

# アボガド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<sup>1,\*</sup>, 藤本弘之<sup>1</sup>, 張小威<sup>2</sup>, 倉本直樹<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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

<sup>2</sup>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<sup>1,\*</sup>, Hiroyuki Fujimoto<sup>1</sup>, Zhang Xiaowei<sup>2</sup> and Naoki Kuramoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>AIST/NMIJ, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, 305-8563, Japan

<sup>2</sup>IHEP/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) の将来の改定については決議 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定数  $N_A$ 、電流の単位アンペアは電気素量  $e$ 、熱力学温度の単位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、<sup>28</sup>Si 濃縮単結晶を用いた、X 線結晶密度 (X-Ray Crystal Density, XRCD) 法によるアボガド定数の決定を行ってきた [1, 2]。2015 年には質量の単位キログラムの再定義に必要な相対不確かさ  $2 \times 10^{-8}$  で、アボガド定数を決定している [2]。

XRCD 法では単結晶シリコンの単位モル体積当たりの原子の数を数えることにより、アボガド定数を決定する。アボガド定数  $N_A$  は単結晶シリコンの格子定数  $d_{220}$  と密度  $\rho$ 、平均モル質量  $M$  の絶対測定から以下のように決められる。

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

さらに、このアボガド定数決定では、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。

格子定数  $d_{220}$  の絶対測定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 [3]。試料間比較、分布測定等の格子定数の相対測定 ( $\Delta d/d$ ) 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 X 線格

子比較法は、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 [4, 5]。

## 2 自己参照型 X 線格子比較器

これまで KEK-PF にて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 X 線格子比較法で、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)。

結晶に対して試料結晶中の法線方向の特定な二つの等価な面指数を用いると、モノクロメータで単色化された 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 線回折反射がほぼ同時に得られる。二つの反射角度位置の差  $\gamma$  が 0.004 秒程度に検出できれば、回折面の面間隔分解能が  $1 \times 10^{-9}$  の不確かさで求められることに対応する。

測定の高度化に向け、本課題では以下の装置改良を行ってきた。

- 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
- 大面積 Be 窓の導入
- 微小回転角測定用セラミックミラーの試作

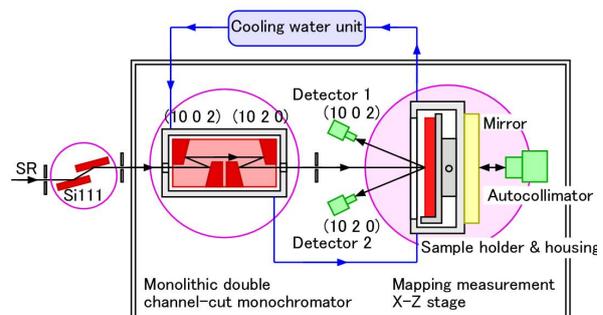


図 1 : 装置の概略図

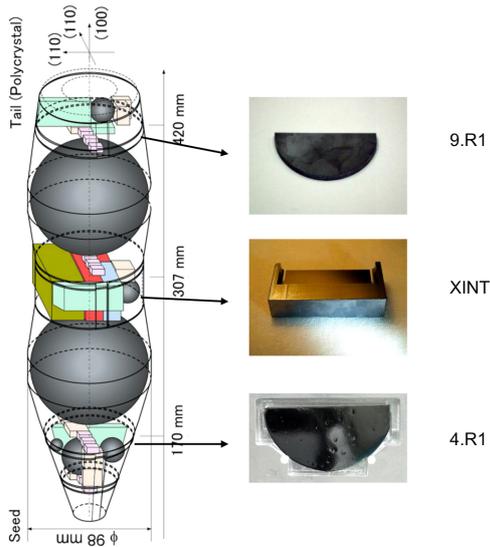


図 2 :  $^{28}\text{Si}$  単結晶インゴット

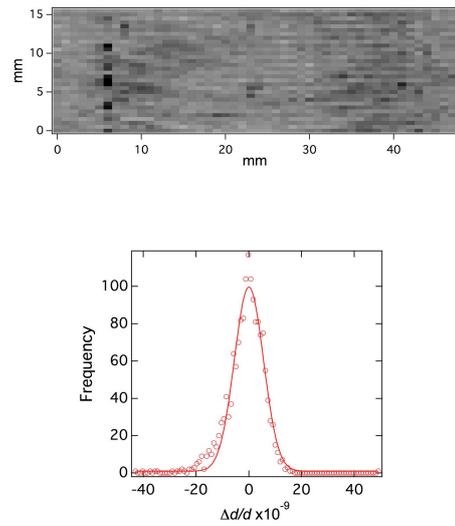


図 4 :  $^{28}\text{Si}$  XINT 試料の $\Delta d/d$  分布とそのヒストグラム

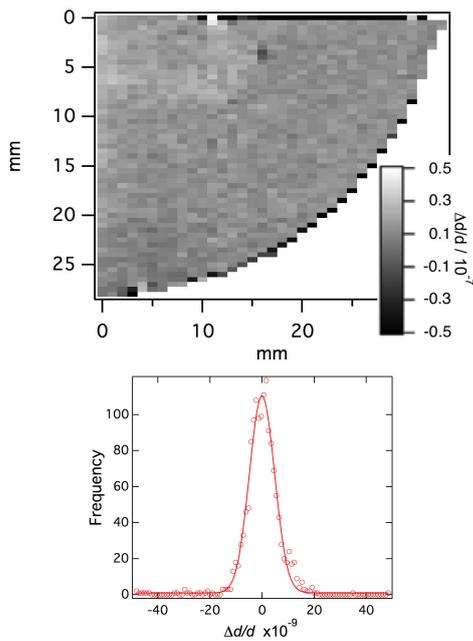


図 3 :  $^{28}\text{Si}$  9.R1 試料の $\Delta d/d$  分布とそのヒストグラム

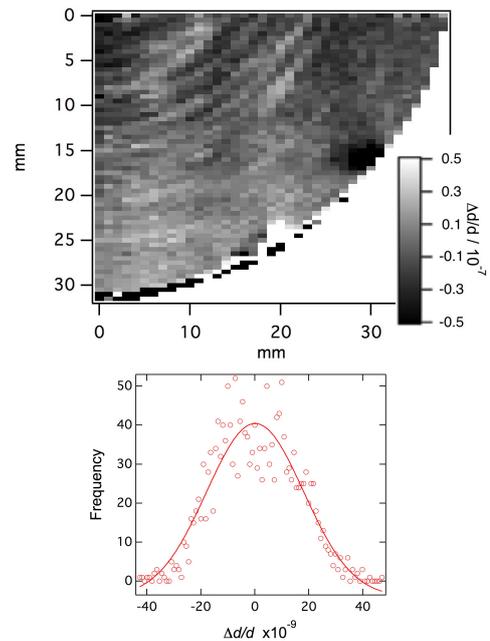


図 5 :  $^{28}\text{Si}$  9.R1 試料の $\Delta d/d$  分布とそのヒストグラム

これにより、MDCM 結晶、試料結晶の温度均質性が向上し、温度安定化により X 線強度が約 10% 増した。これまで測定では、測定精度  $3 \times 10^{-9}$  を達成している。

### 3 $^{28}\text{Si}$ 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、 $^{28}\text{Si}$  同位体濃縮単結晶インゴット Avo28 から切り出され

た結晶である。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。

半月状試料 4.R1 (直径 : 75 mm、厚さ : 5 mm) は種結晶から 170 mm の位置で切り出したもので、面方位は(0 0 1)である。X 線干渉計試料 XINT はインゴットの中央、種結晶から 306 mm の位置から切り出しており、面方位は(1 1 0)である。もう一つの多

表 1：アボガドロ結晶の結晶評価

	4.R1	XINT	9.R1
Axial distance from seed (mm)	175.4	306	419.8
$\Delta d/d$ distribution (standard deviation)	$4.8 \times 10^{-9}$	$5.5 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^{-8}$
Carbon ( $\times 10^{15}$ ) [3]	0.182(83)	1.07(10)	2.990(196)
Oxygen ( $\times 10^{15}$ ) [3]	0.196(23)	0.369(33)	0.440(38)
Boron ( $\times 10^{15}$ ) [3]	0.0196(17)	0.004(1)	0.344(28)

結晶側（テール側）から切り出した半月状試料 9.R1（直径：84 mm、厚さ：5 mm）は、種結晶から 419.8 mm の位置であり、面方位は(0 0 1)である。

試料 4.R1、9.R1 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。試料 XINT はイタリア INRIM で絶対測定を行ったままの状態で行っている。

#### 4 結果と考察

図 3～図 5 に 4.R1 と XINT、9.R1 の格子定数分布を示す。マッピングの空間分解能（横×縦）は 1 mm×0.5 mm であり、グレースケール範囲は  $1 \times 10^{-7}$  である。また、併せてそれぞれ格子定数分布のヒストグラムを示している。ヒストグラムの中心は格子定数分布の平均値を 0 としている。

種結晶側試料 4.R1 については、同心円状の縞模様様が僅かにみられるのみで、ほぼ均一な格子定数分布となっている（図 3）。格子定数分布のヒストグラムはガウス関数で良くフィッティングできており、その標準偏差は  $4.8 \times 10^{-9}$  となっている。

インゴット中央部試料 XINT については、結晶成長方向の縦断面であり、カーブした層状のパターンが僅かにみられる。こちらもほぼ均一な格子定数分布となっており。格子定数分布はガウス関数で良くフィッティングでき、その標準偏差は  $5.5 \times 10^{-9}$  となっている。

多結晶側（テール側）試料 9.R1 については、同心円状のパターンがみられる。9.R1 は結晶成長方向に垂直な横断面であり、結晶成長に起因する同心円状のパターンとなっている。格子定数分布をガウス関数でフィッティングしたところ、その標準偏差は  $1.7 \times 10^{-8}$  となっており、明らかに 4.R1 や XINT に比べ大きな格子定数分布となっていた。

表 1 は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についてまとめたものである[1, 5]。4.R1、XINT 試料は不純物である酸素、炭素の濃度が小さく、格子定数分布もその標準偏差は  $4.8 \times 10^{-9}$ 、 $5.5 \times 10^{-9}$  となっていた。これにより、十分小さな不確かさで格子定数の絶対測定が可能となっている。

一方、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縮め、進入型不純物である酸素は格子を拡げる効果がある。フロートゾーン法による単結晶作製では、結晶のテール側に不純物が偏析される。それゆえ、テール側試料 9.R1 は不純物濃度が高くなっ

ており、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。

#### 5 まとめ

アボガドロ定数決定に用いられた  $^{28}\text{Si}$  同位体濃縮単結晶シリコン (Avo28) について、自己参照型 X 線格子比較器を用いて、格子定数分布の分布評価を行った。Avo28 結晶は格子定数分布も小さく、十分小さい不確かさで格子定数の絶対測定が可能となっていた。

#### 参考文献

- [1] B. Andreas et al., *Metrologia* **48**, S1 (2011).
- [2] Y. Azuma, et al., *Metrologia* **52**, 360 (2015).
- [3] G. Mana, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **44**, 031209 (2015).
- [4] H. Fujimoto, A. Waseda and X. W. Zhang, *Metrologia* **48**, S55 (2011).
- [5] A. Waseda, H. Fujimoto, N. Kuramoto and K. Fujii, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64**, 1692 (2015).

\* waseda.atsushi@aist.go.jp