

顕微ラマン分光、誘電率、焦電測定用 無冷媒顕微光学クライオスタットの開発

池長 志紋¹⁾・山本 薫^{2)*}

1)岡山理科大学大学院 理学研究科 応用物理学専攻

2)岡山理科大学 理学部 物理学科

(2023年10月31日受付、2023年11月29日受理)

1. はじめに

強誘電体や焦電体は巨視的な電気分極をもち、その温度変化や外部電場にもとづくさまざまな機能性を示す誘電体である。すでに人感センサーやキャパシター等、身の回りでも用いられているが、分極の起源がイオンの変位や電気双極子をもつ分子の整列に基づいているために外部刺激に対する応答速度には限界があり、高速な応答が求められる能動素子等への応用は進んでいない。しかし、近年、分極の起源が電子に由来する、新しいタイプの強誘電体の可能性が示され、高速デバイス応用の可能性が議論されるようになった。こうした電子由来の電気分極現象は、伝導電子間に強い反発力が働く強相関物質とよばれる物質群において発現が議論されている。我々は、強相関物質群の一角である有機伝導体を対象に電気分極物質の探索と電子状態観測を行っているが、これらは一片が数 10 μm 程度の脆弱な微小単結晶であるため微弱信号を高感度で測定する必要がある。同時に、試料の整形等が難しいため、自然成長した1つの結晶をさまざまな実験で共通利用することが好ましい。図1は構築した外観図である。図2は作製した電気測定対応型顕微光学クライオスタットの(a)全体図、および、(b)クライオスタット内部の模式図である。本稿では、これらの条件を満たしつつ焦電流や誘電率等の電気測定、ならびにラマンスペクトル等の種々の測定に対応させた顕微光学クライオスタットの開発について解説する。



図1. 顕微光学クライオスタットの外観

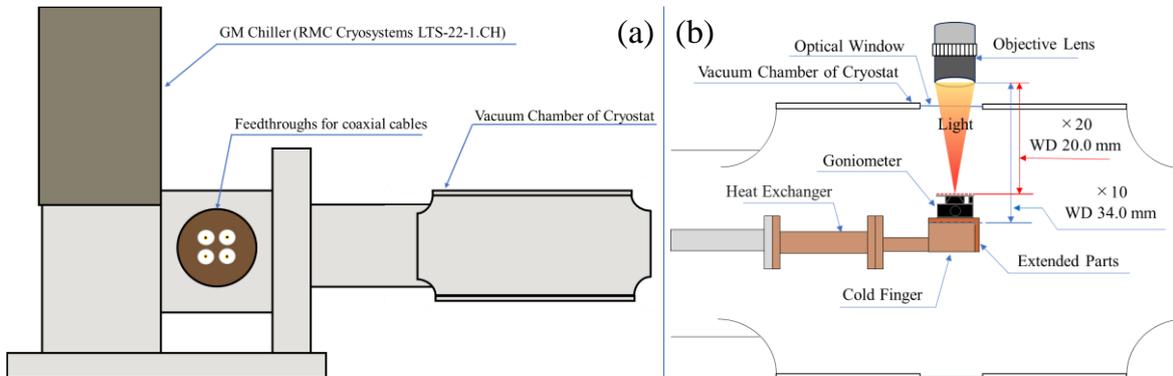


図2.(a) 顕微光学クライオスタットの全体図、(b)クライオスタットの真空チャンバー内部の模式図

2. クライオスタット

2-1 概要

本装置は GM 冷凍機 (RMC Cryosystems LTS-22-1.CH) と、自作の真空シュラウドおよびコールドフィンガーで構成されており、コールドフィンガーの拡張により微弱信号電気測定および顕微光学測定に対応できる。光学測定時には拡張部品として図 2(b)に示したゴニオメーターを取り付けることで、試料の角度を正確に調整しつつ、Mitutoyo M Plan Apo シリーズの 20 倍対物レンズを使用しての正反射測定が可能である。電気測定時には、コールドフィンガーを図 3 に示す IC ソケットレセプターに換装し、試料がマウントされた IC ソケットを着脱して実験を行う。試料を細いリード線で IC ソケットに吊すため熱伝導が確保しにくく、コールドフィンガーと試料に温度差が発生する可能性がある。このため、IC ソケットレセプター (一段目の IC ソケット) の下部を熱浴(銅)と密着させるとともに、試料を取り付けたソケットを熱浴でとり囲むことで、熱放射および残留ガスによる熱交換による冷却効果を最大化し、かつ、試料がマウントされた IC ソケットの温度を K 熱電対 (クロメル-アルメル) で測定することで温度差を校正する (図 3(b))。

2-2 ヒートアンカー

誘電率の測定では測定機とクライオスタット内の試料を同軸ケーブルで接続する必要がある。4 端子対法を採用するため、絶縁体であるベークライトに気密型 SMA コネクター (アクシス (株) SJ-SJ-BH-S) を取り付けたフィードスルー(図 4)を作製し、4 本の同軸ケーブルを接地することなくクライオスタット内に導入する。クライオスタット内には直径の小さい同軸ケーブル (潤工社 DFS020-10 ($Z_0 = 50 \Omega$)) を採用したが、試料冷却時における熱流入の影響は大きい[1]。そこで、図 5 で示すように、熱伝導性の高いガラスコンポジット製プリント基板 (サンハヤト (株) 4931442004614) でヒートアンカーを作製してコールドフィンガーに取り付け、信号線をこのヒートアンカーを経由して IC ソケットに接続することで、同軸ケーブルからの熱流入を抑制した。

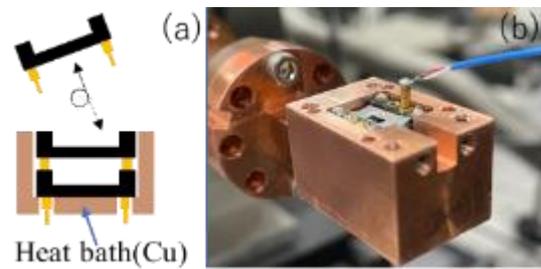


図. 3 (a)IC ソケット、(b)コールドフィンガーと熱電対温度計

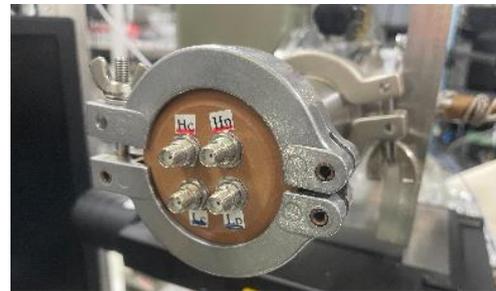


図.4 クライオスタットに実装した同軸ケーブル用フィードスルー

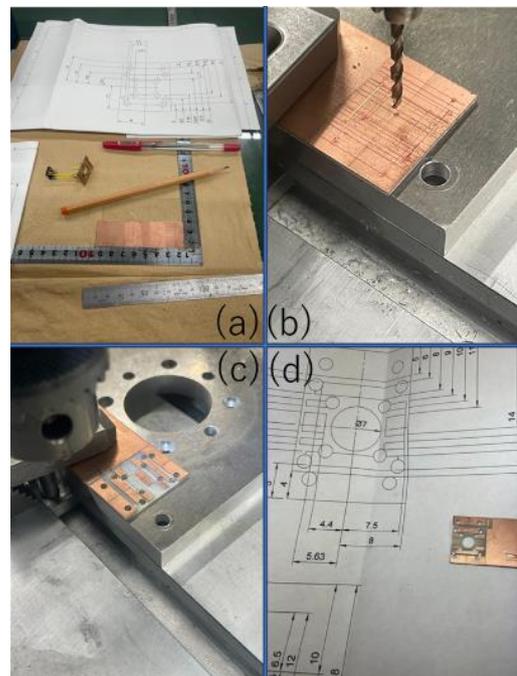


図.5 ヒートアンカー作製風景、(a)採寸とケガキ工程、(c)(b)フライス盤による切削様子、(d)ヒートアンカー図面

2-3 温度制御

GM 冷凍機は、熱を非対称に輸送する蓄冷器内で、ヘリウムガスを一定周期で往復させることで低温を発生する。運転中は蓄冷器が効率的に機能する一定の動作が維持されるため、試料温度の制御は、図 6 に示すヒートエクスチェンジャー部にカートリッジヒーター (50Ω、50W) を埋め込み、コールドフィンガー下流に取り付けて行う。

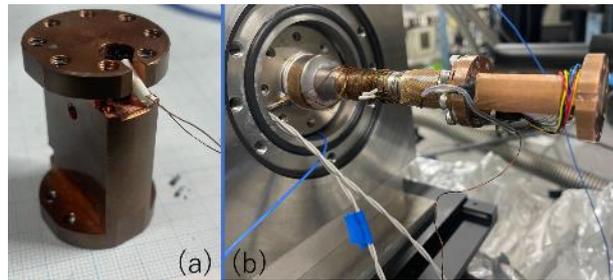


図.6 (a)ヒートエクスチェンジャー、(b)ヒートエクスチェンジャー取り付け図

3. 微小容量と微弱電流測定

3-1 誘電率測定

誘電率の測定は、コンデンサ型に成形した測定対象物の電気容量を測ることに他ならない。しかし、試料の電気容量が十分でない場合 (約 10 pF 以下)、試料以外で発生する電気容量である浮遊容量が課題になってくる。そこで本装置では、上記のように試料直近まで同軸ケーブルで配線することで正負の導線間の浮遊容量の発生を防ぎ、さらに、試料を流れる電流とシールド線を通る電流により磁束の発生が抑制される四端子対法[2]で結線することで高精度な測定を行う (図 7)。

3-2 焦電流測定

極性結晶は外部から電場を印加しなくても存在する自発電気分極をもち、温度を変えるとその大きさも変化する。結晶に電極を取り付けて外部回路を形成すると、その変化分によって電流がながれる。これを焦電流とよび、温度センサーなどで応用されている。電子型の電気分極による微弱な焦電流を観測するために、我々は、試料に外部から交流光を照射して温度を変調させ、同期して発生する焦電流信号をロックイン検出する交流測定(AC 法)を試みてきた[3]。今回作製したクライオスタットでは、試料から電流測定装置の経路が完全に同軸ケーブルで結ばれており、より良好な信号-雑音比の測定が行えると期待される。また、この雑音対策[4]により、試料温度を連続変化させて行う直流測定も可能となると期待できる。AC 法は極めて高感度で信号検出できる一方、信号強度は相対値でしか決定できない。DC 法は AC 法に比べ感度に劣るものの焦電流信号の絶対値を決定できるため、両方の測定を適切に実施することで有効な情報を獲得できると期待できる。DC 測定では試料温度を素早く掃引しなければならないため、試料温度の正確な測定が困難となる。そこで本装置では、熱変化への応答が早い熱電対(図.3(b))を試料直近に取り付け、温度誤差の抑制を試みている。

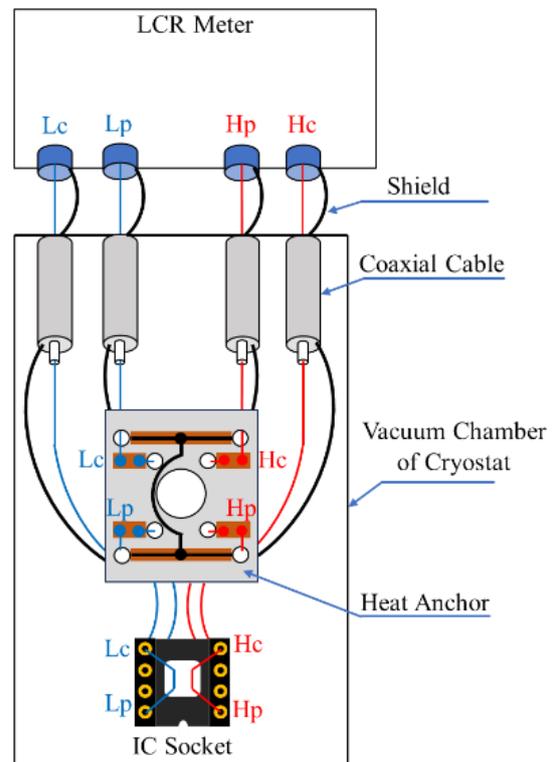


図.7 LCR メータとクライオスタット内の配線および、ヒートアンカー上に接続した四端子対法の模式図

4. 分子分光法測定

4-1 液体窒素コールドトラップ

微弱な散乱光を測定するラマン分光では長時間の露光が必要となる。クライオスタットの真空断熱層はターボ分子ポンプで約 1×10^{-3} Pa まで真空排気しているが、低温実験では、冷却された試料表面に残留水分が結露してしまうため露光時間が制限されていた。そこで、図 8 の液体窒素コールドトラップを作製してクライオスタットとターボ分子ポンプ間に設置した。その結果、真空度は約 1×10^{-4} Pa まで改善され、10 時間を超える露光時間の測定が可能となった。



図. 8 液体窒素コールドトラップ

4-2 倍率 20 倍対物レンズとゴニオステージ

図 9 は単結晶光学測定に使用するゴニオステージの 3D モデルである。図 2(b)のコールドフィンガーにこの拡張パーツの超小型ゴニオメーター(シグマ光機 GOH-15A10)を実装することで入射光に対する試料の煽り角を微調整可能となる。ゴニオメーターの回転中心が上記の対物レンズの焦点位置となるように設計しており、レンズの開口数を生かした観測が可能となる。

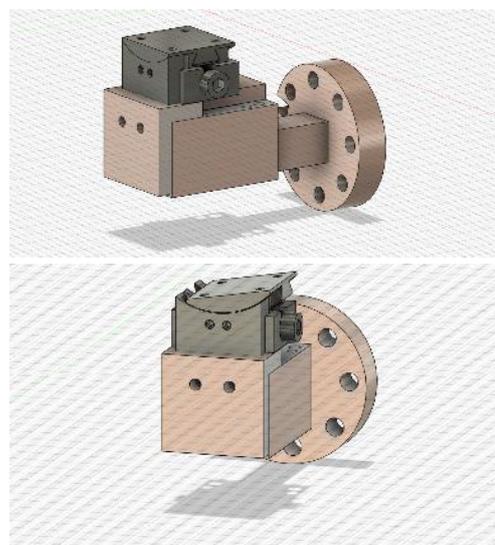


図.9 ゴニオステージを導入した際の模式図

4-3 透過実験用ラジエーションシールドヘッド

図 2(b)では、入射光を試料上部から落射させ反射光や後方散乱光を測定する正反射配置を想定されていた。蒸着薄膜や薄膜状の単結晶に対しては透過実験の実施も想定されるため、図 10 に示すように、試料の上下にクリアランスを確保したラジエーションシールドを作製し、試料をマウントする IC ソケットおよびそのレセプターもアパーチャーを加工し、透過実験を直ちに実施可能となっている。

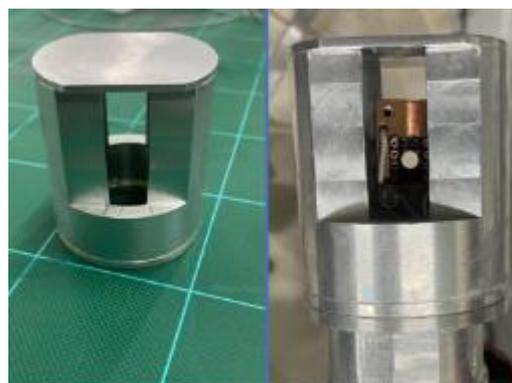


図.10 透過実験用ラジエーションシールドのヘッドパーツ

5. まとめ

本稿では、微小な単結晶試料を対象としてその性質を広範な温度領域で測定するための顕微光学クライオスタットの開発について紹介した。本装置は、誘電率、焦電性、光学反射スペクトル測定など、多岐にわたる物性測定に対応しており、特に、電場や光、熱刺激に応答をしめす強誘電体研究に威力を発揮すると考えられる。今後は、新奇な強誘電体・誘電体物質群として注目されている電子型誘電体の物性研究に適用し、これらの物質に内在されている機能性の開拓を目指す予定である。

謝辞： 金属加工には本学の工作センターに協力いただいた。

参考文献

- 1) 小林 俊一・大塚 洋一：低温技術(理工学実験), 東京大学出版会; 第 2 版 (1987)
- 2) HIOKI: インピーダンス測定の手引き, (2017).
- 3) K. Yamamoto et al. : Crystals, 11(8), 880, (2021).
- 4) ケースレーインツルメンツ株式会社: 高感度測定ハンドブック 第 6 版, (2020).

Closed-Cycle Optical Cryostat for Micro-Raman Spectrum, Dielectric Constant and Pyroelectricity Measurements

Shimon Ikenaga¹⁾, and Kaoru Yamamoto^{2)*}

1) Department of Applied Physics, Graduate School of Science,

2) Department of Physics, Faculty of Science,

Okayama University of Science,

1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan

(Received October 31, 2023; accepted November 29, 2023)

To understand the mechanism of electronic polarization in novel polar dielectrics, it is essential to measure the dielectric constant and pyroelectricity over a wide temperature range in order to characterize the charge dynamics associated with the development of polarization. We have developed a micro-optical cryostat applicable to single-crystal measurements of these properties down to 10 K. The cryostat equipped with a closed-cycle GM cryocooler is composed of inter-changeable components designed for electric measurements and optical experiments such as Raman spectroscopy.

Keywords: optical microscopy; dielectric constants; pyroelectricity; Raman spectroscopy; electronic dielectric.