

分光光度法による屈折率の測定

単結晶光学材料の屈折率測定における 2 つの分光光度法によるアプローチ



著者

N.S. Kozlova¹, A.P. Kozlova¹,
E.V. Zabelina¹,
Zh.A. Goreeva¹,
I.S. Didenko¹, T. Burt²

¹Laboratory “Single crystals
and Stock on their Base”
NUST “MISiS”, Russia

²Agilent Technologies,
Australia.

はじめに

先端材料の製造は、迅速かつ正確に、最小の労力で材料パラメータを測定する必要があります。光学材料、特に結晶などのアプリケーションに必要な主要パラメータの 1 つは、屈折率 (n) です。

屈折率の測定には、一般的に 3 つの方法があります (1-3)。

1) 測角法

ゴニオメータ分光光度計を使用して、光の最小偏角など、斜角で透過率を測定し、スネルの法則から n を計算します。

この方法では、底面と研磨された作業面との間が正確な角度の、大きなプリズム型の透明サンプルが必要となります。

2) 偏光解析法

エリプソメータを使用して、反射光の振幅比と位相シフトを直接測定します。

この方法では、各材料に対し特定の光学モデルが必要となります。市販のソフトウェアパッケージには標準的な光学モデルが含まれていますが、未知の材料や新しい材料の場合は、光学モデルが含まれていない場合があります。

3) 分光光度法

分光光度計とサンプリングアクセサリを使用して、絶対鏡面反射率データ（または角度透過率データ）を収集できる角度にサンプルと検出器を回転させることができます。

分光光度法は、さらに最もよく使用される3つに分類されます。

3.1) フレネルの公式

p および s 偏光の入射光の反射率と透過率を測定し、フレネルの公式から n を計算します。この方法では、サンプルに大きな研磨表面がなければならぬだけでなく、フレネルの公式を解くためのソフトウェアも必要です。

3.2) ブリュースターの法則

ブリュースター角で p 偏光の入射光に対して反射率を測定します（ブリュースターの法則に従う）。大きな角度に対して正確に測定できるよう、表面積が大きいサンプルを使用する必要があります。

3.3) ほぼ垂直入射する時の反射

この方法は、ほぼ垂直に近い低い入射角（0度から約10度）で1つの表面からの反射スペクトルを測定することに基づいています。1回の測定で、サンプルの1つの研磨面からの屈折率の拡散要素を決定できます。

3.2 および 3.3 では、数学的な大きなデータ後処理が不要で、Agilent Cary UV-Vis-NIR 分光光度計と多角度可変自動測定アクセサリ（UMA）（図1）を所有するラボに導入できます。



図1. UMA アクセサリを組み合わせた Agilent Cary-5000

Agilent Cary 5000 に UMA を組み合わせることにより、多数のコンソール、サンプルの交換、アクセサリの再設定が不要になります。

したがって、サンプルの着脱なく、詳細な情報を取得することが可能です。

UMA の設定は、固定光源、360° 回転可能なサンプルホルダ、および水平面で 10° ~ 350° の角度範囲でサンプルホルダの周囲を移動可能な独立型の検出器で構成されます。

UMA は、サンプルの一貫した1つの領域からすべての特性を測定し、高品質データを提供します。このアクセサリの利点は、図2に示したように、1つの作業手順内でサンプルの同じ領域において、さまざまな入射光の偏光および入射角で、光学特性（絶対反射率および透過率）を測定できることにあります。

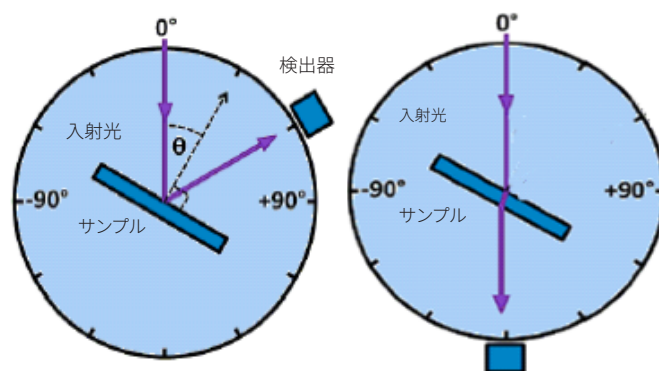


図2. 反射率（左）および透過率（右）の測定の仕組み

UMA を組み合わせた Cary 5000 は、困難な形状のサンプルなど、サンプルと材料の屈折率を測定する必要がある場合や、プリズム形状のサンプルを作製できない場合に、適切な唯一のソリューションとなります。

今回の研究では、UMA を装着した Cary 5000 を用いた2つの分光光度法で、新しい結晶 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (GGAG) (4) の屈折率を測定した結果について説明します。

1. ブリュースターの法則（前述 3.2）
2. 垂直に近い低い入射角で1つの表面からの反射スペクトル（前述 3.3）。

実験方法

GGAG は立方晶系に属するため、単一の屈折率 n によって特性解析されます。角度範囲 ($6^\circ \sim 71^\circ$) における p および s 偏光の反射係数のスペクトルおよび角度依存性を取得しました。例として、 $\lambda = 589 \text{ nm}$ における、 p および s 偏光の反射係数の角度依存性、 R_p と R_s を図 3 に示します。この結果は以前に公開されています (4)。

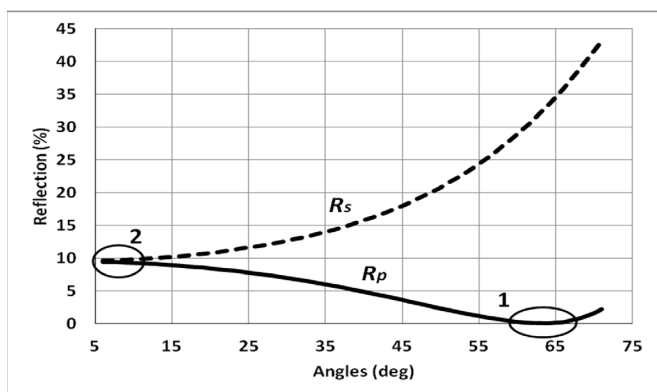


図 3. $\lambda = 589 \text{ nm}$ (4) における、 p および s 偏光の反射の角度依存性: 1 - ブリュースター角の領域、2 - 垂直入射光で 1 つの表面からの反射による領域

結果と考察

ブリュースターの法則による屈折率の測定 (3.2)

ブリュースターの法則 (2) により、入射光が入射面で偏光している場合 (p 偏光)、特定の入射角で反射率はゼロ ($R \sim 0$) に近くなります。この角度はブリュースター角 θ と呼ばれ、式 1 により材料の屈折率 n に関連しています (2)。

$$\Theta_B = \arctan(n/n_0)$$

n_0 は空気屈折率 ($n_0=1$)

屈折率の値を求めるために、 p 偏光のさまざまな入射角で、反射係数のスペクトル依存性を測定しました。入射角を $60^\circ \sim 65^\circ$ の範囲で 1° ずつ変化した場合、 589 nm の波長における p 偏光の反射係数の角度依存性 (領域 1) を例として、図 3 にブリュースター角を測定した結果を示します。その結果、ブリュースター角は約 60° であることが明らかとなりました。最小角度 (ブリュースター角) の正確な測定のために、入射光のピッチ角を $1^\circ \sim 0.04^\circ$ で変化させながら繰り返し測定しました。次に式 (1) を使用して n を求めました。

他の波長に対しても、同じ手順を適用できます。今回の研究では、次の波長で p 偏光の反射係数の角度依存性を測定しました。400 nm、425 nm、589 nm、650 nm、700 nm、800 nm。屈折率の実験値を近似するために、コーシーの式 (2) の係数を計算し、屈折率の拡散依存性を求めました (図 4)。

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

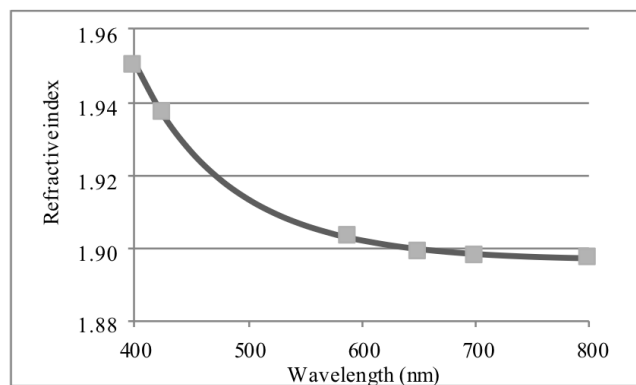


図 4. $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 屈折率 (4)。点 - 測定値、実線 - コーシーの分散

したがって、屈折率を測定するための順序は次のようになります。

- 1) 必要な波長に対する p 偏光ビームの入射角に応じて、反射率のスペクトル依存性を測定します (図 3)。
- 2) 最小値の反射率の領域に対応する角度の領域を確認します。
- 3) 入射光のピッチ角を $1^\circ \sim 0.04^\circ$ で変化させて繰り返し測定することにより、2 のステップで確認された、必要な波長に対する p 偏光ビームの入射角の領域に基づき、反射率のスペクトル角度依存性を測定します。
- 4) ブリュースター角を求めます。これは、反射率が最小となる角度です。
- 5) 式 (1) を使用してこの波長の屈折率を求めます。
- 6) 他の波長について、ステップ 1 ~ 5 を繰り返します。
- 7) 必要に応じて、屈折率を近似します。

垂直に近い低い入射角での 1 つの表面からの反射スペクトルを使用した屈折率の測定 (3.3)

この方法による屈折率の測定手法は、図 3 の領域 2 に相当します。図 3 に基づき、垂直（最大 10°）に近い低い入射角で、*p* および *s* 偏光の反射強度は接近します。

この場合、1 つの表面からの光の反射係数は次のように表すことができます (2)。

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$

$k(\lambda)$ は吸光係数です。

式 (3) に従い、屈折率を概算するためには、反射係数 R の値だけでなく、吸光係数 k の値も確認する必要があります。ただし、単結晶の $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の場合、吸光係数 k の値は、吸収帯でも無視できるほど小さいものです。

吸光係数 k を除外して式 (3) を変換し、(200 ~ 720) nm の波長範囲において 1 nm ステップで、垂直に近い入射角で反射係数 R を測定できます。このような方法により、屈折率 n を計算し、上記の式に従い分散曲線を構築することが可能です (図 5)。

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}$$

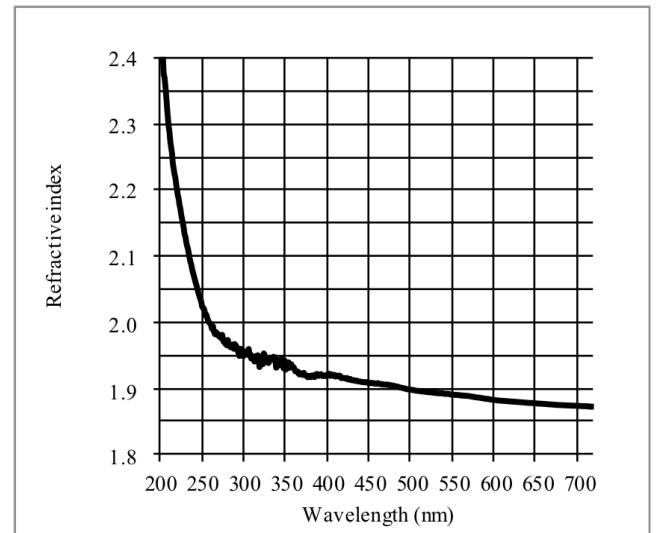


図 5. 1 つの表面からの反射によって取得された、 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 屈折率分散 (4)

第 2 の面（サンプルの内面）からの反射を防止するために、反対側が研磨加工表面であるサンプルか、非平面の表面があるサンプルを使用することをお勧めします。

これら 2 つの方法で得られた GGAG の n は近い値でした。したがって、どちらの方法もラボの実務に取り入れることが可能です。選択はサンプルの形状に依存します。

そこで、本方法の信頼区間を確立するために、熔融石英の参照サンプルで計測測定を実施しました。垂直に近い入射角で反射係数を測定した後、計測特性を計算しました。参照サンプルに対し、精度は ± 0.4 % でした。この値は、信頼区間に該当します。

結論

1. Agilent Cary 5000 分光光度計と多角度可変自動測定アクセサリを用いて、プリュースターの法則と垂直に近い低い入射角で 1 つの表面からの反射という 2 つの分光光度法で、特に単結晶の光学材料などさまざまな種類の材料の屈折率について検討しました。
2. 2 つの方法で得られた屈折率は十分に近くなりました。Cary 5000 と UMA を所有するラボはどちらの方法も選択できます。サンプルの形状により、最適な方法を選択することが可能です。
3. 分光光度法の精度は 0.4 % 未満でした。

参考文献

1. C.F. Bohren, D.R. Huffman Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley Professional Paperback Edition Published, **1998**, 545 p.
2. S.I. Borisenko “Refraction Index and methods for its experimental determination”, Tomsk: Tomsk Polytechnic University, **2014**.
3. Kozlova N.S., Kozlova A.P., Goreeva Zh.A. “Spectrophotometric Methods and their Capabilities to Study Material Optical Parameters”, Proceedings of the 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon) **2017**, p. 281-288
4. N.S. Kozlova, O.A. Busanov, E.V. Zabelina, A.P. Kozlova, V.M. Kasimova “Optical properties and refractive indices of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ crystals”, Crystallography Reports, v. 61, No. 3, pp. 474-478, **2016**.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2019
Printed in Japan, January 4, 2019
5994-0052JAJP