



Atome zählen für Masse und Stoffmenge

Peter Becker*, Horst Bettin**

Zusammenfassung

Die Avogadro-Konstante ist neben der Planck-Konstante eine wichtige Eingangsgröße bei den internationalen Bemühungen, die Einheit der Masse, das Kilogramm, mithilfe von Fundamentalkonstanten neu zu definieren. Aktuell wird vorgeschlagen, die Einheit der Stoffmenge, das Mol, direkt auf die Avogadro-Konstante N_A zu beziehen und für die Neudefinition der Masseinheit die Planck-Konstante h zu verwenden (neben zwei weiteren Konstanten, nämlich der Lichtgeschwindigkeit c und der Frequenz des Hyperfeinstruktur-Übergangs im Cäsiumatom $\Delta\nu$). Noch beruht die Definition des Kilogramms auf einem über 100 Jahre alten Prototyp, dem „Urkilogramm“ in Paris. Doch die Verhältnisse zwischen diesem Kilogrammstück und allen anderen nationalen Prototypen schwanken. Die Massen dieser Artefakte (wie es bei makroskopischen Objekten in Wechselwirkung mit der Umgebung auch prinzipiell zu erwarten ist) ändern sich – ein auf Dauer unhaltbarer Zustand für die Definition der Masseinheit. Bevor jedoch eine Neudefinition möglich ist, stehen die Experimentatoren vor großen Herausforderungen: Sie müssen die fraglichen Konstanten mit hinreichend kleinen Messunsicherheiten bestimmen.

Bis 2003 hatte man versucht, mithilfe von natürlichem Silizium (das aus drei Isotopen besteht) die Avogadro-Konstante zu bestimmen. Die Aufgabe, das Isotopenverhältnis mit einer Messunsicherheit kleiner als 10^{-7} zu messen, erwies sich jedoch als unlösbar. Bei hochangereichertem Silizium hingegen stellen die schwereren Isotope ^{29}Si und ^{30}Si quasi nur noch eine Verunreinigung dar, die man massenspektrometrisch genauer bestimmen kann. Daher startete ein internationales Konsortium (*International Avogadro Coordination*, IAC) 2003 eine Kooperation mit Forschungsinstituten in Russland, um etwa 5 kg hochangereichertes Silizium (99,99 % ^{28}Si) als Einkristall herstellen zu lassen und die Avogadro-Konstante bis zum Jahre 2010 mit einer relativen Messunsicherheit von ca. $2 \cdot 10^{-8}$ zu bestimmen.

2011 gelang es erstmals dem internationalen Konsortium aus Metrologieinstituten und dem

Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) unter Federführung der PTB, trotz extrem hoher experimenteller Herausforderungen, die Siliziumatome in einer 1 kg schweren Siliziumkugel aus angereichertem ^{28}Si mit hoher Genauigkeit zu „zählen“. Als Ergebnis lieferte dieses Experiment einen Wert für die Avogadro-Konstante – und ohne Verlust an Genauigkeit – einen Wert für die Planck-Konstante, da beide über eine sehr genau bekannte Beziehung miteinander verknüpft sind [1]. 2015 wurde unter verbesserten Bedingungen eine Messunsicherheit von $2 \cdot 10^{-8}$ erreicht [2], wobei sich als begrenzender Faktor eine nicht ausreichend perfekte Kugelform erwies. Das gesamte Experiment ist in einer Sonderausgabe der Zeitschrift *Metrologia* ausführlich beschrieben [3].

Entsprechend den Vorgaben von Gremien der Meterkonvention müssen für die geplante Neudefinition mindestens drei unabhängige Messergebnisse, darunter auch Ergebnisse der Planck-Konstante via Wattwaagen-Experimente, vorliegen. Der vom *National Research Council of Canada* (NRC) im Jahr 2014 veröffentlichte Wert stimmt sehr gut mit dem Avogadro-Wert überein, sodass sich die Metrologen entschlossen haben, den Countdown zu starten: für die Neudefinition der Masseinheit in 2018.

Einleitung

Seit der 1. Generalkonferenz für Maß und Gewicht im Jahr 1889 verkörpert der Internationale Kilogrammprototyp die Einheit der Masse.

Seit Jahren sorgt man sich am BIPM in Paris um die Langzeitstabilität des „Urkilogramms“ als Verkörperung der Masseinheit. Gegenüber den Massenormalen der nationalen Metrologieinstitute hat es anscheinend im Laufe der Jahrzehnte etwa 50 μg an Masse eingebüßt. Gründe dafür kennt man nicht. Auch weiß man nicht, ob die Masseänderung im Wesentlichen auf das Konto des Urkilogramms selbst geht, oder ob diese Massedifferenzen eher in Änderungen der nationalen Massenormale begründet liegen.

Das Kilogramm ist im Rahmen des Internationalen Systems der Einheiten (SI) mit den Definiti-

* Dr. Peter Becker, ehemaliger Leiter des internationalen Avogadro-Projekts, E-Mail: peter.becker@ptb.de

** Dr. Horst Bettin, Fachbereich „Masse – Darstellung der Einheit“, E-Mail: horst.bettin@ptb.de

Grafik:
Das Messprinzip ist beim Avogadro-Experiment sehr einfach. Um die Anzahl der Atome in der Siliziumkugel zu bestimmen, müssen lediglich der Durchmesser der Kugel und der elementare Abstand der Atome im Kristall, der Gitterparameter, bestimmt werden. Aus dem Kugelvolumen und dem Volumen der Elementarzelle (im Falle des Diamantgitters von Silizium befinden sich darin acht Atome) lässt sich also direkt die Zahl der Atome im gesamten Kristall ermitteln. Dann wird die Kugel einmal gewogen (also mit dem Ur-Kilogramm verglichen), womit die Masse eines Siliziumatoms bestimmt ist. Somit beantwortet das Experiment auch die Frage, wie viele Siliziumatome ein Kilogramm ausmachen.

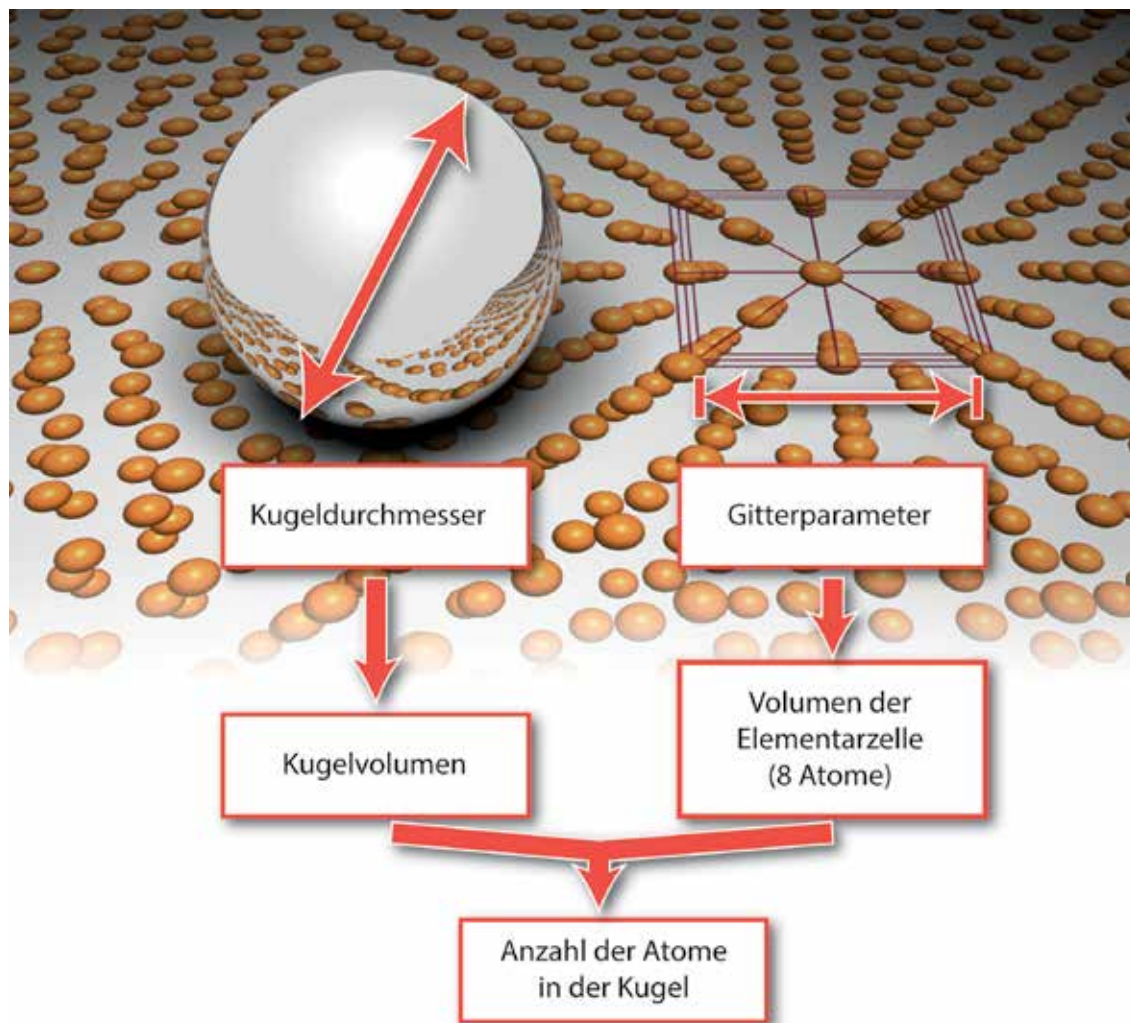
Der Bezug des Experiments zur Avogadro-Konstante ist sehr direkt: Zusätzlich zu der Masse eines Siliziumatoms bestimmen beim Avogadro-Experiment die Chemiker auch noch die molare Masse des verwendeten Siliziums. Und der Quotient aus beiden ist die Avogadrokonstante. Der Bezug des Experiments zum Planck'schen Wirkungsquantum ist indirekt (siehe Infokasten): Dieser Bezug geschieht über die Relation zwischen Atommasse und Elektronenmasse, die beispielsweise durch Penning-Fallen sehr genau messbar ist. Das Ergebnis des Avogadro-Experiments sind damit zwei Naturkonstanten: die Avogadrokonstante und (indirekt daraus errechnet) das Planck'sche Wirkungsquantum.

onen der SI-Einheiten Ampere, Candela und Mol verbunden. Dadurch ist es bislang unmöglich, die elektrischen Einheiten auf der Basis der Josephson-Konstante und der von-Klitzing-Konstante im SI genauer darzustellen. Eine Definition der Masseinheit auf der Basis einer fundamentalen Größe der Physik wäre eine Lösung der Probleme [4, 5].

Die Planck-Konstante wurde 1900 von Max Planck selbst eingeführt, als er die Grundlagen des Schwarzen Strahlers und damit die Energie des harmonischen Oszillators als quantisiert in Einheiten von $E = h \cdot \nu$ beschrieb. h hat die Einheit einer Wirkung, also $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$, und somit eine Verbindung zur Masse. h wie auch die Lichtgeschwindigkeit c , die der Längeneinheit Meter zugeordnet wird, sind fundamentale Konstanten der Physik. Zwei Experimente bieten sich an, um das Kilogramm auf Naturkonstanten zu beziehen: das sogenannte Wattwaagen-Experiment, welches die Masseinheit mit der Planck-Konstante h verbindet, und das Avogadro-Experiment, welches eine Verbindung zur atomaren Massenkonzstante m_u darstellt. Beide Fundamentalkonstanten sind über eine sehr genau bekannte Beziehung miteinander verknüpft, die

sogenannte molare Planck-Konstante ($N_A h = 3,990\,312\,7110(18) \cdot 10^{-10} \text{ Js/mol}$, die relative Messunsicherheit beträgt $4,5 \cdot 10^{-10}$, Näheres siehe Infobox), sodass letztlich beide Experimente zu einer Neudefinition „partnerschaftlich“ beitragen können. Voraussetzung dafür ist aber, dass sie eine relative Messunsicherheit von $2 \cdot 10^{-8}$ erreichen können. Diese Bedingung folgt aus den Mindestanforderungen an den Verlauf der Messunsicherheiten bei der messtechnischen Weitergabe der Masseinheit. Nach dem Vorschlag eines beratenden Komitees der Meterkonvention (CCM: *Consultative Committee for Mass and Related Quantities*) würde daher die Avogadro-Konstante eine zentrale Rolle sowohl bei der Neudefinition des Kilogramms spielen, als auch bei der Neudefinition des Mols.

Bei der Mol-Definition liegt die Verbindung zur Avogadro-Konstanten auf der Hand: In einer Stoffmenge von einem Mol befinden sich exakt N_A Teilchen. Heute besagt die Definition, dass die molare Masse von ^{12}C exakt 12 g/mol beträgt. Da aber eine Verbindung zur Masseinheit offensichtlich besteht, wird nach der Neudefinition die molare Masse von ^{12}C mit einer Unsicherheit behaftet sein.



i Die molare Planck-Konstante $N_A h$

Die molare Planck-Konstante bezeichnet das Produkt aus Avogadro-Konstante N_A und Planck-Konstante h . Bemerkenswert daran: der Wert dieses Produkts ist genauer bekannt als jede der beiden Konstanten einzeln. Der Grund dafür ist, dass zwischen den beiden Konstanten eine grundlegende Verbindung existiert, die sehr genau bekannt ist. Die **Avogadro-Konstante** ist als die Anzahl von Teilchen, die in der Stoffmenge von einem Mol enthalten sind, definiert. Ein Mol wiederum besteht aus ebenso vielen gleichartigen Einzelteilchen wie Atome in 12 g ^{12}C enthalten sind, sodass für die Avogadro-Konstante gilt:

$$N_A \equiv \frac{12 \text{ g}}{m_{^{12}\text{C}}} \text{ mol}^{-1} \quad (1)$$

Die **atomare Massenkonzstante** ist ebenfalls über die Masse $m_{^{12}\text{C}}$ des Kohlenstoffisotops ^{12}C definiert:

$$m_u \equiv \frac{m_{^{12}\text{C}}}{12} \quad (2)$$

Somit lässt sich ein Zusammenhang zwischen atomarer Massenkonzstante und Avogadro-Konstante herstellen:

$$N_A = \frac{1}{m_u} \frac{1}{1000} \text{ kg mol}^{-1} \quad (3)$$

Als **molare Massenkonzstante** wird

$$M_u \equiv \frac{1}{1000} \text{ kg mol}^{-1} \quad (4)$$

bezeichnet. Sie wird benötigt, da in der Definition der Avogadro-Konstanten die Einheit Gramm verwendet wird, während in der Definition der atomaren Masseneinheit die Einheit Kilogramm verwendet wird. Mit ihr vereinfacht sich Gleichung (3) zu:

$$N_A = \frac{M_u}{m_u} \quad (5)$$

Doch die Verbindung zwischen Avogadro- und Planck-Konstante wird letztlich durch **die Ruhemasse des Elektrons** m_e hergestellt,

denn diese kann aufgrund der Quantenphysik aus anderen Konstanten berechnet werden:

$$m_e = \frac{2R_\infty h}{c\alpha^2} \quad (6)$$

Eine dieser Konstanten ist die Planck-Konstante. Die anderen Konstanten sind die Rydberg-Konstante R_∞ , die Lichtgeschwindigkeit c und die Feinstrukturkonstante α . Alle drei sind deutlich genauer bekannt als die Planck-Konstante. Solange dies der Fall ist, können die Zahlenwerte von Planck-Konstante und Masse des Elektrons mit höherer Genauigkeit ineinander umgerechnet werden, als die mit der sie selbst bekannt sind. Die Masse des Elektrons lässt sich sehr gut vergleichen mit der atomaren Massenkonzstante. Mit dieser sogenannten **relativen atomaren Masse des Elektrons**

$$A_r^e = \frac{m_e}{m_u} \quad (7)$$

schließt sich der Bogen. Denn nun kann die Planck-Konstante nicht nur in die Masse des Elektrons umgerechnet werden, sondern auch in die atomare Masseneinheit. Nach Gleichung (3) bzw. (5) kann dann ebenfalls der Zahlenwert der Avogadro-Konstante ausgerechnet werden, ohne einen zusätzlichen Verlust an Genauigkeit.

Zusammenfassen lässt sich dies in einer Gleichung:

$$N_A h = \frac{M_u c\alpha^2}{2R_\infty} A_r^e \quad (8)$$

Die molare Massenkonzstante M_u und die Lichtgeschwindigkeit c haben im alten SI festgelegte Zahlenwerte, sie sind also exakt bekannt. Die Rydberg-Konstante R_∞ und die Feinstrukturkonstante α sind wie oben bereits erläutert deutlich genauer bekannt als Planck- oder Avogadro-Konstante. Da auch die Messungen der relativen atomaren Masse des Elektrons deutlich genauer sind, ist auch der Wert des Produkts deutlich genauer bekannt als die beiden Faktoren selbst.

Historisches

Die Avogadro-Konstante ist nach dem italienischen Grafen Amedeo Avogadro benannt, der sich zu Beginn des 19. Jahrhunderts mit der von Dalton begründeten Atomistik beschäftigte. Dalton hatte nachgewiesen, dass sich alle Gase bei Erwärmung auf gleiche Weise ausdehnen. Das ließe sich nur dadurch erklären, schloss Avogadro, dass auch immer dieselbe Zahl von Gasteilchen beteiligt ist: Gleiche Volumina aller Gase müssen bei gleichen äußeren Bedingungen gleich viel kleinste Teilchen enthalten. Allerdings wusste Avogadro damals nicht, wie man diese Zahl bestimmen sollte.

Erst 1865 errechnete Josef Loschmidt mithilfe der mittleren freien Weglänge von Gasmolekülen die Teilchenzahl pro Volumen. Dieser Wert lag damals nur wenig neben dem am besten heute bekannten Wert. Vierzig Jahre später versuchte Albert Einstein die Avogadro-Konstante anhand einer neuartigen Diffusionsgleichung aus Messungen an einer Zuckerlösung zu präzisieren, lag aber aufgrund eines Rechenfehlers erheblich daneben. Auf unter ein Prozent drückte Robert Millikan den „Messfehler“, indem er 1917 seinen berühmten Öltröpfchenversuch zur Bestimmung der Elementarladung deutlich verbesserte.

Die Röntgenbeugung an Kristallen eröffnete vor ca. 100 Jahren neue experimentelle Verfahren zur Bestimmung der Avogadro-Konstanten. Letztendlich scheiterten aber alle Versuche, die Genauigkeit weiter zu verringern, an der zu großen Anzahl von Defekten in den Kristallen, so wie man sie in der Natur vorfand. Erst mit dem Beginn des „Silizium-Zeitalters“ standen nahezu perfekte industriell gefertigte Einkristalle zur Verfügung. Der Durchbruch gelang 1965 mit der Entwicklung eines Röntgen-Interferometers durch Bonse und Hart [6], mit dem Gitterabstände sehr genau in der Einheit Meter gemessen werden konnten. Damit benötigte man nicht mehr die nur ungenau bekannten Röntgenwellenlängen als Maßstab, die meist in der sogenannten X-Unit angegeben waren. Auf der Basis dieser Erfindung startete die PTB 1971 ein Projekt zur Bestimmung des Netzebenenabstandes in einem Silizium-Einkristall, das sie 1981 erfolgreich mit einer relativen Messunsicherheit von $6 \cdot 10^{-8}$ abschließen konnte [7]. Damit war der Grundstein für eine genaue Bestimmung der Avogadro-Konstanten gelegt. Neben dem Gitterparameter mussten nun auch die Dichte dieses Materials und seine molare Masse aus der Kenntnis des Isotopenverhältnisses bestimmt werden. Im Jahre 1992 erreichte erstmals die PTB eine Messunsicherheit von $1,1 \cdot 10^{-6}$ für einen Kristall mit natürlicher Isotopenzusammensetzung [8].

Andere Metrologieinstitute folgten Bonsel's Vorschlag und starteten ebenfalls Projekte zur

Bestimmung des Si-Gitterparameters und der Avogadro-Konstanten: In den USA, Großbritannien, Japan, Italien und Russland wurden ähnliche Projekte begonnen, allerdings unterschiedlich lange fortgeführt. So stellte das *National Bureau of Standards*, später *National Institute of Standards and Technology* (NIST, USA), schon Ende der 70er-Jahre seine Experimente ein, obwohl die dort erzielten Ergebnisse richtungsweisend für andere Metrologieinstitute waren. Ohne nennenswerte Ergebnisse erzielt zu haben, zogen sich auch das *National Physical Laboratory* (NPL) in England und das Metrologieinstitut *Mendeleev Institute for Metrology* (VNIIM) in Russland aus diesem Forschungsfeld zurück. Bis heute dagegen sind folgende Institute an den Messungen zur Bestimmung der Avogadro-Konstanten beteiligt:

- Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB),
- *National Metrology Institute of Japan* (NMIJ),
- Nationales Metrologieinstitut (NIM, Volksrepublik China)
- *Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica* (INRIM, Italien),
- *National Institute of Standards and Technology* (NIST, USA),
- *National Research Council* (NRC, Kanada),
- *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM).

Für eine eventuelle Neudefinition des Kilogramms auf der Basis dieser Messungen waren aber die bis dahin erzielten Messunsicherheiten viel zu groß. Verbesserungspotenzial sah man im Einsatz von Siliziumkugeln zur Dichtebestimmung und deren optische Vermessung in speziellen Interferometeranordnungen. Auch speziell für das PTB-Projekt von der Industrie in einer Kooperation angefertigte Si-Einkristalle (Wacker-Siltronic Burghausen) sollten die Einflüsse von Kristallbaufehlern weiter reduzieren.

Um eine bessere Koordination der nationalen Anstrengungen zu erreichen, arbeiteten ab 1995 die beteiligten Institute unter Leitung der PTB in einer gemeinsamen Arbeitsgruppe im Rahmen des CCM zusammen. Während für die wichtigsten physikalischen Größen mindestens zwei unabhängige Bestimmungen vorlagen, hatte man für die Bestimmung der molaren Masse nur die Ergebnisse eines Laboratoriums (*Institute for Reference Materials and Measurements*, IRMM, der Europäischen Kommission) zur Verfügung. Im Jahre 2003 erreichte man eine relative Messunsicherheit von $3 \cdot 10^{-7}$, die sich nicht mehr reduzieren ließ: Die Bestimmung des Si-Isotopenverhältnisses war an ihre technischen Grenzen gestoßen [9]. Daher



wurden die Untersuchungen an natürlichem Silizium beendet. Ein Überblick über die Bestimmung der Avogadro-Konstanten bis zum Jahr 2000 ist in [10] nachzulesen.

Leider bereitete neben den für eine Neudefinition des Kilogramms unzureichenden Genauigkeiten auch die beobachtete Abweichung des Messwertes von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ relativ zu Ergebnissen, die mit anderen Methoden gewonnen waren, den Forschern großes Kopfzerbrechen. Hatte man sich „verzählt“ oder gab es im System der physikalischen Konstanten unerkannte Ungereimtheiten? Neuen Schub bekam das Avogadro-Projekt mit der Möglichkeit, angereichertes Silizium-28 in großem Maßstab für die Probenherstellung zu verwenden. Abschätzungen ergaben nämlich, dass sich die Probleme der Messung der Isotopenzusammensetzung deutlich vermindern würden. Jedoch war man gezwungen, auch alle anderen Untersuchungen an diesem Material zu wiederholen. Die Möglichkeit, angereichertes Silizium zu benutzen, wurde nicht zum ersten Mal diskutiert. Sie scheiterte bislang aber immer an der unzureichenden Perfektion des Einkristalls [11].

2004 schlossen sich Wissenschaftler aus den Metrologieinstituten der USA, Großbritanniens, Australiens, Italiens, Japans und der Europäischen Kommission wiederum unter Leitung der PTB zusammen, um mithilfe eines nahezu perfekten monoisotopen Silizium-Einkristalls gemeinsam die Avogadro-Konstante so genau wie nie zuvor zu bestimmen. Ein erster Meilenstein war 2011 mit einer relativen Messunsicherheit von $3 \cdot 10^{-8}$ erreicht: Alle notwendigen Messmethoden waren installiert, analysiert und getestet. Lediglich die Perfektion der Siliziumkugeln trübte den Erfolg. Vier Jahre später war das Ziel $2 \cdot 10^{-8}$ erreicht, nachdem umfangreiche Nachbesserungen an den Silizium-Oberflächen erfolgt waren.

Wie „zählt“ man Atome genau?

Da das individuelle Zählen von 10^x Atomen ($x \approx 23$) unrealistisch ist, nutzt man die Perfektion eines Einkristalls aus. Solche Einkristalle lassen sich aus Silizium mit nur sehr wenigen Defekten und Gitterfehlern herstellen, da deren Herstellungstechnologie in der Halbleiterindustrie weit fortgeschritten ist. Somit erweist sich Silizium als ein idealer Kandidat für dieses Experiment. Zur Bestimmung der Avogadro-Konstanten, also der Anzahl der Atome in einem Mol, werden zunächst an einer Siliziumkugel (siehe Bild 1) das Volumen V_{sphere} und mit einem Röntgen-Interferometer das Volumen V_{atom} eines Atoms ermittelt. Damit kennt man die Zahl der Atome in der Kugel. Werden noch die molare Masse M_{mol} und die Masse der Kugel m_{sphere} nach Gleichung (1) bestimmt, hat

man die Zahl der Atome pro Mol. Um die Zahl der Atome in exakt einem Kilogramm desselben Stoffes zu bestimmen, ist es dann nur ein kleiner Rechenschritt.

$$N_A = \frac{V_{\text{sphere}}}{V_{\text{atom}}} \cdot \frac{M_{\text{mol}}}{m_{\text{sphere}}} = \frac{V_{\text{sphere}} \cdot M_{\text{mol}}}{m_{\text{sphere}} \cdot \sqrt{8} \cdot d^3} \quad (1)$$

Das d in Gleichung 1 ist der Abstand der (220)-Netzebenen im Si-Kristall

Alle gemessenen Größen müssen natürlich auf die SI-Basiseinheiten zurückgeführt werden. Deshalb wird das Volumen der Siliziumkugel durch interferometrische Messungen des Kugeldurchmessers bestimmt, siehe Bild 3. Dabei entsteht eine vollständige Oberflächentopografie der Kugel. Die Kugeln wurden in einem ersten Schritt im *Australian Centre for Precision Optics* (ACPO) poliert und zeigten im besten Fall eine Abweichung von einer perfekten Gestalt von nur wenigen 10 Nanometern.

Die Siliziumkugel ist mit einer dünnen, nur wenige Nanometer dicken, aber trotzdem „störenden“ Oxidhaut bedeckt, die beim Poliervorgang entsteht. Sie besteht fast ausschließlich aus Siliziumdioxid, SiO_2 . Sie darf bei der „Zählung“ nicht mitberücksichtigt werden und muss daher hinsichtlich ihrer Geometrie und Masse charakterisiert werden. Die Masse der Siliziumkugel wird durch Wägung an den nationalen Kilogrammprototyp angeschlossen. Dieser Vorgang ist notwendig für den nahtlosen Übergang zwischen alter und neuer Definition. Da die beiden Massen (oder Maßverkörperungen) unterschiedliche Dichten und Oberflächen haben, sind umfangreiche Auftriebs- und Sorptionskorrekturen notwendig. Volumen- und Massebestimmungen des Si-Materials müssen dann noch hinsichtlich der Oxidschicht korrigiert werden.

Das Atomvolumen ermittelt man aus den Netzebenenabständen des Kristallgitters mithilfe eines kombinierten Licht-Röntgeninterferometers. Alle Masse- und Längenbestimmungen werden im Vakuum bei 20°C durchgeführt, weil das Kristallgitter druck- und temperaturabhängig ist. Infolge des Si-Ausdehnungskoeffizienten von ca. $2,6 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ muss die Kristalltemperatur auf besser als 0,001 K bekannt und auch in jedem beteiligten Laboratorium weltweit dieselbe sein.

Die molare Masse errechnet sich aus den relativen Atommassen der drei in natürlichem Silizium vorkommenden Isotope ^{28}Si , ^{29}Si und ^{30}Si und aus deren relativen Häufigkeiten, die zuvor massenspektrometrisch ermittelt wurden. Die Atommassen werden mittels Penningfallen mit der Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C , dem Referenzwert für alle atomaren Massen, verglichen.

Das Experiment

Nicht alle Messgrößen wurden von allen Partnern des Experiments bestimmt. Vielmehr galt eine

Arbeitsteilung: Die Kugeldurchmesser wurden im NMIJ, im NMI-A (*The National Measurement Institute*, Australien) und in der PTB mithilfe speziell entwickelter optischer Interferometer gemessen, mit der Wellenlänge eines jodstabilisierten Helium-Neon-Lasers als Maßstab. Der Gitterparameter wurde vom INRIM in der Einheit Meter mit einem Röntgen-Interferometer bestimmt. In einem separaten Vergleichsexperiment¹ am NIST wurden die Gitterparameter von natürlichem und angereichertem Silizium verglichen und mit berechneten Daten überprüft. Dieses Experiment fand aufgrund der optischen Wellenlängendefinition im Vakuum statt und wurde aufgrund der temperaturabhängigen Ausdehnung von Si auf 20 °C bezogen. Die Kugelmasse wurde am BIPM, in der PTB und am NMIJ in Massekomparatoren mit den nationalen bzw. internationalen Massenormalen verglichen. Die molare Masse wurde in der PTB mithilfe eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt und mittels synthetisch hergestellter Probenmischungen kalibriert. Da die Bestimmung der molaren Masse bislang den größten Unsicherheitsfaktor darstellte, wurde dieses Experiment im Rahmen eines Ringvergleiches auch in anderen Laboratorien wiederholt. Darüber hinaus wurde eine Vielzahl von spektrometrischen Untersuchungen zur Bestimmung der Kristalldefekte durchgeführt.

¹ Beim Experiment am NIST wurden nur die Gitterparameter verglichen. Die Differenzen sind weitgehend temperaturunabhängig. Die Messungen am NIST wurden bei 21 °C durchgeführt, die Messungen am INRIM bei 20 °C.

Das Material

Das hier für die Messungen verwendete hochangereicherte Material wurde in Zusammenarbeit mit einem russischen Konsortium unter Leitung des Entwicklungsbüros für Zentrifugen (CENTROTECH) des Atomministeriums in Sankt Petersburg und des Instituts der Chemie hochreiner Materialien (IChHPS) in Nishni Novgorod hergestellt. Die Anreicherung von gasförmigem Siliziumtetrafluorid, SiF₄ erfolgte in mehreren Kaskaden von Zentrifugen, anschließend wurde das Gas in Silan, SiH₄, umgewandelt, chemisch gereinigt und als polykristallines Silizium abgeschieden. Im Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) in Berlin wurde 2007 schließlich ein Einkristall hergestellt (siehe Bild 1). Um die molare Masse genau genug bestimmen zu können, sollte die Anreicherung des ²⁸Si-Isotops wenigstens 99,985 % erreichen. Dazu wurden alle notwendigen technologischen Schritte und auch die analytischen Untersuchungsmethoden in einer sogenannten *Road Map* für alle Partner verbindlich vorgeschrieben. Der Anreicherungsgrad des Einkristalls von mehr als 99,995 % und seine chemische Reinheit von etwa 10¹⁵ cm⁻³ Fremdatomen übertraf bei Weitem die geforderten Spezifikationen [12]. Zur Messung der erforderlichen Kristallparameter wurden aus dem Kristall, der

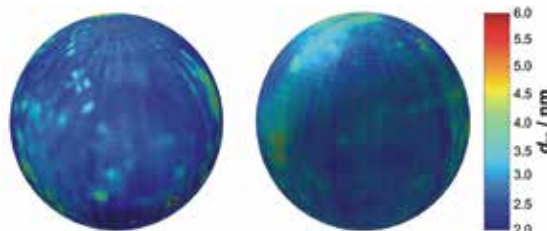
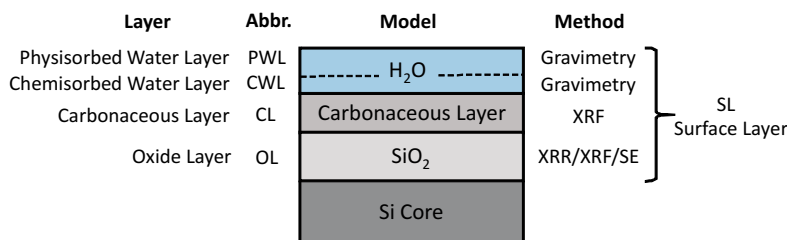


Bild 1:
Oben: 4,7 kg schwerer Einkristall aus hochangereichertem ²⁸Si
Links: Nahezu perfekte Kugeln aus ²⁸Si (mit jeweils einer Masse von 1 kg)
Quelle Bild oben: Institut für Kristallzüchtung (IKZ)



eine Masse von 4,7 kg hatte, nach einem detaillierten Schneideplan zwei Kugeln von jeweils etwa 1 kg, ein Röntgen-Interferometer und eine Vielzahl spezieller Kristallproben hergestellt. 2008 wurden dem Avogadro-Projekt in Sydney zwei polierte 1-kg-Kugeln (mit den Bezeichnungen AVO28-S5 und AVO28-S8) übergeben. Sie waren im ACPO in Sydney überwiegend in Handarbeit feinmechanisch bearbeitet worden. Bis Mitte 2010 wurde ein erster Messzyklus abgeschlossen und eine relative Messunsicherheit von $3 \cdot 10^{-8}$ bei der Bestimmung der Avogadro-Konstanten erreicht, die nach einer Korrektur der Oberflächenbeschaffenheit beider Kugeln bis 2015 auf $2 \cdot 10^{-8}$ reduziert werden konnte.

Die Kristallverunreinigungen (siehe Tabelle 1) wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Bor wurden mit Fourier-Infrarot-Spektrometern in der PTB gemessen. Die Infrarotspektrometrie ist eine schnelle und unkomplizierte Methode zur Bestimmung von Fremdatomen in kristallinem Silizium. Verunreinigungen aus der vierten und sechsten Hauptgruppe, wie Kohlenstoff und Sauerstoff, können gemeinsam bei tiefkalten Temperaturen (7 K) gemessen werden [1–3]. Während Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen zu einer Aufweitung des Kristallgitters führt, nimmt Kohlenstoff im Kristallgitter die Plätze von Siliziumatomen ein und kontrahiert die Gitterstruktur. Da Kalibrierproben bekannten Gehaltes im Falle des monoisotopisch angereicherten Siliziums nicht zur Verfügung stehen, wurde ein Modell entwickelt, um Kalibrierfaktoren von Silizium mit natürlicher Isotopenverteilung auf hochangereichertes Material übertragen zu können. Leerstellen wurden mittels Positronenvernichtung an der Universität Halle, Wasserstoff mit *Deep Level Transient Spectroscopy* (DLTS) an der TU Dresden und eventuell auftretende Gitterdeformationen mit hochauflösender Röntgentopografie an der *Photon-Factory* KEK in Japan untersucht. Die durch Defekte verursachten Gitterverzerrungen wurden bei den Messungen von Gitterparameter, Kugelmasse und -volumen berücksichtigt. Die für die avisierte Messunsicherheit von $2 \cdot 10^{-8}$ geforderte maximale Kohlenstoffkonzentration von max. $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ wurde nicht überschritten.



Kugeloberfläche*

Auf den Siliziumkugeln bildet sich wie auf jeder Siliziumfläche eine Oxidschicht, und auch eine kohlenstoffhaltige Kontaminationsschicht und adsorbierte Wasserschichten lassen sich nicht vermeiden (Bild 2). Das gesamte Schichtsystem auf der Oberfläche kann bis zu 3 nm dick sein. Bei Untersuchungen an anderen Siliziumkugeln wurde durch thermische Oxidation eine noch etwas dickere SiO₂-Schicht erzeugt, damit deren Dicke mithilfe der bei der Röntgenreflektometrie (*X-ray reflectometry*, XRR) auftretenden Oszillationen bestimmt werden konnte. Allerdings war die Dicke der thermischen Oxidschicht sehr stark von der Kristallorientierung abhängig. Für die Kugeln aus hochangereichertem Silizium wurde daher auf thermische Oxidation verzichtet, und die XRR-Messungen wurden an SiO₂-Referenzschichten auf Siliziumwafern durchgeführt, um deren Dicken im Bereich um 10 nm genau zu bestimmen.

Für die Messungen mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung bei BESSY II wurden mehrere Energien im Bereich der Sauerstoff-K-Absorptionskante gewählt, damit sich die optischen Konstanten von Silizium und Oxid signifikant unterscheiden und die Beiträge von Oxid- und Kontaminationsschicht getrennt werden können. Gleichzeitig wurde an diesen Schichten mit Röntgenfluoreszenzanalyse (*X-ray fluorescence analysis*, XRF) bei einer Anregungsenergie von 680 eV die Intensität der Sauerstoff-Fluoreszenzlinie gemessen.

Bild 2: Oben: Schichtmodell der Kugeloberflächen bestehend aus wasserhaltigen Deckschichten, einer kohlenstoffhaltigen Kontaminationsschicht und einer Oxidschicht aus reinem SiO₂. Unten: Mit spektraler Ellipsometrie gemessene Schichtdickenverteilung auf den Kugeln AVO28-S5 (links) und AVO28-S8 (rechts) [13], angegeben sind unkorrigierte Werte

* Koautor dieses Abschnitts: Dr. Michael Krumrey, Arbeitsgruppe "Röntgenradiometrie", E-Mail: michael.krumrey@ptb.de

Defekt	Einheit	AVO28-S5	AVO28-S8	XINT
Kohlenstoff	10 ¹⁵ cm ⁻³	0,40(5)	1,93(19)	1,07(10)
Sauerstoff	10 ¹⁵ cm ⁻³	0,283(63)	0,415(91)	0,369(33)
Bor	10 ¹⁵ cm ⁻³	0,011(4)	0,031(18)	0,004(1)
Leerstellen	10 ¹⁵ cm ⁻³	0,33(11)	0,33(11)	0,33(11)

Tabelle 1: Punktdefektdichte in den beiden Kugeln (AVO28-S5, AVO28-S8) und im Röntgen-Interferometerkristall (XINT)

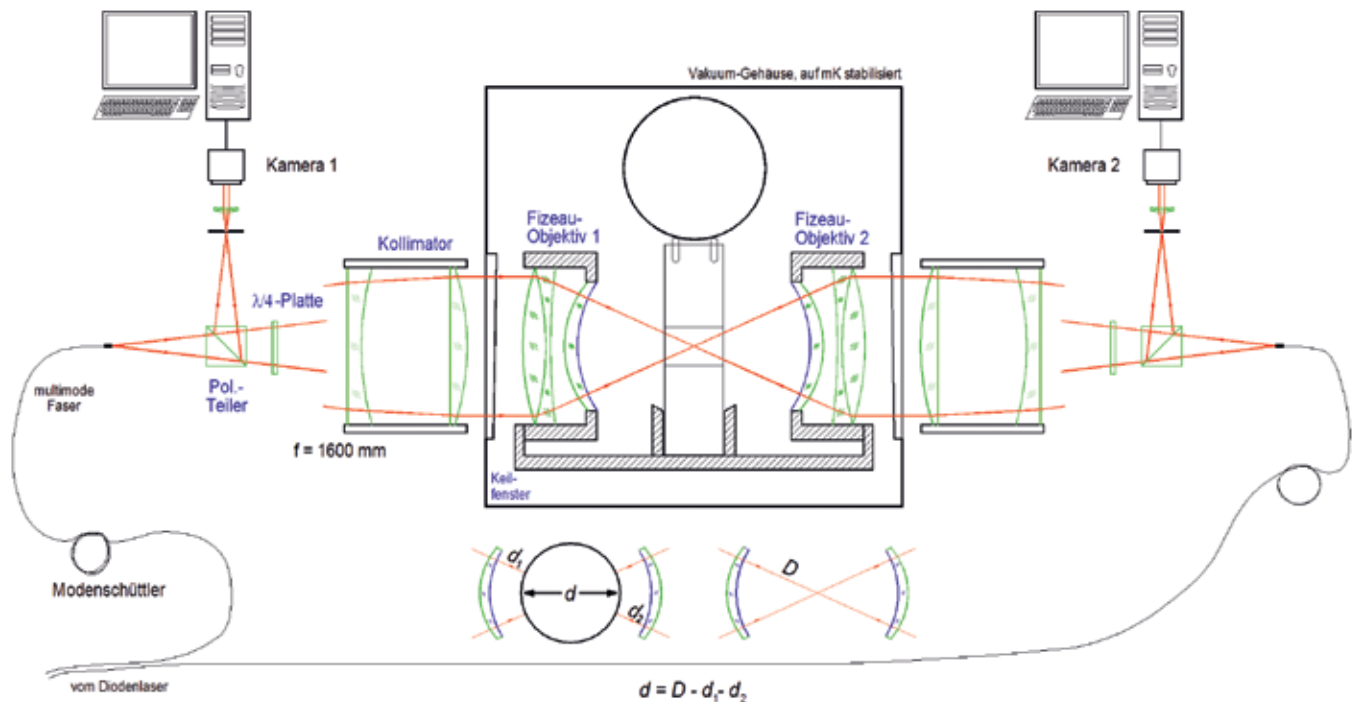


Bild 3: Schematischer Aufbau des PTB-Kugel-Interferometers. Das Laserlicht wird von beiden Seiten über Glasfasern in die beiden Objektive, bestehend aus Kollimator und Fizeau-Linsen, eingekoppelt. Ein Hebemechanismus bewegt und dreht die Kugel im Interferometer. Der Kugeldurchmesser wird durch Abstandsmessungen zwischen den Objektiven mit und ohne Kugel bestimmt.

Bei XRF-Messungen an drei ausgezeichneten Punkten auf den Kugeln wurde ebenfalls die Intensität dieser Linie gemessen, sodass aus dem Intensitätsverhältnis und der durch XRR bestimmten Dicke der Referenzschicht die Oxiddicke auf der Kugel folgt. Entsprechende Messungen wurden mit einer Kohlenstoff-Referenzschicht bei einer Anregungsenergie von 480 eV durchgeführt, um auch die Massenbelegung der kohlenstoffhaltigen Kontaminationsschicht zu ermitteln. Basierend auf den an drei Punkten gemessenen Schichtdicken wurde mithilfe von spektralen Ellipsometern in der PTB (Bild 2) und auch am NMIJ die gesamte Schichtdickentopografie der Kugeln aufgezeichnet.

Zusätzliche Messungen mit der Photoelektronen-Spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) wurden am schweizerischen Metrologieinstitut METAS in Bern durchgeführt, um die Stöchiometrie und mögliche Verunreinigungen der Oberflächenschicht zu bestimmen. Es stellte

sich heraus, dass während des ersten Poliervorgangs am ACPO die Metalle Nickel und Kupfer aus den Polierwerkzeugen als Silicide gebunden in oberflächennahe Siliziumbereiche einpoliert wurden. Hinweise auf oberflächennahe Gitterdeformationen wurden dagegen nicht gefunden.

Nach dem Abschluss der ersten Messkampagne wurden beide Kugeln durch einen sogenannten Freckle-Ätzprozess von ihren Oberflächenschichten befreit und ohne zusätzliche Kontamination neu poliert. Die PTB hat hierfür spezielle Maschinen zum Polieren der Kugeln hergestellt, um somit auf den Einfluss von Handarbeit zu verzichten. Für die neu polierten Kugeln AVO28-S5c und AVO28-S8c ergaben sich Schichtdicken von 1,76 nm bzw. 1,83 nm und eine Schichtmasse von nur noch 78 µg bzw. 86 µg gegenüber mehr als 200 µg vor der Neupolitur. Die Messunsicherheiten konnten gegenüber früher noch nicht wesentlich reduziert werden (siehe Tabelle 2). Wie in den 2011 und 2015

Tabelle 2: Dicke und Masse der Schichten auf den Kugeloberflächen

Kugel	Labor	Schichtdicke / nm	Schichtmasse / µg
AVO28-S5c	PTB	1,79(24)	79,5(10.9)
	NMIJ	1,64(33)	70,4(17.7)
	Mittelwert	1,76(23)	77,7(10.0)
AVO28-S8c	PTB	1,94(22)	92,2(10.2)
	NMIJ	1,41(31)	60,0(16.3)
	Mittelwert	1,83(28)	85,5(14.8)

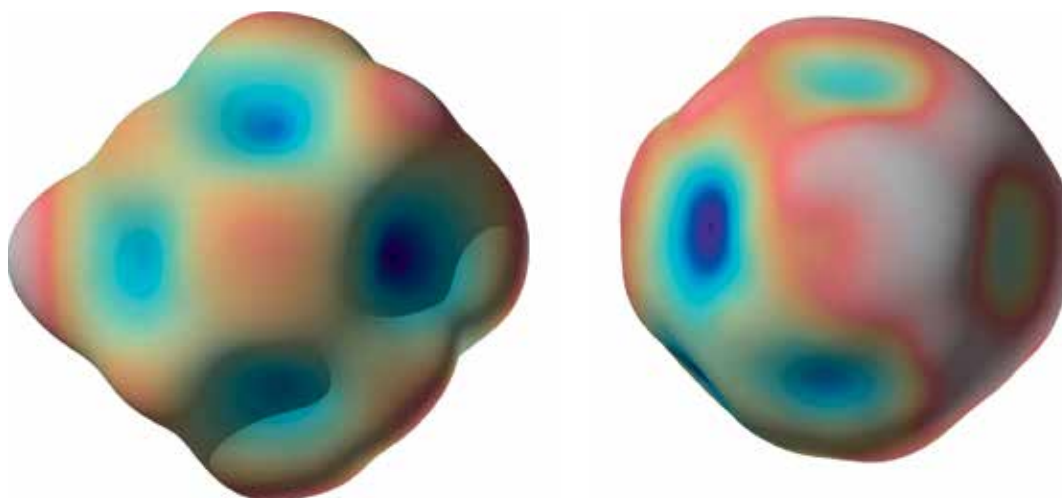


Bild 4: Oberflächentopografie der ²⁸Si-Kugeln AVO28-S5c, links und AVO28-S8c, rechts. Dargestellt sind jeweils (stark überhöht) die Abweichungen von einer idealen Kugel.

veröffentlichten Daten zu erkennen, bildet die aus diesen Überlegungen folgende Messunsicherheit immer noch den zweitgrößten Beitrag zum Gesamtunsicherheitsbudget der Avogadro-Konstante. Beobachtungen der Schichtdicke über viele Monate ergaben keine Hinweise auf signifikante zeitliche Veränderungen der Schicht.

Derzeit wird in der PTB eine neue Apparatur in Betrieb genommen, mit der jeder Punkt auf der Kugeloberfläche mit XRF und XPS untersucht werden kann.

Kugelvolumen*

Das Volumen der Siliziumkugeln wird von Durchmesser-Messungen mittels optischer Interferometrie abgeleitet. Die Kugeln werden dazu innerhalb der Spiegel eines Interferometers platziert. Zwei unterschiedliche Interferometer-typen sind im Einsatz: Im Falle des PTB-Aufbaus sind es sphärische und im Falle der Interferometer im NMIJ sind, im NMI-A waren es ebene Flächen. Bild 3 zeigt schematisch den PTB-Aufbau und

* Koautor dieses Abschnitts: Dr. Arnold Nicolaus, Arbeitsgruppe "Interferometrie an Kugeln", E-Mail: arnold.nicolaus@ptb.de

Material	Schicht	<i>n</i>	<i>k</i>
H ₂ O	CWL, PWL	1,332(10)	1,54(1,00) · 10 ⁻⁸
C _m H _n	CL	1,45(10)	0(0,1)
SiO ₂	OL	1,457(10)	0
Si	Festkörper	3,881(1)	0,019(1)

Tabelle 3: Die optischen Konstanten *n* (Brechzahl) und *k* (Absorptionszahl) der Kugeloberflächenschichten (CWL, PWL, CL, OL – siehe Bild 2)

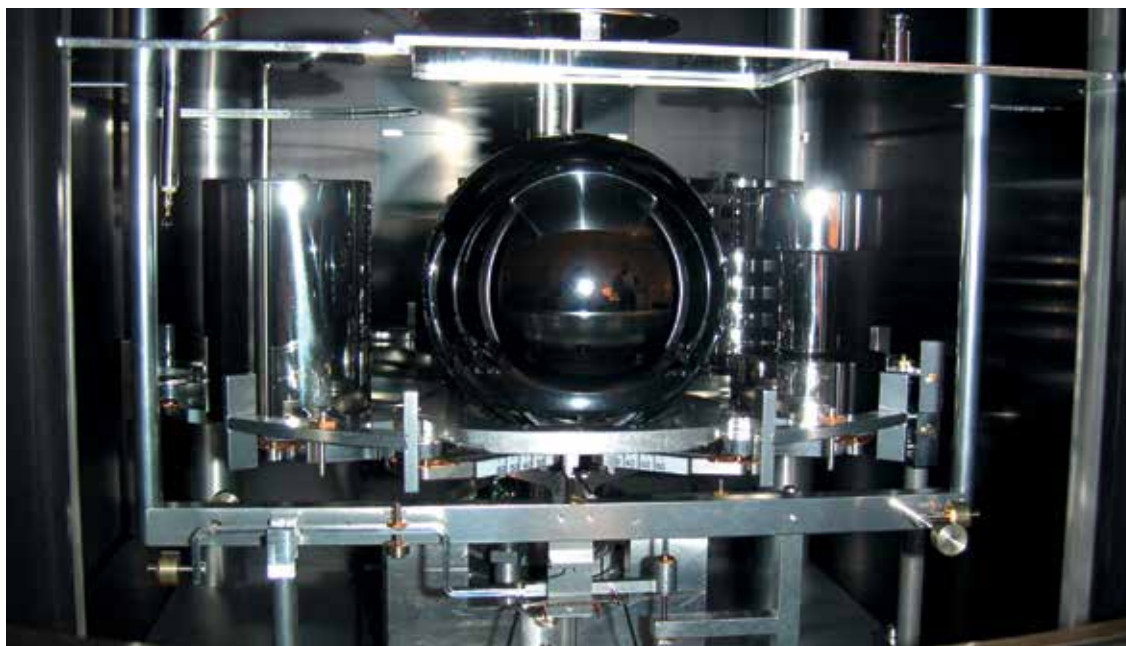


Bild 5: Blick in den Wägeraum eines Massekomparators mit Auftriebskörpern (links und rechts), Si-Kugel (Mitte) und Sorptionskörpern (Hintergrund)

die Messmethode. Dieses Interferometer benutzt Kugelwellen und kann daher – einmalig auf der Welt – sehr detailliert die Topografie der Durchmesser bestimmen. Wendet man auf die Ergebnisse das sogenannte Sticking-Rechenverfahren an, so erhält man aus den gemessenen Durchmessern die „wahre“ Gestalt der Kugel (Bild 4) [14].

Temperatur und Temperaturkonstanz sowie die Form der Wellenfronten sind wichtige Einflussgrößen. Eine Temperaturkonstanz von wenigen Millikelvin und eine Temperaturmessunsicherheit von unter 1 mK werden erreicht. Die Kugeln sind mit einer Oxidschicht überzogen, die den optischen Phasensprung der Lichtwelle an der Oberfläche und die Durchmesser messung beeinflusst, sodass nur scheinbare Durchmesser gemessen werden. Um diesen Phasensprung zu berücksichtigen, müssen die optischen Konstanten, also die Brechzahl n und die Absorptionszahl k des Schichtmodells, bekannt sein (siehe Tabelle 3).

Eine Gesamtmessunsicherheit von $0,007 \text{ mm}^3$ für das AVO28-S8c Kugelvolumen konnte erreicht werden. Bild 4 zeigt die Oberflächentopografie der beiden ^{28}Si Kugeln: Bei einem Durchmesser von 93,7 mm beträgt die Abweichung von der Sphärität etwa 70 nm bei der AVO28-S5c, und nur 40 nm bei der Kugel S8c. Die noch schwach zu erkennende „Würfelform“ wird durch die kubische Form des Kristallgitters verursacht.

Umfangreiche Simulationen der Wellenfronten und ihrer Phasen am Ausgang der Kugel-Interferometer wurden sowohl für die Planwellen-Interferometer als auch für das Fizeau-Interferometer durchgeführt und die jeweiligen Phasenkorrekturen sowie der Einfluss von Dejustierungen im Strahlengang auf das Messergebnis bestimmt [15]. Messungen von ausgewählten Durchmessern einer Kugel mit allen Interferometertypen stimmten im Rahmen der Messunsicherheit sehr gut überein. Untersucht wurde auch die mindestens notwendige Anzahl der für die Volumenberechnung ausgewählten Durchmesser: Ab einer Zahl von 150 zufällig ausgewählten Durchmessern ergaben sich keine signifikanten Änderungen des Volumens mehr. Betrachtet man das Unsicherheitsbudget der Volumenmessungen, so sind die Abweichungen von der idealen Kugelwelle mit über 80 % der größte Beitrag.

Kugelmasse*

Sowohl für die gegenwärtige Bestimmung der Avogadro- und der Planck-Konstanten als auch für die zukünftige Realisierung und Weitergabe der Einheit sind Massevergleiche zwischen Siliziumkugeln und nationalen und internationalen Massenormalen mit Unsicherheiten im Bereich von wenigen Mikrogramm (relativ 10^{-9}) erforderlich.

Aufgrund der großen Dichteunterschiede zwischen Siliziumkugeln, Kilogrammprototypen aus Platin-Iridium und herkömmlichen Stahlnormalen wurden hierfür die bislang kleinsten Unsicherheiten unter Vakuumbedingungen, d. h. ohne die in Luft erforderlichen Auftriebskorrekturen, erreicht.

Für die Massebestimmungen in Luft und unter Vakuumbedingungen werden hochauflösende 1-kg-Massekomparatoren, die in einem evakuierbaren Gehäuse untergebracht sind, verwendet. Diese Komparatoren besitzen im Vergleich zu ihrer Höchstlast nur einen kleinen Wägebereich von 1 g bis 2 g, der aber mit $0,1 \mu\text{g}$ sehr hoch und mit Linearitätsabweichungen $\leq 2 \mu\text{g}$ aufgelöst werden kann. Um die zu bestimmenden Wägedifferenzen möglichst gering zu halten, werden kleinere (von einem Kilogrammprototyp abgeleitete) Massenormale als Zulagen verwendet.

Die Messungen werden im Vakuum in einem Druckbereich von 10^{-4} Pa bis $0,1 \text{ Pa}$ und in Luft (10^5 Pa) unter druckstabilen Bedingungen und Temperaturschwankungen von wenigen Millikelvin ausgeführt. Hierbei können relative Standardabweichungen $\leq 2 \cdot 10^{-10}$ erreicht werden.

Als Transfornormale zwischen den Massenormalen in Luft und Siliziumkugeln im Vakuum werden spezielle Sorptionskörper eingesetzt [16–18]. Sorptionskörper bestehen aus zwei Körpern gleicher Masse, die aus dem gleichen Material mit gleichen Oberflächeneigenschaften hergestellt wurden, aber eine große Oberflächendifferenz aufweisen. Aus der Änderung der Massedifferenz zwischen den Körpern bei dem Übergang zwischen Luft und Vakuum kann bei bekannter Oberflächendifferenz die Änderung des Sorptionskoeffizienten und damit die Masseänderung der Normale bis auf wenige Mikrogramm ermittelt werden.

Für die genauesten Massebestimmungen in Luft werden hingegen Auftriebskörper verwendet [19]. Auftriebskörper bestehen aus zwei Körpern gleicher Masse, die aus dem gleichen Material mit gleichen Oberflächeneigenschaften hergestellt wurden und eine große Volumendifferenz aufweisen. Aus der Änderung der Wägedifferenz zwischen den Körpern in Luft und im Vakuum kann bei bekannter Volumendifferenz (in der Regel durch hydrostatische Wägung ermittelt) die für die Auftriebskorrektur erforderliche Luftdichte mit relativen Standardunsicherheiten im Bereich von $2 \cdot 10^{-5}$ bestimmt werden. Dieser Einfluss begrenzt derzeit die Unsicherheit, mit der Massevergleiche zwischen Siliziumkugeln und Kilogrammprototypen in Luft ausgeführt werden können auf rund $10 \mu\text{g}$ (relativ $1 \cdot 10^{-8}$).

Für die Weitergabe der mithilfe von Siliziumkugeln im Vakuum realisierten zukünftigen Definition des Kilogramm sind Massevergleiche zwischen Primärnormalen aus Silizium und Sekundärnormalen aus Platin-Iridium oder Stahl in Luft prin-

* Koautor dieses Abschnitts:
Dr. Michael Borys,
Arbeitsgruppe
"Darstellung Masse",
E-Mail: michael.borys@ptb.de



zipiell nicht erforderlich. Werden Sorptionskörper aus Stahl und Platin-Iridium als Transfornormale zwischen den Siliziumkugeln im Vakuum und Sekundärnormalen aus Platin-Iridium oder Stahl in Luft eingesetzt, ist der Einfluss der Auftriebskorrektur bei Massevergleichen von Sorptionskörpern mit Massennormalen gleicher Dichte in Luft vernachlässigbar und der Einfluss der Sorptionskorrektur auf wenige Mikrogramm begrenzt. Damit kann die mithilfe von Siliziumkugeln im Vakuum realisierte Einheit mit nahezu der gleichen Unsicherheit an Kilogrammprototypen aus Platin-Iridium und an herkömmliche Stahlnormale in Luft weitergegeben werden.

Bild 5 zeigt den Wägeraum eines Massekomparators mit einer Siliziumkugel, Auftriebs- und Sorptionskörpern. Internationale Massevergleiche an Luft und im Vakuum zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. Aus Messungen am BIPM, im NMJJ und in der PTB konnte die Masse von zwei ^{28}Si -Kugeln im Vakuum mit einer Standardunsicherheit von rund $4\ \mu\text{g}$ (relativ $4 \cdot 10^{-9}$) bestimmt werden [2, 20].

Vor einer Massebestimmung werden die Kugeln einer vorgeschriebenen Reinigungsprozedur unterzogen. Infolge unterschiedlicher Sorptionsschichten beträgt die Differenz zwischen der Kugelmasse in Luft und der Kugelmasse im Vakuum etwa $10\ \mu\text{g}$. Nach Abzug der Masse der Oberflächenschichten und Korrektur der gemessenen Fehlstellen und Verunreinigungen des Kristalls kann letztlich die gesuchte Masse der reinen Siliziumkugel mit einer relativen Standardunsicherheit $\leq 1,6 \cdot 10^{-8}$ bestimmt werden (siehe Tabelle 6).

Molare Masse – Isotopenzusammensetzung*

Die bislang für die Bestimmung der molaren Masse von natürlichem Silizium benutzte Methode der Gasmassenspektrometrie erforderte eine aufwändige Probenpräparation, um das kristalline Silizium in ein SiF_4 -Gas zu überführen. Außerdem stellte sich heraus, dass bei der Präparation von Mess- und Kalibrierproben eine unerwartet hohe Kontamination an natürlichem Silizium das Messergebnis signifikant verfälschte.

Zur Messung der molaren Masse des Siliziums müssen die relativen Anteile der drei Isotope ^{28}Si , ^{29}Si und ^{30}Si bestimmt werden. Weil im verwendeten Silizium etwa eine Million mal mehr ^{28}Si als ^{30}Si enthalten ist, waren die messtechnischen Hürden, die erforderliche Messunsicherheit zu erreichen, lange Zeit unüberwindbar. Im Jahr 2008 wurde deshalb von der PTB das Konzept der Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie mit einem „Virtuellen Element“ (VE-IDMS) entwickelt [21]. Hierbei wird die Summe aus ^{29}Si und ^{30}Si als Verunreinigung im Gesamtsilizium angesehen und, ohne ^{28}Si zu messen, ermittelt. Dazu wird die eigentliche Siliziumprobe mit praktisch reinem ^{30}Si

so gemischt, dass ein $^{30}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ -Isotopenverhältnis in der Nähe von eins eingestellt wird, was sich wiederum mit kleiner Messunsicherheit bestimmen lässt. Die Messungen der Isotopenverhältnisse wurden mithilfe eines neuartigen experimentellen und mathematischen Kalibrierschemas korrigiert [22], sodass zum ersten Mal durch die Verwendung einer vollständigen, analytischen Modellgleichung eine geschlossene Berechnung der Messunsicherheit ermöglicht wurde. Der erstmalige Einsatz der Multikollektor-ICP-Massenspektrometrie anstelle der über Jahrzehnte angewandten Gasmassenspektrometrie hat wesentliche messtechnische Vorteile bewirkt: Neben dem Vorteil der reduzierten Messunsicherheit können zum ersten Mal das allgegenwärtige und störende natürliche Silizium im Massenspektrometer und in den verwendeten Chemikalien gemessen und somit sinnvoll korrigiert werden. Auch bei der Wahl des Lösungsmittels hat der Wechsel von den bisher üblichen sauren Medien (Flusssäure) zu alkalischen Medien (zuerst Natronlauge, jetzt Tetramethylammoniumhydroxid, TMAH) [23] einen wesentlichen Beitrag zur Senkung der Messunsicherheit geleistet.

In den zurückliegenden Jahren haben mehrere Metrologieinstitute (NRC, NIST, NMJJ und NIM) dieses von der PTB entwickelte Verfahren theoretisch überprüft, experimentell nachvollzogen und erfolgreich zur Bestimmung der molaren Masse angewandt, wobei übereinstimmende Ergebnisse erhalten wurden (siehe Tabelle 4). In den zurückliegenden Monaten wurde in der PTB mit diesem Verfahren ebenfalls die isotopische Homogenität des Gesamtkristalls bestätigt, indem insgesamt 14 systematisch über den Kristall verteilte Einzelproben vermessen wurden. Hieraus wurde die derzeit belastbarste molare Masse von $M = 27,976\,970\,12(12)\ \text{g/mol}$ (mit einer Unsicherheit von $u_{\text{rel}}(M) = 4,4 \cdot 10^{-9}$) ermittelt [24]. Dies bedeutet eine Reduktion der Messunsicherheit durch das PTB-Verfahren um einen Faktor 100 in den letzten 10 Jahren.

Messungen an verschiedenen Kristallorten belegen eine überaus gute Homogenität des Kristalls in der Isotopenzusammensetzung (siehe Tabelle 4).

* Koautoren dieses Abschnitts:
Dr. Axel Pramann, Arbeitsgruppe "Anorganische Analytik", E-Mail: axel.pramann@ptb.de
Dr.-Ing. Olaf Rienitz, Arbeitsgruppe "Anorganische Analytik", E-Mail: olaf.rienitz@ptb.de

Tabelle 4:
Molare Masse des angereicherten Si-Materials, gemessen mit IDMS in verschiedenen Laboratorien (PTB: Physikalisch-Technische Bundesanstalt, NIST: National Institute of Standards and Technology – USA, NMJJ: National Metrology Institute of Japan)

Probe	Jahr	M/(g/mol)
PTB-4-1 (S5)	2015	27,97697029(14)
NIST-5-1 (S5)	2014	27,976969842(93)
NMIJ-5-1 (S5)	2014	27,97697010(22)
PTB-8 (S8)	2014	27,97697020(17)
NIST-8-1 (S8)	2014	27,976969745(57)
NMIJ-8-1 (S8)	2014	27,97697014(21)
PTB-9-1 (S8)	2015	27,97697008(11)

* Koautor dieses Abschnitts:
Dr. Ulrich Kuetgens,
Arbeitsgruppe "Röntgenoptik", E-Mail:
ulrich.kuetgens@ptb.de

Gitterparameter*

Das Prinzip des Röntgen-Verschiebe-Interferometers ist in Bild 6 dargestellt. Es besteht aus drei äquidistanten, etwa 1 mm dicken Kristalllamellen S, M und A. Durch Braggreflexion der Röntgenstrahlen an den Lamellen S und M entsteht am Ort von Lamelle A ein stehendes Wellenfeld mit Periodizität des Netzebenenabstandes. Schiebt man die Lamelle A wie angedeutet durch dieses Wellenfeld, kann man die Netzebenen durch den auftretenden Moiré-Effekt zwischen Wellenfeld und Gitter

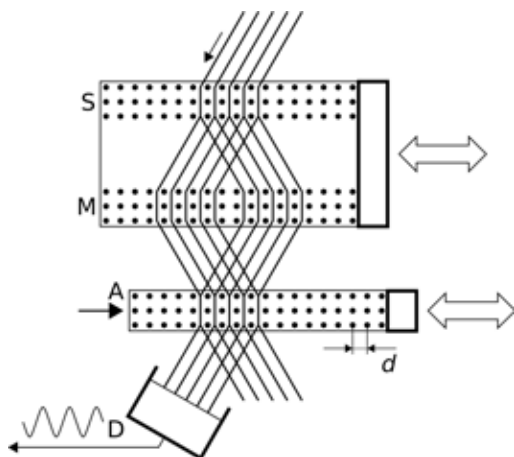


Bild 6:
Prinzip des Röntgen-Verschiebe-Interferometers: Der Strahlengang entspricht dem eines optischen Mach-Zehnder-Interferometers



Bild 7:
Analysatorlamelle A des Röntgen-Interferometers mit Kupferblock zur Temperaturbestimmung. Abmessungen: Länge 50 mm, Breite 15 mm, Höhe 30 mm

Tabelle 5:
Bestimmung der Avogadro-Konstante mit angereichertem Si: vereinfachtes Unsicherheitsbudget für die Kugel AVO28-S5c

Größe	Relative Unsicherheit/10 ⁻⁹	Beitrag/%
Molare Masse	5	6
Gitterparameter	5	6
Oberflächenschicht	10	23
Kugelvolumen	16	59
Kugelmasse	4	4
Kristalldefekte	3	2
Gesamt	21	100

zählen. Eine Kenntnis der Röntgenwellenlänge ist nicht erforderlich. Die Verschiebung wird optisch mit einem Laser-Interferometer gemessen. Der Verschiebeweg der Lamelle beträgt ca. 1 mm, ohne Verkippungen im Subnanorad-Bereich. Hilfs-Interferometer und kapazitive Sensoren sorgen online rückgekoppelt stets für eine perfekte Ausrichtung. Für einen guten Interferenzkontrast müssen die drei Lamellendicken sehr gut im μm -Bereich übereinstimmen.

Dazu richtete die PTB im Rahmen des Avogadro-Projekts ein Ultrapräzisionslabor für die Siliziumbearbeitung ein. Der Interferometerkristall wurde mithilfe von Diamantdrehzeugen auf einer Präzisions-3-Koordinaten-Fräsmaschine hergestellt, die Fertigungstoleranzen lagen im Bereich weniger μm . Der Gitterparameter wurde am INRIM absolut vermessen, Vergleichsmessungen von Netzebenenabständen verschiedener ²⁸Si-Proben und einem natürlichem Si-Kristall am NIST-Röntgen-Kristalldiffraktometer ergaben folgende Resultate: Die unterschiedlichen Kristallbereiche sind im Gitterparameter sehr homogen und unterscheiden sich nur durch den Einfluss der unterschiedlichen Defektdichten. Die Differenz der Netzebenenabstände von angereichertem und natürlichem Kristall entspricht sehr gut den aus dem Isotopieverhältnis errechneten Werten [25]. Gegenüber der ersten Messkampagne im Jahr 2011 wurde die Messapparatur in folgenden Punkten verbessert: Der bislang benutzte 633-nm-Diodenlaser wurde gegen einen 532-nm-Nd:YAG-Laser ausgetauscht, die Temperaturmessung wurde neu kalibriert und die Interferometerkristalle wurden von oberflächlichen Kontaminationen gereinigt. Die Lamelle A wurde sowohl auf ihrer Front- als auch auf ihrer Rückseite vermessen, um mögliche Kristalldeformationen durch Befestigung oder Gravitation zu erkennen. Einflüsse von Temperatur und Verunreinigungen wurden ebenfalls korrigiert. Eine Gesamtmessunsicherheit von $0,34 \cdot 10^{-18} \text{ m}$ wurde erreicht.

Das neueste „Zählergebnis“

Für alle gemessenen Parameter und für das Gesamtergebnis wurden die Messunsicherheiten mithilfe des *Guide to the expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) bestimmt. Für die wichtigsten Parameter wurden aus Gründen der Redundanz mindestens zwei unabhängige Messungen durchgeführt. Unabhängige Bestimmungen der molaren Masse wurden am amerikanischen NIST, am kanadischen NRC und weiteren Laboratorien abgeschlossen und stützen die PTB-Ergebnisse.

In einem weiteren Experiment wurden die aus Volumen- und Massemessungen abgeleiteten Dichtedifferenzen der beiden Kugeln relativ $1 \cdot 10^{-8}$ überprüft: Taucht man die Si-Kugeln in



eine Flüssigkeit gleicher Dichte, so schweben sie. Kleinste Dichteänderungen bewirken eine Auf- oder Abwärtsbewegung der Kugeln, die durch eine Änderung des hydrostatischen Druckes auf der Flüssigkeit kompensiert werden können. Diese Flotationsapparatur erreicht eine relative Messunsicherheit von $1 \cdot 10^{-8}$ und dient der Überprüfung auch der Dichte-Homogenität des ^{28}Si -Kristalls [26]. In Tabelle 5 sind die Beiträge zum Unsicherheitsbudget aufgelistet. Die größten Beiträge liefern die Charakterisierung der Oberfläche und die Bestimmung des Kugelvolumens. Tabelle 6 zeigt die finalen Ergebnisse von molarer Masse, Dichte und Gitterparameter, für beide Kugeln getrennt abgeleitet. Im Rahmen der Kilogramm-Neudefinition repräsentiert der gewichtete Mittelwert $N_A = 6,022\,140\,76(12) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ einen der zurzeit genauesten Eingangswerte. Bild 8 zeigt eine Gegenüberstellung der genauesten zzt. verfügbaren Messungen der Avogadro-Konstanten, wobei die Ergebnisse der Wattwaagen mithilfe der Beziehung $N_A h = 3,990\,312\,7110(18) \cdot 10^{-10} \text{ Js/mol}$ umgerechnet wurden. Der genaueste aus Wattwaagen-Messungen gewonnene Wert der Avogadro-Konstante stimmt mit dem hier veröffentlichten Wert sehr gut überein.

Ausblick

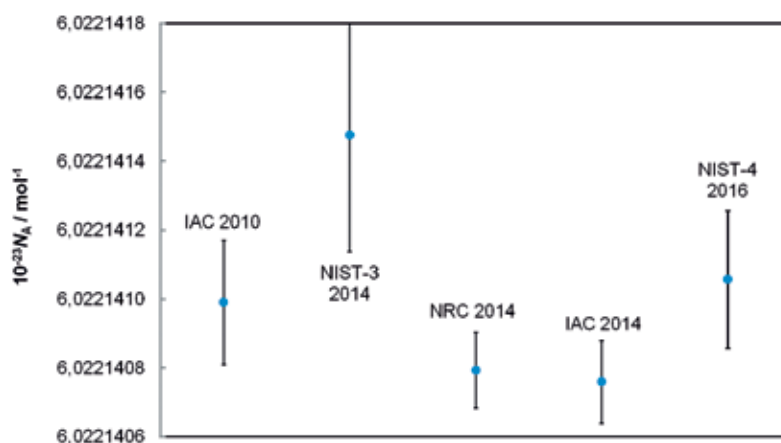
Neben den metrologischen Anwendungen der Bestimmung der Avogadro-Konstanten für die Darstellung und Weitergabe der Einheiten kg und mol eignen sich die Siliziumkugeln als einkristallines Material besonders für Stabilitätsuntersuchungen am Urkilogramm: Es besteht der Plan, mehrere Si-Kugeln mit in das sogenannte *Ensemble of Reference Mass Standards* am BIPM aufzunehmen, an Primärnormale unterschiedlicher Realisierungen (Avogadro- und Wattwaagen-Experimente) anzuschließen und für die Weitergabe der Einheit zu verwenden.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten des angereicherten ^{28}Si -Materials beruhen auf der nahezu vollständigen Abwesenheit des Isotops ^{29}Si mit seinem Kernspin und der fehlenden Verbreiterung von Spektrallinien infolge der Isotopenreinheit. So konnten an mit Cu dotierten ^{28}Si -Kristallen die Bindungszustände von Cu in Si vollständig neu beschrieben [27] und ^{28}Si als Basismaterial für die Entwicklung neuartiger Quanteninformationssysteme eingesetzt werden [28]. Ebenfalls gibt es Überlegungen, in diesem Anwendungsbereich ^{28}Si als Unterlage für Graphen [29] zu benutzen. Weitere Anwendungsmöglichkeiten des Materials beruhen auf der reduzierten Wärmeleitfähigkeit besonders bei tiefen Temperaturen [30].

Experimente zur Reduzierung der relativen Messunsicherheit auf $1 \cdot 10^{-8}$ und darunter durch

Tabelle 6:
Molare Masse, Gitterparameter, Masse und Volumen der beiden Kugeln AVO28-S5c und AVO28-S8c und die daraus berechnete Avogadro-Konstante

Größe	Einheit	AVO28-S5c	AVO28-S8c
M	g/mol	27,97697009(15)	27,97697009(15)
a	pm	543,0996219(10)	543,0996168(11)
V	cm^3	430,8912891(69)	430,7632225(65)
m	g	999,698359(11)	999,401250(16)
$\rho=m/V$	kg/m^3	2320,070943(46)	2320,070976(51)
N_A	10^{23} mol^{-1}	6,022 140 72(13)	6,022 140 80(14)



die Herstellung von besseren Oberflächenqualitäten von Kugeln und Kugelobjektiven sollen mittelfristig abgeschlossen sein. Dazu sollen in den nächsten Jahren weitere Siliziumkugeln aus angereichertem Silizium mit einem Anreicherungsgrad von 99,998 % hergestellt werden.

Basierend auf der jetzt mit dem Avogadro-Experiment erreichten Messunsicherheit von $2 \cdot 10^{-8}$ würde bei einer Neudefinition die Weitergabe des Kilogramms mit einer Messunsicherheit von ebenfalls $20 \mu\text{g}$ starten. Dieser Wert entspricht den Mindestanforderungen des *Consultative Committee for Mass and Related Quantities* (CCM) [31]. Diese Anforderungen müssen vor einer Neudefinition erfüllt sein, um negative Auswirkungen auf die Darstellung und Weitergabe der Masseinheit zu vermeiden [32].

Die hier beschriebenen Ergebnisse sind ein wesentlicher Teil eines für die Metrologie sehr wichtigen Projekts, nämlich der Neudefinitionen der Einheiten, und sind schon jetzt ein Meilenstein für Stabilitätsuntersuchungen des derzeitigen Massestandards: Da man von einer Drift der Masseskala von mindestens $0,5 \mu\text{g}$ pro

Bild 8:
Übersicht der zzt. genauesten Bestimmungen der Avogadro-Konstante (IAC: *International Avogadro Coordination*, NIST: *National Institute of Standards and Technology* – USA, NRC: *National Research Council of Canada*)

Jahr ausgeht, könnte man mithilfe von Si-Kugeln innerhalb eines Zeitraums von 10 Jahren erstmals diese Drift beobachten. Das CCM fordert für eine Neudefinition der Masseinheit 2018 drei unabhängige Bestimmungen der Planck-Konstante. Mit den Ergebnissen des Avogadro-Projekts, der NRC-Wattwaage und der neuen Wattwaage des NIST (NIST-4) ist diese Bedingung erfüllt. Damit steht aus Sicht der PTB einer Neudefinition der Masseinheit Kilogramm nichts mehr im Wege.

Danksagung

Die Autoren dieses Beitrags hatten (P. B.) und haben (H. B.) beim Avogadro-Projekt neben ihrer eigenen wissenschaftlichen Aufgabe eine koordinierende Funktion als Projektleiter. Die Autoren möchten sich daher bei allen Kolleginnen und Kollegen des Avogadro-Projekts für alle technischen Produktionsschritte, messtechnischen Leistungen, mathematischen Auswertungen und (das auch!) wissenschaftspolitischen Entscheidungen bedanken. All diese Einzelleistungen bilden die Grundlage für den Erfolg des Avogadro-Projekts. Zu den beschriebenen Arbeiten haben einige Kollegen besonders beigetragen, denen hier auch besonders gedankt sei: Birk Andreas, Guido Bartl, Michael Borys, Ingo Busch, Bernd Güttler, Michael Krumrey, Ulrich Kuetgens, Arnold Nicolaus, Axel Pramann, Olaf Rienitz und Detlef Schiel.

Literatur

- [1] B. Andreas, Y. Azuma, G. Bartl, P. Becker, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, M. Gray, P. Fuchs, K. Fujii, H. Fujimoto, E. Kessler, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, P. Manson, E. Massa, S. Mizushima, A. Nicolaus, A. Picard, A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, S. Valkiers, A. Waseda; Determination of the Avogadro constant by counting the atoms in a ^{28}Si crystal, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 030801
- [2] Y. Azuma, P. Barat, G. Bartl, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, L. Cibik, G. D'Agostino, K. Fujii, H. Fujimoto, A. Hioki, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, E. Massa, R. Meeß, S. Mizushima, T. Narukawa, A. Nicolaus, A. Pramann, S. A. Rabb, O. Rienitz, C. Sasso, M. Stock, R. D. Vocke Jr, A. Waseda, S. Wundrack, S. Zakej; Improved measurement results for the Avogadro constant using a ^{28}Si -enriched crystal, *Metrologia* **52** (2015) 360–375
- [3] International determination of the Avogadro constant, special issue, ed. by E. Massa and A. Nicolaus, *Metrologia* **48** (2011) 1–119
- [4] I.M. Mills, P.J. Mohr, T.J. Quinn, B.N. Taylor, E. R. Williams; Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005) *Metrologia* **43** (2006) 227–246
- [5] P. Becker, P. De Bièvre, K. Fujii, M. Gläser, B. Inglis, H. Lübbig, G. Mana; Consideration on future redefinitions of the kilogram, the mole and of other units, *Metrologia* **44** (2007) 1–14
- [6] U. Bonse, M. Hart; An x-ray interferometer. *Appl. Phys. Lett.* **6** (1965) 155–156
- [7] P. Becker, K. Dorenwendt, G. Ebeling, R. Lauer, W. Lucas, R. Probst, H.-J. Rademacher, G. Reim, P. Seyfried, H. Siegert; Absolute measurement of the (220) lattice plane spacing in a silicon crystal, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 1540–1543
- [8] P. Seyfried, P. Becker, A. Kozdon, F. Lüdicke, F. Spieweck, J. Stümpel, H. Wagenbreth, D. Windisch, P. De Bièvre, H.H. Ku, G. Lenaers, T.J. Murphy, H.J. Peiser, S. Valkiers; A determination of the Avogadro Constant, *Z. Phys. B Condensed Matter* **87** (1992) 289–298
- [9] P. Becker, H. Bettin, H.-U. Danzebrink, M. Gläser, U. Kuetgens, A. Nicolaus, D. Schiel, P. De Bièvre, S. Valkiers, P. Taylor; Determination of the Avogadro constant via the silicon route, *Metrologia* **40** (2003) 271–287
- [10] P. Becker; History and progress in the accurate determination of the Avogadro constant, *Rep. Prog. Phys.* **64** (2001) 1945–2008
- [11] Yu. V. Tarbeyev, A.K. Kaliteyevsky, V.I. Sergeev, R.D. Smirnov, O.N. Godisov; Scientific, Engineering and Metrological Problems in Producing Pure ^{28}Si and Growing Single Crystals, *Metrologia* **31** (1994) 269–273
- [12] P. Becker, D. Schiel, H.-J. Pohl, A.K. Kaliteyevsky, O.N. Godisov, G.G. Devyatykh, A. V. Gusev, A.D. Bulanov, S.A. Adamchik, V.A. Gavva, I.D. Kovalev, N.V. Abrosimov, B. Hallmann-Seiffert, H. Riemann, S. Valkiers, P. Taylor, P. De Bièvre, E.M. Dianov; Large-scale production of highly enriched ^{28}Si for the precise determination of the Avogadro constant, *Meas. Sci. Technol.* **17** (2006) 1854–1860
- [13] I. Busch, Y. Azuma, H. Bettin, L. Cibik, P. Fuchs, K. Fujii, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, S. Mizushima; Surface layer determination for the Si spheres of the Avogadro project, *Metrologia* **48** (2011) 62–82
- [14] G. Bartl, M. Krystek, A. Nicolaus, W. Giardini; Interferometric determination of the topographies of absolute sphere radii using the sphere interferometer of PTB. *Meas. Sci. Technol.* **21** (2010) 115101
- [15] B. Andreas, I. Ferroglio, K. Fujii, N. Kuramoto, G. Mana; Phase corrections in the optical interferometer for Si sphere volume measurements at NMII, *Metrologia* **48** (2011) 104–111



- [16] R. Schwartz; Precision determination of adsorption layers on stainless steel mass standards by mass comparison and ellipsometry: Part II. Sorption phenomena in vacuum, *Metrologia* **31** (1994) 129–136
- [17] A. Picard, H. Fang; Methods to determine water vapour sorption on mass standards, *Metrologia* **41** (2004) 333–339
- [18] A. Picard, N. Bignell, M. Borys, S. Downes, S. Mizushima; Mass comparison of the 1 kg silicon sphere AVO#3 traceable to the International Prototype K, *Metrologia* **46** (2009) 1–10
- [19] M. Gläser, R. Schwartz, M. Mecke; Experimental Determination of Air Density Using a 1 kg Mass Comparator in Vacuum, *Metrologia* **28** (1991) 45–50
- [20] A. Picard, P. Barat, M. Borys, M. Firlus, S. Mizushima; State-of-the-art mass determination of ^{28}Si spheres for the Avogadro project, *Metrologia* **48** (2011) 112–119
- [21] O. Rienitz, A. Pramann, D. Schiel; Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 1 – theoretical derivation and feasibility study, *Int. J. Mass Spectrom.* **289** (2010) 47–53
- [22] G. Mana, O. Rienitz; The calibration of Si isotope ratio measurements, *Int. J. Mass Spectrom.* **291** (2010) 55–60
- [23] A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel; Silicon Isotope Ratios Affected by Sodium-Induced Broadband Interference in High Resolution Multicollector-ICPMS, *Analytical Chemistry* **84** (2012) 10175–10179
- [24] A. Pramann, K-S. Lee, J. Noordmann, O. Rienitz; Probing the homogeneity of the isotopic composition and molar mass of the ‚Avogadro‘-crystal, *Metrologia* **52** (2015) 800–810
- [25] S. W. Biernacki; The Influence of Temperature, Isotope Composition and Impurities on the Lattice Parameter of Si, *Metrologia* **31** (1994) 251–254
- [26] H. Bettin, H. Toth; Solid density determination by the pressure-of-flotation method, *Meas. Sci. Technol.* **17** (2006) 2567–2573
- [27] M.L.W. Thewalt, M. Steger, A. Yang, N. Stavrias, M. Cardona, H. Riemann, N. V. Abrosimov, M. F. Churbanov, A. V. Gusev, A. D. Bulanov, I. D. Kovalev, A. K. Kaliteevskii, O. N. Godisov, P. Becker, H.-J. Pohl, J. W. Ager III, E. E. Haller; Can highly enriched ^{28}Si reveal new things about old defects? *Physica B* **401–402** (2007) 587–592
- [28] S. Simmons, R. M. Brown, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M.L.W. Thewalt, K.M. Itoh, J.J.L. Morton; Entanglement in a solid-state spin ensemble, *Nature* **470** (2011) 69–72
- [29] C. Williams; private Mitteilung 2011
- [30] P. Becker, H.-J. Pohl, H. Riemann, N. Abrosimov; Enrichment of silicon for a better kilogram, feature article, *Phys. Stat. Sol. A* **207** (2010) 49–66
- [31] [CCM 2013] Consultative Committee for Mass and Related Quantities (CCM), Report of the 14th meeting (2013) to the International Committee for Weights and Measures, <http://www.bipm.org/utls/common/pdf/CC/CCM/CCM14.pdf> (Letzter Zugriff am 13.06.2016)
- [32] M. Gläser, M. Borys, D. Ratschko, R. Schwartz; Re-definition of the kilogram and the impact on its future dissemination, *Metrologia* **47** (2010) 419–428

