

# 岛津电子探针测试界面高温超导材料的方法研究

EPMA-071

**摘要：**利用薄膜生长法获得的界面高温超导材料是超导领域的一个重要研究方向。由于电子探针定量测试基体修正模型中首先假设电子束与试样交互作用区域的均质性，这种界面高温超导材料的层状膜结构给电子探针的定量测试带来一定的问题。本文以多层复合膜 Sb-BaTiO<sub>3</sub> 界面高温超导材料为例，梳理了测试流程。对于干扰谱线的确认和扣减问题进行了方法说明，探讨了基体修正 ZAF 方法的选择，以期获得更为理想的测试结果。

**关键词：**高温超导 界面超导材料 电子探针 定量扣除 岛津

## 技术特点：

- ❖ 岛津电子探针配置了统一尺寸罗兰圆半径的、全聚焦的分光晶体，具有高灵敏度和高特征X射线分辨率的特性；
- ❖ 干扰谱线的确认和扣减可以依据定性分析谱图和状态分析来解析，从而得到更为准确的测试数据。

自 1911 年低温超导现象被发现以来，由于工作环境需要液氮冷却的硬性要求，使用和维护成本极高，大大限制了其应用和发展。直到 1986 年高温超导材料的发现，可以使用液氮来搭建工作环境，极大地降低了成本。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促进作用。

现在超导技术在电力、通信、磁悬浮、粒子加速器等领域已有重要的应用，未来随着高温超导的技术不断突破，应用难度和使用维护成本极大降低，超导技术会对人类文明产生难以估量的影响。

目前高温超导材料中代表性的有 Bi 系铋锶铜氧 (BSCCO) 和 Y 系钇钡铜氧 (YBCO) 的铜氧化物超导材料、铁基超导材料、以金属氢为代表的高压下的

BCS 超导材料、界面高温超导材料，有机超导材料也是一个重要的方向。

近年来，得益于薄膜生长技术的快速发展，在氧化物的界面处发现了很多新奇的物理特性。2004 年研究发现当把绝缘的 LaAlO<sub>3</sub> 薄膜层生长到同是绝缘的 SrTiO<sub>3</sub> 表面上时，在界面处意外地发现了超导行为，至此拉开了以 LAO/STO 为代表的界面高温超导材料的研究序幕，通过复合不同的氧化层薄膜或其他类超导材料复合薄膜来构建新型界面高温超导材料也相应地成为了一个研究热点。

在以 ZAF 为代表的基体效应修正中，构建的理论模型首先假设加速聚集的电子束与试样的交互作用范围内应该均质，这个范围尺度在微米量级，否则可能会带来意想不到的偏差。界面高温超导材料的这种多层薄膜结构给电子探针显微分析带来了一定的挑战。

## ■ 仪器

岛津 EPMA-1720 电子探针显微分析仪



## ■ 结果与讨论

试样为多层复合薄膜的 Sb-BaTiO<sub>3</sub> 界面高温超导材料。其典型的表面微观形貌如图 1，可见层状结构。

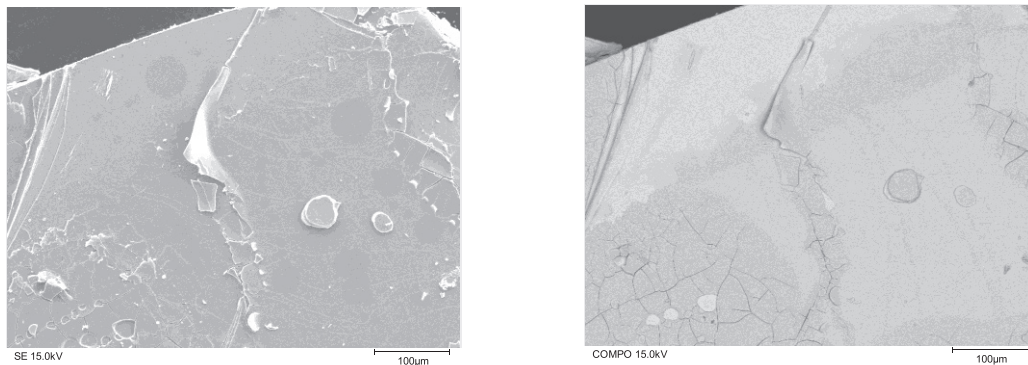
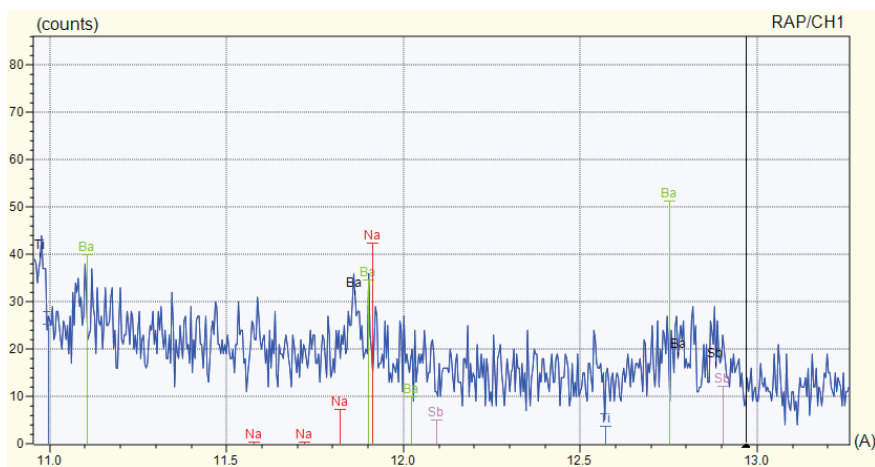


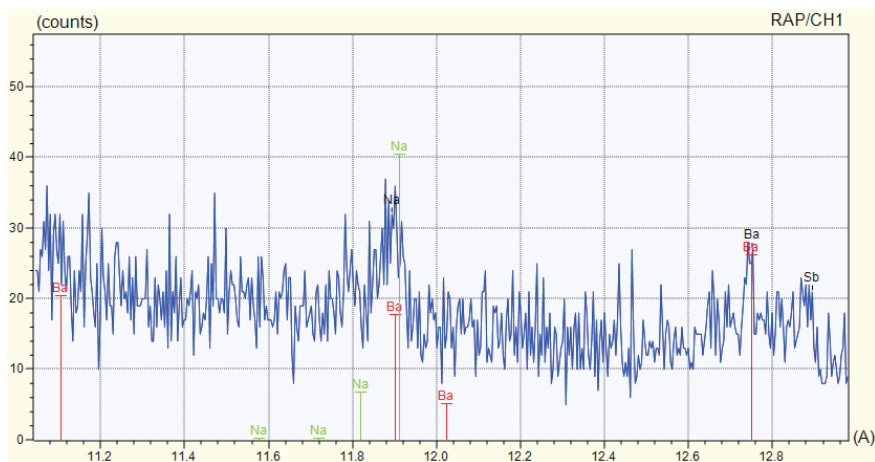
图 1 界面高温超导材料 Sb-BaTiO<sub>3</sub> 多层薄膜微观特征

首先对试样进行了定性分析。定性分析可以为后续进一步分析（如定量分析，面分布分析等）提供方法指导：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，为待测元素线条的选择、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，推荐进行必要的定性分析和谱图解析。

分别测试了 Sb-BaTiO<sub>3</sub>-324# 和 Sb-BaTiO<sub>3</sub>-818# 两组试样，试样含有微量的 Na，谱图解析发现元素 Na 主峰 K $\alpha$  与主量元素 Ba 的 M 峰可能有重叠的现象，其从定性分析 RAP 晶体上的谱图如图 2：



a. 试样324#



b. 试样818#

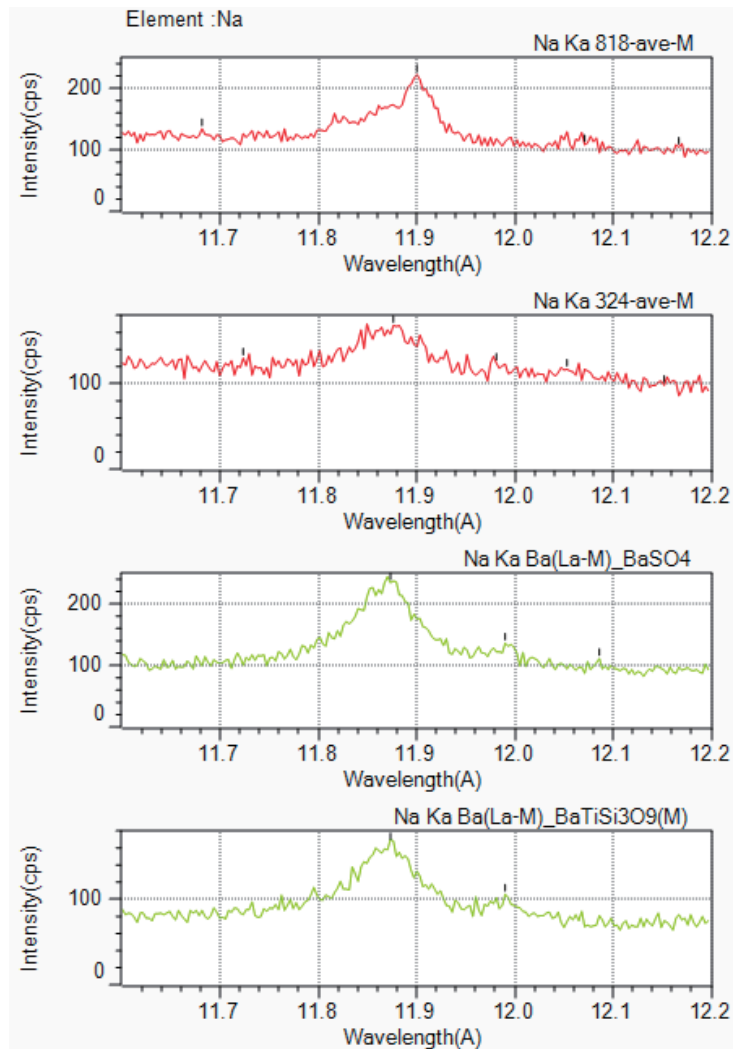
图 2 元素 Na 和 Ba 的谱线干扰

但由于定性分析每道谱仪覆盖的是此上晶体能够检测到的所有元素，具体到每一点的测试时间是比较短的，所以想要查看此试样上的微量元素 Na K $\alpha$  的存在情况以及 Ba M 线的干扰程度，可以使用状态分析的方法缩小检测波长的范围并增大测试时间，通过与标样进行比对来最终确认。SPI 标样中含有主量元素 Ba 的，可供使用的有 BaSO<sub>4</sub> (Barite) 和 BaTiSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Benitoite) 两个。Na K $\alpha$  主峰位置确认使用 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Jadeite) 作为标样。分别在 BaSO<sub>4</sub>、BaTiSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>、试样 324#、818#、NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 上取三个点进行状态分析，检查 Ba M (Na K $\alpha$  位置) 和 Ba L $\alpha$  的计数强度及峰位。测试条件为：加速电压 15 kV, 束流 100 nA, 束斑直径 30  $\mu$ m, 测试时间 1 s/point, 状态分析的测试范围可从定性分析谱图中确认，具体参数选择见图 3:

Element List										
Periodic Table...		Refer to Qual. Data...		<input checked="" type="radio"/> Sampling Time setting		<input type="radio"/> Measuring Time setting		Read		Set
Element	Peak Name	Crystal	Start WL (A)	Stop WL (A)	Sampling Pitch(A)	Sampling Time(s)	Measuring Time(s)	Integral	PHA	
Ba	La	LiF/CH4	2.8000	2.7500	0.000300	1.000	166	1	OFF	
Na	Ka	RAP/CH1	12.2000	11.6000	0.003000	1.000	200	1	OFF	

图 3 峰形确认的状态分析参数选择

把每个试样（标样）上测得的谱图进行计算取平均值，以便比较，结果见图 4:



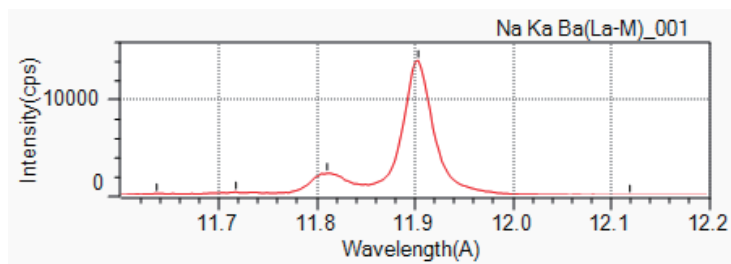


图 4 试样与标样重叠峰比较

状态分析峰形特征结果显示，虽然 Na K $\alpha$  与 Ba M 峰形部分重叠，但峰位也略微有些差异，从对比图中可以看出，818# 含有微量的 Na 而 324# 含有极其微量的 Na。岛津电子探针由于配置了统一尺寸罗兰圆半径的、全聚焦的分光晶体，具有高灵敏度和高特征 X 射线分辨率的特征。

在定量测试中，由于 Na 含量少，只能选择主峰 K $\alpha$  进行测试，而试样中 Ba 具有相当的含量，其 Ba M 必然会对 Na 的定量产生干扰。干扰峰非布拉格衍射高次线，同时这两个线系能量相当从而不能使用 PHA 进行过滤。

定量测试需要考虑在测试 Na 时应对因 Ba 而增加的相应计数进行扣减。

干扰峰计数扣减的计算方法：使用标样（需不含元素 Na）计算 Ba M 和 Ba L $\alpha$  的计数强度比值，根据此比例及未知试样上 Ba L $\alpha$  的计数强度即可计算未知试样 Ba M 的计数量，再从测得的 Na K $\alpha$  的计数中减去此量，即为 Na 的实际计数值，可用于最终 Na 的定量计算。

假设标样上 Ba L $\alpha$  净计数为  $I_1$ ，Ba M 净计数为  $I_2$ ，则比值  $K = I_2 / I_1$ ；未知试样上测得的 Na K $\alpha$ （叠加了 Ba M）位置净计数为  $a$ ，Ba L $\alpha$  的净计数为  $I_{(unk Ba La)}$ ，则未知试样上 Ba M 实际应有  $b = K \times I_{(unk Ba La)}$ ，Na K $\alpha$  实际应为  $I'_{(unk Na Ka)} = a - b$ 。

根据这种定量测试思路，按比例扣减干扰峰计数，经 ZAF2 基体修正重新计算得到定量结果见表 1。

表 1 界面高温超导材料定量测试结果 (Wt%)

Data	Na K $\alpha$	Sb L $\alpha$	Ba L $\alpha$	O K $\alpha$	Ti K $\alpha$	Total
324-1	0.021	45.931	24.856	12.507	17.801	101.116
324-2	0.017	45.797	24.863	12.261	17.627	100.565
324-3	0.002	45.712	24.639	11.989	17.861	100.203
818-1	0.073	44.842	23.751	14.122	16.991	99.779
818-2	0.059	44.922	23.936	14.334	17.144	100.395
818-3	0.089	44.749	23.861	14.361	16.896	99.956

基体修正中，ZAF1 是早期建立的修正方法，里面包含更多的实际的经验参数，但由于最初建立时测试的试样无论在数量还是种类上都会受到当时条件的限制，特别是在现如今大量新材料的科研测试中，此方法显得力不从心。ZAF2 包含了更多的理论计算，适用于一般的金属化合物的修正计算。ZAF4 是在电子探针进化到能够测量轻元素的时候，引入的修正方法，此修正考虑到基体对轻元素的影响，比较适用于元素序数差别较大的元素的计算。任何一种修正方法建立的模型时都会假设一些理想状态，但在实际的样品中，特别是新型材料的研究中，实际情况要复杂的多，此时可以试用不同的修正方法对比修正的结果后，再确定选择哪一种修正方法。

此试样，按理想的情况，选择 ZAF4 比较恰当。由于试样的生长存在台阶和分层，层的厚度以及层之间的具体分布情况不得而知，这些都会给测试特征 X 射线计数带来影响，而 ZAF 修正不一定能够把这些校正到位，对比不同模式下的修正结果，ZAF2 的总量更接近于 100%，可能与实际的情况符合的更好一些。

## ■ 结论

在物理研究、材料突破以及实际的生产生活应用中，高温超导材料都有着广阔的前景。材料的发展日新月异，各种制备及合成的方法产生了“新、奇、特”的材料，这也对测试技术的要求提出了更高的挑战。除了测试模型和理论方法的构建需要不断地完善以适用新场景下的测试要求外，综合利用现有的测试手段，依靠多种测试方法的组合和相互印证，以获得更为逼近真值的理想数据。

岛津应用云

