HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	溶在不純物を含む氷単結晶の育成 : 転位構造と不純物の存在状態
Author(s)	小黒, 貢
Citation	北海道大學工學部研究報告, 74, 83-94
Issue Date	1975-03-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41254
Type	departmental bulletin paper
File Information	74_83-94.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第74号 (昭和49年)

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 74 (1974)

溶在不純物を含む氷単結晶の育成

―― 転位構造と不純物の存在状態 ――

小　黒　　貢

(昭和49年7月30日受理)

Growth of Ice Single Crystals from Dilute Aqueous Solutions by the Modified Bridgman Method

— Distribution of Impurities and Structure of Dislocations —

Mitsugu OGURO

(Received July 30, 1974)

Abstract

Single crystals of ice containing various soluble impurities such as NH_3, NH_4F and NaCl were grown from dilute aqueous solutions of these substances by a modified Bridgman method. The crystals thus formed were examined either by the X-ray diffraction topography method or under a light microscope. It was found that the impurities were distributed inhomogenously in the crystals even when the solute concentrations is low-segregated as invisible small patches which generate screw dislocations ($b=\frac{1}{3}<11\bar{2}0>$) and edge dislocation-loops ($b=[0001]$) both lying on the basal plane of the ice crystal. When the concentration increased, the impurities were captured in ice as discoidal or hexagonal-plate shape brine pockets which caused an increase of dislocation density and some characteristic features of dislocation structures, such as helical dislocations, stacking faults and small angle boundaries.

The segregation of impurities in ice crystals during its growth was attributed to the morphological instability of the growing interface. It was calculated that the instability occurs when the concentration of solution exceeded 100～1000 ppm in cases of NH_3 according to the change of the order of the distribution coefficient experimentally obtained. The origin of the circular dislocation-loops appeared in dilute NH_3-doped ice crystals were found to be the result of the collapse of discoidal aggregates of vacancies which remained after comparatively rapid diffusion of impurities in the grown crystal at a high temperature near the melting point.

1. まえがき

我々の行なっている氷の結晶育成の目的は，大きくわけて二つある。その一つは，氷の物性研究の目的に応じて，完全性 (perfection) と組成 (composition) とが制御された単結晶を育成することである。もう一つは，氷という材料を用いて，結晶の成長機構を研究し，また成長時にお

* 応用物理学科　物性第一講座

ける格子欠陥の発生機構を解明することである。後者は勿論，第一の目的達成に役立つことは明らかである。

我々は始め完全度の高い氷単結晶を人工的に育成することを試み，先ず Czochralski 法によって $10^4\,cm^{-2}$ 程度の転位密度を有する直径 15 cm くらいの単結晶を得た[1] これは，我々が従来力学的性質の研究に使って来たアラスカのメンデンホール氷河産の巨大単結晶の完全度[2] に匹適する。その後，X 線回折顕微法による転位の運動速度などの観察を目的として，転位密度のより少ない結晶を作る努力がなされ，Bridgman 法の一種により $10^2\,cm^{-2}$ 程度の転位密度のも作ることに成功した[3]。

一方，不純物の含有組成を制御した氷単結晶の必要性も増加してきた。それは，最近著しく発展した氷の誘電的性質の研究に当って，氷結晶格子に置換型に入ると信ぜられている不純物，HF，NH_3 又は NH_4F の溶在する氷結晶についての実験から，誘電分散の機構が論ぜられる[4] ようになったからである。そのような議論においては，上記の不純物は一様に結晶中に溶在しているものと仮定されているが，たまたま，NH_3 を溶解している氷単結晶の X 線回折顕微写真（トポグラフ）をとってみた結果，不純物の存在は結晶中の転位の配列の仕方に影響することが認められ，不純物の一様な溶在に疑問が持たれるようになった。従って，氷の誘電的性質には上記不純物によってその濃度が増大する氷結晶中の配向欠陥（D 欠陥，L 欠陥）やイオン欠陥（OH^-，OH_3^+）などの他に，転位密度やその配列が影響することが予想され，この点についての予備的研究も行なわれている[5]。このような理由により，不純物を含有させた氷単結晶を育成させる場合に，転位や不純物がそれぞれの育成条件において，どのように結晶中に分布するかをはっきりさせること，すなわち，いろいろな育成条件で育成された結晶の完全性と組成を併せて記述できる characterization map とでも言うべきものを作ることが，氷の物性研究の基礎として要求される。

この論文で報告するのは，Bridgman 法によって育成した不純物を含む氷単結晶中の不純物の存在状態と，それに伴なう特殊な転位の発生，配列などを X 線回折顕微法を用いてしらべた結果である。X 線回折顕微法は，目下のところ，氷結晶中の原子的尺度の欠陥を解明するのに最もすぐれた方法であるが，本研究における観察は育成された結晶を容器からとり出して観察用試片を作ったため，焼鈍，冷却，取扱いの影響を受けている。従って，ここで述べる結果から直ちに不純物の存在状態，欠陥の発生機構を論ずることは困難である。しかし，この実験結果を，我々が現在行なっている，一連の「その場観察」による実験結果[6] と比較することによって将来一層確な議論が可能になるものと期待される。

2. 実 験 方 法

2.1 結晶の育成方法

この研究に使われた結晶の育成方法は一種の Bridgman 法で，その詳細は装置の断面図と共に，著者らの以前の論文に述べられている[7]。

結晶の成長方向の結晶学的方位は，c 軸に平行（$\parallel c$）あるいは，c 軸に直角方向（$\perp c$）にとられ，これらは種子結晶の配置の仕方によって操作できる。種子結晶はアラスカのメンデンホール氷河産の単結晶で，その転位密度は大体 $10^4\,cm^{-2}$ であることが知られている。成長速度は，この研究の場合約 10 mm/day～20 mm/day であった。

原水となる蒸溜水の作り方については，著者の別の論文に記述した[8]。この蒸溜水を煮沸して溶存ガスを追出して直ちに原水として使用し，あらかじめ一定濃度に薄められた NH_3，NH_4F，NaCl の不純物を一定量加えることによっ母液を作った。

2.2 結晶中の不純物濃度の測定

育成された氷結晶中の不純物の濃度は，析出効果のため一般に母液の濃度より薄くなる。それで不純物効果を明確にするには結晶中の濃度を測定する必要がある。しかし，この研究では，測定器の都合により，結晶中の濃度の測定は HN_3 をドープした場合だけに限られた。初めは，比色計が使用され，後に，オリオン社製のアンモニア検出用のイオン電極が使用された。測定は，氷を約20～30 cc程度融解した水について行なった。

2.3 欠陥の観察方法

育成された結晶中の欠陥の観察は，X線回折顕微法や光学的顕微法によって行なった。X線回折顕微法用の試片は，試料の取扱い中に欠陥が導入されることを避けるため，エチルアルコールを使用した無歪ワイヤーカッターで結晶から切り出し，更にそれをエチルアルコールで研磨して厚さを2～3 mm程度にして。試片表面のアルコールは *n*-ヘキサンで洗い流された。この試片に，昇華を防ぐための薄いマイラー膜をシリコンオイルで貼りつけ，ラングカメラの氷用特殊ゴンオヘッド上に固定させた。

ラングカメラは理学電機 A-3 で，X線源は Mo －対陰極による Kα を用い，その出力は 45 Kv, 15 mA であった。乾板は Ilford の原子核乾板 L-4, 50 μ 又は G-5, 50 μ を使用した。なお，ここではX線回折トポグラフ上の転位の Burgers ベクトルの決定法など，今までに報告されていることはすべて省略した。とくに像の解釈に必要なことは実験結果の各々の項で述べる。

光学顕微鏡による観察は，主として濃度の比較的濃い不純物をドープした結晶中の溶存状態が温度によって変ることに向けられた。このため，顕微鏡上に装着した恒温箱に薄い試片を入れ，温度を変えながら写真を撮った。この試片は結晶から無歪ワイヤカッターで切り出し，厚さ2mm程度にかんなで仕上げた。

3. 実 験 結 果

3.1 純氷の X 線トポグラフによる観察

純氷のX線トポグラフによる観察については，すでにいくつかの報告をしてあるので[3),6),9)]，ここでは特にその例を示さないが，得られている重要な結果を列挙すると次のようになる。

1) Czochralski 法で育成したのと，Bridgman 法で育成したのとに関らず，また成長方向が c 軸に垂直な場合でも，平行な場合でも，結晶中に現われる転位は結晶基底面に寝ている Burgers ベクトルが $1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$ のものが圧倒的に多い。

2) 結晶の成長方向が c 軸に垂直な場合，転位線は成長界面に垂直になろうとする。従って，1) の Burgers ベクトルを考慮すると，成長方向が a 軸方向 ($\langle 11\bar{2}0\rangle$) の場合は純粋のらせん転位又は 60° 転位であり，b 軸方向 ($\langle 10\bar{1}0\rangle$) の場合は純粋の刃状転位又は 30° 転位になる。

3) 成長方向が c 軸に平行な場合，転位線は屈曲して複雑な構造を示す。c 軸に平行な方向に伸びる小角境界や基底面に平行な軸を有する渦巻き状転位も見られる。また，この場合，後で述べる Burgers ベクトルが $\langle 0001\rangle$ の転位ループが見られることがあるが，純氷の場合むしろ稀である。

3.2 NH_3 をドープした結晶

NH_3 については，その濃度をかなり広い範囲に亘って変えて結晶を育成した。それぞれの結晶について得られた欠陥の特徴と不純物の存在状態を，母液中の NH_3 の濃度別にしらべてみると，濃度のオーダによってかなり明確な三つの型に分けることが出来た。これを今，**I**, **II**, **III** の型と名づけ，先ずそれぞれの型における一般的特徴を述べ，その後に典型的な個々の結晶につ

第1表 濃度別 NH_3 ドープ氷の欠陥の特徴

型	初期母液濃度 C_L (ppm)	結晶中の NH_3 濃度 C_S (ppm)	転位密度 cm^{-2}	特 徴
I	2～ 10	≤0.1	$\leq 10^2$	同心円状転位ループ
II	30～ 500	1～ 10	$10^2 \sim 10^4$	同心円状転位ループ・積層欠陥・ヘリカル転位
III	3000～5000	900～3000	$>10^5$	溶液胞・モザイク構造

いての特徴をX線トポグラフや光学的顕微鏡写真によって示すことにする。

I 型に属する結晶は，母液濃度が数 ppm のオーダで，結晶中の NH_3 の濃度は 0.1 ppm かそれ以下のものである。この型の結晶の特徴は，転位密度が純氷程度 ($\lesssim 10^2\,cm^{-2}$) であることと，Burgers ベクトルが $\langle 0001 \rangle$ の同心円状のループが多く見られる。

II 型は，母液濃度が数十 ppm 及至数百 ppm から育成された結晶に見られるものである。この場合，母液が数十 ppm でも数百 ppm でも，結晶中の濃度はほぼ等しく，数 ppm の程度になっていた。結晶の特徴は，転位密度が $10^2 \sim 10^4\,cm^{-2}$ 程度に増加すること，**I** 型と同様に同心円状の転位ループが発生すること，および積層欠陥がよく見られることである。積層欠陥については既に詳細な報告[10]を行なっているのでこの論文では述べないことにする。

III 型は，母液濃度が数千 ppm の程度で結晶中の濃度も数百 ppm 程度になった場合である。その特徴は，結晶は透明でなく白濁して見え，顕微鏡的にはモザイク状になっていることである。

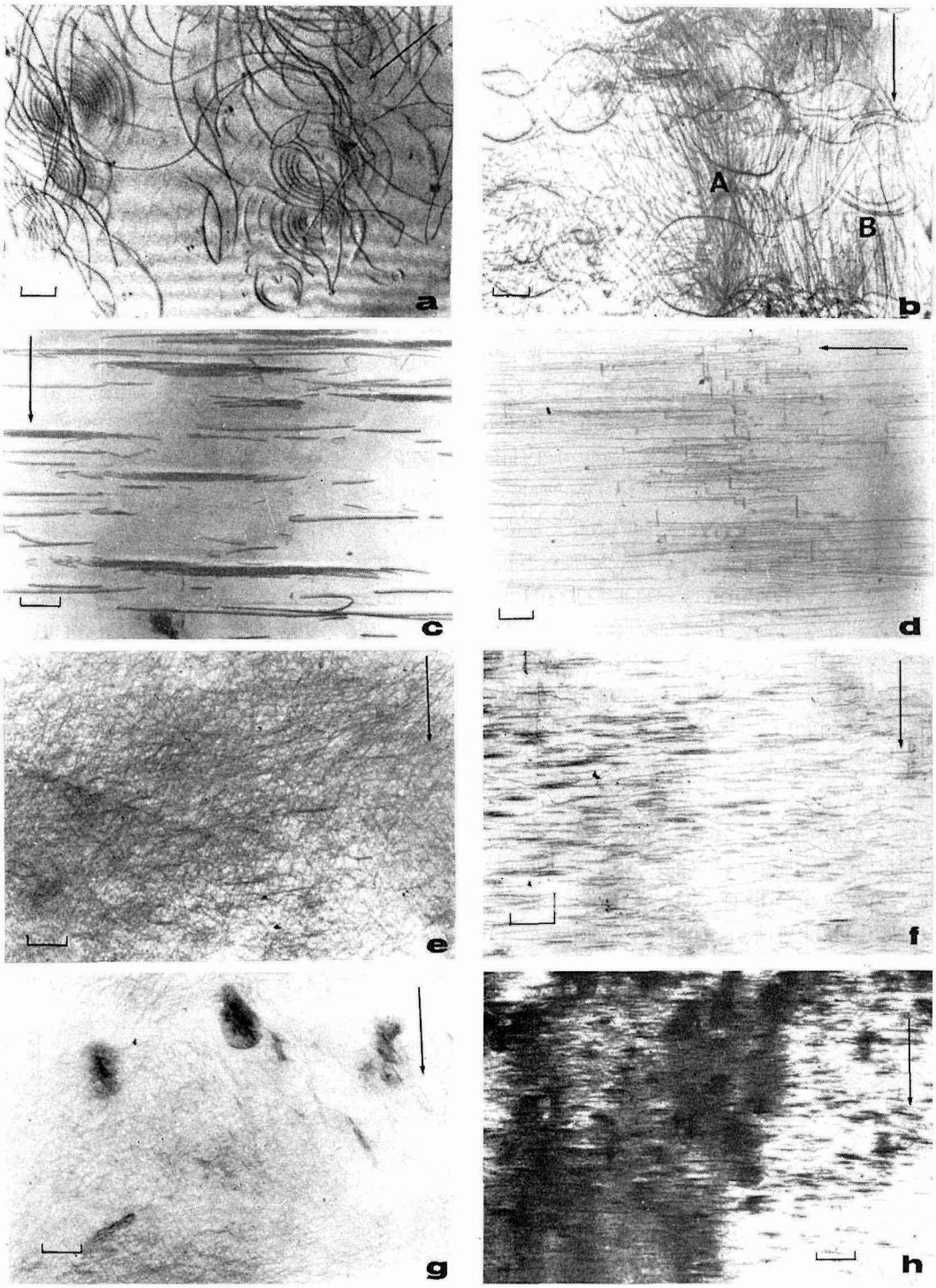
以上がそれぞれの型の一般的特徴であるが，以下典型的な個々のX線トポグラフと光学顕微鏡写真をあげて，それらを説明しよう。

第1図 (**a**)～(**h**) は，上記の **I**, **II** 型に属する結晶のX線トポグラフである。これらの撮影条件は，図の下に反射ベクトルの方向 **g** と走査面 s によって示し，また写真中に **g** を矢印で入れてある。

(**a**) は **I** 型の結晶で，成長方向は c 軸方向に平行 ($\parallel c$) であった。転位密度が少ないことと，同心円状の転位ループが基底面上に多く発生していることがわかる。転位の Burgers ベクトル決定法は既に述べてあるが[9]，このトポグラフで同心円状転位ループの一部，すなわち **g** 方向と垂直な方向が欠除しているのは $\mathbf{g} \times \mathbf{n} = 0$ の消滅則によるのであって，この転位の Burgers ベクトルが $\langle 0001 \rangle$ であることを示している。また，このトポグラフ上で水平に現われている縞模様は，この結晶試片が，この写真の上下方向に僅か楔形をしていたために生じた等厚干渉縞である。

(**b**) は，**II** 型に属する結晶のX線トポグラフで，この場合成長方向は c 軸に直角 ($\perp c$) で b 軸方向であった。このトポグラフの試片は結晶の成長界面近くから切り出された。転位密度は (**a**) よりずっと多くなっていて $10^4\,cm^{-2}$ 程度である。成長方向が $\perp c$ であっても，基底面上に転位ループが存在している。写真上の **A** のループは非常に image の強い一つの輪から成り，**B** では，あたかも **A** のような転位ループが分解したかのように，二つあるいは三つからなる同心円状の転位ループが形成されている。**A** の転位ループは，いわゆる mulitiple dislocation (あるいは，hollow dislocation) を形成していると考えられる。

(**c**), (**d**) は **I** 型に属する結晶から，(**a**) で観察した基底面上の転位を横から観察できるように切り出した試片のトポグラフである。すなわち両方共走査面を $(10\bar{1}0)$ となるような薄い試片について，(**c**) では反射ベクトル $\mathbf{g}=[0002]$, (**d**) では $[11\bar{2}0]$ で撮影したものである。X線トポグラフの反射条件から考察すると (**c**) の像は (**a**) 又は (**b**) に写っている転位ループをほぼ側面から見たことになる。二重，三重の転位ループもその本数に対応して重なった鉤形の像となって現われ



第1図 NH_3 ドープ氷 **I, II** 型のトポグラフ。スケールは 1 mm, 矢印は反射ベクトル **g** の向きを表わす。
(**a**) **g**=[10$\bar{1}$0], s=(0001) (**b**) **g**=[10$\bar{1}$0], s=(0001) (**c**) **g**=[0002], s=(10$\bar{1}$0) (**d**) **g**=[11$\bar{2}$0], s=(10$\bar{1}$0)
(**e**) **g**=[10$\bar{1}$0], s=(0001) (**f**) **g**=[0002], s=(10$\bar{1}$0) (**g**) **g**=[10$\bar{1}$0], s=(0001) (**h**) **g**=[0002], s=(10$\bar{1}$0)

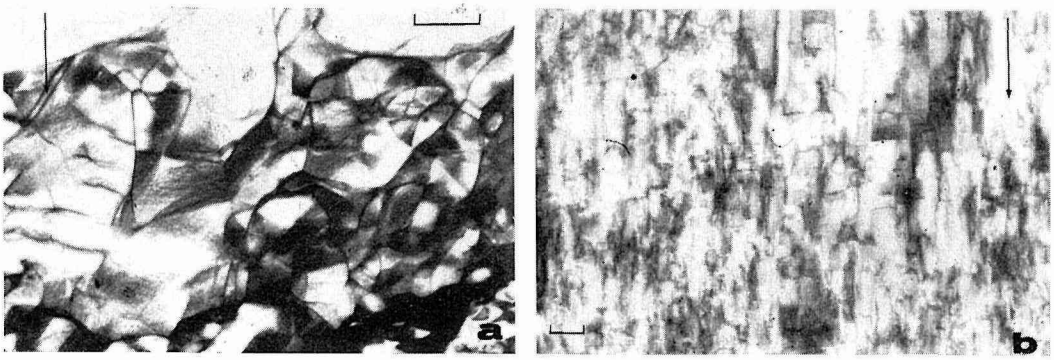
ているが，これが完全に同じ基底面にのっているかどうかは，解像力の関係でわからない。結晶の厚さと像の幅から考察して，50 μ 以内の厚さの範囲に入ることが結論されている[7]。

(**d**) では，$\mathbf{g}=[11\bar{2}0]$ であるから，Burgers ベクトルが $1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$ の転位が現われる。水平に走っている線は，純氷の場合には圧倒的に多く，また NH_3 ドープの氷でも (**b**) の場合ように多く見られる基底面上にのっている $1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$ の Burgers ベクトルの転位を横から見たことになる。これらの間に短い垂直の線が見られるのは非基底面に存在する同じ Burgers ベクトルの刃状転位である。

(**e**), (**f**), (**g**), (**h**) は **II** 型のグループに属する結晶の X 線トポグラフであるが，この結晶は母液濃度が約 500 ppm の原水から作られたもので，**II** 型の中では濃い方である。そしてこの結晶は成長の初期段階で，水—氷界面が滑かであったのが，途中から粗面になった。(**e**), (**f**) は界面がまだ滑かだった場所からの試片の，(**g**), (**h**) は界面が粗面になった場所からの試片のトポグラフである。また (**e**) と (**g**) は基底面を走査したもので，前出 (**a**), (**b**) に相当するが，この場合反射ベクトルは $\mathbf{g}=[10\bar{1}0]$ であった。(**f**) と (**h**) は前出 (**c**) と同じ条件でとられた側面のトポグラフである。(**e**) でも (**g**) でも Burgers ベクトルが $1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$ の転位が一本一本分離しにくいくらい多くなっている。その転位密度は $10^4\sim10^5\ cm^{-2}$ 程度と推定される。

(**f**) をよく見ると，(**c**) で観察された転位ループが，その直径が小さくなっているが，非常に多く発生していることがわかる。これらの転位は，ある基底面上より他の基底面上に移っていて，その遷移部分は Burgers ベクトル [0001] のらせん転位になっている。(**h**) のトポグラフでは (**f**) にはない非常に強度の強い像が見られる。これは (**e**) の写真の黒い部分又は (**g**) の黒い斑点に対応すると思われる。これは，NH_3 の濃度が局所的に高くなった部分があって，そのまわりに強い歪場を生じ，結局転位密度の高い領域を形成したと考えられる。この歪場については，反射ベクトル $\mathbf{g}=[11\bar{2}0]$ でとったトポグラフ上では，(**h**) の場合ほど強い強度の像は得られなかった。このことは，この歪場を構成する転位が主に Burgers ベクトルが [0001] の成分を持つものであることを示しているように思われる。このような濃いコントラストの像をこれ以上解析することは困難であるが，とにかく数百 ppm の母液から作られた NH_3 ドープ氷では，このような不純物の不均一分布が得られることが，示されたわけである。

第 2 図 (**a**), (**b**) は，**III** 型のグループの結晶の X 線トポグラフである。(**a**) は反射ベクトル $\mathbf{g}=[10\bar{1}0]$，走査面 s=(0001) の条件で撮影された。もはや転位を一本一本識別することはできない。おそらく転位密度は，$10^6\sim10^7\ cm^{-2}$ になっていると推定される。また円形または多角形の



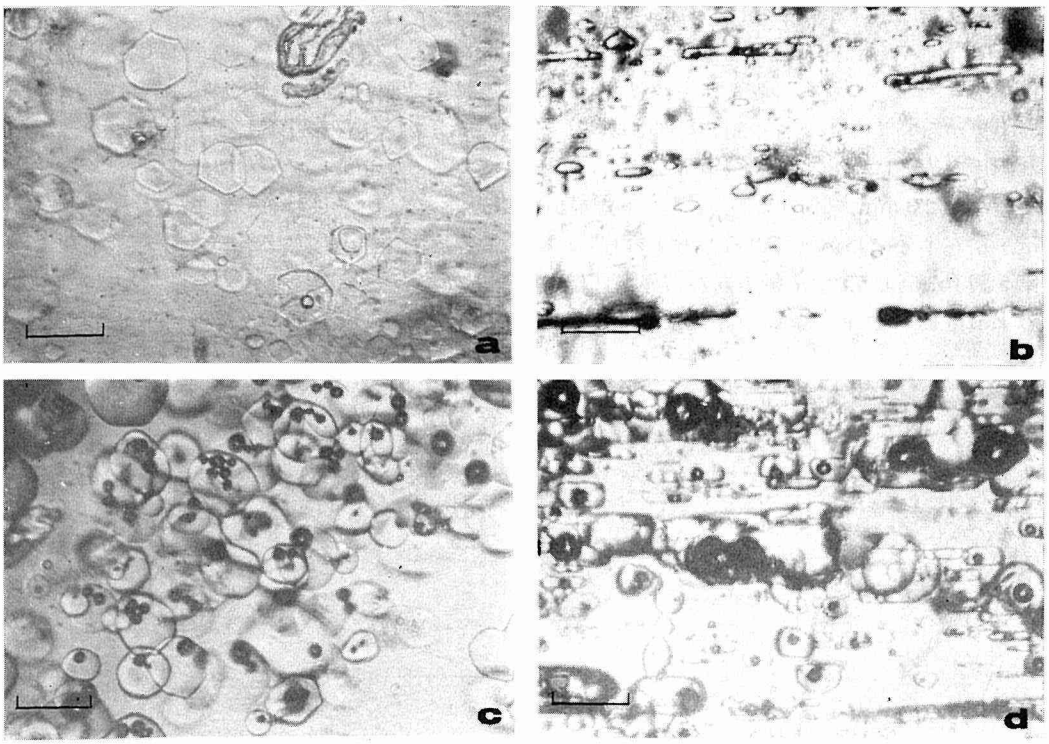
第 2 図 NH_3 ドープ氷 **III** 型のトポグラフ。スケールは (**a**) 1 mm (**b**) 1 mm
矢印 **g** は (**a**) $[10\bar{1}0]$ (**b**) [0002]。s は (**a**) (0001) (**b**) $(10\bar{1}0)$

周縁をもつ像がかなり多くみられるが，これは後に述べる溶液胞 (solution pocket) に対応するもとと思われる。液胞の周囲の歪場がどんな様子を示し，またそれを解消するための転位配列がどうなるべきかは，よくわからないが，同様な像が南極氷床深部氷中に出来た微小平板クラックに対応して得られていることは[11]，液胞の形を論ずる手がかりとなるであろう。

(**b**) は，(**a**) と同一の試料から切り出し，結晶を (**a**) の場合の側面 $(10\bar{1}0)$ から見たトポグラフである。この場合反射ベクトル **g** は [0002] であったが，結晶はモザイク状の細かい微結晶にわかれている。これはそれぞれの中の転位がブラック条件を満たしている微結晶とそうでない微結晶が混在していることを示している。従って (**a**) のトポグラフの像の一部はこのような微結晶の小角境界に相当すると考えられる。

III 型について行なった光学顕微鏡観察の結果の一例を**第 3 図** (**a**), (**b**), (**c**), (**d**) に示した。(**a**), (**b**) は温度 −18°C で撮影され，(**c**), (**d**) は同一試料を約 −0.5°C まで上昇させて撮った写真である。ここで，写真面は (**a**) と (**c**) では基底面 [(0001) 面]，(**b**) と (**d**) では基底面に直角な面に相当する。−18°C では直径 0.2～0.3 mm 程度であった液胞の像が，−0.5 mm 程度に大きくなり，また平板状の形の厚さの方も著しく増大していることがわかる。このような液胞は海水でもよく観察されるが[12]，氷の中に不純物が局所的に取り入れられ，そこでの不純物濃度が高くなる結果，融点が降下するため，ある温度以上では，局所的に溶融状態が現われたものである。

写真 (**a**), (**b**) では液胞は六角板状のものが多いが，(**c**), (**d**) では円形の厚いものに変っている。また前者では僅かしか見えない黒点が後者では大きくなって多数見られるのは，局所的高濃度の部分が −0.5°C を融点とする濃度のところまで融けて液胞となるとき，体積の収縮が起こるために生ずる真空胞 (水蒸気を含む) である。



第 3 図　NH_3 ドープ氷 **III** 型の光学顕微鏡写真。スケールは 0.5 mm を表わす。

3.3 NH_4F, NaCl の不純物効果

NH_3 以外の不純物，すなわち，NH_4F, NaCl を微量にドープした結晶についてもまたX線トポグラフ観察を行なった。**第2表**にその母液濃度と欠陥の特徴などの観察結果を示した。この2種類の不純物も NH_3 の場合と同じように転位密度を増加させたり，転位ループを発生させる。その他に，純氷や NH_3 をドープした結晶では見られなかった特徴が観察された。その例を以下にいくつか示すことにする。

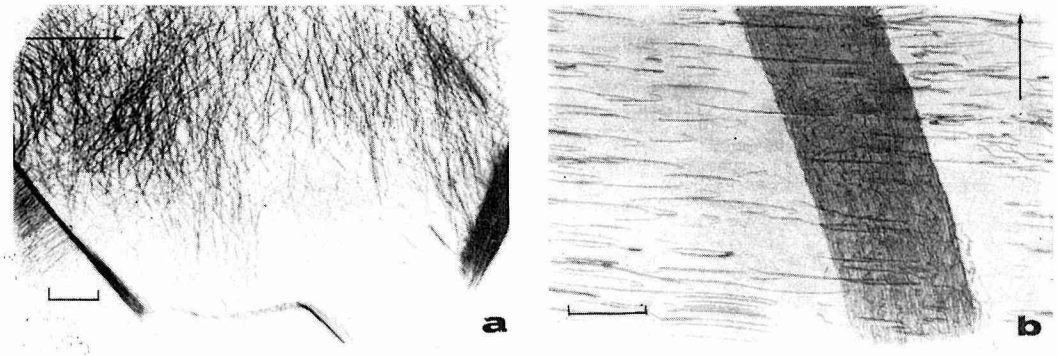
第2表 NH_4F·NaCl ドープ氷の欠陥の特徴

不純物の種類	初期母液濃度 C_L (ppm)	結晶中の不純物濃度 C_S (ppm)	転位密度 cm^{-2}	特徴
NH_4F	40～60	—	10^4～10^5	同心円状転位ループ・小角境界
NaCl	30	—	10^3～10^4	同心円状転位ループ・小角境界・析出物

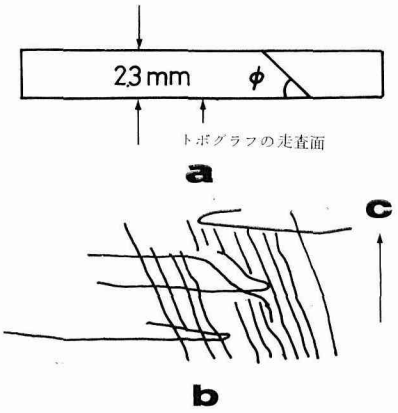
第4図 (**a**), (**b**) は，NH_4F を数十ppm溶かした母液から作った氷単結晶のトポグラフである。撮影条件は，(**a**) が $\mathbf{g}=[10\bar{1}0]$, $s=(0001)$, (**b**) は $\mathbf{g}=[0002]$, $s=(10\bar{1}0)$ である。転位密度は $10^4\,cm^{-2}$ 程度であり，まだ一本一本の転位識別することができる。

(**a**) の中の太い黒い像は，小角境界である。これと同様の小角境界は Czochralski 法で育成した人工結晶や，メンデンホール氷河産の結晶中に観察されている[2),9)]。このような小角境界は，種子結晶中に存在している小角境界又は育成初期に発生した小角境界が継続して来たものであり，ある時は育成結晶中に分解してゆき，あるときは境界から転位を発生させる。この写真の左下にある小角境界から左下方へ向けて平行に出ている直線的な転位は発生転位の例で，その Burgers ベクトルが $1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$ のらせん転位である。

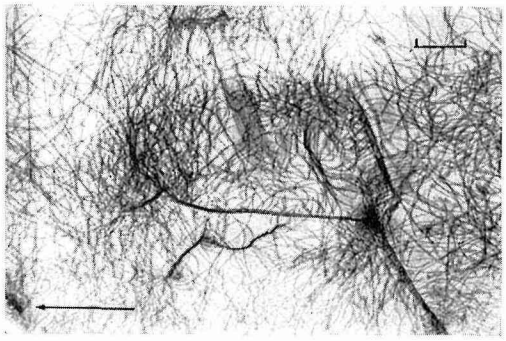
(**b**) は，c 軸に平行な断面を反射ベクトル [0002] によって観察している。多くの $\langle 0001\rangle$ の Burgers ベクトルをもつ転位ループが見られることは**第2図** (**c**), (**f**) の場合と同様である。写真の中央から右より上下やや斜めに伸びる黒い帯状の部分は，上記の小角境界に相当する。ここでは試片の表面に対して傾いて境界が入っているため，約 3.5 mm の幅をもって写っている。試片の厚さは 2.3 mm であったから，この境界が試片表面となす角度は約 33° で，これによって試片が左右半分にわかれていると考えられる。この境界の中に写っている転位を詳細に観察すると**第5図** (**b**) のように，c 軸方向から僅かに傾いた転位の集合である。従って，この転位は $\langle 0001\rangle$ の Burgers ベクトルをもつ混合転位であると考えられる。純氷で見られた小角境界はすべて刃



第4図 NH_4F ドープ氷のトポグラフ。スケールは2 mm，矢印は反射ベクトル $\mathbf{g}$ を表わす。(**a**) $\mathbf{g}=[10\bar{1}0]$, $s=(0001)$ (**b**) $\mathbf{g}=[0002]$, $s=(10\bar{1}0)$



第5図 第4図 (b) の図解。



第6図 NaCl ドープ氷のトポグラフ。スケールは 2 mm，矢印は反射ベクトル **g** を表わす。**g**=[10$\bar{1}$0], s=(0001)

状転位で，このようならせん成分の強い小角境界は観察されていない。従って，このような小角境界の入り方にも不純物の影響があると考えるのが至当であろう。

第6図は NaCl をドープした結晶のトポグラフである。撮影条件は，**g**=[10$\bar{1}$0], s=(0001) で，以前に NH_3 をドープした結晶について積層欠陥の存在を明らかにしたものと同一である。全体としての転位密度は 10^3～10^4 cm^{-2} 程度であるが，NH_4F の場合と同様に，小角境界と転位密度の場所的変動が見られる。この結晶を回転して，異なる方向の反射ベクトル 〈10$\bar{1}$0〉 でトポグラフを撮ってみたが，これらの小角境界の像は消滅しなかった。従って，これらの境界は，一種類の刃状転位からできている単純な境界ではなく，混合された転位によって構成されていると考えられる。また写真中央に約 1 mm の幅で上下に伸びている薄い板状の像は，右側の方に点在する薄い斑点状の像と共に NaCl の吸着による積層欠陥のように見える。このような像は，NaCl をドープした結晶中にしばてば観察されたが，NH_3 の作る積層欠陥にくらべると幅が狭い。NaCl と NH_3 の積層欠陥エネルギーの低下のさせ方に違いがあると思われるが，これについての推定を進める物理化学的データはない。

4. まとめと考察

Bridgman 法で育成した不純物を含む氷単結晶中の不純物の存在状態と転位構造について，X 線回折顕微法や光学顕微鏡の観察によって今までに明らかになった結果をまとめると，次のようになる。

i) 不純物は，その濃度の多少に拘らず結晶中に不均一に分布し，NH_3 のような置換型と考えられる不純物の低濃度の場合でも，析出物として存在する。

ii) 不純物をドープした場合，Burgers ベクトルが 1/3 〈11$\bar{2}$0〉 の転位の転位密度は不純物濃度の増加に従って増大する。

iii) 不純物の局所的分布が，Burgers ベクトル 〈0001〉 をもつ同心円状の転位ループの発生源となっている。同心円状の転位ループは，NH_3 をドープした結晶で最も顕著に起る。

iv) NH_3 を低濃度にドープした結晶には，幅の広い積層欠陥が発生する。NaCl の場合にも見られるが，その幅は狭い。

v) NH_3 以外の不純物は，小角境界を発生させやすい。

まず，(**i**) のなぜ不純物が濃度に関係なく不均一に分布するかを考える。Bilgram[13] は，不純物氷における不純物の不均一分布の問題を溶液の組成的過冷却によっておこされる水—氷界面の

形態的安定度の問題と考え，いろいろな結晶成長条件に対応して，形態的安定度の破れる臨界の溶液濃度を計算した。その計算を我々の Bridgman 法の実験条件に対し，より精確にやると次のようになる。Mullins-Sekerka による，組成的過冷却から来る結晶と融液界面の形態的安定条件，すなわち界面の形状的摂動 (perturbation) が成長することなく，平滑な成長界面の得られる条件は，

$$\frac{G_L}{v}+\frac{L}{2K_L}>\frac{mC_L}{D}\cdot\frac{k-1}{k}\cdot\frac{K_S+K_L}{2K_L}S \qquad (1)$$

で与えられる[14]。ここで，G_Lは界面での液体側の温度勾配，vは氷の成長速度，Lは融解の潜熱，C_Lは液体中の溶質濃度，K_S, K_Lはそれぞれ固体，液体中の熱伝導率である。またm水溶液の固液状態における溶質に対する液相線の勾配，Dは溶液中の溶質の拡散係数でそれぞれの溶質の物質により異なる筈であるし，また実際の値が精確には知られていなく，その大きさにかなりの任意性がある。kは分布係数といわれる定数であるが，固液界面近くの溶液濃度に対する固相内の濃度比であり，厳密には成長速度の関数である。またSは安定関数と呼ばれる定数で，氷の場合略1である。この式に，我々のNH_3の実験条件から得られるvやkの値を入れ，またDに稀薄水溶液中の溶質のそれとして普通知られている程度の値を入れ，mは Miller の論文にある H_2O–NH_3 状態図[15] から算出してこの不等式が成立するための最大のC_Lを求めてみた。計算に使った種々の量の値は**第3表**にまとめてある。C_Lがこの値をこえると，固液界面は不安定になるわけであるが，kの大きさが**第1表**のC_SとC_Lを比較するとわかるように 0.01 から 0.001 まで一桁変動しているので，それに応じてC_Lは 10^{-2}～10^{-3} mole/l (NH_3 が 100～1000 ppm) 程度の値になる。従って，我々の実験の場合，**第1表**の**I**型の場合はまだよいとしても，**II**型になれば明らかに界面不安定の条件に近ずく。C_Lが大きくなったり，またそれが小さくても界面近くの溶液内にC_Lの偏よりがあれば，界面が僅かに荒れて，まわりの外的条件のゆらぎによって不純物が局所的に結晶に取り入れられたことになる。**I**型では温度制御により界面が平滑に保っことが或る程度可能であったが，それでも転位の発生源となるような不純物の局所分布ができた。**II**型になれば，当然上の安定条件から外れが出てくるから，**第2図 (e)～(h)** に見たように，成長初期には界面の荒れが少なくても後には界面の荒れた状態の結晶が得られ，両者の間には大きな差が生ずる。

第3表 (1) 式の計算に使った各量の大きさ

v	1.2×10^{-5}～2.3×10^{-5} cm·sec^{-1}
G_L	+4°C·cm^{-1}
L	80 cal·g^{-1}
S	≃1
k	0.01～0.001 (第1表参照)
D_L	10^{-5} cm^2·sec^{-1}
m	−1.8°C·mole^{-1}·l
K_S	0.0053 cal·cm^{-1}·sec^{-1}·°C
K_L	0.00144 cal·cm^{-1}·sec^{-1}·°C

ii) の原因は，介在物による剪断歪が基底面内に出来る転位によって緩和されるものと推定できるが，まだ定量的な議論が出来る程データはない。

iii) については成長界面の溶液中に濃度の変動があると，c軸方向に成長している結晶では，小円板状に横方向に成長する氷から濃度の高い溶液が排除されて，円輪状の高濃度部分が生じ，これが円板の成長を妨げている中に次の成長層に追付かれ，このような円輪が接近して形成されるものとして[7] 説明した。しかし，その後この同心円状ループは結晶の成長方向がc軸に垂直な場合にも生ずることが判明したので (**第2図 (b)**)，ここでは結晶化した直後の固体内の局在不純物の拡散による機構を考えてみた。

この転位ループの Burgers ベクトルは [0001] であるから，ループは刃状転位の輪である。

また，有効 Burgers ベクトルの大きさは，転位像の幅から 7 Å 程度であることもわかっているが[8]，符号の決定が困難なため，空孔型であるか格子間型であるかは直接きめられなかった。

若し，これが格子間型であるとすると，転位ループは不純物分子の円板状集合体の周縁に形成されたものになる。不純物が結晶中に拡散してゆけば，ループは収縮するが，その収縮速度は氷結晶中の不純物拡散係数に左右される。Jones-Gilra[16] は，彼らの HF をドープした（純氷に外から拡散させた）氷結晶中に生ずる転位ループの収縮の時間経過を観測し，その結果が Friedel[17] が薄板試料について導いた式

$$r^3 = \frac{3\mu b^4 D}{kT}(t_c - t)$$

によって良く表わされることを見出した。この式で r は t の時間におけるループ半径，t_c はループの消滅した時間，μ は剛性率，b は Burgers ベクトルの大きさ，D は不純物の拡散係数である。彼らの実験結果から計算された D の値は，別に直接測定された HF の拡散係数の値とよく一致する。この場合，転位ループは −10°C で二，三日で消滅する。

ところで，我々の NH_3 の場合，転位ループは厚さ 1 mm 程度の試片を一年くらい保存しておいても消滅していなかった。従って若しも NH_3 の氷単結晶中の拡散係数の値を上記 HF のそれと同様 $10^{-7}\,cm^2\cdot sec^{-1}$ と仮定したのでは，格子間型の転位ループとしては説明できない。t_c を 1 年程度にするために D が $10^{-11}\,cm^2\cdot sec^{-1}$ 以下でなくてはならない。これは氷結晶の自己拡散係数，すなわち空孔拡散係数の大きさに相当する。NH_3 だけが特別このように小さい拡散係数をもつとは考え難いから，この場合の転位ループは空孔型であるとして，その形成過程を考察してみる。

転位ループが空孔型であるというのは，そのループは空孔集合体の円板がつぶれた結果形成されたことを意味する。このような空孔集合体が不純物の局所的分布から如何にして生ずるかは明らかではないが，例えばこの実験の場合，NH_3 が結晶中に円板状に偏析していて，これが成長直後の温度の高い状態で速かに拡散した後に空孔の集合体ができ，それがつぶれてできる転位ループは，過剰空孔が周囲にある中には拡張するが，ある温度で平衡状態になると，空孔の拡散により収縮する。すなわち，NH_3 の水溶液から作った不純物氷では転位ループの形成には結晶成長時の高温と不純物の拡散速度の大きいことが効いていて，消滅の速度のおそいことには空孔の拡散速度の小さいことが効いていると考えれるわけである。Jones らの結果との著しい相違が NH_3 と HF という異なる配向欠陥を作る不純以から来ているか，それとも不純物のドープのさせ方が違うところから来ているのは，NH_3 についての拡散係数の直接測定や，HF 水溶液から成長させた氷単結晶中の転位ループの観察が行なわれていない現在，どちらとも断定できない。また，いずれにしても多重同心円ループの形成機構を含めて，発生の機構は必ずしも明確でなく，今後に残された問題である。この点については，現在進行中の大型ランブカメラによる「その場観察」[6] が有効になるであろうと期待される。

謝　　辞

本研究に対して，熱心な御指導をいただき，また論文作成について懇切な助言を寄せられた東教授，また種々有益な助言や議論をして下さった東京水産大学の六車二郎教授，応用物理学科福田明治講師および応用物性第一講座の諸氏に感謝いたします。

文 献

1) 東 晃, 小黒 貢: 応用物理, 36 (1967), No. 12, p. 988-994.
2) Fukuda, A. and A. Higashi: Japan. J. Appl. Phys., 8 (1969), p. 993-999.
3) A. Higashi: J. Cryst. Growth, 24/25 (1974), p. 102-107.
4) 例えば Gränicher: Phys. kond. Materie, Bd, 1 (1963), Ht. 1, p. 1-12.
5) Mae, S. and A. Higashi: Crystal Lattice Defects, 4 (1973), No. 4, p. 295-308.
6) Oguro, M. and A. Higashi: 未発表.
7) Oguro, M. and A. Higashi: Phil. Mag., 24 (1971), 189, p. 713-718.
8) 小黒 貢: 北大工学部研究報告 (昭和48), 69, p. 137-146.
9) 東 晃, 小黒 貢, 福田明治: 応用物理, 38 (1969), p. 567-573.
10) Oguro, M. and A. Higashi: Physics and Chemistry of Ice, E. Whalley, S. J. Jones and L. W. Gold ed., Roy. Soc. Canada, Ottawa (1973), p. 338-343.
11) Shoji, H. and A. Higashi: 未発表.
12) 藤野和夫: 低温科学, 物理篇, 25 (1967). p. 127-169.
13) Bilgram, J. H.: Physics and Chemistyy of Ice, E. Whalley, S. J. Jones and L. W. Gold ed., Roy. Soc. Canada, Ottawa, (1973), p. 246-250.
14) Mullins, W. W. and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys., 35 (1964), p. 444-451.
15) Miller, S. L.: Physics and Chemistry of Ice, E. Whalley, S. J. Jones and L. W. Gold ed., Roy. Soc. Canada, Ottawa, (1973), p. 42-50.
16) Jones, S. T. and N. K. Girla: Phil. Mag., 27 (1973), p. 457-472.
17) Friedel, J.: Dislocations, (1964), Pergamon Press.