

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Лялькин Егор Алексеевич

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

«Прямое масс-спектральное определение трудноионизируемых элементов в
нелинейных оптических материалах на основе КTiOPO₄»

Уровень образования: бакалавриат

Направление: 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»

Образовательная программа: СВ.5016.2016 «Химия, физика и механика материалов»

Научный руководитель:

младший научный сотрудник кафедры Аналитической химии *к.х.н*

Губаль Анна Романовна

Рецензент:

доцент кафедры Химической термодинамики и кинетики *к.х.н*

Пулялина Александра Юрьевна

Санкт-Петербург

2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1 КТР – перспективный материал для оптики и электрохимии.....	6
1.1.1 Общие сведения о структуре кристаллов типа КТР.....	6
1.1.2 Основные способы выращивания кристаллов КТР.....	8
1.1.3 Свойства кристаллов КТР.....	11
1.2 Количественное определение трудноионизируемых элементов в кристаллических материалах.....	13
1.2.1 Общие сведения об элементах с высокой энергией ионизации.....	13
1.2.2 Метод лазерной искровой эмиссионной спектроскопии (LIBS).....	15
1.2.3 Метод γ -спектрометрии.....	16
1.2.4 Рентгеновские методы.....	17
1.3 GDMS как перспективный метод анализа трудноионизируемых элементов.....	18
1.3.1 Общая теория процессов, происходящих в тлеющем разряде.....	18
1.3.2 Анализ непроводящих материалов.....	20
1.3.3 Проблема интерференции.....	22
1.3.4 Метод относительных чувствительностей RSF.....	23
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	25
2.1 Получение образцов кристаллов.....	25
2.2 Определение элементного состава кристаллов.....	25
2.2.1. Приборы и оборудование.....	26
2.2.2 Подготовка образцов.....	28
2.2.3 Градуировка.....	29
2.2.4 Валидация.....	30
2.2.5 Измерение электрохимических свойств кристаллов.....	31
2.2.6 Статистическая обработка данных.....	31
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	32

3.1 Эффективное распыление кристаллов КТР в плазме тлеющего разряда.....	32
3.2 Анализ трудноионизируемых элементов методом GDMS.....	32
3.3 Проблема интерференций фтора в плазме разрядных газов.....	34
3.4 Оптимизация параметров определения элементов кристаллов КТР.....	36
3.5 Метод относительных чувствительностей, построение градуировочных зависимостей.....	38
3.6 Расчет пределов обнаружения.....	41
3.7 Количественный анализ образцов кристаллов КТР.....	42
3.8 Апробация рассмотренного аналитического подхода к определению трудноионизируемых элементов.....	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	48
БЛАГОДАРНОСТИ.....	50
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	51

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной науки и промышленности требует создания новых материалов, обладающих необходимыми для выполнения конкретных задач свойствами. Поиск и разработка таких материалов часто представляет собой довольно нетривиальную задачу для исследователей. Так, например, в последнее время растет интерес к материалам с высокими нелинейно-оптическими характеристиками, находящих широкое применение в лазерной индустрии и других областях промышленности. Свойства нелинейно-оптических материалов напрямую зависят от нестехиометрии, возникающей в процессе выращивания и в свою очередь определяющейся условиями выращивания, а также от концентрации и свойств вводимых легирующих добавок. В данной работе проводилось исследование такого нелинейно-оптического материала, как кристалл титанил-фосфат калия (далее КТР), находящего свое применение в качестве удвоителей частоты излучения твердотельных Nd³⁺:YAG лазеров. Легирование кристаллов КТР фтор-содержащими легирующими добавками позволяет значительно улучшить его лучевую прочность, что повышает их эффективность в лазерной промышленности. Кристаллы подобного состава требуют высокой чистоты, в связи с чем необходимо наличие метода элементного контроля такого материала, особое внимание уделяя таким элементам как кислород и фтор, напрямую влияющим на стехиометрию кристалла. Их количественное определение, особенно определение одновременно с другими компонентами кристалла, представляет сложность для большинства аналитических методов.

В связи с этим, **целью данной работы** является разработка аналитического подхода к прямому одновременному количественному определению содержания фтора и кислорода вместе с остальными элементами матрицы в диэлектрических нелинейно-оптических кристаллах КТР.

Для достижения данной цели, были поставлены следующие **задачи**:

- 1) Разработка общего методического подхода к эффективной ионизации трудноионизируемых элементов методом масс-спектрометрии тлеющего разряда.

2) Разработка аналитического подхода для количественного анализа определения фтора и кислорода вместе с матричными элементами кристаллов КТР.

3) Оптимизация параметров определения O и F в КТР в плазме различных разрядных газов - аргона и неона и их сравнения.

4) Использование полученных оптимальных параметров для количественного элементного анализа кристаллов КТР, чистых и легированных KF.

5) Апробация рассмотренного аналитического подхода проводилась на примере исследования влияния неоднородностей состава в кристаллах КТР на их электрохимические и оптические свойства.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Титанил-фосфат калия (КТР) – перспективный материал для оптики и электрохимии

Семейство кристаллов титанил-фосфата калия (КТР) а также твердые растворы на их основе в последнее время привлекают все большее число исследователей. В первую очередь, это связано с перспективными свойствами таких материалов. Кристаллы КТР обладают высокими нелинейно-оптическими характеристиками при низком оптическом поглощении в видимой и инфракрасной областях спектра, а также высокими показателями электропроводности по одновалентным катионам калия [1]. Помимо этого, им присущи свойства сегнетоэлектриков [1]. Кристаллы подобного состава значительно превосходят другие нелинейно-оптические аналоги в лазерной промышленности, и нашли широкое применение в качестве электро-оптических затворов и удвоителей частоты излучения непрерывных или импульсных лазеров, например, Nd³⁺:YAG [2]. Также важной особенностью таких материалов является возможность изменения их электрохимических и оптических свойств путем легирования различными добавками, что делает кристаллы КТР перспективными объектами для исследования.

1.1.1 Общие сведения о структуре кристаллов типа КТР

Кристаллы КТР относят к группе твердых растворов для которых справедлива общая формула $MM'OXO_4$, где в роли М могут выступать одновалентные катионы (такие как K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Rb⁺ и др.), М' - Ti, Ge, Fe, Zr и др., а в роли X - P или As. Уникальные свойства этих материалов во многом связаны с особенностями их атомной структуры.

Первые упоминания о структурных характеристиках кристаллов типа КТР относятся к исследованиям Massey и Greinier 1971 году [3]. В ней были приведены порошкограммы, предложены параметры элементарной ячейки, а также определены плотности некоторых соединений: KTiOPO₄ (КТР), RbTiOPO₄, (RTP) и TlTiOPO₄ (TTP). Кристаллическая структура КТР была установлена в 1974 году научной группой Tordjman et al. с помощью рентгенофазового анализа [4] и затем

неоднократно дорабатывалась [5-6]. При комнатной температуре кристаллы КТР относятся к классу $mm2$ ромбической сингонии и имеют нецентросимметричную пространственную группу $Pna2_1$. В общем виде элементарная ячейка КТР имеет параметры $a=12.814(6)$, $b=6.404(2)$, $c=10.616(5)$ Å и содержит 8 формульных единиц. [3]

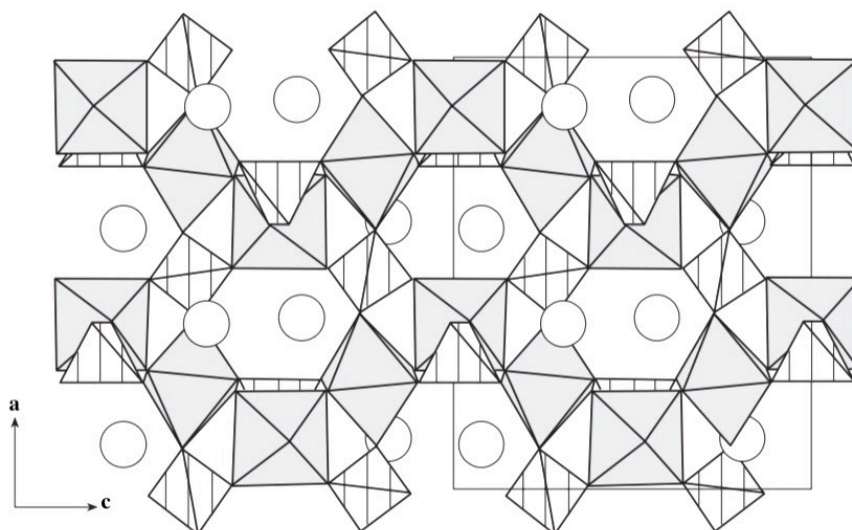


Рис.1 Структура $KTiOPO_4$ в плоскости ac . Круги – K^+ , TiO_6 – октаэдры, PO_4 – тетраэдры [1].

Структура КТР представляет собой жесткий трехмерный каркас, сформированный связанными между собой чередующимися титан-кислородными октаэдрами (TiO_6) и фосфор-кислородными тетраэдрами (PO_4) (Рис.1). Соседние TiO_6 октаэдры соединены таким образом, что формируют бесконечные цепи, объединенные в каркас тетраэдрами PO_4 [1]. В такой трехмерной структуре присутствуют широкие спиралевидные каналы, вытянутые вдоль оси c кристалла в которых размещаются одновалентные катионы калия K^+ . Именно наличие данных каналов открывает большие возможности по перемещению катионов калия в кристалле КТР.

Еще одна структурная особенность этих кристаллов связана с тем, что октаэдры TiO_6 при комнатной температуре сильно искажены. Катионы титана занимают в TiO_6 октаэдрах две независимые кристаллографические позиции в координации связей $Ti-O$ [7]. В $Ti(1)$ и $Ti(2)$ октаэдрах, атомы титана смещены так, что в цепочках $-O(9)-Ti(1)-$

O(10)-Ti(2)-O(9)- чередуются более длинные (2.00-2.10Å) и укороченные (1.72-1.74Å) титан-кислородные связи (Рис.2).

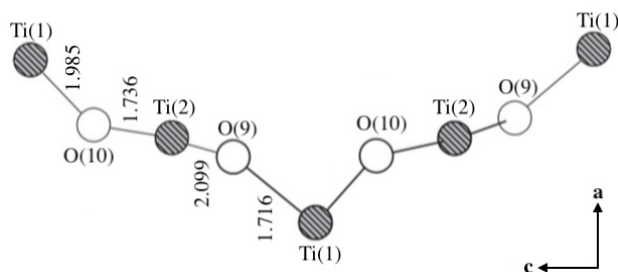


Рис.2 Координация титана в структуре KTiOPO₄ [1]

Считается, что именно эти искажения обуславливают высокую нелинейно-оптическую восприимчивость кристаллов КТР. Нелинейно-оптические свойства кристаллов типа КТР были впервые исследованы в работе 1976 года [8] на примере линейки кристаллов $K_xRb_{(1-x)}TiOPO_4$. Позднее была доказана принадлежность этих кристаллов к сегнетоэлектрикам [9].

1.1.2 Основные способы выращивания кристаллов КТР

После получения в 1971 году поликристаллического титанил-фосфата калия, было проведено множество исследований по получению кристаллов подобной структуры [1]. Можно выделить два наиболее распространенных метода получения кристаллов типа КТР: гидротермальный и из раствор-расплава. Стоит отметить, что так как кристаллы КТР разлагаются при температуре 1172 °С [10], то получение их путем сплавления невозможно.

Гидротермальный метод

Впервые использование гидротермального метода для выращивания кристаллов КТР было предложено в 1976 году исследовательской группой Замстега [8]. Рост кристалла происходил путем охлаждения расплава фосфата калия и оксида титана с 850 до 600°С под давлением в 3000 атм. Другой предложенный ими метод заключался в постепенном переводе расплава фосфата калия и оксида титана с шагом

температурного градиента порядка $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ в охлажденную зону, где температура поддерживалась в диапазоне $500\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные таким способом кристаллы достигали размеров в несколько миллиметров. Средняя скорость роста составляла 1.5 мм в неделю. Попытка вырастить кристаллы КТР при более низких температурах (от 375 до $425\text{ }^{\circ}\text{C}$) и давлении 680 атм была успешно проведена в работе [11] в автоклавах с платиновой футеровкой и использованием ориентированных затравок. Максимально достигнутая скорость роста составила 0.68 мм/сутки . Низкая скорость роста кристаллов делает гидротермальный метод менее популярным, но применяемым в исследовательской практике. Пример установки для проведения гидротермального синтеза представлена на рисунке (Рис.3)

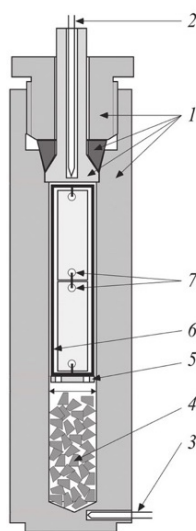


Рис.3 Схема автоклава для гидротермального синтеза. 1- корпус автоклава; 2,3 - термопары; 4 - расплав; 5 - диафрагма; 6 - термостатный кожух; 7 - затравка [11].

Раствор-расплавный метод (flux method)

Более перспективным методом для синтеза кристаллов типа КТР является раствор-расплавный метод. В общем виде он представляет собой получение монокристаллов из раствор-расплава многокомпонентной системы при высоких температурах [12]. Впервые высокотемпературные фазовые диаграммы кристаллов семейства КТР были получены в работах Воронцовой и Яновского [13].

Позднее эта система детально изучалась в работе Ильева [14]. Была определена область концентрации и температура спонтанной кристаллизации KTiOPO_4 в системе

$K_2O-P_2O_5-TiO_2$ (Рис.4). Как видно из полученных результатов, твердый раствор КТР имеет широкую зону кристаллизации, окруженную областями, где единственными кристаллизующимися фазами являются KPO_3 , $K_4P_2O_7$, $K_2Ti_6O_{13}$, TiO_2 и $KTi_2(PO_4)_3$.

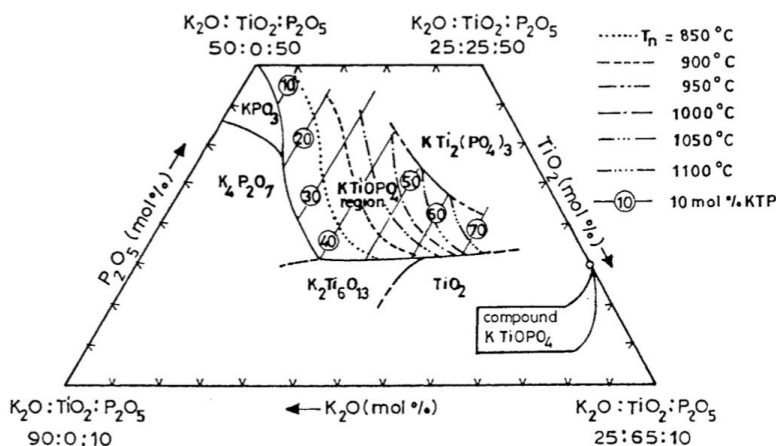


Рис.4 Область концентрации и температуры спонтанной кристаллизации $KTiOPO_4$ [14].

Существует много разновидностей метода выращивания кристаллов из раствор-расплава (такие как метод Бриджмена, Вернейля, Чохральского, Киропулоса и др. [1]). Их основным различием является принцип выращивания монокристалла из расплава. В данной работе применялся модифицированный метод Чохральского (Рис.5), в котором рост кристалла происходит путем медленного вытягивания затравки кристалла из приповерхностной части раствор-расплава с одновременным непрерывным реверсивным вращением. Рост кристалла в этом случае происходит за счет понижения температуры расплава - ниже температуры насыщения раствор становится перенасыщенным и на затравке происходит кристаллизация.

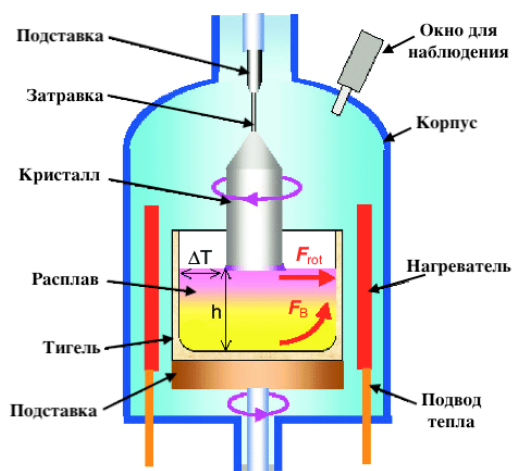


Рис.5 Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Чохральского. h - уровень расплава [15]

Процесс выращивания начинается с приготовления многокомпонентной системы из раствор-расплава. Исходные компоненты в определенных пропорциях загружаются в тигель и расплавляются. При температурах 1000-1100 °С, в результате смещения химического равновесия, в многокомпонентной системе образуется ненасыщенный раствор KTiOPO_4 в раствор-расплаве K_2O , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или KPO_3 в зависимости от соотношений исходных реактивов [16]. Полученный при данной температуре раствор-расплав оставляют перемешиваться при заданной температуре в течение нескольких суток. Далее в раствор помещается затравка для формирования монокристалла определенной формы и ориентации. Существует множество техник выращивания кристаллов КТР. Например, метод с условным названием К6 состоит в вытягивании кристалла из расплава полифосфата $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ [17]. Также существуют К4, К8, К15 и другие методы [18]. Качество, внешний вид и морфология выращенных кристаллов зависят от точности прикладываемых температурных градиентов, положения кристалла в процессе роста, предложенных гидродинамических условий, а также от дефектов в растущем кристалле.

1.1.3 Свойства кристаллов КТР и их особенности

Кристаллы КТР обладают уникальным сочетанием электрофизических свойств. Особо можно выделить их высокую нелинейно-оптическую восприимчивость, сегнетоэлектрические свойства, а также аномально высокую проводимость.

Наиболее перспективными являются их нелинейно-оптические свойства. Первые попытки исследования данных свойств кристаллов семейства КТР были предприняты в работах Замстега [8]. Была предложена зависимость нелинейной оптической восприимчивости кристаллов КТР в зависимости от легирующих добавок. Оценку нелинейно-оптических свойств удобно проводить по величине интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ). Например, при легировании ионами Na^+ величина ГВГ падает [7] и повышается в соединении RbTiOPO_4 при легировании ионами Rb^+ [12]. Также нелинейно-оптические свойства кристаллов связаны со строением тетраэдров PO_4 . В работе [19] величина сигнала ГВГ в монокристаллах KTiOAsO_4 возрастает в 1.6 раза при этом данные кристаллы остаются изоструктурными КТР при полном замещении фосфора мышьяком. Помимо этого, возрастание сигнала ГВГ происходит при частичном замещении титана ниобием [20] и практически вдвое - при частичном замещении титана цирконием [21].

Наряду с нелинейно-оптическими характеристиками кристаллы КТР обладают хорошими электропроводящими свойствами. Их ионная проводимость при комнатной температуре составляет 10^{-2} - 10^{-4} См/см [1,12]. Подобные значения достигаются за счет движения ионов K^+ в подрешетке кристалла по широким винтообразным каналам. Помимо этого, в процессе роста кристаллов в них могут образовываться вакансии по калию. Так, в работах группы Сорокиной [12] были исследованы строения монокристаллов типа КТР с различными легирующим и добавками при комнатной температуре, а также при 30К. Было обнаружено, что наличие разупорядочения в щелочной подрешетке таких кристаллов вносит определяющий вклад в их ионную проводимость. Варьируя методы получения, температурный режим выращивания монокристаллов и их состав, можно контролировать значения их электропроводности.

Легирование изовалентными катионами приводит к серьезным структурным изменениям и, как следствие, изменению физических свойств монокристаллов КТР. Например, при легировании пятивалентными добавками наблюдался рост ионной проводимости почти на два порядка, что обусловлено образованием вакансий в калиевой подрешетке [22]. В работе [12] было проведено исследование

электропроводности вдоль оси c кристаллов КТР, легированных Zr и Hf. Было обнаружено, что в области низких температур электропроводность уменьшается приблизительно на порядок. При легировании цинком электропроводность составила $3 \cdot 10^{-2}$ См/см, что практически на порядок выше, чем для чистого КТР. Рентгеноструктурное исследование данных монокристаллов показало, что присутствие Zr или Hf расширяет октаэдры TiO_6 и приводит к сужению самого узкого места на пути диффузии калия или рубидия, что сопровождается уменьшением проводимости.

Становится очевидно, что именно путем легирования различными добавками удастся на порядок улучшить свойства монокристаллов семейства КТР. В связи с этим встает проблема точного количественного контроля содержания легирующих компонентов и примесей. Причем к применяемому для такой задачи аналитическому методу встает ряд требований, такие как низкие пределы обнаружения, высокая скорость анализа, простота пробоподготовки. При этом также необходимо иметь возможность одновременного определения содержания как микро, так и макрокомпонентов кристалла, в том числе их распределения по объему. Наличие такого метода контроля позволит определять коэффициенты вхождения и распределения компонентов их шихты в кристалл, проводить мониторинг неоднородностей состава основных компонентов и легирующих добавок вдоль кристаллографических осей и в различных пирамидах роста, а также установлению взаимосвязи этих неоднородностей состава с условиями выращивания и получаемыми свойствами.

1.2 Количественное определение трудноионизируемых элементов в кристаллических материалах.

1.2.1 Общие сведения об элементах с высокой энергией ионизации.

Современный химический анализ предлагает ряд методов, применимых для количественного элементного анализа в различных газовых, жидких и твердых матрицах. Многие из этих методик в той или иной степени способны определять широкий набор элементов периодической таблицы. Тем не менее, количественное

определение таких неметаллов как азот, кислород, фтор, хлор и бром представляет собой серьезную проблему для большинства методов элементного анализа из-за специфических свойств этого ряда химических элементов. Согласно шкале Полинга, электроотрицательность кислорода, фтора, хлора и азота превышает 3.0, что делает их самыми активными неметаллами [23]. Помимо высокой реакционной способности, летучести и отсутствия линий интенсивного излучения/поглощения в оптическом диапазоне электромагнитного спектра [24] для данной группы элементов характерны высокие значения энергии ионизации. Поэтому при рассмотрении ряда аналитических методов данную группу элементов можно также называть трудноионизируемыми. К тому же, кислород азот и летучие галогены, особенно хлор, повсеместно присутствуют в окружающей среде в виде чистого вещества или различных соединений, что создает дополнительные сложности создания условий минимизации фоновых спектральных помех в соответствующих методах.

Количественное определение данных элементов активно применяется для множества задач, как научного и промышленного направления. Однако стоит отметить, что большинство используемых методов направлены на анализ жидких или газообразных образцов. В случае твердых образцов, аналиты в большинстве случаев требуют перевода в растворимую форму. Любое растворение образцов часто является трудоемкой и времязатратной процедурой. К тому же, часто растворение проходит не полностью или избирательно, что ведет к значительным неточностям и ошибкам, особенно если задача состоит в определении трудноионизируемого элемента на уровне примеси или легирующей добавки.

Определение содержания галогенов, кислорода и азота в твердых веществах необходимо в различных областях, от анализа геологических образцов до решения различных биомедицинских задач [25]. В случае задач материаловедения, очевидным примером может послужить контроль содержания неметаллов, в качестве легирующих компонентов или примесей, например, определение хлора [26], кислорода [27], азота [28,29] в сталях и других сплавах [30,31].

Для анализа высокоотрицательных неметаллов существует ряд общепринятых методик, способных определять эти элементы в жидкой фазе, например, методами

ионной хроматографии [32], жидкостной хроматографии [25], а также электрохимические подходы включающие использование ионселективных электродов или вольтамперометрии [33]. Как уже было сказано ранее, данные методы в большинстве своем имеют серьезные ограничения: перевод в жидкую фазу сопряжен с со сложностями предварительного растворения твердотельных материалов, возможной потерей компонентов, в особенности таких химически активных элементов, как фтор, что влияет может существенно повлиять на точность анализа. В связи с этим становятся очевидны преимущества методов прямого количественного анализа образцов. В первую очередь, отсутствие необходимости растворения значительно снижает процент ошибки и сокращает время проведения анализа. Далее рассмотрим несколько хорошо себя зарекомендовавших методов прямого элементного анализа.

1.2.2 Метод лазерной искровой эмиссионной спектроскопии (LIBS)

Метод LIBS основан на регистрации оптического эмиссионного спектра, который формируется возбужденными атомами пробы в плазме, образованной в результате воздействия импульсного лазерного излучения [34]. В общем виде принцип работы данного метода можно описать следующим образом. Сначала испускаемый источником лазерный пучок фокусируется на исследуемом участке поверхности. В момент импульса происходит поглощение части энергии испущенного пучка поверхностью, которое сопровождается резким увеличением температуры электронов поверхностного слоя и дальнейшим локальным разогревом поверхности. Далее происходит процесс формирования лазерно-индуцированной плазмы и начинается перенос вещества с поверхности. Совокупность происходящих при этом процессов (поглощение лазерного излучения, разогрев испарение или плавление материала пробы, деформация, вынос вещества с поверхности, формирование плазмы и ее последующий разогрев лазером) называется лазерной абляцией. Протекающие при этом процессы сильно зависят от характеристик лазерного излучения (длины волны, длительности и энергии), а также от атмосферы над пробой и от материала пробы. Последующее остывание сформированной плазмы сопровождается эмиссией

оптического спектра, содержащего характеристические линии элементов пробы. Интенсивность получаемых пиков в спектре при этом пропорциональна концентрации излучающих ее частиц. Получаемый аналитический сигнал направляется в спектральный прибор, где разлагается в спектр. На правильность и воспроизводимость результатов в таком методе может влиять множество факторов (таких как равномерность подаваемого потока энергии на источник лазерного излучения, температура формируемой плазмы, а также неоднородности материала пробы). Стоит отметить, что из-за наличия высоких матричных эффектов, данный метод требует использование стандартов для точного количественного анализа. Также, пределы обнаружения LIBS довольно высоки, наилучшие значения составляют порядка 1-1000 ppm [34].

В случае трудноионизируемых элементов метод LIBS сталкивается с традиционными для данных элементов проблемами, описанными выше. В работе [35] были представлены попытки эффективного определения фтора на длине волны 685.6 нм в контролируемой атмосфере неона с использованием 213 нм наносекундной лазерной системы LIBS для стандарта NIST SRM 120с. Пределы обнаружения фтора составили 135 ppm, а пределы количественного обнаружения 435 ppm. В работе [36] предложен метод быстрого количественного анализа кислорода в восстановленном оксиде графена с помощью фемтосекундной лазерной LIBS системы. Однако такие высокие пределы обнаружения, в первую очередь связанные с сильным влиянием матричных эффектов для сложных соединений, обычно неприемлемы для определения фтора и кислорода на уровне примесей.

1.2.3 Метод γ -спектрометрии

Метод γ -спектрометрии является представителем радиометрических методов анализа. Он основан на измерении испускаемого нестабильными изотопами элементов γ -излучения в ходе их γ -распада. Данный вид излучения является наиболее перспективным для идентификации и количественного определения радионуклидов, поскольку оно проникает глубоко в пробу без значительного поглощения, эффективно для широкого круга элементов (в отличие, например, от α -излучения) и имеет

дискретный спектр (в отличие от β -излучения). Типичный γ -спектрометр состоит из двух основных компонентов: полупроводникового детектора и системы обработки сигнала. γ -спектрометрия высокого разрешения также используется для определения радионуклидов в твердотельных пробах по характеристическим значениям энергии γ -излучения [37]. В качестве достоинств γ -спектрометрии можно отметить возможность абсолютного определения изотопов, простоту стандартизации, высокое энергетическое разрешение [38], недеструктивность, а также отсутствие пробоподготовки, что делает анализ простым и минимизирует риск загрязнения образца [37].

Представленными выше ядерными методами анализа можно эффективно определять фтор (до 0,0001 масс.% [39]) и кислород (до 0,3 масс.%[40]). Однако стоит учитывать, что данные методы являются очень дорогостоящими, времязатратными и довольно трудозатратными, что не позволяет их использование для валового анализа образцов.

1.2.4 Рентгеновские методы

Данные методы можно объединить в одну группу так как в их основе лежит использование рентгеновского излучения, воздействующего на внутренние электронные оболочки атомов пробы или испущенного с этих оболочек. При анализе вещество подвергается воздействию первичного пучка (электронов, рентгеновских фотонов или ионов), в результате чего с одной из внутренних электронных оболочек выбивается электрон и образуется вакансия, которая заполняется электроном внешней оболочки с высвобождением энергии в виде испущенного характеристического рентгеновского кванта или Оже-электрона [41]. Таким образом, формируется вторичный пучок, состоящий из характеристических рентгеновских фотонов, выбитых электронов или Оже-электронов, которые далее регистрируются на детекторе. Энергетический спектр вторичного пучка при этом дает информацию для качественного анализа, а количество зарегистрированных частиц – количественного анализа. Рентгеновские методы можно так же условно классифицировать по типу частиц первичного и вторичного пучков. Среди методов, основанных на регистрации

характеристического рентгеновского излучения, эмиттированного веществом в результате воздействия пучка высокоэнергетичных частиц (фотонов, электронов и ионов), в зависимости от типа последних можно выделить следующие: рентгеновская флуоресценция, электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ и метод сканирующей электронной спектроскопии. Данные методы зарекомендовали себя оптимальными для анализа твердых образцов и часто выступают как методы сравнения [42,43]. Однако в случае твердоионизируемых элементов данные методы обладают слишком высоким влиянием матричных эффектов, а также высокими пределами обнаружения. В связи с этим их сложно использовать для анализа трудноионизируемых элементов.

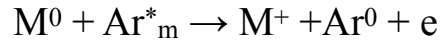
1.3 Масс-спектрометрия тлеющего разряда (GDMS).

1.3.1 Общая теория процессов, происходящих в тлеющем разряде

Перспективным методом для анализа твердотельных образцов является масс-спектрометрия тлеющего разряда (GDMS). Именно этот метод применялся в данной работе для анализа кристаллов КТР. Он основан на ионизации атомов пробы в плазме тлеющего разряда с последующим разделением образовавшихся ионов в масс-анализаторе по соотношению их массы к заряду. В общем смысле, тлеющим разрядом принято называть электрический разряд высокого напряжения (от 100 В до нескольких кВ) между двумя электродами в ячейке, заполненной благородным газом при пониженном давлении. [44] Формирование разряда может происходить несколькими способами - непрерывно или импульсно. В данной работе используется импульсный тлеющий разряд, так как с его помощью возможно приложении больших напряжений, что увеличивает эффективность ионизации.

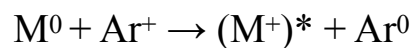
Рассмотрим основные процессы, происходящие при типичном анализе проб данным методом. В результате подачи на электроды высокой разности потенциалов, при этом одним из электродов является сам исследуемый образец, происходит формирование плазмы разрядного газа, в качестве которого традиционно применяется аргон. В результате образуются положительно заряженные ионы и свободные электроны. При этом в то время как возбуждение атомов аргона происходит

преимущественно электронным ударом, в случае распыленных атомов пробы доминирует процесс так называемой Пеннинговской ионизации. Процесс Пеннинговской ионизации состоит в ионизации атомов пробы метастабильными атомами аргона:



Данный процесс возможен только в случае если потенциал ионизации атома пробы меньше чем энергия метастабильного атома аргона (11,55 eV). Этот процесс является основным для большинства элементов периодической таблицы, кроме трудноионизируемых элементов, таких как кислород и фтор.

Помимо Пеннинговской ионизации, атомы пробы могут вступать в процесс асимметричного переноса заряда. Этот процесс происходит в случае столкновения атома пробы и иона аргона, при условии, что энергия иона аргона сопоставима с метастабильным уровнем и энергетическими уровнями образующегося иона пробы.



В случае большого различия между энергиями, вероятность прохождения данного процесса значительно уменьшается. Схематично описанные процессы представлены на рисунке. (Рис.6).

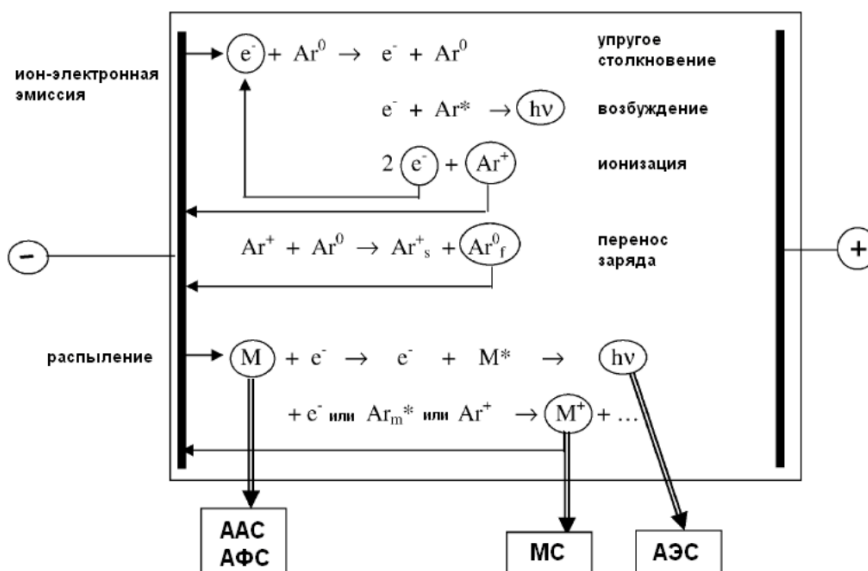
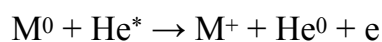


Рис.6 Основные процессы, происходящие в тлеющем разряде. (f, s - быстрые и медленные частицы соответственно; 0, * - основное и возбужденное состояния соответственно) [45]

Целью данной работы является в том числе и проведение количественного анализа таких элементов как кислород или фтор. В случае анализа данных элементов в плазме аргона существует проблема, связанная с недостаточной для ионизации энергией метастабильных атомов аргона. В связи с этим, эффективнее использовать разрядные газы с более высокой энергией метастабильных атомов. Однако стоит учитывать, что подобный подход будет сказываться на эффективности распыления, так как удовлетворяющие требованию неон или гелий, обладают меньшей, по сравнению с аргоном, массой. Например, в работе [46] использовалась смесь аргона и гелия (69,7 мол.% Ar ; 30 мол.% He и 0,3 мол.% H₂). Это позволило ионизировать азот в образцах сталей в условиях Пеннинговского процесса:



Эффективность данного процесса была значительно ограничена довольно низкой концентрацией метастабильных атомов гелия. Кроме того, использование подобной смеси газов для анализа хлора в работе [26] дало крайне низкую чувствительность в сравнении с другими элементами матрицы, а так же наличие спектральных интерференций для линии хлора ³⁷Cl⁺. В связи с этим использование подобной смеси было признано неэффективным для анализа трудноионизируемых элементов. В случае данной работы, будет рассмотрено использование неона в качестве разрядного газа. Использование подобного разрядного газа позволит ионизировать кислород в Пеннинговском процессе, так как энергии метастабильных атомов неона (16,6 эВ) достаточно для ионизации кислорода (13,62 эВ). В случае же анализа фтора, это позволит избежать проблем, связанных с наличием интерференций при анализе фтора в аргоне. Подробно этот момент будет рассмотрен в п. 3.3.

1.3.2 Анализ непроводящих материалов

Так как объект исследования является диэлектриком, необходимо обеспечить возможность его анализа методом масс-спектрометрии тлеющего разряда. Использование для этих целей масс-спектрометра с источником потеряннного тока не позволяет проводить анализ непроводящих проб. Это связано с тем, что в процессе

разряда на поверхности образца будет происходить накапливание электрического заряда. В случае приложения постоянного напряжения на электроды, внутри диэлектрического материала будет происходить выстраивание электрических диполей, вызывающих появление поверхностного потенциала, который будет расти пока не станет недостаточным для поддержания разряда [47].

Было предложено множество путей обхода данной проблемы, однако все они приводили либо к разбавлению пробы, а также введения дополнительных компонентов в результате чего возникали интерференции, что вело к снижению воспроизводимости и точности анализа [44,48].

Значительно больший интерес для анализа диэлектриков представляет собой использование радиочастотного разряда. В случае использования подобного разряда, поверхностный потенциал пробы не успевает достигать значительных величин и не оказывает препятствий к поддержанию самого разряда. Таким образом, данным методом можно проводить анализ образцов любой проводимости. Однако данный подход также сталкивается со сложностями, связанными в первую очередь с анализом толстых диэлектрических образцов. Наличие больших ёмкостных потерь мощности в случае анализа диэлектрических образцов ведет к необходимости использования более высоких напряжений, что может приводить к сильному перегреву исследуемых материалов.

Еще одним подходом к анализу диэлектрических материалов методом масс-спектрометрии является использование импульсного питания тлеющего разряда. В случае радиочастотного источника, это поможет решить проблему перегрева образцов, однако не решит проблему анализа толстых образцов. В случае использования импульсного тлеющего разряда постоянного тока, в качестве которого в основном применяется микросекундный разряд, возможно достижение моментальной мощности порядка нескольких кВ, что будет приводить к увеличению скоростей распыления и ионизации атомов пробы, а также увеличению интенсивностей аналитического сигнала по сравнению с использованием разрядов непрерывного тока [49]. Использование подобного механизма позволяет уменьшить среднюю скорость распыления без уменьшения чувствительности, что позволяет

проводить послойный анализ тонких пленок [50]. Именно импульсный тлеющий разряд постоянного тока использовался в данной работе.

1.3.3 Проблема интерференций

Одной из важных проблем метода GDMS является наличие спектральных интерференций, возникающих при наложении сигналов ионов с очень близким отношением массы к заряду. Наличие спектральных интерференций увеличивает предел обнаружения исследуемого иона и приводит к ошибкам при его определении, а в случае присутствия иона в виде примеси вообще делает это невозможным [44].

Существует несколько подходов для устранения влияния интерферирующих ионов. Например, можно увеличивать разрешающую способность прибора, что возможно лишь для узкого ряда масс-анализаторов. Так же в работах [51,52] был рассмотрена возможность временной дискриминации таких компонентов как Ar^+ , ArH^+ , N^+ , O^+ , Ar^{2+} и др. путем варьирования времени задержки выталкивающего импульса времяпролетного масс-спектрометра относительно импульса разряда. Это обусловлено реализацией разных механизмов ионизации и будет рассмотрено позднее.

Большое количество спектральных интерференций связано с присутствием в разрядной ячейке воды и молекулярного кислорода. Присутствие кислорода в ячейке ведет к образованию оксидных форм в спектре, значительно снижающих интенсивность чистых компонент. Наличие воды проявляется в виде появления спектральных линий ионов H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ , ArH^+ и H_3^+ . Кроме того, наличие воды ведет к появлению высокоинтенсивных кластеров вида MO_n^+ , где $n = 1,2,3$ для элементов, образующих прочные оксиды элементов, например, редкоземельных.

Самым распространенным случаем попадания воды в разрядную ячейку связано с ее адсорбцией на поверхности ячейки, а также самого образца. Особенно сильное влияние воды возникает при использовании разрядной ячейки, в которой проводится анализ пробы при низком давлении, позволяющем работать с прессованными образцами. Основными методами избавления от воды в разрядной ячейке является прокаливание образца непосредственно перед проведением

исследования. Также возможно использование вспомогательного катода, изготовленного из материала, обладающего хорошими геттерными свойствами. В работе [53] исследовались геттерные свойства образцов изготовленных из порошков Ta, Ti, W, Ag, и La₂O₃. Наиболее эффективными оказались образцы из Ta и Ti. Использование тантала в качестве вспомогательного катода в ряде работ позволило связывать кислород и воду, снижая его влияние на получаемый масс-спектр.

1.3.4 Метод относительных чувствительностей RSF

Для прямого твердотельного анализа вопрос получения градуировочных зависимостей имеет особую важность, так как в большинстве случаев при анализе сложных многокомпонентных проб зачастую невозможно подобрать подходящий стандартный образец. В связи с этим традиционные градуировочные подходы весьма затруднительны для твердотельного анализа.

Важным преимуществом тлеющего разряда по сравнению с другими источниками ионизации является значительно более низкие матричные эффекты [44]. Это связано с пространственным и временным разделением атомизации и ионизации, а также с доминированием Пеннинговского механизма при ионизации исследуемых образцов. В связи с этим используется так называемый метод относительных чувствительностей,

Суть метода RSF заключается в следующем. В случае, если в исследуемом образце известно содержание одного любого матричного компонента, то по соотношению интенсивностей измеряемых примесей к интенсивности этого компонента можно определить концентрации этих элементов. Ключевым условием для данного подхода является стабильность величины RSF для разных проб и матриц.

Для количественной оценки матричного эффекта используют коэффициенты относительных чувствительностей (RSF) [54]:

$$RSF(x/y)_z = \frac{I_x \cdot C_y}{I_y \cdot C_x}$$

где I_x , I_y , C_x , C_y - интенсивности и концентрации определяемого элемента (x) и внутреннего стандарта (y), в качестве которого выступает основной компонент матрицы. В зависимости от необходимого уровня точности, возможно определение RSF для какой-либо специфической матрицы, что по сути аналогично использованию стандартного образца. Подобный подход был применен в данной работе.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Получение образцов кристаллов

Основной объект исследования - образцы кристаллов КТР, чистые и легированные фторидом калия. Их получение проводилось в АО "НПО ГОИ им. С.И. Вавилова" модифицированным методом Чохральского, описанным в п. 1.1.2. Синтез проводился в трехзонной печи. Тигель с расплавом заполняли необходимой смесью порошков TiO_2 , K_2CO_3 , KH_2PO_4 и KF на высоту 75-80 мм и помещали в печь таким образом, чтобы часть расплава (15-20 мм) находилась в верхней зоне печи. В результате рост кристалла осуществлялся из расплава с концентрацией фазы КТР не менее 72 мол.% в растворе фосфатов калия ($KPO_3:K_3PO_4$). На протяжении всего процесса роста происходило реверсивное вращение образующегося на затравке кристалла и тигля с раствор-расплавом с интервалами в 2 минуты вращения и паузами в 10 секунд. Скорость вращения программно изменяли по мере роста кристалла постепенно уменьшая ее с 60 до 30 оборотов в минуту. Скорость роста кристалла составила 0 - 5 мм в день. Общее время роста составило порядка 300-350 часов. Из полученных кристаллов вырезались кристаллографически ориентированные пластины, которые для дальнейших исследований разрезались на фрагменты размерами 20x10x2 мм. Нарезка проводилась на приборе IsoMet 4000. Образцы полировали алмазными пастами с разным размером зерна. Для данной работы были получены образцы концентрационной линейки кристаллов КТР:KF (с концентрацией фтора 0-1.24 масс.% по шихте), а также чистые кристаллы КТР, выращенные из разных растворителей ($KPO_3:K_3PO_4 = 1:1$ и $1:1.5$).

2.2 Определение элементного состава кристаллов

2.2.1 Приборы и оборудование

В данной работе использовался времяпролетный масс-спектрометр с импульсным тлеющим разрядом Lumas-30 (Рис. 7).



Рис.7 Времяпролетный масс-спектрометр Lumas-30

Данный прибор состоит из разрядной ячейки с комбинированным полым катодом (КПК), времяпролетного масс-анализатора ортогональной геометрии с масс-рефлектроном и микроканального детектора. Вспомогательные катоды для КПК изготовлены из высокочистого (99,99%) тантала и алюминия. В качестве разрядных газов использовались высокочистые (99,9999%) аргон и неон (LindeGaz Rus, Санкт-Петербург, Россия). Принципиальная схема прибора представлена на рисунке (Рис.8).

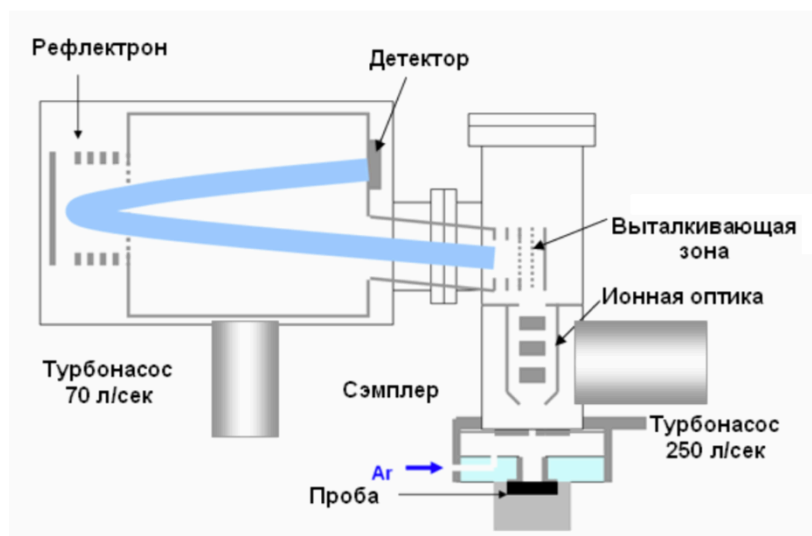


Рис.8 Схема масс-спектрометра Lumas-30

Общий принцип работы прибора можно описать следующим образом. Под действием разрядного импульса в ячейке происходит ионизация разрядного газа (давление в ячейке составляет несколько десятков Па), с последующим распылением атомов с поверхности исследуемого образца и их ионизацией в плазме разряда. Затем,

под действием выталкивающего потенциала на скиммере и разницы давлений, образовавшиеся в источнике ионы вместе с нейтральными атомами транспортируются в бесстолкновительную зону, находящуюся между сэмплером и скиммером (давление в которой достигает порядка 0,1 Па), где большинство нейтральных частиц удаляется вакуумной откачкой, а ионы с помощью системы фокусировки и газодинамического переноса собираются на щелевой диафрагме выталкивающей зоны. В итоге, в выталкивающую зону попадает узкий пучок ионов, параллельный выталкивающему электроду. Далее, под действием выталкивающего импульса (который синхронизирован с разрядным, но смещен по времени на τ_i -время задержки выталкивающего импульса, которое может регулироваться) ионы вбрасываются в высоковольтную времяпролетную трубу, где низкое давление (порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ Па) позволяет практически полностью исключить столкновительные процессы между частицами. Во времяпролетной трубе происходит пространственно-временное разделение ионов по времени пролета в зависимости от соотношения их массы к заряду (m/z). После чего ионы, отразившись в рефлектроне, проходят через энергетический фильтр, который отсекает низкоэнергетичные ионы. Далее ионы попадают на микроканальный детектор, сигнал с которого, через усилитель передается на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и далее с него на компьютер, где формируется масс-спектр в виде функции интенсивности ионов от их отношения массы к заряду (m/z). Прибор Lumas-30 и его аналитические возможности были рассмотрены в работах. [55,56]

В качестве метода сравнения был выбран метод сканирующей энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для данной задачи использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss Merlin (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany). Для создания поверхностной проводимости перед исследованием образцы покрывали слоем углерода (~2 нм). Усреднение проводилось минимум по 10 измерениям с областью сканирования в 100 мкм².

Принцип работы сканирующего электронного микроскопа заключается в получении увеличенного изображения объекта путем его сканирования сфокусированным пучком электронов (Рис.9). При взаимодействии с поверхностью

образца электроны, испускаемые источником, частично рассеиваются в обратном направлении и одновременно вызывают вторичную эмиссию электронов. Вторичные и рассеянные объектом электроны регистрируются соответствующими датчиками, а электронная схема прибора преобразует после усиления интенсивность регистрируемых электронов в интенсивность луча электронно-лучевой трубки. Поскольку луч, формирующий изображение на экране этой трубки, отклоняется синхронно с отклонением первичного пучка электронов, на экране возникает светящееся изображение сканируемой площади объекта. Каждой такой области соответствует участок на экране определенной яркости, пропорциональный величине сигнала. Для успешного прохождения электрона от источника до образца необходимо поддерживать высокий вакуум на всем пути его следования.



Рис.9 Устройство сканирующего электронного микроскопа

2.2.2 Подготовка образцов

Для предотвращения адсорбции воды и кислорода на поверхности, все образцы перед исследованием прогревались техническим феном при температуре 150 °С. Для поддержания поверхностной проводимости непроводящих кристаллов КТР на них тонким слоем (2-3 мкм, толщина была оценена с помощью SEM-изображения скола образца) наносилась суспензия серебра и затем образцы вновь прогревались техническим феном при температуре 150 °С в течение 2 мин. После образец помещался в масс-спектрометр и продувался разрядным газом в течении 20-30 мин. В случае прессованных порошковых градуировочных образцов использовали только прогревание, поскольку проводимость обуславливалась наличием алюминиевой

матрицы. Для анализа стандартного образца (габбро эссекситовое СГД-1А), который применялся для валидации предложенного в работе аналитического подхода, использовали прессование небольшой порции порошка порядка 20 мг на подложку из высокочистого алюминия (99.999%), толщиной 2 мм и диаметром 10 мм.

2.2.3 Градуировка

Метод GDMS благодаря низким матричным эффектам, позволяет нам применять упрощенный подход к построению градуировки без использования стандартов, строго соответствующих по составу и структуре исследуемым образцам. В виду этого для построения градуировки применялся метод относительных чувствительностей (RSF). Для этого было подготовлены градуировочные образцы двух типов. Первый тип (С1-С5) был получен путем прессования порошков Al, TiO₂, LaF₃. В образцы второго типа (С6-С8) был добавлен KHPO₄. Все градуировочные образцы были получены из высокочистых порошков (99,9%). Необходимые порошки смешивали и затем тщательно измельчали в агатовой ступке в течении 30 минут и затем прессовались в таблетки (диаметром 10 мм и толщиной 2 мм) с помощью ручного гидравлического пресса ПРГ-400. Степень измельчения и гомогенизации образцов контролировалась методом сканирующей электронной микроскопии. Данный состав градуировочных образцов был выбран для определения RSF элементов, входящих в состав исследуемых образцов кристаллов КТР. В качестве внутреннего стандарта для градуировочных образцов использован титан, что обусловлено его относительно равномерным распределением и постоянным содержанием в пробах (24,24 масс%).

Табл.1 Состав градуировочных образцов

№	Ti, масс%	K, масс%	P, масс%	O, масс%	La, масс%	F, масс%	Al, масс%
C1	7,96±0,16	–	–	5,31±0,11	1,38±0,03	0,55 ± 0,01	84,80±1,70
C2	7,66±0,15	–	–	5,11±0,10	4,43±0,09	1,82 ± 0,04	80,98±1,62
C3	7,46±0,15	–	–	4,97±0,10	6,48±0,13	2,66 ± 0,05	78,43±1,57
C4	7,27±0,15	–	–	4,85±0,10	8,42±0,17	3,45 ± 0,07	76,01±1,52
C5	6,91±0,14	–	–	4,61±0,09	12,01±0,24	4,93 ± 0,09	71,54±1,43
C6	5,00±0,10	5,00±0,10	3,98±0,08	11,54±0,23	12,19±0,24	5,00 ± 0,10	57,29±1,15
C7	5,00±0,10	10,00±0,20	7,96±0,16	19,74±0,40	12,19±0,24	5,00 ± 0,10	40,11±0,80
C8	5,00±0,10	15,00±0,30	11,92±0,23	27,95±0,56	12,19±0,24	5,00 ± 0,10	22,94±0,46
C9	5,00±0,10	5,00±0,10	3,98±0,08	11,54±0,23	0,49±0,01	0,20 ± 0,004	73,80±1,48

2.2.4 Валидация

Для валидации предложенного в работе аналитического подхода проводился анализ стандартного образца состава габбро эссекситового СГД-1А (Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, Иркутск, Россия). Кроме того, проводилось сравнение полученных данных по элементному составу кристаллов с результатами, полученными независимыми методами: SEM EDX и элементный анализ (gas fusion analysis или GFA). Метод элементного анализа использовался как метод оценки содержания кислорода в кристаллах КТР. Для этого использовался газовый анализатор кислорода в неорганических образцах TC-500 (LECO Corporation, St. Joseph, MI, USA). Так как данный метод рассчитан на определение малых концентраций кислорода (до 5 масс.%) то для проведения анализа измельченный порошок КТР предварительно перемешивали с порошком железа (в соотношении

1:10). Анализ проводился в инертной атмосфере гелия, кислород определялся в форме CO_2 с помощью инфракрасного сенсора. Полученные значения усредняли по 5 повторным измерениям ($n = 5$).

2.2.5 Измерение электрохимических свойств кристаллов

Измерение удельной электропроводности полученных образцов проводилось в рамках исследования неоднородностей состава относительно осей роста кристалла и их связи с получаемыми электрохимическими свойствами. Измерения проводились методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 1МГц - 100Гц и температур 20-600°C на потенциостате Autolab PGSTAT302 с нанесенными на торцевую поверхность образцов электродами. Измерения импеданса проводились в атмосфере азота. Величины электропроводности рассчитывались по следующей формуле $\sigma = l / (S \cdot R)$, где R -сопротивление образца, l - образца (0,5-2 мм) и S - площадь поперечного сечения.

2.2.6 Статистическая обработка данных

Для расчета RSF элементов использовались усредненные значения относительных интенсивностей 6 повторных измерений. Полученные данные представлены как среднее значение \pm доверительный интервал ($n = 6$, $P = 0.95$). Значения RSF для титана в плазме аргона была принята за 1.00, так как данный элемент использовался в качестве внутреннего стандарта. Полученные данные по количественному содержанию элементного состава, а также пределы обнаружения были рассчитаны аналогичным образом.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Эффективное распыление кристаллов КТР в плазме тлеющего разряда

Первая задача состояла в обеспечении эффективного распыления и ионизации кристаллов КТР в плазме тлеющего разряда. Так как сами кристаллы являются диэлектриками, то для их эффективного распыления необходимо обеспечить формирование поверхностной проводимости. Для этого может быть использовано несколько подходов. Например, прессование образца в таблетку с порошком алюминия (или другого металла). Помимо того, что подобный метод не позволит провести послойный анализ образца, порошкообразная структура подобного образца будет приводить к повышенной адсорбции воды на поверхности, что приведет к наличию спектральных интерференций при анализе легких элементов в составе кристаллов КТР. Поэтому в данной работе образцы кристаллов КТР покрывались суспензией серебра с последующей просушкой при 150 °С. Стоит отметить, что получение масс-спектра образцов КТР начиналось только после полного распыления слоя серебра. Подобный подход позволяет исследовать кристаллы КТР и градуировочные образцы в схожих условиях эффективного их распыления.

3.2 Анализ трудноионизируемых элементов в плазме аргона методом GDMS

Следующей задачей являлось решение проблемы, связанной с ионизацией таких элементов как фтор и кислород, входящих в состав исследуемых образцов. Обладая высокими энергиями ионизации, они не могут ионизироваться метастабильными атомами аргона в Пеннинговском процессе. В связи с этим исследованы следующие два подхода: использование газов с более высоким потенциалом ионизации, а также подход, связанный с использованием другого механизма ионизации. Для описания второго подхода, стоит кратко рассмотреть механизмы ионизации, реализуемые в импульсном тлеющем разряде постоянного тока. Схематично они проиллюстрированы на рисунке 10. В условиях стандартного периода между импульсами разряда (Т) в 300 мкс, в ячейке спектрометра, в зоне рядом с конусообразным сэмплером, после разряда остается большое количество распыленных атомов (кривая 1 на Рис.10). Как было подтверждено в работах

Воронова и Ганеева [49], время жизни таких распыленных атомов составляет несколько сотен микросекунд. Эти атомы диффундируют в бесстолкновительную зону между сэмплером и скиммером, где они могут ионизироваться высокоэнергитичными электронами, образующихся на переднем фронте следующего разрядного импульса. Энергия этих электронов настолько высока, что в заметном количестве формируются многозарядные ионы аргона $^{40}\text{Ar}^{k+}$ ($k=1-5$). Образовавшиеся ионы пробы могут успешно регистрироваться масс-спектрометром в условиях малых задержек выталкивающего импульса ($\tau_i = 1-20\text{мкс}$), позволяющих захватывать ионы, ионизированных по данному механизму. Так как данный процесс происходит в зоне отсутствия столкновений, образовавшиеся ионы успешно транспортируются в времяпролетный масс-анализатор. В условиях более длительных задержек выталкивающего импульса ($\tau_i = 80-298\text{мкс}$) доминирующим является механизм Пеннинговской ионизации, подробно описанный в литературном обзоре. Зависимость потока ионов от задержки выталкивающего импульса представлена в виде кривой 2 (Рис.10)

Именно на механизме ионизации распыленных атомов пробы электронами с высокой энергией в бесстолкновительной зоне между сэмплером и скиммером основан второй подход к решению проблемы ионизации таких элементов как фтор и кислород. Впервые использование подобного подхода для анализа трудноионизуемых элементов было предложено в работе моей научной группы [26]. Использование данного подхода позволит эффективно определять F и O в плазме Ar.

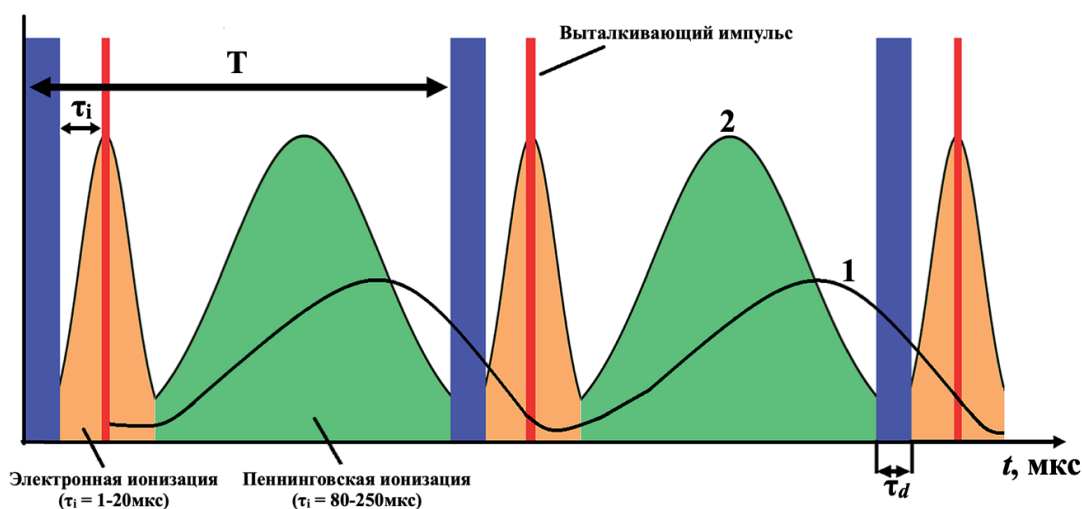


Рис.10 Схема процессов ионизации и экстракции ионов в импульсном тлеющем разряде постоянного тока. 1 - кривая временной зависимости интенсивности потока атомов через сэмплер, 2 - временная зависимость потока ионов пробы через сэмплер. τ_i - время задержки выталкивающего импульса, τ_d - длительность разрядного импульса (1 - 5 мкс).

Также была рассмотрена возможность использования смесей, содержащих газы с более высокими, чем у аргона, потенциалами ионизации: смеси гелий-криптон (80:20), аргон-гелий (50:50), и неон. Однако разряд в гелий-содержащих смесях оказался неэффективен по сравнению с неоновым и даже аргоновым разрядами в связи с чрезвычайно низкими скоростями распыления. Поэтому в настоящей работе остановились на рассмотрении аргонной и неоновой плазмы. Для аргонной плазмы ионизация фтора и кислорода возможна только с помощью механизма электронной ионизации, в случае неоновой плазмы помимо этого механизма возможно протекание Пеннинговского процесса для кислорода, поскольку энергия метастабильных уровней неона (16,6 эВ) выше его потенциала ионизации (13,6 эВ). Исследованы особенности ионизации и аналитические возможности определения трудноионизируемых элементов в кристаллах КТР с использованием этих газов, а также проводилось сравнение эффективности аргонной и неоновой плазмы.

3.3 Проблема интерференций фтора

Стоит отметить еще одну проблему, связанную с наличием спектральных интерференций в случае анализа фтора в плазме аргона. Сложность заключается в наличии на 19 массе интенсивностей таких водных агрегатов как $^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ и $^1\text{H}^{18}\text{O}^+$, а также двухрядного изотопа аргона $^{38}\text{Ar}^{2+}$. Наличие последнего также усложняет ситуацию тем, что он образуется аналогично фтору в результате ионизации электронами с высокой энергией. Конечно, разделение данных масс возможно в случае использования более высокого разрешения, что в случае нашего прибора невозможно. В связи с этим использовался следующий подход. Для минимизации влияния водных компонент были использованы стандартные для этой проблемы методы, такие как прокаливание образца перед проведением исследования, для

удаления адсорбированной воды. Также для аналогичных целей использовался танталовый полый катод. Однако и это не позволяет полностью исключить влияние водных агрегатов. Для учета влияния интерференций ионов ${}^1\text{H}_3{}^{16}\text{O}^+$ проводился анализ образца в условиях высоких задержек выталкивающего импульса (298 мкс), при которых нивелируется наличие в спектре ионов ${}^{19}\text{F}^+$ и ${}^{38}\text{Ar}^{2+}$. Как уже было сказано выше, ионы ${}^{38}\text{Ar}^{2+}$ образуются по тому же механизму что и ионы ${}^{19}\text{F}^+$, что делает определение их вклада в 19 массу отдельной задачей. Анализ образца чистого КТР (КТР0) показал, что соотношения интенсивностей однозарядных и двухзарядных изотопов аргона равны (Рис.11):

$${}^{38}\text{Ar}^+ / {}^{36}\text{Ar}^+ = {}^{38}\text{Ar}^{2+} / {}^{36}\text{Ar}^{2+}$$

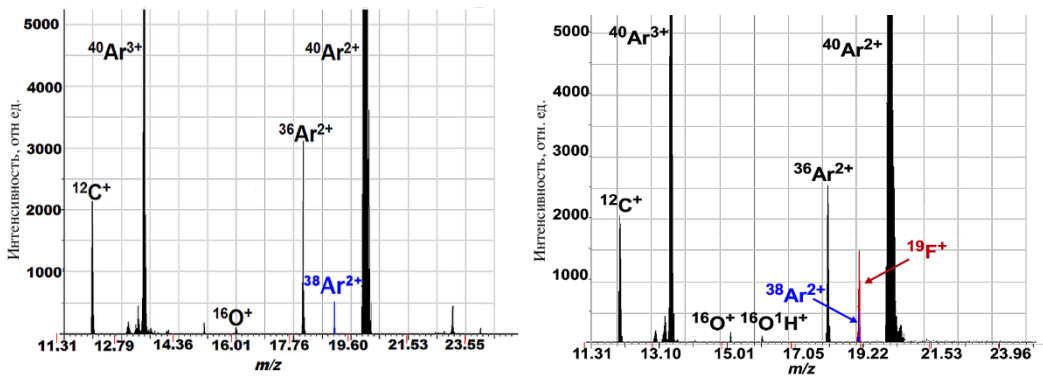


Рис.11 Фрагменты масс-спектров *а* - чистого КТР; *б* - КТР:KF в условиях малых задержек выталкивающего импульса

С учетом коррекции по интерферирующим компонентам ${}^1\text{H}_3{}^{16}\text{O}^+$ и ${}^{38}\text{Ar}^{2+}$, расчет интенсивности фтора будет выглядеть следующим образом:

$$I(\text{F}) = I(19) - I(\text{H}_3\text{O}^+) - I({}^{36}\text{Ar}^{2+}) * I({}^{38}\text{Ar}^{2+}) / I({}^{38}\text{Ar}^+) / I({}^{36}\text{Ar}^+),$$

где $I(\text{F})$ - интенсивность фтора с учетом интерферирующих компонент, $I(19)$ - общая величина интенсивности сигнала с соотношением $m/z = 19$, $I(\text{H}_3\text{O}^+)$ - интенсивность водных агрегатов, полученная при задержке выталкивающего импульса в 298 мкс. Таким образом, для аргоновой плазмы проводилась интерференционная коррекция сигнала 19 массы, которая негативно отразилась на пределе обнаружения фтора.

В случае неона отсутствовали значимые интерференции на сигнале ${}^{19}\text{F}^+$, а разрешения спектрометра было достаточно для разделения компонент ${}^{20}\text{Ne}^+$ и ${}^{19}\text{F}^+$.

Влияние же ионов гидроксония H_3O^+ легко минимизировалось предварительной пробоподготовкой, описанной ранее.

3.4 Оптимизация параметров определения элементов кристаллов КТР

Разобравшись с сопутствующими сложностями, проводился поиск оптимальных параметров для определения фтора и кислорода вместе с остальными элементами матрицы КТР на примере градуировочного образца Сб. Основным критерием оптимизации параметров прибора (длительность разряда, время задержки выталкивающего импульса, напряжение и давление в разрядной ячейке) являлись следующие факторы: максимальные значения I_F и I_O с учетом минимальных интенсивностей водных компонент. Основным параметром оптимизации являлось время задержки выталкивающего импульса, так как именно оно определяет доминирование того или иного механизма ионизации.

На рис. 12 представлена зависимость интенсивности элементов от времени задержки выталкивающего импульса.

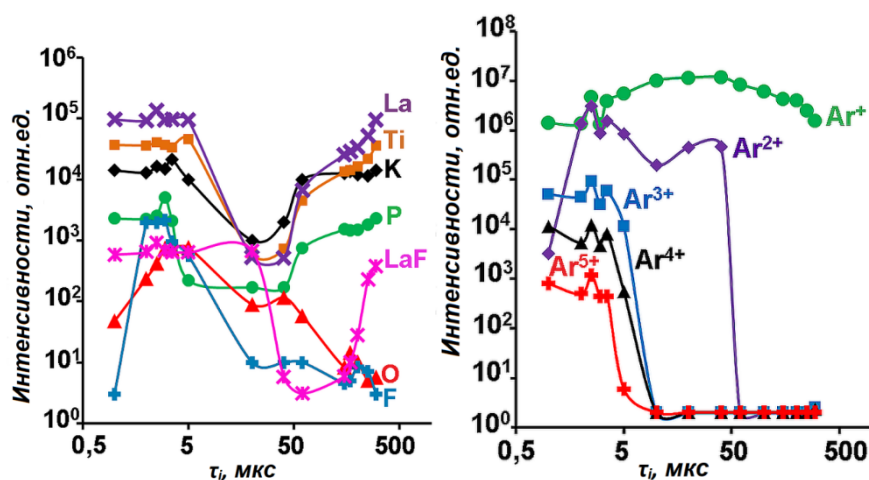


Рис.12 Зависимость интенсивности элементов от задержки выталкивающего импульса а - ионов пробы в плазме Ar; б - ионов плазмы Ar

Как видно из графика 12а, максимум интенсивностей для кислорода и фтора достигается в условиях задержки выталкивающего импульса 3 мкс, что соотносится с данными предыдущих работ. Так в случае $^{14}\text{N}^+$ оптимальное время задержки выталкивающего импульса составило 3-3,5 мкс [46]. График 12б демонстрирует аналогичную зависимость для ионов плазмы аргона. При времени задержки

выталкивающего импульса, не превышающего 10 мкс, наличие мультзарядных ионов аргона (вплоть до $^{40}\text{Ar}^{5+}$) показывает чрезвычайно высокую энергию электронного пучка, что позволяет ионизировать любой элемент Периодической системы.

В случае использования неона проводилась аналогичная процедура. Как и в случае плазмы аргона, наиболее эффективным механизмом ионизации является Пеннинговский процесс. Стоит отметить, что использование неона в качестве разрядного газа требует поддержания гораздо больших значений напряжения и давления в разрядной ячейке. Связано это с большей величиной энергии ионизации (21,5 эВ) и большим коэффициентом диффузии электронов, по сравнению с аргоном. В связи с этим использовалось напряжение в 1800В.

Зависимость интенсивности элементов от времени задержки выталкивающего импульса в плазме неона представлена на Рис.13.

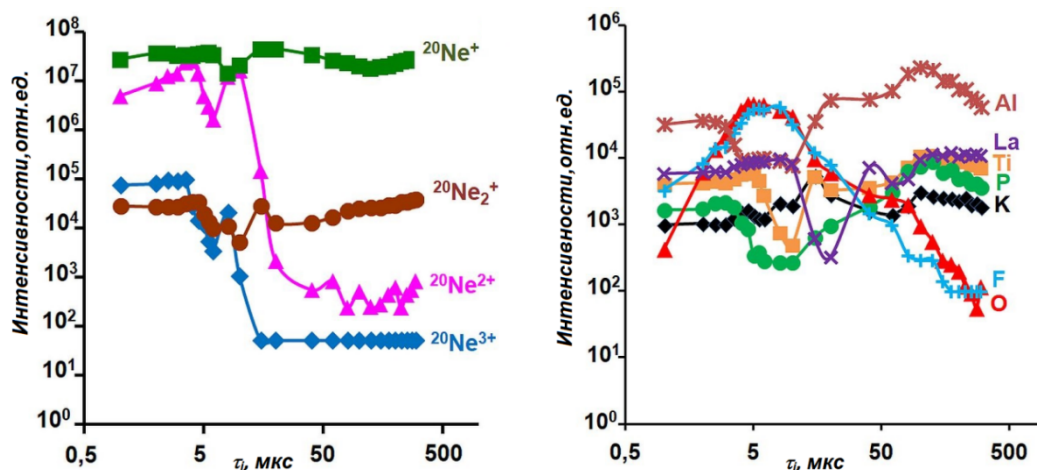


Рис.13 Зависимость интенсивности элементов от задержки выталкивающего импульса а - ионов пробы в плазме Ne; б - ионов плазмы Ne

Как видно из графика 13а, несмотря на возможность кислорода при использовании плазмы неона ионизироваться в Пеннинговском процессе, максимум ионизации по данному механизму почти на два порядка ниже нежели таковой для электронной ионизации, а также относительная чувствительность кислорода в Пеннинговском процессе почти в 30 раз ниже таковой для титана. Поэтому, аналогично аргону, оптимальным временем задержки выталкивающего импульса при

использовании неона, было выбрано время $\tau_i = 4$ мкс, при котором реализуется механизм электронной ионизации.

Полученные оптимальные параметры для определения элементов КТР были использованы для количественного анализа и представлены в таблице.

Табл.2 Оптимальные параметры определения элементов КТР в плазме Ar и Ne

Параметр	Ar	Ne
Состав разрядного газа	Ar	Ne
КПК	Ta	Ta
Задержка выталкивающего импульса t_i , мкс	3	4
Длительность разряда, мкс	4	4
Напряжение разрядного импульса, В	1300	1800
Давление, Па	40	38
Частота следования импульсов, кГц	3,2	3,2

3.5 Метод относительных чувствительностей, построение градуировочных зависимостей

Для количественного элементного анализа кристаллов КТР, чистого и легированных KF, а также сравнения аналитических возможностей рассматриваемых разрядных газов использовался метод относительных чувствительностей. Чтобы иметь возможность сравнивать чувствительности элементов, полученные с использованием неона и аргона, коэффициенты относительных чувствительностей для O, F, K, P и Ti были получены для градуировочного образца C8 в плазме обоих газов при оптимальных условиях реализации конкретного механизма ионизации. Результаты представлены в таблице (Табл.3).

Табл.3 Значения RSF для элементов КТР

Элемент	Пеннинговская		
	ионизация		Ионизация электронным ударом
	RSF Ne ($\tau_i = 160$ мкс)	RSF Ar ($\tau_i = 3$ мкс)	RSF 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

Данные значения соответствуют механизму Пеннинговской ионизации в неоне при задержке $\tau_i = 160$ мкс, а также ионизации высокоэнергетичными электронами в аргоне и неоне. Так как чувствительность внутреннего стандарта, титана, различается для данных механизмов, то все значения RSF были нормированы на RSF титана в плазме аргона при $\tau_i = 3$ мкс.

Как видно из полученных данных, коэффициенты относительных чувствительностей для фтора и кислорода значительно превосходят таковые для калия и фосфора, что связано с использованием механизма ионизации электронами с высокой энергией. Как уже говорилось, наиболее эффективным механизмом ионизации для большинства элементов является процесс Пеннинговской ионизации, реализуемый при высоких задержках выталкивающего импульса. Это хорошо видно на примере значений RSF матричных элементов в неоне при сравнении чувствительностей для разных механизмов ионизации. В нашем случае использование менее чувствительного для матричных элементов механизма ионизации оправдано необходимостью определения таких элементов как фтор и кислород, эффективная ионизация которых достигается именно при ионизации высокоэнергетичными электронами.

Если сравнивать чувствительность фтора и кислорода в аргоне и неоне, то видно, что в случае неона чувствительность этих элементов значительно увеличилась.

Особенно это заметно для фтора. В то же время RSF матричных элементов кристаллов КТР оказались в несколько раз ниже таковых для аргона. Это связано с тем, что использование неона в качестве разрядного газа ведет к снижению эффективности распыления образца ввиду меньшей массы неона, по сравнению с аргоном.

Используя полученные коэффициенты относительных чувствительностей, рассчитанные при оптимальных параметрах (Табл.2) были построены линейные градуировочные зависимости для элементов кристаллов КТР в (Рис.14) и (Рис.15).

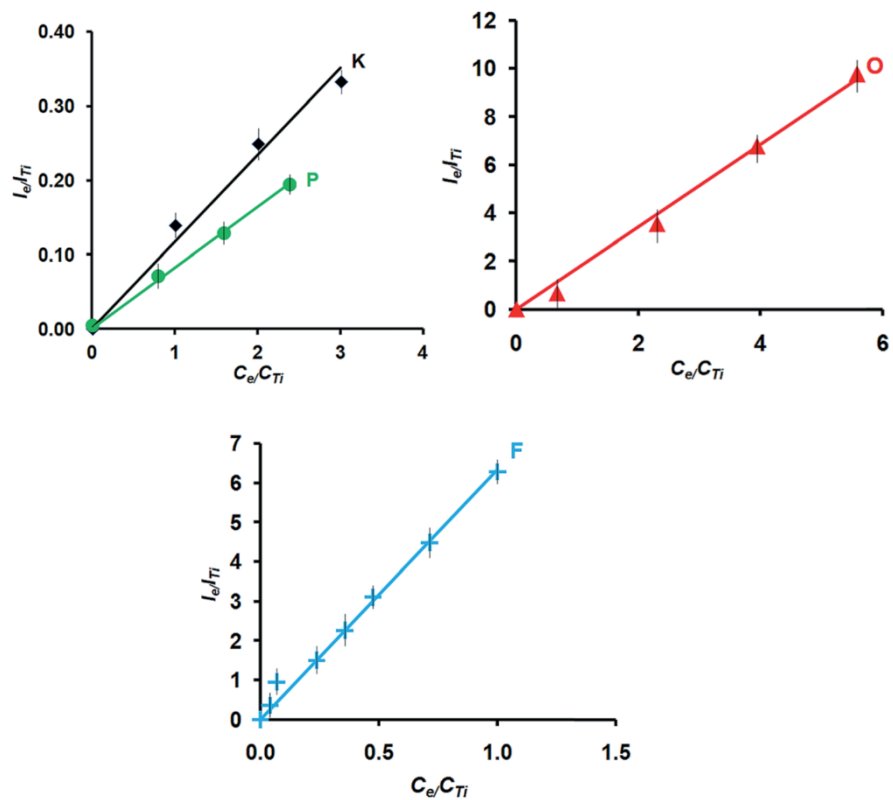


Рис.14 Градуировочные зависимости элементов КТР в плазме Ne

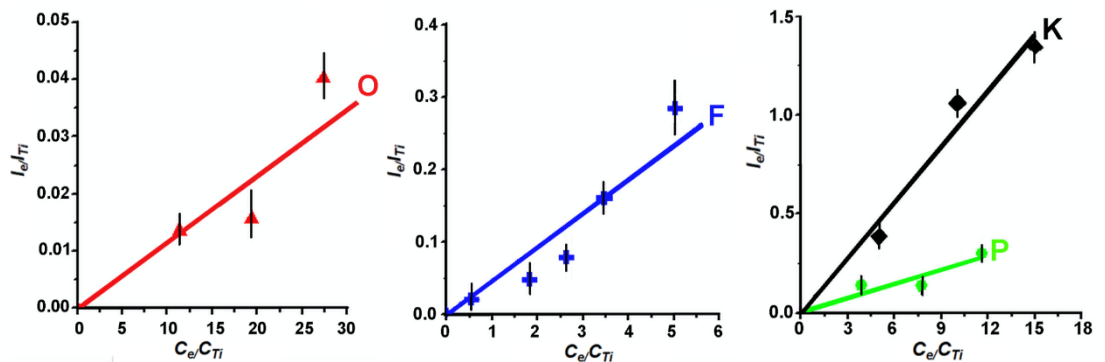


Рис.15 Градуировочные зависимости элементов КТР в плазме Ar

Для построения градуировочных зависимостей К и Р использовались градуировочные образцы С6 - С8, для F - образцы С1 - С5 и С8 - С9, и для О использовались образцы С1 и С7 - С9. Значения получены при использовании оптимальных параметров определения, представленных в Табл. 2. Уравнения градуировочных кривых, полученные при использовании неона, получились следующие:

$$\text{К: } y = 0.1171x, R^2 = 0.9821$$

$$\text{Р: } y = 0.0827x, R^2 = 0.9887$$

$$\text{О: } y = 1.7126x, R^2 = 0.9927$$

$$\text{F: } y = 6.3125x, R^2 = 0.9913$$

Значения угла наклона и коэффициенты корреляции для трудноионизуемых элементов были выше таковых для фосфора и калия, что также подтверждает актуальность использования неона для анализа кислорода и фтора.

В случае аргона были получены следующие значения уравнения градуировочных кривых:

$$\text{К: } y = 0.0942x - 0.0101, R^2 = 0.9780;$$

$$\text{Р: } y = 0.0250x - 0.0142, R^2 = 0.9669;$$

$$\text{О: } y = 0.0013x - 0.0037, R^2 = 0.8835;$$

$$\text{F: } y = 0.0556x - 0.0301, R^2 = 0.8704.$$

Коэффициенты корреляции для кислорода и фтора ниже таковых для калия и фосфора, что связано с более низкой чувствительностью и наличием спектральных интерференций для данных элементов.

3.6 Расчет пределов обнаружения

Пределы обнаружения элементов (LoD) рассчитывались по следующему уравнению:

$$LoD_e = \frac{3 \times \Delta I_{bg}}{I_e - \Delta I_{bg}} \times C_e$$

где I_e - интенсивность элемента, I_{bg} - интенсивность фона на спектральной линии рассматриваемого элемента, C_e - концентрация элемента в образце. Все значения интенсивностей были нормированы на суммарную интенсивность ионов титана ($^{46}\text{Ti}^+$, $^{47}\text{Ti}^+$, $^{48}\text{Ti}^+$, $^{49}\text{Ti}^+$ и $^{50}\text{Ti}^+$). Рассчитанные значения LoD для К, Р, О и F в плазме аргона и неона представлены в таблице (Табл. 4).

Табл.4 LoDs элементов в кристаллах КТР:KF, полученных в плазме Ar и Ne.

Элемент	LoD-Ar, масс.%	LoD-Ne, масс.%
К	0,002	0,008
Р	0,001	0,01
О	0,001	0,0005
F	0,01	0,0002

Из полученных данных видно, что использование неона вместо аргона в качестве разрядного газа приводит к более высокой чувствительности и низким пределам обнаружения для элементов с высокой энергией ионизации. Пределы обнаружения остальных матричных элементов кристалла КТР значительно повысились, что связано с их более эффективной ионизацией в Пеннинговском процессе. Однако полученной чувствительности достаточно для проведения контроля стехиометрии в кристаллах КТР. В связи с этим использование более дорогого неона в качестве разрядного газа оправдано, в случае задач, требующих точного контроля таких элементов как кислород и фтор.

3.7 Количественный анализ образцов кристаллов КТР

Используя полученные значения оптимальных параметров для проведения элементного анализа и построенные градуировочные зависимости проводился количественный анализ исследуемых образцов кристаллов КТР. Одновременный анализ всех присутствующих в кристаллах КТР элементов делает возможным контролировать стехиометрию такого материала. Полученные результаты анализа кристаллов КТР, чистого и легированного фтористом калия были сопоставлены с анализом методом сравнения и представлены в таблице (Табл.5). Так же

рассмотренный аналитический подход был использован для анализа стандартного геологического образца СГД-1А. Как видно из полученных данных, значения концентраций элементов в определенной степени соответствуют теоретическим значениям, рассчитанными по шихте. Определенные расхождения могут быть связаны с отличным от единицы коэффициентом вхождения фтора из шихты в кристалл, а также наличием нестехиометрии кислорода и фтора в кристаллах, формируемых в процессе их роста, что было доказано в работе [57]. Полученные значения для элементов К, Р, О и F в геологическом образце СГД-1А хорошо соотносятся с сертифицированными значениями для данных элементов. В связи с этим, использование неона для анализа подобных материалов оправдано, ведь помимо определения примесных количеств трудноионизируемых элементов возможно определять основные компоненты матрица КТР без изменения параметров установки, что является довольно времязатратным процессом. К тому же, смена разрядного газа, что потребует дополнительных затрат газа на очистку разрядной ячейки. Также для валидации данных по кислороду, было проведено количественное определение кислорода в кристалле чистого КТР (КТР0) методом элементного анализа (gas fusion analysis). Полученные данные хорошо сходятся с результатами, полученными в тлеющем разряде.

Табл.5 Количественное определение кристаллов КТР и стандарта СГД-1А

Образец	Метод	C _O , масс.%	C _F , масс.%	C _K , масс.%	C _{Ti} , масс.%	C _P , масс.%
КТР1	Теоретич.	40,20	0,22	19,69	24,24	15,65
	GDMS (Ar)	39,8 ± 1,8	0,23 ± 0,07	20,0 ± 1,8	24,24	15,7 ± 1,4
	GDMS (Ne)	39,59 ± 1,6	0,23 ± 0,01	19,8 ± 2,2	24,24	16,1 ± 4,3
	SEM-EDX	39,3 ± 3,7	<0,5	19,8 ± 2,8	24,7 ± 1,4	16,2 ± 2,2
КТР2	Теоретич.	39,96	0,46	19,69	24,24	15,65
	GDMS (Ar)	40,7 ± 2,2	0,39 ± 0,11	19,5 ± 2,1	24,24	15,3 ± 1,9
	GDMS (Ne)	39,5 ± 1,69	0,43 ± 0,03	19,3 ± 1,7	24,24	16,5 ± 3,5
	SEM-EDX	38,8 ± 2,0	<0,5	20,5 ± 1,8	25,6 ± 2,3	15,0 ± 0,8
КТР0	Теоретич.	40,20	-	20,10	24,12	15,58
	GDMS (Ar)	40,0 ± 1,8	-	19,3 ± 1,3	24,12	16,5 ± 1,7
	GFA	38,6 ± 2,9	-	n.a.	n.a.	n.a.
	SEM-EDX	50,0 ± 2,8	-	16,4 ± 1,3	18,6 ± 0,9	15,1 ± 0,7
СГД-1А	Сертифиц,	44,8	0,12 ± 0,01	2,46 ± 0,04	1,03 ± 0,02	0,44 ± 0,01
	GDMS (Ar)	45,5 ± 3,7	0,11 ± 0,04	2,51 ± 0,11	1,03	0,43 ± 0,06
	GDMS (Ne)	45,0 ± 3,2	0,13 ± 0,01	2,67 ± 0,36	1,03	0,46 ± 0,08

3.8 Апробация рассмотренного аналитического подхода к определению трудноионизируемых элементов

Предложенный в данной работе аналитический подход к анализу кристаллов КТР был апробирован на примере мониторинга неоднородностей состава основных компонентов и легирующих добавок вдоль кристаллографических осей в образцах кристаллов КТР и исследовании влияния нестехиометрии в кристаллах на их электрохимические и оптические свойства. Для данной задачи исследовалась концентрационная линейка кристаллов КТР:KF (0-1.24 масс.% содержания фтора по

шихте). Было обнаружено, что при легировании кристаллов КТР фтор-содержащими добавками наблюдается немонотонная зависимость значений удельной электропроводности от концентрации легирующей примеси. По мере роста содержания фтора в образцах кристаллов первоначально наблюдалось убывание, с последующим возрастанием. Минимум данной зависимости наблюдался для образца кристалла КТР с концентрацией фтора 0.39 масс. % (по шихте – 0.45 масс. %). Такой характер данной зависимости может быть связан с тем, что фтор сначала замещает кислородные вакансии, и только затем замещает сам кислород. Помимо минимума удельной электропроводности для этого же образца достигнуто рекордное значение лучевой прочности 180 МВт/см².

Также было проведено исследование образцов кристаллов чистых КТР, выращенных из разных растворителей с соотношением компонентов КРО₃:К₃РО₄ 1:1 и 1:1.5 соответственно, что позволяет варьировать его щелочность. Схема раскроя кристаллов относительно осей роста представлена на рисунке 16 (Рис.16). Была обнаружена зависимость между однородностью распределения компонентов кристалла и получаемыми оптическими характеристиками. Например, кристалл, выращенный из растворителя состава 1:1, имеет наименьший коэффициент вхождения кислорода 0,88 т.е. характеризуется наибольшим количеством вакансий кислорода. С повышением щелочности растворителя число вакансий по кислороду уменьшается (коэффициент вхождения кислорода около 0,94), что позволило увеличить лучевую прочность с 90 до 100-110 МВт/см². Эта зависимость также коррелирует с получаемыми параметрами удельного сопротивления (значение которых возрастает с величин порядка 10⁷ до 10¹⁰ Ом*см). Оптическая однородность, однако, существенно ухудшается, что хорошо заметно по дифракционно-теневым картинам (рис. 17). Это также находит свое отражение в неоднородности состава и удельной электропроводности в различных участках кристалла. Для чистых кристаллов КТР наблюдаются изменения в концентрации элементов в участках разных пирамид роста и вдоль оси роста кристалла (в данном случае вдоль оси Z). В особенности этот недостаток существенен по кислороду, который коррелирует со значениями электропроводности (Табл. 6 и Табл. 7). Видно, что в отношении

кристаллографических осей наибольшие различия по составу наблюдаются вдоль оси роста кристалла (пластина Z1, и фрагмент 5 пластины Z2). Они сопровождаются различием в удельном сопротивлении более чем на порядок, однако вдоль осей X и Y неравномерность состава и сопротивления также могут быть значительны. Особенно это касается фрагментов, принадлежащих разным пирамидам роста (например, фрагменты 10, 6 и 4, 3, 2, 8). Эти фрагменты демонстрируют большие различия как по коэффициенту вхождения кислорода, так и по синфазно меняющимся значениям удельного сопротивления).

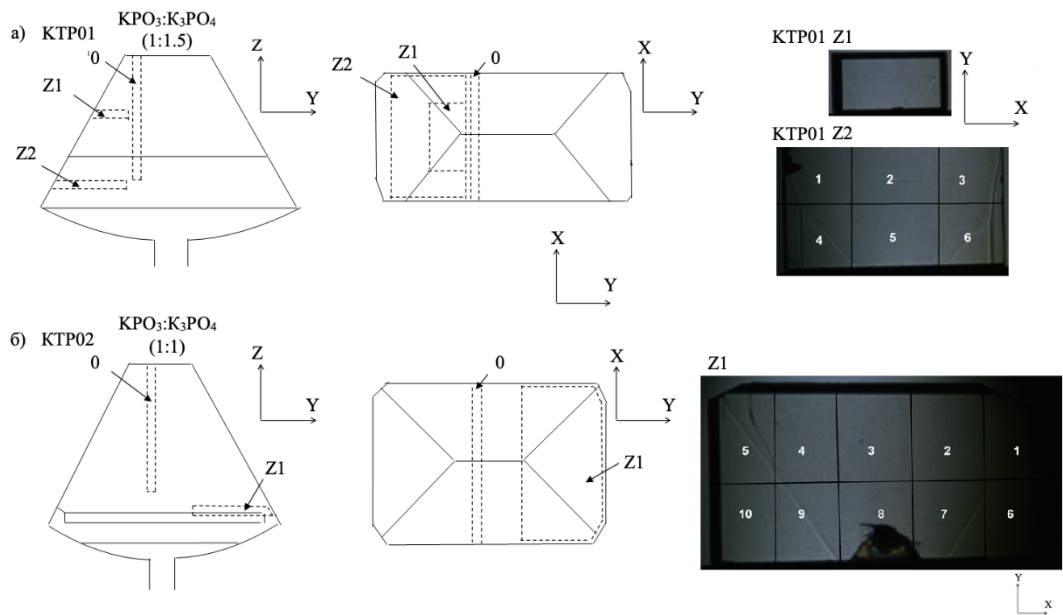


Рис.16 Карты раскроя и дифракционно-теневые картины пластин в плоскости Z для кристаллов КТР01 (а) и КТР02 (б), выращенных из растворов с соотношением компонентов $KPO_3:K_3PO_4$ 1:1.5 и 1:1 соответственно.

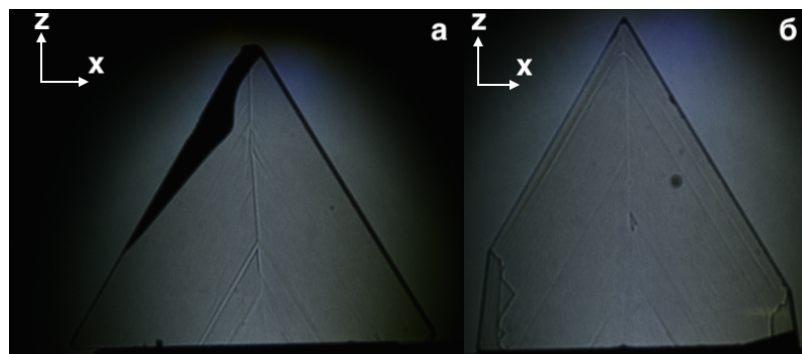


Рис.17 Дифракционно-теневые картины центральных пластин кристаллов КТР02 (а) и КТР01 (б), выращенных из разных растворов с соотношением компонентов $KPO_3:K_3PO_4$ 1:1 и 1:1.5.

Табл.6 Коэффициенты вхождения O и удельное сопротивление различных участков кристалла КТР01 с соотношением растворителя $KPO_3:K_3PO_4=1:1.5$

Пластина Z1	1		
$k_{O\text{вхожд}}$	0,962		
$R, \text{ Ом*см}$	$8,8 \pm 0,4 \times 10^9$		
Пластина Z2	1	2	3
$k_{O\text{вхожд}}$	0,941	0,931	0,942
$R, \text{ Ом*см}$	$2,7 \times 10^9$	$2,2 \times 10^9$	$2,8 \times 10^9$
Пластина Z2	4	5	6
$k_{O\text{вхожд}}$	0,953	0,927	0,929
$R, \text{ Ом*см}$	$6,3 \times 10^9$	$6,4 \times 10^8$	$9,2 \times 10^8$

Табл.7 Коэффициенты вхождения O и удельное сопротивление различных участков кристалла КТР02 ($KPO_3:K_3PO_4=1:1$)

Часть кристалла, Z1	1	2	3	4	5
$k_{O\text{вхожд}}$	0,909	0,895	0,873	0,888	0,924
$R, \text{ Ом*см}$	$7,0 \times 10^7$	$4,3 \times 10^7$	$2,8 \times 10^7$	$4,9 \times 10^7$	$1,30 \times 10^8$
Часть кристалла, Z1	6	7	8	9	10
$k_{O\text{вхожд}}$	0,916	0,905	0,892	0,899	0,925
$R, \text{ Ом*см}$	$9,6 \times 10^7$	$3,8 \times 10^7$	$5,0 \times 10^7$	$4,6 \times 10^7$	$1,36 \times 10^8$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был разработан аналитический подход к прямому количественному определению содержания фтора и кислорода вместе с матричными элементами в диэлектрических нелинейно-оптических кристаллах КТР с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Для этого были решены следующие задачи.

1) Получены образцы кристаллов КТР необходимого состава модифицированным методом Чохральского.

2) Разработан подход для прямого одновременного количественного определения содержания фтора и кислорода вместе с матричными элементами в диэлектрических нелинейно-оптических кристаллах КТР с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

3) Рассмотрены механизмы ионизации в условиях использования разных разрядных газов.

4) Найдены оптимальные параметры определения трудноионизируемых элементов в тандеме с элементами матрицы кристаллов КТР.

5) Была проведена оценка аналитических характеристик времяпролетной масс-спектрометрии с неоновым тлеющим разрядом для количественного определения элементов с высокой энергией ионизации в диэлектрических кристаллических материалах.

6) Показано, что использование неона в качестве разрядного газа значительно уменьшило пределы обнаружения трудноионизируемых элементов. Использование неона в качестве разрядного газа значительно уменьшило пределы обнаружения трудноионизируемых элементов. Пределы обнаружения в неоновом разряде составили 0.0002 масс% для фтора и 0.0005 масс% для кислорода в сравнении с 0.01 масс% и 0.001 масс% для этих элементов в аргоновой плазме соответственно. Чувствительности остальных элементов кристалла (К, Р) оказались хуже в сравнении с аргоновой плазмой, но достаточными для контроля стехиометрии.

7) Разработанный аналитический подход был апробирован на примере исследования влияния нестехиометрии в образцах кристаллов КТР, чистых и легированных КФ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данное исследование было проведено при поддержке гранта Российского Научного фонда (грант № 17-73-20089). Автор благодарит ресурсный центр «Нанотехнологии» за предоставления доступа к SEM-EDX. Также выражается благодарность АО "НПО ГОИ им. С.И. Вавилова" за доступ к своей ресурсной базе для участия в синтезе образцов кристаллов КТР.

Отдельная благодарность выражается моему научному руководителю Губаль Анне Романовне и членам моей научной группы Александру Ахатовичу Ганееву и Виктории Александровне Чучиной за помощь и советы на всех этапах выполнения данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) N.I. Sorokina, V.I. Voronkova, «Structure and properties of crystals in the potassium titanyl phosphate family: a review» // 2007, V.52, No1, pp.82-95.
- 2) M. Ali Butt, H. D. Nguyen, A. Rodenas, C. Romero, P. Moreno, J. R. V. De Aldana, M. Aguilo, R. M. Sole, M. C. Pujol and F. Diaz, *Opt. Express*, 2015, 23, 15343–15355.
- 3) G. A. Massey and J.-C. Grenier // *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 94, 437 (1971).
- 4) I. Tordjman, R. Masse, and J.-C. Guitel // *Z. Kristallogr.* 139, 103 (1974).
- 5) Andreev B.N., Dyakov V.A., Sorokina N.I., Simonov V.I., n-irradiated KTiOPO_4 : Precise structure studies // *Solid State Comm.* 1991. V. 80. p. 777.
- 6) N. K. Hansen, J. Protas, and G. Marnier, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 47, 660 (1991).
- 7) Stucky G.B., Philips M.L.F., Gier T.E. // *Chem.Mater.* 1989.V.1, p.492.
- 8) F. G. Zumsteg, J. D. Bierlein, and T. E. Gier, *J. Appl. Phys.* 47, 4980 (1976).
- 9) Воронкова В.И., Янковский В.К., Ли Дон Юн, Сорокина Н.И. // *Кристаллография.* 1995. Т.40. стр.688-691
- 10) Jacco, J. C., Loiacono, G. M., Jaso, M., Mizell, G., and Greenberg, B., *J. Crystal Growth*, 70, 484 (1984).
- 11) Laudise R.A., Cava R.J., Caporaso A.J. // *J. Crystal Growth*, 1986. V.74. pp. 275 – 280.
- 12) Сорокина Н.И. // Автореф. дис. док.хим.наук. 2006. С.1- 44.
- 13) Voronkova, V. I., and V. K. Yanovskii. "Flux growth and properties of the KTiOPO_4 family crystals." *Neorg. Mater.* 24.2 (1988): 273-277.
- 14) Iliev, K., Peshev, P., Nikolov, V., and Koseva, I., *J. Crystal Growth*, 100, 225 (1990)
- 15) Rudolph, P. (2009). *Crystal Growth from the Melt under External Force Fields.* *MRS Bulletin.* 34. 251-258.
- 16) Satyanarayan M.N., Deepthy A., Bhat H.L. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 1999. V. 24, No 2. pp. 103-191.
- 17) Gharibshahian, E., Jafar Tafreshi, M., & Fazli, M. (2009). // *Indian Journal of Pure and Applied Physics* (Vol. 47).
- 18) Loiacono, G. M. (1990). Solubility and crystal growth of KTiOPO_4 in polyphosphate solvents, *104*, 389–391.

- 19) Bierlein J.D., Vanherzeele H., Ballman A.A., Linear and nonlinear optical properties of flux-grown KTiOAsO₄, *Appl.Phys. Lett.* 1989. V. 54. p. 783
- 20) Tomas P.A., Watts B.E., An Nb-doped analogue of KTiOPO₄; Structural and nonlinear optical properties, *Solid State Commun.* 1990.V. 73. No 2. p. 97.
- 21) Voronkova V.I. et al, // *Inorganic Materials.* 2004. V. 40. No 12. p. 1321-1324.
- 22) Н.Е. Новикова и др. // *Кристаллография*, 2011, т. 56, No 3, С. 445-453.
- 23) Allred AL. Electronegativity values from thermochemical data. *J Inorg Nucl Chem.* 1961;17(3):215-221.
- 24) Nagli L, Gaft M, Raichlin Y. Halogen detection with molecular laser induced fluorescence. *Spectrochim Acta B.* 2020;166
- 25) Baude S, Delfosse D, Jakubowski N, et al. Glow discharge atomic spectrometry for the analysis of environmental samples? a review. *J Anal At Spectrom.* 2000;15:1516-1525.
- 26) Ganeev A, Gubal A, Mosichev V, et al. *J Russ Soc Mass Spectrom «Mass-spectrometria».* 2012; 9:269–276.
- 27) Itoh S, Oguro N, Kobayashi T. Effective ionization for analysis of oxygen in steel by helium glow discharge mass spectrometry. *Tetsu-to-Hagane.* 2006;92(6):406-410.
- 28) Tsuge H, Tarutani Y, Kudo T. // *Corrosion.* 1988;44(5):305-314.
- 29) Itoh S, Oguro N, Kobayashi T. Relative sensitivity factor of nitrogen in steel by helium/ glow discharge-mass spectrometry. *Tetsu-To-Hagane.* 2007;93(4):336-340.
- 30) Kikuta E, Asano H, Kikuchi T. Determination of oxygen in magnesium by glow discharge mass spectrometry. *Tetsu-to-Hagane.* 2007;93(2):128-131.
- 31) Plotnikov A, Pfeifer J, Richter S, Kipphardt H, Hoffmann V. // *Anal Bioanal Chem.* 2014;406(29):7463-7471.
- 32) Sawant RM, Mahajan MA, Verma P, et al. // *Radiochim Acta.* 2007;95(10):585-594.
- 33) Lupo M, Fina BL, Aguirre MC, Armendariz M, Rigalli A. *Water Air Soil Poll.* 2012;223(8):5221-5225.
- 34) Н.Б. Зоров, А.М. Попов, С.М. Зайцев, Т.А. Лабутин /// *Успехи химии – 2015. – Т. 84 – С. 1021-1050.*

- 35) Yang, B., Jiang, L., Wang, S., Wang, P., Yang, F., & Lu, A. Y. (2018). Quantitative detection of oxygen in reduced graphene oxide by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *57*(5), 1267-1272.
- 36) Quarles, C. D., Gonzalez, J. J., East, L. J., Yoo, J. H., Morey, M., & Russo, R. E. (2014). // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *29*(7), 1238-1242.
- 37) Saidou, F. Bochud, J.-P. Laedermann, M. G. Kwato Njock, P. Froidevaux // *Appl. Radiat. Isot.* – 2008. – V. 66 – Is. 2 – P. 215-222.
- 38) J. Zheng, K. Tagami, S. Homma-takeda, W. Bu // *J. Anal. At. Spectrom.* (2013). – V. 28 – P. 1676-1699.
- 39) T. Alonso Sanchez, M. A. Rey Ronco and M. P. Castro Garcia, *Int. J. Miner. Process.*, 2010, *94*, 1-13
- 40) S. Kumar, Y. Sunitha, G. L. N. Reddy, A. A. Sukumar, J. V. Ramana, A. Sarkar and R. Verma, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2016, *378*, 38-44.
- 41) Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю. А. Золотов – Москва: “Высшая школа,” 1996.– 464с.
- 42) G. V. Pavlinskii and L. I. Vladimirova, *J. Anal. Chem.*, 2009, *64*, 253–258.
- 43) M. Boca, V. Gurisova and F. Simko, *J. Appl. Spectrosc.*, 2017, *84*, 324–331.
- 44) R. K. Marcus, J. A. C. Broekaert – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.– 498p.
- 45) Bogaerts, A. (2007). // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *22*(1), 13–40.
- 46) A. A. Ganeev, A. R. Gubal', V. I. Mosichev, N. V. Pershin, S. N. Petrov, S. V. Potapov and K. N. Uskov // *J. Anal. Chem.*, 2011, *66*, 1411–1416.
- 47) M. R. Winchester, R. Payling // *Spectrochim. Acta, Part B* – 2004. – V. 59 – P. 607-666.
- 48) M. Betti // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1996. – V. 11 – P. 855-860.
- 49) M. Voronov, A. Ganeev // *Spectrochim. Acta, Part B* – 2009. – V. 64 – Is. 5 – P. 416-426.
- 50) J. Pisonero, B. Fernandez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel // *Trends Anal. Chem.* (2006) – V. 25 – Is. 1 – P. 11–18.
- 51) C. L. Lewis, E. S. Oxley, C. K. Pan, R. E. Steiner, F. L. King // *Anal. Chem.* – 1999. – V. 71 – Is. 1 – P. 230–234.

- 52) А. Р. Губаль, А. А. Ганеев, С. В. Потапов, Р. В. Тюкальцев, А. Злоторович // Масс-спектрометрия – 2009. – Т. 6 – No 1 – С. 67–76.
- 53) Y. Mei, W. W. Harrison // Spectrochim. Acta, Part B – 1991. – V. 46 – Is. 2 – P. 175–182.
- 54) F. Adams, A. Vertes // Fresenius J. Anal. Chem. – 1990. – V. 337 – P. 638–647.
- 55) A. Ganeev, O. Bogdanova, I. Ivanov, B. Burakov, N. Agafonova, B. Korotetski, A. Gubal, N. Solovyev, E. Iakovleva, M. Sillanpaa, RSC Adv. 5 (2015) 80901–80910.
- 56) A. Ganeev, A. Gubal, B. Korotetski, O. Bogdanova, B. Burakov, A. Titova, N. Solovyev, N. Ivanenko, E. Drobyshev, E. Iakovleva, M. Sillanpää, Microchem. J. 132 (2017) 286–292.
- 57) O.V. Glumov, V.A. Bodnar, N.A. Mel'nikova, V.E. Yakobson and I. V. Murin, Russ. J. Electrochem., 2017, 53, 846–851