

Изотопный анализ высокообогащенного кристаллического ^{28}Si и исходного $^{28}\text{SiF}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой

Полина Андреевна Отопкова*¹, Александр Михайлович Потапов¹,
Александр Иванович Сучков¹, Андрей Дмитриевич Буланов^{1,2},
Артем Юрьевич Лашков¹, Александра Евгеньевна Курганова¹

¹ Федеральное государственное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской Академии Наук, Россия 603951, Н. Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, 49
E-mail: otopkova@ihps.nnov.ru

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Россия 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

doi: 10.25703/MS.2018.15.35

Поступила в редакцию 19.04.2018 г.; после переработки – 11.07.2018 г.

Описана методика определения изотопного состава высокообогащенного кремния в виде элементарного ^{28}Si и исходного $^{28}\text{SiF}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой в широком диапазоне изотопных концентраций (более 6-ти порядков величины). Для расширения диапазона измеряемых изотопных концентраций сигналы основного и «примесных» изотопов регистрировали в растворах разной концентрации. Определение коэффициентов матричного влияния и дискриминации по массам проводили с применением метода изотопного разбавления. Данная методика позволила реализовать неопределенность измерения концентрации основного изотопа до десяти тысячных долей процента при обогащении > 99.999% на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: масс-спектрометрия индуктивно связанной плазмой, изотопный анализ, изотопно обогащенный кремний

Isotopic analysis of highly enriched crystalline ^{28}Si and initial $^{28}\text{SiF}_4$ by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry

P.A. Otopkova¹, A.M. Potapov¹, A.I. Suchkov¹, A.D. Bulanov^{1,2}, A.Yu. Lashkov¹, A.E. Kurganova¹

¹ G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences (ICHPS RAS), 49 Tropinina St., Nizhny Novgorod, 603951, Russia

² Department of Chemistry, Nizhny Novgorod State University, pr. Gagarina 23, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

A technique for determining the isotopic composition of highly enriched silicon in the form of elementary ^{28}Si and initial $^{28}\text{SiF}_4$ by a single collector double focusing sector field ICP-MS over a wide range of isotope concentrations (more than 6 orders of magnitude) was described. To expand the range of measured isotopic concentrations the signals of the main and “impurity” isotopes were recorded in solutions of different concentrations. Determination of the matrix effects and the mass discrimination factors was carried out using the isotopic dilution method. This technique allowed us to realize the uncertainty of measuring the concentration of the main isotope to ten thousandths of a percent when enriching > 99.999% on a high-resolution single-collector mass spectrometer with inductively coupled plasma.

Keywords: mass spectrometry, isotopic analysis, isotopically enriched silicon.

Введение

Совершенствование технологии разделения изотопов кремния на газовых центрифугах повысило доступность высокообогащенных изотопов кремния, что дало толчок к исследованию фундаментальных свойств моноизотопных элементов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si [1], и возможности создания на их основе структур для наноэлектроники и квантовых компьютеров [2, 3]. Монокристаллический ^{28}Si с высокой химической

и изотопной чистотой рассматривается как материал для создания нового эталона массы и уточнения числа Авогадро [4]. Для получения такого монокристалла требуется ^{28}Si с обогащением более 99.99% [5].

Получение монокристаллического моноизотопного ^{28}Si является сложным, многостадийным процессом, включающим разделение изотопов на газовых центрифугах, синтез и глубокую очистку моносилана, его последующее термическое разложение

и выращивание монокристалла. В качестве рабочего газа при разделении изотопов кремния на газовых центрифугах используется SiF_4 [6]. Высокая степень обогащения и широкое распространение кремния в природе создают риск изотопного разбавления на каждой стадии. Это делает актуальным контроль изотопного состава кремния на всех стадиях технологического процесса и требует универсальной методики изотопного анализа, позволяющей контролировать изотопный состав исходного $^{28}\text{SiF}_4$ и получаемого кристаллического кремния.

Высокие первые энергии ионизации кремния (8.15 эВ) и его оксидов не позволяют получить ионные токи достаточной интенсивности при термической ионизации, что ограничивает применение термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС) для изотопного анализа кремния и его соединений. Поэтому контроль изотопного состава кремния в виде SiF_4 обычно проводят на газовых масс-спектрометрах с ионизацией электронами (ИЭ), обеспечивающих интенсивные ионные токи и высокую точность газофазного изотопного анализа, по характеристическим пикам SiF_3^+ (m/z 85, 86, 87) [7]. Для этого кремний и его соединения переводят в тетрафторид кремния [8, 9], используя методики, исключающие присутствие следов воды и HF, которые могут приводить к появлению спектральных наложений водородсодержащих ионов на измеряемые массовые линии ионов SiF_3^+ . Раздельная регистрация пиков $^{29}\text{SiF}_3^+$ и $^{28}\text{SiHF}_3^+$ требует разрешающей способности масс-анализатора более 10 000, что превышает типичное разрешение специализированных приборов для изотопного анализа. Методики подготовки твердых проб к анализу на газовых масс-спектрометрах сложны и трудоемки, требуют большого количества реактивов и сложного оборудования. Как следствие, для изотопного анализа обогащенных изотопов кремния применяют «нетрадиционные» методы масс-спектрометрии: с лазерной [10] и вторично-ионной ионизацией [11, 12].

Для кремния и его летучих соединений с обогащением более 99.9% в Институте химии высококачественных веществ РАН (ИХВВ РАН) была разработана методика измерения изотопного состава методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) [10]. Установление изотопного состава кремния относительно внутреннего стандарта (калия с природной изотопной распространенностью) позволило сни-

зить неопределенность измерения основного изотопа до тысячных долей процента при изотопном анализе ^{28}Si с обогащением 99.995%. Дальнейшему развитию данной методики препятствовало недостаточное разрешение используемого лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2 ($\approx 3\,500$ на 50% высоты пика), что не позволяло исключить наложения хвоста пика $^{28}\text{SiH}^+$ на пик иона $^{29}\text{Si}^+$. Необходимость определять в предварительном эксперименте вклад ионов $^{28}\text{SiH}^+$ в интенсивность пика с m/z 29 ограничивала минимальное значение регистрируемого сигнала $^{29}\text{Si}^+$. Это потребовало разработки новой методики изотопного анализа ^{28}Si с обогащением более 99.995%.

Наиболее перспективным методом изотопного анализа высокообогащенного кремния является масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС). Этот метод более универсален, производителен, и на приборах с двойной фокусировкой позволяет достигать точности измерения изотопных отношений 0.05% [13]. Ряд авторов [14–16] применял ИСП МС для изучения вариаций изотопного состава кремния в природе. Наилучшую правильность реализовали, используя прием взятия исследуемого образца в «вилку» стандартом. Однако, стандартные приемы изотопного анализа часто неприменимы для высокообогащенных изотопов вследствие влияния интерференций на аналитические сигналы измеряемых «примесных» изотопов, а также большого различия в изотопном составе определяемых проб и существующих изотопных стандартов кремния.

При высокой степени обогащения, с возрастанием отношения сигналов основного и «примесных» изотопов более 10^5 , неопределенность измерения изотопных отношений значительно возрастает даже при использовании многоколлекторных приборов. Необходимость прецизионного измерения изотопных отношений обогащенного ^{28}Si в широком диапазоне $10^{-5} \leq C(^i\text{Si})/C(^{28}\text{Si}) \leq 1$ потребовала разработки нового подхода к организации измерений [17]. Был модернизирован метод изотопного разбавления, согласно которому в исследуемом растворе измеряли только изотопные отношения изотопов с низкой концентрацией ($^{30}\text{Si}/^{29}\text{Si}$), а определение содержания основного изотопа ^{28}Si рассчитывали из измеренных изотопных отношений ^{28}Si и ^{30}Si в смесях, приготовленных из обогащенных изотопов, с отношением их концентраций близким к единице. Применение данной методики описано только для анализа кристаллического кремния. О возможности ее использования применительно к кремнию в виде $^{28}\text{SiF}_4$ не сообщается, вероятно, в связи со сложностью количественного перевода тетрафторида кремния в раствор, что необходимо для реализации метода изотопного разбавления.

Целью настоящей работы являлась разработка методики изотопного анализа ^{28}Si с обогащением > 99.995% в виде кристаллического кремния и исходного тетрафторида методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой.

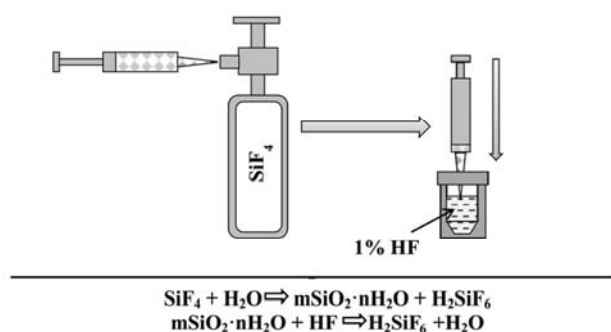


Рис. 1. Схема перевода тетрафторида кремния в раствор

Экспериментальная часть

Аппаратура. В работе использовали полипропиленовые пробирки фирмы *Sarstedt* (Германия), флаконы из *PFA Savillex* (США), дозаторы переменного объема Ленпипет с наконечниками *Optifit* фирмы *Biohit* (Финляндия), полипропиленовые шприцы на 10 мл *SFM* (Германия). Для подготовки проб использовались кислоты HNO_3 и HF марки *Suprapur* производства *Merck* (Германия) и деионизированная вода (18 МОм см).

Измерения проводили на масс-спектрометре высокого разрешения *ELEMENT2* (Thermo Electron, Германия), в котором используется масс-анализатор с двойной фокусировкой с обратной геометрией Нира–Джонсона. Непосредственно перед анализом выполняли настройку операционных параметров прибора для оптимального сочетания высокого разрешения и хорошей сходимости результатов при определении изотопного состава кремния. Экспериментальные условия ИСП МС определения изотопного состава кремния приведены в таблице 1.

Подготовка проб к анализу. Приборы ИСП МС предназначены для анализа растворов, что требует перевода газообразных и твердых проб в раствор. Кремний для анализа может быть переведен в раствор смесью фтороводородной и азотной кислот, а также при нагревании щелочью или, как предложено в работе [18], тетраметиламмонием (ТМАН). Тетрафторид кремния легко гидролизует водой с образованием геля кремниевых кислот, который может быть легко переведен в раствор добавлением HF , либо щелочи. Фтороводородная кислота доступна в более чистом виде, чем щелочи, кроме того она может быть доочищена в лаборатории, поэтому в данной работе применялась кислотная схема перевода кремния в раствор.

Подготовка SiF_4 . Схема перевода тетрафторида кремния в раствор показана на рисунке 1. Всю посуду из полипропилена и *PFA*, использующуюся в анализе, предварительно промывали разбавленной фтористоводородной кислотой, а затем многократно деионизированной водой.

Отбор SiF_4 из газовой фазы осуществляли через редуктор с фторопластовым штуцером с помощью шприцов из полипропилена, металлические иглы которых были заменены на полипропиленовые наконечники. Отбирали по 10 мл исследуемого тетрафторида кремния, наконечник шприца погружали в 4 мл 1% фтороводородной кислоты и медленно выдавливали газ в раствор.

Масса отобранного тетрафторида кремния составляла ≈ 0.046 г, а концентрация полученного маточного раствора ≈ 3000 мкг г⁻¹ по кремнию.

Подготовка кристаллического кремния. Навеску ≈ 0.2 г обогащенного кремния помещали в флакон из *PFA* и растворяли в смеси концентрированных HF (40%) и HNO_3 (65%). Чтобы избежать возможных потерь Si в виде летучего SiF_4 , растворение проводили в герметично закрытой вials. После прекращения реакции

Таблица 1. Основные операционные параметры настройки масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой *ELEMENT2*

Параметр	Величина
Горелка	кварцевая полуразборная
Инжектор	сапфировый
Конусы	Ni
Выходная мощность ВЧ-генератора, Вт	1250
Отраженная мощность ВЧ-генератора, Вт	< 1
Расход охлаждающего газа, л/мин	16
Вспомогательный поток аргона, л/мин	0.8
Расход распыляющего газа, л/мин	0.95–1.05
Давление в анализаторе, mbar	1×10^{-7}
Тип распылителя	<i>MicroFlow PFA</i> (50 мкл мин ⁻¹)
Распылительная камера	<i>PFA</i> , двухпроходная
Время промывки	120 с
Разрешение ($M/\Delta M$)	Среднее > 4500
Окно интегрирования пика, %	60

раствор охлаждали до комнатной температуры и доводили объем до 5 мл деионизированной водой.

Концентрация полученного маточного раствора составляла ≈ 37000 мкг г⁻¹ по кремнию.

Результаты и их обсуждение

Изотопный анализ кремния методом ИСП МС в режиме низкого разрешения затруднен наложением пиков полиатомных ионов на масс-спектр изотопов кремния (табл. 2). Как видно из таблицы, влияние всех наложений линий полиатомных и двухзарядных ионов железа и никеля могут быть исключены в режиме среднего разрешения. При использовании чистых реактивов и посуды, не было обнаружено пиков двухзарядных ионов железа и никеля, второй потенциал ионизации которых выше первого потенциала ионизации плазмообразующего газа аргона.

Наибольшую сложность представляет измерение сигнала изотопа, следующего за основным, вследствие высокой интенсивности сигнала иона $^{28}\text{SiH}^+$ (рис. 2). Интенсивность линий гидридных ионов, генерируемых плазмой индукционного разряда, также как и лазерного источника ионов, составляла тысячные доли процента от интенсивности массовой линии $^{28}\text{Si}^+$. Как видно из рисунка, при разрешении прибора ≈ 4700 (10%) «хвост» пика $^{28}\text{SiH}^+$ не вносит вклада в измеряемый сигнал.

Заявленный динамический диапазон детектора масс-спектрометра *ELEMENT2* составляет девять порядков. Реальный линейный диапазон с учетом уровня фона по кремнию, при использовании кварцевой горелки, оказывается значительно уже и недостаточен для одновременного измерения всех

Таблица 2. Наиболее вероятные спектральные помехи при изотопном анализе кремния методом ИСП МС

m/z	Определяемый изотоп	Мешающий ион	Требуемое разрешение
28	$^{28}\text{Si}^+$	$^{56}\text{Fe}^{2+}$	2956
		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	1557
		$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$	958
29	$^{29}\text{Si}^+$	$^{58}\text{Fe}^{2+}$	2937
		$^{58}\text{Ni}^{2+}$	3282
		$^{28}\text{Si}^1\text{H}^+$	3509
		$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$	1332
		$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$	1281
		$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	1105
30	$^{30}\text{Si}^+$	$^{60}\text{Ni}^{2+}$	3577
		$^{29}\text{Si}^1\text{H}^+$	2839
		$^{28}\text{Si}^1\text{H}_2^+$	1593
		$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	1239
		$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$	1181
		$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^+$	1134
		$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	928

изотопов из одного раствора. Чтобы реализовать пределы обнаружения примесных изотопов кремния на уровне 10^{-5} мольн. %, измерения необходимо проводить на растворах с концентрацией матрицы 2000–3000 мкг г $^{-1}$. При этом сигнал основного изотопа выходит за пределы линейного диапазона детектора, и измерить его не представляется возможным, а сигналы примесных изотопов подвержены матричному влиянию. Поэтому измерения интенсивностей основного и примесных изотопов кремния проводили, используя растворы с разной концентрацией кремния. Такой подход ранее был применен при определении изотопного состава изотопнообогащенных моногерманов [19]. Учет матричного влияния и дискриминации по массам осуществляли с помощью, так называемого, приема обратного изотопного разбавления — к исследуемому обогащенному изотопу делали малые добавки кремния с природным изотопным составом.

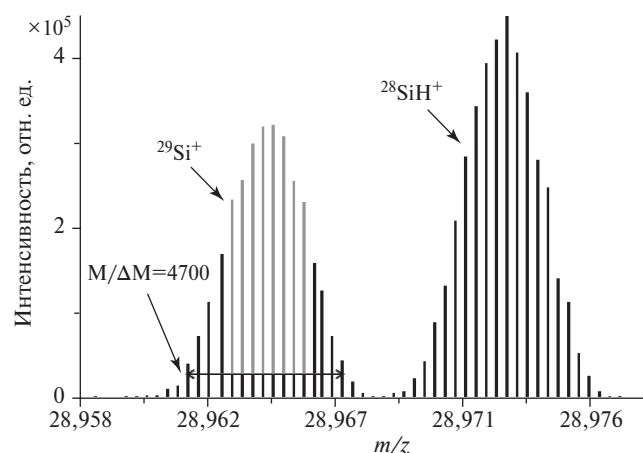


Рис. 2. Участок масс-спектра m/z 29 при анализе ^{28}Si . Концентрация 29-го изотопа кремния составляла 0,002 мольн. %, разрешение $M/\Delta M = 4\,700$ (на высоте 10%). Серым цветом выделена область интегрирования полезного сигнала (окно интегрирования 60%)

Готовили четыре серии растворов:

- растворы кремния, обогащенного по ^{28}Si , в диапазоне концентраций 1–25 мкг г $^{-1}$;
- растворы с концентрацией $^{28}\text{Si} = 3000$ мкг г $^{-1}$;
- растворы, содержащие только кремний природного изотопного состава в концентрации 1 и 10 мкг г $^{-1}$;
- смеси растворов 3000 мкг г $^{-1}$ ^{28}Si , с добавками природного кремния по 1 и 10 мкг г $^{-1}$.

В первой серии растворов с низкими концентрациями ^{28}Si измеряли только интенсивность основного изотопа, строили градуировочный график интенсивности сигнала ^{28}Si от концентрации в растворе и определяли его параметры, характеризующие чувствительность прибора к основному изотопу.

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

где I — интенсивность сигнала основного изотопа кремния; a и b — параметры градуировочного графика; C — концентрация кремния, обогащенного по изотопу 28, в растворе.

Во второй серии растворов (3000 мкг г $^{-1}$) измеряли интенсивности только «примесных» изотопов кремния. Так как интенсивность пика основного изотопа (^{28}Si) была слишком высока для измерения, ее находили экстраполяцией по параметрам градуировочного графика, исходя из концентрации раствора ^{28}Si .

Третья и четвертая серии растворов служили для определения коэффициентов массовых дискриминаций и матричного влияния, которое может приводить к подавлению интенсивности линий, в том числе и самого матричного элемента — кремния. Как показано в работе [20], в зависимости от материала матрицы и настроек прибора величина и направление матричного влияния по-разному изменяются для разных аналитов и это влияние может быть снижено при оптимальных настройках прибора.

По интенсивностям сигналов «примесных» изотопов в растворах чистого природного кремния (серия 4) и его смесях с обогащенным (серия 3) рассчитывали коэффициент матричного подавления для каждого изотопа при данной концентрации.

$$K_{\text{матр}}^i = \frac{I_{\text{нат Si}}^i - I_{\text{фон}}^i}{I_{^{28}\text{Si} + \text{нат Si}}^i - I_{^{28}\text{Si}}^i}, \quad (2)$$

где: I — интенсивность сигнала; индексы фон, $^{\text{нат Si}}$ и ^{28}Si — относятся к материалу (контрольной пробе, природному кремнию и кремнию, обогащенному по изотопу 28, соответственно); i — индекс «примесного» изотопа ($i = \{29, 30\}$).

В данном случае, коэффициент матричного влияния включает и коэффициент дискриминации по массам, так как определяется отдельно для каждого изотопа относительно табличных значений изотопной распространенности, полагая, что состав нашего образца соответствует представительному составу [21]. Коэффициент дискриминации по массам, определенный по методике [22] составил 1.8% на единицу массы.

Таблица 3. Сравнение измерений изотопного состава ^{28}Si (партия 24) в виде газа $^{28}\text{SiF}_4$ и поликристалла. В скобках указана величина расширенной неопределенности последних значащих цифр, выраженная как $2s$ (определено по 16 спектрам, $n = 3$)

Организация, материал	$C(^{28}\text{Si})$, мольн. %	$C(^{29}\text{Si})$, мольн. %	$C(^{30}\text{Si})$, мольн. %
ИХВВ РАН*, $^{28}\text{SiF}_4$	99.9995(2)	0.0005(2)	0.00005(2)
ЭХЗ, $^{28}\text{SiF}_4$	99.99957	0.00037	0.00005
ИХВВ РАН*, ^{28}Si -поликристалл	99.99946(16)	0.00052(16)	0.00002(1)
РТВ, ^{28}Si -поликристалл	99.9994751(41)	0.0004815(32)	0.0000434(19)

Примечание: *) — данная методика.

В зависимости от конкретных настроек прибора величина подавления интенсивности сигналов изотопов кремния варьировалась от 10% до 50% при концентрации кремния 3000 мкг г^{-1} , поэтому измеренное значение корректировали на коэффициент матричного влияния, после чего вычитали уровень фона, измеренного в холостой пробе:

$$I_{\text{корр}}^i = I_{\text{изм}}^i K_{\text{матр}}^i - I_{\text{фон}}^i, \quad (3)$$

где: i — номер изотопа кремния.

Концентрации изотопов рассчитывали через интенсивности сигналов изотопов по следующей формуле:

$$C^i = 100 \cdot \frac{I^i}{\sum I^i}, \% \quad (4)$$

Измерение изотопных отношений основного и «примесных» изотопов в растворах различной концентрации приводит к некоторому возрастанию стандартной неопределенности, обусловленному точностью приготовления растворов, но позволяет при этом преодолеть ограничение на предел обнаружения изотопных концентраций, оценка которого проведена из соотношения сигнал/шум в работе [23].

Стандартную неопределенность найденного экстраполяцией значения интенсивности пика изотопа ^{28}Si вычисляли стандартным для линейной регрессии способом [24]. Она была сравнительно невелика вследствие малого разброса экспериментальных точек относительно градуировочной прямой. Суммарные стандартные неопределенности для концентрации каждого изотопа, определяемой по формуле (4), рассчитывали способом, подробно описанным в [25] для лазерной масс-спектрометрии.

Использование описанного подхода позволило определять концентрации «примесных» изотопов с пределом обнаружения до $n \times 10^{-5}$ мольн. %.

В отсутствие стандартных образцов обогащенных изотопов кремния проверку правильности результатов измерений определяли сравнением результатов измерений по данной методике с результатами измерения обогащенного ^{28}Si в виде $^{28}\text{SiF}_4$, полученными методом газовой масс-спектрометрии (АО «Электрохимический завод», (ЭХЗ), г. Зеленогорск) и результатами измерения кристаллического кремния на многоколлекторном ИСП МС по модернизированной методике изотопного разбавления в Федеральном Физико-Техническом центре (РТВ, Брауншвейг,

Германия) [26] (табл. 3). Как видно из таблицы, результаты измерений хорошо согласуются между собой в пределах неопределенности измерений.

Заключение

Разработанная методика позволяет определять изотопный состав кремния в виде тетрафторида кремния и кристаллического кремния, обогащенного по 28 изотопу в интервале изотопных концентраций 0.00001–99.999% с неопределенностью измерения концентрации основного изотопа до десятитысячных долей процента на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой. Неопределенность измерения изотопного состава выше, чем достигаемая на многоколлекторных приборах, но вполне достаточна для оперативного контроля изотопного состава кремния в процессе технологической цепочки получения монокристаллического ^{28}Si из SiF_4 . Для дальнейшего снижения неопределенности измерения изотопного состава кремния необходима оптимизация параметров детектирования сигнала и функционирования плазмы с целью снижения матричного влияния, а также установление и минимизация всех источников неопределенности, вносимых на стадии пробоотбора газообразных продуктов.

Благодарности

Работа выполнена по программе НИР Госзадания № 0095-2016-0003.

Список литературы

1. Haller E.E. Isotopically controlled semiconductors // *Journal of nuclear science and technology*. 2002. Vol. 39, N 4. P. 382–385.
2. Moutanabbir O., Senz S., Zhang Zh., Gösele U. Synthesis of isotopically controlled metal-catalyzed silicon nanowires // *Nano Today*. 2009 Vol. 4. P. 393–398.
3. Деточенко А.П., Денисов С.А., Дроздов М.Н., Машин А.И., Гавва В.А., Буланов А.Д., Нежданов А.В., Ежеский А.А., Степихова М.В., Чалков В.Ю., Трушин В.Н., Шенгуров Д.В., Шенгуров В.Г., Abrosimov N.V., Riemann H. Эпитаксиально выращенные моноизотопные слои Si, Ge и твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: получение и некоторые свойства // *Физика и техника полупроводников*. 2016. Т. 50, № 3. С. 350–353.

4. 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, N 3. P. 227–234.
5. 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, N. 9. P. 092002.
6. Девятых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А. В., Ковалев И.Д., Крылов В.А., Потапов А.М., Сенников П.Г., Адамчик С.А., Гавва В.А., Котков А.П., Чурбанов М.Ф., Дианов Е.М., Калитеевский А.К., Годисов О.Н., Поль Х.-Й., Беккер П., Риман Х., Абросимов Н.В. Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро // *ДАН.* 2008. Т. 421, № 1. С. 61–64.
7. De Bièvre P., Valkiers S. Molar mass determination for N_A (Avogadro) Projects: Present status and potential for future // *Metrologia*. 1994. Vol.31. P. 245–249.
8. Inkret M., Valkiers S., Berglund M., Majcen N., Philip Taylor P., Zupan J. Optimization of the sample preparation procedure for the conversion of enriched ^{28}Si single crystal to enriched gaseous $^{28}\text{SiF}_4$ // *Acta Chim. Slov.* 2008. Vol. 55. P. 294–301.
9. De La Rocha C.L., Brzezinski M.A., DeNiro M.J. Purification, recovery, and laser-driven fluorination of silicon from dissolved and particulate silica for the measurement of natural stable isotope abundances // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68. P. 3746–3750.
10. 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.
11. Годисов О.Н., Калитеевский А.К., Сафронов А.Ю., Королев В.И., Аруев П.Н., Бер Б.Я., Давыдов В.Ю., Забродская Н.В., Забродский В.В., Калитеевский М.А., Копьев П.С., Коварский А. П., Суханов В.Л. Получение изотопно-чистых слоев кремния ^{28}Si методом газовой эпитаксии. // *Физика и техника полупроводников.* 2002. Т. 36. № 12. С. 1484–1485.
12. Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Пряхин Д.А., Шашкин В.И., Сенников П.Г., Поль Х.-Й. Количественный безэталонный анализ концентрации изотопов $^{28,29,30}\text{Si}$ в кремнии методом ВИМС на установке TOF.SIMS-5 // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2010. Т. 74, № 1, С. 82–84.
13. Vanhaecke F., Moens L., Dams R., Papadakis I., Taylor Ph. Applicability of HR ICP MS for Isotope Ratio Measurements. // *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69. N 2. P. 268–273.
14. Cardinal D., Alleman L.Y., de Jong J., Ziegler K., Andre L. Isotopic composition of silicon measured by multicollector plasma source mass spectrometry in dry plasma mode // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol.18. P. 213–218.
15. 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 // *Chemical Geology.* 2006. Vol. 235. P. 95–104.
16. Fontorbe G., De La Rocha C.L., Chapman H.J., Bickle M.J. The silicon isotopic composition of the Ganges and its tributaries // *Earth and Planetary Science Letters.* 2013. Vol. 381. P. 21–30.
17. Rienitz O., Pramann A., Schiel D. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: I. Theoretical derivation and feasibility study // *Int. J. Mass Spectrom.* 2010. Vol. 289. P. 47–53.
18. 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.
19. Потапов А.М., Курганова А.Е., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Зырянов С.М. Изотопный анализ моногерманов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$, методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71, № 7. С. 698–706.
20. 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.
21. Berglund M., Wieser M. E. Isotopic compositions of the elements 2009 // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. No. 2, P. 397–410.
22. Neumann K.G., Gallus S.M., Vogl J. Precision and accuracy in isotope ratio measurement by plasma source mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol.13. P. 1001–1008.
23. Сермягин Б.А., Пупышев А.А. Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов // *Масс-спектрометрия.* 2008. Т. 5, № 3. С. 163.
24. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ: В 2-х кн. Кн. 1/ Пер. с англ. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Финансы и статистика, 1986. 366 с.
25. Ковалев И.Д., Потапов А.М. Оценка неопределенности измерения изотопного состава высокообогащенного ^{28}Si методом лазерной масс-спектрометрии // *Масс-спектрометрия.* 2009. Т. 6, № 1. С. 61–66.
26. Abrosimov N.V., Aref'ev D.G., Becker P., Bettin H., Bulanov A.D., Churbanov M.F., Filimonov S.V., Gava V.A., Godisov O.N., Gusev A.V., Kotereva T.V., Nietzold D., Peters M., Potapov A.M., Pohl H.-J., Pramann A., Riemann H., Scheel P.-T., Stosch R., Wundrack S., Zakel S. A new generation of 99.999 % enriched ^{28}Si single crystals for the determination of Avogadro's constant // *Metrologia*. 2017. Vol. 54. P. 599–609.

References

1. Haller E.E. // *Journal of nuclear science and technology.* 2002. Vol. 39, N 4. P. 382–385.
2. Moutanabbir O., Senz S., Zhang Zh., et al. // *Nano Today.* 2009 Vol. 4. P. 393–398.
3. Detochenko A.P., Denisov S.A., Drozdov M.N. et al. // *Fizika I tehnika poluprovodnikov.* 2016. Vol. 50, N 3. P. 350–353.
4. De Bièvre P., Valkiers S., Taylor P.D.P. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 361, N 3. P. 227–234.
5. Becker P., Friedrich H., Fujii K., et al. // *Meas. Sci. Technol.* 2009. Vol. 20, N. 9. P. 092002.
6. Devyatikh G.G., Bulanov A.D., Gusev A.V. et al. // *DAN.* 2008. Vol. 421, N 1. P. 61–64.
7. De Bièvre P., Valkiers S. // *Metrologia*. 1994. Vol.31. P. 245–249.

-
8. Inkret M., Valkiers S., Berglund M., et al. // *Acta Chim. Slov.* 2008. Vol. 55. P. 294–301.
 9. De La Rocha C.L., Brzezinski M.A., DeNiro M.J. // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68. P. 3746–3750.
 10. Kovalev I.D., Potapov A.M., Bulanov A.D. // *Mass-spektrometria* 2004. Vol. 1, N 1. P. 37–44.
 11. Godisov O.N., Kalitievsky A.K., Safronov A.Yu. et al. // *Fizika I tehnika poluprovodnikov* 2002. Vol. 36. N 12. P. 1484–1485.
 12. Drozdov M.N., Drozdov Yu.N., Pryakhin D.A. et al. // *Izv. RAN, Ser. Phys.* 2010. Vol. 74, N 1, P. 82–84.
 13. Vanhaecke F., Moens L., Dams R., et al. // *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69. N 2. P. 268–273.
 14. Cardinal D., Alleman L.Y., de Jong J., et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18. P. 213–218.
 15. Georg R.B., Reynolds B.C., Frank M., et al. // *Chemical Geology.* 2006. Vol. 235. P. 95–104.
 16. Fontorbe G., De La Rocha C. L., Chapman H. J., et al. // *Earth and Planetary Science Letters.* 2013. Vol. 381. P. 21–30.
 17. Rienitz O., Pramann A., Schiel D. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2010. Vol. 289. P. 47–53.
 18. Vocke Jr. R.D., Rabb S.A., Turk G.C. // *Metrologia.* 2014. Vol. 51. P. 361–375.
 19. Potapov A.M., Kurganova A.E., Bulanov A.D. et al. // *Zhurn. Analit. Khimii*, 2016. Vol. 71, N 7. P. 698–706.
 20. Karandashev V.K., Leikin A.Yu., Zhernokleeva K.V. // *Zhurn. Analit. Khimii* 2014. Vol. 69, N 1. P. 26–34.
 21. Berglund M., Wieser M. E. // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. N 2, P. 397–410.
 22. Heumann K.G., Gallus S.M., Vogl J. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13. P. 1001–1008.
 23. Sermyagin B.A., Pupishev A.A. // *Mass-spektrometria* 2008. Vol. 5, N 3. P. 163.
 24. Dreiper N., Smit G. Prikladnoi regressionnii analiz. Kn. 2 / perevod s angl 2-e izdanie pererab. I dop. M: Finansi i statistika, 1986. 366 p.
 25. Kovalev I.D., Potapov A.M. // *Mass-spektrometria* 2009. Vol. 6, N 1. P. 61–66.
 26. Abrosimov N.V., Aref'ev D.G., Becker P., et al. // *Metrologia.* 2017. Vol. 54. P. 599–609.
-