

**В. В. Шиловских<sup>1</sup>, Н. А. Власенко<sup>1</sup>, С. Н. Волков<sup>2</sup>,  
О. С. Верецагин<sup>1</sup>, О. А. Ложкина<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> – Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург  
vshlvskh@gmail.com

<sup>2</sup> – Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург

### **Применение метода EBSD для решения минералогических и кристаллографических задач**

Развитие технологий инструментального анализа и их распространение позволяет решать научные и прикладные задачи на недоступном ранее уровне. Исследование дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) – один из методов электронной микроскопии, заключающийся в регистрации распределения электронов, отраженных от моно- или поликристаллического образца в направлении люминесцентного экрана. Картины дифракции электронов (картины Кикучи) используются для получения информации о типе кристаллической решетки и ориентировке кристаллов на микро- и наноуровне. Высокая локальность и большой объем получаемой информации делает метод EBSD хорошим решением задач материаловедения, несмотря на определенные ограничения и сложную пробоподготовку.

Данные электронной дифракции имеют первостепенную важность для кристаллогенезиса, определения границ и направления роста кристаллов, выявления процессов эпитаксии и двойникования. В некоторых случаях возможна идентификация минералов, не поддающихся определению иными методами, таких, как политипные модификации, микро- и нановключения [Schwartz et al., 2009]. В работе рассмотрены возможности метода на примерах исследования эпитаксии синтетических галогенидных свинцовых соединений со структурой перовскита, подтверждения структуры для редкоземельных арсенатов, минералов аналогов гаспарита и ретциана и подтверждения двойникования боросиликата кальция  $\beta$ -Ca<sub>11</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>22</sub>.

Слой гибридного органо-неорганического кубического (Pm-3m) MAPbBr<sub>3</sub> [Mashiyama et al., 1998] был выращен на затравке орторомбического (Pnma) CsPbBr<sub>3</sub> [[https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1623827](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1623827)]. Соединения обладают сходной, но не одинаковой структурой и целью дифракционного исследования микрокристалла было доказательство эпитаксиального роста слоя. Для получения бездефектной поверхности был получен свежий скол кристалла, с которого без дальнейшей пробоподготовки получены картины Кикучи (рис. а) на СЭМ Hitachi S-3400N с приставкой Oxford NordLys Nano (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0.5 нА, угол наклона образца 70°, время экспозиции – 1 с/кадр). Взаимное соответствие ориентировки полос на картине дифракции говорит о согласованном росте – эпитаксии.

При исследовании образца марганцевых руд методом электронной микроскопии с сопутствующим энергодисперсионным элементным анализом обнаружены зерна арсенатов La двух типов размером не более 10 мкм. Составу зерен первого типа соответствует формула LaAsO<sub>4</sub>, второго – Mn<sub>2</sub>La(AsO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>. Для получения бездефектной поверхности плоско-полированный шлиф был очищен от токопроводящего напыления и обработан плазмой в установке Oxford IonFab 300 при следующих параметрах: аргоновая плазма, экспозиция 10 минут, угол 60°, ускоряющее напряжение

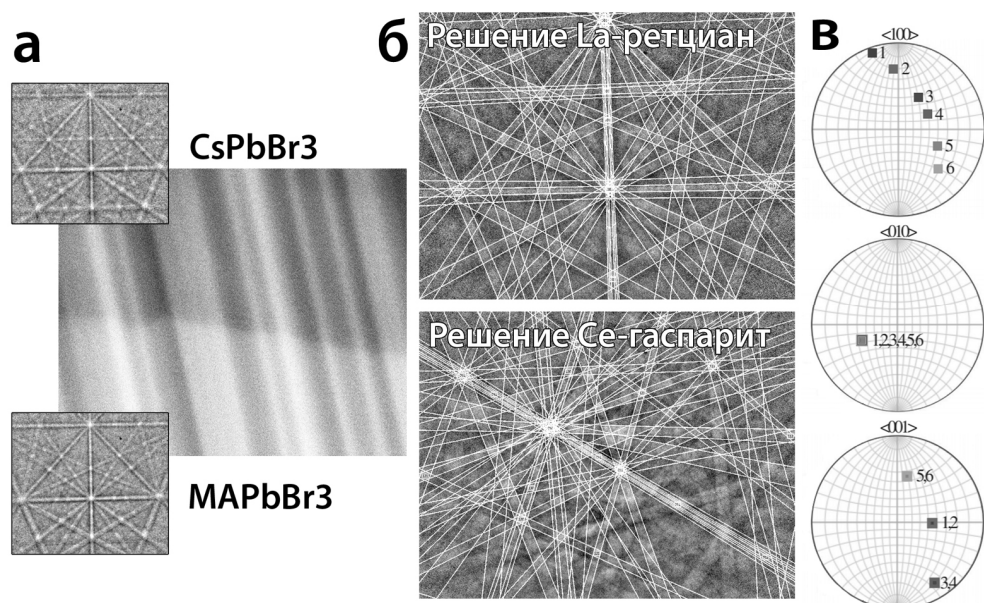


Рис. а) гетерограница кубического ( $Pm\bar{3}m$ )  $MAPbBr_3$  и орторомбического ( $Pnma$ )  $CsPbBr_3$ , на врезках картины Кикучи соответствующих областей; б) картины Кикучи с наложенными симуляциями решения на основе структурных данных  $La$ -ретциана ( $MAD\ 0.45^\circ$ ) и  $Ce$ -гаспарита ( $MAD\ 0.10^\circ$ ); в) полюсные фигуры ориентаций кристаллографических направлений  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$  для двойникового кристалла  $\beta-Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$

500 В, ток 200 мА. Для выбранных зерен получены картины Кикучи на том же оборудовании и при тех же параметрах (за исключением времени экспозиции 9 с/кадр, усреднение по трем кадрам) и проиндексированы в автоматическом режиме с использованием программного пакета AzTecHKL. В качестве кандидатов для индексирования выбраны цериевый аналог  $Ce$ -гаспарит ( $CeAsO_4$ ) [Graeser, Schwander, 1987] и  $La$ -ретциан ( $Mn_2La(AsO_4)(OH)_4$ ) [Moore, 1968]. Совпадение картин и малые значения среднего углового отклонения ( $MAD$ ,  $0.45^\circ$  для  $La$ -ретциана и  $0.10^\circ$  для  $Ce$ -гаспарита) (рис. б) говорят об обнаружении  $La$ -ретциана и лантанового аналога гаспарита.

Порошок боросиликата  $Ca$  состава  $\beta-Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$  был закреплен в эпоксидной смоле, отполирован и обработан плазмой по методике, указанной выше. С поверхности  $15 \times 20$  мкм и шагом 300 нм сняты картины Кикучи на том же оборудовании и при тех же параметрах (за исключением времени экспозиции 1 с/кадр, усреднение по пяти кадрам). Для каждой картины по заранее рассчитанной структурной модели проведена идентификация, определена ориентировка кристалла и по расчетным данным построены полюсные фигуры, на которых обнаружены области, соответствующие расчетным шести компонентам двойникового кристалла (рис. в) [Volkov et al., 2018].

Таким образом, в комбинации с элементным микроанализом метод EBSD способен разрешать случаи тонких минеральных сростаний и однозначно определять кристаллические фазы, размер которых недостаточен для выделения и проведения рентгеноструктурного анализа. Этот метод также позволяет получить наглядные и

исчерпывающие сведения о кристаллогенезисе и структуре кристаллов на микроуровне.

Работы выполнены в ресурсных центрах «Геомодель» и «Нанофотоника» Научного парка СПбГУ.

### Литература

*Graeser St., Schwander H.* Gasparite-(Ce) and monazite-(Nd): two new minerals to the monazite group from the Alps // Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1987. № 67. P. 101–113.

*Mashiyama H., Kurihara Y., Azetsu T.* Disordered cubic perovskite structure of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = Cl, Br, I) // Journal of Korean Physical Society. 1998. № 32. P. 156–158.

*Moore P. B.* Contributions to Swedish mineralogy. I. Studies on the basic arsenates of manganese: retzian, hemafibrite, synadelphite, arsenoclasite, arsenioleite, and akrochordite // Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. 1968. № 4(5). P. 425–444.

*Schwartz A. J., Kumar M., Adams B. L., Field D. P.* Electron backscatter diffraction in materials science. Springer, 2009. 393 p.

*Volkov S. N., Yuhno V. A., Bubnova R. S., Shilovskikh V. V.*  $\beta$ - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ : six-fold twinning, crystal structure and thermal expansion // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 2018, DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2112>.

**М. В. Стрелецкая<sup>1</sup>, Д. В. Киселева<sup>1</sup>, М. В. Зайцева<sup>1</sup>, Е. В. Белозуб<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург  
*Isotop-igg@mail.ru*

<sup>2</sup> – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

### Изотопный анализ меди в медьсодержащих сульфидах с использованием мультиколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

К изотопному составу меди проявляют интерес исследователи в различных областях науки [Vanhaecke et al., 2009], в первую очередь, геохимии и гидрологии. В тесной связи также находится экология с изучением источников и путей миграции загрязнений в областях рудодобычи и предприятий по производству меди. По причине того, что объектом исследования в изотопном анализе являются весьма незначительные вариации изотопного состава элемента, его основополагающей характеристикой является прецизионность. По основным характеристикам мультиколлекторные магнитосекторные масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (МК ИСП МС) являются конкурентами термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС), признанной эталонным методом изотопного анализа [Vanhaecke et al., 2009]. Одним из преимуществ МК ИСП МС является возможность ионизации в плазме элементов с высоким потенциалом ионизации, таких как медь, при работе с которыми ТИМС оказывается неприменим [Mounier et al., 2017].

Различия в эффективности экстракции, передачи и детектировании ионов приводят к значительному изменению измеряемого «реального» изотопного отношения от его истинного значения. Этот эффект получил название масс-дискриминации