



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. В.Л. ТАЛЬРОЗЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК(ИНЭПХФ РАН ИМ. В.Л. ТАЛЬРОЗЕ)**

РФ, 119334, г. Москва,
Ленинский проспект, 38, корп.2
ИНН7736035245/КПП773601001
ОГРН 1037739330023
ОКПО 04843385
Тел./факс +7(499)1378258
09.11.2016 №11413 *-8428-185*
На № _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
энергетических проблем химической
физики им. В.Л.Тальрозе
Российской академии наук,
д.ф.-м.н., профессор



В.Н. ЕМОХОНОВ

2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института энергетических проблем химической физики им. В.Л.Тальрозе Российской академии наук на диссертацию БРОНСКОГО Василия Сергеевича «Определение примесей углерода и водорода в силикатах методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) с использованием численного моделирования», представляемой по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук

1. Актуальность избранной темы.

Диссертация В.С. Бронского посвящена разработке способов определения примесей углерода и водорода в силикатах методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). Данный метод обладает низкими пределами обнаружения для большинства элементов, включая углерод и водород. Микро и нано объёмы материалов могут анализироваться с высокой чувствительностью достигающей уровня ppb. Латеральное разрешение МСВИ достигает 100 нм, глубина ионного профилирования может достигать десятком мкм, разрешение по глубине – 10 нм. 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 существенно искажают полученные профили распределения элементов в гетерогенных по составу образцах и тем самым усложняют процедуру количественного анализа.

В основном количественный анализ методом МСВИ применяли к исследованиям профиля легирования полупроводниковых материалов с использованием ионно-имплантированных образцов сравнения. Количественный анализ в случае образцов со сложным составом подразумевает использование адекватных образцов сравнения. При исследовании природных материалов создание таких образцов является крайне затруднительной и дорогостоящей процедурой. В большинстве случаев их создание просто невозможно.

В настоящее время уровень развития теории взаимодействия ионов малых энергий (до 20 кэВ), в том числе используемых в МСВИ, с твердым телом не позволяет установить связь аналитического сигнала с содержанием определяемого элемента на количественном уровне. Единственный перспективный путь на сегодняшний день состоит в разработке полуэмпирических уравнений связи для определенных образцов. Решению этой актуальной задачи посвящена основная часть диссертации.

Автор на примере ряда силикатных образцов, имеющих важное значение для геохимии, разрабатывает способ определения примесей углерода и водорода методом МСВИ, используя связь аналитического сигнала с характеристиками матриц по химическому составу и структурными параметрами. Учитывая сказанное, работа В.С. Бронского является **актуальной**.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Основные выводы, представленные автором, являются **обоснованными**. В работе используются такие методы научного исследования как численное моделирование, метод статистического анализа и др. Диссертант опирается на результаты анализа открытых отечественных и зарубежных статей и публикаций научных центров и высших учебных заведений (Carnegie Institute of Washington, Columbia University, МГУ им. Ломоносова, НИЯУ МИФИ и др.). В обзоре литературы автор подробно рассматривает основные механизмы распыления и последующей ионизации в процессе МСВИ анализа, а также теоретические основы количественного МСВИ анализа. Диссертантом проведен обширный анализ теоретических моделей для расчета коэффициентов распыления различных элементов с поверхности твердых тел под воздействием потока ионов. Список использованной литературы содержит 143 наименования.

3. Оценка новизны и достоверности

Работа содержит элементы научной новизны, в частности, автор выделяет разработку способа 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. Впервые обнаружена и установлена зависимость коэффициента ионизации углерода от параметра NBO/T (отношение числа немостиковых атомов кислорода к числу тетраэдрически координирован-

ных ионов кремния и алюминия), соответствующего структуре и составу ряда проанализированных силикатных стекол. Автор предлагает данную зависимость использовать в качестве градуировочной характеристики приборов Cameca IMS 4f, 6f, 7f, 1280 при определении углерода в образцах силикатных стекол.

Диссертантом 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.

Полученные результаты являются новыми, достоверность подтверждена результатами экспериментов, которые приведены в тексте диссертации и сравнением результатов с данными литературы.

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 6 научных работах, 5 из них опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Результаты исследования неоднократно обсуждались на различных международных и общероссийских научно-практических конференциях (автор участвовал в 7 конференциях), что подчеркивает серьезный подход автора к проведенному исследованию и востребованность полученных результатов.

4. Содержание работы

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

Во **введении** обоснована актуальность исследования, определены цель и основные задачи диссертации. Сформулированы научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе **«Взаимодействие ионизирующего излучения (Cs^+ , O_2^+) с силикатами в методе МСВИ и численное моделирование взаимодействия ионизирующего излучения (H^+ , Cs^+ , O_2^+) с силикатами** систематизирована литература, посвященная рассмотрению основных процессов распыления и ионизации, лежащих в основе метода МСВИ и взаимодействия потоков ионов с твердыми телами, а также основы количественного анализа с помощью данного метода. На основании проведенного обзора сделан вывод, что на данный момент МСВИ является приоритетным методом локального анализа для решения задач взаимодействия потока ионов с силикатами. Однако существует дальнейшая необходимость его развития в области количественного анализа гетерогенных образцов.

Так же в этой главе рассмотрены программы, основанные на методе Монте-Карло, в применении к решению задач взаимодействия потока ионов с твердыми телами. Сделан вывод о том, что в настоящее время для этих целей при изучении аморфных образцов наиболее верно использование программы SRIM. Показано, что ее применение для кристаллических мишеней должно сопровождаться дополнительными вычислениями с использованием комплекса SUSPRE. Подробно и детально рассмотрены модели для расчета коэффициентов распыления твердых тел ионами для таких пар ион-мишень как «углерод-силикаты» и «водород/кислород-лед». Сделан вывод о необходимости дальнейшего исследования данных моделей на устойчивость к вариациям входящих в них параметров.

Вторая глава **«Развитие метода МСВИ для определения углерода и водорода и изучения их распределений в силикатах»** посвящена разработке способа определения примеси углерода в силикатных стеклах, основанного

на экспериментальной оценке отношения коэффициента ионизации углерода к его вторичному ионному току. В этой главе также приводится описание созданного автором программного модуля для математической обработки результатов МСВИ анализа на примере определения углерода и водорода.

Автором впервые установлена линейная зависимость коэффициента ионизации примеси углерода от специального параметра NBO/T , характеризующего состав и структуру силикатных стекол: отношения числа немостиковых атомов кислорода к числу тетраэдрически координированных ионов кремния и алюминия. Полученные эмпирические соотношения в дальнейшем используются для количественного определения углерода в силикатных стеклах. Применение нового программного модуля позволило получить важные результаты, касающиеся пространственного распределения водорода и углерода по площади образца, в частности выявить области пространственного совпадения исследуемых элементов. Полученные результаты подтверждаются сравнением с результатами других методов.

В третьей главе «**Результаты экспериментов по распределению элементов при взаимодействии H^+ , He^+ , O_2^+ с силикатами с использованием МСВИ**» описан эксперимент по исследованию перераспределения железа (^{54}Fe), предварительно имплантированного в аморфный SiO_2 и кристаллический кремний после их облучения ускоренными протонами ($E = 20$ кэВ и дозой $5.0 \times 10^{16} H^+/cm^2$) и ионами гелия ($E = 40$ кэВ и дозой $1.0 \times 10^{16} He^+/cm^2$). Полученные результаты впервые показали возможности метода МСВИ при изучении распределения изотопов (^{54}Fe) в силикатах под воздействием радиационных и термических процессов.

В четвертой и пятой главах приведены решения конкретных задач (аморфизация кристаллических структур силикатов при имплантации ионов железа, распыление вещества с поверхности твердых тел, в том числе льда). В этом случае получены важные данные (предложена модель аморфизации кристаллических силикатов под воздействием протонов в зависимости от энергии и

времени облучения, рассчитаны коэффициенты распыления изотопов ^1H , D и ^{16}O , ^{18}O и построена модель перераспределения изотопов ^1H , D под воздействием протонов), которые с точки зрения заявленной специальности соискателя можно интерпретировать, как приложения разработанных способов и методик анализа к соответствующим объектам.

Содержание диссертации изложено в логически последовательной форме. Стил ь изложения в целом четкий и понятный. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Полученные результаты являются **новыми, достоверность подтверждена** результатами экспериментов и теоретическими расчетами, которые приведены в тексте диссертации, а также проработкой автором отечественной и зарубежной литературы по наиболее важным аспектам темы исследования в объеме 143 наименования.

Автореферат и публикации соискателя в полной степени отражают ее наиболее существенные положения, выводы и рекомендации.

Диссертация не только вносит определенный вклад в развитие аналитической химии, но и обладает в высокой степени практической значимостью. Основные положения и выводы диссертации Бронского Василия Сергеевича могут быть использованы, как отмечено автором, для градуировки различных масс-спектрометров. Использование такой градуировки позволяет проводить анализ элементов-примесей в силикатных стеклах без использования стандартных образцов. Разработанный модуль может быть использован для изучения распределения анализируемых элементов и их изотопов методом МСВИ в образцах различного состава, а также для любых масс-спектрометров.

5. Достоинства и недостатки диссертации

Недостатками работы, на наш взгляд, являются:

1. В работе отсутствует пошаговое описание алгоритма, количественного определения концентрации углерода в образце без использования стандартных образцов. Его стоило бы выделить в отдельный раздел.



2. Отсутствует объяснение того, что наблюдаемый параллельный сдвиг зависимостей коэффициента ионизации от параметра NBO/T на рис. 7 (стр. 50) определяется различными значениями первичного ионного тока на различных приборах.
3. В тексте диссертации следовало бы объяснить более четко, что для образца метеорита Челябинск на рис. 7 (стр. 50) имеется лишь одна точка, с использованием которой вычислялся параллельный сдвиг линейной зависимости, а коэффициент пропорциональности берется из зависимостей, построенных по литературным данным.
4. Отсутствует объяснение того, что означает фраза «совместное использование программ SRIM и SUSPRE».
5. Отсутствует подробное описание того, как экспериментально определялся проективный пробег.
6. Отсутствует описание модели аморфизации с физических позиций. Не понятно, как происходит переход к возрасту. Не проанализировано, как соответствует энергия в эксперименте и в космическом пространстве.
7. На рис. 14 (стр. 63) отсутствует отмеченная в подписи к этому рисунку область анализа.
8. На рис. 9 (стр. 56), 14б, 14в (стр. 63), демонстрирующих двумерное распределение 1H и ^{12}C в образце метеорита Челябинск на площади размером 250×250 мкм, отсутствует подпись к шкале интенсивностей.
9. На рис. 22 (стр. 84) не читаются надписи.
10. Формулы (23) содержат ошибки.

Несмотря на отмеченные недостатки, диссертационное исследование Бронского Василия Сергеевича на тему «Определение примесей углерода и водорода в силикатах методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) с использованием численного моделирования» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение такой научной задачи, как разработка способа количественного анализа элементов-

примесей в силикатах сложного состава методом МСВИ, имеющей важное значение для аналитической химии, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.02 – "Аналитическая химия».

Отзыв обсуждён и одобрен на заседании научного семинара ИНЭПХФ РАН им. В.Л.Тальрозе 20 октября 2016 г., протокол № 1

Отзыв составили

<p>Заведующий лабораторией масс-спектрометрии в энергетике и экологии (Ф006), ФИНЭПХФ РАН им. В.Л.Тальрозе кандидат физ.-мат. наук. E-Mail:kozlovsk@bineap.ac.ru Раб.тел.: 8(916)6801645</p>	<p>Вячеслав Иванович КОЗЛОВСКИЙ</p> 
<p>Заведующий лабораторией ионной динамики и анализа масс-спектральных данных (Ф003), ФИНЭПХФ РАН им. В.Л.Тальрозе доктор физ.-мат. наук. E-Mail:raznikov@hotmail.ru Раб.тел.: 8(916)6801645</p>	<p>Валерий Владиславович РАЗНИКОВ</p> 

Подпись Козловского В.И., Разникова В.В. заверяю:

ученый секретарь **ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе,**

к.ф.-м.н. Ларичев Михаил Николаевич