

アボガドロ定数決定のための単結晶シリコンの完全性評価

藤本 弘之¹, 早稲田 篤¹, 張 小威²

¹産業技術総合研究所, 計測標準研究部門, ²高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所

Crystal evaluation of silicon crystals for the determination of the Avogadro constant

Hiroyuki FUJIMOTO¹, Atsushi WASEDA¹, Xiaowei ZHANG²

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

²High Energy Accelerator Research Organization(KEK)・Photon Factory (PF)

Abstract

X線結晶密度 (XRCD) 法によるアボガドロ定数の決定では, 使用されている結晶完全性の評価が必須である。結晶格子の均一性を 10^{-9} の分解能で評価するために, 新たに考案した放射光の波長選択性を生かした自己参照型格子コンパレータの原理を用い, BL-3C で結晶格子の評価システムを構築した。本報告では, アボガドロ定数を決める背景を説明し, 結晶格子の評価システムを解説した上で, いくつかのシリコン結晶の測定結果を紹介する。

1. はじめに

2011 年に開催されたメートル条約の最高議決機関である度量衡総会で, 国際単位系 (SI) の 7 つの基本単位のうち, 質量と温度, 電流, 物質量の定義改定に向けた方向性が示された。質量の単位であるキログラムは, 現在もパリ郊外にある国際度量衡局 (BIPM) に保管されている国際キログラム原器 (IPK) が基準となっている。質量は他の基本単位と対照的に, いまだに IPK という「人工物」により定義されているため, これを, 基礎物理定数に基づく新しい質量の定義としようというものである。

質量の定義改定に向けた国際プロジェクト研究としては, X線結晶密度 (XRCD) 法によりアボガドロ定数を決定する方法と, 電気標準であるジョセフソン電圧と量子ホール抵抗からプランク定数を決定するワットバランス法が並行して進められている。アボガドロ定数が決定されれば, 原子の数から質量が定義でき質量の再定義が実現される。一方, アボガドロ定数とプランク定数の積がより高い精度の物理定数と連結されていることから, 並行して進められている両基礎定数の独立な計測は, 互いに両定数の正当性を保証することになる。産総研では, 2004-2010 年にかけて, 7 つの標準研究機関と研究覚書 (MoU) を結び, 同位体 ²⁸Si を濃縮した単結晶シリコンの密度, 格子定数, モル質量から XRCD 法によりアボガドロ定数を決定するアボガドロ国際プロジェクト (IAC) に参加し研究を進めてきた。

アボガドロ定数決定に際しては, 用いる単結晶シリコンの結晶完全性, 欠陥評価が必須である。産総研は, KEK での結晶格子面間隔の一様性評価, 新潟大学における低温超音波実験による欠陥評価, SPring-8 におけるコヒーレント X線による欠陥評価など, 国内諸研究機関の協力を得ながらプロジェクトを推進してきた。IAC は 2011 年には,

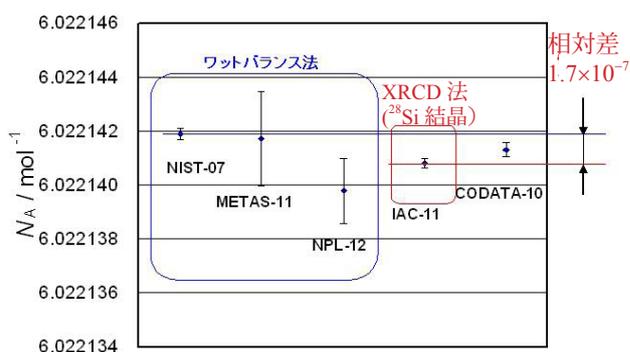


Figure 1 Avogadro number obtained by methods of x-ray crystal density and watt balances.

従来の精度より一桁良い 3.0×10^{-8} の世界最高精度でアボガドロ定数を決定した。しかし, 現在, XRCD 法とワットバランス法で導かれたアボガドロ定数は, Fig. 1 に示す通り, それぞれ測定の不確かさよりも大きい 10^{-7} のオーダーで不一致が見られる [1]。このたびの国際度量衡総会での決議は, 将来この不一致が解消され, 両者が不確かさの範囲で一致することになれば, 質量の定義を IPK によるものから, 基礎物理定数による定義に変えるとなっている。

2011 年からは 7 つの標準研究機関が新たな MoU を結び, 更なる精度向上に向けた国際プロジェクトが始まった。さらに, 将来の定義改定に向けて, ワットバランスと XRCD 間の結果不一致の原因を解明するためのヨーロッパプロジェクト (EMRP) が 2012 年 9 月から始まっている。このプロジェクトは, プランク定数 (ワットバランス法) とアボガドロ定数 (XRCD 法) が協力して行うものであり, 産総研もアボガドロ定数に関係する研究機関の一員として EMRP に参加している。

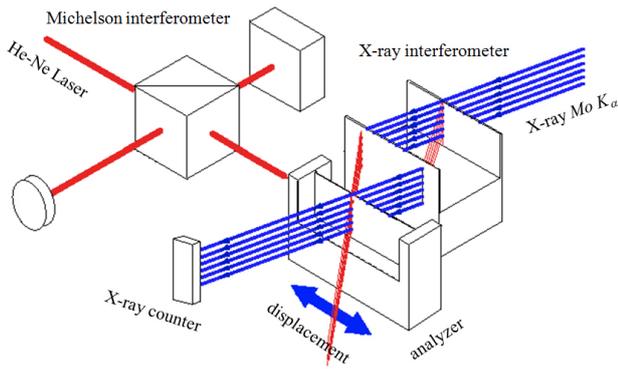


Figure 2 An illustration of a combined x-ray and optical interferometry.

XRCD法では、シリコン格子定数絶対値の測定は Fig. 2 のようなレーザー干渉計とX線干渉計を組み合わせた複合干渉計によって行われる [2]。シリコン格子定数の絶対値は、アナライザと呼ばれる部分的に薄く削られた結晶から得られる。従って、薄く削られた部分で、格子定数の一様性やその格子の完全性が加工する前の状況（母材や、試料の厚い部分）と一致するかなど確認しなければならない。

X線回折に基づく本研究の測定方法は、絶対測定で用いられるX線・可視光複合干渉計に対し、異なる不確かさ要因を持ち、X線・可視光複合干渉計による格子定数の絶対値測定法のクロスチェックにとっても重要な手法である。さらには、加工によるひずみ、重力による変形の影響の評価、母材自体の格子定数の統計的分布評価を行なうために重要である。現行のアボガドロ国際プロジェクトでは、加工されたアナライザ結晶の 10^9 台の残留ひずみ有無の確認が期待されている。

2. 結晶の完全性の評価法とその実験装置

X線で結晶の完全性を評価する技術は、長年にわたって開発されている。X線トポグラフィは大きい結晶の評価に

適しており、広く使われる実験手法であるが、精度の高い平面波トポグラフィを利用しても、その分解能は 1×10^{-7} 台で、それ以上の分解能は望めない。X線・可視光複合干渉計やX線コンパレータ法などは感度が 1×10^{-8} 以上と高く、前者はX線波長によらない結晶格子面間隔の絶対測定を、後者は相対測定をすることができる。Fig. 3は2つ伝統的なコンパレータの例である。試料結晶の格子間隔に近い参照結晶を選ぶことにより、二つの回折ピークの位置間隔が小さくなり、僅かなピーク間隔の変化から、格子面間隔の差を精密に測定することができる。しかし、実験室のX線光源を使う両実験は、測定に時間がかかり、大面積にわたって結晶を評価することに適していない。マッピング計測はさらに高速な実験技術が必要である。高速なマッピング測定を行うためには、より強いX線光源が求められ、放射光の利用が最適である。

我々は超精密計測へ放射光利用のポテンシャルに着目し

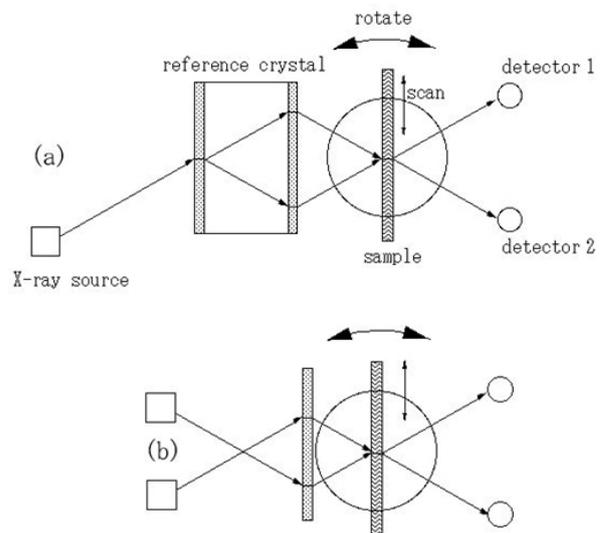


Figure 3 Illustration of traditional crystal lattice comparators. (a) one x-ray source type, (b) two x-ray source type.

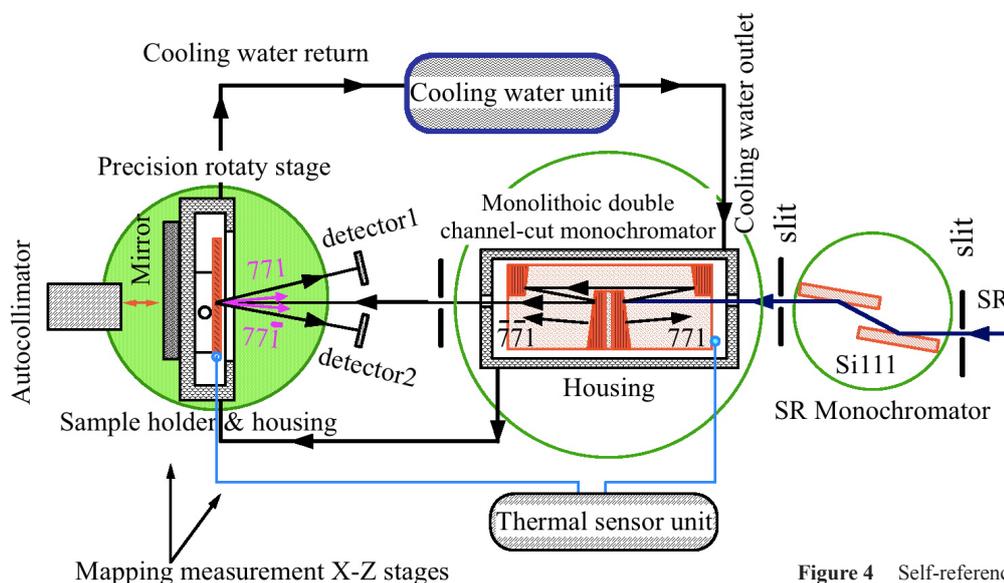


Figure 4 Self-referenced crystal lattice comparator.

て、自己参照型の格子コンパレータを考案した [3]。Fig. 3 に示した例と異なり、Fig. 4 に示したように参照格子面が試料結晶の内部にあるので、「自己参照」と名付けた。特定の X 線波長を選び、結晶内の二つ等価な格子面の同時反射を起こせば、自己参照型の格子コンパレータができる。従来型のものに比べて、新考案した方法では試料周りの空間が広く取れ、大口径試料の測定で大型のスキャンステージが利用できる。さらに、高強度の放射光の X 線を用いることにより、一回の計測時間も短くなり、マッピング測定も可能となる。

測定では、高分解能を得るために、回折角がなるべく高く、回折ピーク幅がなるべく狭く、色分散のない光学系配置を選ぶことが重要である。例えば、 $\langle 110 \rangle$ 法線方向のシリコン結晶に対して、その方向に沿って結晶に 0.1086 nm の X 線を入射すると、ブラッグ角が 84.23° の (771) と $(7\bar{7}\bar{1})$ がほぼ同時に回折条件を満たし、十数秒の角度測定範囲で Fig. 5(a) のような回折の強度曲線を得ることができる。Fig. 5(b) は (a) の観測された回折ピーク間の差を格子長変化になおしたものである。Fig. 5(c) は (b) の結果をヒストグラムになおしたものを示す。縦軸は分布区間であり、横軸はその区間に入った頻度を示している。測定結果が正規分布となっていることは、測定システムが正常に作動していることを意味し、その分布の幅は測定の分解能を表している。自己参照型格子コンパレータでは、結晶中の二つ反射面の同時反射を利用し、その二つの回折間角度の変化を精密に測定することにより、結晶面間隔の相対変化を測定することができる。この測定では、結晶の温度に加え、測定中の X 線波長も一定でなければならない。放射光源は連続スペクトルであり、X 線管球のような特性 X 線波長を持っていない。従って、放射光から持続的に同じ波長の X 線が取り出せるか否かが自己参照型格子コンパレータ成功の鍵を握る。モノクロメータに一体の結晶内の二つの格子面の $(+, +)$ 配置の連続反射を利用すれば、二つ

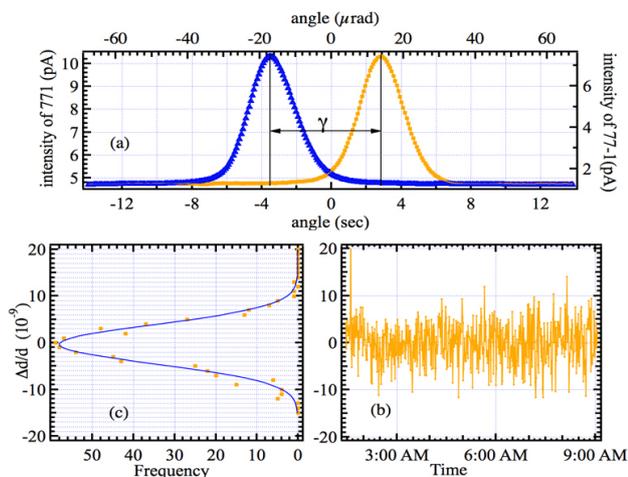


Figure 5 (a) A record of semi-simultaneous twin-diffraction in a silicon crystal. γ is an interval angle of two diffractions. (b) A few hundreds measurements of the γ angle. (c) A histogram of the measurements of the γ angle.

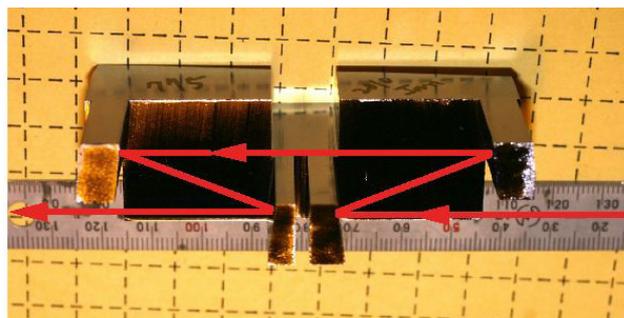


Figure 6 A photo of a monolithic double channel-cut monochromator.

の回折面のブラッグ条件を同時に満たす条件により、原理的にある特定の波長を放射光から切り出すことができる。Fig. 6 にはそのような分光器の一例を示した。1つのシリコン単結晶から1体となった2組のチャンネルカットを切り出して、それを水平に置くとほぼ回折条件となるように加工されている。これが Monolithic Double Channel-cut Monochromator (MDCM) である [4]。この構造では単色化されたビームが元の光路に戻る特徴を持っており、実験上都合がよい。また、ダイレクト放射光を遮るために、2組のチャンネルカットの中間に 1 mm 厚の鉛板を挿入している。MDCM の結晶には温度センサーが直接取り付けられ、恒温化されたアルミハウジング内に設置される。

Fig. 5 に示された二つ回折ピーク間の角度の測定は、オートコリメータを用いる。試料のマッピング測定を行うために、試料を入れる恒温ハウジングの背面には 150 mm × 150 mm の平面ミラーが取り付けられている。ミラーホルダーと試料ハウジングとの間には 15 mm 厚の断熱材が挟み込んである。また、回折角度位置が異なる試料間の比較測定を行う場合に備えて、オートコリメータの姿勢を調整するためのステージが装備されている [5]。

3. 自然同位体 FZ シリコンと ^{28}Si 同位体濃縮 FZ シリコン結晶の評価

自己参照型コンパレータを用いて、自然同位体 FZ シリコン単結晶 (NRLM3, 信越半導体) および ^{28}Si 同位体濃縮結晶母材から切り出した半円板状試料 (^{28}Si -10Pr11), 干渉計アナライザ結晶 (格子定数の絶対測定用) について格子のマッピング測定を行った。Fig. 7(a) は $\langle 100 \rangle$ 法線方向の NRLM3 シリコン単結晶のマッピング測定例を示す。0.5 mm 高 × 2 mm 幅のビームをサンプルに入射して、試料上の各位置において 10, 0, 2 と 10, 2, 0 反射をそれぞれ 3 回測定し平均値をとっている。白黒のコントラストは、格子定数の変化に対応している。Fig. 7(a) の AA' 線上の一次元分布を Fig. 7(b) に、マッピング測定結果をヒストグラムで表現したものを Fig. 7(c) に示す。この結晶の格子定数分布はほぼ正規分布の形を成しているが、左裾のところにはすこし膨らみがあり、結晶中に格子が縮んでいる部分が多いことを示している。ヒストグラムの半値幅は 1.5×10^{-8} である。

^{28}Si -10Pr11 単結晶試料は半円形の形をしており、厚みは

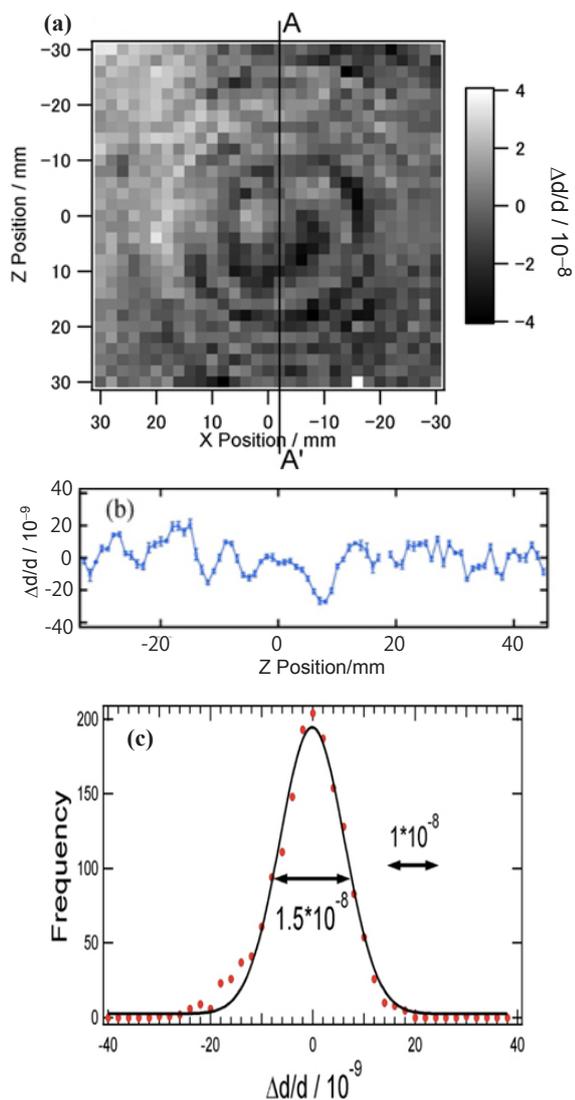


Figure 7 (a) A d -spacing mapping measurement result of a FZ silicon crystal, white to black corresponds to -4×10^{-8} to 4×10^{-8} relative d -spacing variation. (b) d -spacing along the line of AA'. (c) A histogram of the mapping measurement.

約 4 mm である。X線結晶密度 (XRCD) 法によりアボガドロ定数を決定するために、同位体 ^{28}Si を 99.995% までに濃縮した単結晶シリコンが 5 kg ほど作られた。二つの 1 kg のシリコン球の材料部分を挟んで、種結晶側に本測定に使われた半円板状試料 (^{28}Si -10Pr11) と中ほどに位置して格子定数を測るための干渉計アナライザ結晶、および母材結晶ボトムの方にある一枚の半円板状試料とがある。この三枚結晶格子分布の均一性を持って、二個の 1 kg シリコン結晶球の格子の均一性を保証するのである。測定した試料は結晶のヘッド (種結晶に近い) 部分で、密度測定に用いられる 1 kg のシリコン球に隣接している結晶の断面の半分である。Fig. 8 にこの試料の両側のマッピング測定を示す。試料の側面は斜めであるので、Side B の測定結果に試料の支持点に対応する大きく歪んだ領域 (Fig. 8(a) 白丸部分) が二つ現れた。A 面と B 面のヒストグラムの半値幅はそれぞれ 9.7×10^{-9} と 1.0×10^{-8} であり、同位体濃縮した結晶の均一性が自然同位体配合の結晶に比べてか

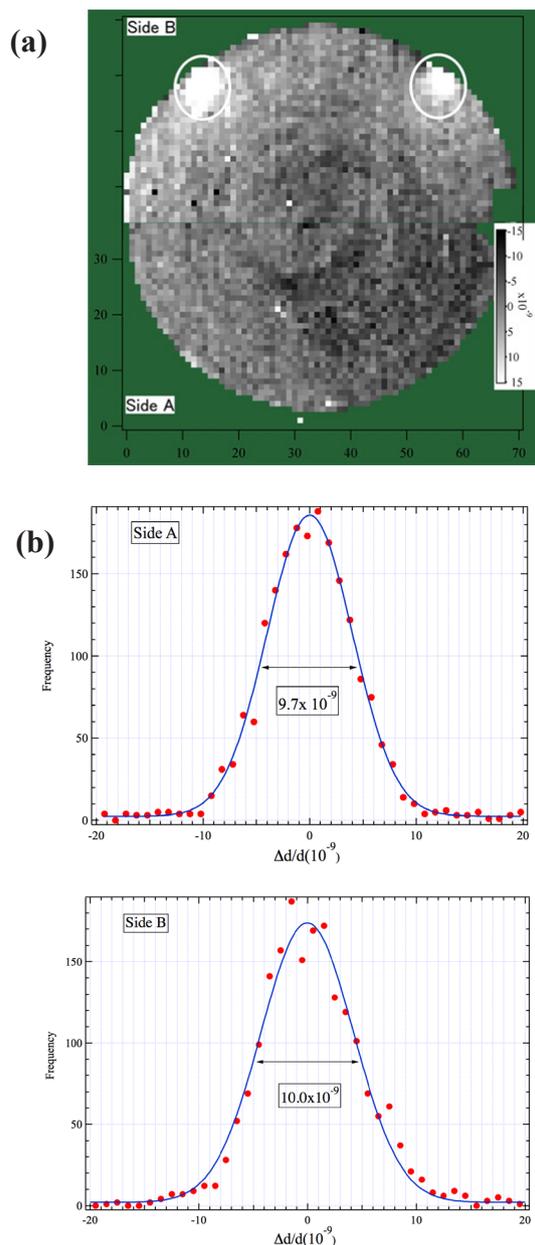


Figure 8 (a) A and B sides d -spacing mapping measurement results of a ^{28}Si enriched silicon crystal, where white to black color corresponds to -1.5×10^{-8} to 1.5×10^{-8} relative d -spacing variation. (b) histograms of d -spacing of A and B sides.

なり良くなったことがわかる。

シリコン格子の絶対測定は Fig. 2 に示した X 線・可視光複合干渉計を利用して行われる。実際に使われたアナライザ結晶を Fig. 9 に示す。試料の表面法線が $\langle 110 \rangle$ であるので、反射面には前述した $(7\bar{7}1)$ と $(77\bar{1})$ を利用した。各点において、三回測定した平均値を Fig. 10 に示す。試料の A 面と B 面のマッピングステップサイズはそれぞれ $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ と $0.5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ であった。アナライザ結晶の厚いフレーム部分に比べて、薄く加工された部分に格子定数のムラが見られ、加工によるひずみとダメージが残っていると考えられる。この薄く加工された部分両面の格子定数分布のヒストグラムを同じ Fig. 10 の中と下に示した。それらのヒストグラムは、正規分布の形を成している

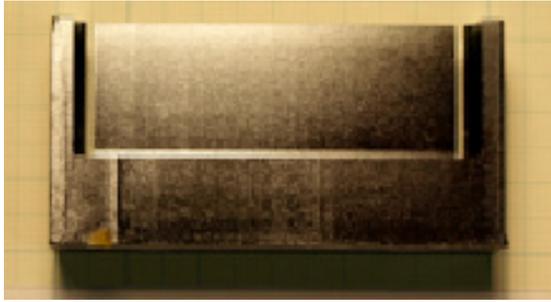


Figure 9 A photograph of the ^{28}Si analyzer crystal for the absolute d -spacing measurement.

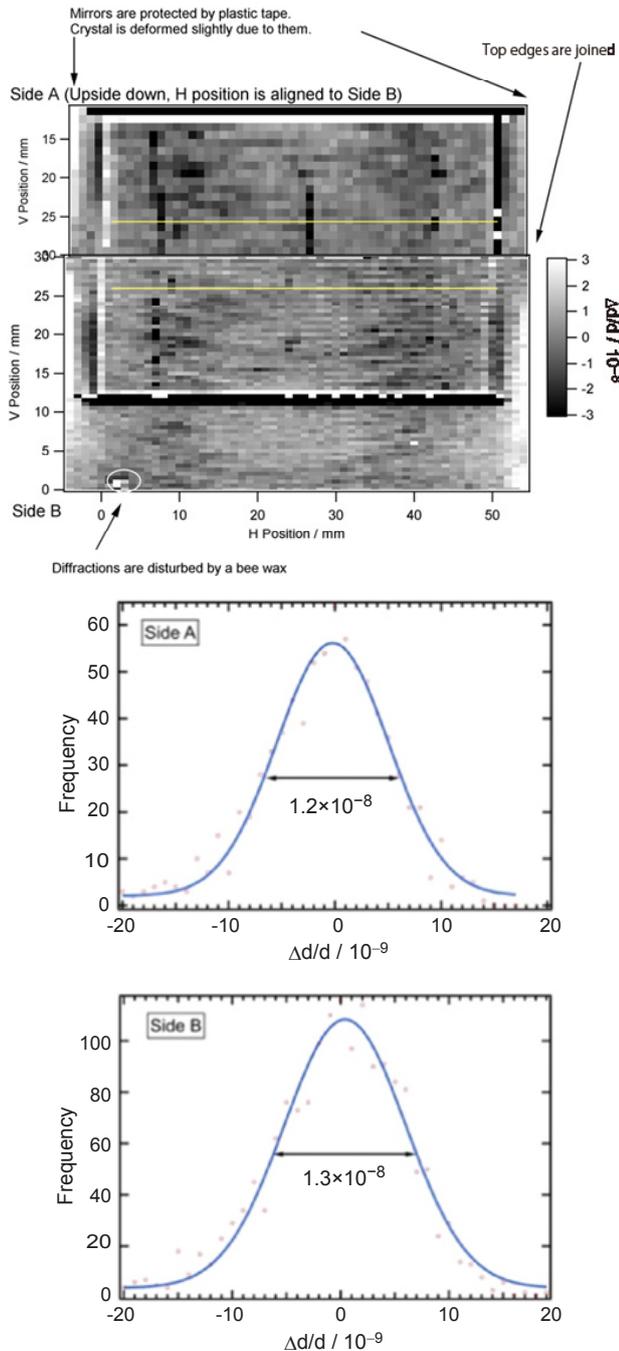


Figure 10 Top: d -spacing distributions of two sides of the ^{28}Si analyzer crystal, where white to black scare corresponds to -3×10^{-8} to 3×10^{-8} relative d -spacing variation. Middle and bottom: histograms of the d -spacing of two sides of the analyzer.

が、半値幅は Fig. 8 の分布の 1.0×10^{-8} に比べて、それぞれ 1.2×10^{-8} と 1.3×10^{-8} と広く、結晶本来の状態が反映されていないことがわかる。

4. まとめ

放射光連続スペクトルの特徴を利用して、自己参照型結晶格子コンパレータを考案して、 3×10^{-9} の分解能で結晶の格子定数を迅速に測定できるシステムを BL-3C で構築した。それを利用して X 線結晶密度 (XRCD) 法によるアボガドロ定数の決定に使用されているシリコンの結晶評価を行った。同位体を 99.95% までに濃縮した ^{28}Si 単結晶は完全性が高く、その均一分布の幅が従来の自然同位体シリコン結晶の 1.3×10^{-8} から 1.0×10^{-8} 以下となり、測定の不確かさ抑制に大きく寄与している。コンパレータの評価手法では結晶格子定数の絶対値が得られないが、結晶の完全性を評価する手法として、最も高い分解能と測定速度を持っている。現在「アボガドロ定数決定のための単結晶シリコンの完全性評価」の S 型課題研究を行っており、さらなる測定精度の向上を目指している。

引用文献

- [1] B. Andreas, Y. Azuma, G. Bartl, P. Becker, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, M. Gray, P. Fuchs, K. Fujii, H. Fujimoto, E. Kessler, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, P. Manson, E. Massa, S. Mizushima, A. Nicolaus, A. Picard, A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, S. Valkiers, and A. Waseda, *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011) 030801.
- [2] E. Massa, G. Mana, L. Ferroglio, E. G. Kessler, D. Schiel and S. Zakel, *Metrologia*, **48** (2011) S44.
- [3] X. Zhang, H. Sugiyam, M. Ando, Y. Imai and Y. Yada, *J. Appl. Cryst.*, **36** (2003) 188.
- [4] X. Zhang, Y. Okada, H. Sugiyama and M. Ando, *AIP Conf. Proc.*, **705** (2004) 1106.
- [5] X. Zhang, H. Sugiyama, H. Fujimoto, A. Waseda and T. Takatomi, *AIP Conf. Proc.*, **1234** (2010) 895.
- [6] H. Fujimoto, A. Waseda and X. Zhang, *Metrologia*, **48** (2011) S55.

(原稿受付日：2013 年 1 月 16 日)

著者紹介

藤本弘之 Hiroyuki FUJIMOTO
産業技術総合研究所, 計測標準研究部門
e-mail: h.fujimoto@aist.go.jp

早稲田篤 Atsushi WASEDA
産業技術総合研究所, 計測標準研究部門
e-mail: waseda.atsushi@aist.go.jp

張 小威 Xiaowei ZHANG

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設
e-mail: zhang.xiaowei@kek.jp