

新しい質量単位「キログラム」の実現に関する研究

水島 茂喜

2022年2月

筑波大学大学院博士課程

理工情報生命学術院

数理物質科学研究群博士論文

博士（工学）

新しい質量単位「キログラム」の実現に関する研究

水島 茂喜

応用理工学学位プログラム

電子・物理工学サブプログラム

目次

第1章 はじめに	1
1.1 研究の背景	1
1.2 「キログラム」を実現する2つの方法	2
1.2.1 X線結晶密度法	2
1.2.2 キブル・バランス	6
1.3 「キログラム」の定義改定	7
1.4 計量標準の国際相互承認協定と国際比較の重要性	8
1.5 計測における不確かさの表現	10
1.6 本研究の目的と概要	11
参考文献	12
第2章 「キログラム」の秤量比較	13
2.1 これまでの研究	13
2.2 秤量比較の原理	14
2.3 真空天秤とその性能の評価	15
2.3.1 秤量の繰り返し性評価	19
2.3.2 真空天秤の評価に使用した標準器	20
2.3.3 シンカーを使用した空気密度測定	21
2.3.4 ステンレス鋼製標準と白金イリジウム合金製標準の秤量比較	23
2.3.5 シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準の秤量比較	24
2.4 白金イリジウム合金製標準に基づく1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較	26
2.5 シリコン単結晶表面への水蒸気吸着量の測定	28
2.6 考察	34
2.7 結論	35
参考文献	36
第3章 重力加速度の測定	37
3.1 これまでの研究	38
3.2 絶対重力計の原理	39
3.3 重力加速度計測の補正量と不確かさ	47
3.4 国際比較の方法	53
3.5 これまでに開催された国際比較	55
3.6 国際比較の結果	57
3.7 考察	60
3.8 結論	61
参考文献	62
第4章 電子スピン共鳴による空孔欠陥濃度の評価	63
4.1 これまでの研究	64
4.2 電子スピン共鳴の原理と装置	66
4.2.1 電子スピン共鳴	66
4.2.2 熱平衡とスピン-格子緩和	68

4.2.3 等方的超微細相互作用	72
4.2.4 結晶中の g テンソルの決定	78
4.2.5 g テンソルと有効スピンハミルトニアン	81
4.2.6 シリコン結晶への適用	86
4.2.7 欠陥濃度の定量	88
4.2.8 実験装置	90
4.3 鏡面研磨された AVO28 結晶に対する測定 (2017 年 6 月–11 月)	92
4.3.1 試料	92
4.3.2 測定結果	94
4.3.3 考察	99
4.4 エッチングされた AVO28 結晶と Si28-23Pr11 結晶に対する測定 (2018 年 4 月–8 月)	100
4.4.1 試料	100
4.4.2 測定結果	101
4.4.3 考察	106
4.5 Si28-23Pr11 結晶円柱の軸中心付近の試料に対する測定 (2021 年 3 月)	107
4.5.1 試料	107
4.5.2 測定結果	108
4.5.3 考察	116
4.6 水素イオン注入試料の作製と測定	122
4.7 結論	123
参考文献	125
第 5 章 各国で実現した「キログラム」の国際比較	128
5.1 輸送容器の設計と製作	129
5.2 仲介標準器の特性評価	130
5.2.1 磁化率と磁化	130
5.2.2 表面粗さ	130
5.2.3 水蒸気の物理吸着量	131
5.3 予備的国際比較 CCM.R-kg-P1 と基幹比較 CCM.M-K8.2019	132
5.4 考察	134
5.5 結論	134
参考文献	135
第 6 章 本研究の成果	136
謝辞	137
本論文作成の経緯	138
発表論文リスト (筆頭著者論文 11 編)	138
口頭発表資料 (国際会議 8 件)	142
依頼原稿 (4 件)	142
略語	143

第1章 はじめに

1.1 研究の背景

キログラムは、メートル条約に基づいた国際単位系（SI）における質量の基本単位である。質量単位キログラムは、1889年から2018年までの129年間、白金イリジウム（Pt-Ir）合金で作られた、直径と高さがともに約39 mmの円柱形分銅「国際キログラム原器（IPK）」（図1-1）の質量であるとして定義されてきた。国際キログラム原器は、フランスに所在する国際度量衡局（BIPM）（図1-2）で保管されている。

日本国キログラム原器（図1-3）は、国際キログラム原器と同一材料で作られた同一形状を有している。日本国キログラム原器の質量は、国際キログラム原器の質量を基準として、天秤を用いた比較により、決定される。産業技術総合研究所 計量標準総合センター（NMIJ）（図1-4）は、日本国キログラム原器を用いて、日本における質量標準を設定、維持、供給してきた [1, 2]。

しかしながら、国際キログラム原器は、白金イリジウム合金で作られた人工物であるため、その摩耗、表面汚染、内蔵ガスの放出などによって、その質量の長期的な安定性が懸念されてきた。実際に、30年から40年ごとに実施される定期校正の結果から、国際キログラム原器と同一材料・同一形状の複製との間の質量差に100年間で最大で約70 μg (相対値: 7×10^{-8}) の変化があることが判明している [3]。

こうしたことから、普遍的な基礎物理定数に基づいて「キログラム」を実現するための研究が各国の計量標準研究機関（NMI）で行われてきた。日本において計量標準の設定・維持・供給の役割を担っている、産業技術総合研究所 計量標準総合センターもその一つである。



図 1-1 3重のベルジャー下の空気中に保管された国際キログラム原器（出典：国際度量衡局ウェブサイト <https://www.bipm.org/>）。1889年から2018年まで、その質量は正確に1 kgとされてきた。



図 1-2 フランス・パリ近郊のセーブルに所在する国際度量衡局。



図 1-3 2重のベルジャー下の空気中に保管された日本国キログラム原器 No. 6。1991年に国際度量衡局が実施した、第3回各国キログラム原器の定期校正で決定された質量値は、 $1\text{ kg} + 0.176\text{ mg}$ である。



図 1-4 産業技術総合研究所 計量標準総合センター（茨城県つくば市）。

1.2 「キログラム」を実現する2つの方法

各国による研究開発の結果、現在、基礎物理定数の一つであるプランク定数 h に基づいて、最高精度での「キログラム」の実現を可能にする2つの方法が存在する。主に米国、カナダ、フランスで開発されたキブル・バランス (Kibble balance) とアボガドロ国際プロジェクト (IAC) を構成する日本、ドイツ、イタリアで開発されたX線結晶密度法 (XRCD method) である [4, 5, 6]。本節では、これら2つの方法の原理について示す。

なお、これら2つの方法とは別に、中国では、固定コイルと可動コイル間の相互インダクタンスを利用した、電気的なエネルギーと力学的なエネルギーを比較するジュール・バランスを用いて「キログラム」を実現している。

1.2.1 X線結晶密度法

X線結晶密度法は、直径約 93.7 mm のシリコン 28 単結晶球体の体積と結晶の格子定数からシリコン 28 単結晶球体に含まれる原子数を精密にカウントし、質量単位「キログラム」を実現する方法である [7]。

まず、電子の質量 m_e は、量子電磁力学の実験と理論に基づき、基礎物理定数を用いて、次式で与えられる。

$$m_e = \frac{2hR_\infty}{c\alpha^2} \approx 9.1 \times 10^{-31}\text{ kg} \quad (1-1)$$

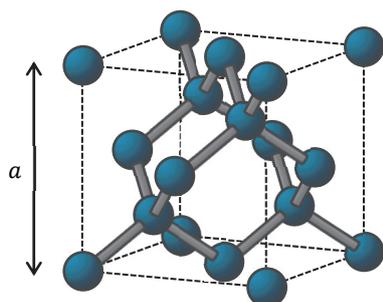


図 1-5 シリコン結晶の単位格子と格子定数 a 。

表 1-1 同位体希釈質量分析法によるモル分率の決定
(2015 年製造の Si28-23Pr11 結晶の例) [8]

同位体	モル質量/(g mol ⁻¹)	モル分率/(mol mol ⁻¹)
シリコン 28	27.976 926 534 94(54)	0.999 984 470(39)
シリコン 29	28.976 494 669 09(61)	0.000 014 921(38)
シリコン 30	29.973 770 136(27)	0.000 000 610(5)

平均相対原子質量 $A_r(\text{Si}) = 27.976\ 942\ 666(40)\ \text{g mol}^{-1}$ 。括弧内の数値は、最終 2 桁または最終桁の標準不確かさを示す。

ここで、 h はプランク定数、 R_∞ はリュードベリ定数、 c は真空中の光速、 α は微細構造定数である。このようにして得られる電子の質量 m_e の相対標準不確かさは 5×10^{-10} であり、相対標準不確かさ 10^{-8} を目標とする「キログラム」の実現において十分に小さい。

次に、シリコン 28 単結晶球体の体積 V は、光学干渉計を用いた直径の計測から算出される。また、結晶の格子定数 a は、X線干渉計を用いて精密に計測される。これにより、シリコン 28 単結晶球体の質量 m_{sphere} は、以下のように決定することができる。

$$m_{\text{sphere}} = m_e \left(\frac{A_r(\text{Si})}{A_r(\text{e})} \right) \left(\frac{8V}{a^3} \right) - m_{\text{deficit}} + m_{\text{SL}} \approx 1.0\ \text{kg} \quad (1-2)$$

ここで、 $(A_r(\text{Si})/A_r(\text{e})) \approx 5.1 \times 10^4$ は、シリコン 28 単結晶球体に含まれる原子の平均相対原子質量と電子の相対原子質量の比である。また、図 1-5 に示すように、シリコン結晶は単位格子に 8 個の原子を含むので、 $(8V/a^3) \approx 2.2 \times 10^{25}$ は球体に含まれる原子数となる。

X線結晶密度法では、シリコン 28 を濃縮したシリコン単結晶が用いられる。これにより、シリコン原子の平均相対原子質量 $A_r(\text{Si})$ を高精度で決定することが可能になる。シリコン 30 濃縮試料をスパイク（試料に加える濃縮同位体）として用いた、同位体希釈質量分析法（IDMS）によって、シリコン 28 結晶の平均相対原子質量は、相対標準不確かさ 1.4×10^{-9} で決定される [8]。表 1-1 に 2015 年製造の Si28-23Pr11 結晶の例を示す。

m_{deficit} は、不純物を含まない理想的な結晶の質量と不純物を含んだ結晶の質量との差で表される、質量欠損の補正量である。置換型不純物の炭素、ボロン、リン、空孔と、格子間型不純物の酸素、窒素が考慮されている [9]。

m_{SL} は、結晶表面に生成される汚染層の質量の補正量で、酸化膜、炭化物汚染層、水の化学吸着層、金属汚染層が考慮される。これらは、X線光電子分光（XPS）、分光偏光解析法（SE）、蛍光 X 線分析（XRF）、X線反射率測定（XRR）、などの表面分析によって決定される [9]。

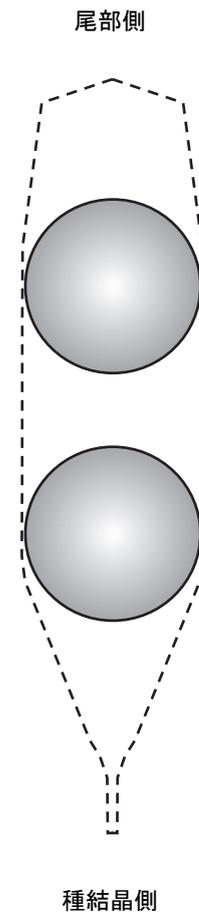


図 1-6 浮遊帯溶融法により育成されたシリコン 28 単結晶（左）と球体 2 個の位置の図面（右）。
写真の出典：G. Bartl *et al.*, *Metrologia*, vol. 54, no. 5, pp. 693–715, 2017. [9]。

図 1-6 (左) は、2015 年にドイツ物理工学研究所 (PTB) が、浮遊帯溶融法 (Floating zone melting method) を用いて製作した Si28-23Pr11 結晶の写真である [9]。同位体濃縮は、ロシア連邦において四フッ化ケイ素 (SiF₄) をガス遠心分離する方法で行われ、シリコン 28 の同位体濃度は 99.998% まで高められている。こうして得られたシリコン 28 多結晶は、ドイツ連邦共和国において浮遊帯溶融法を繰り返すことで化学的に精製された、単結晶となった [7]。化学的不純物は、赤外分光法を用いた測定から、炭素不純物が最も多く、その濃度は $0.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ から $5.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で結晶内で分布していることが分かっている [9]。

図 1-6 (右) の図面に示すように、1 つの育成結晶から 2 個の 1 kg 単結晶球体が製作された。残りの部分は、X 線干渉計を用いた格子定数の計測と不純物濃度の計測などに利用された。



図 1-7 樹脂製容器内の直径約 93.7 mm のシリコン 28 単結晶球体。輸送の際には、樹脂製容器ごとアルミニウム合金製の箱に収められる。

図 1-7 は、樹脂製容器に収納された、直径約 93.7 mm の 1 kg シリコン 28 単結晶球体の写真である。表面は鏡面研磨され、表面粗さは 0.2 nm 以下である [10]。

1.2.2 キブル・バランス

キブル・バランス (Kibble balance) は、ワット・バランスとも呼ばれ、力学的な仕事率と電気的な仕事率を比較することで「キログラム」を実現する [11]。キブル・バランスによる「キログラム」の実現は、ラジアル磁場中のコイルに電流 I を流したときに発生する電磁力 IBL と質量に加わる重力 mg を釣り合わせる秤量モード (図 1-8)、コイルを一定速度 v で動かしたときに発生する誘導起電力 $U = vBL$ を測定する運動モード (図 1-9) で構成される。ここで、 B は磁場、 L はコイルの導線の長さである。

秤量モードと運動モードでの測定により、力学的な仕事率 mgv と電気的な仕事率 UI の間の関係 $mgv = UI$ を得ることができる。磁場とコイルの長さは秤量モードと運動モードで共通であるため、それらは相殺され、精密な測定を省略することができる。コイルの速度 v は光学干渉計を用いて、電気的な仕事率 UI は量子電気標準を用いて計測される。これにより、質量 m を高精度に決定することができる。

キブル・バランスを用いた「キログラム」の実現に必要な重力加速度 g は、絶対重力計 (Absolute gravimeter) によって決定される。絶対重力計は、コーナーキューブ (corner cube、3枚の平面鏡を互いに直角に組み合わせ、入射した光を3回の反射で元の方向に戻す光学素子) を自由落下させ、その位置と時間を光学干渉計と時間間隔分析器を用いて計測することにより、重力加速度を決定する。絶対重力計を用いた重力加速度計測の相対不確かさは、およそ 3×10^{-9} である。

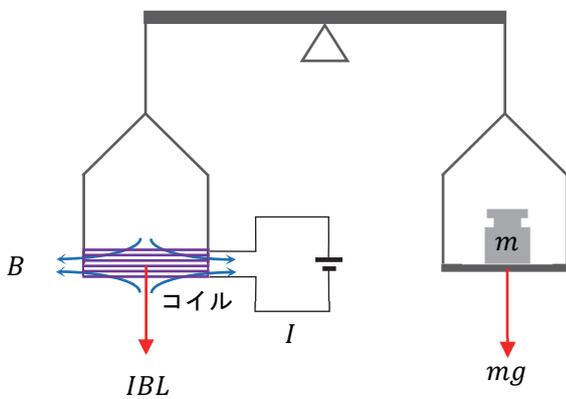


図 1-8 キブル・バランスの秤量モード。電流 I を調整し、分銅に加わる重力 mg とコイルに発生する電磁力 IBL を釣り合わせる ($mg = IBL$)。ここで m は分銅の質量、 g は重力加速度、 B はラジアル磁場、 L はコイルの導線の長さである。

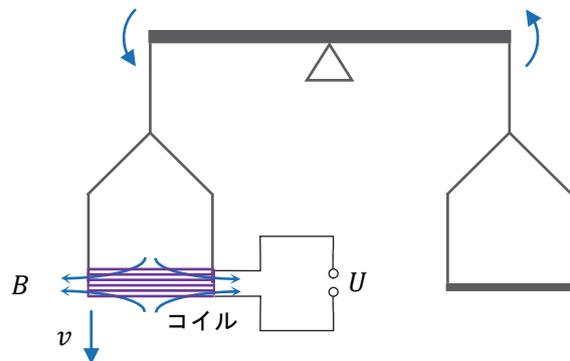


図 1-9 キブル・バランスの運動モード。一定速度 v で垂直方向に動くコイルに発生する誘導起電力 $U = vBL$ を計測する。ここで B は磁場、 L はコイルの導線の長さである。

1.3 「キログラム」の定義改定

2016年に日本、ドイツ、米国、カナダ、フランスの5つの計量標準研究機関が参加する、実現した「キログラム」の予備的国际比較 CCM.R-kg-P1 が実施された。各国で実現された「キログラム」のうち、キブル・バランスとX線結晶密度法を含む3つの独立した結果が、国際キログラム原器の長期的安定性より良いとされる、相対値 5×10^{-8} 以内で整合することが確認された [12]。これを受けて、2018年11月に開催された第26回国際度量衡総会 (CGPM) において、キログラムの定義を「プランク定数の数値を $6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$ とする」ものに改定することが承認され、2019年5月に施行された [13]。図1-10は、定義改定の前と後での質量標準のトレーサビリティの概要を示している。それまで約130年間、国際キログラム原器を頂点とする質量比較の連鎖で構築されてきた質量標準のトレーサビリティは、基礎物理定数であるプランク定数 h に基づいて実現された「キログラム」を基礎とするものに置き換えられた。

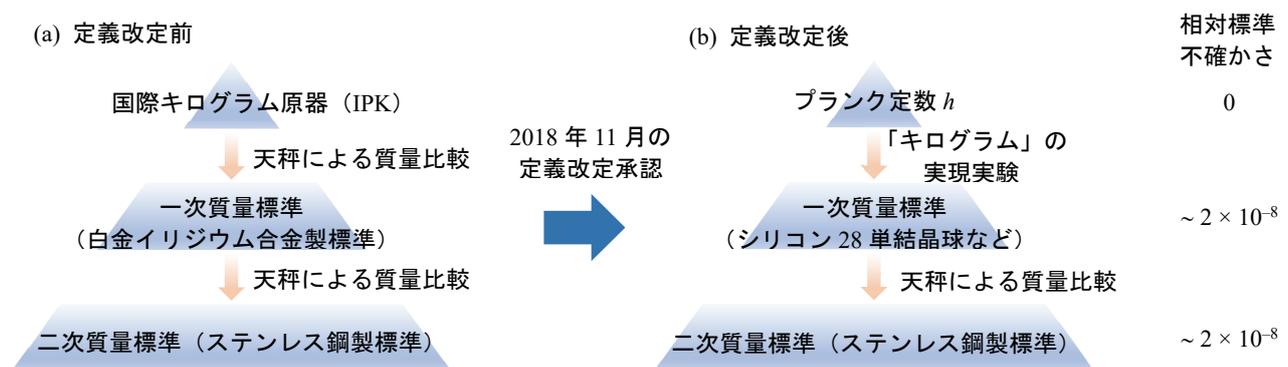


図1-10 定義改定の前(a)と後(b)での質量標準のトレーサビリティの概要。

1.4 計量標準の国際相互承認協定と国際比較の重要性

18世紀半ばに始まる産業革命の頃の欧州では、国ごと、都市ごと、職業ごとに異なった計量単位が用いられていた。そして、計量単位の名称が同じでも大きさが異なることもあり、不正、詐欺、紛争の原因となっていた。また、国際分業、国際貿易、国境を越えた科学的作業（測地など）が盛んになると、計量単位が統一されていないことは大きな問題となっていた [14]。

このようなことから、18世紀末頃になると、計量単位を統一することの必要性は、科学者だけでなく、一般社会でも感じられるようになっていた。そのため、フランス科学学士院は、全ての国で受け入れられる計量単位として、メートルを北極と赤道との間の子午線の長さを1千万分の1にした長さ、グラムを1メートルの100分の1を1辺とする立方体と等しい体積を有する氷点における水の重量、と定義するメートル法を採用することを提案した。

メートル法により度量衡を国際的に統一するための国際会議が1870年以降、パリで数回開催され、長さや質量の単位について討議された。そして、1875年の国際会議において、フランス、米国、ドイツ、オーストリア、イタリア、ロシア等の17か国の代表は、メートル法により度量衡を国際的に統一するメートル条約に署名した。メートル条約において、長さの単位メートルと質量の単位キログラムの国際原器を保存・比較する役割を担う国際度量衡局が設立することが決定された。

その後1921年にメートル条約は拡張され、国際度量衡局は長さや質量以外の物理量標準も取り扱うことになった。もともと長さや質量の標準のみを提供することを目的としたメートル法は、国際単位系（SI）へと発展していった。また、国際的な商取引の円滑化の目的で促進されてきた度量衡の統一は、科学技術データの信頼性確保においても不可欠のものになった。

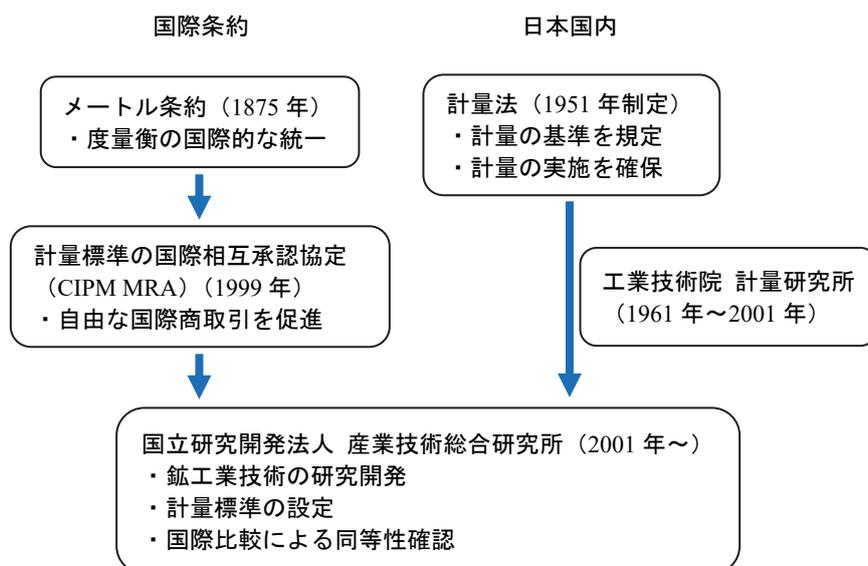


図 1-11 計量標準における産業技術総合研究所 計量標準総合センターの役割。

表 1-2 計量標準の国際相互承認協定（CIPM MRA）に参加する日本の機関

機関の名称	領域
産業技術総合研究所 計量標準総合センター (NMIJ)	下記以外すべて
日本電気計器検定所 (JEMIC)	交流電力
国立研究開発法人情報通信研究機構 (NICT)	周波数
一般財団法人化学物質評価研究機構 (CERI)	標準ガス

表 1-3 主要国の計量標準研究機関

機関の名称
産業技術総合研究所 計量標準総合センター (NMIJ)
米国国立標準技術研究所 (NIST)
英国国立物理学研究所 (NPL)
ドイツ国立理工学研究所 (PTB)
フランス国立計量試験所 (LNE)
中国計量科学研究院 (NIM)
国際度量衡局 (BIPM、国際機関)

日本は、1885年にメートル条約に加盟し、欧米諸国以外で唯一 1889年の最初のメートル原器とキログラム原器の配布を受けることができた。日本国内の計量の基準を定める計量法(2002年改正法)では、計量単位の定義は、国際度量衡総会の決議に従うこととし、計量の実施を確保するための研究所として、国立研究開発法人産業技術総合研究所を指定している(図 1-11)。

1999年、メートル条約加盟国の計量標準研究機関(NMI)の代表は、計量標準の国際相互承認協定(CIPM MRA)に署名した。この相互承認協定は、計測の国際比較を行うことによって、各国国内の計量標準の同等性の程度を確かめ、国際貿易、商取引、規制に関する技術的基盤を提供する。2021年時点で102の国または地域を代表する計量標準研究機関と国際原子力機関(IAEA)、世界気象機関(WMO)等の4つの国際機関が署名している。特定の領域で計量標準を供給し、計量標準研究機関を補完する役割を担う指名計量標準機関(DI)を含めた参加者数は、合わせて259機関となっている[15]。

この計量標準の国際相互承認協定には、日本からは計量標準研究機関として産業技術総合研究所 計量標準総合センター(NMIJ)が署名している。また、指名計量標準機関として日本電気計器検定所(JEMIC)、国立研究開発法人情報通信研究機構(NICT)、一般財団法人化学物質評価研究機構(CERI)が国際相互承認協定に参加している(表 1-2)。

表 1-3は、主要国の計量標準研究機関をまとめたものである。産業技術総合研究所 計量標準総合センターに対応する計量標準研究機関が国ごとに存在し、それぞれの国内の計量標準の設定と国際的な整合性の確立に責任を負っている。そして、国際機関として国際度量衡局が設立されている。

計量標準の国際相互承認協定において、各国の計量標準の同等性は、国際比較によって裏付けられる。各国の計量標準の同等性の程度は、国際比較での重み付き平均値(参照値)からの偏差 D が、95%の信頼度でのその不確かさ U 以下あるとき、つまり、 $D \leq U$ のとき、整合していると結論づけられる。国際比較、その参加者、参照値からの偏差とその不確かさ、参加者が宣言する校正測定能力(CMC)は、国際度量衡局が管理するデータベースに登録され、公開されている[16]。

国際比較は、次の3つの型で構成される。(1) 諮問委員会 (Consultative Committee) または国際度量衡局が計画し、計測量の重み付き平均値 (参照値) を決定する CIPM 基幹比較、(2) アジア太平洋計量計画 (APMP)、欧州国家計量標準機関協会 (EURAMET)、アメリカ全大陸計量システム (SIM) などの地域計量組織 (RMO) が計画し、参照値にリンクする手段を地域計量組織の加盟国に提供する RMO 基幹比較、(3) 新しい分野を確立するため、訓練として実施される予備的国際比較 (Pilot study) である [17]。

国際比較による計量標準の同等性の確認は、計量標準の国際相互承認協定の手続きを裏付けるものであり、国際貿易、商取引、規制に関する技術基盤を提供する上で欠かすことができないものである。

1.5 計測における不確かさの表現

本論文では、測定結果のばらつきを特徴づけるパラメータとして「不確かさ」という表現を使用する。

「不確かさ」は、国際度量衡局 (BIPM)、国際電気標準会議 (IEC)、国際臨床化学連合 (IFCC)、国際標準化機構 (ISO)、国際純正・応用化学連合 (IUPAC)、国際純粋・応用物理学連合 (IUPAP)、国際法定計量機関 (OIML) の7つの組織の支援によって作成され、公開された「計測における不確かさの表現のガイド」において定義されている [18]。

標準偏差で表される、測定結果の不確かさは、「標準不確かさ」と呼ばれる。「標準不確かさ」は一連の観測値の統計的解析またはそれ以外の方法 (以前の測定データ、一般的知識、製造者の仕様、校正成績書に記載されたデータなど) によって評価される。「計測における不確かさの表現のガイド」において「不確かさ」と「誤差」は明確に区別される。伝統的に使用されている用語「誤差」は、「測定結果から測定量の真の値を引いたもの」として定義され、正確に知ることはできない量とみなされる。

直接測定されない測定量 Y と入力量 X_i との関係が $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$ の形で数学的に表されるとき、測定量 Y の推定値 y の合成分散 $u_c^2(y)$ は、不確かさの伝播則と呼ばれる下記の式で計算することができる。

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (1-3)$$

ここで、 $u_c(y)$ は測定量 Y の推定値 y の標準不確かさ (合成標準不確かさ)、 x_i は入力量 X_i の推定値、 $u(x_i)$ は推定値 x_i の標準不確かさ、 $u(x_i, x_j)$ は推定値 x_i と x_j に関する推定共分散である。 $u(x_i, x_j)$ は、推定値 x_i と x_j に相関がないとき、零とみなされる。

拡張不確かさ U は、包含係数 k と合成標準不確かさ $u_c(y)$ の積として、 $U = k u_c(y)$ で定義される。測定の目的に応じて、包含係数 k の値が選択され、測定結果の表示に使用される。測定量 Y の真の値が $(y - U)$ から $(y + U)$ までの区間に含まれる確率は、自由度が十分に大きい場合には、包含係数 $k = 1$ に対して約 68 パーセント、 $k = 2$ に対して約 95 パーセントとなる。

1.6 本研究の目的と概要

本研究は、新しい質量単位「キログラム」の実現に必要な技術要素（図 1-12）のうち3つの技術要素、「キログラム」の秤量比較、重力加速度の測定、空孔欠陥濃度の評価について、それらの高精度化と信頼性確保を行うことを目的とする。

本論文は6つの章で構成されている。

第2章では、「キログラム」の高精度な秤量比較について述べる。密度が大きく異なるシリコン28単結晶球体と白金イリジウム合金製標準、ステンレス鋼製標準との間の質量差の測定には、真空下での秤量比較が可能な電子天秤である、真空天秤が用いられる。

第3章では、絶対重力計を用いた重力加速度の測定とその国際比較について述べる。重力加速度の測定は、キブル・バランスによる「キログラム」の実現では不可欠な技術要素である。

第4章では、電子スピン共鳴による空孔欠陥濃度の評価について述べる。X線結晶密度法で使用されるシリコン28単結晶球体に含まれる空孔欠陥濃度を評価し、質量欠損の補正量を決定する。

第5章では、各国の計量標準研究機関で実現した「キログラム」の国際比較の結果について示す。

最後に、第6章において、本研究で確立した「キログラム」の秤量比較による質量差の測定、重力加速度の測定、空孔欠陥濃度の評価、実現した「キログラム」の国際比較について、それらの成果をまとめる。

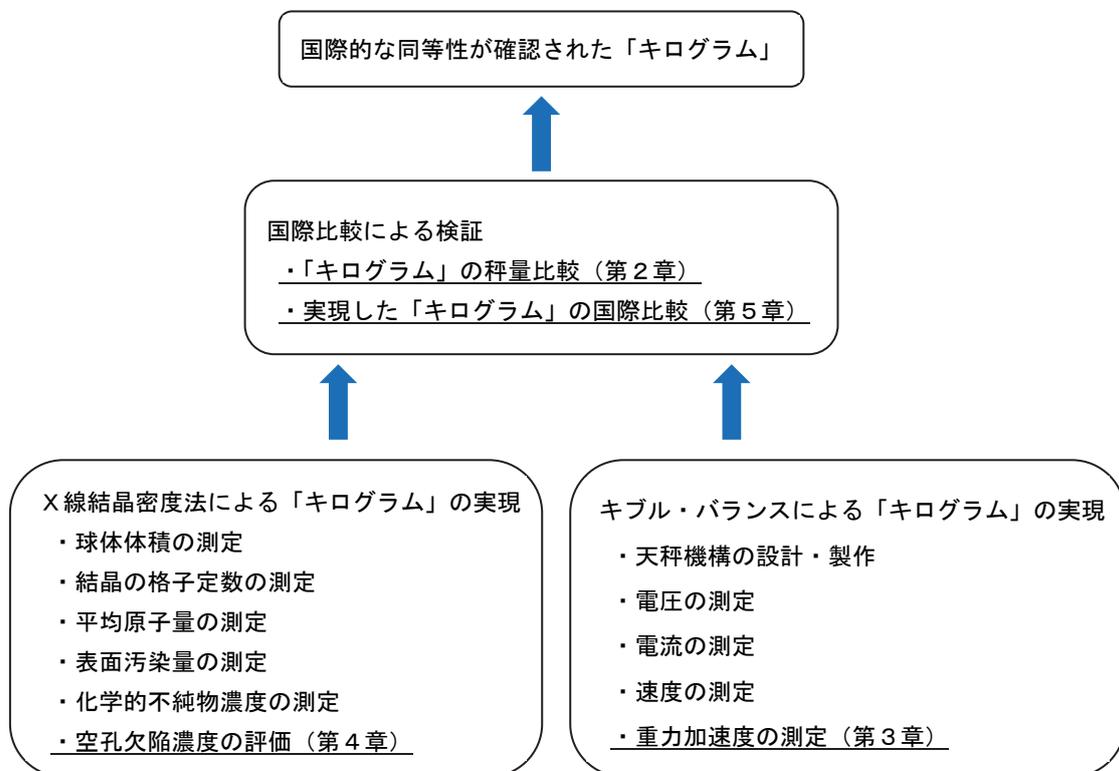


図 1-12 「キログラム」実現に関する主な技術要素と本研究の範囲（下線部分）。

参考文献

- [1] 水島茂喜, 『産総研計量標準報告』, vol. 4, no. 1, pp. 17–25, 2005.
- [2] 水島茂喜, 上田和永, 大岩彰, 『産総研計量標準報告』, vol. 8, no. 2, pp. 185–200, 2011.
- [3] G. Girard, *Metrologia*, vol. 31, no. 4, pp. 317–336, 1994.
- [4] Consultative Committee for Mass and Related Quantities, Appendix 2 in *The International System of Units (SI)* (9th ed.), 2019.
- [5] K. Fujii, H. Bettin, P. Becker, E. Massa, O. Rienitz, A. Pramann, A. Nicolaus, N. Kuramoto, I. Busch, and M. Borys, *Metrologia*, vol. 53, no. 5, pp. A19–A45, 2016.
- [6] N. Kuramoto, S. Mizushima, L. Zhang, K. Fujita, Y. Azuma, A. Kurokawa, S. Okubo, H. Inaba, and K. Fujii, *Metrologia*, vol. 54, no. 5, pp. 716–729, 2017.
- [7] B. Andreas *et al.*, *Metrologia*, vol. 48, no. 2, pp. S1–S13, 2011.
- [8] A. Pramann, T. Narukawa, and O. Rienitz, *Metrologia*, vol. 54, no. 5, pp. 738–747, 2017.
- [9] G. Bartl *et al.*, *Metrologia*, vol. 54, no. 5, pp. 693–715, 2017.
- [10] Y. Azuma *et al.*, *Metrologia*, vol. 52, no. 2, pp. 360–375, 2015.
- [11] M. Stock, *Metrologia*, vol. 50, no. 1, pp. R1–R16, 2013.
- [12] M. Stock *et al.*, *Metrologia*, vol. 55, no. 1, pp. T1–T7, 2018.
- [13] Bureau International des Poids et Mesures, *The International System of Units (SI)* (9th ed.), 2019, p. 131.
- [14] 小泉袈裟勝, 『度量衡の歴史』, コロナ社, 1961, p 119.
- [15] CIPM Mutual Recognition Arrangement (CIPM MRA), <https://www.bipm.org/en/cipm-mra/participation/>, 2022年1月19日閲覧。
- [16] KCDB ウェブサイト, <https://www.bipm.org/kcdb/>, 2022年1月19日閲覧。
- [17] Bureau International des Poids et Mesures, *Measurement comparisons in the CIPM MRA, Guidelines for organizing, participating and reporting, CIPM MRA-G-II*, <https://www.bipm.org/en/cipm-mra/cipm-mra-documents/>, 2022年1月19日閲覧。
- [18] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), *Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, 2008.

第2章 「キログラム」の秤量比較

2018年11月の定義改定までは、質量単位「キログラム」は、国際キログラム原器の質量として定義されていた。国際キログラム原器に基づき、キログラム分銅間の秤量比較の連鎖によって質量標準が設定、維持、供給され、「キログラム」のトレーサビリティが確保されていた。このようなキログラム分銅間の秤量比較には高精度な天秤が用いられる。

定義改定により、数値が固定されたプランク定数 h に基づいて、実験によって「キログラム」が実現されることになった後も、高精度な天秤を用いた秤量比較の重要性は変わらない。その理由は、第1に、国際キログラム原器が担っていた、最上位の標準としての役割が「キログラム」の実現実験に置き換わっただけで、秤量比較の連鎖によって質量標準が設定、維持、供給される仕組みはそのまま続いているためである。第2に、各国の計量標準研究機関で実現した「キログラム」の整合性の確認には、それを仲介する物（仲介標準器）として、容易に持ち運べるキログラム分銅が便利であり、キログラム分銅の質量決定には高精度な天秤を用いた秤量比較が利用されるためである。

本章は以下のように構成されている。2.1節では、これまでのキログラム分銅の高精度な秤量比較に関する研究について記述する。2.2節では、秤量比較の原理について述べる。2.3節では真空天秤 (vacuum balance) とその性能評価について述べる。2.4節ではキログラム原器に基づく質量計測の国際比較について述べる。2.5節ではシリコン単結晶表面への水蒸気吸着量の測定について述べる。2.6節では、研究結果を考察する。最後に2.7節で、「キログラム」の秤量比較に関する研究をまとめる。

2.1 これまでの研究

各国の計量標準研究機関でキログラム分銅の高精度な秤量比較に関する研究が行われてきた。加藤らは、機械式等比天秤である Rüprecht 型天秤を改修し、秤量中の天秤の腕の長さを一定に保つ、中央刃と刃受との接触を離さない秤量方法で、 $3\ \mu\text{g}$ の精度を達成した [1]。小林らは、大気圧から真空までの一定圧力下での秤量が可能な手動の機械式等比天秤 NRLM-2 を製作した。より操作が容易な天秤を作動させたまま（刃と刃受けの接触を保ったまま）での荷重交換方法が開発され、 $0.3\ \mu\text{g}$ の標準偏差が達成された [2, 3]。ドイツ国立理工学研究所の Gläser らは、不等比の竿、刃と刃受けの支点、電磁力補償機構を有する直示天秤 Mettler HK 1000 MC を真空容器内に設置し、大気圧から真空までの一定圧力下での自動秤量を可能にした。1回の秤量比較につき $2\ \mu\text{g}$ の標準偏差が達成された [4]。

2.2 秤量比較の原理

2個の分銅間の質量差は、天秤を用いた秤量比較によって決定される。2個の分銅間の秤量差を小さくすることで、天秤の感度の非線形性を要因とする不確かさを減少させることができる。

既知の質量値を有する参照分銅に基づいて、試験分銅の質量を計測する場合について考える。試験分銅の質量 m_T は、参照分銅の質量 m_R と計測された質量差 Δm の和で与えられる。

$$m_T = m_R + \Delta m \quad (2-1)$$

質量差 Δm は、秤量差、空気浮力補正、重心高さ補正の和で与えられ、次のようになる。

$$\Delta m = \frac{\Delta I}{S} + \rho_a \Delta V + \frac{m_N \gamma}{g} \Delta h \quad (2-2)$$

ここで、 ΔI は天秤の表示差、 S は天秤の感度、 ρ_a は空気密度、 ΔV は試験分銅の体積 V_T と参照分銅の体積 V_R の差 ($\Delta V \equiv V_T - V_R$)、 m_N は分銅の公称質量値 (ここでは 1 kg)、 γ は天秤内の垂直重力勾配の大きさ (地表ではおよそ $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-2}$)、 g は重力加速度、 Δh は試験分銅の重心高さ h_T と参照分銅の重心高さ h_R の差 ($\Delta h \equiv h_T - h_R$) である。

天秤の表示差を得るために行う秤量比較には、参照分銅と試験分銅を同一の秤量皿に交互に載せる、置換秤量法が用いられる。これにより、測定誤差の要因となる天秤の表示のドリフトが取り除かれる。ドリフトは、主として温度変化がもたらす秤量部品の寸法の変化、後述する電磁力補償機構に用いられる永久磁石の磁場の変化、空気密度の変化に起因すると考えられる。

測定された試験分銅の質量の不確かさ $u(m_T)$ は、式(2-1)に基づき、次式で与えられる。

$$u^2(m_T) = u^2(m_R) + u^2(\Delta m) \quad (2-3)$$

ここで $u(m_R)$ は参照分銅の質量の不確かさ、 $u(\Delta m)$ は測定された質量差の不確かさである。

測定された質量差の不確かさ $u(\Delta m)$ は、天秤の感度 S がほぼ 1 に等しいとき、式(2-2)に基づき、次式で評価することができる。

$$u^2(\Delta m) = u^2(\Delta I) + (\Delta I)^2 u^2(S) + (\Delta V)^2 u^2(\rho_a) + \rho_a^2 u^2(\Delta V) + \left(\frac{m_N \Delta h}{g} \right)^2 u^2(\gamma) + u^2(\Delta m) \quad (2-4)$$

ここで、 $u(\Delta I)$ は天秤の表示における非線形性と天秤皿に載せた位置の偏りを要因とする不確かさ、 $u(S)$ は天秤の感度の不確かさ、 $u(\rho_a)$ は空気密度の不確かさ、 $u(V)$ は体積差の不確かさ、 $u(\gamma)$ は天秤内の垂直重力勾配の大きさの不確かさ、 $u(\Delta m)$ は繰り返し観測のばらつきから評価される不確かさである。重心高さの差の不確かさ $u(\Delta h)$ と重力加速度の不確かさ $u(g)$ の質量差測定への寄与は、一般に小さいので、ここでは省略した。



図 2-2 真空天秤の写真。手前の大型の光学窓付き扉から 1 kg 分銅を天秤内に入れることができる。

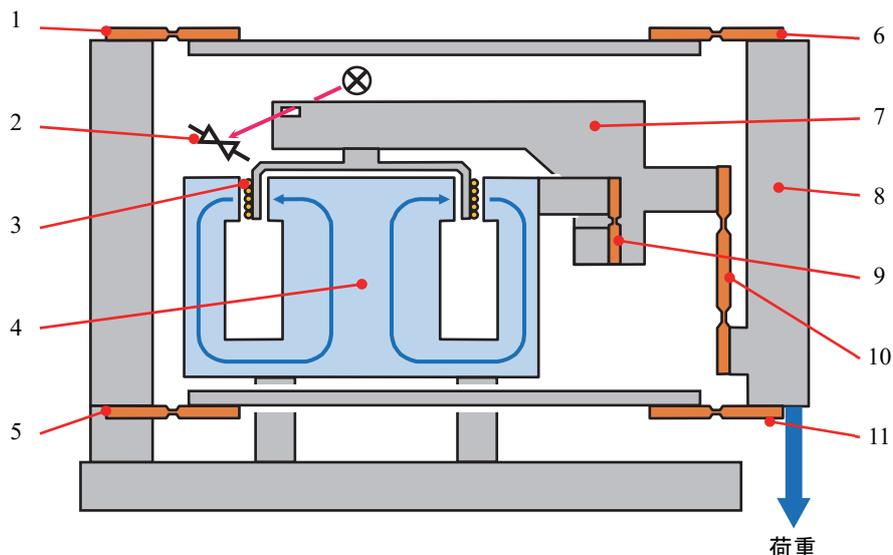


図 2-3 秤量セルの構造。1 板ばね、2 光学位置センサ、3 コイル、4 永久磁石、5 板ばね、6 板ばね、7 さお、8 皿受け棒、9 支点板ばね、10 重点板ばね、11 板ばね。秤量セルの寸法は、幅 180 mm、奥行 210 mm、高さ 150 mm である。

真空容器は質量約 380 kg の石定盤に固定され、真空天秤に伝わる地面振動を減衰させている。これにより、秤量結果のばらつきを少なくしている。真空容器は、ドライスクロールポンプとターボ分子ポンプを用いて真空排気することができ、排気時間 24 h で真空容器内の圧力は 2×10^{-3} Pa に到達する。

真空容器には、大気圧計、温度計、湿度計、真空計が取り付けられている。これにより、空気密度の CIPM 式 [6, 7, 8] を用いた空気密度の計測が可能となっている。このようにして決定した空気密度の標準不確かさは、およそ $2.7 \times 10^{-4} \text{ mg cm}^{-3}$ である。

図 2-3 に秤量セルの構造を示す [9]。皿受け棒は、板ばねを用いた平行四辺形リンク機構（ロバーバル機構）によって垂直に保持され、分銅を載せる位置の偏りによる天秤の表示の誤差（偏置誤差）を低減させている。皿受け棒に加わる荷重は、重点板ばねを介してさおに伝えられる。さおは、支点板ばねによって支えられ、その力点には永久磁石がつくるラジアル磁場中に配置されたコイルが取り付けられている。永久磁石がつくるラジアル磁場は閉じており、秤量セルの外部への磁場の漏れを少なくしている。荷重によってさおが傾くと、それを光学位置センサが読み取り、コイルに流す電流が制御される。さおを水平に維持するのに必要な電流の大きさから、荷重の大きさが決定される。永久磁石には温度計が取り付けられ、天秤の感度が一定になるように電流の大きさが補正される。

真空天秤は、高精度であるため、分銅表面上への水蒸気吸着量による微小な質量変化（約 $10 \mu\text{g}$ ）、重心高さの違いによる分銅に加わる重力の差（ $3 \mu\text{g cm}^{-1}$ ）を検出することができる。

これまでになかった真空天秤の設計として、次の2点を挙げるができる。(1) 球体を直接に秤量皿に加除できる機構を初めて電子天秤に採用し、X線結晶密度法で値づけされたシリコン単結晶球体と通常使用される円柱形分銅との秤量比較を補助皿なしで可能にした。球体は、自動分銅交換器の各皿または秤量皿の中央部に取り付けられた、直径2 mm、長さ6 mmの3個の円柱形部品で3点支持で安定に保持することができる(図2-4)。(2) ターボ分子ポンプを真空容器の真下に直列に設置した(図2-1)。これにより、排気による真空容器の変形に伴う横方向への秤量機構のずれを低減させた。

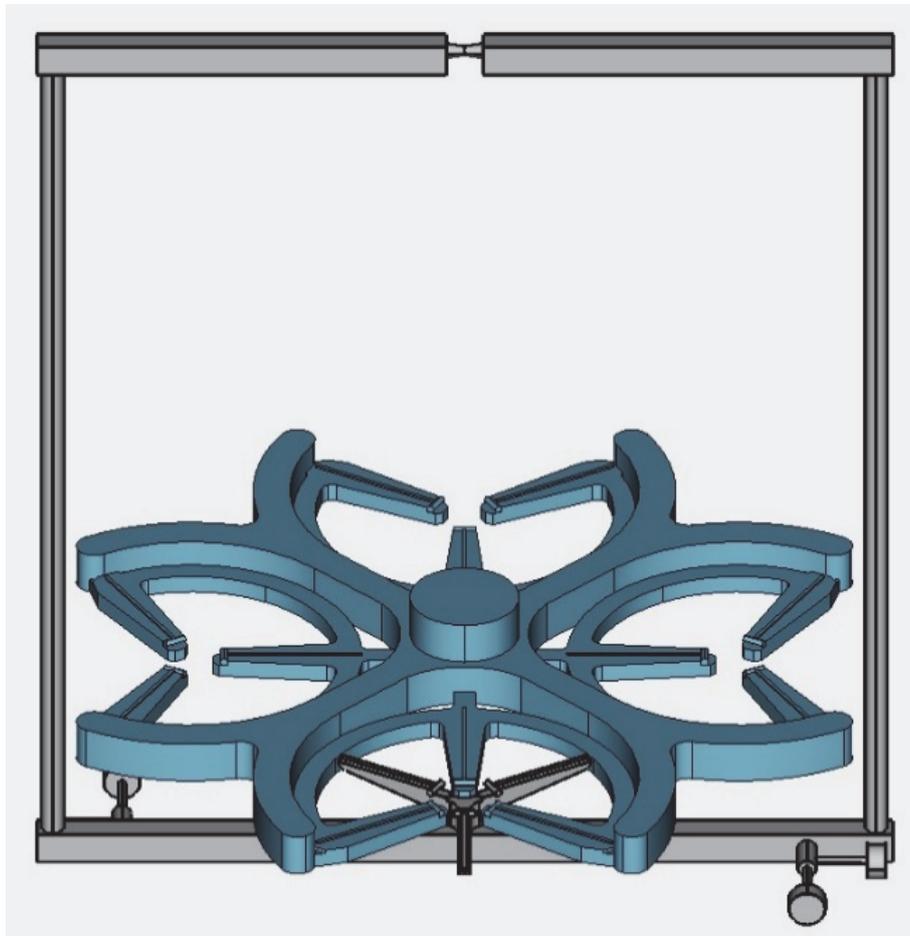


図2-4 自動分銅交換器と秤量皿の形状。4つの皿を有する自動分銅交換器は、上下運動と回転運動をすることができる。これにより、手前の秤量皿に、円柱形分銅または球体を交互に加除することができる。自動分銅交換器の直径は約250 mmである。

2.3.1 秤量の繰り返し性の評価

天秤の性能を評価する方法の一つとして、秤量の繰り返し性がある。図 2-5 は、真空天秤を用いて、2 個の 1 kg ステンレス鋼製標準を交互に 16 h 繰り返して秤量し (RTRTR...RTR、ここで R は参照分銅、T は試験分銅の秤量を示す。)、150 個の秤量差を得た結果である。真空容器中の圧力は 2×10^{-3} Pa、温度は 22.9 °C である。秤量中、真空ポンプは連続して運転していた。天秤の感度は、相対値で 1.5×10^{-6} 以下で安定していた。参照分銅と試験分銅を交互に繰り返して秤量 (RTRTR...RTR) して得られる、秤量差データ間の相関による係数 1.16 [10] を考慮に入れると、1 つの置換秤量あたりの標準偏差は $0.12 \mu\text{g}$ となった。大気圧下での秤量の標準偏差は、空気対流の影響により、わずかに大きくなる。真空下での 1 つの置換秤量あたりの標準偏差 $0.12 \mu\text{g}$ は、それまでに使用されていた手動の機械式等比天秤 [3] の標準偏差 $0.3 \mu\text{g}$ に比べて、2.6 分の 1 となった。この結果は、真空天秤の優れた性能を示している。

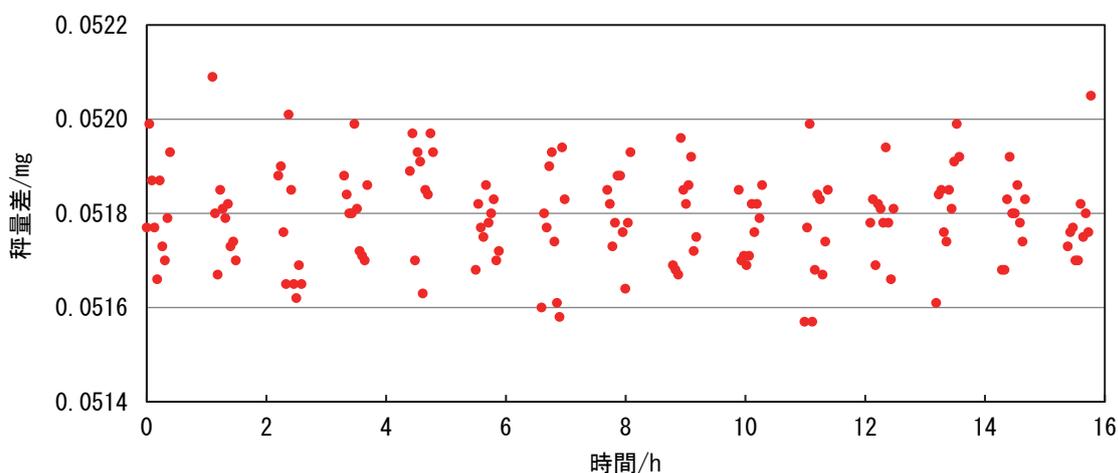


図 2-5 真空天秤の繰り返し性を評価するために取得した、ステンレス鋼製標準 2 個の間の 150 個の秤量差。秤量比較は、圧力 2×10^{-3} Pa の真空下で 16 h に亘って実施された。

2.3.2 真空天秤の評価に使用した標準器

真空天秤の性能をより詳しく評価するため、白金イリジウム合金製標準 E59、ステンレス鋼製標準 S2_2、シリコン単結晶球体 S4、空気浮力補正用シンカー H と I を使用した。表 2-1 は、それらの特性を示している。真空天秤では、直径 22 mm から 90 mm までで、高さ 100 mm 以下の寸法の円柱形分銅が秤量可能であるため、手動の機械式等比天秤 NRLM-2 [3] で使用していたものと同一の大型の空気浮力補正用シンカー H と I を使用することができる。

表 2-1 真空天秤の性能評価に使用した白金イリジウム合金製標準 E59、ステンレス鋼製標準 S2_2、シリコン単結晶球体 S4、空気浮力補正用シンカー H と I の特性

	白金イリジウム 合金製標準 E59	ステンレス鋼製 標準 S2_2	シリコン単結晶球体 S4	シンカー 中空型 H	シンカー 糸巻型 I
直径 /mm	39.0	54.5	93.62	76.0	77.4
高さ /mm	39.0	54.5	93.62	76.0	76.1
重心高さ /mm	19.5	27.25	46.81	38.0	38.05
20 °C での 体積/cm ³	46.4095	126.891	429.6012	343.409	127.466
体積膨張率 /K ⁻¹	2.598×10^{-5}	4.52×10^{-5}	7.674×10^{-6}	4.58×10^{-5}	4.54×10^{-5}
表面積 /cm ²	71.7	138.4	275.3	270.1	268.1

体積膨張率は、温度 20 °C での値である。

2.3.3 シンカーを使用した空気密度測定

空気密度は、体積差が大きく、表面積差の小さな一組のステンレス鋼製シンカー（中空型と糸巻型）を用いることで、高精度に決定することが可能となる。図 2-6 はその原理を示している。真空下と空气中でステンレス鋼製シンカーの間の秤量差を決定すると、空気密度 ρ_a は、次の式で与えられる。

$$\rho_a = \frac{\Delta I_v / S_v - \Delta I_a / S_a}{\Delta V} \quad (2-5)$$

ここで、 ΔI_v と ΔI_a は真空下と空气中でのステンレス鋼製シンカーの間の秤量差、 S_v と S_a は真空下と空气中での天秤の感度、 ΔV はステンレス鋼製シンカーの間の体積差である。

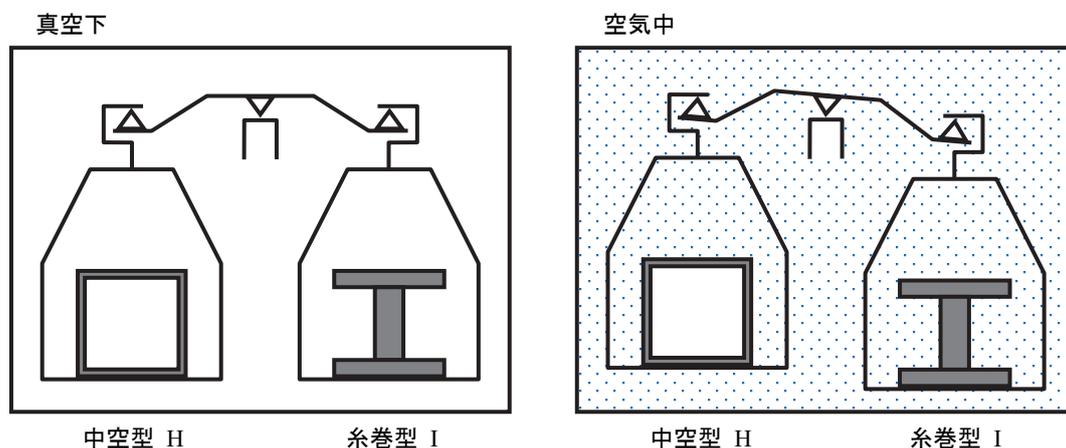


図 2-6 中空型と糸巻型の一組のステンレス鋼製シンカーを使用した空気密度測定の原理。既知で大きな体積差を有する一組のステンレス鋼製シンカーを真空下と空气中で秤量することにより、秤量差の変化から空気密度を決定することができる。

表 2-2 一組のステンレス鋼製シンカーを使用した空気密度計測の不確かさ評価

	不確かさ要素	標準不確かさ $u(x_i)$	係数 c_i	$ c_i u(x_i) $ $/(10^{-5} \text{ mg cm}^{-3})$
$u_{A,v}$	真空下での繰り返し観測	0.0001 mg	0.0046 cm^{-3}	0.05
$u_{A,a}$	空気中での繰り返し観測	0.0020 mg	0.0046 cm^{-3}	0.9
$u(\Delta I_v)$	真空下での天秤の表示の非線形性	0.0023 mg	0.0046 cm^{-3}	1.1
$u(\Delta I_a)$	空気中での天秤の表示の非線形性	0.0001 mg	0.0046 cm^{-3}	0.03
$u(S_v)$	真空下での感度測定	4.9×10^{-6}	1.2 mg cm^{-3}	0.6
$u(S_a)$	空気中での感度測定	2.0×10^{-6}	0.02 mg cm^{-3}	0.004
$u(\Delta m_{\text{ads}})$	水蒸気吸着の効果	0.0029 mg	0.0046 cm^{-3}	1.3
$u(\Delta V)$	体積差	$2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$	0.006 mg cm^{-6}	0.1
合成標準不確かさ $u(\rho_a) = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-3}$				

表 2-2 は、空気密度測定の不確かさを評価した表である。空気密度測定の標準不確かさは、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-3}$ と評価することができる。これは、CIPM 式を用いて計算する空気密度の標準不確かさ $2.7 \times 10^{-4} \text{ mg cm}^{-3}$ の約 14 分の 1 である。

不確かさに寄与する最大の要素は、水蒸気吸着による空気浮力補正用シンカー間の質量差の変化である。この質量差の変化は、50 日間にわたる空気浮力補正用シンカー間の真空下での質量差測定から評価された。標準不確かさは、半幅 $5 \mu\text{g}$ の一様分布を仮定し、 $2.9 \mu\text{g}$ と決定された。

不確かさに寄与する 2 番目に大きな要素は、真空下での天秤の表示における非線形性である。これは、空気浮力補正用シンカー間の質量差が 260 mg であり、比較的大きいことに起因している。天秤の表示における非線形性は、天秤の電氣的秤量範囲 1.5 g のうちいくつかの点で、 100 mg および 200 mg を用いて調べられ、 $4 \mu\text{g}$ 以内であることが確認された。そのため、標準不確かさは、半幅 $4 \mu\text{g}$ の一様分布を仮定し、 $2.3 \mu\text{g}$ と決定された。

2.3.4 ステンレス鋼製標準と白金イリジウム合金製標準の秤量比較

ステンレス鋼製標準と白金イリジウム合金製標準の間には 80 cm^3 程度の体積差があり、大気圧下において空気浮力補正量はおよそ 96 mg に達する。この大きな浮力補正が質量差を高精度に決定する上で課題となってきた。

図 2-7(a)は、ステンレス鋼製標準 S2_2 と白金イリジウム合金製標準 E59 を空気中で 63 時間にわたり秤量比較した結果である。これらの秤量比較中の圧力は $(101.11 \pm 0.03) \text{ kPa}$ 、温度は $(21.80 \pm 0.02) \text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度は $(45.1 \pm 0.8) \%$ であった。空気浮力の補正には、ステンレス鋼製シンカー（中空型 H と糸巻型 I）を使用して決定した空気密度が用いられた。ステンレス鋼製シンカー間の質量差は、これらの秤量の前後で真空下で測定され、ステンレス鋼製シンカー間の質量差の安定性に起因する系統的効果は最小化された。前述のように、空気密度の標準不確かさは $2.0 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-3}$ である。質量差測定の合成標準不確かさの平均値は $1.9 \text{ } \mu\text{g}$ であり、15 個の秤量比較結果の標準偏差は $0.7 \text{ } \mu\text{g}$ である。

図 2-7(b)は、ステンレス鋼製標準と白金イリジウム合金製標準を真空下で 62 時間にわたり秤量比較した結果である。これらの秤量結果は、5 日間の真空排気後 $7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の圧力で得られたものである。温度は $(23.46 \pm 0.12) \text{ }^\circ\text{C}$ であった。質量差測定の合成標準不確かさの平均値は $0.05 \text{ } \mu\text{g}$ であり、15 個の秤量比較結果の標準偏差は $0.06 \text{ } \mu\text{g}$ である。真空下での比較秤量は、空気中での比較秤量よりもばらつきが小さくなった。これは、真空下では秤量への空気浮力と空気の対流の影響がないためであると考えられる。

また、空気中での質量差と真空下での質量差の違いは $3.5 \text{ } \mu\text{g}$ であり、比較的よく一致している。ステンレス鋼製標準または白金イリジウム合金製標準への水蒸気の吸着と脱離の効果 ($9 \text{ } \mu\text{g}$ から $12 \text{ } \mu\text{g}$ 程度) を考えると、質量差のわずかな違い ($3.5 \text{ } \mu\text{g}$) は、一連の秤量比較の結果に整合性があることを示している。

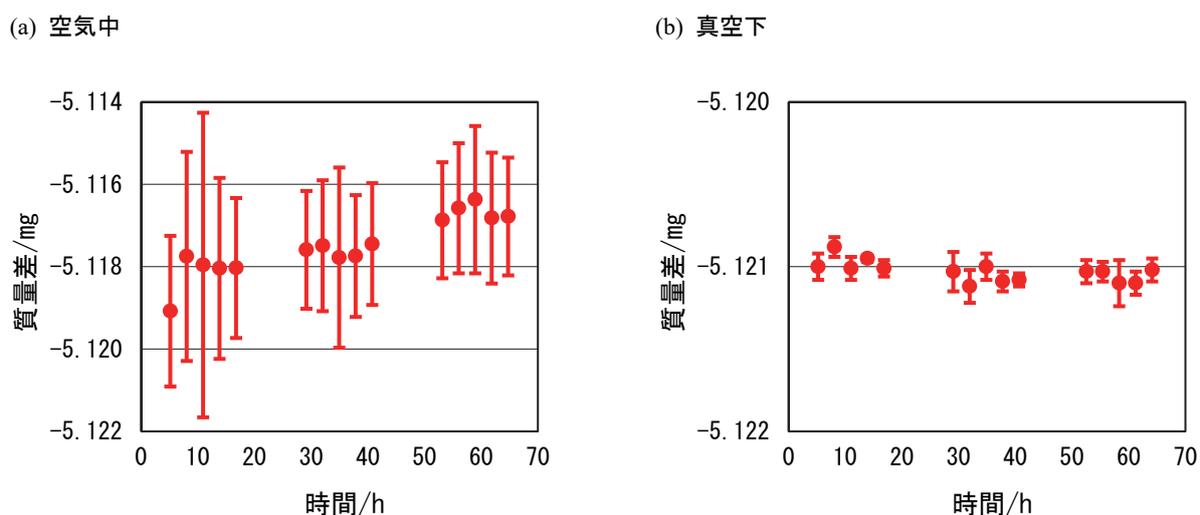


図 2-7 測定されたステンレス鋼製標準 S2_2 と白金イリジウム合金製標準 E59 の質量差。(a) 空気中。(b) 真空下。エラーバーの大きさは、合成標準不確かさを示す。

2.3.5 シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準の秤量比較

直径約 93.7 mm のシリコン単結晶球体と円柱形分銅との秤量比較は、X線結晶密度法で実現された「キログラム」とこれまでに利用されてきた国際キログラム原器に基づく「キログラム」とを比較する上で重要である。また、円柱形分銅は取扱いやすく、国際比較の仲介標準器として使用できるため、シリコン単結晶球体と円柱形分銅との秤量比較は、X線結晶密度法とキブル・バランスのそれぞれで実現された「キログラム」の整合性を確認する国際比較を実施する上でも欠かすことができない技術である。

図 2-8(a)は、シリコン単結晶球体 S4 とステンレス鋼製標準 S2_2 を空气中で 39 時間にわたり秤量比較した結果である。これらの秤量比較中の圧力は (100.38 ± 0.05) kPa、温度は (20.41 ± 0.04) °C、湿度は (50.6 ± 0.9) %であった。空気浮力の補正には、ステンレス鋼製シンカーを使用して決定した空気密度が用いられた。質量差測定の合成標準不確かさの平均値は $6.9 \mu\text{g}$ であり、10 個の秤量比較結果の標準偏差は $2.3 \mu\text{g}$ である。前述のステンレス鋼製標準と白金イリジウム合金製標準の間に比べて大きな質量差測定の不確かさとばらつきは、シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準の間の体積差が大きく、空気浮力の大きさが約 3.8 倍であることに起因する。

図 2-8(b)は、シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準を真空下で 39 時間にわたり秤量比較した結果である。これらの秤量中では、真空ポンプは稼働しており、真空容器内の圧力は 2.7×10^{-3} Pa から 1.3×10^{-3} Pa へと減少した。温度は (21.49 ± 0.02) °C であった。質量差測定の合成標準不確かさの平均値は $0.09 \mu\text{g}$ であり、10 個の秤量比較結果の標準偏差は $0.30 \mu\text{g}$ である。ステンレス鋼製標準と白金イリジウム合金製標準の間の秤量比較と同様に、真空下での比較秤量は、空气中での比較秤量よりもばらつきが少ない。

空气中での質量差と真空下での質量差の違いは $2.1 \mu\text{g}$ であり、よく一致している。シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準間の大きな表面積差 (137 cm^2) を考えると、この結果は、シリコン単結晶球体の表面での単位面積当たりの水蒸気吸着量が、ステンレス鋼製標準のそれに比べて、小さいことを示している。

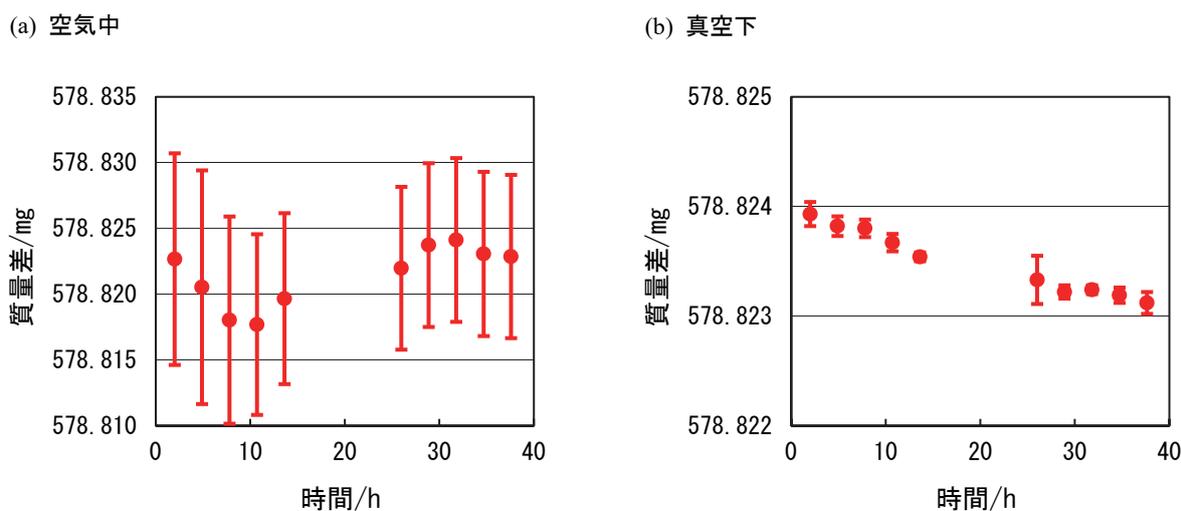


図 2-8 測定されたシリコン単結晶球体 S4 とステンレス鋼製標準 S2_2 の質量差。(a) 空气中。(b) 真空下。エラーバーの大きさは、合成標準不確かさを示す。

表 2-3 空気中での 1 kg シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準との間の質量差測定の不確かさ評価

	不確かさ要素	標準不確かさ $u(x_i)$	係数 c_i	$ c_i u(x_i) /\mu\text{g}$
u_A	繰り返し観測	0.0007 mg	1.0	0.7
$u(\Delta l)$	天秤の表示の非線形性	0.0023 mg	1.0	2.3
$u(S)$	感度測定	2.0×10^{-6}	220 mg	0.4
$u(\rho_a)$	空気密度	$2.0 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-3}$	303 cm^3	6.1
$u(\Delta V)$	体積差	$1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$	1.2 mg cm^{-3}	0.1
$u(\gamma)$	重力勾配	$1.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-2}$	$2 \times 10^3 \text{ mg s}^2$	0.3
合成標準不確かさ				$u(\Delta m) = 6.6 \mu\text{g}$

表 2-3 は、1 kg シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準の間の質量差測定の不確かさ評価を示す。最大の不確かさ要素は、空気密度の不確かさ $u(\rho_a)$ であり、質量差測定に $6.1 \mu\text{g}$ の標準不確かさをもたらす。

2 番目に大きな不確かさ要素は、天秤の表示差における非線形性である。シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準の間の比較的大きな秤量差 220 mg のため、その標準不確かさは、半幅 $4 \mu\text{g}$ の一様分布を仮定し、 $2.3 \mu\text{g}$ と決定された。

自動分銅交換器を有する天秤では、分銅を載せる自動分銅交換器の位置（本論文の真空天秤では 4 つの位置）の選択に起因する系統効果が議論される。本研究の真空天秤について、分銅を載せる自動分銅交換器の位置を変えて試験したところ、その系統効果は $0.2 \mu\text{g}$ 以下であり、十分に小さいことを確認した。

結果として、空気中での 1 kg シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準の間の質量差測定の合成標準不確かさ $u(\Delta m)$ は、 $6.6 \mu\text{g}$ と評価された。

2.4 白金イリジウム合金製標準に基づく 1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較

1 kg ステンレス鋼製標準（分銅）は、質量計測の実用的かつ基本となる標準である。1 kg ステンレス鋼製標準の CIPM 基幹比較は、これまでに 2 回実施されている。計量標準の国際相互承認協定において、各国の計量標準の同等性は、このような国際比較によって裏付けられる。

国際比較において、1 kg ステンレス鋼製標準の質量は、各国が保有する白金イリジウム合金製標準に基づいて決定された。1 kg ステンレス鋼製標準の質量の主要な不確かさ要因は、参照分銅である白金イリジウム合金製標準の不確かさとおよそ 96 mg の大きさの空気浮力補正の不確かさである。

執筆者がキログラムの質量計測を担当する前の 1995 年から 1997 年に実施された 1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K1 には、産業技術総合研究所 計量標準総合センターを含む 14 の計量標準研究機関と国際度量衡局が参加した [11]。秤量比較は、執筆者の前任者が機械式等比天秤 NRLM-2 を用いて行った。国際比較の結果を図 2-9 に示す。参加者の報告に基づく、15 個の値の中央値が参照値として採用された。

日本の報告値は、参加機関のうち最も小さく、参照値からのずれは $-20 \mu\text{g}$ となった。ただし、このずれの絶対値 $20 \mu\text{g}$ は、日本の報告値の拡張不確かさ ($k=2$) である $28 \mu\text{g}$ より小さいため、日本の報告値は参照値と整合していると言える。

ロシアとスロバキアの報告値は、参照値と整合しなかった。ロシアの報告値の参照値からのずれは $49 \mu\text{g}$ で、その拡張不確かさ ($k=2$) は $48 \mu\text{g}$ である。スロバキアの報告値の参照値からのずれは $60 \mu\text{g}$ で、その拡張不確かさ ($k=2$) は $44 \mu\text{g}$ である。

計量標準研究機関は、宣言した校正測定能力 (CMC) と国際比較での結果との間に不一致がある場合には、問題を修正するための行動計画を記載した書面を提出する必要がある。その計量標準研究機関が 6 か月以内に問題を解決できない場合、基幹比較データベース (KCDB) に記載されている校正測定能力は無効になる [12]。

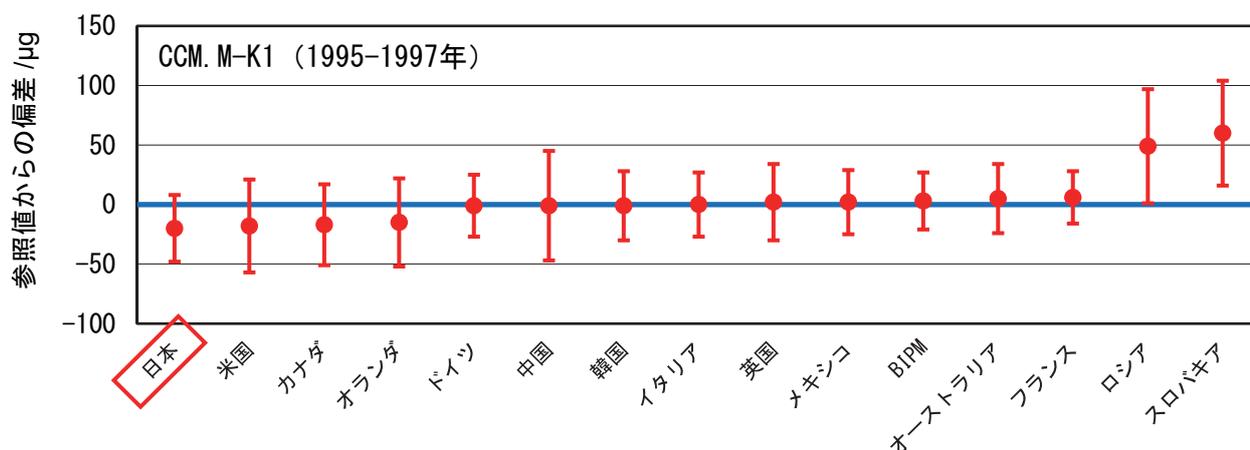


図 2-9 執筆者の前任者が機械式等比天秤 NRLM-2 を用いて参加した 1995 年から 1997 年に実施された 1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K1 の結果。エラーバーは拡張不確かさ ($k=2$) を示す。

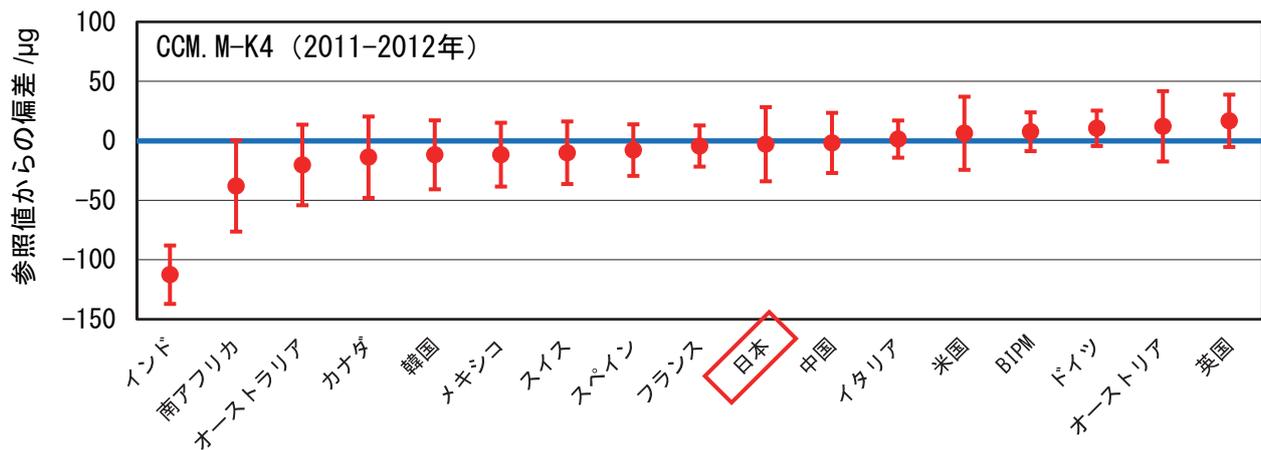


図 2-10 執筆者が参加した 2011 年から 2012 年に実施された 1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K4 の結果。エラーバーは拡張不確かさ ($k=2$) を示す。

執筆者がキログラムの質量計測を担当した後、2011 年から 2012 年に実施された、1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K4 には、産業技術総合研究所 計量標準総合センターを含む 16 の計量標準研究機関と国際度量衡局が参加した [13]。秤量比較は、執筆者が真空天秤を用いて行い、幹事機関である国際度量衡局に測定結果を報告した。国際比較の結果を図 2-10 に示す。

他の参加者の結果と整合しないインドの報告値を除いた、16 個の報告値の重み付き平均値が参照値として採用された。日本の報告値の参照値からのずれは、 $-2.8 \mu\text{g}$ となった。ずれの絶対値 $2.8 \mu\text{g}$ は、日本の報告値の拡張不確かさ ($k=2$) である $31.2 \mu\text{g}$ より十分に小さく、日本の報告値は参照値とよく整合していると言える。

2.5 シリコン単結晶表面への水蒸気吸着量の測定

これまでのキログラムは、空気中で保管されている国際キログラム原器の質量で定義されてきた。その質量には表面に吸着した水蒸気の質量が含まれる。他方、プランク定数に基づいた新しいキログラムの定義では、キログラムはX線結晶密度法またはキブル・バランスによって実現され、高精度なキログラムは空気中ではなく、真空中で実現される。これは、これらの実現実験において精密な長さ測定に光学干渉計を用いており、空気中では光学的距離は空気の屈折率に依存し、十分な精度が得られないためである。このように空気中で定義されたこれまでのキログラムと真空中で実現された新しいキログラムの連続性を保つためには、水蒸気の吸着量の測定が必要となる。

また、X線結晶密度法では、シリコン単結晶球体の酸化膜表面に形成される、水分子の化学吸着層 (Si-OH の水酸基から高温で解離する部分) の質量補正のため、その吸着量の決定が必要となる。

図 2-11 は、真空天秤を用いた表面上への水蒸気吸着量の測定原理を示している [14]。表面積差が大きく、体積差が小さい試験試料と参照試料を水蒸気中で秤量することにより、質量差の増加から水蒸気吸着量を決定することができる。水蒸気の圧力が上昇すると、より大きな表面積を有する試験試料の質量が参照試料の質量に比べて、より増加することを利用する。秤量比較には置換秤量法が用いられ、天秤の表示のドリフトの影響は取り除かれる。

試料の全ての表面が同様に仕上げられ、洗浄されている場合には、試料表面に吸着する水蒸気の量は、試料の表面積に比例する。したがって、単位面積あたりの気体の吸着量 n は次式で与えられる。

$$n = \frac{\delta\Delta m}{\Delta S} \quad (2-6)$$

ここで、 $\delta\Delta m$ は試験試料と参照試料の間の質量差の増加、 ΔS は試験試料と参照試料の間の表面積差である。

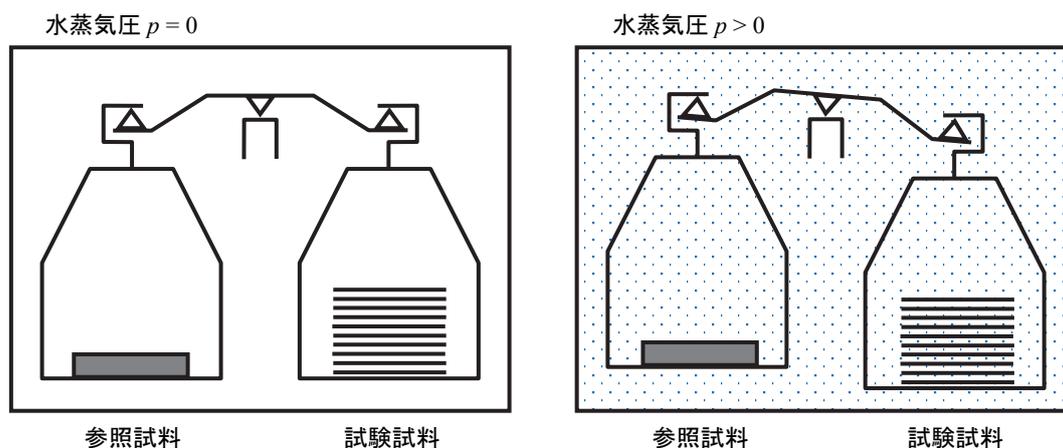


図 2-11 真空天秤を用いた表面上への水蒸気吸着量の測定原理。表面積差が大きく、体積差が小さい試験試料と参照試料を水蒸気中で秤量することにより、質量差の増加から水蒸気吸着量を決定することができる。

式(2-6)から、単位面積あたりの水蒸気吸着量の不確かさ $u(n)$ は次のように計算される。

$$\left[\frac{u(n)}{n} \right]^2 = \left[\frac{u(\delta\Delta m)}{\delta\Delta m} \right]^2 + \left[\frac{u(\Delta S)}{\Delta S} \right]^2 \quad (2-7)$$

ここで、 $u(\delta\Delta m)$ は試験試料と参照試料の間の質量差の増加の不確かさ、 $u(\Delta S)$ は試験試料と参照試料の間の表面積差の不確かさである。

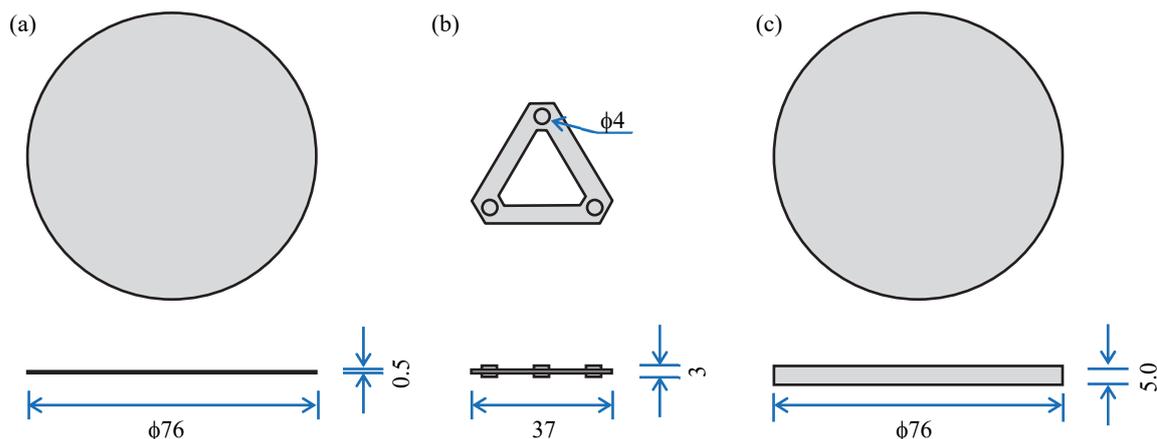


図 2-12 水蒸気吸着量の測定で使用したシリコン単結晶試料の形状。(a) シリコン・ウェハ、(b) シリコン・スペーサ、(c) シリコン・ディスク。寸法単位は mm である。

シリコン単結晶表面への水蒸気吸着量を測定するため、本研究では、試験試料と参照試料は電気抵抗率 $10^3 \Omega \text{ cm}$ 以上のシリコン単結晶から作製した。図 2-12 に測定に使用したシリコン単結晶試料の形状を示す。シリコン・ウェハとシリコン・ディスクの平面部分は化学機械研磨されており、表面粗さ R_z は 2 nm 以下である。シリコン・ウェハとシリコン・ディスクの平面部分の方位は、(100)で自然酸化膜で覆われている。複雑な形状を有するシリコン・スペーサは、エッチングによって作製された。

試験試料は、10 枚のシリコン・ウェハとそれらを 3 mm の間隔で積み重ねるための 9 個シリコン・スペーサで構成される。シリコン・スペーサを使用することにより、すべての表面を水蒸気にさらすことができる。

吸着測定は吸着質量が試料の表面積に比例するという仮定に基づいているので、積み重ねられたシリコン・ウェハの全表面が均一な吸着ガスと接していることが要求される。今回の実験では、真空容器内の圧力は 100 Pa から 2000 Pa の範囲にあり、分子の平均自由行程は 0.1 mm 以下である。したがって、平均自由行程は、積み重ねられたシリコン・ウェハ間隔に比べて十分に短く、シリコン・ウェハ間のガスは流体としての条件を満たす。拡散によって、流体を構成する分子は交換される。仮に、シリコン・ウェハの中心部分と外側の方に不均一な濃度分布が存在していたとしても、30 分間の安定化時間の間に拡散によって濃度は均一化されると考えられる。

参照試料は、1 枚のシリコン・ディスクとその上に積み重ねられた 9 個シリコン・スペーサで構成される。同数のシリコン・スペーサを用いることにより、試験試料と参照試料の間の質量差と体積差を小さくし、天秤の表示における非線形性および浮力による系統的な効果を小さくする。また、同数のシリコン・スペーサを参照試料にも含めることで、秤量比較において、シリコン・スペーサへの水蒸気吸着量は相殺され、それによる系統的な効果は取り除かれる。

10 枚のシリコン・ウェハと 1 枚のシリコン・ディスクの側面部分の面積は等しいため、試験試料と参照試料の表面積差は、平面部分のみの差で与えられ、 $\pi(3.8 \text{ cm})^2(20 - 2) = 816.6 \text{ cm}^2$ となる。

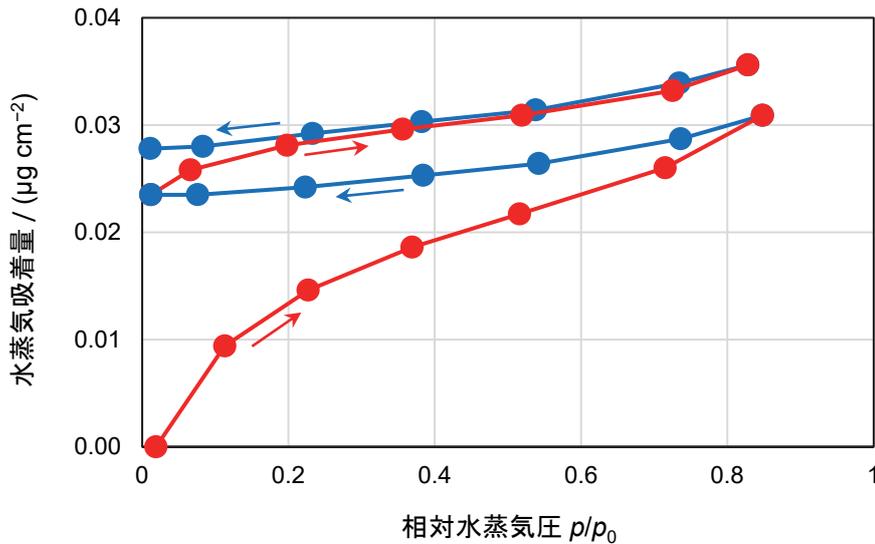


図 2-13 温度 19.6 °C での SiO₂/Si(100) 表面への水蒸気の吸着等温線。赤色の線は吸着、青色の線は脱離を示す。温度 19.6 °C での飽和水蒸気圧 p_0 は、2282 Pa である。

シリコン単結晶試料は、アセトン、エタノール、蒸留水の順で超音波洗浄機で洗浄された。その後、シリコン単結晶試料は、窒素ガス中で温度 500 °C で 2 時間脱ガスされた。そして、試験試料としてシリコン・ウェハ 10 枚とスペーサ 9 個の組、参照試料としてシリコン・ディスク 1 枚とスペーサ 9 個の組、が真空天秤の自動分銅交換器上に積み重ねられた。

図 2-13 はこうして測定された SiO₂/Si(100)表面上への水蒸気の吸着等温線を示す。水平軸は、真空容器内の水蒸気の圧力を飽和蒸気圧で除した相対水蒸気圧である。垂直軸は、試料間の質量差の変化から得られた単位表面積あたりの水蒸気吸着量を示す。

温度 19 °C ± 0.2 °C で吸着過程と脱離過程からなるサイクルが 2 回繰り返された。真空容器内の水蒸気圧は、蒸留水の蒸発と真空ポンプを用いた排気によって、20 Pa から 1930 Pa までの範囲で調整された。蒸気圧の調整の後、真空容器内の温度と水蒸気圧は 30 分間安定させられ、秤量比較が実行された。相対水蒸気圧 0.5 (20 °C で水蒸気圧 1169.5 Pa) で 30 分間、表面を水蒸気に晒したときの暴露量は、 $2.1 \times 10^6 \text{ Pa s}$ ($1.6 \times 10^4 \text{ Langmuir}$) と計算できる。

各データは、360 分間繰り返された秤量によって得られた 12 個の秤量差の結果の平均値である。12 個の秤量差の標準偏差の平均値は、0.3 μg であった。真空容器内の水蒸気圧はシリコン振動子センサを有する圧力計を用いて測定された。測定された相対圧の標準不確かさは、0.004 と見積もられた。

吸着等温線に見られるように、最小の相対圧 (0.02 以下) に対する吸着量は、8 日間にわたる 2 サイクルの測定後に零に戻らなかった。この不可逆な吸着の増加量は $0.028 \mu\text{g cm}^{-2}$ で、その標準不確かさは、 $0.004 \mu\text{g cm}^{-2}$ となった。この不可逆な吸着の増加量は、脱ガス後のシリコン酸化膜表面が水酸基で覆われる、化学吸着によって説明することができる。

物理吸着は、関係する原子間で電子の移動を生じない吸着として定義される。物理吸着による多層吸着は、BET (Brunauer–Emmett–Teller) 理論によって定量的に分析することができる。BET 理論は、固体表面を吸着サイトの配列とみなし、空のサイトへの凝縮速度と占有サイトからの蒸発速度が等しいという吸着平衡に基づいている [15]。幾つかの条件を仮定すると、吸着量は次式で表すことができる。

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(p/p_0)}{(1 - p/p_0)(1 + (c - 1)p/p_0)} \quad (2-8)$$

ここで、 n_m は単分子層吸着量、 p は吸着ガスの蒸気圧、 p_0 は吸着ガスの飽和蒸気圧である。係数 c は、次のように与えられる。

$$c = \exp\left(\frac{q_1 - q_L}{RT}\right) \quad (2-9)$$

ここで、 q_1 は吸着分子と固体表面の間の相互作用エネルギー、 q_L は吸着分子間の相互作用エネルギー、 R は気体定数、 T は系の絶対温度である。

水酸基で覆われたシリコン酸化膜表面への水蒸気の物理吸着は、水素結合と弱い分散力で構成される。化学吸着の進展の後に観測された 2 回目のサイクルの吸着等温線から、可逆的な吸着の単分子層吸着量 $n_m = 0.004 \mu\text{g cm}^{-2}$ が得られた。その標準不確かさは $u(n_m) = 0.002 \mu\text{g cm}^{-2}$ である。

また、式と蒸発エンタルピーを用いて得られる、水分子と水酸基で覆われたシリコン酸化膜表面の間の相互作用のエネルギーは $q_1 = 43.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、その標準不確かさは $u(q_1) = 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。これらの算出には、BET 理論がよく成り立つと考えられている、相対圧 p/p_0 が 0.05 から 0.35 までの範囲のデータが使用された。

表 2-4 真空天秤を用いて測定された 20 °C でのシリコン表面への水蒸気、エタノール、*n*-オクタンの物理吸着量と化学吸着量

(1) 物理吸着量

吸着気体	単分子層吸着量 $n_m/(\mu\text{g cm}^{-2})$	標準不確かさ $u(n_m)/(\mu\text{g cm}^{-2})$	相互作用エネルギー $q_1/(\text{kJ mol}^{-1})$	標準不確かさ $u(q_1)/(\text{kJ mol}^{-1})$
水	0.004	0.002	43.0	1.1
エタノール	0.009	0.0011	45.3	0.14
<i>n</i> -オクタン	0.011	0.0014	37.1	1.1

(2) 化学吸着量

吸着気体	吸着量 $n_d/(\mu\text{g cm}^{-2})$	標準不確かさ $u(n_d)/(\mu\text{g cm}^{-2})$
水	0.028	0.004
エタノール	0.000	—
<i>n</i> -オクタン	0.000	—

水蒸気を用いた吸着量の測定と同様な測定をエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) および *n*-オクタン (C_8H_{18}) の蒸気についても行った。表 2-4 にそれらの結果を示す。

エタノール分子は、水分子と同じく水酸基を有する。シリコン単結晶表面への吸着には水素結合が関与し、比較的大きな相互作用エネルギーを示す。他方、*n*-オクタン分子は水酸基を有さないため、吸着には分散力のみが関与する。そのため、シリコン単結晶表面との相互作用エネルギーは比較的小さくなった。

不可逆的な吸着量の増加をもたらす化学吸着の現象は、水分子のみにみられ、エタノールと *n*-オクタン分子では生じなかった。このことは、シリコン酸化膜表面への水分子の化学的な反応性の高さを示している。

2.6 考察

本章で述べた研究成果をまとめると次のようになる。(1) 高精度な秤量比較を実現する真空天秤の仕様を決定し、設計を行った。真空天秤を用いることで、X線結晶密度法を用いてシリコン単結晶球体で実現された「キログラム」と円柱形キログラム分銅の秤量比較を高精度で実施できるようになった。(2) 空気中での 1 kg シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準の間の質量差測定の標準不確かさは 6.6 μg と評価された。(3) 真空下での 1 つの置換秤量あたりの標準偏差は 0.12 μg であり、それまでに使用されていた手動の機械式等比天秤 [3] の標準偏差 0.3 μg に比べて、2.6 分の 1 に改善した。(4) 空気密度は、一組のステンレス鋼製シンカーを真空下および空気中で秤量して、高精度に決定することができる。決定された空気密度の標準不確かさは $2.0 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-3}$ であり、CIPM 式を用いて計算した空気密度の標準不確かさの約 14 分の 1 である。(5) ステンレス鋼製標準と白金イリジウム合金製標準、シリコン単結晶球体とステンレス鋼製標準の秤量比較を空気中および真空下で実施し、秤量結果が標準不確かさの範囲で一致することを確認した。特に空気浮力および対流の影響がない、真空下での秤量比較は、サブマイクログラム水準の非常に小さなばらつきで実施可能であり、真空天秤の性能の高さを示している。(6) 2011 年から 2012 年に実施された 1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K4 に参加した。日本の報告値は参照値と整合しており、質量単位キログラムの国際的な整合性を確認した。(7) シリコン単結晶表面への水蒸気吸着量を測定した。単位面積あたりの物理吸着量 0.004(2) $\mu\text{g cm}^{-2}$ と化学吸着量 0.028(4) $\mu\text{g cm}^{-2}$ の値が得られた。

小林らが開発した手動の機械式等比天秤 NRLM-2 を用いたシリコン単結晶球体の秤量が行われていた [16]。その機械式等比天秤では、十字型構造の皿がシリコン単結晶球体の保持に用いられていた。シリコン単結晶球体との接触部分にはテフロンが使用され、4 つの接触点を有していた。本論文の真空天秤では、直径 2 mm、長さ 6 mm の 3 個の銅ニッケル合金製円柱形部品でシリコン単結晶球体を保持している。接触部分が金属製のため、導電性に優れており、秤量結果の系統的なずれの要因となる静電気の影響を取り除くことができる。また、3 点での支持は、4 点での支持に比べて球体をより安定に保持できる。

手動の機械式等比天秤 NRLM-2 を用いたシリコン単結晶球体の秤量は空気中での測定のみであった。その質量差測定の標準不確かさは、25 μg であった [16]。本研究では、空気中および真空中でシリコン単結晶球体を秤量した。空気中での質量差測定の標準不確かさは、6.6 μg であり、手動の機械式等比天秤を用いたときの 3.8 分の 1 に改善した。

真空下での秤量を行える天秤について、これまでに小林らが開発した手動の機械式等比天秤 [3] と Gläser らが開発した真空容器内に設置された直示天秤がある [4]。1 回の秤量比較あたりの標準偏差は、それぞれ 0.3 μg と 2 μg である。本論文の真空天秤の 1 回の秤量比較あたりの標準偏差は 0.12 μg であり、小林らと Gläser らが開発した天秤よりも小さなばらつきでの秤量比較を達成した。

一組のステンレス鋼製シンカーを用いて測定した空気密度の標準不確かさ $2.0 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-3}$ は、Gläser らによる空気密度測定の標準不確かさ $6.1 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-3}$ [4]のおよそ3分の1である。これは、本研究では、Gläser らが使用しているステンレス鋼製シンカーに比べて、およそ4.0倍の体積差を有するステンレス鋼製シンカーを用いていることに起因する。高精度な空気密度測定には、直径と高さがそれぞれおよそ76 mmという大型の円柱形分銅を秤量できる真空天秤の自動分銅交換器と秤量皿の設計が、有効に機能していると言える。

執筆者が真空天秤を用いて参加した、1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K4 では、日本の報告値の参照値からのずれの大きさは、 $2.8 \mu\text{g}$ であった。この値は、小林らが開発した機械式等比天秤 NRLM-2 を用いて参加した1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K1 での参照値からのずれの大きさ $20 \mu\text{g}$ に比べて小さい。このことは、本論文の真空天秤の優れた性能を示している。

シリコン表面への水蒸気の物理吸着量については、これまでに秤量法によって測定された結果があり、相対湿度 50 %で $0.105(0.010) \mu\text{g cm}^{-2}$ [16]、 $0.009(0.009) \mu\text{g cm}^{-2}$ [17]となっている。本研究で得られた値 $0.004(2) \mu\text{g cm}^{-2}$ とは2倍から26倍という大きな違いがある。これらの違いは、使用している試料の表面粗さおよび清浄度に起因すると考えられる。

以上のように、本研究で開発された真空天秤は、非常に優れた性能を有している。真空天秤は、X線結晶密度法によってシリコン単結晶球体で実現された「キログラム」に基づいて、質量標準を設定・維持・供給することに寄与する。また、真空天秤は、各国の計量標準研究機関でキブル・バランスによって実現された「キログラム」との比較にも役立つと言える。

今後のキログラムの秤量比較に関する研究としては、(1) 大気に開放せずにシリコン単結晶球体または円柱形分銅を交換し、秤量するロードロック・システムの開発、(2) 表面汚染を防ぐ、窒素ガス等の不活性ガス中での分銅の保存、(3) 再現性の高い分銅の洗浄方法の開発が考えられる。

2.7 結論

真空天秤を設計、導入し、1つの置換秤量あたり標準偏差 $0.12 \mu\text{g}$ でのキログラムの高精度な秤量を実現した。空気密度は、一組のステンレス鋼製シンカーを真空下および空气中で秤量することにより、標準不確かさ $2.0 \times 10^{-5} \text{ mg cm}^{-3}$ の高精度で決定することができる。1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K4 に参加し、日本の報告値は、国際的に整合性していることを確認した。また、空气中で定義された従来の「キログラム」と真空中で実現された新しい「キログラム」とを繋ぐ、水蒸気の表面吸着量の測定を行った。

参考文献

- [1] 加藤芳三, 小林好夫, 須藤清二, 水島敏男, 『中央計量検定所報告』, vol. 5, no. 3, pp. 330–337, 1956.
- [2] 小林好夫, 『計量研究所報告』, vol. 30, Supplement 103, pp. 107–172, 1981.
- [3] 小林好夫, 根津嘉明, 内川恵三郎, 池田進, 矢野宏, 『計量研究所報告』, vol. 33, no. 2, pp. 127–138, 1984.
- [4] M. Gläser, R. Schwartz, and M. Mecke, *Metrologia*, vol. 28, no. 1, pp. 45–50, 1991.
- [5] S. Mizushima, M. Ueki, and K. Fujii, *Metrologia*, vol. 41, no. 2, pp. S68–S74, 2004.
- [6] P. Giacomo, *Metrologia*, vol. 18, no. 1, pp. 33–40, 1982.
- [7] R. S. Davis, *Metrologia*, vol. 29, no. 1, pp. 67–70, 1992.
- [8] A. Picard, R. S. Davis, M. Gläser, and K. Fujii, *Metrologia*, vol. 45, no. 2, pp. 149–155, 2008.
- [9] P. Kunz, “Temperature-protected weighing apparatus with bearing enclosure,” 米国特許 4280577, 出願日 1980年5月21日.
- [10] M. Gläser, *Measurement Science and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 20–24, 2000.
- [11] C. Aupetit *et al.*, *Metrologia*, vol. 41, no. 1A, 07002, 2004.
- [12] Bureau International des Poids et Mesures, *Measurement comparisons in the CIPM MRA, Guidelines for organizing, participating and reporting, CIPM MRA-G-11*, <https://www.bipm.org/en/cipm-mra/cipm-mra-documents/>, 2022年1月19日閲覧。
- [13] L. O. Becerra *et al.*, *Metrologia*, vol. 51, no. 1A, 07009, 2014.
- [14] S. Mizushima, *Metrologia*, vol. 41, no. 3, pp. 137–144, 2004.
- [15] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [16] Y. Nezu, S. Ikeda, K. Uchikawa, K. Fujii, and M. Tanaka, 『計量研究所報告』, vol. 43, no. 2, pp. 89–94, 1994.
- [17] A. Picard, reported at Avogadro WG Tsukuba, 2001.

第3章 重力加速度の測定

重力加速度は、重力によって引き起こされる物体の加速度として定義される。地球上の重力は、地球の質量による万有引力と地球の自転による遠心力の合力として与えられる。

第1章で述べたように、キブル・バランスを用いた「キログラム」の実現では、秤量モードでのコイルに流す電流 I の測定、運動モードでのコイルの速度 v の測定、コイルに発生する誘導電圧 U の測定とともに、装置が設置されている場所での局所的な重力加速度 g を高精度に計測する必要がある。現在、産業技術総合研究所 計量標準総合センターでは、「キログラム」の実現にX線結晶密度法を採用しており、キブル・バランスに関する研究は実施されていない。しかしながら、今後日本でも米国、カナダ、フランスなどで採用されているキブル・バランスを用いた「キログラム」の実現が必要となる可能性は残されている。

また、高精度な重力加速度計測は、キブル・バランスを用いた「キログラム」の実現のみならず、幅広い分野で利用されている。計測標準においては、質量が既知の分銅またはおもりに作用する重力を利用して、力標準、トルク標準、圧力標準などの力学系計測標準が実現されている。これらの力学系計測標準の実現には、標準機が設置されている場所の高精度な重力加速度の値が必要とされる。

さらに、資源探査、地震学、火山学、地球物理学においては、ブーゲー異常 (Bouguer anomaly) と呼ばれる地下構造を反映する重力異常が利用される。ブーゲー異常は、重力加速度の実測値と地球楕円体の正規重力に標高と地形の効果を補正したモデルの理論値との差として与えられる。

また、ブーゲー異常が推定できれば、逆に重力加速度の実測値と地形効果の補正から、その地点の標高を決定することができるので、重力加速度計測は測地学においても重要である。国土地理院は、国内に約 14,000 点の重力点で構成される日本重力基準網を整備している [1]。これらは、測地学、資源探査、地震学、火山学に利用されるとともに、はかりなどの計量機器の表示の簡易的な補正にも利用されている。

本章では、執筆者が実施した重力加速度計測に関する研究について述べる。本研究で使用した絶対重力計は、米国 Micro-g LaCoste 社の FG5 型絶対重力計であり、1998 年に産業技術総合研究所 計量標準総合センターの前身である計量研究所に導入された [2]。FG5 型絶対重力計は、1997 年の時点で、国際度量衡局 (BIPM) および英国国立物理学研究所 (NPL) で採用されていた。本研究では、「キログラム」の実現という目的の達成のため、相対値で 10^{-9} の水準での国際整合性を確保することを重視し、絶対重力計自体の開発には踏み込んでいない。

FG5 型絶対重力計は、(1) 落体の位置と時間のデータ組の自動取得とリアルタイム処理、(2) スーパー Spring (Super Spring) と呼ばれる長周期 (30 s から 60 s) の能動型振動絶縁装置、(3) 地球潮汐、海洋潮汐、極運動、および大気引力による重力補正のリアルタイム処理、という絶対重力計として優れた性能を有する。2017 年の時点で、FG5 型絶対重力計は、米国、スイス、オーストリア、台湾、タイ、サウジアラビア、トルコ、韓国の計量標準研究機関で採用されており、絶対重力加速度計測において「事実上の標準 (de facto standard)」となっている。

本章は以下のように構成されている。3.1 節では、これまでの重力加速度計測の研究について記述する。3.2 節では、絶対重力計の原理について述べる。3.3 節では、重力加速度計測の補正量と不確かさについて述べる。3.4 節では、絶対重力計の国際比較の方法を示す。3.5 節では、これまでに開催された絶対重力計の国際比較について概説する。3.6 節では、絶対重力計の国際比較の結果を示す。キブル・バランスを用いた「キログラム」の実現を目指す米国、フランス、スイス、韓国の計量標準研究機関およびジュール・バランスを用いた「キログラム」の実現を目指す中国の計量標準研究機関が、この国際比較に参加している。3.7 節では、研究結果を考察する。最後に 3.8 節で、重力加速度計測に関する研究をまとめる。

3.1 これまでの研究

重力加速度の精密測定は、最初に可逆振り子を用いて行われた。その精度は、振り子の有効長の変化によって制限され、相対値で 10^{-6} の水準である [3]。

真空技術と電子工学の進展とともに、自由落下する落体の運動から重力加速度を決定する研究が行われた。日本では、目盛線の刻まれた標準尺を真空中で自由落下させて、目盛線が観測点を通過する時間を測定して、重力加速度を決定することが試みられ、相対値で 1×10^{-6} の精度が達成された [4]。

また、真空中を自由落下するコーナーキューブ (corner cube、3 枚の平面鏡を互いに直角に組み合わせ、入射した光を 3 回の反射で元の方向に戻す光学素子) の運動を光学干渉計を用いて計測する方式が開発され、重力加速度計測の精度は、飛躍的に向上した。そして、絶対重力計が小型化され、持ち運びが可能になると、測定結果について、絶対重力計間の比較が可能となり、測定値の信頼性を確認することができるようになった。

国際度量衡局の Sakuma は、コーナーキューブの自由上昇と自由落下を利用した絶対重力計を開発した [5]。さらに、可搬型の絶対重力計 GA 60 型 (JAEGER 社) を開発した。重力加速度測定における系統的効果は、主としてレーザービームの鉛直からのずれに由来し、最大でも $3 \mu\text{Gal}$ (相対値で 3×10^{-9}) と評価された [6]。米国・宇宙物理学研究所連合 (JILA) の Faller らは、自由落下レーザー干渉法の原理に基づいた、可搬性に優れた絶対重力計を開発した。その精度は $6 \mu\text{Gal}$ から $10 \mu\text{Gal}$ と評価された [7]。この JILA の絶対重力計は、さらに改良され、FG5 型絶対重力計が開発された [8]。

このような可搬性を有した絶対重力計の国際比較は、1981 年からおよそ 4 年ごとに、フランス・パリ郊外の国際度量衡局で開催されていた。執筆者が初めて参加した第 6 回絶対重力計の国際比較 (2001 年) より前には、絶対重力計の国際比較への日本の機関の参加は、国立天文台が参加した第 3 回絶対重力計の国際比較 (1989 年) と国土地理院が参加した第 4 回絶対重力計の国際比較 (1994 年) の 2 回のみである。

3.2 絶対重力計の原理

図 3-1 に FG5 型絶対重力計の概略図を示す [8]。コーナーキューブが取り付けられている落体を真空中で自由落下させ、その位置と時間がマッハ・ツェンダー干渉計 (Mach-Zehnder interferometer) と時間間隔分析器 (time interval analyzer) を用いて計測される。レーザー光源には、波長がおよそ 633 nm のヨウ素安定化 He-Ne レーザーが使用される。図 3-2 は FG5 型絶対重力計の写真である。

落体槽は、直径 200 mm、高さ 660 mm の円筒形真空容器であり、三脚で支えられている。落体槽内の圧力は、イオンポンプによって 1×10^{-4} Pa 以下に保たれる。落体槽の外部には駆動電動機が取り付けられており、磁性流体フィードスルーを介して、駆動力が落体槽内部に導入される。これにより、落体槽内のカートを上下に運動させることができる。

絶対重力計は、落体槽、三脚、干渉計、スーパースプリングに分離可能で、容易に持ち運ぶことができる。落体槽とスーパースプリングには、輸送時の振動または衝撃による損傷が起きないように、可動部分を固定することができる仕組みが取り付けられている。

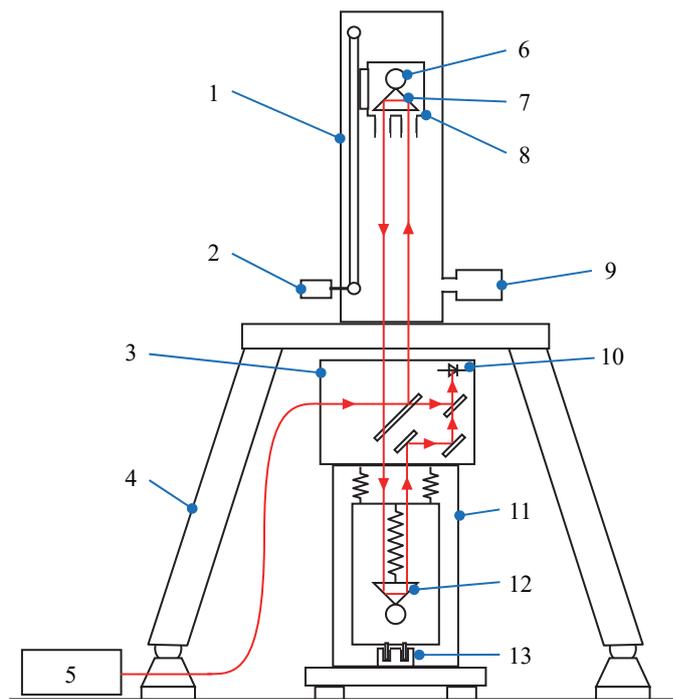


図 3-1 絶対重力計の概略図 [8]。1 落体槽、2 駆動電動機、3 光学干渉計、4 三脚、5 He-Ne レーザー、6 光学ガラス球、7 落体に取り付けられたコーナーキューブ、8 カート、9 イオンポンプ、10 フォトダイオード、11 スーパースプリング、12 参照コーナーキューブ、13 サーボ・コイル。装置の幅は約 920 mm、高さは約 1500 mm である。

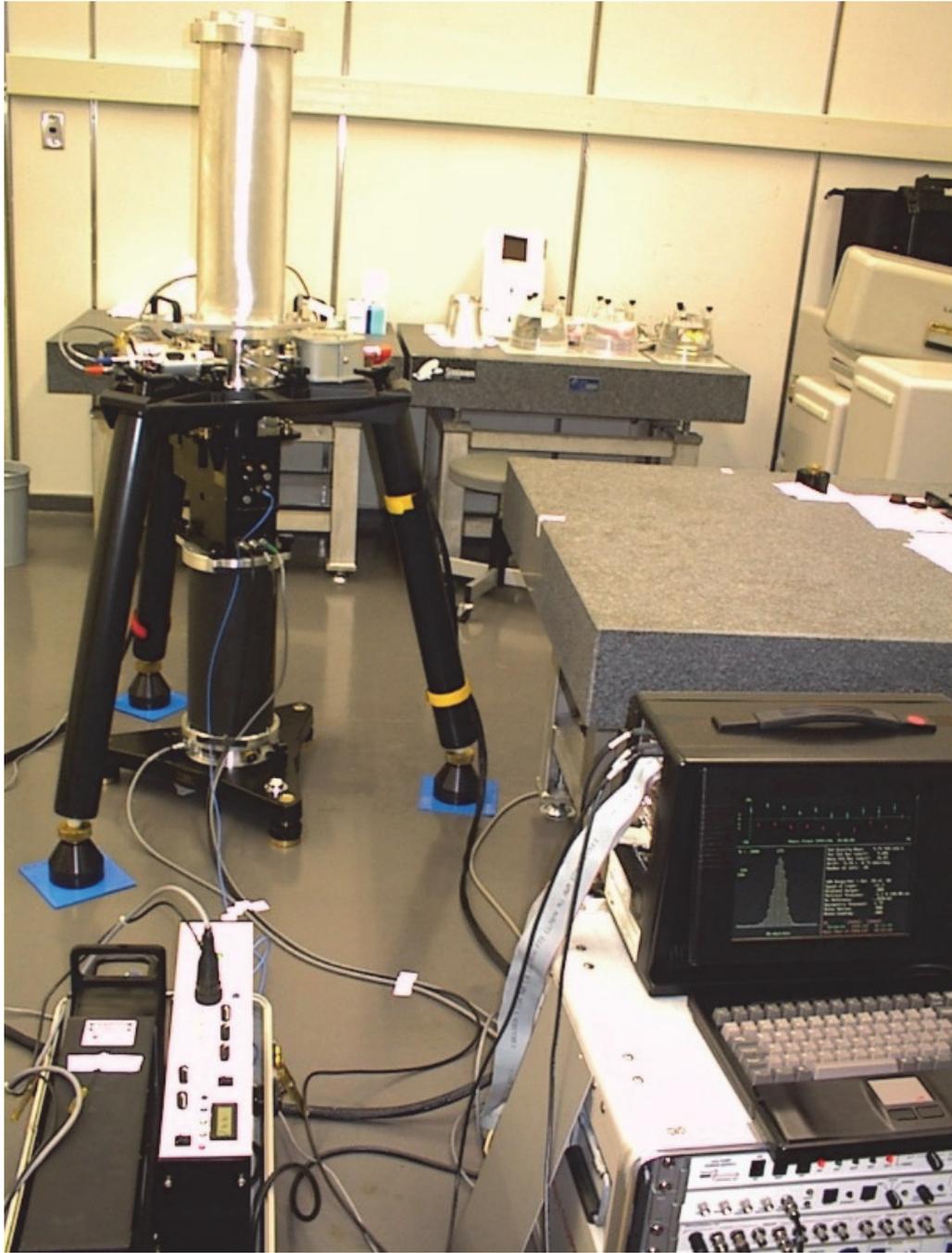


図 3-2 絶対重力計の写真。手前右に見えるのは絶対重力計の制御装置であり、手前左に見えるのはレーザーである。

(a) 落体槽の内部

(b) 落体

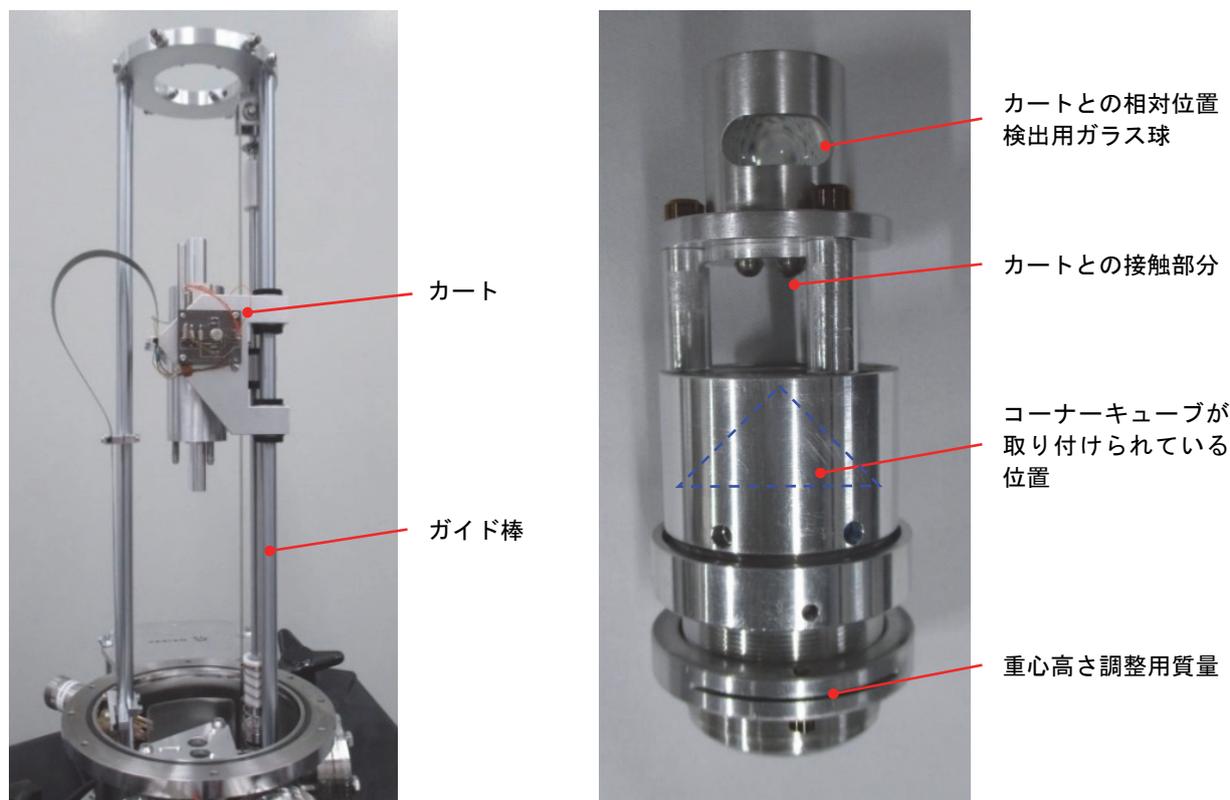


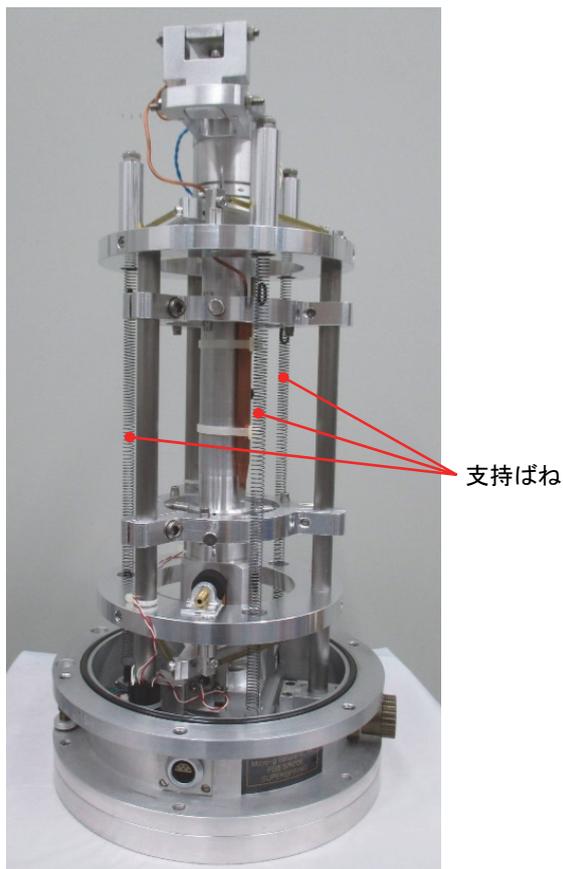
図 3-3 絶対重力計の落体槽の内部と落体の写真。(a) 落体槽の内部。カートはガイド棒上を上下に運動する。落体槽の寸法は、直径 200 mm、高さ 660 mm である。(b) カートに内蔵されている落体。落体の寸法は、直径 39 mm、高さ 94 mm、その質量は、約 100 g である。

カートは、ガイド棒上を制御された速度で運動し、内蔵する落体の自由落下、受け止め、持ち上げを行う (図 3-3)。自由落下では、最初にカートは重力加速度を超える加速度で下方に運動し、カート内の落体は、カートと機械的な接触がない状態 (カート内で浮いた状態) になる。カートと落体の相対的な位置は、カート内に取り付けられている光源と光学センサー、落体の上部に取り付けられている光学ガラス球からなるシステムによって計測される。この計測により、落体が約 200 mm の落下中にカートと機械的に接触しないように、カートの速度は調整される。

また、カートは、内蔵する落体の大部分を覆い、落体と一緒に運動することで、真空排気された落体槽内の残留ガスによる自由落下中の落体への抵抗を低減させる。これにより、残留ガスによる重力加速度測定への系統的な効果を減少させている。

落体に取り付けられたコーナーキューブの光学中心と一致するように、落体の重心高さは調整されている。これにより、落下中の落体の回転による重力加速度値の偏差は低減される。

(a) スーパースプリングの内部



(b) スーパースプリングの原理

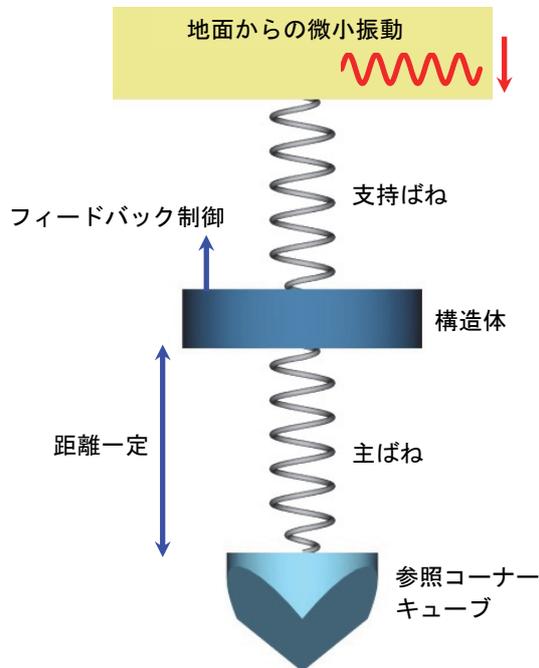


図 3-4 絶対重力計の除振装置として用いられるスーパースプリング [9]。(a) スーパースプリングの内部。中央の構造体は 3 本の支持ばねで支えられている。中央の筒の中に主ばねがあり、参照コーナーキューブが吊るされている。サーボ・コイルを用いたフィードバック制御機構は、下部にある。スーパースプリングの寸法は、直径 200 mm、高さ 460 mm である。(b) スーパースプリングの原理。主ばねの長さを一定に保つように、構造体にフィードバック制御された力が加えられる。これにより、参照コーナーキューブの振動の振幅は小さく、振動の周期は長くなる。

参照コーナーキューブは、スーパースプリングと呼ばれる能動型除振機構 [9]に保持されている (図 3-4)。これにより、鉛直方向の振動の振幅は小さく、周期は 30 s から 60 s に長くなり、参照コーナーキューブは、落下時間約 0.2 s の自由落下運動に対する慣性参照として機能する。スーパースプリングを使用することにより、それを使用しない場合に比べて、重力加速度測定のばらつきは数 10 分の 1 に小さくすることができる。

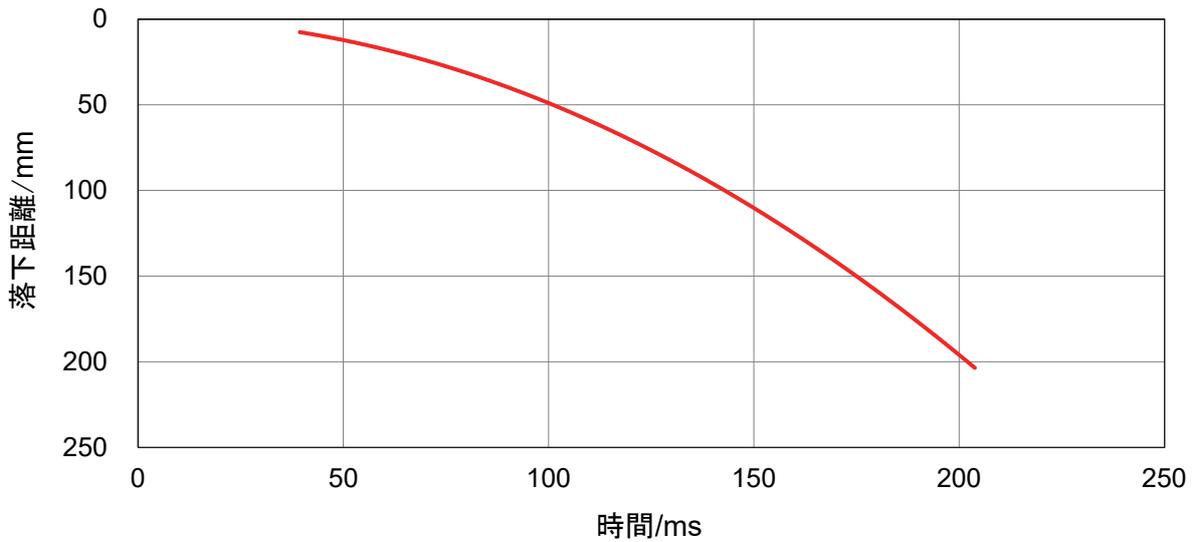


図 3-5 自由落下する落体の時間と落下距離（落体の軌道）のシミュレーション。計算には重力加速度値 9.79949 m s^{-2} を使用した。FG 型絶対重力計では、落下距離 7.6 mm から 204 mm までのデータが重力加速度の決定に用いられる。落体の落下直後は機械的振動により、干渉縞の検出漏れが生じるため、落下直後のデータは重力加速度の決定に用いられない。

通常、干渉縞 1000 個ごと、つまり落下距離約 0.32 mm (= 633 nm × 1000/2) ごと、の時間間隔が、校正されたルビジウム原子時計を参照した、時間間隔分析器 (time interval analyzer) を用いて計測される。解析される 1 回の落下距離は約 200 mm、落下時間は約 0.2 s である (図 3-5)。およそ 620 個の落体の位置と時間のデータ組が抽出され、それらに落体の運動方程式から得られる関数をフィッティングすることで、重力加速度が決定される。

自由落下する落体の運動方程式は、重力加速度が垂直勾配を持つとき、次のように表すことができる。

$$\frac{d^2x}{dt'^2} = g_0 + \gamma(x - x_0) \quad (3-1)$$

$$t' = t + \frac{|x - x_0|}{c} \quad (3-2)$$

ここで、 x は落体の位置、 x_0 は時間 $t = 0$ での落体の初期位置、 g_0 は落体の初期位置での重力加速度、 γ は垂直重力勾配 (地表ではおよそ $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-2}$)、 c は真空中の光速である。式(3-2)の時間に関する補正は、光学干渉計での落体の位置の計測において、真空中の光速が有限であることに起因する。その効果は、FG5 型絶対重力計では、およそ +12 μGal (相対値で $+1.2 \times 10^{-8}$) である。

微分方程式(3-1)の解は、次のようになる。

$$x = x_0 + \frac{v_0}{\gamma^{1/2}} \sinh(\gamma^{1/2} t') + \frac{g_0}{\gamma} [\cosh(\gamma^{1/2} t') - 1] \quad (3-3)$$

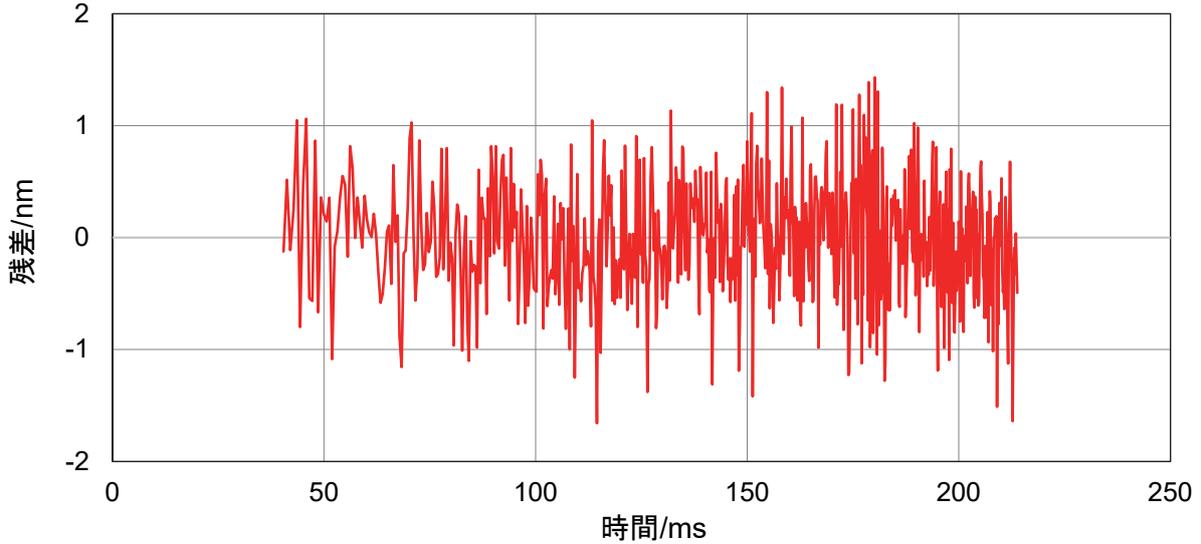


図 3-6 自由落下する落体の位置と時間の 620 個のデータ組を式(3-4)にフィッティングしたときの、落体の位置の残差の一例。残差の標準偏差は 0.52 nm である。

ここで、 v_0 は時間 $t = 0$ での落体の初期速度である。 $|\gamma^{1/2}t'| \ll 1$ が成り立つ条件下（地表では $t' \ll 5.8 \times 10^2$ s）では、式(3-3)は次のように近似的に表すことができる。

$$x \simeq x_0 + v_0 \left(t' + \frac{1}{6} \gamma t'^3 \right) + \frac{1}{2} g_0 \left(t'^2 + \frac{1}{12} \gamma t'^4 \right) \quad (3-4)$$

上記の式に対して最小二乗法を適用すると、落体の位置と補正された時間のデータ組 (x_i, t'_i) を用いて、次の行列方程式から x_0 、 v_0 、 g_0 を得ることができる。

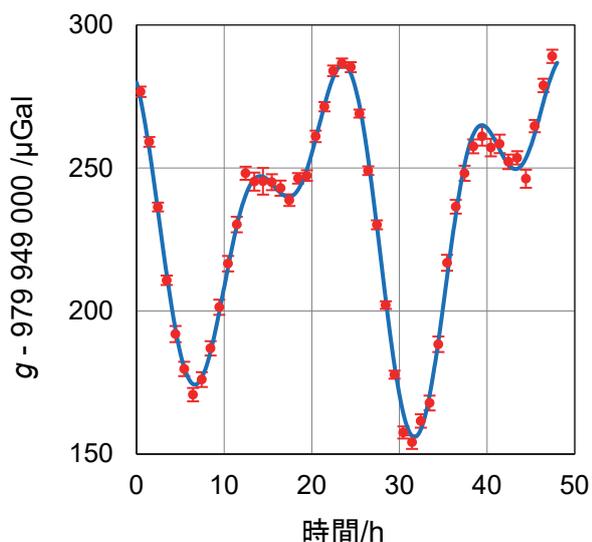
$$\begin{bmatrix} n & \sum_i \alpha_i & \sum_i \beta_i \\ \sum_i \alpha_i & \sum_i \alpha_i^2 & \sum_i \alpha_i \beta_i \\ \sum_i \beta_i & \sum_i \alpha_i \beta_i & \sum_i \beta_i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_0 \\ v_0 \\ \frac{1}{2} g_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_i x_i \\ \sum_i x_i \alpha_i \\ \sum_i x_i \beta_i \end{bmatrix} \quad (3-5)$$

ここで、 n は落体の位置と時間のデータ組の数、 $\alpha_i \equiv t'_i + \frac{1}{6} \gamma t_i'^3$ 、 $\beta_i \equiv t_i'^2 + \frac{1}{12} \gamma t_i'^4$ である。得られた g_0 の値は、その落下で測定された重力加速度値である。

FG5 型絶対重力計では、通常、1 回の落下において、(7.6 mm, 39 ms) から (204 mm, 204 ms) までの範囲の、位置約 0.32 mm ごとの 620 個の落体の位置と時間のデータ組が用いられる。

図 3-6 は、自由落下する落体の位置と時間のデータ組をフィッティングしたときの位置の残差の一例を示している。残差の標準偏差は 0.52 nm となった。その大きさは、落下距離の全長 200 mm に対して 2.6×10^{-9} 、レーザー光の波長 633 nm に対して 8.2×10^{-4} であり、小さな残差でフィッティングができていることを示している。

(a) 地球潮汐の補正前



(b) 地球潮汐の補正後

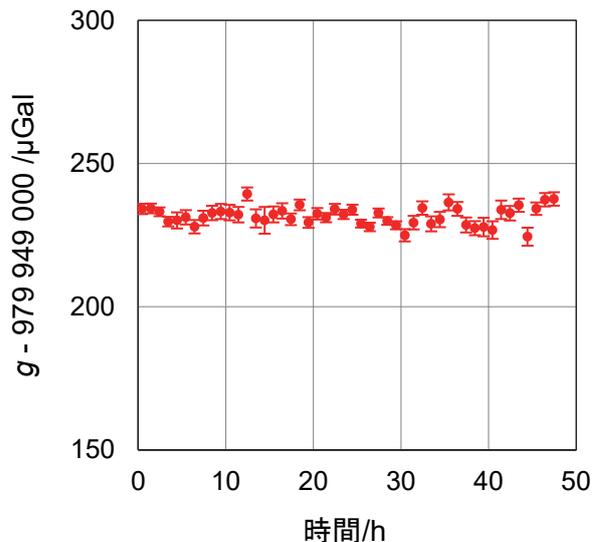


図 3-7 観測した重力加速度の時間変化。エラーバーの大きさは 100 回繰り返し落下させた観測値の標準偏差を示す。(a) 点は地球潮汐の補正前の観測値。線は ETGTAB と呼ばれる潮汐補正モデル [10]を用いて得られる、重力加速度の変化を観測値に重ねたものである。(b) 地球潮汐の補正後の観測値。(1 $\mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2}$)。

図 3-7(a)は、絶対重力計を用いて 48 時間に亘って観測した、地球潮汐（太陽と月からの引力とそれによる地球の弾性変形の効果）を補正する前の重力加速度である。各データ点は、1 時間ごとに 100 回行った自由落下測定の平均値である。観測した重力加速度には、振幅が数 100 μGal （相対値で 10^{-7} の桁）の地球潮汐が明確に表れている。

図 3-7(b)は、観測した重力加速度に地球潮汐を補正した重力加速度を示している。地球潮汐を補正した後の重力加速度の標準偏差は 3.2 μGal となった。これは相対値で 3.2×10^{-9} であり、相対値で 2×10^{-8} の標準不確かさを目指す新しい質量単位「キログラム」の実現において、十分に小さなばらつきで重力加速度が決定できることをが明らかとなった。

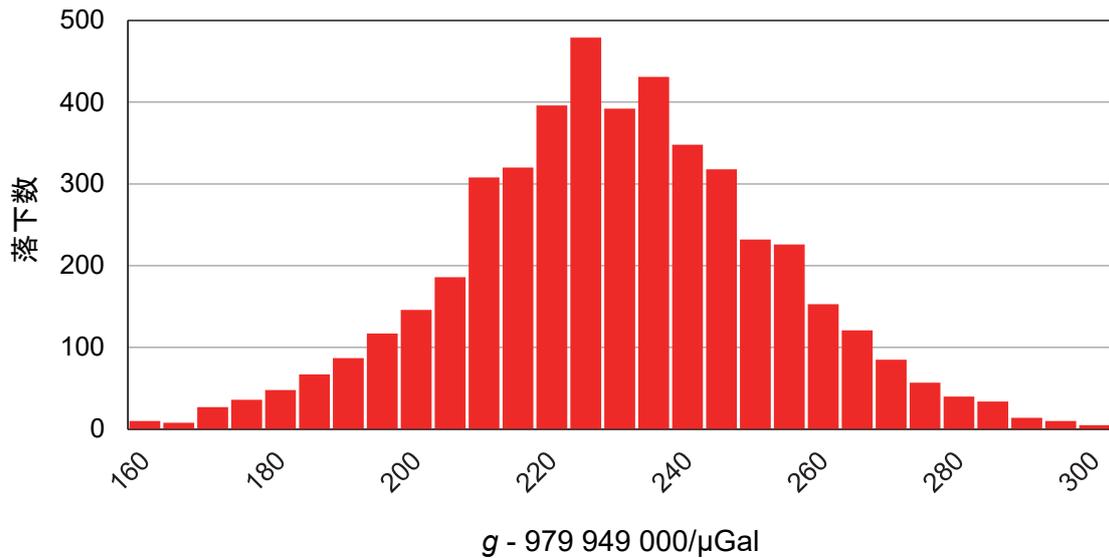


図 3-8 観測時間 48 h で自由落下を 4800 回行って得られた地球潮汐補正後のヒストグラム。自由落下 1 回あたりの標準偏差は $24 \mu\text{Gal}$ となった。 $(1 \mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2})$ 。

図 3-8 は、48 時間に亘って観測された、4800 回の自由落下で得られた重力加速度について、地球潮汐補正後のヒストグラムを示している。1 回の自由落下観測あたりの標準偏差は、 $24 \mu\text{Gal}$ となった。他方、筑波山山腹などの安定な基盤上での測定では、1 回の自由落下観測あたりの標準偏差 $10 \mu\text{Gal}$ 未満が可能であることが、これまでの観測で経験的に分かっている。

比較的大きな標準偏差は、本研究で観測を実施した産業技術総合研究所 計量標準総合センターが、人工的な振動発生源である市街地にあること、および、付近の地質が比較的軟弱であることに起因すると考えられる。観測地点の周辺の地質は、厚い堆積物と堆積岩で覆われており、安定な基盤までの深さはおよそ 573 m に達する [10]。

3.3 重力加速度計測の補正量と不確かさ

計測された重力加速度値には、地球潮汐、海洋潮汐、極運動、大気引力と荷重、測定高さ、自己引力、レーザー回折の7つの補正が加えられる。それらを表 3-1 にまとめる。

これらの補正のうち、最も大きいのは、太陽と月からの引力とそれによる地球の弾性変形に対する補正である。この補正は、地球潮汐補正と呼ばれ、その値は、およそ $-100 \mu\text{Gal}$ から $+200 \mu\text{Gal}$ の範囲にある。地球潮汐は、周期およそ 12 h、24 h、14 d、28 d などの多数の成分（分潮）の重ね合わせからなる。本研究の地球潮汐補正は、主に ETGTAB と呼ばれる潮汐補正モデル [11]を利用して行われた。

海洋潮汐補正は、海水の質量分布の変動に伴う、海水の質量からの引力とその荷重による地球の弾性変形の変動に対する補正である。観測点ごとに異なる振幅と位相を持ち、産業技術総合研究所 計量標準総合センターでは、その補正の大きさは、 $-5 \mu\text{Gal}$ から $+8 \mu\text{Gal}$ である。

極運動補正は、およそ 14 か月周期の地球の自転軸の運動に伴う、観測点での遠心加速度の変化に対する補正である。補正量は $\delta g = -1.164 \omega^2 a \cdot 2 \sin \phi \cos \phi (x \cos \lambda - y \sin \lambda)$ で見積もることができる [12]。ここで、 $\omega (= 7.292 115 \times 10^{-5} \text{ rad s}^{-1})$ は地球の自転の角速度、 $a (= 6.378 136 \times 10^6 \text{ m})$ は地球の赤道半径、 ϕ と λ は観測点の緯度と経度、 x と y は国際地球回転・基準系事業 (IERS) が観測し、決定した極の位置である。産業技術総合研究所 計量標準総合センターでは、その補正量は、およそ $-1 \mu\text{Gal}$ から $+8 \mu\text{Gal}$ である。

大気引力と荷重の補正は、大気の質量からの引力と大気の荷重による地球の弾性変形に対する補正である。補正量は、 $\delta g = A(p - p_n)$ で見積もることができる [12]。ここで、 $A (= 3.0 \times 10^{-3} \mu\text{Gal Pa}^{-1})$ は気圧アドミッタンス係数、 p は観測された大気圧、 p_n は観測点の標高から決定される標準大気圧である。

測定高さの補正は、設置した重力計の測定位置について、重力点からの高さに対する補正である。測定位置が高くなるほど、地球の中心から離れるため、重力加速度値は小さくなる。垂直重力勾配は、地球の表面では、およそ $-3 \mu\text{Gal cm}^{-1}$ の値をもつ。重力点上の垂直重力勾配は、スプリング式の相対重力計を用いて、決定することができる。

表 3-1 重力加速度計測における補正量とその典型的な大きさ

補正量	成因	典型的な大きさ
地球潮汐	太陽と月からの引力と地球の弾性変形	$-100 \mu\text{Gal}$ から $+200 \mu\text{Gal}$
海洋潮汐	海水質量からの引力と海水荷重による地球の弾性変形	$-5 \mu\text{Gal}$ から $+8 \mu\text{Gal}$
極運動	地球の自転軸の運動に伴う遠心加速度の変化	最大 $10 \mu\text{Gal}$ 程度
大気引力と荷重	大気の質量からの引力と荷重による地球の弾性変形	$+0.3 \mu\text{Gal/hPa}$
測定高さ	地球の中心からの距離による垂直方向の重力変化	$-3 \mu\text{Gal cm}^{-1}$
自己引力	重力計の質量 (約 80 kg) による引力	$-1.4 \mu\text{Gal}$
レーザー回折	有限直径のレーザー光線の湾曲した波面に伴う鉛直からのずれ	$+1.2 \mu\text{Gal}$

($1 \mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2}$)

自己引力補正は、重力計自体の質量による落体への引力に対する補正である。質量約 80 kg の FG5 型絶対重力計では、およそ $-1.4 \mu\text{Gal}$ と見積もられる。

レーザー回折の補正は、光学干渉計で用いられているレーザー光の波面が曲率をもつことによる計測の偏りに対する補正である。必要な補正量は $\Delta g \approx (\lambda^2 / (4\pi\omega_0^2))g$ で見積もることができる。ここで、 λ はレーザー光の波長、 ω_0 はビーム・ウェスト半径 (光の強度が $1/e^2$ になる半径) である。例えば、波長 $\lambda = 633 \text{ nm}$ の He-Ne レーザー光のビーム・ウェスト半径が $\omega_0 = 2.9 \text{ mm}$ のとき、補正量は $\Delta g = 1.2 \mu\text{Gal}$ となる [13]。

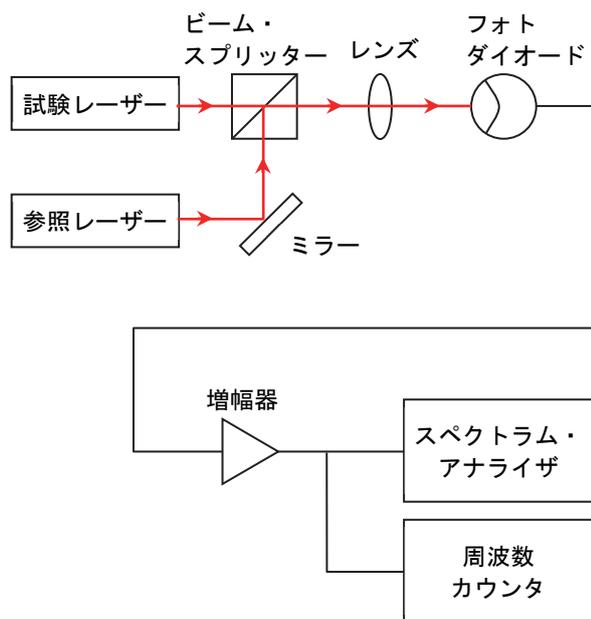


図 3-9 ビート信号観測装置。

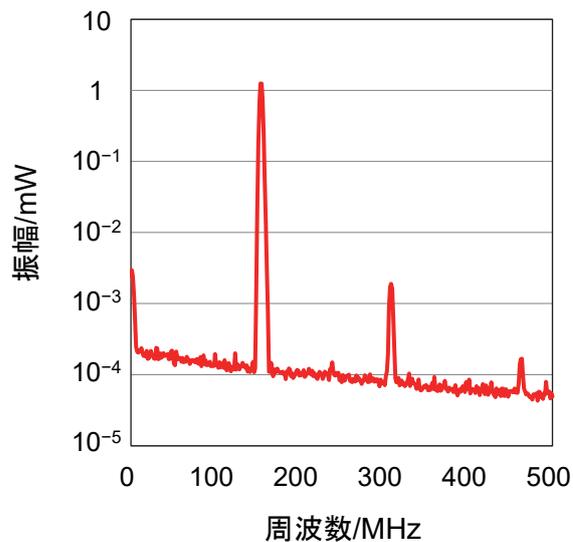


図 3-10 観測されたビート信号。

絶対重力計に用いる He-Ne レーザーの周波数は、ビート信号観測装置を用いて確認することができる (図 3-9)。これにより、重力加速度測定における長さの基準の正しさを確認することができる。

試験レーザーの光は、ビーム・スプリッターを用いて、既知の周波数をもつ参照レーザー光と重ね合わされ、フォトダイオードで電気信号に変換し、ビート信号が観測される。ビート信号の周波数は、周波数カウンタで計測される。試験レーザーと参照レーザーの間の周波数の差は、標準偏差 0.1 MHz (相対値で 2×10^{-10}) で決定することができる。

図 3-10 は、ビート信号をスペクトラム・アナライザで観測した結果である。試験レーザーの周波数と参照レーザーの周波数の差の整数倍の周波数が観測された。

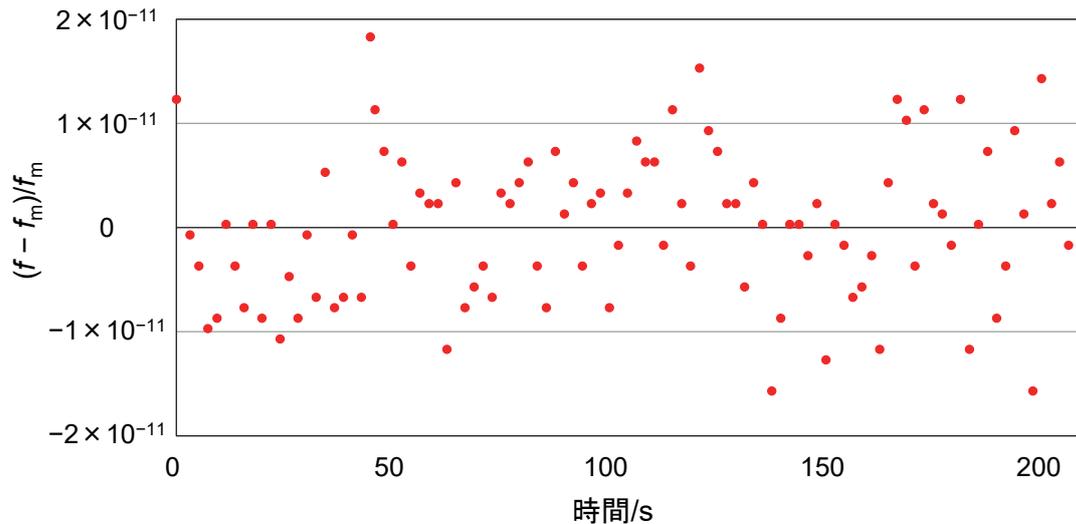


図 3-11 GPS 10 MHz 信号に対して測定されたルビジウム原子時計の周波数。周波数の平均値は $f_m = 10 \text{ MHz} + 0.89 \text{ mHz}$ で、標準偏差は 0.07 mHz である。

絶対重力計は、重力加速度計測における時間の基準として、10 MHz ルビジウム原子時計を用いている。10 MHz ルビジウム原子時計の周波数は、相対値で年間およそ 5×10^{-10} の経時変化をすることが分かっている。この変化を補正するため、GPS 受信機から出力される 10 MHz 信号を利用することができる。

使用した GPS 受信機は、4 つ以上の GPS 衛星からの信号を受信する。それぞれの GPS 衛星は 2 つのセシウム原子時計を搭載している。GPS 受信機から出力される 10 MHz 信号の相対標準不確かさは、 1×10^{-12} より小さく、アラン分散（平均時間 1 s）は、 5×10^{-12} である。

図 3-11 は、絶対重力計に取り付けられている 10 MHz ルビジウム原子時計の周波数を GPS 受信機を用いて観測した結果である。平均時間 2 s で 100 回測定した 10 MHz ルビジウム原子時計の周波数の平均値は $f_m = 10 \text{ MHz} + 0.89 \text{ mHz}$ 、標準偏差は 0.07 mHz （相対値で 7×10^{-12} ）であった。相対標準不確かさ 10^{-9} の水準の重力加速度計測において、十分に小さな不確かさで経時変化を補正することができると言える。

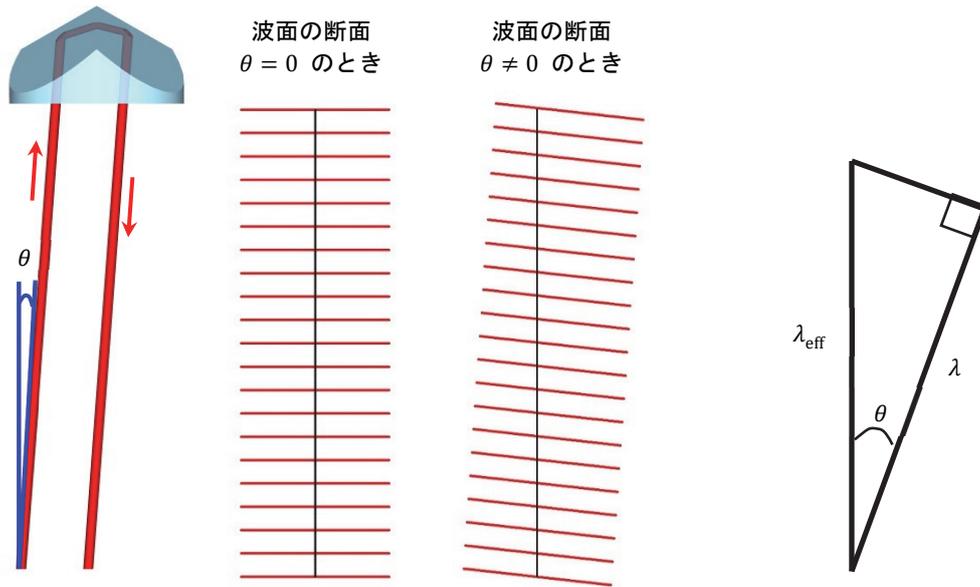


図 3-12 絶対重力計を用いた重力加速度計測におけるレーザー光の鉛直からのずれの効果。鉛直から角度 θ だけずれている場合、コーナーキューブが通過するレーザー光（波長： λ ）の波面の有効波長は、 $\lambda_{\text{eff}} = \lambda / \cos \theta$ と長くなる。波長 λ で算出したときの重力加速度値は、過少評価されたものになり、その量は $\Delta g/g = \cos \theta - 1 \approx -\theta^2/2$ である。

絶対重力計を用いた重力加速度計測において、測定値の系統的なずれを生じさせるいくつかの要因がある。その一つは、レーザー光の鉛直からのずれの効果である（図 3-12）。

レーザー光が鉛直から角度 θ だけずれてコーナーキューブに入射する場合には、レーザー光の波面の有効波長は、 $\lambda_{\text{eff}} = \lambda / \cos \theta$ で表すことができ、レーザー光が鉛直のときよりも長くなる。そして、波長 λ で算出したときの重力加速度値は、過少評価されたものとなる。その系統的な効果は、 $\Delta g/g = \cos \theta - 1$ で与えられ、 $\theta \ll 1$ のときには、 $\Delta g/g \approx -\theta^2/2$ と表すことができる。

レーザー光の鉛直性は、干渉計内に液体のエタノールが入った容器を置き、レーザー光をその液面で反射させて調整を行っている。この調整によるレーザー光の鉛直からのずれに起因する標準不確かさは、 $0.4 \mu\text{Gal}$ と見積もられた。これは、角度 θ の標準不確かさ $2.9 \times 10^{-5} \text{ rad}$ ($1.6 \times 10^{-3} \text{ }^\circ$) に相当する。

表 3-2 絶対重力計を用いた重力加速度計測の不確かさ評価

不確かさ要素	標準不確かさ/ μGal
繰り返し観測	0.13
レーザー周波数	0.05
Rb 原子時計の周波数	0.11
レーザー光の鉛直からのずれ	0.4
レーザー回折補正	0.3
機械的振動による光路長の変動	1.2
自己引力補正	0.08
フィッティングに用いる干渉縞の選択	0.3
絶対重力計の組み立ての再現性	2.7
地球潮汐補正	0.6
コリオリ効果	0.4
その他	0.8
合成標準不確かさ	3.2

($1 \mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2}$)

表 3-2 は、絶対重力計を用いた重力加速度計測の不確かさ評価をまとめたものである。繰り返し観測から評価される標準不確かさは $0.13 \mu\text{Gal}$ である。不確かさ要素は互いに独立とみなすことができるので、合成標準不確かさは、不確かさ要素の二乗和の根で計算される。その値は、 $3.2 \mu\text{Gal}$ である。

最大の不確かさ要素は、絶対重力計の組み立ての再現性で、 $2.7 \mu\text{Gal}$ と見積もった。この値は、3.6 節で述べる、5 回の絶対重力計の国際比較に参加して得られた、産業技術総合研究所 計量標準総合センターの絶対重力計の最大のずれ $-3.7 \mu\text{Gal}$ (2013 年の値) を考慮し、半幅 $4.7 \mu\text{Gal}$ の一様分布を仮定して見積もった。

このずれの発生原因は、まだ特定できていない。絶対重力計の組み立てでは、分離された各部分 (落体槽、三脚、干渉計、スーパースプリング) が手締めねじで機械的に結合される。さらに、組み立てでは、制御と計測のための多数の同軸ケーブルが各部分間に接続される。相対値で 10^{-9} の水準では、組み立てでの、これらの機械的結合状態および電氣的接触状態の再現性は、人の技量と装置の状態に依存し、それに伴う不確かさを与えると考えられる。

次に大きな不確かさ要素は、機械的振動による光路長の変動である。絶対重力計では、落体槽のみが真空排気され、干渉計とスーパースプリングの内部は空気で満たされている。測定時に落体槽で発生する振動 (振幅: $1 \mu\text{m}$ から $2 \mu\text{m}$ の正弦波) は、落体槽の光学窓を振動させ、光学干渉計測における光路長を $(n_a - 1)x$ だけ変化させる [8]。ここで、 n_a は空気の屈折率 (およそ 1.0003)、 x は光学窓の変位である。落下時の振動は、落下測定ごとの再現性が高いため、落下測定数を増やしても光路長の変動の効果を小さくすることはできず、系統的な偏差が発生する。本研究では、この機械的振動による光路長の変動を最大で $2 \mu\text{m}$ と仮定し、それによる不確かさを $1.2 \mu\text{Gal}$ と見積もった。

3.4 国際比較の方法

絶対重力計の比較は、特定の地点（重力点）の特定の高さでの重力加速度値を複数の絶対重力計でそれぞれ決定し、それらの値を比較することで実施される。測定対象である重力点は移動することができないため、絶対重力計を比較に用いる重力点に移動させる [14]。

絶対重力計の国際比較は、各国の絶対重力計を1つの施設に集めて、指定された期間内に施設内に設置された複数の重力点上で交互に測定を行うことで実施される。昼間に絶対重力計の設置と調整を行い、夜間に1hあたり100回程度の測定を連続して行う。その翌日には同一敷地内の別の重力点に移動し、同様の調整と測定を行う。こうして3か所から4か所の重力点の重力値を測定する。図3-13に重力点3か所、重力計3台の場合の比較の例を示す。

国際比較に参加する機関は、所有する絶対重力計を国際比較の開催地まで輸送する必要がある。輸送される絶対重力計の質量は、制御装置、周辺機器、輸送容器を加えると数100kgに達する。絶対重力計の国際比較の輸送費用は、数100万円必要となり、「キログラム」の国際比較の輸送費用と比較して、およそ10倍である。

測定高さによる重力加速度値の補正に必要な重力加速度の鉛直勾配は、国際比較の前後に、高さの異なる台に相対重力計を設置して測定される。相対重力計は、熔融石英ばねに釣り下げた質量を静電力で零位置に戻し、それに必要な電圧から重力を検出する装置である。

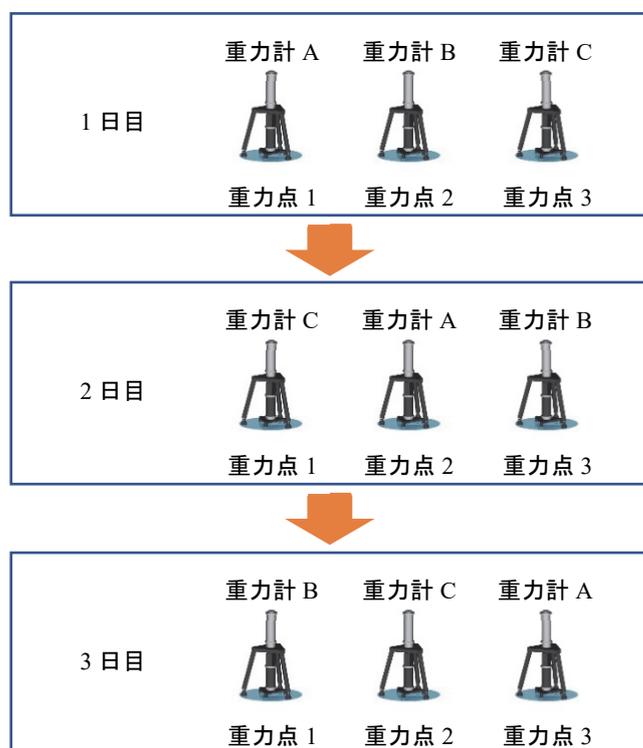


図3-13 絶対重力計の比較方法の例。重力計を移動して交互に測定する。3日間で重力点3か所を重力計3台で測定する場合、得られるデータは9個となる。それぞれの重力計に固有の偏差3個と重力点の重力値3個の合わせて6個の量が最小二乗法を用いて決定される。

国際比較に参加した各絶対重力計の固有の偏差と各重力点の重力値は、不確かさの2乗（分散）の逆数を重みとする、重み付き最小二乗法を用いた解析で決定される。解析では、参加した絶対重力計の偏差の重み付き平均が0となる拘束条件が適用される。ある絶対重力計の偏差が約95%の信頼の水準に対応する拡張不確かさ以内であるとき、その絶対重力計による測定値は、国際的に整合していると判定される。

3.5 これまでに開催された国際比較

絶対重力計の国際比較は、1981年からおよそ4年ごとに、これまで10回開催されている [15–24]。第1回（1981年）から第8回（2009年）の国際比較は、フランス・パリ郊外の国際度量衡局（BIPM）で開催された。そのうち、第6回（2001年）から第8回（2009年）の国際比較では、質量80tのコンクリート・ブロック上に重力点を設置して微小振動の影響を減らすことが試みられた。

国際度量衡局は、国際度量衡委員会（CIPM）の決定に基づき、2009年に重力加速度計測に関する活動を停止した。そのため、2013年以降の国際比較については、質量関連量諮問委員会・重力作業部会（CCM-WGG）が開催地を選定している。

国際度量衡局で開催された最後の国際比較（ICAG-2009） [22] 以降、絶対重力計の国際比較は、計量標準研究機関（NMI）または指名計量標準機関（DI）が参加する、CIPM基幹比較の形式で実施されている。CIPM基幹比較は、計量標準の国際相互承認協定（CIPM MRA）の枠組みにおいて、計測結果の国際的な同等性を裏付けるためのものである。計量標準研究機関または指名計量標準機関でない機関は、測定能力の十分な裏付けと見なされない、予備的国際比較に参加することができる。

国際度量衡局が重力加速度計測に関する活動を停止した後、重力加速度計測の信頼性維持の有り方が課題となった。そのため、2014年、質量関連量諮問委員会と国際測地学協会（IAG）は、それぞれの役割と協力を確認する戦略文書を合意した [25]。

第9回（2013年）の絶対重力計の国際比較は、ルクセンブルク Walferdange Underground Laboratory for Geodynamics で開催された [23]。これは、国際度量衡局以外の場所で開催された最初の絶対重力計の国際比較である。重力観測室は、石膏の鉱山跡地を利用して設置された。重力観測室は、坑道入口から約300m進んだ所で、地表から約100m下にあり、微小振動の少ない安定した環境である。

表 3-3 産業技術総合研究所 計量標準総合センターが参加した絶対重力計の国際比較

開催回	年	開催地	参加機関数	備考
第6回	2001	国際度量衡局（フランス Sèvres）	12 か国から 14 機関	質量 80 t のコンクリート・ブロック上の重力点が用いられた。
第7回	2005	国際度量衡局（フランス Sèvres）	16 か国から 19 機関	投げ上げ式と自由落下式の重力計の結果が初めて不確かさ以内で一致。
第8回	2009	国際度量衡局（フランス Sèvres）	16 か国から 21 機関	最初の CIPM 基幹比較 CCM.G-K1。
第9回	2013	ルクセンブルク大学 （ルクセンブルク Walferdange）	19 か国から 25 機関	国際度量衡局以外で初めて開催された絶対重力計の国際比較 CCM.G-K2。
第10回	2017	中国計量科学研究院（NIM） （中国 Changping Campus）	14 か国から 28 機関	欧州以外で初めて開催された絶対重力計の国際比較 CCM.G-K2.2017。

第10回(2017年)の絶対重力計の国際比較は、中国・北京の北北西約40 kmにある中国計量科学研究院(NIM)のChangping Campusで実施された[24]。欧州以外での絶対重力計の国際比較の開催は、これが初めてである。

重力観測室の広さは33.6 m×9.6 mで、岩盤にまで達する広さ9 m×5 mのコンクリート・ブロックが2基設置されている。コンクリート・ブロック上に重力点が10か所設置され、参加者はそのうち4か所で測定を実施した。一落下測定あたりの標準偏差はおよそ5 μGalであり、重力観測室は、非常に微小振動の少ない環境にある点と言える。

この国際比較には、中国、米国、フランス、ドイツ、日本、韓国、スイス、オーストリア、フィンランド、チェコ、トルコ、ルクセンブルク、サウジアラビア、タイの14か国から30台の絶対重力計が参加した[26]。

産業技術総合研究所 計量標準総合センターに所属する執筆者は、第6回(2001年)から第10回(2017年)までの合わせて5回の絶対重力計の国際比較に参加している。表3-3にそれらの概要をまとめる。

3.6 国際比較の結果

図 3-14 に第 6 回（2001 年）から第 10 回（2017 年）までの 5 回の絶対重力計の国際比較における産業技術総合研究所 計量標準総合センターの絶対重力計 FG5-213 の測定値の参照値（重み付き平均値）からの偏差を示す。産業技術総合研究所 計量標準総合センターの測定値の偏差の絶対値は、最大でも 2013 年の $3.7 \mu\text{Gal}$ で、約 95% の信頼水準に対応する拡張不確かさ $5.0 \mu\text{Gal}$ から $6.5 \mu\text{Gal}$ の値よりも小さかった。したがって、産業技術総合研究所 計量標準総合センターの絶対重力計 FG5-213 を用いた測定値は国際的に整合していることが明らかとなった。

図 3-15 から図 3-19 は、第 6 回（2001 年）から第 10 回（2017 年）までの 5 回の絶対重力計の国際比較における各国の測定結果をまとめたものである。これらの国際比較の結果は、計量標準の国際相互承認協定において、参加国の重力加速度計測の国際的な同等性を裏付けるデータとして利用される。

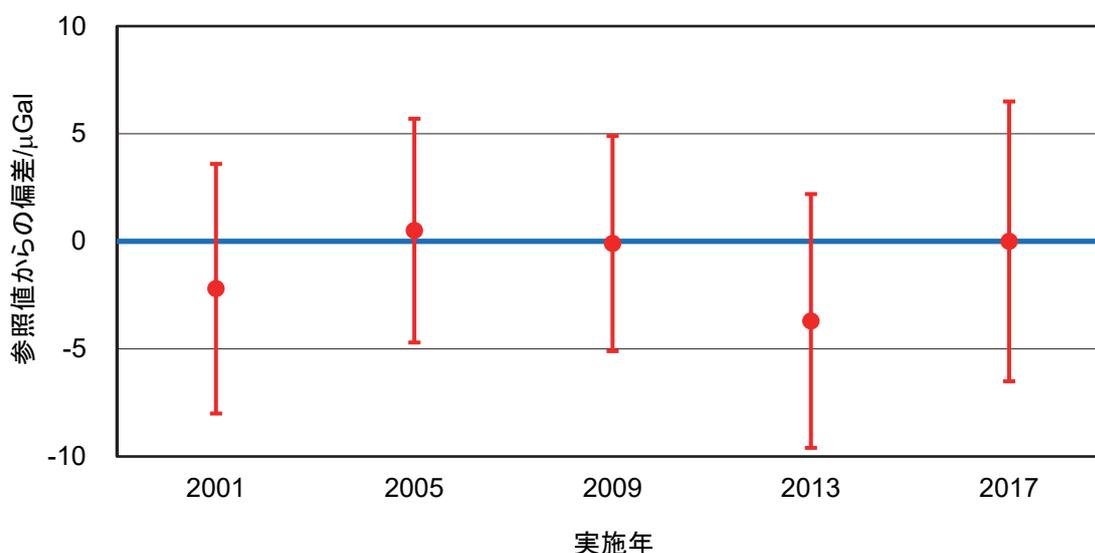


図 3-14 第 6 回（2001 年）から第 10 回（2017 年）までの 5 回の絶対重力計の国際比較における産業技術総合研究所 計量標準総合センターの絶対重力計 FG5-213 の測定値の参照値からの偏差。エラーバーは拡張不確かさ ($k=2$) を示す。 ($1 \mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2}$)。

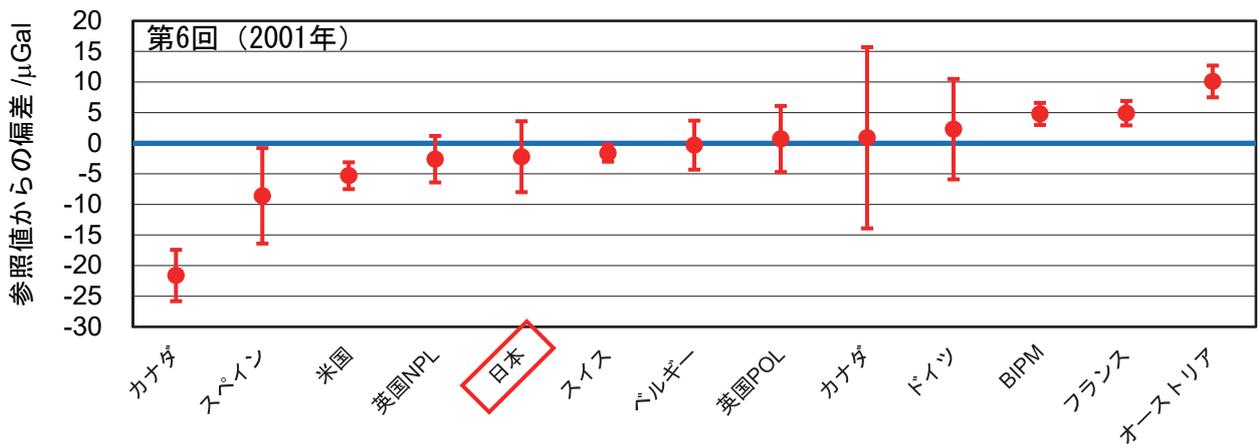


図 3-15 国際度量衡局で開催された第 6 回絶対重力計の国際比較 (2001 年) の結果 [20]。エラーバーは、3 地点で測定した絶対重力計の偏りの標準偏差の 2 倍を示す。(1 $\mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2}$)。

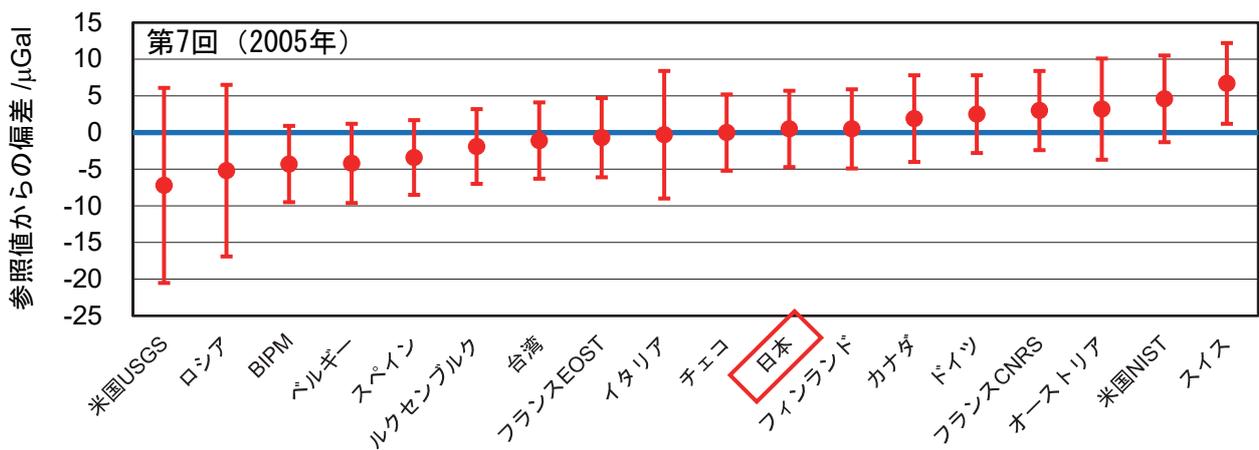


図 3-16 国際度量衡局で開催された第 7 回絶対重力計の国際比較 (2005 年) の結果 [21]。エラーバーは、拡張不確かさ ($k=2$) を示す。(1 $\mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2}$)。

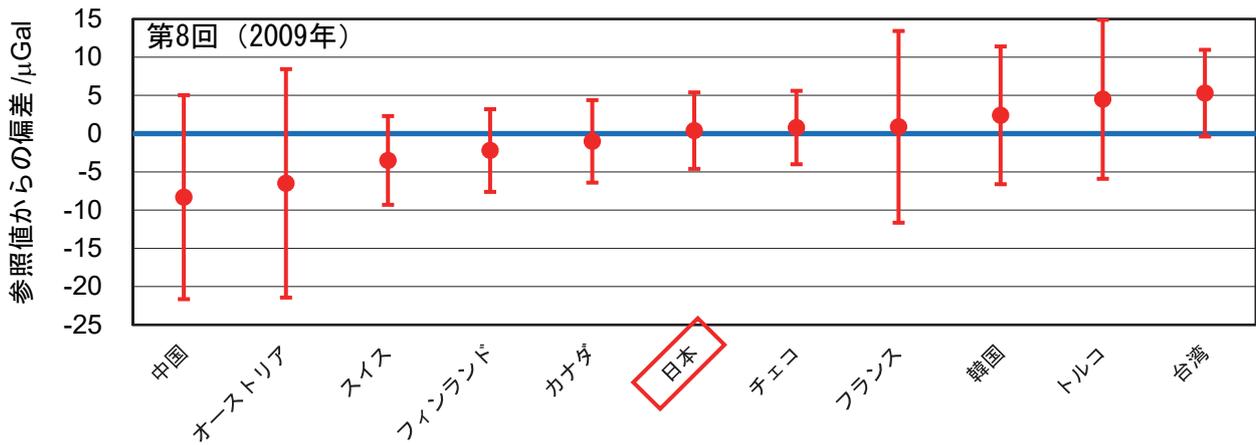


図 3-17 国際度量衡局で開催された第 8 回絶対重力計の国際比較（基幹比較 CCM.G-K1、2009 年）の結果 [22]。エラーバーは、拡張不確かさ ($k=2$) を示す。 ($1 \mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2}$)。

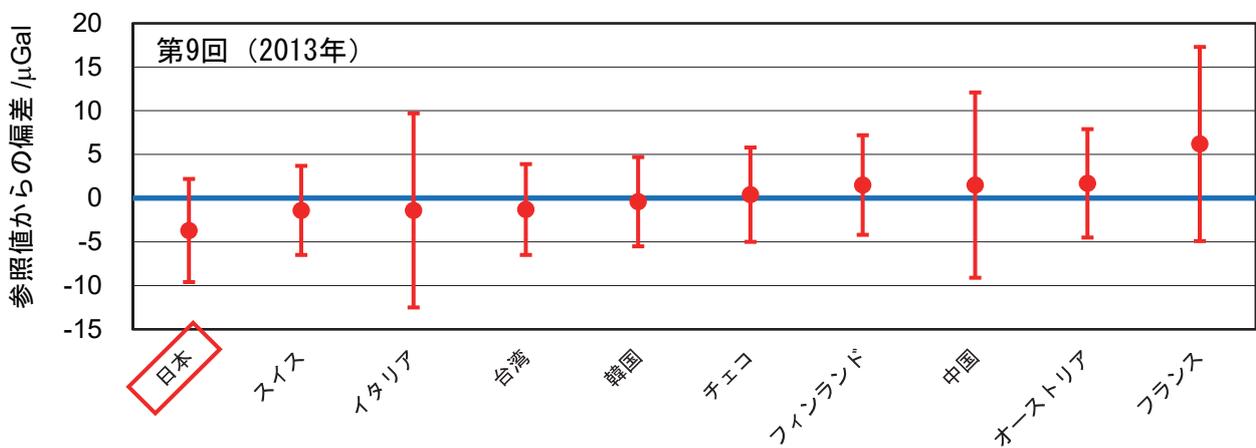


図 3-18 ルクセンブルクで開催された第 9 回絶対重力計の国際比較（基幹比較 CCM.G-K2、2013 年）の結果 [23]。エラーバーは、拡張不確かさ ($k=2$) を示す。 ($1 \mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2}$)。

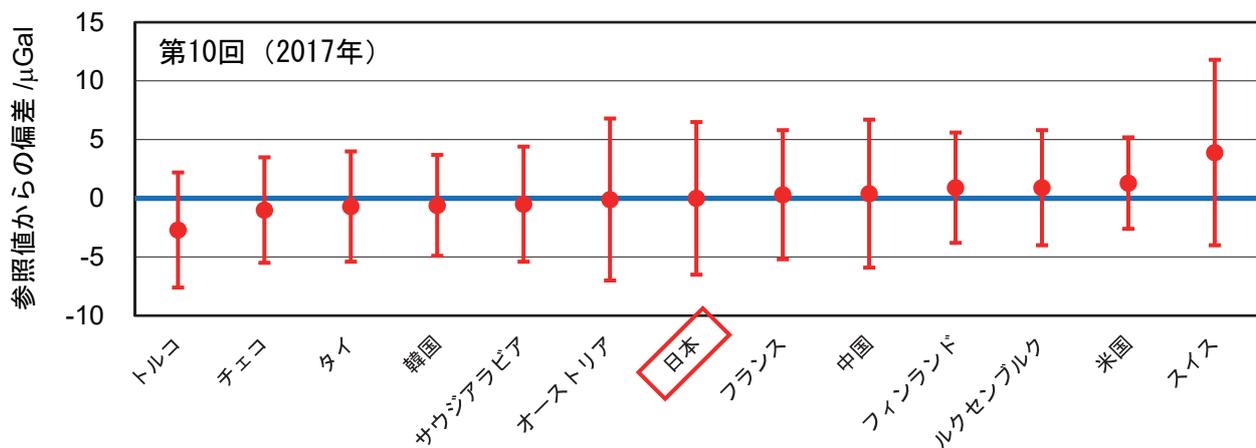


図 3-19 中国で開催された第 10 回絶対重力計の国際比較（基幹比較 CCM.G-K2.2017、2017 年）の結果 [24]。エラーバーは、拡張不確かさ ($k=2$) を示す。 ($1 \mu\text{Gal} = 10^{-8} \text{ m s}^{-2}$)。

3.7 考察

絶対重力計を用いて、自由落下法による重力加速度観測を48時間で4800回実施した。地球潮汐を補正した後の重力加速度の標準偏差は $3.2\ \mu\text{Gal}$ となった。これは相対値で 3.2×10^{-9} であり、相対値で 2×10^{-8} の標準不確かさを目指す「キログラム」の実現において、十分に小さなばらつきで重力加速度が決定できることを明らかにした。

産業技術総合研究所 計量標準総合センターでの地球潮汐補正後の1回の自由落下観測あたりの標準偏差は $24\ \mu\text{Gal}$ となった。他の安定な基盤上での測定に比べて大きな標準偏差は、観測を実施した産業技術総合研究所 計量標準総合センターが、人工的な振動発生源である市街地にあること、および、付近の地質が比較的軟弱であることに起因すると考えられる。

重力加速度測定における長さの基準の正しさを確保するため、絶対重力計に用いるHe-Neレーザーの周波数を、ビート信号観測装置を用いて確認した。試験レーザーの光は、ビームスプリッターを用いて、既知の周波数をもつ参照レーザー光と重ね合わされ、ビート信号が観測された。ビート信号の周波数を周波数カウンタで計測することにより、試験レーザーと参照レーザーの間の周波数の差を標準偏差 $0.1\ \text{MHz}$ （相対値で 2×10^{-10} ）で決定することができた。

重力加速度計測における時間の基準として使用されている $10\ \text{MHz}$ ルビジウム原子時計の経時変化をGPS受信機から出力される $10\ \text{MHz}$ 信号を用いて補正した。GPS受信機から出力される $10\ \text{MHz}$ 信号の相対標準不確かさは、 1×10^{-12} より小さく、相対標準不確かさ 10^{-9} の水準の重力加速度計測において、十分に小さな不確かさで経時変化を補正することができると言える。

絶対重力計を用いた重力加速度計測について、繰り返し観測から評価される標準不確かさは $0.13\ \mu\text{Gal}$ 、合成標準不確かさは $3.2\ \mu\text{Gal}$ と見積もられた。最大の不確かさ要素は、重力計の組み立ての再現性で、 $2.7\ \mu\text{Gal}$ と見積もった。この値は、絶対重力計の国際比較に参加して得られた、産業技術総合研究所 計量標準総合センターの絶対重力計のずれから評価した。

第6回（2001年）から第10回（2017年）までの5回の絶対重力計の国際比較に参加した。産業技術総合研究所 計量標準総合センターの絶対重力計FG5-213の測定値の参照値からの偏差の絶対値は、最大でも $3.7\ \mu\text{Gal}$ （相対値で 3.7×10^{-9} ）で、約95%の信頼水準に対応する拡張不確かさ $5.0\ \mu\text{Gal}$ から $6.5\ \mu\text{Gal}$ の値、よりも小さかった。このことから、産業技術総合研究所 計量標準総合センターの絶対重力計FG5-213を用いた測定値は国際的に整合していることが明らかとなった。

産業技術総合研究所 計量標準総合センターの前身である工業技術院・計量研究所では、1956年から1970年にかけて目盛線の刻まれた標準尺を真空中で自由落下させて、重力加速度を計測する研究が行われ、相対値で 1×10^{-6} の精度が達成されていた[4]。各国の計量標準研究機関で採用されている絶対重力計を新たに導入することにより、重力加速度計測の標準不確かさを $3.2\ \mu\text{Gal}$ （相対値で 3.2×10^{-9} ）まで向上させることができた。

2001年より前には、日本の研究機関からの絶対重力計の国際比較への参加は、国立天文台が参加した第3回絶対重力計の国際比較（1989年）と国土地理院が参加した第4回絶対重力計の国際比較（1994年）の2回のみであった。執筆者が第6回（2001年）から第10回（2017年）までの5回の絶対重力計の国際比較に参加することにより、日本の重力加速度計測の国際整合性は、より確かなものになったと言える。

そして、絶対重力計の国際比較により、新しい質量単位「キログラム」の実現という本研究の目的の達成に必要な 10^{-9} の水準での重力加速度計測が可能であることが明らかとなった。

国際比較では、同一の製造業者が製作した絶対重力計が多数を占め、系統的な効果が十分に評価できないという批判がある。2009年、2013年、2017年の国際比較では、少数ながら、イタリア、中国、フランスから独自に開発した絶対重力計が参加している。これらの独自開発した絶対重力計の参照値（重み付き平均値）からの偏差の絶対値は、最大でも $8.3 \mu\text{Gal}$ （相対値で 8.3×10^{-9} ）である。

原子干渉計を用いた絶対重力計の開発が各国で行われている。原子干渉計型の絶対重力計が開発されれば、重力加速度計測の系統的な効果がさらに解明される可能性がある。

現在の絶対重力計の不確かさの最大の要因である重力計の組み立ての再現性の不確かさは、数 μGal の水準である。その原因をより詳細に調べるためには、人工的な振動の少ない安定した基盤上での観測が必要であると考えられる。

3.8 結論

本章では、キブル・バランスなどの電気機械式天秤を用いた新しい質量単位「キログラム」の実現に必要な重力加速度計測と、その国際整合性を確保するための絶対重力計の国際比較について述べた。産業技術総合研究所 計量標準総合センターは、第6回（2001年）から第10回（2017年）までの5回の絶対重力計の国際比較に参加した。産業技術総合研究所 計量標準総合センターの絶対重力計 FG5-213 の測定値の参照値からの偏差は $3.7 \mu\text{Gal}$ （相対値で 3.7×10^{-9} ）以内であった。偏差は、見積もった拡張不確かさの範囲内であり、測定値は国際的に整合していることが確認された。

参考文献

- [1] 国土地理院ウェブサイト 重力・ジオイド, <https://www.gsi.go.jp/>, 2022年1月19日閲覧。
- [2] S. Mizushima and A. Ooiwa, 『計量研究所報告』, vol. 48, no. 4, pp. 313–320, 1999.
- [3] A. H. Cook, *Metrologia*, vol. 1, no. 3, pp. 84–114, 1965.
- [4] 仙田修, 狐崎富二, 井上忠男, 安藤光一, 『計量研究所報告』, vol. 20, no. 3, pp. 89–96, 1971.
- [5] A. Sakuma, *BGI Bulletin*, vol. 14, pp. I-8–I-9, 1966.
- [6] A. Sakuma, *BGI Bulletin*, vol. 53, pp. 114–117, 1983.
- [7] J. E. Faller, Y. G. Guo, J. Gschwind, T. M. Niebauer, R. L. Rinker, and J. Xue, *BGI Bulletin*, vol. 53, pp. 87–97, 1983.
- [8] T. M. Niebauer, G. S. Sasagawa, J. E. Faller, R. Hilt, and F. Klopping, *Metrologia*, vol. 32, no. 3, pp. 159–180, 1995.
- [9] P. G. Nelson, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 62, no. 9, pp. 2069–2075, 1991.
- [10] 磯部一洋, 中澤努, 高橋誠, *TAGS*, vol. 10, pp. 17–20, 1998.
- [11] H. G. Wenzel, *Bull. Inf. Mar. Terr.*, vol. 124, pp. 9425–9439, 1996.
- [12] G. Boedecker, *BGI Bulletin*, vol. 63, pp. 51–57, 1988.
- [13] D. van Westrum and T. M. Niebauer, *Metrologia*, vol. 40, no. 5, pp. 258–263, 2003.
- [14] 水島茂喜, 倉本直樹, 藤井賢一, “重力加速度計測の国際整合性確保のための絶対重力計の国際比較,” 第35回センシングフォーラム資料, 2018年8月, pp. 228–231.
- [15] J. D. Boulanger *et al.*, *Bur. Grav. Int., Bull. d'Inf.*, vol. 52, pp. 99–124, 1983.
- [16] Y. Boulanger *et al.*, *Bur. Grav. Int., Bull. d'Inf.*, vol. 59, pp. 89–103, 1986.
- [17] Y. Boulanger *et al.*, *Bur. Grav. Int., Bull. d'Inf.*, vol. 68, pp. 24–44, 1991.
- [18] I. Marson *et al.*, *Metrologia*, vol. 32, no. 3, pp. 137–144, 1995.
- [19] L. Robertsson *et al.*, *Metrologia*, vol. 38, no. 1, pp. 71–78, 2001.
- [20] L. Vitushkin *et al.*, *Metrologia*, vol. 39, no. 5, pp. 407–424, 2002.
- [21] Z. Jiang *et al.*, *Metrologia*, vol. 48, no. 5, pp. 246–260, 2011.
- [22] Z. Jiang *et al.*, *Metrologia*, vol. 49, no. 6, pp. 666–684, 2012.
- [23] O. Francis *et al.*, *Metrologia*, vol. 52, no. 1A, 07009, 2015.
- [24] S. Wu *et al.*, *Metrologia*, vol. 57, no. 1A, 07002, 2020.
- [25] U. Marti, P. Richard, A. Germak, L. Vitushkin, V. Pálinkáš, and H. Wilmes, *CCM–IAG Strategy for Metrology in Absolute Gravimetry, Role of CCM and IAG*, 2014, <https://www.bipm.org/>, 2022年1月19日閲覧。
- [26] S. Wu, *IAG Newsletter*, pp. 8–9, Dec. 2017.

第4章 電子スピン共鳴による空孔欠陥濃度の評価

X線結晶密度法は、シリコン 28 単結晶球体の体積 V と結晶の格子定数 a から、球体に含まれる原子数を精密にカウントすることを原理にしている。原子数は、欠陥のない理想的な結晶では $(8V/a^3)$ で与えられる。しかし、シリコン 28 単結晶に空孔欠陥が含まれている場合には、実際の原子数は、 $(8V/a^3)$ で与えられる原子数よりも少なくなるため、それに相当する質量欠損を補正することが必要となる。また、結晶中のシリコン原子が別の原子（不純物原子）と置き換えられている場合には、それに相当する質量の違いを補正する必要がある。

図 4-1 は、シリコン結晶の通常構造、単空孔欠陥 V 、置換型不純物欠陥、複空孔欠陥 V_2 の球棒モデルを示す。リン不純物は、シリコン結晶中の代表的な置換型不純物である。

これまでに、空孔欠陥を高感度に検出することができる電子スピン共鳴を用いて、シリコン結晶中の空孔欠陥の詳細な研究が行われ、欠陥の種類を同定するデータベースが整備されている [1, 2]。電子スピン共鳴を用いてシリコン 28 単結晶を観測し、データベースを利用して欠陥を同定することにより、X線結晶密度法における質量欠損の補正量の信頼性を向上させることが可能となると考えられる。

本章は以下のように構成されている。4.1 節では、シリコン単結晶を用いた「キログラム」の実現における、これまでの結晶欠陥に関する研究について記述する。4.2 節では、電子スピン共鳴の原理と装置について述べる。4.3 節では、鏡面研磨された AVO28 結晶に対する測定（2017 年 6 月–11 月）を、4.4 節では、エッチングされた AVO28 結晶および Si28-23Pr11 結晶に対する測定（2018 年 4 月–8 月）を、4.5 節では、Si28-23Pr11 結晶円柱の軸中心付近の試料に対する測定（2021 年 3 月）を示す。4.6 節では、水素イオンを注入した試料の作製と測定を報告する。最後に 4.7 節で、電子スピン共鳴による空孔欠陥濃度の評価に関する研究結果をまとめる。

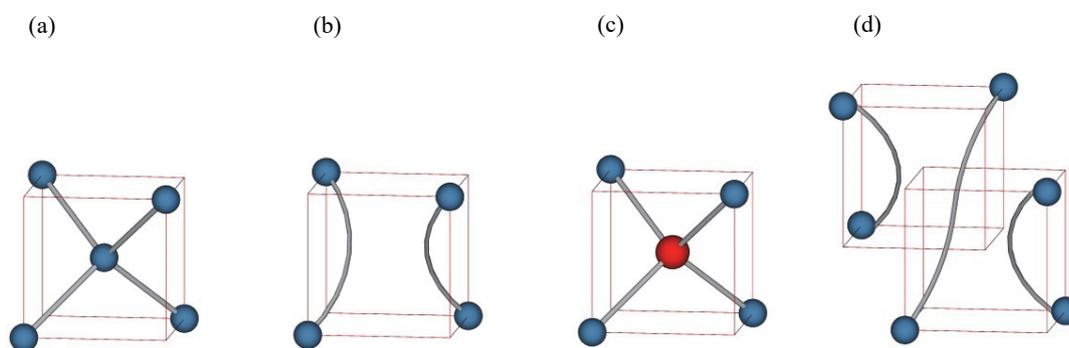


図 4-1 (a) シリコン結晶の通常構造、(b) 単空孔欠陥 V 、(c) 置換型不純物欠陥、(d) 複空孔欠陥 V_2 の球棒モデル。球は原子を、球を繋ぐ線は化学結合を表している。

4.1 これまでの研究

これまでに、シリコン単結晶を用いた「キログラム」の実現を目指して、結晶欠陥に関する研究がいくつか行われてきた。米国国立標準技術研究所 (NIST) の Deslattes らは、電子スピン共鳴 (ESR) を用いて、アボガドロ国際プロジェクトにおいて使用された産業技術総合研究所 計量標準総合センターとドイツ物理工学研究所 (PTB) の天然同位体比のシリコン結晶の定性的な違いを報告した [3]。この研究では、産業技術総合研究所 計量標準総合センターの結晶からのみ不純物の電子スピン共鳴信号が検出された。

ドイツのマルティン・ルター大学の Gebauer らは、陽電子消滅法 (PAS) を用いて、浮遊帯溶融法で成長させたシリコン結晶の空孔濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ から $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にあると結論づけた [4]。陽電子消滅法は、中性または負に帯電した空孔を検出することができる。

この測定は、20 K から 300 K までの温度範囲で 5×10^6 カウント以上観測することにより実施された。また、低線量の電子線照射 ($5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ から $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ までの 4 通り) を行い、単原子空孔について 0.1 cm^{-1} の導入率を推定し、定量的な校正を行った。その結果、平均陽電子寿命と結晶の半径方向の位置との間には何の関係も見いださなかった。また、陽電子寿命スペクトルの分解は、欠陥成分の強度が低いため、信頼性の高い結果が得られないと結論づけた。そして、六重空孔欠陥 V_6 を陽電子消滅法の結果を説明するための候補であると推定された。

図 4-2 に陽電子消滅寿命分光法の原理を示す。線源から放出され、試料に侵入した陽電子は、運動エネルギーが熱平衡に達する熱化 (平均侵入深さ: 数 100 μm) を経て、拡散 (拡散長: 数 100 nm) する [5]。空孔欠陥中は電子密度が低いため、空孔欠陥に捕獲された陽電子の寿命は長くなる。陽電子の生成時と消滅時に発生する γ 線の時間差 (寿命) を観測することにより、空孔欠陥の大きさと濃度が計測できる。表 4-1 は、実験及び理論計算から得られた、シリコン結晶中の陽電子消滅寿命を示す [6]。

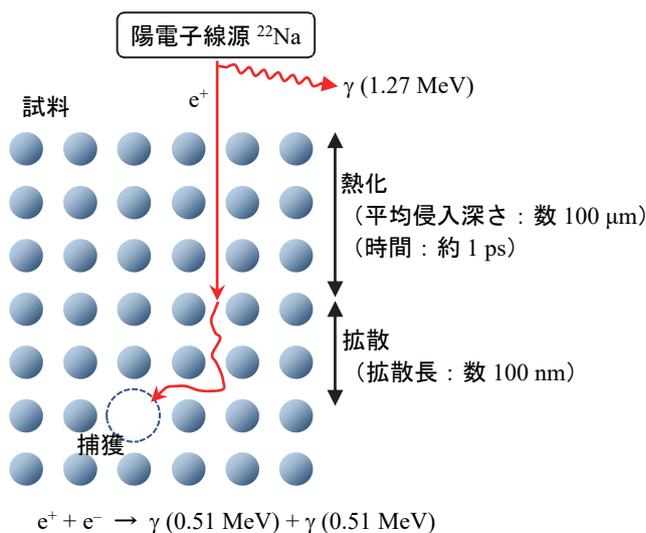


図 4-2 陽電子消滅法の原理。

表 4-1 実験及び理論計算から得られた、シリコン結晶中の陽電子消滅寿命 [6]

シリコン結晶中の 陽電子の消滅位置	陽電子寿命/ps
バルク	216 – 220
V	251 – 279
V_2	295 – 325
V_3	320 ± 3
V_4	325 – 350
V_5	347 – 505
V_6	348 – 400
V_8	395
V_{10}	386 – 420
V_∞	545

また、イタリア国立計量研究所 (INRiM) の D'Agostino らは、銅デコレーションと中性子放射化を用いて、シリコン結晶中の 10^{14} cm^{-3} のボイド濃度を数%の不確かさで測定する方法を開発した [7]。

現在、アボガドロ国際プロジェクトでは、浮遊帯溶解法で成長させたシリコン 28 単結晶中の空孔欠陥濃度を $3.3(1.1) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と推定している [8]。この値は、ドイツのマルティン・ルター大学において、陽電子消滅法を用いて決定した値である。アボガドロ国際プロジェクトでは、この値が空孔凝集体およびバルク欠陥 (ボイド) を含む、全ての種類の空孔欠陥の単位体積当たりの空孔含有量 (単空孔に換算した濃度) を表すと考えている。その値は、 $\sum_n n c(V_n)$ で表される。ここで、 n は空孔の大きさ (単空孔 V に対して $n = 1$ 、複空孔 V_2 に対して $n = 2$ 、三重空孔 V_3 に対して $n = 3$ など)、 $c(V_n)$ は空孔 V_n の濃度である。

この空孔欠陥濃度の値 $3.3(1.1) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ は、1 kg のシリコン 28 単結晶において $6.6(2.2) \mu\text{g}$ の大きさの質量欠損に相当する (相対値で 6.6×10^{-9})。そして、体積と結晶の格子定数の測定からカウントされる原子数を用いて実現された「キログラム」から、この質量欠損を差し引く補正がなされている。この質量欠損の値の信頼性を確認するためには、他の独立した方法で、さらに測定を行うことが必要である。

4.2 電子スピン共鳴の原理と装置

本節では、電子スピン共鳴を用いて測定されたデータの解析と考察に必要な基本原理について記述する。

4.2.1 電子スピン共鳴

電子スピン共鳴 (ESR) は、物質中に存在する不対電子を検出する方法で、その原理は、核磁気共鳴の原理と類似している。電子スピン共鳴では、原子核のスピン代わりに不対電子のスピンが励起される。1945年にソビエト連邦 Kazan 州立大学の Zavoisky は、試料として塩化銅(II)二水和物 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を用い、電子スピン共鳴現象を最初に報告した [9]。

電子スピン共鳴現象は、外部磁場中に置かれた電子の磁気モーメントに、その外部磁場に垂直な振動磁場を加えたときに起きる共鳴現象として理解することができる。電子の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_e$ は、 g 因子と呼ばれる無次元定数 g 、ボーア磁子 μ_B 、換算プランク定数 $\hbar (= h/2\pi)$ で除した電子のスピン角運動量 \mathbf{S} を用いて、次の式で与えられる。

$$\boldsymbol{\mu}_e = -g\mu_B\mathbf{S} = -g\mu_B \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (4-1)$$

g 因子は、自由電子に対して、 $g_e = 2.002\,319\,304\,362\,56(35)$ の値を有し、その相対標準不確かさは 2.6×10^{-13} で決定されている [10]。また、ボーア磁子 μ_B は、電気素量 e と電子の質量 m_e を用いて、 $e\hbar/2m_e$ で与えられ、 $\mu_B = 9.274\,010\,0783(28) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ の値を有する。

電子が外部磁場 \mathbf{B} の下にあるとき、外部磁場と電子の磁気モーメントの間の相互作用は、エネルギーに対応する演算子であるハミルトニアンとして、次のように表される。

$$\mathcal{H} = -\mathbf{B}^T \cdot \boldsymbol{\mu}_e = g\mu_B \begin{bmatrix} B_x & B_y & B_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (4-2)$$

ここで、右肩に付けられた添え字 T は、行列が転置操作されたことを意味する。外部磁場 \mathbf{B} の大きさを B 、その方向を z 方向とすると、ハミルトニアンは次のようになる。

$$\mathcal{H} = g\mu_B \begin{bmatrix} 0 & 0 & B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} = g\mu_B B S_z \quad (4-3)$$

量子力学において、電子のスピン角運動量は、外部磁場に平行または反平行の2つの方向の固有状態の重ね合わせとして理解される。本論文では、スピン磁気量子数 $m_S = 1/2$ に対するスピン固有状態を $|\alpha\rangle$ 、スピン磁気量子数 $m_S = -1/2$ に対するスピン固有状態を $|\beta\rangle$ と定義する (表 4-2)。この場合には、スピン固有状態 $|\beta\rangle$ は、スピン固有状態 $|\alpha\rangle$ に対して、 $g\mu_B B$ だけ低いエネルギー値をとることになる (ゼーマン分裂)。

外部磁場 \mathbf{B} に垂直な振動磁場を有するマイクロ波 (周波数 ν) を照射すると、共振条件を満たすとき、エネルギー値の低いスピン固有状態 $|\beta\rangle$ とエネルギー値の高いスピン固有状態 $|\alpha\rangle$ との間の遷移が誘発される (図 4-3)。スピン-格子緩和により、エネルギー値の低いスピン固有状態の占有数がエネルギー値の高いスピン固有状態の占有数より多くなるように維持されている条件下では、持続的なマイクロ波吸収が観測される。

共振条件は、マイクロ波光子のエネルギー $h\nu$ と電子のエネルギー準位のゼーマン分裂 $\Delta E = g\mu_B B$ が等しくなるときで、次式で表すことができる。

$$h\nu = g\mu_B B \quad (4-4)$$

ここで、 h はプランク定数である。

表 4-2 z 方向のスピン角運動量演算子 S_z とスピン固有状態 $|\alpha\rangle$ および $|\beta\rangle$ の関係式

$S_z \alpha\rangle = \frac{1}{2} \alpha\rangle$
$S_z \beta\rangle = -\frac{1}{2} \beta\rangle$

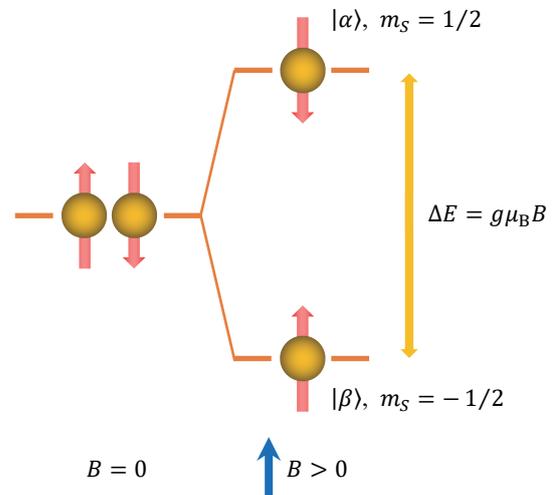


図 4-3 外部磁場 B の中に置かれた不対電子のエネルギー準位の分裂。ここで m_S は、スピン量子磁気量子数である。

4.2.2 熱平衡とスピン-格子緩和

N 個の不対電子を含む巨視的な試料が定常磁場 B に置かれ、エネルギーの高い状態 $|\alpha\rangle$ に N_α 個のスピンのあり、エネルギーの低い状態 $|\beta\rangle$ に N_β 個のスピンのあるとする (図 4-4)。熱平衡では、 $N_\beta > N_\alpha$ であり、温度に依存する常磁性が生じる。スピン固有状態 $|\alpha\rangle$ の占有数とスピン固有状態 $|\beta\rangle$ の占有数の比は、ボルツマン分布により、次のようになる。

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{g\mu_B B}{kT}\right) \quad (4-5)$$

ここで、スピンの総数は、 $N_\alpha + N_\beta = N$ である。ゼーマン分裂の大きさが熱エネルギーに比べて十分に小さいとき (すなわち $g\mu_B B \ll kT$)、スピン固有状態の占有数 N_α と N_β 比は、 $N_\alpha/N_\beta = 1 - g\mu_B B/kT$ と近似することができる。スピン固有状態 $|\alpha\rangle$ の占有数は $N_\alpha = \frac{1}{2}N(1 - g\mu_B B/2kT)$ であり、スピン固有状態 $|\beta\rangle$ の占有数は $N_\beta = \frac{1}{2}N(1 + g\mu_B B/2kT)$ である。

磁場方向に沿った磁気モーメントの成分は、スピン固有状態 $|\alpha\rangle$ に対して $-\frac{1}{2}g\mu_B$ であり、スピン固有状態 $|\beta\rangle$ に対して $+\frac{1}{2}g\mu_B$ であるため、熱平衡にある試料の全体の磁化 M は、次のようになる。

$$M = \left(-\frac{1}{2}g\mu_B\right)\frac{1}{2}N\left(1 - \frac{g\mu_B B}{2kT}\right) + \left(+\frac{1}{2}g\mu_B\right)\frac{1}{2}N\left(1 + \frac{g\mu_B B}{2kT}\right) = \frac{Ng^2\mu_B^2 B}{4kT} \quad (4-6)$$

したがって、試料の正味の磁化は、不対電子の個数 N に比例し、絶対温度 T に反比例する。磁化率 χ は、 $\chi = M/B = Ng^2\mu_B^2/4kT$ となる。

室温 ($T = 293 \text{ K}$) で磁場 $B = 0.337 \text{ T}$ の磁場中に置かれた電子の場合、ゼーマン分裂の大きさは $g\mu_B B = 6.3 \times 10^{-24} \text{ J}$ であり、熱エネルギーの大きさは $kT = 4.0 \times 10^{-21} \text{ J}$ である。このとき、2つのスピン固有状態の占有数は 1.6×10^{-3} だけ異なる。

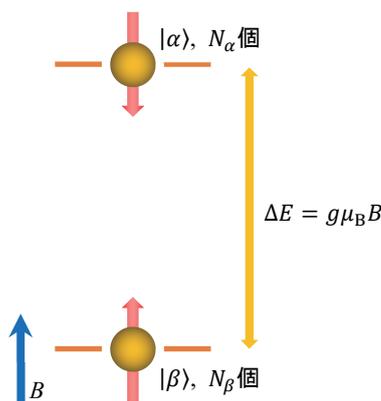


図 4-4 外部磁場 B の中に置かれた N 個の不対電子を含む巨視的な試料中のスピン固有状態の占有数 N_α と N_β 。ここで、 $N = N_\alpha + N_\beta$ である。

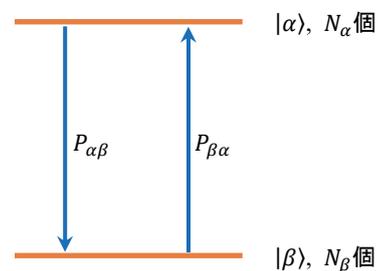


図 4-5 マイクロ波の振動磁場による不対電子のスピン固有状態 $|\alpha\rangle$ とスピン固有状態 $|\beta\rangle$ の間の誘導遷移。ここで、 N_α と N_β はそれぞれのスピン固有状態の占有数を示す。

ここで、マイクロ波の振動磁場をスピン系に加えた場合について調べる (図 4-5)。時間依存摂動 $V(t)$ が離散エネルギー準位を持つ系に加えられる場合、スピン固有状態 $|\beta\rangle$ からスピン固有状態 $|\alpha\rangle$ への遷移確率 $P_{\beta\alpha}$ は、次の式で与えられる [11]。

$$P_{\beta\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\alpha|V|\beta\rangle|^2 \delta(E_\alpha - E_\beta - h\nu) \quad (4-7)$$

ここで、 $\langle\alpha|V|\beta\rangle$ は、スピン固有状態 $|\alpha\rangle$ とスピン固有状態 $|\beta\rangle$ の間の摂動 V の行列要素、 δ はディラックのデルタ関数であり、マイクロ波エネルギーの量子 $h\nu$ が状態間のエネルギー差 $(E_\alpha - E_\beta)$ に正確に等しくない限り、遷移確率は零である。

また、 $\langle\alpha|V|\beta\rangle^2 = |\langle\beta|V|\alpha\rangle|^2$ であるので、上向きの遷移確率 $P_{\beta\alpha}$ と下向きの遷移確率 $P_{\alpha\beta}$ は等しくなる。遷移確率 $P_{\alpha\beta}$ と $P_{\beta\alpha}$ を P で表すと、スピン固有状態 $|\beta\rangle$ の占有数の変化速度は次式で与えられる。

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} = -P(N_\beta - N_\alpha) \quad (4-8)$$

ここで、新しい変数である占有数の差 $n = N_\beta - N_\alpha$ を導入し、 N_α と N_β を N と n で表すと次のようになる。

$$N_\alpha = \frac{1}{2}(N - n), \quad N_\beta = \frac{1}{2}(N + n) \quad (4-9)$$

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \quad (4-10)$$

占有数の差 n の変化速度に関する、上記の微分方程式の解は次のようになる。

$$n = n(0)\exp(-2Pt) \quad (4-11)$$

ここで、 $n(0)$ は時間 $t = 0$ での占有数の差である。この式は、共振マイクロ波磁場をスピン系に照射すると、占有数の差 n が指数関数的に減衰し、最終的にスピン固有状態 $|\alpha\rangle$ とスピン固有状態 $|\beta\rangle$ が均等に占有されることを示している。この状態は、飽和と呼ばれる。

マイクロ波磁場からのエネルギーの吸収速度 dE/dt は、次式で与えられる。

$$\frac{dE}{dt} = N_\beta P_{\beta\alpha}(E_\alpha - E_\beta) + N_\alpha P_{\alpha\beta}(E_\beta - E_\alpha) = nP\Delta E \quad (4-12)$$

この式は、占有数の差 n が有限の場合にのみ、マイクロ波磁場からのエネルギーの吸収が発生することを示している。

自然放出の遷移確率は周波数の3乗に比例するため、可視光線の周波数のおよそ 10^{-5} 倍の周波数を有するマイクロ波では自然放出確率は非常に小さい。したがって、外部磁場 B の下で2つの状態間の熱平衡を達成するためには、不対電子とその周囲の間に相互作用が存在することにより、スピンの向きが変化することが必要となる。スピン固有状態 $|\alpha\rangle$ とスピン固有状態 $|\beta\rangle$ の間の非放射遷移のこのプロセスは、スピン-格子緩和と呼ばれる。固体の場合には、緩和プロセスは、結晶格子の振動を伴う。そして、マイクロ波誘導遷移の場合とは異なり、自発遷移の上向きの遷移確率と下向きの遷移確率は等しくない。

ここで、上向きの遷移確率を $W_{\beta\alpha}$ 、下向きの遷移確率を $W_{\alpha\beta}$ ($W_{\alpha\beta} \neq W_{\beta\alpha}$) とする (図 4-6)。スピン固有状態 $|\beta\rangle$ の占有数 N_β の変化速度は次式で与えられる。

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha W_{\alpha\beta} - N_\beta W_{\beta\alpha} \quad (4-13)$$

熱平衡 $dN_\beta/dt = 0$ において、スピン固有状態 $|\alpha\rangle$ とスピン固有状態 $|\beta\rangle$ の平衡占有数をそれぞれ N_α^0 と N_β^0 とすると、 $N_\alpha^0/N_\beta^0 = W_{\beta\alpha}/W_{\alpha\beta}$ であることがわかる。占有数はボルツマン分布に従うため、2つの遷移確率の比率も $\exp(-\Delta E/kT)$ に等しくなる。占有数の差 $n = N_\beta - N_\alpha$ を用いると、 $N_\alpha = \frac{1}{2}(N - n)$ 、 $N_\beta = \frac{1}{2}(N + n)$ であるので、式(4-13)は次のようになる。

$$\frac{dn}{dt} = -n(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) + N(W_{\alpha\beta} - W_{\beta\alpha}) \quad (4-14)$$

この式は次のように書き換えることができる。

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n - n_0}{T_1} \quad (4-15)$$

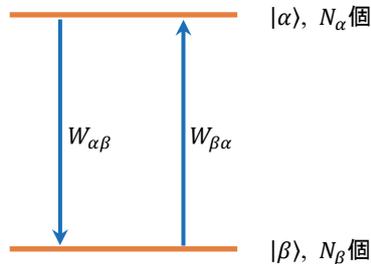


図 4-6 スピン-格子緩和による不対電子のスピン固有状態 $|\alpha\rangle$ とスピン固有状態 $|\beta\rangle$ の間の非放射遷移。ここで、 N_α と N_β は、それぞれのスピン固有状態の占有数を示す。

ここで、熱平衡での占有数の差である n_0 は $N[(W_{\alpha\beta} - W_{\beta\alpha})/(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha})]$ であり、 $1/T_1$ は $(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha})$ である。量 T_1 は、「スピン-格子緩和時間」と呼ばれ、時間の次元を有する。これは、エネルギーが他の自由度に移動するのに要する時間、つまりスピン系が熱平衡に近づくのに要する時間の尺度である。スピン-格子緩和時間 T_1 の値が大きい場合、それは緩和が遅いことを示す。

マイクロ波磁場による誘導遷移の式(4-10)とスピン-格子緩和による非放射遷移の式(4-15)を組み合わせることにより、占有数の差 n の変化速度は次のように表すことができる。

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn - \frac{n - n_0}{T_1} \quad (4-16)$$

マイクロ波磁場が加えられているとき、平衡状態 ($dn/dt = 0$) では、占有数の差 $n = N_\beta - N_\alpha$ は次の式で与えられる。

$$n = \frac{n_0}{1 + 2PT_1} \quad (4-17)$$

上記の式を式(4-12)と組み合わせると、マイクロ波エネルギーの吸収速度の式が得られる。

$$\frac{dE}{dt} = nP\Delta E = n_0\Delta E \frac{P}{1 + 2PT_1} \quad (4-18)$$

この式は、マイクロ波エネルギーの吸収速度が減少する、飽和を回避するためには、 $2PT_1 \ll 1$ となる条件で測定を行う必要があることを示している。マイクロ波磁場による誘導遷移の遷移確率 P は、マイクロ波磁場の振幅の2乗に比例する。したがって、スピン-格子緩和時間 T_1 が大きい場合には、飽和を避けるため、試料へのマイクロ波の照射は、低い出力で行う必要がある。

4.2.3 等方的超微細相互作用

電子スピン共鳴を用いてシリコン単結晶を観測すると、リン不純物に局在する不対電子からの、2本に分裂した吸収線が得られることがある。これは、電子の磁気モーメントとリンの原子核の磁気モーメント（核スピン $I = 1/2$ ）との間の相互作用によるものである。シリコン結晶中のリン・ドナーからの信号は等方的で、 g 因子が 2.000、分裂幅が 4.4 mT であるという特徴を持つ [12]。

1つの電子と1つの原子核で構成される原子が外部磁場中に置かれている場合について考える。電子、原子核と外部磁場との相互作用のハミルトニアンは、外部磁場の方向を z 方向にとると、次式で与えられる [11]。

$$\mathcal{H}_0 = g\mu_B B S_z - g_N \mu_N B I_z \quad (4-19)$$

ここで、 g_N は原子核の g 因子、 μ_N は核磁子、 I_z は原子核のスピン角運動量である。核磁子 μ_N は、電気素量 e と陽子の質量 m_p を用いて、 $e\hbar/2m_p$ で与えられ、 $\mu_N = 5.050\,783\,699(31) \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ の値を有する。

電子と原子核の磁気モーメントは、フェルミ接触相互作用を介して結合する。これは、電子の波動関数が、原子核の位置に分布している場合の磁気相互作用で、次式で表すことができる。

$$\mathcal{H}_1 = A \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I} = A(S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z) \quad (4-20)$$

結合定数 A は、エネルギーの次元を持っており、次式で与えられる。

$$A = \frac{2\mu_0}{3} g\mu_B g_N \mu_N |\psi(0)|^2 \quad (4-21)$$

ここで、 μ_0 は磁気定数、 $|\psi(0)|^2$ は原子核における電子の波動関数の振幅の2乗である。接触相互作用は、電子が原子核において零でない確率密度を持っている、 s 軌道にあるときのみ発生する。 p 軌道、 d 軌道、 f 軌道などの方位量子数が1以上の電子の軌道は、原子核において節を有しているため、接触相互作用は零となる。

古典的には、接触相互作用は、正の電荷をもつ原子核の自転によって生じる原子核内部の一様な磁場（図 4-7）とそれに浸透した電子の磁気双極子との相互作用エネルギーとして、解釈することができる [13]。

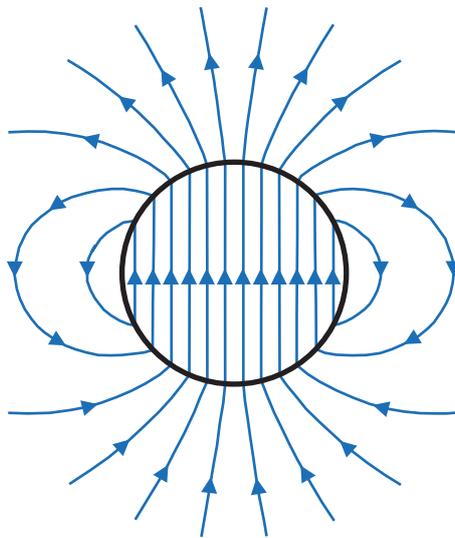


図 4-7 古典的な描像で示した、原子核の内外の磁場の断面図。原子核の半径を a ($\sim 10^{-15}$ m)、原子核の磁気モーメントを \mathbf{m} とし、原子核内部の磁場は一様であると仮定する。その場合、原子核内部の磁場は $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mathbf{m} / (2\pi a^3)$ 、外部の磁場は $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 [3(\mathbf{m} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{m}] / (4\pi r^3)$ となる。原子核内部の磁場と原子核の体積 $4\pi a^3/3$ との積は、 $(2\mu_0/3)\mathbf{m}$ となる。こうして得られる係数 $(2\mu_0/3)$ は、式(4-21) の係数と一致する。

原子核の外部では、電子と原子核の磁気モーメントの間には、2つの棒磁石間の古典的な双極子結合に類似する、磁気相互作用がある。2つの磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_e$ と $\boldsymbol{\mu}_N$ の間の相互作用エネルギー E は、原子核の外部において、次の式で与えられる。

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{\boldsymbol{\mu}_e^T \cdot \boldsymbol{\mu}_N}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_e^T \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_N^T \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right\}, \quad (\text{ただし, } r \neq 0) \quad (4-22)$$

ここで、 \mathbf{r} は電子の位置から原子核の位置までのベクトルであり、 r は電子と原子核の間の距離 $|\mathbf{r}|$ である。上記の式の量子力学的表式は、 $\boldsymbol{\mu}_e = -g\mu_B\mathbf{S}$ および $\boldsymbol{\mu}_N = g_N\mu_N\mathbf{I}$ を代入することによって得られ、次の双極子相互作用ハミルトニアンを生成する。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 &= -\frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B g_N \mu_N \left\{ \frac{\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I}^T \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right\} \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi r^5} g\mu_B g_N \mu_N \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r^2 - 3x^2 & -3xy & -3zx \\ -3xy & r^2 - 3y^2 & -3yz \\ -3zx & -3yz & r^2 - 3z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4-23)$$

ここで、 $\mathbf{r}^T = [x \ y \ z]$ とした。電子スピン共鳴への効果を考えるとき、上記の式は、不対電子の存在確率密度分布 $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 全体にわたって平均化する必要がある。不対電子の確率分布が球対称である場合には、平均値に、 $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \langle r^2 \rangle / 3$ 、 $\langle xy \rangle = \langle yz \rangle = \langle zx \rangle = 0$ の関係があるので、双極子相互作用のハミルトニアン \mathcal{H}_2 の平均値 $\langle \mathcal{H}_2 \rangle$ は零になる。したがって、不対電子の確率分布が球対称である場合には、双極子相互作用は等方的であり、スペクトル線の位置変化には寄与しない。

以上の結果から、1つの電子と1つの原子核で構成される磁場中の原子のハミルトニアンは次のようになる。

$$\mathcal{H} = g\mu_B B S_z - g_N \mu_N B I_z + A \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I} \quad (4-24)$$

表 4-3 電子のスピン角運動量演算子と
スピン固有状態 $|\alpha_e\rangle$ および $|\beta_e\rangle$ の関係式

$$\begin{aligned} S_x|\alpha_e\rangle &= \frac{1}{2}|\beta_e\rangle, \quad S_x|\beta_e\rangle = \frac{1}{2}|\alpha_e\rangle \\ S_y|\alpha_e\rangle &= \frac{i}{2}|\beta_e\rangle, \quad S_y|\beta_e\rangle = -\frac{i}{2}|\alpha_e\rangle \\ S_z|\alpha_e\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha_e\rangle, \quad S_z|\beta_e\rangle = -\frac{1}{2}|\beta_e\rangle \\ (S_x + iS_y)|\alpha_e\rangle &= 0, \quad (S_x + iS_y)|\beta_e\rangle = |\alpha_e\rangle \\ (S_x - iS_y)|\alpha_e\rangle &= |\beta_e\rangle, \quad (S_x - iS_y)|\beta_e\rangle = 0 \\ \langle\alpha_e|\alpha_e\rangle &= \langle\beta_e|\beta_e\rangle = 1, \quad \langle\alpha_e|\beta_e\rangle = \langle\beta_e|\alpha_e\rangle = 0 \end{aligned}$$

表 4-4 原子核のスピン角運動量演算子と
スピン固有状態 $|\alpha_N\rangle$ および $|\beta_N\rangle$ の関係式

$$\begin{aligned} I_x|\alpha_N\rangle &= \frac{1}{2}|\beta_N\rangle, \quad I_x|\beta_N\rangle = \frac{1}{2}|\alpha_N\rangle \\ I_y|\alpha_N\rangle &= \frac{i}{2}|\beta_N\rangle, \quad I_y|\beta_N\rangle = -\frac{i}{2}|\alpha_N\rangle \\ I_z|\alpha_N\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha_N\rangle, \quad I_z|\beta_N\rangle = -\frac{1}{2}|\beta_N\rangle \\ (I_x + iI_y)|\alpha_N\rangle &= 0, \quad (I_x + iI_y)|\beta_N\rangle = |\alpha_N\rangle \\ (I_x - iI_y)|\alpha_N\rangle &= |\beta_N\rangle, \quad (I_x - iI_y)|\beta_N\rangle = 0 \\ \langle\alpha_N|\alpha_N\rangle &= \langle\beta_N|\beta_N\rangle = 1, \quad \langle\alpha_N|\beta_N\rangle = \langle\beta_N|\alpha_N\rangle = 0 \end{aligned}$$

磁場 B が十分に大きく、 $|g\mu_B B| \gg |A|$ の条件を満たす場合には、ハミルトニアン \mathcal{H} は、主要部分 $\mathcal{H}_0 = g\mu_B B S_z - g_N \mu_N B I_z$ と摂動部分 $\mathcal{H}_1 = A \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I}$ で構成されると見なすことができる。主要部分 \mathcal{H}_0 に対応する固有関数は、電子と原子核のスピンの方向の組み合わせにより、4つあり、次のように表される。

$$\phi_1 = |\alpha_e \alpha_N\rangle, \quad \phi_2 = |\alpha_e \beta_N\rangle, \quad \phi_3 = |\beta_e \alpha_N\rangle, \quad \phi_4 = |\beta_e \beta_N\rangle \quad (4-25)$$

ここで、 α と β はスピンの方向を示し、添え字 e と N は電子と原子核を示す。表 4-3 は、電子について、スピン角運動量演算子とスピン固有状態 $|\alpha_e\rangle$ および $|\beta_e\rangle$ の関係式を示している。同様に、表 4-4 は、原子核について、スピン角運動量演算子とスピン固有状態 $|\alpha_N\rangle$ および $|\beta_N\rangle$ の関係式を示している。これらの関係式を用いると、主要部分 \mathcal{H}_0 に対応する固有値は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \langle \phi_1 | \mathcal{H}_0 | \phi_1 \rangle = \frac{1}{2} g\mu_B B - \frac{1}{2} g_N \mu_N B \\ \varepsilon_2 &= \langle \phi_2 | \mathcal{H}_0 | \phi_2 \rangle = \frac{1}{2} g\mu_B B + \frac{1}{2} g_N \mu_N B \\ \varepsilon_3 &= \langle \phi_3 | \mathcal{H}_0 | \phi_3 \rangle = -\frac{1}{2} g\mu_B B - \frac{1}{2} g_N \mu_N B \\ \varepsilon_4 &= \langle \phi_4 | \mathcal{H}_0 | \phi_4 \rangle = -\frac{1}{2} g\mu_B B + \frac{1}{2} g_N \mu_N B \end{aligned} \quad (4-26)$$

摂動論を適用すると、ハミルトニアン \mathcal{H} に対応する固有値 E_n は、次式で与えられる。

$$E_n = \varepsilon_n + \langle n | \mathcal{H}_1 | n \rangle - \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \mathcal{H}_1 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1 | m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} \quad (4-27)$$

表 4-5 演算子 $\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I}$ と
電子および原子核のスピンの固有状態の関係式

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I} &= I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z \\ &= \frac{1}{2} (S_x + iS_y)(I_x - iI_y) + \frac{1}{2} (S_x - iS_y)(I_x + iI_y) + I_z S_z \\ \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I} |\alpha_e \alpha_N\rangle &= \frac{1}{4} |\alpha_e \alpha_N\rangle \\ \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I} |\alpha_e \beta_N\rangle &= \frac{1}{2} |\beta_e \alpha_N\rangle - \frac{1}{4} |\alpha_e \beta_N\rangle \\ \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I} |\beta_e \alpha_N\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_e \beta_N\rangle - \frac{1}{4} |\beta_e \alpha_N\rangle \\ \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I} |\beta_e \beta_N\rangle &= \frac{1}{4} |\beta_e \beta_N\rangle \end{aligned}$$

演算子 $\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{I}$ と電子と原子核のスピ固有状態の関係式 (表 4-5) を用いて計算すると、固有値 E_n は、次のようになる。

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \frac{1}{2}g\mu_B B - \frac{1}{2}g_N\mu_N B + \frac{1}{4}A \\
 E_2 &= \frac{1}{2}g\mu_B B + \frac{1}{2}g_N\mu_N B - \frac{1}{4}A + \frac{A^2}{4(g\mu_B B + g_N\mu_N B)} \\
 E_3 &= -\frac{1}{2}g\mu_B B - \frac{1}{2}g_N\mu_N B - \frac{1}{4}A - \frac{A^2}{4(g\mu_B B + g_N\mu_N B)} \\
 E_4 &= -\frac{1}{2}g\mu_B B + \frac{1}{2}g_N\mu_N B + \frac{1}{4}A
 \end{aligned} \tag{4-28}$$

電子のスピが変化する周波数領域でマイクロ波を試料に照射した場合には、 $|\alpha_e\alpha_N\rangle \leftrightarrow |\beta_e\alpha_N\rangle$ または $|\alpha_e\beta_N\rangle \leftrightarrow |\beta_e\beta_N\rangle$ の2通りの遷移が誘発される (図 4-8)。電子と原子核の両方のスピが変化する遷移 $|\alpha_e\alpha_N\rangle \leftrightarrow |\beta_e\beta_N\rangle$ または $|\alpha_e\beta_N\rangle \leftrightarrow |\beta_e\alpha_N\rangle$ は、遷移確率が非常に低く、禁制遷移である。つまり、電子スピ共鳴において、遷移のスピ量子数は、次の選択律に従う。

$$\Delta m_S = \pm 1, \quad \Delta m_I = 0 \tag{4-29}$$

ボルツマン分布による影響が微小であると見なせる場合には、遷移 $|\alpha_e\alpha_N\rangle \leftrightarrow |\beta_e\alpha_N\rangle$ と遷移 $|\alpha_e\beta_N\rangle \leftrightarrow |\beta_e\beta_N\rangle$ は、ほぼ等しい遷移確率を有すると言えるので、ほぼ等しい強度の共鳴線が得られる。

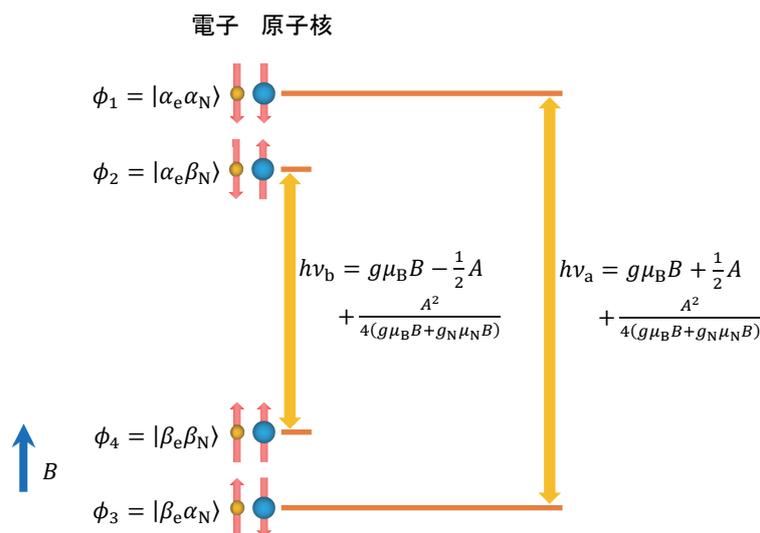


図 4-8 外部磁場 B の中に置かれた、1 個の電子と 1 個の原子核 (スピ量子数 $I = 1/2$) の固有関数とエネルギー準位。遷移 $|\alpha_e\alpha_N\rangle \leftrightarrow |\beta_e\alpha_N\rangle$ または遷移 $|\alpha_e\beta_N\rangle \leftrightarrow |\beta_e\beta_N\rangle$ の共振条件を満たすとき、マイクロ波の吸収が観測される。

マイクロ波吸収が観測される共振条件は、次のようになる。

$$h\nu_a = E_1 - E_3 = g\mu_B B + \frac{1}{2}A + \frac{A^2}{4(g\mu_B B + g_N\mu_N B)} \quad (4-30)$$

$$h\nu_b = E_2 - E_4 = g\mu_B B - \frac{1}{2}A + \frac{A^2}{4(g\mu_B B + g_N\mu_N B)} \quad (4-31)$$

このように、不対電子が核スピン $I = 1/2$ を有する原子核に局在するとき、電子スピン共鳴スペクトルは、超微細結合定数 A で分離した2本のほぼ等しい強度の共鳴線で構成される。

4.2.4 結晶中の g テンソルの決定

電子が軌道角運動量を有している場合には、スピン角運動量との相互作用が生じる。古典的には、スピン-軌道相互作用は、電子の周りを回転している原子核がつくる円電流によって生じる磁場と電子のスピンとの相互作用として理解することができる (図 4-9)。スピン-軌道相互作用のため、電子に作用する磁場は、外部磁場 \mathbf{B} とは一致しない。

結晶に固定された互いに直交する座標軸 x, y, z を有する座標系において、ハミルトニアンは、 g テンソル \mathbf{g} を用いて次のように記述される。

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} = \mu_B [B_x \quad B_y \quad B_z] \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (4-32)$$

したがって、電子のスピンと磁場との相互作用は、外部磁場 \mathbf{B} との相互作用ではなく、スピン-軌道相互作用により修正された磁場 $\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g}$ との相互作用として理解することができる。つまり、電子のスピンは、修正された磁場 $\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g}$ の方向に沿って量子化される。電子のスピンを 2 つの固有状態の間のエネルギー差を ΔE とすると、その大きさの 2 乗は次のように計算される。

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= |\mu_B \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g}|^2 = \mu_B^2 (\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g}) \cdot (\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g})^T \\ &= \mu_B^2 (\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g}) \cdot (\mathbf{g}^T \cdot \mathbf{B}) = \mu_B^2 \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T \cdot \mathbf{B} \end{aligned} \quad (4-33)$$

g テンソル同士の内積 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ は対称行列となり、その要素は次のように記述することができる。

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T = \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{xy} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{xz} & (gg)_{yz} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \quad (4-34)$$

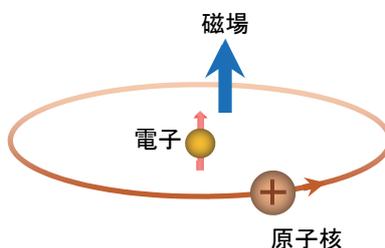


図 4-9 スピン-軌道相互作用の古典的な描像。電子に乗った系で考えると、電子の周りを正の電荷を有した原子核が回転しているように見える。回転している原子核は円電流とみなすことができ、電子のスピンに作用する磁場を生じさせる。

直交する座標軸 x 、 y 、 z に対する外部磁場 \mathbf{B} の方向余弦が l_x 、 l_y 、 l_z であるときには、その成分は $\mathbf{B}^T = [Bl_x \ Bl_y \ Bl_z]$ であり、そのとき観測される g 因子を g' とすると、その2乗は次式で与えられる。

$$(g')^2 = \left(\frac{\Delta E}{\mu_B B}\right)^2 = [l_x \ l_y \ l_z] \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{xy} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{xz} & (gg)_{yz} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad (4-35)$$

ここで、 $l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 = 1$ である。

さまざまな方向で g' の値を測定することにより、テンソル $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ の要素が得られる。例えば、 xy 平面で外部磁場を回転させる場合には、外部磁場と x 軸がなす角を θ とすると、方向余弦は $l_x = \cos \theta$ 、 $l_y = \sin \theta$ 、 $l_z = 0$ となる。 g' の2乗は次式で与えられ、いくつかの異なる角度 θ で計測することにより、3つのテンソル要素 $(gg)_{xx}$ 、 $(gg)_{xy}$ 、 $(gg)_{yy}$ を決定することができる。

$$(g')^2 = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + 2(gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta \quad (4-36)$$

同様に、 xz 平面と yz 平面で観測を行うことにより、テンソル $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ のすべての要素を決定することができる。さらに、適切な回転行列 \mathbf{C} を用いることにより、テンソル $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ は、次のように対角化することができる。

$$\mathbf{C} \cdot (\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T) \cdot \mathbf{C}^T = \begin{bmatrix} (gg)_X & 0 & 0 \\ 0 & (gg)_Y & 0 \\ 0 & 0 & (gg)_Z \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} g_X^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_Y^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_Z^2 \end{bmatrix} \quad (4-37)$$

このようにして見出された座標軸 X 、 Y 、 Z は g テンソルの「主軸」、 g_X 、 g_Y 、 g_Z は g テンソルの「主値」と言われる。 g テンソルの主値が全て等しい電子スピン共鳴信号は、等方的な信号と呼ばれる。主値の1つでも他の主値と異なる場合には、電子スピン共鳴信号は、異方的な信号と呼ばれる。

座標軸 X 、 Y 、 Z の直交座標系 (g 因子の主軸系) における外部磁場 \mathbf{B} の方向余弦 $\cos \theta_X$ 、 $\cos \theta_Y$ 、 $\cos \theta_Z$ を用いると (図 4-10)、 g 因子の有効値 g_{eff} は、次のように与えられる。

$$g_{\text{eff}} = (g_X^2 \cos^2 \theta_X + g_Y^2 \cos^2 \theta_Y + g_Z^2 \cos^2 \theta_Z)^{1/2} \quad (4-38)$$

ここで、 $\cos^2 \theta_X + \cos^2 \theta_Y + \cos^2 \theta_Z = 1$ である。

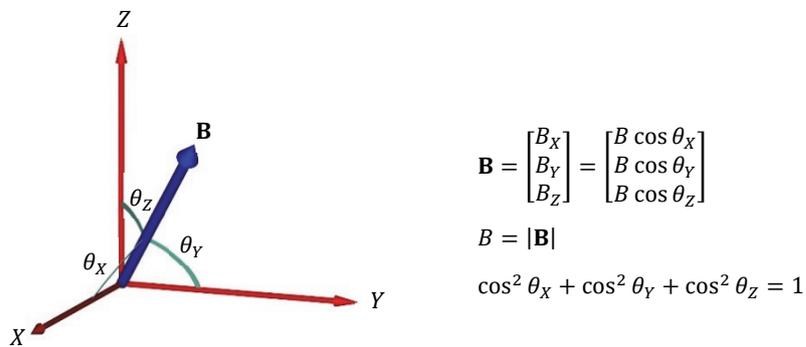


図 4-10 欠陥に局在する不対電子の g 因子の主軸系における磁場 \mathbf{B} の方向。

4.2.5 g テンソルと有効スピンハミルトニアン

外部磁場中の電子が軌道角運動量 \mathbf{L} を有している場合について考える。ハミルトニアンは、微小なスピン-軌道相互作用を除くと、外部磁場と軌道角運動量の相互作用、外部磁場とスピンの相互作用の和として記述される [11]。

$$\mathcal{H}_1 = \mu_B \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{L} + g_e \mu_B \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{S} = \mu_B [B_x \ B_y \ B_z] \begin{bmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{bmatrix} + g_e \mu_B [B_x \ B_y \ B_z] \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (4-39)$$

このハミルトニアン \mathcal{H}_1 に対する固有エネルギーを E_n 、固有状態を $|\psi_n \alpha\rangle$ 、 $|\psi_n \beta\rangle$ とする。ここで、 ψ_n は固有状態 n に対する電子の波動関数、 α と β は電子のスピンの固有状態を表す。スピン-軌道相互作用は、スピン軌道結合定数 ζ を用いて、次のように表すことができる。

$$\zeta \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{S} = \zeta [L_x \ L_y \ L_z] \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (4-40)$$

表 4-6 に原子スペクトル・データ [14] を用いて計算される、幾つかの原子のスピン軌道結合定数の数値を示す。

表 4-6 原子スペクトルのデータを用いて計算される、原子のスピン-軌道結合定数 ζ 。

原子	スピン軌道結合定数 ζ	
	(cm^{-1})	(meV)
B	10	1.3
C	33	4.1
O	158	19.6
Al	75	9.3
Si	154	19.1
S	396	49.1

波数で表示した値およびそれをミリ電子ボルト単位に換算した値を示す。

基底状態で不対電子が占める波動関数を ψ_0 、その固有エネルギーを E_0 とする。無摂動項ハミルトニアンを $\mathcal{H}_1 = \mu_B \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{L} + g_e \mu_B \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{S}$ とし、摂動項を $\zeta \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{S}$ とする摂動法により、状態 $|\psi_0 \alpha\rangle$ と $|\psi_0 \beta\rangle$ に対する修正された固有状態は、1次の項まで記述すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
 |+\rangle &= |\psi_0 \alpha\rangle - \sum_n \frac{\langle \psi_n \alpha | \zeta \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{S} | \psi_0 \alpha \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \alpha\rangle - \sum_n \frac{\langle \psi_n \beta | \zeta \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{S} | \psi_0 \alpha \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \beta\rangle \\
 &= |\psi_0 \alpha\rangle - \frac{1}{2} \zeta \sum_n \frac{\langle \psi_n | L_z | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \alpha\rangle - \frac{1}{2} \zeta \sum_n \frac{\langle \psi_n | (L_x + iL_y) | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \beta\rangle
 \end{aligned} \tag{4-41}$$

$$\begin{aligned}
 |-\rangle &= |\psi_0 \beta\rangle - \sum_n \frac{\langle \psi_n \alpha | \zeta \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{S} | \psi_0 \beta \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \alpha\rangle - \sum_n \frac{\langle \psi_n \beta | \zeta \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{S} | \psi_0 \beta \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \beta\rangle \\
 &= |\psi_0 \beta\rangle - \frac{1}{2} \zeta \sum_n \frac{\langle \psi_n | (L_x - iL_y) | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \alpha\rangle + \frac{1}{2} \zeta \sum_n \frac{\langle \psi_n | L_z | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \beta\rangle
 \end{aligned} \tag{4-42}$$

ここで、 ψ_n と E_n は励起状態で不対電子が占める波動関数とその固有エネルギーである。摂動法による計算には、表 4-7 の昇降演算子の形式への変換および表 4-8 の関係式を用いた。

表 4-7 昇降演算子の形式への変換

$$\begin{aligned}
 \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{S} &= L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z \\
 &= L_z S_z + \frac{1}{2} (L_x + iL_y) (S_x - iS_y) \\
 &\quad + \frac{1}{2} (L_x - iL_y) (S_x + iS_y)
 \end{aligned}$$

表 4-8 摂動法による計算で使用する主な関係式

$$\begin{aligned}
 S_x |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\beta\rangle, \quad S_x |\beta\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle \\
 S_y |\alpha\rangle &= \frac{i}{2} |\beta\rangle, \quad S_y |\beta\rangle = -\frac{i}{2} |\alpha\rangle \\
 S_z |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha\rangle, \quad S_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle \\
 (S_x + iS_y) |\alpha\rangle &= 0, \quad (S_x + iS_y) |\beta\rangle = |\alpha\rangle \\
 (S_x - iS_y) |\alpha\rangle &= |\beta\rangle, \quad (S_x - iS_y) |\beta\rangle = 0 \\
 \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0
 \end{aligned}$$

他方、スピン演算子 S_x 、 S_y 、 S_z がスピン固有状態 $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ に作用するのと同様に、下記のような、固有状態 $|+\rangle$ と $|-\rangle$ に作用する仮想的なスピン演算子 \hat{S}_x 、 \hat{S}_y 、 \hat{S}_z を考えることができる。

$$\begin{aligned}\hat{S}_x|+\rangle &= \frac{1}{2}|-\rangle, & \hat{S}_x|-\rangle &= \frac{1}{2}|+\rangle \\ \hat{S}_y|+\rangle &= \frac{i}{2}|-\rangle, & \hat{S}_y|-\rangle &= -\frac{i}{2}|+\rangle \\ \hat{S}_z|+\rangle &= \frac{1}{2}|+\rangle, & \hat{S}_z|-\rangle &= -\frac{1}{2}|-\rangle\end{aligned}\quad (4-43)$$

これらの仮想的なスピン演算子 \hat{S}_x 、 \hat{S}_y 、 \hat{S}_z と g テンソルを用いて、外部磁場中の電子について、ハミルトニアンを次のように記述することができる。

$$\mathcal{H}_2 = \mu_B \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \mu_B \begin{bmatrix} B_x & B_y & B_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{bmatrix} \quad (4-44)$$

外部磁場と軌道角運動量の相互作用、外部磁場とスピンの相互作用の和として記述したハミルトニアンの期待値 $\langle +|\mathcal{H}_1|+\rangle$ 、 $\langle -|\mathcal{H}_1|+\rangle$ と g テンソルを用いて記述したハミルトニアンの期待値 $\langle +|\mathcal{H}_2|+\rangle$ 、 $\langle -|\mathcal{H}_2|+\rangle$ がそれぞれ等価であることから、 g テンソルの要素は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}g_{ab} &= g_e \delta_{ab} + \Delta g_{ab} \\ \Delta g_{ab} &= -2\zeta \sum_n \frac{\langle \psi_0 | L_a | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_b | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0}\end{aligned}\quad (4-45)$$

ここで、添え字 a と b は直交座標 x 、 y 、 z のいずれかを表し、 δ_{ab} はクロネッカーのデルタ、 L_a は直交座標 a についての電子の軌道角運動量、 L_b は直交座標 b についての電子の軌道角運動量である。また、表 4-9 は、 s 軌道と p 軌道について、 g テンソルの要素の計算で使用する主な関係式である。

表 4-9 電子の軌道角運動量と s 軌道、 p 軌道に対する波動関数の関係式

$$\begin{aligned}L_a|s\rangle &= L_a|p_a\rangle = 0 \quad (a = x, y, z) \\ L_x|p_y\rangle &= i|p_z\rangle, \quad L_x|p_z\rangle = -i|p_y\rangle \\ L_y|p_z\rangle &= i|p_x\rangle, \quad L_y|p_x\rangle = -i|p_z\rangle \\ L_z|p_x\rangle &= i|p_y\rangle, \quad L_z|p_y\rangle = -i|p_x\rangle \\ \langle p_a | p_b \rangle &= \delta_{ab} \quad (a, b = x, y, z)\end{aligned}$$

s は原子軌道の s 軌道、 p は原子軌道の p 軌道を示す。 i は虚数単位の記号である。

g テンソルの 9 つの成分のうち、特に重要な対角成分 g_{aa} は、次のように与えられる。

$$g_{aa} = g_e + \Delta g_{aa}, \quad (a = x, y, z)$$

$$\Delta g_{aa} = -2\zeta \sum_n \frac{|\langle \psi_n | L_a | \psi_0 \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (4-46)$$

上記の式から以下のことを導き出すことができる [15]。

- ① g テンソルの対角成分の変化 Δg_{aa} は、スピン軌道結合定数 ζ に比例する。従って、不対電子がスピン軌道結合定数の大きな原子に局在している場合には、 Δg_{aa} の絶対値は大きくなる。
- ② エネルギー準位が下の波動関数 ψ_n から不対電子の波動関数 ψ_0 に電子が遷移する場合 ($E_n - E_0 < 0$ 、図 4-11 に示す正孔の励起の場合) には、 g テンソルの対角成分の変化 Δg_{aa} が正になるように寄与する。反対に、エネルギー準位が上の波動関数 ψ_n に不対電子が励起する場合 ($E_n - E_0 > 0$ 、図 4-12 に示す不対電子の励起の場合) には、 Δg_{aa} が負になるように寄与する。
- ③ g テンソルの対角成分の変化 Δg_{aa} に寄与するのは、直交座標 a の方向、基底状態で不対電子が占める波動関数 ψ_0 、励起状態で不対電子が占める波動関数 ψ_n の 3 者が互いに直交する場合に限られる。

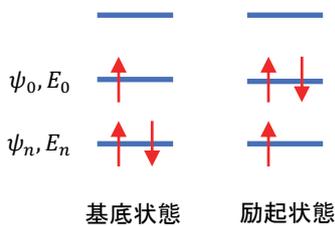


図 4-11 正孔の励起 ($E_n - E_0 < 0$) の場合。横線はエネルギー準位、矢印は電子のスピンを示す。 ψ_0 と E_0 は基底状態で不対電子が占める波動関数とその固有エネルギー、 ψ_n と E_n は励起状態で不対電子が占める波動関数とその固有エネルギーを示す。

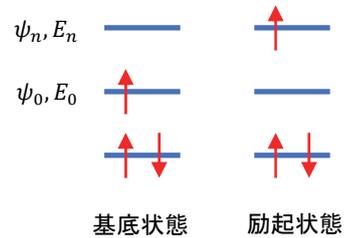


図 4-12 不対電子の励起 ($E_n - E_0 > 0$) の場合。横線はエネルギー準位、矢印は電子のスピンを示す。

不対電子の波動関数は、実際の系では多くの場合、複数の原子に広がっている。そのような場合には、波動関数は、原子における電子の波動関数（原子軌道）の線形結合（分子軌道）として表すことができる。状態 n の分子軌道 ψ_n は、原子 k における原子軌道 χ_k と係数 c_k ($\sum_k c_k^2 = 1$) を用いると、次のようになる。

$$\psi_n = \sum_k c_k \chi_k \quad (4-47)$$

このように、不対電子の波動関数が複数の原子に広がっている場合には、 g テンソルは、原子 1 個についての g テンソルの計算結果を拡張して、次のように表される。

$$g_{ab} = g_e \delta_{ab} + \Delta g_{ab}, \quad (a = x, y, z; b = x, y, z)$$

$$\Delta g_{ab} = -2 \sum_n \frac{\sum_k \langle \psi_0 | L_a^k | \psi_n \rangle \sum_k \langle \psi_n | \zeta_k L_b^k | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (4-48)$$

ここで L_a^k は原子 k の核に対する直交座標 a についての角運動量、 L_b^k は原子 k の核に対する直交座標 b についての角運動量である。また、 ψ_0 と ϵ_0 は基底状態で不対電子が占める分子軌道とそのエネルギー、 ψ_n と ϵ_n は励起状態で不対電子が占める分子軌道とそのエネルギーである。 ζ_k は、原子 k のスピン軌道結合定数である。

4.2.6 シリコン結晶への適用

結晶中の空孔欠陥または不純物欠陥に不対電子が局在する場合には、電子スピン共鳴を用いることにより、それらの不対電子を検出することができる。前述したように、結晶中の欠陥に局在する不対電子の g 因子は、スピン-軌道相互作用に起因する固有の偏差を持っている。そのため、 g 因子を測定することで、欠陥の種類を同定することができる。

また、不対電子の波動関数は欠陥の周りの原子の配置を反映した空間分布を持つため、 g 因子の角度依存性は、結晶試料中の欠陥の対称性に関する情報をもたらす。

Watkins らは、高エネルギー電子線照射によって生成されるシリコン結晶中の空孔欠陥の異方性電子スピン共鳴信号を同定した。 g 因子の主な値は、正電荷の単原子空孔欠陥 V^+ では 1.9989 から 2.0087 まで、負電荷の単原子空孔欠陥 V^- では 2.0028 から 2.0151 までの範囲にある [16]。このような電子スピン共鳴信号の異方性は、空孔欠陥の周りの 4 つのシリコン原子の配置の幾何学的な歪みに起因している。従って、電子スピン共鳴信号の異方性を観測することによって、空孔欠陥の周りの幾何学的な歪みを解明することができる。

これまでに、電子線照射されたシリコン結晶中には、帯電した複空孔欠陥 V_2^\pm 、三重空孔欠陥 V_3^- 、四重空孔欠陥 V_4^- 、五重空孔欠陥 V_5^- 、不純物に捕獲された単原子空孔欠陥 $(VO)^-$ 、 $(VP)^0$ が存在することが、電子スピン共鳴によって確認されている [16, 17]。これらの空孔欠陥の異方性信号は、本研究で使用したマイクロ波周波数 9.421 GHz のマイクロ波において、334 mT から 337 mT の外部磁場中に現れるはずである。図 4-13 は、シリコン単結晶中の正電荷単原子空孔欠陥 V^+ の異方性電子スピン共鳴信号のシミュレーション結果を例示したものである。単空孔欠陥 V^+ は、方位 $\langle 100 \rangle$ について軸対称を示し、その g 因子の主値は、 $g_x=2.0087(3)$ 、 $g_y=1.9989(3)$ 、 $g_z=1.9989(3)$ である [18]。こうしたシミュレーションは、ウェブ上のデータベース・システムを用いて行うことができる [2]。

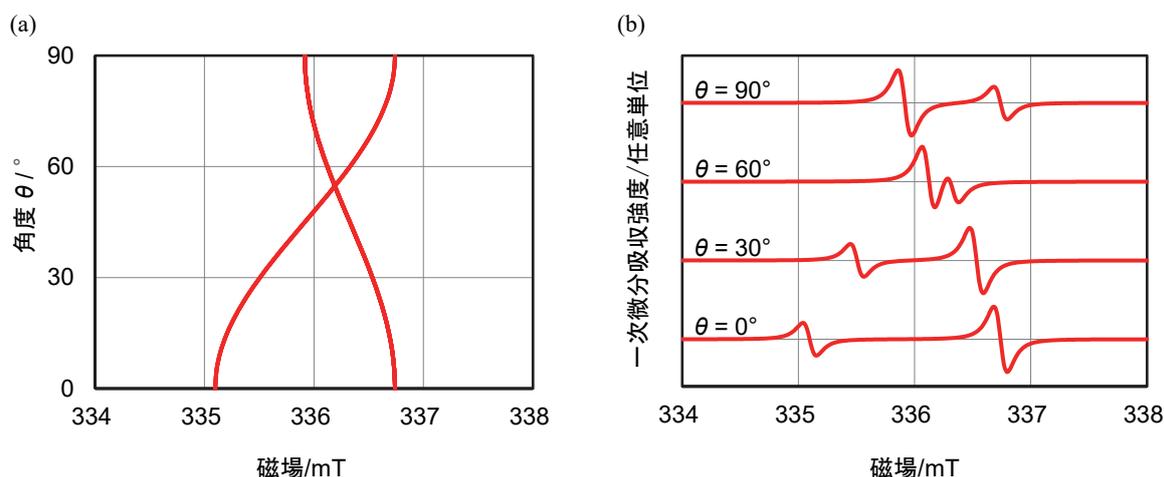


図 4-13 正に帯電した単空孔欠陥 V^+ の異方的な電子スピン共鳴信号のシミュレーション結果。(a) 吸収線位置の角度依存性。(b) $\theta=0^\circ$ 、 30° 、 60° 、および 90° の一次微分吸収スペクトル。角度 θ は、シリコン単結晶の $[100]$ 方向と結晶の $(0\bar{1}1)$ 面で回転させる外部磁場との間の角度を表す。このシミュレーションでは、マイクロ波周波数 9.421 GHz、半値全幅 $\Gamma=0.1$ mT のローレンツ型の吸収線が想定された。結晶の回転対称性により、外部磁場の方向に応じて複数の吸収線が現れる。シリコン結晶の対称性を考慮すると、観測される吸収線の最大数は 12 である。

このように照射損傷シリコン結晶で観測された電子スピン共鳴信号の角度依存性は、空孔欠陥の周りの原子の幾何学的な歪みによって説明される。成長したままの (as-grown) シリコン結晶についても、空孔欠陥が存在する場合には、その周りの原子は、照射損傷シリコン結晶と同様の幾何学的歪みを持っていると考えられる。従って、照射損傷シリコン結晶についての欠陥同定の手法は、本研究で用いられる成長したままのシリコン結晶にも適用できると考えられる。

これまでの研究で同定されたシリコン結晶中の最大の空孔凝集体について文献調査を行った。電子スピン共鳴を用いて同定された最大の空孔凝集体は、415 種類のシリコン欠陥 [1]の中で、負電荷を帯びた五重空孔欠陥 V_5^- [19]である。他方、陽電子消滅法を用いて推定した最大の空孔凝集体は、リンをドーブしたシリコン結晶に電子線照射して得られた六重空孔欠陥 V_6 であり、陽電子寿命は 400 ps と推定されている [20]。

電子スピン共鳴では、4.2.3 節で述べたように、超微細相互作用を観測することができる。不対電子が核スピン I (I は整数または半整数) を持つ不純物原子に局在すると、超微細相互作用により電子スピン共鳴信号は $(2I+1)$ 本の線に分裂する。超微細分裂の線の本数と分裂幅は、リン (核スピン $I = 1/2$) などの不純物原子の種類と不対電子の波動関数の分布に依存するため、不純物欠陥の同定に役立つ。

本研究で使用したシリコン 28 単結晶は、核スピン $I = 1/2$ をもつシリコン 29 原子をほとんど含んでおらず、シリコン 29 原子の物質分率は 4×10^{-5} [21]である。シリコン 29 原子の物質分率が約 0.047 である自然同位体比のシリコン結晶に比較して、シリコン 28 単結晶では、超微細相互作用による電子スピン共鳴信号の不均一な広がりを引き起こすシリコン 29 原子が少ないため、電子スピン共鳴信号の線幅が比較的狭くなり、高分解能の電子スピン共鳴スペクトルを得ることが可能になる。このことは、少量の空孔欠陥濃度を測定する上で大きな利点である。表 4-10 に自然界におけるシリコンの同位体の存在比 [22]を示す。

表 4-10 自然界におけるシリコンの同位体の存在比 [22]

同位体	核スピン数	自然界における同位体の存在比
シリコン 28	0	0.922 23(19)
シリコン 29	1/2	0.046 85(8)
シリコン 30	0	0.030 92(11)

4.2.7 欠陥濃度の定量

不対電子を持っている、ESR 活性な欠陥の数の定量的な決定は、既知の不対電子数を持つ参照試料との比較によって行われる。これは、電子スピン共鳴の吸収強度が試料中の不対電子数に比例するという測定原理に基づいている。参照試料の不対電子数が n_R である場合には、試験試料のある種類の欠陥 X に局在する不対電子数 n_X は、次式で与えられる。

$$n_X = f \left(\frac{A_X}{A_R} \right) \left(\frac{T_X}{T_R} \right) n_R \quad (4-49)$$

ここで、 f は空洞共振器の中心からのずれに対する補正係数、 (A_X/A_R) は試験試料と参照試料の電子スピン共鳴吸収強度の比、 (T_X/T_R) は測定した試験試料と参照試料の絶対温度の比である。この式の導出には、常磁性体の磁化は絶対温度に反比例するというキュリーの法則を用いている。本研究の実験条件である温度 4.2 K 以上では、キュリーの法則から導出される磁化とスピン 1/2 の粒子に対する量子統計力学から導出される磁化との相対差は 1×10^{-3} 以下で (図 4-14)、キュリーの法則を用いた場合でも、真の値からの系統的な偏差は十分に小さい。

試験試料中の ESR 活性な欠陥 X の濃度 c_X は、上述の欠陥に局在する不対電子の数 n_X を試料体積 V_s で除して求められる。

$$c_X = \frac{n_X}{V_s} \quad (4-50)$$

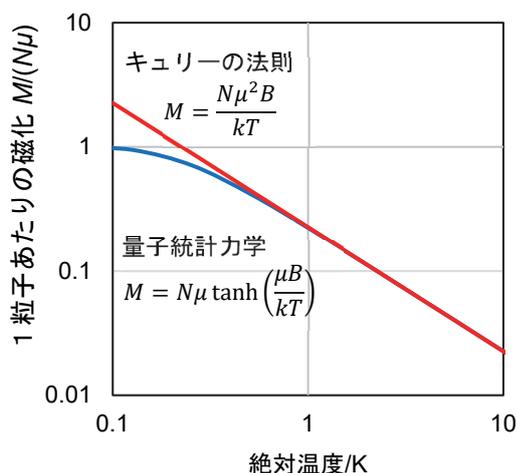


図 4-14 キュリーの法則と量子統計力学のそれぞれから計算される磁化 M の温度依存性。 N は粒子数、 μ は粒子の磁気モーメント、 k はボルツマン定数である。計算には、外部磁場 B の値として、本研究の実験条件である 0.336 T を用いた。

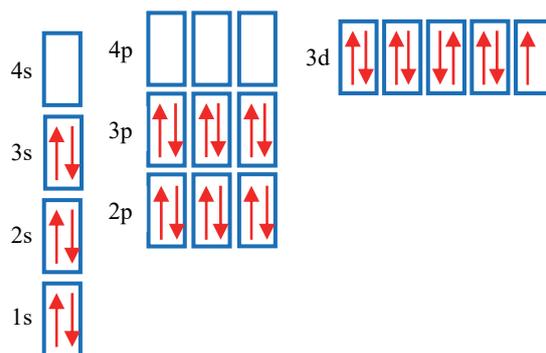


図 4-15 銅イオン Cu^{2+} の基底状態での電子配置。電子スピン共鳴によって 3d 軌道の 1 個の不対電子が観測される。硫酸銅(II)五水和物の結晶中の銅イオン Cu^{2+} は、2 個の SO_4^{2-} イオンおよび 4 個の水分子と配位結合して、八面体形分子構造を形成する。

本研究では、1分子に1個の不対電子を有する硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (モル質量 $M = 249.69 \text{ g mol}^{-1}$) の結晶を参照試料として用いた。図 4-15 に、3d 軌道に1個の不対電子を有する銅イオン Cu^{2+} の電子配置を示す。参照試料の質量は、12.53 mg であったので、それに含まれる不対電子数 n_{R} は $3.02(3) \times 10^{19}$ と推定された。参照試料の電子スピン共鳴吸収強度 A_{R} は、試験試料を測定する前に同じ装置を用いて、温度 $T_{\text{R}} = 298 \text{ K}$ で測定された。

4.2.8 実験装置

本論文における電子スピン共鳴測定は、高い Q 値（およそ 12000）をもつマイクロ波空洞共振器 ER 4122SHQ を備えた Bruker E500 X バンド分光器を用いて実施された（図 4-16、図 4-17）。電子スピン共鳴スペクトルは、マイクロ波空洞共振器内に置かれた試料にマイクロ波を照射し、外部磁場 B を掃引し、記録される。マイクロ波周波数は 9.4 GHz、マイクロ波の波長は 3.2 cm である。試料温度は、液体ヘリウムフロー・クライオスタット Oxford ESR900 を用いて、4 K から室温までの範囲で制御された。外部磁場について、標準的な磁界変調技術が採用され、変調の周波数は 100 kHz、変調幅は 0.1 mT である。

装置の S/N 比は、約 10^{13} cm^{-1} の不対電子の線密度を有する weak pitch と呼ばれる常磁性ラジカル標準物質に対して 3000 である [23]。マイクロ波空洞共振器に設置した試料中の不対電子の検出可能な最小数は、検出器と増幅器の熱雑音によって制限され [24]、 10^{10} 個程度と推定される。本研究において、マイクロ波空洞共振器の Q 値は、最良の測定条件で 7500 に達した。

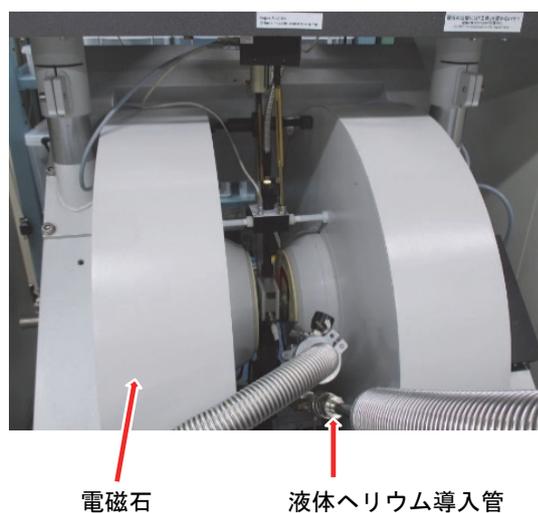


図 4-16 電子スピン共鳴測定装置。

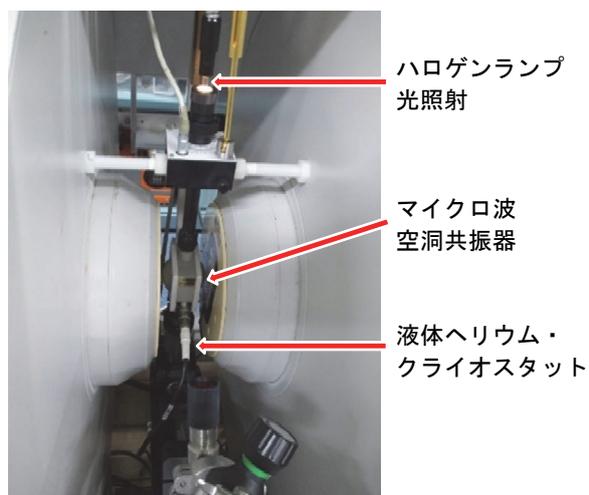


図 4-17 電子スピン共鳴測定装置の中央部。

空洞共振器から反射されるマイクロ波の検出には検波ダイオードが使用される。マイクロ波の定量的な測定は、感度が直線性を有するマイクロ波強度領域で、検波ダイオードを用いることで可能となる。そのため、不足するマイクロ波を参照導波管を通じて供給し、検波ダイオードでのマイクロ波強度が一定水準に保たれるようにするマイクロ波ブリッジが用いられる [25]。図 4-18 にマイクロ波ブリッジのブロック図を示す。

電子スピン共鳴において、不対電子によるマイクロ波の吸収を観測するためには、吸収したゼーマン・エネルギーが格子振動のエネルギーへと散逸していく過程が必要である。試料に照射するマイクロ波出力が大きすぎる場合または欠陥に局在する不対電子のスピン緩和時間が長い場合には、このエネルギー散逸過程が十分でなくなり、飽和と呼ばれる現象が生じる。定量的な電子スピン共鳴測定では、電子スピン共鳴信号の強度を過小評価する原因となる、この飽和を避ける必要がある。飽和がない場合には、電子スピン共鳴信号の強度はマイクロ波出力の平方根に比例する。そこで、あらかじめ、0.002 mW、0.02 mW、0.2 mW、2 mW の4つのマイクロ波出力で電子スピン共鳴信号が観測され、飽和の有無が確認された。

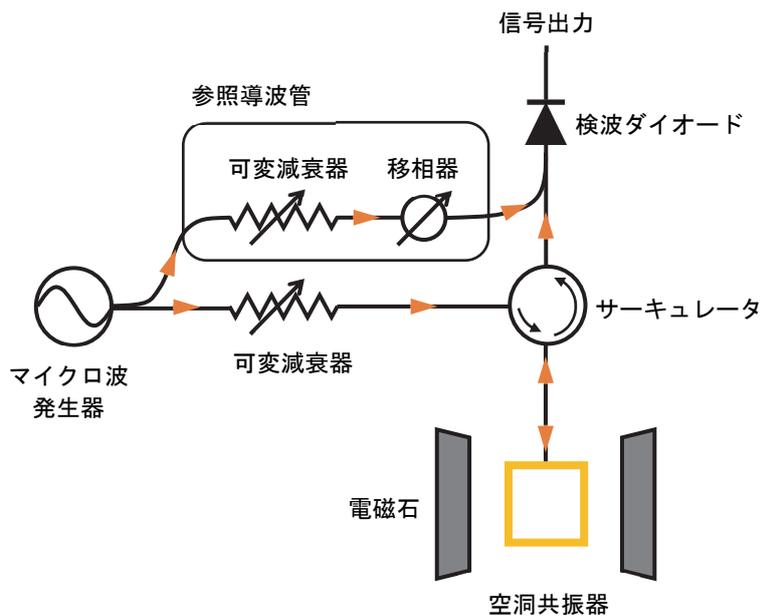


図 4-18 マイクロ波ブリッジのブロック図。

4.3 鏡面研磨された AVO28 結晶に対する測定（2017 年 6 月－11 月）

AVO28 結晶 (Si28-10Pr11 結晶) は、アボガドロ国際プロジェクトにおいて、2004 年から 2007 年に浮遊帯溶融法により製作されたシリコン 28 単結晶である [8]。この AVO28 結晶からは、AVO28-S5c と AVO28-S8c の 2 つの 1 kg 球体が製作され、X線結晶密度法を用いた「キログラム」の実現のために使用された。本節では、この AVO28 結晶から切り出した結晶を鏡面研磨し、電子スピン共鳴で測定した結果をまとめる。

4.3.1 試料

試料は、AVO28 結晶 [8]の尾部側から切り出した、半円板状の結晶 9.R1 の一部である。試料の形状は、寸法が $1.8 \text{ mm} \times 3.4 \text{ mm} \times 10.4 \text{ mm}$ の直方体である。育成された AVO28 結晶円柱における、試料の位置は、試料と AVO28 結晶の種結晶 (seed crystal) との軸方向の距離は約 420 mm、軸中心からの半径方向の距離は約 35 mm である。試料の寸法は、マイクロ波空洞共振器の内部寸法とマイクロ波空洞共振器内のマイクロ波電界 B_1 の分布を考慮して決定された。20 °C における試料の体積は、密度 $2.320\,070\,976(51) \text{ g cm}^{-3}$ [21]と真空天秤 [26]を用いて真空下で測定した質量から、 $V_s = 0.065\,029(5) \text{ cm}^3$ と決定された。図 4-19 に試料と結晶方位の写真を示す。

結晶中の空孔欠陥からの小さな電子スピン共鳴信号を検出するためには、試料の作製工程で形成される試料表面上の欠陥からの電子スピン共鳴信号を低減させる必要がある。このため、試料の全表面積 1.21 cm^2 のうち、面積 1.09 cm^2 が鏡面研磨された。残りの表面のうち、面積 0.06 cm^2 はエッチングされており、面積 0.06 cm^2 はダイシングソー (株式会社ディスコ DAD320) で切断されたままの状態である。図 4-20 は、光学顕微鏡で観察したダイシングソーによる試料の切断面の画像である。これまでの経験から、ダイシングソーで適切に切断されたシリコン表面は、ダングリングボンドの表面密度の点で鏡面研磨面とほぼ同等であることがわかっている。しかし、後に示す電子スピン共鳴測定の結果から、試料表面上の欠陥密度をより少なくするためには、さらに化学エッチングが必要であることが明らかになる。

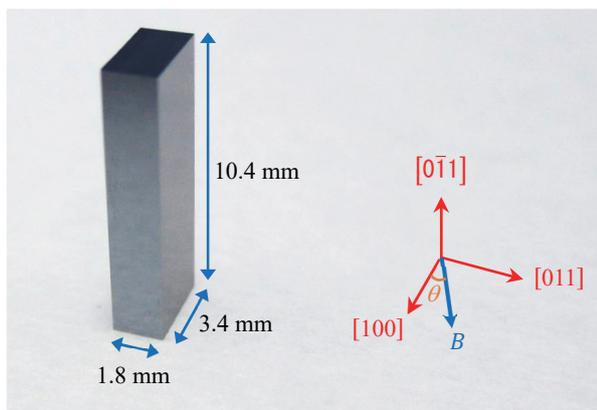


図 4-19 電子スピン共鳴に用いた試料の寸法と方位。外部磁場 B は方位 $[0\bar{1}1]$ に垂直な平面内で回転させる。記号 θ は、外部磁場 B と方位 $[100]$ の間の角度を示す。

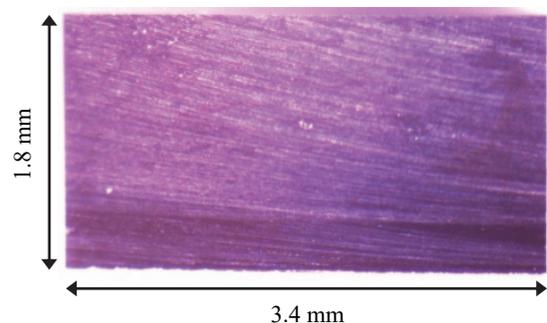


図 4-20 光学顕微鏡で観察したダイシングソーによる試料の切断面の画像。切断による筋状の痕跡が残っている。チップングによる切断面の欠けが少なくなる条件として、ブレードの送り速度 1.0 mm s^{-1} が採用された。

次いで、表面汚染物質の信号を低減させるため、試料表面を精密に洗浄した。洗浄には、硫酸-過酸化水素混合溶液（SPM）、水酸化アンモニウム-過酸化水素混合溶液（APM）、塩酸-過酸化水素混合溶液（HPM）、および希釈フッ化水素酸（DHF）の4種類の溶液が使用された。

4.3.2 測定結果

試料中の空孔欠陥を検出するために、332 mT から 341 mT までの外部磁場 B の下で電子スピン共鳴測定が行われた。電子スピン共鳴スペクトルは、角度 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ 、および 90° の 4 つの方向で測定された。ここで、角度 θ は、結晶方位 $[0\bar{1}1]$ について試料を回転させることにより変えられる、外部磁場 B と結晶方位 $[100]$ との間の角度を表す。図 4-21 は、温度 25 K で 100 W のハロゲンランプを用いた光照射下での一次微分電子スピン共鳴スペクトルを示している。各スペクトルは、信号対雑音比を改善するために 3.7 時間積算された。マイクロ波出力は 2 mW であり、観測された表面損傷欠陥とリン不純物について、マイクロ波飽和がないことが確認された。

光照射は、シリコン結晶中に多数の電子-正孔対を発生させ、余剰な不対電子を供給し、暗条件下では観測できない欠陥を明らかにする。ハロゲンランプからの光を試料に導くために、試料を取り付けるための石英ガラス棒が利用された。

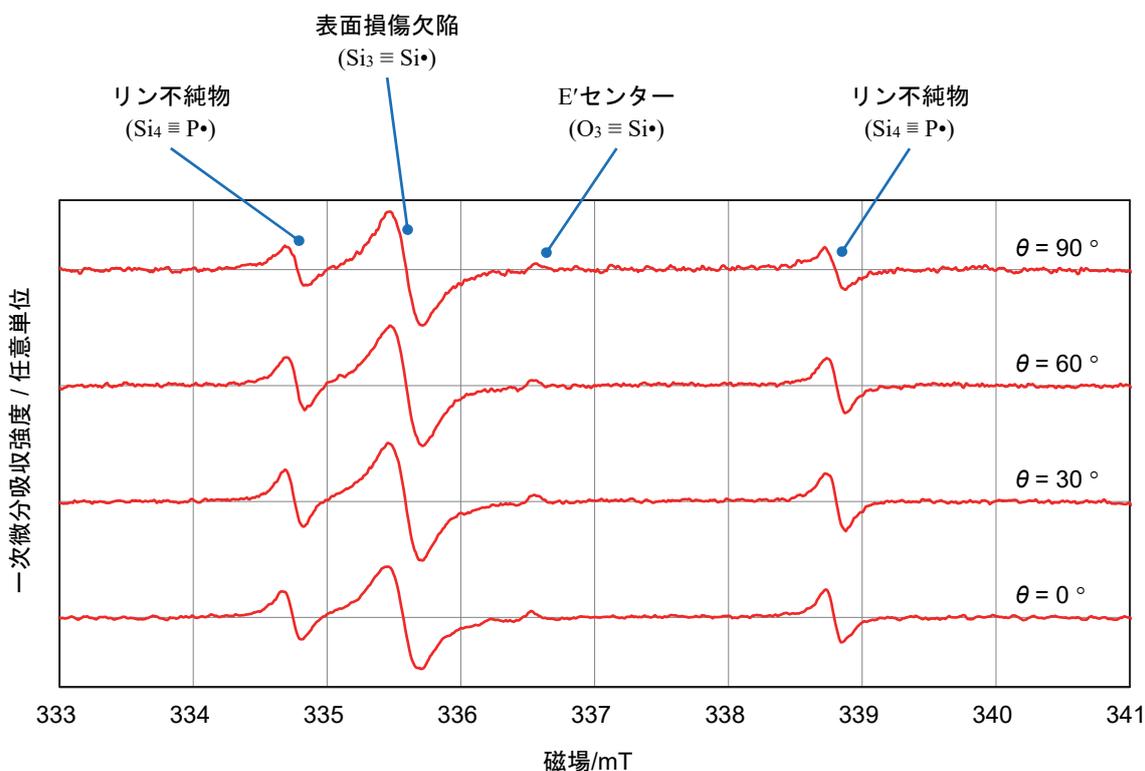


図 4-21 光照射下での AVO28 結晶試料の一次微分吸収スペクトル。試料表面はエッチングされていない。角度依存性を調べるために、外部磁場 B は結晶の方位 $[0\bar{1}1]$ に垂直な平面内で回転させた。記号 θ は、外部磁場 B と結晶の方位 $[100]$ の間の角度を表す。

観測された電子スピン共鳴スペクトルから、以下の3種類の欠陥が同定された。

第一に、リン (^{31}P 、核スピン $I=1/2$) の不純物である。ESR 活性な構成要素は、 $\text{Si}_4 \equiv \text{P}\cdot$ で表される。ここで、4重線「 \equiv 」は4個のシリコン原子とリン原子の間の化学結合を、点「 \cdot 」はリン原子に局在する不対電子を模式化している。リンはシリコン結晶中の代表的な置換型不純物である。最外殻電子5個のうち1個がリンイオン P^+ の周りを円運動する不対電子となる (図 4-22) [27]。同定は、スペクトルが ^{31}P の超微細相互作用による幅 4.04 mT の2本に分裂した共鳴線を示し、共鳴線の中心の g 因子が 1.9990(1)で等方的であることに基づいている [28, 29]。この等方性信号は、4つのシリコン原子がリン原子に幾何学的な歪みなく結合した四面体対称構造に由来する。観測されたスペクトルの半値全幅は、0.24 mT であった。

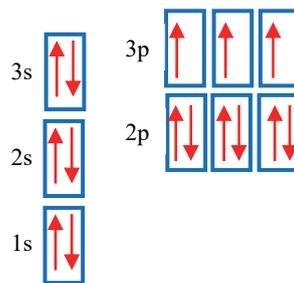


図 4-22 リンの自由原子の基底状態での電子配置。リンがシリコン結晶中の置換型不純物として存在するとき、最外殻電子5個のうち4個が正四面体構造をとる sp^3 混成軌道に配置し、シリコン原子との共有結合を形成する。残りの1個は、リンイオン P^+ の周りを円運動する不対電子となる。円運動の半径は、基底状態では、およそ 1.6 nm である [27]。

光照射下でESR活性なリン不純物の数と濃度は、式(4-49)と(4-50)に基づいて、それぞれ $0.21(3) \times 10^{12}$ 、 $3.2(5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と決定された。この決定に用いた数値とその不確かさの評価を表 4-11 に示す。他方、暗条件下では、リンの電子スピン共鳴信号は検出限界を下回っている。これは、ドナーとアクセプタの両方を含む半導体材料中の電荷キャリアの数が減少する、補償現象に起因する。AVO28 結晶の尾部に比較的高濃度で存在するボロン不純物（この試料の近くにおいて、赤外分光法によって観察された濃度： $344(28) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [8]）がこのような補償現象をもたらすと考えられる。

表 4-11 光照射下で ESR 活性なリン不純物の濃度の不確かさ評価。

不確かさ要素	値	相対標準不確かさ
試験試料の吸収強度 A_X	0.74 arb. unit	0.06
参照試料の吸収強度 A_R	8.8919×10^6 arb. unit	0.06
試験試料の絶対温度 T_X	25 K	0.02
参照試料の絶対温度 T_R	298 K	0.004
参照試料中の不対電子の数 n_R	3.022×10^{19}	0.01
不均一なマイクロ波磁場 B_1 における参照試料と試験試料の間の形状の違い	—	0.06
不均一なマイクロ波磁場 B_1 における参照試料と試験試料の間の位置の違い	—	0.06
マイクロ波磁場 B_1 に対する参照試料と試験試料の間の媒体の違い	—	0.06
参照試料と試験試料の間の温度の違い	—	0.06
試験試料中の ESR 活性なリン原子の数 n_X	0.21×10^{12}	0.14

不確かさ要素	値	相対標準不確かさ
試験試料中の ESR 活性なリン原子の数 n_X	0.21×10^{12}	0.14
20 °C での試験試料の体積 V_S	0.0650 cm^3	8×10^{-5}
試験試料中の ESR 活性なリン原子の濃度 c_X	$3.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	0.14

第二に、シリコン単結晶の表面損傷欠陥である。ESR 活性な構成要素は、 $\text{Si}_3 \equiv \text{Si}\cdot$ で表される。この同定は、観測された信号の中心の g 因子が 2.0055(2) [30] に近く、信号が等方的であるという結果に基づいている。これらの欠陥は、鏡面研磨面 (面積 1.09 cm^2) およびダイシングソーで仕上げられた面 (面積 0.06 cm^2) 上に形成された機械的損傷 (微小な亀裂) によるものである可能性がある。観測されたスペクトルの半値全幅は、 0.41 mT であった。この値は、自然同位体比のシリコン結晶の表面損傷欠陥に対して観測されるスペクトルの半値全幅 0.7 mT から 0.8 mT [30] よりも明らかに小さく、超微細相互作用による不均一広がりを生じさせるシリコン 29 原子をほとんど含まないシリコン 28 単結晶の特性を示している。ESR 活性な表面損傷欠陥の数は、暗条件下では $1.65(24) \times 10^{12}$ 、光照射下では $0.69(10) \times 10^{12}$ であった。これらは、リン不純物の数である $0.21(3) \times 10^{12}$ よりも多い。

第三に、E'センターである。ESR 活性な構成要素は、 $\text{O}_3 \equiv \text{Si}\cdot$ で表される。この信号は、石英ガラスの酸素空孔欠陥から発生する信号である。その発生源は、試料を取り付ける石英ガラス棒または液体ヘリウムクライオスタットの石英ガラス部品である可能性がある。この信号は、シリコン試料なしで検出されるものであり、シリコン試料とは無関係である。欠陥の同定は、平均 g 因子が 2.0008 に近く、等方的で飽和になりやすい信号であることに基づく [31]。E'センターはリン不純物に比べて、欠陥に局在する不対電子のスピン緩和時間が長く、マイクロ波出力 0.02 mW でもマイクロ波飽和が発生した。

以上のように 3 種類の欠陥が同定された。しかしながら、空孔欠陥の異方性電子スピン共鳴信号は、光照射下の 334 mT から 337 mT の期待される外部磁場の範囲では観測されなかった。この結果は、Watkins らと Lee らによって電子スピン共鳴 [16, 17] を用いて同定された、ESR 活性な 9 種類の空孔欠陥 V^+ 、 V^- 、 V_2^+ 、 V_2^- 、 V_3^- 、 V_4^- 、 V_5^- 、 $(VO)^-$ 、 $(VP)^0$ の濃度が、いずれも本研究の電子スピン共鳴測定の実験検出限界値 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 未満であることを示している。この検出限界値は、2 つのスペクトルに分かれた $3.2(5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の濃度を有する ESR 活性なリン不純物の信号がバックグラウンド雑音と明確に区別されていることから推定された。

表 4-12 は、質量 1 kg のシリコン 28 単結晶について、9 種類の ESR 活性な空孔欠陥の評価濃度とそれに対応する質量欠損を示したものである。ESR 活性な空孔欠陥の各濃度は $0.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。また、電子スピン共鳴測定の実検出限界と推定される $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の半値幅の一様分布を仮定した場合、標準不確かさは $0.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と推定される。ESR 活性な空孔欠陥による質量欠損 δm は、質量 1 kg の AVO28 結晶について、次式を用いて $0.00(23) \mu\text{g}$ と推定された。

$$\delta m = \delta m_{V^+} + \delta m_{V^-} + \delta m_{V_2^+} + \delta m_{V_2^-} + \delta m_{V_3^-} + \delta m_{V_4^-} + \delta m_{V_5^-} + \delta m_{(VO)^-} + \delta m_{(VP)^0} \quad (4-51)$$

ここで、 δm_{V^+} 、 δm_{V^-} 、 \dots 、 $\delta m_{(VP)^0}$ は、各種類の空孔欠陥による質量欠損を表している。9 種類の ESR 活性な空孔欠陥による質量欠損の標準不確かさ $u(\delta m)$ は、次式で与えられる。

$$u(\delta m) = u(\delta m_{V^+}) + u(\delta m_{V^-}) + u(\delta m_{V_2^+}) + u(\delta m_{V_2^-}) + u(\delta m_{V_3^-}) + u(\delta m_{V_4^-}) + u(\delta m_{V_5^-}) + u(\delta m_{(VO)^-}) + u(\delta m_{(VP)^0}) \quad (4-52)$$

ここで、 $u(\delta m_{V^+})$ 、 $u(\delta m_{V^-})$ 、 \dots 、 $u(\delta m_{(VP)^0})$ は、質量欠損 δm_{V^+} 、 δm_{V^-} 、 \dots 、 $\delta m_{(VP)^0}$ の標準不確かさである。この推定では、質量欠損間の相関係数を +1 と仮定している。

表 4-13 に、鏡面研磨された AVO28 結晶について、電子スピン共鳴によって観測された ESR 活性なリン不純物の濃度と表面損傷欠陥の面密度をまとめた。

表 4-12 AVO28 結晶から製作された質量 1 kg のシリコン 28 単結晶について、9 種類の空孔欠陥の濃度とそれに対応する質量欠損。

空孔欠陥の種類	濃度 /(10^{12} cm^{-3})	1 kg に対する 質量欠損/ μg
V^+	0.0(6)	0.00(1)
V^-	0.0(6)	0.00(1)
V_2^+	0.0(6)	0.00(2)
V_2^-	0.0(6)	0.00(2)
V_3^-	0.0(6)	0.00(3)
V_4^-	0.0(6)	0.00(5)
V_5^-	0.0(6)	0.00(6)
$(VO)^-$	0.0(6)	0.00(1)
$(VP)^0$	0.0(6)	0.00(1)
合計	0.0(5.2)	0.00(23)

空孔欠陥の濃度を質量欠損に変換するため、 20°C での単結晶中のシリコン 28 原子の数密度を $4.99 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ とした。

表 4-13 鏡面研磨された AVO28 結晶について、電子スピン共鳴によって観測された ESR 活性な欠陥。

(a) リン不純物	
測定条件	濃度/(10^{12} cm^{-3})
暗条件下	0.0(1)
光照射下	3.2(5)
(b) 表面損傷欠陥	
測定条件	面密度/(10^{12} cm^{-2})
暗条件下	1.4(2)
光照射下	0.6(1)

4.3.3 考察

プランク定数に基づいた「キログラム」の実現方法の一つである X 線結晶密度法では、直径約 93.7 mm のシリコン 28 単結晶球体に含まれる原子数を、その体積と格子定数を測定してカウントする。質量欠損の補正量を決定するため、シリコン 28 単結晶中の空孔欠陥濃度を電子スピン共鳴を用いて評価した。

鏡面研磨された AVO28 結晶について、切り出した試料を温度 25 K で電子スピン共鳴を用いて測定した。光照射下では、試料中の ESR 活性なリン不純物 ($\text{Si}_4 \equiv \text{P}\cdot$) の濃度は、 $3.2(5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であることが判明した。暗条件下では、ESR 活性な表面損傷欠陥 ($\text{Si}_3 \equiv \text{Si}\cdot$) の数は、 $1.67(23) \times 10^{12}$ と決定された。低濃度のリン不純物と表面損傷欠陥の検出は、本研究で使用された電子スピン共鳴測定が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の濃度の空孔欠陥に対して十分な検出感度を有することを実証している。

本研究で得られたリン不純物濃度 $3.2(5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ は、Bartl ら [32] の論文に示された AVO28 結晶の試料 4.12 の $10(10) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と一致している。この値は、シリコン 28 単結晶 ($\text{Si}_{28-23}\text{Pr}_{11}$) に対するフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) による測定結果から推定された。シリコン結晶中のリン不純物が、電子スピン共鳴とフーリエ変換赤外分光光度計の共通の尺度として機能していることは注目に値する。

表面損傷欠陥の表面密度は、 $1.67(23) \times 10^{12} / 1.21(2) \text{ cm}^2 = 1.4(2) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ となった。この値は、光熱偏向分光法 (PDS) を用いて決定された水素添加アモルファスシリコン (a-Si:H) 膜の約 10^{12} cm^{-2} の値と同等の大きさである [33]。

一方、ESR 活性な 9 種類の空孔欠陥による異方性信号は、暗条件下でも光照射下でも 334 mT から 337 mT の予想される外部磁場の範囲で観測されなかった。そのため、ESR 活性な 9 種類の空孔欠陥の濃度はそれぞれ $0.0(6) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と推定できる。その結果、これらの空孔による質量欠損の補正量は、1 kg の AVO28 結晶で $0.0(2) \mu\text{g}$ と評価できる。

Abe らは、浮遊帯溶解法で成長させたシリコン結晶に銅デコレーションを施し、X線回折トポグラフィ (X-ray diffraction topography) で観察した。空孔欠陥の濃度は、結晶の半径方向における中央部に最大値を持つことが報告されている [34]。本節で報告した電子スピン共鳴を用いて測定された試料は、AVO28 結晶の周縁付近に位置していた。そのため、この結晶の半径方向における中央部付近の試料に対して、電子スピン共鳴を用いて測定を行い、さらなる結果を得る必要がある。

4.4 エッチングされた AVO28 結晶と Si28-23Pr11 結晶に対する測定(2018 年 4 月–8 月)

前節で述べたように、アボガドロ国際プロジェクトにおいて、2004 年から 2007 年にシリコン 28 単結晶である、AVO28 結晶 (Si28-10Pr11 結晶) が製作された。この AVO28 結晶からは、AVO28-S5c と AVO28-S8c の 2 つの 1 kg 球体が製作され、キログラムの定義改定に寄与する結果が得られた。

その後 2015 年に、ドイツ物理工学研究所 (PTB) は、同じくシリコン 28 単結晶である、Si28-23Pr11 結晶を育成し、Si28kg01a と Si28kg01b の 2 つの 1 kg 球体を製作した。この Si28-23Pr11 結晶を用いて決定したアボガドロ定数は、AVO28 結晶を用いて決定したものよりも相対値で $3.9(2.1) \times 10^{-8}$ だけ小さいことが判明した [32]。これは、キログラムに対して $39(21) \mu\text{g}$ の不一致に相当する。このような不一致をもたらす原因の一つとして、検出されていない空孔欠陥または自己格子間原子の存在が指摘されている。別の考えられる原因としては、表面分析法によって決定された、シリコン球の表面の酸化膜と炭化水素汚染層の質量が、不完全であった可能性が挙げられている。仮に空孔の存在がこの不一致の唯一の原因であるとするならば、AVO28 結晶は Si28-23Pr11 結晶よりも $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の濃度差で空孔欠陥をより多く含んでいることになる。

このような背景から、電子スピン共鳴分光法を用いて AVO28 結晶と Si28-23Pr11 結晶の空孔欠陥の濃度を測定し、結晶中の空孔欠陥がこの不一致を説明し得るかどうかを調査した。本節では、その結果を記述する。

4.4.1 試料

試料は、浮遊帯熔融法で成長させた AVO28 結晶と Si28-23Pr11 結晶から切り出された。表 4-14 に、結晶円柱内の試料の位置を示す。試料は $1.8 \text{ mm} \times 3.4 \text{ mm} \times 10.0 \text{ mm}$ の寸法の長方形の立体形状を有している。試料の各辺は、 $[100]$ 、 $[011]$ 、または $[0\bar{1}1]$ の結晶方位に平行に配置されている。切断後の試料表面の欠陥からの電子スピン共鳴信号を低減するために、表面は鏡面研磨されている。

さらに、機械的に損傷した層は、化学的方法によって除去された。最初に、試料表面の自然酸化物層は緩衝フッ化水素酸を使用して除去され、続いて、シリコン試料表面は水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 溶液を使用してエッチングされた。エッチング条件は、除去した層の厚さが約 $2 \mu\text{m}$ になるように調整された。

表 4-14 育成結晶円柱内における試料の位置。

結晶名	種結晶からの 距離/mm	軸中心からの 半径距離/mm
AVO28	420	15.3
Si28-23Pr11	115	18.8

4.4.2 測定結果

図 4-23(a)は、鏡面研磨された試料の一次微分吸収スペクトルである。鏡面研磨によって生じた表面損傷欠陥（アモルファス・シリコン $\text{Si}_3 \equiv \text{Si}\cdot$ 、ここで三重線は原子間の化学結合、ドットは不対電子を示す。）からの高い強度で線幅の広い等方性信号 ($g = 2.0055$) が観測された。図 4-23(b)は、鏡面研磨後にエッチングされた試料の一次微分吸収スペクトルである。表面損傷欠陥からの信号は観測されなかった。エッチングにより、本研究の主な目的であるシリコン結晶のさまざまな空孔欠陥からの小さな異方性信号の検出が可能になることが分かった。

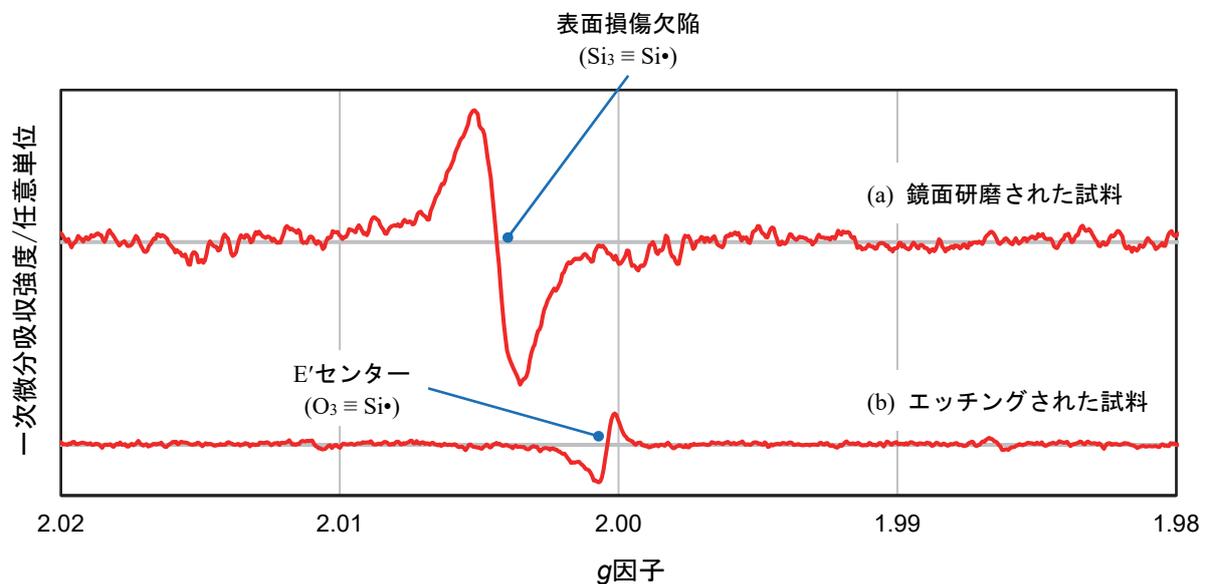


図 4-23 暗条件下での AVO28 結晶の一次微分吸収スペクトル。マイクロ波出力は、 $p = 2 \text{ mW}$ である。(a) 温度 25 K で観測した鏡面研磨された試料。(b) 温度 20 K で観測したエッチングされた試料。外部磁場 B と結晶方位 $[100]$ の間の角度 θ は 0° に設定された。

図 4-24(a)と(b)は、AVO28 結晶について、それぞれ暗条件下と光照射下で、温度 20 K、マイクロ波出力 $p = 2 \text{ mW}$ で AVO28 結晶を観測した結果を示している。まず、電子スピン共鳴測定による同定が十分に確立されている、リン不純物からの信号が目立つ。この信号は、電子とリンの核スピン ($I = 1/2$) 間の相互作用による、2本に分裂した超微細分裂によって特徴付けられる。不對電子 ($\text{Si}_4 \equiv \text{P}\cdot$) によるリン不純物の濃度は、暗条件下では $0.14(2) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、光照射下では $4.4(6) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と決定された。リン不純物からの信号が暗条件下よりも光照射下で強いことは、AVO28 結晶の尾側に比較的高濃度の補償欠陥があることを示唆している。この結果は、この試料の近くの試料領域において、赤外分光法によって観察された $344(28) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の比較的高いボロン不純物濃度と整合している [8]。

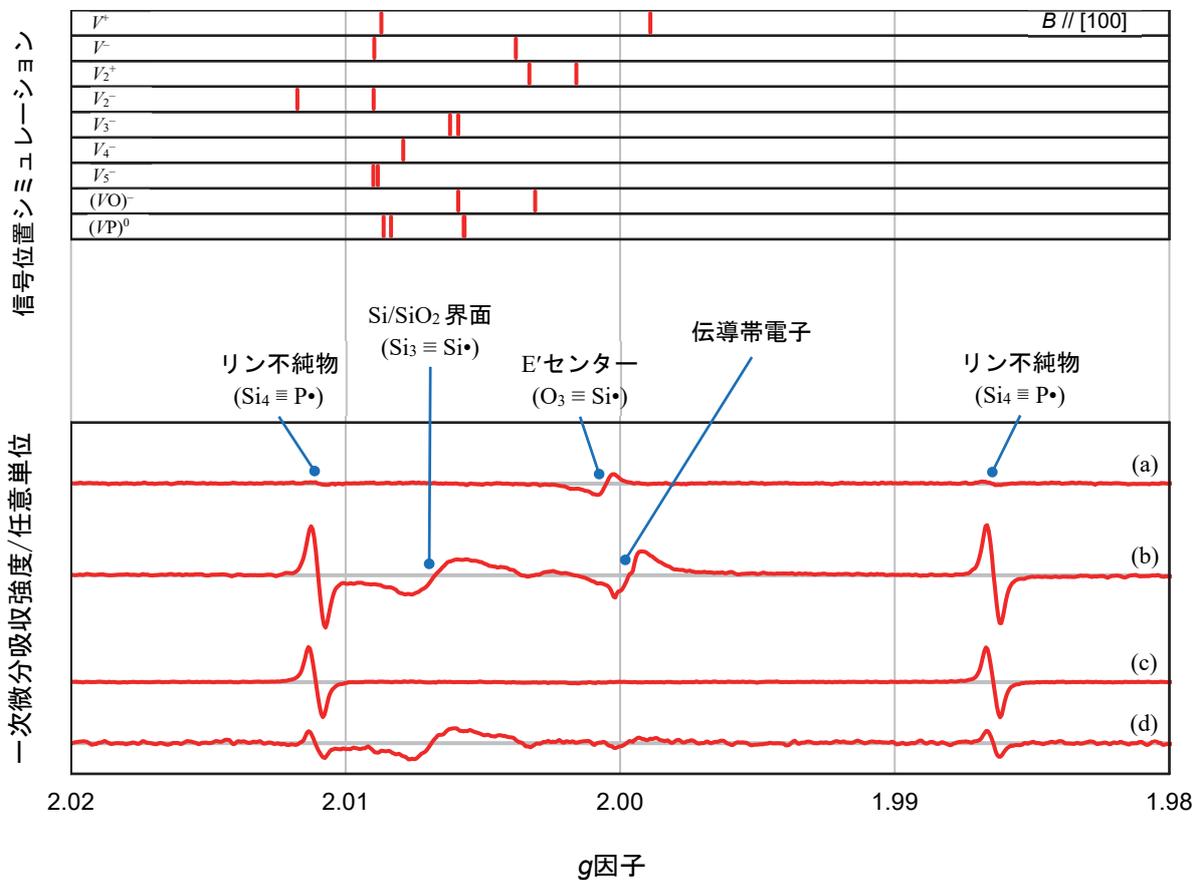


図 4-24 AVO28 結晶と Si28-23Pr11 結晶に対して、温度 20 K、マイクロ波出力 $p = 2 \text{ mW}$ で測定された一次微分吸収スペクトル。(a) 暗条件下での AVO28 結晶。(b) 光照射下の AVO28 結晶。(c) 暗条件下での Si28-23Pr11 結晶。(d) 光照射下の Si28-23Pr11 結晶。外部磁場 B と [100] 方向の間の角度 θ は 0° に設定された。

表 4-15 に、AVO28 結晶の光照射下での不対電子によるリン不純物の濃度の測定の不確かさの評価を示す。主な不確かさの原因は、電子スピン共鳴吸収強度の不確かさ、不均一なマイクロ波磁場強度、および参照試料と試験試料間の温度差である。光照射下での不対電子によるリン不純物の濃度は $4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、その相対標準不確かさは 0.15 と見積もられた。

さらに、光照射によって生成された伝導帯電子からの等方性信号が、AVO28 結晶から観察された。また、暗条件下で E' センター ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}\cdot$) からの等方性信号を観測した。この信号は、試料回転棒または液体ヘリウム・クライオスタットに使用された石英ガラス部品から発生している可能性がある。さらに、異方性信号 ($g=2.0018\text{--}2.0093$) が光照射下で観察された。これらの信号は、 g 因子の大きさとその角度依存性から、Si/SiO₂ 界面のダングリングボンドである P_{60} センター ($\text{Si}_3 \equiv \text{Si}\cdot$) から発生していると結論づけられる。

表 4-15 AVO28 結晶について、光照射下で ESR 活性なリン不純物の濃度の不確かさ評価。

不確かさ要素	値	相対標準不確かさ
空洞共振器の中心からのずれに対する補正係数 f	1.11	0.03
試験試料の吸収強度 A_X	1.06 arb. unit	0.06
参照試料の吸収強度 A_R	8.8919×10^6 arb. unit	0.06
試験試料の絶対温度 T_X	20 K	0.02
参照試料の絶対温度 T_R	298 K	0.004
参照試料中の不対電子の数 n_R	3.022×10^{19}	0.01
不均一なマイクロ波磁場 B_1 における参照試料と試験試料の間の形状の違い	—	0.06
不均一なマイクロ波磁場 B_1 における参照試料と試験試料の間の位置の違い	—	0.06
マイクロ波磁場 B_1 に対する参照試料と試験試料の間の媒体の違い	—	0.06
参照試料と試験試料の間の温度の違い	—	0.06
試験試料中の ESR 活性なリン原子の数 n_X	0.27×10^{12}	0.15

不確かさ要素	値	相対標準不確かさ
試験試料中の ESR 活性なリン原子の数 n_X	0.27×10^{12}	0.15
20 °C での試験試料の体積 V_S	0.0614 cm^3	7×10^{-5}
試験試料中の ESR 活性なリン原子の濃度 c_X	$4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	0.15

図 4-24(c)と(d)は、Si28-23Pr11 結晶について、それぞれ暗条件下と光照射下で、温度 20 K、マイクロ波出力 $p = 2 \text{ mW}$ での観測結果を示している。不対電子によるリン不純物の濃度は、暗条件下では $2.6(4) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、光照射下では $1.0(1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と決定された。観測された信号は、光照射下よりも暗条件下で強くなった。このことは、Si28-23Pr11 結晶の補償欠陥の濃度が比較的低いことを示している。この結果は、この試料の一部の赤外分光法によって決定された $3.9(5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ のボロン不純物濃度と整合している [32]。

さらに、AVO28 結晶と同様に、伝導帯電子からの等方性信号と P_{b0} センターからの異方性信号が観察された。Si28-23Pr11 結晶を観測して得られたスペクトルで E' センターの信号がないことは、液体ヘリウムクライオスタットの石英ガラス部品が Si28-23Pr11 結晶を測定する前に新しいものと交換されたことによって説明されるかもしれない。

図 4-24 の上の部分は、1955 年から 2000 年の間に電子スピン共鳴測定によって確立された g 因子 [1] に基づく 9 つの異なる空孔欠陥の信号位置のシミュレーション結果を示している。バルク結晶の空孔欠陥からの異方性信号は、 g 因子の予想された位置で AVO28 結晶または Si28-23Pr11 結晶から観察されなかった。したがって、両方の結晶の 9 種類の空孔欠陥の濃度は、この測定の検出限界である $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ を下回っていたと結論付けられる。

9種類の空孔欠陥、 V^+ 、 V^- 、 V_2^+ 、 V_2^- 、 V_3^- 、 V_4^- 、 V_5^- 、 $(VO)^-$ 、 $(VP)^0$ に対する1kgのシリコン球の質量欠損の推定を表4-16に示す。この測定では、9種類の空孔欠陥の濃度が検出限界の $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ を下回っていたため、各欠陥の濃度は $0.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と推定される。対応する標準不確かさは、空孔欠陥の濃度の有り得る値として、検出限界の値である $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ を半値幅とする一様分布を仮定すると、 $0.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と推定される。そして、質量1kgのシリコン28結晶の質量欠損は、20°Cの温度での結晶中のシリコン28原子の数密度が $4.99 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることを利用して導き出された。その結果、9種類の空孔欠陥の総濃度は $0.0(5.2) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と推定され、1kgのシリコン球の質量欠損は $0.00(23) \mu\text{g}$ と推定された。

9種類の空孔欠陥の合計濃度を計算するために、9種類の空孔欠陥の測定濃度間の相関係数を+1と仮定した。これは、9種類の空孔欠陥の濃度が上記の検出限界を下回っており、対応する各不確かさは、共通の量、つまり同じ測定器の検出限界に由来する不確かさであると想定されたためである。

表4-17は、AVO28結晶とSi28-23Pr11結晶について、電子スピン共鳴分光法を用いて得られたリン不純物と空孔欠陥の濃度をまとめたものである。AVO28結晶では、ESR活性なリン不純物の濃度は、暗条件下よりも照射下の方が高かった。一方、Si28-23Pr11結晶の場合、ESR活性なリン不純物の濃度は、照射下よりも暗条件下で高かった。上述したように、この違いは、結晶の補償欠陥であるボロン不純物の濃度の違いによって説明される。

表4-16 AVO28結晶とSi28-23Pr11結晶から製作された質量1kgのシリコン28単結晶について、9種類の空孔欠陥の濃度とそれに対応する質量欠損。

空孔欠陥の種類	濃度 /(10^{12} cm^{-3})	1 kg に対する 質量欠損/ μg
V^+	0.0(6)	0.00(1)
V^-	0.0(6)	0.00(1)
V_2^+	0.0(6)	0.00(2)
V_2^-	0.0(6)	0.00(2)
V_3^-	0.0(6)	0.00(3)
V_4^-	0.0(6)	0.00(5)
V_5^-	0.0(6)	0.00(6)
$(VO)^-$	0.0(6)	0.00(1)
$(VP)^0$	0.0(6)	0.00(1)
合計	0.0(5.2)	0.00(23)

空孔欠陥の濃度を質量欠損に変換するため、20°Cでの単結晶中のシリコン28原子の数密度を約 $4.99 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ とした。

表4-17 電子スピン共鳴によって観測されたESR活性な欠陥の濃度。

(a) リン不純物の濃度/(10^{12} cm^{-3})		
測定条件	AVO28結晶	Si28-23Pr11結晶
暗条件下	0.14(2)	2.6(4)
照射下	4.4(6)	1.0(1)
(b) 空孔欠陥の合計濃度/(10^{12} cm^{-3})		
測定条件	AVO28結晶	Si28-23Pr11結晶
暗条件下	0.0(5.2)	0.0(5.2)
照射下	0.0(5.2)	0.0(5.2)

4.4.3 考察

エッチングされた AVO28 結晶および Si28-23Pr11 結晶について、それぞれ切り出した試料を温度 20 K で電子スピン共鳴を用いて測定した。エッチングによって、鏡面研磨の際の機械的損傷によるアモルファスシリコンの欠陥からの強度が大きく、線幅の広い等方性信号が取り除かれた。

光照射下で、Si/SiO₂ 界面のダングリングボンドである P_{b0} センター (Si₃ ≡ Si•) からの異方性信号 (g 因子の範囲は 2.0018 から 2.0093 まで) が観察された。

ESR 活性な空孔欠陥については、AVO28 結晶と Si28-23Pr11 結晶で検出限界 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ を超える電子スピン共鳴信号が観測されなかった。そのため、ESR 活性な空孔欠陥の濃度の合計は、両方の結晶で $0.0(5.2) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と推定された。

2018 年 4 月と 8 月に実施した本節の測定では、Si/SiO₂ 界面の P_{b0} センター (Si₃ ≡ Si•)、伝導帯電子、石英部品中の欠陥である E' センター (O₃ ≡ Si•) からの信号が逆位相になる現象が観測された。また、Si/SiO₂ 界面の P_{b0} センター (Si₃ ≡ Si•) および伝導帯電子について、マイクロ波出力 p を大きくした場合に一定または飽和で減少するはずの、マイクロ波出力の平方根 \sqrt{p} で除した信号強度 I/\sqrt{p} が、増加する現象が観測された。次節に記述する 2021 年 3 月に実施した測定では、これらの異常な現象は観測されなかったため、2018 年 4 月と 8 月における電子スピン装置の構成またはその調整において、何らかの不具合が発生していた可能性がある。

4.5 Si28-23Pr11 結晶円柱の軸中心付近の試料に対する測定 (2021 年 3 月)

本節では、Si28-23Pr11 結晶円柱の軸中心付近の試料に対して、2021 年 3 月に実施した測定について記述する。試料の表面はエッチングされている。

4.5.1 試料

本研究で用いたシリコン 28 単結晶試料の形状は、4.3 節と 4.4 節で用いられたものとほぼ同じである。形状は、直方体で、その寸法は 1.8 mm × 3.4 mm × 10.0 mm である。長さ 1.8 mm の辺、長さ 3.4 mm の辺、長さ 10.0 mm の辺はそれぞれ、結晶方位[011]、[100]、[0 $\bar{1}$ 1]に沿っている。外部磁場 B は、結晶方位[0 $\bar{1}$ 1]に垂直な向きに加えらる。外部磁場 B と結晶方位[100]のなす角を θ と表示する。

本試料は、Si28-23Pr11 結晶から切り出された。この結晶は、ドイツ物理工学研究所 (PTB) が、2015 年に製造したシリコン 28 単結晶である。この結晶から、Si28kg01a と Si28kg01b の 2 つの 1 kg 球体が製作されて、アボガドロ定数の決定と「キログラム」の実現実験に用いられている [32]。

本研究で用いた試料の Si28-23Pr11 結晶内の位置は、種結晶から距離 115 mm、結晶円柱の軸中心から 2.5 mm である。その位置は、結晶円柱の軸中心付近であり、仮に結晶中に空孔欠陥が存在する場合には、その濃度は周辺部分に比べて高いと考えられる [34]。そのため、本研究で使用した試料は、微量の空孔欠陥の検出に有利である。表 4-18 に、本研究で測定したシリコン 28 試料の位置をまとめる [35, 36, 37]。4.3 節と 4.4 節で使用した試料の位置は、軸中心からの距離が 15 mm 以上であった。

試料表面は鏡面研磨された後、約 2 μm の層が TMAH 溶液でエッチングされている。これにより、空孔欠陥からの信号を覆い隠す、表面損傷欠陥からの信号 ($\text{Si}_3 \equiv \text{Si}\cdot$ 、ここで、線は化学結合を意味し、ドットは不対電子を意味する。) を除去することができる。エッチングの後、試料は室温で大気中に置かれ、試料表面には自然酸化膜が形成されている。

試料の質量は 139.2413(10) mg であり、結晶の密度 [32]に基づいて算出される試料の体積は 0.060016(4) cm^3 である。寸法から算出される試料の幾何学的な表面積は 1.16(2) cm^2 である。面積は、表面積 0.36(1) cm^2 の Si(100)面と、表面積 0.80(1) cm^2 の Si(110)面で構成される。試料を電子スピン共鳴装置の空洞共振器内に導入するため、試料は長さ 250 mm、直径 4 mm の石英ガラス棒の一端に取り付けられた。

表 4-18 電子スピン共鳴で測定した試料の結晶円柱における位置。

本論文の 節番号	結晶名	試料 領域	種結晶からの 軸距離/mm	軸中心からの 半径距離/mm	エッチング	文献
4.3 節	Si28-10Pr11 結晶	9.R1	~ 420	35.0	なし	[35]
4.4 節	Si28-10Pr11 結晶	9.R1	~ 420	15.3	あり	[36]
4.4 節	Si28-23Pr11 結晶	M.R2	~ 115	18.8	あり	[36]
4.5 節	Si28-23Pr11 結晶	M.R2	~ 115	2.5	あり	[37]

Si28-10Pr11 結晶は、AVO28 結晶とも呼ばれる。この結晶からは、AVO28-S5c と AVO28-S8c の 2 個の 1 kg 球体が製作された [21]。Si28-23Pr11 結晶からは、Si28kg01a と Si28kg01b の 2 個の 1 kg 球体が製作された [32]。

4.5.2 測定結果

シリコン 28 結晶試料の空孔欠陥を検出するため、様々な条件で電子スピン共鳴スペクトルが観測された。(i) 照射下での in-phase および out-of-phase のスペクトルの測定、(ii) 暗条件下での in-phase および out-of-phase のスペクトルの測定、(iii) 低いマイクロ波出力での in-phase スペクトルの測定が実施された。それぞれを以下で説明する。ここで、out-of-phase スペクトルは、ロックイン検出位相を 90° ずらして観測された電子スピン共鳴スペクトルで、スピン緩和時間の長い欠陥の検出に有効である [38, 39]。

4.5.2.1 照射下での in-phase と out-of-phase スペクトル

試料中の空孔欠陥を探索するため、照射下で in-phase および out-of-phase の電子スピン共鳴スペクトルを観測した結果を図 4-25 に示す。マイクロ波出力は $p = 2 \text{ mW}$ とした。飽和現象のために in-phase スペクトルでは検出が困難な欠陥であっても、out-of-phase スペクトルで見つかる可能性がある。

欠陥の種類を特定するために、4つの異なる角度 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ で電子スピン共鳴測定を行った。各スペクトルは、30分かけて行った20回のスキャンの平均値である。試料を回転させると、マイクロ波共振器の Q 値がわずかに変動し、信号強度が変動した。最も Q 値が高かったのは、最も高い検出感度が得られる $\theta = 0^\circ$ の角度であった。そこで、 $\theta = 0^\circ$ の場合の不純物または欠陥の濃度を定量した。

一次微分形式の in-phase スペクトルでは、同じ強度の2つの等方性信号が観察された。その平均位置は g 因子 1.9989 に対応し、その分裂幅は 4.2 mT であった。これは、シリコン中のリン・ドナー ($\text{Si}_4 \equiv \text{P}\cdot$) の2つに分裂する信号と一致する [40]。この信号分裂は、不対電子と ^{31}P の核スピン ($I = 1/2$) との超微細相互作用によるものである。その吸収強度から、照射下の ESR 活性なリン不純物の濃度は、 $3.4(5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と評価された。

また、 g 因子が 2.0021 から 2.0095 の範囲にある異方性信号が観測された。これらの角度依存の信号は、Si/SiO₂ 界面のダングリングボンド ($\text{Si}_3 \equiv \text{Si}\cdot$ 、いわゆる「 P_{b0} センター」) から生じるものである。この同定は、観測された g 因子が低い酸化温度で Si/SiO₂ 界面で支配的に生成する P_{b0} センターのものと類似していることに基づいている (g 因子の主値は $g_z = g_{\parallel} = 2.0018$ および $g_x = g_y = g_{\perp} = 2.0081$) [41]。 P_{b0} センターは、そのダングリングボンド軌道が外部磁場に平行(垂直)なときに g_{\parallel} (g_{\perp}) 値を示す。図 4-26 は、Si/SiO₂ 界面のダングリングボンド (P_{b0} センター) の電子スピン共鳴信号位置を示したものである。点は、照射下の out-of-phase スペクトル観測から得られた位置である。

照射下での ESR 活性なダングリングボンド (P_{b0} センター) の表面密度は、その吸収強度から $0.9(1) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と評価された。 P_{b0} センターはリン・ドナーよりも飽和した挙動を示すため、out-of-phase スペクトルで強く現れた。

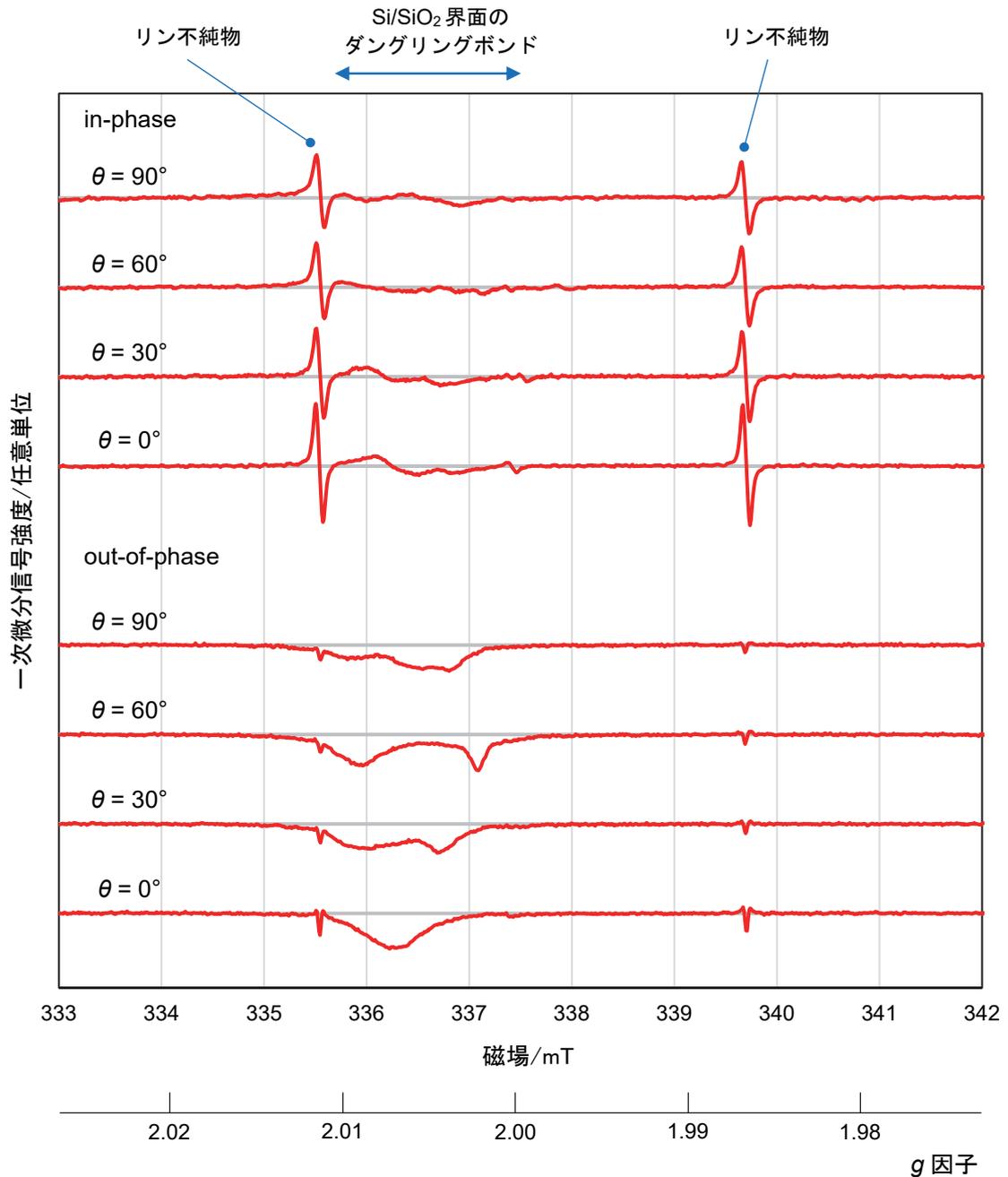


図 4-25 光照射下での in-phase スペクトルと out-of-phase スペクトル。測定は、マイクロ波周波数 $\nu = 9.445$ GHz、マイクロ波出力 $p = 2$ mW で実施された。各スペクトルは、30 分間で実施した 20 回のスキャンの平均値である。 θ は、外部磁場と結晶方位[100]のなす角である。試料中のリン不純物からの信号と Si/SiO₂ 界面のダングリングボンドからの信号が観測された。out-of-phase スペクトルでは、電子スピン共鳴装置を構成する石英ガラス部品からのバックグラウンド・スペクトルが差し引かれている。

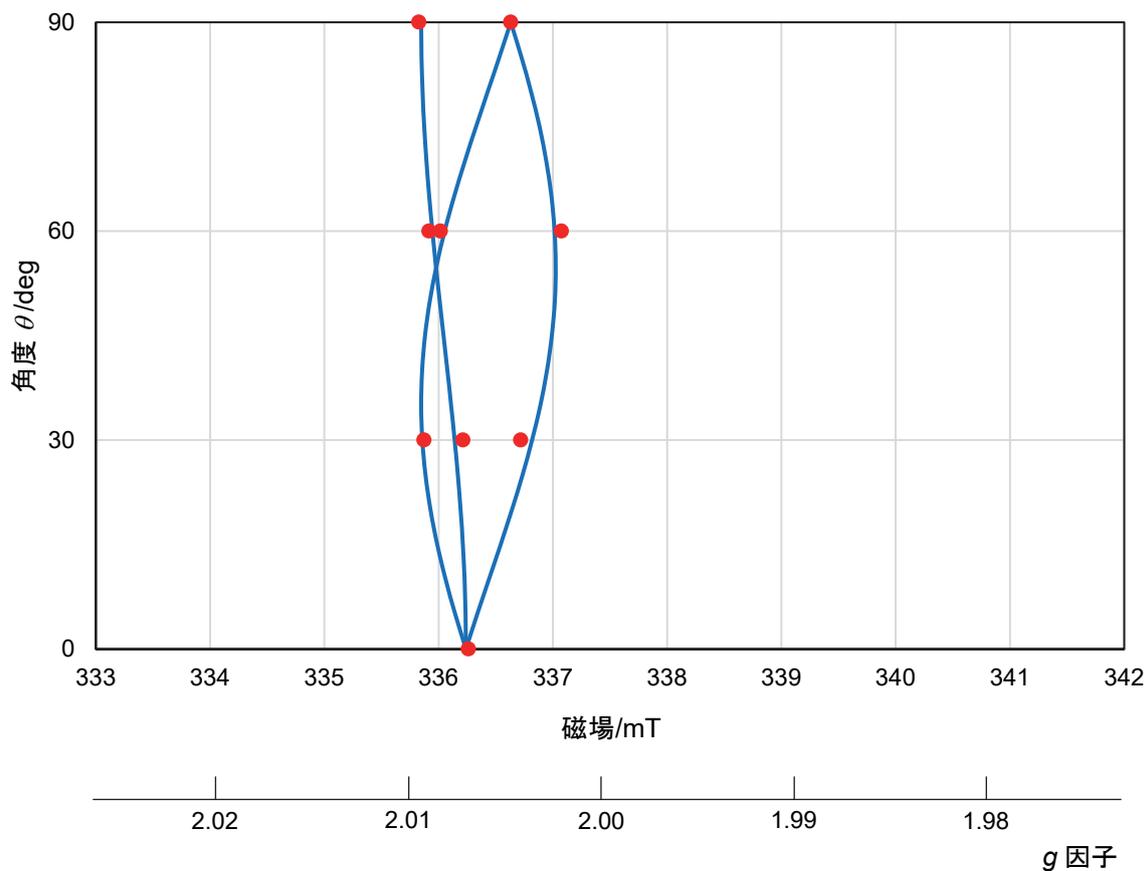


図 4-26 Si/SiO₂ 界面のダングリングボンドの電子スピン共鳴信号位置 (P_{b0} センター)。点は、光照射下での out-of-phase スペクトルから得られた位置である。線は g 因子の主値 $g_z = g_{\parallel} = 2.0024$ および $g_x = g_y = g_{\perp} = 2.0094$ を用いたシミュレーションであり、 P_{b0} センターとして知られている g 因子とほぼ一致している [41]。縦軸の角度 θ は、外部磁場 B と結晶方位[100]の間の角度として与えられる。 g 因子を外部磁場 B の大きさに変換するために、マイクロ波の周波数= 9.445 GHzを用いた。シリコン結晶には回転対称性があるため、外部磁場の方向に応じて最大 12 個の吸収ピークが現れる。

4.5.2.2 暗条件下での in-phase と out-of-phase スペクトル

前節に続いて、暗条件下 in-phase および out-of-phase の電子スピン共鳴スペクトルを観察した。この測定の目的は、光照射下と暗条件下での電子スピン共鳴スペクトルを定量的に比較することで、試料中の「見えない」欠陥の存在を明らかにすることにある。前節では、リンのドナーの電子スピン共鳴信号を観測した。もし試料に、ドナーから電子を受け取ることができる「補償欠陥」が含まれていれば、暗条件下ではドナーから不対電子が失われるため、ドナー信号が減少するはずである。光照射下と暗条件下でのドナー信号の差分は、補償欠陥（深い準位の欠陥とアクセプタ）の量を示している。空孔型の欠陥は一般的にエネルギー準位が深いので、補償欠陥として働く。

図 4-27 は、極低温下での暗条件下での（熱平衡状態）での電子バンド構造を示したものである。今回の試料には、ドナーとして働くリンの不純物と、アクセプタとして働くボロンの不純物や空孔欠陥が含まれている。リン・ドナーの準位は、伝導帯端に非常に近い（端から 0.046 eV だけ下）ため、十分な量のリン・ドナーがある場合には、バンドギャップ内のほぼすべての欠陥準位がアクセプタとして働く。

図 4-27(a)では、電子を失ったリン・ドナー（白丸で示す）は、不対電子がないため、電子スピン共鳴では観測できない。したがって、 $(n_D - n_A)$ の量のリン・ドナーのみが観測可能となる。一方、図 4-27(b)の $n_D \leq n_A$ の場合には、すべてのリン・ドナーが電子を失うため、リン・ドナーは全く観測できない。

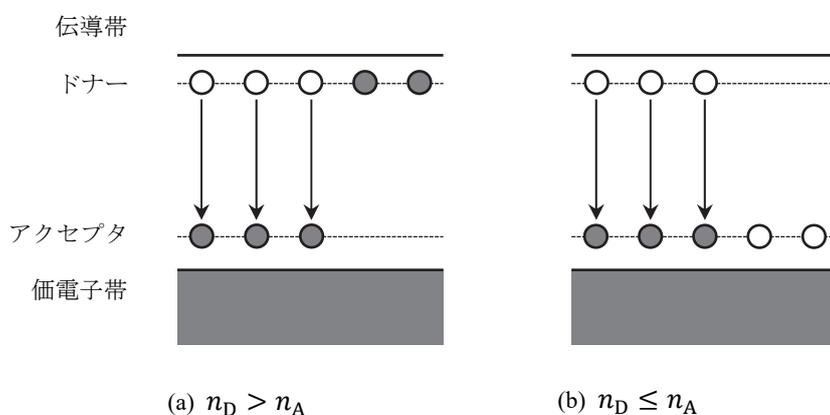


図 4-27 極低温の暗条件下でのシリコンの電子バンド構造。(a) $n_D > n_A$ 、(b) $n_D \leq n_A$ (n_D はドナー濃度、 n_A はアクセプタ濃度)。灰色の円は電子を示す。極低温の暗条件下では、電子は低い準位から高い準位へと順にエネルギー準位を占有する。今回の試料には、リンのドナー、ボロンのアクセプタ、アクセプタとして働く空孔欠陥が含まれている。電子スピン共鳴で観測可能なセンターは不対電子を持っていないため、極低温の暗条件下では、リン・ドナーは(a)の場合は部分的に ESR 活性、(b)の場合はすべて ESR 不活性となる。

測定は、温度 $T=20\text{ K}$ 、マイクロ波出力 $p=2\text{ mW}$ で実施された。欠陥の種類を同定するため、 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ の4通りの角度で測定された。測定結果を図 4-28 に示す。各スペクトルは、30 分間で実施した 20 回のスキヤンの平均値である。

in-phase スペクトルでは、光照射下での測定と同様に、超微細相互作用によって分裂したリン不純物からの2つの等方的な信号が観測された。これらの信号の強度から、暗条件下で ESR 活性なリン不純物の濃度は $2.3(3) \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ と評価された。この結果は、本試料が図 4-27(a)の場合であること、すなわち、ドナーとして働くリン不純物の濃度が、アクセプタとして働くボロン・アクセプタと空孔欠陥の合計の濃度よりも大きいことを示している。

リン・ドナーに加えて、光照射下での測定と同様に、 P_{b0} センターの電子スピン共鳴信号が弱く観測された。これらの信号強度から、暗条件下での Si/SiO₂ 界面のダングリングボンド密度は、 $0.4(1) \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ と評価された。

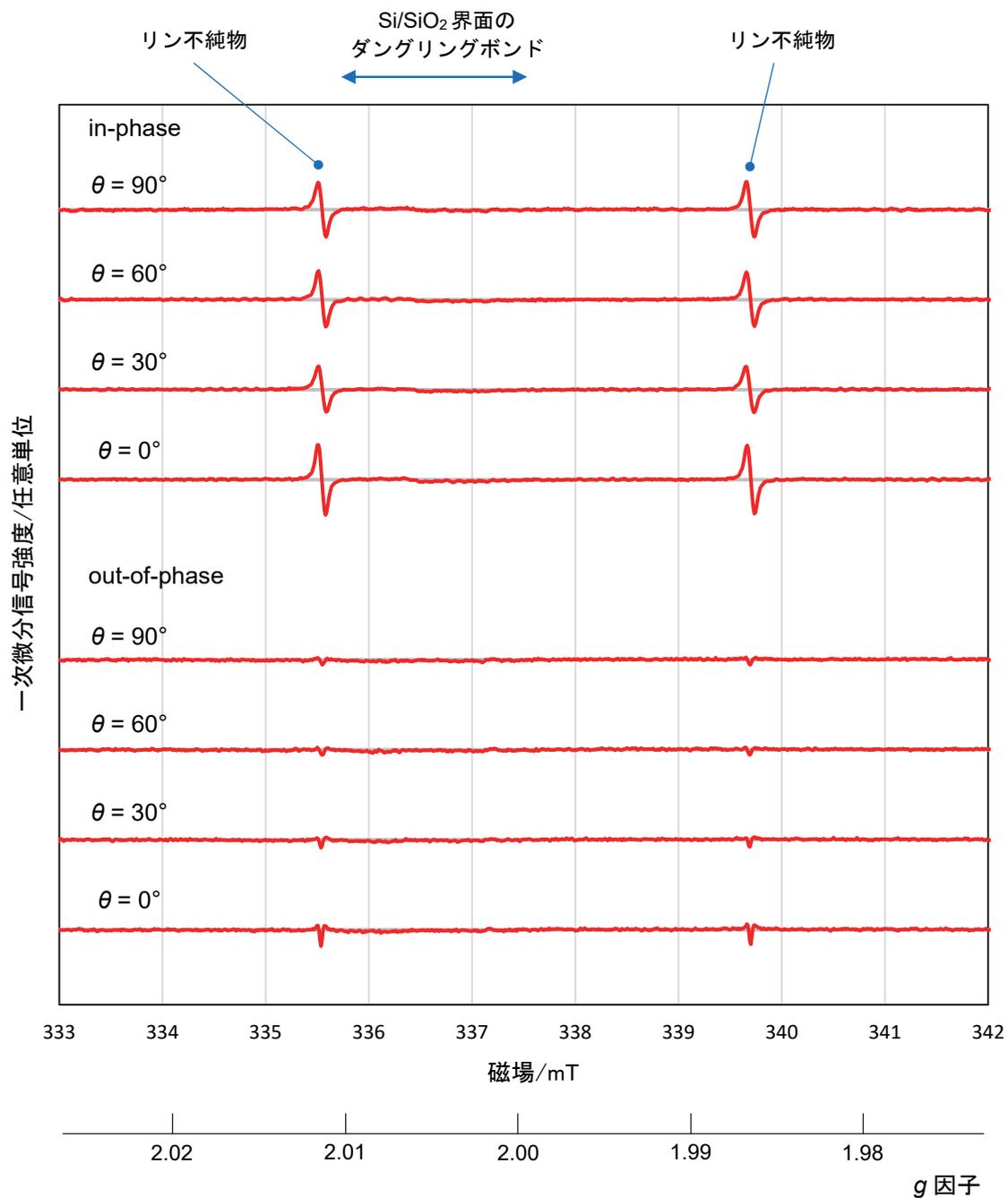


図 4-28 暗条件下での in-phase および out-of-phase の電子スピン共鳴スペクトル。測定は、マイクロ波の周波数 $\nu = 9.445$ GHz、 $p = 2$ mW で行った。 θ は外部磁場と結晶方位 [100] のなす角である。リンのドナーと表面のダングリングボンド (P_{b0} センター) からの信号を示す。それぞれの out-of-phase スペクトルからは、電子スピン共鳴装置の石英ガラス部品からのバックグラウンド・スペクトルが差し引かれている。不純物または欠陥の密度の定量化には、 $\theta = 0^\circ$ で測定した in-phase スペクトルが用いられた。

4.5.2.3 低いマイクロ波出力での in-phase スペクトル

シリコン 28 結晶中の欠陥を調べるため、低いマイクロ波出力条件（マイクロ波出力 $p = 0.002 \text{ mW}$ ）で in-phase 電子スピン共鳴スペクトルが光照射下と暗条件下で観測された。低いマイクロ波出力条件では、マイクロ波磁場の振幅 B_1 は小さい。そのため、欠陥に局在する不対電子の緩和時間が低温で長くなる場合であっても、 $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2$ の値が比較的小さくなり、飽和は発生しにくくなる。ここで、 γ は電子磁気回転比 ($\gamma = g_e \mu_B / \hbar$)、 B_1 は不対電子を励起するためのマイクロ波磁場の振幅、 T_1 はスピン-格子緩和時間、 T_2 はスピン-スピン緩和時間である。

測定結果を図 4-29 に示す。測定は、角度 $\theta = 0^\circ$ で行われた。各スペクトルは、12 時間で実施した 500 回のスキャンの平均値である。信号雑音比を改善するため、低いマイクロ波出力での測定は、より多くのスキャン数を必要とする。

マイクロ波出力 $p = 2 \text{ mW}$ での測定と同様に、低いマイクロ波出力での測定でもリン不純物と Si/SiO₂ 界面のダングリングボンド (P_{b0} センター) からの信号のみが観測された。

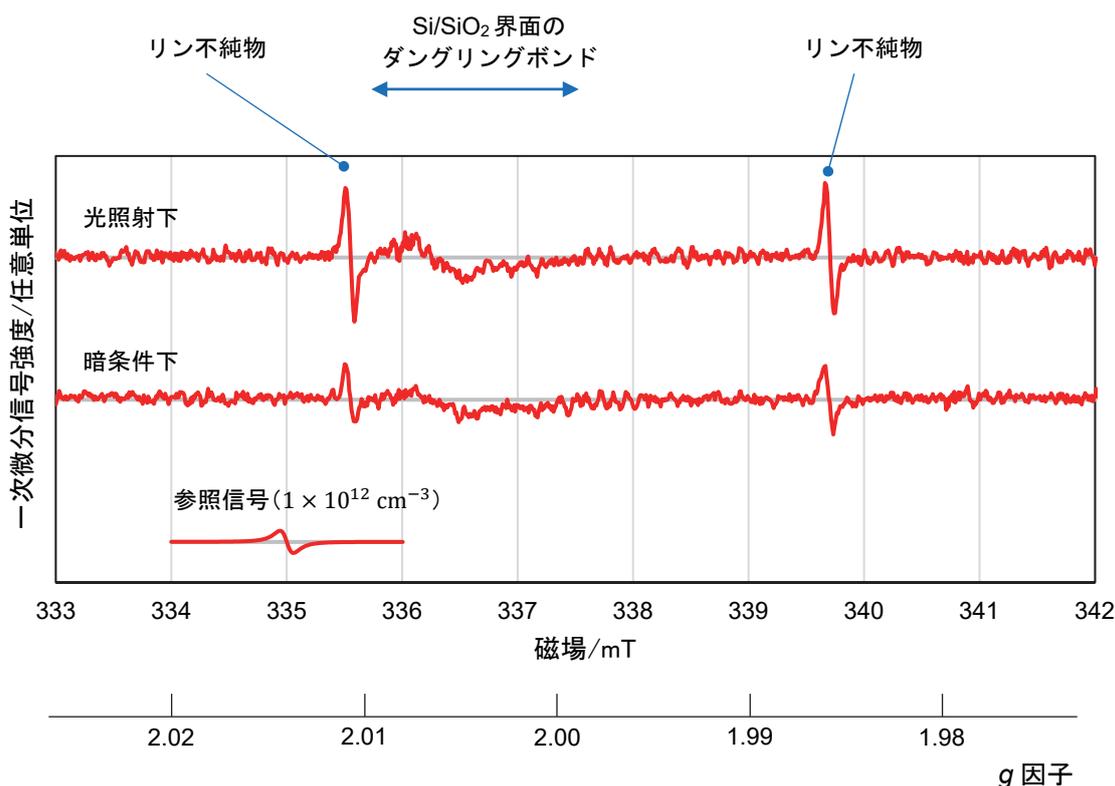


図 4-29 低いマイクロ波出力で観測された光照射下および暗条件下での in-phase スペクトル。測定は、マイクロ波の周波数 $\nu = 9.445 \text{ GHz}$ 、マイクロ波出力 $p = 0.002 \text{ mW}$ で行われた。各スペクトルは、12 時間にわたって行われた 500 回のスキャンの平均値である。外部磁場 B と結晶方位 $[100]$ との間の角度は $\theta = 0^\circ$ に設定されている。試料中のリン不純物や Si/SiO₂ 界面のダングリングボンドに由来する信号が観測された。電子スピン濃度が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ で、半値半幅が 0.1 mT の参照信号が示されている。

4.5.2.1 節、4.5.2.2 節、4.5.2.3 節で示した in-phase スペクトルをもとに、Si/SiO₂ 界面のリン・ドナー濃度とダングリングボンド面密度を測定した結果を表 4-19 (a)と(b)にまとめた。

リン・ドナー濃度とダングリングボンド面密度は、光照射下の方が暗条件下よりも高かった。これは、バルクでも表面でも、これらの電子スピン共鳴センターが暗条件下で部分的に補償される（不対電子を失う）ためである。一方、光照射下では、電子スピン共鳴センターは、シリコン結晶中の多数の電子-正孔対の光励起によって不対電子を受け取り、ESR 活性状態に変換される。その結果、バルク中ではリン・ドナーが $\text{Si}_4 \equiv \text{P}^{+\bullet} \rightarrow \text{Si}_4 \equiv \text{P}^\bullet$ （「 \bullet 」は不対電子を表す）、試料の Si/SiO₂ 界面では P_{b0} センターが $\text{Si}_3 \equiv \text{Si}^{+\bullet} \rightarrow \text{Si}_3 \equiv \text{Si}^\bullet$ という変換を示した。

P_{b0} センターについては、マイクロ波出力 $p = 2 \text{ mW}$ の条件下で、その濃度が約 1/2 にまで減少するという、飽和挙動の明確な特徴が見られた（表 4-19 (b)）。これは、 P_{b0} センターのような深い準位の欠陥が、比較的長い緩和時間を示すことを示している。 P_{b0} センターと同様に、空孔欠陥も長い緩和時間を持つ可能性がある。しかし、このような長い緩和時間を持つセンターに焦点を当てた電子スピン共鳴測定（out-of-phase スペクトル、および低いマイクロ波出力での in-phase スペクトル）では、ESR 活性を持つ 9 種類の空孔欠陥 V^+ 、 V^- 、 V_2^+ 、 V_2^- 、 V_3 、 V_4 、 V_5 、 $(VO)^-$ 、 $(VP)^0$ [1] からの電子スピン共鳴信号は検出されなかった。したがって、各濃度は検出限界未満であると結論づけられ、その値は約 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と推定された。

表 4-19

(a) 観測された ESR 活性リン・ドナーの濃度

節番号	観測条件	リン・ドナー濃度 /(10^{12} cm^{-3})	光照射下と暗条件 の差/(10^{12} cm^{-3})
4.5.2.1	$p = 2 \text{ mW}$ 、光照射下、in-phase	3.4(5)	1.1(6)
4.5.2.2	$p = 2 \text{ mW}$ 、暗条件、in-phase	2.3(3)	
4.5.2.3	$p = 0.002 \text{ mW}$ 、光照射下、in-phase	3.2(4)	1.6(5)
4.5.2.3	$p = 0.002 \text{ mW}$ 、暗条件、in-phase	1.6(2)	

(b) 観測された ESR 活性ダングリングボンド (P_{b0} センター) の面密度

節番号	観測条件	ダングリングボンド 面密度/(10^{12} cm^{-2})
4.5.2.1	$p = 2 \text{ mW}$ 、光照射下、in-phase	0.9(1)
4.5.2.2	$p = 2 \text{ mW}$ 、暗条件、in-phase	0.4(1)
4.5.2.3	$p = 0.002 \text{ mW}$ 、光照射下、in-phase	1.7(2)
4.5.2.3	$p = 0.002 \text{ mW}$ 、暗条件、in-phase	0.8(1)

4.5.3 考察

4.5.3.1 電氣的に活性な空孔欠陥の濃度

(i) 光照射下での in-phase スペクトルと out-of-phase スペクトル、(ii) 暗条件下での in-phase スペクトルと out-of-phase スペクトル、(iii) 低いマイクロ波出力での in-phase スペクトル、というさまざまな条件での電子スピン共鳴スペクトルを示した。どの条件においても、バルク中のリン・ドナーと Si/SiO₂ 界面の P_{b0} センターの電子スピン共鳴信号のみが観測された。その他の信号は、本研究の検出限界 (約 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、図 4-29 のスピン濃度 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の参照信号を参照) を超えて検出されなかった。また、ESR 活性をもつ 9 種類の空孔欠陥 [V^+ , V^- , V_2^+ , V_2^- , V_3^- , V_4^- , V_5^- , (VO) , $(VP)^0$] からの電子スピン共鳴信号がないことを確認した。これらの信号は、過去の電子スピン共鳴研究 [1] で確立されたように、 g 因子の主値が 1.9989 から 2.0151 の範囲にある異方性のある電子スピン共鳴信号を示すはずである。

バルク領域に注目すると、光照射下で観測されたリン・ドナーの濃度は、暗条件下で観測された濃度よりも高かった。前者の濃度は $3.2(4) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ から $3.4(5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であり (表 4-19 (a))、本研究の試料に近い試料 M.2 部分をフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) を用いて測定した値 $4.0(1.0) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [32] と、それらの合成標準不確かさの範囲内で一致している。

光照射下と暗条件下のリン・ドナー濃度の差は、 $1.1(6) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ から $1.6(5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と推定された (表 4-19 (a) 参照)。このような差は、リン・ドナー準位 (伝導帯の端から 0.046 eV だけ下) よりも深いバンドギャップ内の電子準位の総量を表しているはずであり、それゆえにアクセプタとして作用することになる。そのため、バンドギャップ内にエネルギー準位を持つ電氣的に活性な空孔欠陥の濃度は、最大でも上記の差分濃度 ($1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) と考えられる。なお、この上限値には、不純物であるボロンの濃度も含まれている。

上述したように、本研究の試料に近い結晶円柱 Si28-23Pr11 の部分 M.2 は、FTIR を用いて測定されている [32]。それによると、ボロンの不純物濃度は $3.9(5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と報告されている。この濃度は、今回の電子スピン共鳴で観測されたボロンを含むアクセプタの上限値 ($1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) よりも大きいため、観測されたアクセプタの上限値のほとんど全ては、ボロン不純物であると考えられる。結果として、電氣的に活性な空孔欠陥の寄与は、零であると評価する。そして、その標準不確かさは、本研究の検出限界である $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ を半幅とする一様分布を仮定して、 $0.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と見積もる。この推定値は、先に述べたように空孔欠陥の電子スピン共鳴信号がないことと整合する。

図 4-30 は、低いマイクロ波出力 $p = 0.002 \text{ mW}$ での光照射下および暗条件下での観測に基づいた、試料中のリン・ドナー、ボロン・アクセプタ、および空孔欠陥を含む他のすべての準位の濃度のまとめを示している。リン・ドナーの場合、それらは、リン・ドナー準位よりも深い準位によって部分的に補償される（電子を失う）。そのような深い準位の量は多くとも $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ である。この大部分は、ボロン・アクセプタであり、 $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であると推定した。最終的に、電氣的に活性な空孔欠陥の濃度は、 $0.0(6) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であると推定した。

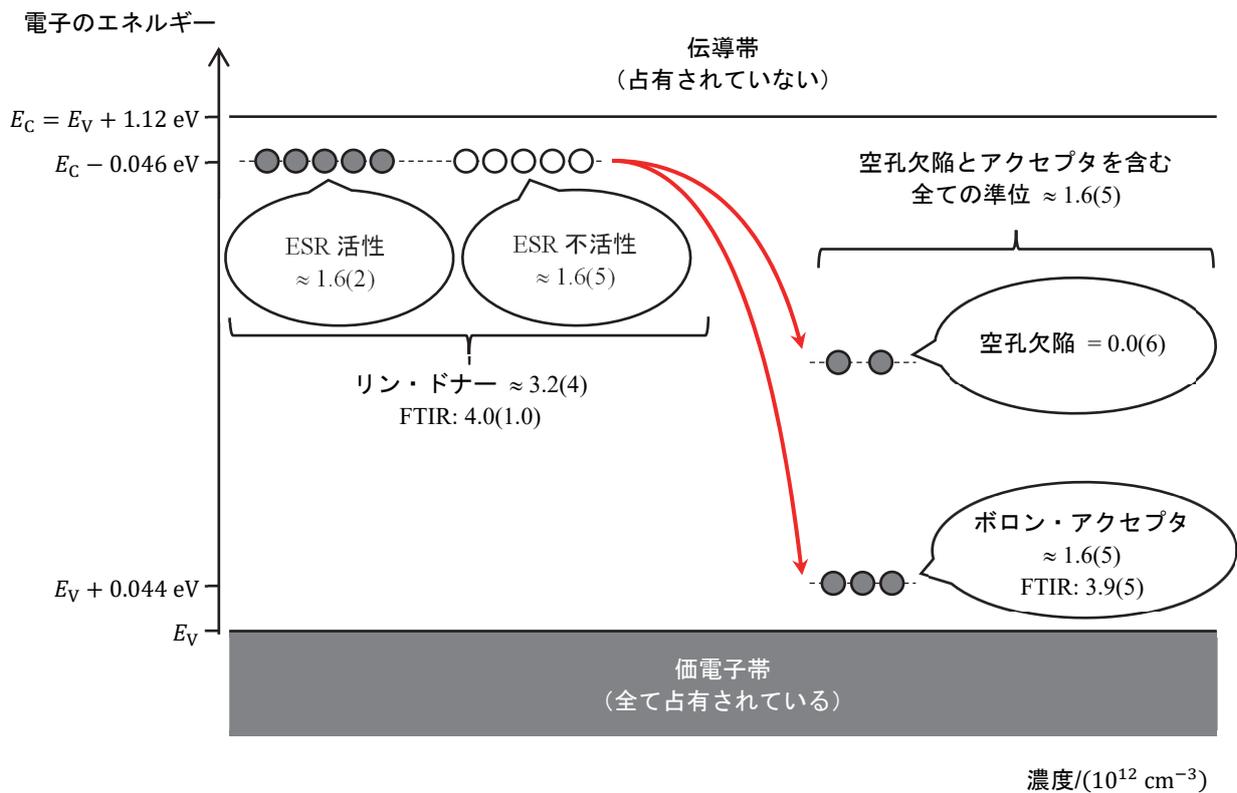


図 4-30 極低温の暗条件下でのシリコンの電子バンド構造で示される、試料中のリン・ドナー、ボロン・アクセプタ、および空孔欠陥を含むその他すべての準位の濃度のまとめ。バンドギャップ、リン・ドナーとボロン・アクセプタのエネルギーの値は、参考文献 [42]から引用した。FTIR の数値は、参考文献 [32]から引用した。

4.5.3.2 電子スピン共鳴と陽電子消滅法の違い

表 4-20 に XPCD 法による「キログラム」の実現のための、陽電子消滅法と電子スピン共鳴による空孔欠陥濃度の測定結果をまとめる。これらの測定では、浮遊帯溶融 (FZ) 法で育成されたシリコン結晶が調査された。陽電子消滅法では単空孔換算で 10^{14} cm^{-3} 水準の濃度の電氣的に中性の空孔凝集体が検出されたと報告された。他方で、電子スピン共鳴では 9 種類の空孔欠陥を含む空孔欠陥は検出されなかった。

表 4-20 空孔欠陥濃度の測定結果のまとめ。

測定方法	結晶	空孔欠陥濃度 $/(10^{14} \text{ cm}^{-3})$	1 kg 球体に対する 補正量/ μg	文献
陽電子消滅法	自然同位体比 シリコン FZ 結晶	< 100	< 200	[43]
陽電子消滅法	自然同位体比 シリコン FZ 結晶	1 – 4 単空孔換算	2 – 8	[4]
陽電子消滅法	シリコン 28 FZ 結晶	3.3(1.1) 単空孔換算	6.6(2.2)	[8]
電子スピン共鳴	シリコン 28 FZ 結晶	0.000(6)	0.0(1)	本研究

ドイツのマルティン・ルター大学での陽電子消滅法を用いた FZ シリコン結晶中の空孔欠陥濃度の測定と解析は、Gebauer らの論文に詳しく記述されている [4]。その論文によると、平均陽電子寿命 τ_{av} が観測された。なぜなら、平均陽電子寿命がバルク寿命をわずかに数 ps 超えているだけで、試料の寿命スペクトルを整合的に分解できなかったからである。温度を 300 K から 20 K に低下させると、平均陽電子寿命 τ_{av} が約 1.5 ps だけ増加することが観測された (図 4-31)。そして、この平均陽電子寿命の増加は、試料を 500°C で 1 時間熱処理した後も検出された。したがって、陽電子捕獲は、熱的な安定性の低い単純な点欠陥 (V 、 V_2 、 VO 、 V_2O) では説明できないと評価された。高抵抗率を有する FZ 結晶のキャリア濃度は 10^{12} cm^{-3} のオーダーでしかないので、濃度 10^{14} cm^{-3} の検出された空孔は電氣的に中性であると推論した。そして、陽電子消滅法の結果を説明する欠陥は、 V_6 のような電氣的に中性の空孔凝集体であると推定された。また、推定された単空孔の導入率 $\Sigma = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ を用いて、成長したままの結晶の陽電子寿命と電子照射された結晶の陽電子寿命との比較も行われた。そして、成長したままの FZ シリコン結晶中の空孔濃度は、単空孔換算でおよそ $1-4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であると結論づけた。

空孔欠陥への陽電子捕獲速度 κ_{vac} 、空孔欠陥の種類に特有の捕獲係数 μ_{vac} 、空孔欠陥濃度 c_{vac} は、次式で関係づけられる。

$$\kappa_{vac} = \frac{1}{\tau_{bulk}} \frac{(\tau_{av} - \tau_{bulk})}{(\tau_{vac} - \tau_{av})} = \mu_{vac} c_{vac} \quad (4-53)$$

ここで、 τ_{bulk} はバルク中での陽電子寿命、 τ_{vac} は空孔欠陥の種類に特有の空孔欠陥での陽電子寿命である。

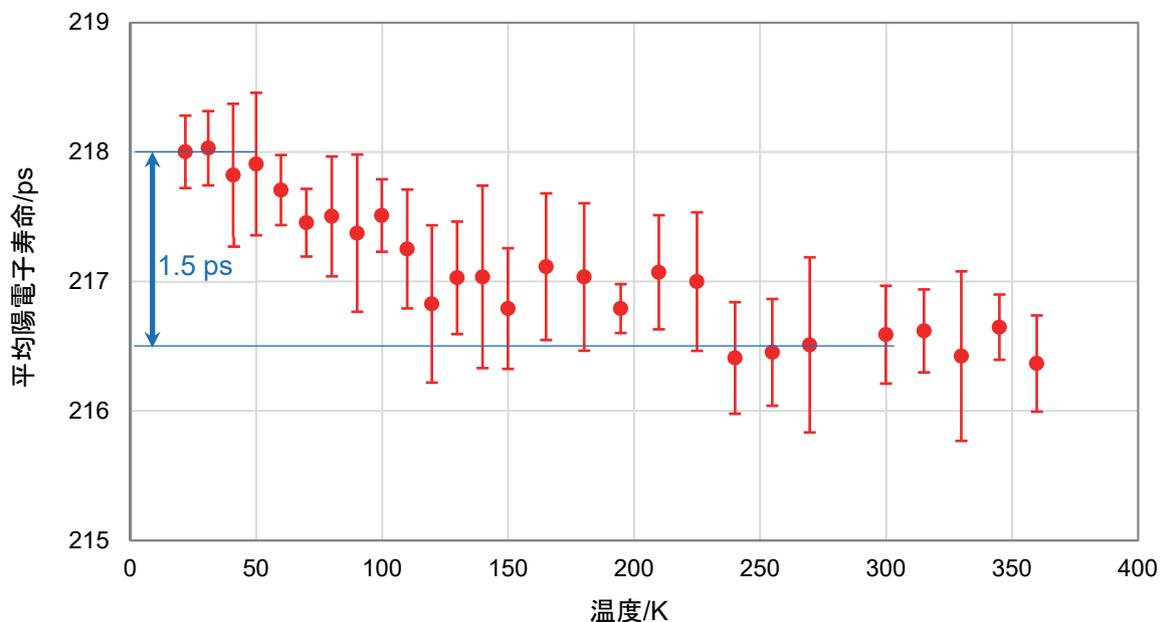


図 4-31 わずかに窒素ドープした FZ シリコンの平均陽電子寿命の温度依存性 [4]。各点は 6 回の繰り返し測定の平均値、エラーバーはその標準偏差を示す。測定前に試料は 500°C で 1 時間熱処理された。図は、参考文献 [4] の Figure 4 から読み取ったデータを再構成したものである。

この Gebauer らの論文を検討したところ、陽電子消滅法を用いて測定した空孔欠陥量の質量欠損補正に影響する 3 つの未説明の問題があることがわかった。

(i) 観測された空孔欠陥の種類として、電氣的に中性の V_6 を候補に挙げている。それにもかかわらず、空孔濃度 c_{vac} の算出に、温度 90 K での負に帯電した単空孔 V^- に対する捕獲係数 $\mu_{\text{vac}} = 10^{16} \text{ s}^{-1}$ [44] を使用している。捕獲係数は、欠陥の種類と荷電状態に依存するため、その使用には疑問がある。特に荷電状態への依存性については、負に帯電した欠陥の捕獲係数は、中性の欠陥のものより、10 倍以上大きいとされている [45]。

(ii) 自由原子密度と陽電子シュレーディンガー方程式の 3 次元解を重ね合わせに基づく計算によると、空孔欠陥における陽電子寿命は、空孔欠陥の大きさの関数として増加し、500 ps を限界として急速に飽和する [46]。陽電子寿命は、空孔欠陥の大きさに対して、線形的に依存しない。したがって、陽電子消滅スペクトルが分解されず、空孔欠陥の大きさが決定できない場合には、空孔欠陥の大きさと空孔欠陥濃度の積で与えられる、XRCd 法における質量欠損の補正量は正確に算出できない。

(iii) 第一原理計算によると、低温では、半導体内の負イオンは、大きな陽電子捕獲速度を有することが示されている [47]。それは空孔への陽電子捕獲速度に匹敵する。一般に、FZ シリコン結晶は、無視できない濃度のボロン不純物を有する。それらは、低温で負に帯電し、シリコン原子が有する電子密度より小さい電子密度を有する。すなわち、 $\rho(\text{B}^-)/\rho(\text{Si}) = 6/14$ である。例えば、シリコン 28 結晶 Si28-23Pr11 の場合、フーリエ変換赤外分光法を用いて測定したボロン不純物の濃度は $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ から $9.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であった [32]。したがって、温度低下による平均陽電子寿命 τ_{vac} の増加の少なくとも一部は、このボロン不純物による陽電子捕獲に起因する。温度低下による平均陽電子寿命の増加は、必ずしも空孔欠陥の存在を示すものとはいえない。

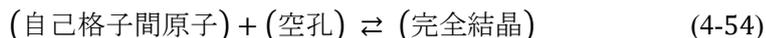
他方で、電子スピン共鳴の結果と陽電子消滅法の結果の食い違いの原因として、電子スピン共鳴による空孔欠陥濃度の測定値が過少であるという可能性も残されている。シリコン結晶中の 7 重空孔 V_7 までの空孔凝集体の特性が、分子動力学シミュレーションと分子軌道法を用いて研究された [48]。リング状の空孔の配列を有する 6 重空孔 V_6 は、バンドギャップ内に深い準位を持たないため、電氣的に不活性である。このようなリング状の 6 重空孔欠陥 V_6 がシリコン結晶中に存在する場合には、それらは電子スピン共鳴によって検出できない可能性が高い。

4.5.3.3 真性点欠陥の熱平衡濃度

ドイツのマルティン・ルター大学で陽電子消滅法を用いて得られた空孔濃度 $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の妥当性を熱平衡の観点から検討する。

結晶格子中の点欠陥は、結晶内部のエネルギーとエントロピーを変化させる。結晶内部で生じる真性点欠陥 (intrinsic point defect) の平衡濃度は、温度および点欠陥の形成エネルギーの関数として表される [49]。

シリコンの自己格子間原子と空孔は、シリコン結晶内で共存し、次の反応式で表される。



Tan らは、FZ シリコンへの金同位体の拡散実験の結果を解析し、FZ シリコン中の空孔の熱平衡濃度は、 $C_V^{eq} = 2 \times 10^{23} \exp(-2 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^{-3}$ であると推定した [50]。図 4-32 に温度 500°C から 1400°C までの空孔の熱平衡濃度を示す。

ドイツのマルティン・ルター大学で陽電子消滅法を用いて得られた空孔濃度 $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ は、温度 760°C から 1020°C という高温での熱平衡濃度に相当する。したがって、空孔濃度 $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ は、浮遊帯溶融法による育成において、シリコン結晶を急速に冷却したときに発生する空孔濃度に相当する。

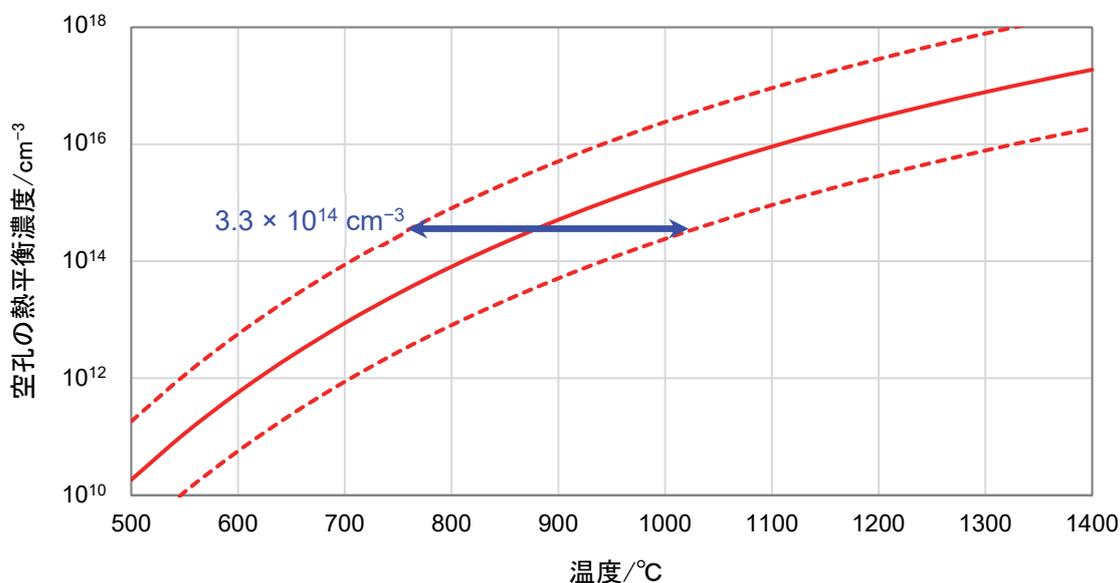


図 4-32 空孔の熱平衡濃度 [50]。点線は不確かさの範囲を示す。シリコンの融点は 1414°C である。

4.6 水素イオン注入試料の作製と測定

電子スピン共鳴と陽電子消滅法による測定を比較し、その違いを調べるために、水素イオンを注入した FZ シリコン試料（両面が鏡面研磨され、厚さは 0.1 mm）を作製した。水素イオンの加速エネルギーは 350 keV、照射量は $1 \times 10^{14} \text{ H cm}^{-2}$ である。水素イオンの注入は、量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所（群馬県高崎市）の 400 kV イオン注入装置を用いて実施した。照射後、試料は 300°C で 20 分間熱処理された。水素イオン注入と熱処理により、AA17 センター (V_6H_2) などの ESR 活性な大型の空孔欠陥 [51] を発生させることが期待できる。

図 4-33 は、試料を電子スピン共鳴によって測定した結果を示す。面密度 $0.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の等方的な信号 (g 因子 : 2.0046) が観測された。

これに類似する g 因子を有する欠陥として、Si-A11 センター [52] を挙げるができる。 g 因子は等方的で、 $g = 2.0034 \pm 0.0002$ である。この欠陥は、中性子を照射したシリコン結晶を、300°C から 550°C で熱処理した試料で観測される。欠陥の構造は、格子間原子または空孔の凝集体である可能性が考えられている。

このように、水素イオン注入と熱処理により、ESR 活性な大型の空孔欠陥を発生させることができると考えられる。

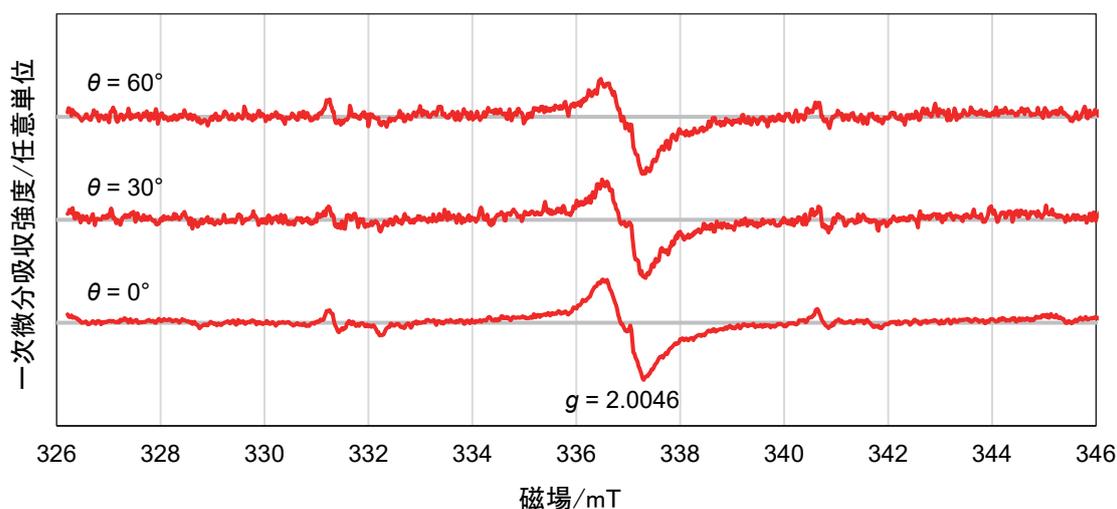


図 4-33 水素イオンを注入した試料の電子スピン共鳴測定結果。測定は、光照射下の室温で行われた。マイクロ波出力は、 $p = 2 \text{ mW}$ である。

4.7 結論

X線結晶密度法による「キログラム」の実現では、空孔欠陥に対する質量欠損の補正量の信頼性を確保することが不可欠である。そこで、X線結晶密度法で使用されているシリコン28単結晶の一つ、AVO28結晶から寸法 $1.8\text{ mm} \times 3.4\text{ mm} \times 10.4\text{ mm}$ の小片を切り出し、表面を鏡面研磨して試料を作製した。この試料に対して、暗条件下と光照射下の両方で温度 25 K で定量的な電子スピン共鳴測定を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) リン不純物と表面損傷欠陥からの等方的な電子スピン共鳴信号が観測された。AVO28結晶中のリン不純物濃度は、光照射下で $3.2(5) \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ と決定され、フーリエ変換赤外分光光度計を用いて推定された $10(10) \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ と不確かさの範囲内で一致した。
- 2) 試料として用いた AVO28 結晶中の空孔欠陥からの異方的な電子スピン共鳴信号は観測されなかった。このことは、これまでの電子スピン共鳴研究で同定された、シリコン結晶中の9種類の ESR 活性な空孔欠陥の濃度が、本研究における電子スピン共鳴測定の検出限界である約 $1 \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ 未満であったことを示している。
- 3) 結果として、ESR 活性な9種類の空孔欠陥による質量欠損の補正量は、AVO28 球体 1 kg に対して $0.0(2)\text{ }\mu\text{g}$ と推定された。

次に、製作時期の異なる2つのシリコン28結晶、AVO28結晶と Si28-23Pr11結晶に対して電子スピン共鳴測定を行い、「キログラム」を実現するために必要な結晶の空孔欠陥に対する補正量を決定した。これらの試料はエッチングされていた。以下の結論を導き出した。

- 1) TMAH エッチングにより、空孔欠陥からの小さな信号を覆う、機械的損傷により形成されたアモルファスシリコン層からの強度が大きく、線幅の広い電子スピン共鳴信号は、観測されなくなった。
- 2) 異方性信号は、光照射下で 2.0018 から 2.0093 の g 因子の範囲で観察された。これらは、Si/SiO₂ 界面に存在するダングリングボンドである P_{b0} センターからの信号として同定された。
- 3) 濃度 $1 \times 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ を超える空孔欠陥からの信号は、AVO28結晶と Si28-23Pr11結晶の両方の結晶で観察されなかった。その結果、AVO28結晶と Si28-23Pr11結晶の両方に対して、「キログラム」を実現するために必要な空孔欠陥に対する補正量は $0.00(23)\text{ }\mu\text{g}$ と評価された。したがって、これまでに報告された、これら2つの結晶を使用して実現された「キログラム」の間の $39(21)\text{ }\mu\text{g}$ の不一致は、暗条件下または光照射下で ESR 活性な空孔欠陥の存在に起因しないと結論付けられる。

さらに、Si28-23Pr11 結晶から切り取った試料に対して、様々な条件下で電子スピン共鳴吸収スペクトルの観測が行われた。(i) 光照射下での in-phase スペクトルと out-of-phase スペクトル、(ii) 暗条件下での in-phase スペクトルと out-of-phase スペクトル、(iii) 低いマイクロ波出力条件下での in-phase スペクトル、が観測された。試料には、空孔欠陥の濃度が結晶円柱中で最大値を示す、軸中心付近の部分が選ばれた。測定結果から、以下の結論が導き出される。

- 1) out-of-phase スペクトルまたは低いマイクロ波出力でのスペクトルでは、低温で飽和した挙動を示す Si/SiO₂ 界面のダングリングボンド (P_{b0} センター) からの信号が高い強度で観測された。このことは、緩和時間の長い欠陥であっても、out-of-phase スペクトルまたは低いマイクロ波出力でのスペクトルを観測することにより、高感度で検出されることを示している。
- 2) このように、緩和時間が長い欠陥の検出に有効な、out-of-phase スペクトルおよび低いマイクロ波出力での in-phase スペクトルの観測を含む電子スピン共鳴測定が、シリコン 28 結晶に対して実施された。しかしながら、試料中のリン不純物と Si/SiO₂ 界面のダングリングボンドである P_{b0} センターからの信号のみが検出された。空孔欠陥からの異方性のある信号は観測されなかった。したがって、9 種類の空孔欠陥 [V^+ , V^- , V_2^+ , V_2^- , V_3^- , V_4^- , V_5^- , $(VO)^-$, $(VP)^0$] の濃度は、それぞれ、本研究における電子スピン共鳴測定の検出限界 ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) 未満であると結論づけられる。
- 3) 極低温において暗条件下でリン・ドナーからの電子スピン共鳴信号が観測された。このことは、リン・ドナーの濃度が、アクセプタとして働くボロン不純物及び空孔欠陥の合計濃度より高いことを示している。補償されたリン・ドナーの濃度は、およそ $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であると推定される。補償の大部分はボロン・アクセプタによる寄与と考えられ、電気的に活性な空孔欠陥の濃度は、 $0.0(6) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と推定した。これにより、1 kg シリコン単結晶球体に対する質量欠損補正の量は、 $0.0(1) \mu\text{g}$ と評価することができる。
- 4) 空孔欠陥濃度について、陽電子消滅法の結果と電子スピン共鳴の結果の間の不一致の原因が考察された。その原因として、陽電子消滅法測定における、捕獲係数の妥当性、空孔欠陥の種類未特定、低温でのボロン不純物による陽電子捕獲の可能性、が考えられる。もう 1 つのあり得る原因は、リング状の構造を有している、電気的に不活性な 6 重空孔欠陥 V_6 がシリコン結晶中に存在している可能性である。その場合には、電子スピン共鳴では、それらは検出されない可能性が高い。

参考文献

- [1] C. A. J. Ammerlaan, H. Bracht, E. E. Haller, R. Murray, R. C. Newman, R. Sauer, N. A. Stolwijk, J. Weber, and W. Zulehner, “Paramagnetic centers in silicon,” in *Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter vol. 41A2α*, Berlin, Springer-Verlag, 2002, pp. 244–308.
- [2] T. Umeda, S. Hagiwara, M. Katagiri, N. Mizuochi, and J. Isoya, *Physica B*, vol. 376–377, pp. 249–252, 2006.
- [3] R. D. Deslattes and E. G. Kessler, Jr., *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 48, no. 2, pp. 238–241, 1999.
- [4] J. Gebauer, F. Rudolf, A. Polity, R. Krause-Rehberg, J. Martin, and P. Becker, *Appl. Phys. A*, vol. 68, no. 4, pp. 411–416, 1999.
- [5] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner, “Experimental Techniques,” in *Positron Annihilation in Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999, pp. 5–47.
- [6] 河裾, 長谷川, まてりあ:日本金属学会会報, vol. 35, no. 2, pp. 130–139, 1996.
- [7] G. D’Agostino, M. Di Luzio, G. Mana, L. Martino, M. Oddone, and C. P. Sasso, *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 23, pp. 11678–11683, 2016.
- [8] B. Andreas *et al.*, *Metrologia*, vol. 48, no. 2, pp. S1–S13, 2011.
- [9] E. Zavoisky, *Journal of physics, Academy of Sciences of the USSR*, vol. 9, no. 3, p. 245, 1945.
- [10] E. Tiesinga, P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor, “The 2018 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants” (Web Version 8.1). Database developed by J. Baker, M. Douma, and S. Kotochigova, <https://physics.nist.gov/constants/>, 2022 年 1 月 19 日閲覧。
- [11] A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to magnetic resonance with applications to chemistry and chemical physics*, Harper & Row and J. Weatherhill, 1967, pp 132–138.
- [12] W. Low, *Paramagnetic resonance in solids*, Solid state physics. Supplement 2 (New York: Academic Press), pp. 177–179, 1960.
- [13] D. J. Griffiths, *Am. J. Phys.*, vol. 50, no. 8, pp. 698–703, 1982.
- [14] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team (2021). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), <https://physics.nist.gov/asd>, 2022 年 1 月 19 日閲覧。
- [15] 桑田敬治, 伊藤公一, 『電子スピン共鳴入門』, 南江堂, 1980, pp 129–133.
- [16] G. D. Watkins, “A review of EPR studies in irradiated silicon,” in *Radiation Damage in Semiconductors*, Paris, Dunod, 1965, pp. 97–113.
- [17] Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B*, vol. 9, no. 10, pp. 4351–4361, 1974.
- [18] G. D. Watkins, *J. Phys. Soc. Jpn.* vol. 18, Suppl. II, pp. 22–27, 1963.
- [19] Y. H. Lee and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 6, pp. 2810–2826, 1973.
- [20] A. Kawasuso, M. Hasegawa, M. Suezawa, S. Yamaguchi, and K. Sumino, *Materials Science Forum*, vol. 175–178, pp. 423–426, 1995.
- [21] Y. Azuma *et al.*, *Metrologia*, vol. 52, no. 2, pp. 360–375, 2015.

- [22] J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J.R. Rosman, and P.D.P. Taylor, *Pure Appl. Chem.*, vol. 75, no. 6, pp. 683–800, 2003.
- [23] Bruker 社ウェブサイト, <https://www.bruker.com/ja/products-and-solutions/mr/epr-instruments.html>, 2022 年 1 月 19 日閲覧。
- [24] G. Feher, *Bell. Syst. Tech. J.*, vol. 36, pp. 449–484, 1957.
- [25] G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, R. T. Weber, “The Microwave Bridge,” in *Quantitative EPR*, Springer-Verlag, 2010, pp. 6–8.
- [26] S. Mizushima, M. Ueki, and K. Fujii, *Metrologia*, vol. 41, no. 2, pp. S68–S74, 2004.
- [27] 国岡昭夫, 上村喜一, 『新版 基礎半導体工学』, 朝倉書店, 1996, p 26.
- [28] R. C. Fletcher, W. A. Yager, G. L. Pearson, and F. R. Merritt, *Phys. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 844–845, 1954.
- [29] G. Feher, *Phys. Rev.*, vol. 114, no. 5, pp. 1219–1244, 1959.
- [30] G. K. Walters and T. L. Estle, *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 10, pp. 1854–1859, 1961.
- [31] R. A. Weeks, *J. Noncryst. Solids*, vol. 179, pp. 1–9, 1994.
- [32] G. Bartl *et al.*, *Metrologia*, vol. 54, no. 5, pp. 693–715, 2017.
- [33] W. B. Jackson, D. K. Biegelsen, R. J. Nemanich, and J. C. Knights, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, no. 1, pp. 105–107, 1983.
- [34] T. Abe, H. Harada, and J. Chikawa, *Physica B+C*, vol. 116, iss. 1–3, pp. 139–147, 1983.
- [35] S. Mizushima, N. Kuramoto, K. Fujii, and T. Umeda, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 68, no. 6, pp. 1879–1886, 2019.
- [36] S. Mizushima, N. Kuramoto, and T. Umeda, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 70, no. 6, pp. 1–6, 2021, Art no. 1005706, doi: 10.1109/TIM.2021.3062186.
- [37] S. Mizushima and T. Umeda, “Electron paramagnetic resonance study of silicon-28 single crystal for realization of the kilogram,” to be published in *Metrologia*, vol. 59, 2022, doi: 10.1088/1681-7575/ac5584.
- [38] C. P. Poole Jr., “Saturation transfer,” in *Electron spin resonance: A comprehensive treatise on experimental techniques second edition*, A Wiley-Interscience publication, 1983, pp. 627–632.
- [39] J. R. Harbridge, G. A. Rinard, R. W. Quine, S. S. Eaton, and G. R. Eaton, *J. Magn. Reson.* vol. 156, no. 1, pp. 41–51, 2002.
- [40] W. Low, “Resonance from donors in semiconductors,” in *Paramagnetic resonance in solids, Solid state physics. Supplement 2*, Academic Press, 1960, pp. 177–179.
- [41] A. Stesmans and V. V. Afanas’ev, *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 5, pp. 2449–2457, 1998.
- [42] S. M. Sze, Y. Li, and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices, 4th Ed.*, John Wiley & Sons, 2021, p. 21.
- [43] M. Tanaka, K. Fujii, Y. Nezu, K. Nakayama, H. Fujimoto, S. Gonnda, P. De Bievre, S. Valkiers, Y. Toyoshima, I. Kojima, S. Tanigawa, A. Uedono, and A. Ikari, “X-ray crystal density study on a FZ silicon crystal for the determination of the Avogadro constant,” in *Proceedings of 20th Biennial Conference on Precision Electromagnetic Measurements*, Braunschweig, Germany, June 1996.
- [44] J. Mäkinen, C. Corbel, P. Hautojärvi, P. Moser, and F. Pierre, *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 10162–10173, 1989.
- [45] A. Kawasuso, M. Hasegawa, M. Suezawa, S. Yamaguchi, and K. Sumino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 2197–2206, 1995.

- [46] M. J. Puska and C. Corbel, *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 9874–9880, 1988.
- [47] M. J. Puska, C. Corbel, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 9980–9993, 1990.
- [48] J. L. Hastings, S. K. Estreicher, and P. A. Fedders, *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 10215–10220, 1997.
- [49] 志村史夫, 『半導体シリコン結晶工学』, 丸善, 1993, pp. 244–246.
- [50] T. Y. Tan and U. Gösele, *Appl. Phys. A*, vol. 37, pp. 1–17, 1985.
- [51] Yu. V. Gorelkinskii, Kh. A. Abdullin, and B. N. Mukashev, *Mater. Sci. Eng.*, vol. B71, iss. 1–3, pp. 249–253, 2000.
- [52] Y. H. Lee, P. R. Brosious, and J. W. Corbett, *Radiation Effects*, vol. 22, no. 3, pp. 169–172, 1974.

第5章 各国で実現した「キログラム」の国際比較

各国の計量標準研究機関または国際度量衡局で実現された「キログラム」について、これまでに2回の国際比較が実施された。一つは、再定義前の2016年に実施された予備的国際比較 CCM.R-kg-P1 である。もう一つは、再定義後の2019年から2020年に実施された最初の CIPM 基幹比較 CCM.M-K8.2019 である。

これらの国際比較では、まず、各計量標準研究機関で実現された「キログラム」に基づいて、それぞれが保有する仲介標準器（比較のために仲介として用いられる分銅）の質量が決定された。そして、仲介標準器は、フランスの国際度量衡局に運ばれ、それらの間の質量比較が電子天秤を用いて実施された。

2016年に実施された予備的国際比較 CCM.R-kg-P1 では、日本、ドイツ、米国、カナダ、フランスの5つの計量標準研究機関がそれぞれ実現した「キログラム」の間の均一性と連続性の程度が確認された [1]。産業技術総合研究所 計量標準総合センターは、X線結晶密度法を用いて直径約 93.7 mm のシリコン 28 単結晶球体 AVO28-S5c で実現された「キログラム」に基づき、仲介標準器として選ばれた白金イリジウム合金製標準 2 個とステンレス鋼製標準 2 個の質量を質量比較によって決定した。これらの仲介標準器の産業技術総合研究所 計量標準総合センターと国際度量衡局の間の輸送は、マイクログラム水準での質量安定性を確保するため、手荷物として実施された。

2019年から2020年に実施された基幹比較 CCM.M-K8.2019 では、日本、ドイツ、米国、カナダ、中国、韓国の6つの計量標準研究機関と国際度量衡局がそれぞれ実現した「キログラム」について、一致の程度が決定された [2]。産業技術総合研究所 計量標準総合センターは、X線結晶密度法を用いて、2016年のときと同様に、直径約 93.7 mm のシリコン 28 単結晶球体 AVO28-S5c で実現された「キログラム」に基づき、仲介標準器として選ばれた白金イリジウム合金製標準 2 個の質量を質量比較によって真空中で決定した。これらの仲介標準器の産業技術総合研究所 計量標準総合センターから国際度量衡局への輸送は、手荷物として実施された。国際度量衡局から産業技術総合研究所 計量標準総合センターへの返送は、2020年3月以降の新型コロナウイルス感染症（COVID-19）による海外渡航制限により、輸送業者が提供する役務によって行われた。

本章は以下のように構成されている。5.1 節では、国際比較に使用した仲介標準器の輸送容器の設計と製作について述べる。5.2 節では、仲介標準器の特性評価について述べる。5.3 節では、予備的国際比較 CCM.R-kg-P1 と基幹比較 CCM.M-K8.2019 について述べる。5.4 節では国際比較の結果を考察する。最後に 5.5 節で、実現した「キログラム」の国際比較についてまとめる。

5.1 輸送容器の設計と製作

日本で実現された「キログラム」は、仲介標準器を介して、フランスの国際度量衡局において、各国で実現された「キログラム」と比較される。国際比較参加者は、国際度量衡局との間の仲介標準器の輸送を、手荷物として、あるいは、輸送業者が提供する役務を利用して実施する。

仲介標準器の輸送では、仲介標準器を保護するため、輸送容器が使用される。本研究では、従来の金属製の輸送容器（図 5-1）に代えて、新たに設計・製作した輸送容器（図 5-2）を使用した。本輸送容器は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製の台座と上蓋、ガラス製の円筒の3個の部材が少数のねじで結合される簡素な構造を有し、従来の輸送容器に比べて小型化されている（表 5-1）。また、金属に代えてポリテトラフルオロエチレンとガラスを素材として使用することで、軽量化されている。これらにより、手荷物として輸送する際の利便性が向上している。

また、本研究の輸送容器の側面はガラス製であり、内部を視認することができる。これにより、税関での物品の確認および空港での保安検査の際に、容器を開封することなく対応できる可能性がある。質量差をマイクログラム水準で決定する国際比較において、仲介標準器表面の汚染による質量変化を回避できるので、有益である。

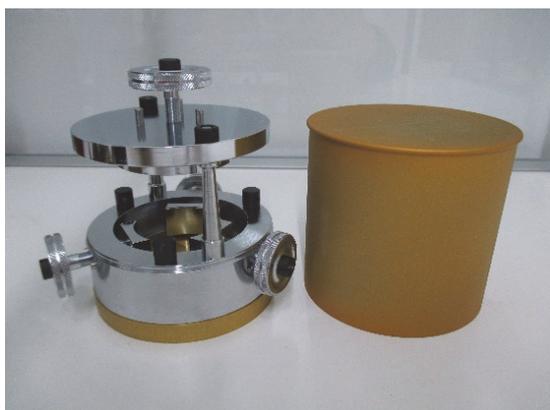


図 5-1 国際度量衡局から購入した、従来の金属製輸送容器。白金イリジウム合金製キログラム仲介標準器は、側面3か所と上面1か所で4個の手締めねじで固定される。



図 5-2 本研究で設計・製作した輸送容器。ポリテトラフルオロエチレン製の台座と上蓋、ガラス製の円筒、4本のねじからなる。白金イリジウム合金製キログラム仲介標準器は、台座上面の浅い窪みと上蓋に挟まれて固定される。

表 5-1 仲介標準器の輸送容器の寸法と質量

輸送容器	直径 /mm	高さ /mm	質量 /g	備考
従来の金属製輸送容器	120	106	1280	白金イリジウム合金製標準用
本研究の輸送容器	96	62	474	白金イリジウム合金製標準用
本研究の輸送容器	110	76	638	ステンレス鋼製標準用

5.2 仲介標準器の特性評価

5.2.1 磁化率と磁化

電子天秤による高精度な質量比較を実施する上で、仲介標準器への磁力の影響は十分に小さいことが必要である。そのため、仲介標準器の磁化率 (magnetic susceptibility) と磁化 (magnetic polarization) が、最大秤量 5.1 g、分解能 0.1 μg の電子天秤とネオジム磁石を利用した磁化率計 [3, 4] によって決定された。測定結果を表 5-2 に示す。測定値は、国際法定計量機関 (OIML) の国際勧告 R111-1 で規定された最上位の E1 級分銅に対する磁化率と磁化の制限それぞれ 0.02 と 2.5 μT より十分に小さい。また、測定値は、1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K4 [5] で使用された仲介標準器の磁化率と磁化、それぞれ 0.003 と 0.1 μT と比較しても遜色ない。

5.2.2 表面粗さ

質量標準の表面粗さは、清掃後の表面上への有機分子による汚染量や湿度に依存する水蒸気の物理吸着量に関わる要素の一つであり、質量の安定性に関係すると考えられる。そのため、質量測定の前に仲介標準器の表面粗さが測定された [6]。

表面粗さの測定には、Bruker 社の干渉型表面形状評価装置 AXS ContourGT-X3 を使用した。仲介標準器上面の 0.615 mm \times 0.461 mm の大きさの領域の表面粗さを異なる 5 か所で測定し、その平均値と標準偏差を決定した。測定結果を表 5-3 に示す。

質量標準の表面粗さは、製造者によって大きく異なることが判明した。2009 年に国際度量衡局から購入した白金イリジウム合金製標準 No. 94 が比較的小さな表面粗さを示す一方、1963 年に精密天秤・分銅の製造業者 Stanton Instruments Ltd から購入した白金イリジウム合金製標準 E59 は、比較的大きな表面粗さを示した。長計量器製作所から購入したステンレス鋼製標準 S1_2 と S2_1 の表面粗さはそれらの中間の値を取った。

表 5-2 仲介標準器の磁化率と磁化の測定結果。括弧内の数字は、磁化率については最終桁、磁化については最終 2 桁の標準不確かさを示す。

仲介標準器	磁化率	磁化/ μT
白金イリジウム合金製標準 E59	0.0002(1)	0.004(18)
白金イリジウム合金製標準 No. 94	0.0003(1)	0.000(18)
ステンレス鋼製標準 S1_2	0.0032(2)	0.065(20)
ステンレス鋼製標準 S2_1	0.0033(2)	0.066(20)

表 5-3 仲介標準器の表面粗さの測定結果。数値は、0.615 mm \times 0.461 mm の大きさの領域の表面粗さを 5 か所測定したときの平均値と標準偏差である。

仲介標準器	算術平均粗さ R_a/nm	標準偏差 $s(R_a)/\text{nm}$
白金イリジウム合金製標準 E59	0.0002(1)	0.004(18)
白金イリジウム合金製標準 No. 94	0.0003(1)	0.000(18)
ステンレス鋼製標準 S1_2	0.0032(2)	0.065(20)
ステンレス鋼製標準 S2_1	0.0033(2)	0.066(20)

5.2.3 水蒸気の物理吸着量

水蒸気の物理吸着量の測定は、現在空気中で定義されている「キログラム」とプランク定数に基づいて真空中で高精度に実現される「キログラム」を比較する上で不可欠である。

まず、表面積差 130 cm² のステンレス鋼製標準間の秤量比較を真空電子天秤を用いて行い、ステンレス鋼表面への単位面積あたりの水蒸気吸着量を決定した。次に、水蒸気吸着量が決定されたステンレス鋼製標準と仲介標準器の間の秤量比較により、仲介標準器表面への単位面積あたりの水蒸気吸着量（水蒸気吸着量を、仲介標準器の直径と高さから計算される幾何学的表面積で除した値）を計測した。測定結果を表 5-4 に示す。

様々な無機物粉体に対する水分子の平均吸着断面積 $\sigma = 0.125(33) \text{ nm}^2$ [7]、と水分子の質量 $m(\text{H}_2\text{O}) = 2.99 \times 10^{-17} \text{ } \mu\text{g}$ から計算される単位面積あたりの単分子物理吸着量は、 $0.024(6) \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ である。測定された仲介標準器の単位面積あたりの水蒸気物理吸着量は、その 2 倍から 7 倍の大きさを持つ。計算値と測定値の違いは、仲介標準器表面の表面粗さに起因していると考えられる。

図 5-3 に仲介標準器の表面粗さと単位面積あたりの水蒸気吸着量の関係を示す。表面粗さと単位面積あたりの水蒸気吸着量との相関係数は 0.77 と計算され、正の強い相関があることが分かった。これは、表面粗さが大きくなると、吸着に関わる実際の表面積が増えることを示している。

表 5-4 仲介標準器の単位面積あたりの水蒸気吸着量の測定結果。相対湿度 50%における値を示す。括弧内の数字は、最終 2 桁の標準不確かさを示す。

仲介標準器	単位面積あたりの 水蒸気物理吸着量 /($\mu\text{g cm}^{-2}$)
白金イリジウム合金製 標準 E59	0.162(42)
白金イリジウム合金製 標準 No. 94	0.079(42)
ステンレス鋼製標準 S1_2	0.064(22)
ステンレス鋼製標準 S2_1	0.058(22)

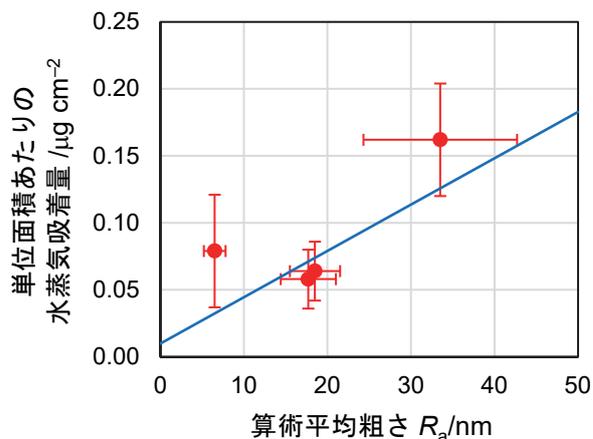


図 5-3 仲介標準器の表面粗さと単位面積あたりの水蒸気吸着量の関係。エラーバーは、算術平均粗さについては、5 か所の測定値の標準偏差、水蒸気吸着量については、標準不確かさを示す。線は、表面粗さと単位面積あたりの水蒸気吸着量を、最小二乗法で一次式にフィッティングした結果を示す。

5.3 予備的国際比較 CCM.R-kg-P1 と基幹比較 CCM.M-K8.2019

図 5-4 は、2016 年の実現された「キログラム」の予備的国際比較 CCM.R-kg-P1 の結果を示す。日本とドイツはX線結晶密度法を用いて、フランス、カナダ、米国はキブル・バランスを用いて、「キログラム」を実現した。フランスの報告値の不確かさが大きい理由として、(1) キブル・バランスの運動モードにおけるコイルの速度の不確かさが大きいこと、(2) 大気圧下での測定のみが可能で、測定値のばらつきが大きいこと、が挙げられる。

日本の質量標準を設定している産業技術総合研究所 計量標準総合センターの結果は、各国で実現された「キログラム」の重み付き平均値（参照値）からの偏差が $-1 \mu\text{g}$ となり、仲介標準器の標準不確かさ $24.2 \mu\text{g}$ の範囲内で整合することが確認された。最大の不確かさ要素はシリコン単結晶球体の体積測定であり（標準不確かさ $20.0 \mu\text{g}$ ）、次に大きな不確かさ要素は表面層の質量補正である（標準不確かさ $9.6 \mu\text{g}$ ） [8]。

重み付き平均値との差が相対値 5×10^{-8} 以内で整合することが確認されたことにより、産業技術総合研究所 計量標準総合センターで実現された「キログラム」は、国際単位系における質量の基本単位キログラムの定義改定に寄与するものとなった [1]。

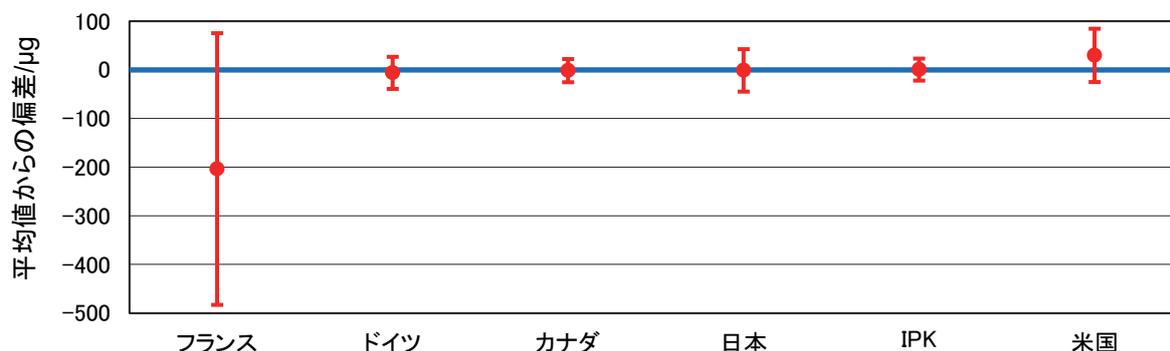


図 5-4 2016 年の予備的国際比較 CCM.R-kg-P1 の結果 [1]。IPK は国際キログラム原器である。縦軸は、重み付き平均値（参照値）からの差を示している。1 目盛り 0.05 mg は相対値で 5×10^{-8} に相当する。エラーバーは拡張不確かさ ($k=2$) を示している。

図 5-5 は、定義改定後の 2019 年から 2020 年の実現された「キログラム」の基幹比較 CCM.M-K8.2019 の結果を示す [2]。日本とドイツは X 線結晶密度法を用いて、国際度量衡局、韓国、米国、カナダはキブル・バランスを用いて、中国は固定コイルと可動コイル間の相互インダクタンスを利用した電気的なエネルギーと力学的なエネルギーを比較するジュール・バランスを用いて、「キログラム」を実現した。産業技術総合研究所 計量標準総合センターの結果は、各国で実現された「キログラム」の重み付き平均値からの偏差が $+2.2 \mu\text{g}$ であり、仲介標準器の標準不確かさ $21.3 \mu\text{g}$ の範囲内で整合することが確認された。

7 個の実現実験の加重平均の相対標準不確かさは、 7.5×10^{-9} となった。国際キログラム原器 (IPK) に直接的にトレーサブルなデータとともに、これら 2 つの国際比較の結果は、「キログラム」の合意値 (consensus value) の入力値とされた [9]。合意値は、国際的に調整された「キログラム」の値で、各国で実現された「キログラム」がその不確かさと相容れるようになったと判断されるまで、利用される。

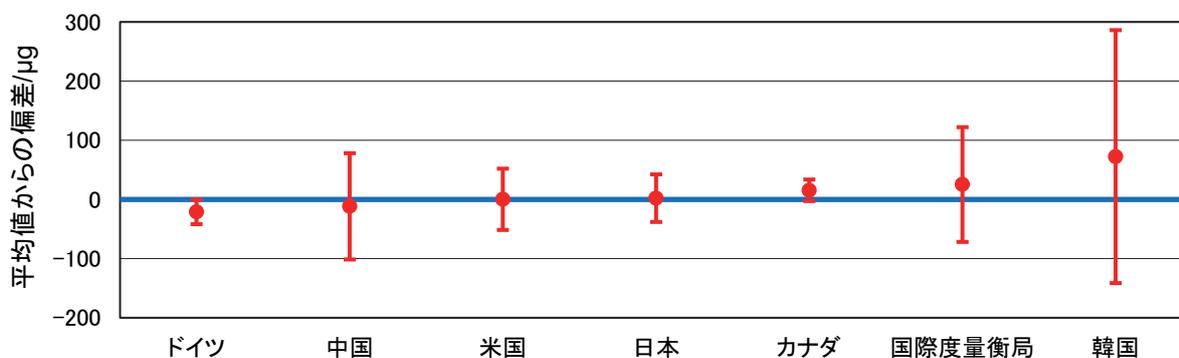


図 5-5 2019 年から 2020 年の基幹比較 CCM.M-K8.2019 の結果 [2]。縦軸は、重み付き平均値 (参照値) からの差を示している。1 目盛り 0.05 mg は相対値で 5×10^{-8} に相当する。エラーバーは拡張不確かさ ($k=2$) を示している。

5.4 考察

各国で実現された「キログラム」の国際的な整合性を確認するため、2回の国際比較が実施された。日本でシリコン 28 単結晶球体 AVO28-S5c を用いて実現された「キログラム」の値は、日本の仲介標準器に移され、つまり、秤量比較で質量が決定され、フランスの国際度量衡局に輸送された。

本研究では、仲介標準器の輸送容器を新たに設計・製作した。輸送容器は、小型化、軽量化され、手荷物として輸送する際の利便性が向上している。また、側面はガラス製であり、税関での物品の確認および空港での保安検査の際に、容器を開封することなく対応できる可能性がある。

高精度な質量比較を行うため、仲介標準器の特性が評価された。この特性評価には、磁化率と磁化、表面粗さ、水蒸気物理吸着量が含まれる。

2016 年の予備的国際比較 CCM.R-kg-P1 では、日本で実現された「キログラム」の値の重み付き平均値からの偏差は $-1 \mu\text{g}$ となった。また、2019 年から 2020 年の基幹比較 CCM.M-K8.2019 では、日本で実現された「キログラム」の値の重み付き平均値からの偏差は $+2.2 \mu\text{g}$ であった。これらの偏差は、仲介標準器の標準不確かさ ($21.3 \mu\text{g} - 24.2 \mu\text{g}$) の範囲内であり、日本で実現された「キログラム」の値は、国際的に整合することが確認された。

その一方で、第 4 章 4.1 節で述べたように、これらの日本で実現された「キログラム」の値には、空孔欠陥濃度 ($3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) に対する質量欠損の補正量 ($-6.6 \mu\text{g}$) が加えられていることに注意することが必要である。今後、本研究の電子スピン共鳴による空孔欠陥濃度の評価が正しいと認められれば、質量欠損の補正量は変更されることになると考えられる。質量欠損の補正量を変更した場合には、日本で実現された「キログラム」の値の重み付き平均値からの偏差は、予備的国際比較 CCM.R-kg-P1 で $+5.6 \mu\text{g}$ 、基幹比較 CCM.M-K8.2019 で $+8.8 \mu\text{g}$ となる。これらの偏差は、仲介標準器の標準不確かさ ($21.3 \mu\text{g} - 24.2 \mu\text{g}$) の範囲内であり、依然として国際的に整合していると言える。

5.5 結論

本章では、産業技術総合研究所 計量標準総合センターで実現された「キログラム」について、その国際的な整合性を確かめるための、2回の国際比較への参加とその結果について述べた。産業技術総合研究所 計量標準総合センターで実現された「キログラム」の偏差の大きさは、その標準不確かさよりも小さく、国際的に整合していることが確認された。

参考文献

- [1] M. Stock *et al.*, *Metrologia*, vol. 55, no. 1, pp. T1–T7, 2018.
- [2] M. Stock *et al.*, *Metrologia*, vol. 57, no. 1A, 07030, 2020.
- [3] R. S. Davis, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 141–147, 1993.
- [4] M. Ueki, J. Sun, and K. Ueda, “Evaluation of the magnetic properties of weights at NMIJ,” in *Proc. APMF 2007*, Sydney, 2007.
- [5] L. O. Becerra *et al.*, *Metrologia*, vol. 51, no. 1A, 07009, 2014.
- [6] 水島茂喜, 倉本直樹, 藤井賢一, “プランク定数に基づいて実現されたキログラムの国際整合性評価のための質量測定,” 第33回センシングフォーラム資料, 2016年9月, pp. 288–293.
- [7] A. L. McClellan and H. F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 577–599, 1966.
- [8] N. Kuramoto, S. Mizushima, L. Zhang, K. Fujita, Y. Azuma, A. Kurokawa, S. Okubo, H. Inaba, and K. Fujii, *Metrologia*, vol. 54, no. 5, pp. 716–729, 2017.
- [9] M. Stock and S. Davidson, “Report on the calculation of the CCM consensus value for the kilogram 2020,” <https://www.bipm.org/>, 2022年1月19日閲覧。

第6章 本研究の成果

本研究で得られた成果は、以下のようにまとめることができる。

- 1) 真空天秤を設計・導入し、キログラムの高精度な秤量を実現した。浮力補正に必要な空気密度は、一組のステンレス鋼製シンカーを真空下および空气中で秤量することにより、高精度で決定することができる。1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較 CCM.M-K4 に参加し、日本のキログラムの値は、国際的に整合性していることを確認した。また、空气中で定義されていた従来の「キログラム」と、真空中で実現された新しい「キログラム」とを繋ぐ、水蒸気の表面吸着量の測定を行った。
- 2) 第6回(2001年)から第10回(2017年)までの5回の絶対重力計の国際比較に参加した。産業技術総合研究所 計量標準総合センターの絶対重力計 FG5-213 の測定値の参照値からの偏差は、 $3.7 \mu\text{Gal}$ (相対値で 3.7×10^{-9}) 以内であった。偏差は、見積もった拡張不確かさの範囲内であり、測定値は国際的に整合していることが確認された。
- 3) 緩和時間が長い欠陥の検出に有効な、out-of-phase スペクトルおよび低いマイクロ波出力での in-phase スペクトルの観測を含む電子スピン共鳴測定が、シリコン 28 結晶に対して実施された。試料中のリン不純物と Si/SiO₂ 界面のダングリングボンドである P_{b0} センターからの信号のみが検出された。空孔欠陥からの異方性のある信号は観測されなかった。したがって、ESR 活性な9種類の空孔欠陥の濃度は、それぞれ、本研究の電子スピン共鳴測定の検出限界 ($1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) 未満であると結論づけられる。
- 4) 極低温かつ暗条件下で Si28-23Pr11 結晶を観測し、リン・ドナーからの ESR 信号を検出した。このことは、リン・ドナーの濃度が、ボロン・アクセプタ及びアクセプタとして働く空孔欠陥の合計濃度より高いことを示している。リン・ドナーの補償の大部分はボロン・アクセプタによる寄与であるので、電氣的に活性な空孔欠陥の濃度は、 $0.0(6) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であると評価された。1 kg シリコン単結晶球体に対する質量欠損補正の量は、 $0.0(1) \mu\text{g}$ と決定された。
- 5) 各国の計量標準研究機関が実現した「キログラム」の国際比較に参加した。2016年と2019年-2020年の2回の国際比較において、日本で実現した「キログラム」の値は、不確かさの範囲内で国際的に整合していることが確かめられた。執筆者は、シリコン 28 単結晶球体と国際比較に用いられる日本の仲介標準器の間の秤量比較を行った。また、高精度な質量比較を可能にするため、仲介標準器の特性評価を実施するとともに、その輸送に使用する輸送容器を新たに設計・製作した。

謝辞

本論文の執筆にあたり、筑波大学数理物質系 梅田享英准教授より懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。2016年11月に初めてご相談に伺って以来、電子スピン共鳴に関する専門的な知識をお教えいただき、本研究の機会を与えて下さった、梅田享英准教授に心より感謝申し上げます。

本論文の副査としてご指導いただいた、筑波大学数理物質系 上殿明良教授、末益崇教授、産業技術総合研究所 計量標準総合センター 藤井賢一招聘研究員、倉本直樹研究グループ長の4名の先生方に深く感謝の意を表します。

在職のまま筑波大学に就学することをご承認いただいた、産業技術総合研究所 計量標準総合センター 大田明博研究部門長に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたって、有益なご助言とご協力を頂いた、産業技術総合研究所 計量標準総合センター 植木正明元主任研究員、孫建新元主任研究員、大田由一研究員、藤田一慧研究員に心よりお礼申し上げます。

梅田研究室の阿部裕太氏、量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 大島武部長、佐藤真一郎主幹研究員には、水素イオンを注入した FZ シリコン結晶試料の作製でお世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。

梅田研究室の学生の皆さんには、研究室ゼミでの議論にお付き合いいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

そして、これまで研究活動を応援してくれた父、母、妻、息子、娘に深く感謝します。

本研究の一部は、JSPS 科研費 17K05112 の助成を受けたものです。試料作製のいくつかのプロセスは、産業技術総合研究所 アナログ・デジタル超電導クリーンルーム (CRAVITY) およびマイクロナノオープンイノベーションセンター (MNOIC) で行われました。

Si28-10Pr11 結晶 (AVO28 結晶) から切り出した試料は、アボガドロ国際プロジェクトにおける国際協定に沿って使用されました。Si28-23Pr11 結晶から切り出した試料は、「キログラム」の実現に関する産業技術総合研究所 計量標準総合センターとドイツ物理工学研究所との国際協力に基づき、ドイツ物理工学研究所より提供されました。

本論文作成の経緯

執筆者は、1997年4月に通商産業省 工業技術院 計量研究所 力学部 力学標準研究室に通商産業技官研究職として採用され、およそ25年間に亘り質量および重力加速度の国家計量標準に関する研究に従事しました。組織再編を経て、2022年2月現在、執筆者は国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 工学計測標準研究部門 質量標準研究グループに主任研究員として所属しています。

執筆者は、2020年10月に実施された、筑波大学大学院 数理物質科学研究群 博士後期課程 応用理工学学位プログラム 電子・物理工学サブプログラム 入学試験（社会人特別選抜）に合格し、2021年4月に在職のまま大学院に入学しました。本論文は、筑波大学大学院 数理物質科学研究群における研究領域と関連した研究業績を有する社会人が履修することができる「数理物質科学研究群博士後期課程早期修了プログラム」において、指導教員を引き受けていただいた梅田享英先生のご指導のもと作成されました。

発表論文リスト（筆頭著者論文11編）

上記のような経緯により、数理物質科学研究群における研究領域と関連した、執筆者のおよそ25年間の主な研究業績を以下に記します。これらは、本論文の主題である、新しい質量単位「キログラム」の実現に関連するものであり、筑波大学大学院 数理物質科学研究群に入学する前に発表されたものを含みます。

(1) 電子スピン共鳴によるシリコン28単結晶の空孔欠陥濃度の評価に関する研究

- ① S. Mizushima and T. Umeda, “Electron paramagnetic resonance study of silicon-28 single crystal for realization of the kilogram,” to be published in *Metrologia*, vol. 59, 2022, doi: 10.1088/1681-7575/ac5584.

（筆頭著者。査読あり。）

光照射下及び暗条件下での電子スピン共鳴による観測から、Si28-23Pr11結晶について、空孔欠陥濃度が $0.0(6) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であることを明らかにした。

- ② S. Mizushima, N. Kuramoto, and T. Umeda, “Determination of defect concentrations in ^{28}Si crystals using EPR for the realization of the kilogram,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 70, no. 6, pp. 1–6, 2021, Art no. 1005706, doi: 10.1109/TIM.2021.3062186.（筆頭著者。査読あり。）

電子スピン共鳴を用いて、異なる時期に製作された2つのシリコン28単結晶、AVO28結晶とSi28-23Pr11結晶について、空孔欠陥濃度が共に $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 未満であることを明らかにした。

- ③ S. Mizushima, N. Kuramoto, K. Fujii, and T. Umeda, “Electron paramagnetic resonance study on ^{28}Si single crystal for the future realization of the kilogram,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 68, no. 6, pp. 1879–1886, 2019.（筆頭著者。査読あり。）

電子スピン共鳴を用いて、シリコン28単結晶の一つであるAVO28結晶中の9種類の空孔欠陥濃度が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 未満であることを明らかにした。

(2) 「キログラム」の秤量比較に関する研究

- ① S. Mizushima, N. Kuramoto, L. Zhang, and K. Fujii, “Mass measurement of ^{28}Si -enriched spheres at NMIJ for the determination of the Avogadro constant,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 66, no. 6, pp. 1275–1282, 2017. (筆頭著者。査読あり。)

真空下で測定可能な電子天秤を用いて、1 kg シリコン 28 単結晶球体の質量に対する洗浄効果と球体への水蒸気の物理的吸着量を明らかにした。

- ② S. Mizushima and K. Fujii, “Establishment of the platinum–iridium kilogram mass standards at NMIJ after the Extraordinary Calibrations,” *Metrologia*, vol. 53, no. 2, pp. 787–799, 2016. (筆頭著者。査読あり。)

指数関数モデルを使用した最小二乗分析によって、過去 20 年間の白金イリジウム合金製キログラム質量標準の校正結果から、不確かさ $3.3 \mu\text{g}$ での定義改定前のキログラムの標準を確立した。

- ③ S. Mizushima, N. Kuramoto, K. Ueda, and K. Fujii, “Mass measurement of 1-kg silicon spheres for determination of the Avogadro and Planck constants,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 64, no. 6, pp. 1527–1532, 2015. (筆頭著者。査読あり。)

真空下で測定可能な電子天秤を用いた、1 kg シリコン 28 単結晶球体の質量測定とその不確かさを明らかにした。

- ④ S. Mizushima, K. Ueda, A. Ooiwa, and K. Fujii, “Determination of the amount of physical adsorption of water vapour on platinum–iridium surfaces,” *Metrologia*, vol. 52, no. 4, pp. 522–527, 2015. (筆頭著者。査読あり。)

キログラム原器の材料である白金イリジウム表面への水蒸気の物理吸着量の測定を行った。相対湿度 50%での物理吸着量は $0.0129 \mu\text{g cm}^{-2}$ と決定された。この値は、他の研究で観察された値の 0.03~0.16 倍となった。

- ⑤ S. Mizushima, “The improvement of the adsorption characteristics of stainless steel surfaces by sputter-deposited films,” *Metrologia*, vol. 44, no. 2, pp. 161–166, 2007. (筆頭著者。査読あり。)

水蒸気吸着量の小さい分銅表面を作製することを目指し、スパッタ蒸着膜作製し、その単位面積あたりの水蒸気吸着量を測定した。スパッタ蒸着膜により、ステンレス鋼表面 ($0.0238 \mu\text{g cm}^{-2}$) への吸着量は 35%減少することが判明した。

- ⑥ S. Mizushima, “Determination of gas adsorption on native oxides formed on Si(100), Si(111) and Si(110) surfaces,” *Metrologia*, vol. 42, no. 4, pp. 208–214, 2005. (筆頭著者。査読あり。)

Si(100)、Si(111)、Si(110)表面に形成された自然酸化膜への水蒸気の吸着を測定した。水蒸気吸着の表面方位への依存性はほとんどないことが判明した。水蒸気の単位面積あたりの物理吸着量は、湿度 50%で $0.0065 \mu\text{g cm}^{-2}$ の値が得られた。

- ⑦ S. Mizushima, “Determination of the amount of gas adsorption on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ surfaces to realize precise mass measurement,” *Metrologia*, vol. 41, no. 3, pp. 137–144, 2004. (筆頭著者。査読あり。)

真空下での高精度な質量測定を実現するため、真空天秤を用いて $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 表面の吸着等温線を測定した。水蒸気の物理吸着の単分子層容量 $0.004 \mu\text{g cm}^{-2}$ と不可逆的な化学吸着量 $0.028 \mu\text{g cm}^{-2}$ を決定した。

- ⑧ S. Mizushima, M. Ueki, and K. Fujii, “Mass measurement of 1 kg silicon spheres to establish a density standard,” *Metrologia*, vol. 41, no. 2, pp. S68–S74, 2004. (筆頭著者。査読あり。)
密度標準を実現するための 1 kg のシリコン球の質量測定について報告した。空気浮力補正用のアーティファクトを用いた大気圧下での測定と真空下での測定が実施された。
- ⑨ M. Stock *et al.*, “Report on the CCM key comparison of kilogram realizations CCM.M-K8.2019 Final Report,” *Metrologia*, vol. 57, no. 1A, pp. 07030, 2020. (共著。査読あり。)
執筆者は、シリコン 28 単結晶球体と産総研の仲介標準器の質量比較と輸送で貢献した。
- ⑩ M. Stock *et al.*, “A comparison of future realizations of the kilogram,” *Metrologia*, vol. 55, no. 1, pp. T1–T7, 2018. (共著。査読あり。)
執筆者は、シリコン 28 単結晶球体と産総研の仲介標準器の質量比較と輸送で貢献した。
- ⑪ G. Bartl *et al.*, “A new ^{28}Si single crystal: counting the atoms for the new kilogram definition,” *Metrologia*, vol. 54, no. 5, pp. 693–715, 2017. (共著。査読あり。)
Si28-23Pr11 結晶を用いたアボガドロ定数の測定結果。執筆者は、日本国キログラム原器に基づく、シリコン 28 単結晶球体の質量測定で貢献した。
- ⑫ Y. Azuma *et al.*, “Improved measurement results for the Avogadro constant using a ^{28}Si -enriched crystal,” *Metrologia*, vol. 52, no. 2, pp. 360–375, 2015. (共著。査読あり。)
表面を再研磨した AVO28 結晶を用いたアボガドロ定数の測定結果。執筆者は、日本国キログラム原器に基づく、シリコン 28 単結晶球体の質量測定で貢献した。
- ⑬ L. O. Becerra *et al.*, “Final report on CCM.M-K4: Key comparison of 1 kg stainless steel mass standards,” *Metrologia*, vol. 51, no. 1A, 07009, 2014. (共著。査読あり。)
17 機関が参加した 1 kg ステンレス鋼製標準の国際比較の方法と結果。執筆者は、日本国キログラム原器に基づく、ステンレス鋼製 1 kg 分銅の質量測定で貢献した。
- ⑭ B. Andreas *et al.*, “Counting the atoms in a ^{28}Si crystal for a new kilogram definition,” *Metrologia*, vol. 48, no. 2, pp. S1–S13, 2011. (共著。査読あり。)
AVO28 結晶を用いたアボガドロ定数の測定結果。執筆者は、日本国キログラム原器に基づく、シリコン 28 単結晶球体の質量測定で貢献した。

(3) 重力加速度の測定に関する研究

- ① S. Wu *et al.*, “The results of CCM.G-K2.2017 key comparison,” *Metrologia*, vol. 57, no. 1A, 07002, 2020.
(共著。査読あり。)
2017年に中国 NIM Changping Campus で開催された絶対重力計の国際比較の方法と結果。執筆者は、日本の絶対重力計による重力加速度測定で貢献した。
- ② O. Francis *et al.*, “CCM.G-K2 key comparison,” *Metrologia*, vol. 52, no. 1A, 07009, 2015. (共著。査読あり。)
2013年にルクセンブルク Walferdange Underground Laboratory for Geodynamics で開催された絶対重力計の国際比較の方法と結果。執筆者は、日本の絶対重力計による重力加速度測定で貢献した。
- ③ E. F. Arias *et al.*, “Final report of key comparison CCM.G-K1: International comparison of absolute gravimeters ICAG2009,” *Metrologia*, vol. 49, no. 1A, 07011, 2012. (共著。査読あり。)
2009年に国際度量衡局で開催された絶対重力計の国際比較の方法と結果。執筆者は、日本の絶対重力計による重力加速度測定で貢献した。
- ④ Z. Jiang *et al.*, “Final report on the seventh international comparison of absolute gravimeters (ICAG 2005),” *Metrologia*, vol. 48, no. 5, pp. 246–260, 2011. (共著。査読あり。)
2005年に国際度量衡局で開催された絶対重力計の国際比較の方法と結果。執筆者は、日本の絶対重力計による重力加速度測定で貢献した。
- ⑤ L. Vitushkin *et al.*, “Results of the sixth international comparison of absolute gravimeters, ICAG-2001,” *Metrologia*, vol. 39, no. 5, pp. 407–424, 2002. (共著。査読あり。)
2001年に国際度量衡局で開催された絶対重力計の国際比較の方法と結果。執筆者は、日本の絶対重力計による重力加速度測定で貢献した。

[国際学術誌の説明]

国際学術誌 *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* は、測定の理論、測定機器の開発と評価を取り扱っている。本誌は 1952 年に創刊された *Transactions of the IRE Professional Group on Instrumentation* に由来し、現在、米国電気電子学会 (IEEE) によって発行されている。

国際学術誌 *Metrologia* は、測定の基本、特に国際単位系の 7 つの基本単位 (メートル、キログラム、秒、アンペア、ケルビン、カンデラ、モル) を取り扱っている。本誌は 1965 年に国際度量衡局によって創刊され、2003 年からは英国物理学会の子会社 IOP Publishing によって発行されている。

口頭発表資料（国際会議 8 件）

- ① S. Mizushima, N. Kuramoto, and T. Umeda, “Determination of defect concentrations in ^{28}Si crystals using EPR for the realization of the kilogram,” in *Proc. CPEM*, Denver, United States of America, Aug. 2020, pp. 1–2. (virtual technical program)
- ② S. Mizushima, K. Fujii, and T. Umeda, “Electron paramagnetic resonance study on a ^{28}Si single crystal for the future realization of the kilogram,” in *Proc. CPEM*, Paris, France, Jul. 2018, pp. 1–2.
- ③ S. Mizushima, N. Kuramoto, L. Zhang, and K. Fujii, “Mass measurement of ^{28}Si -enriched spheres at NMIJ for determination of the Avogadro constant,” in *Proc. CPEM*, Ottawa, ON, Canada, Jul. 2016, pp. 1–2.
- ④ S. Mizushima, N. Kuramoto, K. Ueda, and K. Fujii, “Mass measurement of 1-kg silicon spheres for the precise determination of the Avogadro constant at the NMIJ,” in *Proc. CPEM*, Rio de Janeiro, Brazil, Aug. 2014, pp. 392–393.
- ⑤ S. Mizushima and A. Ooiwa, “Realization of reliable gravity measurement at the NMIJ/AIST,” in *Proc. of the Workshop: IMG-2002 Instrumentation and Metrology in Gravity*, Luxembourg, Oct. 2002, pp. 75–82.
- ⑥ S. Mizushima, M. Ueki, Y. Nezu, and A. Ooiwa, “Determination of vertical gravity gradient for mass calibration using a relative gravimeter,” in *Proc. APMF 2000*, Tsukuba, Japan, Nov. 2000, pp. 43–48.
- ⑦ S. Mizushima, M. Ueki, Y. Nezu, and A. Ooiwa, “Performance of the new prototype balance of the NRLM,” in *XVI IMEKO World Congress Proc. Vol. III*, Vienna, Austria, Sept. 2000, pp. 205–212.
- ⑧ S. Mizushima, M. Ueki, and Y. Nezu, “Comparison of mechanical balance and electronic comparator balance,” in *IMEKO-XV World Congress Vol. I Abstracts with Plenary Papers*, Osaka, Japan, June 1999, p. 48.

依頼原稿（4 件）

- ① 水島茂喜（2011）「1-6-2 質量」『知識ベース 1 2 群 6 編 測定』. 電子情報通信学会.
- ② 水島茂喜（2007）「5・1・2 質量」『機械工学便覧 デザイン編 β 5 計測工学』. pp. 40–42. 日本機械学会.
- ③ 水島茂喜（2002）「計測と標準 第5回 質量の単位 「キログラム」」『Science & technology journal』 Vol. 11, No. 8, pp. 62–64. 科学技術広報財団.
- ④ 水島茂喜（1999）「キログラム原器」『生産技術者のためのキーワード100』. pp. 32–33. 工業調査会.

略語

- AIST : 産業技術総合研究所 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
- APM : 水酸化アンモニウム-過酸化水素混合溶液 (Ammonium hydroxide-hydrogen peroxide mixture)
- APMF : アジア太平洋力学量計測フォーラム (Asia Pacific Measurement Forum on Mechanical Quantities)
- APMP : アジア太平洋計量計画 (Asia Pacific Metrology Programme)
- BIPM : 国際度量衡局 (Bureau International des Poids et Mesures)
- CCM : 質量関連量諮問委員会 (Consultative Committee for Mass and related quantities)
- CCM-WGG : 質量関連量諮問委員会 重力作業部会 (CCM Working Group on Gravimetry)
- CERI : 化学物質評価研究機構 (Chemicals Evaluation and Research Institute)
- CGPM : 国際度量衡総会 (Conférence Générale des Poids et Mesures)
- CIPM : 国際度量衡委員会 (Comité International des Poids et Mesures)
- CMC : 校正測定能力 (Calibration and measurement capabilities)
- CNRS : フランス国立科学研究センター (Centre national de la recherche scientifique)
- CPEM : 精密電磁計測会議 (Conference on Precision Electromagnetic Measurements)
- DHF : 希釈フッ化水素酸 (Diluted hydrofluoric acid)
- DI : 指名計量標準機関 (Designated Institute)
- EOST : フランス地球科学学校・天文台 (École et Observatoire des Sciences de la Terre)
- EPR : 電子常磁性共鳴 (electron paramagnetic resonance) (ESR と同義)
- ESR : 電子スピン共鳴 (electron spin resonance)
- EURAMET : 欧州国家計量標準機関協会 (European Association of National Metrology Institutes)
- FTIR : フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier-transform infrared spectroscopy)
- FZ : 浮遊帯溶融 (Floating Zone melting)
- HPM : 塩酸-過酸化水素混合溶液 (Hydrochloric acid-hydrogen peroxide mixture)
- IAC : アボガドロ国際プロジェクト (International Avogadro Coordination)
- IAEA : 国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency)
- IAG : 国際測地学協会 (International Association of Geodesy)
- ICAG : 絶対重力計の国際比較 (International Comparison of Absolute Gravimeters)
- IDMS : 同位体希釈質量分析法 (Isotope dilution mass spectrometry)
- IEC : 国際電気標準会議 (International Electrotechnical Commission)
- IEEE : 米国電気電子学会 (Institute of Electrical and Electronics Engineers)
- IERS : 国際地球回転・基準系事業 (International Earth Rotation and Reference Systems Service)
- IFCC : 国際臨床化学連合 (International Federation of Clinical Chemistry)
- IMEKO : 国際計測連合 (Internationale Meßtechnische Konföderation)
- INRiM : イタリア国立計量研究所 (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica)
- IPK : 国際キログラム原器 (International Prototype of the Kilogram)
- ISO : 国際標準化機構 (International Organization for Standardization)
- IUPAC : 国際純正・応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry)

IUPAP : 国際純粋・応用物理学連合 (International Union of Pure and Applied Physics)

JEMIC : 日本電気計器検定所 (Japan Electric Meters Inspection Corporation)

JILA : 米国・宇宙物理学研究所連合 (Joint Institute for Laboratory Astrophysics)

KCDB : 基幹比較データベース (the BIPM key comparison database)

LNE : フランス国立計量試験所 (Laboratoire national de métrologie et d'essais)

MRA : 国際相互承認協定 (Mutual recognition agreement)

NICT : 情報通信研究機構 (National Institute of Information and Communications Technology)

NIM : 中国計量科学研究院 (National Institute of Metrology)

NIST : 米国国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology)

NMI : 計量標準研究機関 (National Metrology Institute)

NMIJ : 産業技術総合研究所 計量標準総合センター (National Metrology Institute of Japan, AIST)

NPL : 英国国立物理学研究所 (National Physical Laboratory)

NRLM : 工業技術院 計量研究所 (National Research Laboratory of Metrology) (NMIJ の前身)

OIML : 国際法定計量機関 (International Organization of Legal Metrology)

PAS : 陽電子消滅法 (Positron annihilation spectroscopy)

PDS : 光熱偏向分光法 (Photothermal deflection spectroscopy)

POL : プラウドマン海洋学研究所 (Proudman Oceanographic Laboratory)

PTB : ドイツ物理工学研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt)

PTFE : ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene)

Pt-Ir alloy : 白金イリジウム合金 (Platinum-iridium alloy)

RMO : 地域計量組織 (Regional Metrology Organization)

SE : 分光偏光解析法 (Spectral ellipsometry)

SI : 国際単位系 (Système international d'unités)

SIM : アメリカ全大陸計量システム (Sistema Interamericano de Metrologia)

SPM : 硫酸-過酸化水素混合溶液 (Sulfuric acid-hydrogen peroxide mixture)

TMAH : 水酸化テトラメチルアンモニウム (Tetramethylammonium hydroxide)

USGS : 米国地質調査所 (United States Geological Survey)

WMO : 世界気象機関 (World Meteorological Organization)

XPS : X線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy)

XRCD method : X線結晶密度法 (X-ray crystal density method)

XRF : 蛍光X線分析 (X-ray fluorescence analysis)

XRR : X線反射率測定 (X-ray reflectometry)