

X線CTR散乱法を用いた氷 I_h 結晶表面の評価

後藤 明, 原田 仁平*

北海道大学工学部

*名古屋大学工学部

Characterization of the Surface of Ice I_h Crystal by Crystal Truncation Rod Technique

Akira Goto and Jimpei Harada*

Department of Applied Physics, Hokkaido University

*Department of Applied Physics, Nagoya University

An attempt was made to see whether the surface state of a single crystal of ice I_h can or cannot be characterized by the X-ray crystal truncation rod (CTR) technique. As a result, it was found that very well-defined CTR scattering can be observed, elongated from the 0002 Bragg point along the surface normal direction at 7°C below the melting point, if the surface is sublimated for an hour in a cold room after making the surface mechanically flat by using a Japanese plane. Estimated from the divergence of the CTR scattering, it is suggested that the (0001) ice surface we investigated is very smoothly undulated like a sand dune.

1. はじめに

1.1 氷 I_h 結晶の表面構造研究の歴史

氷結晶の表面構造に関する研究の始まりは、融点直下における表面融解現象の観測にあるようである。1850年代に M.Faraday は氷粒の焼結機構を説明するために融点直下の氷結晶表面には疑似液体層 (Quasi Liquid Layer, QLL) が存在すること

を提唱した。これは固体の表面融解の最初の研究でもある。最近になって、QLLの存在を理論、実験の両面から検証しようとする試みが精力的になされるようになった。

まず、理論的研究では、黒田および Lacmann による研究があげられる。雪の結晶、すなわち蒸気相から成長する氷結晶の基本形は、2枚の basal 面

(0001)および6枚の prism 面 ($10\bar{1}0$) で囲まれた六角プリズムである。また、融点に近づくにつれて、その晶癖が六角板→六角柱→六角板と3度も変化することが中谷・小林ダイヤグラムで知られている^{1) 2)}。黒田らはこのような美しい形を持つ雪の結晶のモルフォロジーを説明するために、気相からの氷の結晶成長機構およびその成長形の理論的考察を行った^{3) 4)}。彼らの理論は、融点直下の氷表面がQLLで覆われている方が熱力学的に安定であることに基づいている。またQLLの厚さの温度依存性および面方位依存性が雪結晶の晶癖変化に密接に関連していることを理論的に示した。

一方、QLLの存在を実験的に検証するために、電気伝導度⁵⁾、プロトンチャンネルング⁶⁾、NMR⁷⁾、および偏光解析法^{8) 9)}などによる様々な測定が行われた。ごく最近、偏光解析法による古川らの実験結果によれば、QLLの屈折率は氷と水の間値 (1.330) をもち、 -2°C 以上で急激にQLLの厚さが増加することがわかった⁹⁾。さらに、QLLの厚さが氷表面の面方位に依存することも見出した。さらに香内らは、X線のすれすれ入射法を用いて、QLLからのハローパターンを観測した。このことはQLLが long-range-order を持たない構造であることを示すものである¹⁰⁾。

このように、氷結晶表面におけるQLLの物理的性質は次第に明らかにされてきたが、QLLとバルク結晶との界面における分子スケールの構造に関する知見は皆無である。古川が指摘しているように、QLL-バルクの界面構造はQLLと同様にして、面方位および温度により急激に構造変化を起こしている可能性がある¹¹⁾。

最近、強力でかつ平行度が高いX線源であるシンクロトロン放射光の発展にともない、結晶表面・界面からの微弱なシグナルを検出することが可能となり、様々な手法が確立した。本研究では、代表的な表面X線回折の1つであるX線CTR散乱法を氷結晶表面に適用することを試みた。

1.2 X線CTR散乱

原子レベルで平坦な結晶表面からのX線回折パターンは、Bragg点を貫ぬいて結晶表面の法線方向に伸びる棒状の散乱が観測される^{12) 13)}。これを、Crystal Truncation Rod (CTR) scattering と呼んでいる。この散乱を正確に測定することにより、原子レベルにおける表面の roughness およびモザイク構造の misorientation を考慮した解析等が可能で様々な半導体およびイオン結晶表面の研究がなされている^{14) 15) 16)}。

X線回折による結晶表面の構造評価はRHEED・LEED等の電子線回折に比べて以下に示す点で有効である。第1に、電子線回折は結晶の雰囲気を超高真空(UHV)に限定されるのに対し、X線回折はUHVばかりではなく高い蒸気圧中や液体に覆われている結晶表面(固液界面)に対しても適用可能である。第2に、X線回折では表面状態に敏感な off Bragg 条件における回折強度が運動学的回折理論で簡単に記述できるのに対して、電子線回折では複雑な多重回折効果を考慮する必要がある。

氷結晶の平衡蒸気圧は非常に高い(融点で約 $6 \times 10^2 \text{ Pa}$)。従って、UHVを必要とする電子線回折を利用することは極めて困難である。本研究では放射光を用いて氷結晶表面からのX線CTR散乱を観測することにより、分子レベルでの氷の表面モルフォロジーを調べることを目的とした。その結果、メカニカルに処理した氷結晶(0001)表面から初めてX線CTR散乱を観測することに成功した。また、得られたCTR散乱の半値幅および積分反射強度の特徴から氷結晶表面にはゆるやかな起伏が存在することが明らかになった。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は改良 Bridgmann 法により育成した人工氷単結晶を用いた¹⁷⁾。バルクの転位密度はX線トポグラフ法を用いて測定し、約 $10^5 / \text{m}^2$ 程度の低転位密度であった。このバルク結晶から $23 \times 18 \times$

14mm³の大きさに試料を切り出した。結晶表面を平坦にするために、(0001)表面は鉋を用いてメカニカルな処理を行った。氷結晶の表面処理には、他にもアルコール研磨法があげられるが、不純物の混入を避けるために今回は鉋による処理のみとした。氷を鉋で削るという発想は北大・応物教室の伝統である。熟練すると表面処理による格子歪はほとんどなくすることが可能である。このようにして処理した結晶表面をさらに-20°Cの低温室で約1時間放置して昇華させた表面を実験に用いた。

2.2 冷却装置

試料の冷却にはマイラー膜の窓を持つ真ちゅう製のクライオスタットを用いた。このクライオスタットは、試料の周囲全体に冷媒を通過させるこ

とが出来るように工夫がしてある(図1参照)。冷媒には低温でも粘性が極めて低く、かつ不活性液体であるフロリナートを用いた。また、試料の昇華を防止し、試料室内部の温度勾配を軽減させるために、スタイロフォーム断熱材でクライオスタットの外側を覆った。また、外部循環型冷凍機には、Haake社製F3-Kを用い、少量のシリカゲルを内部槽に入れて冷媒から水分を除去した。クライオスタット内部の温度は銅-コンスタンタン熱電対によりモニターすることにより、測定中の温度変化を0.5°C以内に抑えることができた。

2.3 X線回折装置

X線回折測定はPF・BL-4Cにおいて2結晶分光型四軸X線回折計を用いて行った(図2参照)¹⁸⁾。Si(111)2結晶モノクロメータにより単色化した波

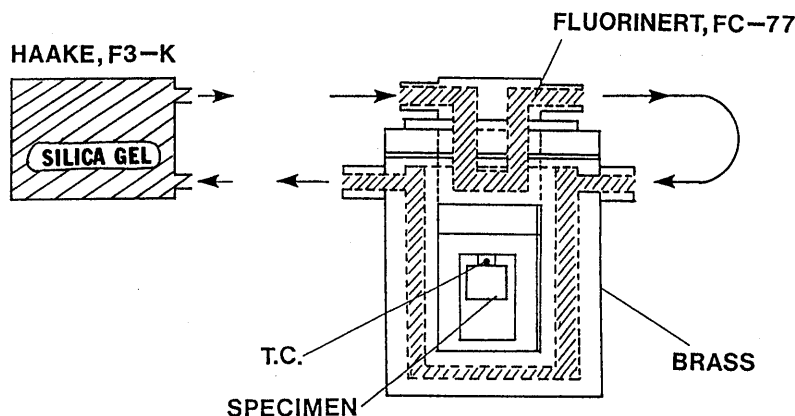


Fig.1 Cryostat made of brass with Mylar windows.

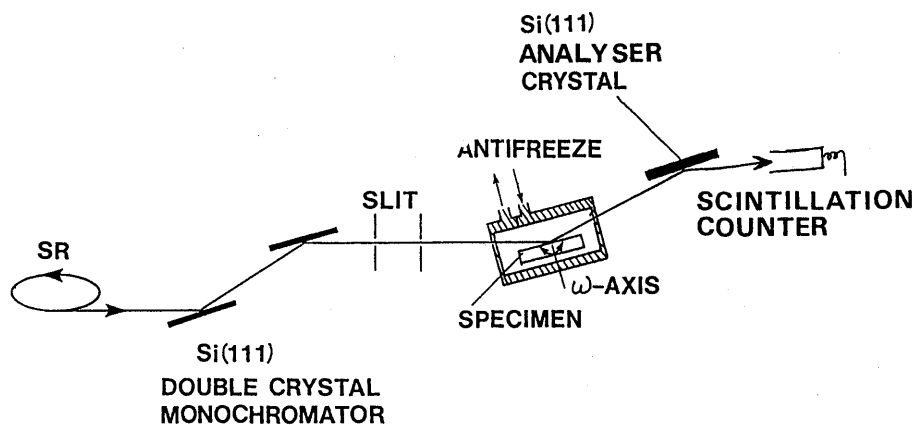


Fig.2 Schematic ray diagram of the diffractometer.

長1.2 ÅのX線を氷試料に照射し、その回折線をSi(111)アナライザ結晶により分光してシンチレーションカウンタで強度測定を行った。したがって、試料を含めた結晶配置は(+n, -n, +n', -n)の4結晶配置となる。このX線回折計は逆格子空間における高分解測定用に開発されたものであり、Si(220)を標準試料に用いた場合、分解能関数は $2.6 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1} \times 5.7 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1} \times 8.6 \times 10^{-2}$

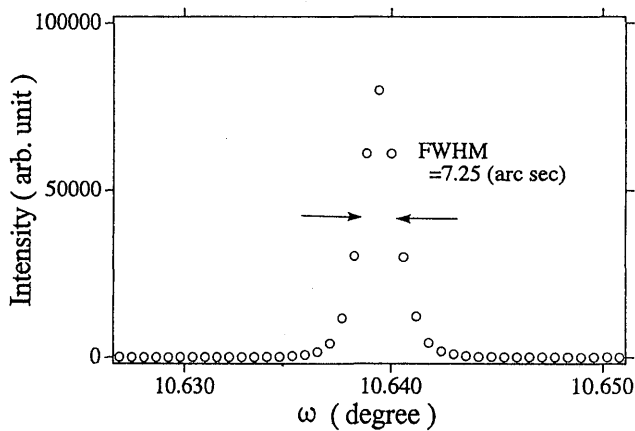


Fig.3 The ω -scanning profile on the 0002 Bragg point obtained from the (0001) surface of ice at -7°C .

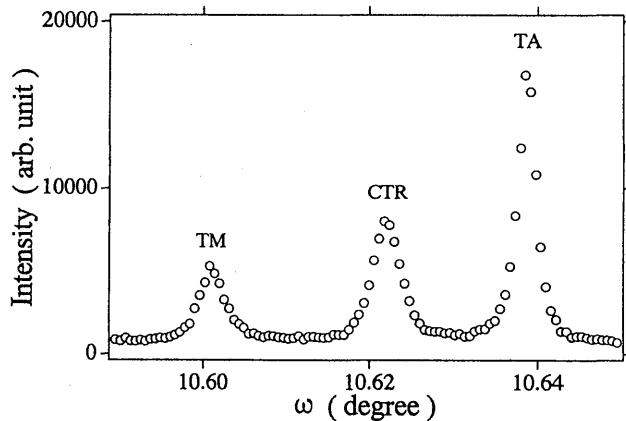


Fig.4 The ω -scanning profile near the 0002 Bragg point obtained from the (0001) surface of ice at -7°C . Scanning is along the line AB, as shown in Fig.5. TM and TA are the tail of the Bragg reflection from the monochromator crystal and that from the analyser crystal, respectively. CTR is the rod-shaped scattering due to the crystal truncation effect on the ice surface.

\AA^{-1} となる¹⁴⁾。この装置を用いて、(0001)氷結晶表面から0002 Bragg反射およびBragg点を〔0001〕方向に貫ぬくCTR散乱を ω スキャン法により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 氷_h結晶完全性の評価

図3は、 -7.0°C における(0001)表面からの0002 Bragg反射の ω スキャンプロファイルすなわちロッキングカーブを示す。このロッキングカーブの半値幅(FWHM)は、7.25秒であり、氷の完全結晶に対し、動力的回折理論から期待される値とほぼ同じである。この事実は、本研究で用いた氷試料がSiの単結晶で実現されているように、完全結晶に近いことを示している。Si単結晶に匹敵する無転位の氷単結晶が得られるというのは、想像しにくいかもしれないが、すでにくさび型試料を用いたペンデル縞の観察¹⁹⁾や、高速X線トポグラフィによる格子欠陥の観察²⁰⁾からも氷結晶の完全性の高さは実証されている。

3.2 CTR散乱のプロファイル

図4は、 -7°C における0002 Bragg反射近傍の

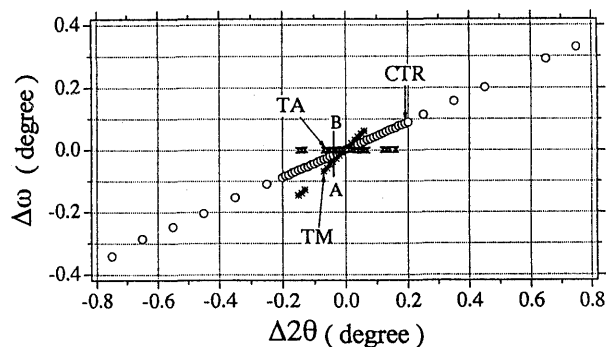


Fig.5 Peak positions observed in the ω -scanning profiles in a $\Delta\omega - \Delta 2\theta$ diagram. TM is elongated along the direction in the relation of $\Delta\omega = \Delta 2\theta$ from the Bragg point and TA extends along the $\Delta 2\theta$ axis. CTR is elongated along the $\Delta 2\theta = 2\Delta\omega$ direction which corresponds to the surface normal direction of ice crystal. The solid line AB is the direction of the ω -scan in Fig.4.

ω スキャンプロファイルである。飯田および高良²¹⁾ が指摘しているように、Bragg点近傍には3つのピークを観察することができる。これらのピーク位置を $\Delta\omega - \Delta 2\theta$ ダイアグラムにプロットしたものが図5である。ここで Δ はBragg点からのはずれの角度を示す。この図から0002 Bragg点より3本のストリークが伸びていることがわかる。これらのストリークのうちの2本、すなわち図中のTMとTAは、それぞれSiモノクロメータ結晶のBragg反射のすそのおよびSiアナライザ結晶のBragg反射のすそのの広がりである。TMはBragg点から $2\Delta\omega = \Delta 2\theta$ の関係を満たした方向に伸びており、一方TAは $\Delta 2\theta$ 軸に平行に伸びていることから同定できる。これらの事実は柏倉らによって、すでに指摘されている¹⁴⁾。図5において、もう1つのストリークは $\Delta\omega = \frac{1}{2}\Delta 2\theta$ の方向、すなわち氷結晶の表面法線方向に伸びていることがわかる。これは氷結晶表面にけおる切断(truncation)効果に起因する棒状散乱、つまりCTR散乱である。

次に、このCTR散乱のFWHMおよび積分反射強度が、波数 q にどのように依存しているかを調べた。ここで波数 q とは、逆格子空間における $[0001]$ 方向に沿った0002 Bragg点からの距離を表わす。図6は、さまざまな q の値に対して観測したCTR散乱の ω スキャンプロファイルと比較したものである。0002 Bragg点からのはずれが大きくなるにつれてCTRのFWHMが大きくなっていることがわかる。そこで、CTRのFWHMを q に対してプロットしたものが図7である。FWHMの値が波数 q の大きさに比例して増加していることがわかる。ここで、2本の実線は $q > 0$ および $q < 0$ の領域において、それぞれ最小自乗法を用いて実験値に合わせた直線を示す。この事実は氷表面からのCTR散乱は鋭い棒状ではなく、円錐状に発散していることを意味している。

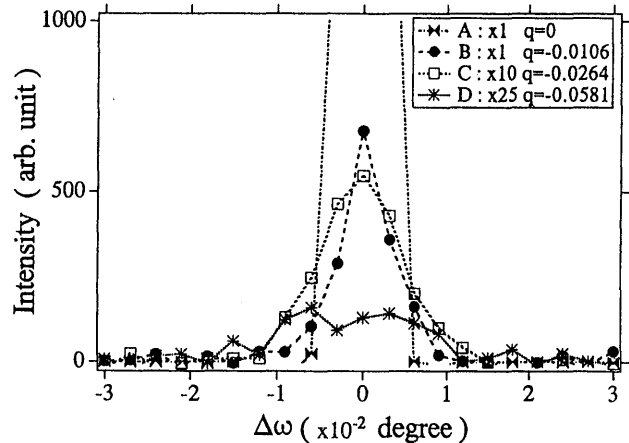


Fig.6 Comparison of the ω -scan profiles of the CTR scattering from the (0001) surface of ice for several different values of q , where q represents the distance from the 0002 Bragg point along $[0001]$ direction in units of the reciprocal lattice c^* . A, B, C and D correspond to the ω -scan profiles at $q=0$, $-0.0106 c^*$, $0.0264 c^*$ and $-0.0581 c^*$, respectively.

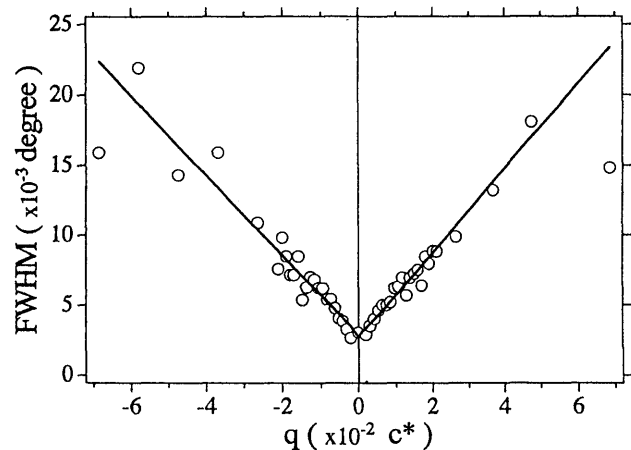


Fig.7 FWHM of the CTR scattering vs. q . The FWHM increases linearly with increasing q . Two solid lines were drawn by the least squares method in both regions $q > 0$ and $q < 0$, suggesting that the surface is undulated with an average slope of 0.93° .

3.3 氷結晶表面のモルフォロジー

以上の実験事実から、今回観察した氷結晶(0001)表面には非常にゆるやかな起伏が存在していることがわかる。このようなうねりを持つ表面構造は、メカノケミカルポリッシュしたあとでエッチングを行ったSi(111)表面の場合と非常に類

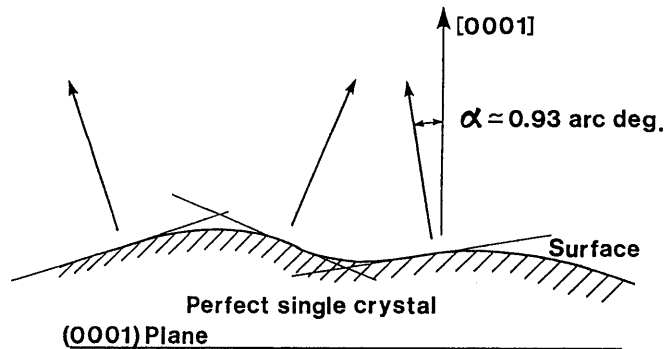


Fig.8 Schematic drawing of a section of the surface of the ice crystal. The angle between the slopes is estimated from fig.7 to be 0.93° .

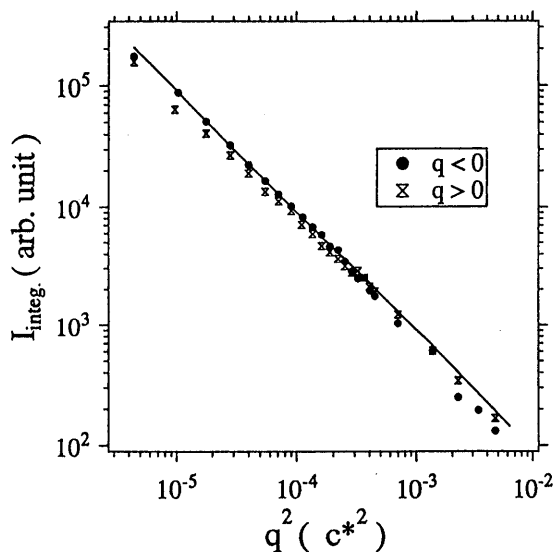


Fig.9 Integrated intensity of the CTR scattering vs. q^2 . The solid line shows the q^2 dependence of the integrated intensity predicated by kinematical diffraction, although a slight deviation from it is seen for the region of $q > 0$.

似している¹⁴⁾。図8はこれらの事実に基づいて氷結晶表面のモルフォロジーを推察した概念図であり、表面が砂丘状になっていることを示す。起伏の勾配と[0001]方向とのなす角度は、CTRのFWHMより求めた発散角から平均 0.93 deg と見積ることが出来る。ここで特筆すべきことは、先ほど3.1におけるBragg反射の議論からわかるように、氷結晶はモザイク的ではなく結晶完全性が非常に高い事実である。したがって氷表面の起伏はモザイク性を反映したものではなく、氷表面のモ

ルフォロジーを直接反映したものであると言える。

一方、図9は、 ω スキャン法により得られた積分反射強度を波数 q に対してプロットしたものである。ここで実線は結晶表面が理想的に平坦な場合の波数依存性を示しており、運動学的回折理論から積分反射強度は q^{-2} に比例することが知られている。観測された積分反射強度は q の大きい領域でわずかに実線からはずれているが、 q の小さい領域では q^{-2} 則をよく満足している。氷結晶表面のroughnessを分子スケールで見積るためには、さらに q の大きい波数領域におけるCTR散乱を観測する必要がある。なぜならば、 q の大きい領域ではCTRの強度が表面のroughnessに極めて敏感になるからであり、この領域での測定を現在進行中である。しかしながら、本研究では氷結晶の表面でさえも注意深い表面処理を施せばCTR散乱が観測可能であることを示した。

3.4 他の研究との比較

1.1で述べたように、黒田およびLacmannの理論的考察から、氷結晶の表面状態は温度に依存して以下に示す3つの相をもつことが導かれる^{3) 4)}。

- (1) 融点 $\sim -4^\circ\text{C}$; QLLが氷表面に安定して存在しており、QLLとバルクの界面は平坦である。
- (2) $-4 \sim -10^\circ\text{C}$; 表面に H_2O 分子が強く吸着さ

れる付着成長が促進され、分子レベルでは平坦ではない。

(3) -10°C 以下；2次元核成長が起き、 H_2O 分子の吸着度は低く表面は平坦である。

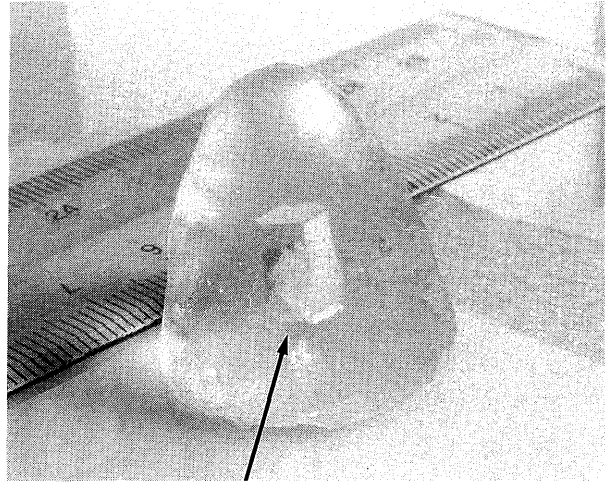
上記の3つの温度領域のうち、今回は(2)に属する -7°C においてX線CTR散乱測定を行った。したがって、氷結晶(0001)表面において H_2O 分子の付着成長が促進された結果、表面にゆるやかな起伏が生じたという可能性がまず第1にあげられる。

ごく最近、Elbaumはニュートンリングを利用した光学顕微鏡観察により、平衡状態における氷結晶表面のモルフォロジーを詳細に調べている²²⁾。それによれば、(0001)表面は融点に至るまで roughening 転移を起こさずに facet が存在するのに対して、 $(10\bar{1}0)$ 表面では、 -1.35°C より低温側では facet が存在し、高温側では roughening を起こして表面が丘状になることが報告されている。

本研究では、図8に示したように、 -7.0°C において、(0001)表面にゆるやかな起伏が存在している事実を明らかにした。この実験事実は、Elbaumの(0001)表面に関する結果とは矛盾している。むしろ $(10\bar{1}0)$ 面における roughening を起こした表面状態と非常に似通っている。試みとして、Elbaumの実験から $(10\bar{1}0)$ 表面に存在する起伏の曲率半径とその高さから、起伏の勾配を見積ると約 0.92 deg. となる。この値は3.3に示した本実験の値と良く一致している。したがって、本実験で観察した氷結晶(0001)表面は -7°C という低温にもかかわらず roughening を起こしていたことが第2の可能性としてあげられる。この事実は、試料室内の蒸気圧が完全に平衡状態にはなっておらず、観察した氷表面では昇華が起きて起伏が形成されたことを示唆している。

4. まとめと今後の課題

本研究では、氷の表面モルフォロジーをX線CTR散乱法を用いて評価することを試みた。その



NEGATIVE CRYSTAL

Fig.10 Negative crystal.

結果、メカニカルに処理した氷結晶(0001)表面から初めてX線CTR散乱を観測することに成功した。また、得られたCTR散乱のFWHMの広がりから今回観察した氷結晶表面にはゆるやかな起伏が存在することがわかった。氷結晶表面にこのような起伏の生じた原因として3つの可能性をあげる。第1に、黒田らの予測から氷結晶表面における付着成長が促進した結果、起伏が生じた可能性が考えられる。第2に、試料室内の雰囲気は完全な平衡状態を実現しておらず、rougheningが起きた可能性もある。第3に、表面の起伏は単に表面処理に起因すると考えることもできる。

いずれにしても、今後の課題として観察する氷結晶表面の平衡状態の実現および表面処理の改善があげられる。その解決策としてネガティブ・クリスタルの表面を用いる方法がある。図10に示したのがネガティブ・クリスタルである。ネガティブ・クリスタルとは、氷単結晶に注射針を刺し、そこから真空に引くことにより結晶内を昇華させた結果出来る六角柱プリズム(氷の蒸発形)のことである²³⁾。この手法は、蒸気圧の非常に高い氷結晶独特の表面処理方法であり、layer-by-layerで H_2O 分子が昇華するため分子レベルで非常に平坦であり、面方位も非常に正確に出すことが出来

る。このような清浄表面をX線CTR散乱で評価することを現在計画している。また、X線の反射率測定からQLLの厚さおよび屈折率を求めることも、氷の表面融解に関する重要な知見をもたらすと考えられる。

謝辞

ここで紹介した研究は、下記の方々との共同研究の成果であり、ここに記して感謝の意を表します。秋谷和広氏(北大・工)、志村考功氏・高橋功助手(名大・工)、本堂武夫教授および古川義純助教授(北大・低温研)の各氏である。また、PFでの実験をサポートしていただいた垣内・中野両氏(名大・工)には深く感謝の意を表します。本研究を進めるにあたり、実験技術に関してPF岸本助手にお世話になりました。ここに感謝致します。

なお、本研究はPF共同利用研究課題(proposal No.90-086)の一部として進めてきたものである。PFのスタッフの方々に感謝の意を表します。また、本研究は文部省科学研究費重点領域研究(03243105)の一環としても進めてきた。

文献

- 1) U. Nakaya, Snow Crystals, Harvard Univ. Press, (1954).
- 2) T. Kobayashi, Phil. Mag., **6**, 1363 (1961).
- 3) T. Kuroda and R. Lacmann, J. Crystal Growth, **56**, 189 (1982).
- 4) T. Kuroda, J. Crystal Growth, **99**, 83 (1989).
- 5) C. Jaccard, Physics of Snow and Ice, Hokkaido Univ. Press, **1**, 173 (1967).
- 6) I. Golecki and C. Jaccard, Phys. Lett., **A63**, 374 (1977).
- 7) Y. Mizuno and N. Hanafusa, J. Physique Colloq. **48**, C1 - 511 (1987).
- 8) D. Beaglehole and D. Nason, Surface Sci., **96**, 357 (1980).
- 9) Y. Furukawa, M. Yamamoto and T. Kuroda, J. Crystal Growth, **82**, 655 (1987).
- 10) A. Kouchi, Y. Furukawa and T. Kuroda, J. Physique Colloq. **48**, C1 - 675 (1987).
- 11) 古川義純, 日本結晶成長学会誌, **18**, 156 (1991).
- 12) R. Andrews and R. A. Cowley, J. Phys. C, **18**, 6427 (1985).
- 13) I. K. Robinson, Phys. Rev., **B33**, 3830 (1986).
- 14) N. Kashiwagura, Y. Kashiwara, M. Sakata, J. Harada, S. W. Wilkins and A. W. Stevenson, Japan. J. Appl. Phys., **26**, L2026 (1987).
- 15) J. Harada and N. Kashiwagura, J. Physique Colloq. **50**, C7-129 (1989).
- 16) Y. Kashiwara, S. Kimura and J. Harada, Surface Sci., **214**, 477 (1989).
- 17) M. Ogura and A. Higashi, Phil. Mag., **24**, 713 (1971).
- 18) H. Iwasaki, S. Sasaki, S. Kishimoto, J. Harada, M. Sakata, Y. Fujii, N. Hamaya, S. Hashimoto, K. Ohshima and H. Oyanagi, Rev. Sci. Instrum. **60**, 2406 (1989).
- 19) Y. Yasuda, T. Hondoh and A. Higashi, Japan. J. Appl. Phys., **18**, 1845 (1979).
- 20) 本堂武夫, 放射光, **4**, 103 (1992).
- 21) A. Iida and K. Kohra, Phys. Status Solidi (a), **51**, 533 (1979).
- 22) M. Elbaum, Phys. Rev. Lett., **67**, 2982 (1991).

本論文の共著者である後藤明君は本論文を見ることなく、去る8月10日、北大応用物理教室の低温実験室で起きた事故により、享年28才の若さで急逝され、すでにこの世にはおられません。この事故による彼の死を思うと、こんなバカな事が起きてたまるか！との思いと共に深い悲しみに包まれます。今は唯、彼と彼と共に亡くなったもう一人の大学院生の冥福を祈ることのみしか出来ないのを非常に残念に思うばかりであります。

彼の悲報を受けたのは出張先のピッツバーグでした。北大より名大に、そしてその翌日FAXにより私のもとにその報がもたらされました。8月27日に帰国し、机の上の手紙を整理していると、そのなかに本論文の原稿が一通の手紙と共に届いていた次第であります。アラスカへの新婚旅行の感想に加えて、本原稿は先に投稿し、受理の通知を受けている欧文の論文 (Goto A. et al.: J. Crystal Growth 121 (1992) 360-364) に沿って書いたことが記され、共著者としての私に意見を求める内容でありました。彼の葬儀に立ち会うことが出来なかった私には、彼の自筆による手紙と送られた原稿を読むにつけ何時までも信じ難いものを感じました。編集委員長の大嶋先生のアドバイスにより、この程この遺稿をほとんど手を加えずに発表させて頂くことにした次第です。

後藤君は名大の応用物理を卒業後、北大、工学部の大学院、応用物理専攻に進学、修士課程を終了後、前(まえ)研究室の助手として勤務しておられました。名大では加藤範夫先生のもとでX線回折を勉強され、それを研究の手段とすることを誇りとし、前研究室では一生の研究テーマとし不足のない氷に巡り会ったことの好運と、研究を思うように遂向できる恵まれた環境に報いるべく努力し、将来に夢を見ていた好青年でありました。彼は既に記録に残る精度の高い六方晶の氷のX線による構造解析の仕事で国際的にも高い評価を得ました。しかし、彼にはまだまだ山積みに研究計画があったように思われます。本研究は必ずしも容易な仕事ではなく、何度か出直しを余儀なくされましたが、ついに後藤君は氷の表面からの散乱を観測し、ミュンヘンのグループに先駆けることが出来ました。それを喜びながら、次のステップに夢を託しておりました。本論文から彼の夢の一端を読み取って頂ければと共著者として思う次第です。かけがえのない若手研究者を失った事を痛ましく、また残念に思うものであります。

(原田仁平)

