

アボガドロ定数決定のための単結晶シリコンの結晶評価 Evaluation of Silicon Crystals for the Determination of Avogadro Constant

早稲田篤^{1,*}, 藤本弘之¹, 張小威², 倉本直樹¹

¹産業技術総合研究所 計測標準研究部門, 〒305-8563 つくば市梅園 1-1-1 中央第 3

²中国科学院高能物理研究所 同步輻射, 100049 中国北京市玉泉路 19 号乙

Atsushi Waseda^{1,*}, Hiroyuki Fujimoto¹, Zhang Xiaowei² and Naoki Kuramoto¹

¹AIST/NMIJ, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8563, Japan

²IHEP/BSRF, Yuquan Road 19B, Shijingshan District, Beijing 100049, China

1 はじめに

2014 年に開催されたメートル条約の最高議決機関である国際度量衡総会では、国際単位系 (SI) の将来の改訂については決議 1 としておおむね下記の通り決議された。

- 2011 年の第 24 回 CGPM で採択した方針のとおり、質量の単位キログラムはプランク定数 h 、物質量の単位モルはアボガドロ定数 N_A 、電流の単位アンペアは電気素量 e 、熱力学温度ケルビンにボルツマン定数 k に基づきそれぞれ再定義する。
- 2018 年に予定される第 26 回 CGPM で、新定義に移行できるよう必要な作業を関係機関 (BIPM、各国 NMI、等) 完遂するよう奨励する。

質量の再定義に向け、国際アボガドロプロジェクト (IAC project) では、²⁸Si 濃縮単結晶を用いた、X 線結晶密度 (X-Ray Crystal Density, XRCD) 法によるアボガドロ定数 N_A の決定を行っている。XRCD 法では、Si 単結晶のモル質量 M と密度 ρ 、格子定数 d_{220} の絶対測定によりアボガドロ定数の決定を行う。さらに、このアボガドロ定数決定では、用いる単結晶シリコンの結晶評価として、モル質量と密度、格子定数のインゴット内一様性評価を行う必要がある。我々は KEK-PF にて放射光を用い、結晶格子面間隔の一様性評価を行っている。

質量の再定義では、XRCD 法によるアボガドロ定数の決定と、電気標準であるジョセフソン電圧と量子ホール抵抗を用いたワットバランス法によるプランク定数の決定があり、両研究が進められている。アボガドロ定数は原子の数から、プランク定数はアインシュタインの関係式から質量が再定義できる。アボガドロ定数とプランク定数は、関係式で結ばれており、その係数の不確かさは十分小さいことから、どちらかの定数が決定できれば、他方も決定することができる。XRCD 法とワットバランス法と独立な計測で決められる両物理定数は、これまでその測定不確かさを超えて不一致があったが、最近の研究によりこの不一致が解消してきた。これにより、質量の再定義が現実のものとなっている。

2 アボガドロ定数の決定

アボガドロ定数 N_A は単結晶シリコンの格子定数と密度、平均モル質量の絶対測定から以下のように決められる。

$$N_A = \frac{8(M/\rho)}{a^3} = \frac{M/\rho}{\sqrt{8}d_{220}^3}$$

格子定数の測定については d_{220} の絶対測定にはレーザー干渉計を組み合わせた X 線干渉計が用いられるが、試料間比較、分布測定等の相対測定 ($\Delta d/d$) はこれまで、2 結晶回折を用いた X 線格子比較器が用いられてきた。一方、KEK-PF にて新たに開発した、結晶内の等価な指数面の同時反射を活用した自己参照型格子コンパレータ法は、短時間で結晶面内の格子面間隔分布の測定を行い、単結晶シリコンの結晶評価を行うことができる[1,2]。

3 自己参照型 X 線格子比較器

これまで我々が開発してきた単結晶シリコンの格子面間隔分布評価の測定手法は放射光の強度と指向性および波長選択性を生かし、結晶内の等価な指数面の同時反射を活用した自己参照型格子コンパレータ法で高速かつ高精度、高感度に、大面積の結晶に対してマッピング測定を行うものである (図 1)。

法線方向の結晶に対して、試料結晶中特定の二つの等価な面指数を用いると、MDCM で特定の波長に選ばれた X 線は、結晶の回転がわずか 10 秒程度の角度範囲で二つの X 線回折反射が得られる。二つ

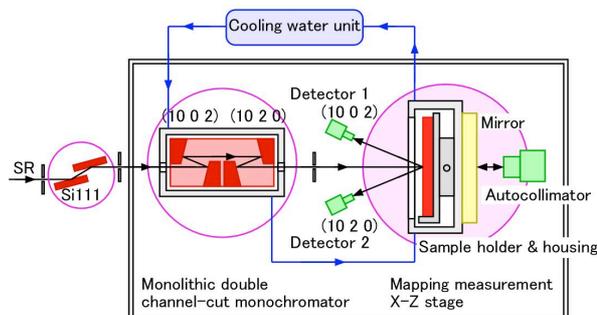


図 1 : 装置の概略図

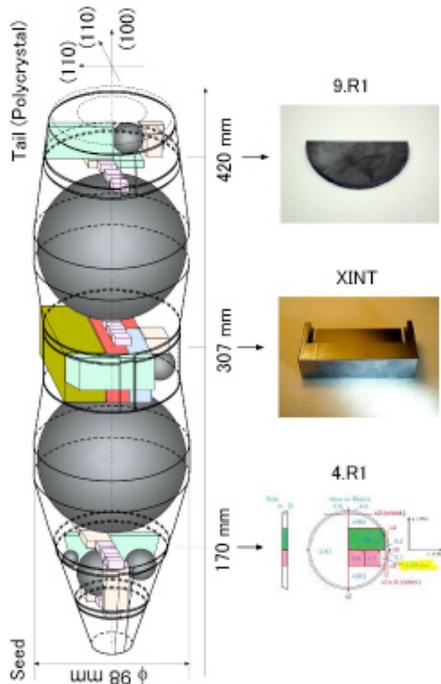


図 2 : ^{28}Si 単結晶インゴット

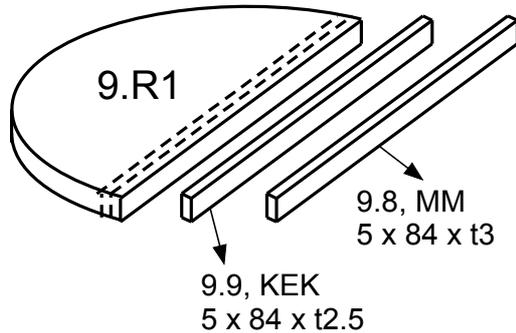


図 3 : ^{28}Si 単結晶シリコンの 9.R1 試料から切り出した縦断面測定用試料 9.9

の反射角度位置の差 γ が 0.004 秒程度に検出できれば、回折面の面間隔分解能が 1×10^{-9} の不確かさで求められることに対応する。これまで測定では、 3×10^{-9} を達成しておりさらなる測定精度の向上に向け、以下の装置改良を行った。

- ・ 実験ハッチ内温度安定化のための局所空調装置の導入
- ・ 水冷試料容器と水冷 MDCM 容器の作製
- ・ 新しい二次冷却用循環恒温槽の導入

これにより、MDCM 結晶、試料結晶の温度均質性が向上した。温度安定化により X 線強度が約 10% 大きくなった。

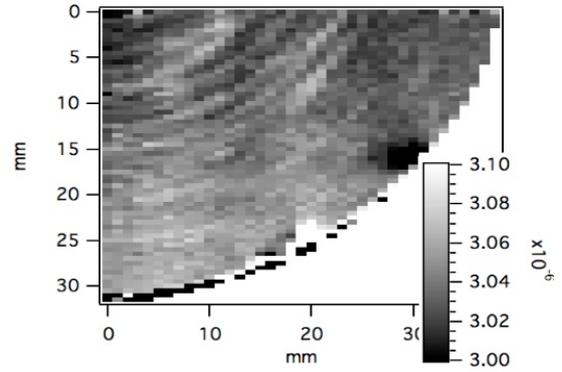


図 4 : ^{28}Si 9.R1 試料の $\Delta d/d$ 分布

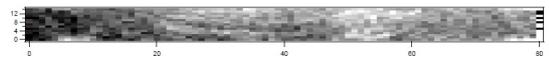


図 5 : ^{28}Si 9.R1 試料の $\Delta d/d$ 分布

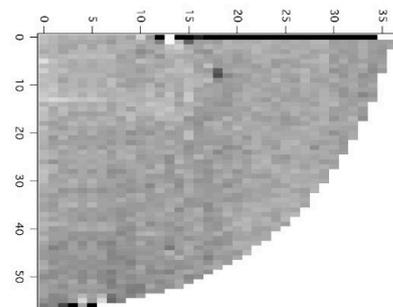


図 6 : ^{28}Si 9.R1 試料の $\Delta d/d$ 分布

4 ^{28}Si 同位体濃縮単結晶 Avo28

測定試料は IAC プロジェクトで作製された、同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶インゴット Avo28 から切り出された。図 2 に測定に用いた種結晶側試料 4.R1 と絶対測定用試料 XINT、テール側試料 9.R1 のインゴット内位置を示す

9.R1 については、さらに断面をモル質量測定用試料 9.8 と KEK-PF 用試料 9.9 を切り出し (図 3)、9.9 については結晶成長軸方向の格子定数分布測定を行った。

試料は、硝酸 : 酢酸 : フッ酸の混合液 (混合比 5:3:3) を用いて 5 分間の化学エッチングを行い、試料表面の加工歪を除去している。

5 結果と考察

図 4 に 9.R1 の格子定数分布を示す。マッピング間隔は $1 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ となっている。同心円状の縞模様が見られ、その格子定数の変化は 4×10^{-8} (p-v) となっていた。

図 5 に 9.R1 から切り出した 9.9 の格子定数分布を示す。マッピング間隔は $1 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ となっている。9.R1 で見られた同心円状縞模様に対応したカー

表 1 : アボガドロ結晶の不純物

| Defect | NRLM3 | NRLM4 | Avo28 4.7.1 (seed) | NINT (center) | Avo28 9.7.1 (tail) |
|---------------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------------|
| Carbon ($\times 10^{15}$) | 5.6(9) | 0.3(10) | 0.182(83) | 1.07(10) | 2.990(196) |
| Oxygen ($\times 10^{15}$) | 2.0(2) | 6.4(1) | 0.196(23) | 0.37(3) | 0.440(38) |
| Boron ($\times 10^{15}$) | <0.0083 | | 0.0196(17) | 0.004() | 0.344(28) |
| Vacancy ($\times 10^{15}$) | | | 0.33(10) | 0.33(10) | 0.33(10) |
| $\Delta d/d$ Distribution (p-v) | 5×10^{-8} | 2.5×10^{-8} | 1.5×10^{-8} (4.R1) | 2×10^{-8} | 4×10^{-8} (9.R1) |

ブした層状模様が見られる。また、もう一つ別の模様が見られ、中央部と両端部が比較的格子定数が小さく、その間の部分は比較的格子定数が大きくなっていた。

図 6 に種結晶側試料 4.R1 の格子定数分布を示す。マッピング間隔は 1 mm x 0.5 mm である。4.R1 についても、9.R1 同様に同心円状の縞模様が見られる。しかしその分布の大きさは小さく、 1.5×10^{-8} (p-v) であった。

これまで格子面間隔分布測定を行ってきたアボガドロ結晶の、不純物について表 1 にまとめた[3,4]。今回測定した 9.R1 試料は、不純物である酸素、炭素の濃度が大きくなっている。置換型不純物である炭素は格子を拡げ、進入型不純物である酸素は格子を縮める効果がある。フロートゾーン法による単結晶作製では、結晶のテールの方に不純物が偏析される。それゆえ、テール側試料 9.R1 は種結晶側と比べ、不純物濃度が高くなっている。格子定数に見られる分布は、不純物の偏析によるものである可能性がある。現在、顕微 FT-IR による不純物濃度の分布評価を検討している。

6 今後の予定

2014 年度は以下を予定している。

- ・ 9.R1 試料の顕微 FT-IR による不純物分析
- ・ 装置の温度制御の高度化と測定精度の向上
- ・ 大面積 Be 窓と姿勢制御容態面積セラミックミラーの導入
- ・ テール側縦割り試料 10.5 の格子定数分布測定

参考文献

- [1] H. Fujimoto, A. Waseda and X. W. Zhang, *Metrologia* **48**, S55 (2011).
- [2] A. Waseda, H. Fujimoto, N. Kuramoto and K. Fujii, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64**, 1692 (2015).
- [3] Y. Azuma, et al., *Metrologia* **52**, 360 (2015).
- [4] G. Mana, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **44**, 031209 (2015).

* waseda.atsushi@aist.go.jp