

高精度ポラリメーターと 電気光学効果の測定

東京大学物性研究所 小島誠治・中村輝太郎

§1 まえがき

液体、固体において、外部から加えられた電場に対して、屈折率が変化する現象は、電気光学効果 (electrooptic effect) としてよく知られている。特に強誘電体では、この効果が大きく、光変調などに応用される一方、相転移現象を理解する上でも重要であることから、近年多くの研究が行なわれている。また、構造相転移における転移パラメーターや、そのゆらぎに関連したことを、複屈折 (birefringence) の測定結果から議論した論文もよく見受けられる¹⁾。さらに最近では、強誘電体との類推により、強弾性体 (ferroelastics) の光弾性効果 (elastooptic effect) から相転移の機構を論じた研究も報告されている²⁾。これらの電気光学効果、光弾性効果、複屈折などによる相転移の研究は、その大半がポラリメーターにより行なわれている。そこで本稿では、まずこの装置の原理や、取り扱い上の注意、測定誤差などについて紹介したいと思う。

ポラリメーターは、すでに何種類か市販されており、目的によっては、それで十分である。しかし、比較的高価であり、また、温度、圧力、磁場などの各種パラメーターを変えるような物性実験を行なうには、試料室を広くとるなど多少の改造も必要になってくるので、研究室で自作する場合も多いと思われる。当研究室で試作したポラリメーターは、主に電場と温度をパラメーターとして変える実験を目的としたものであるが、これにより測定した結晶の電気光学効果、およびその温度依存

性について、一応満足のいく結果が得られたので、それらのことについて解説を試みることにする。

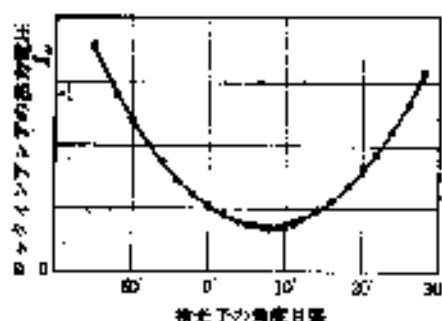
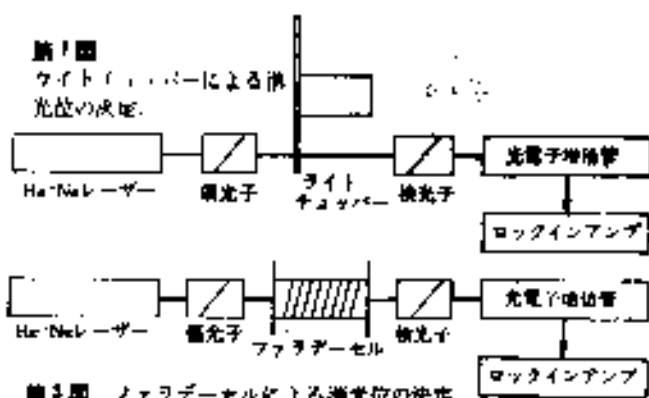
§2では、ポラリメーターに関して、セナルモン法、ファラデーセルによる消光位 (extinction position) の精密決定法を説明し、それを用いると楕円偏光の楕円率がどの程度正確に求められるかを示す。§3では、電気光学効果について、その表現の仕方に簡単にふれ、強誘電体における測定結果について述べる。

§2 ポラリメーター³⁾

ここで説明するポラリメーターは、正確にはユニバーサルポラリメーターとよばれ、楕円偏光の方位角も測定できるが、ここでは楕円偏光の楕円率を測定する場合について述べる。その原理は、楕円偏光を一度直線偏光に変換して、その偏光面の回転角度より楕円率を決めるセナルモン法であるが、さらに偏光面の回転角度を正確に決めるために、ファラデーセルによる消光位の精密決定法を組み合わせると、高精度で楕円率を決定することが可能になる⁴⁾。

2-1 ファラデーセルによる消光位の精密決定法

二つの偏光器 (polarizer) を透過してきた自然光の量は $I = K \sin^2 \theta$ で与えられる。ここで θ は二つの偏光器の直交位置からのずれの角度であり、 K は定数とする。 $\theta = 0$ のとき $I = 0$ となり、この位置を消光位とよぶ。第1図のような光学系を



第3図 第3図の光学系における透過光の強度と検光子の回転角の関係。

組んでみる。普通、前方の偏光器を偏光子、後方の偏光器を検光子 (analyzer) とよんでいる。ライトチョッパーは、一度交流信号に変えて、ロックインアンプで位相検波することにより、光の強度を正確に読みとるために挿入してある。検光子を消光位の付近で少しずつ回転させ、その都度ロックインアンプの出力電圧を調べると第2図のようになる。横軸には検光子の回転ホルダーの角度目盛をそのまま示したので、消光位は0°からずれている。消光位の決定精度は約±1°である。なお第2図では消光位で $I=0$ にならないが、これは偏光器として最良のものを用いても避けられない^{*)}。

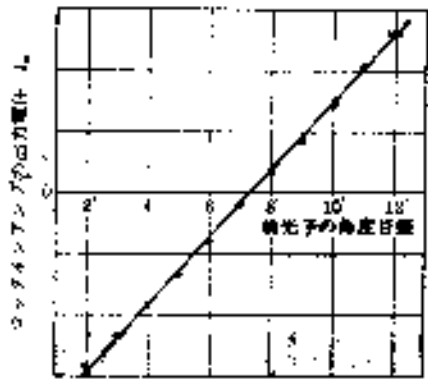
次に第3図のような光学系を考えてみる。今度は、ライトチョッパーのかわりにファラデーセルが入っており、検光子の前で偏光面を振動させている。この時の振動の角度を $\alpha = \alpha_0 \sin \omega t$ とおくと、消光位から検光子が θ だけずれている時の光の強度は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 I &= K \sin^2(\theta + \alpha)^2 \\
 &= \frac{K}{2} (1 - \cos 2\theta \cos 2\alpha + \sin 2\theta \sin 2\alpha) \\
 &= \frac{K}{2} \left[1 - \cos 2\theta \left[\left(1 - \alpha_0^2 + \frac{\alpha_0^4}{4} \right) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \left(\alpha_0^2 - \frac{\alpha_0^4}{3} \right) \cos 2\omega t + \dots \right] \right. \\
 &\quad \left. + \sin 2\theta \left[\left(2\alpha_0 - \alpha_0^3 + \frac{\alpha_0^5}{6} \right) \sin \omega t \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \left(\frac{\alpha_0^3}{3} - \frac{\alpha_0^5}{15} \right) \sin 3\omega t + \dots \right] \right]
 \end{aligned}$$

ファラデーセルと同じ周波数で振動する成分を I_0 とすると

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \frac{K}{2} \left(2\alpha_0 - \alpha_0^3 - \frac{\alpha_0^5}{6} \right) \sin 2\theta \\
 &= K \left(2\alpha_0 - \alpha_0^3 + \frac{\alpha_0^5}{6} \right) \theta \quad (\theta \ll 1)
 \end{aligned}$$

となる。したがって、 I_0 は消光位付近では、 θ に対して直線的に変化し、消光位でその符号を変える。第3図に示した光学系で、検光子を消光位付近で回転させると、 I_0 と回転角の関係は第4図のようになる。ライトチョッパーを使った場合との比較のため、ファラデーセル以外は、第2図と全く同じ条件で調べた。ファラデーセルにはベンゼンを使い、 α_0 は30°にとった。横軸は、第2図と同じであるが、スケールは4倍になっている。エラーバーは、検光子の角度目盛の読みとり精度で約±10°である。縦軸のスケールは、第2図と同じで、ロックインアンプの出力電圧をとってあ



第4図 第3図の光学系における透過光の強度 I_t と検光子の回転角の関係。

^{*)} 使用したグラブレード型アダプタの extinction ratio は 5×10^4 。

り、x-yレコーダーに書かせたときに、時間的に変動する部分の幅は、検光子の角度目盛に換算して、2"~3"であり、第2図と比べてきわめて感度がよくなっている。

両方の方法を、消光位付近の I_0 の微係数で比較すると、ライトチョッパーを使った第2図の場合では、

$$\frac{\partial I}{\partial \theta} \approx 2K \cdot \theta$$

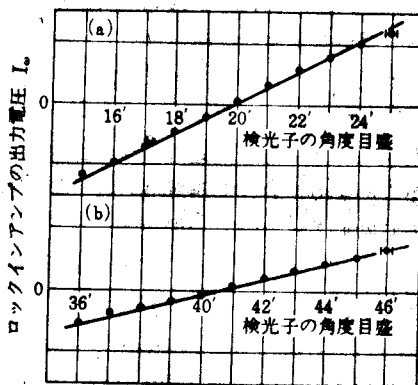
ファラデーセルを使った第4図の場合では、

$$\frac{\partial I_0}{\partial \theta} \approx 2K \cdot \alpha_0$$

であるから、感度の比は θ/α_0 で決まり、たとえば、 $\theta = 1'$ の位置では、感度の比が1/30となり、ファラデーセルを使った方が、感度は30倍よいことになる。

以上の実験では、偏光器として、すべてグラソレーザープリズムを使ったが、ポラロイド板を使った場合についても、参考までに述べておく。

ポラロイド板は、高分子の二色性 (dichroism) を利用したもので、安価であり、取り扱いが容易であるため、広く使われている。しかし、透過率が低く、高分子の整列の仕方の不均一性や、複屈折の共存が、欠点であるといわれている。第3図において、前方の偏光器をポラロイド板にした場合の結果を第5図(a)に、両方ともポラロイド板にした場合の結果を第5図(b)に示す。第5図(a), (b)



第5図(a) 検光子にポラロイド板を使用した場合の I_0 と検光子の回転角の関係。
(b) 偏光子、検光子ともにポラロイド板を使用した場合の I_0 と検光子の回転角の関係。

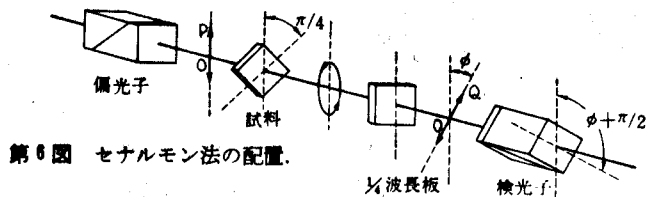
では、消光位が第4図と違っているが、これは、偏光器の取り換えにより生じた設定角度のずれである。第5図(a)では、 I_0 の時間的変動の幅が横軸に換算して約5"、第5図(b)では約10"になっている。これらの結果をみると、主に透過率の低下が、感度の低下に結びついているようである。

2-2 セナルモン法による複屈折の測定

光学的に異方性のある結晶に、直線偏光を入射させると、結晶内では、一般に振動方向が互いに直交する二つの光線に分離して進行する。結晶が平行に光学研磨してあり、かつ光線が研磨面に垂直に入射する場合には、分離した二つの光線は同じ光路をとることになる。しかし、位相速度には違いがあるために位相差が生じ、結晶から出てくる光は楕円偏光になっている。この楕円偏光の楕円率は、二つの光線に対する位相速度の差を決める複屈折と結晶の厚みにより決まる。ポラリメーターでは、この楕円率を正確に決めることにより、複屈折を求めている。その原理がセナルモン法であり、その光学系を第6図に、偏光の解析の仕方を第7図に示す。

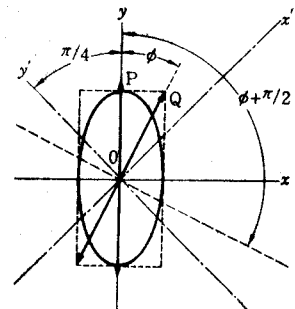
まず、偏光子を通った光は、鉛直方向 (OP 方向) の直線偏光になる^{*}。次に、屈折率楕円体の

^{*}これは、偏光子がグラソレーザープリズムであるからで、グラソムソンプリズムをこのように置いた場合は、水平方向の直線偏光が出てくる。

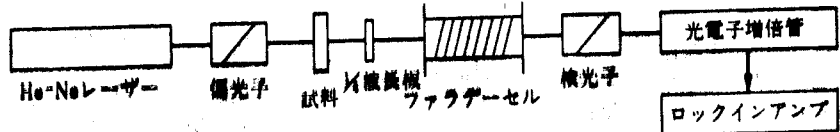


第6図 セナルモン法の配置。

第7図
セナルモン法における偏光解析法。
試料の屈折率楕円体の主軸は x', y' 。
 $1/4$ 波長板の屈折率楕円体の主軸は x, y 。
検光子が $\phi + (\pi/2)$ の角度のとき消光する。



第8図
ポラリメーター（セナル
モン法）の光学系。



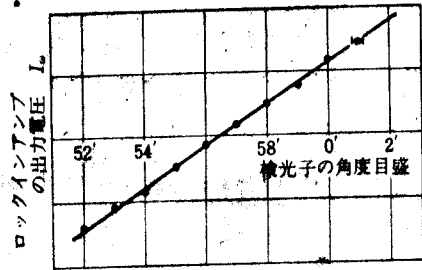
主軸方向を45°傾けた試料を通ると、主軸がOP方向の楕円偏光になる。さらに、主軸の一つをOP方向にとった1/4波長板（位相差が光源の波長λにおいて、

$$\frac{2\pi}{\lambda} \times \left(\frac{1}{4} \lambda + m\lambda \right) = \frac{\pi}{2} + 2m\pi$$

になるように厚さをとってある結晶、ここでmは整数）を通ると、再び直線偏光になるが、楕円率を与える角度φだけ傾いている(OQ方向)。この角度φは、試料内の位相差δ = (2π/λ)(n_x' - n_y')dと±δ/2 = φ + lπの関係にある(n_x', n_y'は主屈折率、dは結晶の厚み、lは整数である)。一方、2-1の方法を利用して、第8図のように光学系を組めば、角度φを正確に決めることができる。ポラリメーターでは、このようにして、複屈折Δn = n_x - n_yを高精度で測定できる。ただしこの場合は、試料や1/4波長板の位置の設定誤差、1/4波長板の位相差の誤差、および試料の加工精度により、1/4波長板から出てくる光は、一般にやや楕円偏光になっている。したがって、この場合は消光位の決定精度、つまりφの測定精度、は第4図の場合よりも落ちている。また、φの絶対値もこれらの原因で真の値からずれており、確度の問題も出てくる。

まず、φの精度であるが、試料として、比較的加工精度がよく、また、室温付近で複屈折の温度依存性が少ないと思われるものとして、水銀ランプの5461Å用の1/4波長板を使って、第4図と同じ条件で、I₀と検光子の角度目盛の関係を調べてみた。第9図がその結果であり、感度は約30%落ち、I₀の時間的変動の幅は、横軸に換算して3°~4°であるが、これはφの絶対値の約0.002%にすぎない。

次にφの測定における確度について述べる。主な原因として、(1)試料の設定誤差、(2)1/4波長板の設定誤差、(3)1/4波長板の位相差の誤差、が考えられるが、これらがどの程度確実にきいてくるかは、Jerrard⁶⁾が既に詳しい計算をしているので、その補正因子に関する結果を第1表に示してお



第9図 セナルモン法における消光位の決定。

第1表 試料、1/4波長板の設定誤差および1/4波長板の位相の誤差に対する補正因子。

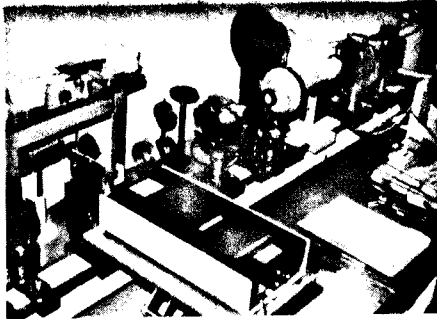
誤差	試料の設定誤差	1/4波長板の設定誤差	1/4波長板の位相の誤差
±6'	0.999993	1.000007	0.999998
±12'	0.999974	1.000024	0.999994
±18'	0.999942	1.000055	0.999986
±24'	0.999897	1.000097	0.999976
±30'	0.999837	1.000152	0.999962
±36'	0.999765	1.000219	0.999945
±42'	0.999680	1.000299	0.999925
±48'	0.999583	1.000390	0.999902
±54'	0.999472	1.000494	0.999877
±1°	0.999348	1.000610	0.999848
±1°30'	0.998533	1.001374	0.999657
±2°	0.997392	1.002449	0.999391
±3°	0.994132	1.005544	0.998629
±4°	0.989573	1.009941	0.997563
±5°	0.968495	1.015711	0.996192

く。当研究室の装置では、試料の設定誤差が±5'以下、1/4波長板の設定誤差が±10'以下、1/4波長板の位相差の誤差が±1°以下であるから、φの確度は1/4波長板の位相差の誤差で決まり、約0.015%である。しかし、φから計算される複屈折の精度、確度については、厚みの測定誤差、試料の加工精度などもきいてくるので注意が必要である。最後に装置の写真を第10図、第11図に示す。

§3 電気光学効果の測定

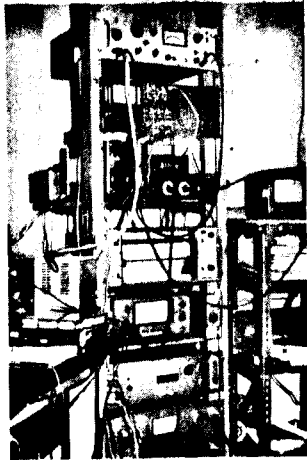
3-1 電気光学効果の表現

電気光学効果については、すでにいくつかの文



第10図

ボラリメーター（セナルモン法）の光学系。第8図と原理的に同じ。検光子と光電子増倍管の間に挿入されているのは、λ/2波長板である。これは第8図には書かれていないが、光電子増倍管の偏光特性を補正するためのもので、検光子から出てくる直線偏光が、一度円偏光に変換されてから、光電子増倍管に入るようにしている。



第11図

ボラリメーターに付随した装置一式。上から、ロックインアンプ、ファラデーセル用のアンプ、発振器、温度制御装置、光電子増倍管用高圧電源、結晶印加用高圧電源。

献⁹⁾に詳しく説明されているので、ここでは電気光学効果の表現について、簡単にまとめておく。

光の周波数における誘電率の逆テンソルとして dielectric impermeability $B_{ij} = \partial E_i / \partial D_j$ を定義すると、屈折率楕円体 (indicatrix) は $\sum B_{ij} x_i x_j = 1$ と表現できる。結晶に外部から電界 E_k が印加されると、屈折率楕円体は変形し、それは係数 B_{ij} の変化として表わされる。

$$B_{ij} = B_{ij}^0 + z_{ijk} E_k + g_{ijkl} E_k E_l$$

この式で第一項は、電場が印加されない時の値、第二項は、一次の電気光学効果（ポッケルス効果ともいう）による項で、 z_{ijk} は一次の電気光学定数（ポッケルス定数ともいう）である。第三項は二次の電気光学効果（カー効果ともいう）による

項で、 g_{ijkl} は二次の電気光学定数（カー定数ともいう）である。なお、圧電結晶 (piezoelectric crystal) では、外部電場が圧電共鳴周波数 (piezoelectric resonance frequency) より小さいときは、力学的変形による光弾性効果を含んでいる。このときの一次および二次の電気光学定数を stress free の電気光学定数とよぶ。一方、圧電共鳴周波数以上の周波数で測定すれば、力学的変形による光弾性効果を含まない量が測定される。これを、strain free の電気光学定数とよび、 z_{ijk}^0, g_{ijkl}^0 と書くと、

$$z_{ijk} = z_{ijk}^0 + p_{ijpq} d_{kpq}$$

$$g_{ijkl} = g_{ijkl}^0 + p_{ijpq} q_{pqkl}$$

ここで、 p_{ijkl} は光弾性定数 (elasto-optic coefficient)、 d_{kpq} は圧電定数 (piezoelectric constant)、 q_{pqkl} は電歪定数 (electrostrictive coefficient) である。

外部電場による B_{ij} の変化は、とりまおさず屈折率テンソル n_{ij} の変化であり、このため誘起複屈折が生じる。したがって、電気光学効果は、この誘起複屈折の測定により調べることができる。

3-2 電気光学効果の測定

電気光学効果を測定する際には、電極の形状、およびそれに対応する電界分布などが問題になるが、それについては文献⁸⁾などを参照されたい。また、ここでは、直流電場における電気光学効果に限定して説明するが、このファラデーセルを使う方法は、交流電場における測定にも拡張することができ、それについては文献⁹⁾などを参照されたい。

当研究室では、最近、間接型強誘電体 (improper ferroelectrics) として注目を集めていた β -Gd₂(MoO₄)₃ (β -モリブデン酸ガドリニウム、略しGMO, MOG などと呼ばれている) について、一次の電気光学効果を、直流電場で測定したので、それについて述べておく¹⁰⁾。

GMO は、約 160°C で相転移を起こし、点群は高温側の常誘電相が D_{2d}、低温側の強誘電相が C_{2v} である。低温相では、z 軸方向に自発分極 (spontaneous polarization) P_s をもつ¹¹⁾。両相を通じて圧電的であるので、ここでは stress free の電気光学定数を考える。高温側の点群 D_{2d} では、一次の

電気光学効果は次のように表わされる。

$$\begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \\ B_4 \\ B_5 \\ B_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/n_0^3 \\ 1/n_0^3 \\ 1/n_0^3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ z_{41} & 0 & 0 \\ 0 & z_{41} & 0 \\ 0 & 0 & z_{63} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

ここでは、 B_{ij} の添字を通常の規約により1つにした。強誘電体では、一般に強誘電軸方向の電場による電気光学効果が重要であるから、 $E_1 = E_2 = 0, E_3 \neq 0$ の場合を考える。屈折率楕円体は $x_3 = 0$ のとき

$$\frac{1}{n_0^2} (x_1^2 + x_2^2) + 2z_{63}E_3x_1x_2 = 1$$

(x_1, x_2, x_3 は高温相の正方晶系の軸) となり、

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), y = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2), z = x_3$$

とおきかえると (x, y, z は低温相の斜方晶系の軸)

$$\left(\frac{1}{n_0^2} + z_{63}E_3\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_0^2} - z_{63}E_3\right)y^2 = 1$$

であるから、近似的に n_x, n_y は次のようになる。

$$n_x = n_0 - \frac{1}{2} z_{63} n_0^3 E_3$$

$$n_y = n_0 + \frac{1}{2} z_{63} n_0^3 E_3$$

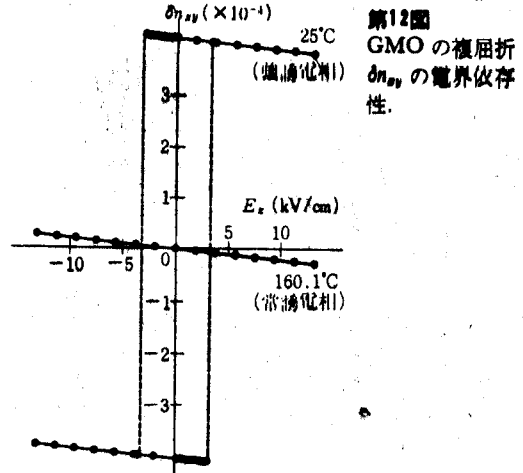
複屈折 $\delta n_{xy} = n_x - n_y$ を使うと電気光学定数は次のようになる。

$$z_{63} = -\frac{\delta n_{xy}}{n_0^3 E_3}$$

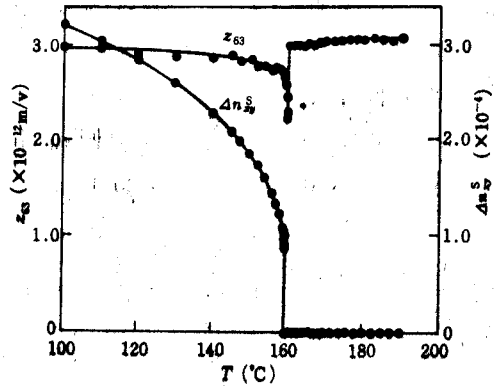
高温相における複屈折の電界依存性を第12図に示す。これより、電気光学定数 $z_{63} = 3.05 \times 10^{-12}$ m/V となる。次に強誘電相における電気光学効果であるが、自発複屈折 (spontaneous birefringence) Δn_{xy}^s が存在するために、 δn_{xy} の電界依存性は、第12図のようにループを描く。この図において、 δn_{xy} が縦軸を切る点が自発複屈折 Δn_{xy}^s の値を与える。この低温相では、電気光学定数は

$$z_{63} = -\frac{\delta n_{xy} - \Delta n_{xy}^s}{n_0^3 E_3}$$

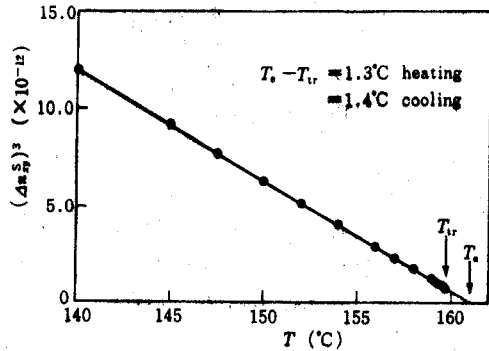
となり、やはり δn_{xy} の傾きより決まる。両相を通じて、電気光学定数 z_{63} と自発複屈折 Δn_{xy}^s は第13図のように温度変化する。また、自発複屈折は、第14図にみられるように、 $(T_1 - T)^2$ に比例している。紙面の制約があるので、これらの解釈に



第12図 GMO の複屈折 δn_{xy} の電界依存性。



第13図 GMO の自発複屈折と電気光学定数の温度依存性。



第14図 GMO の自発複屈折の三乗と温度との関係。

については文献10), 12), 13) を参照されたい。最後に間接型強誘電体 (相転移における秩序変数が分極でなく、秩序変数との間に高次の結合のある強誘電体) の研究において、秩序変数の挙動に関する情報を得る手段として、これらの測定が有力で

あることを指摘しておく。

〔参考文献〕

1) たとえば, E. Courtens: Phys. Rev. Letters **29** (1972) 1380.
 J. C. Toledano and J. Scheneck: Solid State Commun. **16** (1975) 1101.
 2) N. R. Ivanov and L. A. Shuvalov: Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Fizicheskaya SSSR **41** (1977) 656.
 3) ポラリメーター全般に関することは,
 小林謙三:「光学的測定」物理学測定技術5,
 朝倉書店 (1967) 153.
 4) S. J. Williamson, J. M. Weingart and R. D. Andrews: J. Opt. Soc. Amer. **54** (1964) 337.
 5) H. G. Jerrard: J. Opt. Soc. Amer. **44** (1954)

289.
 6) 小川智哉:「結晶物理工学」養華房 (1976) 128.
 7) J. F. Nye: "Physical Properties of Crystals" Oxford (1957) 241.
 8) 小川智哉: 固体物理, **7** (1972) 27.
 9) A. R. Johnston: Appl. Phys. Letters. **1** (1965) 195.
 10) S. Kojima, K. Ohi and T. Nakamura: J. Phys. Soc. Japan. **41** (1976) 162.
 11) GMO の物理的性質がよくまとめられているのは,
 熊田明生: 応用物理, **43** (1974) 443.
 12) J. Fousek and Č. Koňák: Czech. J. Phys. **B22** (1972) 995.
 13) E. Sawaguchi and L. E. Cross: J. appl. Phys. **44** (1973) 2541.

固体物理

11月号 (Vol. 12 No. 11)

磁性 特集号

編集委員 太田憲造・近桂一郎・近角聡信・守谷 亨
11月末発行予定 特価1,500円

もくじ

遷移金属合金の磁性	阪大・理	金森順次郎
金属強磁性とスピンのゆらぎ	東大・物性研	守谷 亨
スピングラスとランダム磁性体	東工大・理	小口 武彦
希土類化合物における Valence Mixing State	東北大・理	糟谷 忠雄
化合物磁性とパイライトの磁性	電総研	小川 信二
硅化物の磁性	東大・物性研	安岡 弘志
アモルファス磁性	東大・物性研	官島 英紀
磁気パブルの物理	日立中研	杉田 愼・鈴木 良
μ SR (ミュオン・スピン回転) と磁性	東大・理	山崎 敏光・永嶺 謙忠
中性子による磁性実験	東北大・理	石川 義和
強磁場による磁性実験	東大・物性研	近角 聡信・三浦 登

アンケートによる磁性研究者の声・磁性関係論文リスト

11月号は本来11月15日発行ですが、現在発行が遅れておりますので11月末の予定です。