凸形界面をもつ氷結晶の育成

太田 義信・福田 明治*

要 旨

結晶中の転位や結晶粒界には、その長さや面積を小さくしてエネルギーを低下させるような張力が働いている。この張力によって転位や結晶粒界は結晶の表面に対して垂直になろうとする。

本実験では、氷の単結晶育成にあたって、結晶粒界や転位を排除するため、上記の性質を利用し凸形成長界面をもつ結晶を育成することを試みた。その結果、理想的な凸形成長界面は得られなかったが、直径 5 cm の多結晶氷を 20 cm 成長させることによって単結晶が得られ、さらにこれを 30 cm 成長させて低転位密度 (10^3 cm^{-2}) の単結晶を得た。

1. まえがき

氷の物性研究の進歩につれて、低転位密度の人工単結晶が要求されるようになった。氷の低転位密度単結晶の育成に用いられている主な方法には、改良ブリッジマン法 (Oguro and Higashi, 1971, Higashi, 1974) や改良チョクラスキー法 (東・小黒・福田, 1969) がある。

改良ブリッジマン法は、 10^3 cm^{-2} 以下という低転位密度氷単結晶を得られるが、温度制御、成長速度の制御、外部からの擾乱の防御、種子結晶の設置の精度など数々の高度な技術が要求され、容易な方法ではない。改良チョクラスキー法は、技術的には容易であるが、成長させた氷単結晶の転位密度が種子結晶のものと同程度となるので、良質の種子結晶を必要とする。そのような種子結晶は前者のブリッジマン法で育成したものか、何十個ものアラスカ・メンデンホール氷河産の天然単結晶の中から、1つ1つX線回折顕微鏡で調べて探し出したもの (Fukuda and Higashi, 1969) ということになり、入手は容易ではない。

本研究は、技術的に容易でかつ良質の種子結晶も必要としない方法の開発を目的として行なったものである。結晶中で結晶粒界や転位のように単位面積又は単位長さあたりあるエネルギーをもっている欠陥は、その長さをできるだけ小さくすることで全体のエネルギーを小さくしようとする。したがって、結晶粒界や転位が結晶の表面と交わっているとき、結晶表面に対して垂直になろうとする。もっとも、結晶粒界や転位のエネルギーは方位によって変わる場合がある。とくに転位の場合、らせん転

位に近いものが表面に垂直になるように方向をかえて刃状転位的になるならば、エネルギー的に不利な要素が入ってくる。したがって、このような不利を考慮すれば、全く垂直になるわけではない (Klapper and Küppers, 1973)。このことについては考察のところで論ずるとして、ここでは当面、簡単のため、垂直になるものとしておく。

成長してゆく結晶の表面 (この場合は、固液界面である。今後、結晶界面という) を図 1-a の破線で示すように円錐形に保っておくと、転位や結晶粒界は実線で示すような方向に向いて、結晶の成長につれて結晶の外に排出されることが期待される。図 1-b のように結晶界面を球状にすると、転位や結晶粒界は徐々に曲げられて結晶から排出される。球面の曲率が図より小さくなれば、転位等の排出は緩慢になり、さらに、平らになれば転位等は全く排出されないことになる。したがって、他の効果を考えなければ、図の様子から転位や結晶粒界を排出させるための理想的な結晶界面の形は円錐形ということになる。しかし、後に述べるように、円錐形にすると種々の障害が発生して必ずしも良い結晶が得られない。そこで、できるだけ結晶界面の曲率を大きくしつつ種々の障害を取り除いて良質単結晶を得ることを試みた。

2. 実験装置

氷単結晶を育成する装置は、成長用容器、結晶引き上げ装置、成長用蒸留水の供給装置、温度制御装置からなっている。図 2 は、成長用容器とその周辺部を示したものであり、バイブレーター B を除いては、すべて下に示した寸法になっている。成長用容器はガラス製で、漏斗状の水容器のまわりに温度制御流体の循環する容器 C が

* 北海道大学工学部応用物理学科

図 1 (a) 円錐形成長界面 (b) 半球形成長界面破線が界面の時間的経過を表わし、実線が転位または結晶粒界を表わす

図 2 成長容器, B. バイブレーター, H. ヒーター, C. 温度制御流体, W. 成長用水容器につながる緩衝貯水器, I. 氷結晶 (回転させながら引き上げられる). 矢印 a は蒸留水の水面の位置を示す

ついている。この図で、流体の出入口 E 以外は軸対称形をしている。漏斗の下には緩衝用の貯水器 W があり、その下の矢印のところから水供給装置につながっている。成長用の蒸留水は供給装置の水位調節器によって図中矢印 a のところまで満たされている。水位調節器は直径 2.5 cm 程度のガラスの浮玉に電気接点をつけ、これで電磁弁を開閉して水位を調節する簡単な装置であり、水位には ± 1 mm 程度の変動がある。成長用容器の二重構造の外側の部分 C には温度制御された流体を温度制御装置から循環させて、内側の成長用蒸留水の温度を一定に保つようにしている。流体の温度制御装置は、攪拌器と流体を循環させるポンプをとりつけた直径 30 cm 深さ 20 cm 程度のガラスの水槽内に、水銀温度計式電気接点 (商品名: マグコン・レギュレーター) とリレーによって断続するヒーターをとりつけたものである。この実験で使用する流体はエチレングリコールと水の混合液体であり、制御された流体の温度変動は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 程度である。流体にケロシンを用いれば粘度が小さいため循環が良くなり、温度変動をこれより小さくできる。しかし本実験では火災の危険等を考え、上記の流体にした。

成長用容器の外側上部にはヒーター H が巻いてあり、容器の水面近くの部分を特に温められるようにしてある。バイブレーター B は熱帯魚などの飼育に使われている振動式エア・ポンプから空気を送るチューブをとりはずしたもので、成長用容器を固定している台にとりつけてある。これを作動させると、成長用容器内の蒸留水の水面に同心円状の波紋がみられる程度の振動をする。ヒーター H とバイブレーター B の効用については後に述べる。

氷結晶を引き上げる装置は 4 種類の回転速度と 3 種類の引き上げ速度を選択できるようになっているが、本報告では、主として 0.33 rpm の回転で、 $2 \text{ cm} \cdot \text{day}^{-1}$ の引き上げ速度のものについて述べる。1 回の引き上げ量は最大 21 cm である。成長用容器 バイブレーターをとりつけた台とこの引き上げ装置は一体となっており、温度制御装置等とともに -17°C の低温室内に設置してある。

3. 実験方法

ごく普通が多結晶氷を種子結晶にするという意味で、コップに入れた蒸留水を低温室内に放置して凍結させて種子結晶を作った。この氷は気泡を多量に含む白濁した多結晶である。この多結晶を直径 5 cm の円柱の先端が成長用容器の円錐形に合った形に成形して、引き上げ装置にとりつける。この種子結晶を引き上げ装置の手動ハンドルを操作して、静かに成長用容器の円錐部分に満た

されている成長用蒸留水の中に降下させる。このとき、押し出された蒸留水は、水位調節器に逆流して溢出する。種子結晶に回転を与えた状態で数時間放置した後、引き上げを開始する。

20 cm 程度引き上げられた（引き上げに要する時間は10日間である）結晶の先端部分は後に述べるように単結晶になっている。この先端から 5 cm 程度を切りとり、これを初めの多結晶と同じく成形し、種子結晶として成長させ単結晶としての完全性を高める。さらに完全性をよくするにはこの操作をくりかえす。単結晶を種子結晶として成長させる場合は、引き上げ装置につけた種子結晶を成長容器の蒸留水内におろして 1~2 時間放置した後、さらに種子結晶を数 mm 降下させ 1~2 時間放置する。ときには、もう一度降下させて 1~2 時間放置する。こうすると、種子結晶の先端部分は数 mm 程度融けてしまうが、これは一度低温室内で冷却された種子結晶が成長用蒸留水に接して、その表面に急速に発生する結晶核や熱応力によって生ずる転位などを除去するためである。

4. 実験結果

まず、この装置で凸形界面を持続させるための最適条件を得るまでの予備的実験の結果から述べる。成長用容器の円錐部分の外側に巻いてあるヒーターHに電流を流さない場合は、結晶を回転させなければ、結晶は図2の矢印 a の部分で容器に凍りつく。水容器内の水温は水の最大密度の温度に近ずけるため、温度制御流体の温度を 4°C にしてあり、成長速度をかせぐため周囲の気温は -17°C にした場合のことである。結晶を回転させた時は凍りつかないようにみえるが、これは凍りついたものを力学的にひきはがしているものとみられる。温度制御流体の温度を 4°C より高くしていくと凍りつかなくなるが、種子結晶の先端は蒸留水の水面とほぼ平行な界面となり、ときには結晶の成長速度が引き上げ速度に追いつかず水面からはなれてしまうことがある。

ヒーターHに電流を流して成長容器の上縁部分を局所的に加熱することによって、温度制御流体の温度が 4°C 以下であっても、氷と容器が凍りつかないようにすることができる。温度制御流体の温度を 0.1°C にして、ヒ-

図3 結晶粒界を排出して多結晶から単結晶になる経過、直径約 4.5 cm の水平断面の偏光写真

ター電流を適当に調節すると結晶の形は図2の破線で示すように、容器に凍りつかせることなしに、容器の形にかなり近い円錐形にすることができた。このような円錐形の先端をもつ結晶を成長させたものは、全体に多量の気泡を含んでいる。温度制御流体の温度を $0.3 \sim 0.5^{\circ}\text{C}$ にして、ヒーター電流を調節すると結晶の先端は図2の実線で示すような形になる。この場合は、気泡の入り方はずっと少くなり成長した円柱形の結晶の中心軸から半径 1.5 cm の領域では全く気泡が入らず、周辺部だけに入っている（図の寸法でみられるように結晶の半径は 2.5 cm 弱である）。これにバイブレーターBを作動させると気泡は全く入らなくなる。しかし、バイブレーターを作動させていても、制御流体の温度を下げて凸形界面を理想形の円錐形（破線）に近づけると気泡が入りはじめる。つまり、円錐形の場合は、バイブレーターを作動させても結晶に気泡がとりこまれることを防ぐことはできない。

以上の結果から本実験では、結晶の形は理想形からかなり隔った図2実線のような形ではあるが、温度制御流体の温度を $0.3 \sim 0.5^{\circ}\text{C}$ とし、ヒーターとバイブレーターを使用して結晶育成を行うこととした。

コップの中で蒸留水を凍結してつくった多結晶氷を種子結晶として成長させた第一段階の氷結晶の各部分の偏光写真を図3に示す。これは育成した結晶の成長軸に垂直に切った薄片を交叉偏光板の間にはさんで撮影したもので、各写真の下の数値はそれぞれの薄片の位置の種子結晶からの距離である。種子結晶は白濁した多結晶で結晶粒の数は無数であると言ってよいほど多いが、最初の写真aでは15個ほどになっている。種子結晶から 4 cm 程度の成長の間に結晶粒の数は極端に減少しているのである。さらに 1.5 cm 成長した次の写真bでは結晶粒の数は10個ほどになっている。しかも写真aとbの各結晶粒には対応がつけ難い。つまり、写真bの結晶粒が写真aのどの結晶粒の成長してきたものか、よくわからない。写真bまでの成長の間に残った結晶粒のc軸方位は成長軸に対して $60 \sim 90^{\circ}$ の角度のものばかりで、c軸が中心軸に対して平行に近いものはなかった。

写真bから1までは各結晶粒の対応が明らかであり、三角印をつけた結晶粒が中心軸上にあったため最後まで残ったことがよくわかる。この結晶では 14 cm 程度成長したところで、結晶粒界を完全に排出して単結晶になっているが、結晶粒界がちょうど中心軸上にあった他の結晶では 20 cm 成長したところでも、双結晶であった例もある。このような不運にみまわれない限り、だいたい 20 cm 以内の成長で単結晶になる。この装置の1回の最

図4 多結晶を種子結晶として延べ 50 cm 程成長させて得た単結晶のX線回折顕微鏡写真、転位密度 10^3 cm^{-2}

大引き上げ量は 21 cm であるから、1回の引き上げで結晶の先端は単結晶になる。

このようにして得られた先端の単結晶氷を種子結晶にして同じ方法で 20 cm 成長させ、この成長結晶の先端を切りとって種子結晶としてもう一度 20 cm 成長させ、多結晶種子結晶から延べ $45 \sim 50\text{ cm}$ 成長させた単結晶試片のX線回折顕微鏡写真が図4である。この試片の厚さは 0.65 mm であるので、写真中の転位の本数を数えて計算してみると、転位密度は約 10^3 cm^{-2} となる。これは改良ブリッジマン法で育成された 10^2 cm^{-2} 以下というものには及ばないが、単結晶試料としてよく用いられているアラスカ・メンデンホール氷河産天然単結晶中の比較的良質なものの（転位密度 $\sim 10^4\text{ cm}^{-2}$ ）よりは低密度である。図4の試片を切りだした単結晶のc軸は中心軸に対して約 70° の角度である。この他、多結晶からの結晶成長を数個試みたが、c軸と中心軸のなす角は $60 \sim 70^{\circ}$ のものばかりで、 90° のものは得られなかった。こ

図5 転位の排出の様子, (a)は (b), (c) のX線回折顕微写真をとった試片を切り出した位置を示す

これは $60\sim 70^\circ$ が成長最優先方向というのではなく、この方向のものが丁度中心軸上にくる機会が多かったからと考えられる。

凸形界面における転位の排出の様子を観察しやすくするために、メンデンホール氷河産単結晶の比較的転位密度の高いものを種子結晶として、そのa軸を中心軸と平行に、すなわちc軸が中心軸と直角になるようにして成長させた。図5が成長した氷単結晶から切出した試片のX線回折顕微法写真である。図5-aは、b、cの写真の試片を結晶から如何に切出したかを図示したものである。写真bでは、転位が球形に近い界面に対して垂直に近づく方向に曲げられてゆく様子がみられる。また中心軸の近くでは曲率が小さなため、転位はほとんど真直ぐ下方に向っている。写真cでは、転位は界面の複雑な形

を反映して曲がっていることがよくわかる。なお、成長途中に熱応力などによる転位の発生が起ることを懸念していたが、このようなことは、この試片からは認められなかった。

5. 考 察

転位や結晶粒界を排出させる理想的界面である円錐形は成長用容器そのものを円錐形にして適当な温度制御を行えば実現できる。しかし、この場合、容器と結晶との間隙が非常に狭くなってしまうため、水の凝固の際に排出される溶在空気が容易に拡散できず、気泡となって結晶に取込まれてしまう。たとえ振動を与えても、この狭い間隙から気泡を追いだすことはできない。したがって理想形で成長させ、かつ気泡が入らないようにするには、完全に脱気した蒸留水を用い空気が溶けこまないように装置全体を閉鎖系にすればよい。これは全く不可能なことではないが、装置全体が極めて大掛かりなものとなり、操作も難しいものとなり本研究の主旨「容易に良質な氷単結晶を得る」に反したものになる。容器の形によらずに円錐界面を作ることができればそれが最も良い方法であろうが、これには相当な工夫がいるであろう。

円錐形界面にすることに上述の困難があるならば、球形または回転楕円形界面で近似することが考えられる。これは円錐形より転位や結晶粒界を排出させる効率は悪いが、技術的には円錐形にするより容易である。この場合、成長容器を円錐形にする必要もなくなる。本実験では、当初の意図そのまま円錐容器を用いたが、むしろ円筒容器の方が良いであろう。

成長容器の上部外側にあるヒーターの役割は先にも述べたように結晶が容器に凍りつくのを防ぐことにある。このような凍りつきは水が 4°C で最も密度が大きくなることに起因している。単に温度が低いほど密度が大きい物質の場合は、表面で冷却された融液は結晶に沿って下降し、容器の壁を固化温度以上にしておけば、そこで温められた融液は容器に沿って上昇する。このようにして起る対流が容器の壁近くの融液の温度を固化温度以上に保つ。しかし水の場合は容器の温度を 4°C 以下にすると、表面で冷却された水が最も密度が小さいので、表面に停滞し、容器に触れている温度の高い(但し 4°C 以下)水は容器に沿って下降する。やがて水の表面全体は 0°C 以下となり、結晶は表面全体に成長して容器の壁に固着してしまう。

これを防ぐには、容器の温度を 4°C よりかなり高くして対流を起させると良いように思われるが、そうすると、結晶を強制的に冷却するなどの処置をしなければ、先に述べたように結晶が融けて水面から離れてしまう。

もう一つの方法は容器の壁の水面と接する部分を局所的に温めて結晶が容器に凍りつくのを防ぐ方法である。しかし本実験のように容器の外側にヒーターをつけた場合は、水面近くだけを局所的に加熱することができず、かなり下方までヒーターの影響がある。それで、この部分の結晶界面が後退して図2の実線で示したように局所的に凹形の部分がでる。ただし、この界面は全体にわたって結晶中心軸に対して転位や結晶粒界を外側に曲げるような形状をもっているため、排出効率が悪くなるだけであって、結晶内側にこれらを取りこむような働きはしない。

この局所的凹形部分をできるだけ小さくするために、結晶が容器に凍りつかない限度まで、ヒーターの発熱を小さくする。こうすると、水面（図2の矢印a）の結晶と容器の隙間が狭くなり水の固化に伴って排出された溶在空気が大きな気泡になったとき、ここを通過できずに滞留して、結晶にとりこまれてしまう。そこでパイプレーターを作動させると、気泡は小さなうちに結晶や容器からひきはなされて、この隙間から外へ出てゆく。

このパイプレーターは空気を排出させる効果の他に、外気の温度変化や外界から装置全体に加えられる振動（本装置が設置されている低温室の扉の開閉や人の歩行などによるもの）の影響を軽減する余剰効果があった。パイプレーターを使用しない実験では気泡の入りかたや成長した結晶の外形がこれらの影響を大きくうけていた。このことから、結晶成長の装置が条件の悪い所に設置されているときは、このような一定振動を連続的に与えておくことが、悪条件を一つ一つ取除くより簡便で有効な方法かもしれない。

種子多結晶の結晶粒の数が多くそれらの結晶方位がランダムであるとき、種子結晶の初期の成長は、結晶粒界が結晶界面に垂直になろうとする傾向よりも、氷結晶の成長の方位優先性に支配されている。すなわち、結晶粒界と界面がどう交わっていかうと、結晶粒のc軸が成長軸に垂直またはそれに近いものが優先的に成長し、平行またはそれに近いものはとり残されてしまう。こうして数cm程度の成長の間にc軸が成長軸に垂直に近い結晶粒だけが成長し、結晶粒の数はこの間に急速に減少してしまう。したがって結晶粒の数がいくぶん少ない多結晶を種子結晶として成長させても、単結晶にするのに必要な成長の長さにはあまり差異がない。すなわち種子結晶の結晶粒径の選択はそれほど重要ではない。

単結晶を種子結晶として成長させ転位を排出させて、より低転位密度の単結晶を得ることは、多結晶から結晶粒界を排出させることより効率が悪い。図5を詳細にみ

ると、転位は結晶界面に垂直になるような方向によく曲げられているものと、あまり曲がっていないものが混在している。これは転位のエネルギーの方位依存性が大きなことによると考えられる。1本の刃状転位のエネルギーはらせん転位のその約1.5倍であるから、転位が結晶界面に垂直になろうとして曲がる方向がこの転位をらせん成分の大きなものから、刃状成分の大きなものに変化させるのならばエネルギー的不利を生ずる。また同符号のバーガース・ベクトルをもつ刃状転位群がポリゴン化（エネルギーを低くする配置）しているときは、結晶界面によって曲げられる方向がらせん転位群に変わっていく方向であれば、エネルギー的不利を生ずる（同符号のらせん転位群にはポリゴン化というエネルギー低下の過程がない）。このようなエネルギー不利が転位を結晶界面に垂直にすることを妨げるであろう。転位のエネルギーの方位依存性に比べると、氷の結晶粒界は対応境界（Hondoh and Higashi, 1979）のような特別なものでなければ、曲げられて方位が変わってもエネルギー変化は小さいものと考えられる。それで、結晶粒界は結晶界面に対する追従性が転位よりはよいであろう。

転位の減少を妨げるもう一つの要因として考えられるのは、成長結晶中の熱応力などによる転位の増殖であるが、これは先に述べたようにほとんど起っていないようである。このことは、結晶の引き上げ方向（成長軸方向）がほぼc軸と垂直であるため、転位の容易すべり面であるc面が垂直に近い角度で成長界面に交わっているため、界面付近に転位が発生しても界面による鏡像力によって容易に排出されてしまう。

ヒーターの発熱をできるだけ小さくして、凸形界面の曲率を大きくしようとするあまり、凍りつかせてしまった例では、凍り付きがわずかでも転位が多量に発生した。これは力学的な原因によるものである。また、低温室の温度や温度制御流体の温度に急激な変化を与えると転位の密度が高くなる。これは成長速度に急激な変化が起るため界面に転位が発生するものと考えられるが、その機構については明らかでない。

6. あとがき

技術的熟練度を要求せず、良質種子結晶の入手を必要とせず、低転位密度の氷単結晶を得る方法についての予備実験は、本研究で用いた装置によって一応の目的をとげたと思われる。この研究は著者の1人（太田）の北海道大学工学部応用物理学科卒業論文（昭52年度）によるものであるが、その装置は同学科における渡辺毅（昭和50年卒業）、一徳和彦（51年卒）、渡辺照雄（52年卒）3氏の卒業研究で得られた知見を基に改良工夫した

ものである。ここにこれら諸兄の努力に謝意を表したい。また、本論文をまとめるに当って、素稿を読んでいただいた東晃教授に感謝いたします。

文 献

- Fukuda, A. and Higashi, A., 1969: X-ray diffraction topographic studies of dislocations in natural large ice single crystals. *Japan. J. Appl. phys.*, **8**, 8, 993-999.
- 東 晃・小黒 貢・福田明治, 1969: 引上げ法による氷単結晶の製作(第2報) — X線トポグラフによる転位の観察 —. *応用物理*, **38**, 6, 567-573.
- Higashi, A., 1974: Growth and perfection of ice crystals.

- J. Cryst. Growth*, **24/25**, 1, 102-107.
- Hondoh, H. and Higashi, A., 1979: Anisotropy of migration and faceting of large-angle grain boundaries in ice bicrystals. *Phil. Mag.* **39**, 2, 137-149.
- Klapper, H. and Küppers, H., 1973: Directions of dislocation lines in crystals of Ammonium Hydrogen Oxalate Hemihydrate grown from solution. *Acta. Cryst.* **A29**, 5, 495-503.
- Oguro, M. and Higashi, A., 1971: Concentric dislocation loops with [0001] Burgers vectors in ice single crystals doped with NH_3 . *Philos. Mag.* **24**, 713-718.

Crystal growth of ice with convex interface

Yoshinobu OHTA and Akeharu FUKUDA

(Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060)

A new simple method was developed for growing ice single crystals from the melt. The the method is based on the tendency of dislocations or grain boundaries to run perpendicular to the growth-interface when they are continued from the seed crystal. Due to this tendency, dislocations or grain boundaries can be expelled out from a Czochralsky grown crystal when the growth-interface is kept convex, that is to say ideally conical. The new growth vessel was designed so as to keep the growth-interface convex. Special care was paid to keeping the narrow clearance unfrozen between the crystal and the vessel wall at the water-level. Even when a polycrystalline seed was used, all grain boundaries were expelled after the crystal of 5 cm diameter had grow to 20 cm length. Conditions of the growth were, 1) a pulling speed of $2 \text{ cm} \cdot \text{day}^{-1}$ with 0.33 rpm rotation, 2) a temperature of circulating liquid around the growth vessel of $0.3-0.5^\circ\text{C}$, 3) an ambient air temperature of -17°C . The single crystal obtained at the tip of the 20 cm grown crystal can be used as the seed for the next step of the growth to improve the crystal quality. After 3 cycles of such growth processes, a single crystal of 10^8 cm^{-2} dislocation density was obtained.

(1982年2月12日受付, 4月23日受理)