

铁基高温超导材料的岛津电子探针测试方法探讨

EPMA-069

摘要：铁基超导属于第二代具有理论研究价值和广阔应用前景的高温超导材料，其结构设计和多层特性是超导研究的热门课题，但这种结构也给微区的测试带来一定的挑战。一般铁基超导材料都具有 FeAs 层，这两种元素的特征 X 射线的干扰会对测试结果产生影响。本文使用了一类 (K,Ba)Fe₂As₂ 高温超导材料为例，给出了两种测试方案，对比两种方法的测试结果，均满足测试误差的要求。

关键词：高温超导材料 铁基超导 定量测试 电子探针 岛津

技术特点：

- ❖ 定性分析谱图的解析可以预先掌握元素不同线系之间的干扰情况，使用副线系或脉冲高度分析器 (PHA) 均可避免高次线带来的给定量误差；
- ❖ 岛津电子探针脉冲高度分析器 (PHA) 设置合适参数可有效过滤特征 X 射线高次线干扰。

超导现象自 1911 年被发现以来，其独特的物理特性，如零电阻、反磁性和量子隧道效应引起了科学界的广泛关注，但超导现象只有在极低的温度条件下才能表现出来，这使得超导材料的实际应用受到极大的限制。

高温超导材料是指具有超过麦克米兰极限超导转变温度 (T_c) 的材料，这种材料的超导机理解释目前还有待更多的研究。随着更多种类高温超导材料的发现，对材料的物理理论发展、合成复杂的量子材料、发展更先进实验技术以及最终广泛的应用都有很大的推动作用。

超导材料的发展经历了以 NbTi、Nb₃Sn 等为代表的低温超导材料，以 Bi-Sr-Ca-Cu-O 为代表的一代高温超导材料，以 Re-Ba-Cu-O 为代表的二代高温超导材料，以及后期发现的 MgB₂ 和铁基等超导材料。

铁基超导的发现为探索新型高温超导体开辟了一个全新的领域。目前，设计新结构和多层结构的铁基超导体来实现更高的转变温度已经成为当下的热门课题。

由于铁基超导材料的结构设计和分层特性，也给以电子探针为代表的微区分析仪器的测试应用带来一定的挑战。

■ 仪器

岛津 EPMA-1720 电子探针显微分析仪



■ 结果与讨论

测试试样属于 $(K,Ba)Fe_2As_2$ 系列，属于 K 掺杂的 122 ($BaFe_2As_2$) 型，FeAs 层沿晶体学 c 轴堆叠，电子运输和超导现象也发生在此处。在铁基超导体中的 FeAs 四面体，Fe 原子位于四面体中心，As 原子分布在 Fe 层的两侧，通过对母体材料所有原子位置进行不同浓度的掺杂来改变 Fe-As 键角，也可以在不同的情况下表现出超导现象。

针对试样，首先进行了表面微区的观察，并选择较平整位置进行了定性分析。

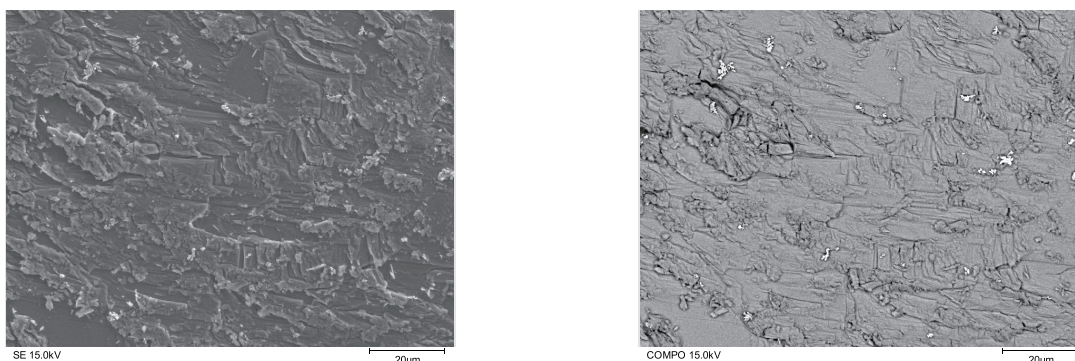


图 1 试样表面微观形貌特征

定性分析是后续进一步分析（如定量分析，面分布分析等）的基础：一、只有根据定性分析的结果才能确认有哪些元素及大致含量，对样品有基本的了解；二、根据定性分析的谱图才能确认各元素相互干扰的情况，为待测元素线系的选择、背景的扣除提供参考；三、根据待测元素的计数强度，为选择更合理的测试条件提供依据。所以，对于一个未知试样，首先需要进行定性分析和谱图解析。

使用 RAP 测试 As L_α 时，注意到在定性分析谱图中 As L_α 所在位置恰好有临近的 Fe $K_\alpha(5)$ 与之重合，见图 2，如直接使用 As L_α 进行定量可能会使定量结果有所偏差，导致结果由于计入高次线而出现过高的现象。

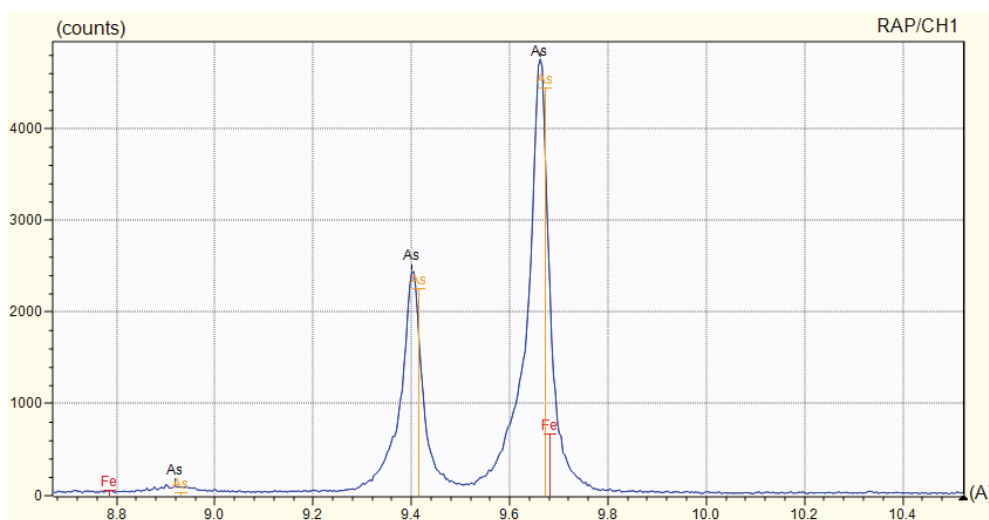


图 2 元素 As L_α 主峰受 Fe 高次线干扰情况

此类测试的时候有两种方法去规避，一是使用 As 的其他线系，如使用 L_β 线。不同于 K_β 相对于 K_α 有 1:10~1:20 那么明显的差别（如原子序数在 $Z < 32$ 需使用到 K_α 线，过低的 K_β 作为测试的线系可能会出现强度太低而误差过高的风险）， L_β 的计数强度约为 L_α 的 1/2，在含量达到一定程度保证相当量的计数时（含量低时，可适当延长测试时间），可以采用 L_β 代替 L_α 进行测试分析。使用 As L_β 线系质量百分含量 (Wt%) 的结果见表 1。

表 1 选用 As L_β 线的定量分析结果 (Wt%)

Data	As L _β	O K _α	K K _α	Fe K _α	Ba L _α	Ag L _α	Total
1#-1	47.337	1.128	12.839	37.573	2.230	0.015	101.122
1#-2	47.242	2.007	12.763	37.193	2.061	0.037	101.303
1#-3	48.005	0.981	13.071	37.110	2.102	0.000	101.269
Average	47.528	1.372	12.891	37.292	2.131	0.017	101.231

还有一种测试方法是使用 PHA。PHA，即脉冲高度分析器，用于布拉格衍射产生的高次线的过滤。

具体的设置思路：1. 使用含有 As 但不含 Fe 元素的标样（此处使用标样 GaAs），使用 RAP 对 As L_α 进行寻峰，并把晶体移动到峰的位置处；2. 打开 PHA 测量程序，选择 Baseline 和 Window 过滤掉能量较高和能量较低的信号，使得只有特定能量范围的特征 X 射线光子通过。

为了确认 PHA 参数是否设置合适，使用相同的测试条件，在纯物质 Fe 标样上，使用状态分析的方法对 Fe K_α(5) 进行峰形特征的测试。PHA 使用的结果如下图 3，可以确认参数设置合适，对高次线的特征 X 射线光子的过滤效果很好。

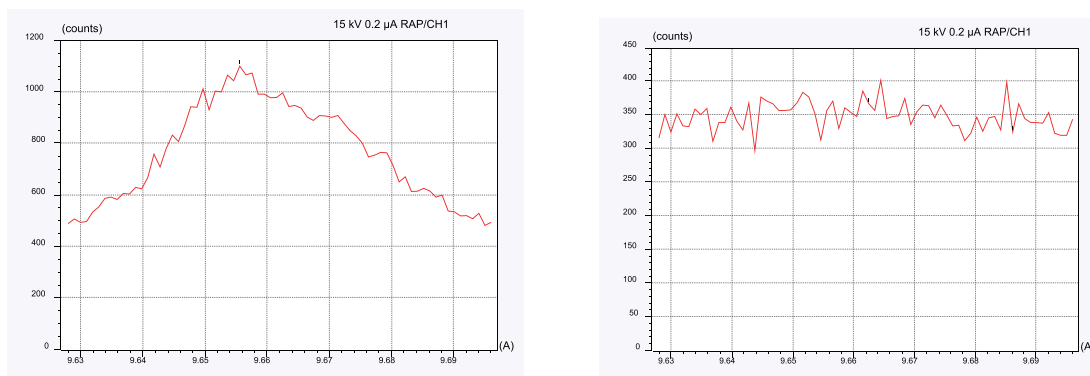


图 3 添加 PHA 后对 Fe 高次线的过滤效果

定量测试程序中，在元素 As 测试的参数属性中把 PHA 功能打开，获得的结果如下表 2：

表 2 使用 PHA 过滤后定量测试结果 (Wt%)

Data	As L _α	O K _α	K K _α	Fe K _α	Ba L _α	Ag L _α	Total
1#-1	47.812	1.541	12.648	37.346	2.158	0.033	101.538
1#-2	47.743	1.603	12.845	37.112	2.119	0.001	101.423
1#-3	47.421	2.502	12.603	36.969	1.870	0.021	101.386
Average	47.659	1.882	12.699	37.142	2.049	0.018	101.449

对比两种方法的测试结果，均满足测试误差的要求。

考虑到主量元素的测试灵敏度，而元素氧来自于表面的氧化现象。曾尝试使用 20 kV 进行定量测试。相对于 15 kV，更高的加速电压入射电子进入试样内部更深，产生的特征 X 射线区域也会更深，这样可以减少表面薄层污染（如氧化层等）带来的影响。但此试样发现另一现象，当选择较大的加速电压，反而导致最终计算后的总量误差增大，而在正常情况下，不同的加速电压对结果不应产生此种影响。这可能与试样的特性有关，因为加速电压增大后，电子交互作用区域能够进入试样更多的层，分层对结果的影响也会更大一些。

■ 结论

高温超导材料 $(K,Ba)Fe_2As_2$ 中的元素 As 的特征 X 射线主峰会受到另一种主量元素 Fe 的高次线的干扰，会给定量测试带来一定的误差，这需要在定量程序设置之前掌握这一点。通常使用定性分析并进行谱图的解析可以很好地掌握不同元素不同线系之间的相互干扰情况。针对干扰的解决方案可以使用副峰替代或 PHA 过滤高次线的方法。 $(K,Ba)Fe_2As_2$ 的表面在空气中容易氧化，但其具有的分层特性使得更高的加速电压并不会减小表面薄层氧化物带来的影响。

岛津应用云

