

## 研究

## 屈折率格子と金属界面における表面プラズモン共鳴の解析

岡本 隆之・山口 一郎

理化学研究所光工学研究室 〒351-01 和光市広沢 2-1

(1993年6月16日受付, 1993年9月21日受理)

Analysis of Surface Plasmon Resonance at the Interface  
between Metal and Refractive-Index Grating

Takayuki OKAMOTO and Ichirou YAMAGUCHI

Optical Engineering Laboratory, The Institute of Physical and  
Chemical Research (RIKEN), 2-1, Hirosawa, Wako 351-01

(Received June 16, 1993; Accepted September 21, 1993)

Surface plasmon resonance at interfaces between metals and dielectric with periodic modulation in index of refraction is analyzed. The reflectivity and the diffraction efficiency are formulated in the Kretschmann configuration. The reflectivity and the diffraction efficiency for  $\pm 1$  orders as functions of the angle of incidence are numerically calculated for dielectric gratings with rectangular and sinusoidal index modulations and compared with experimental results.

## 1. はじめに

金属と誘電体が平面で接するとき、その界面には表面電荷密度波である表面プラズモンが存在可能である。この表面波は減衰全反射 (ATR) 法や回折格子を用いることにより、p 偏光で励起できることはよく知られている<sup>1)</sup>。なかでも、プリズム、金属薄膜、誘電体からなる Kretschmann 配置<sup>2)</sup>はその構成の容易さから、表面プラズモン共鳴を用いた誘電率測定<sup>2)</sup>、化学・免疫センサー<sup>3,4)</sup>や顕微鏡<sup>5-8)</sup>などに用いられてきた。これらはいずれも表面プラズモン共鳴における反射光強度の入射角依存性を利用するものである。入射光によるエヴァネッセント波の波数ベクトルと表面プラズモンの波数ベクトルが一致したとき、表面プラズモンが励起され、入射波のエネルギーが表面プラズモンに与えられ反射率は著しく減衰する。各媒質の屈折率が一樣な場合、反射率の角度依存性はフレネルの公式より簡単に計算できる<sup>9)</sup>。

しかしながら、表面プラズモン顕微鏡などの場合、一般に誘電体試料は屈折率分布を持つ。このときの反射率の角度分布を理論的に求めることは容易ではない。Rothenhäusler ら<sup>10)</sup>は Fig. 1 に示すように Kretsch-

mann 配置において、誘電体媒質の屈折率が入射面方向に周期的に変化する場合の表面プラズモン共鳴の状態を反射率の角度分布を測定することにより解析している。その結果、表面プラズモン共鳴は表面プラズモンの伝搬長と格子間隔との関係に大きく依存していることが示された。本論文では同じ系において、屈折率とその周期内において任意の分布を持つ場合の反射率および回折効率を理論的に導いた。さらに、屈折率分布が矩形波および正弦波の場合に対して、数値計算により反射率および  $\pm 1$  次光の回折効率を求め、上述の実験結果と比較した。

## 2. 反射率および回折効率の定式化

Fig. 2 に示す Kretschmann 配置、媒質 0 (プリズム)/媒質 1 (金属)/媒質 2 (誘電体) の系において媒質 2 が界面方向に周期  $d$  の周期的な屈折率分布を持つ場合を考える。この系において媒質 0 側から角度  $\theta$  で p 偏光の単色平面波を入射したときの反射光および回折光の振幅の入射角度依存性を計算する。0/1 界面と入射面との交線に  $x$  軸を、界面の法線に  $z$  軸をとる。

Maxwell の方程式より誘電率  $\epsilon$ 、透磁率  $\mu$  を持つ媒質中では電場  $E$  は次式を満たさなければならない。

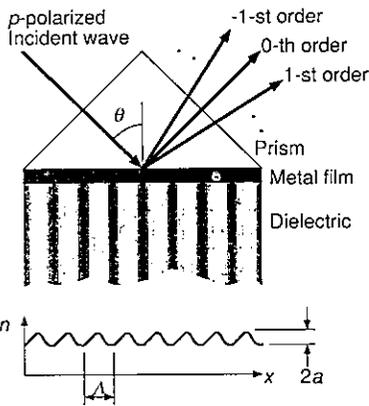


Fig. 1 Kretschmann configuration with a dielectric modulated periodically in index of refraction.

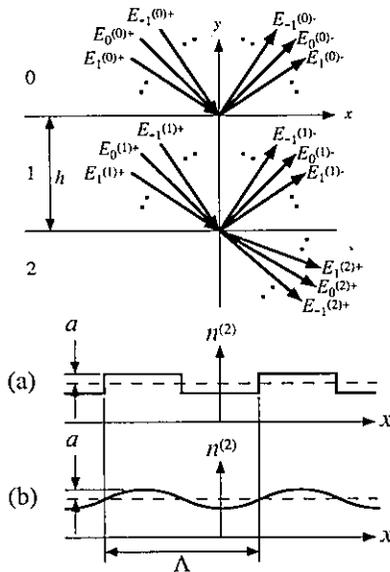


Fig. 2 Calculation model of a three-layer system.

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{\varepsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \nabla (\mathbf{E} \cdot \nabla \log \varepsilon) = 0 \quad (1)$$

ここで  $c$  は真空中での光速である。  $\varepsilon$  が位置に依存しないとき、(1)式は次の Helmholtz 方程式に帰着する。

$$\Delta \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (2)$$

ただし、  $k^2 = \varepsilon \mu (\omega/c)^2$ 。本論文では誘電率  $\varepsilon$  が  $x$  に関して周期関数である場合を扱うが、この場合も  $\lambda \Delta \varepsilon / \varepsilon \ll 1$  のとき(2)式の近似が成り立つ。各媒質における各回折波の入射波と反射波の電場の  $x$  成分は(2)式を満たす平面波として、次式で与えられる。

$$E_{x_m}^{(j)\pm}(x, y, z) = E'^{(j)\pm} \exp i(\alpha_m x \pm \beta_m^{(j)} z),$$

$$\text{for } \begin{cases} m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \\ j=0, 1, 2. \end{cases} \quad (3)$$

ただし、

$$\{\alpha_m\}^2 + \{\beta_m^{(j)}\}^2 = \{k^{(j)}\}^2, \quad (4)$$

$m$  は回折次数、  $k^{(j)}$  は媒質  $j$  における光の波数で  $k^{(j)} = \sqrt{\varepsilon^{(j)}}(\omega/c)$ 、  $\varepsilon^{(j)}$  は媒質  $j$  の誘電率、  $c$  は真空中の光の速度である。  $E$  の肩の  $+$  は  $+z$  方向に、  $-$  は  $-z$  方向に伝搬する光波を示している。さらにこの電場が入射波および周期  $\Lambda$  の周期境界条件を満足するためには

$$\alpha_m = k_0 \sin \theta + 2m\pi / \Lambda \quad (5)$$

ここで改めて各界面における電場を考える。0/1 界面および 1/2 界面において

$$E_{x_m}^{(j)\pm}(x, y, 0) = E_m^{(j)\pm} \exp i\alpha_m x, \text{ for } j=0, 1 \quad (6)$$

$$E_{x_m}^{(j)\pm}(x, y, h) = E'^{(j)\pm} \exp i(\alpha_m x \mp \beta_m^{(j)} h) \\ = E_m^{(j)\pm} \exp i\alpha_m x, \text{ for } j=1, 2 \quad (7)$$

ここで、  $h$  は媒質 2 の厚さである。界面における電場の接続成分の総和は連続であるから、0/1 界面および 1/2 界面で

$$\sum_m (E_m^{(0)+} + E_m^{(0)-}) \exp i\alpha_m x \\ = \sum_m \{E_m^{(1)+} \exp(i\alpha_m h) + E_m^{(1)-} \exp(-i\alpha_m h)\} \exp i\alpha_m x \quad (8)$$

$$\sum_m (E_m^{(1)+} + E_m^{(1)-}) \exp i\alpha_m x = \sum_m E_m^{(2)+} \exp i\alpha_m x \quad (9)$$

ここで  $g_m = h\beta_m^{(1)}$  は媒質 1 による位相遅れである。磁場についても同様に、0/1 境界および 1/2 境界で

$$\sum_m (H_m^{(0)+} + H_m^{(0)-}) \exp i\alpha_m x \\ = \sum_m \{H_m^{(1)+} \exp(i\alpha_m h) + H_m^{(1)-} \exp(-i\alpha_m h)\} \exp i\alpha_m x \quad (10)$$

$$\sum_m (H_m^{(1)+} + H_m^{(1)-}) \exp i\alpha_m x = \sum_m H_m^{(2)+} \exp i\alpha_m x \quad (11)$$

さらに光学アドミッタンス  $u_m^{(j)} = \pm H_m^{(j)\pm} / E_m^{(j)\pm}$  を用いると次の関係を得る。

$$u_m^{(j)} = \frac{\sqrt{\varepsilon^{(j)}} k^{(j)}}{\beta_m^{(j)}}, \quad (12)$$

この関係を用いると、(10)、(11)式は次式で書き換えられる。

$$\sum_m u_m^{(0)} (E_m^{(0)+} + E_m^{(0)-}) \exp i\alpha_m x \\ = \sum_m u_m^{(1)} \{E_m^{(1)+} \exp(i\alpha_m h) \\ + E_m^{(1)-} \exp(-i\alpha_m h)\} \exp i\alpha_m x \quad (13)$$

$$\sum_m u_m^{(1)} (E_m^{(1)+} + E_m^{(1)-}) \exp i\alpha_m x \\ = \sum_m u_m^{(2)}(x) E_m^{(2)+} \exp i\alpha_m x \quad (14)$$

ここで、  $u_m^{(2)}(x)$  は周期  $\Lambda$  の周期関数であるため、フー

リエ級数で表すことができ、

$$u_m^{(2)}(x) = \sum_l U_{m,l} \exp i \frac{2\pi l}{\Lambda} x \quad (15)$$

(15)式を(14)式の右辺に代入すると

$$\begin{aligned} & \sum_m u_m^{(1)}(E_m^{(1)+} + E_m^{(1)-}) \exp i \alpha_m x \\ &= \sum_m \sum_l U_{m,l} E_m^{(2)+} \exp i \alpha_m x \\ &= \sum_m \sum_l U_{l,m-l} E_l^{(2)+} \exp i \alpha_m x \end{aligned} \quad (16)$$

よって、連続条件を与える(8), (9), (13), (16)式の両辺の  $\exp i \alpha_m x$  の各係数を比較すると

$$E_m^{(0)+} + E_m^{(0)-} = E_m^{(1)+} \exp(i g_m) + E_m^{(1)-} \exp(-i g_m) \quad (17)$$

$$E_m^{(1)+} + E_m^{(1)-} = E_m^{(2)+} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} & u_m^{(0)}(E_m^{(0)+} + E_m^{(0)-}) \\ &= u_m^{(0)} \{ E_m^{(1)+} \exp(i g_m) + E_m^{(1)-} \exp(-i g_m) \} \end{aligned} \quad (19)$$

$$u_m^{(0)}(E_m^{(1)+} + E_m^{(1)-}) = \sum_l U_{l,m-l} E_l^{(2)+} \quad (20)$$

(17)~(20)式より  $E_m^{(0)\pm}$  を消去すると

$$\begin{aligned} E_m^{(0)+} &= \frac{1}{2} \left( \cos g_m + i \frac{u_m^{(1)}}{u_m^{(0)}} \sin g_m \right) E_m^{(2)+} \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{i}{u_m^{(1)}} \sin g_m + \frac{1}{u_m^{(0)}} \cos g_m \right) \sum_l U_{l,m-l} E_l^{(2)+} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} E_m^{(0)-} &= \frac{1}{2} \left( \cos g_m - i \frac{u_m^{(1)}}{u_m^{(0)}} \sin g_m \right) E_m^{(2)+} \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{i}{u_m^{(1)}} \sin g_m - \frac{1}{u_m^{(0)}} \cos g_m \right) \sum_l U_{l,m-l} E_l^{(2)+} \end{aligned} \quad (22)$$

さらに、(21), (22)式を行列表記すると

$$E_0^+ = M_+ E_2^+ \quad (23)$$

$$E_0^- = M_- E_2^- \quad (24)$$

ただし、 $E_j^\pm = (\dots, E_j^{(0)\pm}, E_j^{(1)\pm}, E_j^{(2)\pm}, \dots)^T$  ( $j=0, 2$ )。こ

こで、透過行列  $T$  および反射行列  $R$  をそれぞれ

$$E_2^+ = T E_0^+ \quad (25)$$

$$E_0^- = R E_0^+ \quad (26)$$

で定義すると

$$T = M_+^{-1} \quad (27)$$

$$R = M_- T \quad (28)$$

となる。したがって、反射行列  $R$  の  $m=0$  に対応する行が入射光に対する反射率および、回折効率を示すことになる。

### 3. 数値計算結果

計算に用いたプリズムの屈折率は 1.8785 で、金属薄膜は厚さ 55 nm の銀 (屈折率:  $0.05 \pm 4.27 i$ ) を想定した。誘電体の屈折率分布形状は正弦波の場合と、矩形波

の場合で、平均屈折率は 1.515 とした。回折次数は  $\pm 16$  次までを考慮しそれ以上は無視した。反射率および回折効率はすべて強度に対して求めた。

まず、屈折率分布形状が Fig. 2 a に示すようなデューティー比 1/2 の矩形波の場合の計算を行った。周期  $\Lambda = 200 \lambda$  の場合の反射率および  $\pm 1$  次光の回折効率を Fig. 3 に示す。屈折率変動の振幅  $a$  をパラメータにとった。反射率分布は振幅  $a$  が大きくなるにしたがって、ディップが二つに分裂し、その間隔が大きくなっていくことがわかる。振幅  $a$  が 0.03 を越えると近似の範囲 ( $\lambda \Delta \epsilon / \Lambda \ll 1$ ) から外れ、反射率が 1 を越えるなどの大きな乱れが生じた。  $\pm 1$  次光の回折効率の分布はちょうど 0 次光の反射率分布を逆にしたような形になっている。しかし、そのピークの位置は 0 次光のディップの位置からわずかにずれている。  $-1$  次光は角度の大きい方に、  $+1$  次光は角度の小さい方にシフトしている。周期が 100  $\lambda$  になると (Fig. 4) 分裂した二つのディップ

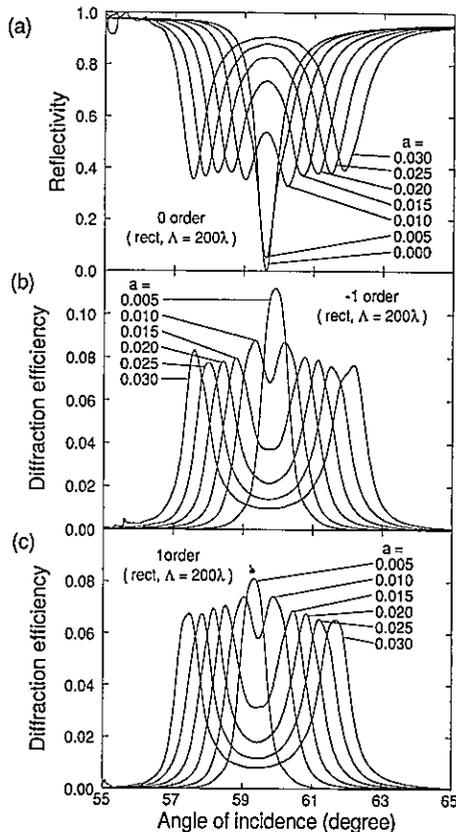


Fig. 3 Reflectivity and  $\pm 1$ -order diffraction efficiencies as functions of the incident angle for 200  $\lambda$ -pitch and rectangularly-modulated index gratings.

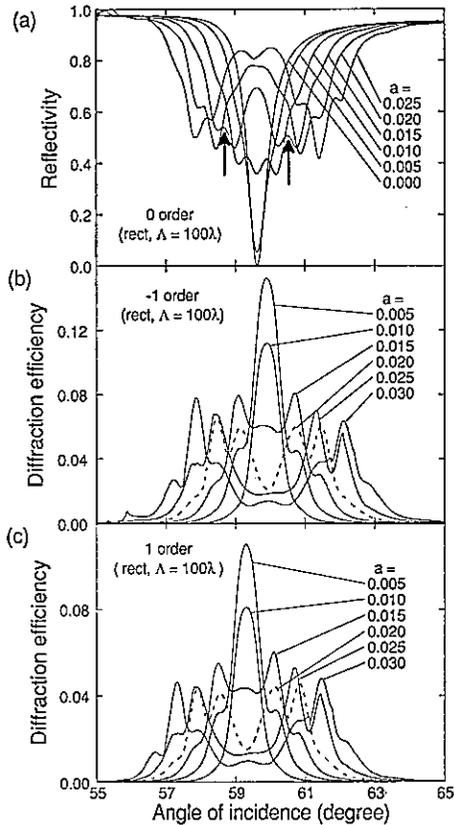


Fig. 4 The same as Fig. 3 but for a  $100\lambda$ -pitch gratings.

がサブディップを持つようになる。また、 $\pm 1$ 次光の0次光に対する角度シフト量は  $200\lambda$  のときと比較して大きくなっている。さらに、周期が  $50\lambda$  (Fig. 5),  $25\lambda$  (Fig. 6) と短くなるとディップは分離せず、中央のディップ以外に、ある決まった角度にディップが現れてくる。また、 $\pm 1$ 次光の角度分布は0次光の角度分布を逆にした形から大きく離れている。周期が短くなるにしたがって、相対的に1次光の強度が小さくなり、-1次光の強度が大きくなる傾向がある。

Fig. 3 と同じ条件で、屈折率分布形状を Fig. 2b に示すような正弦波にした場合の結果を Fig. 7 に示す。矩形格子の場合と同じ傾向を示し、振幅  $a$  が大きくなるにつれて、反射率のディップは二つに分裂し、離れて行く。しかし、その深さはだんだんと浅くなり、間に小さなディップがいくつか現れるのが特徴的である。

#### 4. 考 察

表面プラズモンは界面に沿って伝搬し、その強度が  $1/e$  になる距離を伝搬長  $L_s$  と定義しており、次式で

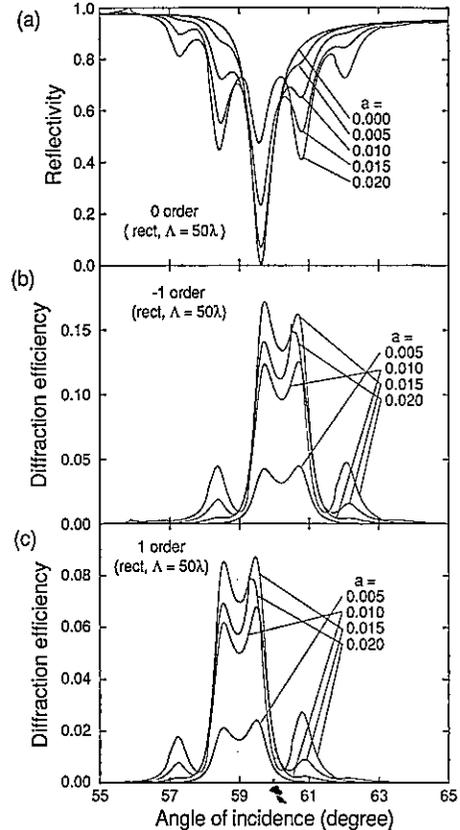


Fig. 5 The same as Fig. 3 but for a  $50\lambda$ -pitch gratings.

与えられる<sup>1)</sup>。

$$L_s = \frac{c}{\omega} \left( \frac{\epsilon_{mr} + \epsilon_d}{\epsilon_{mr}\epsilon_d} \right) \left( \frac{\epsilon_{mr}}{\epsilon_{mi}} \right)^2 \quad (29)$$

ここで、 $\epsilon_d$  は誘電体の誘電率、 $\epsilon_{mr}$ ,  $\epsilon_{mi}$  はそれぞれ金属の誘電率の実部と虚部である。この式より、屈折率 1.515 の誘電体と銀との界面の表面プラズモンの伝搬長は  $26.5\lambda$  となる。ただし、この値は両媒質が半無限の厚さを持っているときで、本配置のように銀薄膜の厚さが有限のときには、放射損失のため伝搬長はわずかに短くなる<sup>1)</sup>。

矩形屈折率格子の場合について論じる。反射光強度の入射角依存性はいずれも Rothenhäusler ら<sup>10)</sup>による実験結果と良く一致している\*1。屈折率分布の周期が表面プラズモンの伝搬長より十分長い場合 (Fig. 3)、励起光は入射した位置に対応した屈折率を感じ、その値に対する共鳴角で表面プラズモンを励起する。励起された表面プラズモンは界面に添って伝搬するが、大部分は異なる

\*1 ただし、彼らの論文では矩形屈折率格子の低いほうの屈折率に対する伝搬長を基準としている。また、伝搬長と比較しているのは格子の半周期である。

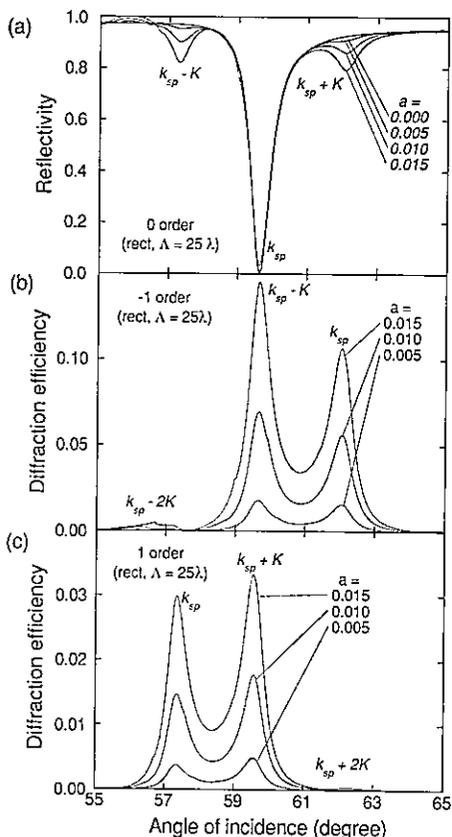


Fig. 6 The same as Fig. 3 but for  $25\lambda$ -pitch gratings.

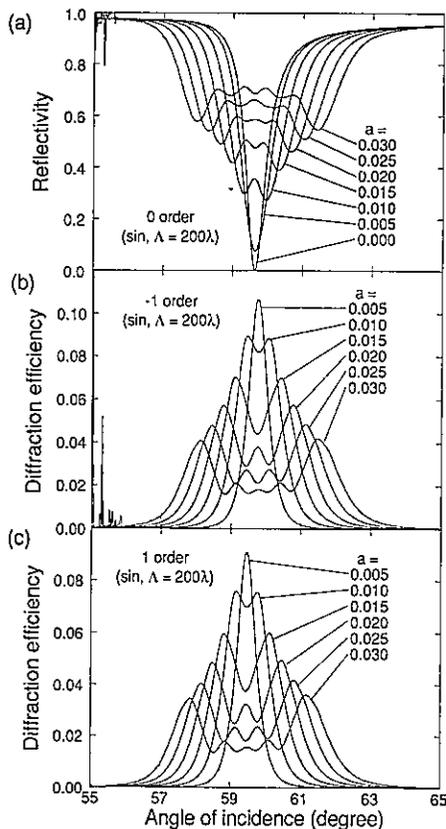


Fig. 7 The same as Fig. 3 but for sinusoidally-modulated index gratings.

屈折率を持つ誘電体に達する前に減衰する。したがって、励起光は入射角に従って誘電体の屈折率に対応した二つの表面プラズモンを励起するが、それらは独立に存在すると考えられる。その結果、反射率曲線は誘電体格子の屈折率の二つの値に対応する角度に二つのディップを持つと考えられる。このことは、Fig. 8 によって確かめられる。

Fig. 8 に矩形屈折率格子に対する反射率曲線と、この格子の持つ二つの屈折率に対する反射率曲線、および、その平均値からなる曲線を示す。屈折率格子に対する反射率曲線と平均値の曲線とはディップの深さを除いて非常に良く一致していることがわかる。深さの差は誘電体の屈折率差による表面プラズモンの反射の影響であると考えられる。

屈折率分布の周期が表面プラズモンの伝搬長と同程度の場合 (Fig. 6), 誘電体の平均屈折率に対する共鳴角で表面プラズモンが励起されている。メインディップの両側に浅いサブディップが形成されている。これらのディ

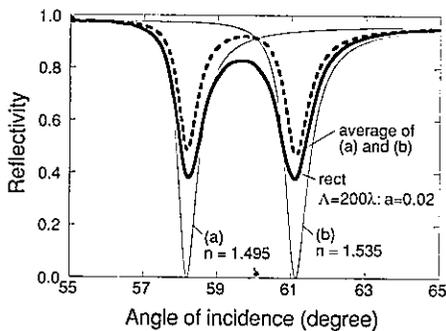


Fig. 8 Comparison between the resonance curve for rectangularly-modulated index grating and the average of the two resonance curves for homogeneous dielectric media.

ップはメインディップに対する入射光の波数ベクトルの界面に平行な成分と、屈折率格子の波数ベクトルの和および差に対応する角度に現れている。また、これらのディップの位置は屈折率格子の振幅に依存しない。これらのことから、サブディップは屈折率格子によって回折さ

れた入射光が表面プラズモンを励起することによって得られたものと考えられる。また、屈折率分布の振幅は格子の回折効率のみに影響を与えていると考えられる。この状態は屈折率格子の周期が表面プラズモンの伝搬長の2倍程度になっても同じである (Fig. 5)。ただし、この場合、2次の回折光の影響も出ている。

屈折率分布の周期が上記の二つの場合の中間の場合 (Fig. 4), Rothenhäusler ら<sup>10)</sup> は上記の二つの場合の反射率分布のコンボリューションで表されていると述べている。しかし、反射率分布はむしろ上記の二つの場合の反射率分布の和で表されていると考えられる。なぜならば、すべてのサブディップが同じ角度に現れているからである。特に、振幅が0.015の場合、二つの深いサブディップの先端が突起している (図中の矢印) ことからこのことがいえる。

回折効率の入射角依存性が反射率のその逆の形になるのは次のように考えることができる。回折光は入射光によって励起された表面プラズモンからの再放射が、その際屈折率格子によって回折されたものと考えられる。そのため、表面プラズモンの強度が大きいほど、すなわち、反射率分布におけるディップが深いほど回折光の強度が大きくなると考えられる。

回折効率の入射角依存性における中心のシフトは Fig. 6 を例に取ると次のように解釈できる。反射率分布における中心のディップは入射光の波数ベクトルの界面に平行な成分が誘電体の平均屈折率に対する表面プラズモンの波数  $k_{sp}$  と等しくなっている。同じ入射角における-1次光ピークの波数ベクトルの界面に平行な成分は、屈折率格子の波数ベクトルを  $K$  とおくと、 $k_{sp}-K$  となっている。すなわち、このピークは入射光と0次で結合した表面プラズモンが格子を介して-1次で再放射したものになっている。同様に右側のピークは格子を介して1次で結合した表面プラズモンが0次で再放射したものになっている。左側のピークは格子を介して-1次で結合した表面プラズモンが-2次で再放射したものである。したがって、中央および右側のピークが合計で1次の回折光であるのに対し、左側のピークは合計で3次の回折光になっている。一般に周期的な変調量が十分小さい場合、高次の回折光ほどその強度は小さくなる。その結果、左側のピークの強度は小さくなり、角度分布における中心が左側にシフトしたものと考えられる。1次光の場合はこの逆となる。

屈折率分布が正弦波の場合は、まだ実験も行われておらず、解釈については今後の研究を待たなければならな

い。

## 5. ま と め

Kretschmann 配置において、誘電体が周期的な屈折率分布を持つ場合の p 偏光平面波に対する反射率および、回折効率の入射角依存性を理論的に求めた。屈折率分布が矩形波状の場合、反射率の角度依存性は平均屈折率に対する表面プラズモンの伝搬長と屈折率格子の周期との関係によって特徴的な形をとった。

格子の周期が伝搬長と比較して十分長い場合、格子の二つの屈折率に対する表面プラズモンの共鳴角で、共鳴が起こり、反射率分布にディップが得られた。格子の周期が伝搬長と同程度の場合、格子の平均屈折率に対する共鳴角にディップが現れた。さらに、その両側の入射光の格子による回折光が平均屈折率に対する表面プラズモンの共鳴条件を満足する角度にもディップが得られた。±1次回折光の入射角依存性は、ほぼ反射率分布を逆にしたような形になった。ただし、中心の角度は1次光が低角度側に、-1次光が高角度側にシフトした。またそのシフト量は屈折率格子の空間周波数が高くなるにしたがって大きくなった。これらのことは、入射光による回折光およびそれらから励起された表面プラズモンによる再放射光の回折を考慮することで基本的に説明された。

## 文 献

- 1) H. Raether: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surface and Gratings* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 2) E. Kretschmann: "Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen," *Z. Phys.*, **241** (1971) 313-324.
- 3) B. Liedberg, C. Nylander and I. Lundström: "Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing," *Sens. Actuators*, **4** (1983) 299-304.
- 4) K. Matsubara, S. Kawata and S. Minami: "Optical chemical sensor based on surface plasmon measurement," *Appl. Opt.*, **27** (1988) 1160-1163.
- 5) E. Yeatman and E. A. Ash: "Surface plasmon microscopy," *Electron. Lett.*, **23** (1987) 1091-1092.
- 6) B. Rothenhäusler and W. Knoll: "Surface-plasmon microscopy," *Nature*, **332** (1988) 615-617.
- 7) 岡本隆之, 山口一郎: "表面プラズモン顕微鏡," *光学*, **19** (1990) 682-686.
- 8) T. Okamoto and I. Yamaguchi: "Surface plasmon microscope with an electronic angular scanning," *Opt. Commun.*, **83** (1992) 265-270.
- 9) M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford, 1980) Chap. 13.4.
- 10) B. Rothenhäusler and W. Knoll: "On the influence of the propagation length of plasmon surface polaritons in the visible energy range for the optical characterization of heterogeneous thin films," *Surf. Sci.*, **191** (1987) 585-594.