

На правах рукописи



Бронский Василий Сергеевич

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В  
СИЛИКАТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ  
ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ (МСВИ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2016

Работа выполнена в лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ) РАН.

Научный руководитель: **Шилобреева Светлана Николаевна**  
Кандидат геолого-минералогических наук,  
доцент, в.н.с. ГЕОХИ РАН

Официальные оппоненты: **Зоров Никита Борисович**  
Доктор химический наук, профессор, г.н.с., зав.  
лаб. лазерной диагностики хим. фак. МГУ им.  
М.В.Ломоносова

**Сысоев Александр Алексеевич**  
Доктор физико-математических наук, доцент  
кафедры молекулярной физики НИЯУ «МИФИ»

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт энергетических проблем химической физики имени В.Л. Тальрозе (ИНЭПХФ) РАН**

Защита диссертации состоится 15 декабря 2016 г. в 14 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.109.01. по аналитической химии при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института: [http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2016/Кандидатские/Бронский/Диссертация\\_Бронский\\_ВС.pdf](http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2016/Кандидатские/Бронский/Диссертация_Бронский_ВС.pdf).

Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Е. А. Захарченко

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Одним из приоритетных направлений развития современной аналитической химии является разработка новых и совершенствование известных методов анализа. Особый интерес представляют методы определения углерода (С) и водорода (Н) из-за их широкого распространения и важной роли в различных природных процессах и объектах. К числу наиболее информативных на данный момент методов локального элементного анализа относится масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ). Этот метод используется для решения актуальных задач в различных областях науки и техники:

- в аналитической химии – для количественного определения элементов в образцах твердых тел и исследования их распределения;
- в геохимии и космохимии – для исследования элементного и изотопного состава в природных объектах земного и внеземного происхождения (пород Луны, метеоритов, космической пыли, в расплавных включениях минералов и др.);
- в микроэлектронике – при решении проблем легирования полупроводников; и др.

Развитие любого аналитического метода, в нашем случае МСВИ, с целью усовершенствования его аналитических возможностей, предполагает исследование как процессов, лежащих в основе метода, так и разработку программного обеспечения для расширения возможностей метода при использовании математических методов обработки и интерпретации результатов анализа.

Метод МСВИ основан на явлении взаимодействия потоков ионов с твердотельными образцами и сопровождающих это явление процессах распыления и ионизации. Этот метод широко используется для определения элементов с малыми  $Z$  (таких как Н,С и др.), редких элементов и их изотопов в земных и внеземных образцах. Особый интерес представляют силикаты, в

аморфном или кристаллическом состоянии, являющиеся важной составляющей многих космических и земных объектов.

Существенной проблемой при количественном МСВИ-анализе является матричный эффект[1]: основной аналитический параметр – интенсивность вторичного ионного тока  $I_A$ , зависит не только от содержания определяемого элемента, но и от атомного окружения в твердом теле. Матричные эффекты могут существенно исказить полученные профили распределения элементов и тем самым вносить погрешности при проведении количественного анализа. Для учета матричных эффектов требуется использование стандартных образцов с матрицей, соответствующей анализируемому образцу.

Ранее метод МСВИ в основном применяли для количественного анализа образцов с одно- или двухэлементным составом матрицы, для которых используются экспериментально полученные коэффициенты и факторы относительной чувствительности. Для образцов со сложным многоэлементным составом матрицы оценить эти коэффициенты является весьма трудной задачей. Создание новых теоретических способов количественного определения содержания элементов-примесей в матрицах сложного состава является актуальной задачей, особенно для изучения объектов геохимии и космохимии. Оценка коэффициентов распыления и ионизации позволит перейти к количественному определению элементов-примесей в матрицах сложного состава без использования адекватных по составу и структуре образцов сравнения.

Однако многие аспекты процессов взаимодействия потока ионов с силикатами остаются не выясненными - существует необходимость дальнейшего определения и изучения коэффициентов распыления и ионизации ряда элементов в процессе образования вторичных ионов при анализе методом МСВИ. Определение этих коэффициентов необходимо также при изучении процессов распыления поверхностей безатмосферных космических тел под воздействием протонов солнечного ветра.

## **Цель работы**

Целью работы являлось определение примесей углерода и водорода в силикатах методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) на основе исследования и теоретического моделирования процессов распыления и ионизации.

**Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие задачи:**

1. Провести анализ существующих теоретических моделей для расчета коэффициентов распыления вещества с различных поверхностей под воздействием ионизирующего облучения.

2. Разработать способ расчета коэффициента ионизации углерода в процессе анализа силикатных стекол методом МСВИ.

3. Разработать новый программный модуль для математической обработки результатов МСВИ-анализа и построения 3D распределений анализируемых элементов.

4. Провести сравнение результатов теоретических расчетов по программам SRIM (Ziegler J.F., 2010), SUSPRE с экспериментальными данными МСВИ по распределению железа ( $^{54}\text{Fe}$ ), имплантированного в кристаллический кремний и аморфный  $\text{SiO}_2$ . Разработать модель аморфизации кристаллических силикатов под воздействием потока ионов.

5. Разработать модель изотопного перераспределения водорода на ледяных поверхностях безатмосферных космических тел под воздействием солнечного ветра в приложении к спутникам Юпитера.

## **Научная новизна работы**

Предложен способ определения примеси углерода в силикатных стеклах, анализируемых методом МСВИ, с использованием нового подхода для количественной оценки коэффициента ионизации углерода. Способ основан на теоретическом расчете коэффициента распыления углерода с поверхности силикатных стекол.

Обнаружена и установлена зависимость коэффициента ионизации углерода от параметра NBO/T [2] (отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу тетраэдрически координированных ионов кремния и алюминия), соответствующего структуре и составу ряда проанализированных силикатных стекол. Предложено данную зависимость использовать в качестве градуировочной характеристики приборов Cameca IMS 4f, 6f, 7f, 1280 при определении углерода в образцах силикатных стекол.

Разработан новый программный модуль в среде программирования MatLab и VisualStudio, позволяющий исследовать пространственное 3D распределение элементов, определяемых методом МСВИ.

С помощью метода МСВИ и разработанного модуля установлено пространственное распределение  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$  и Mg на примере образца силикатного стекла метеорита Челябинск. Обнаружены области их пространственного совпадения, что согласуется с данными, полученными авторами (Ruf. A. и др.), использовавших метод резонансной масс-спектрометрии с Фурье преобразованием. Выдвинуто предположение о присутствии металлоорганических соединений  $[(\text{HO})_2\text{MgO}_2\text{CR}]^-$  в стекле метеорита Челябинск. С использованием метода МСВИ и статистического анализа проведено локальное определение содержания углерода в силикатном стекле метеорита Челябинск.

Впервые разработана модель перераспределения изотопов водорода во времени на ледяных поверхностях безатмосферных космических тел (под воздействием ионизирующего облучения) в процессе распыления. Модель апробирована для случаев ледяных спутников Юпитера.

### **Практическая значимость работы**

Предложенный способ количественной оценки коэффициента распыления и ионизации углерода в процессе взаимодействия потока ионов ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ) с силикатами в зависимости от структуры и состава матрицы может быть использован для построения градуировочной характеристики масс-спектрометров. Использование такой градуировки позволяет проводить анализ

элементов-примесей в силикатных стеклах, без использования в процессе анализа образцов сравнения.

Разработанный модуль для математической обработки аналитического сигнала может быть использован для изучения распределения анализируемых элементов и их изотопов методом МСВИ в образцах различного состава, а также для любых масс-спектрометров.

Разработанная программа на MATLAB позволит проводить статистический анализ любых сложных моделей с помощью метода бутстрэп.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Способ определения примеси углерода в силикатных стеклах методом МСВИ с использованием нового подхода к количественной оценке коэффициента ионизации распыленных атомов.

2. Зависимость коэффициента ионизации углерода при вторичной ионной эмиссии в силикатных стеклах, облучаемых потоком ионов ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ) с энергиями до 20 кэВ, от параметра NBO/T, характеризующего структурно-химические свойства силикатных стекол.

3. Методика обработки, визуализации и интерпретации результатов МСВИ-анализа. Новый программный модуль для математической обработки аналитического сигнала МСВИ и построения 3D распределений анализируемых элементов. Способ локального определения концентрации примесей углерода и водорода в силикатных стеклах в методе МСВИ, характеризующегося латеральным разрешением порядка 1 мкм, глубиной ионного профилирования - 65 мкм, разрешением по глубине - 10 нм.

4. Моделирование распределения железа ( $^{54}\text{Fe}$ ) при аморфизации кристаллических структур силикатов (кремний, кварц, фаялит, форстерит) с использованием метода МСВИ и комбинации программ SRIM, SUSPRE.

5. Выбор модели, описывающей процесс распыления вещества с поверхности твердых тел под воздействием потока ионов на основе результатов анализа существующих моделей (Zigmund[3], Yamamura (Yamamura Y., 1983), Fama (Fama M., 2008), SRIM). Применение выбранной модели для изучения

перераспределения изотопов водорода на поверхностях безатмосферных космических тел (ледяные спутники Юпитера) под воздействием солнечного ветра в процессе распыления.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертации доложены на Двенадцатой международной конференции "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле" (Москва, 2011), XLII, XLIV, XLVI международных Тулиновских конференциях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2012; 2014; 2016), XXI, XXII Международных конференциях «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Ярославль, 2013; Москва, 2015), X конференции молодых ученых «Фундаментальные и прикладные космические исследования» (Москва, 2013), Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 6 статей, из них 5 из перечня ВАК, а также 7 тезисов докладов на научных конференциях.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, главы обзора литературы, 2-ой главы, посвященной развитию метода МСВИ для определения примесей углерода и водорода и изучения их распределений в силикатных стеклах, одной главы экспериментальной части, двух глав, посвященных численному моделированию взаимодействия потока ионов ( $H^+$ ,  $Cs^+$ ,  $O_2^+$ ) с силикатами, заключения и списка литературы (143 наименования).

Материал диссертации изложен на 126 страницах, содержит 32 рисунка и 14 таблиц. Список используемой литературы содержит 143 наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность исследования, определены цель и основные задачи диссертации. Сформулированы научная новизна, практическая

значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

## **ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

В первом разделе обзора систематизирована литература, посвященная рассмотрению основных процессов распыления и ионизации, лежащих в основе метода МСВИ и взаимодействия потоков ионов с твердыми телами, а также основы количественного анализа с помощью данного метода. На основании проведенного обзора сделан вывод, что на данный момент МСВИ является приоритетным локальным методом анализа для решения задач взаимодействия потока ионов с силикатами.

Во втором разделе рассмотрены программы, основанные на методе Монте-Карло, в применении к решению задач взаимодействия потока ионов с твердыми телами. Сделан вывод о том, что в настоящее время для этих целей наиболее актуально использование программы SRIM. Однако ее применение для кристаллических мишеней должно сопровождаться дополнительными вычислениями с использованием комплекса SUSPRE. Также в этом разделе рассмотрены модели для расчета коэффициентов распыления твердых тел ионами для таких пар ион-мишень как углерод-силикаты и водород/кислород-лед. Большое количество эмпирических параметров, входящих в рассмотренные модели, не позволяют проводить расчеты коэффициентов распыления углерода и водорода для этих-мишеней. Таким образом, существует необходимость исследования данных моделей на устойчивость к вариациям входящих в них параметров.

## **РАЗВИТИЕ МЕТОДА МСВИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА И ИЗУЧЕНИЯ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В СИЛИКАТАХ**

### **Способ определения примеси углерода на примере анализа силикатных стекол методом МСВИ.**

В настоящее время количественный МСВИ-анализ невозможен без использования стандартных образцов, которые к тому же не всегда доступны. Эту проблему можно решить, используя для количественной оценки

содержания определяемого элемента такой параметр как коэффициент ионизации распыляемых атомов. Коэффициент ионизации зависит от множества факторов (фазовое и химическое состояние мишени; энергия первичных ионов, используемых для распыления, и их вид; угол падения первичных ионов и др.) и для одного и того же элемента может меняться более чем на порядок в зависимости от химического состава и структуры образца.

В настоящей работе предложен способ количественной оценки коэффициента ионизации углерода, исходя из "основного уравнения количественного МСВИ-анализа" (Фирмэнс Л. и др., 1981 Морозов С. Н. 2013), основанный на расчете коэффициента распыления углерода. Предложено использовать формулу для расчета коэффициента ионизации углерода в процессе анализа методом МСВИ:

$$\beta_i^{\pm} = \frac{I_i^{\text{reg}} c_{\text{tot}}^V}{I_p Y_{\text{tot}} \tau D c_i^V}, \quad (1)$$

где  $I_i^{\text{reg}}$  – вторичный ионный ток углерода, ион/с;  $I_p$  – первичный ионный ток, ион/с;  $Y_{\text{tot}}$  – полный коэффициент распыления, ат/ион;  $\beta_i^{\pm}$  – коэффициент ионизации;  $\tau$  – коэффициент пропускания электрооптической системы от поверхности образца до детектора (трансмиссия);  $D$  – усиление детектора;  $c_i^V$  – абсолютная атомная концентрация углерода, ат/см<sup>3</sup>;  $c_{\text{tot}}^V$  – абсолютная атомная концентрация всех атомов в образце, ат/см<sup>3</sup>.

Однако для количественной оценки коэффициента ионизации необходимо экспериментально получить значение вторичного ионного тока  $I_i^{\text{reg}}$ . Так как часто в литературе авторы не сообщают измеренную величину вторичного ионного тока анализируемого элемента, то вместо определения параметра  $\beta_i^{\pm}$ , введем параметр  $X = \beta_i^{\pm} / I_i^{\text{reg}}$ , который при умножении на полученную в результате анализа МСВИ величину вторичного ионного тока даст искомое значение коэффициента ионизации. Соответственно, исходя из уравнения (1), получим:

$$X = \frac{\beta_i^{\pm}}{I_i^{\text{reg}}} = \frac{c_{\text{tot}}^V}{I_p Y_{\text{tot}} \tau D c_i^V} \quad (2)$$

Согласно (Морозов С.Н., 2013), поток распыленных частиц соответствует объемной концентрации:

$$\frac{J_i}{J_s} = \frac{I_p Y_i}{I_p Y_{tot}} = \frac{c_i^V}{c_{tot}^V}, \quad (3)$$

где  $J_s$  – суммарный поток всех распыленных (вторичных) частиц матрицы, ион/с;  $J_p$  – поток первичных ионов, ион/с,  $Y_i$  - коэффициент распыления углерода, в процессе анализа МСВИ, ат/ион,. Поэтому мы можем представить уравнение (2) в виде:

$$X = \frac{\beta_i^\pm}{I_i^{reg}} = \frac{1}{I_p Y_i \tau_i D}, \quad (4)$$

Таким образом, мы можем решить задачу для оценки количественного содержания примеси углерода в образце путем подстановки полученного в ходе анализа МСВИ значения вторичного ионного тока углерода  $I_i^{reg}$  и оцененного параметра  $X$  в уравнение:

$$\frac{1}{c_i^V} = \frac{\beta_i^\pm}{I_i^{reg}} \times \frac{I_p Y_{tot} \tau D}{c_{tot}^V} \quad (5)$$

Для учета матричного эффекта при определении концентрации углерода в образцах силикатных стекол методом МСВИ предложен параметр NBO/T, соответствующий структуре и составу матрицы силикатных стекол. Эта величина представляет собой отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу тетраэдрически координированных ионов кремния и алюминия. Параметр NBO/T рассчитывали по формуле[2]:

$$\text{NBO/T} = 2(X_{MO} + X_{M_2O} + 3fX_{M_2O_3} - X_{Al_2O_3} - (1-f)X_{M_2O_3}) / \\ (X_{SiO_2} + 2X_{Al_2O_3} + 2(1-f)X_{M_2O_3}),$$

здесь  $X$  – мольная доля окислов MO (CaO, MgO и т.д),  $M_2O$  (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O и т.д),  $M_2O_3$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д.),  $f$  – доля амфотерных  $M_2O_3$ , действующих как модификаторы. (6)

Плюсом в использовании параметра NBO/T для оценки матричных эффектов при МСВИ-анализе является то, что он позволяет учитывать влияние всех порообразующих элементов, входящих в состав матрицы.

С помощью разработанного способа, используя предложенное уравнение (4), количественно оценены параметры  $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$  по результатам, полученным методом МСВИ в работах Dasgupta R., 2013; Ardia P., 2013; Некрылов Н., 2016; Nauri E., 2002; Chi H., 2014 в образцах силикатных стекол с известным содержанием углерода. Показана зависимость параметра  $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$  от NBO/T (рис. 1). Эта зависимость линейна ( $kx + b$ ) и для каждой группы экспериментальных данных получены тангенсы угла наклона соответствующих прямых ( $k$ ), характеризующие влияние матричного эффекта. Полученные зависимости фактически являются градуировочными характеристиками для определения коэффициента ионизации, а в дальнейшем и количественной оценки концентрации примеси углерода в силикатном образце для данного прибора МСВИ и условий эксперимента. Различия в тангенсах угла наклона полученных прямых для данных экспериментов связано с характеристиками используемых авторами приборов и параметрами первичного пучка ( $O^+$  или  $Cs^+$ ). Так, для экспериментов с первичными ионами  $Cs^+$  тангенс угла наклона прямых в пределах погрешности совпадает и равен  $-3.1 \pm 0.2$  в отличие от эксперимента с первичными ионами  $O^+$ , для которого тангенс угла наклона составил  $-5.9$ .

Также данный способ применен для количественной оценки параметра  $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$  для примеси углерода в образце силикатного стекла метеорита Челябинск. Измерения проводили на масс-спектрометре Cameca IMS-4f. В качестве первичного пучка для анализа использовали ионы  $Cs^+$  с энергией 10 кэВ. Угол падения первичного пучка относительно нормали составил  $25^\circ$  с энергией удара 14.5 кэВ. Для детектирования вторичных частиц использовали вторично-ионный умножитель SEV217. В ходе анализа образец исследован на глубину 65 мкм и получено 1134 ионных изображений (слоев) распределения углерода по глубине размерами  $250 \times 250$  мкм. Коэффициент распыления углерода  $Y_i$  с поверхности образца силикатного стекла метеорита Челябинск рассчитан исходя из определения содержания углерода в работе (Pillinger C.T., 2013) равного 205 ppm и составил 0.0004 ат/ион. Рассчитанный коэффициент ионизации углерода  $\beta_i^{\pm}$  равен  $4.9 \times 10^{-3}$ . Определена концентрация углерода в

соответствии с предложенным уравнением (5) с использованием значения  $I_i^{\text{reg}}$  для каждого слоя по глубине, полученного в ходе анализа метеорита Челябинск методом МСВИ, которая составила  $230 \pm 50 \text{ ppm}$ . Погрешность вычисления вызвана неоднородным распределением углерода в образце метеорита Челябинск. Используя полученные значения тангенса угла наклона для экспериментов с первичным ионом  $\text{Cs}^+$  построен диапазон возможных зависимостей параметра  $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$  для углерода от NBO/T с граничными

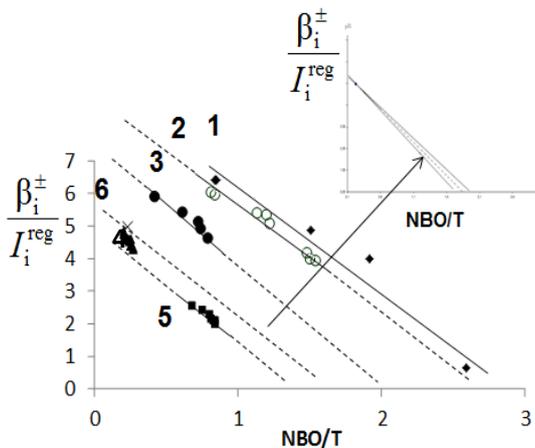


Рис. 1. Зависимость параметра  $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$  от значения NBO/T (табл. 4), характеризующего структуру и состав матрицы. Расчет проведен для экспериментальных данных: *Dasgupta R.*, 2013 - (1); *Некрылов Н.*, 2016 - (2); *Hauri E.*, 2002 - (3); *Chi H.*, 2014 - (4); *Ardia P.*, 2013 - (5); метеорит Челябинск - (6). Полученные зависимости описываются следующими уравнениями: 1 –  $y = -3.1x + 9.3$ ,  $R^2 = 0.96$ ,  $\text{Cs}^+$ ; 2 –  $y = -2.9x + 8.6$ ,  $R^2 = 0.96$ ,  $\text{Cs}^+$ ; 3 –  $y = -3.2x + 7.3$ ,  $R^2 = 0.95$ ,  $\text{Cs}^+$ ; 4 –  $-5.9x + 5.9$ ,  $R^2 = 0.82$ ,  $\text{O}_2^+$ ; 5 –  $y = -3.3x + 4.8$ ,  $R^2 = 0.92$ ,  $\text{Cs}^+$ .

$k = -2.9, -3.3$  (рис. 1, вставка). Рассчитанный

диапазон определяемых концентраций примеси углерода для данного способа составил 50-7800 ppm.

Таким образом, получена зависимость  $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$  от NBO/T для прибора Самеса IMS 4f с первичными ионами  $\text{Cs}^+$ :  $y = (-3.1 \pm 0.2)x + (5.7 \pm 0.1)$ , где  $y = \beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$ ,  $x$  – параметр NBO/T (рис.1, пункт №6). Это уравнение может быть использовано как градуировочная характеристика для определения коэффициентов ионизации и дальнейшей количественной оценки содержания углерода в образцах силикатных стекол для данного прибора.

### Методика визуализации и интерпретации результатов МСВИ анализа по определению углерода и водорода.

При статистической обработке и интерпретации результатов анализа методом МСВИ в качестве аналитического сигнала используют значения интенсивностей сигнала анализируемого элемента. Обычно они представлены в виде файла, содержащего один столбец со значениями интенсивностей сигнала,

причем запись данных зависит от режима работы прибора. Для масс-спектрометра Cameca IMS 4f, который использовался в данной работе, запись данных происходит чересстрочной разверткой.

Предложен новый программный модуль, разработанный на языке программирования C#, позволяющий математически обрабатывать огромное количество выходных данных одного анализа (более 1000 файлов с более чем 30000 значениями интенсивностей в каждом). Данный модуль позволяет в автоматическом режиме структурировать полученные результаты в виде трехмерного массива данных с координатами  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , где  $X$ ,  $Y$  - координаты точки на ионном изображении,  $Z$  - глубина, соответствующая определенному ионному изображению, а также присвоить каждому трехмерному вектору соответствующее значение интенсивности сигнала.

В процессе анализа методом МСВИ возможны потери сигнала, выбросы и некоторые искажения сигнала, что обусловлено особенностями прибора (например, падение напряжения во время динамического режима анализа). Для устранения данных погрешностей, в разработанном модуле реализована функция трилинейной интерполяции результатов по всему объему анализа, а также возможность последующего сглаживания. Трилинейная интерполяция является расширением линейной интерполяции, действующей в пространстве с размерностью  $n = 1$ , и билинейной интерполяции, действующей в пространстве с размерностью  $n = 2$ , на пространство размерности  $n = 3$ .

На основании результатов МСВИ для стекловидной прожилки метеорита Челябинск с помощью данного модуля локально изучено распределение углерода, водорода и магния. Построены профили распределения интенсивностей сигнала  $^1\text{H}$  и  $^{12}\text{C}$  по глубине образца (рис. 2а, б). Проведена количественная оценка содержания  $^{12}\text{C}$  (рис. 2г,е; таб. 1). Для этого в восстановленных профилях рассчитаны суммарное и среднее значения интенсивности вторичного ионного тока углерода по всему анализируемому объему ( $I_{\text{сум}} = 9.2 \times 10^{18}$ , ион/с;  $I_{\text{ср}} = 23620$ , ион/с;  $\sigma = 2740$ ). Среднее значение интенсивности вторичного ионного тока углерода было сопоставлено со

средним содержанием углерода 205 ppm в стекловидной прожилке метеорита Челябинск, полученного в работе (Pillinger С.Т., 2013).

На основании этого рассчитан коэффициент пересчета интенсивности вторичного ионного тока углерода в ppm равный  $0.009 \pm 0.002$  ( $205/I_{\text{cp}}$ ).

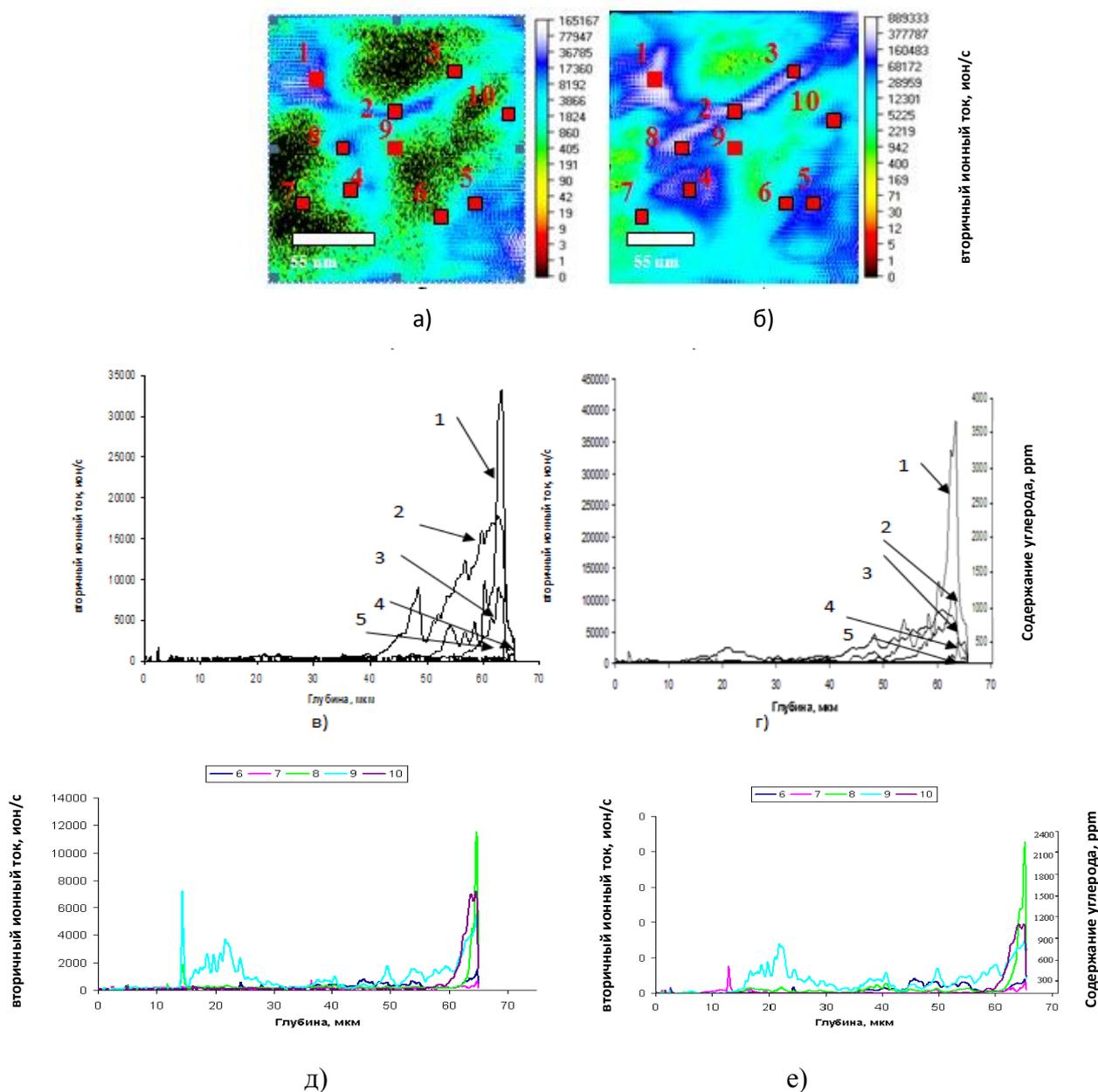


Рис.2. Ионные изображения  $^1\text{H}$ (а) и  $^{12}\text{C}$ (б) (с выделенными точками анализа) в прожилке стекла, полученное методом МСВИ на глубине порядка 65 мкм, и профили распределения интенсивностей сигналов  $^1\text{H}$  (в,д),  $^{12}\text{C}$ (г,е) в выбранных точках. Рассчитанное содержание углерода показано в табл. 1. и (г,е).

Для определения пространственного совпадения  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  на примере анализа образца стекла метеорита Челябинск разработан модуль в среде

программирования MatLab, позволяющий строить трехмерные распределения анализируемых элементов, с использованием полученных ранее массивов данных. Визуализация результатов анализа осуществляется с помощью программы GNUplot.

**Таблица 1.** Отношение интенсивностей сигналов  $^1\text{H}/^{12}\text{C}$  и содержание  $^{12}\text{C}$  на различных глубинах в прожилке стекла в выбранных точках анализа.

Точки анализа, среднее значение соотношения интенсивностей сигналов	Глубина, мкм	Отношение интенсивностей сигналов $^1\text{H}/^{12}\text{C}$	Содержание $^{12}\text{C}$ , ppm	Точки анализа, среднее значение соотношений интенсивностей сигналов	Глубина, мкм	Отношение интенсивностей сигналов $^1\text{H}/^{12}\text{C}$	Содержание $^{12}\text{C}$ , ppm
<b>1</b> <b>C/H =19.8;</b> <b>H/C=0.06</b>	19-30	$0.05 \pm 0.01$	$14 \pm 3$	<b>6</b> <b>C/H = 11.2</b> <b>H/C=0.11</b>	10-16	$0.19 \pm 0.03$	$20 \pm 5$
	36-45	$0.06 \pm 0.01$	$13 \pm 3$		21-39	$0.15 \pm 0.03$	$36 \pm 7$
	59-70	$0.06 \pm 0.01$	$3200 \pm 500$		40-70	$0.07 \pm 0.01$	$250 \pm 60$
<b>2</b> <b>C/H =7.5</b> <b>H/C=0.13</b>	19-26	$0.12 \pm 0.02$	$190 \pm 50$	<b>7</b> <b>C/H =9.3</b> <b>H/C=0.11</b>	7-14	$0.08 \pm 0.02$	$18 \pm 4$
	36-48	$0.09 \pm 0.02$	$64 \pm 20$		16-27	$0.09 \pm 0.02$	$53 \pm 8$
	53-70	$0.22 \pm 0.03$	$800 \pm 200$		42-56	$0.96 \pm 0.02$	$61 \pm 9$
57-70					$0.95 \pm 0.02$	$190 \pm 50$	
<b>3</b> <b>C/H =12.7</b> <b>H/C=0.08</b>	50-70	$0.07 \pm 0.01$	$700 \pm 200$	<b>8</b> <b>C/H =15.5</b> <b>H/C=0.07</b>	21-63	$0.07 \pm 0.01$	$280 \pm 65$
					64-70	$0.07 \pm 0.01$	$1600 \pm 600$
<b>4</b> <b>C/H =19.1</b> <b>H/C= 0.06</b>	63-70	$0.05 \pm 0.01$	$360 \pm 40$	<b>9</b> <b>C/H =18.5</b> <b>H/C=0.08</b>	1-11	$0.96 \pm 0.02$	$9 \pm 2$
					12-30	$0.13 \pm 0.02$	$700 \pm 200$
					39-70	$0.05 \pm 0.01$	$700 \pm 300$
<b>5</b> <b>C/H =12.7</b> <b>H/C=0.08</b>	32-34	$0.07 \pm 0.01$	$10 \pm 2$	<b>10</b> <b>C/H =9.7</b> <b>H/C=0.1</b>	24-34	$0.13 \pm 0.02$	$12 \pm 4$
	37-46	$0.06 \pm 0.01$	$14 \pm 3$				
	49-57	$0.05 \pm 0.01$	$21 \pm 5$		55-70	$0.08 \pm 0.01$	$800 \pm 300$
	62-68	$0.14 \pm 0.03$	$43 \pm 8$				

С помощью разработанного модуля, построены трехмерные распределения  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$  в проанализированной на глубину до 65 мкм области методом МСВИ

(рис.3). Из рис. 3 видно, что соотношение интенсивностей вторичных ионных токов  $^1\text{H}/^{12}\text{C}$  в 95% области совпадения Н и С не превышает 0.2 и лежит в диапазоне 0.05-0.2. Пространственное совпадение  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$  и рассчитанное соотношение их интенсивностей вторичных ионных токов в этих областях может указывать на наличие углеводов в составе образца силикатного стекла метеорита Челябинск. Наличие углеводов в образцах метеорита Челябинск также подтверждено в работе [16] методом синхронной спектродифракции.

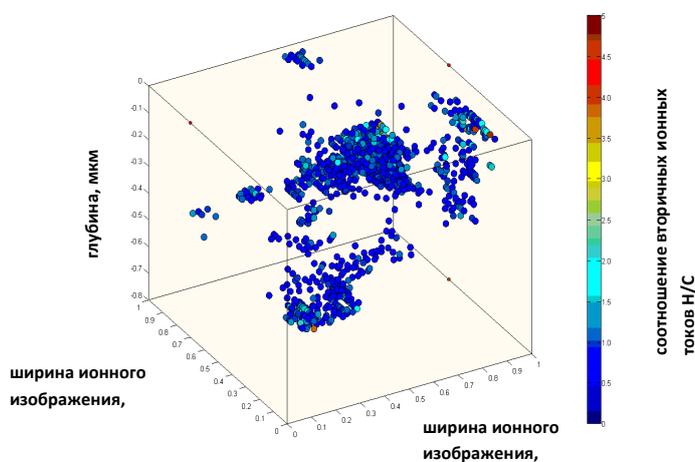


Рис.3. Области пространственной корреляции  $^1\text{H}$  и  $^{12}\text{C}$  в образце Челябинского метеорита и оценка концентрационного соотношения  $^1\text{H}/^{12}\text{C}$ . Оси X,Y соответствуют координатам области анализа (ионного изображения) 250x250 мкм, где 0 соответствует 0 мкм, а 1 - 250 мкм. Ось Z соответствует глубине анализа порядка 65 мкм, где -0.1 – соответствует глубине 10 нм.

Таким образом, с помощью метода МСВИ и разработанного комплекса программ показано пространственное распределение  $^1\text{H}$  и  $^{12}\text{C}$  в анализируемом образце силикатного стекла метеорита Челябинск. Обнаружены области как их совместного нахождения так и области с присутствием/отсутствием одного из этих элементов. Проведена оценка соотношений интенсивностей вторичных ионных токов  $^1\text{H}/^{12}\text{C}$  и выдвинуто предположение о наличии углеводов в исследуемом метеорите. Однако полученные результаты требуют дальнейшего исследования с использованием спектроскопических методов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ $\text{H}^+$ , $\text{He}^+$ , $\text{O}_2^+$ С СИЛИКАТАМИ

Помимо изучения методом МСВИ распределения углерода и водорода в метеорите Челябинск также проведено экспериментальное исследование перераспределения железа ( $^{54}\text{Fe}$ ), предварительно имплантированного в аморфный  $\text{SiO}_2$  (рис. 4) и кристаллический кремний (рис.5) после их облучения

ускоренными протонами ( $E = 20$  кэВ и дозой  $5.0 \times 10^{16} \text{ H}^+/\text{см}^2$ ) и ионами гелия ( $E = 40$  кэВ и дозой  $1.0 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$ ) на ускорителе Extrion / Varian и после термического отжига ( $900$  °С в течение 7 часов). В качестве первичного пучка использовали  $\text{O}_2^+$  с энергией 8 кэВ.

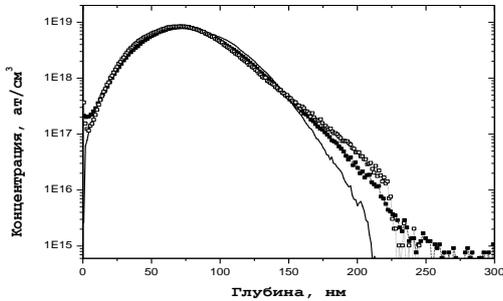


Рис. 4. Профили распределения концентрации атомов железа по глубине в  $\text{SiO}_2$ , полученные методом МСВИ: — - исходный профиль после имплантации  $\text{Fe}^+$ , -□- - после облучения протонами и отжига, —■— - после облучения ионами гелия и отжига.

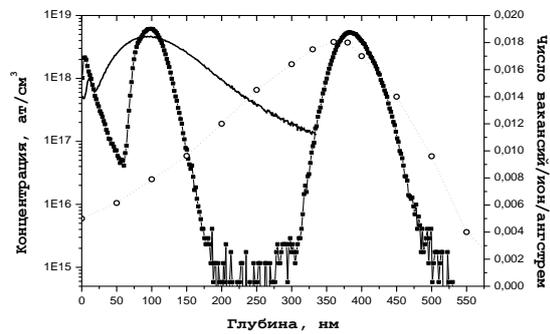
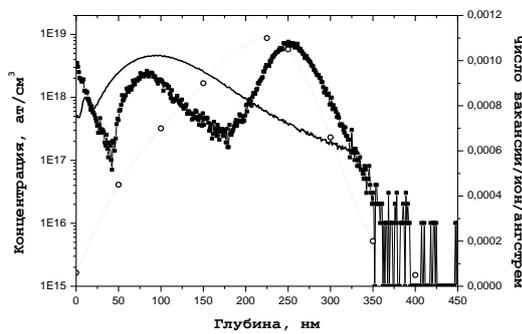


Рис. 5. Профили распределения концентрации атомов железа по глубине в Si, полученные методом МСВИ: (а) — - исходный профиль после имплантации  $\text{Fe}^+$ , —■— - после облучения протонами и отжига, --o-- - распределение вакансий после облучения протонами.

Метод МСВИ позволил провести измерение профилей распределения железа в силикатах, полученных в результате имплантации, воздействия ионизирующего излучения ( $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$ ) и термического отжига ( $900$  °С). Разрешающая способность метода позволила разделить образовавшиеся пики содержания железа по глубине. Максимум исходного распределения железа (имплантированного с энергией 85 кэВ и дозой  $5,5 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>) расположен на глубине порядка 80 нм, в то время как максимальное содержание железа после воздействия протонов и ионов гелия и последующего термического отжига сдвигается на глубину до 250 нм (для  $\text{H}^+$ ) и 400 нм (для  $\text{He}^+$ ) соответственно. С помощью программ SRIM и SUSPRE рассчитаны распределения вакансий, в результате термических и радиационных воздействий. Показано, что положение максимума распределения атомов железа после облучения протонами и ионами гелия хорошо коррелирует с рассчитанным максимумом распределения радиационных дефектов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Н<sup>+</sup> С СИЛИКАТАМИ

Приборы МСВИ можно использовать для экспериментального изучения взаимодействия некоторых ионов с силикатами. В свою очередь, численное моделирование позволяет проводить теоретическое исследование этого взаимодействия для последующей верификации с экспериментальными результатами. Поэтому в данной работе проведено сравнение теоретических расчетов по программам SUSPRE и SRIM с экспериментальными данными по исследованию перераспределения железа (<sup>54</sup>Fe), предварительно имплантированного в аморфный SiO<sub>2</sub> и кристаллический кремний после их облучения ускоренными протонами и ионами гелия и после термического отжига, полученными методом МСВИ. Показано (табл. 2,3), что используемые программы хорошо описывают проективный пробег ионов (R<sub>p</sub>), площади под распределениями (S), характеризующие дозу имплантированного элемента (изотопа), как для аморфного, так и для кристаллического состояния.

**Таблица 2.** Сравнение параметров, описывающих распределение изотопа <sup>54</sup>Fe в кремнии.

	SUSPRE	SRIM	Эксперимент	SRIM + SUSPRE
R <sub>p</sub> , нм	70.7 ± 3.5	74.9 ± 0.8	77 ± 8	79 ± 6
ax × 10 <sup>18</sup> , ион/см <sup>3</sup>	9.4 ± 0.9	7.7 ± 0.3	4.9 ± 0.5	5.7 ± 0.7
× 10 <sup>13</sup> , ион/см <sup>2</sup>	5.5	5.5	5.5 ± 0.5	5.5
S × 10 <sup>13</sup> , см <sup>2</sup>	5.5	5.8 ± 0.4	5.7 ± 0.6	5.6 ± 0.8
Median, нм	71 ± 4	77.4 ± 0.8	92 ± 9	82 ± 8
Depth, нм	131 ± 7	164 ± 5	178 ± 18	170 ± 20

**Таблица 3.** Сравнение параметров, описывающих распределение изотопа <sup>54</sup>Fe в SiO<sub>2</sub>.

	SUSPRE	SRIM	Эксперимент
R <sub>p</sub> , нм	72 ± 4	71.4 ± 0.7	74 ± 7
C <sub>max</sub> × 10 <sup>18</sup> , ион/см <sup>3</sup>	12 ± 2	8.6 ± 0.4	8.1 ± 0.8
Φ × 10 <sup>13</sup> , ион/см <sup>2</sup>	5.5	5.5	5.5 ± 0.5
S × 10 <sup>13</sup> , см <sup>2</sup>	5.5	5.7 ± 0.3	5.7 ± 0.6
Median, нм	71.2 ± 3.6	71.9 ± 0.7	75.1 ± 7.5
Depth, нм	133.4 ± 7.6	151 ± 4	166 ± 16

В то же время наблюдаются существенные различия при определении концентрации элемента (изотопа) в области  $R_p$ , в расчете медианы распределения (Median) и максимальной глубины проникновения ионов (Depth) в кристаллическом кремнии. Эти различия могут быть вызваны разрушением кристаллической решетки (аморфизацией) в процессе облучения.

На основании проведенного моделирования предложено использование комбинаций программ SRIM и SUSPRE для теоретического моделирования распределения элементов в кристаллических структурах.

Предложена модель аморфизации кристаллических силикатов под воздействием протонов в зависимости от энергии и времени облучения (рис.6):

$$R_{amorph}(E, t) = R_p(E, \rho, t) dt \quad (7)$$

$$\rho(E, t) = \rho(t) \times (1 - S_{amorph}(E, t)) dt$$

, где  $R_p$  – проективный пробег ионов в силикате,  $R_{amorph}$  – проективный пробег ионов в силикате после аморфизации,  $S_{amorph}$  – аморфизация, %,  $\rho$  – плотность силиката, г/см<sup>3</sup>.

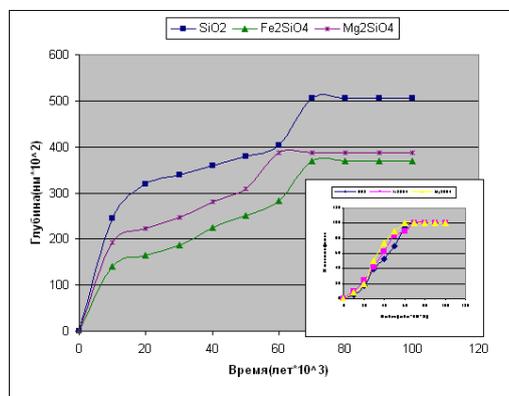


Рис.6. Глубина проникновения протонов в кварце, фаялите и форстерите и степень аморфизации во времени при энергии  $H = 2$  мэВ.

С помощью совместного использования программ SRIM, SUSPRE и предложенной модели показано, что толщина образующихся аморфных пленок в кварце ( $1.5 \times 10^6$  нм) достигается за 800 тысяч лет, в форстерите ( $1.2 \times 10^6$  нм) за 600 тысяч лет, в фаялите ( $1.1 \times 10^6$  нм) за 700 тысяч лет при энергии протонов до 20 МэВ. Для моделирования были использованы энергетические спектры солнечного ветра и определены значения плотности потока и энергии  $H^+$ [13].

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЫЛЕНИЯ ЛЕДЯНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОТОНОВ В ПРИЛОЖЕНИИ К СПУТНИКАМ ЮПИТЕРА

Процессы распыления вещества с поверхности твердых тел, происходящие при анализе методом МСВИ, так же происходят и в космическом пространстве при облучении поверхностей безатмосферных космических тел различными ионами. Подход для расчета коэффициентов распыления углерода, используемый в данной работе при анализе силикатных объектов на основе метода МСВИ, позволяет перейти к решению прикладных задач, связанных с распылением вещества с поверхности безатмосферных космических тел под воздействием ионизирующего облучения. Это требует проведения теоретического моделирования такого распыления и построения адекватных моделей поведения элементов и их изотопов под воздействием ионов.

В данной работе с помощью компьютерного моделирования проведено теоретическое исследование зависимости процесса распыления ледяных поверхностей, в приложении к спутникам Юпитера, от параметров налетающего иона ( $E$ ,  $M_i$ ,  $Z_i$ ,  $F_i$ ) и параметров мишени ( $M_t$ ,  $Z_t$ ,  $\rho_t$ ,  $T$ ), а также влияние данного процесса на перераспределение изотопов на ледяных поверхностях этих спутников. Разработана программа на MATLAB, которая позволила провести статистический анализ существующих моделей для расчета коэффициентов распыления ледяных поверхностей под воздействием ионов  $H^+$ , а также получить численные значения коэффициентов распыления в широком диапазоне энергии и их доверительные интервалы. Наименее чувствительной к вариации параметров является модель Fama с рассчитанным доверительным интервалом  $\pm 20\%$ .

Рассчитаны коэффициенты распыления льда воды ( $\rho = 0.94$ ) под воздействием ионов  $H^+$  в диапазоне энергии от нескольких эВ до 10 кэВ и проведена верификация полученных результатов с экспериментальными данными. Показано, что максимальный коэффициент распыления равен 0.9  $H_2O$ /ион при энергии налетающих ионов  $H^+$  200 эВ.

Рассчитаны коэффициенты распыления изотопов H,D и  $^{18}\text{O},^{16}\text{O}$  с поверхности для регулярных спутников Юпитера (Европа, Ганимед, Каллисто) под воздействием ионов  $\text{H}^+$  в диапазоне энергии от нескольких эВ до  $10 - (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$  и  $0.18 \pm 0,03$  соответственно. Получено, что в процессе распыления происходит изменение изотопного состава водорода молекул воды, находящейся на поверхности спутников. В частности, если исходное значение D/H молекул льда воды на поверхности регулярных спутников Юпитера имело значение, близкое к D/H молекул воды в водных плюмах Энцелада ( $3 \times 10^{-4}$ ), но превышающее VSMOW ( $1.56 \times 10^{-4}$ ), например  $(2-2.5) \times 10^{-4}$ , то конечное значение D/H могло отличаться более чем на 30%.

Разработана модель перераспределения изотопов водорода (H,D) во времени в процессе облучения поверхностей спутников Юпитера солнечным ветром (ионами  $\text{H}^+$ ) в зависимости от их плотности потока. В результате такого облучения на поверхности безатмосферных космических тел происходят процессы распыления, рассеяния и имплантации, которые могут приводить к изменению значения D/H молекул льда воды на поверхности регулярных спутников Юпитера:

$$F(E,t) = \frac{C_H + Y_H(E,t) \times J_p - C_{\text{Himplant}}(E,t) + C_{\text{Hscattering}}(E,t)}{C_D + Y_D(E,t) \times J_p} dt \quad (8)$$

$$F(E,t) = \frac{C_H}{C_D} = 1.56 \times 10^{-4} \quad (9)$$

,где  $J_p$  – плотность потока ионов H,  $Y_H$  – коэффициент распыления  $^1\text{H}$ ,  $Y_D$  – коэффициент распыления D,  $C_H$  – концентрация  $^1\text{H}$ , ат/см<sup>3</sup>,  $C_D$  – концентрация D, ат/см<sup>3</sup>,  $C_{\text{Himplant}}$  – количество имплантированных H,  $C_{\text{Hsputtering}}$  – количество рассеянных H.

Показано, что изменение изотопного соотношения на поверхности спутников Юпитера зависит от величины плотности потока облучаемых ионов. Значимое изменение изотопного соотношения D/H на поверхности регулярных спутников Юпитера происходят при выбранной максимальной величине плотности потока налетающих ионов для всех спутников.

## Выводы

1. Разработан способ определения элементов-примесей в силикатных стеклах методом МСВИ с использованием нового подхода к количественной оценке коэффициента ионизации распыленных атомов. Способ применен для определения содержания примеси углерода в силикатных стеклах. Диапазон определяемых концентраций составил 50-7800 ppm. Определенная концентрация примеси углерода составила  $230 \pm 50$  ppm.

2. Впервые установлена зависимость коэффициента ионизации углерода от параметра NBO/T (отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу тетраэдрически координированных ионов кремния и алюминия), характеризующего состав и структуру исследуемых силикатных стекол. Полученные зависимости являются градуировочной характеристикой для масс-спектрометров Cameca IMS 6f/7f/1280 и 4f.

3. Разработан новый программный модуль для математической обработки и построения 3D распределений углерода и водорода на примере образца метеорита Челябинск. Показано пространственное распределение  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$  и  $^{24}\text{Mg}$  в анализируемом образце силикатного стекла метеорита. Обнаружены области их пространственного совпадения, что позволило впервые высказать предположение о присутствии металлоорганических соединений  $[(\text{HO})_2\text{MgO}_2\text{CR}]^-$  в силикатном стекле метеорита. Латеральное разрешение составило порядка 1 мкм, глубина ионного профилирования - 65 мкм, разрешение по глубине – 10 нм. Проведено локальное определение содержания углерода в силикатном стекле метеорита Челябинск.

4. Проведено сравнение результатов теоретических расчетов по программам SRIM, SUSPRE с экспериментальными данными МСВИ по распределению железа ( $^{54}\text{Fe}$ ), имплантированного в кристаллический кремний и аморфный  $\text{SiO}_2$ . Установлено, что используемые программы хорошо описывают проективный пробег ионов ( $R_p$ ), площади под распределениями (S), характеризующие дозу имплантированного элемента (изотопа), как для аморфного, так и для кристаллического состояния. Однако наблюдаются существенные различия при

определении концентрации элемента (изотопа) в области  $R_p$ , в расчете медианы распределения (Median) и максимальной глубины проникновения ионов (Depth) в кристаллическом кремнии.

5. Предложено использование комбинации программ SRIM и SUSPRE для теоретического моделирования распределения железа ( $^{54}\text{Fe}$ ) в кристаллическом кремнии. Показано хорошее согласование с экспериментальными данными. Разработана модель аморфизации кристаллических силикатов под воздействием протонов в зависимости от энергии и времени облучения.

6. Проведен анализ существующих математических моделей, описывающих процесс распыления вещества с поверхности твердых тел под воздействием потока ионов с помощью метода бутстрэп. Показано, что наименее чувствительной к вариации входящих параметров является модель Fama с рассчитанным доверительным интервалом  $\pm 20\%$ . Впервые разработана модель перераспределения изотопов водорода (H,D) во времени в процессе распыления вещества с поверхностей спутников Юпитера под воздействием ионов  $\text{H}^+$  в зависимости от их плотности потока. Рассчитаны коэффициенты распыления изотопов H,D с поверхности для спутников Юпитера (Европа, Ганимед, Каллисто) под воздействием ионов  $\text{H}^+$  в диапазоне энергии от нескольких эВ до 10 кэВ –  $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$  и  $0.18 \pm 0,03$  соответственно. Показано значимое изменение изотопного состава водорода молекул воды, в процессе распыления с поверхности спутников.

## **Благодарности**

*Автор выражает особую благодарность научному руководителю С. Н. Шиобреевой, а также выражает благодарность Хохлову А. В. за помощь и курирование в проведении статистических исследований, Сарайкину В. В. за измерения углерода методом МСВИ в образцах метеорита Челябинск, Хмельницкому Р.А., Беру Б.Я., Линнику В.Г. за обсуждение рукописи диссертации*

## Цитируемая литература

1. *Deline V.R., Katz W., Evans C.A., Williams P.* Mechanism of the SIMS matrix effect // *Appl. Phys. Lett.* 1978, v.33, p.832.
2. *Mills K.C., Yuan L., Jones R.T.* Estimating the physical properties of slags // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* 2011. V. 111. P. 649.
3. *Sigmund P.* Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // *Phys. Rev.* 1969. V. 84. P. 383-416. *Sigmund P.* Sputtering by particle bombardment // *Theoretical concepts.* In: Behrisch R (ed).

## Материалы работы опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК

1. Шилобреева С.Н., Зиненко В.И., Агафонов Ю.А., Сарайкин В.В., **Бронский В.С.** Миграция атомов железа в кристаллических (Si) и аморфных (SiO<sub>2</sub>) телах при радиационном и термическом воздействии // *Геохимия.* 2014. № 7. С.663-666.
2. **Бронский В.С.**, Шилобреева С.Н., Шематович В.И., Хохлов А.В. Моделирование распыления ледяных поверхностей под воздействием ионов H<sup>+</sup>: перераспределение изотопов H и O в приложении к спутникам Юпитера. // *Астрономический Вестник*, 2015, том 49, № 4, с. 273–282
3. **Бронский В.С.**, Шилобреева С.Н. Новый способ оценки степени ионизации углерода в зависимости от состава матрицы на примере анализов различных силикатов методом ВИМС. // *Журн. аналит. химии*, 2016, №10, С. 1-9.
4. Шилобреева С.Н., **Бронский В.С.** Методы локального анализа для изучения углерода в силикатах: ядерный микроанализ и масс-спектрометрия вторичных ионов // *Геохимия*, 2016, №13.
5. Романовская Г.И., Королева М.В., **Бронский В.С.**, Зуев Б.К.. Новые наноматериалы для управления люминесценцией полициклических ароматических углеводородов // *Доклады Академии Наук*, 2016, Т. 467, № 3, с. 296–299.

## В других изданиях, включая сборники и материалы конференций

1. Шилобреева С.Н., Кашкаров Л.Л., **Бронский В.С.** Численное моделирование аморфизации силикатов под воздействием ионного облучения // *Тезисы докладов. Двенадцатая международная конференция "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле".* Материалы конференции, Москва.3-6 октября 2011. с.313-316.
2. Шилобреева С.Н., Зиненко В.И., Сарайкин В.В., Кашкаров Л.Л., Агафонов Ю.А., **Бронский В.С.** Экспериментальное моделирование модификации силикатов под воздействием ионизирующего излучения. Тезисы докладов XLII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва 29-31 мая 2012. стр.82.
3. **Бронский В.С.**, Шилобреева С.Н. Моделирование процессов фракционирования ряда изотопов в силикатах, с помощью программы SRIM-2013. // *Тезисы докладов. X конференция молодых ученых «Фундаментальные и прикладные космические исследования».* 3-5 апреля 2013. Москва. С. 126.
4. **Бронский В.С.**, Шилобреева С.Н., Хохлов А.В. Численное моделирование имплантации изотопов железа (<sup>54</sup>Fe, <sup>56</sup>Fe) в силикаты: верификация расчетных (программы SRIM, SUSPRE) и экспериментальных данных. Тезисы докладов. XXI Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью». 22-26 августа. 2013. Ярославль. С.392-393
5. Шилобреева С.Н., **Бронский В.С.**, Сарайкин В.В., Зиненко В.И., Агафонов Ю.А. Изучение распределения изотопов железа (<sup>54</sup>Fe, <sup>56</sup>Fe) в наноразмерных силикатных пленках с помощью МСВИ // *Тезисы докладов Второго съезда аналитиков России* (<http://www.wssanalytchem.org/car2013/doc/Abstracts-CRusAn2013.pdf>), Москва. 2013. С.163
6. Шилобреева С.Н., Зиненко В.И., Агафонов Ю.А., Сарайкин В.В., **Бронский В.С.** Влияние радиационного и термического воздействия на миграцию атомов железа, имплантированного в Si и SiO<sub>2</sub> // *Тезисы докладов XLIV международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами.* Москва 27-29 мая. 2014. стр.142.
7. **Бронский В.С.**, С.Н. Шилобреева, В.И. Шематович, А.В. Хохлов, S. Varabash, M. Wieser. Моделирование распыления и рассеяния льда под воздействием ионов H, O для условий поверхности Луны и спутников Юпитера. // *Труды XXII Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью».* 20-24 августа. 2015. Москва. Т. 1, С.185 -188
8. **Бронский В.С.**, Шилобреева С.Н. Оценка коэффициентов распыления силикатных стекол под воздействием ионов Cs<sup>+</sup> в ходе анализа методом МСВИ. // *Тезисы докладов XLVI международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами.* Москва 31 мая – 2 июня, 2016. стр.115.