

# 光学顕微鏡を用いた結晶表面のその場観察

佐崎 元, 長嶋 剣, 村田憲一郎

北海道大学低温科学研究所

## 1. はじめに

本実験コースでは, どのラボにもある通常の光学顕微鏡を用いて, 結晶の成長過程について, 有用な情報をどのように得ることができるかを体験していただく. 多くの場合に, 結晶はその表面自由エネルギー不利を小さくするべく, 原子・分子レベルで平らな低指数面 (ファセット) に囲まれて, 層状に成長する (図1). 本実習ではこのような場合を想定する. まず,  $\text{CdI}_2$  結晶を題材に, 1) 干渉色を利用して結晶の厚みを計測する技術を紹介する. また次に, 2) 微分干渉顕微鏡を用いて,  $\text{CdI}_2$  結晶の渦巻成長丘上にできた束化 (バンチング) した渦巻成長ステップを観察する. そして最後に, 3) 偏光顕微鏡を用いて,  $\text{SiC}$  結晶表面上のらせん転位周囲の歪み分布を観察する. これらの実習を通して, 原子間力顕微鏡などの最新の顕微鏡を用いなくても, 結晶成長についていかに多くの有用な情報を得ることが出来るかを実感していただければ幸いである.

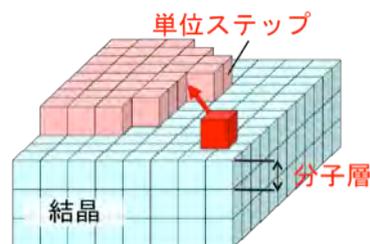


図1 結晶の層状成長.

## 2. 干渉色を用いた薄板状結晶の厚みの計測

まず, 高校の物理の授業でおなじみのニュートンリング (図2A) を思い出していただきたい. 二つの界面からの反射光の光路差が波長の整数倍になると, 光の干渉が起こる. 単色光の場合には, 光路差が増加するとともに, 明暗が繰り返される. 一方, 白色光を用いた場合には, 白色光

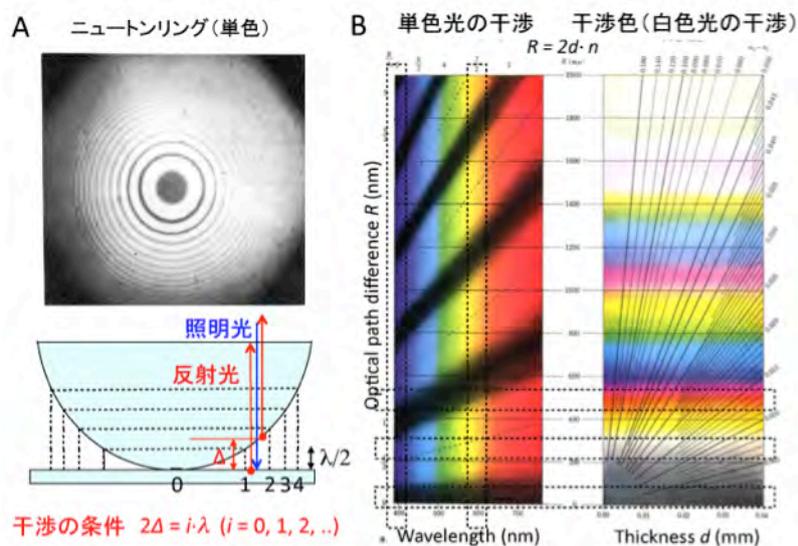


図2 ニュートンリング (A) と干渉色 (B).

を構成する各波長の光が、光路差が増加するとともに明暗を繰り返す（例えば、図 2B 左図の縦長点線四角の様に、青い光は黒・青・黒・青と、そして黄色い光は黒・黄・黒・黄と明暗を繰り返す）。白色光の場合には、得られる干渉光は、各波長の明暗の総和となる。例えば、波長によらずゼロ次の干渉光は暗条件であるため、得られる光の総和は黒色となる（図 2B 右図）。また、全ての波長が明条件となる  $R=200\text{--}300\text{ nm}$  ( $R$ は光路差を示す) の条件では、得られる光の総和は白色となる。さらに波長が増すと、図 2B 右図のカラーチャートに示す様に、総和の光の色は変化する。

薄い板状結晶の場合にも、同じ原理が働く。板状結晶に光をあてると、その上面と下面で光が反射し、干渉色が発生する。水に浮かべた油の薄膜が様々な色を示すのと同じである。観察される干渉色を図 2B 右側のカラーチャートと見比べると、その板状結晶の厚さの 2 倍分の光学距離（図 2B では  $R$ ）がわかる。そのため、結晶の屈折率  $n$  がわかっていると、その結晶の厚み  $d$  を決定することができる。図 2 右側のカラーチャートに示した様に、干渉の次数が増すにつれて、様々な色の光が足しあわされる。そのため、光学距離  $R$  が  $1500\text{ nm}$  程度以上になると、干渉色は単に白色となってしまう、結晶の厚みを推定することができなくなる。言い換えると、透明な板状結晶が干渉色を示すと、その厚みはおおよそ  $500\text{--}600\text{ nm}$  以下であることがわかる。

### 3. 微分干渉顕微鏡を用いた渦巻成長丘の観察

微分干渉顕微鏡は、その名の通り光の干渉を利用することで、平らな試料表面のわずかな凹凸に、3 次元的なコントラストを与えることができる。図 3 に、反射型の微分干渉顕微鏡の光路図を示す。光源から出た光を偏光化し、ノマルスキープリズムを透過させると、偏光方向が互いに直角な 2 つの光線（E 光と O 光）を得ることができる。対物レンズを用いて互いに特定の距離（この距離をシェア量  $S$  と呼ぶ）だけ離れた 2 本の平行光線を試料表面に照射する。これらの 2 本の照明光は、元々 1 本の同じ光線であったので、位相は等しく、波面もそろっている（図 4 A）。これらの光を、図 4 B に模式的に示した様な凸型の試料に照射すると、その反射光は、その高さに応じた位相分布を持つ（図 4 B）。そ

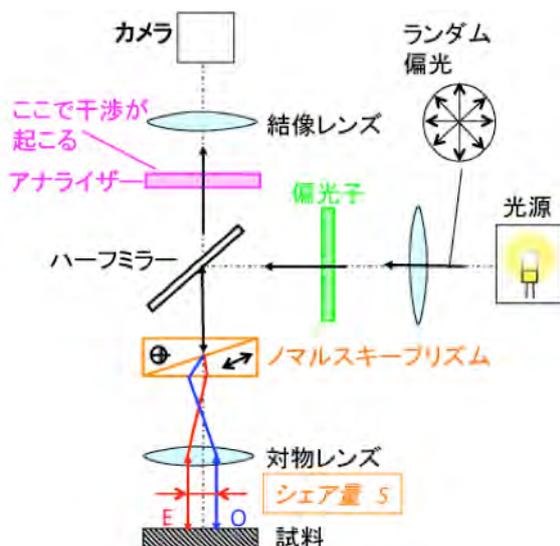


図 3 反射型の微分干渉顕微鏡の光路図

のため、2つの反射光をアナライザーを通して干渉させると、干渉光は、図4Cの様な位相分布(=E-O)を持つ。これらの位相分布に応じて、図2B右図に示した干渉色が現れることになる。図4Cの場合には、干渉のゼロ次が干渉色チャートの位相差ゼロの点に設定されるため、平らな表面(干渉のゼロ次)は黒い干渉色を、そして凸な試料表面の左右両方の斜面(それぞれ正と負の位相差を持つ)は灰色の干渉色を示す(図5A)。

一方、プリズムの位置を移動させ、0光とE光がノマルスキープリズムの中を通る光学距離をあらかじめ変化させておくと、干渉のゼロ次の位置を任意に調整できる。図5Bの様に、干渉のゼロ次を灰色の干渉色に調整すると、平らな表面(干渉のゼロ次)は灰色の干渉色を、そして凸な試料表面の左右両方の斜面はそれぞれより黒い干渉色およびより白い干渉色を示す。そのため、凸な試料表面をあたかも右方向から左方向に向けて傾けた光で照明したかの様な、3次元的なコントラストを得ることができる。

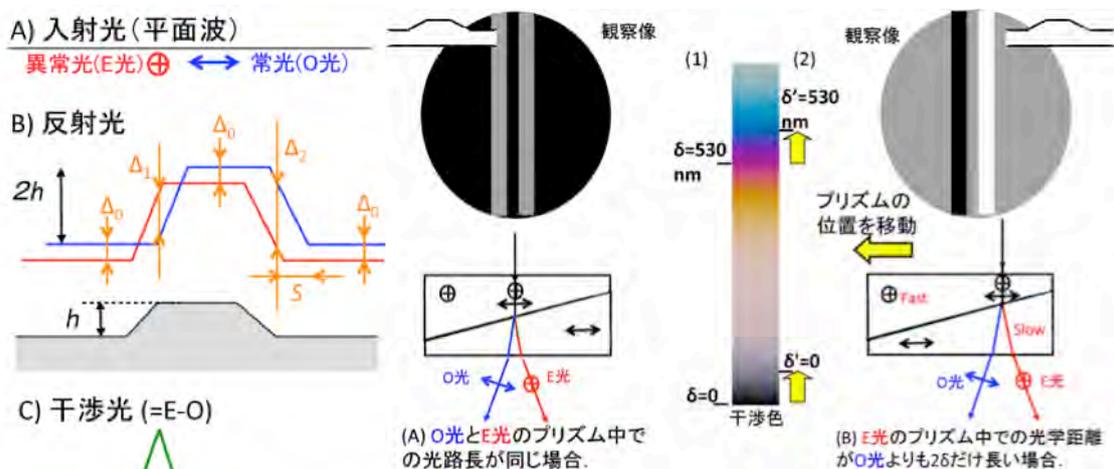


図4 照明光、反射光および干渉光の位相分布。

図5 微分干渉コントラストの形成。(A) 図4Cに示した干渉光の場合、干渉のゼロ次が干渉色チャートの位相差ゼロの点に設定される。(B) あらかじめ2つの照明光に位相差を付けておくと、干渉のゼロ次を干渉色チャートの任意の点に設定することができる。

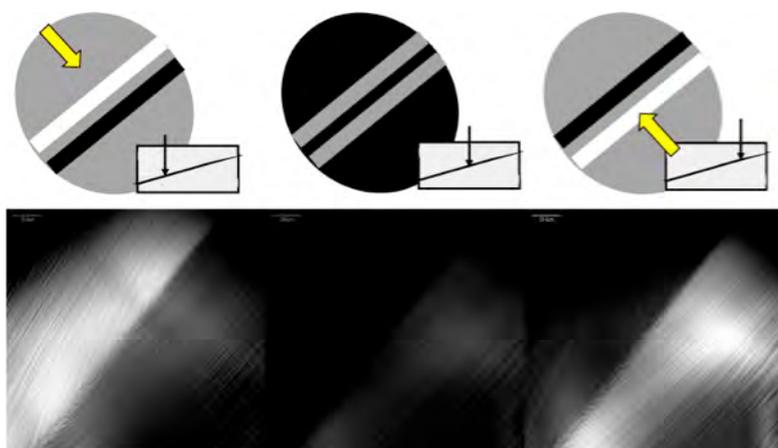


図6 リゾチーム(モデルタンパク質)結晶表面の渦巻成長丘を観察した例。あたかも(左)右下方向、(中)真上方向、(右)左上方向からの光で照明したかの様な微分干渉コントラストが得られている。

図6に、鶏卵白リゾチーム（モデルタンパク質）結晶表面の渦巻成長丘を微分干涉顕微鏡で観察した一例を示す。干渉のゼロ次の位置を変化させることで、それぞれあたかも左上方向（左），真上方向（中），右下方向（右）から照明光をあてているかのような微分干涉コントラストが得られている。実習では、微分干涉顕微鏡を用いて、CdI<sub>2</sub>結晶表面の渦巻成長丘上の束化（バンチング）したステップを観察する予定である。

#### 4. 偏光顕微鏡を用いた結晶中の歪み分布の観察

偏光顕微鏡を用いると、結晶中の光学距離のわずかな（nm オーダーの）違いを鮮明に可視化することができる。そのため偏光顕微鏡は、結晶中の歪みその場観察するために大変有用である。

まず、液体やアモルファス、立方晶系結晶などの等方的な試料を観察する場合を考える。この場合には、試料の構造が等方的であるため、互いに直行する2方向（ $a$ 方向と $c$ 方向を考える）の屈折率は等しい。光源からの光を偏光子に通すと、一方向のみに電場ベクトルが偏った偏光が得られる。偏光が等方的な試料を通過する際には、 $a$ 方向および $c$ 方向の屈折率が等しいため、それぞれの方向の透過光の速さも等しい。そのため、 $a$ 方向と $c$ 方向の合成ベクトルで与えられる光の電場ベクトルの方向は、偏光子を透過した直後の状態を保ち続ける。その結果、偏光子と直行した方向に検光子を配置すると（偏光子と検光子をクロス・ニコル状態にすると）、試料からの透過光は検光子を透過することができない。立方晶系結晶の場合、結晶内部の歪みにより完全に等方的でない

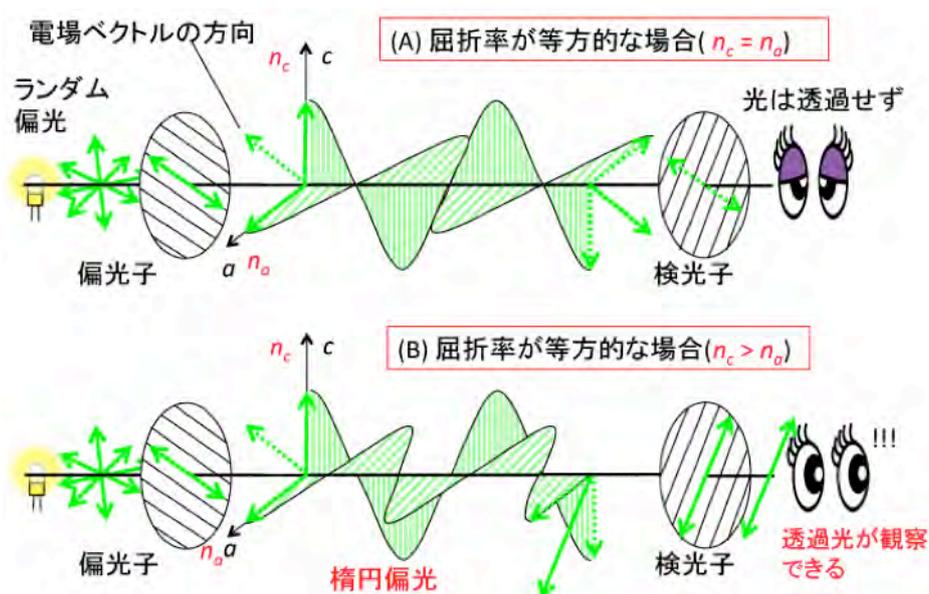


図7 偏光顕微鏡の原理。試料の前後に2枚の偏光板（偏光子と検光子）を互いに直行する方向において、透過光を観察する。(A) 試料が液体やアモルファス、立方晶の場合には、直行する $a$ 方向と $b$ 方向の屈折率は等しい。(B) 立方晶以外の結晶材料の場合には、結晶の持つ異方性のため、直行する2方向の屈折率は互いに異なる。

部分が存在すると、そのような部分は明るいコントラストとして観察されることとなる。

次に、立方晶系結晶以外の異方的な結晶性試料を観察する場合を考える。この場合には、互いに直行する2方向 ( $a$  方向と  $c$  方向) の屈折率が異なるため、それぞれの方向の透過光の速さは異なる。そのため、 $a$  方向と  $c$  方向の合成ベクトルで与えられる光の電場ベクトルの方向は、試料を透過するとともに回転する。その結果、試料からの透過光は、偏光子と直行した方向に配置した検光子を透過することができる。試料を回転させて、 $a$  方向と  $c$  方向の合成ベクトルで与えられる光の電場ベクトルの方向を検光子の方向と直行させると、結晶全体が暗く観察され、結晶内部の歪み部分が明るいコントラストとして観察されることとなる。

図8に、鶏卵白リゾチーム（モデルタンパク質）正方晶系結晶を偏光顕微鏡で観察した一例を示す。偏光子と検光子を直行状態にし、結晶を回転させて結晶全体が暗く観察される条件下で、長時間露光して撮影した像である。結晶の中心部と周辺部で明らかにコントラストが異なることがわかる。結晶の中心部分は、結晶化初期の過飽和度が大きな環境下で速く成長したため、結晶化後期に小さな過飽和度下でゆっくりと成長した周辺部分に比べて大きな歪みを有していることがわかる。この結果は、成長速度に応じて結晶の格子定数が異なっていることを示す。実習では、SiC 結晶（塚本研究室と宇治原研究室より提供）表面上の転位周辺の歪み分布を観察する予定である。

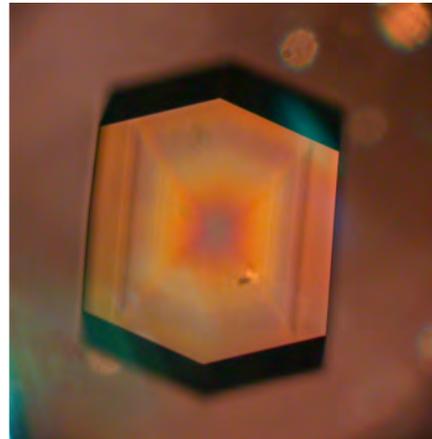


図8 リゾチーム（モデルタンパク質）結晶を偏光顕微鏡で観察した一例。

## 5) おわりに

光学顕微鏡は、中学や高校の理科の実験でも使われるため、ローテクノロジーであると思われる方が多い。しかし、原理をしっかりと理解し、ちゃんと調整した上で使用すると光学顕微鏡は絶大な威力を発揮しうることを、是非とも実習において実感していただきたい。