



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	走査型電子顕微鏡による氷の表面の観察
Author(s)	鈴木, 重尚; SUZUKI, Shigenao
Citation	低温科学. 物理篇, 32, 1-12
Issue Date	1974-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18241
Type	departmental bulletin paper
File Information	32_p1-12.pdf



走査型電子顕微鏡による氷の表面の観察*

鈴木重尚
(低温科学研究所)
(昭和49年10月受理)

I. ま え が き

普通の透過型電子顕微鏡で観察できる試料はその厚さが 0.1μ 以下に制限される。ところが、最近開発された走査型電子顕微鏡(以下S.E.M.とかく)は透過型電子顕微鏡と違って厚いbulkの試料の表面をレプリカのような特殊技術に頼ることなく直接観察することができるので、従来の透過型電子顕微鏡ではえられなかった多くの情報をもたらしつつある。

1969年J. D. Cross¹⁾は、S.E.M.を用いて氷の表面構造を直接観察した。氷の表面を直接電子顕微鏡で観察しようとするとき、氷の表面の蒸気圧力を鏡体内部の真空圧と同程度かまたはそれ以下に下げる必要がある。さもなければ氷は鏡体内部で蒸発してしまう。たとえば、鏡体内部の真空度が 10^{-4} Torr.ならば試料温度は少なくとも -80°C 以下に保つ必要がある。また、氷は電気的には絶縁物と考えられるから、電導性の悪い試料表面をS.E.M.で観察するようときには、走査ビームによる表面の帯電防止のためうすい金属膜を蒸着する必要もある。ところがCrossは氷の温度をとくに下げる工夫もせず、また表面に金属薄膜を蒸着することもせず、いきなりS.E.M.の内部に氷を入れて表面の電子顕微鏡像を撮影することに成功した。これは氷試料をS.E.M.に入れて真空にすると氷の表面ははげしく蒸発し、その時奪われる潜熱によって試料の表面温度が下り、蒸気圧が低くなるからである。S.E.M.の鏡体は常温の部屋におかれていたので、鏡体から試料への熱伝導を断するため、彼は試料をガラス片で支持した。また、氷の表面に金属薄膜を蒸着しなくとも一応写真がとれたのは氷の表面の高い電導性²⁾のためと考えられた。しかしCrossの撮影した氷の表面の写真は、比較的温度の高い蒸発しつつある氷の表面像であったから像のぼやけをまぬがれることはできなかった。

近年開発された冷却型走査電子顕微鏡(Cryo-scanning E.M.)は後で述べる様に、液体窒素で氷の温度を低くし蒸気圧を下げるための特別な工夫がされているので、氷の表面の観察が容易にでき、はるかに明瞭な写真がとれるようになった。我が国で冷却型走査電顕を使用し氷の表面観察を最初に行ったのは佐藤(1972, 73)³⁾である。著者も最近この冷却型S.E.M.を使用して氷の表面構造の研究を進めつつあるので、以下にその予備的な観察結果を報告する。

II. 冷却型 S.E.M. の原理と試料の作成

電子顕微鏡内部は 10^{-6} Torr.程度の高真空に保たれているので、氷の表面構造を観察するには、蒸気圧を鏡体内部の真空度と同程度に下げた方がよい。このため鏡筒内部の試料支持台

* 北海道大学低温科学研究所業績 第1329号

は、顕微鏡の外側から液体窒素によって間接的に冷却できるよう工夫されている。この装置によって試料支持台は -150°C 以下に長時間保つことが出来る。氷の蒸気圧は、 -110°C 以下の温度では 10^{-7} Torr. のオーダーになるので、真空の中でも氷表面からの蒸発なしに十分観測可能である。

検鏡しようとする氷のサンプルは、予め低温室内で電子顕微鏡用の試料ホルダーに固着し、試料の融解、及び試料表面への結霜や汚染を防ぐため金属のキャップをかぶせ魔法びんに入れてから常温の電顕室に運ばれる。魔法びんからとり出された試料は、キャップをかぶせたまま液体窒素に浸して冷却し、電顕の予備排気室の既に冷却されているコールドステージにセットされる。予備排気室の真空度が鏡筒内部の真空度に等しくなってから遠隔操作でキャップをはずし、試料表面を露出して鏡筒内部に挿入される。

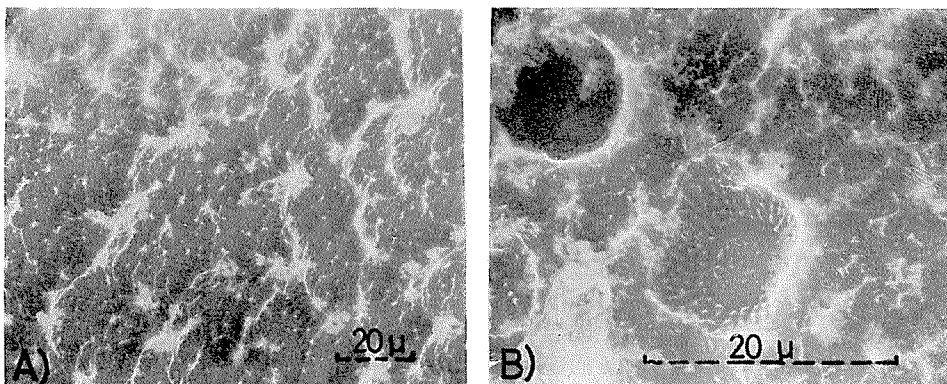
著者は、加速電圧 $5\sim 15\text{ kV}$ で、最高 1 万倍程度の倍率で氷の表面を観察した。このとき分解能は 1000 \AA であった。

III. 観察結果と考察

1. 蒸発しつつある氷の表面と蒸発蝕像

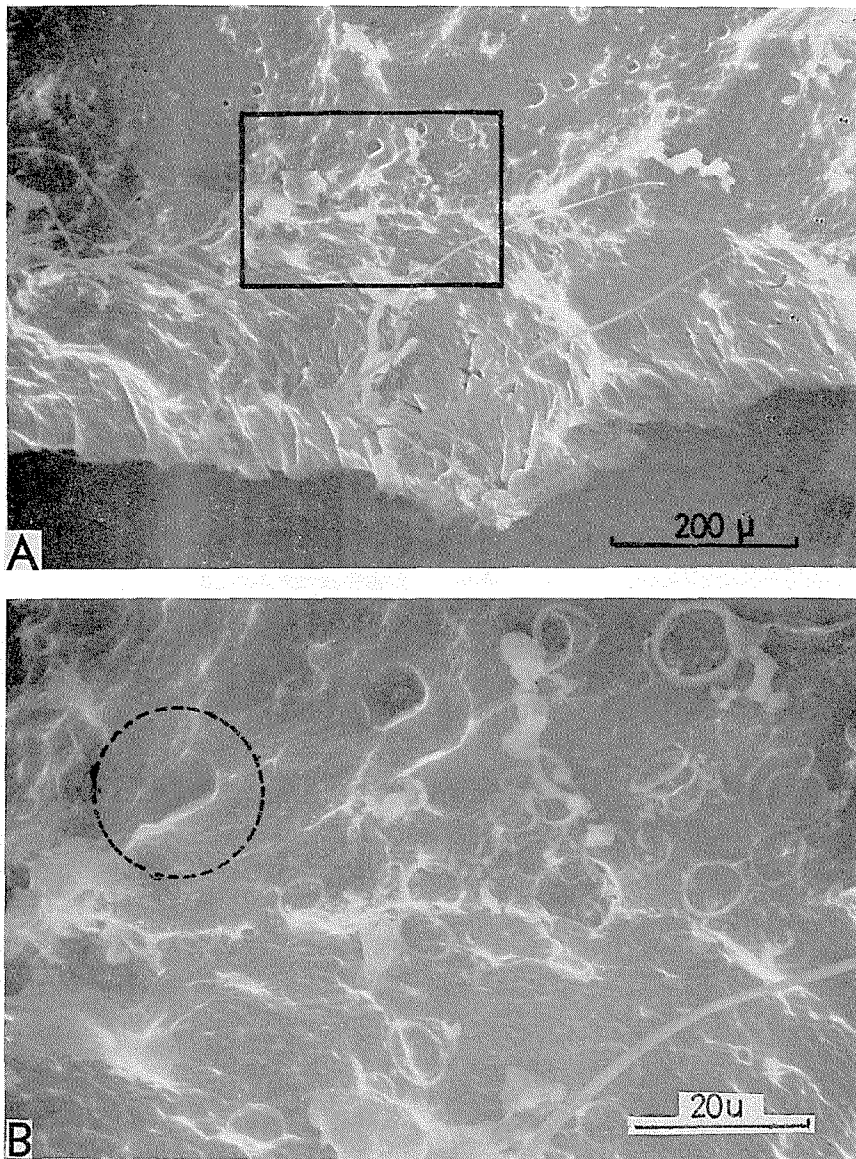
第 1 図の写真は、蒸溜水をシャーレに入れて -10°C で凍結させて作った単結晶氷の表面で写真の面が底面である。この写真を撮影したときの温度は -100°C であったから、氷の底面はいくらか蒸発しつつあった。電顕下で氷の表面の蒸発の様子を観測していると試料の全面が層状に (step-by step に) 蒸発していくのではなく、部分的に昇華が進行し氷の表面がペッチ状にえぐれてゆく。その過程で蒸発が遅れ、のこされた部分は繊維状になり、白く輝いて見える (A 図)。倍率を上げてくわしく観察してみると B 図のように、特に昇華速度の大きい場所が月面のクレータのような凹みになる。このようなクレータが生成される場所が氷の構造とどういふ関連があるか詳細なことはわかっていないが、同様な観察はすでに佐藤³⁾によっても観測されている。よく注意してみると、このクレータに似た穴の側面は白い斑点状の模様が見え、底にあたる場所は比較的平らであることがわかる。

低温室の中で予め冷した電顕用の金属製試料支持台の上を 0°C の蒸溜水に浸した筆ですば



第 1 図 氷の表面の蒸発模様

やくなでると水の膜は急速に凍結し、大きさが $30\sim 50\mu$ 程度の氷の微結晶が出来る⁴⁾。第2図はこのようにして作った多結晶氷の試料を電顕のなかで -100°C の温度に冷却して観察したときの写真である。先ずA図に注目すると、前に述べた昇華による孔が線状にならんで分布しているのがわかる。写真の下部の黒い部分は、試料ホルダーの金属の地であって氷ではない。B図はA図の四角のワックで囲った部分を拡大した写真である。A図の写真がとられてから約5分後に倍率をあげて撮影した。黒い破線で示した凹みは5分前のA図では発見されなかった。5分前に白く輝いていた氷の小さな鱗片状の薄片が昇華して消失し、そのあとに凹みが出現したと思われる。何れの孔も周縁部の氷はうすくまわっているようにみえる。またB図で

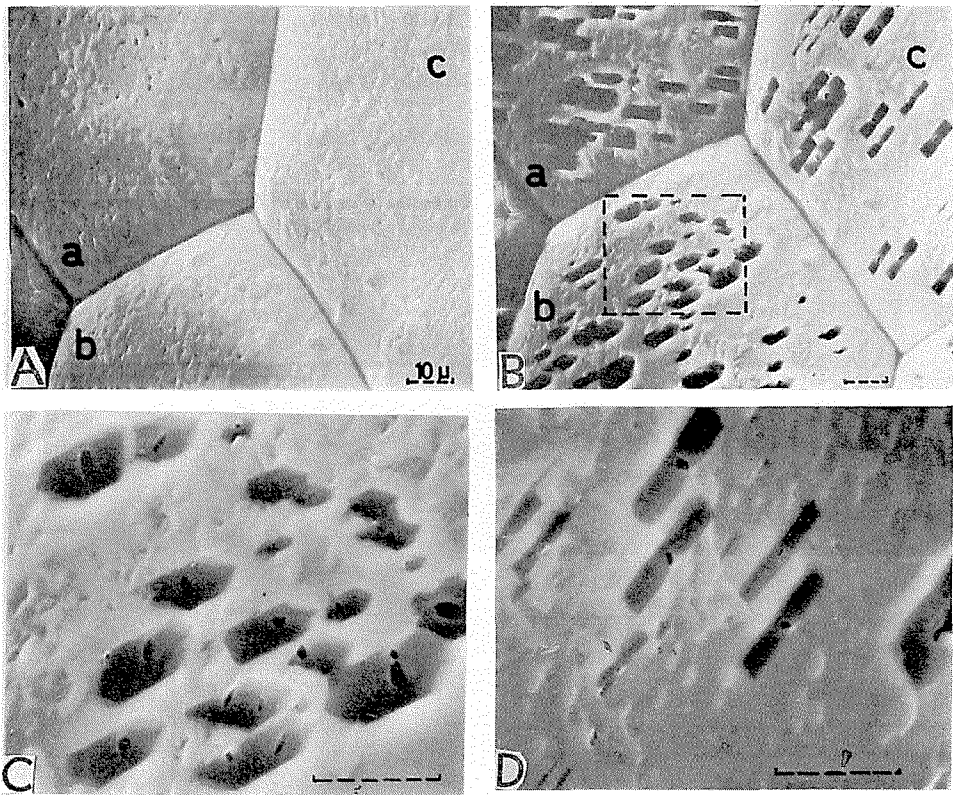


第2図 氷の表面の蒸発

は、昇華孔とほぼ同じ大きさの輪状の模様が重なり合っていることがわかる。中央の上部の方にあるクレータ状の昇華孔の中には、更に小さな 2μ 程度の孔の存在が確認される。

1955年、Truby⁵⁾は、水の凍結でつくった氷の表面のレプリカを作って、電子顕微鏡で観測したところ、氷の表面には転位コアの露頭と思われる孔があることを報告した。氷の表面が真空にさらされたとき、転位コアの露頭で優先的な蒸発がおり、深い孔を作る可能性もありうる。

第3図は、第2図と同様にしてつくった純氷の多結晶氷の表面である。この試料は、電顕にかける前に -10°C の低温室で4日間熱処理して結晶粒成長をさせたものである。第3図の写真は、電子線を試料表面に対して 45° の角度に保って走査して撮影したものであるから、写真の水平方向は上下方向に対して $1/\sqrt{2}$ だけ縮小された像になっている。A図は、 -150°C で撮影された表面であるが、各々の結晶粒の表面は粒界に向かってなだらかな曲率をもっており、粒界自身は 0.8μ 程度の幅で結晶粒表面に対し黒いコントラストを示している。結晶粒の表面には、パッチ状の白い斑点が全面に分布していた。よく注意してみると、白い斑点の中には大



第3図 多結晶氷の表面と蒸発蝕像

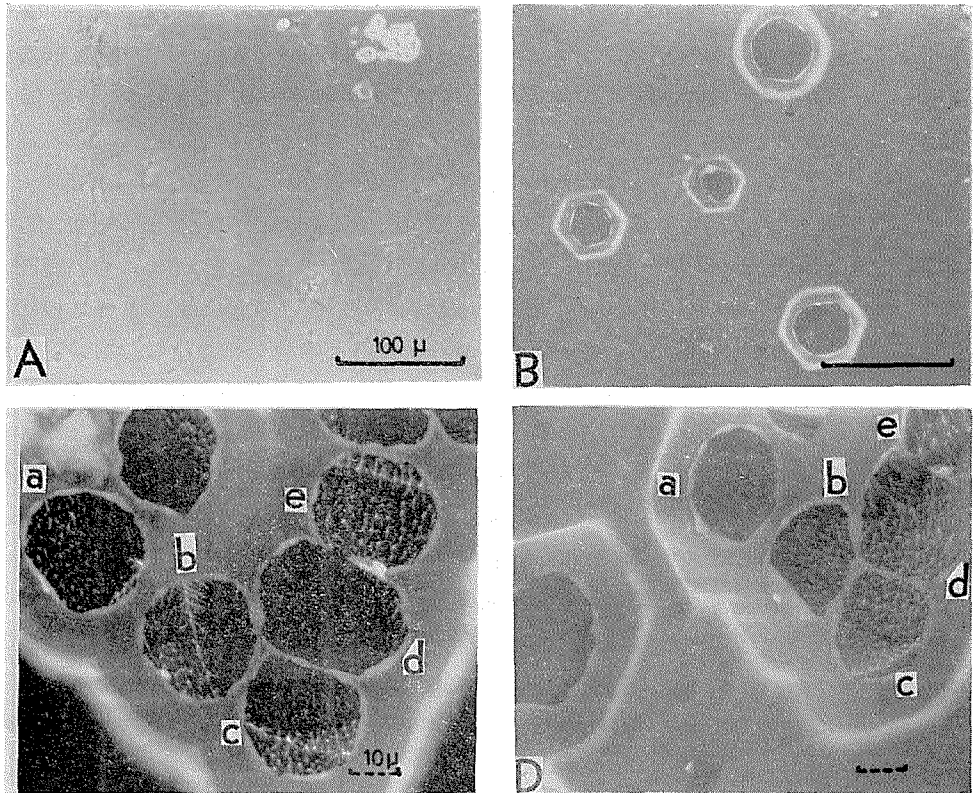
- A) -10°C で4日間熱処理してからみた多結晶氷の表面
- B) わずかに蒸発をさせて蝕像ができた氷の表面
- C) 蒸発蝕像の拡大図
- D) 蒸発蝕像の拡大図

(図中に破線で示したスケールはすべて 10μ である)

きさが 0.5μ 以下の黒い斑点がちらばっている。これらの斑点は、多分小さな表面の凹みであろうと想像される。その密度は各結晶粒あたり約 $10^4\sim 10^5$ 個/cm²である。この写真を撮影したあと、試料は電顕の予備排気室に移され、そこで氷の温度を -80°C にあげてから約25分間放置し、再び本室のなかに入れてA図と同じ場所を観察したのがB図である。図にみられるように、各々の結晶粒の表面にはそれぞれの結晶粒の結晶学的配位に特有な形の蒸発ピットが出現した。ピットの形状から判断すると、結晶粒aとcはほぼ柱面、bは底面がでていることがわかる。写真AとBを対応させてみると、B図の蒸発ピットはA図の各結晶粒の表面に分布していた小さな黒い斑点を中心として成長したようにみえる。写真Cは、写真Bの結晶粒bのなかの破線がかかったピットを拡大したもの、写真DはB図の結晶粒Cのピットの一部分を拡大したものである。大きな六角形または細長い四角形のピットのなかに、その成長の中心になったと思われる1つないしは2つの黒い孔があることがわかるであろう。大きなピットのなかにある小さな黒い斑点を“孔”と判断したのは、もしこれら斑点が凸面でかこまれた固体粒子であったなら、二次電子放射のため白く輝いて撮影されると考えられるからである。しかし、氷の表面の二次電子像の正しい解釈は、氷の表面の電気的性質との関連で判断されるべきである。くわしく観察してみると、これら蒸発ピットのなかに見える黒い斑点のあるものは、A図を撮影したときよりも少し大きく成長しており、外形は不規則ではあるがはっきりした周縁をもつ多角形になっている。この事実も、これを“孔”と判断する一つの根拠をあたえる。しかし、なかには何の変化も示さないものや、周囲にピットを作らないものもあって複雑である。

2. 電子線の走査角度と像のコントラスト

第4図は、KClを 10^{-1} mole添加した水を凍結して作った単結晶氷の底面の走査電顕像である。Aは、 -150°C で撮影されたまだ蝕像の出現していない平らな氷の表面である。B、C、D図は、この試料を -50°C に高め、予備排気室のなかで約9分間だけ蒸発させてから観察したものである。B図にみられる様に、氷の表面には底面に特有な六角形のピットが出現した。白く光っている六角形の模様内部に、くっきりと黒い六角形の孔がある。この孔は蒸発がさかんにおこっている昇華孔と考えることができる。六角形の昇華孔のふちはくずれて丸味をおびているものもある。走査電顕像のコントラストは、試料面の二次電子放射の強度できまるとすると、白く輝いている部分は2次電子が放出されやすい尖った部分であり、輝度の弱い黒い部分は2次電子の放出の少ない凹んだ部分であると考えることができる。この考えが正しいとすれば、輝度の弱い昇華孔の周辺がシャープに白く光っているのは孔の縁辺がすどく角ばっているためと考えられる。そうすると、外側の六角形の輪隔が白くぼやけているのは、外側の六角形のふちはシャープではなく丸みを帯びているためと解釈される。しかし前にも述べたように、氷の表面は金属膜を蒸着することなしに観察されているのであるから、氷の表面の電荷分布を考慮することなしには、像のコントラストの正確な解釈はできないであろう。第4図Cは、同じ試料面を(但しB図と異なる場所)試料面に対し 90° の角度でビームを照射し、走査した場合の写真、D図は 45° で走査した場合の写真である。孔aに着目すると、C図では白い斑点状のものが内部に散在して見えるが、D図ではその構造が見えない。孔dに注目すると、そ



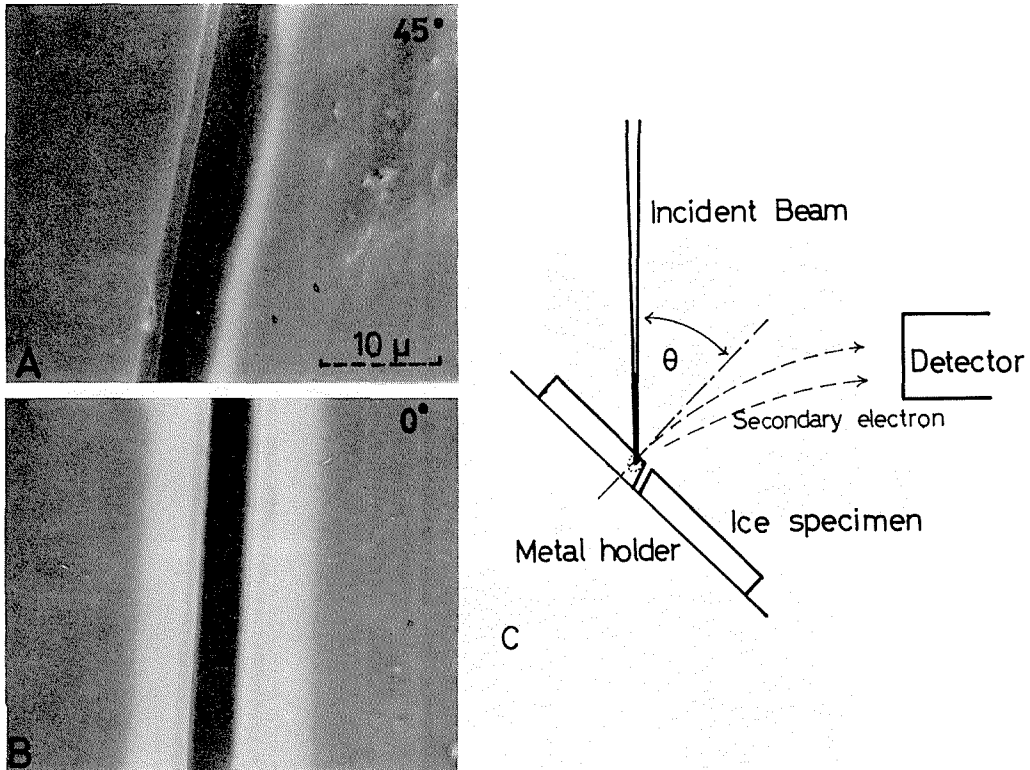
第4図 KClを含んだ単結晶氷の表面

- A) KClを含んだ氷の表面
- B) わずかに蒸発させて蒸発蝕像が生じた写真
- C) 蒸発蝕像
- D) 蒸発蝕像，C図と同じ場所で試料を傾斜させて撮影した

(図中で実線で示したスケールは100 μ ，破線で示したのは10 μ である。)

の逆の関係になっている。一般に絶縁物の表面を電顕下で観察した場合，電子線による帯電がおこる。その際，ビームの照射角度を変えると帯電がとれるという報告がある⁶⁾。二次電子放射強度は，試料表面の凹凸のみならず表面電位の影響も受ける。氷の表面は電導性があるといっても，それは体積電導に対して相対的な意味においてであって，電顕下で長く電子線に照射されていると局所的な帯電はさげられない。これが像のコントラストに影響を生じることが容易に想像できよう。照射角度と像のコントラストとの関係は，今後更に検討しなければならない問題の一つである。

第5図は，氷表面の走査電顕像のコントラストが，ビームの走査角度によってどう変わるかを示したものである。A図は，氷の単結晶を液体窒素中で急冷した際に入ったクラックを氷表面の法線に対して45°(C図の θ)で，ビームを走査した時の写真，B図は θ が0°のときの写真である。C図は，試料と電子線の走査角度との関係を示す。A，Bの写真は加速電圧一定，同じ温度，同じ露出時間で撮影したものである。走査角度が45°の場合は，破面の上縁と下縁とがシャープに撮影されているが，電子線が試料に垂直の場合($\theta=0^\circ$)には2次電子の周縁効果が



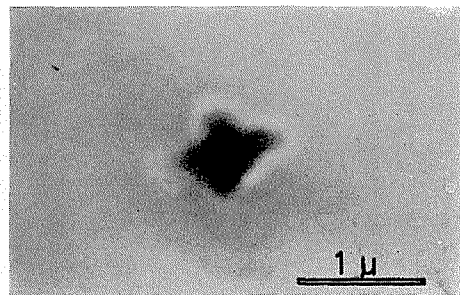
第5図 走査角度による氷表面のコントラスト

- A) 氷の破面 $\theta = 45^\circ$
- B) 氷の破面 $\theta = 0^\circ$
- C) 試料と電子線の走査角度の関係

著しくつよく、ハレーションをおこして破面のふちはぼやけてしまう。

3. 電子線照射による試料面の損傷

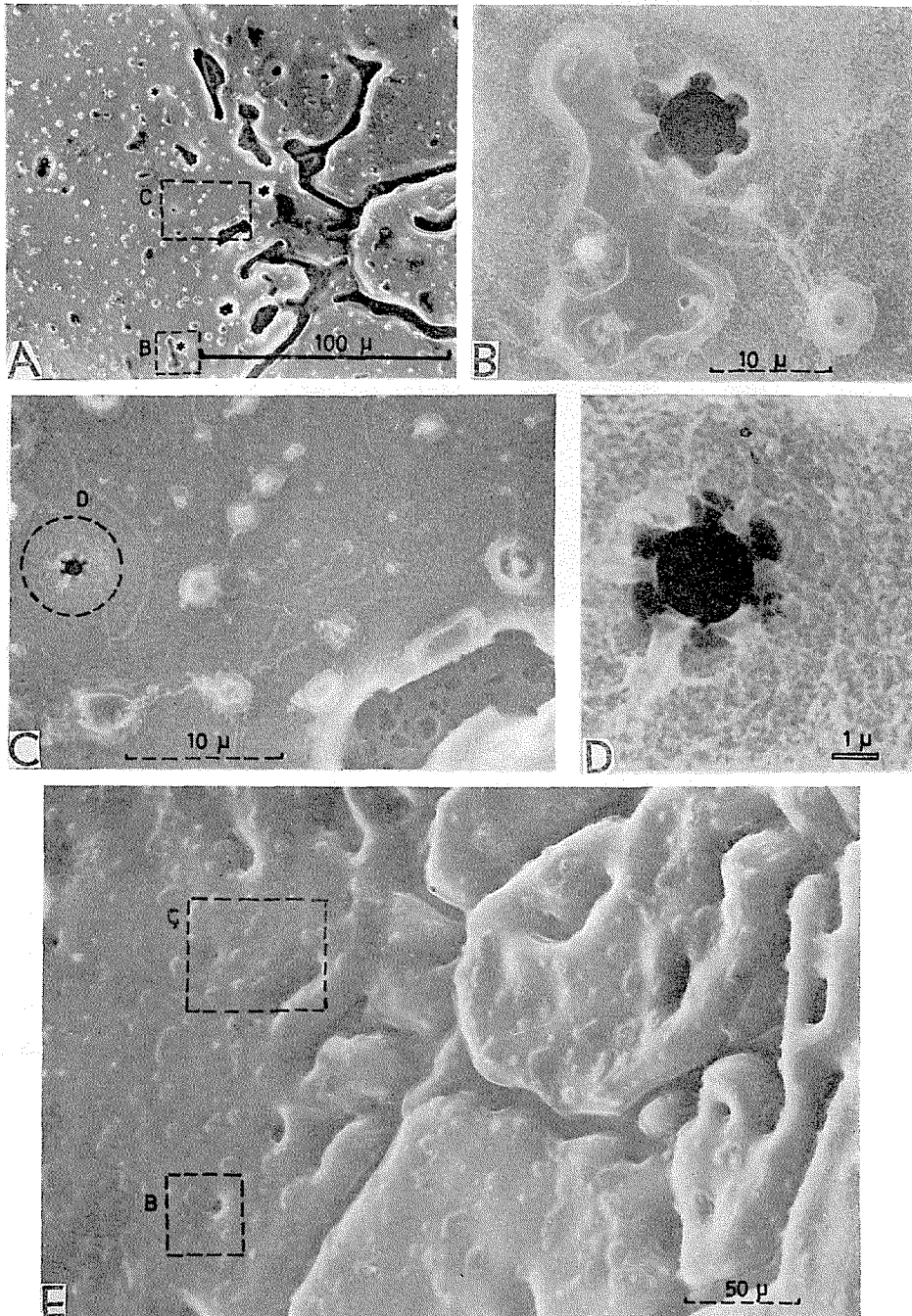
走査電顕の中で氷の試料を観察するときは、氷の試料は長時間電子線の照射を受ける。それで氷の表面が電子照射によってどんな損傷を受けるかを調べておかななくてはならない。第6図は、温度が -150°C の単結晶氷の底面の1点を15 kVの電圧で加速した電子線で、約26分間連続照射したとき生じた損傷を示す。図にみられるように、大きさが 1μ 程度の孔が氷の表面であいてしまった。多分電子線の集中照射によって局部的に昇温し、蒸発がおこったものと考えられる。しかし、普通に氷の表面を観察する場合は、電子線は試料の検鏡しようとする広い面積を高速で走査しているので、1点を集中照射することはない。したがって、通常の観測では第6図のような表面構造を変化させるような損傷はほとんどない。



第6図 電子線の一点照射による氷表面の損傷

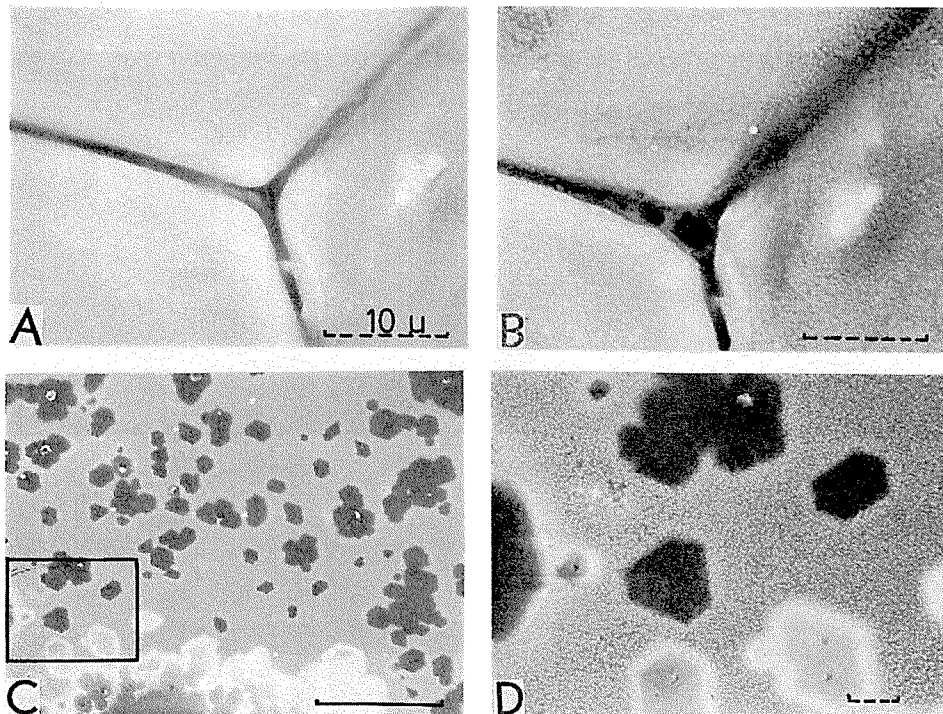
4. 不純物を含む氷の表面

第7図は、NaCl を 10^{-1} mol 添加した水を第2図で説明した方法と同じ方法で作った多結晶氷を -2°C の部屋で15日間放置し、再結晶させてからとった写真である。低倍でみた試料



第7図 NaCl を添加した多結晶氷の表面 -2°C で15日間熱処理した試料

の表面には、A 図にみられるように白い点々とした析出物が散在しており、結晶粒界は細長い溝となって深くほれこみ、所々にミクロンサイズの円形、または六角形の深い孔があることがわかる。B 図は、A 図で B と印した破線の黒いわくの部分を拡大したものである。六角形の孔は、この写真にみられるように、その周縁に六つの凹みをもっていた。このような孔は、純氷表面の丸い昇華孔と同じように優先的な蒸発によって出現したものと考えられる。六つの凹みのできる場所は、結晶底面の a-軸方向と一致している。この 6 カ所の凹みをもつ昇華孔の右下には白い段丘状の構造がみえる。この他、表面には蒸発残しとみられる微粒子が一面に分散していた。C 図は A 図のなかで、C と印した破線で囲んだわくの部分を拡大した写真である。右下の黒い凹みは、B 図のような六つの凹みをもつ昇華孔が 2 個互いに連結してできたものと考えられる。その平らな底部にたくさんの小さなピットができていて、この底部にあるピットの周辺の方と合体でできた大きなピットの六方の凹みの方位はほぼ一致している。C 図で D と印した破線でかこんだ部分を拡大したのが D 図である。この昇華孔は、B 図のそれと本質的には同じものであるが、B 図のそれに比べて直径は小さく中央の孔の直径は 2μ である。六つの凹みは 0.4μ 程度である。E 図は A 図の写真の一部分を走査角度 θ が 45° の電子線で照射したものである。E 図のなかで B、C と印した所はそれぞれ第 7 図の B 図、C 図に相当する。試



第 8 図 NaCl を添加した多結晶氷の表面 -2°C で 2 日間熱処理した試料

- A) 蒸発がない場合の表面
- B) わずかに蒸発させた時の表面。A 図と同じ場所
- C) 蒸発蝕像
- D) C 図の拡大写真

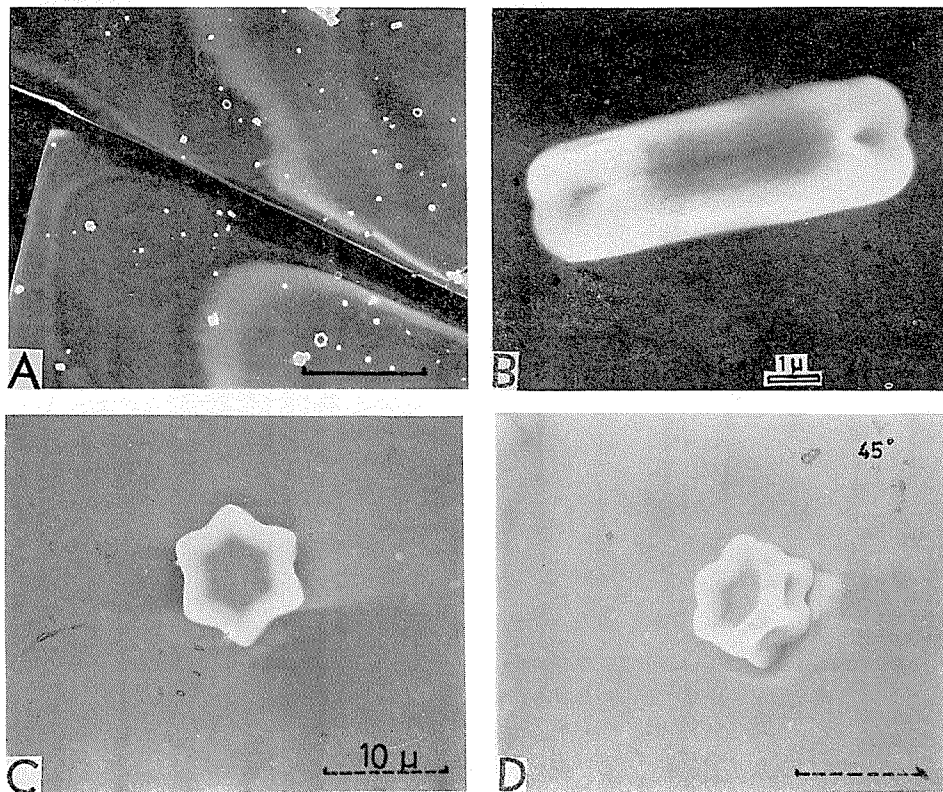
(図中で実線で示したスケールは 100μ 、破線で示したのは 10μ である。)

料面に傾斜した電子線で走査すると表面の凹凸が明瞭になる。

第8図Aは、 $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ mol.}$ の水溶液からつくった氷を -2°C で2日間熱処理したのち、電顕中でほとんど蒸発させないように、 -150°C で表面を観測したものである。B, C, Dは同じ試料を予備排気室に移して -100°C で60分間、少しずつ蒸発させてから再び -150°C の本室に入れて撮影したものである。B図はA図と同じ場所を示す。60分にわたる昇華のため、結晶粒の表面には大きさが、 0.5μ 以下の微粒子ができ、結晶粒界の幅は 1.6μ から 2.2μ に広がった。また三つの粒界の会った三角形の凹みのなかには、更に深いピットが二つ生じている。C図は同じ試料の底面がでている結晶粒の表面を撮影したもので、図にみられるように大きさは $10\sim 20 \mu$ 程度であるが、母結晶に対し輝度の異なるピットが観測された。D図はC図のなかの黒いわくで囲んだ部分を拡大した写真である。白と黒のこの輝度の相異に対する解釈についてはすでにのべた。黒い六角形を二次電子を放射していない表面の凹みと解釈すれば、それは蒸発で出来たピットと考えられるし、白い六角形の方は、反対に蒸発によって表面にとりのこされたテラスと解釈できる。

5. 昇華でできた氷晶

第9図は、 NaCl を含む氷の表面を観察中に偶然観測された氷晶（水蒸気の昇華でできた氷の微結晶）の走査電顕像である。Aは低倍率で撮影されたもので、クラックをもつ氷の表面



第9図 昇華でできた氷晶の電顕像

(図中で実線で示したスケールは 100μ 、破線で示したのは 10μ である。)

に点々とちらばっている。これらの氷晶の一部を拡大したものが B, C, D 図である。どうしてこのような氷晶ができるかという、恐らく氷の試料を予備排気室に入れて真空に引く際、結霜防止のため氷の表面にかぶせてあった金属製のキャップの内部の空気が断熱膨脹で冷却し、過飽和となって水蒸気が凝結し氷晶になり、試料の表面に落下したものと考えられる。このような氷晶は、NaCl 氷のサンプルの検鏡の際にしばしば観測されるのである。D 図は C 図の結晶を 45° 傾けて見た写真で、氷晶が骸晶構造をしていることがわかる。

IV. あとがき

ここにかかげられた氷の表面の走査電顕像は、すべて二次電子像が示されている。結像にあずかる二次電子は、一次電子の走査によって試料表面及びその近傍より放出される。試料面より全方向に放射された二次電子は検出器によって集められ、立体感のある像を結ぶ⁷⁾。ところが試料面に凹凸があると試料の表面の電界は場所によって異なり、二次電子の放射量に差を生ずる。これが像のコントラストを与える。つまり、試料面の凸な部分は明るく、凹な部分は暗くなる。像のコントラストは、また試料表面に溜った電荷によっても変化する。氷の様な絶縁体に電子線があたると試料表面は局部的に帯電し、このためコントラストが影響をうける。このことをたしかめるためには、氷の表面に金属膜を蒸着し、蒸着する前と後との電顕像を比較してみる必要がある。これらについては次に報告するであろう。

氷の試料を S.E.M. 下で直接観察した予備的な結果は次の様である。

- 1) 氷の表面の蒸発過程を観察すると、ミクロンサイズの昇華孔ができる。
- 2) NaCl を含む氷を -2°C で熱処理した表面には、純氷の場合の昇華孔と類似した孔と、その孔の周縁の a 軸方向に六つの凹みをもった孔が観測された。その生成機構は現在のところ不明である。また結晶粒界は NaCl の析出のため純氷の粒界よりも幅が広い溝になっている。
- 3) 純氷や NaCl 氷を -100°C で数 10 分蒸発させてから、再び冷やして表面を見ると母結晶の方位に従った特徴的な形をした蒸発蝕像が観察された。蝕像のコントラストには大きな幅があり、特に NaCl 氷の場合は白と黒との互いに母結晶に対し輝度の異なる蝕像が隣接して観測された。

文 献

- 1) Cross, J. D. 1969 Study of the surface of ice with a scanning electron microscope. Proc. the International Symposium on Physics of Ice, Munich. 81-94.
- 2) Jaccard, C. 1967 Electrical conductivity of the surface layer of ice. In Physics of Snow and Ice, Part 1 (H. Ôura, ed.), Inst. Low Temp. Sci., Sapporo. 173-179.
- 3) 佐藤幸三郎 1973 日本雪氷学会秋季大会講演予稿集, 54.
- 4) 鈴木重尚 1969 氷の微結晶の粗大化に関する研究 I. 低温科学, 物理篇, **27**, 53-75.
- 5) Truby, F. K. 1955 Hexagonal microstructure of ice crystals grown from the melt. *J. Appl. Phys.*, **26**, 1416-1420.
- 6) 市ノ川竹男 1972 走査型電子顕微鏡の最近の進歩. 応用物理, **41**, 963-988.
- 7) 橋本 寛 1968 走査電子顕微鏡. 応用物理, **37**, 193-197.

Summary

It has been shown by J. D. Cross (1969) that the surface structure of ice could be directly observed by a scanning electron microscope without applying any metallic surface coating on it. This fact seems to suggest that the surface of ice would be fairly electrical conductive, but most of scanning electron-photographs of ice surfaces obtained by Cross were rather ambiguous because he did not use any cooling device in order to reduce the high vapor pressure of the ice surfaces.

The author observed directly the surface structure of various kinds of ice samples by a scanning electron microscope with a specially designed cold stage, which allows to lower the vapor pressure of ice by the aid of liquid nitrogen and obtained the following results :

a) When a previously cooled ice surface was subjected to slight evaporation within the microscope, the surface became fibrous, and as reported by Sato (1972, 73) many tiny etch pits were observed in the shape of a cylinder, the axis of which was perpendicular to the evaporating surface. It suggests that these etch pits might have been created at dislocation emergences.

b) When the surface of ice formed by the freezing of an aqueous solution containing 0.1 mole NaCl was observed, the shape of these etch pits was modified to form six depressions along the circumference of a cylindrical edge. The width of grain boundaries of the NaCl-doped ice was broader than that of pure ice owing to the precipitation of NaCl in the grain boundaries.

c) Etch pits created on polycrystalline-ice surfaces revealed characteristic shapes in respect to different crystallographic orientations of grains. As regards such etch pits in NaCl-doped ice, it was a distinctive feature that there were both white and black pits in sharp contrast to matrix crystals.