— МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ =

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ЦИРКОН

© 2019 г. Ю. В. Щапова, Д. А. Замятин, С. Л. Вотяков, И. С. Жидков*, А. И. Кухаренко*, С. О. Чолах*

Отработана процедура исследования структуры и химической связи силикатных минералов на примере высококристаллического циркона из вторичных отложений щелочных базальтовых пород, Ratanakiri, Камбоджа, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Высокое спектральное разрешение (ширина Ols линии 1.3 эВ) достигнуто за счет использования спектрометра с двойной системой компенсации заряда и монохроматическим Al K_a-возбуждением, подбора условий измерения (угол выхода электронов 90°, диаметр пятна 100 мкм) и пробоподготовки (свежий скол). Показана возможность анализа структуры ближнего порядка приповерхностных слоев циркона с диагностикой фрагментов Si–O–Si и Si–OH радиационного или химического происхождения.

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) основана на регистрации энергетического спектра электронов, выбиваемых из приповерхностных слоев твердых образцов рентгеновским излучением; метод позволяет проводить количественный анализ химического состава этих слоев и измерять значения энергии связи Eb электронов остовных уровней элементов и валентной зоны. Последние зависят от структуры ближнего порядка, эффективного заряда и характеристик химической связи атомов [Зигбан и др., 1971; Нефедов, Вовна, 1987]. Толщина анализируемого РФЭС слоя зависит от энергии фотоэлектронов и составляет не более нескольких сот атомных слоев (~20 нм) [Зигбан и др., 1971]. За счет выбора условий измерения в спектрах могут быть зарегистрированы фотоэлектроны с различных глубин (см., например, обзоры [Hochella, 1988; Fadley, 2010]); показано, что при использовании рентгеновского излучения Al K_a и больших значений угла сбора фотоэлектронов измеряемая интенсивность на 90% и выше обеспечивается слоями, лежащими глубже поверхностного монослоя [Nesbitt, Bancroft, 2014]. При анализе соответствующим образом подготовленных поверхностей минералов (свежий скол) получаемая информация может быть соотнесена с их объемными свойствами [Zakaznova-Herzog et al., 2005, 2006].

Фотоионизация, выход оже- и вторичных электронов приводят к положительной зарядке поверхностного слоя материалов-диэлектриков, в результате чего кинетическая энергия фотоэлектронов уменьшается и рассчитанная энергия связи оказывается завышенной. Серьезной проблемой является неравномерная зарядка несовершенных поверхностей, что приводит к уширению, искажению формы пиков РФЭС и, как следствие, к невозможности разделения вкладов атомов, мало различающихся по химическому сдвигу. В современных спектрометрах высокое разрешение по энергии обеспечивается использованием монохроматического рентгеновского излучения и эффективными системами компенсации заряда [Nesbitt, Bancroft, 2014], а также специальной подготовкой поверхности.

В минералогии РФЭС преимущественно использовалась для изучения поверхностных свойств и реакционной способности природных оксидов, сульфидов и силикатов и, в меньшей степени, для изучения состава, структуры и химической связи в объеме минералов (см., например, обзоры [Hochella, 1988; Fadley, 2010]). Было показано, что спектры РФЭС силикатов и фосфатов в аморфном и кристаллическом состоянии (при типичных значениях ширины кислородных линий Ols порядка 2 эВ и более, использовании спектрометра ESCALAB-MKII и анализе механически обработанных или натуральных поверхностей) на качественном уровне отражают изменения типа ближнего порядка в объеме [Gubanov et al., 1991; Zatsepin et al., 1997; Shchapova et al., 2010; Вотяков и др., 2012]. Данное направление работ получило развитие в связи с появлением спектрометров высокого разрешения [Zakaznova-Herzog et al., 2005, 2006; Fadley, 2010; Nesbitt et al., 2011]. Для кварца, оливина, диопсида и бронзита получены близкие значения ширины FWHM линий Ols, Si2p, Mg2p и Ca2p (~1.3 эВ); высказано предположение об их колебательном уширении; в диопсиде выделены три структурно неэквивалентных атома кислорода – мостиковый и немостиковые MgOSi и CaOSi/FeOSi [Zakaznova-Herzog et al., 2005, 2006]. B paбote [Zakaznova-

^{*} Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Негzog et al., 2008] изучены процессы выщелачивания оливина, бронзита и диопсида; высокое разрешение спектра Ols позволило авторам диагностировать дополнительный тип кислорода OH⁻, возникающий в результате обмена H⁺ с приповерхностными катионами. Исследованы разные типы кислорода в силикатных стеклах [Nesbitt et al., 2011; Sawyer et al., 2015]; концентрационные зависимости энергии Ols-уровней кислорода разных типов и Si2p-уровней использованы для интерпретации концентрационных изменений рамановских спектров валентных колебаний SiO₄-тетраэдров; выявлена их связь с электронной плотностью на атомах кислорода [Nesbitt et al., 2017].

Для циркона методом РФЭС ранее выполнены исследования химических сдвигов E_b элементов относительно простых оксидов SiO_2 , ZrO_2 , обсуждалась возможность использования значений Еь Ols для оценки ковалентности Si-O в силикатах [Guittet et al., 2001]. Изучено влияние облучения ионами аргона (8 кэВ) на химический состав поверхностных слоев ZrSiO₄, сделан вывод о значительной потере SiO₂ и сильном восстановлении Zr после облучения [Iacona et al., 1999]. Рассмотрено влияние выветривания поверхности циркона различной степени метамиктности на спектры РФЭС, при этом сильные изменения химического состава не обнаружены, а изменения Ols спектров приписаны частицам каолинита [Balan et al., 2001]. Методом РФЭС изучены флотационные свойства циркона после плазменной очистки [Marshall et al., 2014] и модификации поверхности путем нетепловой обработки электромагнитными импульсами за счет изменения соотношения гидроксильных групп разного типа [Chanturia et al., 2017]. В работе [Shchapova et al., 2010] были установлены изменения спектров Ols, Si2p и валентной полосы циркона, обусловленные радиационным повреждением его структуры; изменения приписаны частичной полимеризации кременекислородных тетраэдров в поврежденной структуре. Отметим, что имеются РФЭС исследования радиационного повреждения других природных ортосиликатов, в частности оливина, для которого сообщалось о радиационно-индуцированном восстановлении металлического Fe [Dukes et al., 1999; Loeffler et al., 2009].

Таким образом, РФЭС спектроскопия перспективна для анализа структурных и химических преобразований поверхности и объемных (приповерхностных) слоев минералов; современное оборудование позволяет получать спектры с высоким спектральным разрешением и, при соответствующей методике измерения и пробоподготовки, анализировать атомное и электронное строение в объеме минералов. Применение РФЭС для исследования структуры и химической связи диэлектрических силикатных минералов требует детального рассмотрения методических вопросов. Цель работы. Решение методических вопросов подготовки поверхности, выбора режимов измерения спектров РФЭС на спектрометре высокого разрешения PHI XPS Versaprobe 5000, обработки и анализа результатов для исследования кислородной подрешетки силикатных минералов, в частности циркона; минимизация влияния на форму спектров О и Si поверхностных состояний и дифференциального заряда поверхности; тестирование методики на примере высококристаллического циркона.

Аналитическое оборудование и режимы измерения. Исследования осуществлены на спектрометре PHI XPS 5000 VersaProbe (ULVAC-Physical Electronics, США, 2011 г.). Спектрометр выполнен по классической рентгенооптической схеме с использованием кварцевого монохроматора при рабочем диапазоне анализатора энергий связи 0-1500 эВ. В приборе применены электростатический тип фокусировки и магнитная экранировка основной камеры. Упомянутые особенности спектрометра позволяют добиться высокой разрешающей способности по энергии ($\Delta E \le 0.5$ эВ для Al K_{α} возбуждения), высокой пространственной селективности (минимальный диаметр рентгеновского Al K_a зонда d ≤ 10 мкм) и высокой элементной чувствительности со значительным отношением "сигнал/шум" при исследовании широкого круга объектов. Важной особенностью спектрометра является система двухканальной нейтрализации электростатического заряда, возникающего в процессе регистрации РФЭС диэлектрических образцов. Нейтрализация осуществляется с помощью как электронов с использованием источника с термокатодом (~1 эВ), так и ионов низкой энергии (≤200 эВ). Спектрометр имеет безмасляную двухступенчатую систему вакуумной откачки на основе турбомолекулярного и магниторазрядного насосов, позволяющих эффективно поддерживать рабочий вакуум не хуже 10-7 Па. При этом исключено загрязнение образцов парами форвакуумного масла в камере подготовки, обычно имеющее место при стандартной схеме вакуумной откачки с помощью парамасляных насосов предварительной откачки.

Измерения выполнены при угле выхода электронов 90°, что соответствует максимальной объемной чувствительности. Диаметр пятна рентгеновского излучения составлял 100 мкм. Мощность рентгеновского излучения на образце не превышала 25 Вт. В режиме получения обзорных спектров ширина энергетического окна была равна 187.85 эВ, в режиме высокого разрешения в области линий Ols, Si2p, Zr4d, C1s – 23.5 эВ. Время накопления в точке за один проход составляло 50 мс. Измерения проведены в вакууме с остаточным давлением ионов аргона, используемых для нейтрализации, ~1 × 10⁻⁶ Па. Типичное отношение сигнал/шум составляло по-

Рис. 1. Обзорный РФЭ спектр циркона Ratanakiri.

рядка 10000/3 для линий остовных уровней. Калибровка шкалы энергий спектрометра проводилась по линиям Au4f_{7/2}, Cu2p_{3/2}; влияние ширины энергетического окна на FWHM – по Ag3d_{5/2}. Первичная обработка спектров была проведена с применением программного обеспечения ULVAC-PHI MultiPak 9.8. Учет зарядки образца осуществлялся по энергии связи уровня C1s 284.8 эВ [Moulder et al., 1992; Carbon].

Образцы и пробоподготовка. Использован высококристаллический образец циркона Ratanakiri, Камбоджа, из вторичных отложений щелочных базальтовых пород с низким (<0.1 мас. %) содержанием примесей, за исключением гафния (~0.7 мас. % HfO₂), с возрастом 0.92 ± 0.07 млн лет [Zeug et al., 2018]. Исследуемый образец был предварительно отожжен в восстановительных условиях при 900–1000°С. По нашим данным электронно-зондового, ЛА ИСП МС и рамановского анализа, образец однороден по составу основных, примесных элементов и структуре. В целях снижения вклада измененных поверхностных слоев измерения выполнялись на свежем сколе, после чего образец немедленно помещался в вакуумную камеру спектрометра; ориентировка поверхности образца не учитывалась.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обзорный спектр циркона Ratanakiri представлен на рис. 1; энергии связи электронов 525-535 эВ (Ols), 425-445 (Zr 3s), 325-355 (Zr $3p_{3/2}$, $3p_{1/2}$), 275-290 (Cls), 176-190 (Zr $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$), 145-160 (Si2s), 95-110 (неразрешенные Si $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$), <60 эв (валентная зона Zr 4s, 4p, 4d; Si3s, 3p; O3s, 3p) типичны для кристаллического циркона [Iacona et al., 1999; Guittet et al., 2001; Shchapova et al., 2010]. Химический состав поверхностного скола, определенный по соотношению линий Zr3d, Si2p, Ols и Cls с использованием сечений фотоионизации [Moulder et al., 1992], близок к стехиометрическому, за исключением неконтролируемого поверхностного углерода: 14.0, 15.3, 61.6, 9.0 ат. % для Zr, Si, O и C соответственно.

Спектры Ols, Si2p и Zr3d циркона показаны на рис. 2–4, значения энергии связи Ols, Si2p и Zr3d5/2 – в табл. 1. Спектр Ols представлен узкой слегка асимметричной линией, имеющей "хвост" в высокоэнергетической части (см. рис. 2а). Аппроксимация всего профиля линии одним контуром Фойгта



Рис. 2. Спектр O1s в цирконе (залитые круги) и его аппроксимации по полному профилю (а) и низкоэнергетической (526.00–530.86 эВ) части контуром Фойгта (черная линия) (б).

Незалитые круги – разность между экспериментальным спектром и аппроксимацией; красная линия – аппроксимация разностного спектра контуром Фойгта. Вертикальные штриховые линии – диапазон энергий связи E_b Ols в координации Si–OH для оливина (532.2–532.7 эВ) и Si–O–Si для кварца (532.7 эВ) [Duval et al., 2002; Guittet et al., 2001; Zakaznova-Herzog et al., 2008].





Рис. 3. Спектр Si2p в цирконе (залитые круги) и его аппроксимации одним контуром Фойгта (черная линия); двумя контурами, соответствующими вкладам Si2p_{3/2} и Si2p_{1/2} с фиксированными максимумами 101.6 и 102.2 эВ (контуры и огибающая – серая штриховая линия) (а); тремя контурами, соответствующими вкладам Si–O–Zr, Zr; Si–OH и Si–O–Si (красная, зеленая и синяя линии) с фиксированными значениями двух последних максимумов 103.0 и 103.6 эВ (б) (черная линия – огибающая).



Рис. 4. Спектр Zr4d в цирконе (залитые круги) и аппроксимация фоновой линии по Ширли (а); аппроксимация спектра после вычитания фона двумя контурами Фойгта (штриховая линия), соответствующими вкладам Zr4d_{5/2} и Zr4d_{3/2} (б) (сплошная линия – огибающая).

(R = 0.99487) дает значения $E_b(O1s) = 530.86 \pm 0.01$ эВ и FWHM(O1s) = 1.32 ± 0.02 эВ, однако не воспроизводит форму линии точно. Энергия связи O1s близка к полученным ранее 531.3 и 530.95 эВ для трехкоординированного атома O(Si, Zr, Zr) в синтетическом и высококристаллическом цирконе из кимберлитов соответственно [Guittet et al., 2001; Shchapova et al., 2010], а также к 531.0 эВ в Мд-оливине [Zakaznova-Herzog et al., 2005], в структуре которого, как и в цирконе, SiO₄ тетраэдры являются изолированными. Небольшие расхождения $E_b(O1s)$ циркона частично могут быть объяснены небольшими различиями референсной энергии связи C1s [Greczynski,

Ниltman, 2018]. Полученная величина ширины полного контура FWHM(O1s) ≈ 1.3 эВ циркона близка к FWHM(O1s) = 1.24–1.27 эВ для кварца, пироксена, оливина (спектрометр Kratos Axis Ultra с системой компенсации заряда магнитным удержанием, Al K_a -излучение, спектральное разрешение спектрометра 0.35 эВ) [Nesbitt et al., 2004, Zakaznova-Herzog et al., 2005, 2006; Bancroft et al., 2009]. В цитируемых работах детально обсуждена природа уширения O1s, Si2p спектров и сделан вывод о том, что основными факторами являются: 1) фононное уширение (уменьшение времени жизни возбужденного состояния), которое приводит к темпера-

Образец	Ols		Si2p (3/2 и 1/2)		Zr3d _{5/2}		C1s _{изм}	C1s _{pe\$} *
	E _b	FWHM	E _b	FWHM	E _b	FWHM	E _b	E _b
Циркон Ratanakiri	530.86 ± 0.01	1.32 ± 0.02**	101.69 ± 0.01	1.47 ± 0.01 **	182.84 ± 0.01	1.16 ± 0.01 **	284.81 ± 0.05	284.8
Циркон Z1***	530.95	2.06	101.50	1.80	182.70	1.77	_	284.5
Циркон****	531.30	2.30	101.80	2.00	182.95	1.80	-	284.6
Кварц****	532.70	2.00	103.15	2.00	-	_	-	284.6
Оливин****	531.00	1.26	101.70	1.29			-	285.0
Кварц*****	532.80	1.23	103.60	1.38	-	_	-	285.0

Таблица 1. Энергия связи E_b (эВ) и ширина FWHM (эВ) спектральных полос O1s, Si2p, Zr3d_{5/2}, C1s_{изм} в пробах циркона и ряда силикатных минералов

*Референсное значение энергии связи C1s, использованное для калибровки.

**Значения FWHM до разложения на компоненты.

***Циркон из кимберлитовой трубки Мир высокой степени кристалличности [Shchapova et al., 2010].

****Синтетические аналоги [Guittet et al., 2001].

*****Оливин и кварц [Zakaznova-Herzog et al., 2005].

турно-зависимому симметричному гауссову размытию контура; 2) вибронное расщепление возбужденного состояния (FSWB-final state vibrational broadening), впервые отмеченное в [Siegbahn, 1974], которое приводит к температурно-независимому асимметричному уширению контура. Указано также, что FWHM(O1s) ≈ 1.3 эВ является минимально возможным измеряемым значением для силикатов при комнатной температуре и спектральном разрешении ~0.35 эВ. С учетом этих соображений и спектрального разрешения Versaprobe (ниже или ~ 0.5 эВ) полученное нами значение FWHM(O1s) = $= 1.32 \pm 0.02$ эВ циркона является подтверждением того, что выбранные условия измерения и пробоподготовки действительно обеспечивают эффективную компенсацию дифференциального заряда поверхности, и методика может применяться в дальнейшем для исследования эффектов изменения профиля линии.

Для получения информации о возможном вкладе в высокоэнергетический "хвост" Ols спектра каких-либо других атомов О в отличной от O(Si, Zr, Zr) координации была использована процедура аппроксимации спектра по его низкоэнергетической части (см. рис. 36), описанная в [Nesbitt, Bancroft, 2014]. Аппроксимация в диапазоне 526.00-530.86 эВ контуром Фойгта (R = 0.99931) дает значения максимума 530.80 \pm 0.01 эВ и FWHM = 1.24 \pm 0.02 эВ и четко выявляет асимметрию Ols линии. Дополнительная высокоэнергетическая часть (~10% от общей интегральной интенсивности Ols) описывается контуром Фойгта с максимумом 532.0 »В и FWHM 1.6 эВ. Подобный "дополнительный" спектр с максимумом 532.2-532.7 эВ шириной 1.2-1.6 эВ наблюдался в исходном и подвергнутом выщелачиванию оливине, где он был отнесен к фрагментам Si-OH [Zakaznova-Herzog et al., 2008]. По виду спектра Ols в цирконе Ratanakiri можно предположить, что дополнительная высокоэнергетическая часть полосы связана как с эффектом FSWB асимметричного уширения линии [Bancroft et al., 2009], так и с возможным вкладом атомов О в координации Si–OH ($E_b = 532.2 - 532.7$ эВ [Duval et al., 2002; Zakaznova-Herzog et al., 2008]). Последние могут возникать на поверхности скола образца в атмосфере. Вклад атомов О в координации Si-O-Si $(E_b = 532.7 \text{ эВ} [Guittet et al., 2001]), если и присут$ ствует, то в очень малой концентрации. Таким образом, применение техники свежего скола обеспечивает возможность выявления и разделения вкладов: 1) приповерхностных "объемных" слоев циркона, 2) поверхностных слоев, измененных адсорбцией. Следовательно, эта техника применима для исследования изменений состояния атомов кислорода, индуцированных различными факторами (генетическими особенностями минерала).

Спектр Si2p может быть аппроксимирован одним контуром Фойгта с максимумом $E_{b}(Si2p) =$ $= 101.69 \pm 0.01$ эВ и FWHM(Si2p) $= 1.46 \pm 0.01$ эВ, однако при этом форма линии точно не воспроизводится (см. рис. 3a). Параметры пика близки к таковым для оливина 101.7 и 1.29 эВ (для сравнения, в кварце 103.6 и 1.38 эВ) [Zakaznova-Herzog et al., 2005]. Спектр слегка асимметричен, но в меньшей степени, чем Ols. Это может быть связано с маскировкой асимметрии за счет неэлементарной природы полосы, поскольку она представляет собой неразрешенный (расщепление ~0.6 эВ) спинорбитальный дублет Si2p_{3/2} и Si2p_{1/2} [Bancroft et al., 2009]. Разложение на две составляющие, схематически моделирующие вклады Si2p_{3/2} и Si2p_{1/2} (энергии связи Si2p_{3/2} и Si2p_{1/2} взяты из [Zakaznova-

ЕЖЕГОДНИК-2018, Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 166, 2019



Рис. 5. Спектр валентной полосы в цирконе и его интерпретация по данным расчета [Shchapova et al., 2010].

Herzog et al., 2005] для оливина), дает хорошее соответствие с экспериментом, однако не содержит полезной информации. Поэтому, по аналогии с [Іаcona et al., 1999; Balan et al., 2001; Chanturia et al., 2017], в дальнейшем дублет Si2p_{3/2} и Si2p_{1/2} моделировали одним контуром. В этом случае дополнительная интенсивность в высокоэнергетической области может быть связана с интегральным вкладом Si2p атомов Si в некой новой координации. На рис. Зб показана аппроксимация спектра тремя контурами Фойгта: Si-O-Zr, Zr (параметры определены подгонкой), Si-OH (энергия связи фиксирована 103.0 эв [Zakaznova-Herzog et al., 2008; Chanturia et al., 2017]) и Si-O-Si (энергия связи фиксирована 103.6 эв [Zakaznova-Herzog et al., 2005]). В этом приближении ширина линии Si-O-Zr, Zr равна 1.40 эВ, что близко к данным для оливина (см. табл. 1). Вклад Si–OH составляет ~5%, тогда как вклад Si-O-Si пренебрежимо мал. Полученный результат согласуется с данными анализа Ols спектра циркона Ratanakiri; он подтверждает отсутствие существенного дифференциального заряда поверхности и показывает наличие незначительного количества ОН-групп, которые могут возникать на поверхности скола образца в атмосфере.

Спектр Zr4d представлен двумя линиями от хорошо разрешенных компонент спин-орбитального расщепления Zr4d_{5/2} и Zr4d_{3/2} (см. рис. 4а). Аппроксимация по Фойгту дает $E_b(Zr4d_{5/2}) = 182.84 \pm 0.01$ эВ (рис. 4б), что хорошо согласуется с данными [Guittet et al., 2001; Shchapova et al., 2010]; значение FWHM(Zr4d_{5/2}) = 1.16 ± 0.01 эВ существенно ниже, чем в цитированных работах. Признаков наличия OH-групп не фиксируется. В работе [Balan et al., 2001] отмечено, что химическое воздействие и выветривание слабо влияет на форму линии Zr4d в цирконе; однако в работе [Iacona et al., 1999] обна-

ружено сильное влияние на нее облучения ионами Ar за счет изменения зарядового состояния части атомов Zr. Высокое разрешение спектра Zr4d, достигнутое в настоящей статье, позволяет прогнозировать возможность выявления радиационных повреждений не только в кремнекислородной подрешетке циркона, но и в циркониевой.

В спектре валентной полосы (рис. 5) воспроизводятся известные особенности электронной структуры циркона [Rignanese et al., 2002; Shchapova et al., 2010; Du et al., 2012]. Отметим, что высокие значения кинетической энергии валентных электронов (1446–1486 эВ) обеспечивают наибольшие глубины выхода электронов; вклад поверхностных слоев при этом меньше, чем в случае остовных электронов. Достигнутое хорошее разрешение спектра позволяет в дальнейшем проследить изменения химического связывания под действием внешних факторов (генетических особенностей циркона); вклад объемных слоев при этом можно считать доминирующим.

выводы

Отработана методика РФЭС анализа атомной и электронной структуры широкозонного диэлектрика циркона. Минимизация влияния поверхностных состояний и дифференциального заряда поверхности достигнута: 1) использованием спектрометра с двойной системой компенсации заряда и монохроматическим Al K_a-возбуждением; 2) подбором условий измерения, в частности максимальным увеличением угла выхода измеряемых электронов и небольшим диаметром пятна 100 мкм; 3) техникой пробоподготовки поверхности – свежий скол в атмосфере непосредственно перед измерением. На примере высококристаллического образца циркона Ratanakiri (Камбоджа) из вторичных отложений щелочных базальтовых пород, подвергнутого отжигу в восстановительных условиях при 900-1000°С, протестированы различные варианты обработки спектров Ols, Si2p, Zr4d. Измеренная по отработанной методике ширина линии FWHM(O1s) = 1.3 эВ соответствует минимально возможной для силикатов при работе на серийных спектрометрах высокого разрешения; для циркона такой результат получен впервые. Показана возможность анализа структуры ближнего порядка, в частности диагностики образования фрагментов Si-O-Si и Si-OH, которые могут возникать в объеме и/или поверхностных слоях циркона под действием внешних (например, радиационного, химического) факторов.

Авторы выражают благодарность Christoph Lenz за предоставленный для исследования образец циркона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-05-01153.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В., Виноградова Н.С., Главатских С.П., Поротников А.В., Галахова О.Л., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н., Ивановский А.Л., Кузнецов М.В., Рыжков М.В., Шалаева Е.В. Спектроскопия и физика монацита: состояние и перспективы использования в решении геохронологических проблем Урала // Литосфера. 2012. № 4. С. 158–172.
- Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 495 с.
- Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. 347 с.
- Balan E., Trocellier P., Jupille J., Fritsch E., Muller J.-P., Calas G. Surface chemistry of weathered zircons // Chem. Geol. 2001. V. 181, no. 1–4. P. 13–22.
- Bancroft G.M., Nesbitt H.W., Ho R., Shaw D.M., Tse J.S., Biesinger M.C. Toward a comprehensive understanding of solid-state core-level XPS linewidths: Experimental and theoretical studies on the Si 2p and O 1s linewidths in silicates // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 075405.
- Carbon // XPS Simplified. URL: https://xpssimplified.com/ elements/carbon.php.
- Chanturia V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V., Chanturia E.L., Khabarova I.A., Koporulina E.V., Anashkina N.E. Modification of Structural, Chemical and Process Properties of Rare Metal Minerals under Treatment by High-Voltage Nanosecond Pulses // J. Mining Sci. 2017. V. 53, no. 4. P. 718–733.
- Du J., Davanathan R., René C.L., Weber W.J. First-principles calculations of the electronic structure, phase transition and properties of ZrSiO₄ polymorphs // Computational Theoretical Chem. 2012. V. 987. P. 62–70.
- Dukes C.A., Baragiola R.A., McFadden L.A. Surface modification of olivine by H⁺ and He⁺ bombardment // J. Geophys. Res.: Planets. 1999. V. 104 (E1). P. 1865–1872.
- Duval Y., Mielczarski J.A., Pokrovsky O.S., Mielczarski E., Ehrhardt J.J. Evidence of the existence of three types of species at the quartz-aqueous solution interface at pH 0–10: surface group quantification and surface complexation modeling // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 202. P. 2937–2945.
- Fadley C.S. X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives // J. Electron Spectroscop. Related Phenom. 2010. V. 178–179. P. 2–32.
- *Greczynski G., Hultman L.* Reliable determination of chemical state in x-ray photoelectron spectroscopy based on sample-work-function referencing to adventitious carbon: Resolving the myth of apparent constant binding energy of the C 1s peak // App. Surface Sci. 2018. V. 451. P. 99–103.
- Gubanov V.A., Zatsepin A.F., Kortov V.S., Novikov D.L., Friedman S.P., Cherlov G.B., Shchapova U.V. Electronic states spectrum for lead silicate glasses with different short-range order structures // J. Non-Crystalline Solids. 1991. V. 127, no. 3. P. 259–266.
- Guittet M.J., Crocombette J.P., Gautier-Soyer M. Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO₄ versus SiO₂ and ZrO₂: Charge transfer and electrostatic effects // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125117-1–125117-7
- Hochella M.F. Auger electron and X-ray photolectron spectroscopies // Rev. Miner. 1988. V. 18. P. 573–637.
- Iacona F., Kelly R., Marletta G. X-ray photoelectron spectroscopy study of bombardment-induced compositional

changes in ZrO_2 , SiO_2 , and $ZrSiO_4$ // Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1999. V. 17, no. 5. P. 2771–2778.

- Loeffler M.J., Dukes C.A., Baragiola R.A. Irradiation of olivine by 4 keV He⁺: Simulation of space weathering by the solar wind // Geophys. Res. 2009. V. 114. P. E03003.
- Marshall G.M., Patarachao B., Moran K., Mercier P.H.J. Zircon Mineral Solids Concentrated from Athabasca Oil Sands Froth Treatment Tailings: Surface Chemistry and Flotation Properties // Miner. Eng. 2014. V. 65. P. 79–87.
- Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden, Prairie, MN, U.S.: Perkin-Elmer Corp., 1992.
- Nesbitt H.W., Bancroft G.M. High resolution core- and valence-level XPS studies of the properties (structural, chemical and bonding) of silicate minerals and glasses // Rev. Miner. Geochem. 2014. V. 78. P. 271–329.
- Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Davidson R., McIntyre N.S., Pratt A.R. Minimum XPS core-level line widths of insulators, including silicate minerals // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 878–882.
- Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Henderson G.S., Ho R., Dalby K.N., Huang Y., Yan Z. Bridging, non-bridging and free (O₂-) oxygen in Na₂O-SiO₂ glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study // Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357, no. 1. P. 170–180.
- Nesbitt H.W., Henderson G.S., Bancroft G.M., O'Shaughnessy C. Electron densities over Si and O atoms of tetrahedra and their impact on Raman stretching frequencies and Si-NBO force constants // Chem. Geol. 2017. V. 461. P. 65–74.
- Rignanese G.-M., Detraux F., Gonze X., Bongiorno A., Pasquarello A. Dielectric Constants of Zr Silicates: A First-Principles Study // Phys. Rew. Lett. 2002. V. 89, no. 11. P. 117601(4).
- Sawyer R., Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Thibault Y., Secco R.A. Spectroscopic studies of oxygen speciation in potassium silicate glasses and melts // Canad. J. Chem. 2015. V. 93, no. 1. P. 60–73.
- Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Kuznetsov M.V., Ivanovsky A.L. Influence of Radiation Defects on Electronic Structure of Zircon from X-Ray Photoelectronic Spectroscopy Data // Zh. Strukt. Khimii. 2010. No. 4. P. 687–692.
- Siegbahn K. Electron spectroscopy-an outlook // Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1974. V. 5, iss. 1. P. 3–97.
- Zakaznova-Herzog V.P., Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Tse J.S. Characterization of Leached Layers on Olivine and Pyroxenes Using High-Resolution XPS and Density Functional Calculation // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 69–86.
- Zakaznova-Herzog V.P., Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Tse J.S. High resolution core and valence band XPS spectra of nonconductor pyroxenes // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 3175–3186.
- Zakaznova-Herzog V.P., Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Tse J.S., Gao X., Skinner W. High-resolution valence-band XPS spectra of the nonconductors quartz and olivine // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 205113.
- Zatsepin A.F., Kortov V.S., Shchapova Yu.V. Electronic structure of phosphate glasses with a complex oxygen sublattice structure // Phys. Solid State. 1997. V. 39, no. 8. P. 1212–1217.
- Zeug M., Nasdala L., Wanthanachaisaeng B., Balmer W.A., Corfu F., Wildner M. Blue Zircon from Ratanakiri, Cambodia // Gemmology. 2018. V. 36, no. 2. P. 112–132.

ЕЖЕГОДНИК-2018, Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 166, 2019