

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи



ЧУЧИНА ВИКТОРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ПРЯМОЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ФТОР- И
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НА
ОСНОВЕ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С
ИМПУЛЬСНЫМ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ**

Специальность - 02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва– 2022

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: Губаль Анна Романовна
Кандидат химических наук

Официальные оппоненты: Лидия Николаевна Галль
Доктор физико-математических наук, академик РАН,
профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт Аналитического приборостроения Российской
Академии Наук, главный научный сотрудник

Севастьянов Вячеслав Сергеевич
Доктор технических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции институт
геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской Академии Наук, главный научный сотрудник

Карандашев Василий Константинович
Кандидат химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт проблем технологии микроэлектроники и
особочистых материалов Российской Академии Наук»,
руководитель Аналитического сертификационного
испытательного центра

Защита диссертации состоится «30» марта 2022 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, ауд. 337. E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:
<https://istina.msu.ru/dissertations/431676058/>

Автореферат разослан «17» февраля 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

И.А. Ананьева

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Анализ твердотельных материалов, включая определение содержания таких трудноионизуемых элементов, как О и F, требуется в различных областях науки и техники. Это, например, определение примесей в металлах и сплавах, анализ геологических и археологических образцов, контроль стехиометрии в монокристаллах и анализ многослойных покрытий.

Нелинейные монокристаллы и твердые растворы на их основе достаточно широко применяются в различных сферах, включая военную, гражданскую, медицинскую отрасли и производство инженерного и научного оборудования. Однако создание кристаллов хорошего качества с необходимыми физическими свойствами (нелинейно-оптические характеристики, лазерная прочность, электропроводность и т.д.) представляет значительную трудность из-за наличия неоднородностей распределения основных и примесных компонентов.

В связи с этим необходимы контроль состава выращиваемых кристаллов при их производстве и проведение комплексных исследований для установления зависимости свойств от условий роста и распределения основных и примесных компонентов, включая легирующие примеси. Это позволит организовать поиск новых нелинейно-оптических материалов с необходимыми свойствами и разработать технологии получения монокристаллов высокого качества. Однако до сих пор значительную трудность представляет прямой многоэлементный количественный анализ таких монокристаллов, включая возможность определять легкие элементы и легирующие компоненты в широком диапазоне концентраций, а также послойный анализ диэлектрических материалов.

Наибольшую сложность представляет определение фтора и кислорода в таких материалах. В большинстве известных методов для этого требуется растворение вещества, что делает невозможным прямое определение данных элементов в твердотельных материалах, включая их послойный анализ. Ряд других методов отличается высокой трудоемкостью, и/или высокими пределами обнаружения. Высокие пределы обнаружения и матричные эффекты зачастую не

позволяют определять неравномерность распределения этих элементов в кристаллах.

Цель работы:

Разработка методологических подходов для прямого многоэлементного анализа монокристаллов, включая определение содержания трудноионизуемых элементов (фтор, кислород) и послойный анализ, на основе времяпролетной масс-спектрометрии с коротким (несколько микросекунд) импульсным тлеющим разрядом (μ s-PGD TOF MS) и апробация данного подхода к анализу распределения основных и примесных компонентов в различных монокристаллах.

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

1. Разработка подходов к прямому количественному определению О и F в твердотельных пробах на основе метода μ s-PGD TOF MS в ячейке с комбинированным полым катодом (КПК) с использованием различных газов и газовых смесей. Оптимизация условий разряда и построение градуировочных зависимостей.

2. Разработка подходов к прямому элементному анализу диэлектрических монокристаллов с помощью масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда с КПК.

3. Разработка подхода к прямому элементному анализу ионных проводников.

4. Разработка подхода к послойному анализу многослойных кислородсодержащих пленок на основе метода μ s-PGD TOF MS в ячейке КПК.

5. Апробация разработанных подходов при анализе распределения основных и примесных компонентов на примере линейки кристаллов титанил-фосфата калия (КТР), легированных KF и Rb⁺, и KGd(WO₄)₂:Nd³⁺.

В качестве **объектов исследования** в работе использовались следующие диэлектрические монокристаллы: кристаллы титанил-фосфата калия, чистые и легированные фторидом калия и рубидием, линейка ионных кристаллов фторида лантана, легированных фторидами стронция и гадолиния, кристаллы калий-гадолиниевого вольфрамата, легированного неодимом; а также многослойные кислород-содержащие покрытия.

Научная новизна.

1. Исследован и использован механизм высокоэффективной электронной ионизации в применении к анализу кислорода и фтора в обычно используемом Ar разряде.

2. Выявлены возможности Пеннинговского механизма ионизации и электронной ионизации при использовании различных разрядных газов и газовых смесей при определении кислорода и фтора в масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда.

3. Разработан подход к прямому элементному анализу диэлектрических монокристаллов с помощью масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда с КПК.

4. Обнаружены квазипериодические колебания интенсивности основных компонентов фторидных кристаллов LaF_3 , легированных SrF_2 и GdF_3 , связанные с ионной проводимостью этих кристаллов. Предложен и апробирован способ устранения этих колебаний с помощью нанесения на поверхность пробы слоя серебра. Разработан подход к прямому многоэлементному анализу ионных проводников.

5. Разработан подход к послойному анализу диэлектрических кислородсодержащих покрытий в ячейке КПК. Показано влияние материала катода и условий ионизации на форму кратера и равномерность распыления многослойных покрытий.

6. На примере кристаллов КТР, чистых и легированных KF и Rb^+ , и $\text{KGd(WO}_4)_2\text{:Nd}^{3+}$ показана применимость разработанных подходов для анализа распределения примесей и основных компонентов в диэлектрических кристаллах, показано влияние условий ионизации, материала катода и поверхностного слоя на эффективность распыления и пространственное разрешение.

Практическая значимость.

1. Разработаны методические подходы к прямому определению элементов с высокой энергией ионизации - фтора и кислорода - в твердотельных материалах различной проводимости с пределами обнаружения 2 и 5 ppm, соответственно, на основе времязадержки масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

2. Разработан вариант пробоподготовки диэлектрических материалов для прямого элементного анализа, обеспечивающий

поверхностную проводимость образца и его эффективное распыление.

3. Разработаны методические подходы к одновременному определению основных и примесных компонентов в диэлектрических монокристаллах (O, F, P, K, Ti, Rb, Sr, La, Nd, Gd, W), что позволяет проводить анализ изменения состава компонентов в диапазоне 0,0001– 100 масс. % вдоль различных осей и граней роста с относительной погрешностью менее 10%.

4. Разработаны подходы к послойному анализу многослойных диэлектрических кислородсодержащих покрытий в диапазоне глубин 50 – 10000 нм. Показано, что распыление происходит с незначительным падением послойного разрешения по глубине с 8 нм на глубине 60 нм до 25 нм на глубине 1000 нм.

Положения, выносимые на защиту

1. Использование механизма электронной ионизации в аргоновом импульсном тлеющем разряде позволяет эффективно ионизовать кислород и фтор, имеющие более высокую энергию ионизации, чем энергия метастабильных атомов Ar.

2. Использование неона в качестве разрядного газа позволяет определять содержание трудноионизуемых элементов в твердотельных материалах на уровне ppm.

3. Нанесение проводящего слоя серебра на поверхность диэлектрических монокристаллов позволяет достигнуть их эффективного распыления в тлеющем разряде, а также препятствует прохождению тока через кристаллы с ионной проводимостью по фтору, что способствует их стабильному распылению.

4. С использованием времепролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом в КПК возможно проводить анализ многослойных диэлектрических кислородсодержащих покрытий с разрешением порядка нескольких нм.

5. Разработанные методические подходы на основе метода масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом позволяют проводить анализ распределения основных и примесных компонентов в диэлектрических монокристаллах (O, F, P, K, Ti, Rb, Sr, La, Nd, Gd, W) в диапазоне 0,0001– 100 масс. % вдоль различных осей и граней роста с относительной погрешностью менее 10%.

Степень достоверности.

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов анализа, статистической оценкой погрешностей и сходимости результатов измерений, а также высокой воспроизводимостью полученных результатов и их согласованностью с данными альтернативных независимых методов анализа.

Соответствие паспорту научной специальности:

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия по областям исследований:

- методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.);
- анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения.
- теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии.

Апробация работы.

2021: The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2021”, Санкт-Петербург, Россия, 6-10 Сентября.

2019: European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2019, По, Франция, 3-8 Февраля; XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019", Москва, Россия, 8-12 Апреля; The XI International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2019”, Санкт-Петербург, Россия, 9-13 Сентября; Colloquium Analytical Atomic Spectroscopy – «CANAS-2019», Фрайберг, Германия, 23-25 Сентября; VIII Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, Россия, 14-18 Октября; 2019 China Symposium on Glow Discharge Spectroscopy, Шанхай, Китай, 18-19 Октября ; Фундаментальные проблемы оптики «ФПО-2019», Санкт-Петербург, Россия, 21-25 Октября.

2018: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», Москва, Россия, 9

– 13 Апреля; 4th International Glow Discharge Symposium, Берлин, Германия, 16-18 Апреля.

2017: “Science and Progress-2017”, Санкт-Петербург, Россия, 13-17 Ноября; 12-я конференция-конкурс “Химия, физика и механика материалов”, Санкт-Петербург, Россия, 8 Декабря.

Гранты. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-73-20089).

Публикации. По материалам работы опубликовано 27 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия», и 19 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора.

В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю. Автор принимал активное участие в постановке задач исследования, подготовке, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы, представлении результатов на научных конференциях, а также формулировке защищаемых научных положений и выводов. Непосредственное исследование механизмов распыления и ионизации (электронный и Пенningовский механизмы ионизации) диэлектрических монокристаллов в тлеющем разряде с использованием различных газов и газовых смесей проведено совместно с А.Р. Губаль и А.А. Ганеевым [1-5]. Разработка подходов к анализу кристаллов с высоким содержанием фтора, послойному анализу кислородсодержащих диэлектрических покрытий, а также апробация разработанных подходов при анализе нестехиометрии в диэлектрических монокристаллах проводилась соискателем совместно с научным руководителем [6-8]. Вклад автора в научных трудах [1,5] составляет 3/4; в научных трудах [2,3,7] составляет 1/2, в научных трудах [6,8] составляет 3/5 и в [4] работе 1/3.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, глав с обсуждением полученных результатов, а также выводов, списка используемых сокращений и списка цитируемой литературы (309 наименований). Работа

изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 26 таблиц.

Используемые сокращения. КТР – титанил-фосфат калия (KTiOPo_4); КПК – комбинированный полый катод, $\mu\text{s-PGD TOF MS}$ - времяпролетная масс-спектрометрия с микросекундным импульсным тлеющим разрядом, СЭМ ЭДС - сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, Дуговая ОЭС - дуговая оптическая эмиссионная спектрометрия, КОЧ – коэффициент относительной чувствительности элементов.

Основное содержание работы

Введение

Во Введении дано обоснование актуальности темы и сформулирована цель исследования, показана научная новизна и практическая значимость, степень достоверности, апробация на различных конференциях, структура и объем работы, публикации.

Обзор литературы

1-я глава включает разделы, посвященные проблемам анализа диэлектрических монокристаллов и особенностям их роста, описанию методов определения фтора и кислорода в твердотельных материалах, включая послойный анализ. Рассматриваются основные принципы работы методов, их преимущества и ограничения. Обсуждается специфика применения методов в отношении анализа непроводящих материалов.

В *первом разделе* рассмотрены актуальность определения трудноионизуемых элементов в различных твердотельных материалах. Особое внимание уделено проблемам анализа диэлектрических монокристаллов, особенностям их роста и взаимосвязи состав-свойства в различных частях выращиваемых кристаллов.

Во *втором разделе* рассматриваются методы элементного анализа, позволяющие исследовать твердотельные материалы, включая определение трудноионизуемых элементов: группа методов, требующих предварительного растворения, рентгеновские методы анализа, лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, молекулярный и атомно-абсорбционный анализ, нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрия и оптическая

эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия вторичных ионов, методы тлеющего разряда.

Наиболее подробно рассмотрен метод масс-спектрометрии тлеющего разряда, поскольку он являлся основным в данной работе. Приведено описание и сравнение различных типов разрядных ячеек и анализаторов, включая различные типы питания разряда. Освещены работы по разработке подходов к анализу диэлектрических материалов и возможные способы пробоподготовки, позволяющие эффективно возбуждать и ионизовать атомы диэлектрической пробы. Рассмотрены работы, посвященные разработке подходов к определению фтора и кислорода на основе тлеющего разряда, показаны возможности и ограничения каждого метода. Обсуждаются возможности использования как аргоновой плазмы, так и различных газов и газовых смесей. Показаны преимущества времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом для количественного определения элементов с высокой энергией ионизации. Рассматриваются возможности послойного анализа в тлеющем разряде.

Экспериментальная часть (*Вторая глава*)

Вторая глава состоит из четырех разделов, которые содержат описание используемых инструментальных систем, методов сравнения и исследуемых материалов. В первом разделе приведено описание исследуемых материалов, особенности получения градуировочных образцов, синтеза исследуемых монокристаллов. Второй раздел посвящен описанию основных методов анализа исследуемых объектов. Подробно рассмотрен времяпролетный масс-спектрометр с микросекундным импульсным тлеющим разрядом Люмас-30, его основные характеристики и особенности. Схема спектрометра и разрядной ячейки приведены на Рис.1. В главе описаны вспомогательные методы, такие как СЭМ ЭДС, Дуговая ОЭС и т.д. Затем показаны методы вычисления пределов обнаружения и особенности обработки статистических данных.

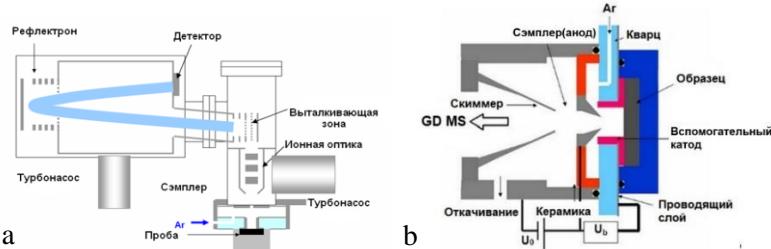


Рис. 1. Принципиальная схема масс-спектрометра Люмас-30 – а, разрядная ячейка комбинированного полого катода – б.

Результаты и их обсуждение

Глава 3. Разработка подходов к прямому анализу диэлектрических монокристаллов KTiOPO_4 и твердых растворов на его основе, легированных KF и Rb^+

Данная глава посвящена разработке подходов к прямому анализу диэлектрических монокристаллов с помощью метода масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда. Предложены несколько вариантов пробоподготовки диэлектрических монокристаллов для прямого анализа, разработан и апробирован максимально простой и наименее разрушающий метод пробоподготовки. Особое внимание уделено исследованию механизмов ионизации элементов с высокой энергией ионизации, таких как фтор и кислород, выполнены работы по подбору оптимальных условий ионизации, предложено использование различных газов и газовых смесей, сравнивается их эффективность для анализа данных объектов.

Глава 3.1 Разработка способа пробоподготовки диэлектрических монокристаллов для эффективного распыления в ячейке комбинированного полого катода

Существует несколько способов формирования поверхностной проводимости в диэлектрических образцах: смешивание исследуемого образца с металлическим порошком с последующим прессованием в таблетку, прессование образца в алюминиевую фольгу, предварительное погружение образца в расплав чистого индия. Однако данные способы пробоподготовки приводят либо к измельчению кристалла и невозможности проведения послойного анализа, а также эффективной сорбции воды на поверхности и уменьшению чувствительности метода, либо

достаточно высоким временным и материальным затратам на подготовку образца.

В связи с вышеперечисленным, в настоящей работе для формирования поверхностной проводимости в непроводящих образцах КТР на каждый образец был нанесен тонкий слой металлического серебра в виде суспензии серебра в изопропиловом спирте. Растворитель высушивали техническим феном в течение 2 минут при температуре 150°C. Обработанный образец был прикреплен к вспомогательному катоду – Рис. 2. Данный способ прост в использовании, не требует воздействия высоких температур, но при этом, наряду с формированием поверхностной проводимости, приводит к удалению воды, адсорбированной на поверхности образца. Разработанный способ пробоподготовки обеспечивает эффективное распыление КТР и высокую интенсивность пиков ионов в масс-спектре.



Рис. 2. а - Та вспомогательный катод; б - посеребренный образец КТР со вспомогательным катодом; в - вид испытуемого образца после распыления в μ s-PGD TOF MS.

Глава 3.2. Прямое определение фтора в кристаллах типа КТР, легированных КF

В первую очередь был предложен подход к определению фтора на основе времяпролетной масс-спектрометрии с Ar импульсным тлеющим разрядом. Исследованы и оптимизированы процессы ионизации фтора. Исследовалось влияние таких параметров, как задержка выталкивающего импульса, давление разрядного газа, длительность и напряжение разряда, материал вспомогательного катода. Выяснено, что в условиях электронной ионизации при малых временах задержки выталкивающего импульса, происходит высокоэффективная ионизация фтора (Рис. 3а). Эта ионизация происходит в бесстолкновительной зоне под воздействием высокоэнергетичного пакета электронов, который формируется на переднем фронте разрядного импульса (Рис. 3а). В условиях обычно используемого для ионизации других элементов Пеннинговского процесса, при ионизации элементов

метастабильными атомами аргона, ионы фтора отсутствуют в масс-спектре. Следует отметить, что эффективность механизма электронной ионизации и высокая энергия электронов в пакете подтверждается наличием, при малых задержках разрядного импульса, многозарядных ионов аргона в масс-спектре (Рис. 3б).

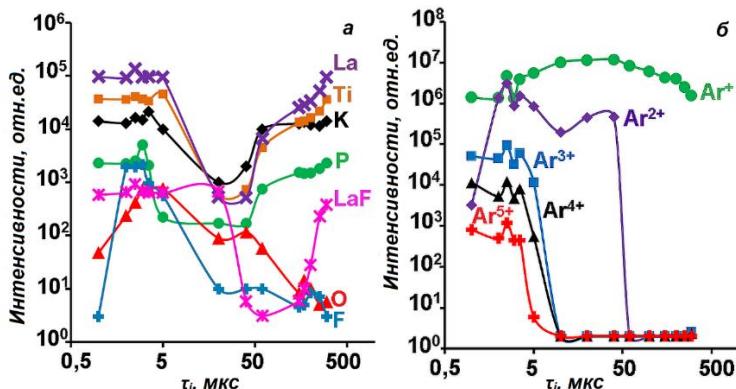


Рис. 3. Зависимость интенсивности пиков а - $^{19}\text{F}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{31}\text{P}^+$, $^{39}\text{K}^+$, $^{139}\text{La}^+$, $^{139}\text{La}^{19}\text{F}^+$ и $^{48}\text{Ti}^+$ от задержки выталкивающего импульса τ_i для градуировочного образца, а также б - многозарядных ионов Ar.

В Ar тлеющем разряде в условиях электронной ионизации для $^{19}\text{F}^+$ при использовании масс-спектрометра с разрешением порядка 800 также наблюдаются интерференции с двухзарядными ионами аргона $^{38}\text{Ar}^{2+}$ и ионами гидроксония $^{1}\text{H}_3^{16}\text{O}^+$. Впрочем, приемы, которые использовались для уменьшения интенсивностей пиков кластерных компонентов в КПК (введение в Ar 0,3% H_2 , использование высокоэффективного Та геттера в качестве материала, из которого был изготовлен вспомогательный катод) позволили практически полностью устраниТЬ влияние ионов $^{1}\text{H}_3^{16}\text{O}^+$. Предложено использовать следующее соотношение для учета влияния данных компонент:

$$I(\text{F}) = I(19) - I(\text{H}_3\text{O}^+) - I(\text{Ar}^{2+}) \cdot I(\text{Ar}^+)/I(\text{Ar}^+),$$

где $I(\text{F})$ – интенсивность пика ионов фтора с учетом поправок, $I(19)$ – измеренная интенсивность пика ионов фтора $m/z = 19$, $I(\text{H}_3\text{O}^+)$ – интенсивность пика иона H_3O^+ и других кластерных ионов при $\tau_i = 298$ мкс, $I(\text{Ar}^+)/I(\text{Ar}^+)$ – соотношение интенсивностей пиков

изотопов аргона, $I(^{36}\text{Ar}^{2+})$ – измеренная интенсивность компоненты $m/z = 18 (^{36}\text{Ar}^{2+})$.

Для примера на Рис. 4 приведен пример масс-спектра КТР, легированного KF, с концентрацией фтора 1,24 масс. % с учетом влияния $^{38}\text{Ar}^{2+}$.

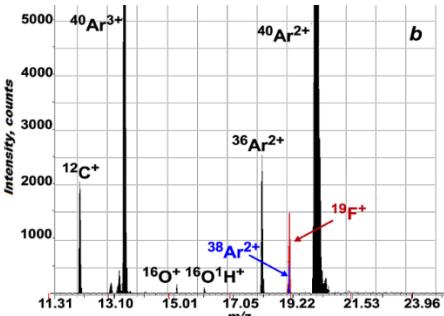


Рис. 4. Пример участка масс-спектра КТР, легированного KF, где показано влияние интерференции с ионами $^{38}\text{Ar}^{2+}$.

С учетом всех влияющих компонентов определены коэффициенты относительной чувствительности элементов КОЧ, с помощью которых проводилось определение F в диэлектрических кристаллах с концентрацией фтора 0,1-1,5 масс. %. Данные находятся в хорошем соответствии с концентрациями, полученными при расчете из шихты и с помощью метода сравнения СЭМ ЭДС. Предел обнаружения фтора с помощью $\mu\text{s-PGD TOF MS}$ составил 0,01 масс. %. Также для каждого кристалла были определены значения электропроводности, которые существенно зависели от концентрации фтора в кристалле.

Таким образом, разработанный подход позволяет количественно определять фтор в нерастворимых диэлектрических материалах с минимальной пробоподготовкой образца.

Глава 3.3 Разработка подхода к анализу кислорода в диэлектрических монокристаллах КТР

Прямое определение содержания кислорода одновременно с другими элементами остается актуальной задачей при исследовании различных материалов. В настоящем исследовании разработан и испытан подход к прямому определению кислорода и других матричных элементов в твердых образцах, основанный на $\mu\text{s-PGD TOF MS}$ в КПК. Для кислорода оптимизированы следующие

параметры разряда: длительность и напряжение разрядного импульса, давление в разрядной ячейке, задержка выталкивающего импульса и материал вспомогательного катода. Показана возможность эффективной ионизации кислорода в условиях электронной ионизации при коротких задержках выталкивающего импульса (Рис. 5а). Интенсивность компоненты $^{16}\text{O}^+$ сильно зависит от давления в разрядной ячейке (Рис. 5б).

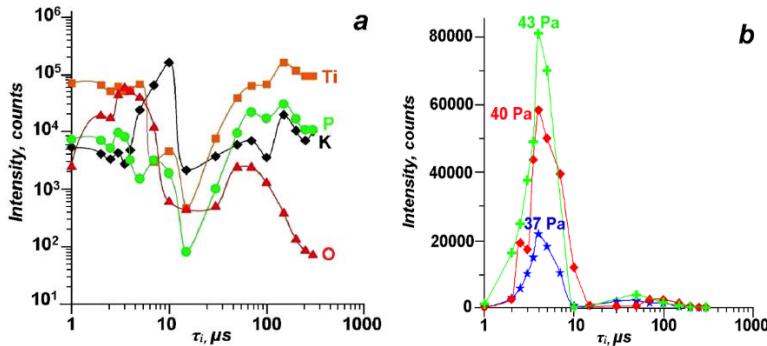


Рис. 5. а - зависимость абсолютных интенсивностей пиков элементов от задержки выталкивающего импульса τ_i для кристаллов КТР; б - зависимость интенсивности пика $^{16}\text{O}^+$ от задержки выталкивающего импульса τ_i и давления разрядного газа.

В оптимальных условиях для кислорода показана также возможность одновременного определения всех элементов, входящих в состав кристалла KTiOPO_4 . Получены значения КОЧ и градуировочные зависимости для кислорода, фосфора и калия. Пределы обнаружения составили 0,001, 0,001 и 0,002 масс. % для кислорода, фосфора и калия, соответственно. В качестве вспомогательных методов были использованы элементный анализ и СЭМ ЭДС. Данные, полученные разными методами, находились в хорошем соответствии между собой.

Разработанный подход позволяет проводить прямой, быстрый и точный количественный анализ кислородсодержащих образцов.

Глава 3.4 Апробация использования различных газов и газовых смесей для прямого анализа КТР, включая определение О и F

С помощью разработанных выше подходов возможно проводить полный анализ диэлектрических монокристаллов, включая определение трудноионизуемых элементов. Однако чувствительность и пределы обнаружения О и F недостаточны для определения низких содержаний данных элементов и контроля нестехиометрии в кристалле. В виду этого было предложено апробировать различные газы и газовые смеси, которые выбирались таким образом, чтобы обеспечить одновременно максимально эффективное распыление исследуемого образца и ионизацию элементов с высокой энергией ионизации. В частности, использование добавок газа с более высокой энергией ионизации может привести к более высокой эффективности ионизации кислорода и фтора, возможности их определения в условиях Пенningовской ионизации. Однако скорость распыления пробы при этом уменьшается, что связано с меньшей массой атомов легких газов (Ne и He) по сравнению с массой атома Ar. В виду этого, были апробированы небольшие добавки водорода (0,3%) в Ar, Ne и смесь He-Kr (80:20). Использование последней смеси оказалось неэффективным по сравнению с аргоновым разрядом в связи с чрезвычайно низкими скоростями распыления материала, что не позволило получить достаточные интенсивности для основных элементов кристалла, а использование смеси Ar+H₂ не привело к существенным улучшениям. Как в отношении оптимальных параметров, градиуровочных зависимостей, коэффициентов КОЧ, так и достигаемых уровнях правильности и пределов обнаружения получены очень схожие значения показателей в сравнении с Ar разрядом. Использование этой газовой смеси несколько предпочтительнее в отношении определения калия, поскольку перевод сигнала аргона с 40 массы на 41 (⁴⁰Ar¹H⁺) уменьшает интерференцию с изотопом ³⁹K⁺.

Существенные отличия в эффективности распыления и ионизации обнаружены при переходе с Ar на Ne плазму. Аналогично работам с аргоном, была проведена оптимизация параметров разряда, получены градиуровочные зависимости и относительные чувствительности для элементов, входящих в состав кристалла. Обнаружено, что для разряда в неоне при определении О и F могут быть реализованы оба механизма ионизации: Пенниговская ионизация при больших задержках выталкивающего импульса, и

электронная ионизация - при малых. Однако второй механизм все же более предпочтителен в силу на порядок большей чувствительности определения этих элементов. В таблице 1 приведено сравнение относительных чувствительностей элементов с нормировкой на суммарную интенсивность пиков Ti в Ar разряде в условиях электронной ионизации. В итоге для неонового разряда получены в 20 и 40 раз большие относительные чувствительности для кислорода и фтора, соответственно (по сравнению с аргоновой плазмой) в условиях электронной ионизации. При этом использование Ne вместо Ar не только увеличивает чувствительность определения F, но и устраняет все интерференции с $^{19}\text{F}^+$, присутствующие в Ar разряде.

Таблица 1. Значения КОЧ, используемые для КТР и градуировочных образцов.

Элемент	ПENNинговская ионизация	Электронная ионизация	
	КОЧ Ne ($\tau_i=160$ мкс)**	КОЧ Ar ($\tau_i=3$ мкс)	КОЧ Ne ($\tau_i=4$ мкс) ***
Ti	1,80±0,13	1,00	0,20±0,04
K	0,40±0,03	0,46±0,08	0,06±0,03
P	0,45±0,04	0,13±0,04	0,017±0,002
O	0,010±0,001	0,0710±0,0009 ***	0,30±0,07
F	0,0060±0,0004	0,22±0,05	1,9±0,3
Al*	2,20±0,15	0,51±0,03	0,037±0,003
La*	1,5±0,1	1,1±0,3	0,29±0,02

* - Элемент присутствовал только в градуировочных образцах.

** - Все значения КОЧ элементов были нормализованы на КОЧ Ti в Ar с использованием задержки выталкивающего импульса 3 мкс.

*** - При оптимальных параметрах для определения кислорода.

Пределы обнаружения для кислорода и фтора, рассчитанные по критерию три сигма составили – 0,0005 масс. % и 0,0002 масс. %, соответственно (для сравнения в Ar и ArH 0,001 масс. % и 0,01 масс. %, соответственно). Разработанный подход был применен для элементного анализа кристаллов КТР, легированных KF, и стандартного образца габбро эссе克斯итового СГД-1А. Метод показал достаточно хорошую сходимость с данными, полученными в Ar разряде, а также с помощью метода СЭМ ЭДС. Однако чувствительности определения калия и фосфора в Ne разряде оказались заметно ниже (пределы обнаружения - 0,008 и 0,01 масс. % для K и P, соответственно), что затрудняет использование неона для контроля стехиометрии кристалла, поскольку для этого необходимо одновременное определение всех его элементов. Таким образом, учитывая также высокую стоимость самого газа, использование неонового тлеющего разряда может быть рекомендовано для узких задач, предусматривающих только высокочувствительное прямое определение трудноионизуемых элементов (кислород, фтор).

Глава 4. Особенности анализа ионных проводников с высоким содержанием фтора на примере монокристаллов LaF₃, легированных SrF₂ и GdF₃

С помощью разработанного выше подхода к определению F в Ar плазме, также разработан подход к прямому многоэлементному анализу ионных проводников с высоким содержанием фтора, включая основные компоненты и легирующие примеси, которые в ионных проводниках играют решающую роль в достижении требуемых электрохимических свойств. Исследована панель монокристаллов LaF₃, легированных SrF₂ и GdF₃. Для контроля качества и ионной проводимости кристаллов перед исследованиями измерялись значения электропроводности методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 100 Гц - 1 МГц.

Обнаружено, что при прямом вводе ионных кристаллов в разрядную ячейку КПК возникают квазипериодические колебания интенсивностей детектируемых компонентов, причем если изменения интенсивностей пиков ¹³⁹La⁺ и ⁸⁸Sr⁺ практически синфазны, то интенсивность компоненты ¹⁹F⁺ меняется более сложным образом (Рис. 6). Предложен механизм, объясняющий существование этих колебаний. Понимание происходящих

процессов позволило предложить варианты пробоподготовки, позволяющие устранить эти нестабильности.

Для решения проблемы прохождения тока через кристалл было разработано несколько способов пробоподготовки: прессование в алюминиевую фольгу и с алюминиевым порошком, либо для экранирования кристалла от внешнего электрического поля весь кристалл покрывался слоем серебра толщиной несколько микрометров. Последний вариант показал большую стабильность сигнала, кроме того он позволяет проводить также профилирование образца по глубине.

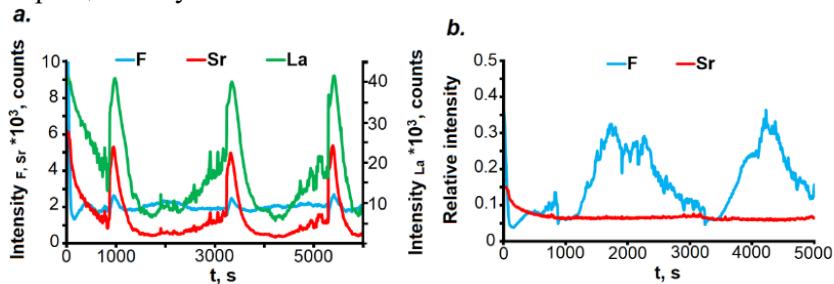


Рис. 6. а – изменение интенсивностей пиков образца LaF_3 для $^{19}\text{F}^+$, $^{88}\text{Sr}^+$ и $^{139}\text{La}^+$ в зависимости от времени распыления; б – интенсивности $^{19}\text{F}^+$ и $^{88}\text{Sr}^+$ нормированы на интенсивность компоненты $^{139}\text{La}^+$. Время регистрации 6000 с в режиме реального времени соответствует примерно 5000 спектрам.

Для определения концентрации элементов, входящих в кристалл, построены градуировочные зависимости для фтора, стронция и гадолиния. С помощью разработанного подхода были определены концентрации элементов, входящих в состав кристаллов, также сравнивались концентрации в верхней и нижней частях кристалла. Для проверки разработанного подхода использовались рентгенофлуоресцентный анализ, СЭМ ЭДС, Дуговая ОЭС.

Глава 5. Послойный анализ кислородсодержащих диэлектрических материалов

Импульсный тлеющий разряд в КПК впервые использован для анализа многослойных покрытий, в частности, диэлектрических. Возможность профилирования диэлектрических многослойных покрытий на диэлектрических подложках исследована с

использованием двух образцов отражающих диэлектрических многослойных (зеркальных) покрытий: 100 нм SiO₂-100 нм TiO₂-(140 нм SiO₂-100 нм TiO₂)x14 на стекле, 55 нм SiO₂-85 нм TiO₂-(120 нм SiO₂- 85 нм TiO₂)x14 на стекле. Предварительно была оптимизирована форма кратера для наиболее равномерного распыления исследуемых образцов на примере Si путем варьирования следующих параметров: материал вспомогательного катода, давление разрядного газа и напряжение разрядного импульса, длительность разряда. Форма и глубина кратера определена с помощью профилометра FRT MicroProf (Fries Research&Technology, Германия) и профилометра модели 130 (Протон, Москва, Россия). Толщины слоев измеряли с помощью СЭМ с детектором электронов обратного рассеяния в предварительном эксперименте.

Для распыления диэлектрических покрытий в импульсном тлеющем разряде требуется формирование поверхностной проводимости. Поверхностный проводящий слой может быть сформирован на образце путем предварительного покрытия его поверхности тонким металлическим (Ag, Ta и т. п.) слоем. Исследованы Ta и Ag напыления одинаковой толщины, нанесенной на поверхность образца. При использовании Ta напыления наблюдается резкое падение разрешения и невозможность разрешения слоев более чем на 1000 нм. Использование Ta КПК с предварительно нанесенным слоем Ag на поверхности образца обеспечивает однородное распыление слоев до глубины нескольких микрометров с пространственным разрешением 8 нм на глубине до 60 нм и 25 нм на глубине 1000 нм.

Более того, наличие Ag на поверхности исследуемого материала и использование Ta катода снижают образование водных кластеров в спектре. Таким образом, используемая аналитическая система могла четко разрешить 31 слой.

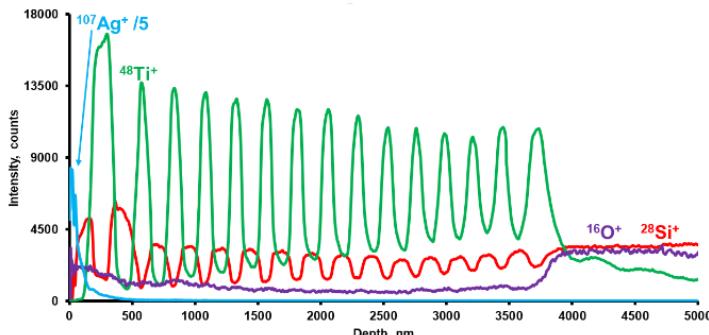


Рис. 7. Качественный профиль (интенсивности $^{28}\text{Si}^+$, $^{48}\text{Ti}^+$, $^{107}\text{Ag}^+$, $^{16}\text{O}^+$ от глубины) для образца 100 нм SiO_2 -100 нм TiO_2 -(140 нм SiO_2 -100 нм TiO_2) \times 14 на стекле (ИК-зеркало), измеренное при оптимальных условиях с предварительно нанесенным слоем Ag 65 нм.

Использование оптимальных условий электронной ионизации, определенных для кислорода в предыдущих параграфах, делает возможным проводить многоэлементный анализ, включая кислород (Рис. 7).

В принципе, ухудшение разрешения по глубине во время распыления является распространенной проблемой при профилировании методами тлеющего разряда. Важно, что в настоящем исследовании, вплоть до глубины нескольких микрометров, каждый слой мог быть разрешен (Рис. 7).

Глава 6. Апробация разработанных подходов при анализе распределения основных и примесных компонентов в кристаллах КТР, чистых и легированных KF и Rb^+ , и $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$

Разработанные подходы применены при исследовании взаимосвязи роста монокристаллов с концентрациями основных и примесных компонентов на примере кристаллов КТР, чистых и легированных фторидом калия и рубидием, а также $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$, выращенных с использованием раствор-расплавного метода. Исследовались кристаллы KRTP (0,2 и 5 ат. % Rb по K по шихте), а также кристаллы, выращенные из растворителей с различной щелочностью (растворителей с различным соотношением компонентов $\text{KPO}_3:\text{K}_3\text{PO}_4$ 1:1 и 1:1,5). Исследовалось распределение основных и примесных компонентов вдоль оси роста во всех исследуемых кристаллах. На основе разработанных подходов к

анализу F и O было определено послойное распределение компонентов в кристаллах на глубину нескольких мкм. Профилирование по глубине показало, что относительные интенсивности пиков и концентрации фтора и кислорода были довольно нестабильными, тогда как для фосфора и калия они были почти постоянными. Измерения заверены референтными методами (СЭМ ЭДС, спектрофотометрия), валидированы с помощью использования стандартного материала.

Полученные данные свидетельствуют о наличии существенных неоднородностей в материале в направлении кристаллографических осей (зонарная) и различиях в коэффициентах распределения основных и примесных компонентов между гранями роста (секторальная), а также между кристаллами, выращенными из различных растворителей. Наибольшие концентрационные различия наблюдались вдоль оси роста кристалла и в разных гранях роста (201) и (100), что связано с различными механизмами роста этих граней. Обнаружено, что разница в нестехиометрии по калию и кислороду обусловлена в первую очередь условиями выращивания кристалла. Определены коэффициенты вхождения и распределения основных и легирующих примесей по сечению кристаллов.

С помощью импедансной спектроскопии измерено сопротивление вдоль сечения и в объёме пирамид роста различных граней кристаллов. Эти данные подтверждают выводы, полученные с помощью масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда.

Заключение

Использование предложенного универсального и высокочувствительного метода исследования состава позволяет оперативно контролировать состав диэлектрических кристаллов и устанавливать корреляции между условиями их роста (температура, состав растворителя, скорость роста и т. д.) и структурой, а также электрическими и оптическими характеристиками.

Выводы

1. Разработаны методические подходы к количественному определению трудноионизуемых элементов, таких как O и F, на основе масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом μ -PGD TOF MS в ячейке КПК с использованием различных газов и газовых смесей. Показана высокая чувствительность и относительно

низкие пределы обнаружения к О и F в Ne тлеющем разряде (5 и 2 ppm, соответственно).

2. Разработан вариант пробоподготовки диэлектрических материалов для прямого элементного анализа, обеспечивающий поверхностную проводимость образца и его эффективное распыление.

3. Разработаны методические подходы, позволяющие одновременно определять основные и примесные элементы в диэлектрических монокристаллах (K, P, Ti, Rb, W, Gd, Nd, La, Sr, O, F), в диапазоне концентраций 0,0001 - 100 масс. % вдоль различных осей и граней роста с относительной погрешностью менее 10%.

4. На основе метода μ s-PGD TOF MS разработан подход к элементному анализу ионных проводников. Он включает в себя нанесение слоя серебра, толщиной около 1 мкм на всю поверхность кристаллов, что предотвращает возникновение электролиза и деградацию кристаллов в процессе их распыления. Показана высокая эффективность метода, позволяющая определять как концентрацию легирующих примесей, так и фтор, и кислород.

5. Разработан подход к анализу кислородсодержащих покрытий на диэлектрических образцах. В результате оптимизации условий разряда достигнуто высокое разрешение по глубине (8 нм на глубине 60 нм, 25 нм на глубине 1000 нм).

6. Разработанные подходы апробированы при анализе распределения элементов в кристаллах КТР, чистых и легированных Rb^+ и KF , и $KGd(WO_4)_2:Nd^{3+}$.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В настоящей работе показана принципиальная возможность масс-спектрометрии тлеющего разряда при анализе диэлектрических монокристаллов. Особое внимание удалено серьёзной проблеме – определению трудноионизуемых элементов в таких материалах. По мнению автора данная тема перспективна, а дальнейшие исследования могут быть направлены на развитие подходов к послойному анализу различных объектов, апробации использования более широкого круга газов и газовых смесей для более эффективной ионизации трудноионизуемых элементов. Разработанные подходы могут быть использованы в научно-исследовательских институтах, таких как АО "НИТИОМ ВНЦ "ГОИ имени С.И. Вавилова", на предприятиях для контроля содержания кислорода и фтора (ПАО

«Техприбор») в различных материалах, основных и примесных компонентов в монокристаллах, геологических образцах в научно-исследовательских центрах.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в докторской совет МГУ по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»:

1. *Bodnar V., Ganeev A., Gubal A., Solovyev N., Glumov O., Yakobson V., Murin I.* Pulsed glow discharge enables direct mass spectrometric measurement of fluorine in crystal materials – Fluorine quantification and depth profiling in fluorine doped potassium titanyl phosphate // Spectrochim. Acta B. 2018. V.145. P. 20-28. Импакт-фактор Web of Science – 3,752. Q1. (75 %)

2. *Gubal A., Ganeev A., Bodnar V., Solovyev N., Lyalkin Y., Glumov O., Yakobson V.* Direct determination of oxygen and other elements in non-conducting crystal materials by pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry with potassium titanyl phosphate as an example // Vacuum. 2018. V.153. P. 248-253. Импакт-фактор Web of Science – 3,627. Q1. (50 %).

3. *Ganeev, A., Gubal, A., Chuchina, V., Lyalkin, Y., Glumov, O., Yakobson, V., Solovyev, N.* Neon plasma for effective ionisation of oxygen and fluorine in pulsed glow discharge-high ionisation energy elements' quantification in potassium titanyl phosphate single crystals // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2018. V. 34. №3. P.588-597. Импакт-фактор Web of Science – 4,023. Q1. (50%).

4. Ганеев А.А., Дробышев А.И., Губаль А.Р., Соловьев Н.Д., Чучина В.А., Иваненко Н.Б., Кононов А.С., Титова А.Д., Горбунов И.С. Пористый катод и новые методы анализа на его основе, // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74, № 10. С. 752-760. Импакт-фактор RSCI - 0,996. Q4. (35%). (Перевод: *Ganeev A.A., Drobyshev A.I., Gubal A.R., Solovyev N.D., Chuchina V.A., Ivanenko N.B., Kononov A.S., Titova A.D., Gorbunov I.S.* Hollow Cathode and New Related Analytical Methods // Journal of Analytical Chemistry. 2019. V. 74. №11. P. 752-760, Импакт-фактор Web of Science – 1.055, Q4).

5. *Chuchina V., Gubal A., Lyalkin Y., Glumov O., Trefilov I., Sorokina A., Savinov S., Solovyev N., Ganeev A.* A mass study of matrix and admixture elements in fluorine-rich ionic conductors by pulsed glow discharge mass spectrometry // Rapid Commun Mass Spectrom. 2020. V.34. №11. Импакт-фактор Web of Science – 2.419. Q2. (75 %).

6. *Gubal, A., Chuchina, V., Trefilov, I., Glumov, O., Yakobson, V., Titov, A., Solovyev, N., Ganeev, A.* Application of glow discharge mass spectrometry for the monitoring of dopant distribution in optical crystals grown by TSSG method // Crystals. 2020. V. 10. №6. P.458. Импакт-фактор Web of Science – 2.589. Q2. (60 %).

7. *Gubal, A., Chuchina, V., Lyalkin, Y., Mikhailovskii, V., Yakobson, V., Solovyev , N., Ganeev, A.* Depth profiling by pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry with a combined hollow cathode cell // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2020 V.35. P.1587-1596. Импакт-фактор Web of Science – 4,023. Q1. (50 %).

8. *Gubal, A., Chuchina, V., Sorokina, A., Solovyev, N., & Ganeev, A.* Mass spectrometry-based techniques for direct quantification of high ionization energy elements in solid materials—challenges and perspectives // Mass Spectrometry Reviews. 2021. V.40. №4. P. 359-380. Импакт-фактор Web of Science – 10.946. Q1. (60 %).

Иные публикации:

1. *Bodnar V.A., Ganeev A.A.* Direct determination of fluorine in KTP single crystals by pulsed glow discharge time-of-flight mass-spectrometry / Book of Abstract International Student Conference “Science and Progress-2017”. Saint-Petersburg, Russia. 13-17 November 2017. P.9.

2. *Боднар В.А., Горбунов И.С., Губаль А.Р., Ганеев А.А.* Новый подход к определению фтора в диэлектрических материалах на примере КТР:КФ / Материалы XII студенческой конференции-конкурса "Химия, физика и механика материалов". Санкт-Петербург, Россия. 8 декабря 2017. С. 7-8.

3. *Боднар В.А.* Новый подход к прямому определению фтора и кислорода в диэлектрических материалах методом масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда (PDC GDMS) на примере кристаллов KTiOPO₄, чистых и легированных КФ / Материалы IX научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018". Москва. 9-13 апреля 2018. С.10.

4. *Bodnar V.A., Ganeev A.A., Gubal A.R., Solovyev N.D., Glumov O.V., Lyalkin Y.A., Yakobson V.E.* Direct determination of fluorine in nonlinear optic crystals (KTP:KF) with the aid of pulsed (DC) GD MS / Book of Abstract 4th International Glow Discharge Symposium. Berlin, Germany. 16-18 April.
5. *Ganeev A.A., Gubal A.R., Solovyev N.D., Bodnar V.A., Glumov O.V., Lyalkin Y.A., Yakobson V.E.* Determination of nonmetals (F, Cl, O) in solid samples with the aid of fast electrons ionization in pulsed GD MS / Book of Abstract 4th International Glow Discharge Symposium. Berlin, Germany. 16-18 April 2018.
6. *Gubal A.R., Ganeev A.A., Solovyev N.D., Bodnar V.A., Glumov O.V., Lyalkin Y.A., Yakobson V.E.* Special aspects of dielectric samples sputtering in Pulsed (DC) GD MS / Book of Abstract 4th International Glow Discharge Symposium. Berlin, Germany. 16-18 April 2018.
7. *Ganeev A., Gubal A., Chuchina V., Solovyev N.* New possibilities of time-of-flight mass spectrometry with pulsed glow discharge in combined hollow cathode / Book of abstract European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry. Pau, France. 3-8 February 2019.
8. *Gubal A., Ganeev A., Chuchina V., Solovyev N., Gorbunov I., Glumov O., Yacobson V.* Direct quantification of high-ionisation energy elements by pulsed glow discharge mass spectrometry – a study of different discharge gases / Book of abstract European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry. Pau, France. 3-8 February 2019.
9. *Chuchina V., Ganeev A., Gubal A., Solovyev N., Lyalkin Y.A., Glumov O., Yacobson V.* A new approach for effective ionisation of elements with high ionisation potential such as fluorine and oxygen in pulsed glow discharge mass spectrometry with using a neon plasma / Book of abstract European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry. Pau, France. 3-8 February 2019.
10. *Чучина В.А., Ганеев А.А., Губаль А.Р.* О новых подходах к прямому определению фтора и кислорода в диэлектрических материалах с помощью масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда / Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019" секция "Химия". Москва, Россия. 8-12 апреля 2019. С. 103.
11. *Lyalkin Y.A., Chuchina V.A., Gubal A.R., Ganeev A.A.* Investigation of non-stoichiometry in F- and O containing KTP single crystals using pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry /

Book of abstract The XI International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2019”. Saint Petersburg, Russia. September 9–13 2019. P. 474.

12. *Chuchina V., Hoffmann V., Ganeev A., Gubal A.* Study of processes in glow discharge optical emission spectrometry in Ne and Ar plasma for the determination of light elements with high ionization potential and excitation energy such as oxygen and fluorine in conducting materials / Book of abstract Colloquium Analytical Atomic Spectroscopy – “CANAS-2019”. Freiberg, Germany. 23-25 September 2019.
13. *Gubal A., Chuchina V., Ganeev A., Yakobson V.* Application of pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometry for elemental analysis of optical materials / Book of abstract Colloquium Analytical Atomic Spectroscopy – “CANAS-2019”. Freiberg, Germany. 23-25 September 2019.
14. *Чучина В.А., Губаль А.Р., Ганеев А.А., Лялькин Е.А.* Время-пролетная масс-спектрометрия импульсного тлеющего разряда для исследования нестехиометрии в диэлектрических кристаллах / Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». Москва, Россия. 14-18 октября 2019. С. 45.
15. *Лялькин Е.А., Чучина В.А., Губаль А.Р., Ганеев А.А.* Анализ ионных проводников с помощью масс спектрометрии тлеющего разряда / Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». Москва, Россия. 14-18 октября 2019. С. 49.
16. *Chuchina V., Ganeev A., Hoffmann V., Gubal A., Lyalkin I., Richter S., Pfeifer J.* The use of glow discharge for effective determination of fluorine in solid materials / Book of Abstract China Symposium on Glow Discharge Spectroscopy. Shanghai, China. October 18-19, 2019. P. 32.
17. *Gubal A., Ganeev A., Chuchina V., Glumov O., Solovyev N., Jacobson V.* Pulsed glow discharge time of flight mass spectrometry – a powerful tool to control stoichiometric composition of optical crystals / Book of Abstract China Symposium on Glow Discharge Spectroscopy. Shanghai, China. October 18-19, 2019. P. 33.
18. *Чучина В.А., Губаль А.Р., Ганеев А.А., Глумов О.В., Якобсон В.Э.* Особенности нестехиометрии кристаллов КТР, чистых и легированных Rb и KF / Материалы конференции Фундаментальные

проблемы оптики ФПО-2019, Санкт-Петербург, Россия. 21-25 октября 2019. С. 355-356,

19. *Chuchina V., Gubal A., Lyalkin Y., Solovyev N., Ganeev A.* A new approach to direct analysis of single crystals based on pulsed glow discharge mass spectrometry / Book of Abstract The XII international conference on chemistry for young scientists “Mendeleev-2021”. Saint-Petersburg, Russia. 6-10 September 2021. P. 53.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю с.н.с, к.х.н. Губаль А.Р. за поддержку, направление и помошь в научно-исследовательской деятельности, профессору д.ф.-м.н. Ганееву Александру Ахатовичу, который внес значительный вклад в организацию процесса подготовки диссертации, руководил большой частью работ на спектрометре Люмас-30, к.х.н. Якобсону Виктору Эрнстовичу за синтез кристаллов, а также профессору, д.х.н. Фолкеру Хоффману за помошь в измерениях профилей кратеров.

Автор выражает благодарность Российскому научному фонду за финансирование исследований по теме диссертации (грант № 17-73-20089).

Автор благодарит Научно-исследовательский парк Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия): Междисциплинарные ресурсные центры «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии иnanoэлектроники», «Методы анализа состава вещества» и «Геомодель», за доступ к оборудованию и помошь в исследованиях. НИТИОМ им. Вавилова за предоставление кристаллов для анализа.

*Смена фамилии Боднар на Чучина от 29.06.2018
(свидетельство о заключении брака III-АК №768739, выдано
отделом ЗАГС Колпинского района комитета по делам ЗАГС
Правительства Санкт-Петербурга)*