

Применение внутреннего стандарта при изотопном анализе высокообогащенного “кремния-28” методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой

***П.А. Отопкова, А.М. Потапов, А.И. Сучков, А.Д. Буланов, А.Ю. Лашков**

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской Академии Наук, Российская Федерация, 603951, Нижний Новгород, Бокс-75, ул.Тропинина,49

**Адрес для переписки: Отопкова Полина Андреевна, E-mail: p.otopkova@ihps-nnov.ru*

Поступила в редакцию 23 сентября 2020 г., после доработки – 25 мая 2021 г.

Для изучения изотопических эффектов в полупроводниковых материалах требуются монокристаллы с высокой химической и изотопной чистотой. Надежность полученных данных о величине и направлении изотопических сдвигов зависит от точности определения концентрации всех стабильных изотопов. При изотопном анализе обогащенного “кремния-28” с высокой степенью обогащения (более 99.99 %) необходимо определять примеси изотопов ^{29}Si и ^{30}Si на уровне $10^{-3} \div 10^{-5}$ ат. %. На таком уровне концентраций указанные изотопы можно рассматривать как примеси. Достижение высокой точности измерений при одновременной регистрации основного и “примесных” изотопов в таком широком интервале концентраций затруднительно. Регистрацию аналитических сигналов изотопов кремния приходится проводить на растворах с разной концентрацией матрицы. Использование растворов с высокой концентрацией матричного элемента требует введения поправок на матричные помехи и дрейф чувствительности прибора в процессе измерения. Снизить влияние необратимых неспектральных помех и дрейфа чувствительности можно при использовании метода внутренней стандартизации. Противоречивость литературных данных о критериях выбора внутреннего стандарта потребовала исследования поведения сигналов элементов “кандидатов во внутренний стандарт” для одноколлекторного масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 от концентрации матричного элемента и природы растворителя, а также от времени распыления раствора. Учет необратимых неспектральных матричных помех и аппаратного дрейфа при изотопном анализе обогащенного “кремния-28” и исходного $^{28}\text{SiF}_4$ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволил снизить в 3-5 раз случайную составляющую и более чем на порядок систематическую составляющую погрешности измерения по сравнению с методом внешнего стандарта. Это позволило проводить с достаточной точностью оперативный контроль изотопного состава обогащенного “кремния-28”, как в виде тетрафторида кремния, так и получаемого из него поликристаллического кремния с помощью одного серийного прибора в интервале изотопных концентраций 0.0001–99.999 ат. %.

Ключевые слова: масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой, изотопный анализ, изотопнообогащенный кремний, внутренний стандарт.

For citation: *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2021, vol. 25, no. 2, pp. 98-109

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.2.009

Isotope analysis of highly enriched “silicon-28” by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry using an internal standard

***P.A. Otopkova, A.M. Potapov, A.I. Suchkov, A.D. Bulanov, A.Yu. Lashkov**

G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences (IChHPS RAS), 49 Tropinina St., Nizhny Novgorod, 603951, Russian Federation

*Corresponding author: Polina A. Otopkova, E-mail: p.otopkova@ihps-nnov.ru

Submitted 23 September 2020, received in revised form 25 May 2021

In order to study the isotopic effects in semiconductor materials, single crystals of high chemical and isotopic purity are required. The reliability of the obtained data on the magnitude and the direction of isotopic shifts depends on the accuracy of determining the concentration of all stable isotopes. In the isotopic analysis of enriched “silicon-28” with a high degree of enrichment (> 99.99%), it is necessary to determine the impurities of ^{29}Si and ^{30}Si isotopes at the level of $10^{-3} \div 10^{-5}$ at. %. At this concentration level, these isotopes can be considered as impurities. It is difficult to achieve high measurement accuracy with simultaneous registration of the main and “impurity” isotopes in such a wide range of concentrations. The registration of analytical signals of silicon isotopes must be carried out in the solutions with different matrix concentrations. The use of the solutions with the high concentration of the matrix element requires the introduction of corrections for matrix noise and the drift of the instrument sensitivity during the measurement. It is possible to reduce the influence of the irreversible non-spectral interference and sensitivity drift by using the method of internal standardization. The inconsistency of the literature data on the selection criteria for the internal standard required studying the behavior of the signals of the “candidates for the internal standard” for the ELEMENT 2 single-collector high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometer on the matrix element concentration and the nature of the solvent, as well as on the solution nebulizing time. Accounting for the irreversible non-spectral matrix noise and instrumental drift in isotopic analysis of enriched “silicon-28” and initial $^{28}\text{SiF}_4$ by inductively coupled plasma mass spectrometry had allowed us to reduce by 3-5 times the random component and by more than an order of magnitude the systematic component of the measurement error in comparison with the external standard method. This made it possible to carry out, with sufficient accuracy, the operational control of the isotopic composition of enriched “silicon-28”, both in the form of silicon tetrafluoride and polycrystalline silicon obtained from it, using a single serial device in the range of isotopic concentrations 0.0001–99.999%.

Key words: high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, isotope analysis, isotopically enriched silicon, internal standard.

ВВЕДЕНИЕ

Кремний высокой чистоты является одним из важнейших материалов в полупроводниковой промышленности. В природе он представлен тремя стабильными изотопами: $^{28}\text{Si} = 92.223$ ат. %, $^{29}\text{Si} = 4.685$ ат. % и $^{30}\text{Si} = 3.092$ ат. % [1]. При высокой химической чистоте кремния начинает проявляться зависимость ряда его свойств от изотопного состава. Для обогащенных изотопов кремния с разной атомной массой наблюдаются различия в показателях преломления [2] и температурной зависимости теплопроводности [3]. Высокообогащенные изотопы кремния рассматриваются, как основа для создания квантовых компьютеров [4], структур в нанoeлектронике [5] и уточнения числа Авогадро [6]. Для исследования фундаментальных свойств отдельных изотопов требуется обогащение более 99.9 %, а для уточнения числа Авогадро нужен совершенный монокристалл обогащенного “кремния-28” с высокой химической и изотопной (более 99.99 ат. %) чистотой [7] (далее в данной статье обогащенный материал: поли- или монокристаллический кремний, обогащенный по изотопу 28, будем обозначать “кремний-28”, а интенсивности сигналов и концентрации изотопов кремния в материале – ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si). Технология получения такого материала описана в [8]. Широкое распространение кремния в природе и большая разница в концентрации ^{29}Si и ^{30}Si в обогащенном и природном кремнии ставят задачу оперативного контроля изотопного состава

исходного $^{28}\text{SiF}_4$ и получаемого из него кристаллического кремния.

Вследствие высокого первого потенциала ионизации кремния (ПИ = 8.15 эВ), трудно получить интенсивные ионные токи классическим методом изотопного анализа твердых веществ – термоионизационной масс-спектрометрией, поэтому при изучении вариаций изотопного состава кремния в геологических и биологических объектах, в основном, использовали газовую масс-спектрометрию [9], а для прямого анализа минералов – масс-спектрометрию вторичных ионов [10]. Наиболее перспективным методом изотопного анализа кремния является масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), в многоколлекторном варианте (МК-МС-ИСП), позволяющая достичь прецизионности измерения изотопных отношений кремния с естественным изотопным составом менее 0.2 ‰ [11].

Стандартные методики измерения изотопного состава, основанные на измерении изотопных отношений, позволяют реализовать высокую точность изотопного анализа, когда измеряемые изотопные отношения различаются не более чем на два порядка величины. Как показано в работе [12], при высоких значениях изотопных отношений относительное выборочное стандартное отклонение быстро возрастает. Поэтому в отсутствие подходящих стандартных образцов изотопного состава традиционные методики изотопного анализа элементов, в том числе и кремния, неприменимы

при анализе высокообогащенного материала, в котором изотопные отношения могут превышать 10^5 .

В Федеральном Физико-техническом центре (РТВ, Германия) [13] для измерения изотопных отношений в образце “кремний-28” с обогащением более 99.99 % на МК-МС-ИСП была разработана модернизированная методика изотопного разбавления. Высокоточное измерение больших изотопных отношений $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ и $^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ в исследуемом образце было заменено прецизионным приготовлением весовым методом смесей обогащенных изотопов, в которых эти отношения были близки к 1. Подготовка проб к анализу и градуировка прибора по данной методике очень трудоемки, а о возможности ее применения для определения изотопного состава обогащенного кремния в виде $^{28}\text{SiF}_4$ не сообщается. В то же время приборы МК-МС-ИСП, в силу своей высокой стоимости, не получили широкого распространения в нашей стране.

Для достижения высокой правильности результатов измерений в МС-ИСП необходимо учитывать дискриминации ионов по массам, аппаратный дрейф, а также спектральные и неспектральные помехи. Спектральные помехи при изотопном анализе кремния могут быть исключены применением приборов высокого разрешения.

Влияние обратимых неспектральных помех, которые наблюдаются только в процессе измерения проб с высоким содержанием матричного элемента и исчезают при измерении проб без матрицы, может быть снижено оптимизацией настроек ионной оптики [14] и параметров плазмы [15]. Коррекцию необратимых неспектральных помех (вызванных засорением распылителя и конусов интерфейса, а также осаждением матричного материала на горелке и деталях ионных линз), которые сохраняются и после прекращения подачи пробы в прибор, при проведении элементного анализа методом МС-ИСП обычно проводят методом внутренней стандартизации [16]. Этот метод требует подбора внутреннего стандарта (ВС), поведение которого наиболее точно повторяет поведение сигнала аналита. В литературе описаны различные подходы к выбору внутреннего стандарта. При выборе ВС предлагается учитывать: близость масс и ПИ элементов [17], только близость атомных масс [18] или только близость ПИ [19]. В работе [20] для автоматизированной системы определения пар аналит-ВС учитывали и другие химические свойства. Авторы работы [21] пришли к выводу, что не существует единого физического или химического параметра, который позволял бы априори выбирать “хороший” внутренний стандарт для данного аналита. Например, в работе [22] сообщалось о смещении измеренных изотопных отношений железа при изменении концентрации азотной кислоты, а в [23] – о разнонаправленном изменении изотопных отношений близких по массам никеля и меди в процессе длительного измерения. Родушкин с соавторами [24] обнаружили, что влияние неспектральных по-

мех для разных приборов может быть различным и пришли к выводу, что оператор должен определять их поведение конкретно для используемого прибора.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования традиционного метода внутреннего стандарта для повышения точности и правильности определения изотопных концентраций в высокообогащенном “кремний-28” на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и реактивы

В работе использовали: электронные весы «Sartorius» A200S с точностью взвешивания 0.0001 г, дозаторы переменного объема (100 – 1000 мкл) (Ленпипет, Россия) с наконечниками “Optifit” (Biohit, Финляндия), виалы из PFA (Saville, США), градуированные полипропиленовые пробирки объемом 10 мл (Sarstedt, Германия), полипропиленовые шприцы объемом 10 мл (SFM, Германия). Для подготовки проб применяли кислоты 65 об. % HNO_3 и 40 об. % HF марки “Suprapur” (Merck, Германия) и деионизованную воду (18 MW см). Всю посуду из полипропилена и PFA предварительно выдерживали в течение суток в разбавленной фтороводородной кислоте, а затем три раза промывали деионизованной водой.

Измерения проводили на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (ThermoFinnigan, Bremen, Германия). Прибор оборудован устойчивой к HF системой ввода из PFA, состоящей из двухпроходной распылительной камеры и распылителя MicroFlow PFA (50 мкл/мин). Использовали кварцевую горелку с сапфировым инжектором (AHF analysentechnik AG, Германия) и конусы интерфейса из никеля. Измерения проводили в режиме среднего разрешения (более 4 500) с разверткой электрическим полем.

Подготовку проб к анализу методом МС-ИСП проводили следующим образом. Кристаллический кремний растворяли в герметично закрытой виале в смеси концентрированных HF (40 об. %) и HNO_3 (65 об. %). После полного растворения кремния и охлаждения раствора до комнатной температуры пробу разбавляли деионизованной водой до концентрации $w(^{28}\text{Si}) \approx 37$ мг/г.

$^{28}\text{SiF}_4$ из газовой фазы отбирали из баллона через редуктор с фторопластовым штуцером в шприцы из полипропилена объемом 10 мл, металлические иглы которых были заменены на полипропиленовые наконечники. Затем наконечник шприца быстро погружали в виалу с 4 мл 1 % фтороводородной кислоты и медленно выдавливали газ в раствор. Концентрация ^{28}Si в полученном маточном растворе составляла ≈ 3 мг/г.

Ранее [25] была разработана методика изменения изотопного состава в пробах высокообогащенных “кремния-28” и тетрафторида “кремния-28” с применением метода так называемого «обратного

изотопного разбавления». Для этого пробы исследуемого обогащенного «кремния-28» и кремния природного изотопного состава переводили в раствор выше описанным способом. Указанная методика основана на измерении сигналов основного изотопа ^{28}Si и «примесных» изотопов ^{29}Si и ^{30}Si в растворах с разной концентрацией обогащенного материала с последующей корректировкой матричных помех, обусловленных различием концентраций матрицы. Весовым методом путем последовательного разбавления готовили серию растворов исследуемого «кремния-28» в диапазоне концентраций 0.001 – 0.025 мг/г для построения градуировочной зависимости сигнала ^{28}Si от концентрации и раствор с концентрацией исследуемого 3 мг/г «кремния-28» для измерения сигналов ^{29}Si и ^{30}Si . Величину матричного подавления сигналов ^{29}Si и ^{30}Si определяли из растворов 0.01 мг/г кремния природного изотопного состава и его смеси с 3 мг/г «кремния-28». Все разбавления проводили 1 %-ым раствором HF в деионизованной воде, который использовали в качестве холостой пробы.

В первой серии растворов (0.001 – 0.025 мг/г) измеряли только интенсивности сигналов основного изотопа ^{28}Si и определяли параметры градуировочной зависимости интенсивности сигнала от концентрации исследуемого «кремния-28» в растворе. Интенсивности сигналов «примесных» изотопов ^{29}Si и ^{30}Si в этих растворах не превышали уровня фона. В остальных растворах измеряли только интенсивности ^{29}Si и ^{30}Si , т.к. интенсивность ^{28}Si была слишком высока для измерения.

Коэффициент матричного подавления определяли отдельно для каждого изотопа относительно табличных значений его распространенности [1] в предположении представительности состава нашего образца и, следовательно, он включал в себя и дискриминацию по массам.

Измеренное значение сигналов ^{29}Si и ^{30}Si корректировали на коэффициент матричного подавления, после чего вычитали уровень фона, определенный по холостой пробе.

Как отмечалось выше, интенсивность сигнала ^{28}Si изотопа в растворах с концентрацией «кремния-28» 3 мг/г слишком велика для измерения, поэтому ее не измеряли, а вычисляли по градуировочному уравнению, определенному по первой серии растворов, из концентрации кремния в исследуемом растворе:

$$I(^{28}\text{Si}) = aC(^{28}\text{Si}) + b, \quad (1)$$

где $I(^{28}\text{Si})$ – интенсивность сигнала ^{28}Si ; a и b – коэффициенты градуировочного уравнения; $C(^{28}\text{Si})$ – концентрация «кремния-28» в растворе.

Концентрации индивидуальных изотопов рассчитывали по формуле (2).

$$C_i = 100 \cdot \frac{I_i}{\sum I_i}, \% . \quad (2)$$

где I – интенсивность сигнала i -го изотопа кремния ($i \in \{28, 29, 30\}$).

Погрешность определения концентрации основного изотопа по формуле (2), как показано в работе [26], определяется суммарной погрешностью измерения концентрации «примесных» изотопов ^{29}Si и ^{30}Si , которая снижается с уменьшением их концентрации.

При изотопном анализе образцов $^{28}\text{SiF}_4$, проводили последовательное разбавление проб весовым методом и строили отдельный градуировочный график для каждой пробы. Это позволило определить концентрацию обогащенного кремния в маточном растворе и таким образом исключить погрешность измерения объема, а также учесть возможные потери на стадии отбора проб $^{28}\text{SiF}_4$.

Недостатком описанной методики измерений, является то, что она учитывает только спектральные и обратимые матричные помехи, но не позволяет учитывать аппаратный дрейф и необратимые не-спектральные помехи, обусловленные снижением пропускной способности интерфейса вследствие осаждения матричного материала на конусах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные и неспектральные помехи

Для МК-МС-ИСП (Neptune, Thermo Fisher Scientific) при изотопном анализе кремния спектральные помехи от полиатомных ионов, образующихся в плазме индукционного разряда, исследованы в работе [27]. Наибольшую сложность представляет исключение наложения иона $^{28}\text{Si}^1\text{H}^+$ на интенсивность пика изотопа $^{29}\text{Si}^+$, для отдельной регистрации, которых требуется разрешение более 3 500. Праманн с соавторами [27] установили, что при регистрации спектров природного кремния ввиду малой интенсивности пика $^{28}\text{Si}^1\text{H}^+$ по сравнению с $^{29}\text{Si}^+$, измерения можно проводить в режиме среднего разрешения. При анализе обогащенного материала, для исключения влияния пика гидридного иона, необходимо использовать режим высокого разрешения. Как продемонстрировано в работе [25] на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2, режим среднего разрешения (более 4 500) позволяет полностью исключить наложения полиатомных ионов на спектр изотопов кремния.

В нашем случае для достижения низких пределов обнаружения «примесных» изотопов необходимо использовать растворы с высокими концентрациями матричных компонентов (кремния, а также кислот или щелочей, использованных при переводе пробы в раствор), что потребовало исследования зависимости поведения сигналов изотопов кремния и элементов, «кандидатов» в качестве внутреннего стандарта, от концентрации матрицы и времени распыления растворов. Типичное время изотопного анализа обогащенного «кремния-28» на ELEMENT 2 с учетом выполнения нескольких параллельных измерений для каждой пробы и образца

сравнения составляет 2-3 часа. Из них примерно полчаса занимает измерение сигналов “примесных” изотопов в растворах с высоким содержанием матрицы (≈ 3 мг/г “кремния-28”), что ведет к быстрому загрязнению конусов. Для снижения величины дрейфа в процессе анализа и матричных помех рекомендуется оптимизация параметров детектирования сигнала с целью сокращения времени анализа [28] и корректировка изменения неспектральных помех в процессе анализа.

Предварительные эксперименты с вариацией числа спектров, времени интегрирования сигнала и ширины окна интегрирования показали, что увеличение числа регистрируемых спектров и времени интегрирования сигнала не обеспечивало заметного снижения стандартного отклонения интенсивности пика, но приводило к значительному увеличению длительности анализа и дрейфу чувствительности прибора. С целью снижения длительности эксперимента и, как следствие, загрязнения конусов интерфейса использовали следующие параметры регистрации пиков: 9 сканов по 20 точек на пик, время интегрирования в каждой точке 0.01 сек, окно интегрирования – 60 % ширины пика.

Необходимыми критериями при выборе внутреннего стандарта авторы работы [20] считают: отсутствие данного элемента в анализируемом веществе, близость атомных масс ВС и определяемого элемента, отсутствие спектральных наложений с определяемыми изотопами. Учитывая противоречивость литературных данных о влиянии атомной массы и ПИ, были исследованы зависимости интенсивностей сигналов исследуемых изотопов кремния и широкого круга элементов, значительно отличающиеся по атомной массе и потенциалам ионизации, от концентрации обогащенного “кремния-28” в растворе. Вначале проследили поведение интенсивностей сигналов изотопов кремния и элементов, “кандидатов” в качестве внутреннего стандарта в 1 % растворе HF. Для этого навеску “кремния-28” растворяли по методике, описанной выше. Из маточного раствора методом последовательного разбавления 1 %-ой HF готовили растворы с массовой долей $w(^{28}\text{Si})$ в интервале от 0.01 до 3 мг/г. Концентрация азотной кислоты в этих растворах составляла менее 0.5 %, а концентрация свободной фтороводородной кислоты менялась от 1 до 2 %, что не могло значимо повлиять на величину матричных помех.

Концентрация изотопа ^{30}Si в обогащенном “кремнии-28”, обычно находилась на уровне $(0.5 - 2) \cdot 10^{-4}$ ат. %, и его сигнал в исследуемых растворах был близок к уровню фона, обусловленному чистотой реактивов и использованием кварцевой горелки. Чтобы снизить влияние флуктуаций уровня фона и надежно определить зависимость сигналов ^{29}Si и ^{30}Si от содержания в растворе обогащенного “кремния-28” к исследуемым растворам добавляли 0.005 мг/г кремния с природным изотопным составом. При этом сигналы ^{29}Si и ^{30}Si более чем на два порядка превышали уровень фона, а добавка этих

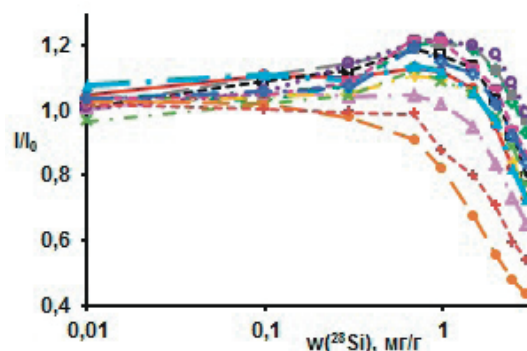


Рис. 1. Зависимость относительных сигналов внутренних стандартов от содержания матричного элемента в 1 % растворе HF. I/I_0 – интенсивность сигнала изотопа, нормированная на его интенсивность в растворе без матрицы.

Fig. 1. Dependence of the relative signals of the internal standards on the content of the matrix element in 1 % HF solution. I/I_0 is the isotope signal intensity normalized to its intensity in the solution without a matrix.

изотопов из обогащенного “кремния-28” мало влияла на их общую концентрацию. Предполагаемые внутренние стандарты вводили в виде многоэлементных стандартных растворов ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B производства (High-Purity Standards, США). Концентрация ВС в исследуемых растворах составляла 0.01 мкг/г. На рис. 1 представлены характерные зависимости интенсивностей сигналов от содержания обогащенного “кремния-28” в растворе, нормированных на их интенсивность в 1 %-ом растворе чистой HF. Маркировка графика для рис. 1 - рис. 4 представлена в табл. 1.

Таблица 1

Маркировка графиков зависимости относительных сигналов внутренних стандартов от содержания матричного элемента и времени распыления в растворах HF, NaOH и TMAH

Table 1

Marking of the dependence graphs of the relative signals of the internal standards on the content of the matrix element and the nebulizing time in HF, NaOH and TMAH solutions

№	ВС	Маркировка
1	^9Be	-□-
2	^{11}B	-+ -
3	^{26}Mg	-·-
4	^{30}Si	-●-
5	^{31}P	-○-
6	^{59}Co	-◇-
7	^{63}Cu	-▲-
8	^{64}Zn	-△-
9	^{69}Ga	-×-
10	^{73}Ge	-◇-
11	^{121}Sb	-◇-
12	^{181}Ta	-■-
13	^{208}Pb	-⊙-

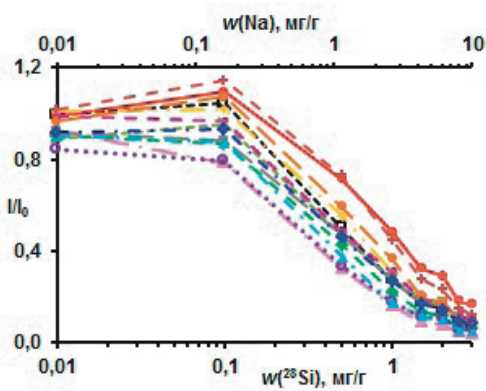


Рис. 2. Зависимость относительных сигналов внутренних стандартов от содержания в растворе ^{28}Si (нижняя шкала) и Na (верхняя шкала).

Fig. 2. Dependence of the relative signals of the internal standards on the content of ^{28}Si (lower scale) and Na (upper scale) in the solution.

Как видно из рис. 1 при увеличении содержания обогащенного кремния в растворе до 1 мг/г наблюдается рост интенсивности регистрируемых сигналов. Дальнейшее увеличение концентрации матричного элемента сопровождается подавлением сигналов всех изотопов, в том числе и матричного элемента – кремния. Самыми близкими к величине матричного подавления для ^{30}Si оказались сигналы ^{59}Co и ^{63}Cu , интенсивность которых при $w(^{28}\text{Si}) = 3$ мг/г составила 0.72 от исходной. Более всего матричному влиянию подвержен цинк (0.64), а менее всего свинец (0.99).

В литературе отмечается, что присутствие в анализируемом растворе HF может приводить к снижению воспроизводимости измерений [9]. В работе [27] для исключения негативного влияния HF на стабильность сигналов изотопов при анализе методом МК-МС-ИСП обогащенный “кремний-28” растворяли в NaOH. В свою очередь, присутствие щелочного элемента в растворе существенно влияет

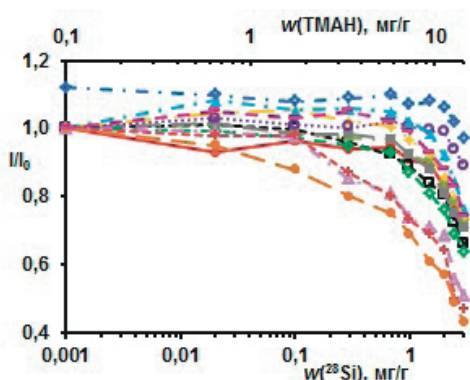


Рис. 3. Зависимость относительных сигналов внутренних стандартов от содержания в растворе ^{28}Si (нижняя шкала) и TMAH (верхняя шкала).

Fig. 3. Dependence of the relative signals of the internal standards on the content in the solution of ^{28}Si (lower scale) and TMAH (upper scale).

на температуру плазмы и значительно подавляет сигналы элементов с высоким потенциалом ионизации. Например, в статье [28] отмечалось, что величина матричных помех при использовании МК-МС-ИСП, в основном, определялась концентрацией натрия, которая в несколько раз превышала концентрацию кремния.

Была исследована зависимость интенсивности сигналов изотопов ряда элементов от содержания кремния в растворе NaOH для нашего прибора. Для приготовления маточного раствора навеску $m(^{28}\text{Si}) = 0.130$ г растворили при нагревании в растворе NaOH в стеклоуглеродном тигле и затем объем раствора добавлением деионизованной воды довели до 9.135 г. Массу щелочи брали по стехиометрии, в предположении, что реакция идет с образованием ортосиликата натрия. Содержание кремния в маточном растворе составляло $w(^{28}\text{Si}) = 14.23$ мг/г, полное содержание щелочного металла $w(\text{Na}) = 48.9$ мг/г. Серию растворов “кремния-28” в интервале 0.01 – 3 мг/г готовили разбавлением маточного раствора 0.5 мг/г раствором NaOH. Массовая доля натрия в этой серии растворов возрастала от 0.3 до 10 мг/г при возрастании содержания кремния от 0.01 до 3 мг/г. Совместное матричное влияние кремния и натрия оказалось очень сильным, и при содержании кремния 3 мг/г сигналы элементов подавлялись в 5 – 15 раз по сравнению с раствором без матрицы (рис. 2).

Чтобы снизить матричный эффект, обусловленный присутствием щелочного элемента, в работе [29] авторы для перевода кремния в раствор предложили использовать тетраметиламмоний, который, по сравнению с NaOH, очень слабо подавляет сигналы изотопов кремния в МС-ИСП. Это позволяет проводить измерения на менее концентрированных по кремнию растворах. В работе [30] сообщается, что при замене NaOH на TMAH аналитические сигналы изотопов кремния возросли в 7 раз, а уровень фона снизился, при сохранении всех остальных настроек прибора.

Было исследовано влияние концентрации TMAH и кремния на величину сигналов определяемых элементов для используемого нами прибора (рис. 3). Для растворения кремния в тетраметиламмонии, как и в случае с NaOH, их брали в пропорции 1 : 4. Как видно из рисунка, при содержании кремния более 0.7 мг/г наблюдается подавление аналитических сигналов большинства элементов. Величины подавления сигналов при содержании кремния 3 мг/г для растворов в тетраметиламмонии и HF оказались близки.

При повторном измерении первой пробы в конце эксперимента по определению зависимости сигнала ВС от концентрации “кремния-28” наблюдалось, заметное снижение интенсивности сигналов по сравнению с первоначальными. Наиболее вероятной причиной этого может быть засорение конусов интерфейса. Для проверки этого предположения проводили регистрацию сигналов

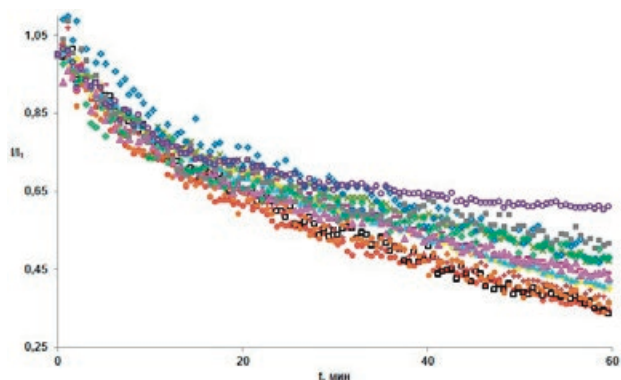


Рис. 4. Зависимость относительных сигналов внутренних стандартов от времени распыления раствора 3 мг/г обогащенного кремния-28 в 1 % HF. I/I_1 – интенсивность сигнала изотопа, нормированная на первое измерение.

Fig. 4. Dependence of the relative signals of the internal standards on the nebulizing time of the 3 mg/g enriched silicon-28 in 1 % HF solution. I/I_1 is the isotope signal intensity normalized to the first measurement.

кремния и элементов, “кандидатов” в качестве ВС, при распылении в течение часа растворов 0.005 мг/г кремния природного изотопного состава с добавкой многоэлементного стандарта в 1 % HF и точно такого же раствора с добавкой еще 3 мг/г обогащенного “кремния-28”. При распылении раствора 0.005 мг/г природного кремния в течение часа наблюдались постепенное усиление сигналов всех элементов примерно на 20 %. Нормировка сигналов элементов на интенсивность сигнала ^{30}Si показала случайный характер флуктуации сигналов во времени с отклонением от среднего значения не более 7 %.

При распылении раствора 3 мг/г обогащенного “кремния-28” в 1 % растворе HF интенсивности сигналов в первые 20 минут распыления резко снизились, в последующем это снижение замедлилось рис. 4. Схожая картина была получена при распылении раствора 3 мг/г обогащенного кремния в тетраметиламмонии. Как отмечалось выше, при такой же концентрации кремния в щелочном растворе сигналы всех ВС сильно подавлялись, и через час распыления дополнительно снизились на 50-60 %, что ограничивало возможность достижения низких пределов обнаружения “примесных” изотопов кремния.

В растворах HF наиболее близко к кривым зависимости интенсивности сигналов изотопов кремния от концентрации матрицы и времени распыления лежат кривые для изотопов кобальта, меди, галлия и сурьмы (отклонения $I(\text{BC})/I(^{30}\text{Si})$ не превышали 10 %). В растворах ТМАН в указанном диапазоне отклонений лежат кривые интенсивностей кобальта, меди, галлия, тантала и вольфрама.-

Для исследованных элементов в растворах HF и ТМАН наблюдается схожий характер подавления сигналов от суммарной концентрации кремния, в то же время, перевод $^{28}\text{SiF}_4$ в раствор разбавлен-

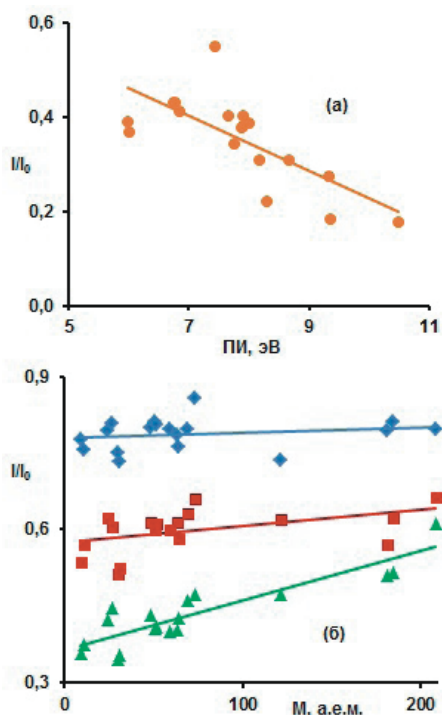


Рис. 5. а – зависимость относительных сигналов внутренних стандартов в растворе 3 мг/г кремния от потенциала ионизации элементов ($y = -0.0592x + 0.8199$, $R^2 = 0.53$). б – зависимости относительных сигналов внутренних стандартов в растворе 3 мг/г кремния от атомной массы элемента при разном времени распыления.

Fig. 5. a – dependence of the relative signals of the internal standards in the 3 mg/g of silicon solution on the ionization potential ($y = -0.0592x + 0.8199$, $R^2 = 0.53$). b – dependences of the relative signals of the internal standards in the 3 mg/g of silicon solution on the atomic mass of the element at different nebulizing times.

ными растворами HF или ТМАН сопровождается образованием геля полимеров кремниевых кислот, который быстро растворяется в 1 % HF, но очень долго растворяется в разбавленном растворе ТМАН. Длительное время растворения повышает риск загрязнения, поэтому нами была выбрана кислотная схема перевода проб “кремния-28” в раствор, как в виде поликристаллов, так и в виде тетрафторида. В обоих случаях в исследуемых растворах кремний находился в одной и той же форме в виде разбавленного раствора H_2SiF_6 . Поведение сигналов ВС от времени распыления растворов с концентрацией $w(^{28}\text{Si}) = 3$ мг/г в растворе HF исследовали более подробно. На рис. 5, а приведена зависимость интенсивности сигналов ВС, нормированных на их интенсивность в растворе без матрицы, от ПИ элемента. Как видно из рисунка, интенсивность сигналов ВС падает с возрастанием ПИ. На рис. 5, б приведена зависимость поведения во времени сигналов, нормированных на первое измерение, для 10, 30 и 60 мин распыления такого раствора. Как

Таблица 2

Уравнения регрессии сигналов внутренних стандартов, нормированных на первое измерение, в растворе 3 мг/г кремния при разном времени распыления для рис. 5б

Table 2

The regression equations for the signals of the internal standard, normalized to the first measurement, in the 3 mg / g silicon solution at different sputtering times for Fig. 5b

№	Время распыления пробы, мин	Маркировка	Уравнение регрессии	R ²
1	10	◆	y = 9E-05x + 0.7803	0.03
2	30	■	y = 0.0003x + 0.5749	0.21
3	60	▲	y = 0.001x + 0.3645	0.78

следует из рисунка, степень корреляции сигнала с атомной массой ВС растет со временем распыления. В первые 30 мин распыления степень корреляции очень слабая (R² < 0.3), но через час распыления становится высокой (R² = 0.78) (табл. 2).

В отсутствие стандартных образцов изотопного состава высокообогащенного кремния и его тетрафторида, зависимость сходимости и правильности результатов измерений от использованного внутреннего стандарта определяли при измерении изотопного состава образца сравнения, аттестованного по методике, описанной в [27] и воспроизведенной в национальных метрологических институтах Канады и США [28, 29]. Для этого образец сравнения - обогащенный "кремний-28", по описанной ранее методике, переводили в раствор смесью азотной и фтороводородной кислот и определяли изотопный состав, используя в качестве ВС различные элементы.

Интенсивность сигнала основного изотопа в растворах с высокой концентрацией обогащенного "кремния-28", как и при измерении относительно внешнего стандарта не измеряли, а вычисляли по уравнению (1), в котором коэффициенты градуировочного уравнения рассчитывали по интенсивностям ²⁸Si, нормированным на интенсивность изотопа, используемого в качестве внутреннего стандарта:

$$I(^{28}\text{Si})_{\text{норм.}} = I(^{28}\text{Si})_{\text{изм.}} / I(\text{BC})_{\text{изм.}} \quad (3)$$

Сигналы изотопов ²⁹Si и ³⁰Si, измеренные в растворах с концентрацией 3 мг/г "кремния-28", аналогично формуле (3) нормировали на интенсивность ВС и вычитали уровень фона, также нормированный на ВС. Изотопный состав определяли по формуле (2),

а соответствующие стандартные неопределенности измерения концентрации каждого изотопа согласно общей формуле:

$$u(^iC) = \sqrt{\sum_{28}^{30} \left(\frac{\partial ^iC}{\partial ^iI} \right) \cdot (u(^iI))^2} \quad (4)$$

по формулам (4a, b и c):

Для удобства написания произведены замены обозначения: $I(^i\text{Si}) \equiv ^iI$ и $s(I(^i\text{Si})) \equiv ^iS$. Где ²⁸s является стандартным отклонением прогноза, для концентрации 3.0000 ± 0.0005 мг/г обогащенного кремния, а ²⁹s и ³⁰s среднеквадратичные отклонения измеренных в растворе с этой концентрацией интенсивностей изотопов 29 и 30, нормированных на ВС.

Результаты измерения концентрации основного изотопа относительно разных стандартов представлены в табл. 3.

Как видно из таблицы, использование большинства из исследованных элементов в качестве внутреннего стандарта для коррекции результатов на изменение чувствительности прибора в процессе измерения позволяет в 3-5 раз снизить среднеквадратичное отклонение сходимости результатов измерений (s), по сравнению с полученным относительно внешнего стандарта. Наибольшее снижение систематической погрешности измерения изотопного состава (Δ) почти в 7 и 70 раз по сравнению с методом внешнего стандарта получено при расчетах относительно меди и сурьмы соответственно, что не соответствует рекомендациям выбора ВС по близости масс и/или энергии ионизации к определяемому элементу. Но это согласуется с данными других работ, в которых отмечается, что элементы близкие по массе и химическим свойствам, не всегда

$$u(^{30}C) = \sqrt{\left(\frac{^{28}I + ^{29}I}{(^{28}I + ^{29}I + ^{30}I)^2} \right)^2 \cdot ^{30}S^2 + \left(\frac{^{30}I}{(^{28}I + ^{29}I + ^{30}I)^2} \right)^2 \cdot ^{28}S^2 + \left(\frac{^{30}I}{(^{28}I + ^{29}I + ^{30}I)^2} \right)^2 \cdot ^{29}S^2} \quad (4a)$$

$$u(^{28}C) = \sqrt{\left(\frac{^{29}I + ^{30}I}{(^{28}I + ^{29}I + ^{30}I)^2} \right)^2 \cdot ^{28}S^2 + \left(\frac{^{28}I}{(^{28}I + ^{29}I + ^{30}I)^2} \right)^2 \cdot ^{29}S^2 + \left(\frac{^{28}I}{(^{28}I + ^{29}I + ^{30}I)^2} \right)^2 \cdot ^{30}S^2} \quad (4b)$$

$$u(^{29}C) = \sqrt{\left(\frac{^{28}I + ^{30}I}{(^{28}I + ^{29}I + ^{30}I)^2} \right)^2 \cdot ^{29}S^2 + \left(\frac{^{29}I}{(^{28}I + ^{29}I + ^{30}I)^2} \right)^2 \cdot ^{28}S^2 + \left(\frac{^{29}I}{(^{28}I + ^{29}I + ^{30}I)^2} \right)^2 \cdot ^{30}S^2} \quad (4c)$$

Таблица 3

Сопоставление значений содержания основного изотопа, рассчитанных относительно внешнего и внутреннего стандартов, стандартных отклонений результатов измерения ($2s$) и показателя правильности измерения (Δ) с опорным значением аттестованного образца

Table 3

Comparison of the values of the content of the main isotope, calculated relative to the external and internal standards, standard deviations of the measurement results ($2s$) and the indicator of measurement accuracy (Δ) with the reference value of the certified sample

Тип измерения	BC	ПИ, эВ [31]	^{28}Si		
			C, %	$2s \times 1000$	$\Delta = \frac{ C_{\text{найд}} - C_{\text{опорн.}} }{\times 1000}$
Опорное значение	-	-	99.997653	0.017	-
Внешний стандарт	$^{\text{nat}}\text{Si}$	8.15	99.99696	1.15	0.69
Внутренний стандарт	^{121}Sb	8.64	99.99766	0.20	0.01
	^{123}Sb		99.997645	0.21	0.01
	^{63}Cu	7.73	99.99775	0.24	0.10
	^{65}Cu		99.99779	0.03	0.14
	^{59}Co	7.86	99.99799	0.24	0.34
	^9Be	9.32	99.99731	0.29	0.34
	^{69}Ga	6.00	99.99803	0.33	0.38
	^{71}Ga		99.99806	0.43	0.41
	^{182}W	7.98	99.99806	0.18	0.41
	^{184}W		99.99808	0.22	0.43
	^{181}Ta	7.89	99.99811	0.20	0.46
	^{10}B	8.29	99.99719	0.35	0.47
	^{11}B		99.99717	0.19	0.48
	^{73}Ge	7.90	99.99816	0.26	0.50
	^{24}Mg	7.64	99.99817	0.32	0.51
	^{26}Mg		99.99817	0.41	0.52
	^{52}Cr	6.76	99.99822	0.23	0.56
	^{47}Ti	6.82	99.99820	0.40	0.55
	^{48}Ti		99.99826	0.33	0.61
	^{207}Pb	7.42	99.99830	0.24	0.65
^{208}Pb	99.99829		0.13	0.64	
^{51}V	6.74	99.99836	0.31	0.71	
^{64}Zn	9.34	99.99614	0.48	1.51	
^{31}P	10.48	99.99573	0.13	1.92	

Примечания: $^{\text{nat}}\text{Si}$ – кремний природного изотопного состава; s – среднеквадратичное отклонение сходимости измерений ($n = 3$); $C_{\text{опорн.}}$ – аттестованное значение содержания изотопа ^{28}Si в исследуемом образце; $C_{\text{найд}}$ – найденное значение содержания ^{28}Si при измерении относительно внешнего или внутреннего стандарта.

являются подходящими BC, например: никель для определения концентрации железа [32], родий для определения серебра [33] и магний при изотопном анализе кремния [9].

То обстоятельство, что наиболее подходящим BC при изотопном анализе обогащенного кремния оказалась сурьма, может объясняться тем, что при высокой концентрации матрицы снижается степень ионизации атомов Sb, вследствие более высокого ПИ по сравнению с Si, но возрастает пропускание Sb^+ в интерфейсе масс-спектрометра за счет меньшего рассеяния тяжелых ионов. Нормировка аналитических сигналов изотопов кремния на аналитические сигналы близкого по атомной массе магния, характеризующегося более низким ПИ, приводит к небольшому улучшению правильности по

сравнению с внешним стандартом. А использование в качестве BC соседнего по массе фосфора с высоким ПИ дает наибольшее отклонение результата от опорного значения.

Большое различие в результатах измерений изотопного состава обогащенного “кремния-28” при использовании в качестве BC элементов с близкими атомными массами, но значительно отличающимися по ПИ (Cu и Zn), а также отличающихся по массе, но близких по потенциалам ионизации (Be и Zn), свидетельствует о необходимости индивидуального подбора внутреннего стандарта для конкретной конфигурации масс-спектрометра и конкретной матрицы с целью снижения матричных помех при МС-ИСП анализе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная выше методика с использованием сурьмы в качестве внутреннего стандарта позволяет определять изотопный состав кремния и исходного терафторида, обогащенных изотопом - 28 в интервале изотопных концентраций 0.0001–99.999 % на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой. При степени обогащения 99.9975% случайная составляющая погрешности измерения основного изотопа составила 0.0002 %. Это на порядок выше, чем достигаемая на многоколлекторных МС-ИСП для кристаллического кремния, но вполне достаточно для оперативного контроля изотопного состава кремния в процессе технологической цепочки получения монокристаллического “кремния-28” из $^{28}\text{SiF}_4$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы № темы 0095-2019-0001.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was accomplished according to the Program of Fundamental Scientific Research of Governmental Academies of Sciences for 2019-2021, topic No. 0095-2019-0001.

ЛИТЕРАТУРА

- Berglund M., Wieser M.E. Isotopic compositions of the elements 2009 // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. № 2. P. 397-410.
- Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , and natSi single crystals / V.G. Plotnichenko [et al.] // *Appl. Opt.* 2011. V. 50. № 23. P. 4633-4641.
- Теплопроводность моноизотопного монокристаллического ^{29}Si в интервале температур 2.4-410 K / А.В. Инюшкин [и др.] // *Физика твердого тела.* 2013. Т.55. №1. С. 202-206.
- Эпитаксиально выращенные моноизотопные слои Si, Ge и твердого раствора $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$: получение и некоторые свойства / А.П. Деточенко [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* 2016. Т. 50. № 3. С. 350-353.
- Synthesis of isotopically controlled metal-catalyzed silicon nanowires / O. Moutanabbir [et al.] // *Nano Today.* 2009. V. 4. P. 393-398.
- De Bièvre P., Valkiers S., Taylor P.D.P. The importance of the Avogadro constant for amount-of-substance measurements // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 361. № 3. P. 227-234.
- The Avogadro constant determination via enriched silicon-28 / P. Becker [et al.] // *Meas. Sci. Technol.* 2009. V. 20. № 9. P. 092002.
- Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро / Г.Г. Девятых [и др.] // *ДАН.* 2008. Т. 42. № 1. С. 61.
- New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS / R.B. Georg [et al.] // *Chem. Geol.* 2006. V. 235. P. 95-104.
- Basile-Doelsch I., Meunier J. D., Parron C. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle // *Nature.* 2005. V. 433. P. 399-402.
- Opfergelt S., Delmelle P. Silicon isotopes and continental weathering processes: Assessing controls on Si transfer to the ocean // *C. R. Geoscience.* 2012. V. 344 P. 723-738.
- Сермягин Б.А., Пупышев А.А. Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов. // *Масс-спектрометрия.* 2008. Т. 5. № 3. С. 163-184.
- Rienitz O., Pramann A., Schiel D. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part I. - theoretical derivation and feasibility study // *Int. J. Mass Spectrom.* 2010. V. 289. P. 47-53.
- Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В. Снижение матричного эффекта в ИСП-МС за счет оптимизации настроек ионной оптики // *Журн. аналит. химии.* 2014. Т. 69. № 1. С. 26 - 34.
- Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review // *Analytica Chimica Acta.* 2011. V. 706. P. 66-83.
- Dams R.F.J., Goossens J., Moens L. Spectral and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Mikrochim. Acta.* 1995. V. 119. № 3-4. P. 277-286.
- Thompson J.J., Houk R.S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma – mass spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 1987. V. 41. № 5. P. 801-806.
- Vanhaecke F., Vanhoe H., Dams R. The use of internal standards in ICP-MS // *Talanta.* 1992. V. 39. № 2. P. 131.
- Осипов К.Б., Серегина И.Ф., Большов М.А. Устранение матричных неспектральных помех при элементном анализе биологических жидкостей на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой. // *Аналитика и контроль.* 2014. Т.18. №2. С.150-163.
- Sartoros Ch., Salin E.D. Automatic selection of internal standards in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B.* 1999. V. 54. № 11. P. 1557-1571.
- Finley-Jones H. J., Molloy J. L., Holcombe J. A. Choosing Internal Standards Based on a Multivariate Analysis Approach with ICP(TOF)MS // *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, V. 23. P. 1214-1222.
- Dauphas N., Pourmand A., Teng F.-Z. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate? // *Chem. Geol.* 2009. V.267. P. 175-184.
- Doherty W., Lightfoot P.C., Ames D.E. A drift correction optimization technique for the reduction of the inter-measurement dispersion of isotope ratios measured using a multi-collector plasma mass spectrometer // *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy.* 2014. V.98. P.28-38.
- Rodushkin I, Ruth T., Klockare D. Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998. V. 13. P. 159-166.
- Изотопный анализ высокообогащенного кристаллического ^{28}Si и исходного $^{28}\text{SiF}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой / П.А. Отопкина [и др.] // *Масс-спектрометрия.* 2018. Т. 15. № 3. С. 209–215.
- Ковалев И. Д., Потапов А. М., Буланов А. Д. Измерение изотопного состава изотопно-обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии // *Масс-спектрометрия.* 2004. Т. 1. № 1. С. 37–44.
- Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 3 - Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si / A. Pramann [et al.] // *Int. J. Mass Spectrom.* 2011. V. 305. № 1. P. 58-68.

28. Determination of the atomic weight of ^{28}Si -enriched silicon for a revised estimate of the Avogadro constant / L. Yang [et al.] // *Anal. Chem.* 2012. V.84. P. 2321-2327.
29. Vocke Jr.R.D., Rabb S.A., Turk G.C. Absolute silicon molar mass measurements, the Avogadro constant and the redefinition of the kilogram // *Metrologia*. 2014. Vol. 51. P. 361-375.
30. Probing the homogeneity of the isotopic composition and molar mass of the "Avogadro"-crystal / A. Pramann [et al.] // *Metrologia*. 2015. V. 52. P. 800-810.
31. Свойства неорганических соединений. Справочник. А.И. Ефимов [и др.]. Л.: Химия, 1983. 392 с.
32. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe / B.L. Beard [et al.] // *Chem. Geol.* 2003. V. 195. P. 87-117.
33. Tangen A., Lund W. A multivariate study of the acid effect and the selection of internal standards for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*. 1999. V. 54. P. 1831-1838.

REFERENCES

1. Berglund M., Wieser M.E. Isotopic compositions of the elements 2009. *Pure Appl. Chem.*, 2011, vol. 83, no 2, pp. 397-410. doi:10.1351/PAC-REP-10-06-02.
2. Plotnichenko V. G., Nazaryants V. O., Kryukova E. B., Koltashov V. V., Sokolov V. O., Gusev A. V., Gavva V. A., Koterova T. V., Churbanov M. F. and Dianov E. M. Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , and $^{\text{nat}}\text{Si}$ single crystals. *Appl. Opt.*, 2011, vol. 50, no 23, pp. 4633-4641. doi: 10.1364/AO.50.004633.
3. Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Gusev A.V., Gibin A.M., Gavva V.A., Kozyrev E.A. Thermal conductivity of single-crystal monoisotopic ^{29}Si in the temperature range 2.4-410 K. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no 1, pp. 235-239. doi: 10.1134/S1063783413010150
4. Detochenko A.P., Denisov S.A., Mashin A.I., Bulanov A.D., Nezhdanov A.V., Ezhevskii A.A., Stepikhova M.V., Chalkov V.Y., Trushin V.N., Shengurov D.V., Shengurov V.G., Gavva V.A., Drozdov M.N., Abrosimov N.V., Riemann H. Epitaxially Grown monoisotopic Si, Ge, and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy layers: production and some properties. *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no 3, pp. 345-348. doi: 10.1134/S1063782616030064.
5. Moutanabbir O., Senz S., Zhang Zh., Gösele U. Synthesis of isotopically controlled metal-catalyzed silicon nanowires. *Nano Today*, 2009, vol. 4, pp. 393-398. doi:10.1016/J.NANOTOD.2009.08.009.
6. De Bièvre P., Valkiers S., Taylor P.D.P. The importance of the Avogadro constant for amount-of-substance measurements. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, vol., 361, no 3, pp. 227-234. doi: 10.1007/s002160050870.
7. Becker P., Friedrich H., Fujii K., Giardini W., Mana G., Picard A., Pohl H.-J., Riemann H. and Valkiers S. The Avogadro constant determination via enriched silicon-28. *Meas. Sci. Technol.*, 2009, vol. 20, no 9, pp. 092002. doi: 10.1088/0957-0233/20/9/092002
8. Devyatykh G.G., Bulanov A.D., Gusev A.V., Kovalev I.D., Krylov V.A., Potapov A.M., Sennikov P.G., Adamchik S.A., Gavva V A.A., Kotkov A.P., Churbanov M.F., Dianov E.M., Kaliteevsky A.K., Godisov O.N., Paul H.-Y., Becker P., Riemann H., Abrosimov N.V. Vysokochistyy monokristallicheskiy monoizotopnyy kremniy-28 dlya utochneniya chisla Avogadro [High-purity monocrystalline monoisotopic silicon-28 to refine the Avogadro number]. *Doklady Akademii nauk [Reports of the Academy of Sciences]*, 2008, vol. 42, no 1, pp. 61-64. (in Russian).
9. Georg R.B., Reynolds B.C., Frank M., Halliday A.N. New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS. *Chem. Geol.*, 2006, vol. 235, pp. 95-104. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.06.006.
10. Basile-Doelsch I., Meunier J. D. and Parron C. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle. *Nature.*, 2005, vol. 433, pp.399-402. doi: 10.1038/nature03217.
11. Opfergelt S., Delmelle P. Silicon isotopes and continental weathering processes: Assessing controls on Si transfer to the ocean. *C. R. Geoscience*, 2012, vol. 344, pp. 723-738. doi: 10.1016/j.crte.2012.09.006.
12. Semyagin B.A., Pupyshev A.A. [Some questions of the estimation of errors of mass spectrometric measurements of the isotopic composition of elements]. *Mass-spektrometriya [Mass spectrometry]*, 2008, vol. 5, no 3, pp. 163-184. (in Russian).
13. Rienitz O., Pramann A., and Schiel D. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part I. - theoretical derivation and feasibility study. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2010, vol. 289, pp. 47-53. doi:10.1016/J.IJMS.2009.09.010.
14. Karandashev V.K., Leikin A.Yu., Zhernokleeva K.V. Reduction of matrix effects in ICP-MS by optimizing settings of ion optics. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014, vol. 69, no 1, pp. 22 - 30. doi: 10.1134/S1061934814010092.
15. Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 706, pp. 66-83. doi: 10.1016/j.aca.2011.08.027.
16. Dams R.F.J., Goossens J., Moens L. Spectral and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Mikrochim. Acta*, 1995, vol. 119, no 3-4, pp. 277-286. doi: 10.1007/BF01244007.
17. Thompson J.J., Houk R.S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma - mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 1987, vol. 41, no 5, pp. 801-806. doi:10.1366/0003702874448265
18. Vanhaecke F., Vanhoe H., Dams R. The use of internal standards in ICP-MS. *Talanta*, 1992, vol. 39, no 7, pp. 737-742. doi: 10.1016/0039-9140(92)80088-u.
19. Osipov K.B., Seregina I.F., Bolshov M.A. [Elimination of matrix non-spectral interference in the elemental analysis of biological fluids on a quadrupole mass spectrometer with inductively coupled plasma]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2014, vol.18. no 2, pp.150-163. (in Russian).
20. Sartoros Ch., Salin E.D. Automatic selection of internal standards in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, vol. 54, no 11, pp. 1557-1571. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00089-0
21. Finley-Jones H. J., Molloy J. L. and Holcombe J. A. Choosing Internal Standards Based on a Multivariate Analysis Approach with ICP(TOF)MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, vol. 23, pp. 1214-1222. doi: 10.1039/b804048f.
22. Dauphas N., Pourmand A., Teng F.-Z. Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate? *Chem. Geol.*, 2009, vol.267, pp. 175-184. doi:10.1016/J.CHEMGEO.2008.12.011.
23. Doherty W., Lightfoot P.C., Ames D.E. A drift correction optimization technique for the reduction of the inter-measurement dispersion of isotope ratios measured using a multi-collector plasma mass spectrometer. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, vol.98, pp. 28-38. doi: 10.1016/j.sab.2014.05.008.
24. Rodushkin I, Ruth T., Klockare D. Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass spectrom-

- etry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, vol. 13, pp. 159-166. doi: 10.1039/a706069f.
25. Otopkova P. A., Potapov A. M., Suchkov A. I., Bulanov A. D., Lashkov A. Yu., Kurganova A. E. Isotopic analysis of highly enriched crystalline ^{28}Si and initial $^{28}\text{SiF}_4$ by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, vol. 74, no 13, pp. 1341-1346. doi: 10.1134/S1061934819130100.
26. Kovalev I.D., Potapov A.M., Bulanov A.D. [Measurement of the isotopic composition of isotopically enriched silicon and its volatile compounds by laser mass spectrometry]. *Mass-spektrometriya* [Mass spectrometry], 2004, vol. 1, no 1, pp. 37-44. (in Russian).
27. Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Güttler B. and Valkiers S. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 3 - Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si . *Int. J. Mass Spectrom.*, 2011. vol. 305, no 1, pp. 58-68. doi: 10.1016/j.ijms.2011.05.017.
28. Yang L., Mester Z., Sturgeon R.E. and Mejia J. Determination of the atomic weight of ^{28}Si -enriched silicon for a revised estimate of the Avogadro constant. *Anal. Chem.*, 2012, vol.84, pp. 2321-2327. doi: 10.1021/ac203006j.
29. Vocke Jr.R.D., Rabb S.A. and Turk G.C. Absolute silicon molar mass measurements, the Avogadro constant and the redefinition of the kilogram. *Metrologia*, 2014, vol. 51, pp. 361-375. doi:10.1088/0026-1394/51/5/361.
30. Pramann A, Lee K.-S., Noordmann J, Rienitz O. Probing the homogeneity of the isotopic composition and molar mass of the "Avogadro"-crystal. *Metrologia*, 2015, vol. 52, pp. 800-810. doi:10.1088/0026-1394/52/6/800.
31. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasilkova I.V., Chechev V.P. *Svoystva neorganicheskikh soyedineniy. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Reference book]. Leningrad, Chemistry, 1983. 392 p. (in Russian).
32. Beard B.L., Johnson C.M., Skulan J.L., Nealson K.H., Cox L., Sun H. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chem. Geol.*, 2003, vol. 195, pp. 87-117. doi:10.1016/S0009-2541(02)00390-X.
33. Tangen A., Lund W. A multivariate study of the acid effect and the selection of internal standards for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, vol. 54, pp. 1831-1838. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00126-3.