

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600133

研究課題名(和文) 温度可変2次元複屈折イメージングシステムの開発と物性評価法の確立

研究課題名(英文) Observation of phase transition using optical birefringence of imaging system

研究代表者

真中 浩貴 (MANAKA, Hirotaka)

鹿児島大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80359984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：試料温度と伴に変化する複屈折の情報を2次元イメージング画像として可視化し、偏光顕微鏡では不可能であった位相差や主軸の回転角度を定量評価できる測定システムを開発した。その結果、これまで不可能であったごくわずかな位相差の変化を検出する解析手法を開発した。本測定装置と解析手法を利用することによって、薄膜やバルク試料を問わずデバイス材料の汎用的な物性評価装置として活用できる。一般に複屈折は波長光の半波長を超える測定は原理的に不可能である。しかし我々はその測定限界を超えるため、3種類の波長光を用いて同時に複屈折測定し、その合成データを用いることによってその限界を超える事に成功した。

研究成果の概要(英文)：This study is observation of the optical birefringence of imaging system as a function of temperature of several optical crystals. In CaF<sub>2</sub>, we expect no birefringence at 20-500 K but the artifact signals derived from optical windows of cryostat were observed. We developed that the intrinsic signals were obtained subtracting from the artifact ones. As a result, we can observed low retardation much rather than the conventional method. Simultaneously, the temperature dependence of azimuth angles were observed.

On the other hand, to observe the retardation larger than half of the wave length (the theoretical limit), we observed the three kinds of wave length (523nm, 543 nm, 575 nm) at the same time, and then the composite photograph can shows the large retardation imaging data beyond the theoretical limit.

研究分野：低次元磁性体

キーワード：複屈折 構造相転移 磁気相転移 イメージング技術

### 1. 研究開始当初の背景

複屈折の測定には様々な測定手法がこれまで考案されてきた。特にクロスニコル法を利用した偏光顕微鏡は装置構造が簡単であるため、多くの研究で利用されてきた。しかし偏光顕微鏡では精度の高い位相差測定や定量評価が難しい事もあり、最近では高精度な測定が可能な光弾性変調法を利用した装置を用いた研究が主流となっている。しかしこれらの装置では1点(面)での情報しか得られない欠点があった。そこで液晶位相変調法が考案された。本手法では1グリッド内の液晶を制御する事で1ピクセル毎に高精度の位相差を求める事ができるため、現在の2次元複屈折イメージング装置は全てこの手法を採用している。

2次元複屈折イメージング装置の主要な用途は工場におけるフィルムや透明な光学素子の品質評価に使われているのみで、基礎物性評価装置として大学・研究所レベルでの研究利用はほとんど無い。

### 2. 研究の目的

試料温度と伴に変化する複屈折のミクロな情報を2次元イメージング像として可視化し、偏光顕微鏡では不可能であった位相差や主軸の回転角度を定量評価できる測定システムを開発する。その結果、薄膜・バルク試料を問わずデバイス材料の汎用的な物性評価装置として活用する事を目標とし、以下の3点について重点的に研究をおこなう。

- (1) 温度を可変できる2次元複屈折イメージングシステムを構築する。
- (2) 構造相転移により発生するマクロなドメイン構造をイメージング画像として可視化し、ドメイン毎の複屈折測定法を確立する。
- (3) 複屈折の温度依存性から磁気比熱の情報が得られるため、ドメイン毎の磁気比熱の評価法を確立する。その結果、ドメイン内ばかりでなく相境界近の磁気状態も磁気比熱の変化より明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 冷凍機の組み立て

低温測定における最大の問題点は、複屈折の測定時間(約10秒間)中に試料環境が変化すれば3波長での測定結果はつじつまが合わなくなり、合成したときに偽物の信号を出力することである。物理的な振動だけでなく、例えば空気の熱揺らぎによっても1~数nm程度の位相差が現れる。そこで試料空間を真空に保ちたいが、熱伝導でしか試料を冷却できないため冷却方法にも工夫が求められる。ラマン散乱に使用している15K~300Kまで測定できるクローズドサイクル冷凍機と顕微分光に使用している80K~500Kまで測定できる液体窒素吹き付け型の冷凍機を複屈折装置に組み込む。

#### (2) 低位相差試料の測定

位相差がほぼゼロとされている、等方性結晶CaF<sub>2</sub>、立方晶から正方晶へ構造相転移を起こすSrTiO<sub>3</sub>、結晶構造は立方晶のまま磁気相転移を起こすKNiF<sub>3</sub>の複屈折の温度依存性を明かにする。

この際、2枚の光学窓にはさまれた試料の本質的な複屈折を測定するためには、位相差が小さい光学窓を使用するだけでは難しい。熱輻射等によって光学窓がわずかに歪んだだけで、ニセモノの複屈折が発生するため、その補正方法を確立する。

#### (3) 測定限界を超えた大きな位相差測定

一般に複屈折の測定限界は、原理的には入射光の半波長までである。しかし異なる波長の光を用いて同時に複屈折を測定すれば、計算により測定限界を大きく超えることが可能となる。そこで大きな位相差を示す異方性結晶(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>の構造相転移を観測し、複屈折の原理的測定限界を超える実験手法を確立する。

### 4. 研究成果

我々が所有するフォトニックラティス社製WPA-100は3波長(523 nm, 543 nm, 575 nm)の円偏光を用いた複屈折を同時に測定できるため、0~3000 nm程度までの広範囲で、なおかつこれまでの装置では難しかった高分解能な位相差と単軸方位を同時にかつ、約11万ピクセルの二次元イメージング画像で取得できる特長をもつ。さらに冷凍機には冷媒吹き付け型冷凍機とGM冷凍機の2種類を準備した。

#### (1) CaF<sub>2</sub>の測定

CaF<sub>2</sub>は等方性結晶であるため、位相差はほぼゼロで温度変化しないと考えられる。しかしながら図1で示すように、光学窓を通して測定した位相差(試料+窓)は大きくなった。一方、光学窓だけの部分の位相差(窓)も大きくなった。そこで第ゼロ近似として、ピクセル毎にベクトル差分をとることで、光学窓の成分を除去することに成功した。本手法は11万ピクセルの面内情報を一度に取得できるイメージング技術が不可欠である。

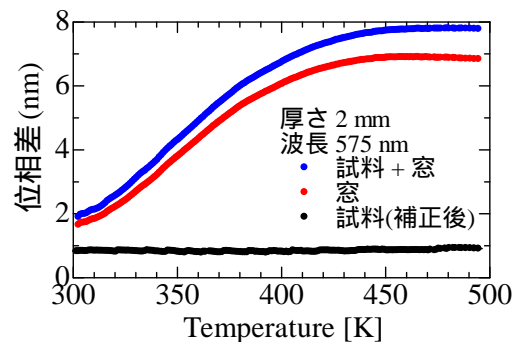


図1 CaF<sub>2</sub>の複屈折の測定結果

## (2) SrTiO<sub>3</sub>の測定

SrTiO<sub>3</sub>は約105 Kで立方晶から正方晶へ2次の構造相転移を起こすことが知られている。図2には130 K以下における複屈折と単軸方位の温度依存性を示している。複屈折に関してはこれまでの報告と定量的にも一致した。一方、単軸方位が105 Kで劇的に変化する事が本実験ではじめて明らかになった。

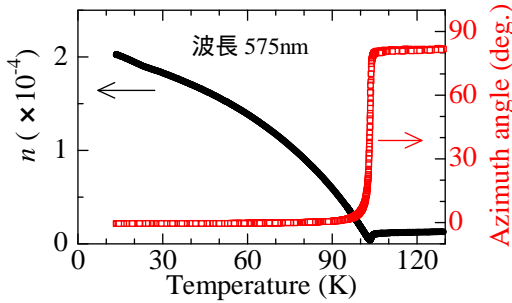


図2 SrTiO<sub>3</sub>の複屈折の測定結果

## (3) KNiF<sub>3</sub>の測定

KNiF<sub>3</sub>は立方晶を保ちながら、約246 Kで反強磁性転移を起こすことが知られている。図3には磁気相転移近傍の位相差とその温度微分の温度依存性を示している。一般に位相差はスピンの依存した誘電分極の変化を検出できるため、その温度依存性は磁気エネルギーに比例する。その結果、位相差の温度微分は磁気比熱に相当する。光学モードの格子比熱のエネルギーは高いため、室温付近ではその寄与は無視できる。したがって高温での磁気状態の研究には非常に有用な実験手段である事が証明できた。

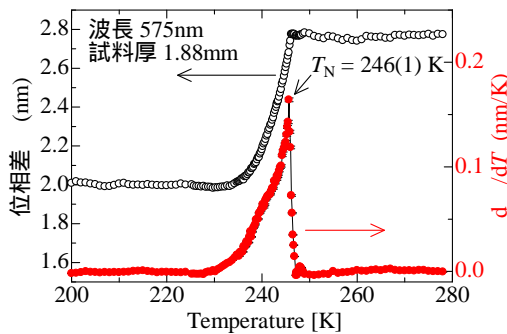


図3 KNiF<sub>3</sub>の複屈折の測定結果

## (4) (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>の測定

(1)-(3)までは小さい位相差を如何に感度よく測定するかを研究した結果である。本研究は大きな位相差を示す化合物(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>で起こる逐次構造相転移の観測である。これまでの研究より、降温過程では相180 K 相132 K 相と逐次構造相転移を起こすことが知られている。

図4には(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>の複屈折と単軸方位の温度依存性を示す。図2と図4を比べると複屈折が100倍近く大きい。それにも関わ

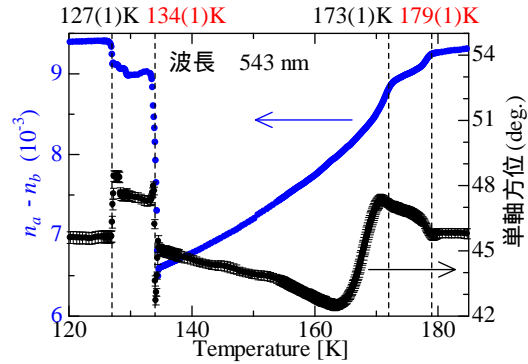


図4 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>の複屈折の測定結果

らず、逐次相転移にともなう異常の検出に成功した。具体的には室温から温度を下げていくと179(1) Kにおいて構造相転移を起こし、それ以下では非整合相となるため、複屈折が徐々に減少していく様子が現れた。さらに温度を下げると134(1) Kで一次相転移を起こすため、複屈折がジャンプする事も分かった。

## (5) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>の測定

結晶のドメイン構造を観測した典型例として、図5には(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>の位相差と単軸方位のイメージング画像を示す。位相差より一様な試料に見えるが、単軸方位から、90度ドメインが存在することが明瞭になった。この結果から、図6には主ドメインの部分だけを選び出して複屈折の温度依存性をまとめた結果を示す。200 K付近で|n<sub>a</sub>-n<sub>b</sub>|が一旦ゼロになったが、この原因は200 K以上ではn<sub>a</sub>-n<sub>b</sub>>0だったのが、200 K以下でn<sub>a</sub>-n<sub>b</sub><0となったためであることが、単軸方位のイメージング画像より明らかになった。

これまで複屈折の温度依存性は回転検光子法を用いて測定が行われてきた。しかしな

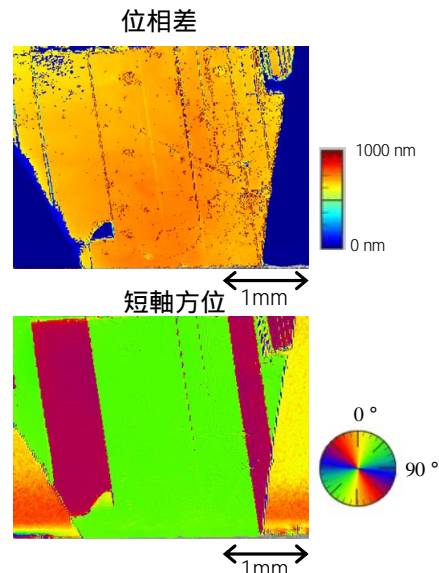


図5 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>のイメージング画像

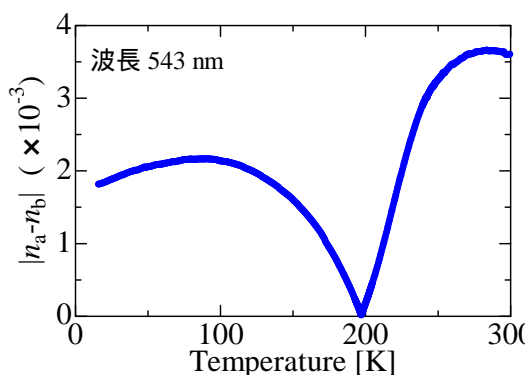


図6  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  の複屈折の測定結果

がらこの手法では測定温度毎に軸方位に合わせて偏光子や検光子の調整が必要のため、軸方位が変化するような相転移温度近傍での複屈折の研究は進展していない。一方、本研究で使用するフォトリソグラフィ製 WPA-100 では、4 種類の偏光フィルタを敷きつめて位相差と軸方位を約 11 万ピクセルの二次元情報として同時に取得できるため、相転移にともなうドメイン観察等の研究には最適であることを明かにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 8 件)

(1) 真中浩貴, 奥村和也, 野崎裕史, 三浦陽子: 複屈折イメージング測定法を用いた量子スピン化合物の相転移現象の観察, 日本物理学会 第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日 早稲田大学 (東京・新宿区)

(2) 真中浩貴, 八木元太, 三浦陽子: 複屈折イメージング装置を用いた相転移現象の可視化, 第 75 応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17 日 北海道大学 (北海道・札幌市).

(3) 真中浩貴, 八木元太, 野崎裕史, 三浦陽子: 複屈折イメージング画像の補正法の開発と相転移現象の観察, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 8 日 中部大学 (愛知・春日井市).

(4) 真中浩貴, 八木元太, 三浦陽子: 温度可変な複屈折イメージング技術を用いた構造相転移の直接観察, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日 中部大学 (愛知・春日井市)

(5) 真中浩貴, 八木元太, 三浦陽子: 複屈折イメージング装置を用いた低位相差試料の磁気及び構造相転移の観測, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 18 日

東海大学 (神奈川・相模原市)

(6) 八木元太, 真中浩貴, 三浦陽子: 温度変化可能な複屈折イメージング装置の開発, 2013 年応用物理学会九州支部学術講演会, 2013 年 11 月 30 日 長崎大学 (長崎・長崎市).

(7) 真中浩貴, 野村慎也, 赤坂卓英, 八木元太, 三浦陽子: 二次元複屈折イメージング装置を用いた結晶評価法の開発, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 25 日 徳島大学 (徳島・徳島市)

(8) 真中浩貴, 野村慎也, 赤坂卓英, 八木元太, 三浦陽子: 複屈折イメージング装置を用いた結晶評価法の開発, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 17 日 同志社大学 (京都・京田辺市).

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

真中 浩貴 (MANAKA Hirotaka)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 8 0 3 5 9 9 8 4

##### (2) 研究分担者

三浦 陽子 (MIURA Yoko)

鈴鹿工業高等専門学校・教養教育科・准教授

研究者番号: 2 0 4 5 6 6 4 3