

単結晶シリコンの格子定数均一性評価と二結晶間格子比較 Uniformity Evaluation of Lattice Spacing and Lattice Comparison for silicon Crystals

早稲田篤^{*}、倉本直樹産業技術総合研究所 計量標準総合センター、
〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央Atsushi WASEDA^{*}

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

1 はじめに

2019 年 5 月の国際単位系 (SI) 改定により、質量の単位キログラムはプランク定数 h に基づき再定義されることとなった。新しい定義に基づくキログラムの実現方法としては、単結晶シリコンを用いた X 線結晶密度 (X-Ray Crystal Density, XRCD) 法と、キップルバランス (ワットバランス) 法があり、産総研では XRCD 法によるキログラムの実現を行っている[1]。

XRCD 法によるキログラムの実現では、1 kg の同位体濃縮単結晶 ^{28}Si 球を用いて、シリコン球の体積 V と格子定数 a_0 、シリコンのモル質量と電子のモル質量比 m_{Si}/m_e 、プランク定数 h とから、その質量を以下の関係式を用いて実現する。

$$m = \frac{8V 2R_{\infty} h m_{\text{Si}}}{a_0^3 c \alpha^2 m_e}$$

ここで、 R_{∞} はリュードベリ定数、 c は真空中の光の速さ、 α は微細構造定数である。格子定数の絶対値については X 線光波複合干渉計により測定される[2-3]。一方 KEK-PF の BL-3C に設置されている自己参照型格子比較器 (Self-Referenced Lattice Comparator, SRLC) は、結晶の格子定数の均一性評価に用いられてきており、 3×10^{-9} の精度で測定を行うことが可能である[4-7]。

さらに我々は、SRLC を用いて二結晶間の格子定数の比較を行った。格子定数が既知の参照結晶と格子比較を行うことにより、試料結晶の格子定数を決定することができる[8]。

2 自己参照型格子比較器

KEK-PF で開発してきた SRLC の概略図を図 1 に示す。SRLC は、ほぼ同時に現れる二つの結晶学的に等価な回折ピークを用いる。この二つの回折ピークが現れる回転角は極めて近接しており、オートコリメータにより高速かつ高精度、高感度での測定が可能である。SRLC では微小な回転角度差 γ を測定することにより、MDCM の格子定数 d_{MDCM} と、試料結晶の格子定数 d_x の相対差を、 θ_B を回折ピークのブラッグ角として、以下のように決めることができる。

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{d_x - d_{\text{MDCM}}}{d_{\text{MDCM}}} = \cot \theta_B \frac{\gamma}{2}$$

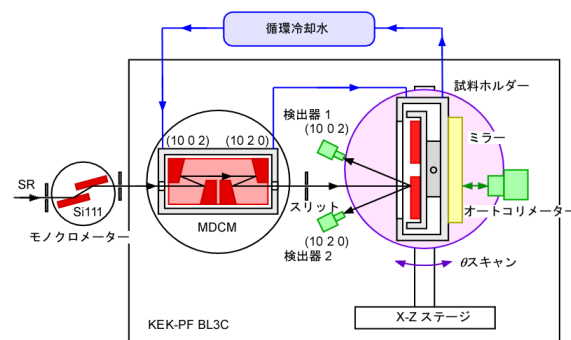


図 1：自己参照型格子比較器の概略図

SRLC で得られた $\Delta d/d$ の値を、ここでは SLRC 値と呼ぶ。

試料結晶内の SLRC 値のマッピング測定を行うことにより、結晶内の格子定数の分布測定を行うことができる。さらに測定条件を精密に調整することにより、二つの結晶間の格子定数の相対比較が可能となる。格子定数の値が決められている参照結晶との二結晶間格子比較を行うことにより、試料結晶の格子定数を決定することができる。本方法は、ブラッグ反射を用いるため、試料の形状によらない測定が可能であり、複数の試料間の比較測定が簡便にできる利点がある。

3 実験

同位体濃縮結晶インゴット AVO28 から切り出した結晶 4.12 と 9.R1、及び Si28-23Pr11 から切り出した結晶 M.2 について、二結晶間の格子定数の比較測定を行なった[8]。これらのインゴットはアボガドロ定数決定に用いられたものであり、格子定数、不純物、原子空孔等が詳細に評価されている[9-12]。表 1 にこれら結晶の特性をまとめている。測定試料 AVO28 4.12 と Si28-23Pr11 M.1 は Seed 側から切り出された結晶であり、不純物濃度が極めて低く、格子定数は空間的に均一に分布している。一方、AVO28 9.R1 は tail 側から切り出された結晶であり、不純物濃度が高く、格子定数も空間的不均一性が認められる。

試料は研磨剤 (#1000) で研磨した後、硝酸、酢酸、フッ酸混合液 (5:3:3) で 5 分間の化学エッチン

表 1：結晶の格子定数一様性と、不純物及び原子空孔濃度

Ingot	AVO28 4.12 [12]	AVO28 9.R1 [10]	Si28-23Pr11 M.2 [12]
格子定数一様性 $\Delta d/d$ (標準偏差)	4.8×10^{-9}	17×10^{-9}	$(8.3-8.9) \times 10^{-9}$
炭素 ($\times 10^{15}/\text{cm}^3$)	0.18(10)	2.990(196)	0.41(8)
酸素 ($\times 10^{15}/\text{cm}^3$)	0.196(25)	0.440(38)	0.075(23)
ボロン ($\times 10^{15}/\text{cm}^3$)	0.0196(20)	0.344(28)	0.0039(5)
リン ($\times 10^{15}/\text{cm}^3$)	0.01(1)	–	0.0040(10)
窒素 ($\times 10^{15}/\text{cm}^3$)	0.01(1)	–	0.01(1)
原子空孔 ($\times 10^{15}/\text{cm}^3$)	0.33(11)	0.33(11)	0.33(11)
^{28}Si 同位体濃縮度 (%)	99.9956	99.9956	99.9985

グを行い、表面の加工変質層を除去している。二つの試料をアルミホルダーに固定し、約 24 °C で温度制御したハウジング内に設置している。アルミホルダーの左右の温度差は 1 mK 以下であり、安定度は数十 mK であった。結晶の 10 mm × 10 mm 範囲を 1 mm 間隔、121 点でのマッピング測定を行い、その平均を SRLC 値とした。二つの結晶の平均 SRLC 値を交互に測定し、その差を求めることにより、二結晶間の格子定数の相対差を決定した。

4 結果と考察

結晶 AVO28 4.12 と、AVO28 9.R1 及び Si28-23Pr11 M.2 との相対格子定数差 ($\Delta d/d$) を図 2 に示す。相対格子定数差は $\Delta d/d_{9.R1-4.12} = -15.6(6.6) \times 10^{-9}$ 、 $\Delta d/d_{M.2-4.12} = -3.6(2.7) \times 10^{-9}$ であった。AVO28 9.R1 の相対差の不確かさが大きくなっているが、これは 9.R1 は不純物濃度が高く、格子定数分布が大きいいため、その影響が不確かさの主要な要因となっているためである。

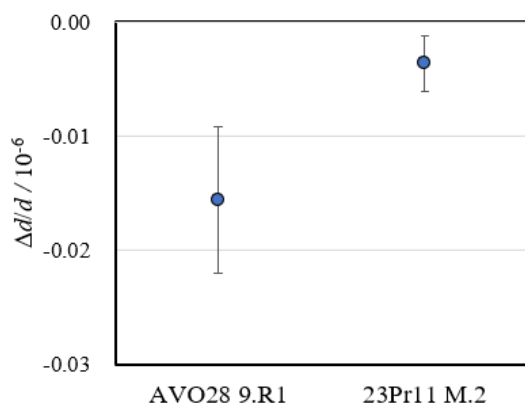


図 2：AVO28 4.12 と 9.R1、及び Si28-23Pr11 M.1 の格子比較結果

4-1 AVO28 4.12 と 9.R1 の比較

SRLC の測定結果と他の方法で得られた結果を比較するために、同一インゴットである AVO28 から切り出した 4.12 と 9.R1 についての格子比較測定を行った。図 3 に SRLC の格子比較結果と、不純物と原子空孔濃度から計算した値、NIST のラウエ型二結晶格子比較器で得られた値[10]を示す。NIST の測定で用いた結晶は SRLC で用いた結晶とは異なるが、AVO28 インゴットの seed 側の近接した部位から切り出したものである。

SRLC で得られた結果は、不純物と原子空孔の濃度から計算した値、NIST のラウエ型二結晶格子比較器で得られた値と不確かさの範囲で一致しており、SRLC による格子定数決定の有効性を示している。

4-2 AVO28 4.12 と Si28-23Pr11 M.2 の比較

AVO28 インゴットに関しては、中央部から切り出した結晶 XINT について、INRIM の X 線光波複合干

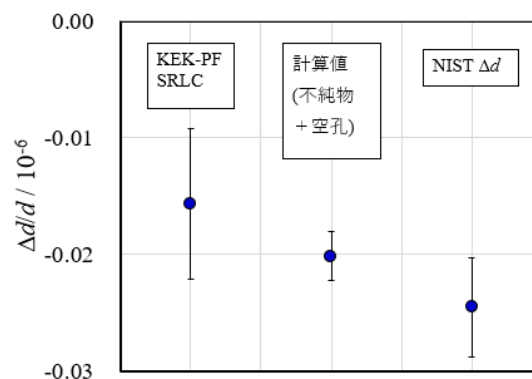


図 3：AVO28 4.12 と 9.R1 の格子比較結果。左から SRLC による測定値、不純物と原子空孔からの計算値、NIST の測定値[10]。

渉計による{220}格子面間隔の絶対測定が行われている [12]。結晶 4.12 は、XINT と同一のインゴットから切り出されたものであり、格子定数の一様性も非常に良く、その格子定数を不純物と原子空孔濃度から正確に評価することが可能である。したがって、我々は AVO28 4.12 を格子定数の参照結晶とし、SRLC による二結晶格子比較を行うことにより、Si28-23Pr11 M.1 の格子定数を決定した。図 3 に今回の SRLC による今回の測定値と、不純物と原子空孔補正による計算値、2017 年の測定値[12]を示す。これらの値は不確かさの範囲でよく一致している。

表 2 に、20 °C、0 Pa での格子面間隔 d_{220} を示す。SRLC による二結晶間の格子比較により、相対不確かさ 2.9×10^{-9} で d_{220} を決定できた。XRCD 法による 1 kg シリコン球の質量の実現では、格子定数以外の不確かさは 20 μg である。SRLC で決定した格子定数の質量への不確かさの寄与は 8.4 μg であり、1 kg シリコン球の不確かさは 22 μg である。

5 まとめ

KEK-PF の BL3C に設置されている自己参照型格子比較器 (SRLC) により、二結晶格子比較を行った。得られた結果は格子定数の相対比較法としての有効性を示していた。また、格子定数が既知の参照結晶との二結晶格子比較を行うことにより、試料結晶の格子定数を決定できることを示した。今回の結果は、格子定数が既知の結晶との SRLC による格子比較を行うことにより、 ^{28}Si を用いた XRCD 法によるキログラムの実現での格子定数の決定に貢献できることを示している。

謝辞

藤本弘之氏と張小威氏との有意義な討論は、本研究を進めるうえで大きな助けとなった。

参考文献

- [1] K. Fujii, et al., Metrologia **53**, A19 (2016).
[2] E. Massa, et al., Metrologia **48**, S44 (2011).

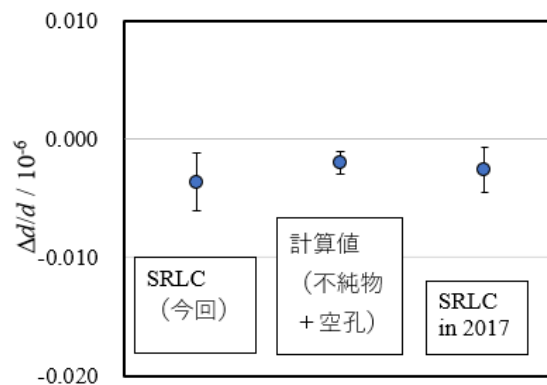


図 3 : AVO28 4.12 と Si28-23Pr11 M.2 の格子比較結果。左から SRLC による測定値、不純物と原子空孔からの計算値、2017 年の測定値[12]。

- [3] E. Massa, et al., J Phys. Chem. Ref. Data **44**, 031208 (2015).
[4] X. W. Zhang, H. Sugiyama, M. Ando, Y. Imai and Y. Yoda, J. Appl. Crystallogr. **36**, 188 (2003).
[5] H. Fujimoto, A. Waseda and X. W. Zhang, Metrologia **48**, S55 (2011).
[6] A. Waseda, H. Fujimoto, X. W. Zhang, N. Kuramoto and K. Fujii, IEEE Trans. Instrum. Meas. **64**, 1692 (2015).
[7] A. Waseda, H. Fujimoto, X. W. Zhang, N. Kuramoto and K. Fujii, IEEE Trans. Instrum. Meas. **66**, 1304 (2017).
[8] A. Waseda and N. Kuramoto, Metrologia **62**, 065002 (2025).
[9] B. Andreas, et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 030801 (2010).
[10] B. Andreas, et al., Metrologia **48**, S1 (2011).
[11] Y. Azuma, et al., Metrologia **52**, 360 (2015).
[12] G. Bartl, et al., Metrologia **54**, 693 (2017).

* waseda.atsushi@aist.go.jp

表 2 : 格子定数の相対差 $\Delta d/d$ と、20 °C、真空中での格子定数 d_{220}

試料結晶	$(\Delta d/d) / 10^{-9}$	d_{220} / pm	方法
AVO28 XINT	0	192.014 712 65(33)	X 線光波光学複合干渉計
AVO28 4.12	5.0(1.1)	192.014 713 61(39)	不純物(C, O, B)と原子空孔(V)補正
Si28-23Pr11 M.2	1.4(2.3)	192.014 712 91(55)	SRLC