HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	走査型電子顕微鏡による氷の表面の観察　II ： 冷却に伴う試料の汚染
Author(s)	鈴木, 重尚
Citation	低温科學. 物理篇, 33, 1-9
Issue Date	1976-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/18269
Type	departmental bulletin paper
File Information	33_p1-9.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Shigenao SUZUKI 1975 Observation of Ice Surfaces by a Scanning Electron Microscope. II. Contamination on Ice Crystal Surface. *Low Temperature Science Ser.* ***A, 33.*** (With English Summary p. 8)

走査型電子顕微鏡による氷の表面の観察 II*

—— 冷却に伴う試料の汚染 ——

鈴 木 重 尚
(低 温 科 学 研 究 所)

(昭和50年10月受理)

I. まえがき

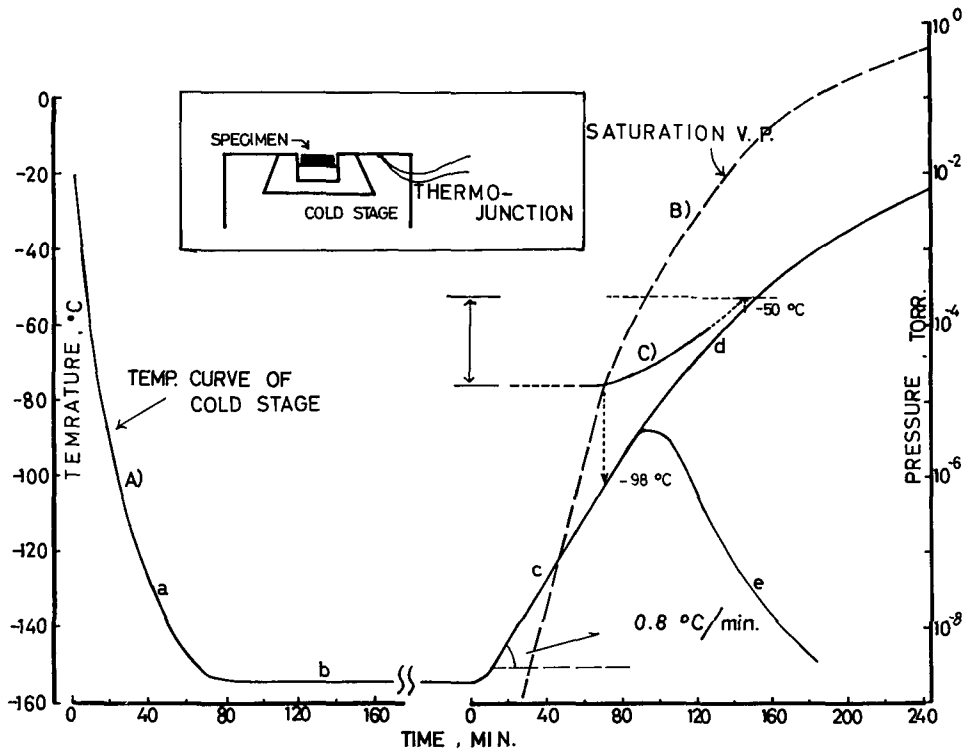
冷却型走査電顕（以下冷却型 SEM という）による蒸発しつつある氷の表面構造の観察については，すでに予備的報告を行なった[1]。氷は蒸気圧の高い物質であるから氷の表面を観察するためには，試料温度を冷却し蒸気圧を制御する必要がある。このためには試料部分を液体窒素温度まで冷却可能な冷却型の SEM が便利である。しかしその反面，試料表面温度と鏡体内部の温度差に起因する凝結作用のため試料表面の汚染はさけられない。勿論，冷却型 SEM には試料表面の汚染をふせぐいろいろな工夫がなされているが，それでも試料表面への凝結を完全に防止することはむずかしい。今回は冷却型 SEM による氷の試料面の汚染と汚染にともなう興味ある現象を中心にして報告する。

II. 氷試料のうける温度履歴

冷却型 SEM の原理と試料の作成については前報で述べているので省略する。高真空に保たれている電顕の鏡筒内で氷の表面構造を観察するので，氷の蒸気圧を下げるため試料支持台はあらかじめ −150°C 以下に冷やされている。検鏡しようとする試料は鏡筒に挿入する前に液体窒素に浸して温度を十分下げてから挿入される。

第1図は，鏡筒内で試料を観察する時，試料がうける温度変化を示す。氷試料の表面温度を直接に測ることが望ましいが，現段階では困難であるので，図中のわく内に図示したように試料を支持している金属のステージ温度を測定し，試料温度とみなしている。曲線 A は冷却を開始してからステージ温度が時間とともにどのように変化するかを示す。液体窒素でステージを冷やし始めると，a のように温度は急速に下がり約70～80分たつと b と印したように，−154°C でほぼ一定の温度に落着く。この時点で試料を挿入して観察が始まるのである。氷試料は結晶表面への結霜と汚染を防止するため金属キャップをかぶせ，冷却魔法びんに入れ常温の電顕室に運ばれる。魔法びんより取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し，第1図に示す SEM 内部の −154°C に冷されているステージにおかれる。(試料を覆っていた金属キャップは遠隔操作で取除く。)

* 北海道大学低温科学研究所業績 第1716号



第1図 冷却型 SEM 内で試料がうける温度変化と平衡蒸気圧曲線

氷表面を検鏡したあとで，冷却トラップの窒素をぬくと，コールド・ステージの温度はc→dのように徐々に上昇する。測定によるとステージの温度は−90°Cまではほぼ一定の0.8°C/minの速度で昇温しゆるやかになった。破線で示したB曲線は，試料氷の温度がステージの温度と同じと仮定したときの氷の平衡蒸気圧曲線を示す。ところで鏡筒の中を電離真空計で測定すると，−100°C以下の低温では，1.2×10^{-5} Torr. に保たれていたが，−100°C附近から昇温につれて鏡筒内の真空度がC曲線のように落ちていった。昇温につれて氷の蒸気圧が周囲の圧力よりも高くなり氷は蒸発し始めたのである。より厳密に云うと，1.2×10^{-5} Torr. の鏡筒内の圧力は水蒸気だけでなく空気やその他のガスを含んでいる全圧を測定しているので，水蒸気圧だけに限るともっと低い値を示すだろう。従って氷の表面からの蒸発はもっと早くから生じている筈である。−100°C以上になると氷の蒸気圧が周囲の圧力よりも高くなり蒸発がよりさかんになる。電顕下で氷の表面を観測していると，−90°C以上に氷の温度が高くなると蒸発の様子が顕著にあらわれる。更に昇温をつづけると鏡筒内の真空度が下がりついに2×10^{-4} Torr. になると自動的に高圧の電源が切れて観察が出来なくなる。その時の試料温度は約−50°Cであった。勿論，この温度は試料の量によっても違うし，途中で氷が全部蒸発してしまう場合もある。故に冷却型SEMによって−100°C以下では蒸発の影響がほとんどない氷の表面，−100°C～−50°Cの範囲では昇華しつつある氷表面を観察可能である。昇温の途中でやめて冷却トラップに窒素を入れて再度ステージを冷すと温度はeのように下がるので冷却⇄昇温

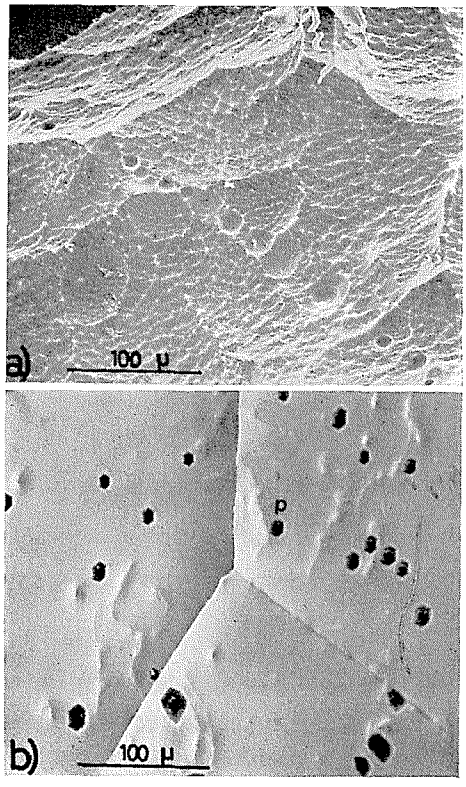
にともなう温度変化を与えた場合の氷の表面の様子が観察できる。

III. 氷表面に生ずる不揮発性の薄膜と蝕像の観察

氷の表面を電子顕微鏡で直接観察する場合，氷の蒸気圧を下げるため低温度に冷却しなければならない。そのため試料面には鏡体内部に残留する水蒸気の凝結，温度差にもとづく残留ガス分子や真空ポンプからの油の分子の沈着がおこる。とくに氷表面に沈着した異物分子はおそらく電子線との相互作用によって不揮発性の薄膜となり氷表面を覆う可能性ある。この薄膜が金属蒸着膜のようにきわめてうすく電導性のある場合は試料表面の電子線像を乱すことはないであろう。汚染の結果できたこのような不揮発性の被膜が厚いときは安定で氷表面からの昇華が抑制され，膜の孔を通しての水分子の蒸発による蝕像が観測されることがある。以下観察結果を述べる。

1. 蒸発しつつある氷の表面に出来る孔と蝕像

まず，試料面への異分子の沈着が少ない場合は氷表面からの蒸発が昇温にともなって抑制されることはない。その場合の観察についてのべる。第2図 **a** は，実験室で作った単結晶氷の底面の SEM 像である。この試料は −120°C で約 50 分鏡体内で露出させてから徐々に温度をあげ −85°C に達したときの写真である。昇華蒸発しつつある氷の表面は決して一様でなくパッチ状に氷表面がえぐれている。特に注目すべきは昇華速度が異常に大きい場所があり直径が 10 μ 前後の孔となって一列にならんでいる[2]。一つ一つの孔は時間とともにその大きさを増していき，やがて周囲の模様と区別がつかなくなり，一見消失してしまったようにみえる。ところが再び同じ場所に新たな孔の列が生じて同様な過程をくり返す。数時間昇華蒸発をつづけても，この孔の位置と線状分布は変わらない。従ってこのような昇華孔は明きらかに氷自体のなかに局部的に蒸発を促進する何らかの原因がある筈である。この原因の一つに古くは Truby によって発見され[3]，Drost-Hansen らによって強調されてきた[4]，氷の底面に存在すると考えられる microstructure の strain core (直径 0.05～1 μ) からの蒸発かもしれない。しかし線状の欠陥は転位線の列と考えてもよいし小傾角粒界があると考えてもよい。これらの氷表面上の蒸発孔の成因をたしかめることは今後の課題である。



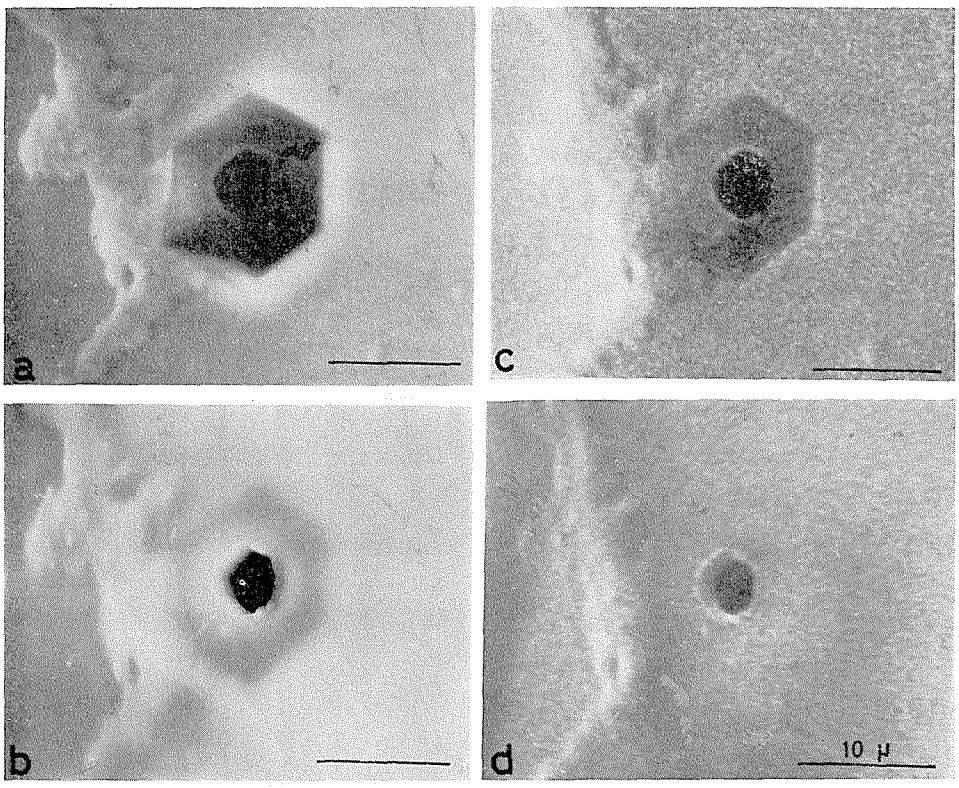
第2図 氷の表面に出来る孔と蝕像

はじめに述べたように第2図 **a** は試料面

の汚染が少ない例で，昇温とともに表面の汚染が蒸発し氷そのものの表面が露出しているときの蒸発像である。次に汚染のため氷の表面が不揮発性の膜で覆われている場合についてのべる。**b** 図は，あらかじめ液体窒素で冷した多結晶氷の試料を SEM 内部に入れ −80°C にあたためその温度で約5分間放置し一気に −150°C まで温度を下げて観測したときの写真である。鏡体内部で試料を −150°C 近くの低温に保持した時間が長かったために明らかに異分子の沈着の結果形成された薄膜によって覆われている。3叉境界を囲む三つの結晶の表面には，それぞれ結晶粒の結晶学的配位に特徴的な形の蒸発ピットが観測される。よく注意してみると，このピットの中央には黒い小さな丸い穴があいているのが認められる。筆者は黒い丸い孔は氷の表面を覆う不揮発性の薄膜にできた穴でありこの穴を通じて水分子が蒸発し六角形のピット（蒸発蝕像）を下地の氷表面に形成したものと判断した。以下にその判断の基礎となった実験と理由についてのべる。

2. 加速電圧，金属蒸着の蝕像に及ぼす影響

第3図は，第2図 **b** の3叉境界をかこむ結晶粒の一つで P と印した蒸発ピットを拡大したものである。六角形のピットの中央に黒い丸い穴がみえる。この穴を通じて水分子が蒸発し



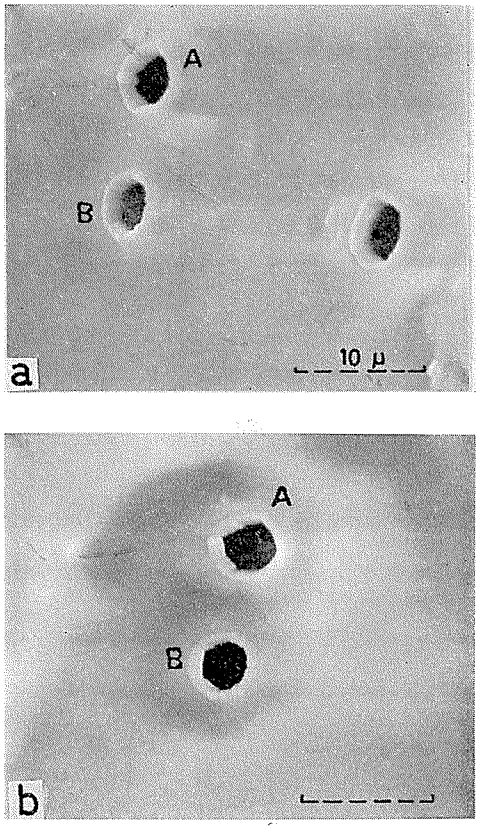
第3図 蝕像に及ぼす加速電圧，金属蒸着の影響

a	加速電圧	15 kV	氷の表面
b	〃	〃	金を 120 Å の厚さで蒸着したときのピット像
c	〃	5 kV	氷の表面
d	〃	〃	金を 120 Å の厚さで蒸着したときのピット像

六角形のピットが形成されたのである。 **a** 図は SEM の加速電圧を 15 kV, **c** 図は同じ像を加速電圧 5 kV で撮影した写真である。 **c** 図で明らかな様に加速電圧を下げると電子線の膜の透過力がおち氷表面にできている六角形のピットの像がぼやけてしまう。**b**, **d** 図は，**a**, **c** 図の写真を写したあと同じ場所に金を約 120 Å の厚さに蒸着しそれぞれ 15 kV, 5 kV で撮影したときの電顕像である。蒸着によって膜が厚くなったため，**a**, **c** 図と比較すると膜の下に形成された氷表面の六角形のピット像のコントラストはうすれ電子線の透過力の弱い 5 kV では全く写っていない。この一連の実験から，確かに氷の表面はかなり厚い膜で覆はれていたということができる。ここで強調すべきことは，あらかじめ試料面を何らかの薄膜で被覆したのち SEM にかけたものではなく，SEM の内部で氷の表面が何らかの薄膜で覆はれたのである。このような薄膜は鏡体内部で試料温度冷却しつづけて観察している際に異物分子の沈着によって形成されたと考えられる。**b** 図及び **d** 図にみられるごとくに膜の穴の縁はあつくめくれているが，このことも被膜の存在を主張する根拠となる。なおここで一つ注意しておくべきことはこれらの 4 つの写真は，試料面に対し 45° の角度で傾斜して電子線を走査しているので底面にできる氷の六角形の像の水平方向は，上下方向に対して $1/\sqrt{2}$ だけ縮少されている点である。したがって膜においた黒い穴は真円ではなく楕円形にみえるし，六角形のピットも縦長に写っている。このように走査電子線に対して試料面を傾斜して観測することは試料面の凹凸を強調できる利点がある。六角形のピットの処で凹凸の変化が認められない。このことは上記に述べてきた膜の下側に形成されている蝕像であるという事を更に証拠づける。

3. 蝕像に及ぼす走査角度の効果

第 4 図は第 2 図 **b** と同じ氷の試料表面にできた蝕像を走査角度を変えて撮影したものである。試料面には金を蒸着してあり，加速電圧は 15 kV で撮影した。**a** 図は走査電子線に対し試料面を 45° 傾けた場合，**b** 図は試料面が電子線に対し垂直の場合を示す。氷の表面にできた膜の孔の様子がはっきりと認められる。試料面が電子線に対し 45° 傾斜している **a** 図では，この膜の穴の下に形成されている筈の氷の表面の六角形のピットはみえない。しかし走査角度を 0° にした **b** 図では穴の周囲にぼんやりと六角形のピットが見える。電子線の試料面に対する入射角度を変えることは，電子線が膜を透過するときのパスに相違が生ずる。この差がピット



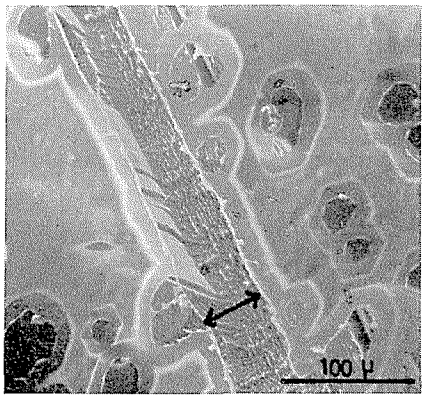
第 4 図 走査角度の変化に伴う蝕像の写真
a 電子線の走査角度が試料面に対して 45° の場合
b 90° の場合

が見えたり見えなくなったりさせている。これらの写真から氷の表面に形成された汚染に起因する膜の厚さが如何に厚いかが想像できるのである。これらの事実はとりもなおさず，冷却型SEMで氷の表面を観察するとき冷却された試料面への汚染防止の重要性を示唆すると同時に，電顕像の解読に汚染効果を注意すべきことを強調するものである。

氷の表面を覆う膜が，汚染によるものとすると，おそらく試料を液体窒素温度に冷したときの試料面への水蒸気の凝結にともなう汚染であろう。試料を鏡体に入れる前の試料面への結霜は金属キャップで覆うことによってかなり防止しうる。しかし試料を鏡体に入れてcleanな表面のまま真空中にさらしたとしても鏡体内部に存在するガスや油の蒸気の温度と試料面の間には大きな温度差があるので異物分子の試料面へのサーマル・プレシピティションもさけられない。したがって汚染の度合は試料を鏡体に入れてから観測するまでの時間に関係する。実験によると鏡体に入れた氷の試料を −150°C の温度で 100 分以上放置して検鏡すると氷の表面はかなりの厚さの膜で被覆される。このような表面を −90°C まで昇温すると今まで述べてきたような蝕像が氷表面に形成される。

4. 氷表面に出来た薄膜の破断とちぢれ

第3図，第4図では試料を覆うかなり厚い膜の存在についてのべた。氷表面に形成される膜がうすい場合には膜の強度は弱く，蒸発過程で破断したりすることがある。第5図がそのようなうすい膜の破断の状況を示す写真である。これは −150°C に冷えている試料を −80°C まで昇温し，再び −120°C に冷却してうつした写真である。図にみられる試料面の薄膜は −150°C に冷却されている間に形成され，−80°C に昇温した時点で膜の穴を通じて蒸発がおこりピットが形成されたのである。写真は蒸発が抑制された −120°C で撮影された。注意していただきたいのは写真の左上から右下に走る氷の表面の溝にそっての薄膜のやぶれ工合である。この溝は氷の底面に氷を液体窒素で急冷する際に出来たクラックが蒸発によって拡大し深くほれこんだものであろう。膜は昇華蒸発によって溝の幅が拡大しちぢれている。矢印は溝の幅を示し，蒸発は膜の方々にあいている穴からだけでなく溝の両側の縁にそって進行している。ちなみに溝の方向は穴の下に形成されている六角形のピットの一辺に平行であり〈11$\bar{2}$0〉方向に走っていることがわかる。



第5図 氷表面のクラックでの薄膜の破断

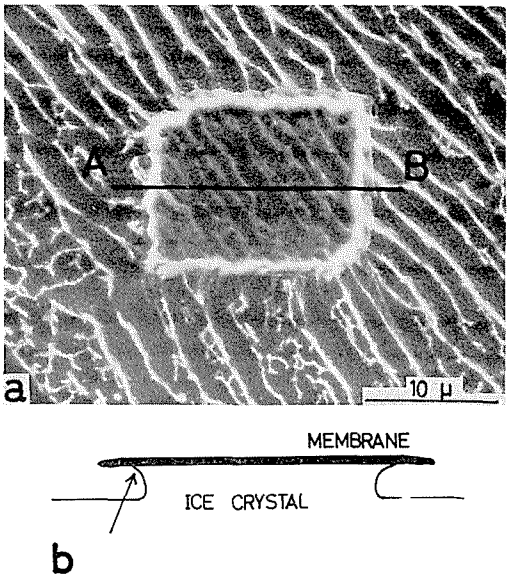
−150°C に冷えている氷の表面温度をあげていき，温度が −90°C をこえると膜面に存在する孔を通しての蒸発がおこり氷の表面には蝕像（ピット）ができる。時間がたつとこれらのピットは成長し隣接するピットは互いに連結して深くほれこんでいく。同時に氷表面を覆う膜の孔も張力をうけ少しづつ大きくなり破断する。やぶれた膜のきれはしはちぢれて白い網目状になって氷の表面に残る。温度が −80°C 以上になると氷の蒸発はさかんになり表面は凹凸になり，膜はちぎれてフィラメント状になって氷の表面をあちこち移動したり，または不規則な

形にかたまって氷の表面に残留することが観測される。Cross 等[5-7]は蒸発しつつある氷の表面にフィラメント状の氷の微細構造がみられると報告しているが，フィラメント状にちぢれた膜の残留物と氷との区別はつけにくいので注意を要するであろう。

5. 汚染膜に及ぼす電子線の影響

うえに述べたごとく冷却用 SEM で窒素温度に冷された氷の表面を観察するときには多かれ少なかれ鏡体内部に存在する異物分子の吸着，サーマル・プレシピティションによる試料表面の汚染はさけられない。このような被覆に対する電子線の照射の影響も調べておく必要がある。もし氷表面に沈着した異物分子の被膜が電子線照明によって何らかの化学変化を受けるとすれば，膜の性質は照射ビームの強さ，照射時間の長短によって変わるであろう。

第6図 **a** は，SEM の内部で単結晶氷を −130°C に冷却したまま約 100 分放置しあらかじめ氷表面に十分な厚さの被覆をつくった。そして温度を −85°C にあげ氷表面の昇華の様子を写真にとったものである。この実験では昇温にともなう氷表面の昇華過程を映画に収めるためテレビ・スキャンの方法で長時間，氷の表面にビームを当てたのである。写真中央の四角な部分はこの方法により，通常の観察の場合よりも照射エネルギーが大きいビームによって走査された部分である。写真にみられるように，強いビームで照射された部分はとくに厚い膜がかかっていることがわかる。走査ビームが当たっていなかったその周囲の部分は，氷の温度が −85°C であるから氷の表面から蒸発が進行し，うすい被覆はやぶれ，ちぢれてフィラメント状になって所々に白く輝いて存在している。テレビ・スキャンされた四角な部分だけは厚い被覆のため昇華が抑制されて高く盛りあがっているのである。**b** 図のスケッチは **a** 図の AB のラインの断面の形を予想して画いたものである。強いビームが当たって厚い被覆のある部分が周囲に比べて蒸発が抑制されているので丘のように残っている。しかし膜の下の氷も側面から少しづつ昇華して削ずられている。図中，矢印で示したところは氷の表面の曲率が鋭く凸になっているので，2次電子の放射がつよく **a** 図の四角な白く輝いている縁に相当する。



第6図 氷表面の汚染膜に及ぼす電子線の影響
(**b** 図は **a** 図の AB ラインの断面)

この実験はとりもなおさず冷却によって試料表面に生じた異物分子の被膜が電子ビームの照射によって変質し強化されることを示す。この実験では故意に試料の一部を強いビームで走査したが，通常 SEM で写真をとるときは比較的小さな加速電圧で走査されるので電子線照射による影響はそれほど大きくはない。

IV. 結　　語

この報告では，SEM で氷表面を観察するときに生ずる試料表面の汚染についてのべた。氷の蒸気圧を下げるため試料を液体窒素温度近くまで冷却すると，鏡体内部に残留する異物分子の凝結，サーマル・プレシピティションがおこり試料表面が汚染される。汚染の度合は試料を窒素温度に保つ時間の長さ，照射ビームのエネルギーに比例するから，鏡体に入れた試料の観察はなるべく短い時間でかつ低エネルギーの電子線で走査することが望ましい。しかし氷表面に故意に適当な厚さの被覆をつくるとこの被覆を通じ蒸発ピットができ試料面の結晶学的方位を知ることができるという利点もある。

文　　献

1) 鈴木重尚 1974 走査型電顕による氷表面の観察. 低温科学, 物理篇, **32**, 1-12.
2) 佐藤幸三郎 1973 真空中の氷. 日本雪氷学会秋季大会予稿集, 54.
3) Truby, F. K. 1955 Hexagonal microstructure of ice crystals grown from the melt. *J. Appl. Phys.*, **26**, 1416-1420.
4) Drost-Hansen, W. 1967 The water-ice interface as seen from the liquid side. *J. Colloid and Interface Sci.*, **25**, 131-160.
5) Cross, J. D. 1964 Scanning electron microscopy of evaporating ice. *Science*, **164**, 174-175.
6) Cross, J. D. 1969 Study of the surface of ice with a scanning electron microscope. *In* Proc. the International Symposium on Physics of Ice, Munich, 81-94.
7) Cross, J. D. 1971 The effect of impurities on the surface structure of evaporating ice. *J. Glaciol.*, **10**, 287-292.

Summary

This paper reports experimental results on the contamination of an ice crystal surface created during an observation through a scanning electron microscope (SEM). In order that the surface of an ice crystal is observed, it is necessary to cool a specimen of ice near the temperature of liquid nitrogen for the reduction of its vapor pressure. The specimen prepared in a cold room was covered with a metallic cap so that it is prevented from frosting and transferred on a cold stage in SEM. When the temperature of the specimen was lowered to near −150°C, the metallic cap was removed by a remote operation and exposed to a scanning electron beam. Though the inside of SEM is maintained in a high vacuum (less than 10^{-5} Torr.), it may be inevitable that the cold surface of the specimen is more or less contaminated by a thermal precipitation or condensation of residual gaseous molecules and oil vapor which diffuses from vacuum pumps. It was found, in this experiment, that if the specimen was kept at −150°C for 60～100 minutes, a thin but stable film was created on surface of the specimen as the result of contamination. This fact was proved by the experiment that, when the temperature of the specimen was raised to −80～−90°C, many evaporation etch pits were formed on the ice surface, showing characteristic forms in respect to the crystallographic orientation of individual surfaces. Careful inspection of the formation process of these etch pits indicated that they were produced by the evaporation

of water molecules through minute holes existing on the film formed. The film created by the contamination was fairly stable and separated from the surface of ice with the proceeding of evaporation and then splitted into many pieces. The splitted pieces eventually wrinkled in the form of filament and remained on the ice crystal surface. The thickness of the film may depend on the differences of temperature between the surface of the specimen and the surrounding atmosphere and on the period of time during which the specimen is maintained at low tempertures within SEM.