

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ ИНСТИТУТ
ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ГЕОХИ РАН).**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.г.-м.н., в.н.с. Шилобреева С.Н.

Москва – 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ (Cs^+ , O_2^+) С СИЛИКАТАМИ В МЕТОДЕ МСВИ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ (H^+ , Cs^+ , O_2^+) С СИЛИКАТАМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	13
1.1. Взаимодействие ионизирующего излучения (Cs^+ , O_2^+) с силикатами в методе МСВИ.	13
1.1.1. Основные механизмы распыления и последующей ионизации в ходе анализа МСВИ.....	16
1.1.2. Теоретические основы количественного анализа в методе МСВИ ...	18
1.1.3. Количественный анализ МСВИ с помощью определения коэффициентов и факторов относительной чувствительности (КОЧ, ФОЧ)	19
1.1.4. Оценка матричного эффекта при количественном определении углерода в силикатных стеклах методом МСВИ	25
1.1.5. Методы масс-спектрометрической визуализации (имиджинг)	25
1.1.5.1. Вторично-ионные изображения.....	26
1.1.5.2. Программное обеспечение для визуализации полученных результатов методом МСВИ	27
1.1.6. Вывод к разделу 1.1.	32
1.2. Численное моделирование взаимодействия ионизирующего излучения (H^+ , Cs^+ , O_2^+) с силикатами.....	33
1.2.1. Обзор программ, основанных на методе Монте-Карло, в применение к решению задач взаимодействия ионизирующего излучения с твердыми телами.....	35
1.2.2. Теоретические модели для расчета коэффициентов распыления	38
1.2.2.1. Формула Зигмунда для моноатомных мишеней.....	39
1.2.2.2. Модель Ямамуры.....	41
1.2.2.3. Модель Фама и Джонсона для расчета коэффициентов распыления ледовой поверхности	42
1.2.3. Вывод к разделу 1.2.	43
ГЛАВА II. РАЗВИТИЕ МЕТОДА МСВИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА И ИЗУЧЕНИЯ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В СИЛИКАТАХ.....	45
2.1. Способ определения примеси углерода на примере анализа силикатных стекол методом МСВИ.....	45
2.1.1. Результаты расчетов коэффициента ионизации примеси углерода с последующим определением его содержания в силикатных стеклах	47

2.1.2. Результаты расчетов коэффициента ионизации примеси углерода с последующим определением его содержания для экспериментальных данных, полученных с использованием масс-спектрометра Cameca IMS 4f.....	54
2.1.3 Вывод к разделу 2.1.....	55
2.2. Методика визуализации и интерпретации результатов МСВИ анализа по определению углерода и водорода.	60
2.2.1. Вывод к разделу 2.2.....	69
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ H^+, He^+, O_2^+ С СИЛИКАТАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МСВИ	71
3.1. Эксперименты с использованием ионной имплантации, ионов водорода, гелия и МСВИ для изучения распределения элементов в силикатах (на примере железа)	71
3.1.1. Результаты эксперимента по распределению железа в силикатах под воздействием ионов гелия и протонов.....	72
3.2. Выводы к главе III.	77
ГЛАВА IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ С СИЛИКАТАМИ	78
4.1. Верификация расчетных (программы SRIM, SUSPRE) и экспериментальных данных МСВИ (на примере железа).....	78
4.2. Численное моделирование аморфизации силикатов под воздействием протонов (H^+).....	82
4.3. Моделирование процесса пространственного фракционирования изотопов ряда элементов при имплантации в силикаты	87
4.4. Выводы к главе IV.	91
ГЛАВА V. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЫЛЕНИЯ ЛЕДЯНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОТОНОВ В ПРИЛОЖЕНИИ К СПУТНИКАМ ЮПИТЕРА.....	93
5.1. Статистический анализ моделей для расчетов коэффициента распыления под воздействием протонов.....	93
5.2. Распыление молекул H_2O и атомов H , O с ледяной поверхности под воздействием потока ионов H^+	99
5.3. Перераспределение изотопов H , D и ^{16}O , ^{18}O на ледяных поверхностях в процессе распыления.....	104
5.4. Выводы к главе V.....	107
ВЫВОДЫ.....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

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 атомными номерами (таких как Н,С и др.), редких элементов и их изотопов в земных и внеземных образцах.

Существенной проблемой при количественном МСВИ-анализе является матричный эффект: 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 излучения.

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, SUSPRE с экспериментальными данными МСВИ по распределению железа (^{54}Fe), имплантированного в кристаллический кремний и аморфный 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 (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 ^1H , ^{12}C и Mg на примере образца силикатного стекла метеорита Челябинск. Обнаружены области их пространственного совпадения, что согласуется с данными, полученными авторами (Ruf. А. 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 излучения) 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 (Cs^+ , 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 (Cs^+ , 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}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, Yamamura, Fama,

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, выводов и списка литературы.

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

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в подготовке и проведении всех исследований, апробации результатов, подготовке публикаций и докладов по теме работы. Вся обработка и интерпретация полученных результатов выполнена лично автором.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Материалы работы опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК

1. Шиловреева С.Н., Зиненко В.И., Агафонов Ю.А., Сарайкин В.В., **Бронский В.С.** Миграция атомов железа в кристаллических (Si) и аморфных (SiO₂) телах при радиационном и термическом воздействии // Геохимия. 2014. № 7. С.663-666.
2. **Бронский В.С.**, Шиловреева С.Н., Шематович В.И., Хохлов А.В. Моделирование распыления ледяных поверхностей под воздействием ионов Н⁺: перераспределение изотопов Н и О в приложении к спутникам Юпитера. // *Астрономический Вестник*, 2015, том 49, № 4, с. 273–282
3. **Бронский В.С.**, Шиловреева 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. Шиловреева 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. Шиловреева 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. Шиловреева 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.**, Шиловреева 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.**, Шиловреева С.Н., Хохлов А.В. Численное моделирование имплантации изотопов железа (^{54}Fe , ^{56}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. Шиловреева С.Н., **Бронский В.С.**, Сарайкин В.В., Зиненко В.И., Агафонов Ю.А. Изучение распределения изотопов железа (^{54}Fe , ^{56}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 SiO₂ // 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. Barabash, M. Wieser. Моделирование распыления и рассеяния льда под воздействием ионов H₂O 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⁺ 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.

ГЛАВА I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ (Cs^+ , O_2^+) С СИЛИКАТАМИ В МЕТОДЕ МСВИ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ (H^+ , Cs^+ , O_2^+) С СИЛИКАТАМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Взаимодействие ионизирующего излучения (Cs^+ , O_2^+) с силикатами в методе МСВИ.

В настоящее время широко ведутся исследования явлений и процессов, протекающих при взаимодействии ионизирующего излучения с веществом [1,2,3]. Одним из таких процессов является распыление, который, во-первых, происходит при различных космохимических процессах, например при облучении солнечным ветром без атмосферных тел Солнечной Системы (Луны, космической пыли, поверхности астероидов, метеоритов и др.), во-вторых, на нем основаны некоторые методы анализа веществ и материалов. Процессы распыления изучались экспериментально [5,6], с помощью аналитических расчетов [6,7,8] и методами компьютерного моделирования [9-12] для различных мишеней и типов ионного излучения (H^+ , Cs^+ , O^+).

В последние годы широко проводятся исследования влияния ионизирующего излучения, как одного из важных факторов космического выветривания (в основном, действие ионов солнечного ветра, ионы H^+), на модификацию силикатов. В работе Bradley [13], которую можно назвать одной из первых работ по этой проблеме для задач космохимии, в лабораторных условиях исследовалась модификация оливина метеорита Алленде протонами с $E=20$ кэВ. Был обнаружен дефицит Mg и относительное превышение концентрации кислорода при облучении кристалла дозой $>10^{18} \text{ см}^{-2}$, когда наблюдалось распыление образца.

Силикаты, находящиеся как в аморфном состоянии, так и кристаллическом виде, являются важной составляющей многих космических объектов. Силикаты присутствуют в виде поликристаллических фаз в

околозвездной пыли [14]. Ионизирующее излучение является также фактором, влияющим не только на структуру, но и на изменение химического и фазового состава силикатов межпланетной пыли [15, 16]. Это излучение влияет на изменение химического и фазового состава породообразующих и рудных минералов в лунном реголите [17] и на поверхности других без атмосферных тел Солнечной системы. Разрушение поверхностного слоя и последующая десорбция O, Mg, Si, Fe в кристаллах оливина и пироксена были обнаружены также при облучении электронами (300 и 30 кэВ) при высоких дозах (до $10^{20}/\text{см}^2$) [15,18]. Аморфизация слоев оливина до глубин 40 и 90 нм наблюдалась под пучком ионов гелия с энергией 4 и 10 кэВ соответственно [19]. Одной из актуальных проблем в данном направлении является образование частиц металлического железа в оливинах лунного реголита, которое может происходить под воздействием ионизирующего излучения. Наличие металлического железа на поверхности оливинов лунного реголита было отмечено в работах [20,21].

Одним из методов анализа твердых тел, основанных на явлении взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, является метод масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) [21]. В настоящее время данный метод является одним из ключевых в анализе поверхности твердого тела. Развитие методов локального анализа высокого пространственного разрешения (50 нм и ниже) является одним из приоритетных направлений аналитической химии и имеет высокую востребованность в смежных науках.

В методе МСВИ бомбардировка исследуемой поверхности происходит высокоэнергетическим потоком первичных ионов (O, O₂, Cs, Ar и др.) [22-24]. Этот процесс, в свою очередь, инициирует ряд других взаимосвязанных процессов (распыление, ионизация и др.), приводящих к эмиссии вторичных частиц различных типов (рис.1).

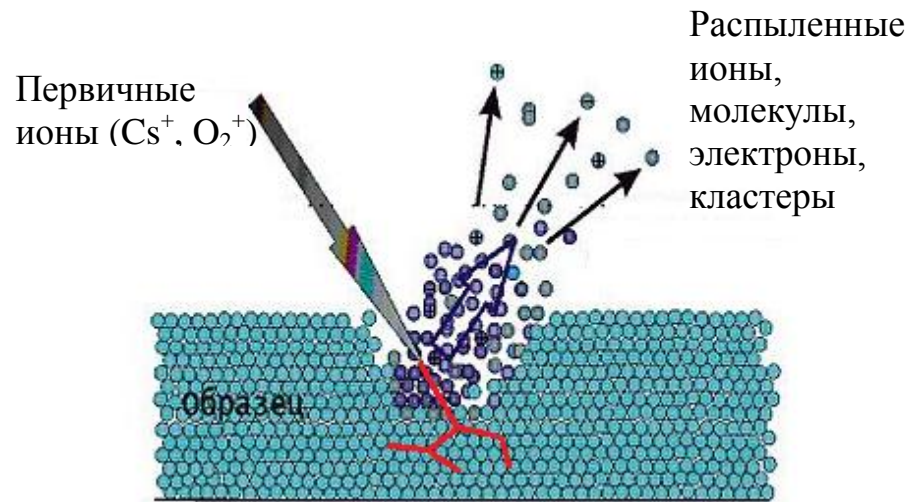


Рис. 1. Каскад соударений, вызванный бомбардировкой исследуемой поверхности потоком первичных ионов (модифицирован после [25]).

Развитие масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) является ключевым методом для решения большого числа актуальных проблем аналитической химии и геохимии, например, для исследования перераспределения элементов и их изотопов в твердых телах под воздействием термических процессов и ионизирующего излучения. В последние годы масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) стала важным методом в гео- и космохимии. Этот метод широко использовался для анализа растворимости углерода в различных силикатных образцах земного и внеземного происхождения [26-30]. Метод МСВИ широко используется для решения таких задач геохимии как определение концентрации химических элементов (включая такие летучие компоненты как углерод, водород, фтор, хлор, сера и др.) в различных фазах (стекла, расплавные включения и др.) в породах различного генезиса [31-33]. Из работ последних лет следует отметить те, в которых с помощью метода МСВИ удалось локально определить низкие концентрации углерода. В этих работах рассмотрены такие фундаментальные проблемы: распределение летучих компонентов в системе атмосфера - магматический океан – ядро в применении к эволюции Марсианской атмосферы на основании экспериментального изучения

растворимости CH_4 в безжелезистом базальтовом расплаве [34]; определение коэффициента распределения углерода между железистым и силикатным расплавами ($D_C^{\text{metal} / \text{silicate}}$) и между силикатными расплавами и кристаллами [35,36]; определение растворимости летучих системы С-О-Н в восстановленных силикатных расплавах [35].

1.1.1. Основные механизмы распыления и последующей ионизации в ходе анализа МСВИ

Для описания процессов распыления и последующей ионизации, вызванных бомбардировкой исследуемой поверхности потоком первичных ионов введен ряд параметров.

Коэффициент распыления, Y_{tot} (ат./ион) – является количество распыленных (вторичных) атомов в расчёте на один падающий (первичный) ион[37]:

$$Y_{\text{tot}} = \frac{J_s}{J_p}, \quad (1)$$

где J_s – суммарный поток всех распыленных (вторичных) частиц матрицы, ион/с, J_p – поток первичных ионов, ион/с.

В этот коэффициент все частицы, покидающие поверхность (примесные и образующие матрицу элементы), как нейтральные, так и ионы. Величина Y_{tot} сильно зависит от состава матрицы образца, и определяется элементарными энергиями связи или теплотой атомизации твердого тела[37]. При распылении многокомпонентных материалов вводят парциальный коэффициент распыления Y_i , равный среднему числу атомов i -ого вида, удаляемых одной падающей частицей, причем $Y_{\text{tot}} = \sum Y_i$ [38]. Коэффициент распыления зависит от энергии и массы первичных частиц, массы атомов мишени, кристаллических свойств тела и ориентации кристалла, от поверхностной энергии связи и температуры мишени [39]. В процессе ионной бомбардировки большинство частиц распыляется в виде нейтральных атомов. Доля вторичных ионов в общем потоке распыленных частиц

составляет порядка 10^{-2} [40-42]. Некоторая доля частиц может вылетать в виде атомных кластеров или молекул [43].

Принято считать, что распыление твердых тел ионами происходит вследствие 3-х основных механизмов: прямого выбивания атомов мишени ионами, линейных каскадов атомных столкновений и нелинейных каскадов или термических пиков [44,45]. Каскад атомных столкновений - это последовательность столкновений движущихся атомов, в которой создаются смещенные атомы следующих поколений и т. д. до тех пор, пока энергия движущихся частиц не уменьшится до энергии E_d необходимой для смещения атома из его равновесного положения в решетке. Для большинства ионов средних энергий и масс каскадный механизм является основным. Теория каскадного механизма показывает, что коэффициент распыления пропорционален потере энергии ионом при упругих столкновениях с атомами мишени вблизи поверхности $(dE/dx)_n$ [45]. Для легких ионов и малых энергий потери энергии $(dE/dx)_n$ малы и каскад развиваться не может. В этом случае определяющим является механизм прямого выбивания атомов [46]. При этом распылять могут: входящий ион; выходящий, отраженный ион; первичный смещенный атом; вторичный смещенный атом. При бомбардировке тяжелыми или молекулярными ионами, когда велика плотность выделенной энергии $(dE/dx)_n$, распыление определяется режимом нелинейных каскадов или термических пиков [47]. Основными механизмами распыления в этом случае являются: (а) термическое испарение из локально разогретой области проникновения иона в мишень [48]; (б) гидродинамическое истечение вещества из области термического пика [49]; (в) упругие или ударные волны [50].

В методе МСВИ исследуются заряженные вторичные частицы, поэтому вводится такой параметр как *коэффициент ионизации* – вероятность того, что распыленная частица при отлёте от поверхности мишени будет заряжена положительно или отрицательно. Определение этого коэффициента

представляет собой сложнейшую квантовомеханическую задачу, затрагивающую взаимодействие основных и возбуждённых состояний атома с электронными состояниями твёрдого тела и его поверхности. Кроме того, необходим учёт локального химического окружения в месте вылета вторичной частицы. Величина коэффициента 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. Несмотря на наличие различных моделей (термодинамическая модель, модель туннелирования электронов, модель разрыва связей), описанных в работах [51,52], до сих пор отсутствует возможность количественного расчета коэффициента ионизации элементов, эмитируемых из различных матриц.

Отсутствие в настоящее время развитой теории вторично-ионной эмиссии (ВИЭ) затрудняют получение количественных результатов с помощью метода МСВИ без применения эталонных образцов. Поэтому решение проблемы создания количественной методики анализа твердых тел связано с развитием существующих и созданием новых теорий ВИЭ. Ниже рассмотрим основные методы количественного анализа в методе МСВИ.

1.1.2. Теоретические основы количественного анализа в методе МСВИ

Для количественного анализа в методе МСВИ используется основное уравнение количественного МСВИ анализа [53,54]:

$$I_i^{reg} = I_p Y_{tot} \frac{C_i^V}{C_{tot}^V} \beta_i^{\pm} \tau D, \quad (2)$$

где I_i^{reg} – вторичный ионный ток углерода, ион/с, I_p – первичный ионный ток, ион/с, Y_{tot} – полный коэффициент распыления ат/ион, β_i^{\pm} – коэффициент

ионизации, τ — коэффициент пропускания электро-оптической системы от поверхности образца до детектора (трансмиссия), D — усиление детектора, C_i^v — абсолютная атомная концентрация углерода ат/см³, C_{tot}^v — абсолютная атомная концентрация всех атомов в образце ат/см³.

Одной из важных характеристик масс-спектрометров является коэффициент пропускания электро-оптической системы от поверхности образца до детектора (трансмиссия). Он определяется как отношение вторичного ионного тока регистрируемого детектором (I_i^{reg}) к общему току распыленных ионов на входе к детектору (I_{ex}). Известно, что коэффициент трансмиссии квадрупольных и монопольных масс-анализаторов является функцией энергии E первичного пучка ионов и массового числа M анализируемого элемента $\tau = f(E, M)$ [55].

1.1.3. Количественный анализ МСВИ с помощью определения коэффициентов и факторов относительной чувствительности (КОЧ, ФОЧ)

Определение концентрации анализируемого элемента в методе МСВИ в основном проводят с помощью образцов сравнения — эталонов. Так как в широком диапазоне концентраций (от 1 до 10⁻⁸ % ат.) влияние примеси на химический состав матрицы пренебрежимо мало, ток вторичных ионов, образуемых атомами примеси, прямо пропорционален концентрации примеси. Для бинарной системы примесь — матрица отношение ионных токов не зависит от тока первичного пучка и коэффициента распыления, тогда [56]:

$$\frac{I_{II}}{I_M} = \frac{C_{II}}{C_M} \frac{(\beta\tau D)_{II}}{(\beta\tau D)_M}, \quad (3)$$

где I_{II} — вторичный ионный ток примеси, ион/с, I_M — вторичный ионный ток матрицы, ион/с, β — коэффициент ионизации, τ — коэффициент пропускания электро-оптической системы от поверхности образца до детектора (трансмиссия), D — усиление детектора, C_{II} — абсолютная атомная

концентрация примеси, ат/см², C_M – абсолютная атомная концентрация матрицы, ат/см². Таким образом, из уравнения 2 можно выразить величину C_{II} :

$$C_{II} = \frac{I_{II}}{I_M} C_M \frac{(\beta\tau D)_{II}}{(\beta\tau D)_M} = \frac{I_{II}}{I_M} RSF, \quad (4)$$

где $RSF = C_M \frac{(\beta\tau D)_I}{(\beta\tau D)_M}$

В уравнении 4 RSF (далее $\Phi O \check{C}$) – фактор относительной чувствительности. Этот фактор имеет разное значение для каждой пары примесь – матрица, а так же зависит от параметров аналитической системы, таких как коэффициент ионизации (β), трансмиссия (τ) и усиление детектора (D).

Помимо $\Phi O \check{C}$, для количественного анализа в методе МСВИ также используется коэффициент относительной чувствительности ($K O \check{C}$). Этот коэффициент выражается через отношение интенсивности вторичного ионного тока определяемого элемента (I_{II}) к интенсивности вторичного ионного тока эталона ($I_{\check{C}}$) [57]:

$$K O \check{C} = \frac{I_{II}}{I_{\check{C}}} \quad (5)$$

Так, например, в работе [58] проведено исследование зависимости значения $K O \check{C}$ от состава и химической формы примесей диэлектриков при анализе методом МСВИ. Высказано предположение, что поведение $K O \check{C}$ подчиняется квазистационарной [58] модели образования ионов, а наибольшее его значение наблюдается для элементов с меньшим потенциалом первой ионизации, но с большей энергией атомизации.

Для определения $K O \check{C}$ используются эталонные образцы – образцы с близкой по составу к исследуемому образцу матрицей с заранее известной концентрацией исследуемого элемента.

К эталонам предъявляется ряд следующих требований:

- Однородность по поверхности (шероховатость не более 0.1 мкм)

- Измерения параметров распределения примесей другими независимыми методами

- Информация о распределении концентрации по глубине

В настоящее время используются два типа эталонных образцов: однородно-легированные образцы и ионно-имплантированные образцы. Переход к количественным измерениям с использованием ионно-имплантированного эталона сводится к определению коэффициента пропорциональности между интенсивностью вторичных ионов и концентрацией примеси в соответствии с формулой

$$F = КОЧ \times \int_0^z \frac{I_{II}}{I_M} dz, \quad (6)$$

где z —глубина залегания примеси, F —доза имплантации ($\text{ат}/\text{см}^2$), которая задается при изготовлении эталона. Таким образом, зная КОЧ, можно любое значение $I_{II}(z)/I_M(z)$ сопоставить с величиной концентрации примеси. Стоит отметить, что меньшее значение КОЧ для элемента означает большую чувствительность [22].

В настоящее время проведено довольно много работ по экспериментальному определению значений КОЧ и ФОЧ для различных пар матрица-примесь [59-62]. Стоит выделить работу [63], где приведены значения ФОЧ практически для всех элементов таблицы Менделеева в простой силикатной матрице (Si), а также для матриц GaAs и алмаза, имеющих важное значение для космохимии и геохимии. Данные были получены экспериментально методом МСВИ на приборах Cameca IMS 3f/4f/5f. В таблице 1 представлены значения ФОЧ для большинства элементов таблицы Менделеева в силикатной матрице и алмазе соответственно. Аналогичная оценка для значений ФОЧ дана в работе [22]. Результаты получены с использованием метода МСВИ с первичными ионами Cs^- (рис.2) и O^+ (рис.3). Показана сильная зависимость значения ФОЧ от типа первичного пучка. Так, если сравнивать значения ФОЧ для углерода в силикатной матрице, то для первичного пучка Cs^- это значение составляет

10^{22} см^{-3} , в то время как для пучка ионов $\text{O}^+ - 10^{24} \text{ см}^{-3}$. Наиболее чувствительными элементами к изменению типа первичного пучка, исходя из работы [22], являются Be, Na, K, Ca, Sc, Ga, Sr, Y, La для которых отличие в значениях ФОЧ достигает 6 порядков.

Однако подготовка и изготовление эталонных образцов с учетом всех требований, необходимой для метода МСВИ, крайне затруднительны, поэтому продолжает оставаться актуальным определение ФОЧ и КОЧ с помощью теоретических, эмпирических и полуэмпирических моделей. На данный момент предложено большое количество эмпирических выражений, каждое из которых основано на определенном механизме образования вторичных ионов (бомбардировка быстрыми атомами, плазменная десорбция, катионизация, перенос электронами др.) [64-66]. Ниже представлены некоторые из этих выражений:

$$КОЧ = \frac{\Delta H_{в.с.}}{\Delta H_x} \cdot \frac{\sigma_x}{\sigma_{в.с.}} \left(\frac{m_{в.с.}}{m_x} \right)^{v,v'}$$

$$КОЧ = \frac{\Delta H_{в.с.}}{\Delta H_x} \cdot \frac{R_x}{R_{в.с.}} \cdot \frac{-\phi_{в.с.}^1}{\phi_x^1} \cdot \left(\frac{m_{в.с.}}{m_x} \right)^{0,5}$$

$$\lg КОЧ = a + b \lg T_{пл}$$

$$КОЧ = a m_x^b \Delta H_x^c \phi_x^1 R_x \Delta H_{в.с.}$$

где ΔH - теплота испарения, σ - сечение ионизации, $T_{пл}$ - температура плавления элемента при давлении $1,0 \times 10^5 \text{ Па}$, R_x - атомный радиус, a, b, ϕ, m - константы, подбираемые при аппроксимации, в.с. - внутренний стандарт, x - определяемый элемент.

Факторы относительной чувствительности (ФОЧ) для элементов в силикатной матрице (Si) (см⁻³). [63]

Element	E ⁺ RSF ^a	EO ⁺ RSF ^a	ESi ⁺ RSF ^a	E ⁻ RSF ^b	ESi ⁻ RSF ^b	ECs ⁺ RSF ^c
¹ H	4.4 × 10 ²⁴			3.0 × 10 ²³	7 × 10 ²³	
² H	6.2 × 10 ²⁴			4.3 × 10 ²³	1 × 10 ²⁴	
He	4 × 10 ²⁷					
Li	6 × 10 ²⁰		2.4 × 10 ²³	6 × 10 ²⁴	2.6 × 10 ²⁵	
Be	3.2 × 10 ²²	9 × 10 ²³	2.0 × 10 ²⁴	7 × 10 ²⁷	3.6 × 10 ²³	
B	6.3 × 10 ²²	5 × 10 ²⁵	7 × 10 ²⁴	2.8 × 10 ²⁴	1.5 × 10 ²³	
C	7.2 × 10 ²⁴	1.3 × 10 ²⁵	8 × 10 ²⁴	3.5 × 10 ²²	9 × 10 ²²	
N	2.9 × 10 ²⁵		5 × 10 ²⁴	None	2.0 × 10 ²²	
O	7 × 10 ²⁵	1.8 × 10 ²⁶	9 × 10 ²⁵	2.2 × 10 ²²	1.6 × 10 ²⁵	
F	4.4 × 10 ²³		7 × 10 ²²	7.6 × 10 ²¹	1.0 × 10 ²³	
Ne	2 × 10 ²⁷					1.1 × 10 ²⁵
Na	3.6 × 10 ²⁰	2 × 10 ²⁴	3 × 10 ²³	6 × 10 ²⁵	4 × 10 ²⁴	
Mg	2.8 × 10 ²¹	2 × 10 ²³	2 × 10 ²³	None	5.3 × 10 ²³	5 × 10 ²¹
Al	1.8 × 10 ²¹	6 × 10 ²³	3.5 × 10 ²³	1 × 10 ²⁵	3 × 10 ²³	
Si	5.0 × 10 ^{22 d}			5 × 10 ^{22 d}		
P	1.1 × 10 ²⁴	3 × 10 ²⁴	7 × 10 ²⁴	1.2 × 10 ²³	9 × 10 ²¹	
S	6 × 10 ²⁴	4 × 10 ²⁵	1.4 × 10 ²⁴	7 × 10 ²¹	2.5 × 10 ²³	
Cl	4 × 10 ²⁴		5 × 10 ²³	7 × 10 ²¹	4 × 10 ²³	
Ar	1.4 × 10 ²⁶		6 × 10 ²⁷			6 × 10 ²³
K	4.0 × 10 ²⁰	2.0 × 10 ²⁴	1.7 × 10 ²³	1.1 × 10 ²⁵	7 × 10 ²⁴	
Ca	1.3 × 10 ²¹		2.0 × 10 ²³	1.1 × 10 ²⁷	1.4 × 10 ²⁴	
Sc	1.3 × 10 ²¹	1.0 × 10 ²²		2.1 × 10 ²⁶	5 × 10 ²⁴	
Ti	3.6 × 10 ²¹	2.2 × 10 ²²	1.8 × 10 ²³	9 × 10 ²⁵	9 × 10 ²³	
V	3.6 × 10 ²¹	3 × 10 ²³	3.5 × 10 ²³	1.4 × 10 ²⁵	1.2 × 10 ²⁴	
Cr	6.5 × 10 ²¹	8 × 10 ²³	4 × 10 ²³	3.8 × 10 ²⁴	1.1 × 10 ²⁴	
Mn	1.3 × 10 ²²	8 × 10 ²³	4 × 10 ²³	None	1.3 × 10 ²⁴	
Fe	2.4 × 10 ²²	5 × 10 ²⁴	5 × 10 ²³	1.7 × 10 ²⁵	1.5 × 10 ²⁴	
Co	5.3 × 10 ²²		7 × 10 ²³	2.0 × 10 ²⁴	1.8 × 10 ²⁴	
Ni	3.7 × 10 ²²	1.5 × 10 ²⁵	6 × 10 ²³	5.3 × 10 ²³	2.9 × 10 ²³	
Cu	3.1 × 10 ²²	5 × 10 ²⁵	9 × 10 ²³	3 × 10 ²³	2.2 × 10 ²³	
Zn	1.1 × 10 ²⁴	6 × 10 ²⁵	7 × 10 ²⁴	None	9 × 10 ²⁴	
Ga	1.4 × 10 ²¹	2 × 10 ²³	4 × 10 ²³	1.6 × 10 ²⁶	8 × 10 ²³	
Ge	1.5 × 10 ²³	1.7 × 10 ²⁵	1.5 × 10 ²⁴	1.0 × 10 ²³	6 × 10 ²²	
As	1.4 × 10 ²⁴			4.6 × 10 ²³	1.0 × 10 ²³	
Se	6 × 10 ²⁴	6 × 10 ²⁵	4 × 10 ²⁴	7 × 10 ²¹	3 × 10 ²³	
Br	1.6 × 10 ²⁴	5 × 10 ²⁵	2.5 × 10 ²³	7 × 10 ²¹	2 × 10 ²³	
Kr	2 × 10 ²⁵	5 × 10 ²⁶				3.6 × 10 ²³
Rb	8 × 10 ²⁰	5 × 10 ²⁴	1.0 × 10 ²⁴			
Sr	1.3 × 10 ²¹	5 × 10 ²²	2 × 10 ²³	7 × 10 ²⁷	8 × 10 ²³	
Y	1.7 × 10 ²¹	1.0 × 10 ²²		6 × 10 ²⁶	1.9 × 10 ²⁴	
Zr	4 × 10 ²¹	3.8 × 10 ²¹	2 × 10 ²³	1.0 × 10 ²⁵	5 × 10 ²³	
Nb	1.0 × 10 ²²	5 × 10 ²²	1.3 × 10 ²³	8 × 10 ²⁴	2 × 10 ²³	
Mo	1.3 × 10 ²²	1.6 × 10 ²³	1.3 × 10 ²³	2.0 × 10 ²⁵	2.5 × 10 ²³	
Ru	3.5 × 10 ²²	> 8 × 10 ²³	3.0 × 10 ²³	5 × 10 ²⁴	5 × 10 ²³	
Rh	2.7 × 10 ²²	6 × 10 ²⁵	9 × 10 ²²	1.2 × 10 ²⁴	2.7 × 10 ²³	
Pd	1.4 × 10 ²³	1.5 × 10 ²⁶	6 × 10 ²³	5 × 10 ²⁴	5 × 10 ²³	
Ag	5 × 10 ²²	8 × 10 ²⁵	1.5 × 10 ²⁴	1.5 × 10 ²³	2.4 × 10 ²³	
Cd	8 × 10 ²³	2 × 10 ²⁶	8 × 10 ²⁴	None	1.3 × 10 ²⁵	6 × 10 ²¹
In	1.5 × 10 ²¹	1.9 × 10 ²⁵	3.3 × 10 ²³	1.8 × 10 ²⁶	2.4 × 10 ²⁴	
Sn	3.0 × 10 ²²	6 × 10 ²⁴	5 × 10 ²³	1.8 × 10 ²³	1.0 × 10 ²³	
Sb	3.0 × 10 ²³	3.7 × 10 ²⁴	2.3 × 10 ²⁴	2.7 × 10 ²³	2.0 × 10 ²²	
Te	1.5 × 10 ²⁴		2.3 × 10 ²⁴	8 × 10 ²¹	1.4 × 10 ²³	
I	3.1 × 10 ²⁴		9 × 10 ²³	7.2 × 10 ²¹	1.4 × 10 ²³	

RSF Ranges (atom/cc)

H																		He
E23																		
Li	Be																	Ne
E24	E27																	
Na	Mg																	Ar
E25																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
E25	E27	E26	E25	E25	E24		E25	E24	E23	E23		E26	E23	E23	E21	E21		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
E27	E26	E26	E25	E24	E25		E24	E24	E24	E23		E26	E23	E23	E21	E21		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
E26	E26	E26	E26	E26	6.5 E24	E27	E23	E22	E22	E22		E26	E25	E23				
Fr	Ra	Ac																

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
E25					E25				E27	E26		E26	E26
Th	Pa	U											
E25		E25											

Рис.2 Оценка диапазона значений ФОЧ для силикатной матрицы (Si), с использованием в качестве первичного пучка Cs⁻. Цветом обозначены группы элементов с одинаковыми по порядку значениями ФОЧ. [22]

RSF Ranges (atom/cc)

H																		He
E24																		
Li	Be																	Ne
E20	E22																	
Na	Mg																	Ar
E20	E21																	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
E20	E21	E21	E21	E21	E21	E22	E22	E22	E22	E22	E24	E21	E23	E24	E24	E24	E25	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
E20	E21	E21	E21	E22	E22		E22	E22	E23	E22	E23	E21	E22	E23	E24	E24	E25	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
E20	E21	E21	E22	E22	E23	E24	E23	E23	E24	E24	E24	E21	E22	E23				
Fr	Ra	Ac																

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
E21	E21	E21		E21	E21	E21	E21	E21	E21	E21	E21	E21	E21
Th	Pa	U											
E22		E21											

Рис.3 Оценка диапазона значений ФОЧ для силикатной матрицы (Si), с использованием в качестве первичного пучка O⁺. Цветом обозначены группы элементов с одинаковыми по порядку значениями ФОЧ. [22]

1.1.4. Оценка матричного эффекта при количественном определении углерода в силикатных стеклах методом МСВИ

В основном количественный анализ методом МСВИ применяли к исследованиям профиля легирования полупроводниковых материалов с использованием ионно-имплантированных образцов сравнения. Количественный анализ в случае сложных матриц подразумевает использование адекватных образцов сравнения (при этом адекватность должна оцениваться не только по химическому составу, но и по пространственному распределению элементов и структурным особенностям). При исследовании природных материалов такая постановка задачи является крайне затруднительной и дорогостоящей. В большинстве случаев создание таких образцов просто невозможно.

Например, в работе [70] для определения влияния матричного эффекта и дальнейшей градуировки масс-спектрометра для получения результатов при количественном определении углерода в образцах силикатных стекол методом МСВИ использовали следующее соотношение:

$$\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) \quad (12)$$

Однако уровень развития теории взаимодействия ионов малых энергий (до 20 кэВ) с твердым телом на данный момент не позволяет в общем случае установить связь аналитического сигнала с содержанием определяемого элемента в твердой матрице на количественном уровне. Единственный перспективный путь на сегодняшний день состоит в разработке полуэмпирических уравнений связи для определенных классов матриц.

1.1.5. Методы масс-спектрометрической визуализации (имиджинг)

В настоящее время в масс-спектрометрии широко используется метод масс-спектрометрической визуализации (имиджинг), который позволяет получить информацию о составе образцов не только в качественном и

количественном аспектах, но также и в пространственном контексте [71]. Так, для визуализации и интерпретации результатов МСВИ-анализа используются различные программы, с помощью которых получают 2D и 3D изображения анализируемого элемента. Наиболее распространенным видом визуализации является вторично-ионное изображение.

1.1.5.1. Вторично-ионные изображения

Вторично-ионное изображение, дающее двумерную картину распределения элемента по поверхности, может быть получено либо с помощью масс-спектрального микроскопа [72], либо методом сканирующего микронзонда [73]. В масс-спектральных микроскопах разрешение по поверхности не зависит от размеров первичного ионного пучка; оно определяется отклонением от нормы оптики анализатора вторичных ионов и хроматическими погрешностями, обусловленными разбросом вторичных ионов по энергиям. Если улучшать разрешение введением фильтра энергий, то снижается “светосила” прибора (число регистрируемых вторичных ионов, приходящихся на одну первичную частицу). В масс-спектральных микроскопах достигнуто поверхностное разрешение ~ 1 мкм [74].

В приборах со сканирующим микронзондом поверхностное разрешение ограничено диаметром первичного пучка, а потому определяется качеством системы, фокусирующей первичный пучок. Светосила прибора такого типа остается постоянной при любом поверхностном разрешении, так как она определяется анализатором вторичных ионов, а не размерами первичного пучка. В микронзондовых приборах было достигнуто разрешение 1 - 2 мкм [75]. Предельное разрешение, которое можно получить в приборах с вторичной ионной эмиссией, - порядка 100 А. Это ожидаемое значение - физический предел, обусловленный характеристиками каскадов столкновений, перемешиванием в приповерхностных слоях, вызываемым первичными

ионами, и средней глубиной выхода вторичных ионов. Однако практически из-за ограниченной выходной интенсивности источника первичных ионов и недостаточно высокого качества оптики электростатических линз нижний предел размеров ионного пучка оказывается $\sim 1000 \text{ \AA}$.

При одинаковом поверхностном разрешении и при одинаковых плотностях первичного тока масс-спектральный микроскоп требует для получения ионного изображения большой площади (например, $200 \times 200 \text{ мкм}^2$) меньше времени, чем сканирующий микрозонд.

1.1.5.2. Программное обеспечение для визуализации полученных результатов методом МСВИ

В настоящее время разработано довольно много программного обеспечения для визуализации результатов МСВИ-анализа. Так, для масс-спектрометров последнего поколения, таких как Cameca IMS 6f/7f, Cameca1270/1280/1280-HR, разработчиками Cameca предложено ПО WinImage [76], позволяющее визуализировать полученные в ходе анализа МСВИ результаты измерений в 2D и 3D формате. На рис. 4 показан пример визуализации результатов МСВИ анализа на приборе Cameca IMS 7f в виде вторично-ионных изображений. ПО является закрытым и поставляется непосредственно с прибором, причем его использование одновременно возможно только на одном персональном компьютере (ПК). Аналогами программы являются L'Image [77] и Open_MIMS [78], в которых реализованы функции визуализации полученных результатов в виде черно-белых либо цветных 2D изображений, построения гистограмм распределения определяемых элементов, расчета изотопных соотношений. На рисунках 4,5 показаны примеры использования данных программ для визуализации результатов МСВИ-анализа, полученных на различных приборах.

Главным недостатком данных программ является отсутствие возможности статистической обработки первичных результатов, полученных

в ходе МСВИ-анализа, а также их интеграция для более старых версий приборов.

Таким образом, отсутствие возможности использования данных программ на старых версиях приборов, таких как Cameca IMS 3f/4f, а также закрытый исходный код вынуждает исследователей к разработке своего ПО, подходящего под конкретные задачи исследований. Например, в работе [79] для построения 3D изображения бора, зарегистрированного в поликристаллических CVD алмазных пленках методом МСВИ на приборе Cameca IMS 3f, была написана программа на языке программирования C++ под названием VisualSIMS. С помощью разработанной авторами программы данные одиночных изображений импортировались в одну большую матрицу и в дальнейшем визуализировались различными способами, например, блоками или представлениями изоповерхностей. Авторами [80] было разработано новое ПО для масс-спектрометра ION-TOF SIMS V (ION-TOF GmbH, Мюнхен, Германия). Полученные ионные изображения экспортировались как набор из 138 последовательных TIF-изображений. Для удаления шумов авторами был использован гауссианный фильтр с шагом $r = 3$. Далее изображение было конвертировано в формат PNG с помощью ImageMagic 6.3.0. Визуализация изоповерхностей осуществлялась авторами с помощью программы Image Surfer [81].

Для масс-спектрометра Cameca IMS 4f, используемого в России, не существует такого программного обеспечения, которое позволяло бы проводить статистическую обработку первичных результатов анализа, а также визуализировать их в формате 3D. На данный момент известна лишь программа для лабораторного пользования ImaProc (Delphi), позволяющая строить ионные изображения анализируемых элементов на основе полученного аналитического сигнала.

Существенными недостатками данной программы являются:

- Невозможность получения и сохранения численных данных после проведения каких либо операций, реализованных в программе

- Отсутствие статистической обработки первичных результатов анализа
- Работа только с одним файлом (слоем, областью анализа на определенной глубине)
- Отсутствие возможности построения 3D распределения элементов

Таким образом, разработка нового и усовершенствование устаревшего ПО является крайне актуальной задачей в области МСВИ.

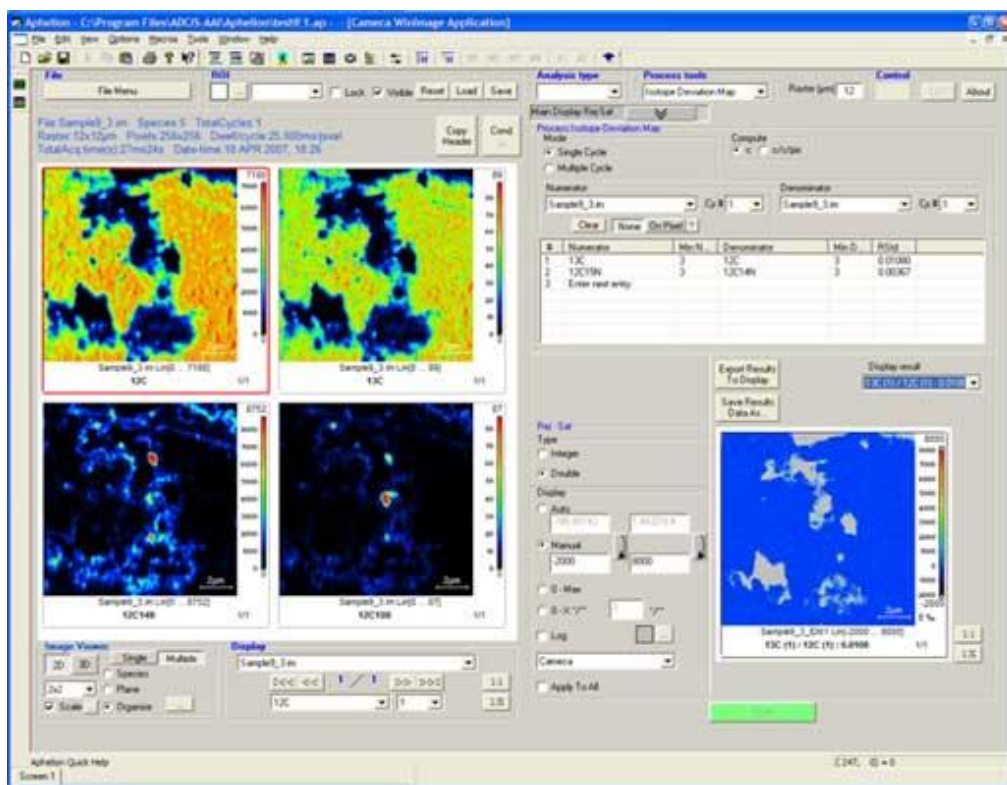


Рис. 4. ПО WinImage на примере визуализации результатов МСВИ-анализа по определению изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C , полученных на приборах последней серии Самеса [76].

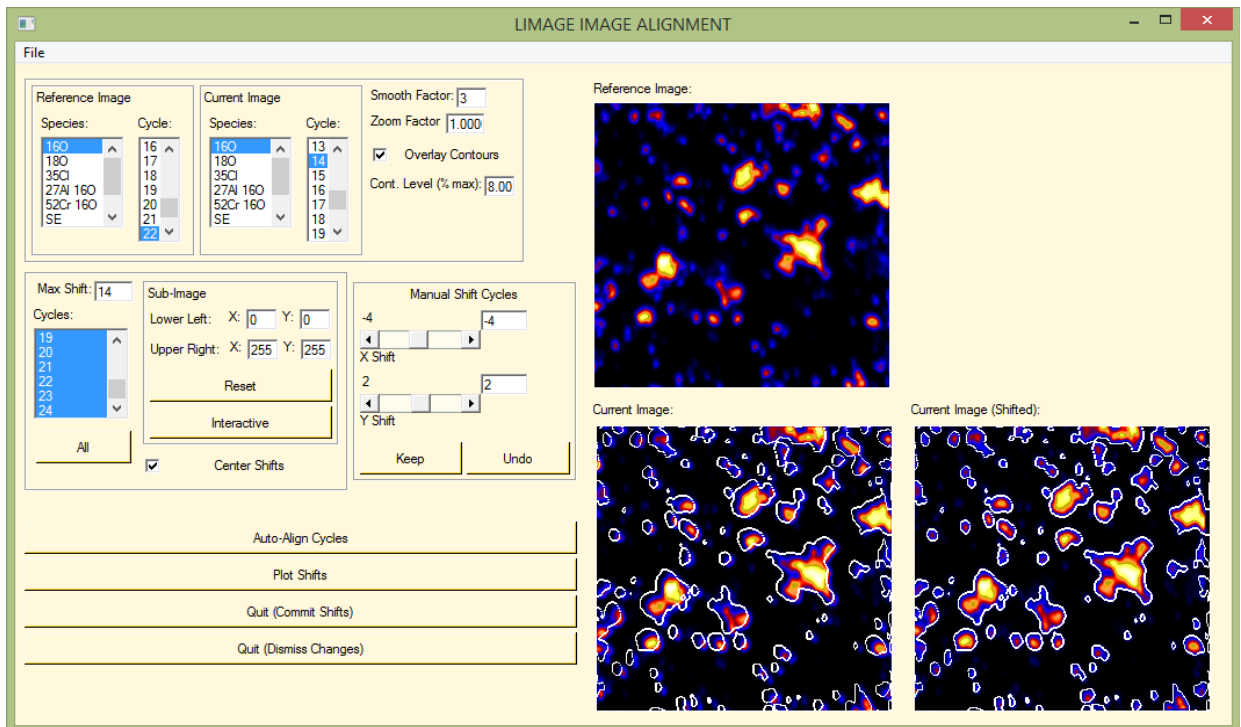


Рис. 5. ПО L'Image на примере визуализации результатов МСВИ-анализа изотопов кислорода (^{16}O , ^{18}O) в полупроводниках для прибора Cameca IMS 6f [77].

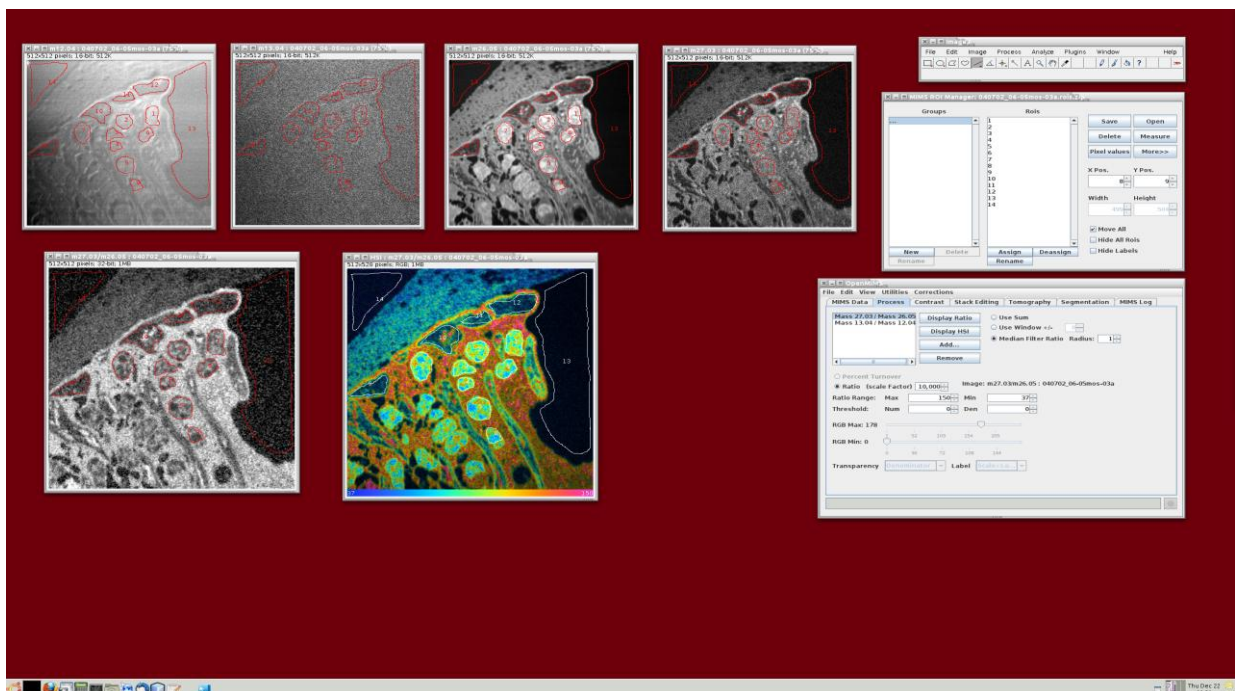


Рис. 6. ПО Open_MIMS для визуализации результатов, полученных в ходе МСВИ-анализа.

1.1.6. Вывод к разделу 1.1.

На основании проведенного обзора литературы можно сделать вывод, что на данный момент метод МСВИ является ключевым для решения задач взаимодействия ионизирующего излучения с силикатами. Высокая чувствительность к большинству элементов, возможность регистрации атомов с малыми Z , таких как углерод и водород, изотопный анализ, а также высокое разрешение по глубине при измерении профилей концентрации и возможность изучения распределения элементов по всему объему образца делают МСВИ методом трехмерного анализа состава твердого тела. Однако у данного метода есть свои недостатки:

1. Отсутствие в настоящее время развитой теории вторично-ионной эмиссии (ВИЭ) затрудняют получение количественных результатов с помощью метода МСВИ без применения эталонных образцов. Поэтому решение проблемы создания количественной методики анализа твердых тел связано с развитием существующих и созданием новых теорий ВИЭ. Единственный перспективный путь на сегодняшний день состоит в разработке полуэмпирических уравнений связи для определенных классов матриц.

2. Отсутствие возможности использования программного обеспечения разработанного для новейших масс-спектрометров на старых версиях приборов, таких как например Cameca IMS 3f/4f, а также закрытый исходный код вынуждает исследователей к разработке своего ПО, подходящего под конкретные задачи исследований. Таким образом, разработка нового и усовершенствование устаревшего ПО является крайне актуальной задачей в области МСВИ.

1.2. Численное моделирование взаимодействия ионизирующего излучения (H^+ , Cs^+ , O_2^+) с силикатами

Теоретическое моделирование является фундаментальным методом для решения многих научных проблем. Построение адекватной модели объекта позволяет выработать рекомендации по управлению и условиям проведения реального эксперимента, в том числе анализа, и в частности реконструировать условия формирования и модификации силикатных объектов, с которыми связаны исследования в данной работе.

Одним из наиболее распространенных численных методов, используемых для теоретического решения задач геохимии и аналитической химии, является метод Монте-Карло [82]. Данный метод основан на получении большого числа реализаций случайного процесса, который формируется таким образом, чтобы его вероятностные характеристики совпадали с аналогичными величинами решаемой задачи. Также, он заложен в основу большинства программных комплексов моделирующих взаимодействие излучения с веществом.

Наиболее часто используемые на практике программы реализации численной процедуры методом Монте-Карло в применение к решению прикладных задач геохимии и аналитической химии, в частности, взаимодействия ионизирующего излучения с силикатами, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Программы расчета параметров ионов, внедренных в твердые тела

Ссылки	Название	Начальные энергии ионов	Атомный номер Z_1	Мишени	Основные расчетные параметры*
Robinson, Hou [83]	MARLOVE	<10 кэВ	≥ 1	Моноатомные	R_p, R
Berger, Bichsel[84]	BEST	>0.5 МэВ	любой	278 материалов	S_n, S_e
S. Agostinelli [85]	Geant4	0.1 кэВ – 10 ГэВ	любой	Любые	$R_p, R, \Delta R_p, \gamma, \beta, Y, S_n, S_e, I, N_{ph}, N_v, N_{bs}, A$
Grande, Schiwietz [86]	CasP	0,001-200	≥ 1	16 твердых тел	
Karapiperis, Adesida [87]	PIBER	0.001-1000 МэВ	≥ 1	-	R_p, R
ICRU* [88]	PSTAR ASTAR	0.001-100000 МэВ	1 2	25 элементов, 48 смесей и сплавов	R_p, R, S_n, S_e
Paul, Schinner [89,90]	MSTAR	0.001-1000 МэВ	3-18	По аналогии с ICRU	R_p, R, S_n, S_e
Moller, Eckstein, Biersack [91]	TRIDYN	<10 кэВ	≥ 1	Различные сплавы и моноатомные	$R_p, R, \Delta R_p, Y$
Ziegler и др. [92]	TRIM,SRIM	1.1 эВ-2 ГэВ	1-92	Все элементы + База данных материалов	$R_p, R, \Delta R_p, \gamma, \beta, Y, S_n, S_e, I, N_{ph}, N_v, N_{bs}$
Комаров А.Ф. [93]	BEAM2HD	0.001-1000 МэВ	любой	3 слоя, до 7 элементов в каждом	R_n, R, Y
Леонтьев, Нечаев[94]	TREK-1	1 кэВ-10 МэВ	любой	Имеется база данных	$R_p, R, \Delta R_p, \gamma, \beta,$
Gibbons J.F [95]	SUSPRE	0.001-1000 МэВ	Все	Все элементы	$R_p, R, \Delta R_p, A$

* - где R_p – проективный пробег, R – средняя длина пробега, ΔR_p – страгглинг, S_n – ядерные потери энергии, S_e – электронные потери энергии, Y – коэффициент распыления, N_{ph} – кол-во фононов, N_v – кол-во созданных вакансий, N_{bs} – кол-во обратно рассеянных ионов, γ – асимметрия распределения, β – эксцесс распределения, I – ионизация, A - аморфизация. Программы SRIM, Geant4 также позволяют рассчитывать полный каскад соударений с его дальнейшей визуализацией.

1.2.1. Обзор программ, основанных на методе Монте-Карло, в применение к решению задач взаимодействия ионизирующего излучения с твердыми телами

Все перечисленные в таблице 2 программы, как аналитические теории [96,97] и большинство других программ расчетов методом Монте-Карло, базируется на парных столкновениях ионов с первоначально покоящимися атомами мишени. Данные программы учитывают поведение большого количества частиц в объеме твердого тела. Траектория каждого иона рассчитывается с учетом его положения, направления движения и начальной энергии. Затем прослеживается последовательность столкновений иона с атомами мишени. На пути каждого свободного пробега энергия частицы уменьшается на величину электронных потерь энергии, а затем, после столкновения, на так называемые ядерные потери энергии. Если атом мишени получает энергию, превышающую пороговую энергию смещения E_d , то его называют первичным атомом отдачи и его поведение прослеживается таким же образом, как и поведение налетающего иона. Такой вариант работы программ называется каскадным и требует большого количества времени для расчета. В то же время он является существенно более информативным по сравнению с бескасадным. Только при его использовании можно рассчитать коэффициенты распыления мишени, проследить развитие каскадов столкновений, а также учесть вклады имплантируемых частиц и атомов отдачи в ионизацию среды и образование дефектов.

Одними из первых программ по моделированию поведения ионов в твердых телах, описанных в работах [83,87] являются MARLOWE и PIBER. Программа MARLOWE была разработана для динамического моделирования пробегов ионов в твердых телах. Программа PIBER разработана для моделирования облучения материалов электронной техники легкими ионами и использовалась для решения типичных задач ионной литографии. В обеих программах реализованы возможности расчета проективных пробегов ионов

в твердых телах (R_p), среднее значение длины пробега иона (R) и его стандартное отклонение, а также коэффициент ионного отражения (R_N). К настоящему времени, используемые в них физические подходы для описания упругих и неупругих потерь энергии, существенно устарели и не могут учитывать то-то, с меньшей точностью. Первой, по настоящему мощной программой реализации метода Монте-Карло являлась программа TRIM 85 (Transport and Ranges of Ion in Matter, Fortran 77), написанная авторами в 1985 году [98]. TRIM85 2D – базовая версия бескаскадного варианта программы стала основой всех последующих каскадных версий: TRIM88, TRSP2C, TRSPV1C, TRIM91, TRIM95, SRIM2001/2003/2013 (Stopping and Ranges of Ion in Matter).

На протяжении последних лет был значительно усовершенствован основной физический подход к теоретическому моделированию взаимодействия ионизирующего излучения с веществом с помощью программы SRIM. На данный момент последней версией программы является SRIM2013 [92]. Главной отличительной чертой программы SRIM является использование для расчетов так называемой “магической” формулы, предложенной в работе [98]. Данная программа позволяет рассчитывать профили распределения ионов в образце и параметры ионов, такие как проективный пробег, глубина проникновения, распространение вдоль луча, все целевые каскады атома, ионизация, распыление и энергетическое разделение между ядерными и электронными потерями. SRIM(TRIM) широко используется для решения различных задач аналитической химии [99-102], т.к. в ней реализована возможность выполнения моделирования для любых пар «ион-мишень», которые можно составить вручную либо выбрать из имеющегося справочника. SRIM широко применяется для расчетов коэффициентов распыления ряда элементов, представляющих особый интерес для аналитической химии и геохимии (Ag, C, Au, Si, Mg и др) из различных силикатных матриц [103-105]. В работах [104,106-108] показано

хорошее согласие экспериментальных и теоретических (с помощью SRIM) расчетов коэффициентов распыления.

Однако недостатком данной программы является то, что она предназначена для моделирования поведения ионов только в аморфных телах, так как не учитывается разрушение кристаллической решетки и аморфизация в процессе имплантации. Использование их для кристаллических тел основано лишь на эвристических предположениях. Этот недостаток можно решить путем совместного использования со SRIM программы SUSRPE. Данная программа основана на алгоритме PRAL [109], который является решением кинетического уравнения Больцмана [110] и позволяет рассчитывать не только профили распределения ионов в образце, но и аморфизацию кристаллических твердых тел в процессе бомбардировки поверхности пучком ионов.

Основным конкурентом программы SRIM является в настоящее время программный комплекс Geant4, доступ к которому свободен: <http://geant4.web.cern.ch/geant4/>. Данная программа разработана в CERN на объектно-ориентированном языке программирования C++. Открытость программного кода Geant4 позволяет легко проводить его модернизацию. Так например, в работах [111,112] приведены результаты вычислений по программе Geant4 для моделирования процессов распространения пучков протонов и ионов углерода в воде при нормальных условиях. В данной программе реализованы все те же функции, что и в SRIM, но для их выполнения автор должен самостоятельно написать программный код с собственным алгоритмом. Серьезным недостатком данной программы является то, что она разработана для операционной системы Linux, что затрудняет ее использование в России, где в большинстве случаев используется ОС Windows.

Исходя из выше сказанного, программы типа SRIM (TRIM) имеют ряд несомненных преимуществ перед имеющимися аналогами, но нуждаются в некотором совершенстве. Возможность расчета профилей распределения,

коэффициентов распыления и визуализация полного каскада соударений в процессе имплантации делает программу SRIM универсальной для исследования и моделирования взаимодействия ионизирующего излучения с твердыми телами и сопутствующему этому явлению процессу распыления.

1.2.2. Теоретические модели для расчета коэффициентов распыления

Процессы распыления изучались для различных мишеней и типов ионного излучения (H^+ , Cs^+ , O^+), в том числе для объектов Солнечной системы (спутники Юпитера, Сатурна, Луна и др). При использовании аналитических методов с помощью теории переноса Больцмана вычисляют средние величины, а компьютерное моделирование позволяет проследивать траектории отдельных частиц в твердых телах. Результаты обоих приближений хорошо согласуются между собой, если в них используются одни и те же предположения [113].

Стоит отметить, что эффекты изотопного перераспределения, происходящие в процессе распыления, мало исследованы [114-116]. Однако существует фундаментальная проблема изотопных аномалий на поверхности метеоритов, спутников планет и других без атмосферных космических тел, которые могут быть вызваны различными процессами на поверхностях этих тел [117,118]. Перераспределение атомов и молекул на поверхности космических тел, облучаемых потоками ионов, электронов или фотонов, может происходить в результате таких процессов, как физическая и химическая адсорбция, десорбция, диффузия, распыление, радиолиз и др. Одним из основных процессов изменения структуры поверхностей на небесных телах во внешних областях Солнечной системы, включая спутники планет-гигантов, ледяные объекты пояса Койпера, астероидного пояса и облака Оорта, является распыление [119]. Процесс распыления, приводящий к изотопному перераспределению, может происходить под воздействием

ионов H^+ , которые являются основной компонентой ионизирующего излучения, достигающего поверхности безатмосферных космических тел [120].

Для теоретического расчета коэффициентов распыления используются довольно сложные модели, включающие в себя множество различных параметров, рассчитанных по отдельным формулам. Постоянными параметрами для расчетов являются: атомный номер Z (число протонов), атомная масса M (г/моль), энергия E и угол налетающих ионов θ (eV), энергия связи поверхностных атомов U (eV), температура поверхности T (K). В последнее время было предложено и усовершенствованно множество аналитических уравнений и моделей, позволяющих рассчитывать коэффициенты распыления для различных пар «ион-мишень». Ниже рассмотрим ряд наиболее известных и часто используемых моделей.

1.2.2.1. Формула Зигмунда для моноатомных мишеней

В работе Зигмунда [121] проделан обширный теоретический анализ процесса распыления. Проведены расчеты выхода атомов с поверхности в процессе распыления, предполагая случайное замедление частиц в бесконечной среде. Он разработал интегрально-дифференциальное уравнение для этого выхода, исходя из транспортного уравнения Больцмана, которое является функцией сечения торможения и энергии поверхностной связи атомов. Его формулировка для расчета коэффициента распыления выглядит:

$$Y(E) = \frac{0.042}{U_b} \alpha S_n(E) \quad , \quad (8)$$

где S_n - функция энергетических ядерных потерь [122], α – функция, зависящая от соотношения массы атома мишени к массе налетающего иона, U – энергия связи поверхностных атомов, E – энергия налетающего иона.

Оценка этого уравнения требует использования нескольких других формул для расчета необходимых параметров. Параметр α является функцией

отношения массы мишени (M_2) к массе налетающего иона (M_1) и может быть аппроксимирована в виде [121]:

$$\alpha = 0.15 + 0.13 \frac{M_2}{M_1} \quad (9)$$

Зависимость сечения ядерного торможения $S_n(E)$ может быть вычислена с помощью аналитической функции, разработанной Линхардом [121]:

$$S_n(E) = 84.78 \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right) s_n(\varepsilon), \quad (10)$$

где Z_1 – атомный номер налетающего иона (число электронов в атоме), Z_2 – атомный номер мишени, ε – функция приведенной энергии.

Также расчет сечения ядерного торможения требует описания энергетических ядерных потерь, которые являются в свою очередь функцией от приведенной энергии. Функция приведенной энергии ε дана Зигмундом:

$$\varepsilon = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \left(\frac{M_2}{M_1 + M_2} \right) E \quad (11)$$

Функция энергетических ядерных потерь тогда может быть рассчитана с помощью аналитического выражения [121]:

$$s_n(\varepsilon) = \frac{3.441 \sqrt{\varepsilon} \ln(\varepsilon + 2.718)}{1 + 6.355 \sqrt{\varepsilon} + \varepsilon(-1.708 + 6.882 \sqrt{\varepsilon})} \quad (12)$$

Однако, модель представленная Зигмундом [121] не работает при энергии налетающих ионов менее 100-200 eV и не учитывает влияние сечения электронного торможения S_e и температуру поверхности мишени. При таких низких энергиях распыление является результатом “knock-on” (прямого выбивания) процесса вместо каскада столкновений, который смоделирован формулой Зигмунда [121]. Тем не менее, эта формула служит в качестве основы для остальных популярных полуэмпирических моделей, используемых для прогнозирования коэффициентов распыления при низких энергиях.

1.2.2.2. Модель Ямамуры

Исследователи из Института физики плазмы Университета Нагоя разработали так называемую «третью формулу Мацунами» [123]. Некоторые изменения в их оригинальной формуле были сделаны в основном в 1980-х годах, когда экспериментальные данные стали более доступны. Последней версией, опубликованной в 1996 году, является [123]:

$$Y(E) = 0.042 \frac{Q\alpha^*(M_2/M_1)}{U} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e \epsilon^{0.3}} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^s, \quad (13)$$

где $\Gamma = \frac{W}{1 + (M_1/7)^3}$, $k_e = 0.079 \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}}$ (14)

и $\alpha^* = \begin{cases} 0.249(M_2/M_1)^{0.56} + 0.0035(M_2/M_1)^{1.5} & \text{for } M_1 \leq M_2 \\ 0.0875(M_2/M_1)^{-0.15} + 0.165(M_2/M_1) & \text{for } M_1 \geq M_2 \end{cases}$, (15)

а пороговая энергия распыления E_{th} рассчитывается с помощью выражения:

$$\frac{E_{th}}{U} = \begin{cases} \frac{6.7}{\gamma} & \text{for } M_1 \geq M_2 \\ \frac{1+5.7(M_1/M_2)}{\gamma} & \text{for } M_1 \leq M_2 \end{cases} \quad (16)$$

Все используемые параметры и значения эмпирических констант Q, W, s и γ являются функциями от атомного номера мишени (Z_2) и рассчитаны в работе [123].

Описанная выше модель является модификацией модели, предложенной Зигмундом, и учитывает функцию энергетических электронных потерь, а также включает в себя некоторые поправочные эмпирические коэффициенты и, так называемую, пороговую энергию распыления. Возможно ее применение для большого количества пар «ион-мишень». Однако для использования данной модели на многокомпонентных мишенях необходимо вносить некоторые поправки в значения эмпирических констант для получения корректных значений. Еще одним недостатком является отсутствие учета температура поверхности мишени.

1.2.2.3. Модель Фама и Джонсона для расчета коэффициентов распыления ледовой поверхности

Распыление поверхности льда может происходить из-за прямой передачи импульса от налетающего иона к атому мишени, которые приводят к атомным или молекулярным движениям, или в результате химических реакций [124,125]. Распыление с передачей импульса, так называемое упругое ядерное, каскад столкновений или «knock-on» распыление хорошо изучено для твердых тел. Подробные теоретические, компьютерные и экспериментальные вычисления описаны в книге Экштейна [126]. Тем не менее, распыление молекулярных изоляторов путем событий по передаче импульса или электронных процессов изучено довольно плохо, так как в этом случае решающую роль играют диссоциация молекул и другие сложные химические процессы. Например, скорость эрозии зависит от температуры поверхности. Для иона, проникающего в лед, коэффициент распыления Y , как было показано в работе [119], зависит от энергии налетающего иона на единицу длины пути в материале (dE/dx), что обычно называют тормозной способностью. Выход молекул и атомов с поверхности за счет передачи импульса атому мишени оказался зависящим почти линейно от упругой ядерной компоненты (dE/dx) [127], которая хорошо известна для атомных материалов, но до сих пор обсуждается для ледяных твердых тел. Brown и др. (1980) отметил важность электронных процессов для процесса распыления льда и показал, что эта компонента варьируется примерно как $(dE/dx)_n^2$, где индекс подразумевает электронную составляющую энергии. Эти зависимости с тех пор применяются для широкого спектра энергий налетающих ионов и их типов для температур льда $< \sim 120\text{K}$ [125,127-129].

Из-за диссоциации, возникающей в результате упругих ядерных столкновений и электронных возбуждений, химические реакции происходят с энергией активации E_a . Таким образом, коэффициенты распыления изменяются по зависимости $[1 + A \cdot \exp(-E_a/kT)]$, где T - температура

поверхности и E_a и A определяются эмпирически [124,127]. Второе слагаемое определяется вкладом в коэффициент распыления в процессе декомпозиции льда на O_2 и H_2 [130,131].

На основании выше изложенного, коэффициент распыления линейно зависит от сечения ядерного торможения $S_n(E_i)$ и квадратично - от сечения электронного торможения $S_e(E_i)$, где E_i - энергия налетающего иона. Таким образом, формулу для расчета можно записать в виде [124,127]:

$$Y(E) = \frac{1}{U} \left[\left(\frac{3}{4\pi^2 C_0} \right) \alpha S_n + \eta S_e^2 \right] \times \left[1 + \frac{Y_1}{Y_0} e^{-E_a/kT} \right] \cos^{-f}(\theta) \quad (17)$$

, где эмпирические константы C_0 , η , A , E_a , x рассчитаны в работе Джонсона [125]. Второе слагаемое в числителе дает зависимость от температуры поверхности мишени, а в знаменателе - зависимость от угла падения налетающих ионов. Однако данная модель разработана специально для ледяных поверхностей (ион-лед) с большим количеством эмпирических коэффициентов, что усложняет ее использование для других пар «ион-мишень».

1.2.3. Вывод к разделу 1.2.

В данной главе рассмотрены программы, основанные на методе Монте-Карло, в применении к решению задач взаимодействия ионизирующего излучения 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 сопровождать дополнительными вычислениями с использованием комплекса SUSPRE.

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.

На данный момент существует фундаментальная проблема изотопных аномалий на поверхности метеоритов, спутников планет и других без атмосферных космических тел, которые могут быть вызваны различными процессами на поверхностях этих тел. Одним из процессов, приводящих к изотопному перераспределению, может быть распыление под воздействием ионов H^+ , которые являются основной компонентой ионизирующего излучения, достигающего поверхности без атмосферных космических тел.

Таким образом, задачей исследования является моделирование с помощью рассмотренных выше моделей эффектов перераспределения изотопов ряда элементов в процессе распыления поверхностей без атмосферных космических тел под воздействием ионов H^+ .

ГЛАВА II. РАЗВИТИЕ МЕТОДА МСВИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА И ИЗУЧЕНИЯ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В СИЛИКАТАХ

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

Как отмечено в главе 1, 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 такой параметр как коэффициент ионизации распыляемых атомов – отношение числа распыленных ионов к общему числу распыленных атомов определяемого элемента [67]. 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, основанный на расчете коэффициентов распыления углерода. На основе экспериментов и данных литературы способ применен для определения коэффициентов ионизации углерода методом МСВИ в образцах силикатных стекол. Используя описанный способ, количественно оценены значения коэффициента ионизации и концентрации углерода на примере образца силикатного стекла метеорита Челябинск.

Исходя из уравнения (6) в данной работе предложено использовать формулу для расчета коэффициента ионизации углерода в процессе анализа методом МСВИ:

$$\beta_i^{\pm} = \frac{I_i^{\text{reg}} C_{\text{tot}}^V}{I_P Y_{\text{tot}} \tau D C_i^V}, \quad (18)$$

где I_i^{reg} – вторичный ионный ток углерода, ион/с; I_p – первичный ионный ток, ион/с; Y_{tot} – полный коэффициент распыления, ат/ион; β_i^{\pm} – коэффициент ионизации, ион/ат; τ – коэффициент пропускания электрооптической системы от поверхности образца до детектора (трансмиссия); D – усиление детектора; c_i^V – абсолютная атомная концентрация углерода, ат/см³; c_{tot}^V – абсолютная атомная концентрация всех атомов в образце, ат/см³.

Однако для количественной оценки коэффициента ионизации необходимо экспериментально получить значение вторичного ионного тока I_i^{reg} . Так как часто в литературе авторы не сообщают измеренную величину вторичного ионного тока анализируемого элемента, то вместо определения параметра β_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 (18), получим:

$$X = \frac{\beta_i^{\pm}}{I_i^{\text{reg}}} = \frac{c_{\text{tot}}^V}{I_p Y_{\text{tot}} \tau D c_i^V} \quad (19)$$

Согласно [69], поток распыленных частиц соответствует объемной концентрации:

$$\frac{J_i}{J_s} = \frac{c_i^V}{c_{\text{tot}}^V}, \quad (20)$$

поэтому мы можем представить уравнение (19) в виде:

$$X = \frac{\beta_i^{\pm}}{I_i^{\text{reg}}} = \frac{1}{I_p Y_i \tau_i D}, \quad (21)$$

где Y_i – коэффициент распыления углерода, в процессе анализа МСВИ, ат/ион.

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

$$C_i^V = \frac{I_i^{\text{reg}} C_{\text{tot}}^V}{\beta_i^{\pm} I_P Y_{\text{tot}} \tau D} \quad (22)$$

Для учета матричного эффекта при определении концентрации углерода в образцах силикатных стекол методом МСВИ предложен параметр NBO/T [132], отвечающий 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 [132]:

$$\text{NBO/T} = \frac{2(X_{\text{MO}} + X_{\text{M}_2\text{O}} + 3fX_{\text{M}_2\text{O}_3} - X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (1-f)X_{\text{M}_2\text{O}_3})}{(X_{\text{SiO}_2} + 2X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2(1-f)X_{\text{M}_2\text{O}_3}),}$$

здесь X – мольная доля окислов MO (CaO, MgO и т.д.), M_2O (Na_2O , K_2O и т.д.), M_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т.д.), f – доля амфотерных M_2O_3 , действующих как модификаторы (23)

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.

2.1.1. Результаты расчетов коэффициента ионизации примеси углерода с последующим определением его содержания в силикатных стеклах

На основании формулы (23) рассчитан параметр NBO/T, отвечающий структуре и составу матрицы анализируемых образцов, для данных [27-29,33,34]. Мас.% переводили в мол.% с помощью программы ConverterWT [133]. Результаты представлены в табл. 3-5. Используя предложенное уравнение (21), количественно оценены параметры $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$ для углерода в ходе определения методом МСВИ для данных [27–29,33,34] в образцах силикатных стекол с известным содержанием углерода. Значения коэффициентов распыления углерода для различных матриц рассчитывались с помощью программы SRIM. Характеристики используемых приборов

представлены в табл. 6. Полученные результаты представлены в табл. 7. Показана зависимость параметра $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$ от NBO/T (рис. 10), которая линейна ($y = kx + b$) и для каждой группы экспериментальных данных (табл. 7) получены тангенсы угла наклона соответствующих прямых (k), характеризующие влияние матричного эффекта. Полученные зависимости являются градуировочными характеристиками для определения коэффициента ионизации, а в дальнейшем и количественной оценки концентрации примеси углерода в силикатном образце для соответствующих приборов МСВИ и условий экспериментов. Различия в тангенсах угла наклона полученных прямых для данных экспериментов связано с характеристиками используемых авторами [27–29,33,34] 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 ± 0.2 в отличие от эксперимента с первичными ионами O^+ , для которого тангенс угла наклона составил -5.9 . По-видимому, такое различие определяется природой первичного пучка, что в свою очередь влияет на процесс распыления углерода с поверхности силикатных стекол. Связь параметра NBO/T с коэффициентом ионизации углерода может быть обусловлена природой и характером разрыва ионных и ковалентных связей в силикатных стеклах в процессе распыления [105].

Оценена зависимость параметра $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$ от соотношения $Na_2O/(Na_2O + CaO)$ (рис. 7), предложенного в работе [27] для характеристики влияния матричного эффекта при анализе методом МСВИ образцов силикатных стекол. Показано, что для экспериментальных данных с большим разбросом значений NBO/T (№ 1–5, табл. 7) данный подход не выявляет зависимости, в то время как предложенный авторами способ работает для всех рассмотренных составов анализируемых матриц.

Таблица 3.

Состав исходных мишеней и рассчитанные NBO/T для данных литературы [28,34] и образца метеорита Челябинск

Компонент	ВВ-914 [28]	ВВ-109 [28]	ВВ-932 [28]	В172 [28]	Метеорит Челябинск	В337 [34]	А813 [34]	В341 [34]	А808 [34]	А809 [34]
SiO ₂	45.35	47.51	49.64	40.00	39.0	51.24	52.48	50.69	51.36	49.96
TiO ₂	0.37	0.77	1.21	3.33	0.091	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	7.46	15.96	14.29	10.39	2.47	20.59	20.37	20.27	20.99	20.46
Cr ₂ O ₃	0.37	0.03	0.05	0.05	0.64	-	-	-	-	-
FeO	12.25	14.28	11.69	14.67	17.9	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03
MnO	0.19	0.20	0.17	0.20	0.34	-	-	-	-	-
MgO	25.55	8.06	8.61	12.94	25.4	6.11	6.09	6.26	6.25	5.94
CaO	7.11	10.19	11.00	12.14	1.92	17.91	17.48	18.03	17.90	17.13
Na ₂ O	0.55	2.64	2.22	3.22	1.01	2.24	1.95	2.08	2.12	2.08
K ₂ O	0.13	0.09	0.08	1.78	0.13	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03
NBO/T	1.92	0.85	0.84	1.51	0.23	0.8	0.81	0.84	0.83	0.84

Таблица 4.

Состав исходных мишеней и рассчитанные NBO/T для данных литературы [27,33]

Компонент	NK-13-2, 2-5-2-b [27]	NK-13-2, 2-4-6 [27]	NK-13-2-НФ-Н [27]	NK-13-3 [27]	PK-13-6 [27]	KK31-12 [33]	МК91-6 [33]	KS87-24 [33]	КОО-17А [33]	КОО-49 [33]
SiO ₂	50.10	51.06	49.38	51.57	52.07	46.3	47.84	47.92	47.16	51.41
TiO ₂	1.98	1.90	1.94	1.83	2.34	2.13	1.65	1.38	1.29	2.08
Al ₂ O ₃	15.75	15.85	13.60	15.83	16.93	13.7	8.82	10.06	9.25	12.95
FeO	11.01	10.92	12.76	10.53	9.95	11.8	10.88	11.06	11.42	10.67
MnO	0.19	0.14	0.22	0.20	0.11	0.18	0.17	0.16	0.16	0.16
MgO	3.84	3.96	5.79	4.03	2.59	8.09	21.93	19.64	21.81	10.15
CaO	7.33	7.16	6.01	7.32	8.01	12.5	7.40	7.67	5.89	8.71
Na ₂ O	3.78	3.59	3.40	3.59	3.92	2.60	1.46	1.71	1.81	2.34
K ₂ O	2.61	2.38	2.50	2.41	2.59	0.67	0.29	0.23	0.09	0.46
P ₂ O ₅	0.63	0.70	0.84	0.70	0.92	0.23	0.16	0.14	0.17	0.28
Сумма	97.32	97.75	96.50	98.06	99.48	98.20	100.6	99.97	99.05	99.21
NBO/T	0.25	0.23	0.27	0.25	0.2	0.42	0.79	0.74	0.72	0.61

Таблица 5.

Состав исходных мишеней и рассчитанные NBO/T для данных литературы [29]

Компонент	В117 [29]	В115 [29]	В141 [29]	В136 [29]	В135 [29]	В61 [29]	В74 [29]	В76 [29]
SiO ₂	48.6	47.4	39.26	38.4	38.7	42.0	41.5	43.6
TiO ₂	0.75	0.78	3.23	3.23	3.22	0.65	0.69	0.69
Al ₂ O ₃	16.4	16.2	10.89	10.6	10.8	13.97	13.72	14.46
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.06	0.06	0.05	0.03	0.02	0.04
FeO	13.5	14.1	14.7	14.1	15.08	21.62	25.18	24.01
MnO	0.19	0.2	0.19	0.18	0.19	0.17	0.19	0.17
MgO	8.5	8.26	13.1	13.4	12.8	8.36	7.01	7.22
CaO	9.81	10.25	11.4	11.81	11.44	9.6	8.97	9.26
Na ₂ O	2.7	2.5	3.09	2.9	2.88	2.62	2.24	2.07
NBO/T	0.81	0.84	1.48	1.54	1.50	1.20	1.22	1.13

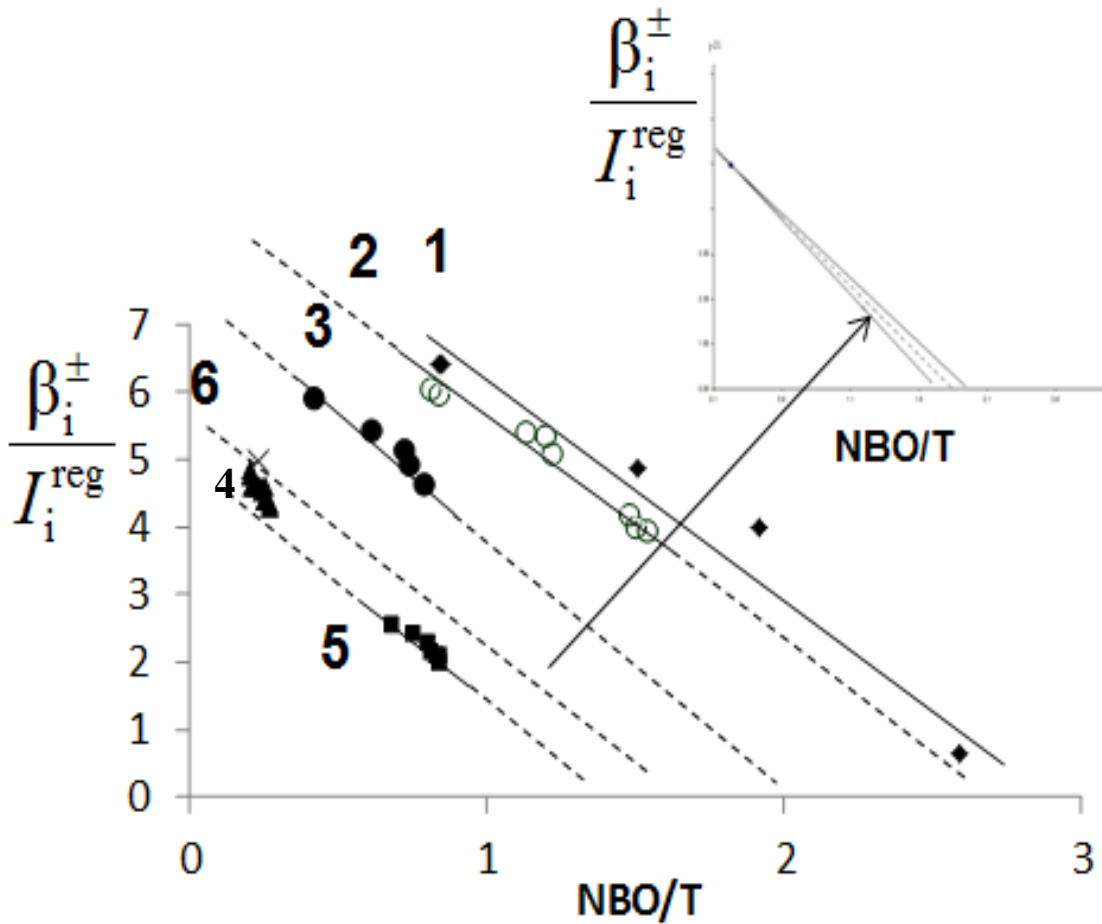


Рис. 7. Зависимость параметра $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$ от значения NBO/T (табл. 4), характеризующего структуру и состав матрицы. Расчет проведен для экспериментальных данных [28] (1), [29] (2), [27] (3), [33] (4), [34] (5), метеорит Челябинск (6). Полученные зависимости описываются следующими уравнениями: 1. $y = -3.1x + 9.3$, $R^2 = 0.96$; 2. $y = -2.9x + 8.6$, $R^2 = 0.96$; 3. $y = -3.2x + 7.3$, $R^2 = 0.95$; 4. $y = -5.9x + 5.9$, $R^2 = 0.82$; 5. $y = -3.3x + 4.8$, $R^2 = 0.92$.

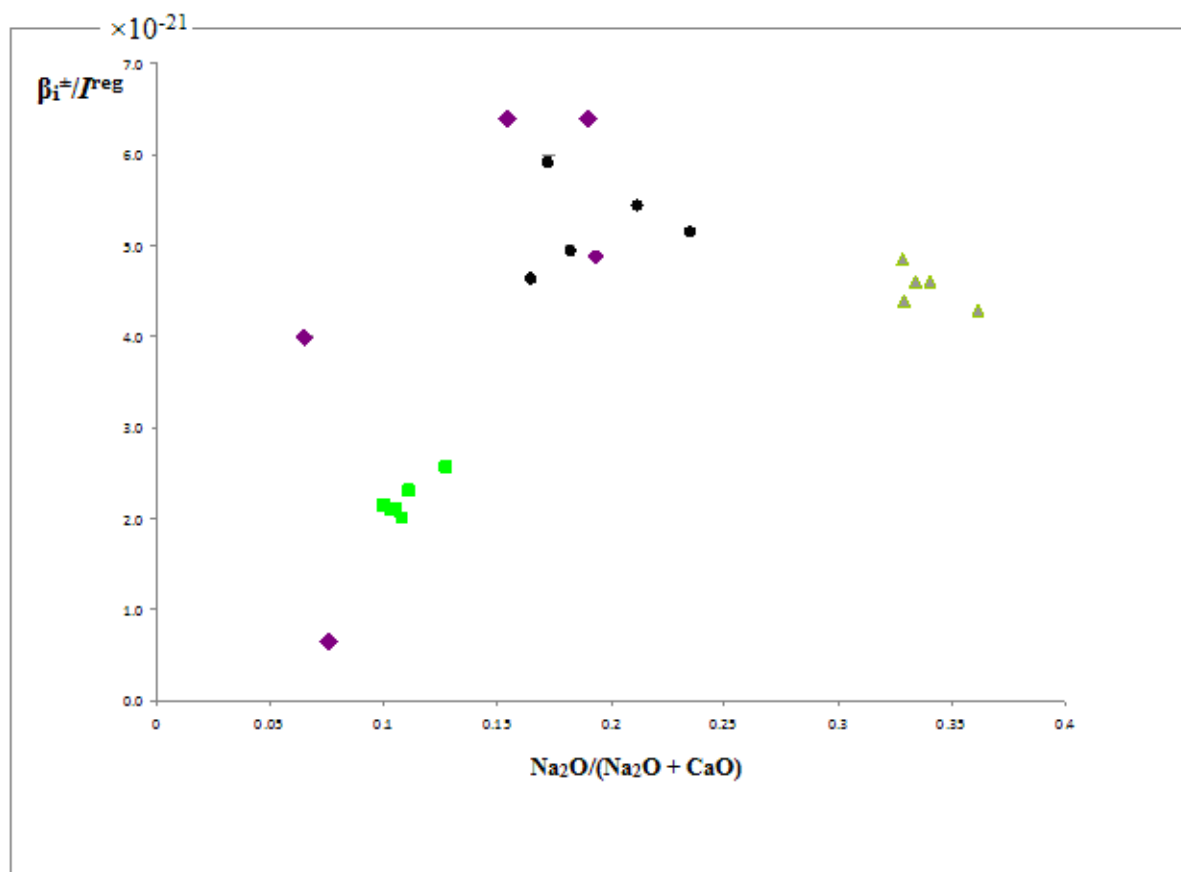


Рис. 8. Зависимость параметра $\beta_i^\pm / I_i^{\text{reg}}$ от соотношения $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$, предложенного в работе [27] для оценки влияния матричного эффекта при анализе силикатных стекол методом МСВИ. Расчет проведен для экспериментальных данных [33] (■), [28] (◆), [34] (▲), [29] (●).

Таблица 6.

Характеристики используемых приборов

Прибор	Масс-спектральное разрешение (MRP) [27-29,33,34]	Трансмиссия (τ)* [134]	Усиление детектора (D)* [135]
Самеца IMS 1280 [28, 29]	>6000	~25%	~ 10^8
Самеца IMS 6-f [27, 34]	>8000	~20%	~ 10^8
Самеца IMS 4-f [33]	~5000	~20–35%	~ 10^7

*Характеристики, необходимые для расчета параметра X в формуле (21)

Оценка параметра $\beta_i^{\pm}/I^{\text{reg}}$ для различных матриц

№	Мишень	Ток, нА	Энергия первичных ионов E_{impact} , кэВ	Рассчитанный NBO/T	Рассчитанный параметр $\beta_i^{\pm}/I^{\text{reg}}$ ($\times 10^{-21}$) для углерода	Рассчитанные коэффициенты Y_i и Y_{tot} , ат/ион		Полученные методом МСВИ $C_{\text{углерода}}$, млн ⁻¹
						Y_i	Y_{tot}	
1	MT-7C (BB-914) [28]	1.5	Cs, 10	1.92	5.9	0.0001	3.7	92
2	ТНВ (BB-109) [28]	1.5	Cs, 10	0.85	8.9	0.0001	3.6	24
3	MAR (BB-932) [28]	1.5	Cs, 10	0.84	8.9	0.0001	3.5	19
4	Knippa (B-172) [28]	1.5	Cs, 10	1.51	6.8	0.0001	3.7	74
5	KLB-1(BB-919) [28]	1.5	Cs, 10	2.59	1.4	0.0006	3.7	703
6	KK31-12 [27]	7.5	Cs, 10	0.42	9.5	0.0002	4.0	121
7	MK91-6 [27]	7.5	Cs, 10	0.79	7.1	0.0001	3.8	33
8	KS87-24 [27]	7.5	Cs, 10	0.74	7.3	0.0001	3.8	56
9	KOO-17A [27]	7.5	Cs, 10	0.72	7.4	0.0001	3.8	62
10	KOO-49 [27]	7.5	Cs, 10	0.61	8.1	0.0002	3.9	112
11	B117 [29]	1–1.5	Cs, 12	0.81	6.0	0.0001	4.2	9
12	B115 [29]	1–1.5	Cs, 12	0.84	6.0	0.0001	4.2	24
13	B141 [29]	1–1.5	Cs, 12	1.48	4.2	0.0001	4.2	10
14	B136 [29]	1–1.5	Cs, 12	1.54	4	0.0002	4.2	31
15	B135 [29]	1–1.5	Cs, 12	1.50	4.1	0.0001	4.2	12
16	B61 [29]	1–1.5	Cs, 12	1.20	5.3	0.0002	4.2	31

17	B74 [29]	1–1.5	Cs, 12	1.22	5.1	0.0002	4.2	27
18	B76 [29]	1–1.5	Cs, 12	1.13	5.4	0.0001	4.2	17
19	B343 [34]	10	Cs, 19	0.75	3.4	0.0003	4.6	52
20	B337 [34]	10	Cs, 19	0.8	3.2	0.0004	4.6	157
21	A813 [34]	10	Cs, 19	0.81	3.2	0.0004	4.6	240
22	B341 [34]	10	Cs, 19	0.84	2.9	0.0004	4.5	71
23	A808 [34]	10	Cs, 19	0.83	2.9	0.0003	4.5	129
24	A809 [34]	10	Cs, 19	0.84	2.8	0.0004	4.5	363
25	B340 [34]	10	Cs, 19	0.68	3.5	0.0003	4.7	184
26	NK-13-2, 2-5-2-b [33]	5	O, 10	0.25	6.4	0.0001	3.1	24
27	NK-13-2, 2-4-6 [33]	5	O, 10	0.23	6.4	0.0003	3.1	90
28	NK-13-2- HF-H [33]	5	O, 10	0.27	6.1	0.0004	3.1	196
29	NK-13-3 [33]	5	O, 10	0.25	6.1	0.0003	3.1	84
30	PK-13-6 [33]	5	O, 10	0.2	6.8	0.0004	3.1	199
31	Прожилка метеорита Челябинск	30	Cs, 14.5	0.23	6.4	0.0004	4.4	205

2.1.2. Результаты расчетов коэффициента ионизации примеси углерода с последующим определением его содержания для экспериментальных данных, полученных с использованием масс-спектрометра Cameca IMS 4f

С использованием описанного выше способа количественно оценен параметр $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$ для примеси углерода в образце силикатного стекла метеорита Челябинск (табл. 7, № 31). 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° с энергией удара 14.5 кэВ. Для детектирования вторичных частиц использовали вторично-ионный множитель SEV217 [135]. В ходе анализа образец исследовали на глубину 65 мкм и получили 1134 ионных изображений (слоев) распределения углерода по глубине размерами 250×250 мкм. На рис. 9 показан пример ионного изображения распределения углерода на дне кратера (на глубине 65 мкм). Видно, что распределение углерода неоднородно по анализируемой площади (250×250 мкм) и по всей глубине (рис. 10). Как показано на рис. 11, гистограмма распределения интенсивности вторичного ионного тока углерода имеет положительную асимметрию, поэтому необходима статистическая обработка результатов для нахождения средней интенсивности вторичного ионного тока углерода, а также дисперсии. Для этого вычислена функция распределения $F(X)$, которая формируется как $F(X) = m/N$, где массив интенсивностей вторичных ионных токов углерода $X = \{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ упорядочен по возрастанию, N – количество элементов в массиве, $x_m < x < x_{m+1}$, где x элемент массива X , $m = \{1, 2, \dots, N\}$. Показано (рис. 12), что функция распределения убывает быстрее, чем кубическая гипербола, поэтому функция плотности распределения убывает быстрее четвертой степени, и интеграл для вычисления дисперсии нормально сходится, что позволяет рассчитать дисперсию. Рассчитаны суммарное и среднее значения

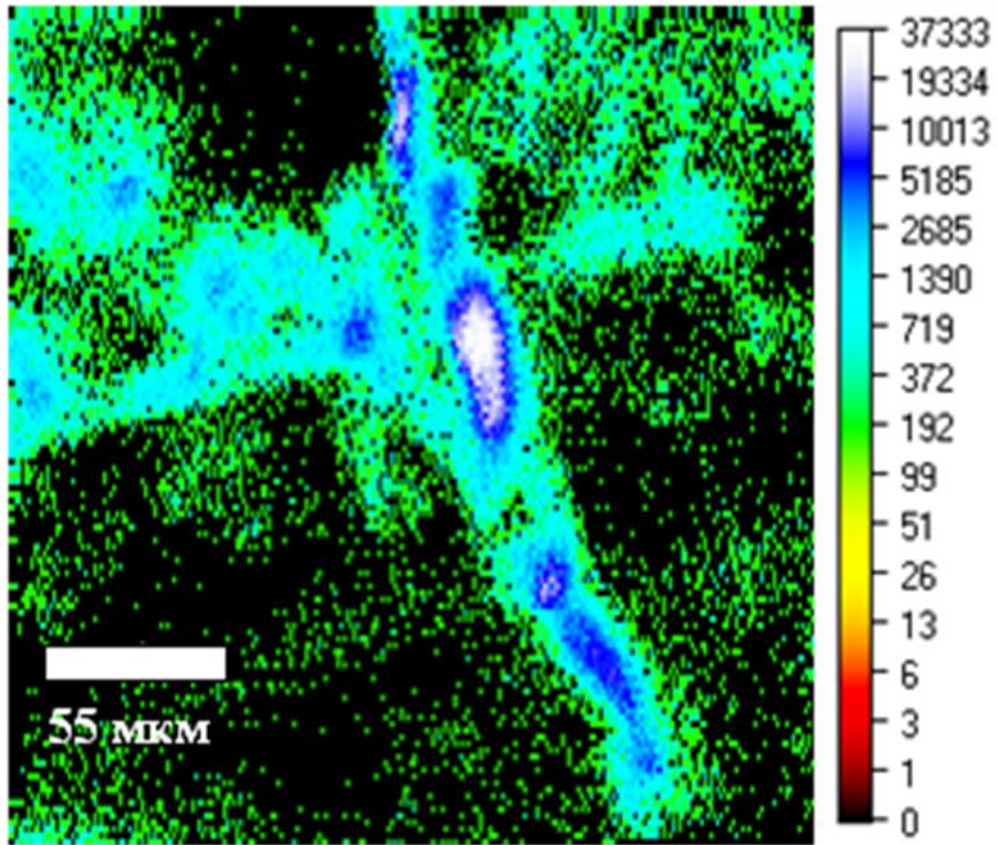
интенсивности вторичного ионного тока углерода по всему анализируемому объему, а также дисперсия ($I_{\text{сум}} = 9.2 \times 10^{18}$, $I_{\text{ср}} = 23620$, $\sigma = 2740$).

Коэффициент распыления углерода Y_i с поверхности образца силикатного стекла метеорита Челябинск рассчитан с помощью программы SRIM, исходя из определения содержания углерода в работе [136], равного 205 млн^{-1} , и составил 0.0004 ат/ион . Рассчитанный коэффициент ионизации углерода β_i^{\pm} равен 4.9×10^{-3} . Определена концентрация углерода в соответствии с предложенным уравнением (22) с использованием значения I_i^{reg} для каждого слоя по глубине, полученного в ходе анализа метеорита Челябинск методом МСВИ. Средняя концентрация углерода в образце составила $230 \pm 50 \text{ млн}^{-1}$. Погрешность вычисления вызвана неоднородным распределением углерода в образце метеорита Челябинск. Используя полученные выше значения тангенса угла наклона для экспериментов с первичным ионом Cs^+ , предложено построить зависимость параметра $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$ для углерода от NBO/T с граничными $k = -2.9, -3.3$ (рис. 7, вставка).

Таким образом, предлагается зависимость $\beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$ от NBO/T для прибора Cameca IMS 4f с первичными ионами Cs^+ : $y = (-3.1 \pm 0.2)x + (5.7 \pm 0.1)$, где $y = \beta_i^{\pm}/I_i^{\text{reg}}$, $x = \text{параметр NBO/T}$ (рис. 7, пунктир). 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.

2.1.3 Вывод к разделу 2.1

Разработан способ количественной оценки коэффициента ионизации углерода с последующим определением содержания примеси углерода в силикатных стеклах, анализируемых методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). С помощью данного способа проведена оценка зависимости коэффициента ионизации углерода от параметра NBO/T, характеризующего состав и структуру исследуемых силикатных стекол, при облучении первичными пучками O^+ и Cs^+ . Получена градуировка масс-спект-



^{12}C

Рис. 9. Пример ионного изображения распределения ^{12}C в образце Челябинского метеорита, полученного методом МСВИ на глубине 65 мкм (дно анализируемой области).

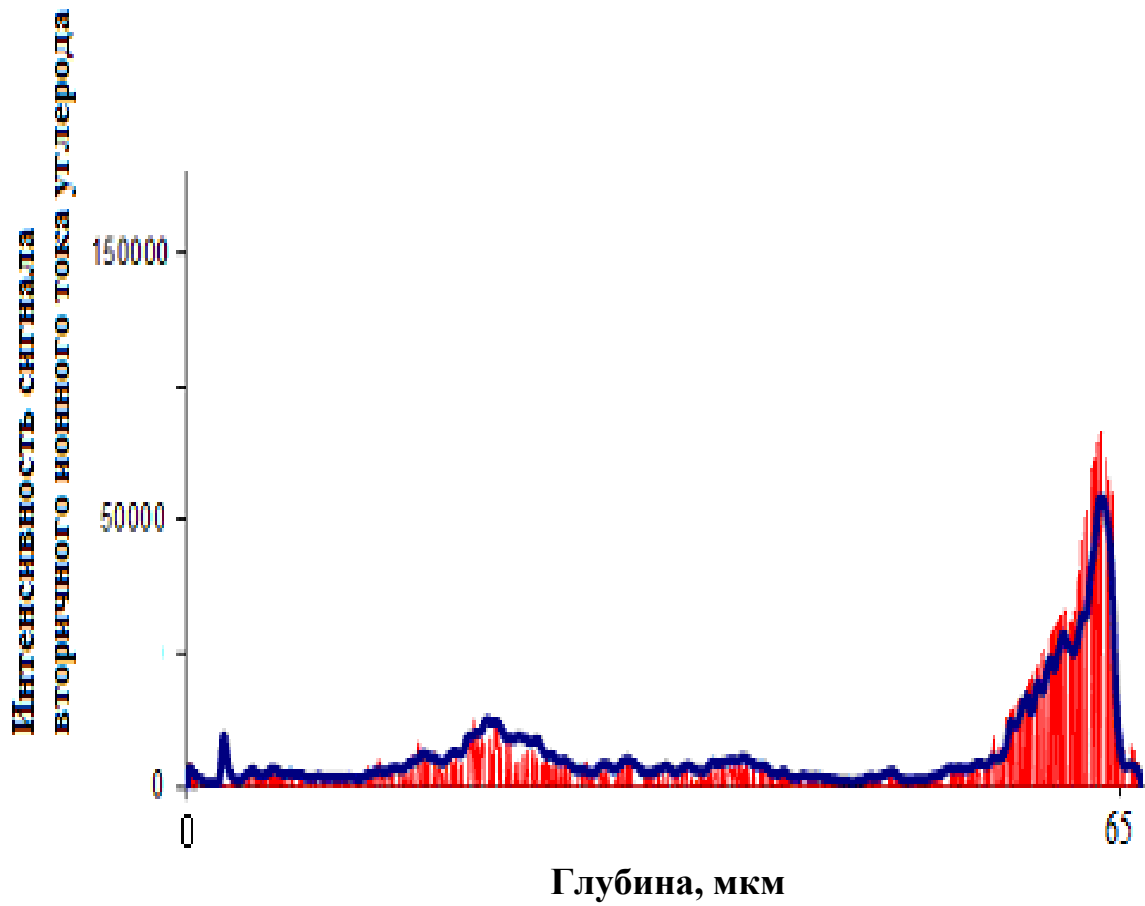


Рис. 10. Распределение углерода по всей глубине анализируемой области в выбранной точке на ионном изображении с координатами (26,50), полученное методом МСВИ для образца Челябинского метеорита.

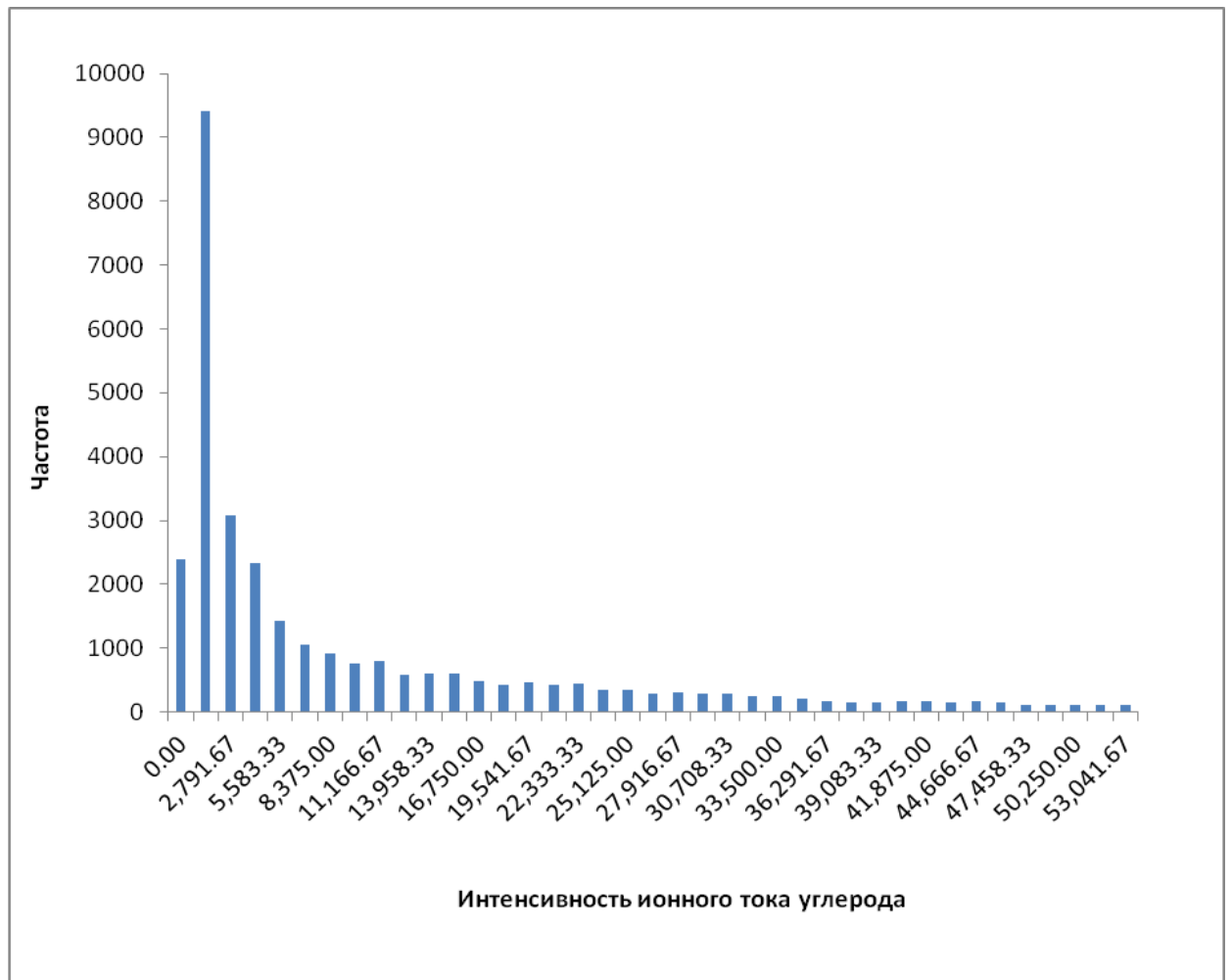


Рис. 11. Гистограмма распределения интенсивностей вторичного ионного тока углерода по всему объему анализируемой области $250 \times 250 \times 65$ мкм³, полученных методом МСВИ в ходе анализа образца метеорита Челябинск.

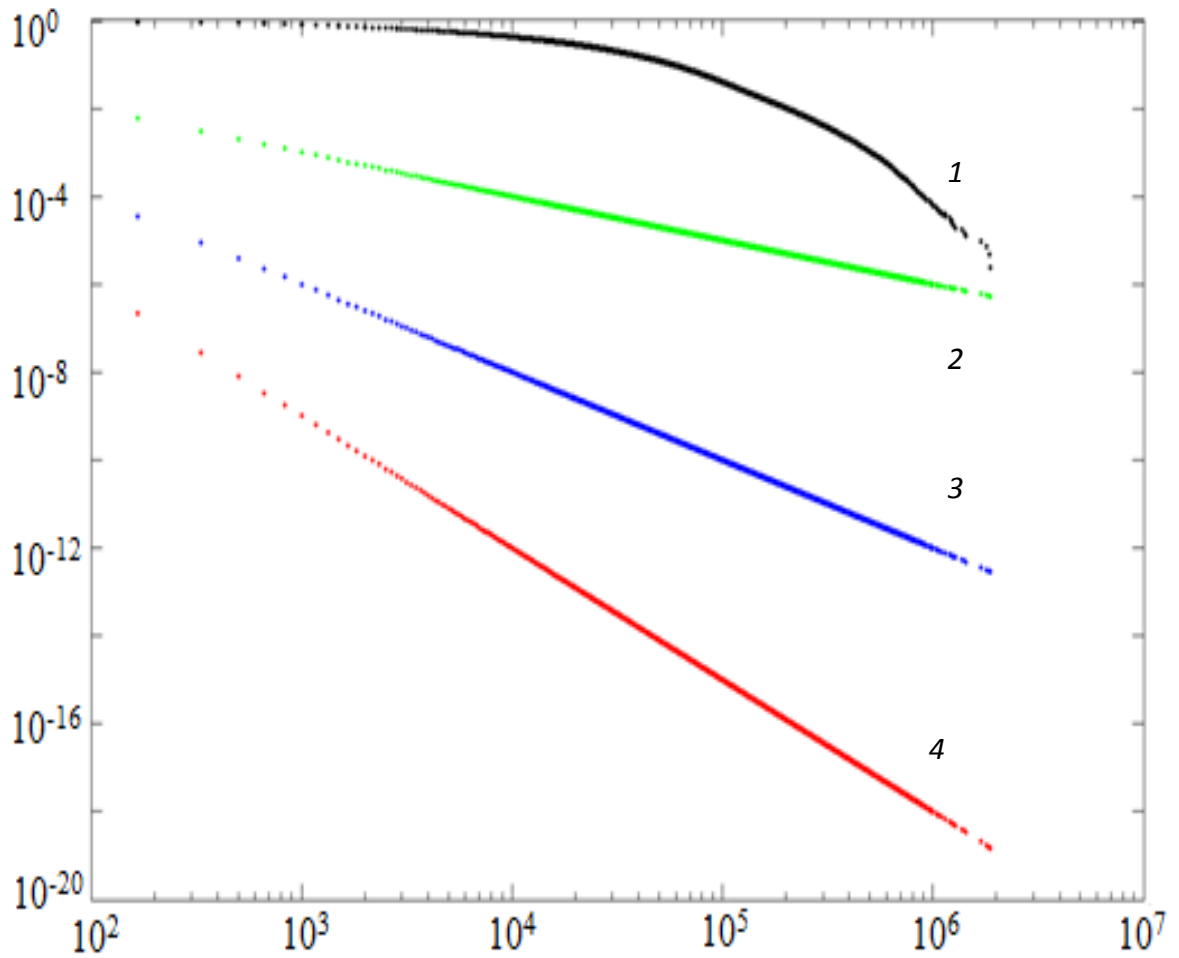


Рис. 12. Функция распределения $F(X)$ (1), где X – упорядоченный по возрастанию массив интенсивностей вторичных ионных токов углерода, полученных методом МСВИ в ходе анализа образца метеорита Челябинск для анализируемой области $250 \times 250 \times 65$ мкм³. Для сравнения представлены функции убывания данных $G(X) = 1/X$ (2), $K(X) = 1/X^2$ (3), $M(X) = 1/X^3$ (4).

рометров.

2.2. 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, использованного 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). Ниже рассмотрены основные его преимущества. 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.

Также, 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 $n = 3$. Для того чтобы интерполировать значения функции в точке (x, y, z) необходимо знать значения f в 8 смежных точках окружающих (x, y, z) . На рис. 13 показан пример исходного и обработанного профиля распределения интенсивности сигнала по глубине в точке (x, y) с помощью разработанного программного модуля.

На основании результатов МСВИ для стекловидной прожилки метеорита Челябинск с помощью данного модуля локально изучено распределение углерода, водорода и магния. Латеральное разрешение составило порядка 1 мкм, глубина ионного профилирования - 65 мкм, разрешение по глубине - 10 нм. Построены профили распределения интенсивностей сигнала ^1H и ^{12}C по глубине образца (рис. 14 в, г). Проведена количественная оценка содержания ^{12}C (рис. 14 г, табл. 8): для этого в восстановленных профилях рассчитаны суммарное и среднее значения интенсивности вторичного ионного тока углерода по всему анализируемому объему ($I_{\text{сум}} = 9.2 \cdot 10^{18}$, $I_{\text{ср}} = 23620$; $\sigma = 2740$). Среднее значение интенсивности вторичного ионного тока углерода было сопоставлено со средним содержанием углерода 205 ppm в стекловидной прожилке метеорита Челябинск, полученного в работе [136]. Рассчитан коэффициент пересчета интенсивности вторичного ионного тока углерода в ppm равный 0.009 ± 0.002 ($205/I_{\text{ср}}$). Доверительный интервал рассчитан исходя из полученного значения дисперсии в разделе 2.1.2. Данный коэффициент позволил рассчитать диапазон определяемых концентраций примеси углерода в силикатах для предложенного в разделе 2.1 способа. А именно: для определения нижней границы диапазона - сопоставить величину вторичного ионного тока углерода равную тройному фоновому сигналу с концентрацией углерода, для определения верхней границы - сопоставить величину вторичного ионного тока углерода с концентрацией углерода в точке выхода сигнала на его максимум. Таким образом, диапазон определяемых концентраций составил 50-7800 ppm.

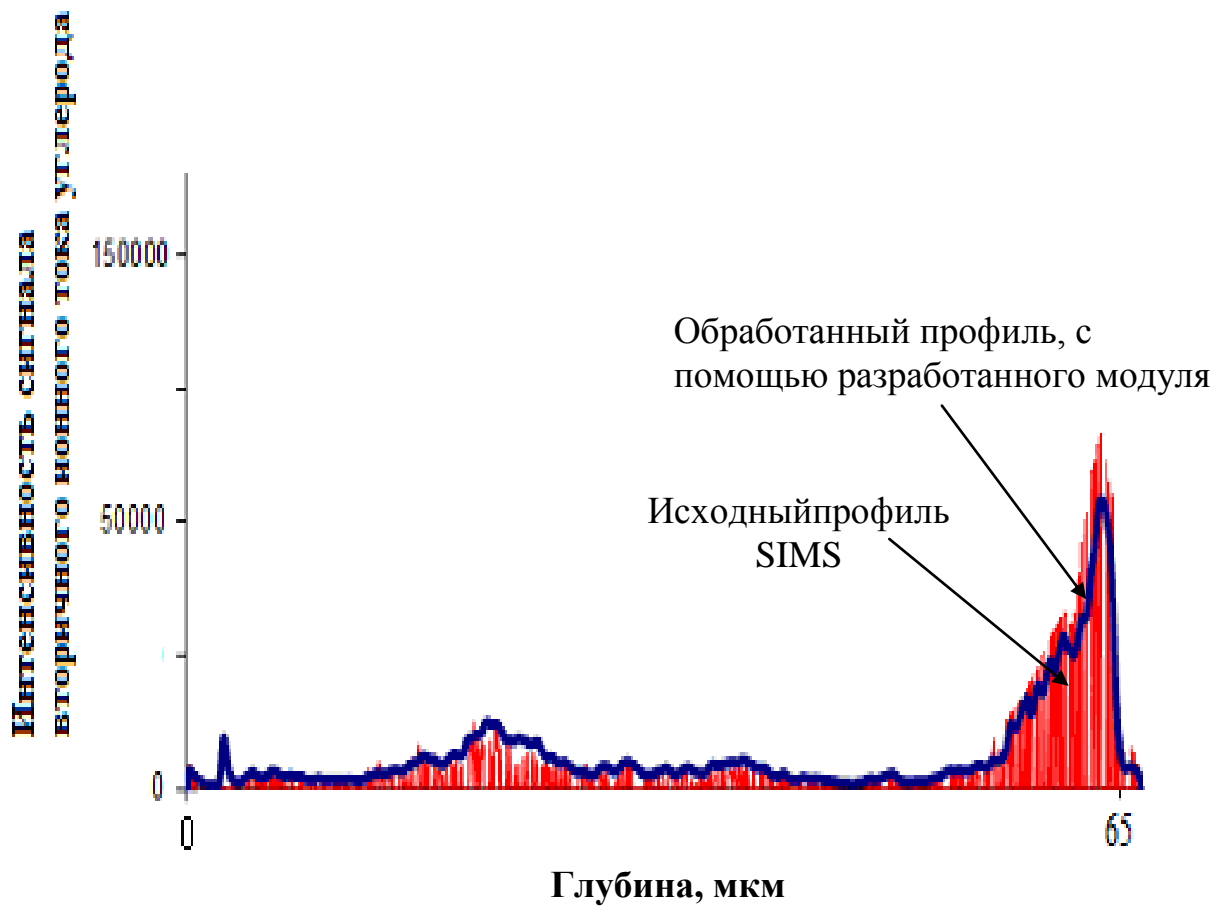
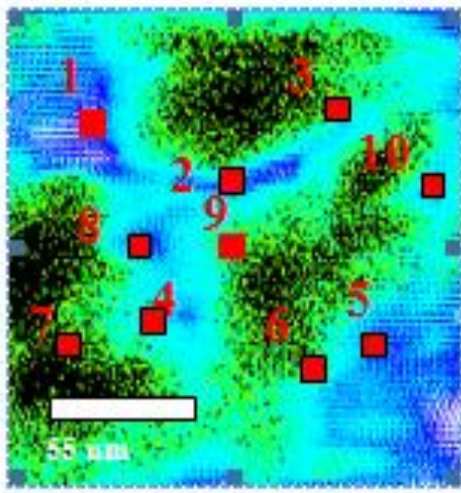
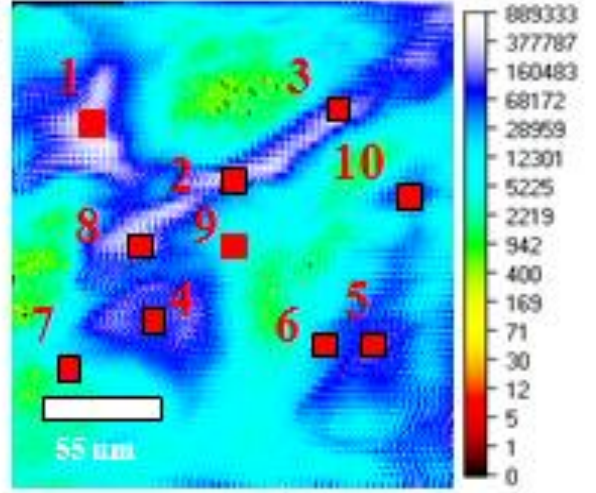


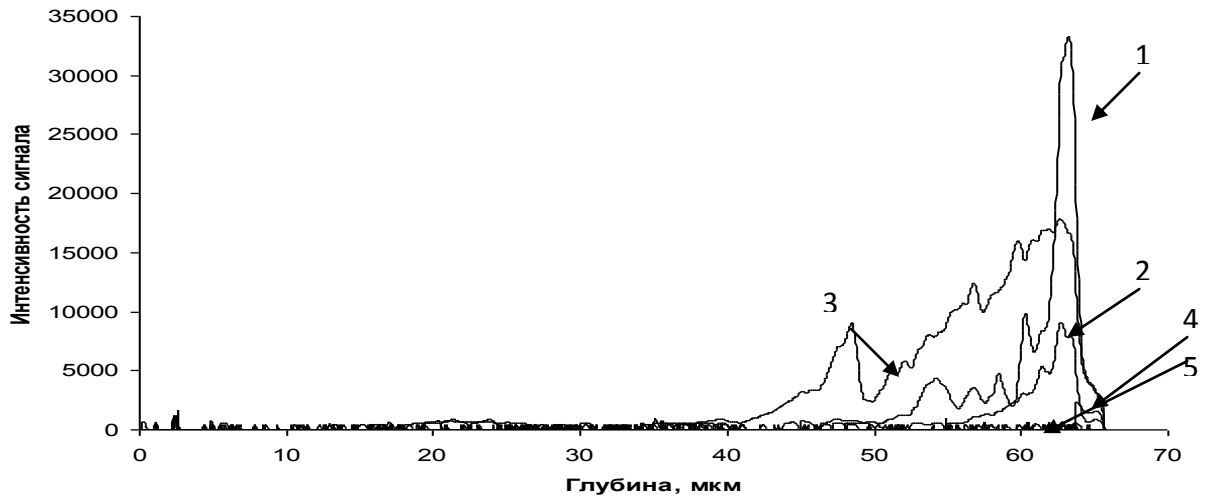
Рис. 13. Пример восстановления профиля распределения в выбранной точке на ионном изображении с координатами (26,50), полученное методом МСВИ с помощью разработанного модуля



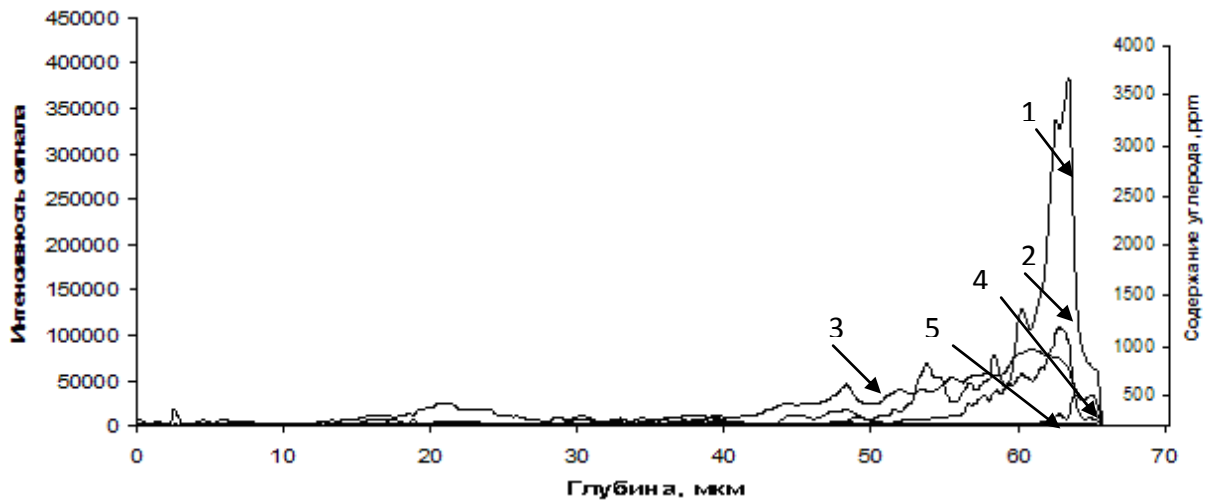
б)



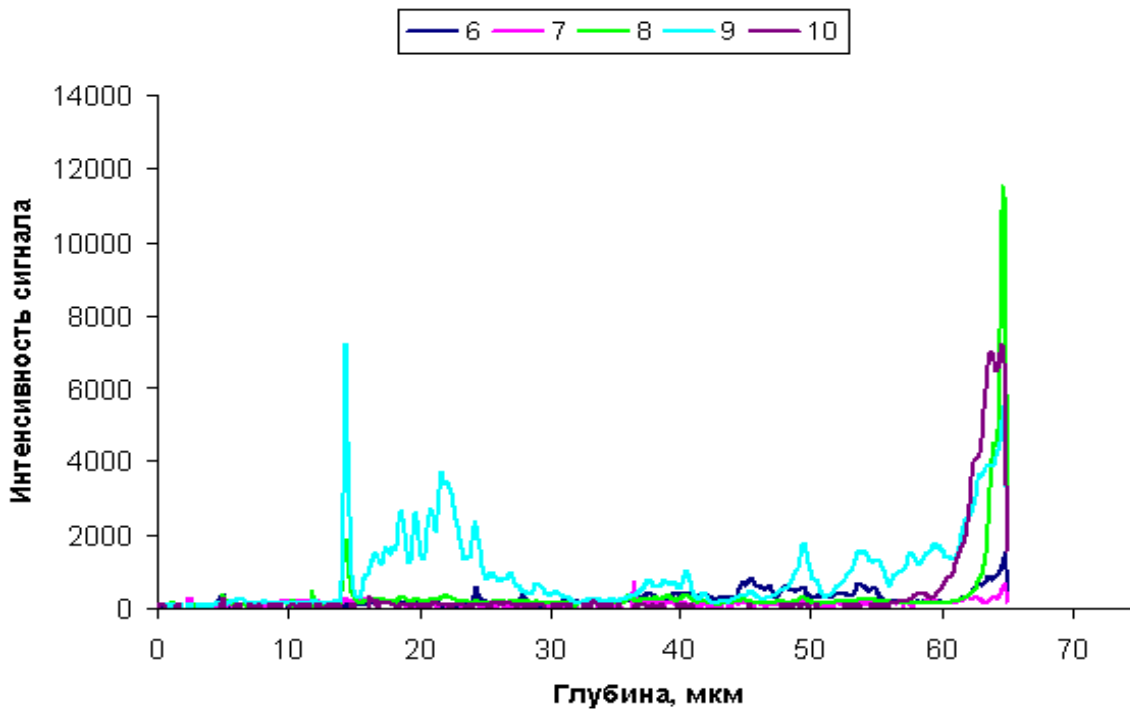
в)



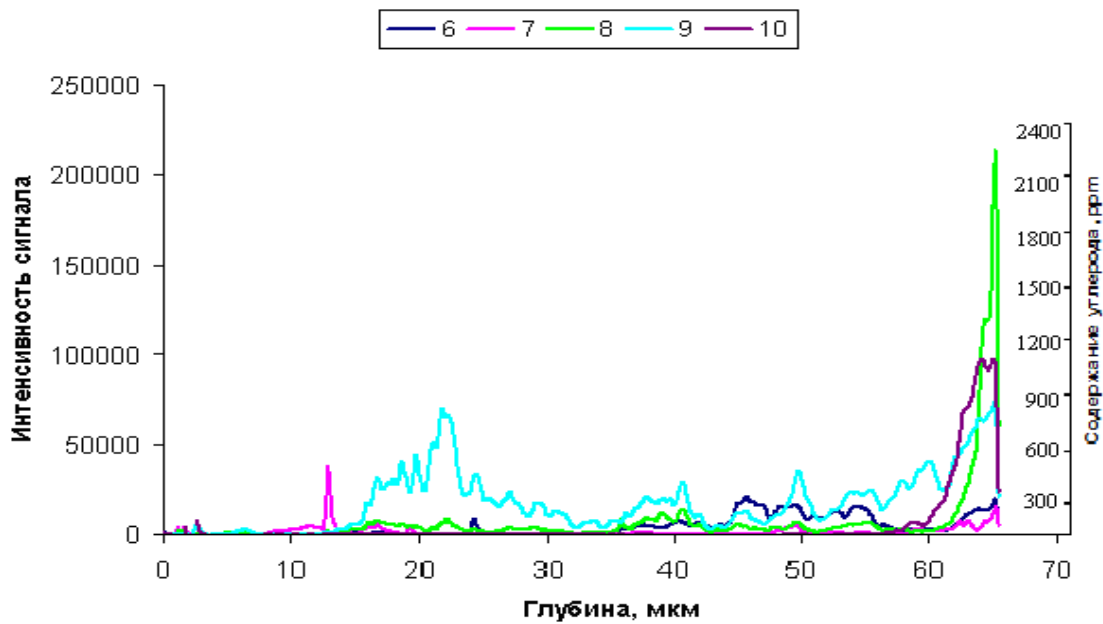
г)



д)



е)



ж)

Рис.14. Ионные изображения ^1H (б) и ^{12}C (в) (с выделенными точками анализа) в прожилке стекла, полученное методом МСВИ на глубине порядка 65 мкм (область анализа МСВИ выделена квадратом (а)), и профили распределения интенсивностей сигналов ^1H (г,е), ^{12}C (д,ж) в выбранных точках. Рассчитанное содержание углерода показано в табл. 8. и (д,ж).

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

Точки анализа, среднее значение соотношений интенсивностей сигналов	Глубина, мкм	Отношение интенсивностей сигналов $^1\text{H}/^{12}\text{C}$	Содержание ^{12}C , ppm
1 C/H =19.8 H/C=0.06	19-30	0.05 ± 0.01	14 ± 3
	36-45	0.065 ± 0.012	13 ± 3
	59-70	0.06 ± 0.01	3163 ± 500
2 C/H =7.5 H/C=0.13	19-26	0.12 ± 0.02	190 ± 50
	36-48	0.09 ± 0.02	64 ± 20
	53-70	0.2 ± 0.03	802 ± 200
3 C/H =12.7 H/C=0.08	50-70	0.07 ± 0.01	729 ± 200
4 C/H =19.1 H/C= 0.06	63-70	0.05 ± 0.01	358 ± 40
5 C/H =12.7 H/C=0.08	32-34	0.07 ± 0.01	10 ± 2
	37-46	0.065 ± 0.015	14 ± 3
	49-57	0.055 ± 0.01	21 ± 5
	62-68	0.14 ± 0.03	43 ± 8
6	10-16	0.19 ± 0.03	20 ± 5

C/H = 11.2 H/C=0.11	21-39	0.15 ± 0.03	36 ± 7
	40-70	0.07 ± 0.01	250 ± 60
7 C/H =9.3 H/C=0.11	7-14	0.08 ± 0.02	18 ± 4
	16-27	0.09 ± 0.02	53 ± 8
	42-56	0.12 ± 0.02	61 ± 9
	57-70	0.1 ± 0.02	190 ± 50
8 C/H =15.5 H/C=0.07	21-63	0.07 ± 0.01	280 ± 65
	64-70	0.07 ± 0.01	1600 ± 600
9 C/H =18.5 H/C=0.08	1-11	0.1 ± 0.02	9 ± 2
	12-30	0.13 ± 0.02	700 ± 200
	39-70	0.05 ± 0.01	700 ± 300
10 C/H =9.7 H/C=0.1	24-34	0.13 ± 0.02	12 ± 4
	55-70	0.08 ± 0.01	800 ± 300

Для определения пространственного нахождения C, H в анализируемом объекте разработана программа в среде программирования MatLab, позволяющая строить трехмерные распределения анализируемых элементов, с использованием полученных ранее массивов данных. Визуализация результатов анализа осуществляется с помощью программы GNUplot. В данной программе реализованы следующие функции:

- Создание трехмерного виртуального массива первичных данных, содержащего координаты X, Y каждой точки ионного изображения, глубину Z и соответствующее им значение интенсивности вторичного ионного тока;
- Трилинейная интерполяция по всему объему данных;

- Построение трехмерного распределения элемента, с возможностью вращения по любой из осей;
- Настройка чувствительности интенсивности сигнала вторичного ионного тока;
- Построение интересующего среза по трем заданным точкам на гранях, и интерполяция на получившуюся плоскость значений интенсивностей сигнала;
- Нахождение областей пространственного совпадения двух и более элементов;
- Расчет соотношений интенсивностей сигналов в областях корреляции элементов с возможностью визуализации получившихся значений;
- Выходными данными является как изображение, так и файл, содержащий пространственные координаты точек и соответствующие значения в них;

С помощью разработанной программы, построены трехмерные распределения ^1H , ^{12}C в проанализированной на глубину до 65 мкм области методом МСВИ (рис. 15,16). На рис. 16 видно, что соотношение интенсивностей вторичных ионных токов $^1\text{H}/^{12}\text{C}$ в 95% области совпадения распределений Н и С не превышает 0.2 и лежит в диапазоне 0.05 - 0.2. Пространственное совпадение распределений ^1H , ^{12}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 [137] методом синхронной спектрофлуориметрии.

Таким образом, с помощью метода МСВИ и разработанного комплекса программ показано пространственное распределение ^1H и ^{12}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 углеводородов в исследуемом метеорите. Однако полученные результаты требуют дальнейшего исследования с использованием спектроскопических методов.

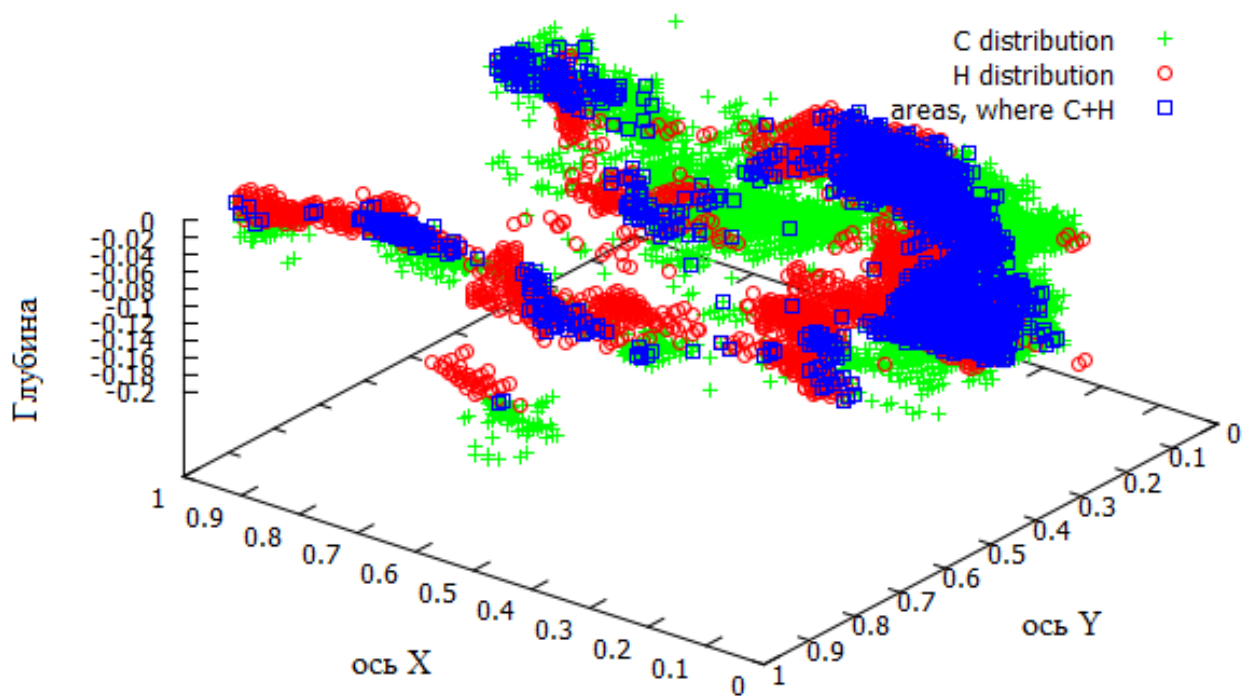


Рис. 15. Распределение углерода (+, зеленый) и водорода (o, красный) (области совпадения распределений углерода и водорода – □, синий) в образце Челябинского метеорита, полученное методом МСВИ по глубине. Оси X, Y соответствуют координатам области анализа (ионного изображения) 250x250 мкм, где 0 соответствует 0 мкм, а 1 - 250 мкм. Ось Z соответствует глубине анализа порядка 20 мкм, где -0.1 – соответствует глубине 10 мкм.

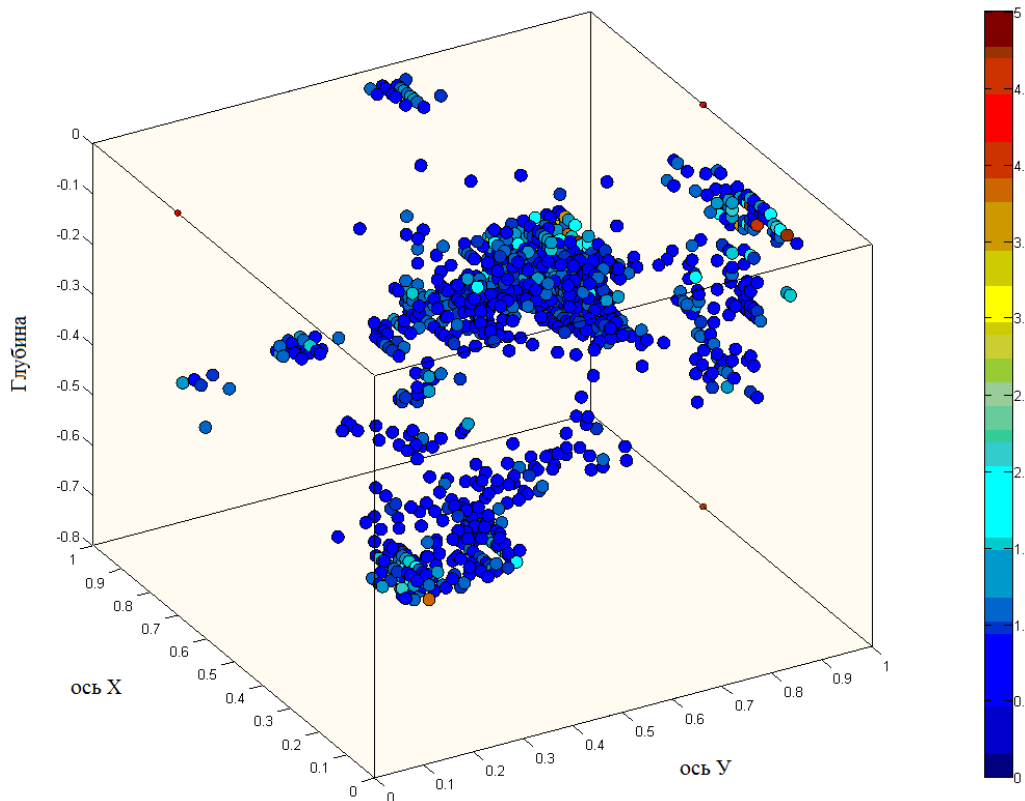


Рис.16. Области пространственной корреляции ^1H и ^{12}C в образце Челябинского метеорита и оценка концентрационного соотношения $^1\text{H}/^{12}\text{C}$. Оси X, Y соответствуют координатам области анализа (ионного изображения) 250×250 мкм, где 0 соответствует 0 мкм, а 1 - 250 мкм. Ось Z соответствует глубине анализа порядка 65 мкм, где -0.1 – соответствует глубине 10 мкм.

2.2.1. Вывод к разделу 2.2.

Разработан программный модуль для статистической обработки и построения 3D распределений углерода и водорода на примере образца метеорита Челябинск. С помощью метода МСВИ и данного модуля показано пространственное распределение ^1H и ^{12}C в анализируемом образце силикатного стекла метеорита Челябинск. Обнаружены области как их совместного нахождения так и области с присутствием/отсутствием одного из этих элементов. Совместно с авторами, использующими метод

резонансной масс-спектрометрии с Фурье преобразованием, это позволило впервые высказать предположение о присутствии соединений $[(\text{HO})_2\text{MgO}_2\text{CR}]^-$ в стекле метеорита Челябинск. Латеральное разрешение составило порядка 1 мкм, глубина ионного профилирования - 65 мкм, разрешение по глубине – 10 нм. С использованием статистического анализа проведено локальное определение содержания углерода в силикатном стекле метеорита Челябинск.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ H^+ , He^+ , O_2^+ С СИЛИКАТАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МСВИ

3.1. Эксперименты с использованием ионной имплантации, ионов водорода, гелия и МСВИ для изучения распределения элементов в силикатах (на примере железа)

Помимо изучения методом МСВИ распределения углерода и водорода в метеорите Челябинск также проводилось экспериментальное исследование перераспределения железа (^{54}Fe), предварительно имплантированного в аморфный SiO_2 и кристаллический кремний после их облучения ускоренными протонами и ионами гелия и после термического отжига.

Одной из актуальных проблем в данном направлении является образование частиц металлического железа в оливинах лунного реголита, которое может происходить под воздействием ионизирующего излучения.

Ниже описана методика проведения экспериментального исследования. В качестве модельных образцов использовались полупроводниковые монокристаллические подложки кремния (Si) марки КЭФ-4,5 с ориентацией (100) и термически выращенные на кремниевой подложке аморфные пленки диоксида кремния (SiO_2) с толщиной 0,21 мкм. Для введения в образцы примеси железа использовался метод ионной имплантации. Ионы железа (изотоп ^{54}Fe) имплантировались в образцы с энергией 85 кэВ и дозой $5,5 \cdot 10^{13}$ ион/см² на ускорителе Extrion / Varian при комнатной температуре. Плотность тока ионного пучка составляла 0,5 мкА/см². После введения примеси железа образцы дополнительно имплантировались протонами ($E = 20$ кэВ и дозой $5,0 \cdot 10^{16}$ H^+ /см²) или ионами гелия ($E = 40$ кэВ и дозой $1,0 \cdot 10^{16}$ He^+ /см²) для создания радиационных дефектов. Облученные образцы отжигались на воздухе при температуре 900 °С в течение 7 часов. Профили распределения железа как в исходно имплантированных, так и в отожженных образцах измерялись

методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) на приборе Cameca IMS 4f. В качестве первичного пучка для анализа использовались ионы O_2^+ с энергией 8 кэВ. Компенсация заряда в пленках SiO_2 производилась электронной пушкой при нормальном падении электронного пучка.

3.1.1. Результаты эксперимента по распределению железа в силикатах под воздействием ионов гелия и протонов

Монокристаллический кремний. На рис. 7а, 8 представлены результаты исследований для монокристаллического кремния. Сплошная кривая относится к МСВИ распределению концентрации атомов железа по глубине после имплантации. Максимум концентрации атомов железа ($\sim 4,7 \cdot 10^{18}$ ат/см³) достигается на глубине, соответствующей среднему проективному пробегу ионов $R_p \sim 80$ нм. МСВИ профили атомов железа из образцов кремния, облученных ионами H^+ и He^+ показывают незначительный сдвиг (несколько нм) распределений атомов железа вглубь образца, что можно объяснить динамическим отжигом во время имплантации ионов H^+ и He^+ (рис. 17). Профили распределения концентрации атомов железа после отжига приведены на рис. 18 (а) (облучение протонами) и рис. 18 (б) (облучение ионами гелия). Обычный термический отжиг материала с имплантационным профилем введенной примеси приводит к плавному размытию исходного профиля. Максимум распределения понижается, но остается на той же глубине R_p , а страглинг (разброс пробегов для частиц с одинаковой энергией) конечного распределения определяется выражением $\sigma = [(\Delta R_p)^2 + 2dt]^{1/2}$, где ΔR_p – страглинг исходного имплантационного профиля распределения, t – время отжига, d - коэффициент диффузии примеси при температуре отжига.

Совершенно иная картина наблюдается в нашем случае при облучении образцов протонами и ионами гелия и последующем отжиге при 900^oС. Исходный профиль распределения атомов железа разделяется на два пика:

первый пик практически совпадает с максимумом исходного распределения (~ 80 нм), а второй на глубине ~ 250 нм (для H^+) и ~ 400 нм (для He^+).

Основными радиационными дефектами, создаваемыми в кремнии при облучении легкими ионами, являются междоузельные атомы и вакансии. На рис. 2 пунктирной кривой приведено распределение вакансий по глубине, создаваемых в кремнии при облучении протонами и ионами гелия (расчет проведен по программе SRIM). Как видно из рис. 18 (а), положение второго пика атомов железа после облучения гелием хорошо коррелирует с рассчитанным максимумом распределения радиационных дефектов. Т.е. максимум концентрации радиационных дефектов является мощным стоком для диффундирующих атомов железа. Характерно, что атомы железа, захваченные на стоках, могут выбывать из дальнейшего диффузионного процесса. По-видимому, это связано с образованием силицидов

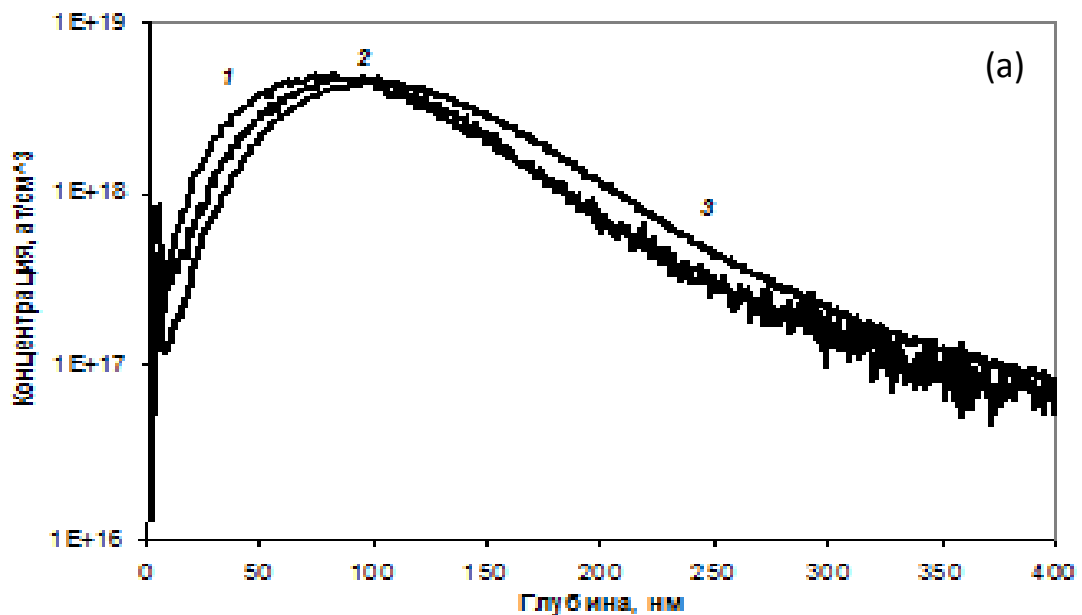


Рис. 17а. Профили распределения концентрации атомов железа по глубине в Si: 1 - исходный профиль после имплантации Fe^+ , 2 - после облучения протонами, 3 - после облучения ионами гелия.

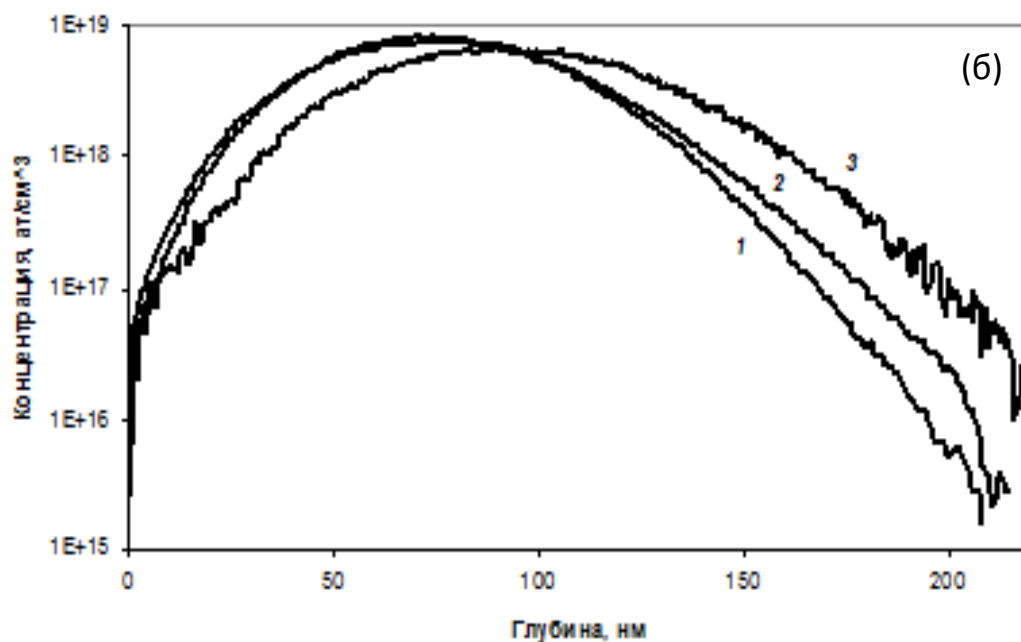


Рис. 176. Профили распределения концентрации атомов железа по глубине в SiO_2 : 1 - исходный профиль после имплантации Fe^+ , 2 - после облучения протонами, 3 - после облучения ионами гелия.

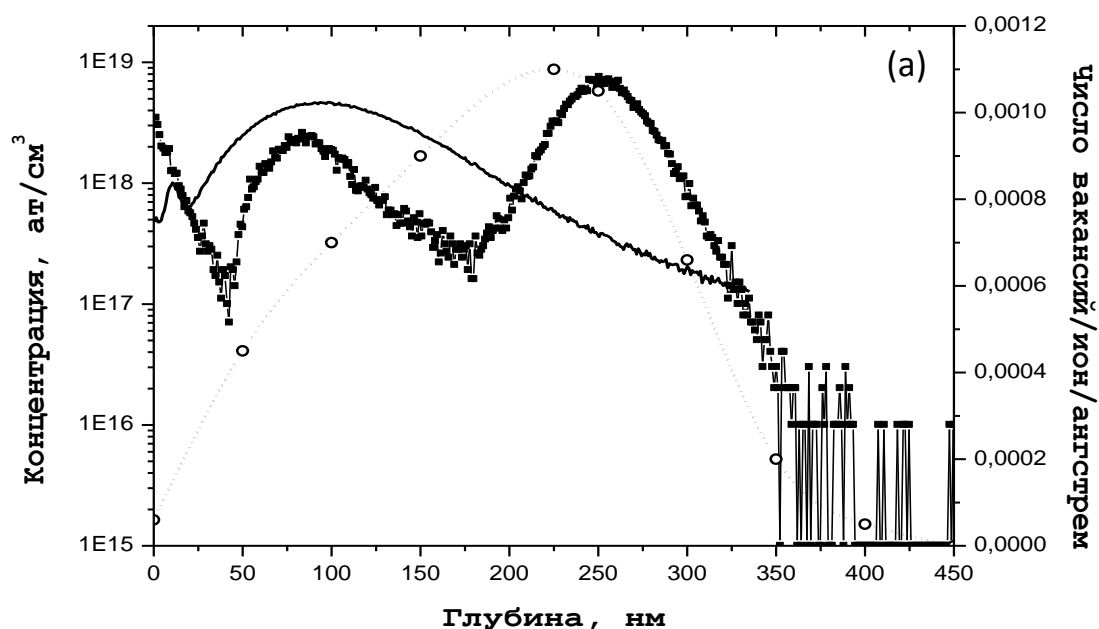


Рис. 18а. Профили распределения концентрации атомов железа по глубине в Si:
 — - исходный профиль после имплантации Fe^+ , —■— - после облучения протонами и отжига, --o-- - распределение вакансий после облучения протонами.

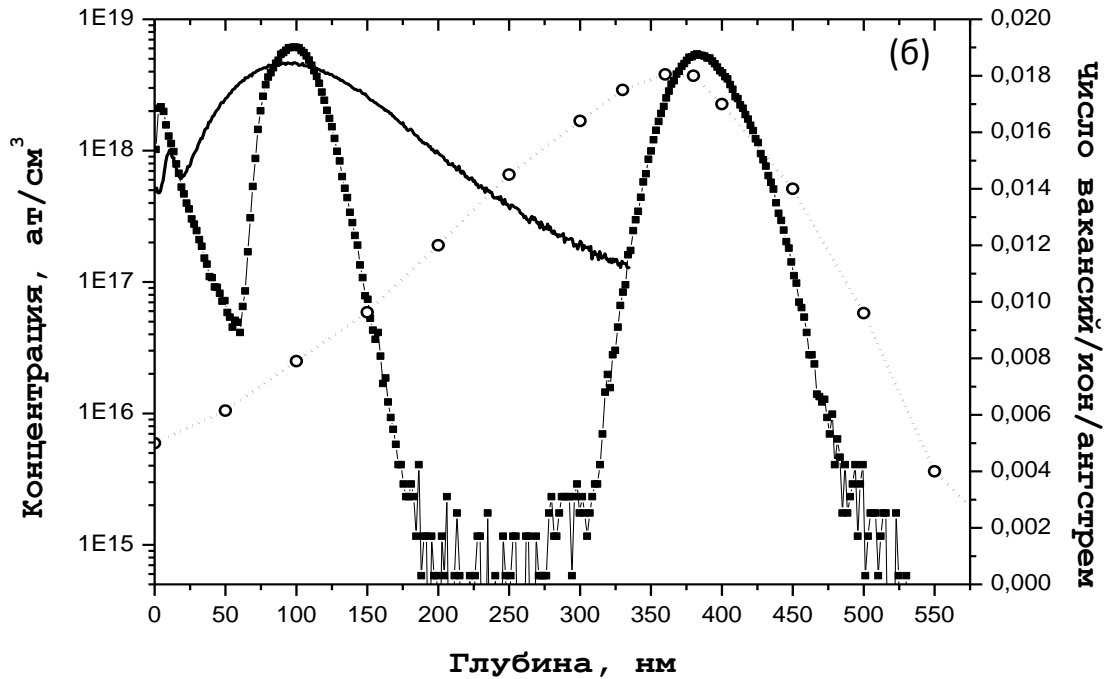


Рис. 18б. Профили распределения концентрации атомов железа по глубине в Si:

— - исходный профиль после имплантации Fe^+ , —■— - после облучения ионами гелия и отжига, --o-- - распределение вакансий после облучения ионами гелия.

железа (FeSi_2 , Fe_2Si , FeSi) Как показано в работе [138] образование дисицида железа FeSi_2 начинается уже при температурах $\sim 350^\circ\text{C}$, что приводит к связыванию атомов железа в кристаллической решетке кремния.

В случае облучения ионами гелия происходит полное разделение первого и второго пиков - на глубинах от 200 до 300 нм. Концентрация железа между пиками спадает до фонового значения $\sim 10^{15}$ ат/см³. При этом во второй пик перекачивается около 50% атомов железа из исходного распределения. При облучении протонами не происходит полного пространственного разделения первого и второго пиков, что так же подтверждает радиационно стимулированную природу диффузии атомов железа (количество вакансий, создаваемых 40 кэВ-ными ионами гелия в 14

раз больше, чем для 20 кэВ-ных протонов, согласно расчету с помощью программ SRIM и SUSPRE).

Аморфный диоксид кремния. Особенностью аморфных материалов является отсутствие таких дефектов, как дислокации и границы зерен, даже вакансии имеют другую форму и размеры, сильно затрудняющие диффузию. Поэтому диффузия через аморфные слои сильно затруднена из-за нерегулярности аморфной структуры. В работе [139] было показано, что аморфные материалы обладают наилучшими барьерными свойствами с точки зрения замедления диффузии. Полученные нами данные по исследованию диффузии атомов железа в диоксиде кремния подтверждают выше сказанное. На рис. 19 приведены профили распределения атомов железа по глубине для исходного имплантационного профиля железа и после облучения протонами и ионами гелия с последующим отжигом при 900°C. Как видим, радиационное и термическое воздействие практически не изменяют исходный профиль распределения атомов железа, за исключением незначительного размывтия профиля в хвостах распределений.

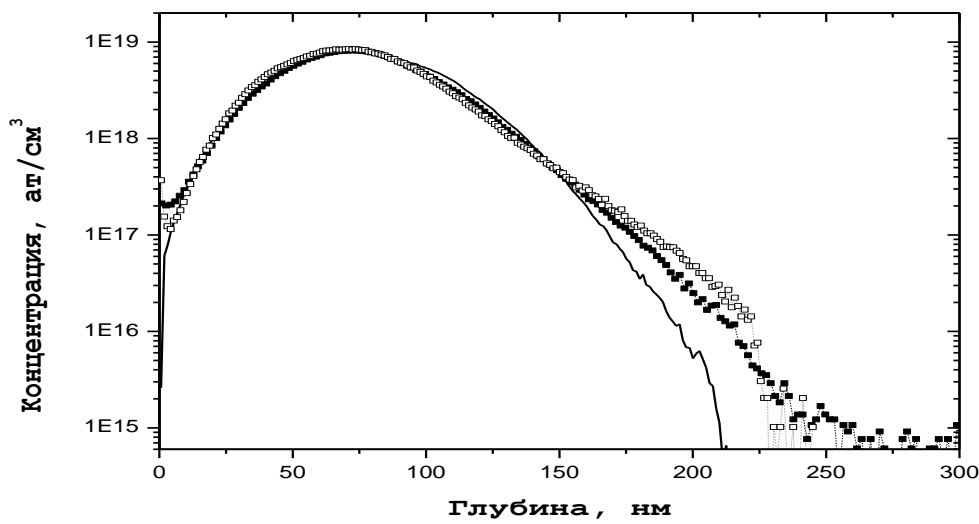


Рис. 19. Профили распределения концентрации атомов железа по глубине в SiO_2 : — - исходный профиль после имплантации Fe^+ , —□— - после облучения протонами и отжига, —■— - после облучения ионами гелия и отжига

3.2. Выводы к главе III.

Метод МСВИ позволил провести измерение профилей распределения железа в силикатах, полученных в результате имплантации, воздействия ионизирующего излучения (H^+ , He^+) и термического отжига ($900\text{ }^\circ\text{C}$). 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/см²) расположен на глубине порядка 80 нм, в то время как максимальное содержание железа после воздействия протонов ($E = 20$ кэВ и дозой $5,0 \cdot 10^{16}$ H^+ /см²) и ионов гелия ($E = 40$ кэВ и дозой $1,0 \cdot 10^{16}$ He^+ /см²) и последующего термического отжига сдвигается на глубину до 250 нм (для H^+) и 400 нм (для 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.

Проведенный эксперимент показал возможность образования силицидов железа в кристаллическом кремнии под воздействием радиационных и термических процессов. Подобный механизм возможен на поверхности Луны при космическом выветривании. В лунном веществе силициды железа были обнаружены в лунном метеорите Dhofar 280 и небольших частицах из образца лунного реголита 61501,22 «Аполлона 16». Их образование объяснялось ударной переработкой лунных пород под воздействием метеоритной бомбардировки. Таким образом, сделан вывод, что космические лучи и солнечный ветер могут существенно влиять на модификацию минеральных фаз на поверхности безатмосферных космических тел.

ГЛАВА IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ 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.

4.1. Верификация расчетных (программы SRIM, SUSPRE) и экспериментальных данных МСВИ (на примере железа)

С помощью рассмотренных в разделе 1.2 программ SRIM и SUSPRE проведено численное моделирование имплантации железа в кварц и кремний в соответствии с условиями эксперимента, описанного в главе 3. Полученные профили распределения железа представлены на рис. 20,21.

Верификация расчетных и экспериментальных данных показала, 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. В то время как 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. Статистический анализ и статистических тесты, реализованные на MATLAB, позволили оценить различия между экспериментальными распределениями и полученными при моделировании с помощью программ SRIM и SUSPRE. Результаты статистического моделирования представлены в таблицах 9,10 и на рис. 20, 21.

Таблица 9.

Сравнение параметров, описывающих распределение изотопа ^{54}Fe в кремнии.

	SUSPRE	SRIM	Эксперимент	SRIM + SUSPRE
R_p , нм	70.7 ± 3.5	74.9 ± 0.8	77 ± 8	79 ± 6
$\rho_{\text{max}} \times 10^{18}$, ион/см ³	9.4 ± 0.9	7.7 ± 0.3	4.9 ± 0.5	5.7 ± 0.7
$\Phi \times 10^{13}$, ион/см ²	5.5	5.5	5.5 ± 0.5	5.5
$S \times 10^{13}$, см ²	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 10.

Сравнение параметров, описывающих распределение изотопа ^{54}Fe в SiO_2 .

	SUSPRE	SRIM	Эксперимент
R_p , нм	$71,2 \pm 3,6$	$71,4 \pm 0,7$	$74,2 \pm 7,4$
$\rho_{\text{max}} \times 10^{18}$, ион/см ³	$11,97 \pm 2$	$8,6 \pm 0,4$	$8,1 \pm 0,8$
$\Phi \times 10^{13}$, ион/см ²	5,5	5,5	$5,5 \pm 0,5$
$S \times 10^{13}$, см ²	5.5	$5.74 \pm 0,3$	$5.68 \pm 0,6$
Median, нм	$71,2 \pm 3,6$	$71,9 \pm 0,7$	$75,1 \pm 7,5$
Depth, нм	$133,4 \pm 7,6$	$151,4 \pm 4$	$166,8 \pm 16$

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. А именно расчет распределения элемента по программе SRIM с учетом изменения плотности мишени в процессе имплантации (аморфизации), рассчитанного по программе SUSPRE.

Установлено (табл. 9, SRIM + SUSPRE, рис. 22), что предложенный подход к совместному использованию программ SRIM и SUSPRE дает более точный результат моделирования распределения элементов в кристаллических структурах под воздействия потока ионов, чем их отдельное использование. Рассчитанные экспериментальное и критическое значения F по критерию Фишера составили 1.3 и 2.1 соответственно ($F_{\text{эксп}} < F_{\text{крит}}$).

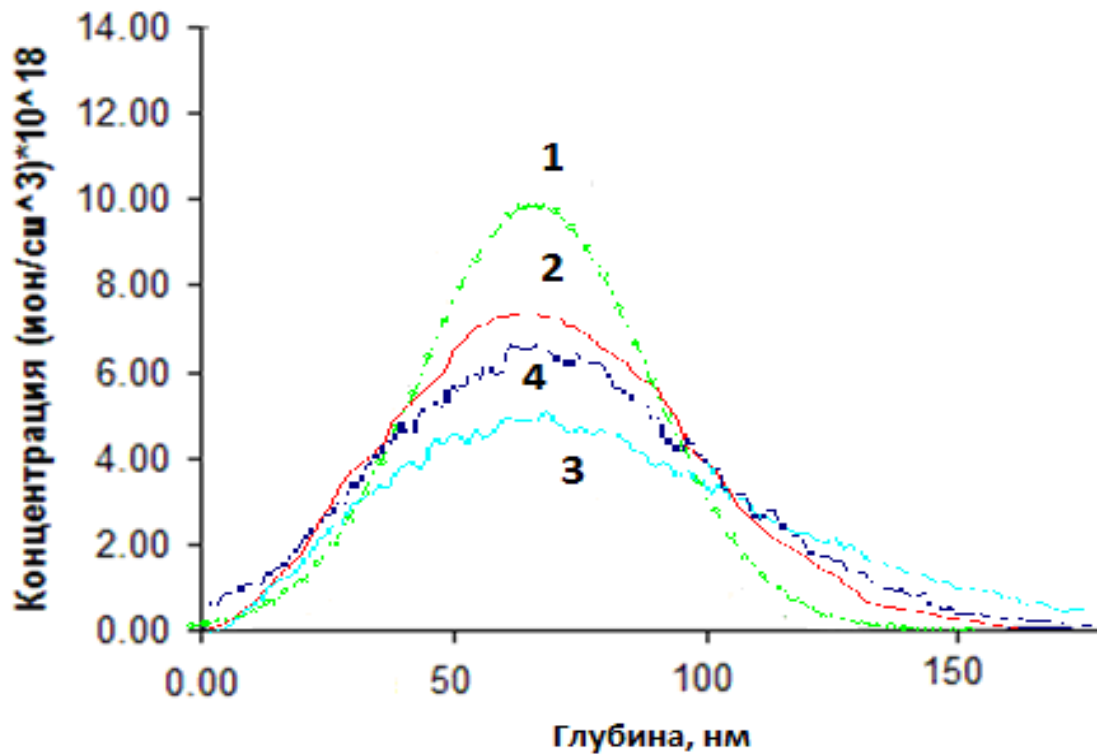


Рис 20. Профили распределения изотопа железа ^{54}Fe , внедренного в кремний, полученные по программам SUSPRE (кривая 1) и SRIM (кривая 2) на основе эксперимента по имплантации ^{54}Fe (кривая 3), который внедрялся первым и ^{56}Fe (кривая 4), который внедрялся вторым, в кристаллический кремний.

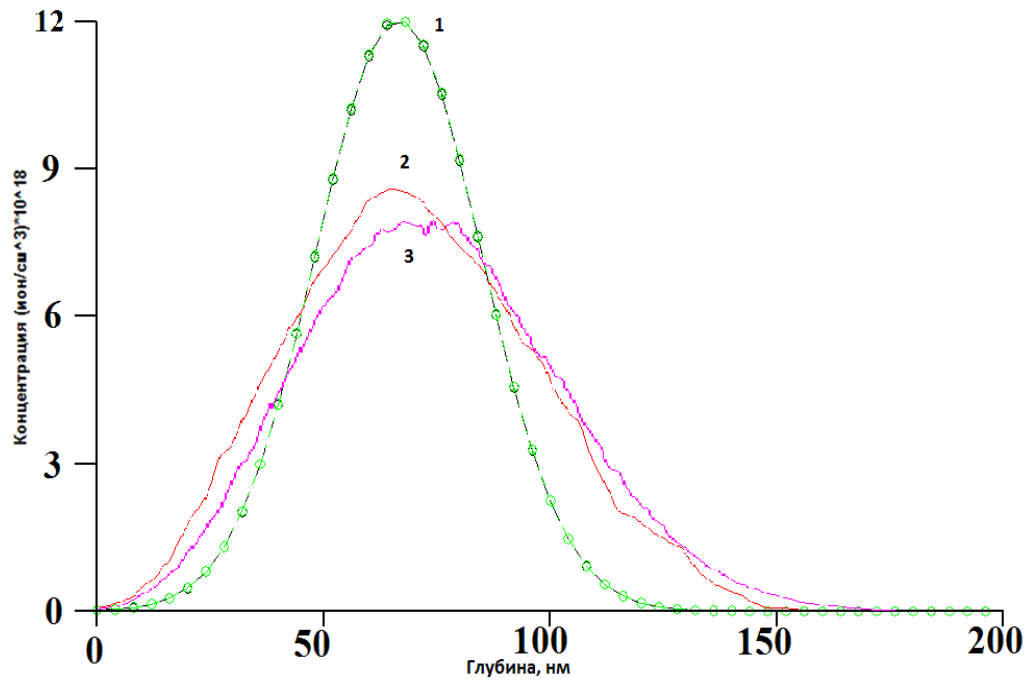


Рис. 21. Профили распределения изотопа железа ^{54}Fe , внедренного в кварц, полученные с помощью программ SUSPRE (кривая 1) и SRIM (кривая 2) на основе эксперимента по имплантации ^{54}Fe в SiO_2 (кривая 3)

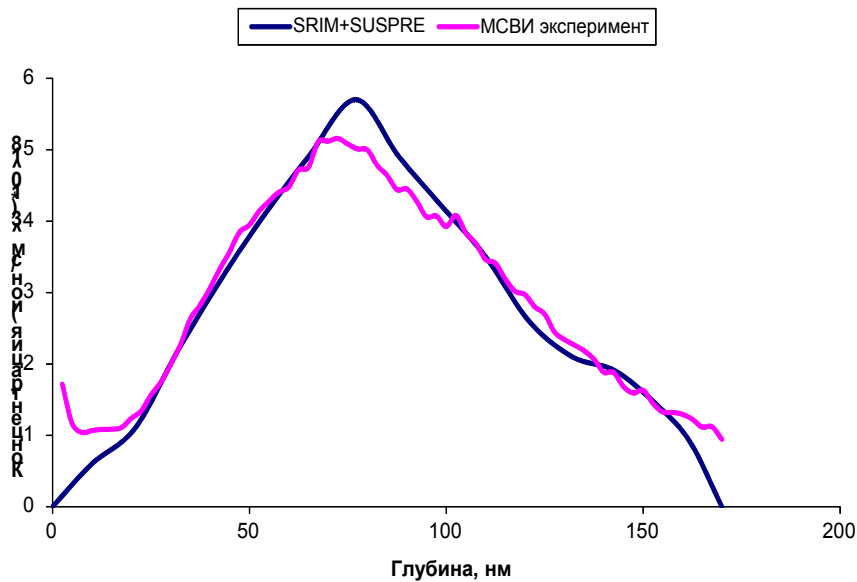


Рис. 22. Сравнение теоретического моделирования распределения изотопа железа ^{54}Fe , внедренного в кристаллический кремний по программам SRIM+SUSPRE и данных МСВИ эксперимента по имплантации ^{54}Fe

4.2. Численное моделирование аморфизации силикатов под воздействием протонов (H^+)

Проведенное в разделе 4.1 исследование распределение изотопов железа ^{54}Fe и ^{56}Fe в кристаллических и аморфных структурах показало необходимость дальнейшего изучения процессов аморфизации кристаллических структур под воздействием потока ионов.

Поэтому, в данной работе проведено численное моделирование процесса аморфизации силикатов в зависимости от энергии облучающих протонов, времени облучения и состава силикатов. Предложена модель аморфизации кристаллических силикатов под воздействием протонов в зависимости от энергии и времени облучения:

$$\begin{aligned} R_{amorph}(E, t) &= R_p(E, \rho, t)dt \\ \rho(E, t) &= \rho(t) \times (1 - S_{amorph}(E, t))dt \end{aligned} \quad (23)$$

,где R_p – проективный пробег ионов в силикате, R_{amorph} – проективный пробег ионов в силикате после аморфизации, S_{amorph} – аморфизация, %, ρ – плотность силиката, г/см³.

Изменение плотности потока протонов в зависимости от энергии солнечных космических лучей рассчитывалось согласно данным, приведенным в работе Мирошниченко Л.И. [140]. Для теоретического моделирования процессов, происходящих при облучении образцов, использовались программы SUSPRE и SRIM.

На рис. 23 и рис. 24 показаны глубина проникновения протонов в силикаты и степень аморфизации, рассчитанные по предложенной нами модели, в зависимости от энергии и времени облучения, а также пример изменения толщины образовавшейся аморфной пленки в этих силикатах.

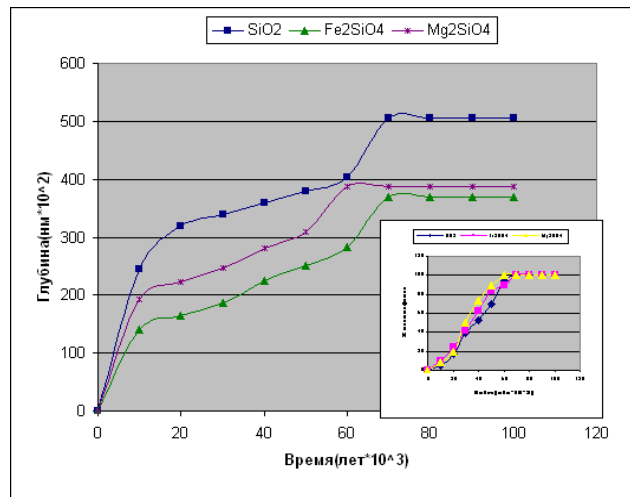
Проведенные расчеты показали, что в зависимости от времени облучения, с увеличением энергии протонов от 2 до 20 МэВ, увеличивается глубина проникновения протонов в кварце от 5×10^4 нм до 15×10^5 нм, в

форстерите от 4×10^4 нм до 12×10^5 нм, в фаялите от 4×10^4 нм до 11×10^5 нм (рис. 22).

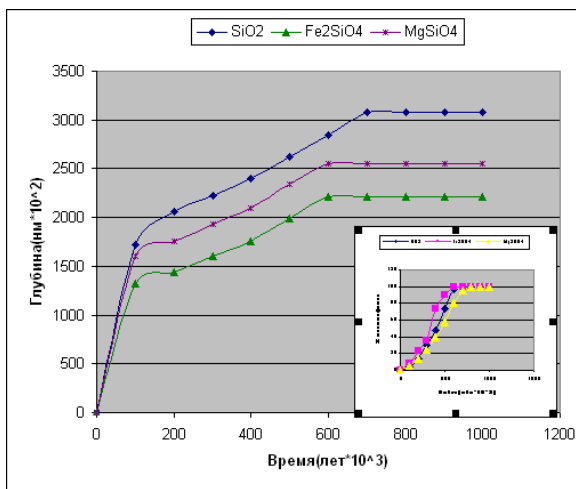
Показано, что толщина образующихся аморфных пленок в кварце (15×10^5 нм) достигается за 800 тысяч лет, в форстерите (12×10^5 нм) за 600 тысяч лет, в фаялите (11×10^5 нм) за 700 тысяч лет при энергии протонов 20 МэВ (рис. 23).

Проведенное численное моделирование процесса аморфизации силикатов (кремний, кварц, фаялит, форстерит) при облучении ионами железа показало, что концентрация, распределения по глубине и степень аморфизации для изотопов ^{54}Fe и ^{56}Fe одинаковы при равенстве энергии (85 кэВ) и потока ионов (5.5×10^{13} Fe/см²).

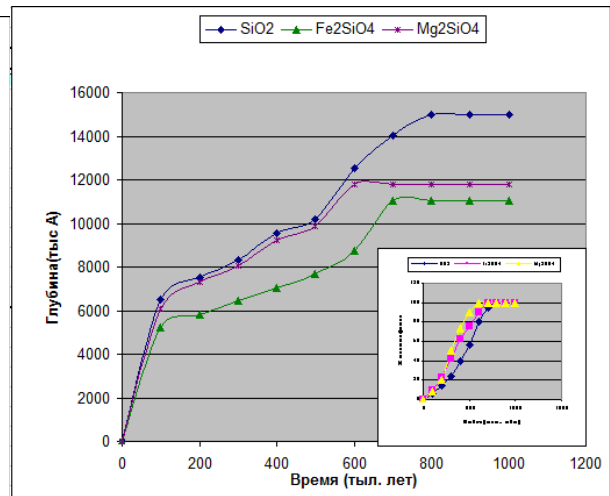
Аморфизация при облучением ионами Fe для исследуемых облучаемых образцов максимальна на глубине до 300 А от поверхности и составляет 28% для кварца (рис. 22), 30% для кремния, 51% для форстерита и 58% для фаялита. Проведенные расчеты также показали, что для исследуемых силикатов глубина проникновения ионов железа зависит от плотности силикатов и от энергии облучения (рис. 24).



а)



б)



в)

Рис.22. Глубина проникновения протонов в кварце, фаялите и форстерите и степень аморфизации в зависимости от энергии и времени облучения.

а) $E = 2$ МэВ; б) $E = 8$ МэВ; в) $E = 20$ МэВ.

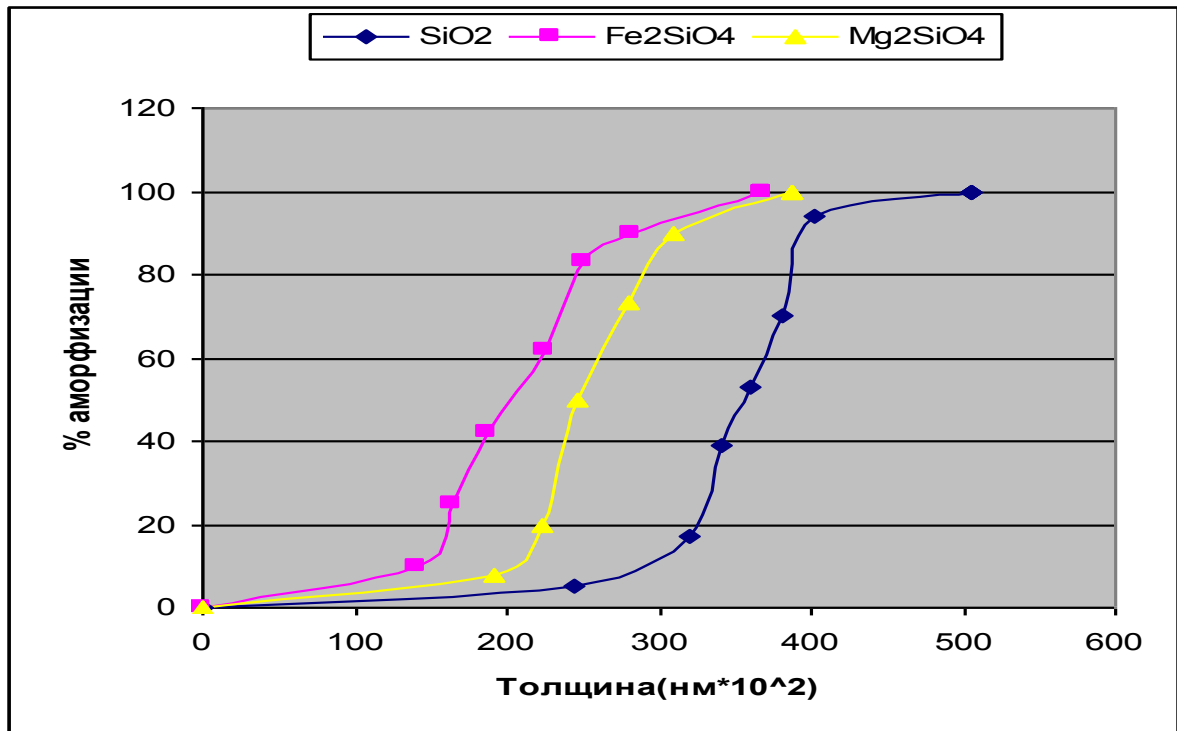
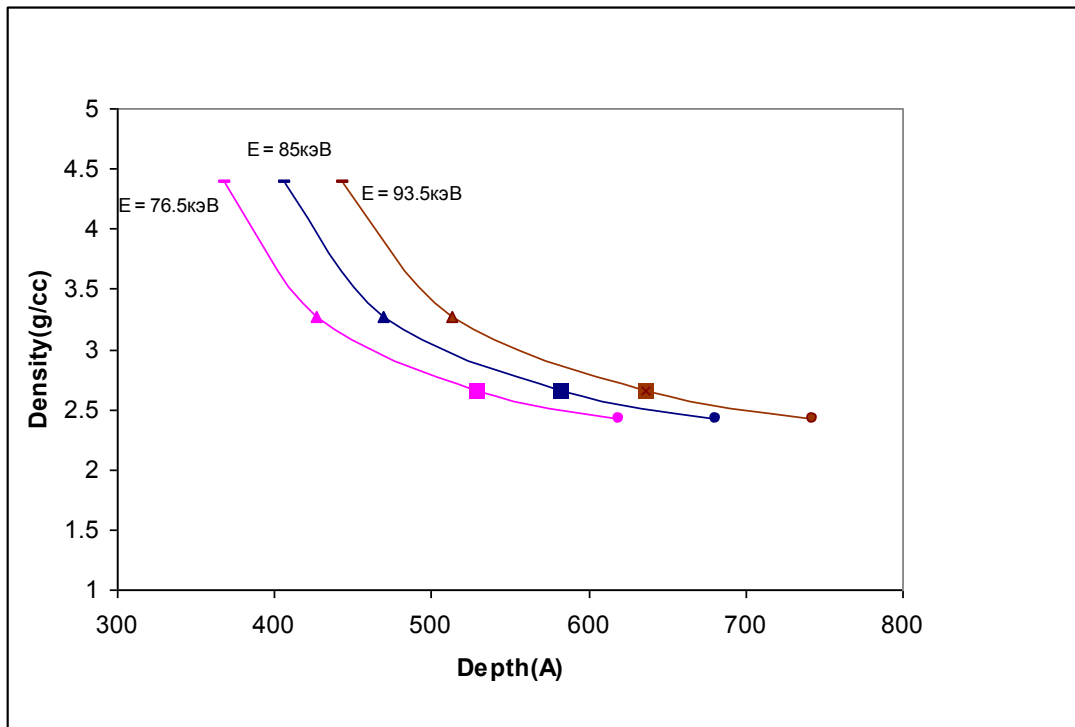
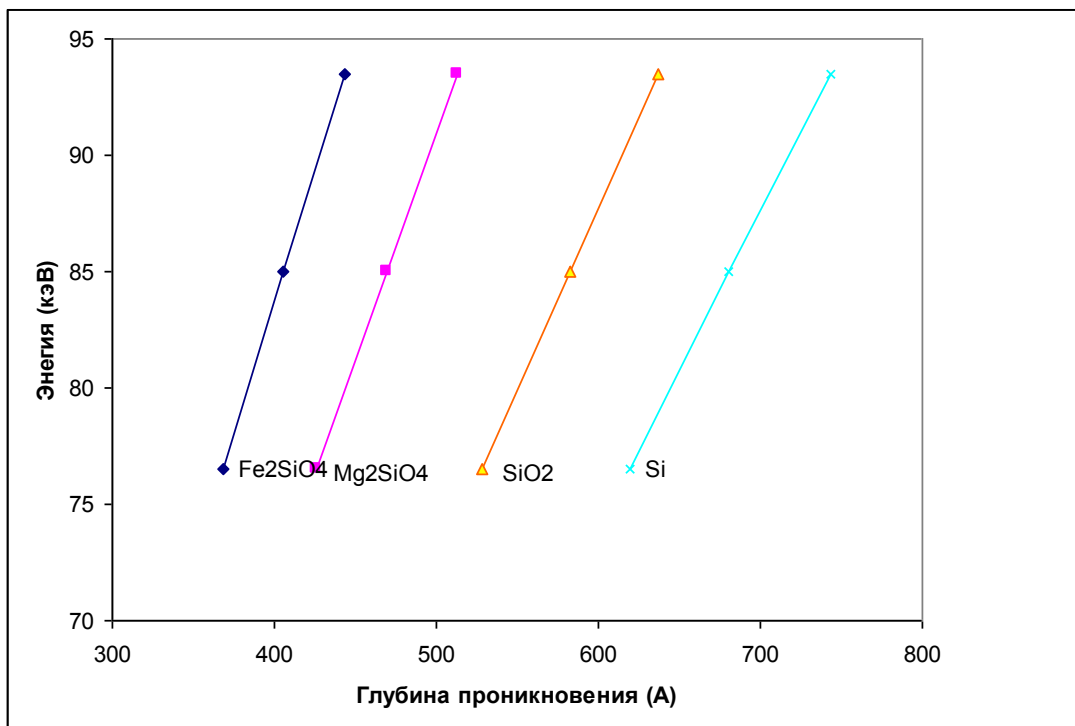


Рис. 23. Изменение толщины образовавшейся аморфной пленки в кварце, фаялите и форстерите в течение 70 тыс. лет при энергии облучения 2 МэВ.



а)



б)

Рис. 24. Глубина проникновения ионов железа в исследуемые образцы в зависимости от состава образцов, их плотности (а) и при различных энергиях облучения (б). (-) – фаялит, (Δ) – форстерит, (\square) – кварц, (o) – кремний.

4.3. Моделирование процесса пространственного фракционирования изотопов ряда элементов при имплантации в силикаты

Метод МСВИ позволяет проводить определение и изучать распределение не только самого элемента, но также и его изотопов. Для такого анализа также необходимы эталонные образцы, которые изготавливаются с помощью ионной имплантации в образец известного количества примеси определяемого элемента. Поэтому моделирование изотопного фракционирования элементов непосредственно при имплантации является актуальной проблемой в данной области. Еще одной актуальной фундаментальной проблемой в данном направлении является исследование процессов выветривания реголита на поверхности Луны, Фобоса и других без атмосферных тел Солнечной системы под воздействием космического излучения и солнечного ветра, а также процессов формирования околозвёздной и межпланетной пыли, ее последующей эволюции.

В связи с этим в данной работе было проведено моделирование процесса пространственного фракционирования изотопов ряда элементов, с а.е.м. от 1 до 195, таких как H, He, Ca, Mg, Ar, S, Ti, Fe, Nb, Pt в диапазоне энергий от нескольких кэВ до 400 кэВ, при ионной имплантации в различные силикаты (Si , SiO_2 , Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4). Моделирование проводилось с помощью программы SRIM.

Выявлено (рис. 25, 26) несколько групп изотопов в зависимости от их массы, отличающихся эффектами фракционирования. Первая группа включает в себя элементы, а.е.м. которых <40 . Для данной группы наблюдается довольно сильный эффект фракционирования. Установлено уменьшение величины отношения энергий легкого изотопа к тяжелому, с ростом энергии легкого изотопа. Соответственно, для получения идентичных проективных пробегов ионов (R_p) необходимо уменьшить энергию имплантации для более тяжелого изотопа. Вторая группа включает в себя элементы, а.е.м. которых лежит в диапазоне 40-60. Для этих элементов

пространственного фракционирования в диапазоне энергий 1-400 кэВ фактически не наблюдается и отношение энергий легкого изотопа к тяжелому равно 1, так же как и соотношение R_p . В третью группу попадают элементы, а.е.м. которых >60 . Для этих элементов также наблюдается эффект фракционирования. Установлено увеличение величины отношения энергий легкого изотопа к тяжелому, с ростом энергии легкого изотопа.

Из всех элементов, уникальными оказались водород и гелий (H, He). Показано, что водород ведет себя как элемент из выделенной нами третьей группы, т.е. обладает сильно выраженным эффектом фракционирования, при этом наблюдается значительное увеличение величины отношения R_p легкого изотопа к тяжелому, с ростом энергии легкого изотопа. Для гелия показано, что величина отношения R_p легкого изотопа к тяжелому, с ростом энергии легкого изотопа, в исследуемом диапазоне энергий, всегда значительно <1 , и только при достижении энергии в несколько МэВ становится равной 1, с последующим увеличением при росте энергии.

Соответственно, для получения идентичных R_p необходимо увеличить энергию имплантации для более тяжелого изотопа. Также было установлено, что структурное и фазовое состояние силикатов, в которые проводится имплантация, не влияет на пространственное фракционирование изотопов элементов. Отношение энергий легкого изотопа к тяжелому, соотношение R_p изотопов при одинаковых энергиях остаются неизменными, при изменении структуры силиката.

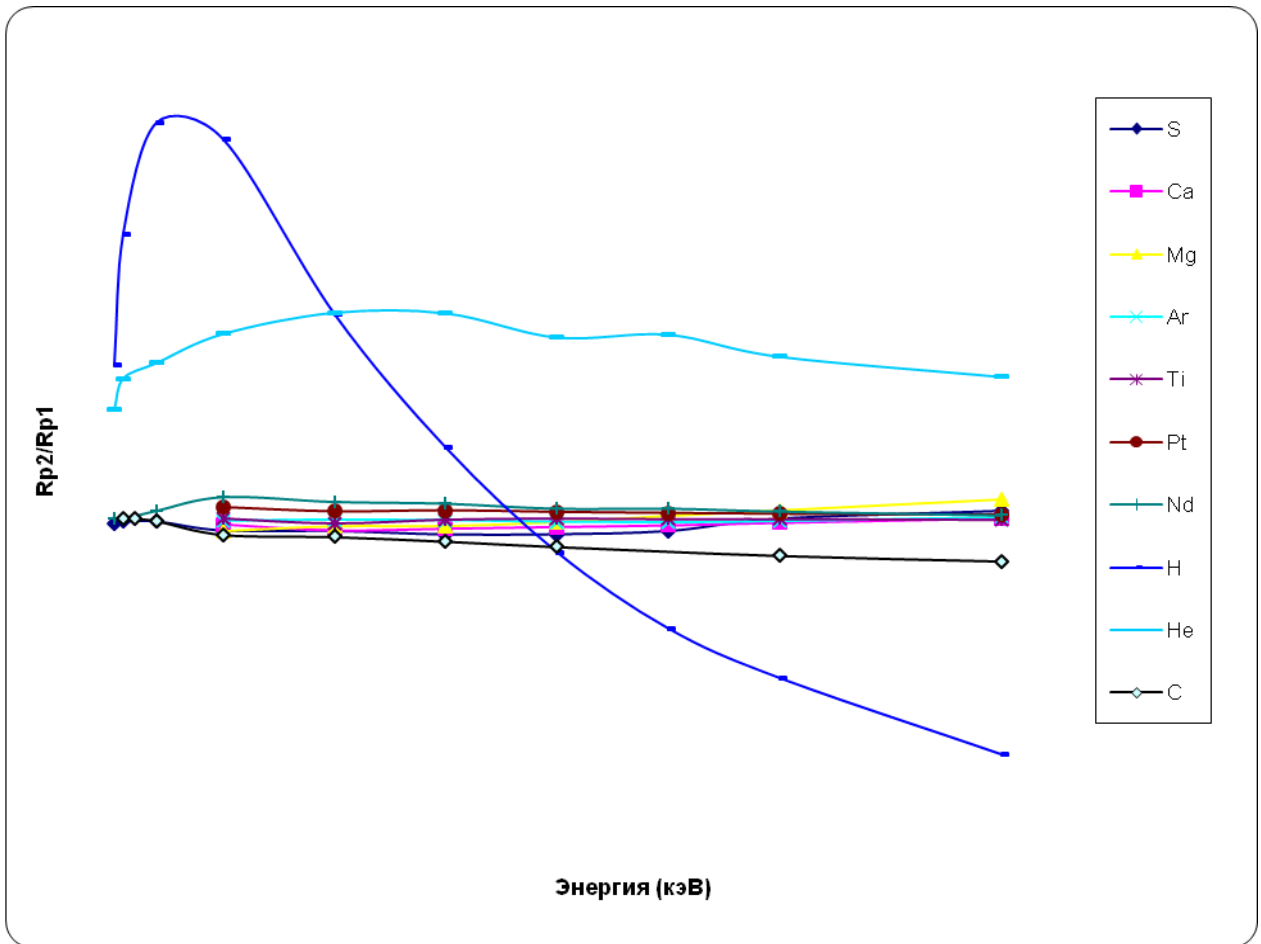


Рис. 25. Соотношение проективных пробегов различных изотопов в процессе имплантации при одинаковой энергии имплантации

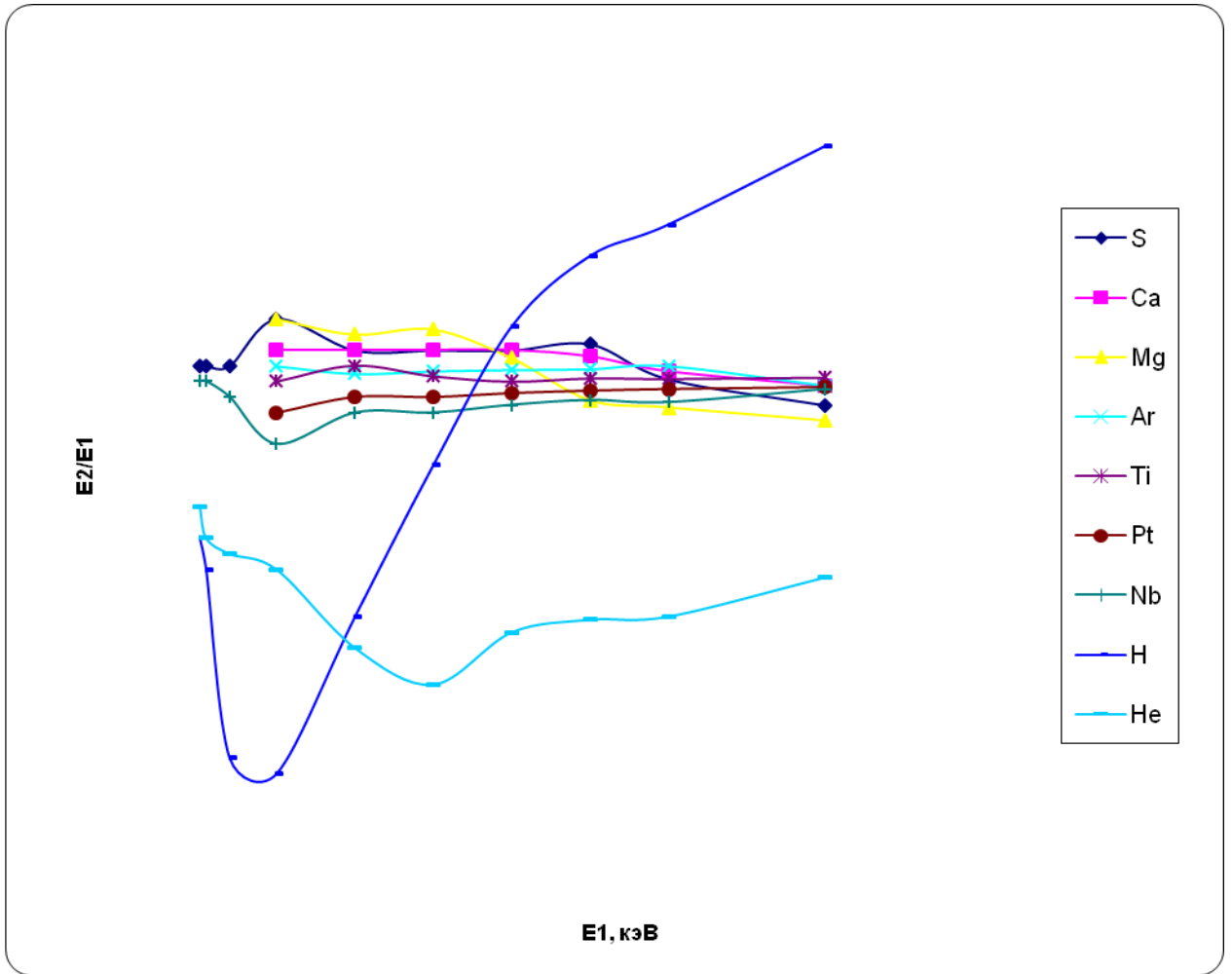


Рис. 26. Соотношение энергий имплантации более тяжелого изотопа к легкому в зависимости от энергии более легкого изотопа в процессе имплантации, при которых проективный пробег обоих изотопов одинаков.

4.4. Выводы к главе IV.

Проведено сравнение результатов теоретических расчетов по программам SRIM, SUSPRE с экспериментальными данными МСВИ по распределению железа (^{54}Fe), имплантированного в кристаллический кремний и аморфный 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. В то время как 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.

С помощью совместного использования программ SRIM и SUSPRE разработана модель аморфизации кристаллических силикатов под воздействием протонов в зависимости от энергии и времени облучения. Показано, что толщина образующихся аморфных пленок в кварце ($15 \cdot 10^5 \text{ нм}$) достигается за 800 тысяч лет, в форстерите ($12 \cdot 10^5 \text{ нм}$) за 600 тысяч лет, в фаялите ($11 \cdot 10^5 \text{ нм}$) за 700 тысяч лет при энергии протонов 20 МэВ.

Проведено моделирование процесса пространственного фракционирования изотопов ряда элементов, с а.е.м. от 1 до 195, таких как H, He, Ca, Mg, Ar, S, Ti, Fe, Pt, Nb, в диапазоне энергий от нескольких кэВ до 400 кэВ, при ионной имплантации в различные силикаты (Si , SiO_2 , Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4). В результате моделирования удалось выделить 3 группы элементов в зависимости от их массы, отличающихся эффектами фракционирования. Первая группа включает в себя элементы, а.е.м. которых <40 . Для данной

группы наблюдается довольно сильный эффект фракционирования. Вторая группа включает в себя элементы, а.е.м. которых лежит в диапазоне 40-60. Для этих элементов пространственного фракционирования в диапазоне энергий 1-400 кэВ фактически не наблюдается. В третью группу включены элементы, а.е.м. которых >60 . Для этих элементов наблюдается незначительный эффект фракционирования.

ГЛАВА V. 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 излучения. Это требует проведения теоретического моделирования такого распыления и построения адекватных моделей поведения элементов и их изотопов под воздействием ионов.

5.1. Статистический анализ моделей для расчетов коэффициента распыления под воздействием протонов

Для сравнения и проверки на устойчивость к вариациям параметров рассмотренных в разделе 1.2 моделей (Зигмунд [121], Ямамура [123], Фама [127]) для расчета коэффициентов распыления вещества с поверхности твердых тел разработана программа на MATLAB с использованием статистического метода бутстрэп [141]. Данный метод позволяет просто и быстро оценивать самые разные статистики (доверительные интервалы, дисперсию, корреляцию и так далее) для сложных моделей. Суть метода состоит в том, чтобы из имеющейся выборки сформировать достаточно большое количество псевдовыборок, размер каждой из которых совпадает с исходной, состоящих из случайных комбинаций исходного набора, и для каждой полученной псевдовыборки определить значения

анализируемых статистических характеристик с целью изучить их разброс, устойчивость.

Варьируемыми параметрами в моделях являлись все эмпирические константы (α , η , C_0 , Y_1 , Y_2), энергия связи поверхностных атомов U и пороговая энергия распыления атомов в мишени E_{Th} , а также некоторые константы, входящие в формулы для расчетов S_e , S_n . Относительный диапазон варьирования параметров был выбран равным 20% от величины, что оптимально для проверки на устойчивость и расчета доверительных интервалов. Варьирование параметров произведено равномерно на отрезке $X \pm 0.2 * X$ с помощью встроенной в MATLAB функции случайных чисел, где X выбранный параметр.

На основании проведенного выше моделирования показано, что наиболее точной, и в тоже время наиболее устойчивой к варьированию параметров является модель Фама (рис. 27, табл.11). Видно, что модель Зигмунда дает сильно завышенные результаты, хотя максимум распределения и его вид совпадает с расчетами по модели Фама. Результаты расчета по модели Ямамуры сдвинуты по оси энергии в большую сторону. Разность между средним и минимальным, максимальным и средним значениями в соответствующих выборках равны $\pm 37\%$, $\pm 32\%$ и $\pm 20\%$ для моделей Зигмунда, Ямамуры и Фама соответственно. Модель Фама, используемая в последних работах Джонсона и Плайнаки [117,142] позволяет с хорошей точностью рассчитывать коэффициенты распыления молекул воды с ледяных поверхностей, но ее применение ограничено составом мишени.

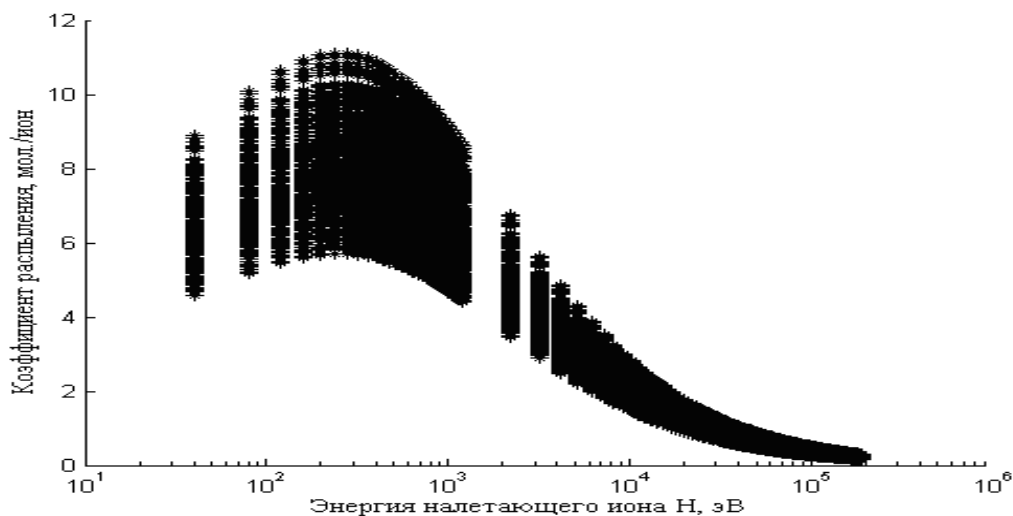
С помощью разработанной программы возможно нахождение различных поправочных коэффициентов (например α , η , C_0), в зависимости от состава мишени и налетающего иона, с использованием верификации модели и экспериментальных данных.

Полученные в работе коэффициенты распыления поверхности льда под воздействием потока H^+ представлены в табл. 11 и на рис. 28. Как следует из

таблицы 11, расчетные данные для модели Фама в пределах погрешностей хорошо согласуются с данными лабораторных измерений [129,131].

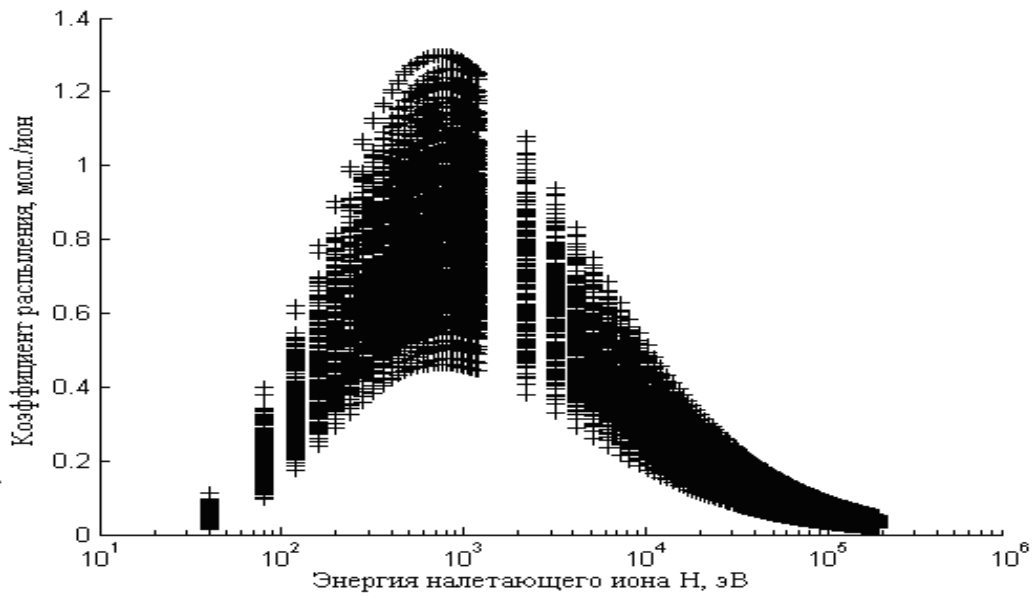
Для моделирования в качестве объекта был выбран чистый лед. Но, как известно, ледяные спутники имеют на поверхности не чистый лед, а пористый ледяной реголит, загрязненный метеоритным материалом. Использование загрязненного ледяного реголита при моделировании коэффициентов распыления повлияет на конечный результат.

Также проведено моделирование влияние температуры ледовой поверхности на коэффициент распыления под воздействием H^+ . Показано, что в интервале температур 40-100К никаких изменений величины коэффициента распыления не происходит. При дальнейшем увеличении температуры поверхности, увеличивается и коэффициент распыления. В максимуме распределения при $T = 40-100K$ коэффициент распыления $Y(E = 200 \text{ эВ}) = 0.87 \text{ H}_2\text{O}/\text{ион}$, при $T = 200K$ - $1,08 \text{ H}_2\text{O}/\text{ион}$ (табл.12, рис.29).

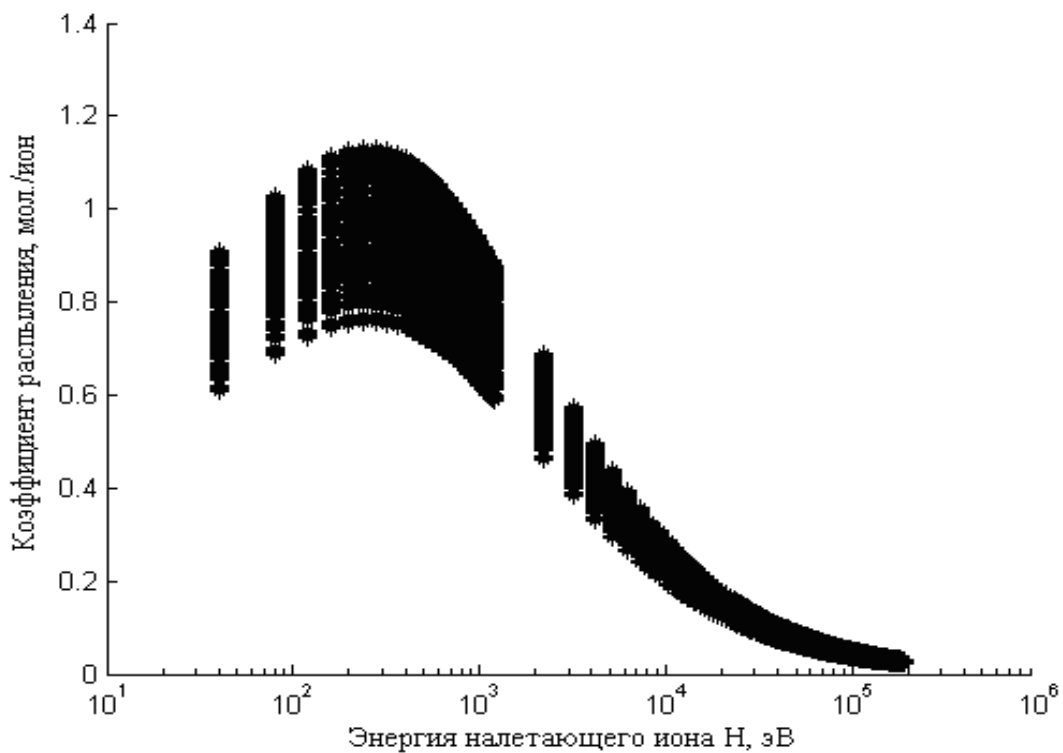


(a)

Рис. 27а. Результаты расчетов зависимости коэффициента распыления льда ($\rho = 0,94 \text{ г/см}^3$, $T = 80K$) от энергии налетающих ионов H^+ , для различных вариаций параметров модели Зигмунда(а) в диапазоне 20%.



(б)



(в)

Рис. 27б,в. Результаты расчетов зависимости коэффициента распыления льда ($\rho = 0,94 \text{ г/см}^3$, $T = 80\text{К}$) от энергии налетающих ионов H^+ , для различных вариаций параметров моделей Ямамуры(б) и Фама(в) в диапазоне 20%.

Таблица 11.

**Коэффициенты распыления молекул воды с ледяной поверхности ($\rho = 0,94 \text{ г/см}^3$,
 $T = 80\text{К}$) под воздействием ионов H^+**

$E_{\text{налет. иона, эВ}}$	Модель А	модель В	модель С	Johnson и др., (2003)
50	7 ± 3	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.7
100	9 ± 4	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.8
200	11 ± 4	0.6 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.9
500	10 ± 4	0.8 ± 0.3	0.8 ± 0.2	0.8
1000	7 ± 3	0.9 ± 0.3	0.7 ± 0.1	0.7
2000	6 ± 2	0.6 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.5
5000	3 ± 1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	

Таблица 12.

**Коэффициенты распыления молекул воды с ледяной поверхности под
воздействием ионов H^+ в зависимости от T (К), рассчитанные по модели Фама**

$E_{\text{налет. иона, эВ}}$	$T = 40 - 100 \text{ К}$	$T = 120 \text{ К}$	$T = 140 \text{ К}$	$T = 160 \text{ К}$	$T = 180 \text{ К}$	$T = 200 \text{ К}$
50	0.7 ± 0.2	0.7 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2
200	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2	1.0 ± 0.2	1.1 ± 0.2
500	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.2	1.0 ± 0.2
1000	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.9 ± 0.2
5000	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1

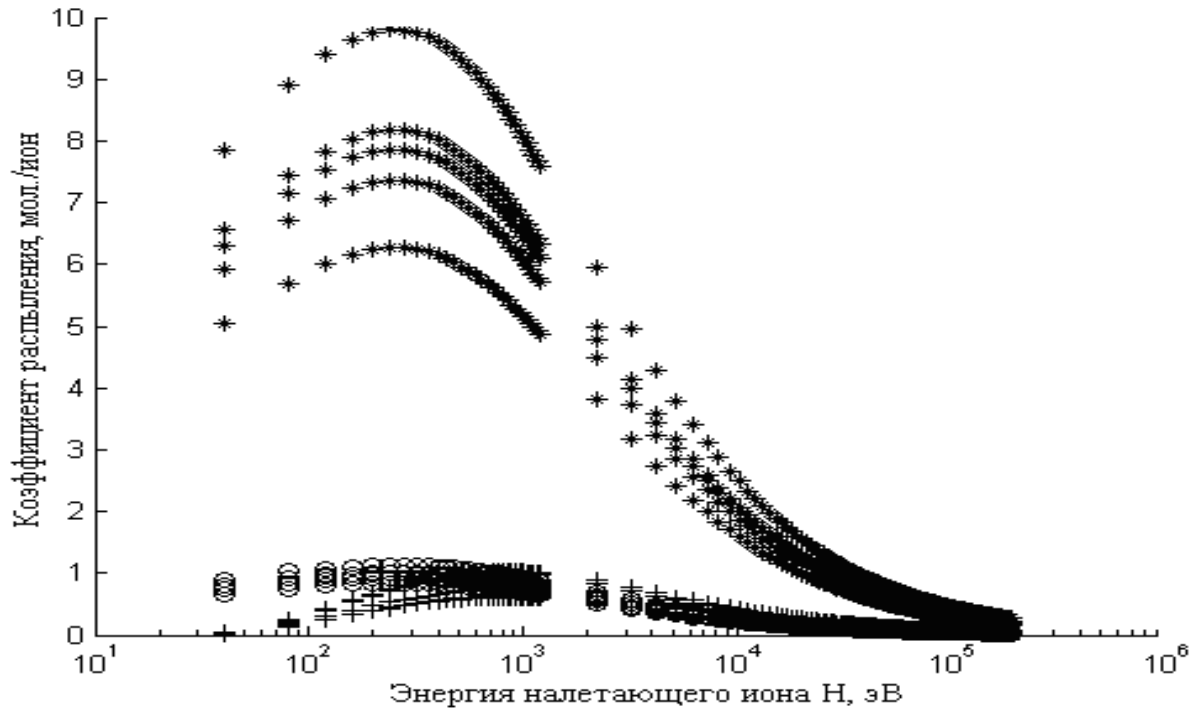


Рис. 28. Коэффициенты распыления молекул H_2O с ледяной поверхности под воздействием потока H^+ : по моделям А (*), В (+), С(о).

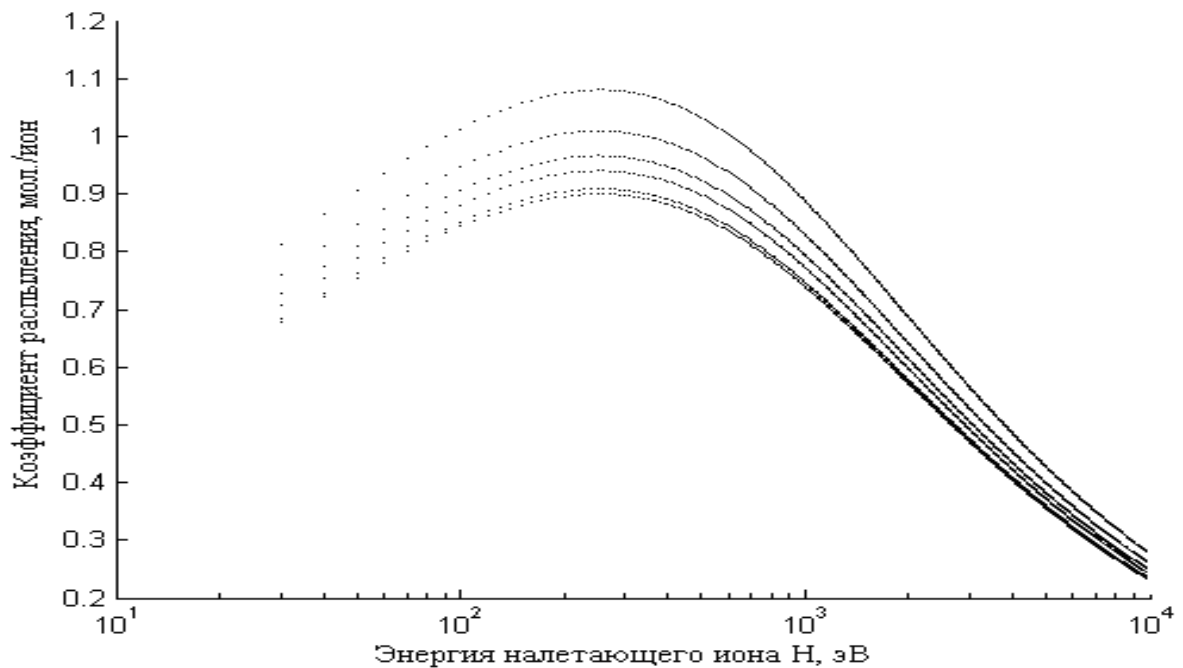


Рис. 29. Влияние температуры ($T = 40\text{-}200\text{K}$ с шагом 20K) ледовой поверхности на коэффициент распыления под воздействием H^+ (нижняя кривая соответствует диапазону температур $40\text{-}100\text{K}$, верхняя – $T = 200\text{K}$).

5.2. Распыление молекул H_2O и атомов H , O с ледяной поверхности под воздействием потока ионов H^+

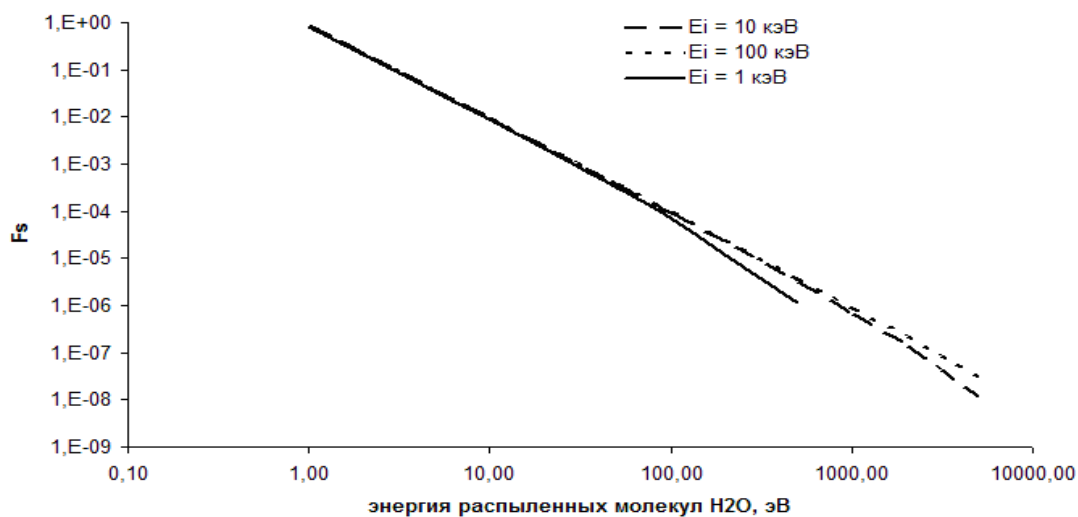
На данный момент доступны лишь данные нескольких лабораторных измерений энергетических спектров молекул воды при ионном распылении ледяных поверхностей [124,125]. Эти спектры характеризуются преимущественно термализованным ядром в области низких кинетических энергий, так как процесс разбрызгивания замороженных молекулярных твердых тел в основном определяется инициируемой проникающим ионом химией твердого тела (так называемым радиолизом льда) [131], дополненным нетепловым распределением в области высоких кинетических энергий.

Распределения по энергии выбрасываемых в атмосферу молекул воды за счет источников на поверхности приближаются степенным распределением при разбрызгивании ледяной поверхности магнитосферными ионами с высокими кинетическими энергиями

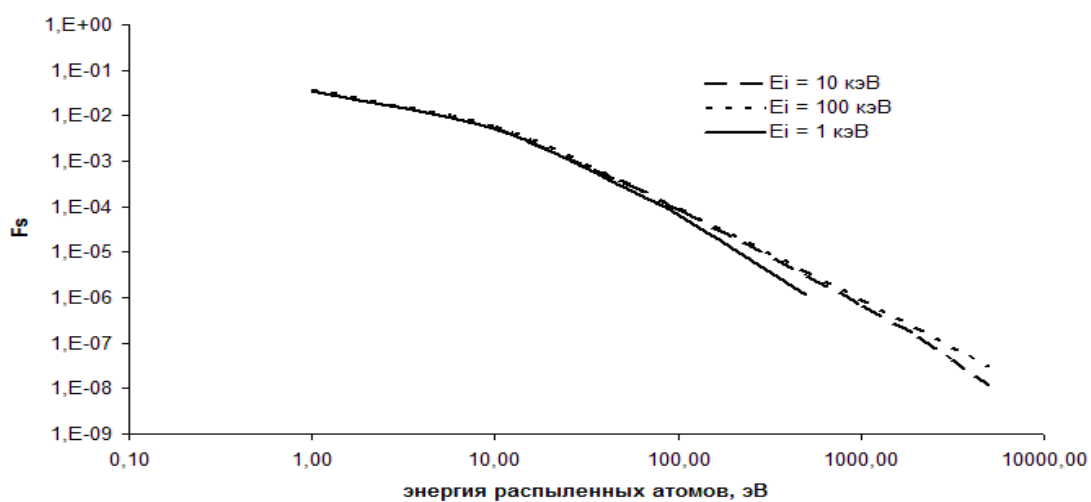
$$F_{\text{H}_2\text{O}}(E, \theta) \sim \frac{2EU_{\text{H}_2\text{O}}}{(E + U_{\text{H}_2\text{O}})^3} \cos \theta, \quad (24)$$

где E это кинетическая энергия свежей молекулы воды, θ – угол, под которым молекула покидает поверхность, а константа $U_{\text{H}_2\text{O}}=0.055$ эВ [124]. Такое распределение обычно используется для глобального источника, равномерно распределенного по поверхности ледяного спутника, например, вызванного радиолизом ледяной поверхности. Лабораторные измерения показывают, что при бомбардировке ледяной поверхности тяжелыми ионами молекулы O_2 выбиваются из поверхности со следующим распределением с константой $U_{\text{O}_2}=0.015$ эВ [124]:

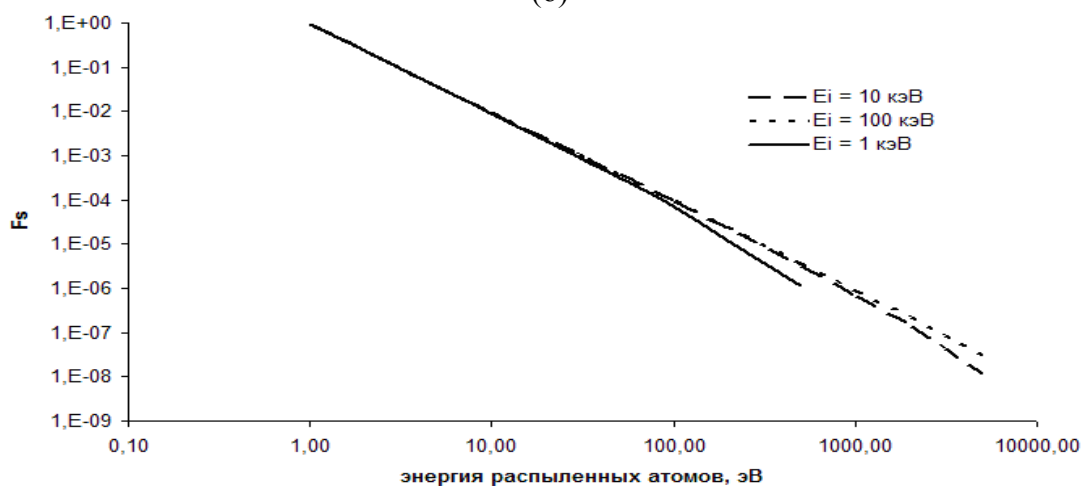
$$F_{\text{O}_2}(E, \theta) \sim \frac{U_{\text{O}_2}}{(E + U_{\text{O}_2})^2} \cos \theta, \quad (25)$$



(а)



(б)



(в)

Рис. 30. Распределение по кинетической энергии распыленных молекул H_2O (а) и атомов H (б), O (в) с ледяной поверхности спутников Юпитера под потоком ионов H^+ . F_s - выход атомов H , O и молекул H_2O ; $U_{\text{H}} = 2$ кэВ, $U_{\text{O}} = 0.02$ кэВ, $U_{\text{H}_2\text{O}} = 0.055$ эВ; E_i (энергия налетающего иона H^+) = 1, 10, 100 кэВ.

На основе рассмотренного выше, нами было смоделировано распределение по кинетической энергии распыленных молекул H_2O и атомов H , O с ледяной поверхности под воздействием потока ионов H^+ (рис. 30).

Показано (рис. 30), что F_s (выход молекул H_2O) не зависит от энергии налетающего иона при $E_{\text{H}_2\text{O}} < 100$ эВ, а также стремится к 0 при $E_{\text{H}_2\text{O}} > 10$ кэВ. Результаты сопоставимы с данными, полученными в работе [117]. Расчеты распределения по кинетической энергии распыленных молекул H_2O и атомов H и O с ледяной поверхности спутников Юпитера под потоком ионов H^+ могут быть использованы при моделировании изотопного состава экзосферы спутников Юпитера в процессе распыления.

Также в данной работе рассчитаны коэффициенты распыления атомов H , O и их изотопов H и D , ^{18}O и ^{16}O за 1 секунду с 1 см^2 ледяных поверхностей спутников Юпитера: Европа, Ганимед и Каллисто (рис. 31, табл. 12). Для проведения такого расчета сделано предположение об исходном изотопном соотношении водорода (D/H) и кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) на поверхности спутников Юпитера, которые равны $1-3 \cdot 10^{-4}$ и $0,15-0,25$ соответственно для каждого спутника и выбрано среднее значение для каждого из интервалов. В данных расчетах использовались характеристики льда воды ($\rho = 0.94$, $T = 80\text{K}$), как наиболее подходящего для моделирования поверхности спутников Юпитера.

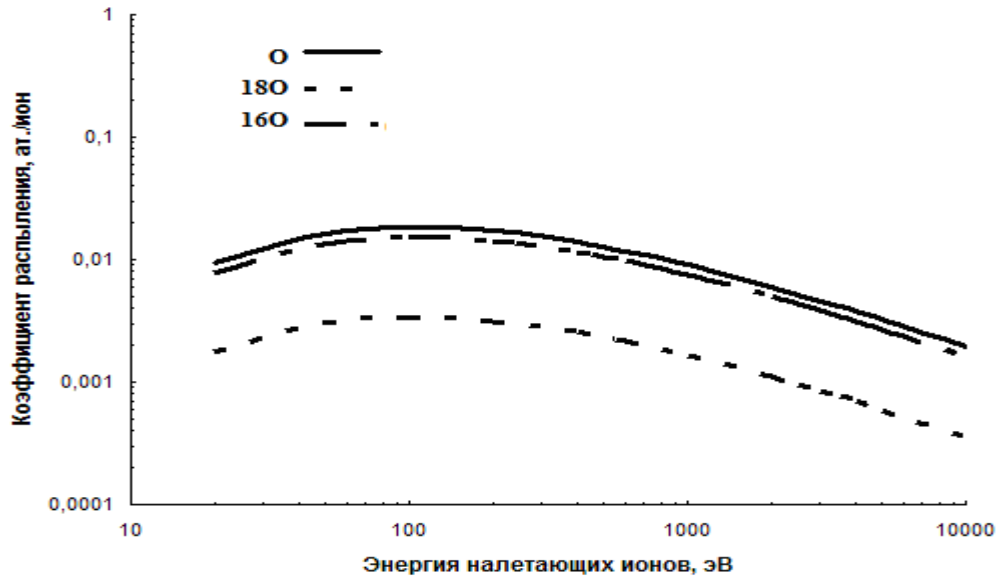
Соотношения коэффициентов распыления $Y(\text{D})/Y(\text{H})$ и $Y(^{18}\text{O})/Y(^{16}\text{O})$ эквивалентны соотношениям концентраций покидающих поверхность изотопов и атомов в процессе распыления $C(\text{D})/C(\text{H})$ и $C(^{18}\text{O})/C(^{16}\text{O})$, на основании $C(\text{D}) = F * Y(\text{D})$, $C(\text{H}) = F * Y(\text{H})$, где F – плотность налетающего потока ионов. Для спутников Юпитера при исходном изотопном соотношении на поверхности $\text{D}/\text{H} - 2 \cdot 10^{-4}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} - 0,22$ равны $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ и $0.18 \pm 0,03$ соответственно по модели Фама (табл.13). Полученные соотношения отличаются от исходных изотопных на поверхности и, при умножении на плотность потока налетающих ионов H , показывают суммарный выход с поверхности изотопов H , D и ^{18}O , ^{16}O . Это отличие

значимое и может приводить к перераспределению изотопов на поверхности спутников Юпитера. Основной проблемой для расчета коэффициентов распыления изотопов H, D и ^{18}O , ^{16}O с ледяных поверхностей спутников Юпитера, требующей дальнейшего обсуждения, является отсутствие экспериментальных данных по величине плотности потока облучающих поверхность ионов H^+ с энергиями от нескольких эВ до 20 кэВ. Поэтому мы вынуждены использовать литературные данные и для расчетов вычислять среднее значение интересующего нас параметра. Следует заметить, что такие допущения приводят к увеличению погрешности конечных результатов в зависимости от величины диапазона варьирования параметра.

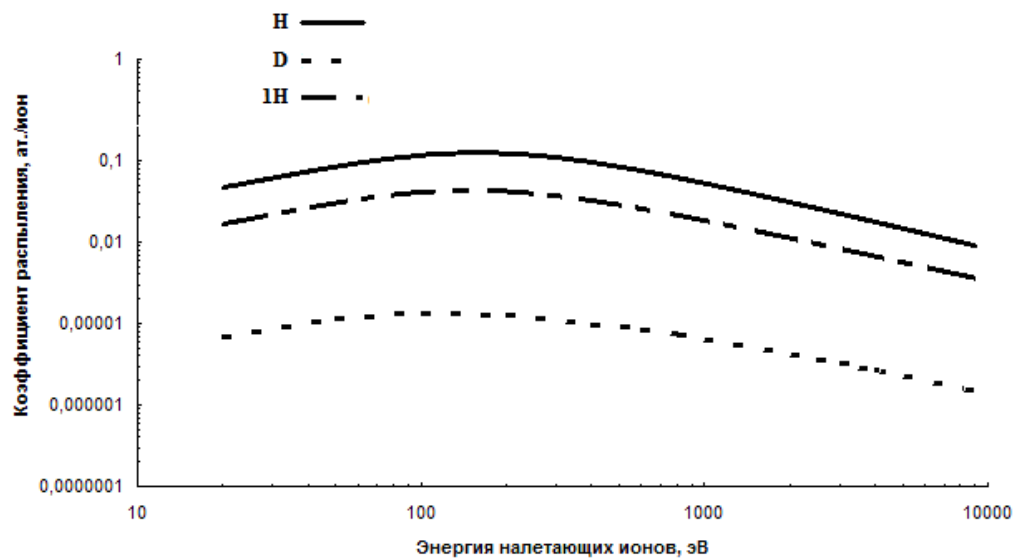
Таблица 13.

Коэффициенты распыления изотопов H и D, ^{18}O и ^{16}O с ледовой поверхности спутника Европа под воздействием H^+ (по модели Фама)

$E_{\text{налет. иона, эВ}}$	H	D	^{16}O	^{18}O
50	0.13	2.32E-06	0.03	0.007
100	0.12	2.24E-06	0.03	0.006
500	0.06	1.17E-06	0.02	0.003
1000	0.05	8.51E-07	0.01	0.002
5000	0.02	2.86E-07	0.004	0.0008
10000	0.01	1.79E-07	0.002	0.0005



(a)



(б)

Рис. 31. Коэффициенты распыления атомов H, O и их изотопов H и D, ^{18}O и ^{16}O с 1 см^2 ледяной поверхности спутников Юпитера за 1 сек в зависимости от энергии налетающего иона H^+ : а) O; б) H

5.3. Перераспределение изотопов H, D и ^{16}O , ^{18}O на ледяных поверхностях в процессе распыления

На основании рассчитанных коэффициентов распыления атомов H, O и их изотопов H и D, ^{18}O и ^{16}O с 1 см^2 ледяной поверхности спутников Юпитера за 1 сек в зависимости от энергии налетающего иона H^+ (табл.14) разработана модель перераспределения изотопов водорода (H,D) во времени в процессе облучения поверхностей спутников Юпитера солнечным ветром (ионами 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:

$$F(E,t) = \frac{C_H + Y_H(E,t) \times J_p - C_{\text{Himplant}}(E,t) + C_{\text{Hscattering}}(E,t)}{C_D + Y_D(E,t) \times J_p} dt \quad (24)$$

$$F_{t=0}(E,t) = \frac{C_H}{C_D} = 1.56 \times 10^{-4} \quad (25)$$

где J_p – плотность потока ионов H, Y_H – коэффициент распыления ^1H , Y_D – коэффициент распыления D, C_H – концентрация ^1H , ат/см³, C_D – концентрация D, ат/см³, C_{Himplant} – количество имплантированных H, $C_{\text{Hsputtering}}$ – количество рассеянных H.

Экспериментальные данные величин плотностей потоков H^+ , полученные Galileo [143], лежат в интервале от 30 кэВ до нескольких ГэВ, но, как показали наши расчеты, основное распыление поверхности под воздействием H^+ происходит в интервале низких энергий налетающих ионов в диапазоне от нескольких эВ до 10-20 кэВ. Поэтому, на основании поведения схожих по своей природе с энергетическими спектрами облучения поверхностей спутников Юпитера других энергетических спектров, сделано предположение, что функция зависимости плотности потока налетающих ионов H^+ от их энергии имеет максимум в интервале 1-10 кэВ и его

численное значение равно $(8.8 \pm 0.9) \cdot 10^4$ ат/см²*сек для спутника Европа, $(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^4$ ат/см²*сек для Ганимеда и $(0.7 \pm 0.1) \cdot 10^4$ ат/ см²*сек для Каллисто.

Исходя из разработанной модели перераспределения изотопов водорода (H,D) получено (рис.32), 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 (3×10^{-4}), но превышающее VSMOW (1.56×10^{-4}), например $(2-2.5) \times 10^{-4}$, то конечное значение D/H могло отличаться более чем на 30%.

Чем больше величина плотности потока, тем больше времени требуется для установления динамического равновесия между процессом распыления и процессом имплантации. В этом случае количества распыленного и имплантируемого веществ равны, а изотопное соотношение D/H остается постоянным. Так, для спутника Европа, при оптимальном значении плотности потока $(8.8 \pm 0.9) \cdot 10^4$ ат./ см²*сек расчетное изотопное соотношение D/H 400 млн. лет назад было равно $2.4 \cdot 10^{-4}$, минимальном значении $(6.9 \pm 0.9) \cdot 10^3$ ат/ см²*сек $-2.2 \cdot 10^{-4}$, максимальном значении $(9.2 \pm 0.9) \cdot 10^5$ см²*сек $-6.2 \cdot 10^{-4}$; для Ганимеда – $2.1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$ $5.1 \cdot 10^{-4}$; для Каллисто – $2 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4.6 \cdot 10^{-4}$.

Показано, что значимое изменение изотопного соотношения D/H на поверхности спутников Юпитера происходит при выбранной максимальной величине плотности потока налетающих ионов для всех спутников. При оптимальной величине плотности потока изменение происходит только для спутника Европа. При минимальной - все расчетные значения лежат в области погрешностей вычислений. Использование модели изотопного перераспределения водорода на поверхности спутников Юпитера во времени

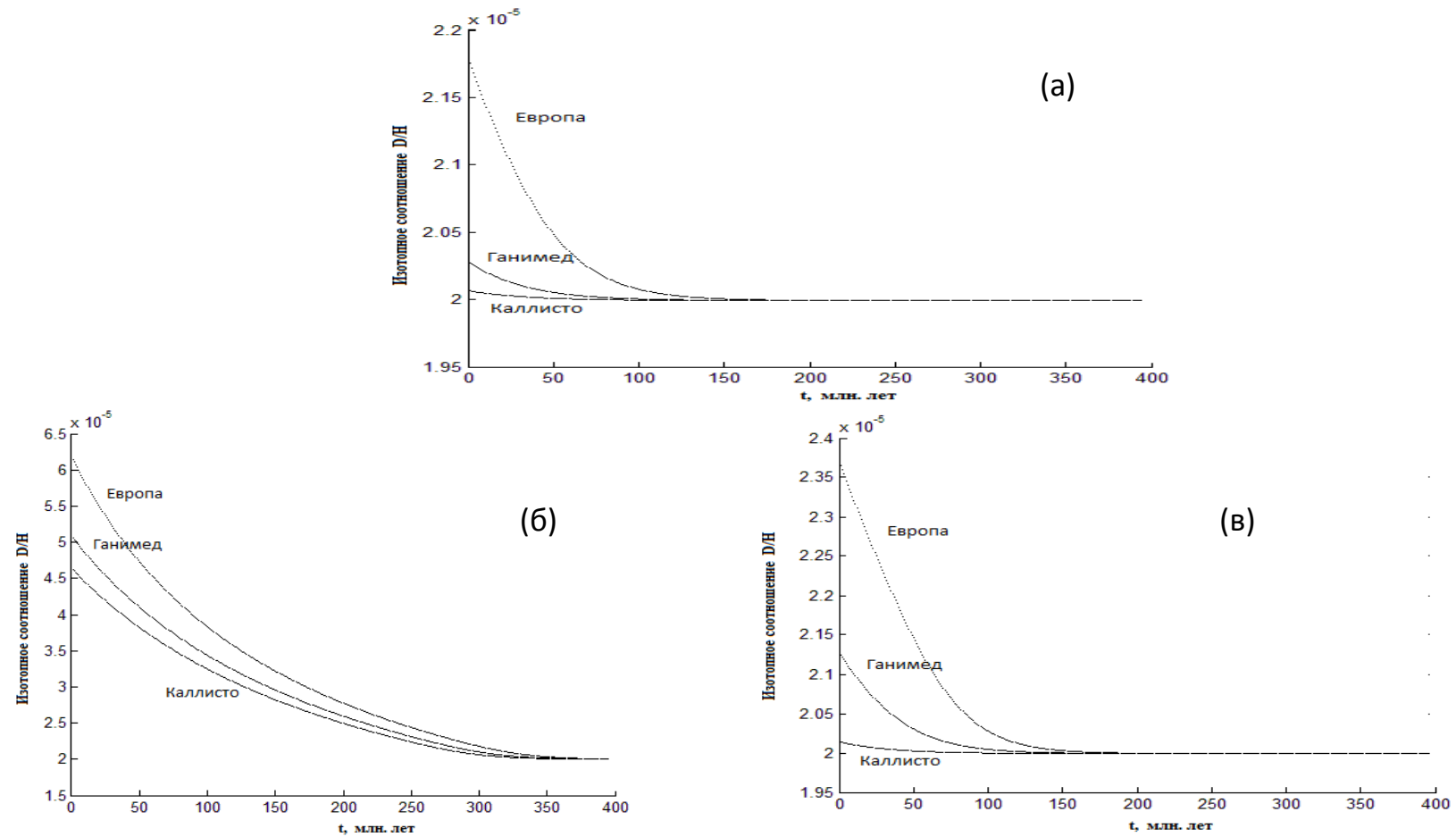


Рис. 32. Формирование изотопного соотношения D/H на поверхности спутников Юпитера во времени в зависимости от величины плотности потока налетающих ионов H^+ . Конечной точкой является изотопное соотношение равное $2 \cdot 10^{-5}$ (Кусков и др., 2009). а) минимально возможная величина плотности потока H^+ б) оптимальная величина (в) максимальная величина.

в процессе распыления позволяет проследить динамику формирования и изменения изотопного состава H, O на поверхности под воздействием ионов H^+ . Однако, наше предположение о величине плотности потока ионов H^+ , достигающих поверхности спутников Юпитера, ввиду отсутствия экспериментальных данных в диапазоне энергий от нескольких эВ до 50кэВ должно быть предметом дальнейшего изучения.

Таблица 14.
Расчетное изотопное соотношение D/H на поверхности спутников Юпитера в зависимости от величины плотности потока облучаемых ионов H^+

	Расчетное изотопное соотношение D/H на поверхности спутников Юпитера;		
	Европа	Ганимед	Каллисто
Минимальный поток	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Оптимальный поток	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Максимальный поток	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$

5.4. Выводы к главе V.

На основе проведенного статистического анализа различных моделей, описывающих процесс распыления вещества с поверхности твердых тел под воздействием потока ионов, выбрана наиболее точная и менее чувствительная к вариации входящих в нее параметров модель Фама [127]. Данная модель была применена для изучения перераспределения изотопов водорода на поверхностях безатмосферных космических тел (на примере ледяных спутников Юпитера) под воздействием протонов солнечного ветра в процессе распыления.

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 , ρ_t , T), а также влияние данного процесса на перераспределение изотопов на поверхности спутников Юпитера. Расчеты выполнялись с помощью моделирования процесса распыления вещества с поверхности твердых тел под воздействием облучения ионами, рассмотренных выше:

- Программа на MATLAB 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 (рис. 28, 29). Наименее чувствительной к вариации параметров является модель Фама с рассчитанным доверительным интервалом $\pm 20\%$.
- Рассчитаны коэффициенты распыления льда ($\rho = 0.94$) под воздействием ионов H^+ в диапазоне энергии от нескольких эВ до 10 кэВ (табл. 11) и проведена верификация полученных результатов с экспериментальными данными. Показано, что максимальный коэффициент распыления равен $0.9 \text{ H}_2\text{O}/\text{ион}$ при энергии налетающих ионов H^+ 200 эВ.
- Моделирование зависимости коэффициентов распыления молекул H_2O от температуры ледовой поверхности (табл. 12; рис. 30) показало, что в интервале температур 40-100К никаких изменений величины коэффициента распыления не происходит. При дальнейшем увеличении температуры поверхности, увеличивается и коэффициент распыления. В максимуме распределения при $T = 40\text{-}100\text{K}$ коэффициент распыления $Y(E = 200 \text{ эВ}) = 0.9 \text{ H}_2\text{O}/\text{ион}$, при $T = 200\text{K}$ – $1.1 \text{ H}_2\text{O}/\text{ион}$.

- Проведено моделирование распределения по кинетической энергии распыленных молекул H_2O и атомов H, O (рис. 31) в диапазоне энергий налетающих ионов H^+ 1-100 кэВ. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования изменения изотопного состава экзосферы спутников Юпитера в процессе распыления.
- Рассчитанные коэффициенты распыления изотопов H, D и $^{18}\text{O}, ^{16}\text{O}$ с поверхности для спутников Юпитера (Европа, Ганимед, Каллисто) под воздействием ионов H^+ в диапазоне энергии от нескольких эВ до 10 кэВ (рис. 32; табл. 13) равны $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ и 0.18 ± 0.03 соответственно. Полученные соотношения отличаются от исходных изотопных на поверхности спутников Юпитера. Установлено, что это отличие значимое и может приводить к перераспределению изотопов на поверхности спутников Юпитера.
- Разработана модель перераспределения изотопов водорода (H, D) и кислорода ($^{18}\text{O}, ^{16}\text{O}$) во времени в процессе распыления поверхностей спутников Юпитера под воздействием ионов H^+ в зависимости от их плотности потока. Это позволило проследить динамику формирования и изменения изотопного состава ледяных поверхностей (табл.14; рис. 33). Показано, что изменение изотопного соотношения на поверхности спутников Юпитера зависит от величины плотности потока облучаемых ионов. Значимое изменение изотопного соотношения D/H на поверхности спутников Юпитера происходят при выбранной максимальной величине плотности потока налетающих ионов для всех спутников. При оптимальной величине плотности потока изменение происходит только для спутника Европа. При минимальной - все расчетные значения лежат в области погрешностей вычислений.

ВЫВОДЫ

В данной работе проведено определение примесей углерода и водорода в силикатах методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) на основе исследования и теоретического моделирования процессов распыления и ионизации.

Основные выводы по результатам проделанной работы заключаются в следующем:

1. Разработан способ определения элементов-примесей в силикатных стеклах методом МСВИ с использованием нового подхода к количественной оценке коэффициента ионизации распыленных атомов. Диапазон определяемых концентраций для данного способа составил 50-7800 ppm. Способ применен для определения содержания примеси углерода в образце силикатного стекла метеорита Челябинск. Определенная концентрация примеси углерода составила 230 ± 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 ^1H , ^{12}C и ^{24}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}Fe), имплантированного в кристаллический кремний и аморфный SiO_2 . Установлено, что используемые программы адекватно 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}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 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 H^+ в зависимости от их плотности потока. Рассчитаны коэффициенты распыления изотопов H,D с поверхности для спутников Юпитера (Европа, Ганимед, Каллисто) под воздействием ионов H^+ в диапазоне энергии от нескольких эВ до 10 кэВ – $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ и $0.18 \pm 0,03$ соответственно. Показано значимое изменение изотопного состава водорода молекул воды, в процессе распыления с поверхности спутников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев В.И. Эмиссия заряженных кластеров при ионном распылении // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. № 8. С. 108-113.
2. Кольчужкин А. М., Бойко В.И. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. С. 81-88.
3. Клюев Н.А., Бродский Е.С. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений // Ж. Рос. Хим. 2002. Т. 46. № 4. С. 57-63.
4. Baranov I.A., Martynenko Yu.V., Tsepelevich S.O., Yavlinskii Yu.N. Inelastic sputtering of solids by ions // Sov. Phys. Usp. 1998. V. 31 P. 1015–1034.
5. Сошников И.П., Лунев А.В., Гаевский М.Э., Нестеров С.И., Кулагина М.М., Роткина Л.Г., Барченко В.Т., Калмыкова И.П., Ефимов А.А., Горбенко О.М. Формирование развитой морфологии на поверхности фосфида индия при распылении ионными пучками аргона // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. С. 110.
6. Lepoivre D.J., Cooper B.H., Melcher C.L., Tombrello T.A. Sputtering of SO₂ by high energy Ions // Rad. Effects. 1983. V. 71. P. 245–255.
7. Reimann C.T., Johnson R.E., Brown W.L. Sputtering and luminescence in electronically excited solid argon // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 600–603.
8. Schou J., Stenum B., Ellegaard O., Dutkiewicz L., Pedrys R. Sputtering of the most volatile solids: the solid hydrogen // Nucl. Instrum. Methods. 1995. V. 100. P. 217–223.
9. Taglauer E., Beiat U., Marin G., Heiland W. Inelastic Particle-Surface Collisions // Nucl. Mater. 1976. V. 63. P. 193.
10. Biersack J. P., Kaczerowski W., Ney J., Rahim B.K.H., Riccato A., Thacker G.R., Uecker H. Simulation of 14 MeV neutrons by protons of higher energies // J. Nucl. Mater. 1978. V. 76/77. P. 640.

11. Schou J., Stenum B., Pedrys R. Sputtering of solid deuterium by He-ions // *Nucl. Instrum. Meth.* 2001. V. 182. P. 116–120.
12. Eckstein W. Sputtering by Particle Bombardment // *Topics in Applied Physics.* 2007. V. 110. P. 33-187.
13. Bradley J.P. Chemically Anomalous, Preaccretionally Irradiated Grains in Interplanetary Dust from Comets // *Science.* 1994. V. 265. P. 925–929.
14. Jaeger C., Molster F. J., Dorschner J., Henning Th., Mutschke H., Waters L. Steps toward interstellar silicate mineralogy. IV. The crystalline revolution // *Astron. Astrophys.* 1998. V. 339. P. 904–916.
15. Carrez, P., Demyk K., Cordier P., Gengembre L., Jones A., Leroux H. Low Energy Helium Ion Irradiation-Induced Amorphization and Chemical Changes in Olivine: Insights for Silicate Dust Evolution in the Interstellar Medium // *Met. Plan. Sci.* 2002. V. 37. P. 1599–1614.
16. Нешов Ф.Г., Пилипенко Г.И., Рябухин О.В., Патрушев П.П. Исследование реакционной способности свежего скола монокристаллов LiH методом резерфордовского обратного рассеяния // *Поверхность.* № 8. 2005. С. 97-101.
17. Keller L. P. and McKay D. S. The nature and origin of rims on lunar soil grains // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1997. V. 61. P. 2331-2340.
18. Guyot F., Leroux H., Carrez P., Cordier P., Lemelle L. Chemical Fractionations Induced by Irradiation in Early Solar Materials: Results from Laboratory Experiments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. № 15A. P. 300.
19. Leroux H., Demyk K., Carrez P. He⁺ Irradiation-Induced Structural and Chemical Modifications in Olivine: Insights for Dust Alteration in the Interstellar Medium // *64th Annu. Meteorit. Soc. Meeting.* 2001. P. 5273.
20. Маров И. Н., Дубров Ю. Н., Ермаков А. Н. Электронный парамагнитный резонанс некоторых образцов лунной породы. Лунный грунт из Моря Изобилия // *Наука.* 1974. С. 323- 326.
21. Демидова С.И., Назаров М.А., Лоренц К.А., Курат Г., Брандштеттер Ф., Нтафлос Т. Химический состав лунных метеоритов и лунной коры // *Петрология.* 2007. Т. 15. № 4. С. 416-437.

22. Benninghoven A. Secondary Ion Mass Spectrometry. SIMS-III: Proceedings of the III International Conference / A. Benninghoven, J. Giber, J. Laszlo, M. Riedel, H. W. Werner.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982.— 444 p.— (Springer Series in Chemical Physics. V. 19).
23. Кудрявцев Ю., Asomoza R., Mansurova M., Perez L.A., Король В.М. Распыление поверхности мишени ионами Cs^+ : стационарная концентрация имплантированного цезия и эмиссия кластеров CsM^+ // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. № 5. С. 115-124.
24. Hopster H., Brundle C.R. Use of SIMS for studies of adsorption on welldefined metal surfaces. Combined XPS/LEED/SIMS studies of O₂, CO, H₂O, and H₂ on Ni (100) // Journal of Vacuum Science & Technology. 1979. V. 16. P. 548-551.
25. Cuomo J.J., Gambino R.J., Harper J. M.E., Kuptsis J.D., Webber J.C. Significance of negative ion formation in sputtering and SIMS analysis // Journal of Vacuum Science & Technology. 1978. V. 15. P. 26.
27. Hauri E.H., Wang J., Pearson D.G., Bulanova G.P. Microanalysis of d¹³C, d¹⁵N, and N abundances in diamonds by secondary ion mass spectrometry // Chemical Geology. 2002. V. 185 P. 149 – 163.
28. Dasgupta R., Chi H., Shimizu N., Buono A.S., Walker D. (2013) Carbon solution and partitioning between metallic and silicate melts in a shallow magma ocean: Implications for the origin and distribution of terrestrial carbon. // Geochimica et Cosmochimica Acta. V.102. P.191–212.
29. Chi H., Dasgupta R., Duncan M., Shimizu N. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 129. P. 447.
30. Шилобреева С.Н., Кадик А.А., Минаев В.М., Казаков С.С., Кузьмин Л.Е. Определение углерода в природных кристаллах оливинов глубинного происхождения // ДАН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 457-461.
31. Portnyagin M., Hoernle K., Plechov P., Mironov N., Khubunaya S. Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H₂O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc. Earth and Planetary Science Letters. 2007. V. 255. P. 53–69.

32. Mironov N., Portnyagin M., Botcharnikov R., Gurenko A., Hoernle K., Holtz F. Quantification of the CO₂ budget and H₂O–CO₂ systematics in subduction-zone magmas through the experimental hydration of melt inclusions in olivine at high H₂O pressure // *Earth and Planetary Science Letters*. 2015. V. 425. P. 1–11.
33. Plechov P., Blundy J., Nekrylov N., Melekhova E., Shherbakov V., Tikhonova M.S. Petrology and volatile content of magmas erupted from Tolbachik volcano, Kamchatka, 2012-2013 // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2015. V. 307. P. 182-189.
34. Ardia P., Hirschmann M.M., Withers A.C., Stanley B.D. (2013) Solubility of CH₄ in a synthetic basaltic melt, with applications to atmosphere–magma ocean–core partitioning of volatiles and to the evolution of the Martian atmosphere // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V.114. P.52–71.
35. Li Y., Dasgupta R., Tsuno K. (2015) The effects of sulfur, silicon, water, and oxygen fugacity on carbon solubility and partitioning in Fe-rich alloy and silicate melt systems at 3 GPa and 1600 °C: Implications for core–mantle differentiation and degassing of magma oceans and reduced planetary mantles. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. 415, P. 54–66.
36. Rosenthal A., Hauri E.H., Hirschmann M.M.. (2015) Experimental determination of C, F, and H partitioning between mantle minerals and carbonated basalt, CO₂/Ba and CO₂/Nb systematics of partial melting, and the CO₂ contents of basaltic source regions. *Earth and Planetary Science Letters*. 412. 77–87
37. Удовиченко С.Ю. Учебно-методическое пособие. Тюмень: Изд-во Тюменского государственного университета, 2014. С. 72.
38. Behrisch R. *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies* / R. Behrisch, W. Eckstein. Springer. Berlin. 2007. 508 p.
39. Плетнев В.В. Современное состояние теории физического распыления неупорядоченных материалов / В. В. Плетнев // *Итоги науки и техники. Серия: Пучки заряженных частиц и твердое тело*. М. : ВИНТИ. 1991. 115 с.

40. Schwarz A. Secondary Ion Mass Spectroscopy / A. Schwarz // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. – Elsevier – 2008. – P. 8283–8290.
41. Walker A. V. Secondary Ion Mass Spectrometry / A. V. Walker // Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. – Elsevier. – 2009. – P. 2504–2510.
42. Черепин В. Т. Ионный микрозондовый анализ / В. Т. Черепин. – К. : Наук. думка, 1992. 344 с.
43. Bubert H. Surface and Thin Film Analysis / H. Bubert, H. Jenett. – Wiley. – 2002. – 336 p.
44. Мартыненко Ю.В. Взаимодействие плазмы с поверхностью // В сб. Итоги науки и техники. Серия Физика плазмы. 1982. Т.3. С.119-173. Редактор В.Д. Шафранов. М. ВИНТИ.
45. Бериш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. 1984. М. Мир. С. 336.
46. Вольпяс В.А., Дымашевский П.М. Регрессионная модель каскада смещенных атомов при ионном распылении твердого тела // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. В. 11. С. 1-5.
47. Азаров А.Ю., Титов А.И. Накопление структурных нарушений в кремнии при облучении кластерными ионами PF^+ в средних энергиях // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. В. 1. С. 7-12.
48. Светцов В.И., Смирнов С.А. Корпускулярно-фотонные процессы и технологии: Учеб. Пособие // Иван. Гос.хим.-технол. Ун-т. – Иваново, 2002. 192.с ISBN 5-230-01493-8
49. Хундхаузен А. Расширение короны и солнечный ветер, пер. с англ., М., 1976.
50. Губский К.Л., Кузнецов А.А. Применение лазерного доплеровского измерителя скорости в экспериментах по ударно-волновому нагружению вещества // Сборник трудов научной сессии НИЯУ МИФИ. - 2010. -Т. 4. -с. 196-200.

51. Hatakeyama T., Watanabe T., Shinobe T., Sano N., Kojima K., Arai K. Impact ionization coefficients of 4H silicon carbide // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 8. P. 1380-1382.
52. Casse M. Goret P. Ionization models of cosmic ray sources // *Astrophysical Journal*. 1978. V. 221. P. 703-712.
53. Казанцев Д.Ю., Коварский А.П. Материаловедение и диагностика в передовых технологиях. Методические указания. Редакция 1.1. Санкт-Петербург, 2011. С. 1.
54. Маан Дж. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Маан Дж., Спайсер В., Либш А.; Под ред. Л. Фирмэнса - М. : Мир, 1981. - 467 с.
55. Слободенюк Г. И. Квадрупольные масс-спектрометры / Г. И. Слободенюк. – М. : Атомиздат, 1975. – 272 с.
56. Нефедов В.И. Физические методы исследования поверхности твердых тел / Нефедов В.И., Черепин В.Т. – М. : Наука, 1983. – 296 с.
57. Нуриев К.З. Угловое и энергетическое распределения ионов твердого тела при лазерной масс-спектрометрии. *Электронная обработка материалов*. 2007. Т. 2. С. 78.
58. Карлашов А.В., Коршунов О.В. Модель квазистационарной "пучковой" плазмы тяжелых инертных газов // *ТВТ*. 1981. Т. 19. С. 709-719.
59. Haas U., Wieser P., Wurster R.A. Quantitative Interpretation of LAMMA Spectra Based on a Local Thermodynamic Equilibrium (LTE) Model // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1981. V. 308. P. 270-273.
60. Loddingl A., Odelius H., Clark D.E., Werm L.O. Element Profiling by Secondary Ion Mass Spectrometry of Surface Layers in Glasses // *Mikrochimica Acta*. 1985. V. 11. P. 145-161.
61. Zhaozhu G.E., Wexler S., Johnston M.V. Laser Desorption/Ionization of Single Ultrafine Multicomponent Aerosols // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 3218-3223.
62. Luvizotto G.L., Zack T., Meyer H.P., Ludwig T., Triebold S., Kronz A., Münker C., Stockli D.F., Prowatke S., Klemme S., Jacob D.E., Eynatten H. Rutile

crystals as potential trace element and isotope mineral standards for microanalysis // *Chemical Geology*. 2009. V. 261. P. 346–369.

63. Wilson R.G. SIMS quantification in Si, GaAs, and diamond - an update // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 1995. V. 143. P. 43-49.

64. Goshgarien B.D., Jensen A.V. 12th. Ann. Conf. Mass-Spectrum Al. Top. Montreal. 1964. P. 52.

65. Oblas D.W. The sensitivity factors of the rare earths in an rf spark source mass spectrograph // *Applied Spectroscopy*. 1971. V. 35 P. 325.

66. Honig R.E. Acoustic microscopy and spark source mass spectrometry // *Journal of Mass Spectrometry*. 1976. V. 13 P. 101.

67. Deline V.R., Katz W., Evans C.A., Williams P. Mechanism of the SIMS matrix effect // *Appl. Phys. Lett.* 1978, v.33, p.832.

68. Gao Y. A new secondary ion mass spectrometry technique for III-V semiconductor compounds using the molecular ions CsM⁺ // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. P. 3760.

69. Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Полковников В.Н., Стариков С.Д., Юнин П.А. Послойный анализ многослойных металлических структур Pd/W₄C, Ni/C, Cr/Sc методом ВИМС с использованием кластерных ионов // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. № 24. С. 75.

70. Hauri E. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions // *Chem. Geology*. 2002. V. 183. P. 115-141.

71. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды / А.Т. Лебедев. – М. : Техносфера, 2013. – 632 с.

72. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии / пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 496 с.

73. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник. - Киев: Наукова Думка, 1982. - 400 с.

- 74.Мак-Хью И.А. Вторично-ионная масс-спектрометрия: В кн. Методы анализа поверхности./Пер с англ. – М.: Мир, 1979. – с. 276-342.
- 75.Погребняк А.Д. Применение микро- и нанозондов для анализа малоразмерных 3D материалов, наносистем и нанообъектов // УФН. 2012. Т.182 С. 287–321.
- 76.Сайт производителя масс-спектрометров САМЕСА. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cameca.com/support/winimage.aspx>. – свободный доступ. – (23.06.2016).
- 77.L'IMAGE manual. [электронный ресурс]. – Режим доступа: https://home.dtm.ciw.edu/users/lrn/limage/limage_manual.pdf. – свободный доступ. – (23.06.2016).
- 78.National resource for imaging mass spectrometry. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nrims.harvard.edu/software>. – свободный доступ. – (23.06.2016).
- 79.Kolber T., Piplits K., Haubner R., Hutter H. Quantitative investigation of boron incorporation in polycrystalline CVD diamond films by SIMS // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V. 365 P. 636–641.
- 80.Stephen E., Reichenbach, Henderson A., Lindquist R., Tao Q. Efficient encoding and rapid decoding for interactive visualization of large three-dimensional hyperspectral chemical images // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009. V. 23 P. 1229–1233.
- 81.Jen D., Parente P., Robbins J., Weinberg R. ImageSurfer: A tool for visualizing correlations between two volume scalar fields // Conference Paper. November 2004.
- 82.Свободная энциклопедия "Википедия". [электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Метод_Монте-Карло. – свободный доступ. – (23.06.2016).
- 83.Computer Simulation of Atomic Collisions in Crystalline Solids. MARLOWE 15B. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.oecd-neo.org/tools/abstract/detail/psr-0137>. – свободный доступ. – (23.06.2016).

84. Berger M.J., Bichsel H. BEST, BE the Stopping power program. Unpublished. 1994.
85. Agostinelli S. Geant4 - a simulation toolkit. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2003. V. 506. P. 250–303.
86. Schiwietz G., Grande P.L. Introducing electron capture into the unitary-convolution-approximation energy-loss theory at low velocities // Physical Review A. 2011. V. 84. P. 1-7.
87. Karapiperis L., Adesida I., Lee C.A., Wolf E.D. Ion beam exposure profiles in PMMA—computer simulation // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 19. P. 1259.
88. ESTAR. ASTAR. PSTAR. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/intro.html>. – свободный доступ. – (23.06.2016).
89. Program MSTAR. Description, and instructions for the user. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.nds.iaea.org/stopping/MstarWWW/MstarRInstr.html>. - свободный доступ. - (23.06.2016)
90. Основы взаимодействия заряженных частиц с диэлектрическими материалами. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://kk.docdat.com/docs/index-351817.html?page=5>. – свободный доступ. – (23.06.2016).
91. Moller W., Eckstein W., Biersack J.P. Tridyn-binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids // Comput. Phys. Communic. 1998. V. 51. P.355-368.
92. Interactions of ions with matter. SRIM - The stopping and Range of Ions in Matter. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.srim.org>. – свободный доступ. – (23.06.2016).
93. Комаров А.Ф. Моделирование процесса двухпучковой высокодозной ионной имплантации в твердотельные мишени // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. № 11. С. 119-123.
94. Леонтьев А.В., Нечаев С.В. TREK1 - комплекс программ моделирования ионного легирования материалов электронной техники // материалы к

конференции "3-я международная конференция "Взаимодействие излучений с твердым телом". 6-8 октября. 1999. Минск. Беларусь. С. 156-158.

95. Gibbons J.F. Ion implantation in semiconductors - Part II: Damage production and annealing // Proceedings of the IEEE. 1972. V. 60. P. 1062-1096.

96. Biersack J.P. Calculation of projected ranged - analytical solutions and a simple general algorithm // Nucl. Instrum. Meth. 1981. V. 182. P. 199-206.

97. Webb P.R., Wilson I.H. Problems using the Sigmund formula for the calculation of sputtering yields // Vacuum. 1989. V. 39. P. 1163-1165.

98. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter. Pergamon. New York. 1985.

99. Svensson B.G., Mohadjeri B., Hallén A., Svensson J.H., Corbett J.W. Divacancy acceptor levels in ion-irradiated silicon // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 2292.

100. Афросимов В.В., Денисов Д.В., Ильин Р.Н., Сахаров В.И., Серенков И.Т. Сечения торможения ионов азота с энергией 50–230 keV в кремнии, измеренные методом обратного рассеяния ионов // Журнал технической физики, 2009, Т. 79. № 6. С. 21-27.

101. Шилюбреева С.Н., Кашкаров Л.Л., Барабаненков М.Ю., Пустовит А.Н., Зиненко В.И., Агафонов, Ю.А. Протонно-стимулированное перераспределение атомов железа в кварце: экспериментальное моделирование воздействия космического излучения // ДАН. 2006. Т. 411. № 5. С. 676-679.

102. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. Sputtering of highly oriented pyrolytic graphite with 30 keV Argon ions // Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. V. 3. № 4. P.631-634.

103. Mishra Y.K., Mohapatra S., Kabiraj D., Mohanta B., Lalla N.P., Pivinc J.C., Avasthia D.K. Synthesis and characterization of Ag nanoparticles in silica matrix by atom beam sputtering // Scripta Materialia. 2007. V. 56. P. 629–632.

104. Hofsass H., Zhang K. Fundamentals of surfactant sputtering // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 2731.

105. Shilobreeva S. N., Kuzmin L. E. Simulation of the Ion Modification Processes in the Silicate Dust of Protoplanetary Disks // *Solar System Research*. 2004. V. 38, № 1. P. 59–65.
106. Díaz-Cano L.S., Jones A.P. Carbonaceous dust in interstellar shock waves: hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) vs. graphite // *Astronomy and Astrophysics*. 2008. V. 492. P. 123-133.
107. Sun L., Gong J.L., Wang Z.X., Zhu Z.Y. Irradiation-induced phase transformations in carbon nanostructures // *Nucl. Instrum. Meth.* 2005. V. 228. P. 26-30.
108. Koval Y., Geworski A., Gieb K., Lazareva I., Müller P. Fabrication and characterization of glassy carbon membranes // *Vac. Sci. Technol. B*. 2014. V. 32. P. 420.
109. Ashworth D. G., Bowyer M. D., Owen R. A revised version of PRAL-the projected range algorithm // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1991. V. 24. № 8. P. 1376.
110. Боголюбов Н. Н. Избранные труды по статистической физике. — М.: Изд-во МГУ, 1979.
111. Дацюк, В.М. Использование вычислительного пакета GEANT4 для моделирования одномерного координаточувствительного сцинтилляционного детектора [Электронный ресурс] / В.М. Дацюк, Я.А. Бердников. — Электрон. версия печ. публикации. — Свободный доступ из сети Интернет (чтение, печать, копирование). — Adobe Acrobat Reader 4.0. — <URL:<http://dl.unilib.neva.ru/dl/001389.pdf>>.
112. Кавригин П. С. Использование программных пакетов fluka и geant4 для решения задач адронной терапии // *Вестник СПбГУ. Физика. Химия*. 2010. № 4. С. 131-136.
113. Лоренц Г.А. Статистические теории в термодинамике. — М.: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. — 184 с.
114. Slodzian G., Lorin J.C., Havette A. Isotopic effect on the ionization probabilities in secondary ion emission // *J. Phys.* 1980. V. 23. P. 555-558.

115. Shimizu N., Semet M.P., Allegre C.J. Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1978. V. 42. P. 1321-1334.
116. Weathers F.W., Litz B.T., Herman D.S., Huska J.A., Keane, T.M. The PTSD Checklist (PCL): Reliability, validity, and diagnostic utility // Paper presented at the 9th Annual Conference of the ISTSS, San Antonio. 1993.
117. Plainaki C., Milillo A., Mura A., Massetti S., Orsini S., Cassidy T. Ion sputtering and radiolysis of ice at the Galilean moons // 10th Hellenic Astronomical Conference. Ioannina. 5-8 September 2011. P.1-16.
118. Piani M., Watrous J. Necessary and Sufficient Quantum Information Characterization of Einstein-Podolsky-Rosen Steering // *PRL*. 2015. V. 114. P. 1-6.
119. Johnson R.E., Carlson R.W., Cooper J.F., Paranicas C., Moore M.H, Wong M.C. Radiation effects on the surface of the Galilean satellites // In: Bagenal F., Dowling T., McKinnon W.B. (eds) *Jupiter-the planet, satellites and magnetosphere*. 2004. Cambridge University. Cambridge. P. 485–512. Chapter 20.
120. Meyer-Vernet N. Basics of the Solar Winds // *Meteoritics & Planetary Science*. 2008. V. 43. № 10. P. 1909.
121. Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // *Phys. Rev*. 1969. V. 84. P. 383-416.
122. Berger M.J., Seltzer S.M. Tables of energy losses and ranges of electrons and positrons // *NASA Publication SP-3012*. 1964.
123. Yamamura Y., Matsunami J., Itoh N. Radiation effects and defects in solids // *Rad. Eff*. 1983. V. 71. P. 65.
124. Johnson R.E. Energetic charged particle interaction with atmospheres and surfaces // *New York: Springer-Verlag*. 1990. P.344
125. Johnson R.E. Sputtering and desorption from icy surfaces // *Solar System Ices*. Dordrecht. WKAP. *Astrophys. And Space Sci. Library*. 1998. P. 303–331.
126. Eckstein W. Sputtering by Particle Bombardment // *Topics in Applied Physics*. 2007. V. 110. P. 33-187.

- 127.Fama M., Shi J., Baragiola R.A. Sputtering of ice by low-energy ions // Surf. Sci. 2008. V. 602. P. 156–161.
- 128.Brown W.L., Augustyniak W.M., Simmons E., Marcantonio K.J., Lanzerotti L.J., Johnson R.E., Boring J.W., Reimann C.T., Foti G., Pirronello V. Erosion and molecular formation in condensed gas films by electronic energy loss of fast ions // Nucl. Instrum. Methods. 1982. V. 198. P. 1–8.
- 129.Baragiola R.A., Vidal R.A., Svendsen W., Schou J., Shi M., Bahr D.A., Atteberry C.L. Sputtering of water ice // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2003. V. 209 P. 294–303.
- 130.Reimann C.T., Johnson R.E., Brown W.L. Sputtering and luminescence in electronically excited solid argon // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 600–603.
- 131.Johnson R.E., Quickenden T.I., Cooper P.D., et al. The production of oxidants in Europa's surface // Astrobiology. 2003. V. 3. P. 823–850.
- 132.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.
- 133.ConverterWT manual. [электронный ресурс]. – Режим доступа: www.geologynet.com/programs/convert.xls. – свободный доступ(excel). – (29.12.2015).
- 134.Guerquin-Kern J., Wu T., Quintana C., Croisy A. Progress in analytical imaging of the cell by dynamic secondary ion mass spectrometry (SIMS microscopy) // Biochim. Biophys. Acta. 2015. V. 1724 P. 228.
- 135.Mass Spectrometer Catalog 2005–2007. Pfeiffer Vacuum. July 2005.
- 136.Pillinger C.T., Greenwood R.C., Johnson D., Gibson M.J., Tindle A.G., Verchovsky A.B., Buikin A.I., Franchi I.A., Grady M.M. Light element geochemistry of the Chelyabinsk meteorite // Geochem. Int. 2013. V. 51. № 7. P. 540.
- 137.Романовская Г.И. Определение органических соединений в некоторых образцах челябинского метеорита методом синхронной спектрофлуориметрии // Геохимия. 2013. № 7. С. 650-653.

138. Назаров М. А., Демидова С. И., Аносова М. О., Костицын Ю. А., Нтафлос Т., Брандштеттер Ф. Самородный кремний и силициды железа в лунном метеорите Dhofar 280 // Петрология. 2012. Т. 20. № 6. С. 560-573.
139. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е. Аморфные металлические сплавы // УФН. 1990. Т. 160. № 9. С. 75-100.
140. Мирошниченко Л. И. Солнечная активность и Земля. — М.: Наука, 1981. — 144 с.
141. Диаконис П. Статистические методы с интенсивным использованием ЭВМ / П. Диаконис, Б. Эфрон // В мире науки. — 1993. — № 3. — С. 60-72.
142. Johnson R. E., Fama M., Liu M., Baragiola R. A., Sittler E. C. Jr., Smith H. T. Sputtering of ice grains and icy satellites in Saturn's inner magnetosphere // Planet Space Sci. 2008. V. 56. P. 1238–1243.
143. Cooper J. F., Johnson R. E., Mauk B. H., Garrett H. B., Gehrels N. Energetic ion and electron irradiation of the Icy Galilean Satellites // Icarus. 2001. V. 149. P. 133-159.