

**В. В. Шиловских<sup>1, 2</sup>, О. Ю. Плотинская<sup>3</sup>, М. С. Ложкин<sup>3</sup>**

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

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

<sup>3</sup> – Институт геологии рудных месторождений, петрографии,  
минералогии и геохимии РАН, г. Москва

### **Влияние истории исследования образца на результаты электронной дифракции на примере молибденита**

Развитие электронной оптики и вакуумной техники во второй половине XX в. дало мощный толчок исследованиям твердых материалов и позволило создать современные исследовательские инструменты для минералогии и материаловедения. Электронные микроскопы, оснащенные детекторами обратно-рассеянных электронов и рентгеновского излучения, в настоящее время повсеместно используются для решения рутинных задач и научных исследований. Эти методы считаются неразрушающими, так как они не требуют переноса вещества с поверхности образца для анализа и не нарушают его структуру.

Тем не менее, прецизионные исследования поверхности предъявляют высокие требования к пробоподготовке, при этом важную роль играет история предыдущих операций, проводившихся с образцом. Таким образом, при планировании эксперимента необходимо учитывать возможность влияния неразрушающих методов анализа в процессе исследования на конечный результат.

Метод дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) позволяет получить уникальные данные о фазовом составе и ориентировке кристаллической решетки по отношению к поверхности твердых материалов с высоким разрешением [Schwartz et al., 2009], однако имеет существенные ограничения, связанные с качеством подготовки исследуемой поверхности. В зависимости от состава образца очистка и полировка имеют особенности и являются зачастую самостоятельной темой научных исследований. Наиболее универсальными и надежными методами пробоподготовки для исследования поверхности твердых тел являются обработка направленным пучком плазмы, полировка сфокусированным ионным пучком и нанодисперсными SiO<sub>2</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Chen et al, 2012].

В предлагаемой работе мы продемонстрируем влияние истории обработки и исследования образца на качество поверхности на примере данных ДОРЭ для молибденитсодержащих пород.

Материалы для исследования представляли собой прозрачно-полированные шлифы молибденитсодержащих образцов из Си-порфиновых объектов Биргильдинского месторождения (Южный Урал) со значительным количеством хорошо выраженных сростаний кристаллов молибденита шириной до 1 мм. Образцы были подготовлены по стандартной методике последовательной шлифовки и полировки при помощи алмазных порошков и паст. Молибденит был изучен с помощью локального рентгенофазового анализа (Rigaku Rapid 2 Micro-XRD, Музей естественной истории, Лондон, аналитик Й. Нажорка), в нем были определены содержания Re методами

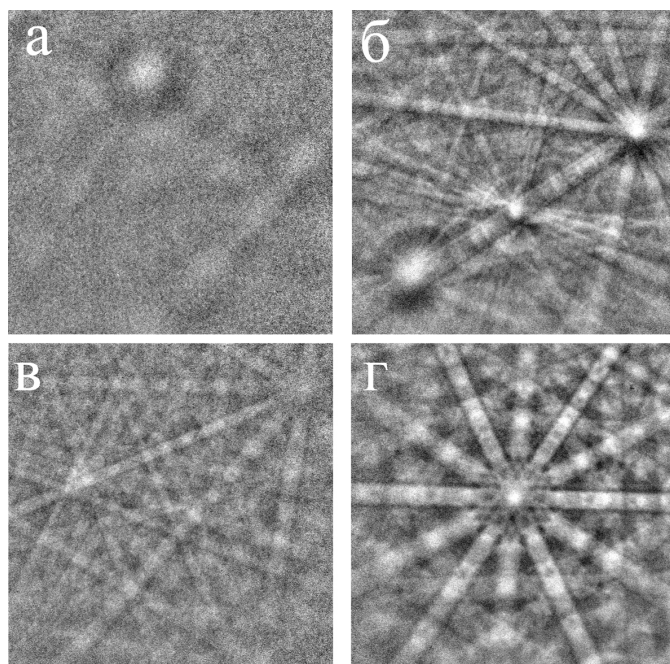


Рис. Картины ДОРЭ 2H молибденита: а) после картирования ВДС; б) после локального рентгеновского микроанализа; в) после картирования ДОРЭ; г) область сравнения.

ЛА ИСП МС (ЦКП «ИГЕМ-аналитика», аналитик В. Д. Абрамова) и волнового дисперсионного рентгеновского микроанализа (Самеса SX-100, Музей естественной истории, Лондон, аналитик Дж. Спратт). Пробоподготовка для ДОРЭ включала полировку направленным потоком аргоновой плазмы (Oxford IonFab 300, РЦ «Нанофотоника», СПбГУ).

Три участка с молибденитом были дополнительно отполированы сфокусированным ионным пучком Ga (Zeiss Crossbeam 1540XB, РЦ «Нанофотоника», СПбГУ) для удаления поверхностного 50-нм слоя, поврежденного лазерной абляцией.

ДОРЭ позволяет судить о качестве полированной поверхности по контрасту полос картин Кикучи, полученных с участков, имеющих различную историю исследований (рис. 1а-в). Для сравнения использованы картины Кикучи, полученные для молибденита, не подвергнутого воздействию электронного пучка и лазерной абляции (рис. 1г). Показатели контраста полос (относительные единицы, 0 – отсутствие выраженных полос) сведены в таблицу 1.

Т а б л и ц а 1

**Контраст полос картин ДОРЭ молибденита, полученных на участках с различной историей исследований**

	Контраст полос (полировка плазмой)	Контраст полос (полировка сфокусированным ионным пучком)
Кратер после лазерной абляции	0	0
Область после локального рентгеновского анализа	146	–
Область после ВДС картирования	50	12
Область после ВДС картирования (пирит)	24	66
Область после картирования ДОРЭ	87	–
Область сравнения	156	–

Таблица 2

**Доля нулевых и одиночных решений ДОРЭ,  
полученных на участках с различной историей исследований**

	Доля нулевых решений (%)	Доля одиночных решений (%)
Область после локального рентгенофазового анализа	13	3
Область после ВД картирования	25	6
Область после ВД картирования, полировка ионами галлия	53	19
Область после картирования ДОРЭ	26	7
Область сравнения	11	3

Кроме того, качество данных также может быть определено по доле картин, имеющих решение. Качество карт распределения фаз сравнивалось по количеству одиночных решений – точечных идентификаций фаз, не имеющих соседей, принадлежащих к той же фазе. Ввиду близости структур политипов молибденита 2Н и 3R и соответствующих им картин Кикучи, количество неверных идентификаций фаз является наглядным показателем применимости метода. Результаты обработки карт ДОРЭ представлены в таблице 2.

Полученные результаты показали, что при воздействии лазера структура приповерхностного слоя необратимо разрушается, но эффект не распространяется за пределы абляционного кратера. Длительное облучение молибденита сфокусированным электронным пучком высокой интенсивности при получении ВДС также оказывает пагубное воздействие на качество поверхности. При этом отмечено, что ухудшение картин дифракции обратно пропорционально размеру кристаллов, что может быть связано с локальным перегревом и анизотропным термическим расширением [Gan, Liu, 2016]. Изменение качества получаемых данных после проведения локального рентгенофазового анализа невелико и значительно уступает влиянию контаминации поверхности при длительных ( $1 \text{ с/мкм}^2$ ) экспозициях электронным пучком средней интенсивности (3 нА) при картировании ДОРЭ.

Таким образом, можно утверждать, что планирование эксперимента, включающего в себя получение отдельных картин и, тем более, карт ДОРЭ требует предварительного определения последовательности измерений и повышенного внимания к пробоподготовке. Ряд классических неразрушающих методов анализа, таких как получение ВД спектров, несмотря на отсутствие видимых следов воздействия, следует выполнять лишь после накопления дифракционных картин, в то время как рентгенодифракционные исследования и съемка ЭДС при низких токах электронного пучка не приводят к заметному ухудшению данных ДОРЭ. Также показано, что обработка поверхности образца сфокусированным ионным пучком может приводить как к улучшению качества данных, так и к разрушению поверхностной структуры образца в зависимости от характера кристаллической фазы. Наиболее «травматичным» для кристаллической структуры является проведение лазерной абляции.

*Исследования проводились с использованием оборудования ресурсных центров «Геомодель» и «Нанопотоника» Научного Парка СПбГУ. Исследования поддержаны РФФИ (проект № 19-05-00254).*

## Литература

Chen Y.-J., Hjelen J., Roven H. J. Application of EBSD technique to ultrafine grained and nanostructured materials processed by severe plastic deformation: Sample preparation, parameters optimization and analysis // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2012. Vol. 22. Is. 8. P. 1801–1809.

Schwartz A. J., Kumar M., Adams B. L., Field D. P. Electron backscatter diffraction in materials science. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science. Springer, 2009. 403 p.

Gan C. K., Liu Y. Y. F. Direct calculation of the linear thermal expansion coefficients of MoS<sub>2</sub> via symmetry-preserving deformations // Physical Reviews B. 2016. Vol. 94. Is. 13. P. 134303.

**С. В. Ковригина, В. Д. Абрамова, Е. А. Минервина**  
*Институт геологии рудных месторождений, петрографии,  
минералогии и геохимии РАН, г. Москва  
kovrigina.sofja@ya.ru*

### **Особенности использования метода ЛА ИСП МС при исследовании прозрачно-полированных шлифов**

ЛА ИСП МС – один из наиболее востребованных методов локального анализа минералов в прозрачно-полированных шлифах. Целью работы является определение оптимальных параметров работы лазера для корректного определения микропримесей в составе образца и исключение ошибок, связанных со смещением аблируемого минерала с канадским бальзамом и предметным стеклом. Причиной появления ошибки при анализе может являться неправильный лазерный пробоотбор. Основными параметрами лазерного излучения, которые влияют на глубину проникновения лазера в образец являются частота повторения импульсов (Гц), энергия импульса (Дж) и ее производная – плотность потока (Дж/см<sup>2</sup>) [Kil, 2011].

Измерения проводились в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН (г. Москва) на квадрупольном масс-спектрометре Thermo Scientific Company Xseries 2 и приставки для лазерной абляции UP-213 New Wave Research (длина волны излучения 213 нм) (рис. 1). Стандартные параметры измерений представлены в таблице 1.

Взаимодействие лазерного луча и поверхности минерала представляет собой совокупность термического и нетермического взаимодействий (фотохимическое и фотомеханическое) (рис. 2), из которых можно выделить взрывное кипение, испарение, плавление и ряд других. Взаимодействие характеризуется оптическими и физическими свойствами поверхности вещества, а также длиной волны, частотой повторения импульсов и интенсивностью лазерного излучения.

Частота повторения импульсов (Гц) и глубина кратера, образующегося в минерале, имеют не строгую линейную зависимость. Так при плотности потока ~10 Дж/см<sup>2</sup> и диаметре пучка 55 мкм за 500 импульсов лазерный луч может достигнуть глубины порядка 100 мкм [Kil et al., 2011]. При стандартной толщине прозрачно-полированного шлифа 30 мкм целесообразно использовать частоты порядка 20 Гц и ниже и время прожига образца не более 30 с в зависимости от физических свойств измеряемого минерала.