



Title	沃化銀と沃化アンモニアで汚された氷の表面に現われる階段的成長
Author(s)	佐藤, 尚之; SATO, Nobuyuki; 小林, 禎作 他
Citation	低温科学. 物理篇, 28, 73-80
Issue Date	1971-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18139
Type	departmental bulletin paper
File Information	28_p73-80.pdf



沃化銀と沃化アンモニウムで汚された氷の 表面に現われる階段的成長*

佐藤 尚之

(北海道大学大学院 理学研究科)

小林 禎作

(低温科学研究所)

(昭和45年9月受理)

I. 緒 言

結晶の成長に伴って、結晶表面にステップ構造が見られることは良く知られているが、気相から成長する氷については、Hallett¹⁾がコヴェリン劈開面上でのエピタクシーの実験から、氷の基底面上にステップ状の成長がみられることを報告した。コヴェリン面上で、薄い板状に成長する氷の結晶が、厚さの異なるもの同士接触したり、ゴミなどの異物質と接触したりすると、その接触点から氷の表面上に、新たな円弧状の氷の層がづぎづぎと成長してゆくのが観察される。これらの層の厚みは、氷の表面からの反射光と氷-コヴェリン界面からの反射光との干渉の色の違いから測定されるが、そのステップは高さ200~2000 Åの範囲であった。

小林²⁾はこの氷のステップ成長の模様を16mmカラー映画に撮って解析を行なったが、その中には、回転するらせん階段のようにステップが前進する、つまり、らせん転位にもとづくステップ成長を暗示するものもあった。これらのステップの高さも、やはり、数百Åの程度であった。

Ketcham と Hobbs³⁾は融液から成長しつつある多結晶氷の固液界面にも、らせん状のステップが観察されることを発表した。これらステップのうちあるものは、らせん転位の露頭を中心として成長してゆく典型的な成長過程と思われるが、固液界面で成長しつつあるステップは、下地の結晶方位とは無関係に全面に広がっていった。推定されたステップの高さは0.1~4 μ程度であった。

気相から氷が成長する場合、ステップは主として、底面上に観察されるが、ステップの出現は成長しつつあるときだけとは限らない。樋口⁴⁾は蒸発しつつある氷の結晶底面にも明瞭なステップのあらわれることを報告している。ステップの高さは平均5 μであった。

成長しつつある氷の結晶で、これまでに観察されたステップの高さが(たとえ多重バークス・ベクトルのらせん転位を考えに入れたとしても)、転位による成長理論から予想されるステップの高さに較べて、はるかに高いことは、非常に興味深いことである。

* 北海道大学低温科学研究所業績 第1103号

この論文では、気相から氷が成長する場合、沃化銀と沃化アンモニウムで汚された氷の表面には数 μ 程度のさらに高いステップが観察されたので、そのステップの観察とそれらが出現する条件とについての実験結果を報告する。

II. 実験の手順および装置

著者の一人(小林)は、沃化銀(AgI)、沃化アンモニウム(NH₄I)のアセトン溶液をニクロム線ヒーターによって加熱蒸発させ、立ち昇る黄色い煙状の微粒子を核にして、昇華成長する氷晶を観察しようとした。この煙をまぶしたスライドガラスを冷却してゆくと、ガラス面上には、まず無数の微水滴の凝結が起り、互に併合して大きくなってゆく。間もなく所々から凍結がはじまり、全体は微細な結晶粒から成るいくつかの多結晶になった。成長につれて、それぞれの結晶粒は低い指数の結晶面を現わすが、基底面と思われる部分には、第1図にみられるような段丘状のステップが見られた。

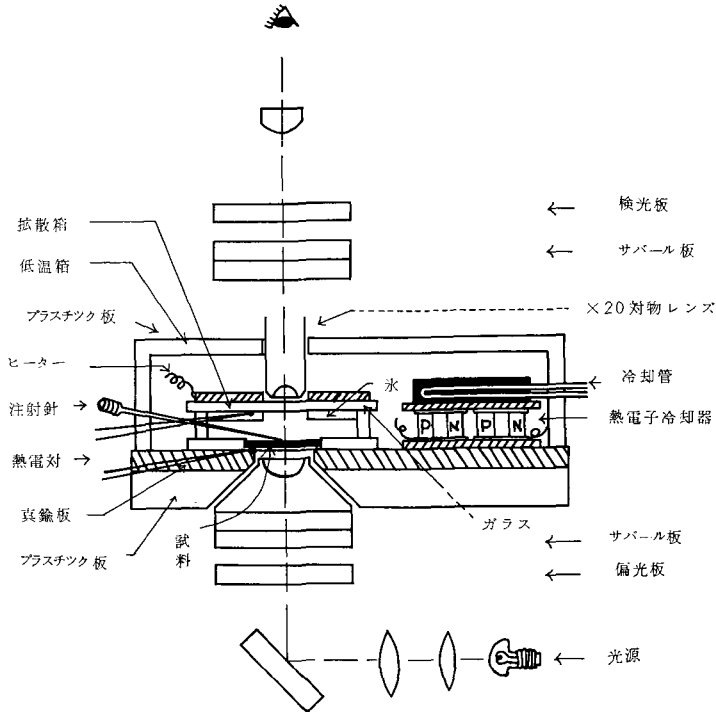


第1図 AgI と NH₄I とのアセトン溶液を燃焼させて出てくる煙状の微粒子で処理したときに、氷の表面にみられたステップ

これら段丘状のステップの出現には、沃化銀、沃化アンモニウムという不純物が氷の気相からの成長に対して、不可欠の働きをしていると予想されたので、それを確かめるため次のような順序で実験を行なった。

- i) 純水(多結晶)上に水蒸気を昇華凝結させて、その表面の成長模様を観察する。
- ii) i)の成長過程の中で、氷の表面に沃化銀と沃化アンモニウムの粒子を同時に付着させ、その表面の成長模様を観察する。
- iii) i)の成長過程の中で、氷表面に沃化アンモニウムの粒子だけを付着させる。
- iv) iii)の過程のあとで、沃化銀の粒子を付着させて、成長を観察する。
- v) i)の成長過程の中で、沃化銀の粒子だけを付着させる。
- vi) v)の過程のあとで、沃化アンモニウムの粒子を付着させて、成長を観察する。

実験は以上の手順で行なわれた。第2図にはこの実験に用いた装置を示す。図にみられるように、氷試料は顕微鏡対物レンズの下の拡散箱の底におき、試料面上の氷の成長を観察した。拡散箱は熱電子冷却器によって底から冷やされるので、水蒸気は拡散箱上面にはりつけた温度の高い氷の表面から、拡散によって氷の試料表面に供給される。拡散箱の外側の空気の温度は一定に保たれるように厚いプラスチック板でできた恒温箱で覆われている。この装置全体は低温室内に置かれた。顕微鏡の対物レンズは拡散箱のなかの水蒸気の拡散場をみださないように拡散箱の外に出されている。対物レンズの焦点距離は5.7 mmであるため、観察する氷の試料面と水蒸気源との距離3 mmと非常に狭くなったが、これに比べ拡散箱の横の寸法が大きいので、水蒸気の拡散場はほぼ一様なものと考えられる。



第2図 実験装置

試料面としては5×2.6 cmのスライドガラス上に貼りつけた多結晶氷を用い、その表面を観察した。この多結晶氷は $-15\sim-20^{\circ}\text{C}$ にあらかじめ冷却した清浄なスライドガラスの上に、 0°C の蒸留水を清浄な「ハケ」ですばやくぬって、急速に凍結させた大きさが約 $50\sim 100\mu$ 程度の結晶粒からなる氷である。試料面の温度は真鍮板を通じての伝導により、熱電子冷却器で調整され、 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の精度で一定に保たれた。

水蒸気源としては、スライドガラスに貼りつけた3枚重ねの濾紙に蒸留水をしみこませて凍結させたものを用いた。水蒸気源の温度調整用ヒーターはガラスウールのシートに、カーボン粉末を塗ったもので、上述のスライドガラスのうらに貼り付けた。これに1~20 Vの交流を流して温度を調整した。濾紙およびヒーターは光学系の途中にあるため、のぞき窓が切り込まれている。

観察する氷の試料面および水蒸気源の温度は熱電対を用いて測定し、この両者の温度差から試料面の水蒸気過飽和度を推定できるようにした。以下に述べる実験においては、水蒸気源と試料面との温度差は 3°C に固定し、試料面の温度は -15°C にして成長の模様を観察した。

沃化銀および沃化アンモニウムの微粒子の発煙には、これらの粉末をそれぞれ直接ニクロム線ヒーターで加熱蒸発させた。空气中で冷えて再凝結した煙状の微粒子は、ゴム製の吸入ポンプで吸い集め、それを細いゴム管を通して第2図中に示されたような注射針の先から噴出させ、薄く貼られた多結晶氷の上に付着させた。沃化銀と沃化アンモニウムの混合アセトン溶液も、やはりこれをニクロム線ヒーターで燃焼させ、その煙を前述のようにして注射針の先より

氷の表面に付着させた。この溶液は人工降雨の実験の際、沃化銀発煙のためによく用いられるもので、2対1の比率の沃化銀と沃化アンモニウムをアセトンに溶かし、水1/3容を加えたものである。人工降雨の実験で沃化銀の発煙のために、沃化銀と沃化アンモニウムとを混ぜてアセトンに溶かすのは、沃化銀単独ではアセトンに溶けないからである。錯塩の形でアセトンに溶かしたものを燃焼させたときに、どのような微粒子から成る煙がでるか詳しい吟味はないようであるが、さきの小林の観察にあるように、沃化銀のほかに水溶性の沃化アンモニウム粒子としても出てくることは疑いないようである⁵⁾。

顕微鏡はステップの観察を容易にするために、Nikonの微分干渉顕微鏡を用いた。この顕微鏡では観察している試料の光学的厚みの傾斜が白色光照明のとき、鋭敏色背景からの干渉色変化として敏感に検出できるので、ステップの観察に適している。

III. 観 察 結 果

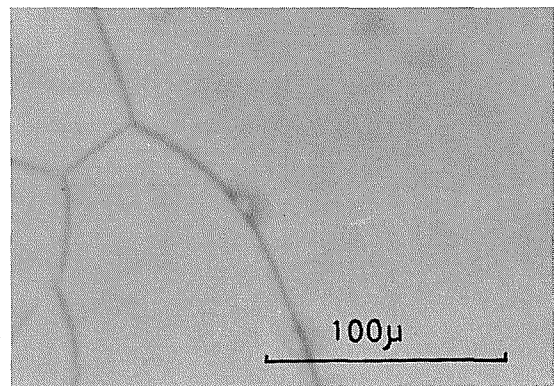
つぎに、観察結果を述べる。

i) 純氷上に水蒸気を昇華凝結させる場合

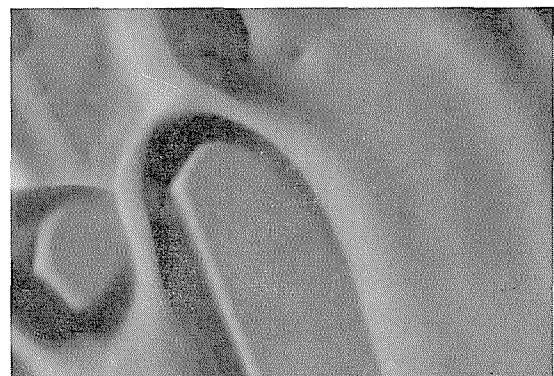
この成長過程の中では、ステップは観察されず、それぞれの結晶粒は低い指数の結晶面を現わすだけであった。第3図aは水蒸気を凝結させる前の氷の表面、bは成長が始まってから8時間後の同じ試料面の写真である。最終的には、各結晶粒はその結晶粒のc軸の傾きの程度により、プリズム面を見せる角柱状の結晶に、あるいは結晶底面を見せる厚角板状の結晶に成長した。このとき、最初の下地の結晶粒が全体として一つの結晶に成長してゆく場合と、一つの結晶粒の上に同じ結晶方位をもついくつかの微結晶が成長する場合とがあった。後者は多分、最初の下地の結晶が多くの副結晶粒からできていたものと思われる。試料面と水蒸気源との間の温度差が大きくなると過飽和度が増し、結晶は骸晶になったり、または樹枝状に伸びたりする。

ii) 沃化銀と沃化アンモニウムの粒子を純氷面に同時に付着させた場合

沃化銀、沃化アンモニウムのアセトン溶液を燃焼させ、その煙を付着させると2~3分で、第4図のようなステップが現われた。結晶粒のc軸方向が観察している試料面に垂直である場



a)

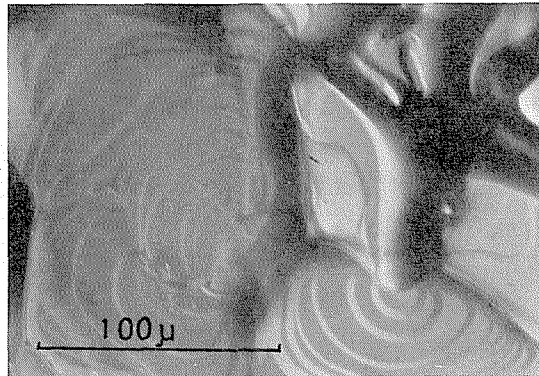


b)

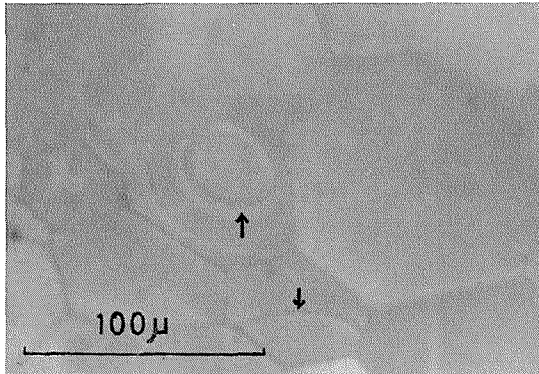
第3図 純氷(多結晶粒)面上での成長

a) 成長前 b) 成長後

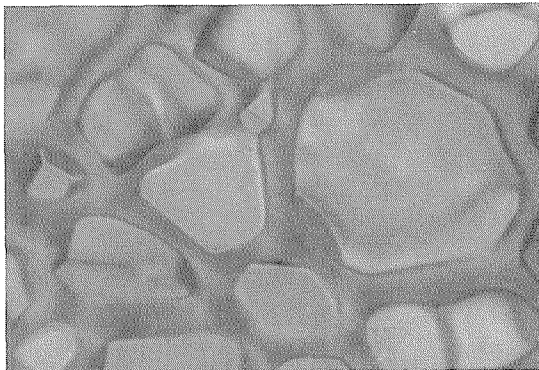
合には、第1図、第4図のような多層の同心円状のステップを現わす。(結晶粒のc軸がかたむいている場合にはその傾いた基底面上に現われたステップは間隔がつかって見える。)ステップのうち前進速度の速いものは、遅いものに追いつて併合し段差の大きい一つのステップとなりいわゆる bunching をおこす。ひとたびステップが形成されたあとでは、ステップはもはや増殖を起すことはなく、bunching によって数を減らすだけであった。ついには平らな結晶底面を形成してゆく。この過程を示す一つの例が第5図(a, b)にかかげられている。図aのなかで↑印はすでにいくつかのステップが bunching を起した段差の大きいステップであるが、6時間後には結晶粒はb図のようなステップのない平らな底面を現わした。しかし、このようなステップーステップの成長過程はプリズム面を現わすような結晶粒の上では観察されなかった。



第4図 沃化銀と沃化アンモニウムを共に氷の多結晶上に付着させたときみられたステップ



a)



b)

第5図 多結晶粒上に沃化銀と沃化アンモニウムを共に付着させた場合にみられるステップ

- a) 結晶表面のステップ(↑印のもの)
- b) 6時間後、ステップは消えて結晶底面をみせる

iii) 氷の表面に、沃化アンモニウムの微粒子だけを付着させた場合

このとき結晶表面は薄く濡れているように見える(第6図a)。これは沃化アンモニウムが水に対して可溶性であるから、氷点降下を生じて氷の表面は沃化アンモニウムの飽和溶液の薄い膜でおおわれているためと思われる。特に、結晶粒界ではその濡れが顕著であるようにみえる(第6図a)。

水蒸気を供給しつつこの成長を観察すると、この液状膜の下には第6図bのような平らな面が現われてくる。表面が濡れているので、第3図bや第5図bのようなはっきりした鋭い稜や縁はみられ

ずまるみをおびていた。

十分に注意して成長を観察したが、結晶表面上にはステップは現われてこなかった。

iv) 沃化アンモニウムの粒子を付着させた数分後に、沃化銀の粒子を結晶粒表面上に付着させた場合

数分後に結晶表面には第7図のように、ステップが現われた。

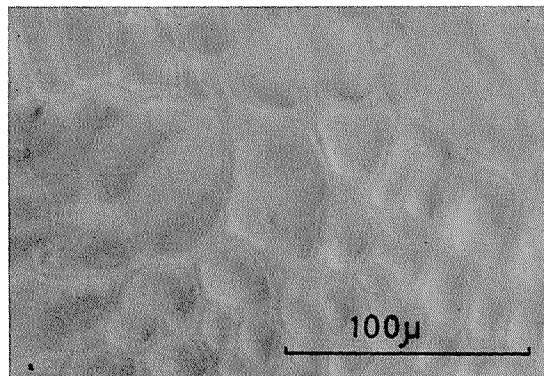
このステップは ii) で述べたように増殖することなく、bunching をしながら成長していった。このステップの現われるのはやはり結晶底面だけであり、プリズム面には現われなかった。第7図のステップの現われていない結晶粒の表面に点々とみえる小円は、沃化アンモニウムの大きな粒子のために生じた結晶表面の凹みではないかと思われる。

v) 沃化銀の粒子だけを多結晶氷の表面に付着させた場合

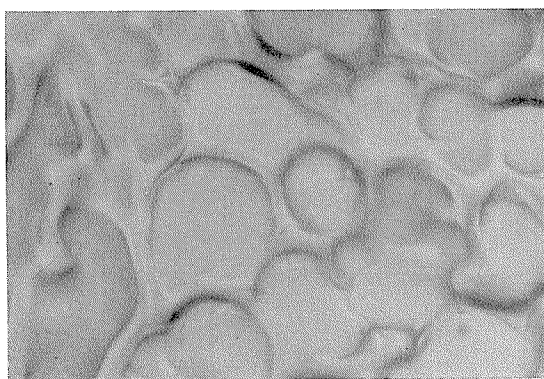
沃化銀の煙は光学顕微鏡で見える程度の大きさから、顕微鏡では見えないほどの微粒子となって多結晶氷の表面に付着した。この場合、結晶粒の結晶方位の違いにより角柱状や厚角板状に成長したが、柱面にも底面にもステップはみられず、沃化銀粒子だけの場合 i) の純氷面の成長と殆んど差はみられなかった。

vi) 沃化銀の粒子だけを付着させた数分後、沃化アンモニウムの粒子をその上に付着させた場合

これは iv) の手順と逆の過程であるが、このときも2~3分で、結晶表面には第8図のようなステップが現われた。やはり、ii) や iv) で述べたようにステップの増殖はみられないが、bunching しながら成長していった。



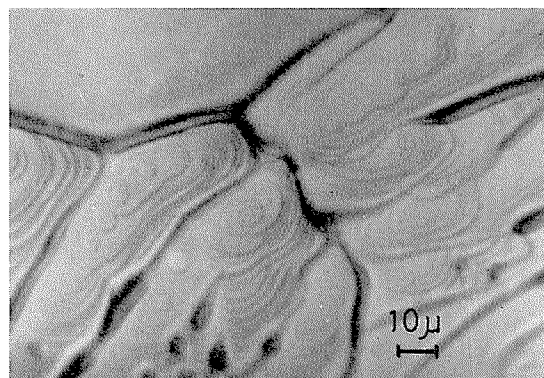
a)



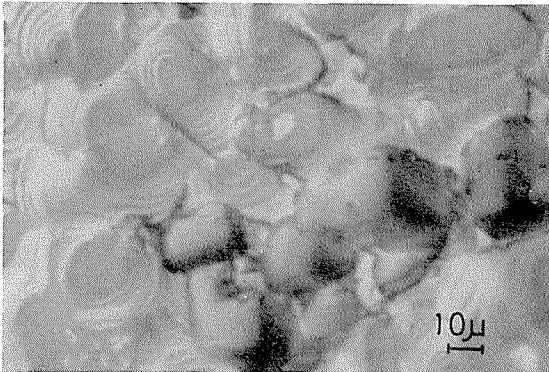
b)

第6図 多結晶粒上に沃化アンモニウムを付着させた場合

- a) 沃化アンモニウムを付着させた直後、結晶粒界が濡れているのがわかる
- b) 成長後、平滑な結晶面をみせている



第7図 沃化アンモニウムを付着させてから、沃化銀を付着させた場合に現われたステップ



第8図 沃化銀を付着させてから、沃化アンモニウムを付着させた場合に現われたステップ

第8図の中央近くの部分はプリズム面を見せており、ステップは観察されないが、他の部分ではステップが現われ、bunchingをしながら、最後には結晶底面を現わしていった。

次に、ステップの高さについて述べる。ステップの全体の高さは顕微鏡の微動ハンドルの読みを用いて測定し、何層かのステップについて、その高さの平均をとった。いくつかのステップについて、測定した結果を第1表にあげる。この表からわかるように、ステップの高さは数 μ で、これまでに報告された結晶表面のステップの高さに較べて、はるかに高い。

IV. ま と め

スライドガラス上に薄く貼った多結晶氷を -15°C に保ち、試料面と水蒸気源との温度差を 3°C に保って、空気中での水蒸気の拡散により成長を行なわせた。この際、沃化銀と沃化アンモニウムの粒子を一緒に付着させることにより、第4図、第7図、第9図のようなステップが観察された。

このステップは高さが数 μ であり、氷の結晶底面にしか現われなかった。また、沃化銀および沃化アンモニウムの粒子のどちらか一方だけでは、このようなステップは観察されず、両者が共存するときのみ現われた。しかし、このステップは一度形成されたあとは増殖されることはなく、bunchingによって数を減らし、やがてなめらかな結晶底面を形成しながら消え去ってゆく。このようなステップはプリズム面には全く観察されなかった。

以上、実験結果だけについて述べたが、このようなステップの成長の機構を調べるのは、これからの課題である。

終りに、この研究を行なうに当たり、終始、御指導御鞭撻下さった黒岩大助教授に深く感謝の意を表わします。

文 献

- 1) Hallett, J. 1961 The growth of ice crystals on freshly cleaved covellite surfaces. *Phil. Mag.*, **6**, 1073-1087.

第1表 ステップの平均の高さ

ステップ 上 段	ステップ 下 段	ステップ の 数	1 ステップ 当 り
180 μ ~144 μ		6 ステップ	6 μ
196 μ ~166 μ		4 "	7.5 μ
184 μ ~168 μ		3 "	5 μ
166 μ ~156 μ		8 "	1.2 μ
168 μ ~144 μ		8 "	3 μ
180 μ ~148 μ		5 "	6 μ

この場合にも、ステップは結晶底面にだけ現われ、プリズム面には現われなかった。

- 2) Kobayashi, T. 1965 The growth of ice crystals on covellite and lead iodide surfaces. *Contr. Inst. Low. Temp. Sci.*, **A 20**, 1-20.
- 3) Ketcham, W. M. and Hobbs, P. V. 1968 Step growth on ice during the freezing of pure water. *Phil. Mag.*, **18**, 659-661.
- 4) Higuchi, K. 1958 The etching of ice crystals. *Acta Metall.*, **6**, 636-642.
- 5) Mossop, S. C. and Jayaweera, K. O. L. F. 1969 AgI-NaI Aerosols as Ice Nuclei. *J. App. Meteorol.*, **8**, 241-248.

Summary

When the surface of ice crystal developing from vapor phase was exposed to smoke generated by burning of a mixed solution of AgI and NH_4I in acetone, thick growth steps were observed on the basal surfaces as shown in Fig. 1. Experimentations were made by use of a differential interference microscope to investigate how impurities play an important role in the formation of such thick growth steps. The following results were obtained; when the basal surface of the growing ice crystal was exposed to the smoke of AgI or NH_4I alone, no step growth was observed on it as in the case of the basal surface developing from pure vapor, but when the surface was exposed to AgI smoke and then to NH_4I smoke, and vice versa, thick growth steps were observed. Average step heights observed were 1-8 μ . These experiments imply that the co-existence of AgI and NH_4I on the growing basal surface is necessary to produce the thick growth steps appearing thereon.