, 对分辨率参数测量产生较小的影响。结果表明, 工作距离太小, 所得 SE 像虽分辨率好, 但景深较差, 颗粒形貌衬度不佳; 工作距离太大, SE 像分辨率略减弱但形貌衬度较好。结合图像质量的测量结果(图 5(k)), 对于文中的  $\text{Ni}_2\text{P}$  小纳米颗粒, 选择适中的工作距离(~8 mm)可获得质量较高的 SE 像。

#### 2.4 加速电压对 $\text{Ni}_2\text{P}$ 纳米颗粒的成像探究

保持图 5 的工作模式不变, 在 8 mm 的工作距离下, 改变加速电压, 测得  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  纳米颗粒的 SE 像如图 6 所示。球状颗粒分布均匀, 且立体感良好。由图 6(a)~(d), 随着加速电压的增大,  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  纳米颗粒的 SEM 图像逐渐变清晰, 边缘逐渐锐利。相似的, 较小的  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  纳米颗粒的 SE 像随加速电压的增大逐渐变得清晰。由图 6(i)~(k)中

测得的图像参数分析可得: 随加速电压的增大,  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  纳米颗粒 SE 像的分辨率、信噪比和质量的变化趋势相一致。加速电压增大至 30 kV 时, 两者 SE 像的分辨率分别增强至 2.3 nm 和 2.0 nm, 提升较为明显。表明增大加速电压可有效提高图像的分辨率。而图像质量的变化趋势基本与分辨率的变化趋势基本保持一致, 该规律表明图像质量的大小更多地取决于其分辨率大小。

#### 2.5 束流对 $\text{Ni}_2\text{P}$ 纳米颗粒的成像探究

保持图 5 的工作模式不变, 在 10 kV 的加速电压和 8 mm 的工作距离下, 改变束流, 测得  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  纳米颗粒的 SE 像如图 7 所示。当束流较小时(0.013 nA),  $\text{Ni}_2\text{P-1}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-2}$  纳米颗粒边缘锐度较高, 但 SE 像中的雪花状噪点较多(图 7(a),(d))。束流进一步增大至 0.2 nA, 纳米颗粒边缘逐渐清晰, SE 像中的噪点明显减少(图 7(b),(e))。继续增大

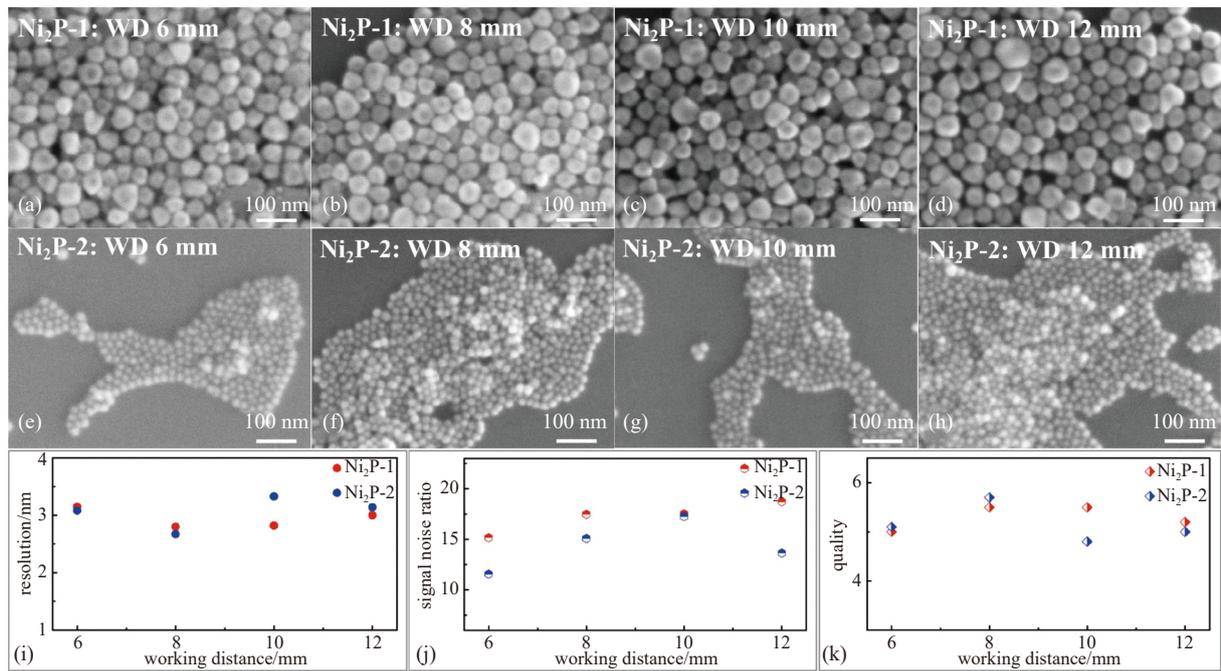


图5 Ni<sub>2</sub>P-1 和 Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒在不同工作距离下的扫描图像: (a) ~ (d)Ni<sub>2</sub>P-1 和 (e) ~ (h)Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒在工作距离分别为 6 mm、8 mm、10 mm、12 mm 时的扫描图像; (i)分辨率, (j)信噪比和(k)图像质量和工作距离之间的关系图

Fig. 5 SEM images of Ni<sub>2</sub>P-1 and Ni<sub>2</sub>P-2 nanoparticles at different working distance: (a)-(d) Ni<sub>2</sub>P-1 and (e)-(h) Ni<sub>2</sub>P-2 nanoparticles at different working distance of 6, 8, 10 and 12 mm; Relationships between (i) image resolution, (j) signal noise ratio and (k) image quality with working distances

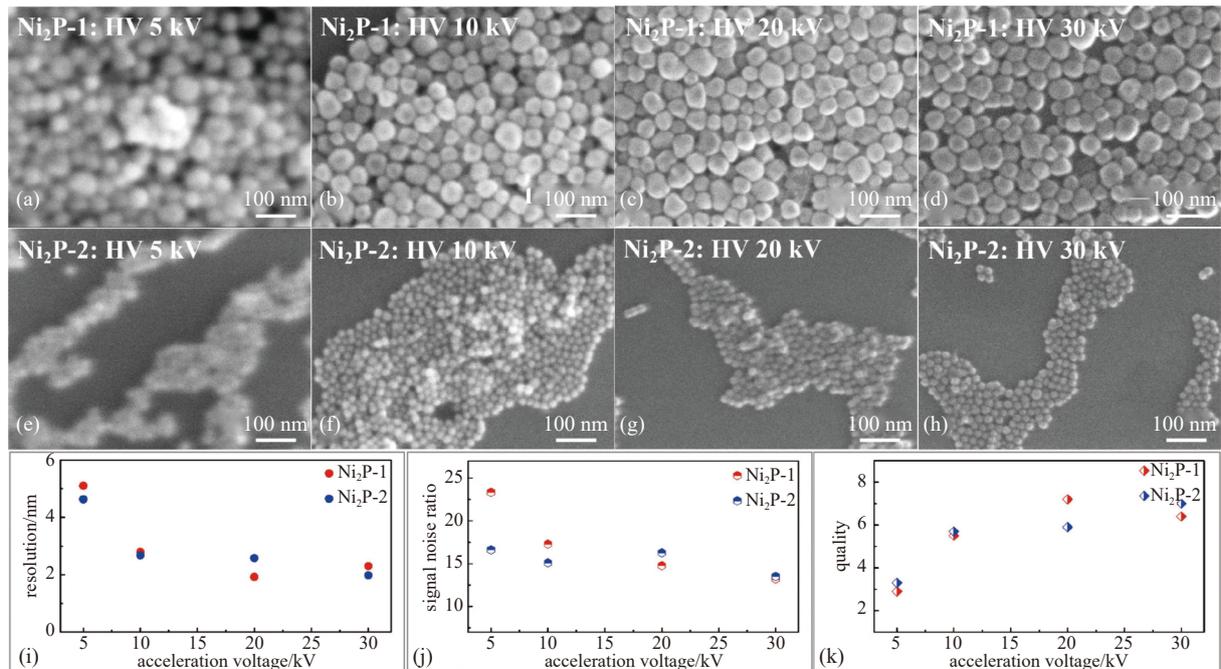


图6 Ni<sub>2</sub>P-1 和 Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒在不同加速电压下的扫描图像: (a) ~ (d)Ni<sub>2</sub>P-1 和 (e) ~ (h)Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒在加速电压分别为 5 kV、10 kV、20 kV 和 30 kV 的扫描图像; (i)分辨率, (j)信噪比和(k)图像质量和加速电压之间的关系图

Fig. 6 SEM images of Ni<sub>2</sub>P-1 and Ni<sub>2</sub>P-2 nanoparticles at different accelerating voltage. (a)-(d) Ni<sub>2</sub>P-1 and (e)-(h) Ni<sub>2</sub>P-2 nanoparticles at different accelerating voltages of 5, 10, 20 and 30 kV; Relationships between (i) image resolution, (j) signal noise ratio and (k) image quality with accelerating voltages

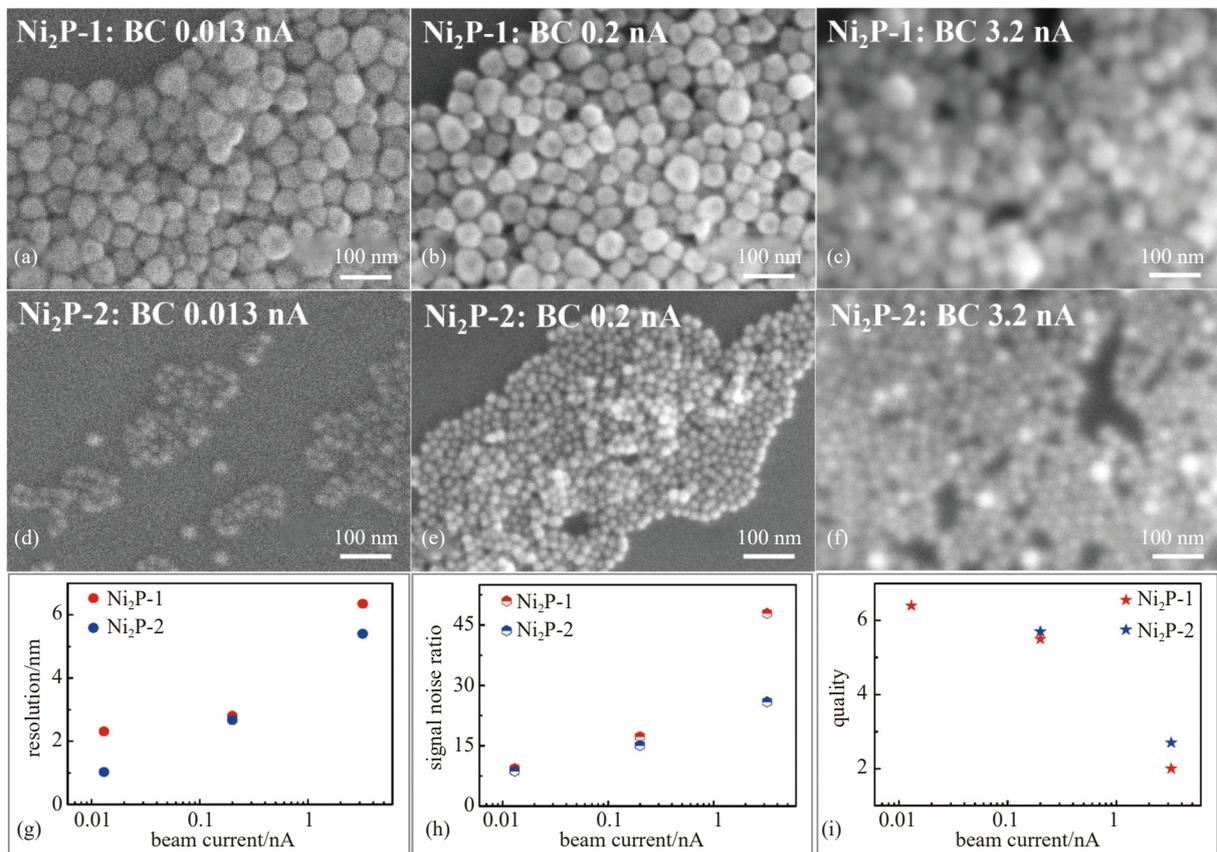


图7 Ni<sub>2</sub>P-1 和 Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒在不同束流下的扫描图像: (a) ~ (c) Ni<sub>2</sub>P-1 和 (d) ~ (f) Ni<sub>2</sub>P-2 纳米颗粒在不同束流 0.013 nA、0.2 nA、3.2 nA 下的扫描图像; (g) 分辨率, (h) 信噪比和 (i) 图像质量和束流之间的关系图

Fig. 7 SEM images of Ni<sub>2</sub>P-1 and Ni<sub>2</sub>P-2 nanoparticles at different beam current. (a)-(c) Ni<sub>2</sub>P-1 and (d)-(f) Ni<sub>2</sub>P-2 nanoparticles at different beam currents (BC) of 0.013, 0.2 and 3.2 nA; Relationships between (g) image resolution, (h) signal noise ratio and (i) image quality with beam currents

至 3.2 nA, SE 像中纳米颗粒的边缘变得模糊, 已经不能很好地分辨一个一个的纳米颗粒(图 7 (c), (f))。由图 7(g) ~ (i) 中的关系曲线可以看出: 图像的分辨能力会随着束流的增大变差, 而信噪比会随着束流的增大而变大。当束流较大时(3.2 nA), 相应的 SE 像的质量随之变差(~2)。综上, 在标准模式下对 Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒的进行成像时, 虽然较低的束流下颗粒边缘锐利, 但噪点较多; 而较高的束流下虽然信噪较高, 但其颗粒边缘模糊、分辨率变差。因此, 选择适中的(~0.2 nA)束流, 成像效果较好。

### 3 结论

本文以小尺寸空心 and 实心 Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒为例, 系统探究对比了不同 FESEM 的测试条件和模式下所得 SE 像和 BSE 像的形貌结构差异。实验结果表明: 标准模式下 ETD、高分辨模式下 T2 和超高分辨模式下的 T3 探头收集二次电子信号, 所成二次电

子(SE)像颗粒清晰可见且立体感良好。其中 T3 探头下 SE 像的分辨率明显优于其它两者, 且由于 T3 探头位置最高、仅收集高位准直二次电子信号(低能量), 该 SE 像景深大且形貌衬度良好, 但颗粒内部空心结构观察不到。高分辨超高分辨模式下的 T1(收集背散射信号)探头所成 BSE 像成分衬度良好, 虽立体感较差但 Ni<sub>2</sub>P-1 颗粒的空心结构明显。此外, 探究发现, 在标准模式-ETD 探头下, 结合图像质量的测量结果, 适中的工作距离(~8 mm)下获得的 SE 像质量较高。提升加速电压可有效提高图像的分辨率(Ni<sub>2</sub>P-1: 5 kV 下 5.2 nm; 30 kV 下可达 2.3 nm)。而增大束流信噪比会随之增强, 但图像分辨率明显变差, 选择适中的束流(~0.2 nA)成像效果较好。这对于如何通过调整工作模式和条件获得高质量的小尺寸纳米颗粒的形貌结构图像以及获取不同形貌结构信息关注点的 SEM 图像具有一定的借鉴意义。

## 参 考 文 献

- [1] Yang X, Hu J J, Guo N, et al. Imaging mode selection of scanning electron microscope for metal materials research[J]. *Journal of Chongqing University of Technology*, 2018, 32(7): 132–137 (杨显, 胡建军, 郭宁, 等. 扫描电子显微镜成像模式在金属材料研究中的选用 [J]. 重庆理工大学学报, 2018, 32(7): 132–137 (in Chinese))
- [2] Zhang K, Ban C G, Zhang Z F, et al. Review of dopant profiling based on scanning electron microscopy[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2022, 41(2): 205–218 (张凯, 班春光, 张子帆, 等. 基于扫描电子显微镜的半导体掺杂剂含量剖面分析研究进展 [J]. 电子显微学报, 2022, 41(2): 205–218 (in Chinese))
- [3] Zhao M L, Ren Y J. Research progress of scanning electron microscope in plant[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2021, 40(2): 197–202 (赵孟良, 任延靖. 扫描电子显微镜在植物中的应用研究进展 [J]. 电子显微学报, 2021, 40(2): 197–202 (in Chinese))
- [4] Wang Y, Sun Y L, He S, et al. Comparative analysis of surface morphology of yeast by scanning electron microscopy and atomic force microscopy[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2018, 37(2): 178–182 (王莹, 孙艳丽, 何珊, 等. 扫描电子显微镜和原子力显微镜对于酵母表面形貌观察的比较分析 [J]. 电子显微学报, 2018, 37(2): 178–182 (in Chinese))
- [5] Fu Z, Zhang H C, Luo J, et al. Use, parameter setting and maintenance of SEM[J]. *Laboratory Science*, 2021, 24(5): 215–223 (付倬, 张海存, 罗隽, 等. 扫描电子显微镜的使用、参数设置与维护 [J]. 实验室科学, 2021, 24(5): 215–223 (in Chinese))
- [6] Xu X Y, Hong X X. Application of scanning electron microscopy in drug quality control[J]. *Central South Pharmacy*, 2022, 20(12): 2849–2855 (徐昕怡, 洪小棚. 扫描电子显微镜在药品质量控制中的应用 [J]. 中南药学, 2022, 20(12): 2849–2855 (in Chinese))
- [7] Zheng X, Rong N H. Application of scanning electron microscopy in quail eggshell characterization[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2022, 28(3): 273–279 (郑希, 戎念杭. 扫描电子显微镜在鹌鹑蛋壳表征中的应用 [J]. 分析测试技术与仪器, 2022, 28(3): 273–279 (in Chinese))
- [8] He Y C, Sheng G D, Chen Z G. Practice and exploration on operation and management of scanning electron microscope[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2022, 28(3): 289–292 (何益超, 盛国栋, 陈朝贵. 扫描电子显微镜运行和管理的实践与探索 [J]. 分析测试技术与仪器, 2022, 28(3): 289–292 (in Chinese))
- [9] Yamashita S, Nakazato M, Hirata T. Size analysis of small metal nanoparticles using single particle ICP mass spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2021, 37(11): 1637–1640
- [10] Yang J, Lee J, Too H P. Size effect in thiol and amine binding to small Pt nanoparticles[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 571: 206–210
- [11] Muthuswamy E, Savithra G H, Brock S L. Synthetic levers enabling independent control of phase, size, and morphology in nickel phosphide nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2402–2411
- [12] Qiu B C, Cai L J, Wang Y, et al. Fabrication of nickel-cobalt bimetal phosphide nanocages for enhanced oxygen evolution catalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(17): 1706008
- [13] Wang J W. Preparation and electrochemical properties of metal organic Framework-derived cobalt phosphides[M]. Xinjiang, Xinjiang University, 2019, 5 (王佳伟, MOFs 基钴磷化物的制备及其电化学性能研究 [M]. 新疆, 新疆大学, 2019, 5 (in Chinese))
- [14] Sun Z C. Synthesis, modification and HDS/HDN of transition metal phosphides catalysts[M]. Liaoning, Dalian University of Technology, 2014, 5 (孙志超, 金属磷化物催化剂制备、改性及其加氢脱硫(氮)反应性能 [M]. 辽宁, 大连理工大学, 2014, 5 (in Chinese))
- [15] Xu H S, Hao P C, Xue M Y, et al. Characterization and hydrogenation reaction mechanism of nickel phosphide catalyst supported on grapheme doped with nitrogen and boron[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 39(3): 517–524 (徐海升, 郝鹏程, 薛媚月, 等. 氮硼双掺杂石墨烯负载磷化镍催化剂的表征及其加氢反应机理 [J]. 石油学报, 2022, 39(3): 517–524 (in Chinese))
- [16] Kang X, Liu Y C, Xu J L, et al. In-situ synthesis of supported small-sized nickel phosphide catalyst with extremely concentrated route for hydrodesulfurization[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2021, 38(4): 445–452 (康鑫, 刘艳聪, 许嘉璐, 等. 超浓凝胶原位合成负载型小尺寸磷化镍催化剂用于加氢脱硫 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2021, 38(4): 445–452 (in Chinese))
- [17] Pan Y, Lin Y, Liu Y Q, et al. Size-dependent magnetic and electrocatalytic properties of nickel phosphide nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 439–447