 DOI: https://doi.org/10.12349/iser.v7i7.11411

Research on the Scanning Electron Microscopy Analysis Method for Molybdenum Powder

Lingyun Zhang Bo Wang Yuanping Zheng Yegai Zuo

Jinduicheng Molybdenum Industry Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710770, China

Abstract

This paper employs scanning electron microscopy (SEM) to observe the microscopic morphology of various molybdenum-based powder materials and analyzes their elemental composition using energy-dispersive spectroscopy (EDS). Ordinary molybdenum powder, molybdenum disulfide, molybdenum trioxide, ultrafine molybdenum powder, and ammonium molybdate were selected as the primary research subjects. The sample preparation methods and imaging parameter settings (such as accelerating voltage, current density, focal distance, and detection mode) were detailed, along with their principles. Based on this, a method to reduce static charge generation was proposed to enhance image quality. Additionally, a comprehensive energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) data analysis scheme was presented, encompassing both quantitative calculations and qualitative identification. Finally, by comparing the obtained results, a standard testing method suitable for different types of molybdenum powder was established and validated by a third-party unit for its feasibility and accuracy. The method developed in this study enables effective acquisition of micro-nano surface structures and compositional information of molybdenum powder particles, demonstrating excellent spatial resolution and detection capabilities in microscopic morphology. Its innovation lies in addressing the limitations of current detection methods in detail presentation, while also providing robust support for production quality control, process optimization, and new product development in related industries.

Keywords

molybdenum powder; field emission scanning electron microscopy; energy dispersive spectroscopy; morphological characterization; parameter optimization

钼粉末扫描电镜分析方法的研究

张凌云 王波 郑苑萍 左烨盖

金堆城钼业股份有限公司，中国 · 陕西 西安 710770

摘 要

本文采用扫描电子显微镜（SEM）观察各种钼基粉末材料微观形貌并利用能谱仪分析其中所含元素成分。选取普通钼粉、二硫化钼、三氧化钼、超细钼粉及钼酸铵作为主要研究对象，详细介绍了样品制备方法以及成像参数设置（如加速电压、电流密度、聚焦距离及探测模式等）和其原理。在此基础上提出了一种减少静电荷产生方法来提高图像效果。另外还给出了一个较为完善能量色散X射线光谱（EDS）数据分析方案，包括定量计算以及定性识别两部分工作内容。最后通过对所得结果进行比较得出一套适合不同类型钼粉标准检测方法并由第三方单位进行测试证明此方法可行性和准确性。本研究所建立的方法能够实现对钼粉颗粒表面微纳结构以及成分信息的有效获取，在微观形貌上具备优异的空间分辨能力和检测能力，具有创新性的是可以弥补现有检测方法对于细节展示不足的问题，也可以为相关行业的生产质量控制、工艺优化以及新产品的开发等提供有力的支持。

关键词

钼粉末；场发射扫描电子显微镜；能谱分析；形貌表征；参数优化

1 引言

作为一种重要功能型材料的一部分，钼及其合金由于具有良好的高温稳定性、高硬度、良好的导热性和导电性以及优异的热物理性质，在航空航天、电子通信、核电站和高端制造等行业有着广阔的应用前景。而钼粉是制备钼基复合材料的基础原材料，其质量好坏直接影响到产品的质量和工艺过程。所以对钼粉进行详细的分析测试（如粒度分布、表面形态、化学组成以及其中的杂质含量、各种晶相所占的比例等）有助于深入了解该材料本身的特性同时也为改进生产工艺提供参考依据。

场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）由于其良好的成像性能以及独特的优势而在材料领域得到广泛应用。相比于传统的钨灯丝型扫描电子显微镜，FE-SEM 在许多方面都有很大的改进之处：其电子束斑直径更小、亮度更高而且更加稳

【作者简介】张凌云（1987–），女，中国陕西西安人，本科，工程师，从事金属压力加工研究。

定，所以可以得到更好的空间分辨率并且可以清楚地观察到试样表面细微结构；同时还可以连接能谱仪之类的附件进行微区成分测定工作，使其实用性更强。但是由于其强大的功能也带来了很高的技术要求，需要有很高技术水平的人才能正确操作各种参数调节以及样品制备等工作。尤其是对如钼粉这样具有导电性差异较大、粒度不同以及容易带电等特性的样品进行研究，在此情况下需要有一套完善、科学、合理的检测手段。

虽然场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）是一种较为完善并且广泛应用于科研工作的材料表征手段，但是针对钼粉的研究却很少。本文基于我公司引进的 Tescan Clara 型 FE-SEM 以及配套的 OxfordUltim Max 40 能谱仪对钼基材料进行微观结构和化学成分表征。因此本文力求打破传统的研究方式，制定一套包括样品制备、形貌观察以及元素定性和定量分析的工作流程，充分发挥新型检测设备的优势，提高公司在钼制品行业中的市场地位并给后续工作者带来一定的参考价值。

2. 实验设备与原理

2.1 场发射扫描电子显微镜原理

场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）是以强电场使钨单晶尖端发射出亮度较高、束斑较小电子束为探测器，在电子束经过一系列电磁透镜后被进一步聚焦并用扫描线圈控制其在样品上逐点移动。而当入射电子射到样品上时会有一系列物理效应发生，比如二次电子（SE）主要是表示样品表面形貌；背散射电子（BSE）可以用来观察样品中不同组分含量以及晶体学取向等。

二次电子（SE）：来自样品表面约 5-10 nm 处，其产额与样品表面微观起伏（形貌）密切相关，在得到较高分辨率及较好立体感形貌像方面起着重要作用。

背散射电子（BSE）主要是由样品表面约 0.1 到 1 μ m 范围内的原子相互作用产生的，在背散射电子中，它的大小和在该位置上所检测到的材料的平均原子序数成正比，因此可以用来进行原子序数对比，在元素分布以及相界面等方面的应用非常广泛。

TESCAN CLARA 电镜有不同探测器用于不同应用需要。

E-T 探测器：常规形貌观察，对低角二次电子敏感，立体感强。

MD 探测器：高分辨形貌观察，对高角二次电子敏感。

Axial 探测器：表面灵敏度非常高轴向二次电子探测器，非常适合高分辨率观察。

BSE 探测器：主要用于成分衬度观察和晶体取向分析。

2.2 能谱仪原理

牛津 ULTIM MAX 40 能谱仪使用高效硅漂移探测器（SDD）并且有 40 mm^2 的大面积检测器。当电子束照射到样品表面时，可产生具有一定能量特征 X 射线。该仪器利用能量色散 X 射线光谱学的方法，在得到特征 X 射线的能量之后进行分析从而确定样品的成分以及含量等。它包含不同的应用场合。

点分析：对选定微区进行成分分析。

线分析：分析元素沿选定直线的浓度分布。

面分析：直观显示元素在选定区域内的二维分布情况。

3 钼粉末样品制备方法研究

正确样品制备是得到良好 SEM 图像以及可靠 EDS 谱图的基础，在对钼粉进行实验中我们提出了“小、净、稳”。

3.1 制备流程与试剂材料

主要试剂：无水乙醇（分析纯）

主要材料：双面碳导电胶、导电样品台（丁型台）、镊子、罐装压缩空气、烧杯、一次性离心管、胶头滴管、无尘布、红外灯

3.2 取样与粘样方法

传统的钼粉以及二氧化钼粉末的制备方法一般包括以下几个过程：用牙签或者棉签取一定量的粉末，在已经涂有双面导电胶的试样表面进行铺放；然后轻轻按压使颗粒与基体贴合；之后用压缩空气把没有粘附的颗粒吹走。

对于超细钼粉以及易于发生团聚性质粒材料，在制备时可以采取以下方式：称取一定量粉末放入一个离心管里，然后加入定量无水乙醇进行超声分散，一般为 5-20min；然后再把分散好的悬浮液滴到载片上，用微量移液器滴加到已粘附一层非导电胶带的位置上，让其自然风干或者使用红外灯烘干后即可。

三氧化钼、钼酸铵等非导电粉末：先按上述方法粘样，之后还需进行镀膜（见 3.3）。

3.3 导电性处理（镀膜）

对于非导电或者导电性较差的粉末（如 MoO_3、钼酸铵等）由于表面电荷聚集而产生严重荷电量，影响成像及分析，在此使用离子溅射仪进行喷金处理。

本论文所采用的实验方法如下：将待测试样的准确放置到样品托盘上后放入磁控溅射仪的高真空室中（初始压强要求小于等于 5 ~ 6 Pa），根据所要制备的膜层性质以及样品特性改变溅射电源输出至 10 mA 并根据材料厚度、密度等因素确定最佳的沉积时间（一般推荐时间为 20 ~ 60 s）在此基础上可适当改变靶材与基材之间的距离或者分多次进行沉积来提高膜层均匀度并且使之尽可能完整。

选取原则：只是观察形貌，尽可能喷金（导电良好）；如果需要进行能谱分析并且对碳、氧等轻元素有要求时，应选择喷碳，以免造成金的影响。

3.4 清洗与干燥

在实验过程中为防止可能发生的交叉污染，应戴一次性手套操作，若有样品表面有油污或者有机物等杂质，则需

要将样品放入无水乙醇中超声清洗超过 15 分钟以上，然后用超纯水再次清洗并且使用超声进一步清洗。尤其是对于碳（C）及氧（O）的电子探针显微分析之前，要严格遵守以上步骤。样品彻底清洗干净后，在红外灯下烘烤至少 2 个小时至干透才可进行下一步。

4 扫描电镜分析参数优化研究

影响电镜成像质量的主要因素是有关的工作条件是否合理。本文主要围绕图像分辨率、信噪比、样品表面形貌保持程度以及由于电子束作用产生的样品表面荷电等问题进行研究，在此基础上通过对各种方法进行对比分析并从多个角度对这些参数进行评估从而对加速电压、入射剂量、成像距离以及采集方式等方面进行了详细的研究与优化。

4.1 关键参数影响规律

加速电压（HV）：

高电压(如10-20keV)：分辨率理论上较高，信噪比良好，穿透力强但是容易丢失表面信息，加重非导电样品的荷电及样品损伤。

低电压(如2-5 keV)：表面细节信息丰富，荷电效应小，对束流较敏感，信噪比较差，易产生碳污染等。

对于具有良好导电性的钼粉，为获得良好的图像质量和较高的信噪比，可以将加速电压调节到 5-10keV 范围内进行观察从而更好地显示出它的细微结构；而对于非导电样品则应将其能量控制在 2-5keV 并适当对其进行表面处理才能得到较好的结果。

束流（Beam Current）

大束流：信噪比好，但束斑大，分辨率降低

小束流：束斑小，分辨率高，但信噪比差

优化方法：低倍下可用较大束流（例如 100-300pA）以得到良好图像，在高倍下应用较小束流（例如 10-30pA）以得到良好分辨率。

工作距离（WD）：

短工作距离：分辨率高，景深小，BSE 信号接收立体角大

长工作距离：分辨率低，景深大，适合观察起伏大的断口等。

优化策略：通常形貌观察选取中等工作距（7 ~ 10 mm）。如果需要更高分辨率，则可以取较短工作距(如5 ~ 7 mm）但是要注意调焦以及像散校正等。

探测器选择：

形貌观察：建议使用 E-T 探测器，因为该探测器成像效果良好，具有较好的立体感以及细节；而对于纳米尺度的微小结构，则可以采用 Axial 探测器提高对样品表面的分辨率

成分分布观察：选择 BSE 探测器，利用其原子序数衬度

综合观察：可同时采集 SE 和 BSE 信号进行对比分析。

4.2 典型钼粉末参数优化实例

本论文针对几种不同钼粉进行了一系列优化工作，其中一部分结果为：

常规钼粉：

在 10 keV 加速电压以及 30 pA 束流条件下，使用 E-T 探测器得到样品图像具有良好形貌以及较高分辨率。同时降低加速电压至 5 keV 可以提高表面微细结构可见性，但是此时所得到信号噪声比以及空间分辨能力都低于 10 keV 时的情况。该工作为促进材料研究发展起到一定作用。

能谱：使用 20 keV 加速电压、1 nA 束流对点进行分析可以准确测定 Mo 的主要成分以及少量的 Al、Cu 等微量元素。

二氧化钼（MoO_2）：

本研究对象具有良好的半导体性质，其电阻率相对稳定。实验采用 5 keV 的加速电压、30 pA 的电子束电流和 10 mm 的焦距进行测量，在此条件下使用能量 - 时间（E-T）谱仪进行数据采集，以获得最佳图像质量和减少由于较高能量对样品造成的充电影响从而极大地改善对样品表面结构观察的质量。

能谱：在 5 keV、300 pA 下对一个点进行分析，Mo 和 O 的比例约为 1 ： 2，但是这个比例有较大偏差，应该选取平坦位置进行分析。

三氧化钼（MoO_3）

这种材料是非导电，在制备表面导电性需要采用金膜沉积法对其进行预处理。由图可以看出，在 5keV 加速电压、30pA 束流情况下，经过金膜修饰样品可以得到良好图像；而未经此预处理样品即使用 2keV 能量也难以克服由于荷电引起图像失真问题。

能谱：喷金以后，在 5keV、500pA 下进行点分析，得到 Mo/O 的质量比接近 1:3。

超细钼粉

这种材料具有明显的微米级颗粒状外观，在放大观察下能够发现其中包含许多小结构，这些结构只能用高倍率显微成像才能看到。而在扫描电子显微镜 (SEM) 中，需要使用 5 kV 加速电压、30 pA 电子束强度以及 7 mm 样品到探测器距离进行观察，这样可以得到较好的样品表面形貌信息。而且该方案能够使照片反差较大并且细节丰富。

能谱：在 20keV、1nA 下，进行点分析可观察到有异常区域氧含量较高，而面分析只检测出 Mo 元素，表明点分析对于微区成分异常更为灵敏。

钼酸铵

该样品具有明显的非导电性，在保证良好导电性的前提下，应进行金膜镀层改善其电学特性。根据扫描电子显微镜（SEM）结合能谱仪（EDS）的观察需要，在本实验中推荐使用 5kV 加速电压、100pA 入射电流以及 10mm 焦距下进行拍摄，同时配备高能量分辨率的 E-T 探测器。提高入

射电流可增强信号强度并有利于提高信噪比，在用 20kV 加速电压下利用 1nA 入射电流对某一特定位置进行精确测量时可以明显观察到该处氧含量大幅提高；而用大范围扫描方式主要得到的是钼的存在，由此可见点分析方法更适用于小范围内的成分比较并且更为准确有效。

能谱：需注意镀金层对轻元素分析的潜在影响。

表 1：部分钼粉末样品 SEM 形貌分析最优工作参数汇总表

样品类型	预处理	加速电压 (keV)	束流 (pA)	工作距离 (mm)	推荐探测器	主要考虑因素
常规钼粉 (20,000x)	无 / 分散	10	30	7	E-T	分辨率、信噪比、表面细节
二氧化钼 (20,000x)	无 / 分散	5	30	10	E-T	抑制荷电、突出细节
三氧化钼 (20,000x)	喷金	5	30	10	E-T	消除荷电、保证分辨率
超细钼粉 (40,000x)	超声分散	5	30	7	E-T/Axial	超高分辨率、表面敏感度
钼酸铵 (20,000x)	喷金	5	100	10	E-T	消除荷电、提高信噪比

4.3 荷电效应的识别与消除

荷电效应是指图像出现变形、漂移、亮点或者亮线、图像“扁平化”，缺少层次感等问题。解决办法是：

制样环节：缩小样品尺寸、确保良好接地、对不导电样品进行镀膜。

电镜参数：降低加速电压、减少束流、使用快速扫描方式、应用 BSE 探测器（荷电效应小于 SE）、对样品进行一定角度倾斜等。

通常需要结合制样和参数调整两种手段。

5 能谱成分分析方法研究

5.1 分析方法选择

点分析：用于对某一很小区域（一个颗粒或夹杂物等）进行成分分析。灵敏度高，是定量分析的良好工具

线分析：用于分析元素沿某一方向的浓度变化，如界面扩散、偏析等

分析：用于快速、直观观察元素在该区域内分布是否均匀。灵敏度较低

对钼粉而言，点分析是准确定量、检测微量杂质以及成分不均匀性最有效的方法。而面分析可迅速判断元素分布情况。

5.2 分析参数与注意事项

本工作使用 15 ~ 20 千电子伏特（keV）较高能量的入射电子，使目标元素产生特征 X 射线并且用较小的束流强度约为 1 纳安培（nA），获得较好的信噪比信号。同时保持样品距离检测器的距离始终是 10 毫米，保证获得的数据一致性以及准确性。

注意事项：

定量分析误差：电子探针显微分析（EDS）得到元素的质量分数是相对而言的，在理论上（即样品比较均匀、具有较高原子序数并且具有良好导电性的情况下），总的测量误差可以控制在 ±3% 以内；但是对一些非均匀物质或者是低含量样品（例如纳米粒子或者粉末等）来说，这个误差就相对比较大。为了提高精度，可以通过归一化的方法或者多次测量求平均来解决这个问题。

分析区域选取：尽可能选取表面平整、清洁的小区域进行分析，以免造成由于几何引起的影响。

不导电样品：喷金样品，在分析轻元素时要考虑金峰的影响，也可用喷碳的方法。

6 结论

本文通过对一系列实验进行研究，开发出一种较为完善、系统的钼粉场发射扫描电镜形貌及成分表征技术的方法论，其主要内容包括：

制定了根据不同性质钼粉的标准样品的制备方案，尤其是对于非导电粉末进行镀膜的相关操作有明确规定。

本课题主要探讨场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）对钼基材料的研究中的一些技术问题，在高导电率金属钼粉、具有半导体性质的二硫化钼及其衍生物（如 MoO_3、$Mo(NH_4)_2SO_4$）上进行相关工作，通过对加速电压、电子束强度、样品与探针的位置关系以及探测器的选择等因素进行合理调节以获得良好的观察结果及较高的分析准确性。同时提高图像质量的同时也大大提高了信噪比并且保证了实验结果的真实性。

制定了钼粉末能谱分析最优方案，重视点分析对微区定量以及异常检测作用并给出具体分析条件与误差范围等。

参考文献

[1] TESCAN. TESCAN CLARA 场发射扫描电子显微镜用户手册[Z].

[2] 牛津仪器. Oxford ULTIM MAX40 能谱仪技术说明书[Z].

[3] GB/T 17359-2012, 微束分析 能谱法定量分析[S].

[4] 诸玉楠， 孙慧莹. 扫描电子显微镜及其在材料科学中的应用[M]. 北京：科学出版社，2018.