质量单位千克复现初探

罗志勇^{1*}, 陈虹¹, 刘文德¹, 张继涛²

1. 中国计量科学研究院, 北京 100029;

2. 清华大学精密仪器系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: luozhy@nim.ac.cn

2019-07-24 收稿, 2019-08-30 修回, 2019-08-30 接受, 2019-11-08 网络版发表

摘要 新定义的启用意味着千克原器将逐渐被以自然常数为基础的量子基准取代, 基于新定义的千克单位复现将很快被提上议事日程. 本文阐述了射线晶体密度法(X-ray crystal density, XRCd), 即原子计数法测量阿伏伽德罗常数的基本原理和方法, 包括晶格常数、同位素、浓缩硅、硅球直径及表面氧化层测量等. 探讨了以原子计数法复现质量单位千克的基本技术路线和方案, 并就复现方案进行了不确定度评估, 将为国际单位制改制之后我国质量量值复现提供技术参考.

关键词 射线晶体密度法, 阿伏伽德罗常数, 千克, 普朗克常数, 原子计数法

“千克”是存放于国际计量局(International Bureau of Weights and Measures, BIPM)以铂铱合金为材质的国际千克原器. 由于实物表面会吸附肉眼无法察觉的气体分子和杂物, 多年使用使千克原器出现了磨损及划痕. 这些外界因素导致其量值随着时间推移而发生变化, 给质量单位带来了不确定性. 以自然常数为基础的量子基准量值与实物形状、体积和质量等宏观参数没有直接关联, 可避免实物参数不稳定引起的量值改变. 随着科学技术的发展, 用自然常数重新定义质量单位千克的技术已经越来越成熟. 2018年11月, 第26届国际计量大会(General Conference on Weights and Measures, CGPM)经包括中国在内的各成员国表决, 全票通过了关于“修订国际单位制(Système International d'Unités, SI)”的1号决议. 根据决议, 千克、安培、开尔文和摩尔4个SI基本单位的定义将改由常数定义, 于2019年5月20日起正式生效.

1 质量单位新定义与原子计数法

在国际计量大会上, 科学家们通过投票让国际千

克原器正式退役, 改以普朗克常数(符号为 h)作为新标准来重新定义“千克”, 其描述为“千克(kilogram, kg)是质量的单位, 当一个实体的等效能量与若干个频率之和为 $(299792458)^2/h$ Hz的光子的能量相等时, 其质量为1 kg.”其中, h 是 h 的测量值. 千克新定义表达为

$$\text{kg} = \frac{h}{6.62607015 \times 10^{-34} \text{m}^2 \text{s}} \text{ (BIPM: } \text{https://www.bipm.org/utis/en/pdf/si-mep/SI-App2-kilogram.pdf}).$$

普朗克常数的测定至少需要两个技术原理独立的方案, 包括用浓缩硅原子球体取代铂铱混合圆柱体和利用已知的“瓦特天平”装置借助电磁能测定普朗克常数, 是当前国际上的热门研究领域. 此外, 一种技术原理独立、新颖且富含潜力的研究方法正在中国计量科学研究院开展, 即所谓的“能量天平法”. 该方法已启动了几十年, 其目标与功率天平法是一致的, 即通过测量普朗克常数来建立质量量子基准, 但具体方法基于直流互感量测量这一关键技术. 目前, “方波补偿技术”、线圈系统的准直技术已取得实质性进展, 测量不确定度达到 2.4×10^{-7} , 普朗克常数 h 的最新结果^[1]为

引用格式: 罗志勇, 陈虹, 刘文德, 等. 质量单位千克复现初探. 科学通报, 2020, 65: 134–141

Luo Z Y, Chen H, Liu W D, et al. The primary exploration on reproduction of the mass unit kilogram (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 134–141, doi: 10.1360/TB-2019-0321

$6.626104(59) \times 10^{-34} \text{ J s}$, 预计在不久的将来取得更大的进展。

本文探索利用原子计数法复现质量单位千克的基本原理和技术方法。原子计数法即采用X射线晶体密度法(X-ray crystal density, XRCD)测量阿伏伽德罗常数(Avogadro number, N_A)^[2,3], 进而复现质量单位千克的方法。阿伏伽德罗常数可表示为 $N_A = \frac{nM(4/3)\pi r^3}{ma^3}$ 。式中, n 为单晶硅晶胞原子数, r 为硅球半径, m 为硅球质量, M 为硅原子量, a 为晶格常数。只要测定单晶硅的原子量——数值上等于硅的摩尔质量、单晶硅球的宏观密度——硅球的质量除以体积、晶胞的体积——晶格常数和晶胞原子数, 就可以求得阿伏伽德罗常数。由于摩尔普朗克常数(molar Planck constant)是一个独立测定的常数, 其值等于阿伏伽德罗常数与普朗克常数的乘积: $N_A h = 3.9903127110(18) \times 10^{-10} \text{ J s mol}^{-1}$, 不确定度达到 10^{-11} 数量级^[3], 具有比单独测量 N_A 或 h 高得多的准确度。因此在质量单位复现中, 普朗克常数 h 可以通过功率天平实测, 也可以通过测量阿伏伽德罗常数得到, 即也可以通过固定阿伏伽德罗常数的值定义和复现千克单位。

2 原子计数法研究现状

阿伏伽德罗常数测量就是准确测量1 mol物质中所包含的原子个数。由于单晶硅晶格具有极其稳定和近乎理想的立方体结构, 浓缩的单晶体 ^{28}Si 被用作 N_A 测量的材料^[4,5]。目前通过对自然硅浓缩已使 ^{28}Si 的丰度比大于99.998%, 再经过特殊的生长工艺, 杂质含量、晶格缺陷的占比已优于 $(4\sim 5) \times 10^{-9}$, 这是采用阿伏伽德罗常数复现质量单位千克的重要基础。硅球制造技术也取得了长足的进步。澳大利亚联邦科学与工业研究组织(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, CSIRO)及德国联邦技术物理研究院(Physikalisch-technische Bundesanstalt, PTB)研制的自动磨球装置, 均可实现对单晶硅球的高精度研磨, 球度优于100 nm, 最佳球度甚至可达20 nm, 并实现了生产过程中对杂质及污染的有效控制^[6]。

硅原子量测量: 浓缩单晶硅仍由3种同位素组成, 其摩尔质量描述为

$$M(\text{Si}) = f_{28}M(^{28}\text{Si}) + f_{29}M(^{29}\text{Si}) + f_{30}M(^{30}\text{Si}), \quad (1)$$

其中 f_i ($i=28, 29, 30$)为3种同位素的丰度, 且 $\sum f_i=1$ 。目前,

3种同位素各自的摩尔质量测量不确定度均优于 1×10^{-8} , ^{28}Si 的摩尔质量在浓缩硅原子量测量中起决定性作用, 其测量准确度优于 10^{-9} 。德国联邦技术物理研究院单晶硅原子量的测量不确定度已达到 1.7×10^{-9} , 需要继续提高式(1)中硅同位素的丰度比^[7~11]。

硅晶格常数的测定: 国际上晶格常数最高水平的测量由意大利国家计量研究院完成^[12,13], 测量不确定度达到 3×10^{-9} 。

硅球密度测量: 相移干涉法是一种较为成熟的测量硅球直径的方法, 已经分化出基于单点测量的平面标准具激光变频相移干涉法, 主要为日本国家计量研究院(National Metrology Institute of Japan, NMIJ)、澳大利亚国家计量研究院(National Metrology Institute of Australia, NMIA)和中国计量科学研究院(National Institute of Metrology, NIM)采用^[14~17]; 另一种是基于多点测量球面标准具的测量方法, 以德国技术物理研究院为代表^[18]。目前包括我国在内, 硅球直径的测量不确定度已优于1 nm, 相关研究仍在继续深入开展。

硅球表面氧化层厚度测量: 由于单晶硅在自然环境中不可避免地会发生氧化, 硅球表面附着一层透明的自然氧化层。氧化层对硅球密度测量的影响主要体现在两个方面: 一是导致激光干涉仪相位延迟, 产生直径测量误差; 二是影响硅球纯晶胞质量测量结果。因此, 氧化层厚度测量至关重要。氧化层厚度的测量依赖于光谱椭偏术, 目前PTB, NMIJ均已实现氧化层厚度不确定度优于0.1 nm^[19]。

硅球质量测量方面, 10年前BIPM和PTB就已实现真空中优于 5×10^{-9} 的测量不确定度, BIPM还实现了空气中硅球质量测量最佳不确定度 4×10^{-9} ^[20]。2008年硅球质量测量国际比对结果一致性优于 1×10^{-8} 。

近年来阿伏伽德罗常数测量不确定度已经稳定达到 2×10^{-8} , 这是采用自然常数定义千克的前提条件之一。

3 基于新定义千克复现

在采用自然常数定义新千克之后, 千克单位的量值复现将成为最紧迫的任务。对原子计数法而言, 在阿伏伽德罗常数测定以后, 晶格常数和原子量也是固定不变的, 千克复现实际上就是通过下列参数复现单晶硅球的质量^[2]:

$$M_{\text{sphere}} = m_e M \frac{8V_{\text{core}}}{\alpha^3} - m_d + m_{\text{SL}}, \quad (2)$$

式中, M_{sphere} 表示硅球的复现质量; m_e 为电荷质量, 其值等于 $9.1093837015 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 测量不确定度达到 3.0×10^{-10} (CoData: https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?me|search_for=me); M 为浓缩单晶硅的平均原子量; V_{core} 为硅球的硅晶体积, 即硅球的体积除去表面层的部分; α 为晶格常数, 对单晶硅是相同的; m_d 为晶格空穴及杂质引入的质量修正, 取决于杂质的种类, 既可为正数, 也可为负数; m_{SL} 为硅球氧化层的质量, 主要由水蒸气化学吸附层、碳污染层及二氧化硅层组成. 需要说明的是, 由于制作工艺的特殊性和复杂性以及降低成本的需要, 用于质量单位复现的单晶硅球须由国际阿伏伽德罗常数工作组生产制作, 包括单晶硅同位素浓缩(最大限度地去除 ^{28}Si 以外的同位素)、硅晶的重新生长以及杂质、空隙的精确测试和分析. 此外, 还必须进行高球面度硅球加工, 表面碳污染层及化学吸附水蒸气层厚度分析、控制和测量等. 对使用的实验室而言, 同一批次的硅球晶格空穴及杂质引入的质量修正 m_d 是已知的; $m_e M$ 表示浓缩硅单一硅原子的平均质量, 也是已经测定的恒定数值. 式(2)中 $8V_{\text{core}}/\alpha^3$ 表示硅球中所含的硅原子数, 对于每个硅球 V_{core} 是需要实际测定的. 可见, 基于原子计数法的千克单位复现必须测量硅球的直径以计算 V_{core} ; 还必须测量硅球的表面氧化硅层厚度, 同时考虑已知的碳污染层及水蒸气化学吸附层厚度, 根据对应表面层的密度计算表面层的总质量 m_{SL} , 进而得到硅球的质量. 当 $8V_{\text{core}}/\alpha^3$ 所表示的原子数等于1 mol的硅原子数时, 在数值上正好是阿伏伽德罗常数; 当 $8V_{\text{core}}/\alpha^3$ 所代表的原子数正好是1 mol的 $1/M$ 时(N_A/M), 理论上正好是1 kg. 实际上, 在单位复现时 V_{core} 并非理想的硅原子堆积, 还包含空穴和杂质, 因此基于硅球的1 kg可表述为“一个包含 N_A/M 个硅原子(含空穴和杂质)的硅球在进行了空穴和杂质修正之后的质量再减去表面层质量 m_{SL} 即为1 kg”. 硅球实际质量表述为“硅球硅原子总质量经空穴、杂质系数修正(与前述符号相反), 再加上表面层质量”, 此即为用原子计数法或者阿伏伽德罗常数法复现质量单位千克的基本原理. 显然, 一个硅球的质量可以不必正好是1 kg, 它只要接近1 kg, 就不会影响质量的量值传递. 这一点和千克原器并不正好是1 kg无本质区别. 所不同的是, 按照新定义所复现的千克单位没有实物基准随时间的某种不确定性漂移. 虽然它也依赖于复现技术本身的准确度而有细微差异, 但理论上一经定义的千克值是经久不变的, 而且随着复现技术准确度的不断提高, 这种微小差异必将进一

步减小.

3.1 硅球直径的复现

如前文所述, 晶胞体积 V_{core} 测量是复现质量单位千克的关键环节, 而测量硅球直径是千克量值复现重要的内容之一.

相移干涉法(phase-shifting interferometry)被用于硅球直径测量^[15,16,21]. 相移的实现是相移测量的关键技术, 目前有中国计量科学研究院采用的基于压电陶瓷传感器(piezoelectricity transducer, PZT)的“机械扫描法”和包括PTB, NMIJ在内的国外实验室基于频率扫描的“激光变频法”. 图1所示是相移测量长度的基本原理. 硅球两侧为标准板, 直径 D 可表示为 $D=L-(L_1+L_2)$. 要测量 L , 既要保证标准板之间距离恒定, 又要能实现两标准板的微位移. 同理, 要测量 L_1 , L_2 , 就必须实现标准板与硅球表面的微位移. 中国计量科学研究院设计的基于高弹性石英单体结构的二路精密相移发生装置可用于同时测量 L , L_1 和 L_2 . 其基本原理是利用石英材料微小角变形及自身恢复的特点, 消除传动和恢复过程中的空程和摩擦, 获得超高的位移分辨率, 形成响应迅捷、结构紧凑、刚度极强的单体石英结构.

图2是单体石英结构示意图. 如图2所示, 单体结构分为上下两层, 通过D点连成一体. 上层为平台标准具, B, B'为标准镜. 当通过A, A'向标准具均匀连续增加压力时, 根据几何关系, 标准具腔长将随着压力增加而增加, 称为“压力扫描”实现 L 测量相移. 理论计算表明, 当A点压力消失后, B, B'间距将复原至 10^{-3} nm 数量级. 实验结果显示, B, B'间的形变可忽略不计, 这是球干涉仪测量长度的理论基础.

图2下层为基底, 标准具和基底之间通过柔性铰链

图1 (网络版彩色)硅球直径测量原理

Figure 1 (Color online) The schematic diagram for diameter measurement of silicon sphere

连接。在D点推动上层平台即可实现稳定均匀的位移,从而测量 $L1$ 和 $L2$ 。将上层标准具与下层基底加工成单件,实现了同一位置、同一方向的两路精密位移,只需要在C处设置一只位移传感器即可实现两路位移测量,这是实现“机械扫描”相移干涉测量的关键技术。

$$\tan(\phi) = \frac{\frac{2(I_2-I_4)}{2I_3-I_5-I_1} + \frac{I_2-I_4}{2I_3-I_5-I_1}(\cos(k_1)+\cos(k_4))+\sin(k_2)-\sin(k_3)}{\cos(k_2)+\cos(k_3)+\frac{I_2-I_1}{2I_3-I_5-I_1}(\sin(k_4)-\sin(k_1))}, \quad (3)$$

式中, k_1, k_2, k_3, k_4 为实测的相应步长控制偏差,其测量误差来源于位移传感器的测量能力。研究表明,该算法不仅没有相移“奇点”,而且 $k_n(n=1, 2, 3, 4)$ 在小于20 nm

图2 单体石英结构示意图
Figure 2 The schematic diagram of monomer quartz component

图3 (网络版彩色)测量系统示意图
Figure 3 (Color online) The schematic diagram of interferometer

相位解算是决定相移干涉测量准确度的又一项关键技术。中国计量科学研究院推导出了—种新的五幅相移算法^[22],相移额定步距为 $\varepsilon=\pi/2$,5个相位处($\varphi-2\varepsilon-k_1, \varphi-\varepsilon-k_2, \varphi, \varphi+\varepsilon+k_3, \varphi+2\varepsilon+k_4$)的光强为 I_1, I_2, I_3, I_4, I_5 ,可以得到

的范围内不需要进行精确的步长控制也能保证算法的准确度,不仅提高了测量准确度,而且大大降低了算法的应用难度,即将更难实施的相移控制问题转化成相移测量问题。数字模拟表明,当位移传感器的测量误差为0.8 nm时,式(3)的相位求解误差仍优于0.02%相位周期;对波长为633 nm的激光而言,在一个周期内的测量误差小于0.07 nm。

如图3所示,测量装置包括核心设备和主要外围设备。核心设备位于真空腔内,称为单体石英相移发生系统。外围设备包括光学干涉系统、CCD信号接收系统、激光光源及碘稳频激光基准、频率计数器和频谱分析仪等。控温系统包括4台恒温槽、温度基准(包括水三相点、镓熔点基准)、真空腔体及真空机组等。

出射的激光经单向器阻止反射、半波片调整偏振方向,由分光镜侧向分出一束光用于激光拍频,直进激光再经分光镜H分成强度相等的两部分,经真空腔两臂

窗口进入核心系统. 干涉信号经原路返回至窗口分光镜, 经透镜C汇聚至光阑D. E为信号接收系统(另一侧相同). 当测量标准具腔长 L 时, 需通过机械控制移走硅球. 图3中的光束质量分析仪用于标准镜平行度调节和光路稳定性监测.

硅球直径测量不确定度分量及其对直径的影响评估如表1所示^[23].

利用该装置, 2017年12月我们与德国PTB就一个球面度为150 nm的硅球进行了直径比对, 直径差为1.89 nm(球面度直接影响平均直径). 近一年来干涉仪的性能进一步提高. 2019年5~6月就一个球面度为70 nm的澳大利亚生产的硅球进行了3次稳定性测量. 结果显示, 在5月10~17日、5月24~31日和6月7~14日, 20°C下直径尾数分别为10.268, 10.171和9.72 nm. 上述结果是在硅球表面等面积分布的情况下全部234条直径的平均值. 3次测量极差为0.5 nm, 表明中国计量科学研究院的球干涉仪具有超高的精密度.

3.2 硅球表面氧化层厚度复现

硅球表面氧化层厚度的量值复现可直接用于计算硅球表层质量, 同时也会引起直径测量过程中相位延迟^[2], 因此也影响硅球直径的量值复现. 硅球表面厚度的测量结果将直接用于硅球直径的修正. 氧化层的表面结构十分复杂, 目前最合理的模型如图4所示^[2,19]. 水吸附层包括物理吸附和化学吸附. 其中, 物理吸附可以消除, 化学吸附部分具有稳定不变的特点, 将和与制作工艺相关的碳污染层一起成为硅球制造完成后的附属常数, 只有二氧化硅层需要实测复现. 考虑到水吸附层、碳污染层的厚度及密度已知, 二氧化硅的密度也是固定不变的, 根据硅球直径就可以计算出表面层的质量 m_{SL} .

中国计量科学研究院的硅球表面氧化层扫描测量系统的实物图如图5所示. 光谱椭偏型号为SE800DUV, 产自德国Sentechn公司. 为了消除球面发散引起的混叠效应, 采用光阑滤波法建立了适用于硅球测量的光谱椭偏仪实验装置. 图中(S1), (S2)和(S3)是可调孔径光阑, 其中(S3)位于探测器(D)前端, 距离硅球顶点376.1 mm. (L), (P), (C), (A)和(D)分别为光源、起偏器、补偿器、检偏器和探测器. 光阑(S1), (S2)分别用于入射光束和出射光束尺寸的常规调节, (S3)用于消除球面面形引起的偏振混叠效应. 椭偏仪对表面层的测量结果具有极高的精密度, 其绝对厚度需要用X射线反

表1 球干涉仪测量不确定度评估

Table 1 The uncertainty budget for the sphere interferometer

编号	误差分量	不确定度	直径(nm)
1	信号强度	0.2%	0.1
2	对准误差	5×10^{-5} rad	0.15
3	高斯损失	0.1 nm	0.1
4	算法误差	0.01%	0.03
5	激光波长	7×10^{-10}	0.07
6	温度测量	1 mK	0.26
7	氧化层	0.2 nm	0.38
8	膨胀系数	10^{-8} K^{-1}	0.1
合成标准不确定度		0.52 nm	

1. 水吸附层
2. 碳污染层
3. 二氧化硅层
4. 硅晶

图4 硅球表面结构模型

Figure 4 The model for surface structure of silicon sphere

图5 (网络版彩色)光谱椭偏仪测量装置

Figure 5 (Color online) The measuring system of spectroscopic ellipsometer

射术(X-ray reflectometry, XRR)标定. 标定可以基于平面样品和球面样品进行单点校准. 用椭偏仪对单晶硅球表面氧化层进行等面积单点自动测量, 测定点数可根据需要设置, 各点平均值即为硅球氧化层厚度. 取决于不同型号和校准等级的标准硅片, 该测量系统对硅球表面氧化层的测量最佳准确度可达到0.2 nm^[23].

3.3 量值复现的不确定度评估

由于独立测量的摩尔普朗克常数($N_A h$)的测量不确

定度已经达到 10^{-11} 数量级,而普朗克常数和阿伏伽德罗常数的测量准确度仅达到 10^{-8} 数量级,因此普朗克常数确定以后阿伏伽德罗常数在当前准确度范围内的值就是常数,反之亦然。换句话说,质量单位一旦定义,那么1 kg的质量在重新接受普朗克常数新值之前就是一个常数。根据质量表达式(2),质量复现的不确定度可分成3部分:(1)来源于已经测定的常数的不确定度,如电荷质量 m_e 、浓缩硅平均原子量 M 和单晶硅晶格常数 α ;(2)来源于同一批材料的分析参数(如空穴、杂质系数 m_d)及硅球制作时形成的水蒸气化学吸附层、碳污染层(取决于制作工艺和环境参数),这一部分基于特殊制作的浓缩单晶硅材料,其绝对量值很小且随时间极其稳定,故其测量不确定度可以略去不计;(3)来源于对硅球的实测结果,如硅球直径和氧化层厚度。

表2为硅球质量复现不确定度评估。取硅球质量标称值为1 kg,硅球直径标称值为0.0936 m,二氧化硅密度为 2200 kg/m^3 ,根据中国计量科学研究院的测量能力进行评估,则硅球质量复现标准不确定度为 $2.2 \times 10^{-8} \text{ kg}$,即相对不确定度为 2.2×10^{-8} ,和目前阿伏伽德罗常数测量准确度是基本相当的。应该注意的是,虽然表2中最大的不确定度分量是硅球直径,但根据表1第7项,硅球直径的主要不确定度来源是氧化层厚度的测量误差,因此进一步提高氧化层厚度的测量准确度是我国采用原子计数法复现千克质量的关键技术。

原子计数法复现质量单位千克最重要的基础是浓缩单晶硅材料, ^{28}Si 的纯度直接影响硅原子量、晶格常数的测量准确度,同时也影响到硅晶排列、空格的形成等。在当前浓缩硅纯度下,空穴和杂质修正已经不会显著影响硅球质量的复现。另外,硅球表面层的结构模型已更为清楚、明了,一氧化硅层和硅晶杂乱层可以略去不计^[2]。在硅球加工过程中,水蒸气化学吸附层、碳污染层薄而稳定,在对加工材料样品分析测量之后,其可作为硅球表面层的固有参数。在硅球表面层模型及参数确定之后,通过椭圆仪能较大幅度地提高表面氧化层的测量准确度。我国期望的测量不确定度为0.1 nm,这也是目前测量的最佳水平,由PTB通过同步辐射校准完成。当表面氧化层的测量准确度达到上述目标,重新评估质量单位千克的复现不确定度有望达

表2 硅球质量复现不确定度评估^{a)}

Table 2 The uncertainty budget for the reproduction of the mass of silicon sphere

编号	误差分量	不确定度	质量(kg)
1	电荷质量 m_e	3.0×10^{-10}	3.0×10^{-10}
2	原子量 M	1.7×10^{-9}	1.7×10^{-9}
3	晶格常数 α	3×10^{-9}	9×10^{-9}
4	系数 m_d	\	\
5	水吸附层	\	\
6	碳污染层	\	\
7	硅球直径	0.52 nm	1.67×10^{-8}
8	氧化层厚度	0.2 nm	1.2×10^{-8}
合成标准不确定度		$2.2 \times 10^{-8} \text{ kg}$	

a) \表示无数值

到 $1.68 \times 10^{-8} \text{ kg}$ 。需要指出的是,该结果主要的不确定度来源仍然是硅球表面氧化层厚度的测量不确定度,同时晶格常数、硅球温度的测量不确定度也成为主要的误差来源。

4 结束语

阿伏伽德罗常数测量研究领域众多,涉及晶格常数、原子量、硅球制造、表面氧化层测量及直径测量等。但是质量单位的复现仅仅需要进行硅球直径测量及表面层厚度测量,因为 N_A 一经固定,晶格常数、原子量等都被认为是恒定不变的^[24]。硅球作为量值复现的实物载体(与千克原器不同,硅球实物和单位定义无关),需要由国际阿伏伽德罗常数工作组制作,包括晶体材料的选取、同位素浓缩、晶体生长和硅球的碾磨与工艺控制等。这样一来,同批次的晶格空穴和杂质含量修正、表面污染层厚度、质量等参数是经过样品分析和测量的,并作为该批次硅球的固有参数在量值复现中直接使用。然而,国际阿伏伽德罗常数工作组生产的硅球是非常昂贵的。但是随着技术和工艺的逐渐成熟,特别是技术定型批量生产后,硅球的制作成本必将大幅降低,这对各国计量研究实验室来说是值得期待的。此外,硅球的保存、表面状态监测、评估设备也都有商业化的成熟系统,保存和检测的实施必须严格依照国际权威的指导细则。

参考文献

- Li Z K, Zhang Z H, Lu Y F, et al. Progress of joule balance and redifinition of kilogram (in Chinese). Acta Phys Sin, 2018, 67: 1–14 [李正坤, 张钟华, 鲁云峰, 等. 能量天平及千克单位重新定义研究进展. 物理学报, 2018, 67: 1–14]

- 2 Fujii K, Bettin H, Becker P, et al. Realization of the kilogram by the XRCd method. *Metrologia*, 2016, 53: A19–A45
- 3 Becker P, Schiel D. The Avogadro constant and a new definition of the kilogram. *Int J Mass Spectrom*, 2013, 349–350: 219–226
- 4 Becker P. The new kilogram definition based on counting the atoms in a ^{28}Si crystal. *Contemp Phys*, 2012, 53: 461–479
- 5 Becker P, Pohl H J, Riemann H, et al. Enrichment of silicon for a better kilogram. *Phys Status Solidi*, 2010, 207: 49–66
- 6 Busch I, Azuma Y, Bettin H, et al. Surface layer determination for the Si spheres of the Avogadro project. *Metrologia*, 2011, 48: S62–S82
- 7 Wang M, Audi G, Wapstra A H, et al. The AME 2012 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs, and references. *Chin Phys C*, 2012, 36: 1603–2014
- 8 Pramann A, Rienitz O, Schiel D, et al. Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 3—Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si . *Int J Mass Spectrom*, 2011, 305: 58–68
- 9 Pramann A, Rienitz O, Noordmann J, et al. A more accurate molar mass of silicon via high resolution. MC-ICP-mass spectrometry. *Z Phys Chem*, 2014, 228: 405–419
- 10 Mana G, Rienitz O, Pramann A. Measurement equations for the determination of the Si molar mass by isotope dilution mass spectrometry. *Metrologia*, 2010, 47: 460–463
- 11 Yang L, Mester Z, Sturgeon R E, et al. Determination of the atomic weight of ^{28}Si -enriched silicon for a revised estimate of the Avogadro constant. *Anal Chem*, 2012, 84: 2321–2327
- 12 Massa E, Mana G, Kuetsgens U, et al. Measurement of the $\{2\ 2\ 0\}$ lattice-plane spacing of a ^{28}Si X-ray interferometer. *Metrologia*, 2011, 48: S37–S43
- 13 Massa E, Mana G, Sasso C P, et al. A more accurate measurement of the ^{28}Si lattice parameter. *J Phys Chem Ref Data*, 2015, 44: 031208
- 14 Kuramoto N, Fujii K, Yamazawa K. Volume measurements of ^{28}Si spheres using an interferometer with a flat etalon to determine the Avogadro constant. *Metrologia*, 2011, 48: S83–S95
- 15 Luo Z Y, Li Z H. A new route for length measurement by phase-shifting interferometry. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2012, 55: 599–604
- 16 Luo Z, Gu Y, Zhang J, et al. Interferometric measurement of the diameter of a silicon sphere with a mechanical scanning method. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2010, 59: 2991–2996
- 17 Kenny M J, Leistner A J, Walsh C J, et al. Precision determination of the density of a single crystal silicon sphere and evaluation of the Avogadro constant. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2001, 50: 587–592
- 18 Nicolaus R A, Fujii K. Primary calibration of the volume of silicon spheres. *Meas Sci Technol*, 2006, 17: 2527–2539
- 19 Fujita K, Kuramoto N, Azuma Y, et al. Surface layer analysis of a ^{28}Si -enriched sphere both in vacuum and in air by ellipsometry. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2017, 66: 1283–1288
- 20 Picard A. Primary mass calibration of silicon spheres. *Meas Sci Technol*, 2006, 17: 2540–2544
- 21 Luo Z Y, Yang L F, Chen Y C. A precision measuring system for the diameter of single crystal silicon sphere (in Chinese). *Acta Metrol Sin*, 2005, 26: 289–294 [罗志勇, 杨丽峰, 陈允昌. 标准硅球直径精密测量系统的设计. 计量学报, 2005, 26: 289–294]
- 22 Luo Z Y, Zhao K G, Zhang J T, et al. Absolute density determination for a single crystal silicon sphere (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 1281–1289 [罗志勇, 赵克功, 张继涛, 等. 硅球密度绝对测量. 科学通报, 2012, 57: 1281–1289]
- 23 Zhang J, Li Y, Wu X, et al. Determining mean thickness of the oxide layer by mapping the surface of a silicon sphere. *Opt Express*, 2010, 18: 7331–7339
- 24 Li Y, Zhang J T, Luo Z Y. Determination of the Avogadro constant and the redefinition of the kilogram (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 717–724 [李岩, 张继涛, 罗志勇. 阿伏伽德罗常数测量与千克重新定义. 科学通报, 2011, 56: 717–724]

Summary for “质量单位千克复现初探”

The primary exploration on reproduction of the mass unit kilogram

Zhiyong Luo^{1*}, Hong Chen¹, Wende Liu¹ & Jitao Zhang²

¹ National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;

² Department of Precision Instruments, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: luozhy@nim.ac.cn

The kilogram prototype will be gradually replaced by the quantum datum according to the new definition of kilogram adopted by the 26th International Conference on Measurement. This paper discusses the atomic counting method to reproduce kilogram unit. It briefly introduces the research progress to measure Avogadro constant by X-ray crystal density method (XRCD), namely atomic counting method. It discusses the essential technical route of reproducing mass unit kilogram by atomic counting method and its uncertainty based on the current research of National Institute of Metrology (NIM).

The mass of silicon sphere can be determined by measuring sphere diameter and oxide layer thickness according to the new results concerning the measurement of Avogadro constant. Phase shift interferometry is used to measure the diameter of silicon sphere, and the realization of phase shift is the key technology of phase shift measurement. A two-channel precision phase shift generator based on high elastic quartz monomer structure is used to generate the phase shift which is required by interferometry. Its foundation is the characteristics of tiny angular deformation and self-recovery of quartz material, which eliminate the empty path and friction in the process of phase shift and establish a monomer phase shift generator with strong stiffness and ultra-high displacement resolution. And a new five-phase shift algorithm is worked out for the phase solution with a high accuracy. It ensures the excellent accuracy of the algorithm when the step positioning error is less than 20 nm, and transforms the control process of phase shift into measurement, and reduces the application difficulty of the interferometry. Based on the two key technologies mentioned above, an interferometer to measure silicon sphere diameter was established in NIM. The stability of the spherical interferometer were tested many times in the period of two months in 2019. The results show that the maximum difference is 0.5 nm, which indicates the ultra-high precision of the spherical interferometer.

The measurement of the thickness of oxide layer not only directly affects the mass of oxide layer, but also causes phase delay in the diameter measurement. The measurement results are also used to correct the diameter of silicon spheres. The thickness measurement of oxide layer by ellipsometry and X-ray reflectivity method is a classical method. The ellipsometer can measure the surface layer quickly and accurately, and its absolute thickness needs to be calibrated by X-ray reflection. The National Institute of Metrology uses the spectral ellipsometer of model SE800DUV produced by Sentech, Germany. To eliminate the aliasing effect caused by spherical divergence, an experimental device of spectral ellipsometer suitable for silicon sphere measurement is established by using the aperture filter method. The optimal accuracy of the measurement system for the oxide layer on the surface of silicon spheres can reach 0.2 nm with this device.

The standard uncertainty of mass reproduction of silicon sphere is 2.2×10^{-8} kg based on our current technology. The major source of uncertainty comes from the measurement error of the thickness of the oxide layer, which is the essential work in future if the kilogram reproduction is finally carried out with atomic counting method in China.

X-ray crystal density method, Avogadro constant, kilogram, Planck's constant, atomic counting

doi: [10.1360/TB-2019-0321](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0321)