

自己参照型格子比較器を用いた同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶の結晶評価

早稲田篤¹, 藤本弘之¹, 張小威²

¹産業技術総合研究所計量標準総合センター, ²中国科学院高能物理研究所

Crystal Characterization of ^{28}Si Single Crystals by the Self-Referenced Lattice Comparator

Atsushi WASEDA¹, Hiroyuki FUJIMOTO¹, Xiaowei ZHANG²

¹National Institute of Advanced Science and Technology, National Metrology Institute of Japan

²Chinese Academy of Science, Institute of High Energy Physics

Abstract

X線結晶密度法を用いたアボガドロ定数の決定では、使用される単結晶シリコンの結晶評価が必須となる。質量単位キログラムの定義改定を目指し行われた、同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶を用いたアボガドロ定数の決定において、自己参照型格子比較器を用いて行った単結晶シリコンの格子定数の一様性評価と結晶間格子定数比較の結果について報告する。

1. はじめに

2018年11月にパリ郊外で開かれた度量衡総会で、国際単位系(SI)の7つの基本単位の中の4つの基本単位、質量と温度、電流、物質量の定義の改定が承認された。SI基本単位の中でこれまで唯一人工物である国際キログラム原器で定義されていた質量単位のキログラムは、基礎物理定数の一つであるプランク定数によって再定義されることとなった。この質量の単位キログラムの定義改定に向けては、これまで電磁気量子技術を利用したキップルバランス(ワットバランス)法によるプランク定数 h の測定と、単結晶シリコンを用いたX線結晶密度(X-ray crystal density, XRCD)法によるアボガドロ定数 N_A の測定[1-2]の二つのアプローチが進められてきた。一方、アボガドロ定数とプランク定数の間には厳密な以下の物理的関係式(1)が成立する。

$$N_A = \frac{M_e}{m_e} = \frac{cM_e\alpha^2}{2R_\infty} \cdot \frac{1}{h} \quad (1)$$

ここで、 M_e , m_e , c , α , R_∞ はそれぞれ電子のモル質量、電子の質量、光の速さ、微細構造定数、リュードベリ定数である。ここで N_A と h の変換にかかる係数は相対標準不確かさ 4.5×10^{-10} と非常に精度よく分かっていることから、キップルバランス法とXRCD法はそれぞれ独立なプランク定数及びアボガドロ定数の測定法である。科学技術データ委員会(Committee on Data for Science and Technology, CODATA)の基礎定数作業部会は2017年7月1日までに受理された論文のデータを評価し、SI基本単位の新しい定義に用いられるプランク定数、電気素量、ボルツマン定数、アボガドロ定数の特別調整を行った[3]。この調整値を元に、SIではプランク定数を定義値($h = 6.626\ 070$

15×10^{-34} J s)とし、質量単位キログラムが再定義されることとなった。新しい定義は2019年5月20日の世界計量記念日から施行され、キログラムの定義が130年ぶりに改定されることとなった。

産総研はこれまで単結晶シリコンを用いたアボガドロ定数の決定に関する研究を続けており、2004年から2010年と、続く2011年から2017年にかけては、7つの研究機関が研究覚書(MoU)を結び、同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶(AVO28)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(International Avogadro Coordination Project, IAC Project)に参加し研究を推進してきた[4-5]。また、ドイツ物理工学研究所(PTB)が新たに作製した同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶(Si28-23Pr11)についても、IACは協力して研究を行い、アボガドロ定数を決定した[6]。これらのデータはSI基本単位の新しい定義に用いられるCODATAの2017年の特別調整に用いられている。

単結晶シリコンを用いたXRCD法によるアボガドロ定数の決定では以下の関係式(2)によりアボガドロ定数を決定する。

$$N_A = \frac{8M_{\text{Si}}}{\rho a^3} \quad (2)$$

ここで、 M_{Si} , ρ , a はそれぞれ単結晶シリコンのモル質量、密度、格子定数である。XRCD法では単結晶シリコンのモル質量、密度、格子定数の絶対測定を行うとともに、用いる単結晶シリコンの結晶一様性や完全性、欠陥評価を行うことが必須である。格子定数に関しては、X線干渉計と光波干渉計を組み合わせた絶対測定[7-8]が行われると共に、自己参照型格子比較器(Self-Referenced Lattice Comparator,

SRLC) [9-10] を用いた格子定数の一様性評価 [11-12] が行われた。また, SRLC を用いて格子定数の絶対測定が行われた AVO28 結晶と, 新しい Si28-23Pr11 結晶の格子定数の結晶間比較測定を行うことにより, 新しい結晶の格子定数を決定した。本稿では, 高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 (KEK-PF) の SRLC を用いて行われた, アボガドロ定数決定に関する研究について紹介する。

2. 自己参照型格子比較器

自己参照型格子比較器 (SRLC) の装置の概略図を Fig. 1 に示す。本装置は高エネルギー加速器研究機構放射光施設内のビームライン BL-3C に設置されている。放射光光源から入射された X 線は, 先ず Si(111) モノクロメーターで単色化され, 次に一体型ダブルチャンネルカットモノクロメーター (Monolithic Double Channel-cut Monochromator, MDCM) により精密に単色化され試料に照射される。SRLC では, この入射 X 線に対してほぼ同時に回折する, 結晶学的に対称性が等価な二つの回折ピークを用いるため, 僅かな回転角の範囲で二つの回折ピークを観測することが可能である (Fig. 2)。二つの回折ピークの回転角の差が γ であるとき, MDCM 結晶と試料の格子定数の相対差は以下の関係式 (3) により求めることができる。

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{\text{sample}} - d_{\text{MDCM}}}{d_{\text{MDCM}}} = \cot \theta_B \cdot \frac{\gamma}{2} \quad (3)$$

ここで, θ_B は回折のブラッグ角である。本実験では, (100) 方位と (110) 方位の単結晶シリコンを用いて測定を行った。高分解能を得るために, 回折角がなるべく大きく, 回折ピーク幅がなるべく狭く, 色分散のない光学系配置が選ばれている。(100) 結晶については, 結晶指数 (10 0 2) と (10 2 0) を用いており, このとき X 線波長とブラッグ角はそれぞれ, 0.1055 nm と 82.03° である。(110) 結晶については指数 (771) と (77 $\bar{1}$) を用いており, この時の X 線波長とブラッグ角はそれぞれ, 0.1086 nm と 84.23° である。

格子定数の精密比較測定では, 温度の時間揺らぎや空間不均一性がそのまま結晶の格子間隔測定値の揺らぎや不均一に直結するため, 装置は精密に温度制御されている。恒

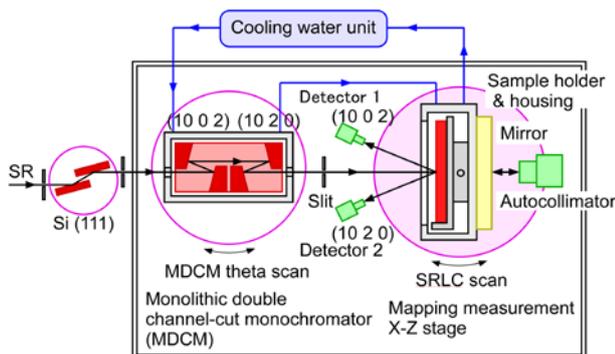


Figure 1 Schematic side view of the SRLC.

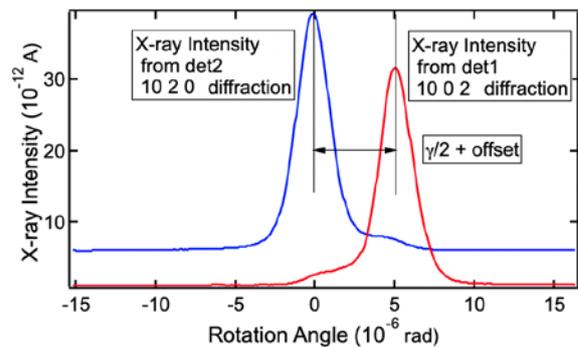


Figure 2 X-ray diffraction peaks of 10 2 0 and 10 0 2 from a silicon crystal. γ is an interval angle of two diffractions.

温槽により水温を制御された水を MDCM ホルダーと試料ホルダーに直列に流し, 温度を均一に保っており, ITS-90 で校正された白金抵抗測温体を試料及び MDCM ホルダーに設置し測温ブリッジで測定し, 温度補正を行っている。試料と MDCM の温度差は 10 mK 以下となっており, 試料の左右の温度差は 1 mK 以下となっている。また, 試料と MDCM の数時間での温度安定度は 1 mK 以下であり, 長時間の温度安定度は 5 mK 程度となっている。

SRLC ではブラッグ配置を用いており, X 線消費長は約 20 μm であるので, 試料表面数十 μm 深さまでの平均化した格子定数変化を測定することができる。一方, ラウエ配置を用いた二結晶格子比較器や X 線干渉計では, X 線は試料内部を透過するので, 試料内部の平均化された格子定数の変化を測定することになる。さらに, SRLC ではブラッグ配置による表面反射 X 線を用いることから, 厚さのある結晶でも結晶による減衰の影響を考慮する必要はなく測定可能であり, 測定形状は比較的自由である。また, SRLC では試料表面と平行に近い結晶面間隔を測定するが, 二結晶格子比較器や X 線干渉計では, 試料面内方向の格子定数を測定する。

3. 同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶の結晶評価

IAC Project では, 遠心分離法による同位体濃縮を行い, 同位体濃縮度 99.99 %, 質量 5 kg の同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶 (AVO28) を浮遊帯法により作製した。インゴットからは質量 1 kg, 直径約 94 mm の球体 2 個を始め, X 線干渉計用の結晶, 格子定数の一様性評価などのための結晶評価用試料が切り出され測定が行われアボガドロ定数を決定した。また, これとは別に PTB が作製した同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶 (Si28-23Pr11) についても, IAC 参加各国も協力して同様の測定が行われアボガドロ定数を決定した。これら単結晶シリコンの格子定数一様性について, 産総研では KEK-PF の協力を得て SRLC を用いて結晶評価を行なった。また, Si28-23Pr11 結晶については, 格子定数一様性評価に加え, 格子定数の絶対測定が行われた AVO28 と SRLC による結晶間格子比較を行うことにより, 格子定数の決定も行なった。

3-1. AVO28 結晶

IAC Project で作製した AVO28 結晶については、種結晶側 4.12, 格子定数の絶対測定が行われた XINT 結晶, 多結晶側 9.R1, 10.5 について, SRLC を用いて格子定数の一様性評価を行なった。Fig. 3 に格子定数の分布測定結果を示す。また, Table. 1 に各結晶の格子定数分布と欠陥評価の結果を示す。種結晶側から切り出された (100) 結晶 4.12 は, インゴット成長方向に垂直な断面であり, 格子定数分布に不均一は見られず一様であった。不純物原子である炭素や酸素が非常に少ない試料であり, 試料の格子定数分布の相対標準偏差は 4.8×10^{-9} となっていた。また, 格子定数の絶対測定が行われた XINT 結晶についても格子定数の分布評価を行なった。XINT は (110) 結晶でインゴット成長方向に垂直な縦断面である。若干下に凸に湾曲した層状パターンが見られるが, 格子定数の分布は 5.5×10^{-9} となっており, 一様性も良く格子定数の絶対測定を行うのに適した試料であった。

一方, AVO28 インゴットの多結晶側は不純物原子で

ある炭素と酸素濃度も比較的多い結晶である。9.R1 は (100) 結晶で, 横断面は渦状パターンが見えている。また, (110) 結晶である 10.5 は縦断面試料であり, 下に凸に湾曲した層状のパターンが観測できる。9.R1 で格子定数の分布は 1.7×10^{-8} , 10.5 では 1.2×10^{-8} となっており, 4.12 や XINT と比べ一桁格子定数分布が大きくなっている。結晶化時に不純物の偏析が起きている可能性もある。現在この点についてはさらに確認の実験を進めている。

3-2. Si28-23Pr11 結晶

PTB により新たに作製されたインゴット Si28-23Pr11 の種結晶側から切り出された (100) 結晶 M.2 について, SRLC による格子定数の一様性評価を行った。この時の定点での繰り返し測定時の標準偏差は 3.8×10^{-9} であった。新結晶試料 M.2 と格子定数の絶対測定が行われた AVO28 結晶で格子定数の一様性が良い 4.12 について交互に 2 回ずつマッピング測定を行った。格子定数の一様性 (分布の標準偏差) は, 4.12 が 9.6×10^{-9} と 7.3×10^{-9} で, M.2

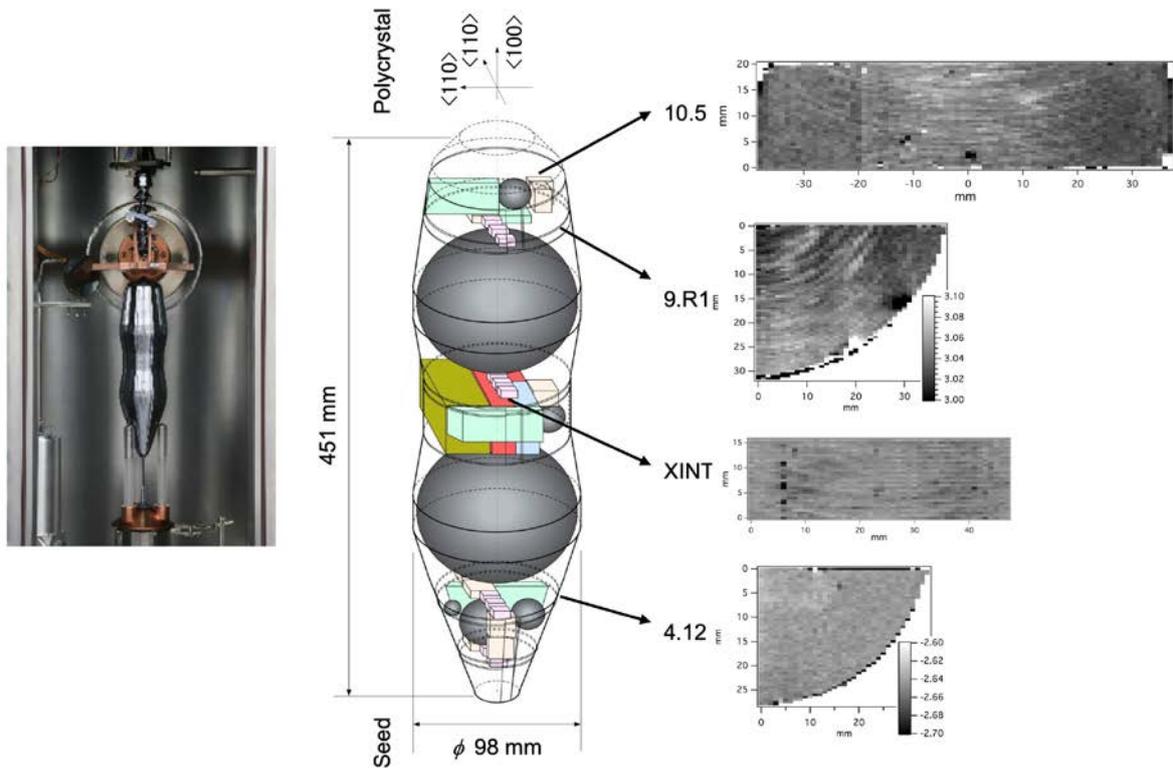


Figure 3 Avogadro crystal Avo28 and $\Delta d/d$ mapping for 4.12, XINT, 9.R1 and 10.5.

Table 1. Characterization of Avogadro silicon crystals AVO28

	4.12	XINT	9.R1	10.5
Axial distance from seed (mm)	175.4	306	419.8	> 419.8
$\Delta d/d$ distribution (standard deviation)	4.8×10^{-9}	5.5×10^{-9}	1.7×10^{-8}	1.2×10^{-8}
Carbon ($\times 10^{15} / \text{cm}^3$)	0.182(83)	1.07(10)	2.990(196)	≥ 2.990
Oxygen ($\times 10^{15} / \text{cm}^3$)	0.196(23)	0.369(33)	0.440(38)	≥ 0.440
Boron ($\times 10^{15} / \text{cm}^3$)	0.0196(17)	0.004(1)	0.344(28)	≥ 0.344

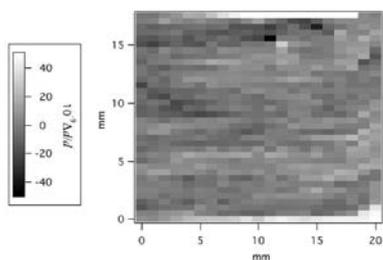


Figure 4 $\Delta d/d$ mapping for Si28-23Pr11 M.2.

が 8.3×10^{-9} と 9.6×10^{-9} であった。この時は PF が蓄積モードでの運転であったため分解能が若干悪くなっている。Fig. 4 に M.2 の格子定数分布を示す。結晶 M.2 の一様性は 4.12 と同程度であり、この新しい結晶も格子定数を決定するのに適していることが確認できた。

二結晶間の格子定数の相対差は、それぞれのマッピングデータの平均の差を比較することによって評価できる。それぞれ異なる結晶のマッピングデータの平均を比較するために、測定では注意深く結晶の姿勢を調整して行った。絶対測定により格子定数が決められている AVO28 と結晶間で格子定数を比較することにより、Si28-23Pr11 結晶の格子定数を決定した。この結果は、新結晶を用いたアボガドロ定数決定に用いられた。

4. まとめ

SI 基本単位の一つである質量単位キログラムは歴史上初めて人工物から切り離され、普遍的な基礎定数であるプランク定数によって再定義された。このキログラムの再定義を実現するべく行われたアボガドロ国際プロジェクトの中で、KEK-PF の SRLC を用いて行われた格子定数の超精密比較測定について概観した。キログラムが新しい定義となった現在、XRCD 法とキップルバランス法がキログラムの定義を現示する方法となる。同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶を用いる XRCD 法によってキログラムの新しい定義を現示する新たな単結晶シリコンも作製されており、SRLC を用いた結晶評価も不可欠となる。また、SRLC では超精密な格子定数分布を計測することが可能であり、SRLC による不純物などの欠陥評価を目指している。

謝辞

本研究の KEK での放射光実験は、PF-PAC の承認（課題番号 2008G682, 2010U001, 2012S2-004, 2016S2-003）のもとで実施された。

引用文献

- [1] P. Becker, Rep. Prog. Phys. **64**, 1945 (2001).
- [2] K. Fujii *et al.*, Metrologia **53**, A19 (2016).
- [3] D. B. Newell *et al.*, Metrologia **55**, L13 (2018).
- [4] B. Andreas *et al.*, Metrologia. **48**, S1 (2011).
- [5] Y. Azuma *et al.*, Metrologia **52**, 360 (2015).
- [6] G. Bartl *et al.*, Metrologia **54**, 693 (2017).

- [7] E. Massa, G. Mana, L. Ferroglio, E. G. Kessler, D. Schiel and S. Zakel, Metrologia **48**, S44 (2011).
 - [8] E. Massa, C P Sasso, G Mana and C Palmisano, J Phys. Chem. Ref. Data **44**, 031208 (2015).
 - [9] X. W. Zhang, H. Sugiyama, M. Ando, Y. Imai and Y. Yoda, J. Appl. Crystallogr. **36**, 188 (2003).
 - [10] H. Fujimoto, A. Waseda and X. W. Zhang, Metrologia **48**, S55 (2011).
 - [11] A. Waseda, H. Fujimoto, X. W. Zhang, N. Kuramoto and K. Fujii, IEEE Trans. Instrum. Meas. **64**, 1692 (2015).
 - [12] A. Waseda, H. Fujimoto, X. W. Zhang, N. Kuramoto and K. Fujii, IEEE Trans. Instrum. Meas. **66**, 1304 (2017).
- (原稿受付日：2019年3月25日)

著者紹介

早稲田篤 Atsushi WASEDA



産業技術総合研究所
計量標準総合センター 主任研究員
〒305-8563
茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第3
TEL: 029-861-4327 FAX: 029-861-4280
e-mail: waseda.atsushi@aist.go.jp

略歴：1994年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、1994年筑波大学物質工学系助手、1996年工業技術院計量研究所。博士（工学）。

最近の研究：固体密度比較、密度標準、自己参照型格子比較器。

藤本弘之 Hiroyuki FUJIMOTO



産業技術総合研究所
計量標準総合センター
(現 株式会社島津製作所)
e-mail: fujimoto.hiroyuki.fb9@shimadzu.co.jp

略歴：1990年東北大学大学院理学研究科博士課程修了、1990年工業技術院計量研究所、2019年株式会社島津製作所。博士（理学）。

最近の研究：X線干渉計、自己参照型格子比較器、X線光学、X線を用いた精密形状計測、角度標準。

張小威 Xiaowei ZHANG



中国科学院高能研究所 教授
中華人民共和国北京市玉泉路19号
TEL: +86-10-8823-5988
e-mail: zhangxw@ihep.ac.cn

略歴：1989年東京大学工学系研究科博士課程修了、1989年高エネルギー物理学研究所。2015年現職。博士（工学）。

最近の研究：6 GeV 放射光光源の建設、X線干渉計、自己参照型格子比較器。