

## КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ С ВЫСОКИМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Михалевский Г.Б., Замятин Д.А., Шапова Ю.В., Вотяков С.Л.

*Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, half-lives@yandex.ru*

Катодолюминесценция (КЛ) – один из целого ряда процессов, возникающих при облучении минерала электронным пучком; оно вызывает вторичное рентгеновское излучение и процессы в электронной подсистеме, включающие межзонные переходы, перезарядку дефектов с образованием электронно-дырочных центров, взаимодействие и передачу энергии между различными центрами захвата носителей и свечения. Эти явления приводят к существенному усложнению и большому разнообразию спектра КЛ по сравнению с таковым при фотовозбуждении и открывают более широкие перспективы для использования КЛ в качестве экспресс-метода при анализе минералов. Тесная связь между кристаллохимическими свойствами и КЛ характеристиками минералов составляет основу для исследований внутренней текстуры зерен, неразличимой при обычной микроскопии, выделения зон роста и распределения микроэлементов. Данные КЛ дают информацию о природе активных центров и механизмах свечения, текстуре зерен (условиях роста кристаллов, наследовании реликтовых ядер), плотности дефектов, включениях микроэлементов, т.е. люминесценция – чувствительный индикатор состава, структуры и дефектности минералов. КЛ минералов с высоким спектральным и пространственным разрешением достаточно широко используется для решения

минералогических и петрологических задач [Gotze et al., 2009]; она позволяет исследовать характеристики зерен «в точке» – относительное содержание центров свечения, образованных примесными ионами-люминофорами и дефектами, их локальное окружение и зарядовое состояние, эффекты взаимодействия и др. Однако использование современных КЛ-приставок на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) требует решения методических вопросов, обеспечивающих прецизионность и воспроизводимость получаемых спектроскопических данных.

*Цель работы* – отработка методических приемов исследования КЛ минералов с высоким пространственным и спектральным разрешением с использованием СЭМ JEOL JSM-6390LV с приставкой HORIBA N-CLUE iHR500 с CCD-детектором SynapsePlus BIUV, монохроматором со сменными дифракционными решетками 150 (№510-49), 1200 (№530-20) и 1800 штр/мм (№510-07, фирма Horiba) для регистрации спектров в диапазоне 200–1000 нм.

*Калибровка шкалы спектрометра* осуществлялась по линиям в области 340–1100 нм от стандартного источника излучения – He-Ne-лампы (фирма Horiba), а также по R-линиям 692.87 и 694.26 нм в спектре свечения  $\text{Cr}^{3+}$  в стандартном образце  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  (фирма Almax EasyLab; размер частиц 10–50 мкм);

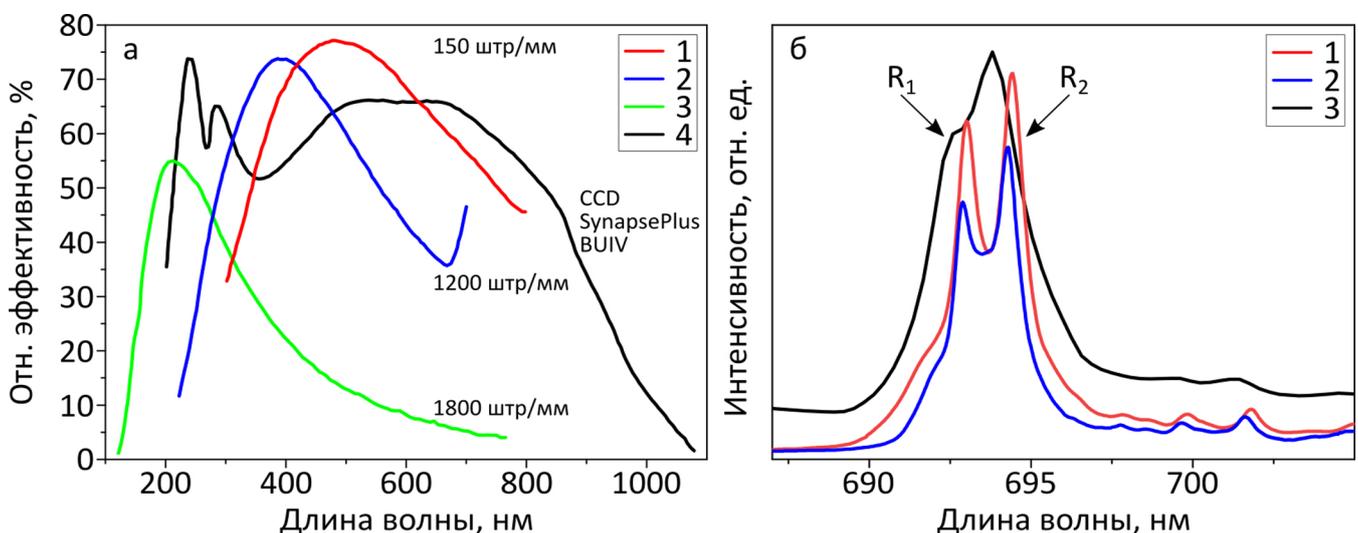


Рис. 1. Паспортная чувствительность решеток 150 (1), 1200 (2), 1800 штр/мм (3) и CCD-детектора Synapse Plus BIUV (4) (а) и КЛ спектры ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине на этих решетках (б)

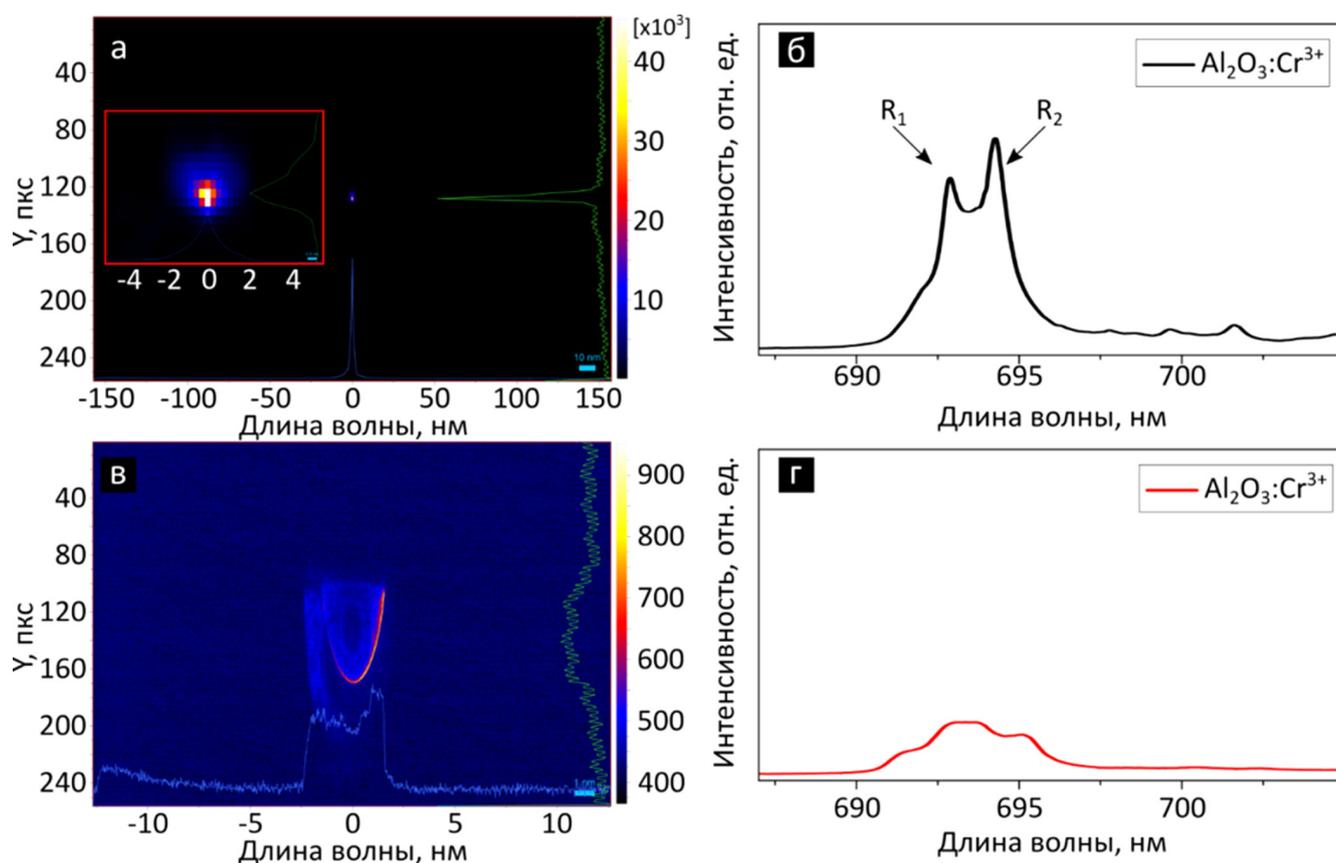


Рис. 2. Развертка ПЗС-матрицы детектора, отображающая сведенный в точку сигнал (а) (внутри красной рамки увеличенное изображение рисунка) и расфокусированный сигнал (в) (образец расположен ниже точки фокуса зеркала на 0.5 мкм); КЛ спектры ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине (б – образец в фокусе зеркала; г – ниже фокуса на 0.5 мкм)

воспроизводимость положения R-линий свечения в условиях повторяемости в течение одной измерительной сессии не превышает 0.1 нм. Установлено, что смена решеток монохроматора приводит к смещению шкалы; температурные вариации приводят к ее растяжению и сдвигу.

Оценка спектральной чувствительности приемного тракта КЛ-приставки выполнена на основе паспортных данных решеток и CCD-детектора: решетка 150 штр/мм чувствительна в диапазоне 300–850 нм; 1200 – в диапазоне 250–750 нм; 1800 – в диапазоне 190–750 нм; детектор Synapse Plus BIUV – в диапазоне 200–1100 нм (рис. 1 а). Соответствующие функции спектральной чувствительности тракта регистрации приставки H-CLUE iHR500 позволяют корректировать форму измеряемого спектра и проводить сравнение формы и соотношения интенсивностей спектральных линий, полученных при различных экспериментальных условиях.

Спектральное разрешение  $s$  приемного тракта оценивалось по эмиссионным линиям неоновой лампы и  $R_1$ -линии шириной 0.8 нм при 300 К в спектре свечения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  [ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002; ГОСТ Р 50779.10-2000]. Аппаратурное искажение

формы и ширины линий варьирует в зависимости от области спектра (длины волны излучения), а также определяется величиной входных/выходных оптических щелей, дисперсией дифракционной решетки и размерами матрицы CCD-детектора. В красной области спектра на длине 694.26 нм измеренные значения ширины спектральной линии составляют 0.82, 0.91 и 1.8 нм (17.0, 18.9 и 36.7  $\text{см}^{-1}$ ) при использовании решеток 1800, 1200 и 150 штр/мм, соответственно. Видно, что при использовании решетки 150 штр/мм по сравнению с решеткой 1800 штр/мм аппаратное уширение в два раза выше, что необходимо учитывать при анализе узких спектральных линий, в частности, связанных со свечением трехвалентных ионов РЗЭ.

*Параметры электронного пучка и пространственное разрешение.* Изучено влияние фокусировки и ускоряющего напряжения электронного пучка СЭМ на пространственное разрешение; выбраны оптимальные параметры пучка, обеспечивающие условия регистрации для достижения достаточной локальности и надежности аналитических данных. Оптимальным представляется использование напряжения 10 кВ, при этом пространственное разрешение составляет ~1 мкм. Глубина возбуждения КЛ зависит от харак-

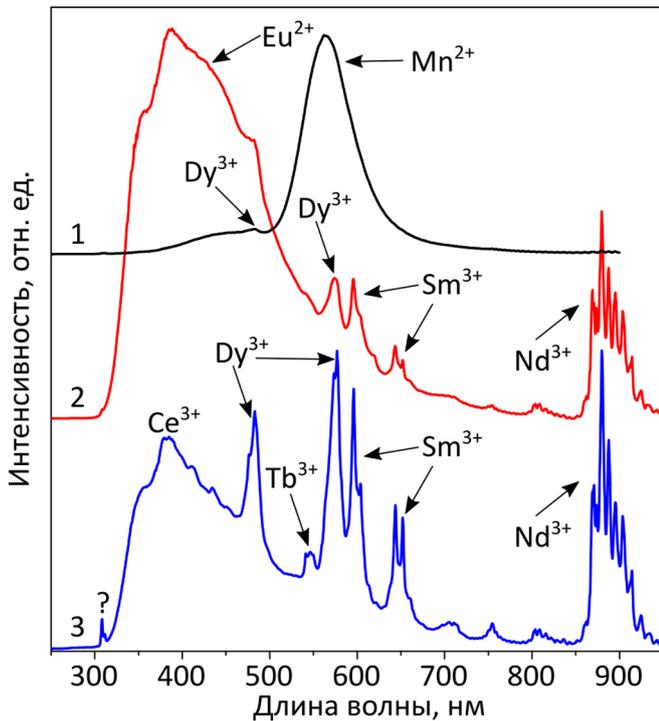


Рис. 3. КЛ спектры апатита хрусталеносного парагенезиса (Приполярный Урал) [Щапова и др., 2020] (1), Дюранго (карьер Cerro de Mercado, Durango, Мексика) [Yang et al., 2014] (2) и метеоритного кратера Вредефорд [Давлетшина и др., 2022] (3). Нормировка спектров на функцию передачи оптического тракта не проводилась

теристик как мишени, так и электронного пучка; при использованном напряжении она составляет ~5 мкм.

*Процедура настройки* приставки заключается в настройке оптического тракта спектрометра. Точка наибольшей яркости люминесценции совмещается с фокальной точкой параболического зеркала, расположенного в камере СЭМ над образцом, путем пошагового позиционирования (рис. 2). В программном обеспечении приставки представлена развертка ПЗС-матрицы детектора, на которой отображается попадающий на нее сигнал, собираемый от образца параболическим зеркалом. По осям X и Y представлена проекция этого сигнала, отражающая интенсивность спектра и его уровень шума. При точной настройке оптического тракта сигнал, попадающий на ПЗС-матрицу детектора от образца, представляет собой точку размером несколько пикселей (рис. 2 а). От точности выполненной настройки зависит спектральное разрешение и интенсивность сигнала. Расположение образца ниже фокальной точки зеркала всего на 0.5 мкм способно сделать спектр полностью неинформативным (рис. 2 б и 2 г), поэтому настройка оптического тракта является обязательным этапом методики регистрации спектра и проводится перед каждым измерением.

*Апробация методики* выполнена на образцах циркона, алмаза и апатита; на рис. 3 представлены КЛ спектры трех проб апатита различного генезиса, полученные при ускоряющем напряжении 10 кВ с использованием параболического зеркала F2.5 и дифракционной решетки 150 штр/мм. Показано, что использование параболического зеркала с фокусными расстоянием 2.5 (F2.5) по сравнению с зеркалом с фокусными расстоянием 4 мм (F4) позволяет добиться большей светочувствительности и несколько лучшего спектрального разрешения. При этом зеркало F4 позволяет сканировать большую площадь образца при его КЛ картировании.

*Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № АААА-А19-119071090011-6 и 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021-2023 гг, Соглашение № 075-15-2021-680.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200029975>.
- ГОСТ Р 50779.10-2000 (ИСО 3534.1-93). Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения. [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200017686>.
- Давлетшина А.А., Замятин Д.А., Ковалева Е.И. Деформации циркона и апатита из импактного кратера Вредефорд по данным EBSD-анализа. Материалы XII Международной школы по наукам о Земле им. проф. Л.Л. Перчука (ISES-2022). Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2022. С. 35.
- Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А. Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2020. 427 с.
- Yang Y.H., Wu F.Y., Yang J.H., Chew D. M., Xie L.W., Chu Z.Y., Zhang Y.B., Huang C. Sr and Nd isotopic compositions of apatite reference materials used in U-Th-Pb geochronology // *Chemical Geology*. 2014. V. 385. P. 35–55.