

溶液の光学定数評価のための光ファイバ表面プラズモンセンサの研究

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 鈴木, 均 メールアドレス: 所属: |
| URL | https://doi.org/10.14945/00006389 |

静岡大学博士論文

溶液の光学定数評価のための光ファイバ
表面プラズモンセンサの研究

2006年7月

静岡大学大学院電子科学研究科
電子応用工学専攻

鈴木均

目 次

| | | |
|---------------------------------|-----|-----|
| 第1章 序論 | | 1頁 |
| 1.1 はじめに | | 1頁 |
| 1.2 研究の背景 | | 2頁 |
| 1.3 研究目的と課題 | | 5頁 |
| 1.4 論文の構成 | | 6頁 |
| 参考文献 | | 7頁 |
| 第2章 表面プラズモンの励起方法 | | 10頁 |
| 2.1 はじめに | | 10頁 |
| 2.2 分散関係 | | 10頁 |
| 2.3 光による表面プラズモンの励起 | | 15頁 |
| 2.4 光ファイバによる表面プラズモン | 18頁 | |
| 2.5 光ファイバ表面プラズモン実験系 | | 19頁 |
| 参考文献 | | 23頁 |
| 第3章 光ファイバ SPR センサの金膜厚の最適化 | | 24頁 |
| 3.1 はじめに | | 24頁 |
| 3.2 実験方法 | | 25頁 |
| 3.3 結果と考察 | | 28頁 |
| 3.4 結論 | | 39頁 |
| 参考文献 | | 39頁 |
| 第4章 簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサの開発 | | 40頁 |
| 4.1 はじめに | | 40頁 |
| 4.2 センシング原理(反射率差分法) | | 41頁 |
| 4.3 金の膜厚と2波長の決定 | | 42頁 |
| 4.4 基礎特性 | | 47頁 |

| | | | |
|------------|---------------------------|-----|-----|
| 4.5 | 応用特性 | 51頁 | |
| 4.6 | 結論 | 53頁 | |
| | 参考文献 | 53頁 | |
| 第5章 | 考察 | | 54頁 |
| 5.1 | はじめに | 54頁 | |
| 5.2 | 実用化への課題 | 55頁 | |
| 5.3 | 光ファイバ SPR センサモデル構築への課題 | 59頁 | |
| 5.4 | まとめ | 67頁 | |
| | 参考文献 | 68頁 | |
| 第6章 | 結論 | 70頁 | |
| Appendix A | エリプソメトリーによる金薄膜の光学定数測定 | | |
| Appendix B | スラブ導波路による光ファイバ SPR モデルの導出 | | |
| Appendix C | Skew 光線について | | |
| Appendix D | 異方性多層膜におけるエネルギー反射率 | | |
| Appendix E | 異方性多層膜の表面プラズモン共鳴への影響 | | |

本研究に関する発表論文

謝辞

第1章

序論

1.1 はじめに

表面プラズモン共鳴 (SPR) センサは、共鳴特性が表面の屈折率の変化に非常に敏感であり、その変化に高感度に応答する。このことから屈折率変化を伴う生体高分子同士の結合・分離つまり抗原抗体反応やDNAのハイブリタイゼーションの検出・モニタリング等を主要なアプリケーションとして広く使われている。いわゆるバイオ・生化学センサである^{(1)、(2)、(3)、(4)}。

表面プラズモン共鳴という現象の本格的な研究が始まったのは、1968年のOtto⁽⁵⁾と1971年のKretschmann⁽⁶⁾の発表以来といわれている。Ottoは、プリズム、ギャップ(空隙)、金属を図1(a)のように配置することにより可視光で表面プラズモンを励起できることを示した。Kretschmannはプリズムに金属膜を直接つけた図1(b)に示す励起方法を提案した。Kretschmann配置と呼ばれている。プリズムと空気または金属との界面で入射した光を全反射させそれにより発生したエバネッセント波により表面プラズモンを励起させている。そのためこの励起方法は、全反射減衰法(ATR法)と呼ばれている。表面プラズモンは空気中を伝播する光では励起できないために、実験には困難が伴っていた。しかしこれらの現実的な励起方法の登場により、表面プラズモンの研究は活発化した。爾来、表面プラズモン共鳴現象の物理的な解明はもちろんのこと、センサへの応用も精力的に研究され、冒頭に紹介したバイオセンサの他、ガス濃度センサ⁽⁷⁾、⁽⁸⁾溶液濃度センサ⁽⁹⁾も研究対象となっていて多くの研究が活発に行われている。

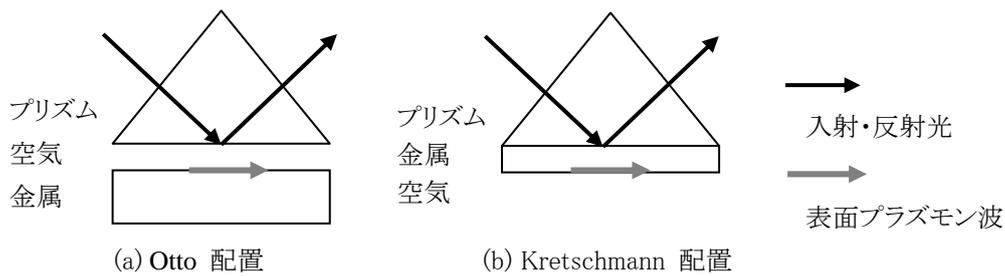


図 1.1 全反射減衰法による表面プラズモン励起の概念図

1.2 研究の背景

1.2.1 光ファイバ SPR センサ

1993 年に Jorgenson と Yee によりステップインデックス型マルチモード光ファイバを利用した SPR センサが提案された⁽¹⁰⁾。小型化が可能であり、また遠隔測定も可能である。さらに、たとえば人体内部のような通常センサを近づけることが不可能なところにも接近できるという特徴を持っている。また Kretschmann 配置では光源に単色光を用いているが、光ファイバ SPR センサでは光源に白色光源を用い、分光器により SPR スペクトルを得ている。したがって利用可能な多くの波長を含んでいる。このような優れた特徴を持つ光ファイバ SPR センサは、1993 年以降、多くのグループによって研究されてきている。その状況について、本研究の意義と合わせて概要を以下に述べる。

1.2.2 光ファイバ SPR センサの研究の状況と本研究の意義

光ファイバを伝播可能なモードの数で分類すると、マルチモード光ファイバとシングルモード光ファイバに分けることができる。ほとんどの研究グループは、マルチモード光ファイバを使っている。シングルモード光ファイバを用いた研究は少ない^{(11),(12)}。シングルモード光ファイバ SPR センサの屈折率変化に対する感度は、マルチモード光ファイバを用いた SPR センサよりもほぼ一桁以上すぐれている。その反面測定可能な屈折率範囲は極めて狭く、アプリケーションも限られる。実用性の観点からは、マルチモード光ファイバ SPR センサのほうが優れていると考える。以下では、マルチモード光ファイバ SPR センサの研究状況に限定して述べる。

本研究で行ったことは、大きく3つに分けることができる。金薄膜の最適化、光ファイバ SPR センサのさらなる小型化、光ファイバ SPR センサの新しいモデルに関する考察

である。これら3つに関連した研究の状況を述べ、そこから本研究の意義を明らかにする。

(1) 金膜厚の最適化に関連した研究

光ファイバ SPR センサの特性は、図 1.2 の(b)に示してあるような SPR スペクトルの形状とセンサ感度に反映される。センサ表面の屈折率変化は、共鳴波長のシフトと最小反射率の変化をもたらす。SPR スペクトルの共鳴波長前後の反射率の変化が大きい、つまり鋭いディップを持つ SPR スペクトルでは精度よく共鳴波長を特定できる。したがって形状は測定精度とダイナミックレンジに影響を与える。そのため光ファイバ SPR センサのスペクトル形状あるいは感度の向上のために、多くの研究が行われてきた。光源に単色光を使い光の入射角度を走査する方法の提案⁽¹³⁾、あるいはセンサとなるコアの端面を研磨して角度をつける⁽¹⁴⁾またはテーパにする⁽¹⁵⁾などが報告されている。表面プラズモンの共鳴特性を左右する重要なパラメータである金属膜厚に対する感度などの依存性も研究されてきた⁽¹⁶⁾、⁽¹⁷⁾。しかしながら、それらは白色光源とマルチモード光ファイバ SPR センサの組み合わせに対する研究ではない。この組み合わせについての研究は、まだ行われていない。ハロゲンランプを光源とするマルチモード光ファイバ SPR センサの SPR スペクトル形状とセンサ感度の金膜厚依存性を調べ、SPR スペクトルの特徴を把握しセンサとして最適な膜厚を見いだすことは、このような状況から意義のあることと考える。

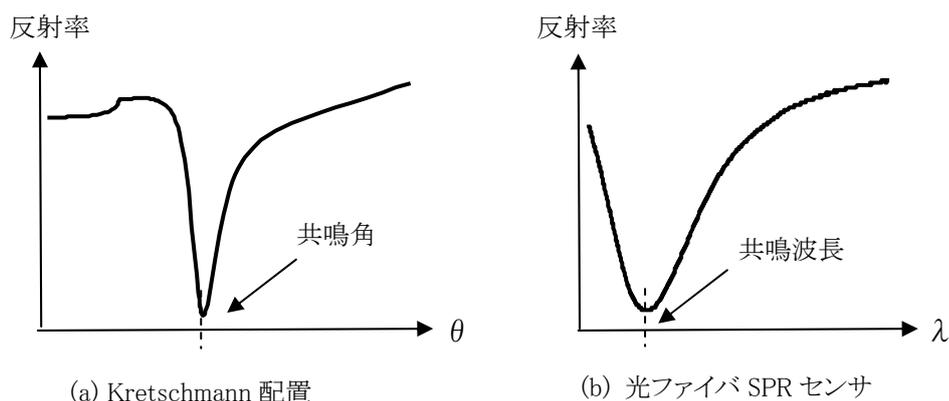


図 1.2 SPR スペクトルの種類

(2) センサの小型化に関連した研究

光ファイバ SPR センサは、本来小型であるがフィールドに持ち込み手軽に測定するといった使い方にはまだ遠い。その主たる原因は、光源にランプを用い、光検出器に

分光器を用いているからである。つまり SPR スペクトルから情報を得ようとしているからである。レーザダイオードなどの単色光源とマルチモード光ファイバ SPR センサを組み合わせている前述の研究でも、光ファイバ入射端面での入射角度のスキャンのために回転ステージを使っている。第4章で詳細に述べるが、本研究で開発した光ファイバ SPR センサはランプと分光器を用いていない。代わりに2つのLEDと1つのフォトダイオードを用い、2波長における反射率から屈折率を得ている。このような発光素子 2 個と受光素子1個の組み合わせによる光ファイバ SPR センサの研究報告はまだない。

(3) 溶液・薄膜の光学定数、膜厚の測定に関連した研究

表面プラズモン共鳴現象は、表面に存在する物質の屈折率(誘電関数)と示量性の状態量(分子数、濃度、膜であれば厚み等)を反映してその特性が敏感に変化する。それゆえにセンサとしてだけでなく、光学定数の測定のために多くの研究が行われてきた。しかし薄膜については、後述する一例を除きその報告のすべてが Kretschmann 配置による測定である。Kretschmann 配置のセンサから得られる SPR スペクトルは、モデルと良く一致するからである。70年代にはすでにプリズムに蒸着した Au, Ag, Cu などの金属薄膜の光学定数が測定されている⁽¹⁸⁾、⁽¹⁹⁾。Pockrand は LB 膜である Cd-arachidate (厚みは既知)の屈折率の波長依存性を、Kretschmann 配置による表面プラズモン共鳴により測定した⁽²⁰⁾。

光ファイバ SPR センサによる研究の状況を見ると、透明な溶液の屈折率を測定することは、すでに多くで行われている⁽¹⁷⁾、⁽²¹⁾。しかしセンサを構成する金属薄膜については、1例報告があるのみである⁽²²⁾。しかもこの研究では、光源に単色光源であるレーザダイオードを用いていて、測定された光学定数はその波長における値だけである。LB 膜については、本学より報告が出されている⁽²³⁾。文献より LB 膜(アラキジン酸メチル)の単層膜の厚みを推定し、その値を用いて屈折率を三桁の精度で求めている。しかしながら波長依存性及び屈折率の異方性は考慮されていない。光ファイバ SPR センサで金属薄膜やLB膜の光学定数、膜厚が測定できていないのは、得られる SPR スペクトルを再現できるモデルが確立していないからである。したがって新しいモデルを構築できれば、小型かつ可搬性のある光ファイバ SPR センサで光学定数、膜厚が測定できることになり意義のあることになる。

次に本研究の社会的な意義を考えてみる。現在 SPR センサが使われているのは、バイオ・生化学関連の研究分野である。それらセンサのほとんど 100%が Kretschmann

配置の SPR センサである。プリズムを使っているため、光の空中伝播を制御する光学素子(ミラー、レンズなど)が必要となり、さらに流路を配置しているため結果的に大型かつ高価にならざるを得ない。そのような状況にもかかわらず、光ファイバ SPR センサの実用化はプリズムを使った Kretschmann 配置の SPR センサとは対照的に遅れている。その理由としては、Kretschmann 型 SPR センサと比較して感度がほぼ一桁あるいはそれ以上小さいという事他に、センサ表面への生体高分子などの吸着技術が未開発であることも考えられる。SPR センサの市場はバイオ・生化学関連分野がほとんどだから、このことは致命的である。しかし、バイオ・生化学関連分野にとらわれなければ、光ファイバ SPR センサが活躍できる分野はある。環境計測、医療、それに溶液の屈折率や薄膜の光学定数の測定分野である。このような分野で利用されるためには、特に環境計測や医療では携帯性や使い勝手の良さが求められる。高感度であることはもちろんである。本研究の意義をここにも見いだすことができる。

1.3 研究の目的と課題

本研究の目的は、光ファイバの特徴を生かしたより小型かつ携帯可能で高感度な表面プラズモンセンサを開発することである。また応用として、エタノール溶液などの透明な溶液の屈折率の評価方法を検討する。

そのために、まずセンサ特性を左右するパラメータである金膜厚の SPR スペクトルとセンサ感度への影響を調べ、最適な金膜厚を見つけることが課題としてある。そしてセンサシステムの小型化と高感度化を両立させる反射率差分法を応用した、新しい光ファイバ SPR センサシステムを開発しその特性を評価する。また高精度データ取得を可能とする光源強度変動補正方法を確立する。

光ファイバ SPR センサとして機能しても、実用化を考えると、その設計、製造、使用の各段階において解決すべき課題がある。これらの課題について考察する。また光ファイバ SPR センサによる光学定数の評価については、新しい光ファイバ SPR モデルの構築が課題とされている。これについても考察を加える。

1.4 論文の構成

本論文は6つの章から構成されている。第1章は「序論」である。本研究の意義を明確にするために、光ファイバ表面プラズモンセンサに関する研究状況を説明し、本研究の目的を述べる。

第2章「表面プラズモンの励起方法」では、表面プラズモン共鳴について分散関係を中心に説明した後、光による励起方法一般について述べる。そして光ファイバ SPR センサにおける表面プラズモン励起方法と実験系について、具体的に説明する。

第3章「光ファイバ SPR センサの金膜厚の最適化」では、光ファイバ SPR センサの応答スペクトル形状と感度が、センサを形成する金薄膜の膜厚によりどう変化するかを実験で確認した結果について述べる。

第4章「簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサの開発」では、第3章で得られた結果を利用して開発したふたつの LED を光源とする簡易型光ファイバ SPR センサと、その基礎特性について述べる。さらに実用的な溶液屈折率センサとしての可能性について報告する。

第5章「考察」では、光ファイバ SPR センサの金膜厚の最適化と簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサの開発で得られた内容に実用化の観点から考察を加える。さらに光ファイバ SPR センサで溶液等の光学定数評価を行うためには、何が必要で、現時点で何がわかっている、そしてどんな課題があるのか、これらについても考察する。

以上を第6章でまとめ本論文とする。

なお付録「エリプソメトリーによる金薄膜の光学定数・膜厚の測定」では、エリプソメトリーの原理、金薄膜試料についてのエラー関数、そして測定とデータ解析の結果について述べる。

参考文献

(1) Bo Liedberg, Claes Nylander and Ingemar Lunström, Surface plasmon resonance for

- gas detection and biosensing, *Sensors and Actuators* 4 (1983) 299-304
- (2) S. Lofas, M. Malmqvist, I. Ronnberg, I. Lundstrom, Bioanalysis with surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators B* 5 (1991) 79-84
- (3) B. Liedbedrg, I. Lundstrom and E. Stenberg, *Sensors and Actuators B* 11 (1993) 63-72
- (4) P. B. Daniels, J. K. Deacon, M. J. Eddowes and D. G. Pedley , Surface plasmon resonance applied to immunosensing , *Sensors and Actuators* 15 (1988) 11-18
- (5) A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasmon waves in silver by the method of frustrated total reflection, *Z. Phys.* 216 (1968) 398-410
- (6) E. Kretschmann, Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen, *Z. Phys.* 241 (1971) 313-324
- (7) P. S. Vukusic, G. P. Bryan-Brown and J. R. Sambles, Surface plasmon resonance on gratings as a novel means for gas sensing, *Sensors and Actuators B Chem.* 8 (1992) 155-160
- (8) K. Kato, C. M. Dooling, K. Shinbo, T. H. Richardson et al., Surface plasmon resonance properties and gas response in porphyrin Langmuir-Blodgett films, *Colloids and Surfaces A* 198-200 (2002) 811-816
- (9) M. Mitsushio, S. Higashi and M. Higo, Construction and evaluation of a gold-deposited optical fiber sensor system for measurements of refractive indices of alcohols, *Sens. and Actuators A Phys.* 111 (2004) 252-259
- (10) R. C. Jorgenson and S. S. Yee, A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators B* 12 (1993) 213-220
- (11) Radan Slavík, Jiří Homola and Jiří tyroký, Miniaturization of fiber optic surface plasmon resonance sensor, *Sensors and Actuators B* 31 (1998) 311-315
- (12) Radan Slavík, Jiří Homola and Jiří tyroký, Single-mode optical fiber surface plasmon resonance sensor , *Sensors and Actuators B* 25 (1999) 74-79
- (13) A. Trouillet, C. Ronot-Trrioli, C. Vesllas, H. Gagnaire, Chemical sensing by surface plasmon resonance in a multimode optical fibre, *Pure Appl. Opt.* 5 (1996) 227-237
- (14) Louis A. Obando, Karl S. Booksh, Tuning Dynamic Range and Sensitivity of White-Light, Multimode, Fiber-Optic Surface Plasmon Resonance Sensors, *Anal. Chem.* 71 (1999) 5116-5122

- (15) B. Grunwald and G. Holst, Fibre optic refractive index microsensor based on white-light SPR excitation, *Sens. Actuators A Phys.* 113(2004) 174-180
- Radan Slavík, Jí Homola and Jí tyroký, Miniaturization of fiber optic surface plasmon resonance sensor, *Sensors and Actuators B* 31 (1998) 311-315
- (16) Mitsuhiro Iga, Atsushi Seki and Kazuhiro Watanabe, Gold thickness dependence of SPR-based hetero-core structured optical fiber sensor, *Sensors. Actuators B Chem.* 106 (2005) 363-368
- (17) C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, A. El-Shaikh and H. Gagnaire, Fiber optic chemical sensor based on surface plasmon monochromatic excitation, *Anal. Chim. Acta* 319 (1996) 121-127
- (18) G. Hincelin, Enhancement of surface and volume photoeffects in cesiated Al thin films by controlled excitation of surface plasma waves at low photon energies, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 787-805
- (19) T. L. Haltom, E. T. Aralawa, M. W. Williams, E. Kretschmann, *Appl. Optics* 18 (1979) 1233
- (20) I. Pockrand, J. D. Swalen, J. D. Gordon and M. R. Philpott, Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies, *Surf. Sci.* 74 (1977) 237-244
- (21) Darcy J. Gentleman, Louis A. Obando, Jean-Francois Masson, John R. Holloway and Karl S. Booksh, Calibration of fiber optic based surface plasmon resonance sensors in aqueous systems, *Anal. Chim. Acta* 515 (2004) 291-302
- (23) Wen Bin Lin, J. M. Chovelon and N. Jafferzic-Renault, Fiber-optic surface-plasmon resonance for the determination of thickness and optical constants of thin metal films, *Appl. Opt.* 39 (2000) 3261-3265
- (23) 塩川祥子、中西徹郎、松井義和、「光ファイバ SPR による LB 膜評価とダイナミクス測定」、*信学技法*、OME2001-113(2002-01)

第2章

表面プラズモンの励起方法

2.1 はじめに

表面プラズモンとは、誘電体と接する金属表面の極めて近傍に存在する、電子ビームや光ビームによって励起される電荷の集団的な振動であり、界面に平行な方向に進む電荷の疎密波である。そのエネルギーは界面に集中している。2.2 ではまず半無限の空間に広がった金属表面における表面プラズモンの分散関係(周波数と波数の関係)を導き出す。つぎにその結果から表面プラズモンの存在条件を見いだす。そして非対称な3層構造における表面プラズモンの分散関係について導く。ここでは膜厚が薄い場合、3層目の媒体(プリズム)の存在が、表面プラズモンの波動ベクトルに影響を与えることを述べる。2.3 では光による代表的な表面プラズモンの励起方法について、得られた分散関係から説明する。Kretschmann 配置の場合、エバネッセント波により励起が可能になることを述べる。光ファイバの場合も含め述べる。2.4、2.5 では光ファイバにおける励起方法、実験系について述べる。

2.2 分散関係⁽¹⁾

表面プラズモンは、図 2.1 に示されるように、誘電体と金属の界面に存在する集団的な電荷の界面方向の振動(縦波)である。 $|z| \rightarrow \infty$ で消失する x 及び z 方向の電場と y 方向の磁場を伴っている。

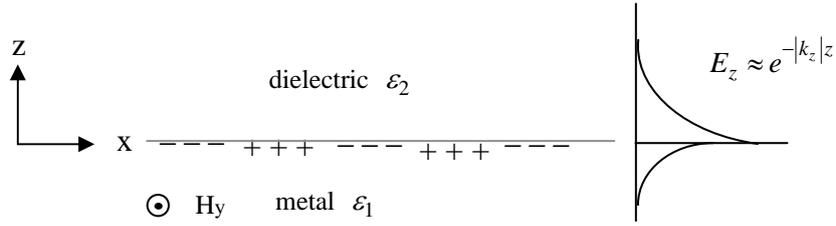


図 2.1 誘電体と金属の界面における電荷密度分布と z 方向の電場分布

図 2.1 の電磁場を以下のように記述する。ここで k_{xj} 、 k_{zj} は媒体 j におけるそれぞれ x と z 方向の波数ベクトルである。また CGS 単位系にて表現する。

$$z > 0 \quad \mathbf{H}_2 = (0, H_{y2}, 0) \exp i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{E}_2 = (E_{x2}, 0, E_{z2}) \exp i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t) \quad (2.2)$$

$$z < 0 \quad \mathbf{H}_1 = (0, H_{y1}, 0) \exp i(k_{x1}x - k_{z1}z - \omega t) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{E}_1 = (E_{x1}, 0, E_{z1}) \exp i(k_{x1}x - k_{z1}z - \omega t) \quad (2.4)$$

この電磁場は、以下の Maxwell の方程式を満足しなければならない。

$$\text{rot} \mathbf{H}_j = \varepsilon_j \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}_j \quad (2.5)$$

$$\text{rot} \mathbf{E}_j = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{H}_j \quad (2.6)$$

$$\text{div} \varepsilon_j \mathbf{E}_j = 0 \quad (2.7)$$

$$\text{div} \mathbf{H}_j = 0 \quad (2.8)$$

ここで ε_j は物質の誘電率、 c は光の速さである。また次の連続の条件も満足しなければならない。

$$E_{x1} = E_{x2} \quad (2.9)$$

$$H_{y1} = H_{y2} \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2} \quad (2.11)$$

(2.9)式、(2.10)式より x 方向の波数ベクトルの連続性が得られる。それを k_x とする。

$$k_{x1} = k_{x2} = k_x \quad (2.12)$$

(2.5)式より(2.13)式が得られる。

$$\begin{aligned}k_{z1}H_{y1} &= \frac{\omega}{c}\varepsilon_1 E_{x1} \\k_{z2}H_{y2} &= -\frac{\omega}{c}\varepsilon_2 E_{x2}\end{aligned}\tag{2.13}$$

(2.9)、(2.10) (2.13)式より、

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} & \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{y1} \\ H_{y2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}\tag{2.14}$$

が得られる。この行列式が解を持つための条件より、

$$\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} = 0\tag{2.15}$$

が得られる。これが図 2.1 の系の分散関係を与える。(2.5)、(2.6)、(2.12)式より波数ベクトル k_{xi} 、 k_{zi} の関係を与える次式が得られる。

$$k_x^2 + k_{zi}^2 = \varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2\tag{2.16}$$

これを用いると(2.15)式は、より具体的な分散関係 (2.17)式になる。

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{\frac{1}{2}}\tag{2.17}$$

(2.17)式で、想定している系が空気 ($\varepsilon_2=1$) と金属 ($\varepsilon_1 < 0$, $|\varepsilon_1| > 1$) の場合を考えてみ

る。誘電率の条件より $k_x > \omega/c$ となり、 k_{zi} は虚数となる。したがって表面プラズモンに伴う電磁場は、界面 $z=0$ で最大となり界面から離れるに従い指数関数的に減少することがわかる。

表面プラズモンが存在するための条件を考えてみる。そのために $\varepsilon_2 > 0$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1''$ とする。そして $k_x = k_x' + ik_x''$ として、(2.17)式を $\varepsilon_1'' < \left| \varepsilon_1' \right|$ の仮定のもとに整理すると、

$$k_x' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

$$k_x'' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1' \varepsilon_2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_1''}{2(\varepsilon_1')^2} \quad (2.19)$$

が得られる。(2.18)式が real である条件から、 $\varepsilon_1' + \varepsilon_2 < 0$ かつ $\varepsilon_1' \varepsilon_2 < 0$ という条件が導き出される。つまり界面を挟んでそれぞれの媒質の誘電率(実数部)の符号が逆で、表面プラズモンが発生する媒質の誘電率(実数部)の絶対値は、他方の誘電率より大きい。これが表面プラズモンの存在条件である。

つぎに図 2.2 に示すように、膜厚 d の金属薄膜の両側に誘電率の異なる層が接する 3層の場合について、分散関係を導き出す。前述の2層の場合のように、Maxwell の方程式と境界条件からも導出できるが、単純ではない。

表面プラズモンは系の固有振動であり、そのため外から系に揺らぎを与えたとき、それが微小であっても系は共振する。系への入力微小であるということは、反射率を表す式の分母をゼロつまり反射率を無限大にすることである。そこで、3層の場合の反射率が無限大になる条件から分散関係を導き出すことにする。p 偏光入射光に対する i , k 層界面でのフレネルの振幅反射係数は、次式で表される。

$$r_{ik}^p = \left(\frac{k_{zi} - k_{zk}}{\varepsilon_i - \varepsilon_k} \right) / \left(\frac{k_{zi} + k_{zk}}{\varepsilon_i + \varepsilon_k} \right) \quad (2.20)$$

図 2.1 の3層の振幅反射率は、01界面、12界面でのフレネルの振幅反射係数をそれぞれ r_{01} , r_{12} とすると、

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{2i\alpha}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2i\alpha}}, \quad \alpha = k_{z1}d < 0 \quad (2.21)$$

(2.21)式の分母をゼロとすると、分散関係が得られる。すなわち、

$$\left(\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z0}}{\varepsilon_0} \right) \left(\frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} + \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} \right) + \left(\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} - \frac{k_{z0}}{\varepsilon_0} \right) \left(\frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} - \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} \right) \exp(2i\alpha) = 0 \quad (2.22)$$

膜厚 d が大きい場合、(2.22)式の左辺第2項はゼロに収束し、0/1 界面、1/2 界面それぞれについて(2.17)式と同じ形の分散関係が得られる。膜厚 d が小さい場合は、図 2.2 において層0が界面 1/2 に接近し2層の場合の波数ベクトル κ_x に影響(摂動)を与える。膜厚 d が大きい場合の(2.17)式の共鳴時の波数ベクトルを k_x^0 と表すと、膜厚が小さいときの共鳴時の波数ベクトルは k_x^0 から少しずれて $k_x^0 + \Delta k_x$ となる。 $e^{2i\alpha} \ll 1$ という条件で(2.21)式を整理すると、

$$\Delta k_x = r_{01} e^{2i\alpha} 2 \left(\frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{3/2} \frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2.23)$$

が得られる。

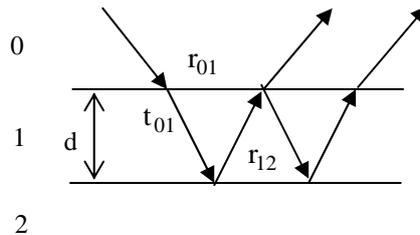


図 2.2 非対称3層系

2.3 光による表面プラズモンの励起

光子(光)により表面プラズモンが励起されるためには、光子と表面プラズモンそれぞれ

れの持つエネルギーと運動量が、「光子→表面プラズモン遷移」の過程を通じて保存されなければならない。そのためには、2種類の粒子のエネルギーは等しくかつ運動量に相当する波数ベクトルの大きさと方向も等しくなければならない。このことは縦軸を周波数(エネルギー、 $\hbar\omega$)、横軸を波数ベクトルの大きさ(波数あるいは運動量、 $\hbar k$)とする座標系上のどこか1点で、光(光子)と表面プラズモンの分散曲線が交わることを意味する。図 2.3 において、真空中を伝播する光と表面プラズモンの分散曲線は交わらない。それは任意の ω において、表面プラズモンの波数ベクトルの大きさを k_x としたとき、ふたつの波数ベクトル間につねに $\Delta k_x = k_x - \omega/c > 0$ の差があるからである。これは光を金属表面に直接照射して表面プラズモンを励起できないことを意味している。図 2.3 の点 a から点 b に波数を増加させてはじめて両者の波数の大きさは一致し、光により表面プラズモンは励起され、交点において両者は共鳴する。以下具体的な励起方法について述べる。

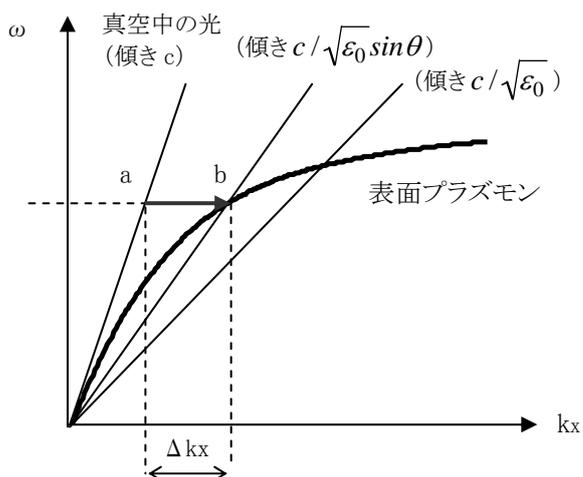


図 2.3 表面プラズモン共鳴に関わる分散曲線

2.3.1 全反射減衰法(ATR法)

図 2.4 に全反射減衰による表面プラズモン励起の方法を示す。プリズム(誘電率 ϵ_0)と金属薄膜の境界面で入射角 θ の光が全反射されるとき、その境界面から金属薄膜内部に向かってエバネッセント光が発生する。その波数ベクトルの界面方向の大きさは、(2.32)式で表される。図 2.3 の周波数 vs 波数平面上では、傾きが真空中の光の傾き c よりも小さな分散直線として表され、表面プラズモンの分散曲線と交点を持つ。したがってこの方法により表面プラズモンの励起が可能となる。全反射減衰法 (Attenuated Total Reflection) と呼ばれている。

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_0} \sin \theta \quad (2.24)$$

(2.23)式と(2.17)を等号で結ぶことにより、共鳴条件(2.25)式が得られる。ここで $\text{Re}[\]$ は、引数の実数部を取る。

$$\sqrt{\epsilon_0} \sin \theta = \text{Re} \left[\sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \right] \quad (2.25)$$

プリズムに入射した光のエネルギーは、表面プラズモン共鳴により金属薄膜に吸収されるので、界面で反射されプリズムから出てくる光のエネルギーは最小となる。入射角度 θ を変えて共鳴条件を動かすと、図 2.4 の右側に示してあるような共鳴する角度で最小値を示す反射率曲線が得られる。なおここでは Kretschmann 配置で説明したが、Otto 配置でも原理的には同じである。

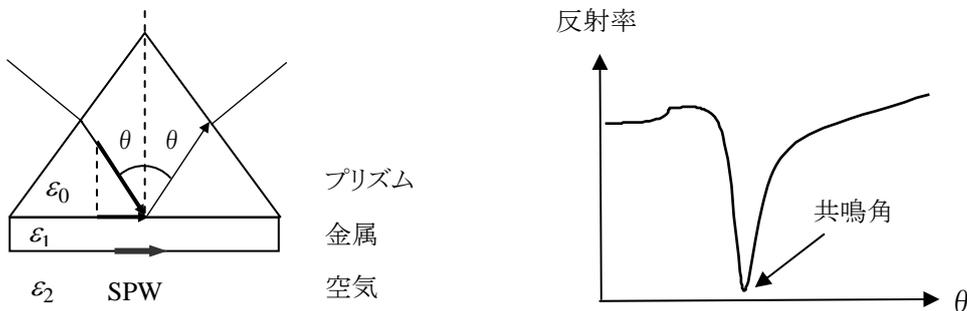


図 2.4 全反射減衰法による波数整合

2.3.2 回折格子法

図 2.4 に示してあるような格子間隔が Λ の金属でできた回折格子に、光が入射角 θ で入射している。入射した光は回折格子表面で回折され、その波数ベクトルの表面方向の成分 k_{xm}' は、入射光の波数ベクトルの表面に平行な成分 k_x と回折格子の波数ベクトル G と次の関係ある。

$$k_x + mG = k_{xm}' \quad (2.26)$$

m は整数である。ここで k_x は(2.23)式で表され、 G は回折格子間隔 Λ と $G=2\pi/\Lambda$ という関係にある。(2.25)式は、入射光の回折格子表面の波数ベクトルの大きさが回折により mG だけ増加したことを意味している。(2.25)式の左辺が、表面プラズモンの表面に沿った波数と一致するとき、入射光と表面プラズモンが結合して表面プラズモンが励起されることになる。このときの条件は(2.26)式で表される。

$$\sqrt{\epsilon_0} \sin\theta + m \frac{\lambda}{\Lambda} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_{1r}}{\epsilon_0 + \epsilon_{1r}}} \quad (2.27)$$

ここで ϵ_{1r} は ϵ_1 の実数部である。

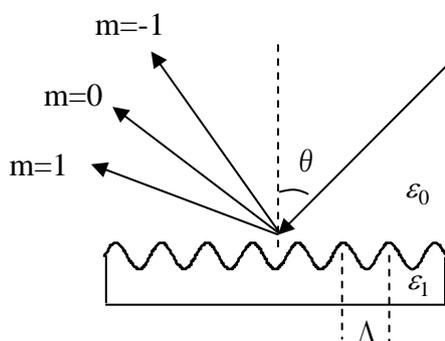


図 2.4 回折格子法による波数整合

2.4 光ファイバによる表面プラズモン

ここでは光ファイバにどのような構造を与え、どのように表面プラズモンを励起しているかを説明する。本論文で扱っている光ファイバは、ステップインデックス型の屈折率分布を持つマルチモード光ファイバである。光ファイバ表面プラズモンセンサーは、透過型と反射型に分類できる。それぞれの構造を図 2.5 に示す。透過型は光ファイバの入射端と出射端の間にセンサー部がある。光は一方通行である。一方、反射型ではセンサー部は片側の端面近くにあり、センサー部の端がミラーとなっていて光は反射される。透過型は流路系の測定に適し、反射型はいわゆる“浸ける”ことのできる測定に適している。センサー部の構造はミラーの存在を除けばどちらも同じである。図 2.6 に反射型の構造を示す。クラディングを取り除き露出させたコア表面に金属薄膜を蒸着したものである。つまり表面プラズモン励起のための構造は、基本的に Kretschmann 型である。しかしながら Kretschmann 型では光の入射角度を変えることにより、エバネッセント光と表面プラズモンの波数整合を実現している。一方この構造では、入射角度はある範囲内(通常80度前後から90度)で固定されていて、波数整合は不可能である。そこで分散関係を与える(2.25)式の右辺が波長依存性を持っていることに注目する。光ファイバ内を伝播する光線の伝播角を(2.25)式左辺の θ としたとき、等号を成り立たせる波長 λ (共鳴波長と呼ぶ)が存在する。したがって光源としては、伝播角度範囲に対応した波長範囲をカバーする発光スペクトルを持つものが必要となる。すなわち白色光源である。

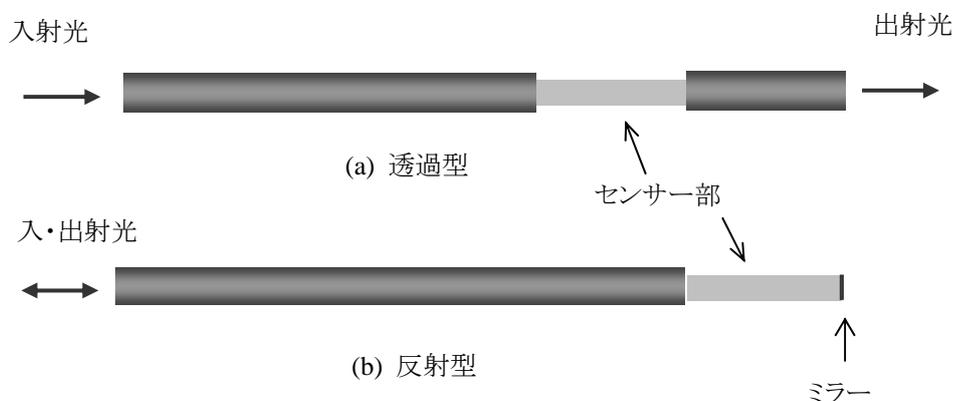


図 2.5 光ファイバ表面プラズモンセンサーの構造

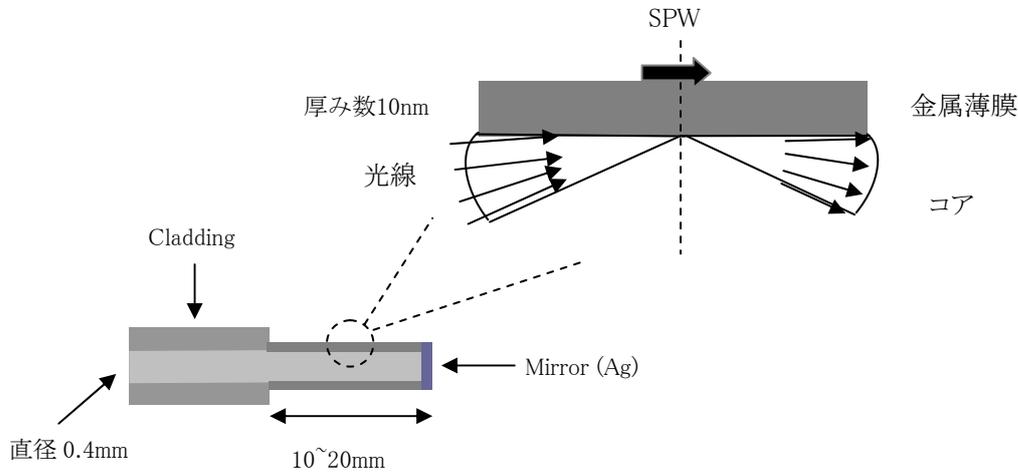


図 2.6 反射型センサーの構造

2.5 光ファイバ表面プラズモン実験系

本研究では実験のかなりの部分は、反射型センサによるものである。精度のよい SPR スペクトルを得るために、いくつかの工夫を行っている。これは筆者が本研究を開始した年度に導入された2チャンネルの入力ポートを持つ分光器 (Ocean optics, SD2000) に依るところが大きい。実験系とデータ解析の方法について述べる。

図 2.7 に実験系を示す。室温が $22 \pm 2^\circ\text{C}$ に制御されたクリーンルーム内に、実験系が設置されている。光源はハロゲンランプで、その光はレンズにより集光され光ファイバに入射する。ビームスプリッターは、マルチモード光ファイバ対応の無偏光で可視域において1対1の分岐比を持つ。ビームスプリッターを透過した光は、sensing leg ファイバを介して SPR センサに入る。SPR センサからの戻り光は、今度はビームスプリッターにて左へと反射され分光器の Master チャンネルに入り検出される。もしファイバ、ビームスプリッター、センサなどで光の損失がなければ、この時点で光量は Incident leg に入射する光量の 1/4 である。Incident leg に入射した光の 1/2 は反射され分光器の Slave チャンネルに入り検出される。各光ファイバは、NA が 0.22、コア径 $400 \mu\text{m}$ のステップインデックス型の石英マルチモード光ファイバである。分光器の諸元を表 2.1 に示す。出力は、12bitA/D コンバータを介して USB I/F にてコンピュータに取り込む。

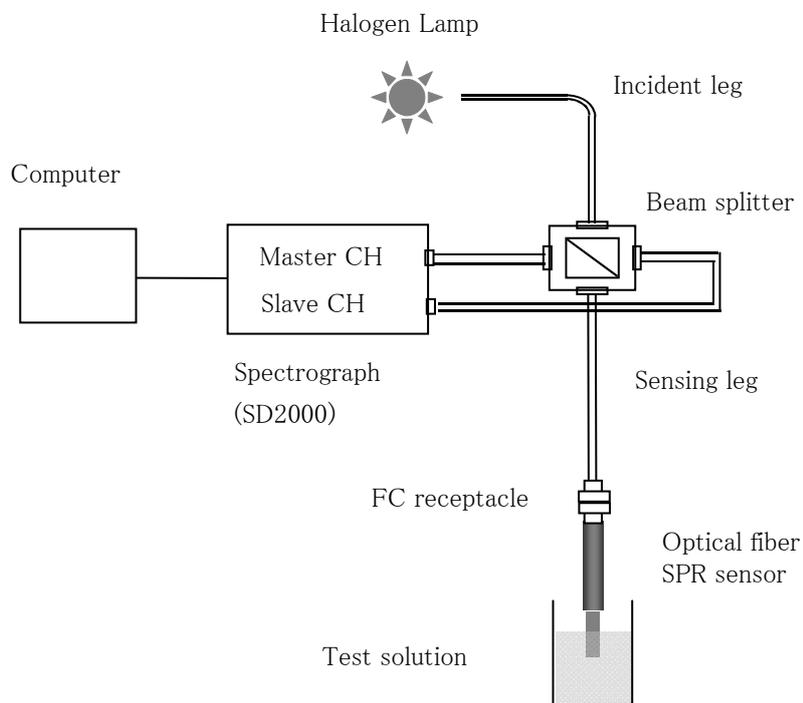


図 2.7 光ファイバ SPR センサ実験系

表 2.1 分光器諸元

| | | |
|------------|---------|-------------|
| コア径 | | 3.5 |
| ファイバ長 | | 10 m |
| コア径 | コア径, 長さ | 600 μm/mm |
| コア径 | コア径 | 750nm |
| 波長範囲 | | 520-1100 nm |
| 波長分解能 (nm) | | 0.2nm |
| 波長分解能 | | |
| チャンネル数 | | 2 |

正確な SPR スペクトルの取得を妨げる要因がふたつある。1つは図 2.8 に示す背景光 (BackGround) である。これは図 2.7 で FC レセプタクルにセンサが接続されていないときのものである。このとき本来であれば、暗電流を含めても信号レベルは、露光時間 3ms のとき 100 カウント以下が望ましい。1000 カウント以上もの背景光の原因は、ビームスプリッターの Sensing leg 側の出力ポートにおける反射であり支配的である。2つめは、ハロゲンランプの発光強度変動である。図 2.9 に示すように、電源 ON の後、2 時間が経過しても出力は安定しない。特に電源 ON から約 40 分間の変動は大きい。フィールドで光ファイバ SPR センサを使用することを想定すると、出力が安定するまで待つことは非現実的である。そこで背景光対策として、規格化に際して、信号スペクトル $D_{sig}(\lambda)$ と空気中スペクトル $D_{air}(\lambda)$ から背景光スペクトル $D_{BG}(\lambda)$ を (2.28) 式のように減算する。暗電流は分母分子の各 2 項に共通に含まれているため、相殺されている。なお規格化とは、ハロゲンランプのスペクトル分布とランプの光が最初に入る光ファイバから分光器までの分光透過率、分光器の回折格子の回折効率、CCD のピクセル毎のゲインのばらつき、これらすべてを SPR スペクトルから除去するために行う。光ファイバ SPR センサの場合、センサが空気中にあるとき表面プラズモンは励起されないため、空気中スペクトルを規格化のための信号として使うことができる。

$$SP(\lambda) = \frac{D_{sig}(\lambda) - D_{BG}(\lambda)}{D_{air}(\lambda) - D_{BG}(\lambda)} \quad (2.28)$$

次にハロゲンランプの発光強度変動は、これを解決するために分光器の Slave チャンネルを利用する。(2.28) 式の各項をほとんど同時刻に測定できるのであれば、この問題は存在しない。しかしそのようなケースは少ない。図 2.7 のように、ビームスプリッターで分岐されるハロゲンランプの光を Slave チャンネルで検出し、発光強度変動補正用信号として使うのである。ランプの電源投入後最初に取得した Slave チャンネル出力を $L_0(\lambda)$ 、同じ時刻に取得した空気中スペクトルを $D_{air}^0(\lambda)$ 、背景光スペクトルを $D_{BG}^0(\lambda)$ とする。その後任意の時刻 t で取得した信号スペクトルを $D_{sig}^t(\lambda)$ 、Slave チャンネル出力を $L_t(\lambda)$ とすると、補正された SPR スペクトルは、次式で与えられる。

$$SP^{t_1}(\lambda) = \frac{D_{sig}^{t_1}(\lambda) - D_{BG}^{t_0}(\lambda) * \frac{L_{t_1}(\lambda)}{L_{t_0}(\lambda)}}{D_{air}^{t_0}(\lambda) - D_{BG}^{t_0}(\lambda)} * \frac{L_{t_0}(\lambda)}{L_{t_1}(\lambda)} \quad (2.29)$$

時刻 t_0 と 30 分後の t_1 に取得した同じ蒸留水に対する各スペクトルを、(2.29)式にしたがって処理したものを図 2.10 に示す。図 2.10 のなかで、演算方法(旧)とあるのは、暗電流は補正しているが背景光を補正していないものである。この図より、(2.28)式のランプの発光強度変動補正に対する有効性がわかる。

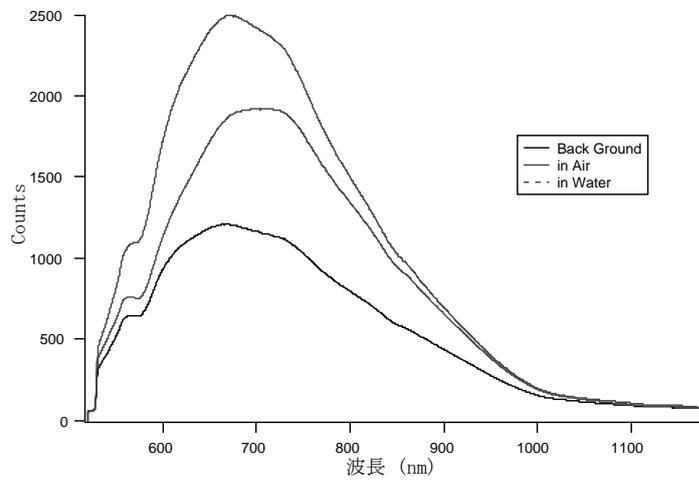


図 2.8 Master チャンネル出力スペクトル

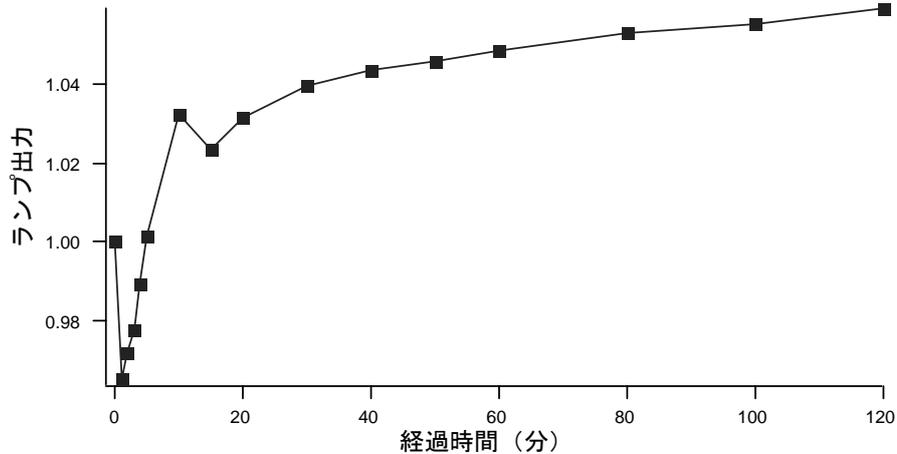


図 2.9 ハロゲンランプの出力変動

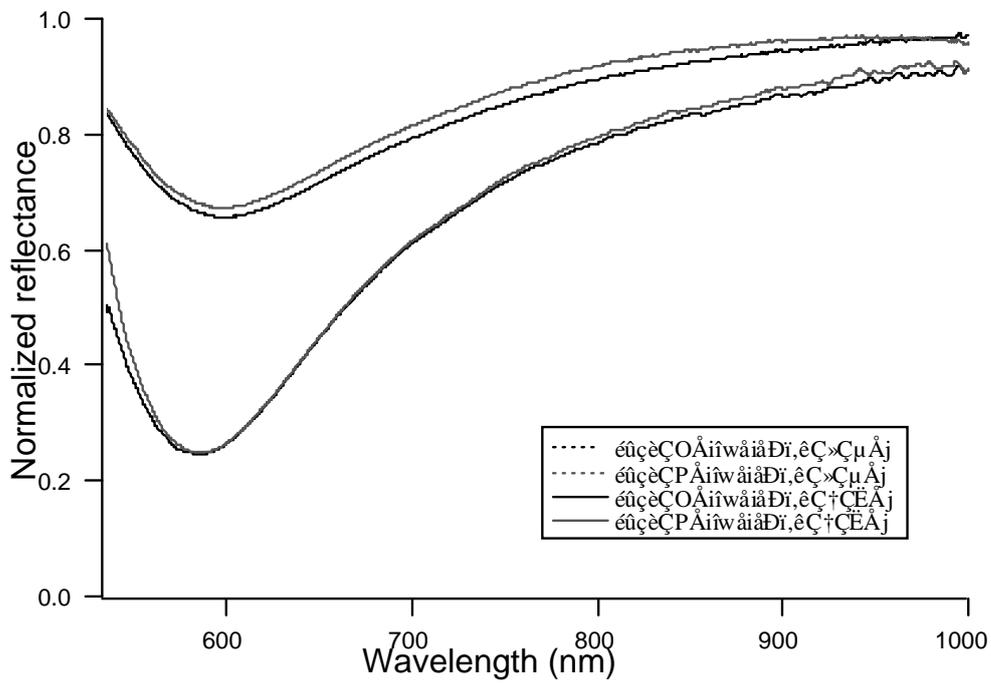


図 2.10 Slave 出力によるランプ強度変動の補正

参考文献

- (1) H. Raether, Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, Springer-Verlag, Berlin (1988)

第3章

光ファイバ SPR センサの金膜厚の最適化

3.1 はじめに

第1章の 1.2 節「研究の背景」で述べたように、表面プラズモン共鳴センサの金薄膜の厚さが、SPR スペクトルの形状とセンサ感度に与える影響については、白色光源によるマルチモード光ファイバ SPR センサの場合まだ調べられていない。ここでは SPR スペクトル形状とセンサ感度の金膜厚依存性を調べ、光ファイバ SPR センサとして最適な金膜厚を見いだす。これが本実験の1番目の目的である。

さて実験結果に考察を加える時、理論モデルによって得られるデータと実験結果とを比較することにより実験対象を見通しよく評価できることが多い。石英ガラス／金属薄膜／誘電体層のような3層構造系あるいは3層以上の多層構造系における表面プラズモンの振る舞いは、第2章にて述べた理論モデルによりかなり正確に推測することができる。ただしその場合、系を構成する物質の光学定数(複素屈折率 n , k)と膜厚 d が既知であることが前提である。理論モデルによる推測つまりシミュレーションで使う複素屈折率は、通常文献から得ている。しかしながら文献によりそれらの複素屈折率は少しずつ異なり、その差異は無視できないほど大きいのが現状である^{(1),(2),(3)}。

表面プラズモンを発生させる媒体として主に使っている金(Au)の複素屈折率は、その表面状態(ラフネス、汚れ)、結晶化の程度、不純物の有無、格子欠陥などにより異なることが知られている⁽⁴⁾。そして複素屈折率に差異をもたらすこれらの金の状態は、薄膜の場合、その堆積の速さ、基板温度、アニーリングの有無等の製膜条件に左右される。したがってより正確なシミュレーションを行うためには、文献値を使うのではなく、SPR センサ用に金薄膜を蒸着する条件と同一条件で作られた金薄膜の複素屈折率を使うのがもっとも望ましいといえる。

本研究で光ファイバ SPR センサに使われる金薄膜の膜厚は、20nm から 80nm とその範囲は広い。膜厚により複素屈折率が異なることも予想されるので⁽⁵⁾、異なった膜厚の

試料を測定する。測定手段は、エリプソメトリーである。本研究では金属薄膜を真空蒸着法により作成している。膜厚のコントロールは、蒸発する金属材料の重量で行っている。したがって複素屈折率のほかに膜厚も測定し、膜厚コントロール用の検量線も得たい。これが本実験の2番目の目的である。なお実験の詳細は Appendix A に記す。

3.2 実験方法

3.2.1 センサの作製

本実験で用いるセンサの作製方法についてまず述べる。使用する光ファイバは、Newport 社製のセンサーグレードのステップインデックス型マルチモード光ファイバである。コアの材料は石英で直径は $400\ \mu\text{m}$ 、NAは0.37である。ドラムから切り出した長さ10数cmの光ファイバの両端を、ナイフの刃先を当て回転させながら切断する(図 3.1 (a))。欠損のない垂直な端面が得られるまで切断を繰り返す。次に端面から20mm にわたってジャケットをはがす(図 3.1 (b))。そしてクラディングをナイフでこそぎ落とすとコアが露出する(図 3.1 (c))。アセトンでこの部分を超音波洗浄する。次にこのコア全周へ金薄膜を真空蒸着装置により蒸着する。コアが露出した光ファイバを、中心に貫通孔をもつ円筒状のチャックに挿入する。このときチャック先端部から蒸着されるコアの部分を露出させる。このチャックを光ファイバごとギアの中心部に水平に固定する。この様子を図 3.1 (d)に示す。ギアを一定速度で回転させることにより、金はコア全周に同じ厚さで蒸着される。真空度は約 $3 \times 10^{-6}\text{ torr}$ である。この方法により金の膜厚(推測値)が20, 30, 40, 50, 60, 70, 80nm でセンシング長が20mmのセンサを各10本、合計70本作製した。なお膜厚を推定値としたのは、蒸着する金の重量から膜厚を見積もっているためである。図 3.2 に金薄膜によって蒸着されたコアを示す。

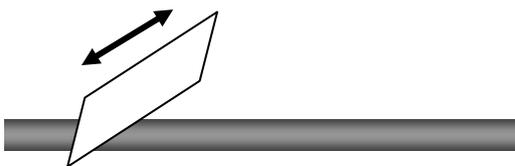


図 3.1 (a) 光ファイバの切断



図 3.1 (b) ジャケットの除去



図 3.1 (c) クラッドの除去

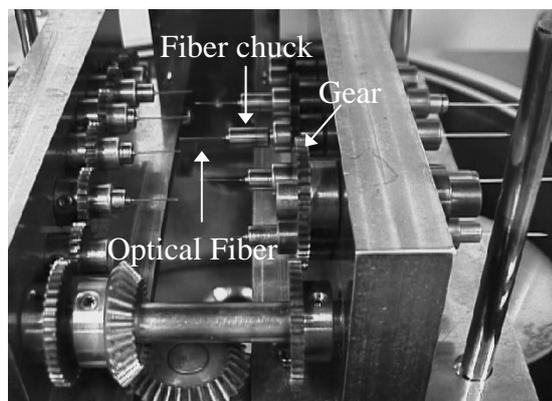


図 3.1 (d) 蒸着用ファイバコア回転装置



図 3.2 金薄膜を蒸着されたコア

3.2.2. 実験系

測定対象は、純水と 15, 20, 25wt%のエタノール溶液である。これらの屈折率を表1に示す。濃度を 15, 20, 25wt%としたのは、この濃度領域において、膜厚が 30nm のセンサによる共鳴波長の変化が線形であることが確認⁽⁶⁾されているからである。測定手順を以下に示す。

- ・まずセンサを測定系に取り付けずに状態で背景光データを取得する。
- ・次にセンサを取り付けて空気中でのデータを取得する。
- ・その後4種類の液体について、センシング部分を液体中に浸し液体中データを順次測定する。

この一連のデータ取得を 70 本のセンサについて行い、3.2.3 に説明する演算方法にて SPR カーブを得る。なお1本のセンサについての測定時間内の光源の強度変動は、0.5%以内であり無視しうる大きさなので、SPR カーブ演算時には考慮していない。したがって分光器への入力信号は、図 3.3 の実験系に示すようにセンサ入力だけである

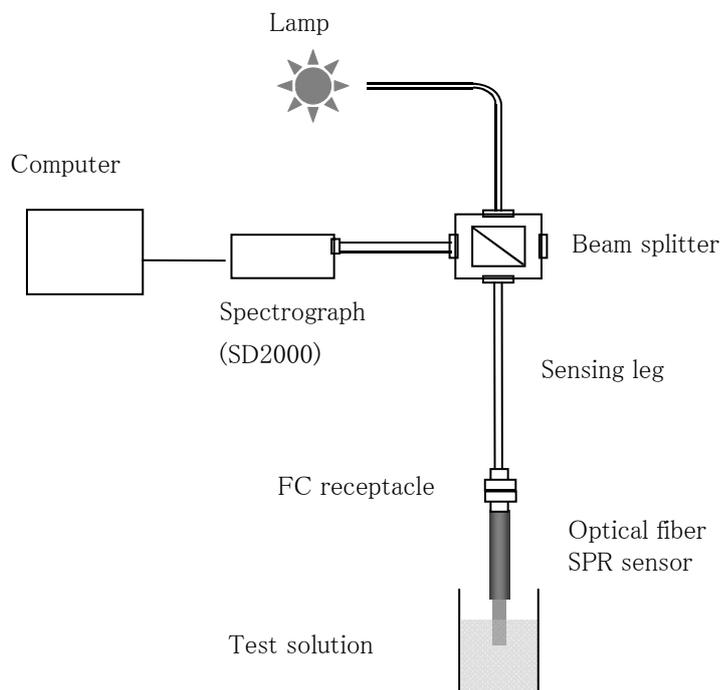


図 3.3 光ファイバ SPR センサ実験系

表 3.1 試験溶液と屈折率の関係⁽⁷⁾

(at 20Å and at 589.3nm)

| | Distilled water | | Ethanol solution | |
|------------------|-----------------|--------|------------------|--------|
| Concentration | | 15wt% | 20wt% | 25wt% |
| Refractive index | 1.3330 | 1.3432 | 1.3469 | 1.3505 |

3.2.3. データ処理

得られた溶液中データ、空气中データ、背景光データを、第 2.5 節の(2.28)式に代入して各溶液測定時の SPR スペクトルを得ている。

$$SP(\lambda) = \frac{D_{sig}(\lambda) - D_{BG}(\lambda)}{D_{air}(\lambda) - D_{BG}(\lambda)} \quad (2.28)$$

3.3. 結果と考察

図 3.9 に蒸留水に対して得られた各金膜厚ごとの SPR スペクトルの典型的な例を示してあるが、膜厚 70, 80nm 以外の SPR スペクトルの最小反射率は、0.5 以下である。これは下記のように SPR 理論と矛盾する。表面プラズモンを励起できるのは入射面に電場の振動方向がある光、つまり p 偏光である。本実験系では光源としてハロゲンランプを用いている。この光源からの光に含まれる p 偏光成分と s 偏光成分の割合は、自然光ゆえ 1対1である。光ファイバ SPR センサへ入射する光の半分、s 偏光成分は、ただセンサ端面まで行ってもどるだけである。したがって SPR スペクトルの反射率が、0.5 以下になることはありえないはずである。Bardin⁽⁸⁾らは、通常のグレーディッドインデックス型とは逆のコア中心部の屈折率が周辺部より低い屈折率分布を持つ光ファイバを用いた SPR センサーの実験で、最小反射率が 0.1 という結果を得ている。彼らの説明では、コアと金薄膜の界面で反射の際に s 偏光が p 偏光に変換されているとしている。そのメカニズムについては、local fiber imperfections とコア中心部にある屈折率のピークのせいだろうとしている。

我々の場合、いまのところ原因は不明である。そこで以下における実験結果の評価においては、ふたつの場合を仮定して SPR スペクトルのシミュレーションを行い、それらから得られた量と実験結果から得られた量を比較する。このシミュレーションモデルは、光ファイバ SPR センサをスラブ導波路に見立てて導いたものである。詳細は Appendix に述べられている。ふたつの場合とは、センサへの入射光が 100%p 偏光成分の場合（“p 入射”と表現）と、p 偏光成分と s 偏光成分が 50%ずつ入射する場合（“ps 入射”と表現）である。これにより、この件に関し何らかの事柄がわかる可能性がある。

エリプソメトリー実験(Appendix A)によって得られた屈折率のデータ3つを、図 3.4、図 3.5 に示す。図 3.6、図 3.7 には同じ金の屈折率であるが、文献から得られる例と、エリプソメトリーによって得られた膜厚 51.3nm のデータを比較のために示している。図 3.6 のなかで ‘n_Ordal’, ‘n_buturi’, ‘n_Palik’ という名前のデータは、それぞれ文献 (1)、(2)、(3) のものである。図 3.7 についても同様である。これらの図からエリプソメトリーで測定した屈折率は、妥当であることがわかる。さらに図 3.4 からは、波長領域 500nm から 620nm で膜厚により屈折率が異なることがわかる。したがってシミュレーショ

ンでは膜厚により用いる屈折率のデータを使い分ければ、より正確な結果が得られる。使い分けを表 3.2 に示す。表の見方は、たとえば膜厚が 20.4nm の試料から得られた屈折率データを、膜厚が 22.2nm と 27.9nm のセンサのシミュレーションに使っている、と見る。表のなかの Thickness d の値は、図 3.8 に示してあるやはりエリプソメトリー実験によって得られた検量線を使って算出したものである。

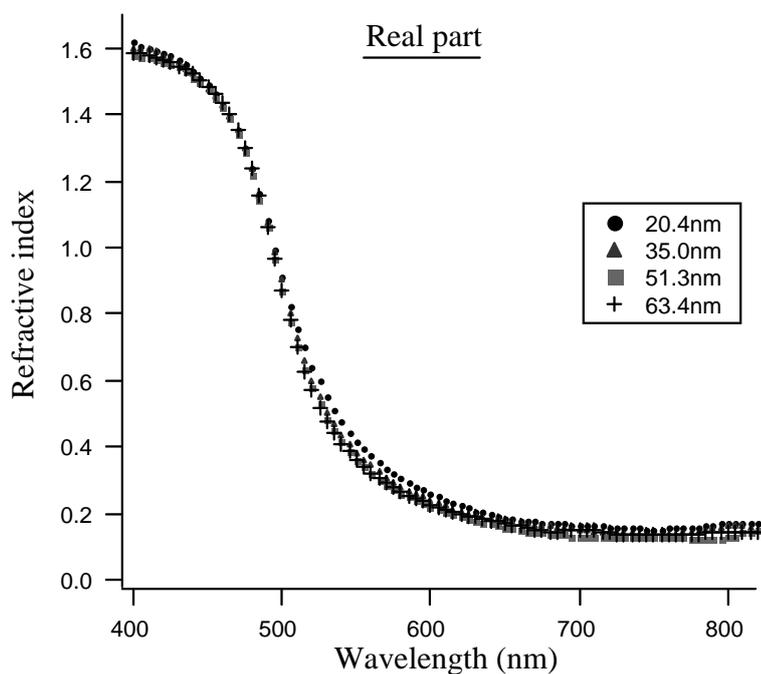


図 3.4 エリプソメトリー実験によって得られた金薄膜の屈折率(実数部)

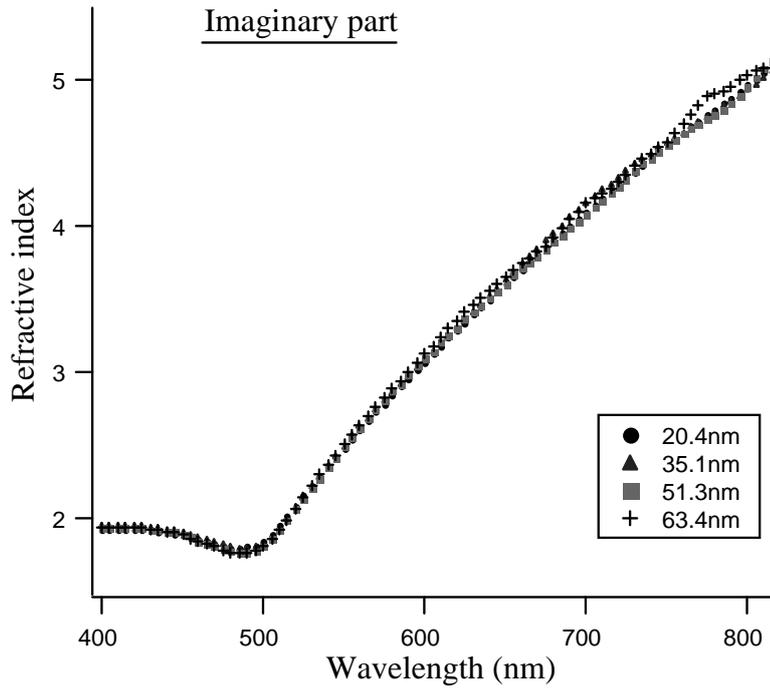


図 3.5 エリプソメトリー実験によって得られた金薄膜の屈折率(虚数部)

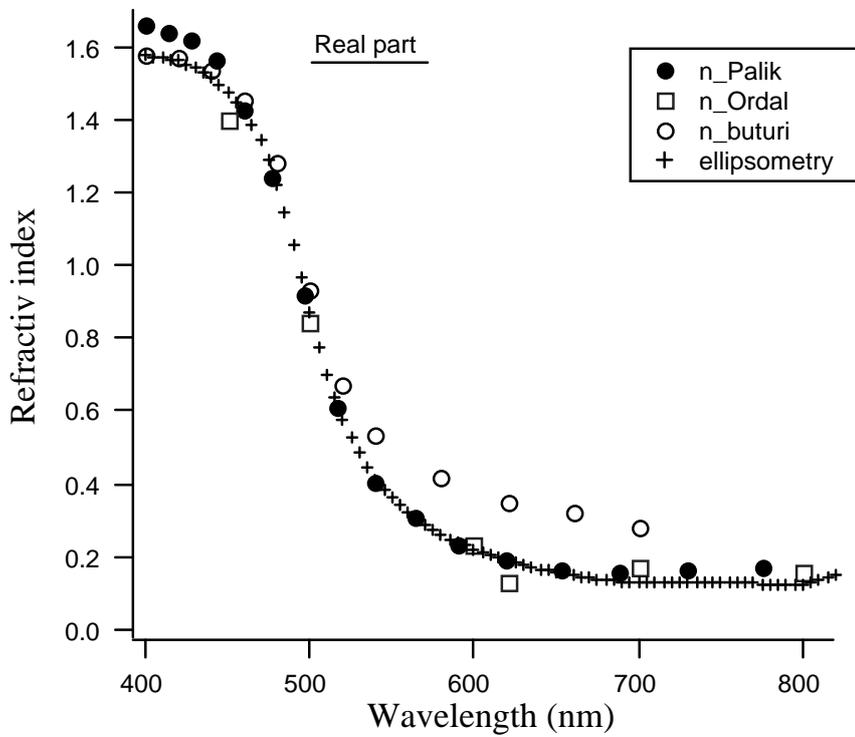


図 3.6 文献から得られる金の屈折率の例(実数部)

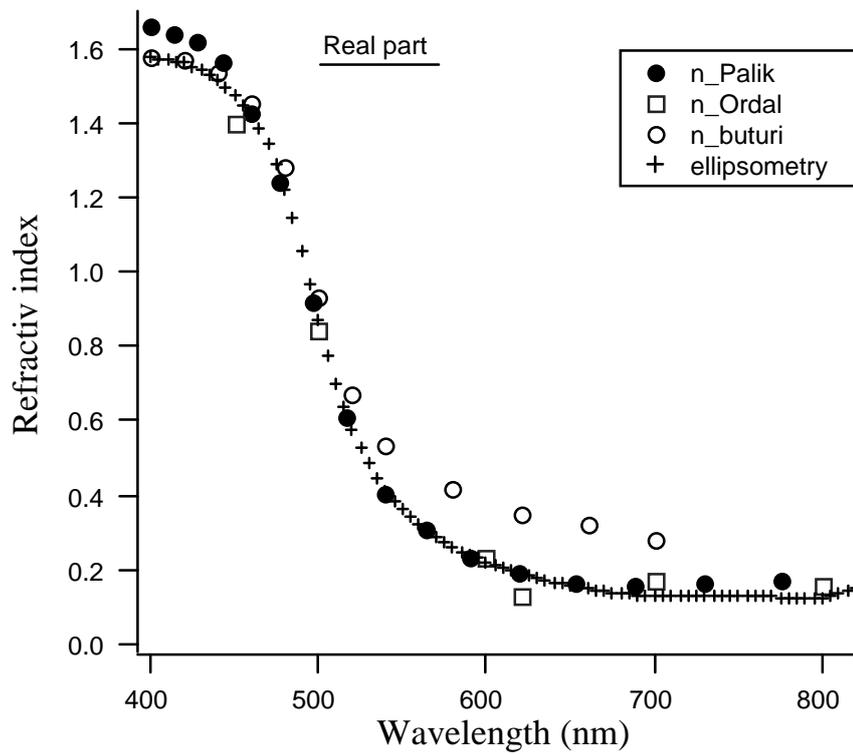


図 3.7 文献から得られる金の屈折率の例(虚数部)

表 3.2 蒸発量とセンサ膜厚及び試料膜厚

| Weights of gold (mg) | Thickness d (nm) | Opt. consts. |
|----------------------|------------------|--------------|
| 49.3 | 22.2 | 20.4nm |
| 62.1 | 27.9 | |
| 94.6 | 42.5 | 35.0nm |
| 118.5 | 53.0 | 51.3nm |
| 142.8 | 64.1 | |
| 167.0 | 75.0 | |
| 183.0 | 82.1 | |

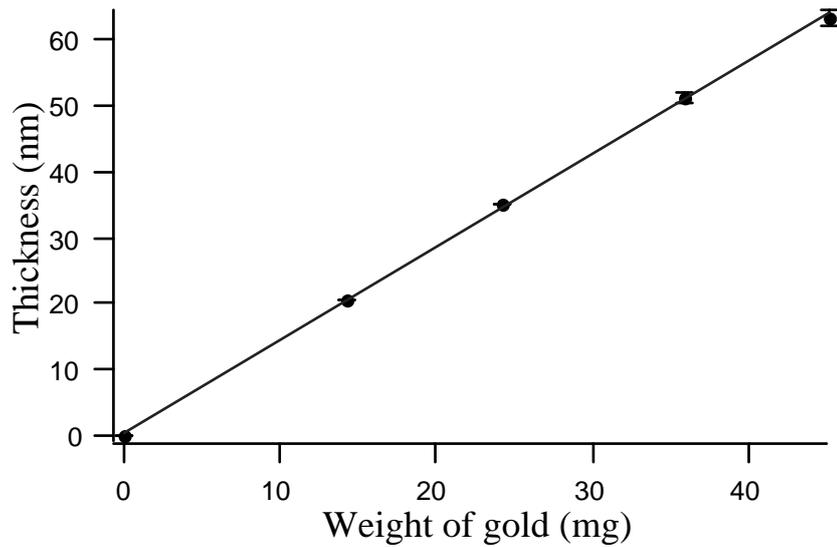


図 3.8 金の蒸発量と膜厚の関係(検量線)

3.3.2 SPR スペクトルの形状について

図 3.9 では、膜厚が増加(減少)するにしたがい共鳴波長、最小反射率が変化している。また半値全幅 (FWHM)も変わっているように見える。そこでここでは、SPR スペクトルの形状を次の3つの量で評価することにする。それらは、最小反射率、半値全幅 (nm)それに Quality factor である。Quality factor については後述する。

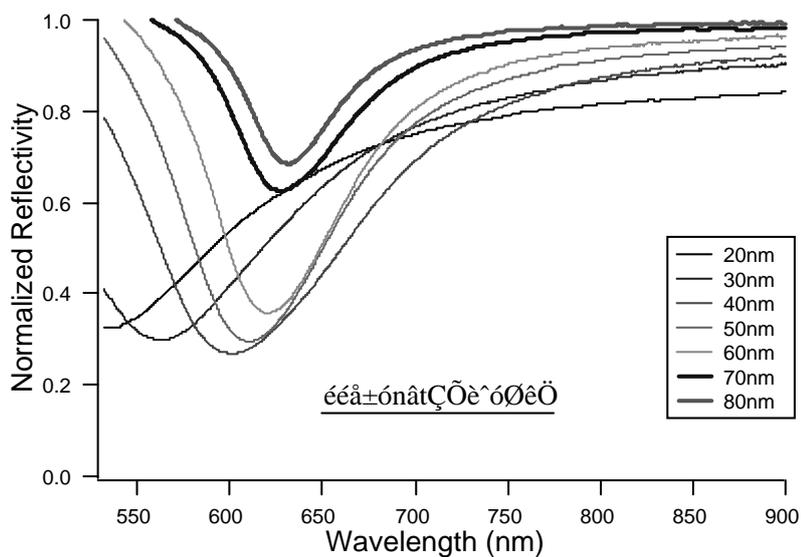


図 3.9 蒸留水に対して得られた SPR スペクトル例

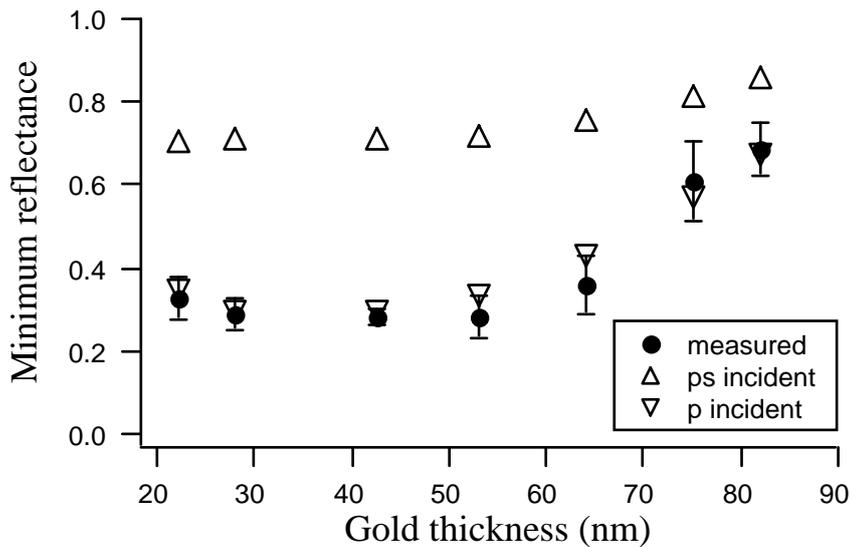


図 3.10 最小反射率の膜厚依存性

(1) 最小反射率の膜厚依存性

図 3.10 は最小反射率の膜厚依存性を示している。膜厚範囲にして 30nm 手前から 50nm を越えた範囲で、実験結果と“p 入射”でのシミュレーション結果ともに他の膜厚よりも低い値を示している。また両者ともにほとんど全域にわたってほぼ一致している。これより、光ファイバ SPR センサにおいて s 偏光成分のほとんどが p 偏光成分に変換されているという仮定が成立する。

(2) 半値全幅 (FWHM) の膜厚依存性

図 3.11 は半値全幅 (FWHM) の膜厚依存性を示す。実験値、ふたつのシミュレーションともに、膜厚の増加に伴い直線的に減少している。シミュレーション間の違いは、もっとも薄い膜厚での差異を除いてほとんどない。どの膜厚においても実験値のほうがシミュレーション値よりも大きい。その割合は、膜厚 75nm のデータが約 15% であるが、他のデータはすべて約 20% 大きくなっている。

(3) Quality factor の膜厚依存性

Quality factor の膜厚依存性を図 3.12 に示す。Quality factor は、半値全幅を分母にとり、820nm と共鳴波長における反射率の差を分子にとった比で定義する。この値が大きいほど SPR スペクトルのディップ (落ち込み) は鋭いことになる。図 3.9 の SPR スペクトルに見られるように、反射率はどのデータも長波長側に行くほど 1 に近づいて行く。

したがって Quality factor を評価するための反射率は、なるべく長波長側の値を採用するのが望ましい。シミュレーションによって得られる反射率は、820nm の値がもっとも長波長側となっている。実験データとシミュレーションデータの比較において、整合を取るために Quality factor に使う反射率を 820nm のものとした。

“p 入射”を仮定したシミュレーション結果が、実験値とほぼ一致している。実験データでは膜厚 64.1nm だが、“p 入射”シミュレーション結果をフィッティングさせると膜厚 66.8nm が、もっともシャープな SPR スペクトルを与えることになる。

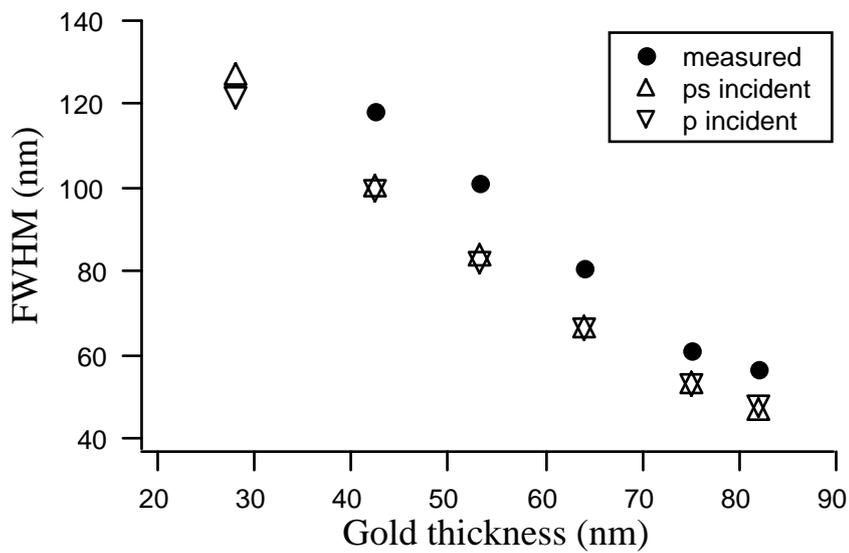


図 3.11 半値全幅(FWHM)の膜厚依存性

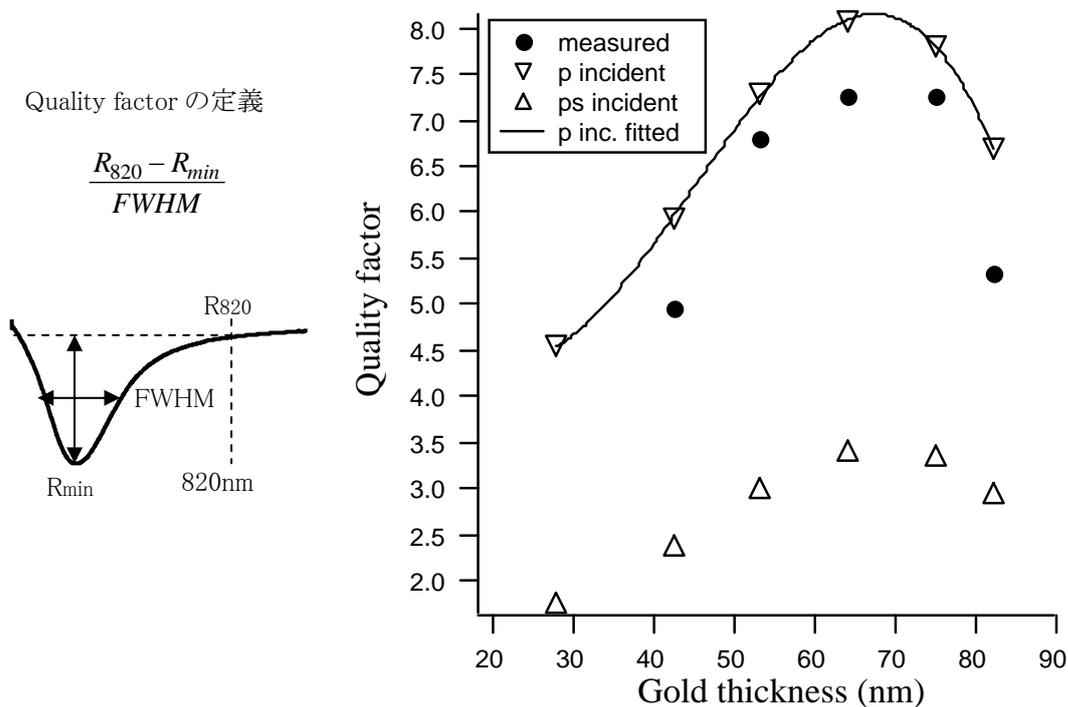


図 3.12 Quality factor の膜厚依存性

スペクトル形状には関係しないが、共鳴波長の膜厚依存性について触れておく。図 3.13 は、共鳴波長が膜厚に対してどう変化するかを示している。40nm 前後を境に変化の程度が変わっている。膜厚が 40nm 前後以下では、共鳴波長は急速に増加しているが、40nm 前後以降ではゆるやかに増加している。これは 40nm 前後以下の膜厚が薄い領域では、金薄膜と蒸留水の界面がコアに近く、コアの存在が波数に摂動項として影響を与えているからと思われる。この摂動項は、第 2 章の (2.23) 式にあるように、コアから離れる (膜厚が増加する) にしたがって指数関数的に小さくなる。したがって 40nm 前後以降ではゆるやかになっていると考えられる。シミュレーション結果は、“ps 入射”、“p 入射”ともに実験結果と、膜厚が薄い領域を除きほぼ一致している。このことは、波長に関係する量を扱うかぎりでは、入射光の偏光成分の割合は関係ないことを示している。

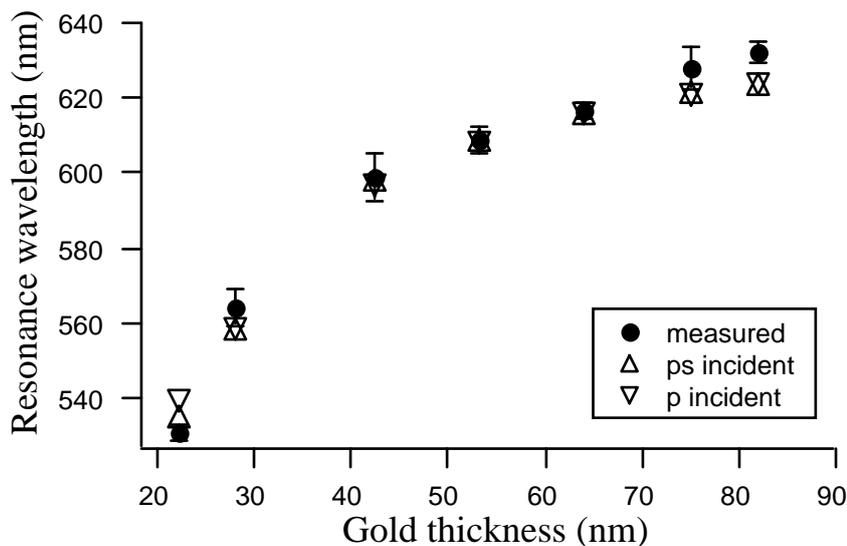


図 3.13 共鳴波長の膜厚依存性

3.3.3 センサ感度について

純水と 15, 20, 25wt%のエタノール溶液について測定した SPR スペクトルの典型例を図 3.14 に示す。屈折率の増加とともに共鳴波長が長波長側に移動していく様子が見て取れる。この図の4本の SPR スペクトル取得時の屈折率と対応する共鳴波長から、このセンサの膜厚 53.2nm における感度がわかる。感度は、共鳴波長のシフト量を分子に、そのときの溶液の屈折率差を分母にとったときの比で定義される。各膜厚について同様に感度を求め、プロットしたのが図 3.15 (図中 RIU とは refractive index unit の略) である。膜厚の増加とともに感度は急速に増加するが、40nm を越えると増加の割合は小さくなる。図 3.15 の右縦軸は、センサ表面に発生するエバネッセント波の電場の二乗平均である。この値がもっとも大きい膜厚が、感度ではむしろ小さい。このエバネッセント波の場の大きさと感度はなんらかの関係があると思われ、今後の検討課題である。図 3.16 では、感度の波長依存性を示している。膜厚が増加すると共鳴波長は長波長側にシフトする。長波長側では感度が短波長側よりも大きいことが、Homola⁽⁹⁾らにより解析的に示されている。図 3.16 には Homola らの感度式(3.1)から得られた感度曲線を加えてある。600nm 以上では、実験結果と Fresnel の反射係数を基礎とするシミュレーション結果は、大体一致している。Homola の感度曲線もおおよそ一致しているといえよう。ところが 600nm 以下では、シミュレーション結果も感度曲線も実験値から大きくずれてくる。Homola の場合は、感度式の導出において金の誘電率の虚数部を無

視している。

$$S = 2\varepsilon_{mr}^2 / n_d^3 \left| \frac{d\varepsilon_{mr}}{d\lambda} \right| \quad (3.1)$$

ここで ε_{mr} は金の誘電率の実数部、 n_d は周囲の媒質 (空気や水) の屈折率である。現実には虚数部は実数部に対して無視しえるほど小さくはない。シミュレーション結果とのずれは、図 3.13 に示されている共鳴波長の膜厚依存性における 22.2nm, 27.9nm のずれを反映している。感度を重視するならば、金膜厚は厚いほどいいということになる。

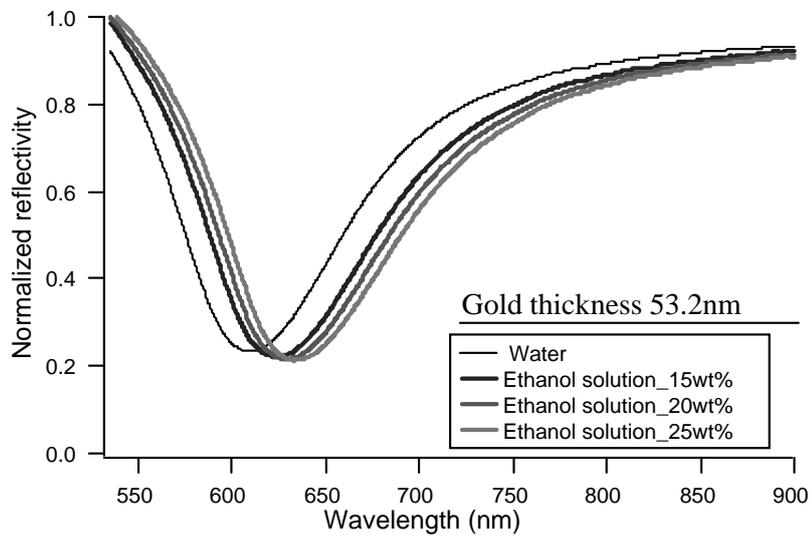


図 3.14 屈折率の増加による共鳴波長のシフト

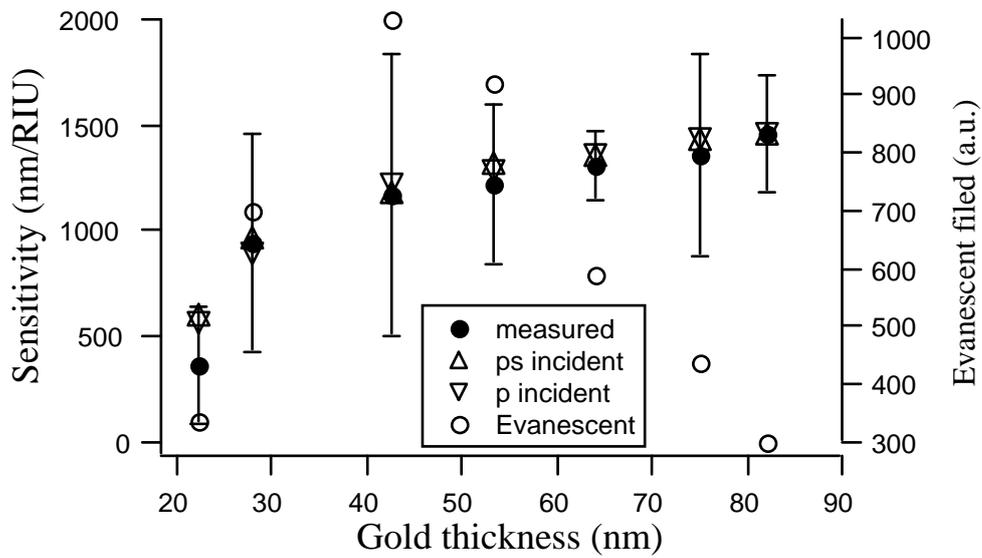


図 3.15 感度の膜厚依存性

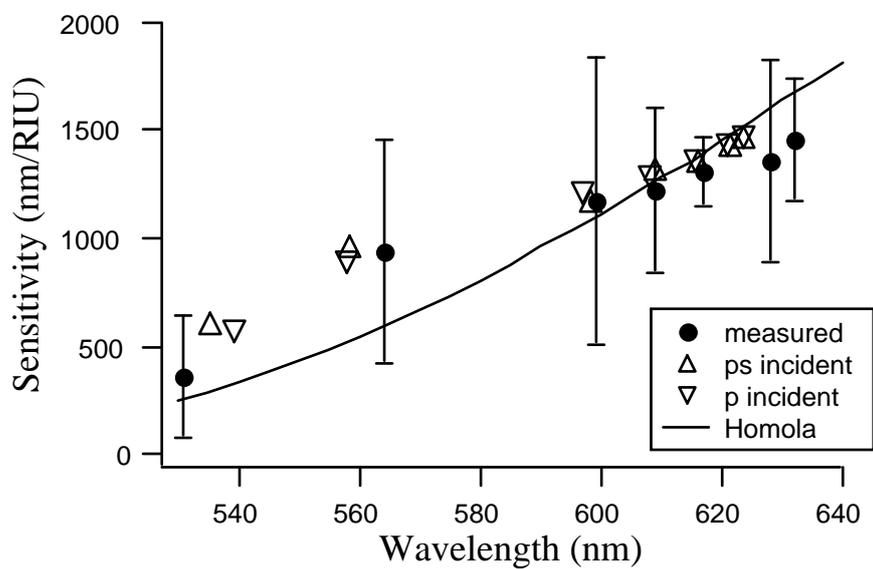


図 3.16 感度の波長依存性

結論

本章では光ファイバ SPR センサの金膜厚について論じた。本章で得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1) 白色光を光源とするマルチモード光ファイバ SPR センサの SPR スペクトル形状とセンサ感度の金膜厚依存性を、実験により調べた。
- 2) 金膜厚 65nm が、共鳴波長を精度よく検出できるもっとも Quality factor の優れたスペクトル形状をもたらすことがわかった。
- 3) センサ感度は、金膜厚が厚いほど高いことがわかった。
- 4) 2)と3)を考慮すると、金膜厚 65nm が、マルチモード光ファイバ SPR センサの膜厚としてもっとも適していることがわかった。

参考文献

- (1) M. A. Ordal, Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W in the infrared and far infrared, Appl. Opt. (1983)
- (2) 飯田修一, 大野和郎ほか 共編, 新版物理定数表, 朝倉書店(1978)
- (3) Edward D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, Inc. (1985)
- (4) Marie-Luce Theye, Investigation of the Properties of Au by Means of Thin Semitransparent Films, Phys. Rev. B 2 (1970) 3060-3078
- (5) A. Hoffmann, N. Kroo, Z. Lenkefi, Z. Szentirmay, A high precision ATR study of surface plasmon mediated reflectance in noble metal films, Surf. Sci. 352-354 (1996) 1043-1046
- (6) 松原宏行, 平成9年度静岡大学大学院修士論文
- (7) David R. Lide, CRC Handbook OF Chemistry and Physics, 2005-2006 86th Edition, CRC Press, Inc.
- (8) Fabrice Bardin, Ivan Kasik, Alain Trouillet, Vlastimil Matejec, Henri Gagnaire, and Mirek Chomat, Appl. Opt. 41 (2002) 2514-2520
- (9) Jií Homola, Ivo Koudela and Sinclair S. Yee, Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison, Sensors and Actuators B: Chem. 54 (1999) 16-24

第4章

簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサの 開発

4.1 はじめに

本研究の応用として、溶液の屈折率あるいは濃度を手軽にフィールドで計測可能な簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサを開発した(図 4.1)⁽¹⁾。通常光ファイバ SPR センサといえば、センシング原理は被測定物理化学量の変化に伴う共鳴波長の変化を検出する。したがって白色光源であるハロゲンランプと分光器が、センサ本体以外に必要な。そこで、波長変化ではなく特定の波長における反射率の変化から被測定物理化学量をセンシングすることにすれば、白色光源と分光器は不要になる。LED とフォトダイオード(PD)があれば済む。2個の LED を光源としてふたつの波長における反射率の差分を取ることにすれば、感度は約2倍になる(反射率差分法)。本センサの開発に際しては、第3章で得られた成果を生かしてセンサのパラメーターの最適化を行った。試作したセンサの基礎特性、応用、結論について述べる。

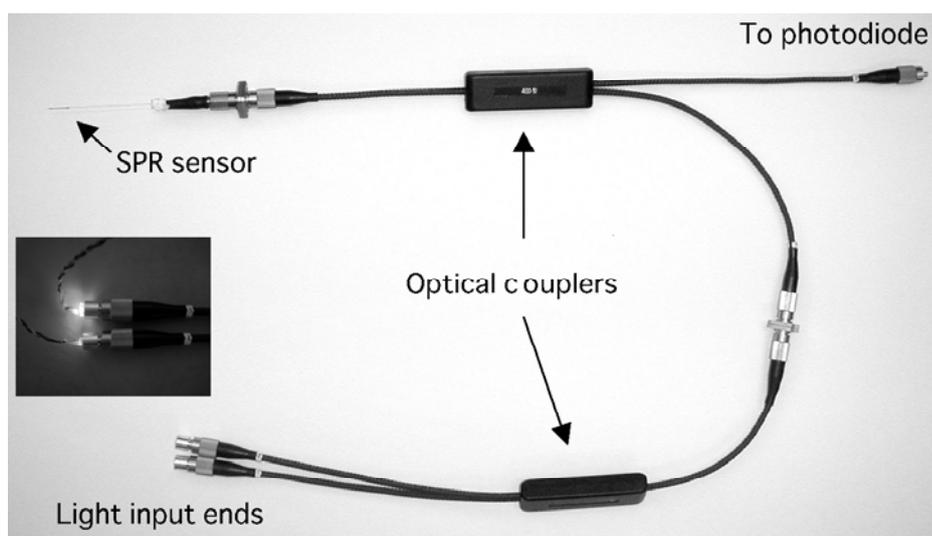


図 4.1 簡易型2色 LED 光ファイバ SPR センサーの外観

4.2 センシング原理(反射率差分法)

センシング原理を図 4.2 に示す。この図は、白色光源の光を光ファイバ SPR センサーに入射し、そのセンサーを屈折率の異なる4種類の溶液に浸したときの反射 SPR スペクトルを示している。短波長、長波長における反射率に注目すると、短波長では屈折率の増加に伴い反射率は増加している。一方、長波長においては逆である。これら2波長における反射率の差分は屈折率の変化とほぼ線形な関係にある。また差分を取ることでより感度はほぼ2倍になる。この方法は、既報⁽²⁾の光導波路の場合と同じである。しかし、センシング部分における反射回数が光導波路の場合の数倍から10倍近くになり、測定屈折率範囲の増大が期待できる。

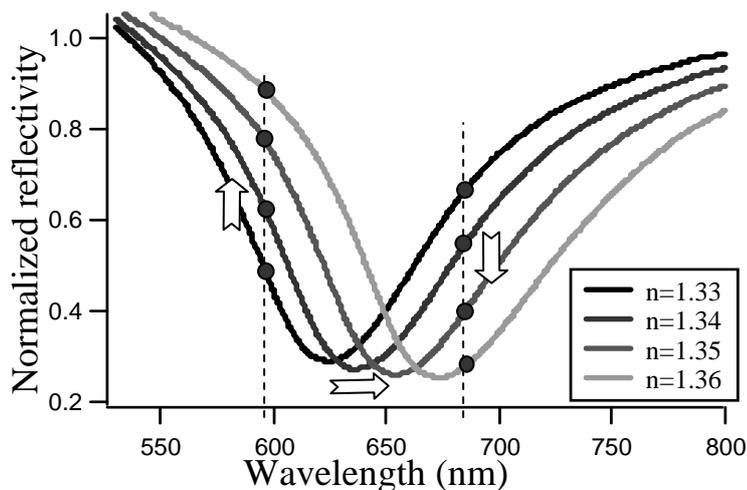
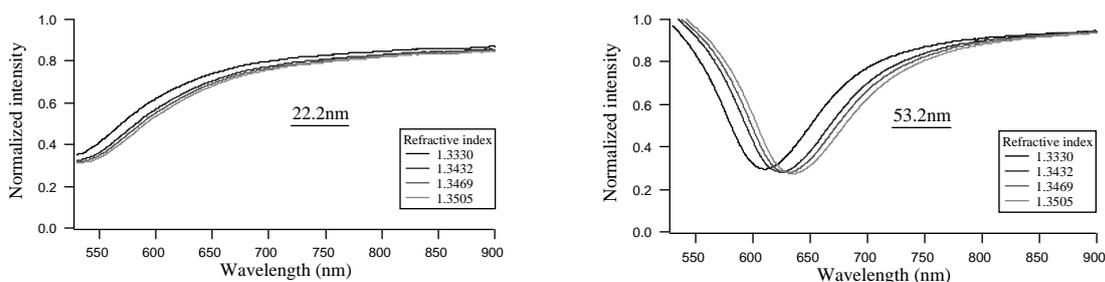


図 4.2 反射率差分法によるセンシング原理

4.3 金の膜厚と2波長の決定

本センサの設計においては、感度と応答の線形性を優先する。これらの特性は、表面プラズモン共鳴の特性に直接左右される。したがって金薄膜の膜厚に依存することになる。感度の依存性を調べるために、膜厚が 20nm から 70nm のセンサーを作製し、屈折率の異なる4種類の溶液(蒸留水、15wt%, 20wt%, 25wt%のエタノール溶液、表 3.1 参照のこと)に浸して SPR スペクトルを取得した。なおセンシング長(金薄膜が蒸着されているコアの長さ)は、20mm とした。センシング長は 10mm の場合が多いが、20mm とすることによりセンシング部での光線の反射回数が増え反射率の最大値と最小値の差の大きな、いわゆるダイナミックレンジの広いセンサが実現できる。得られた SPR スペクトルの典型例を、膜厚ごとに図 4.3に示す。



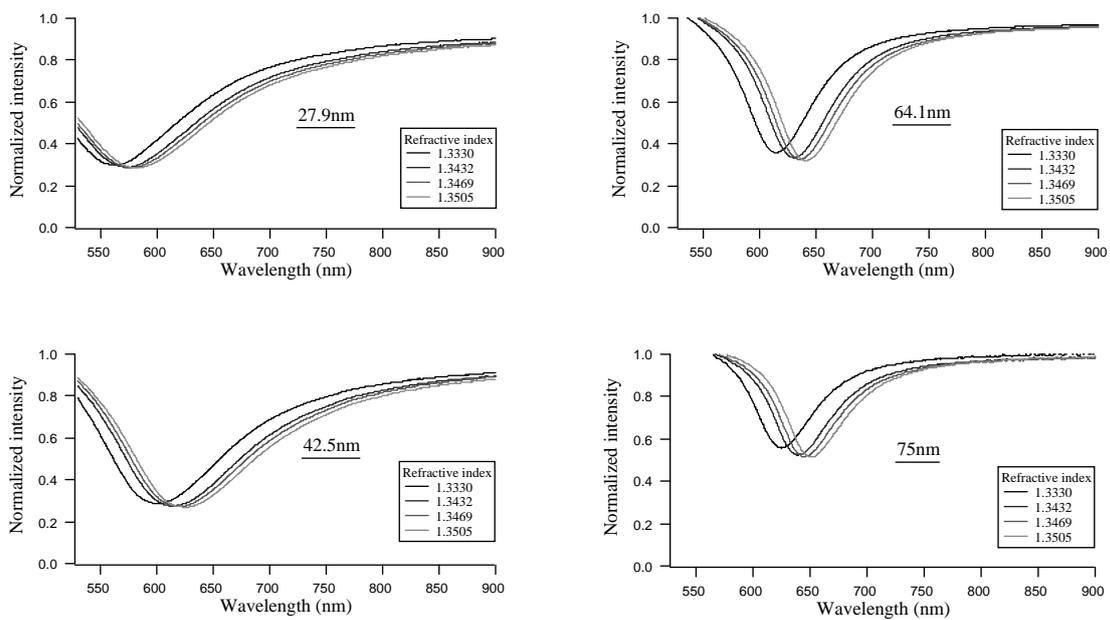


図 4.3 4種類の溶液に対する膜厚毎の SPR スペクトル

それぞれの膜厚の4つの反射 SPR スペクトルから感度を得るためには、まず2波長を決定しなければならない。2波長は、最大の測定屈折率範囲(最大感度を与える)かつ最良の線形性を与えるものを、短波長側、長波長側でそれぞれ選びだした。選択に際しては、図 4.4 の枠内にある式を用いた。

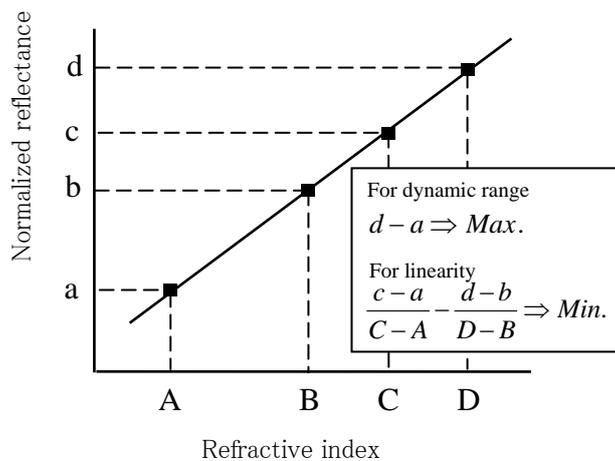


図 4.4 波長選択の方法

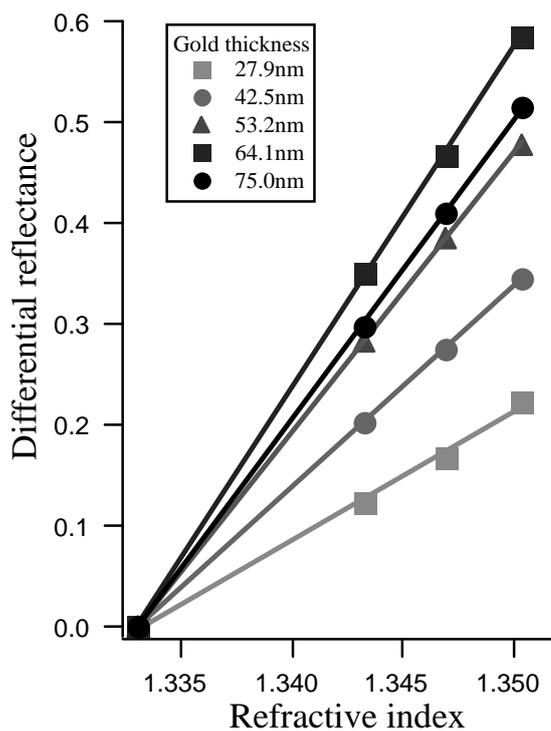


図 4.5 感度の膜厚依存性

d-a に最大値を与えかつ $\frac{c-a}{C-A} - \frac{d-b}{D-B}$ に最小値を与える波長(これらふ

たつの波長はほとんど一致した)を、膜厚毎に捜し出した。それらのふたつの波長における反射率から差分を取り屈折率ごとにプロットしたのが、図 4.5 である。図 4.5 より、膜厚 64.1nm が最大感度を与える。このときの2波長は、609.6nm と 675.9nm であった。

膜厚 64.1nm は、SPR スペルトル形状の金膜厚依存性の実験(第 3 章)結果によると、もともと優れた Quality factor を与える膜厚である。Quality factor が優れているということは、単位屈折率の変化に伴う単位波長のシフトに対して、反射率の変化が最大であることつまり感度が最大であることを意味していて、これらの間に矛盾はない。膜厚 75.0nm で感度が減少しているのは、反射率の変動範囲(最大値-最小値)が減少しているからである。また反射率の変動範囲が充分大きな場合は、第 3 章でいう感度 ($\Delta\lambda/\Delta n$) が大きいほど2波長 LED 光ファイバ SPR センサの感度 ($\Delta R/\Delta n$) もそれに比例して大きくなる。

金膜厚 64.1nm、動作波長 609.6nm、675.9nm の2波長 LED 光ファイバ SPR センサの感度と線形性を推測するために、次のような実験を行った。金膜厚 64.1nm の光ファイバ SPR センサを用いて、屈折率が 1.333(蒸留水)から 1.3616(エタノール溶液)の溶液に浸して SPR スペルトルを取得した。これら溶液の屈折率データを表 4.1 に示す。それらの波長 609.6nm、675.9nm における反射率を読み、差分を取り屈折率を横軸とするグラフにプロットした。図 4.6 にこれを示す。直線はプロットされたデータについて、直線近似したものである。1.333 から 1.3616 の屈折率範囲にわたり、センサは線形に応答している。感度は波長 609.6nm において 16.0、675.9nm において 12.9、差分では 28.6 となっている。

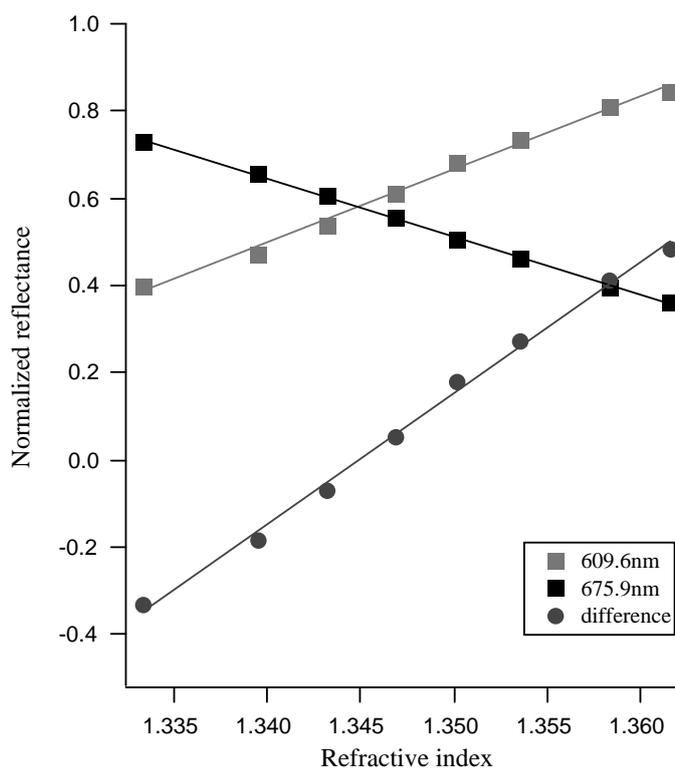


図 4.6 推測されたセンサーの特性

表 4.1 試験エタノール溶液の屈折率

at 589.3nm, 20 C

| Refractive index | Ethanol (weight %) |
|------------------|--------------------|
| 1.3330 | 0.0 |
| 1.3395 | 10.0 |
| 1.3432 | 15.0 |
| 1.3469 | 20.0 |
| 1.3505 | 25.0 |
| 1.3535 | 30.0 |
| 1.3583 | 40.0 |

4.4 基礎特性

4.4.1 感度、線形性について

動作波長 609.6nm と 675.9nm にもっとも近い LED として、発光中心波長が 612nm (TOSHIBA, TLOE160A) と 680nm (EPITEX, L680-02AU) の LED を選択した。それぞれの発光スペルトル幅は、15nm と 20nm である。いずれも面発光型 LED である。これらの LED と金膜厚 64.1nm の光ファイバ SPR センサ、さらにふたつの光カップラー、LED 駆動および光検出用回路を組み合わせて、図 4.7 に示す実験系を構築した。ふたつの LED は、繰返し周波数 1KHz で交互に 500 μ sec ずつ発光する。LED はそれぞれ光ファイバ端面に直接結合させた。2波長の光は、光カップラー(SUMITOMO, OBC-4002D)により混合されさらに別の光カップラーを介して光ファイバ SPR センサに到達する。センサからの戻り光は、光カップラーを遡りフォトダイオードにより検出される。

このセンサを表 4.1 に示す屈折率をもつ溶液に浸して、感度と線形性を確認した。結果を図 4.8 に示す。図 4.6 と比較すると、いずれの近似直線の傾きも緩やかになっている。線形性は同様に得られているが、感度は波長 612nm において 11.0、680nm において 7.9、差分では 18.8 となっている。推測値の約 65% である。この原因としては、設計で得た波長よりも実際の波長は長波長側に数 nm ずれていることと、ビームスプリッターと光カップラーの透過・反射特性の違いが挙げられる。さらにセンサ表面への埃などの吸着による共鳴波長の長

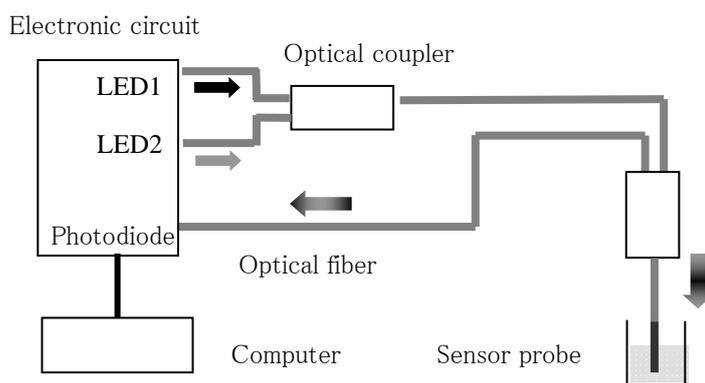


図 4.7 簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサー実験系

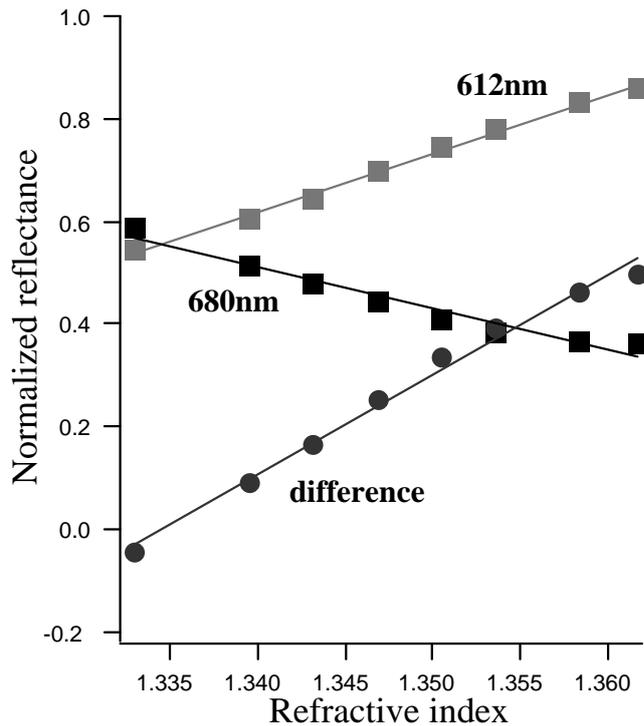


図 4.8 試作されたセンサの特性

波長側へのシフトが考えられる。センサを空気中に数日間以上放置しておく、埃の表面への吸着が原因と推測される共鳴波長のシフトが確認されている。

4.4.2 検出限界について

簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサの屈折率に対する検出限界(屈折率分解能)を、実験値より見積もる。本センサにおいては規格化反射率 R を次式より求めている。

$$R = \frac{V_{sig} - V_{BG}}{V_{air} - V_{BG}} \quad (4.1)$$

ここで V_{sig} , V_{air} , V_{BG} は、それぞれ被測定対象、空気、背景に対するセンサの電圧出力値である。(4.1)式の R は、 V_{sig} , V_{air} , V_{BG} の関数と見なすことができる。すると R の誤差 ΔR は、(4.1)式の右辺を V_{sig} , V_{air} , V_{BG} について全微分することにより得られる。

表 4.2 センサの電圧出力とその平均二乗誤差

| | V_{sig} | ΔV_{sig} | V_{air} | ΔV_{air} | V_{BG} | ΔV_{BG} |
|-------|-----------|------------------|-----------|------------------|----------|-----------------|
| 612nm | -1.912V | 1.7mV | -1.813V | 1.7mV | -2.030V | 1.4mV |
| 680nm | -2.003V | 0.6mV | -1.918V | 0.6mV | -2.125V | 0.6mV |

$$\Delta R = \frac{\partial R}{\partial V_{sig}} \Delta V_{sig} + \frac{\partial R}{\partial V_{air}} \Delta V_{air} + \frac{\partial R}{\partial V_{BG}} \Delta V_{BG} \quad (4.2)$$

V_{sig} , V_{air} , V_{BG} の3つの出力はそれぞれ独立と考えてよいので、R の平均二乗誤差 ΔR^2 は(4.2)式より次式で与えられる。

$$\Delta R^2 = \frac{1}{(V_{air} - V_{BG})^2} \Delta V_{sig}^2 + \frac{(V_{sig} - V_{BG})^2}{(V_{air} - V_{BG})^4} \Delta V_{air}^2 + \frac{(V_{sig} - V_{air})^2}{(V_{air} - V_{BG})^4} \Delta V_{BG}^2 \quad (4.3)$$

ここで ΔV_{sig}^2 , ΔV_{air}^2 , ΔV_{BG}^2 はそれぞれ被測定対象、空気、背景に対するセンサの電圧出力の平均二乗誤差である。1分間隔で10分センサ出力を測定したときの電圧出力とその平均二乗誤差の値を表 4.2 に示す。純水に対する電圧出力を V_{sig} としている。これらの値を(4.3)式に代入すると、 $\Delta R_{612nm}^2 \cong 8.8 \times 10^{-5}$, $\Delta R_{680nm}^2 \cong 1.3 \times 10^{-5}$ となり $\Delta R_{total}^2 = \Delta R_{612nm}^2 + \Delta R_{680nm}^2$ より $\Delta R = 1.0 \times 10^{-2}$ が得られる。

一方図 4.8 の反射率の差分を表す直線は、差分を DR、屈折率を n とすると(4.4)式となる。

$$DR = 19.304n - 25.769 \quad (4.4)$$

この式より $\Delta n = 0.0518 \Delta R_{total}$ となり、最終的に $\Delta n = 5.2 \times 10^{-4}$ が得られる。この値を制限している要因には、次の2点が考えられる。第1は、LED から光ファイバへの結合効率が 10^{-2} 程度と非常に小さいことが考えられる。LED 自体は数 mW オーダーの光量で発光しているが、PD への入射光量は数 μ W オーダーである。1%程度の光しか利用されていない。第2は、光カップラーのクロストークの問題である。センサへ行くべき光の一部が、PD へ直接加わっている。つまり V_{BG} が大きいのである。これが抑制されると、(4.3)式の各項の分母 $V_{air} - V_{BG}$ が大きくなり、 ΔR は小さくなるだろう。 10^{-5} のオーダー

の屈折率分解能は、充分達成できると考える。

4.4.3 光源のスペクトル幅と感度、線形性について

光源としてLEDを考えているが、LEDの発光スペクトル幅(FWHM)は数10nmある。そこで光源のスペクトル幅が、簡易型2波長LED光ファイバSPRセンサの感度、線形性におよぶ影響を数値的に評価した。方法は、金膜厚62.1nmのセンサのSPRスペクトルの感度・線形性を示す差分反射率-屈折率直線(図4.6のdifference直線)の差分反射率に対する、光源のスペクトル幅を1nmから80nmまで変えたときの差分反射率のずれを計算するものである。スペクトルの発光分布は、ガウス分布 $f(\lambda)$ と仮定する。規格化されたSPRスペクトル分布を $R(\lambda)$ とすると、反射率は、 $\sum R(\lambda)f(\lambda)\Delta\lambda$ となる。これより*i*番目の屈折率における差分反射率 DR_i を算出する。線形性への影響については、この値と実測されたSPRスペクトルのフィッティング直線上の同じく*i*番目の差分反射率 DR_{mi} との差を計算し、その平均値 ΔDR を指標とした。

$$\Delta DR = \sum \frac{|DR_{mi} - DR_i|}{N} \quad (4.5)$$

図4.9は、光源のスペクトル幅に対する線形性への影響を示している。スペクトル幅の増加に伴い線形性は向上し、スペクトル幅70nmでもっとも誤差が小さい、線形性がいいことを示している。図4.10は、差分反射率 DR_i から求めたスペクトル幅の感度への影響を示している。この図からは逆に、スペクトル幅の増加に伴い感度は低下することを示している。光源の持つスペクトル幅にも充分注意を払うべきだということが、これらの図よりわかる。

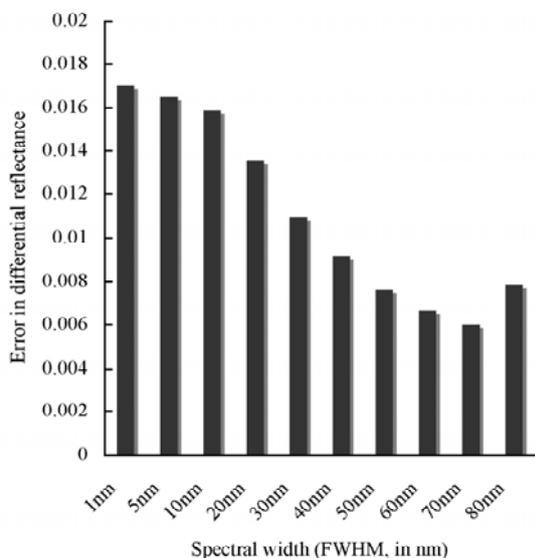


図 4.9 光源のスペルトル幅に対する線形性への影響

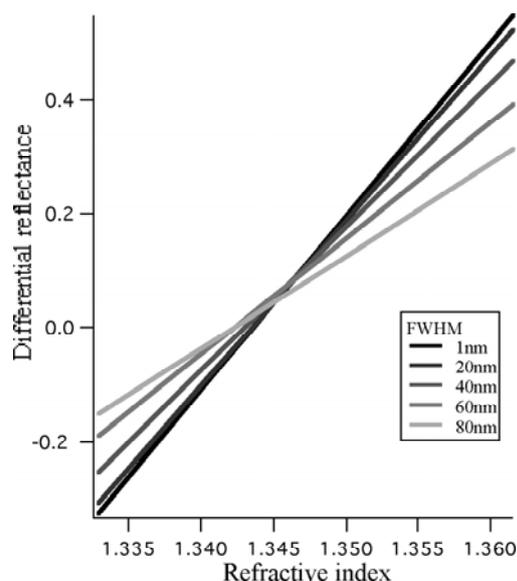


図 4.10 光源のスペルトル幅に対する感度への影響

4.5 応用特性

簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサの応用性、実用性を確認するために、グルコース溶液、エタノール溶液、蒸留水について、屈折率と反射率の関係を確認した。蒸留水については、水温をコントロールすることにより屈折率を変えた。結果を図 4.11 に示す。データは、5回測定したときの平均値である。

この図から屈折率 1.329 から 1.36 近くまでの広い範囲にわたり線形に測定できていることがわかる。グルコース溶液とエタノール溶液測定時の反射率の分散を表 4.3 に示す。この数字と図 4.11 の差分反射率の傾きから屈折率分解能として、 2.35×10^{-4} が得られる。この数字は飛び抜けてすぐれているわけではないが、白色光源と分光器を用いている他の報告^{(3), (4)}と比べても遜色はない。また市販されている卓上型のアッベ屈折計と、ほぼ同じである。

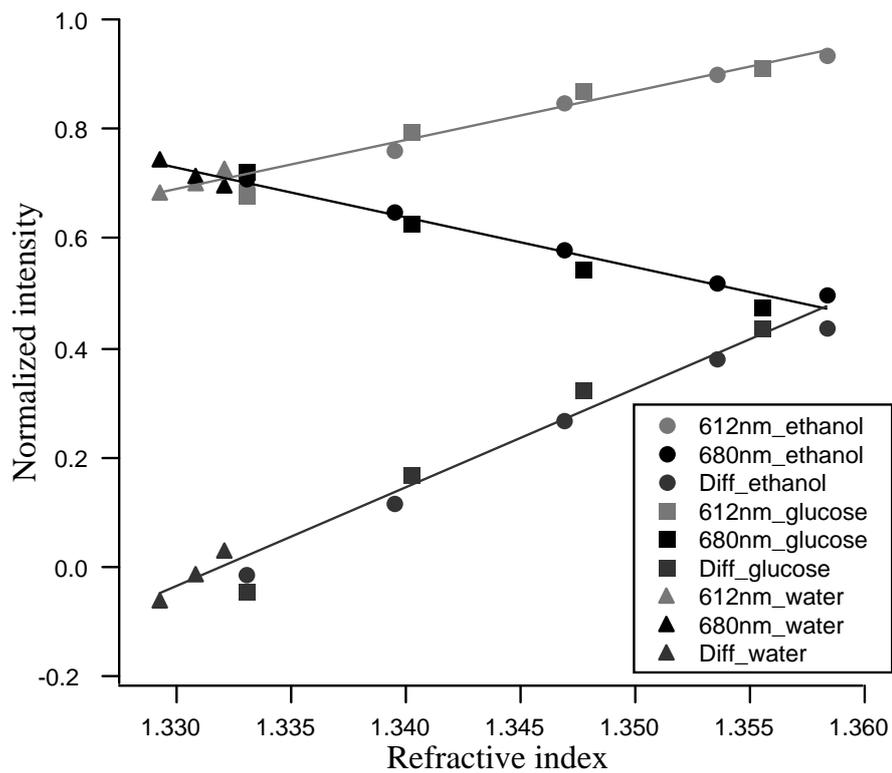


図 4.11 3種類の溶液測定時の特性

表 4.3 反射率の分散

| | RI | 1.3330 | 1.3395 | 1.3469 | 1.3535 | 1.3583 |
|------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ethanol solution | 612nm | 0.0046 | 0.0026 | 0.0020 | 0.0043 | 0.0019 |
| | 680nm | 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0003 | 0.0008 |
| Glucose solution | RI | 1.3330 | 1.3402 | 1.3477 | 1.3555 | 1.3635 |
| | 612nm | 0.0029 | 0.0036 | 0.0054 | 0.0042 | 0.0083 |
| | 680nm | 0.0003 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0002 | 0.0003 |

4.6 結論

簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサを開発した。2個の LED を光源とする用いる反射率差分法を測定原理とし、高感度で携帯性に優れた装置を実現した。屈折率 1.329 から 1.3616 までの溶液を、 2.4×10^{-4} の屈折率分解能で測定できることを実証した。

参考文献

- (1) H. Suzuki, M. Sugimoto, Y. Matsui and J. Kondoh, Fundamental characteristics of a dual-colour fibre optic SPR sensor, *Meas. Sci. Technol.* 17 (2006) 1547–1552
- (2) A. Suzuki, J. Kondoh, Y. Matsui, S. Shiokawa, and K. Suzuki, Sensors and Actuators B 106 (2005) 383–387
- (3) R. C. Jorgenson and S. S. Yee, A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators B* 12 (1993) 213–220
- (4) C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, Monochromatic excitation of surface plasmon resonance in an optical fiber refractive index sensor, *Sensors and Actuators A* 54 (1996) 589–593

第5章

考察

5.1 はじめに

光ファイバ SPR センサの金膜厚の最適化、簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサの開発ということで、第3章および第4章において研究の意義、実験内容、結論をそれぞれ述べた。本研究の目的のひとつは、光ファイバの特徴を生かしたより小型かつ携帯可能で高感度な表面プラズモンセンサを「開発」することである。「開発」の先には実用化研究があり、製品化がある。そこで、そのような光ファイバ SPR センサ開発のロードマップの最終段階あたりから、本研究の課題を考察することは意義のあることと考える。

第5章では、光ファイバ SPR センサの設計、製造そして現場で使用するという観点から、本研究を考察する。またセンサがどれくらいの信号対雑音比 (Signal to noise ratio, SN 比) で信号を検出できるかということは、センサの重要な特性のひとつである。簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサについては、屈折率分解能という形で議論したが、光ファイバ SPR センサから得られる SPR スペクトルの SN 比については特に述べていないので、ここで考察する。実用化の観点からの考察の結果、光ファイバ SPR センサモデルの構築の必要性が明確になる。それについては、本研究のもうひとつの目的である光学定数評価への光ファイバ SPR センサの応用と合わせて述べる。

5.2 実用化への課題

5.2.1 センサ設計段階

製品を設計するときは、市場(アプリケーション)を念頭において設計する。そのアプリケーションから製品の概略仕様が決定される。光ファイバ SPR センサの測定対象、測定屈折率範囲、必要な屈折率分解能が既知として、それらを反映させた設計を行うのには、現在では第3章で行ったように実験で特性を確認しながら行っている。センサ特性を正確にシミュレートできる光ファイバ SPR センサモデルがあれば、そのような実験のかなりの部分を数値計算で置き換えることが可能になり設計に要する時間はかなり短縮できる。また突然のセンサの仕様変更に対しても柔軟に対処できる。したがって設計段階を考えた時の課題として、特性を正確にシミュレートできる光ファイバ SPR センサモデルの構築が必要である。

5.2.2 センサ製造段階

同じ光ファイバ SPR センサであれば、同じ特性を示す。それが製品である。図 5.1 は、同じ製作者が同じように製作した光ファイバ SPR センサの蒸留水に対する SPR スペクトルである。金膜厚は 53.2nm、センシング長 20mm である。9個のセンサ総数の SPR スペクトルの共鳴波長、最小反射率の標準偏差は、それぞれ 3.8nm、5.2%である。これらの標準偏差は、第3章の図 3.15、3.16(38 頁)に見られるように、感度データの大きなエラーバーとなっている。これら標準偏差がいくつ以内であればいいのかは、アプリケーションによる。標準偏差が大きな原因のひとつは、光ファイバ SPR センサの製作過程がすべて手作業ということにあると考えている。クラディングを除去する処理を、カッターナイフの刃先による除去から手作業の介在の余地の小さなアセトンによる溶融処理に変えてセンサを作製した。処理の違いによる SPR スペクトルの違いを、図 5.2 に示す。アセトン処理時の共鳴波長、最小反射率の標準偏差は、それぞれ 1nm、0.5%と格段に向上している。これらの数字は、多くのアプリケーションで実用上十分と考える。

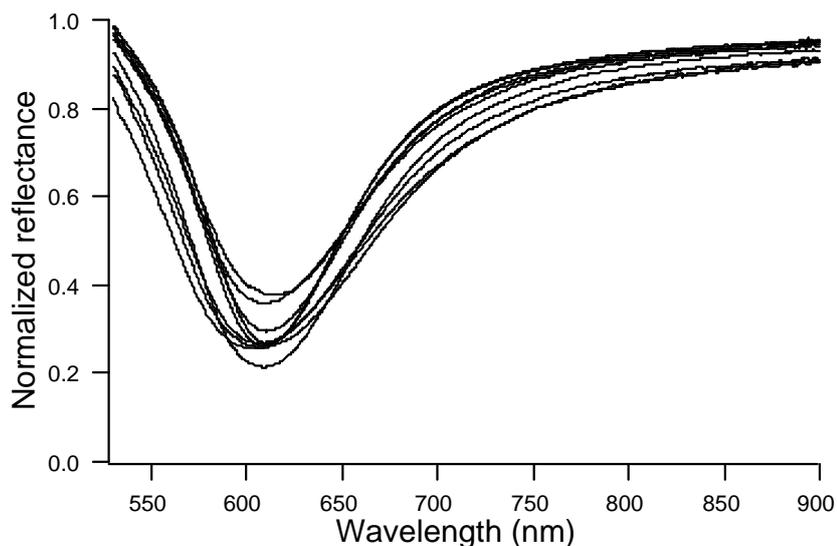


図 5.1 同時製作時のセンサによる SPR スペクトル

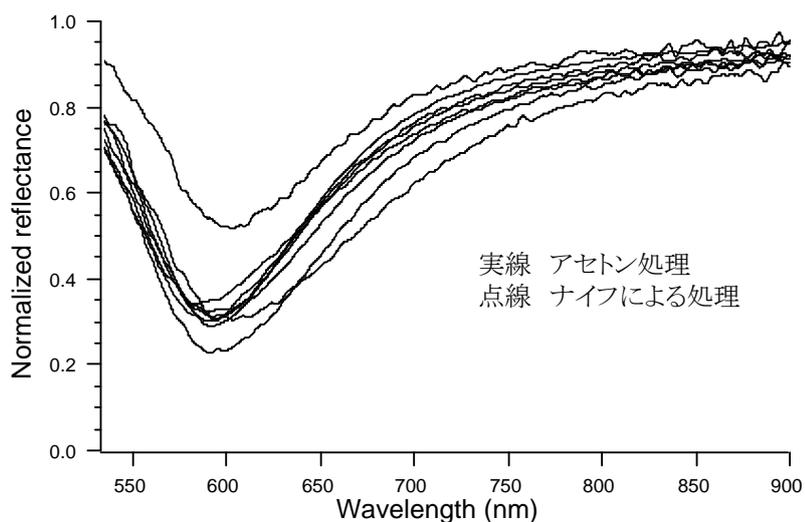


図 5.2 クラディング処理の違いによる SPR スペクトル

5.2.3 センサ使用段階

第4章では簡易型2波長LED光ファイバSPRセンサの開発について述べた。現時点で光ファイバ SPR センサによる溶液屈折率の測定は可能であるが、以下に述べる課題を解決できれば、応用範囲が格段に広がるのが期待できる。実用化に向けては解決すべきそれらの課題をふたつ挙げるとすれば、まず第1は、周囲温度の変動による測定対象の屈折率変動を、どのように補正するかである。たとえば純水の場合、水温が1度変動すると屈折率 1×10^{-4} 変動する。仮に屈折率分解能として $\sim 10^{-5}$ を実現

できたとしても温度補正ができなければ、無意味となろう。第2は、もしセンサ部を使い捨てとしなければ、少なくとも3回程度は使うとすれば、環境中の浮遊微粒子あるいは測定対象である溶液分子などのセンサ表面への吸着・滞留により、共鳴波長が変化するだろう。この変化も補正しなければならない。これらふたつの課題をまとめると、温度がコントロールされかつ清浄な環境とはかけ離れたフィールドに対応した、なんらかの温度、共鳴波長シフト補正機能が必要とされるということである。

5.2.4 SN比について

ここでは現在のマルチモード光ファイバ SPR センサが、どれほどの、SN比で SPR スペクトルを取得できているかについて述べる。通常図 3.3(第3章27頁)の実験系で取得する背景光、空気中、溶液中のスペクトルの A/D 変換された後の信号強度は、図 5.3 に典型的な例を示すが、ほとんど 500～3000counts の範囲内に入っている。3000counts 以上では分光器の検出器である CCD (SONY, ILX511⁽¹⁾)の入出力特性が次第に飽和してくるので好ましくないからである。これらスペクトルは CCD の露光時間が 3ms の場合である。図 5.3 の各スペクトルから、波長 633nm における SPR スペクトルの SN 比を計算する。

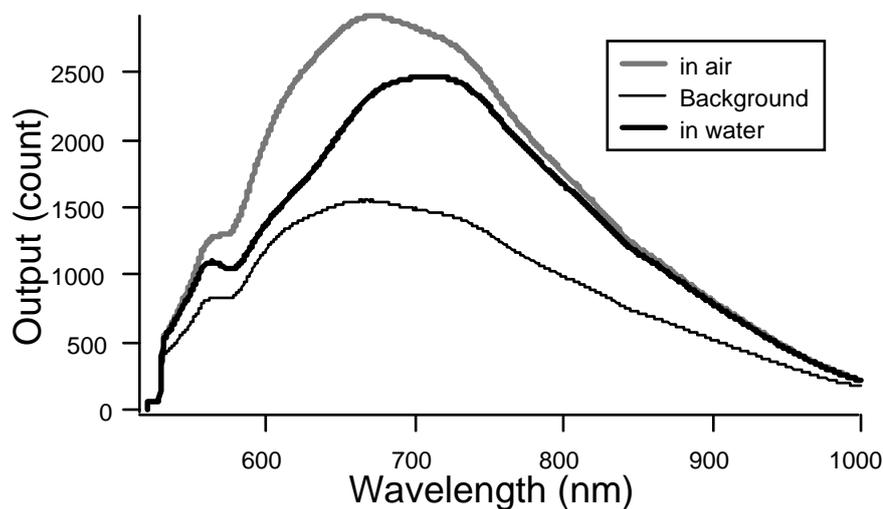


図 5.3 背景光、空気中、溶液中のスペクトル例

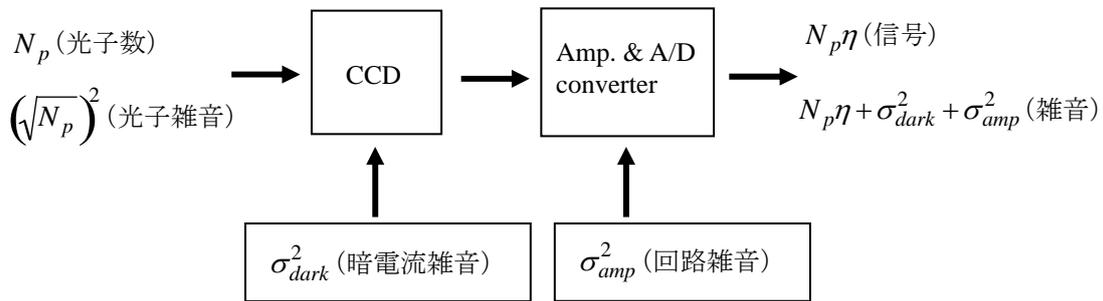


図 5.4 信号処理系と雑音

信号処理系各部における雑音と出力信号(図 5.3 のスペクトル)の雑音の関係を、図 5.4 に示す。ここで η は、CCD の量子効率である。CCD の各ピクセルに入射する光子数を N_p とすると、光子はポアソン分布に従うのでその標準偏差は $\sqrt{N_p}$ となる。 $\sqrt{N_p}$ の二乗が光子の持つ雑音である。A/D 変換された出力信号には、光電変換された光電子の雑音に CCD の暗電流雑音 σ_{dark}^2 とアンプと A/D 変換回路で発生する雑音 σ_{amp}^2 を加算したものがトータルな雑音として存在している。図 5.4 にしたがって背景光、空気中、溶液中のスペクトルの雑音の標準偏差を求める。波長 633nm での背景光、空気中、溶液中のスペクトルの信号強度は、それぞれ 1450, 2620, 1800counts である。分光器 SD2000 の技術資料⁽²⁾によると、SD2000 の暗電流雑音を含む回路雑音の標準偏差は、3.5counts r.m.s. (root mean square) である。また波長 633nm における光子から A/D 変換後のカウントへの変換係数は、41photon/count である。CCD の技術資料⁽¹⁾から量子効率を 0.35 と推測すると、光電子からカウントへの変換係数は 14 electrons/count となる。したがって光電子の雑音も含めると背景光スペクトルの雑音の標準偏差は、 $\sqrt{1450 \cdot 14.4 + (3.5 \cdot 14.4)^2} \cong 152.9$ electron r.m.s. となる。同様に空気中、溶液中のスペクトルの標準偏差はそれぞれ 200.7, 168.7 electron r.m.s. となる。背景光、空気中、溶液中のスペクトルの信号強度(electrons)をそれぞれ D_{BG}, D_{air}, D_{sol} 、それらの標準偏差 (electron r.m.s.) をそれぞれ $\Delta D_{BG}, \Delta D_{air}, \Delta D_{sol}$ として SPR スペクトルの標準偏差を算出する(5.1)式(導出については、第4章の49 頁を参照)に代入すると、 $\Delta R \cong 0.012$ が得られる。もし波長 633nm における反射率 R が 0.5 であれば、SN 比は $R/\Delta R \cong 41.7$ となる。

$$\Delta R = \left\{ \frac{1}{(D_{air} - D_{BG})^2} \Delta D_{sig}^2 + \frac{(D_{sig} - D_{BG})^2}{(D_{air} - D_{BG})^4} \Delta D_{air}^2 + \frac{(D_{sig} - D_{air})^2}{(D_{air} - D_{BG})^4} \Delta D_{BG}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

本実験の場合、スペクトルは通常 CCD の露光時間 3ms で 100 回のメモリー積算 (平均化) を行って取得している。したがって、SN 比は前述の 1 回積算にくらべて 10 倍向上する。その結果、SN 比は 417 となる。これは約 0.3% 以下の測定精度を意味していて、光ファイバ SPR センサとしては十分と考えられる。

5.3 光ファイバ SPR センサモデル構築への課題

第4章では、反射率の差分から溶液の屈折率を推定する光ファイバ SPR センサについて述べた。また SPR スペクトルから溶液の屈折率を推定する研究も、既に紹介したように多く行われている^{(3),(4)}。これらの場合、いずれも屈折率が既知の溶液を光ファイバ SPR センサで測定し、反射率や共鳴波長などの測定量からそのセンサの検量線をはじめに作成する。溶液測定時は、その検量線を参照して屈折率を推定する。一方 Kretschmann 配置のプリズム型 SPR センサは、検量線がなくても SPR センサ表面に存在する溶液あるいは金属や誘電体の薄膜の複素屈折率、膜厚の正確な推定が可能である^{(5),(6)}。プリズム型 SPR センサによる光学定数や膜厚の推定・評価は、SPR スペクトル (反射率 vs 入射角度カーブ) モデルを測定された SPR スペクトルに非線形フィッティングさせることにより行っている。非線形フィッティングとは、測定したい光学定数、膜厚を n, k, d とし、SPR スペクトルモデルによる反射率を $R_i^{model}(n, k, d)$ (モデルを構成するパラメータのうち未知であるものは n, k, d)、測定された反射率を $R_i^{measured}$ と表したとき、(5.2) 式の値を十分小さな値とするような n, k, d の値の組を求めることである。

$$\sum_i \left(R_i^{model}(n, k, d) - R_i^{measured} \right)^2 \quad (i \text{ は } i \text{ 番目の測定}) \quad (5.2)$$

光ファイバ SPR センサでもこのように溶液の光学定数、あるいは薄膜の光学定数と膜厚が評価できるようになれば、その応用の可能性は広がる。本節では、光ファイバ SPR

センサで溶液等の光学定数評価を行うためには、何が必要で、現時点で何がわかっていて、そしてどんな課題があるのか、これらについて考察する。

5.3.1 光学定数評価のための必要条件

光ファイバ SPR センサで溶液や薄膜の光学定数評価が可能となるための必要条件は、プリズム型 SPR センサと対比させて考えればわかりやすい。必要条件の1番目は、実際に測定されている SPR スペクトルを再現できる SPR モデルが存在することである。プリズム型 SPR センサの場合、SPR モデルは実験データをほぼ再現できる(12頁の(2.21)式)。必要条件の2番目は、SPR モデルを動かすときの条件、つまり光の入射条件である。プリズム型 SPR センサの場合、センサへの入射光の波長と入射角度を指定すればいい。なお光の入射条件以外の条件(金属膜の光学定数、膜厚)は既知とする。3番目として、同じ特性を持つ SPR センサを製作できることである。製作するたびに特性が異なるのであれば、SPR モデルの意味がなくなる。これらの条件が満足されれば、非線形フィッティングによる光学定数の評価が可能となるだろう。必要条件をまとめると、以下のようになる。

- 1) 実験データを再現できる光ファイバ SPR モデルが存在すること
- 2) 光ファイバ SPR センサの光の入射条件を規定できること
- 3) 同じ特性を持つ SPR センサを製作できること(再現性)

5.3.2 必要条件について判明していること

5.3.2.1 光ファイバ SPR モデルと実験データとの差異

現在使っている光ファイバ SPR モデルは、光ファイバをスラブ導波路に見立てて構築したものである(導出の詳細については、Appendix B を参照)。第3章で述べたように、このモデルによる理論 SPR スペクトルと実験 SPR スペクトルの差異は、最小反射率(図 3.10 参照)と FWHM(図 3.11 参照)に顕著に見られる。つまり、既存の光ファイバ SPR モデルでは、光学定数の評価は不可能である。差異として現在確認できているのは、これらの図からもわかるように、

- 1) 最小反射率の実験値が 0.5 以下
- 2) 半値全幅 (FWHM) の実験値は、理論値より約 20% 広い

のふたつである。表面プラズモンを励起できるのは、p 偏光である。自然光は、p 偏光と s 偏光を等しい割合で含んでいる。したがって最小反射率が、0.5 以下になることはありえないはずである。これは光ファイバ SPR センサに関するいくつかの文献でも指摘^{(7) (8)}⁽⁹⁾されていることでもある。

相違点の原因のひとつとして、Skew 光線⁽¹⁰⁾の存在が考えられる。導出された理論 SPR スペクトルは、光ファイバ中を伝播する光線が Meridional 光線のみとし、Skew 光線を考慮していない。現実の実験系において、Meridional 光線のみが光ファイバ中を伝播しているとは考えられない (Skew 光線の定義・性質については、Appendix C を参照)。

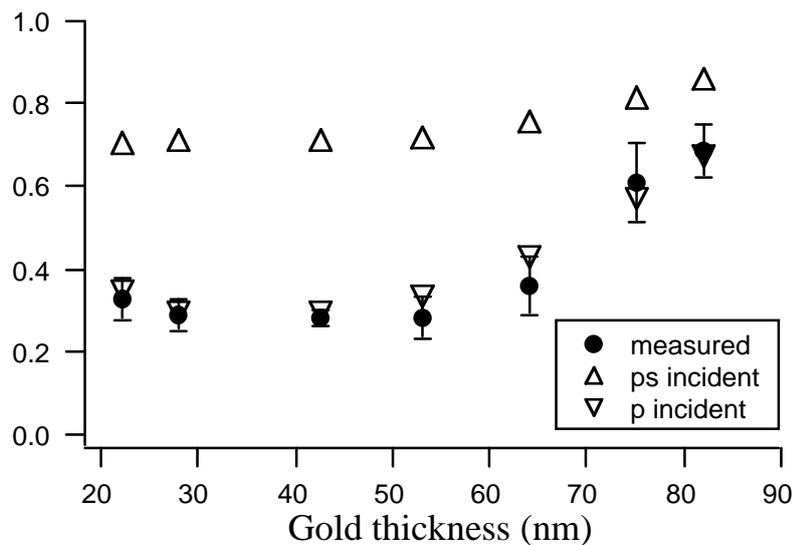


図 3.10 最小反射率の膜厚依存性

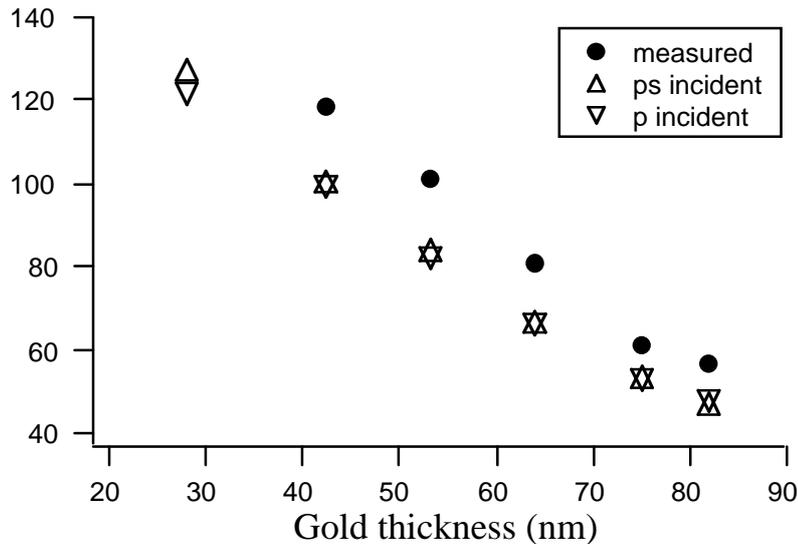


図 3.11 半値全幅(FWHM)の膜厚依存性

5.3.2.2 光ファイバ SPR センサの光入射条件の規定

現在の実験系で、光ファイバへのハロゲンランプからの光の導入は、凹面鏡によって行われている。また実験系を構成する光ファイバは、全長 3m に達するが何カ所かで曲率を持っている。この状態ではセンサへの入射条件は不明で、規定はできない。一方、光ファイバ照明光学系を使えば、透過型センサに対して Skew 光線による入射条件の規定が可能である。

5.3.3 Skew 光線と SPR スペクトル

5.3.2.1 節で述べた光学定数評価のための3つの必要条件是、透過型光ファイバ SPR センサを Skew 光線で照明する、という方法を取れば現在の反射型光ファイバ SPR センサの場合と比較して、達成できる可能性が高いと考える。反射型光ファイバ SPR センサの場合、光ファイバの励起条件を指定することができない。本研究で設計・製作した光ファイバ照明系を使えば、光線の励起条件を規定できる。SPR センサの再現性についても、透過型光ファイバ SPR センサは製作工程が少ない分、反射型光ファイバ SPR センサよりも高いことが期待される。また透過型なので拡散照明も可能である。これらの照明では Meridional 光線も励起されているが、Skew 光線に対するそのパワーの比は圧倒的に小さく無視できる。したがって Skew 光線のみ考えればいいことになる。

最終的には Skew 光線照明時の光ファイバ SPR モデルが必要となる。Skew 光線照明

時の SPR スペクトルの特徴を実験で確認した。その結果をもとに、Skew 光線照明時の光ファイバ SPR モデル導出のためになにが必要とされるかを本節で考察する。

5.3.3.1 Skew 光線照明実験

図 5.5 のようにハロゲンランプからの平行光束を対物レンズで円錐状に集光して、透過型光ファイバ SPR センサの入射端面に照射する。励起されているのはほぼすべて Skew 光線と見なせる。照射位置を端面中心から外周部にずらし、その都度空气中スペクトルと蒸留水の SPR スペクトルを取得する。なお使用した透過型光ファイバ SPR センサのセンサ長は 10mm、金膜厚 40nm である。40nm にした理由は、最小反射率が 0.5 以下を示す可能性が高いからである。透過型でも確認したい。図 5.6 は拡散光照明で、あらゆる位置へ Skew 光線照明していることになる。

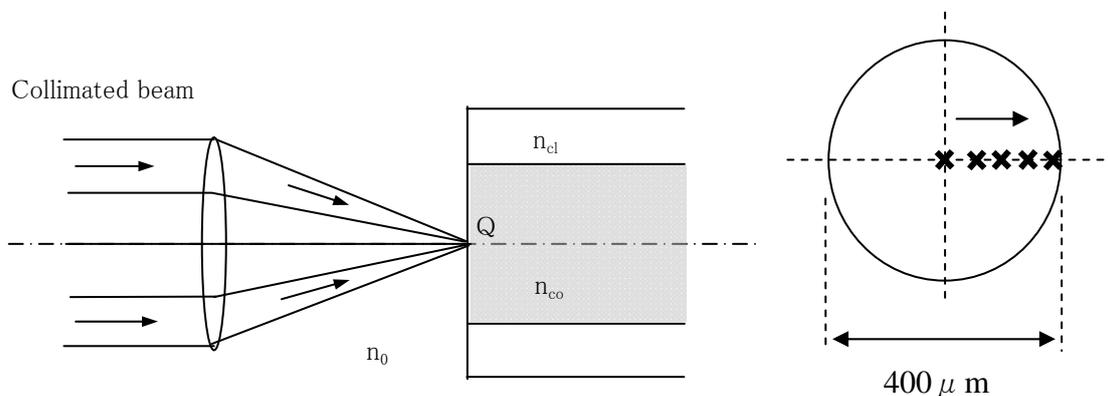


図 5.5 Skew 光線照明と照明位置(右側)

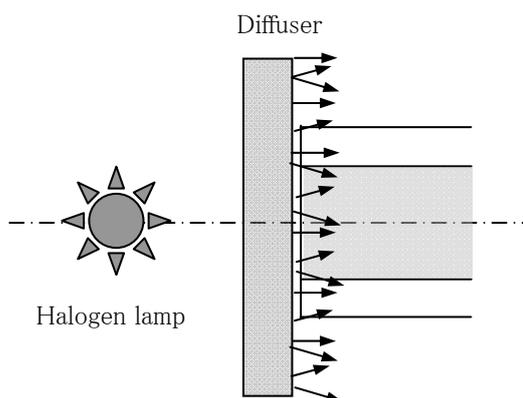


図 5.6 拡散光照明

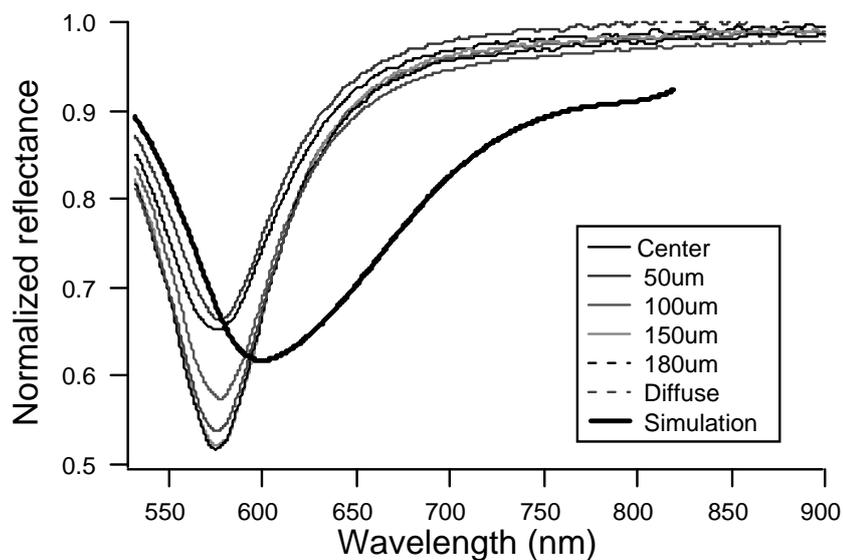


図 5.7 Skew 光線照明時の蒸留水の SPR スペクトル

図 5.7 にあるセンサについての結果を示す。図の中で”Diffuse”は拡散照明を、”Simulation”はスラブ導波路による既存モデルを用いた数値計算結果である。3つのセンサについての結果から、次のような SPR スペクトルの特徴が明らかになった。まず共鳴波長が、同じ膜厚の反射型センサに比べて短波長側に 20nm 前後シフトしている。次に FWHM が反射型センサに比べて小さい。また最小反射率は、照射位置が外側に移るにつれ小さくなっている。図 5.8 に示すように、センシング長が 16mm の場合、0.5以下になっている。このことは、Skew 光線励起の場合、s 偏光もなんらかの形で SPR に寄与していると仮定すると説明できる。

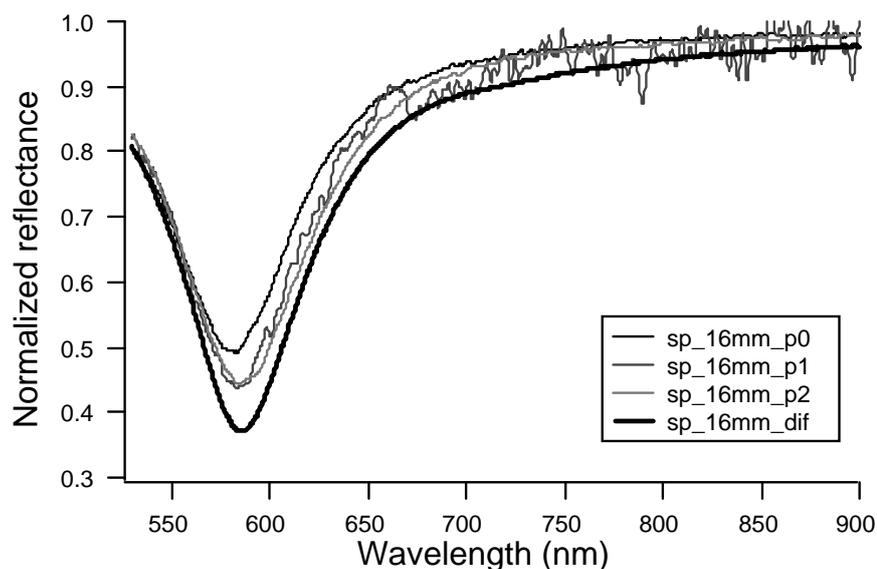


図 5.8 Skew 光線照明時の蒸留水の SPR スペクトル

5.3.4 新しい光ファイバ SPR モデル導出への課題

Skew 光線のみ考えればよい透過型光ファイバ SPR センサのモデルを導出するためには、以上の議論より最小反射率と FWHM を説明できる理論が必要となる。この理論については、単色光源とマルチモード光ファイバ SPR センサの組み合わせについてのフランスのグループの報告⁽¹¹⁾がある。Skew 光線の伝播時、反射位置から見た入射光線の偏光方向が、一定の角度で反射するたびに回転するというものである。これは s 偏光だった光線も(厳密には光線に付随する電磁場が)表面プラズモンの励起に寄与することを意味している。この理論を光ファイバ SPR センサモデルに組み込む必要がある。

図 5.1 表 5.1 の回折効率

| | | ÉZÉiT ₁ éÀr | ÉZÉiTèóéÀr | | áÒè·á·ó | ÉZÉiTèóóÖ | | áKáá·izéÀó |
|----------------|-------------|------------------------|------------|------|---------|-----------|------|------------|
| | | | áÛáCrÜ | éÖrÜ | | áÛáCrÜ | éÖrÜ | |
| MeridionalâDè, | PtEâD | 50 | 50 | 10 | 1 | 50 | 10 | |
| | StEâD | 50 | 50 | 50 | 0.3 | 15 | 15 | |
| | ÉZÉiTèóóÖâv | | | | | 65 | 25 | 0.38 |
| SkewâDè, | PtEâD | 50 | 50 | 10 | 1 | 50 | 10 | |
| | StEâD | 50 | 50 | 10 | 0.3 | 15 | 3 | |
| | ÉZÉiTèóóÖâv | | | | | 65 | 13 | 0.20 |

このことに関連して、分光器のグレーティングの回折効率の偏光方向依存性について考察する。グレーティングの効率(入射光のエネルギーのうち、回折光としてどの程度のエネルギーを取り出せるかを示す値)は、入射光の偏光によって異なる。したがって SPR スペクトルの最小反射率が、回折効率の値によっては 0.5 以下になることがある。表 5.1 について説明する。p 偏光、s 偏光ともに光量にして相対的に 50 ずつセンサに入射したとする。光ファイバ伝播中に偏光方向は変わらないので、センサが空気中にあるとき SPR は起こらずそのままの大きさ 50 で出射する。Meridional 光線の場合、水中にあるときは SPR により p 偏光のみ光量が 10 になったとした。これら出力に回折効率を乗算し、空気中と水中のセンサ出力の比を取ったものが規格化反射率となる。p 偏光と s 偏光に対する回折効率がたとえば表のような数字(1:0.3)であれば、SPR スペクトルの最小反射率が 0.5 以下になることがわかる。一方 Skew 光線の場合、s 偏光も p 偏光と同様に SPR に寄与すると仮定した。最小反射率はやはり 0.5 以下になる。以上より、確かに Meridional 光線励起でも最小反射率が 0.5 以下にはなるが、現実に Meridional 光線のみがマルチモード光ファイバ中を伝播することは考えにくいこと、及び図 5.7 に示すように Skew 光線励起のときに最小反射率が実際に 0.5 以下になっていることを考慮すると、マルチモード光ファイバ SPR センサでは、Skew 光線の存在により s 偏光も SPR に寄与していると仮定するのが妥当と考える。

反射型光ファイバ SPR センサのモデルの実現性は、光線の励起条件をどう規定できるかに依る。そのためには、現在の実験系での光線の解析(伝播している光線の種類、角度分布など)から始める必要がある。このモデルができれば、測定対象が屈折率異方性を有する薄膜(たとえば Langmuir-Blodgett 膜)の光学定数も、Appendix D に記

載した反射率を導入することにより評価可能となるだろう。屈折率異方性を有する媒質については、さらに Appendix E に述べてある波数の補正項による詳細な SPR の解析が可能となるだろう。

5.4 まとめ

第5章では、光ファイバ SPR センサの設計、製造そして現場で使用するという実用化の観点から本研究を考察した。また SN 比についての考察も加えた。さらに光学定数評価のための光ファイバ SPR モデルについても考察した。結果を以下にまとめる。

1) 実用化の観点からの考察結果

- a) 設計効率化のために光ファイバ SPR モデルが必要である
- b) 同じ特性のセンサを再現性よく作製する技術が必要である
- c) 温度が変動する清浄でない環境下でもセンサが正常に機能するための、センサ特性の変化を補正する機能が必要である。

2) SN 比は数 100 あり、センサとしては十分である。

3) 光学定数評価のための光ファイバ SPR モデルの考察結果

光学定数評価を可能とする必要条件是、前述の a), b) に

- d) 光ファイバ SPR センサへの光の入射条件を指定できること

を加えた3つである。これらの必要条件に対して判明していることは、

- e) スラブ導波路から導出した既存の光ファイバ SPR モデルでは、実験値との乖離が大きいため、光学定数の評価は不可能
- f) 光ファイバ照明光学系を使えば、透過型センサに対して Skew 光線による励起条件の規定が可能。

である。Skew 光線を使った実験と他の研究の調査から、光学定数の評価を可能とするためには、

- g) Skew 光線反射時の偏光方向の回転を考慮しなければならない

以上が今後の課題として明確にできた。

参考文献

- (1) <http://www.oceanoptics.com/technical/engineeringdocs.asp>
- (2) <http://www.oceanoptics.com/products/usb2000.asp>
- (3) C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, A. El-Shaikh and H. Gagnaire, Fiber optic chemical sensor based on surface plasmon monochromatic excitation, *Anal. Chim. Acta* 319 (1996) 121-127
- (4) Darcy J. Gentleman, Louis A. Obando, Jean-Francois Masson, John R. Holloway and Karl S. Booksh, Calibration of fiber optic based surface plasmon resonance sensors in aqueous systems, *Anal. Chim. Acta* 515 (2004) 291-302
- (5) K. A. Peterlinz, R. Georgiadis, Two-color approach for determination of thickness and dielectric constant of thin films using surface plasmon resonance spectroscopy, *Optics Communications* 130 (1996) 260-266
- (6) L. Levesque, B. E. Paton and S. H. Payne, Precise thickness and refractive index determination of polyimide films using attenuated total reflection, *Appl. Opt.* 33 (1994) 8036-8040
- (7) Fabrice Bardin, Ivan Kasik, Alain Trouillet, Vlastimil Matejec, Henri Gagnaire, and Mirek Chomat, *Appl. Opt.* 41 (2002) 2514-2520
- (8) Louis A. Obando, Karl S. Booksh, Tuning Dynamic Range and Sensitivity of White-Light, Multimode, Fiber-Optic Surface Plasmon Resonance Sensors, *Anal. Chem.* 71 (1999) 5116-5122
- (9) Surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators B* 12 (1993) 213-220
- (10) A. W. Snyder and J. D. Love, *Optical Waveguide Theory*, Chapman and Hall Ltd. (1983)
- (11) W. B. Lin, N. Jaffrezic-Renault, A. Gagnaire and H. Gagnaire, The effects of polarization of the incident light-modeling and analysis of a SPR multimode optical fiber sensor, *Sensors and Actuators* 84 (2000) 198-204

第6章

結論

本研究の目的は、光ファイバの特徴を生かしたより小型で高感度な表面プラズモン共鳴 (SPR) センサを開発することである。また応用として、エタノール溶液などの屈折率の評価方法を研究する。そのために行った研究内容と成果を以下にまとめる。

- 1) 光ファイバ SPR センサの特性は、金薄膜の光学定数と膜厚に左右される。より正確なシミュレーションを可能にするために、光ファイバ SPR センサの金薄膜を真空蒸着する条件と同じ条件で作成された金薄膜の光学定数を、エリプソメトリーにより実測した。屈折率の実数部、虚数部ともに Palik のデータとおおよそ一致した。屈折率の実数部、誘電率の虚数部の金膜厚に対する依存性が明らかになった。また金の蒸発量と堆積する膜厚の検量線が得られ、金膜厚をより正確にコントロールできるようになった。
- 2) SPR スペクトル形状とセンサ感度の金膜厚依存性を調べ、光ファイバ SPR センサとして最適な金膜厚を見いだした。約 65nm の金膜厚のセンサが、被測定対象の屈折率変化に対して感度が高く、また SPR スペクトルの形状を表す Quality factor ももともと優れていることが判明した。
- 3) 溶液の屈折率を簡便に測定できかつ可搬性にも優れた、光ファイバ SPR センサによる簡易型2波長 LED 光ファイバ SPR センサを開発した。分光スペクトルではなく、固定された2波長における反射率の差分を取り、その値から屈折率を決定した。光源としてハロゲンランプではなく LED を、受光素子としてフォトダイオードを使用した。蒸留水、エタノール溶液、グルコース溶液について、測定し評価を行った。その結果、屈折率範囲 1.329 から 1.360 を 2.35×10^{-4} の精度で測定できた。この値は、市販されている卓上型アッペ屈折計と同等である。LED から光ファイバへの結合効率と光

カップラーのクロストーク特性を向上させれば、 10^{-5} 以下のかなり高精度な溶液屈折率センサが実現できる可能性がある。

- 4) センサ実用化の観点から、以下の考察結果を得た。センサを設計する際、効率的に精度のいい設計をするためには、センサ特性を正確に再現できる光ファイバ SPR モデルが必要である。またセンサの製造に際しては、同じ特性のセンサを作製する技術が必要である。現時点では、作製されたセンサのひとつひとつの特性の違いが大きい。さらに、温度が変動する清浄でない環境下でもセンサが正常に機能するための、センサ特性の変化を補正する機能が必要である。

この光ファイバ SPR モデルについては光学定数の評価のための実験と考察から、

- 5) スラブ導波路から導出した既存の光ファイバ SPR モデルでは、実験値との乖離が大きいため、光学定数の評価は不可能である。Skew 光線を使った実験と他の研究の調査から、光学定数の評価を可能とするためには、Skew 光線を特徴づける角度 θ_ϕ の導入と、反射時の偏光方向の回転を考慮しなければならぬという結論を得た。

最後に本研究に付随した成果を以下に述べる。屈折率異方性を持つ LB 膜の光学定数、膜厚評価のために、対象となる LB 膜が1軸性の分子配向を持つと仮定し、反射率の計算プログラムを作成した。Yeh formalism を採用している。また光学定数、膜厚評価の方法に、シミュレーションという数値計算だけでなく、より表面プラズモンの理論に根ざした指針を与えるために、プリズム/金薄膜/LB 膜/周囲環境という4層モデルに対する分散関係を導いた。この分散関係より、LB 膜の光学定数、膜厚の変化に対する SPR スペクトルへの影響を、解析的に評価できる。

Appendix A

エリプソメトリーによる金薄膜の光学定数と 膜厚の測定

1. エリプソメトリーの原理

エリプソメトリーでは光学定数を直接測定できない。測定できるのは、複素屈折率 n と k 、膜厚 d を反映した物理量である ψ と Δ である。この ψ と Δ から、仮定した測定対象についての光学モデルを用いてデータ解析により、複素屈折率 n と k それに膜厚 d を算出する。

図 A.1 に反射によるエリプソメトリーの測定原理図を示す。試料に入射した直線偏光は、反射により楕円偏光となる。この偏光状態は、試料のもつ n , k , d を反映している。したがって偏光状態を測定・解析して n , k , d を求める。偏光状態は、 p 偏光と s 偏光に対するフレネルの反射係数 R_p , R_s の比 ρ で表す。そしてその ρ と R_p , R_s , ψ と Δ の関係は、次の (A.1) 式で定義される。

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (\text{A.1})$$

したがって ψ と Δ は以下のように表現できる。

$$\Psi = \tan^{-1}|\rho| \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta = \arg(\rho) \quad (\text{A.3})$$

エリプソメトリーではこの ψ と Δ を測定する。金薄膜の場合について、次節で詳細に説明する。

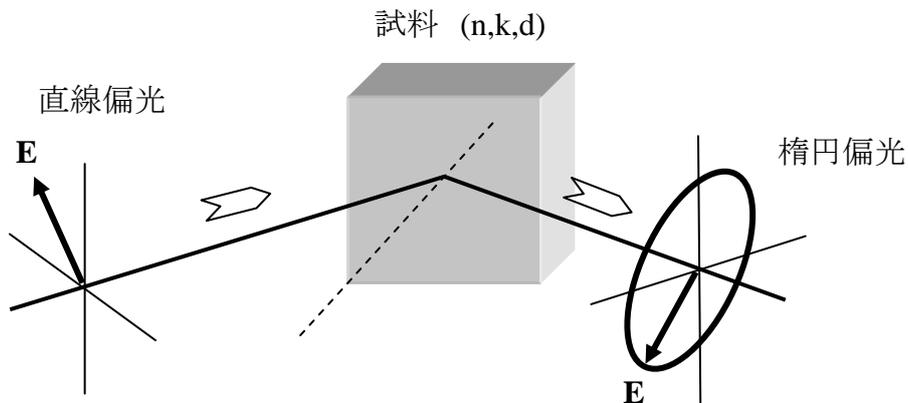


図 A.1 反射によるエリプソメリーの測定原理

2. 金薄膜の測定

2.1 金薄膜の測定及びデータ解析方法

測定試料は、両面とも研磨された石英ガラス基板の上に金薄膜を蒸着したものである。後に述べる透過率測定をまず行い、次にエリプソメーターによる測定を行う。この試料の光学モデルを図 A.2 に示す。金薄膜は一様で光学的な異方性はないものとする。この試料で未知であるパラメーターは、金の複素屈折率の実数部 n と虚数部 k 、それに膜厚 d の3つである。光学モデルには、測定パラメーターとしてさらに入射角 ϕ と光の波長 λ が加わる。偏光状態を記述する ρ は、したがって

$$\rho = \rho(n, k, d) \quad (\text{A.4})$$

となる。

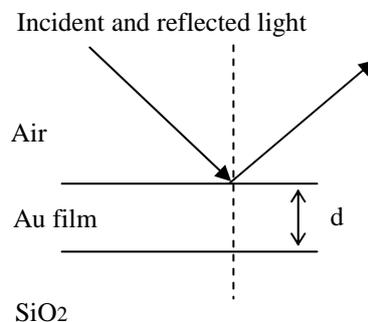


図 A.2 光学モデル

金属薄膜の場合、一般に ϕ と Δ は膜厚による変化に対して敏感ではない。したがっ

てエリプソメトリーだけで金薄膜の膜厚を得ることは、ほとんど不可能である。そこで膜厚の変化に対してより敏感な透過率 T を測定し、データ解析に独立した測定量として加える⁽¹⁾。 ρ と同様に T は n, k, d の関数である。

$$T = T(n, k, d) \quad (\text{A.5})$$

垂直入射に対する透過率を測定する。したがって測定パラメーターは波長だけとなる。

エリプソメトリーは multiple-angle-of-incidence (MAI) という方法で行う⁽²⁾。複数の入射角度で ψ と Δ を測定する。異なった入射角度で得られた ψ と Δ の間に相関がなければ、未知のパラメーターの数が多いときに有効である。ある入射角度で得られた ψ と Δ を、ポワンカレ球上の座標 (Stokes パラメーター) に変換して表現する。 ψ, Δ とポワンカレ球上の座標 (S_x, S_y, S_z) の関係は以下である。

$$\begin{aligned} S_x &= \cos(2\psi) \cos(2\Delta) \\ S_y &= \cos(2\psi) \sin(2\Delta) \\ S_z &= \sin(2\psi) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

エリプソメトリーにおけるデータ解析とは、測定値と光学モデルが与える理論値の差の絶対値の二乗をゼロもしくは最小とするようなパラメーターの組を見いだすことである。そのために金薄膜の場合、膜厚を求めるための次のようなエラー関数をつくる。

$$G_i(n, k, d) = \sum_{j=1}^M (\bar{S}_{ij}^c(n, k, d) \cdot \bar{S}_{ij}^m - 1)^2 + \frac{(T_i^c(n, k, d) - T_i^m)^2}{\alpha}, \quad j=1, 2, 3, 4 \quad (\text{A.7})$$

これは波長 i についてのエラー関数である。ここでスーパースクリプト c, m は、それぞれ理論値と測定値を表す。また \bar{S}_{ij} は (A.6) 式によって表され偏光状態を反映している i 番目の波長の j 番目の入射角度に対応した Stokes ベクトルである。定義からこのベクトルの絶対値は1である。(A.7) 式の右辺第2項が透過率に関わる項であり、分母の α は重み係数である。もっとも小さなエラーを与える α を選択するのが基本である。膜厚は波長に依らず一定である。そこで膜厚を見いだす最終的なエラー関数は、以下となる。ここで i は波長である。

$$G_{total}(n,k,d)=\sum_i G_i(n,k,d), \quad i=1,2,3 \quad (\text{A.8})$$

(A.8)式を用いて膜厚 d を決定した後、第2項を消去した(A.7)式にその d の値を代入しエラー関数として測定波長全域に渡って n, k を求める。このようにしてある試料についての光学定数を決定する。

作製し測定する試料は、ひとつの膜厚につき1枚である。したがって得られた光学定数について統計的な誤差評価はできない。ここでは1枚の試料から得られた光学定数の理論値との差分を測定誤差とする。その計算方法を以下に示す⁽³⁾。

いまパラメーター n, k, d を成分とするベクトル \mathbf{B} を考える。(A.7)式の最小値を与えるベクトルを $\mathbf{B}_0=(n_0, k_0, d_0)$ として(A.7)式を \mathbf{B}_0 まわりにテイラー展開する。3次以上の高次の項は無視する。

$$G(\bar{\mathbf{B}})-G(\bar{\mathbf{B}}_0)=\frac{\partial G}{\partial n} \Delta n+\frac{\partial G}{\partial k} \Delta k+\frac{\partial G}{\partial d} \Delta d+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial n} \Delta n+\frac{\partial}{\partial k} \Delta k+\frac{\partial}{\partial d} \Delta d\right)^2 G \quad (\text{A.9})$$

最小値であるから上式の1次導関数は、いずれもゼロである。ここで $G(\mathbf{B})$ の断面を考える。たとえば $\mathbf{B}_k=(n_0, k, d_0)$ としたとき、 $\Delta n=\Delta d=0$ であるから上式より(A.10)式が得られる。これは k 近傍で放物線を描く。

$$G(\bar{\mathbf{B}}_k)-G(\bar{\mathbf{B}}_0)=\frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial k^2} \Delta k^2 \quad (\text{A.10})$$

(A.10)式の左辺を δG と表現すると、光学モデルと測定値の差分 δk が得られる。

$$\delta k=\sqrt{\frac{2\delta G}{\partial^2 G/\partial k^2}} \quad (\text{A.11})$$

同様に $\delta n, \delta d$ も求めることができる。

2.3 測定

ていねいに洗浄した石英基板上に真空蒸着装置を用いて6種類の異なった膜厚の試料を作成した。タングステンボート上に、電子天秤で計量したアセトン洗浄後の金の細線を載せ 3.5×10^{-6} torr の真空度にて蒸着した。金の重量は、それぞれ 9.2, 14.3,

24.3, 36.0, 45.2mgである。ボートと石英基板の距離は約13.5cmである。これは光ファイバに金を蒸着するときの距離と同じである。アニーリングは行っていない。

測定はまず透過率から行った。使用した分光器は島津製作所製のUV-3100 PCである。試料基板に対して垂直に測定光が入射する配置で行った。その後透過率を測定した試料の裏面(石英基板)にグリセリン(屈折率 1.4746)を含んだ濾紙小片を付着させ、エリプソメーターで測定した。こうすることにより裏面はほぼ完全な散乱面となり、裏面反射光の寄与は消失する。つまり同一試料の同一箇所への2種類の測定が可能になる。使用したエリプソメーターは、4ゾーン消光型分光エリプソメーターである。入射角度は60、70、80、85度の4種類、測定波長範囲は400nmから820nmまで5nm間隔で行った。

2.4 AFMによる試料の表面観察

エリプソメーターは、試料表面の構造に敏感である。表面プラズモンの特性も金属薄膜の表面ラフネスに影響を受ける^{(4), (5)}。そこで今回作成した試料表面をAFMで観察し、表面ラフネスを調べた。図A.3から図A.5に金薄膜の試料表面のAFM像を、図A.6には金薄膜を蒸着した石英基板表面のAFM像を示した。また図A.7から図A.10には、AFM像に対応するプロファイルを示した。表A.1に示すように、平均二乗粗さは、膜厚の増加とともに減少している。

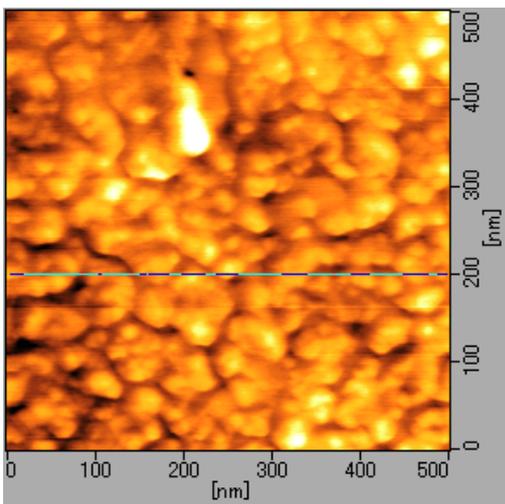


図 A.3 蒸発量 9.2mg 膜厚不明

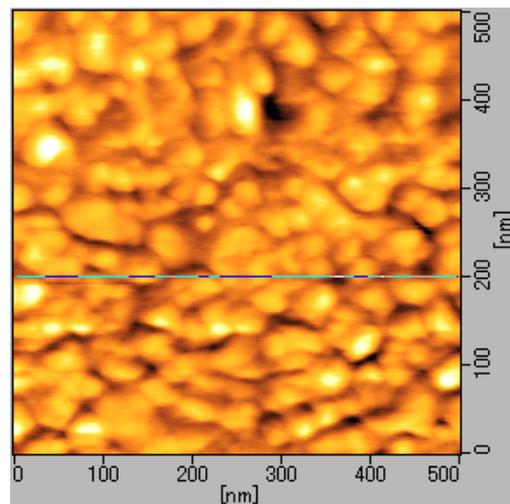


図 A.4 蒸発量 14.3mg 膜厚 20.4nm

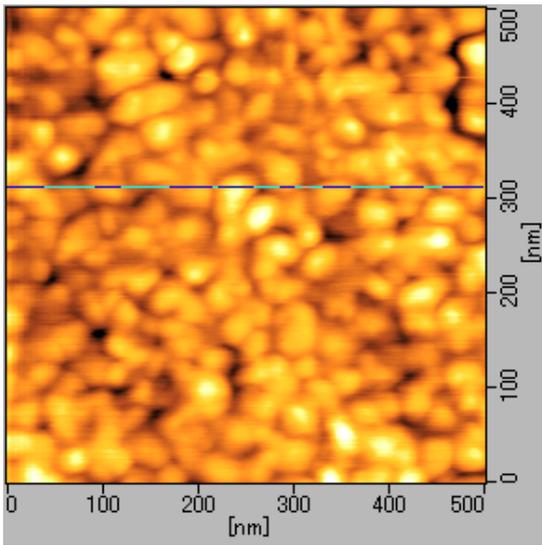


図 A.5 蒸発量 24.3mg 膜厚 35.0nm

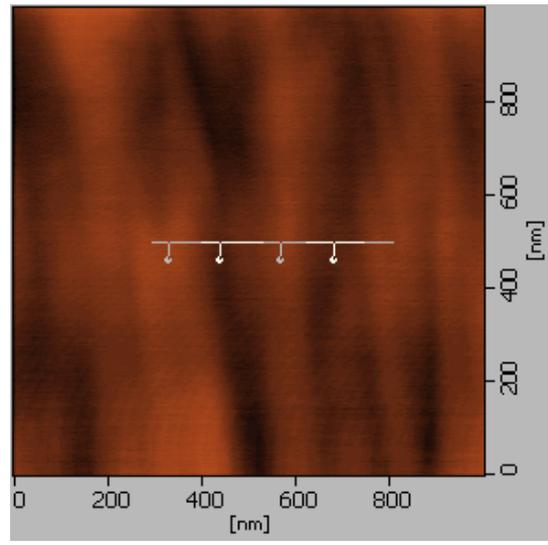


図 A.6 石英基板

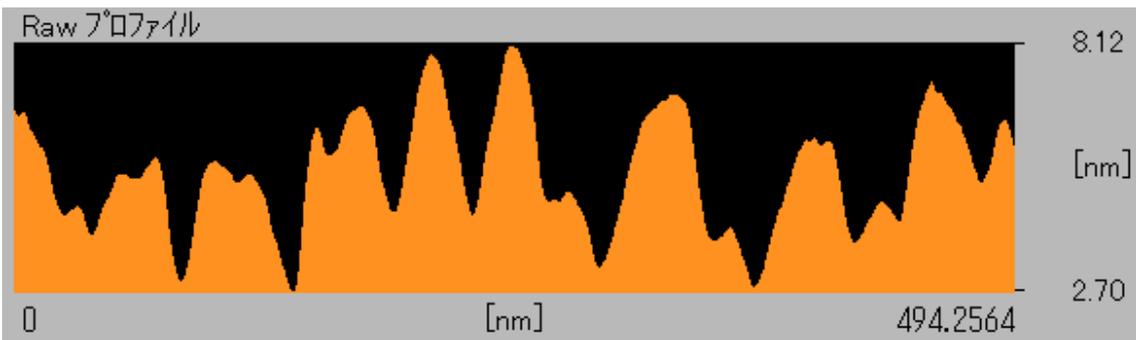


図 A.7 プロファイル(蒸発量 9.2mg 膜厚不明)

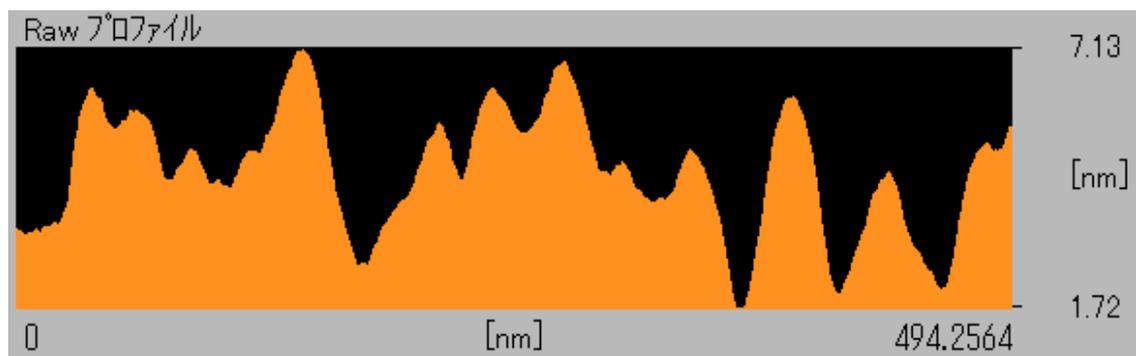


図 A.8 プロファイル(蒸発量 14.3mg 膜厚 20.4nm)

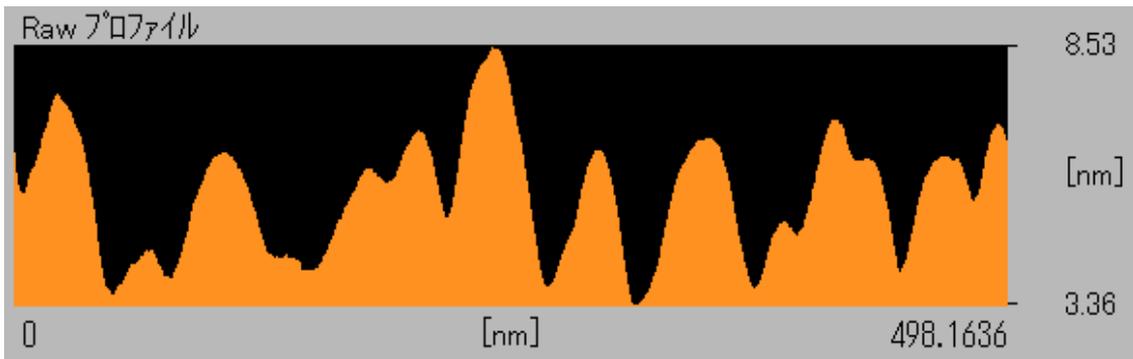


図 A.9 プロファイル(蒸発量 24.3mg 膜厚 35.0nm)

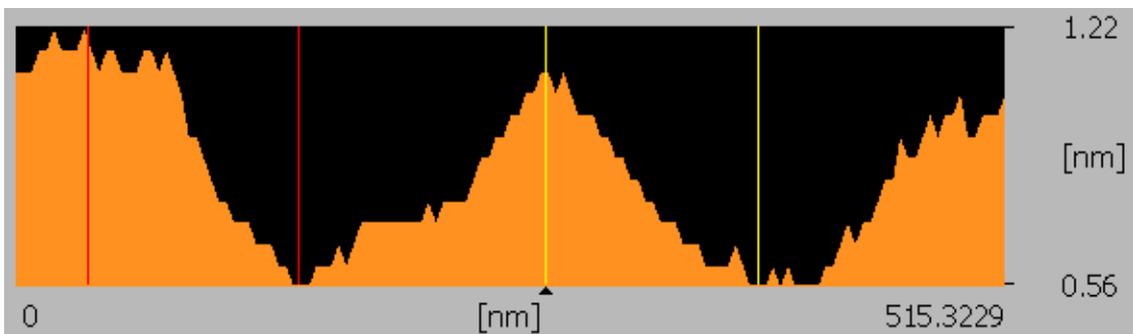


図 A.10 プロファイル(石英基板)

表 A.1 膜厚と平均二乗粗さ

| 試料 | 蒸発量 (mg) | 平均二乗粗さ (nm) | 膜厚 (nm) |
|------|----------|-------------|---------|
| 試料CP | 9.2 | 1.627 | 1.627 |
| 試料CQ | 14.3 | 1.401 | 20.4 |
| 試料CR | 24.3 | 1.307 | 35 |
| 試料CS | 36 | 1.217 | 51.3 |
| 試料CT | 45.2 | 1.217 | 63.4 |
| 石英基板 | | 0.243 | |

3. 結果と考察

3.1 光学モデルの妥当性について

蒸発量 14.3mg の試料についての測定された ϕ と Δ と、データ解析によって得られた n , k , d から算出した ϕ と Δ のカーブを図 A.11 に示す。また測定された透過率カーブと、同様に n , k , d から算出した透過率のカーブを図 A.12 に示す。 ϕ と Δ それぞれに透過率カーブにおいても理論値と測定値は良く一致していて、今回想定した光学モデルとそれを

基礎としたエラー関数の妥当性を示している。しかし蒸発量 9.2mg の試料については、光学定数を決定することができなかった。この試料の AFM 観察結果とその断面プロフィールから推測できるように、表面ラフネスが推定膜厚に比して大きく平坦な表面を仮定した光学モデルでは対応できないものと思われる。この試料以外は誤差の程度の差こそあれ図 A.2 の光学モデルで光学定数を決定することができた。膜厚と蒸発量の関係を図 A.13 に示す。蒸発量 45.2mg の試料の膜厚の誤差が大きい、全体としては良好な比例関係にある。表 A.2 に膜厚と蒸発量の関係を数字で示してある。

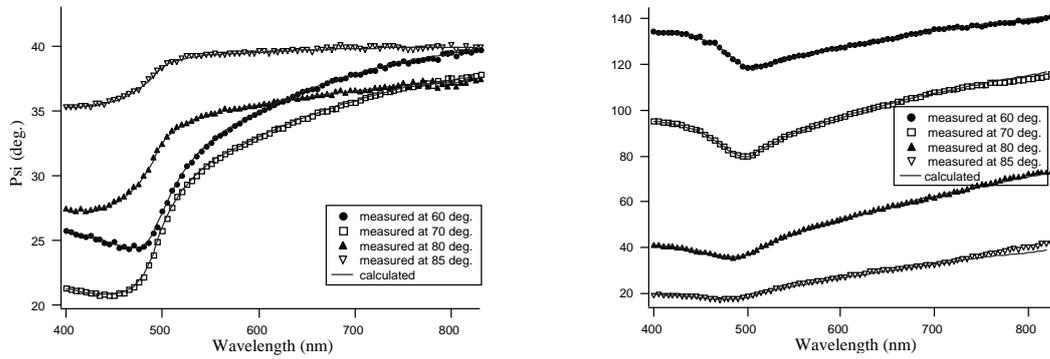


図 A.11 ϕ と Δ の測定カーブと計算カーブ

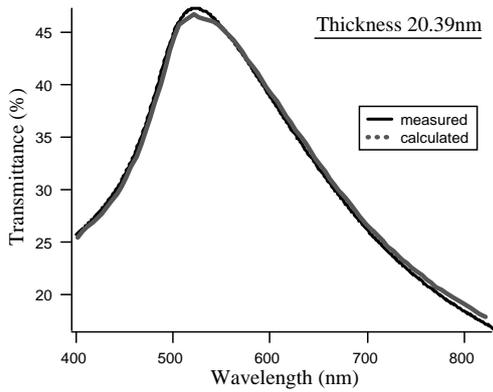


図 A.12 透過率カーブ

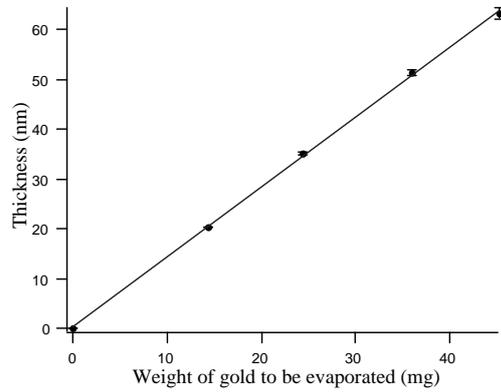


図 A.13 膜厚と蒸発量

表 A.2 蒸発量と膜厚及び関係諸量

| 蒸発量 (mg) | 測定波長 (nm) | 屈折率 n | 消光係数 k | 膜厚 d (nm) | 膜厚誤差 (nm) |
|----------|---------------|----------|----------|-----------|-----------|
| 14.3 | 450, 550, 650 | 1.00E+06 | 3.63E-10 | 20.4 | ±0.1 |
| 24.3 | 400, 600, 750 | 1.00E+05 | 2.05E-09 | 35 | ±0.2 |
| 36.0 | 450, 550, 650 | 1.00E+05 | 3.80E-10 | 51.3 | ±0.7 |
| 45.2 | 500, 550, 600 | 1.00E+06 | 9.12E-11 | 63.4 | ±1.1 |

3.4.2 理論値と測定値の誤差(差分)について

(A.11)式を用いて、得られた n , k , d の測定値(測定された ψ , Δ から計算される値)との誤差を評価した。図 A.14 に各膜厚ごとの誤差(絶対値)が示されている。屈折率の実数部 n については、730nm 以下の領域であればどの膜厚においても大旨 0.01 以下である。虚数部 k については、膜厚 35.0nm と 63.4nm の試料の誤差が大きい。またいずれの膜厚についても、長波長になるにしたがい k の誤差は大きくなっている。膜厚が大きいと金薄膜の裏面からの反射光は減少する。また波長が長くなると、単位角度当たりの光路長が増大する。これらは k の変化に対する感度の低下をもたらす。さらに機器側の原因として、長波長における受光素子である光電子増倍管の低い量子効率が考えられる。

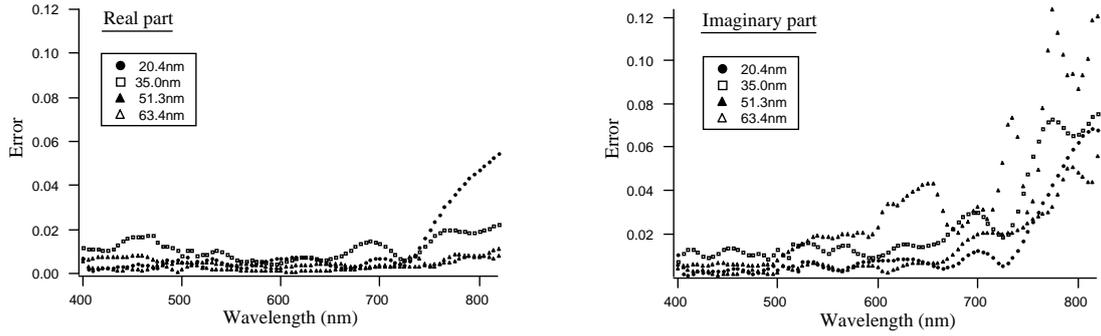


図 A.14 n, k の誤差

3.4.3 複素屈折率、誘電関数について

図 A.15 に膜厚ごとの屈折率の実数部と虚数部を示す。実数部のデータは、Palik のカーブと 450nm 以下を除けばほぼ一致している。500nm から 620nm にかけて膜厚による違いが、わずかであるが見られる。たとえば 550nm では膜厚が 20.4nm, 35.0nm, 51.3nm と厚くなるにしたがい、屈折率は 0.416, 0.382, 0.361 と減少している。減少幅(差分)は、0.034, 0.021 である。図 A.14 よりこれら差分の大きさは誤差より十分に大きく、膜厚により屈折率が異なることは妥当と考えられる。なお膜厚 51.3nm と 63.4nm の試料の屈折率は、ほぼ同じである。膜厚による違いは誘電関数の虚数部により明瞭に認められる。図 A.16 には、膜厚が 20.4nm, 35.0nm, 51.3nm の試料の誘電関数が表示されている。実数部では膜厚による違いは認められないが、虚数部では膜厚が減少するに従い、値の増加が認められる。

この膜厚依存について、その原因を推測するために Drude モデルが考えている膜厚の範囲でも成り立つと仮定して定性的な説明を試みる。このモデルによると金属の誘電関数の実数部 ϵ_{real} 、虚数部 ϵ_{imag} は、 $\omega\tau \gg 1$ のとき次式で与えられる。

$$\epsilon_{real}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{A.12})$$

$$\epsilon_{imag}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} \quad (\text{A.13})$$

ここで ω_p 、 τ はそれぞれプラズマ角周波数と電子が格子振動により散乱されるまでの平均時間(緩和時間)である。金(バルク)の室温におけるフェルミ速度は 1.39×10^6 m/sec⁽⁶⁾、自由電子の平均自由行程は 380 \AA ⁽⁷⁾ である。したがって緩和時間は $2.73 \times$

10^{-14}sec である。さてここで膜厚 51.3nm, 35.0nm, 20.4nm の金薄膜の、波長 600nm における実測された誘電関数の虚数部の値 1.365, 1.473, 1.587 をもたらす緩和時間を、 $\omega_p = 1.37 \times 10^{16}/\text{sec}$ として (A.13) を用いて計算してみる。膜厚 51.3nm, 35.0nm, 20.4nm の順に、 4.42×10^{-15} , 4.10×10^{-15} , $3.80 \times 10^{-15}\text{sec}$ となる。バルク状の金の緩和時間より6、7倍短くかつ膜厚が減少するにしたがい緩和時間も短くなっている。これは、電子の平均自由行程前後の膜厚では、もはや空気と石英基板との界面による電子の散乱、反射を無視できないことを示唆している。膜厚が減少すれば、電子は平均自由行程を移動する前に界面に衝突する確率が高くなるのである。結果として緩和時間が減少してくる、つまり誘電関数の虚数部が増加してくると思われる。実数部については、(A.12)より緩和時間には影響されない。金膜厚と誘電率の関係をDrudeモデルで考えたが、厳密に議論するためには、界面での散乱・反射だけでなく、表面粗さや結晶粒のサイズなども考慮しなければならない。なおプラズマ角周波数は次式を用いて算出した。今回得られた金の誘電関数の膜厚依存性は、他でも同様な結果が報告されている⁽⁸⁾。

$$\omega_p^2 = ne^2 / m\epsilon_0 \quad (\text{A.13})$$

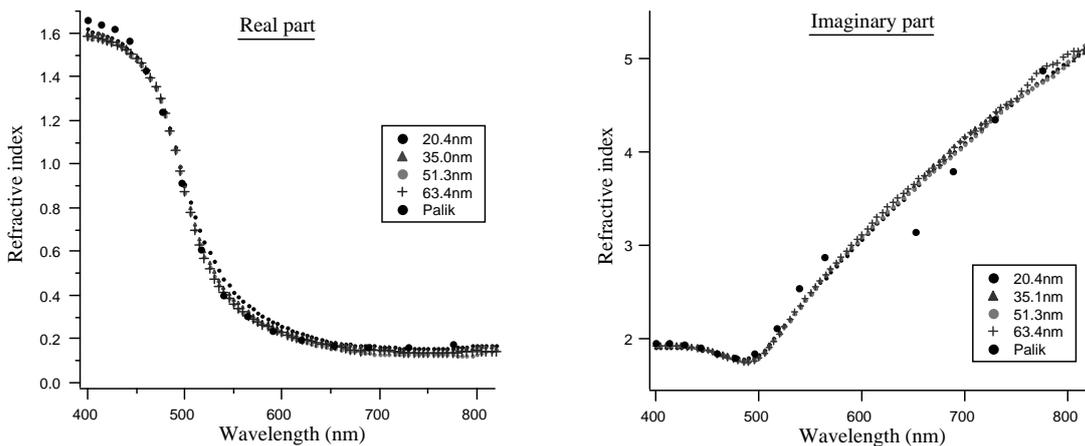


図 A.15 屈折率

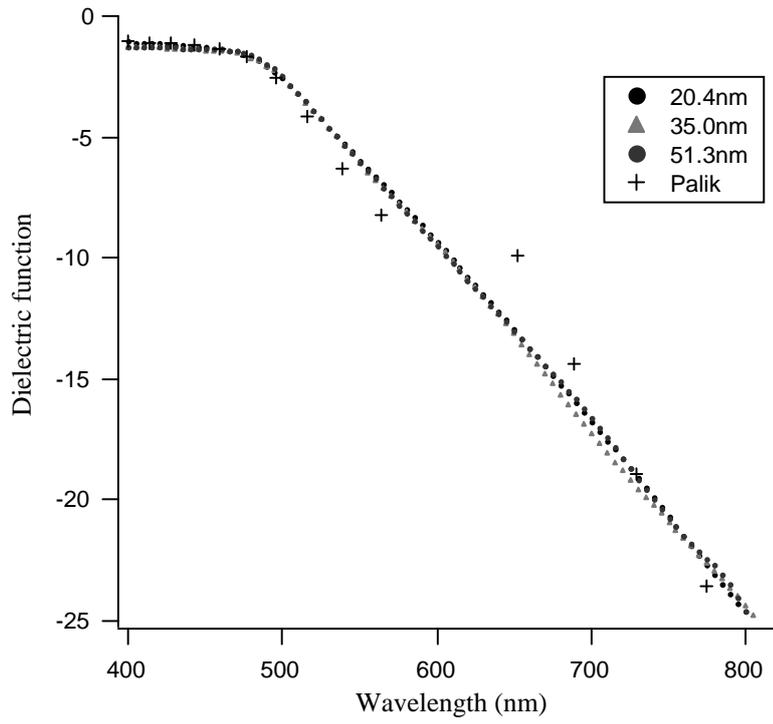


図 A.16 (a) 誘電関数(実数部)

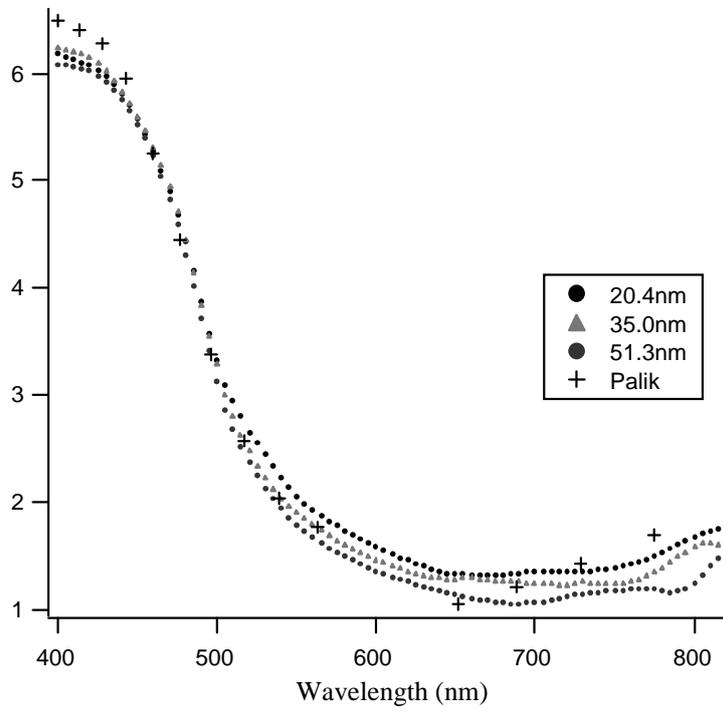


図 A.16 (b) 誘電関数(虚数部)

膜厚 20.4nm, 35.0nm, 51.3nm の試料の誘電関数を使って、同じ条件で光ファイバ SPR センサの SPR スペクトルのシミュレーションを行った。センサ長 10mm、金膜厚 40nm の場合である。結果を図 A.17 に示す。共鳴波長で約 5nm、共鳴波長での反射率で約2%の差異が認められた。以上より今回得られた複素屈折率データを、光ファイバ表面プラズモンセンサのシミュレーションに使用する場合、金膜厚により使い分けるのが賢明である。

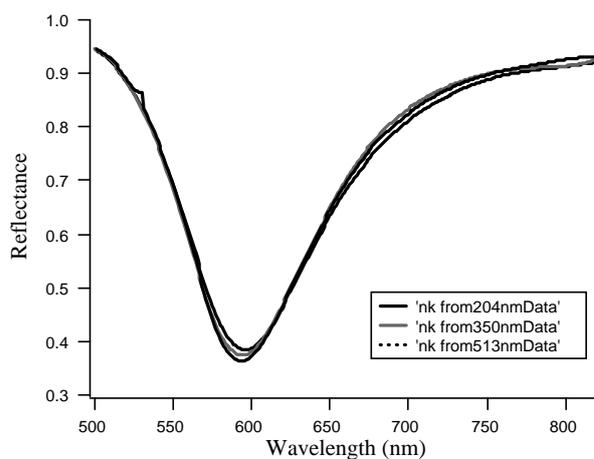


図 A.17 屈折率の差異の SPR スペクトルへの影響

参考文献

- (1) T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, Continuous Ellipsometric Determination of the Optical Constants and Thickness of a Silver Film during Deposition, Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969) 559
- (2) M. M. Ibrahim and N. M. Bashara, Parameter-Correlation and Computational Considerations in Multiple-Angle Ellipsometry, J. Opt. Soc. Amr. 61 (1971) 1622-1629
- (3) N. M. Bashara, R. M. A. Azzam, Ellipsometry and Polarized Light, Elsevier (1977)
- (4) H. Raether, Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings,

Springer-Verlag (1988)

- (5) Cheng-Chung Lee and Yi-Jun Jen, Influence of surface roughness on the calculation of optical constants of a metallic film by attenuated total reflection, *Appl. Opt.* 38 (1999) 6029-6033
- (6) C. Kittel, 固体物理学入门(上)第7版、丸善(株)(2003) 164
- (7) Marie-Luce Theye, Investigation of the Properties of Au by Means of Thin Semitransparent Films, *Phys. Rev. B* 2 (1970) 3060-3078
- (8) A. Hoffmann, N. Kroo, Z. Lenkefi, Z. Szentirmay, A high precision ATR study of surface plasmon mediated reflectance in noble metal films, *Surf. Sci.* 352-354 (1996) 1043-1046

Appendix B

スラブ導波路による光ファイバ SPR モデルの導出

ここでは理論 SPR スペクトルを与えるモデル式を導出する。光導波路を伝播する電磁場は、Maxwell の方程式により正確に記述される。しかしながらモデル化の対象となる光ファイバ SPR センサは、その導波路の直径が $400 \mu\text{m}$ であり、そこを伝播する光の波長 ($400\text{nm} \sim 1000\text{nm}$) と比較すると桁違いに大きい。したがって、光を電磁場ではなく光線として扱う幾何光学によりほぼ正確に記述できる。また物理的なイメージを描きやすい。そこでここでは幾何光学によりモデル化を行う。しかし光線の伝播角度分布については、後に述べる理由で Maxwell の方程式より導かれるモード密度を使う。

図 B.1 に示すような導波路モデルを考える。フィルムの厚みが a 、金属薄膜の厚みと長さがそれぞれ d 、 L であるフィルムの屈折率を $n_0(\lambda)$ 、金属薄膜の複素屈折率を $n_1(\lambda)$ 、誘電体 (吸収はないものとする) の屈折率を $n_2(\lambda)$ とする。フィルム金属薄膜界面に角度 θ_0 で光線が入射し、全反射されるものとする。フィルム金属薄膜界面における p 偏光光に対するフレネル反射係数を r_{01} 、金属薄膜誘電体界面におけるそれを r_{12} とする。

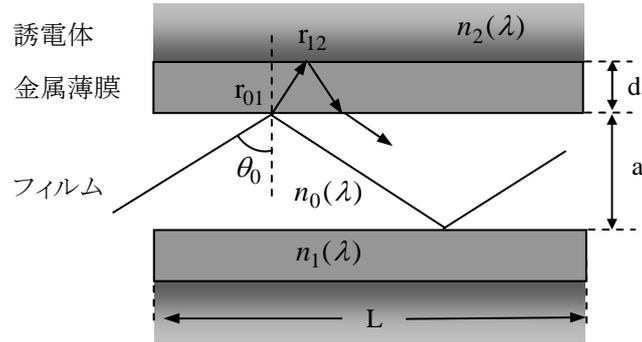


図 B.1 導波路モデル

これらの反射係数は、それぞれ (B.1)、(B.2) 式で表される。ただし角度 θ_1 、 θ_2 は金属薄膜、誘電体への屈折光角度である。スネルの法則より (B.3) 式が成立している。これにより角度 θ_1 、 θ_2 は、 θ_0 と λ の関数となる。フィルム／金属薄膜／誘電体の 3 層構造に対する振幅反射率は、(B.4) 式で表される。

$$r_{01}(\lambda, \theta_0) = \frac{n_1(\lambda) \cos \theta_0 - n_0(\lambda) \cos \theta_1}{n_1(\lambda) \cos \theta_0 + n_0(\lambda) \cos \theta_1} \quad (\text{B.1})$$

$$r_{12}(\lambda, \theta_0) = \frac{n_2(\lambda) \cos \theta_1 - n_1(\lambda) \cos \theta_2}{n_2(\lambda) \cos \theta_1 + n_1(\lambda) \cos \theta_2} \quad (\text{B.2})$$

$$n_0(\lambda) \sin \theta_0 = n_1(\lambda) \sin \theta_1 = n_2(\lambda) \sin \theta_2 \quad (\text{B.3})$$

$$r_{012}(\lambda, \theta_0) = \frac{r_{01}(\lambda, \theta_0) + r_{12}(\lambda, \theta_0) e^{2id}}{1 + r_{01}(\lambda, \theta_0) r_{12}(\lambda, \theta_0) e^{2id}} \quad (\text{B.4})$$

さて (B.4) 式の絶対値の二乗を取ることにより、フィルム金属薄膜界面にて反射する光線に対するエネルギー反射率 $R(\lambda, \theta_0)$ が与えられる。

$$R(\lambda, \theta_0) = |r_{012}(\lambda, \theta_0)|^2 \quad (\text{B.5})$$

つぎにセンシング長 L の範囲内での光線の反射回数を求める。反射と反射の間に光線が進む距離は $a \cdot \tan \theta_0$ なので、反射回数 m は、

$$m(\theta_0) = \text{IntegerPart} \left[\frac{L}{a \cdot \tan \theta_0} \right] \quad (\text{B.6})$$

で与えられる。ここで IntegerPart は argument の整数を返す関数である。

最後に光線の単位伝播角度当たりの本数すなわち光強度の伝播角度分布を導き出す。この導出に際しては、電磁場の理論つまり Maxwell の方程式から得られるいくつかの結果を使う。こうすると、存在可能なすべてのモードについての伝播角度分布が導かれる。ところで実験時のモードの伝播角度分布は、光のファイバへの照射の仕方によって変わる。その場合は、幾何光学を用いたほうが容易である。実験時の具体的な照射状態、ひいては光強度の伝播角度分布がわかれば、その時点でモデルに反映させればよい。ここではモデルとして、すべての伝播モードが励起されることを前提に組み立てる。

x 軸について対称な構造をもつスラブ導波路(図 B.2)を考える。この導波路を z 軸方向に伝播する電磁場を解とする Maxwell の方程式を導き、そこから TM モードの場合の3成分 E_x , E_z , H_y についての3つの式を得る。これらの式から E_x , E_z を消去して H_y についての伝播方程式を得る。この方程式から、 H_y が導波路内 ($|x| < a/2$) では閉じ込められかつその外側では指数関数的に減衰するという条件を満足する解を求める。この解に $x = \pm a/2$ において E_z と H_y は連続であるという条件を課すと、以下の2式が得られる。

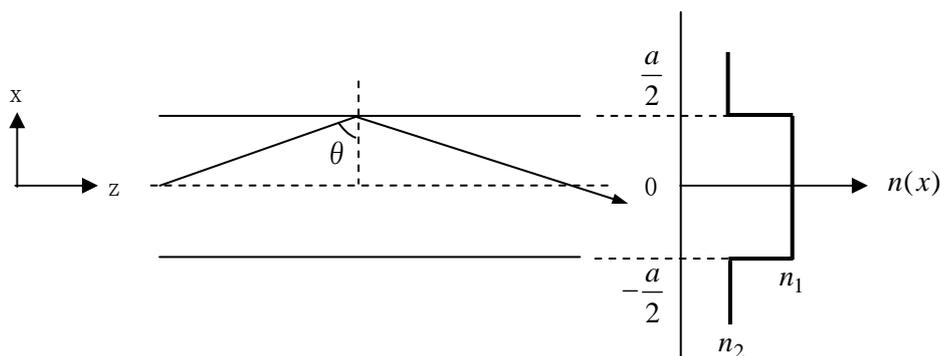


図 B.2 スラブ導波路

$$\xi \tan \xi = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \left[\left(\frac{V}{2} \right)^2 - \xi^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.7})$$

$$-\xi \cot \xi = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \left[\left(\frac{V}{2} \right)^2 - \xi^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.8})$$

ここで、

$$\xi = \left(k_0^2 n_1^2 - \beta^2 \right)^{\frac{1}{2}} \frac{a}{2} \quad (\text{B.9})$$

$$V = k_0 a \left(n_1^2 - n_2^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.10})$$

と表され、式中の k_0 , β は、それぞれ真空中及び導波路内の波数ベクトルである。(B.7)、(B.8)式を満たす ξ が、それぞれ対称および非対称 TM モードの波数ベクトル β を与える。なお V は正規化周波数と呼ばれる。

ここでマルチモード光ファイバつまり $V \gg 1$ のとき、 ξ がどのように与えられるかを見ることにする。そのために(B.7)式を数値計算により解いて ξ の V 依存性を調べた。最初の3つのモードについての結果を図 B.3 に示す。

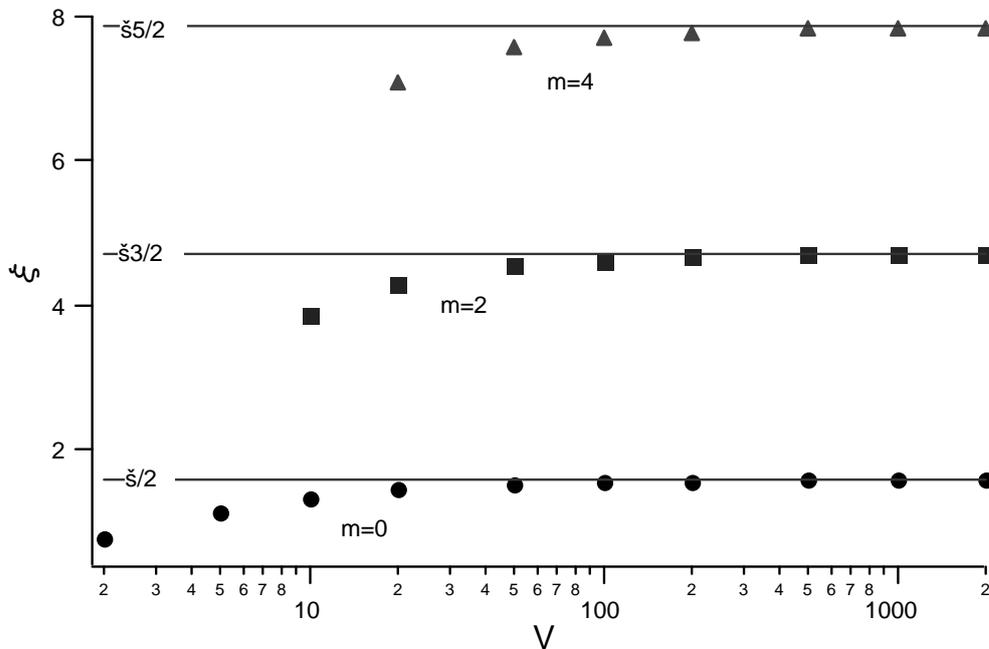


図 B.3 ξ と正規化周波数 V の関係

それぞれの次数 ($m=0, 2, 4$) において、 ξ は V の増加とともに $(m+1)\pi/2$ に漸近している。したがって $V \gg 1$ のとき、次式が得られる。

$$\xi \approx (m+1) \frac{\pi}{2} \quad (\text{B.11})$$

さて $\beta = k_0 n_1 \sin \theta$ より (5.9) 式は、

$$\xi = \frac{a}{2} k_0 n_1 \cos \theta \quad (\text{B.12})$$

と変形される。(B.11)、(B.12) 式の全微分を取り等号で結ぶことにより、モード密度 (モード数 / 単位伝播角度) を与える次式が得られる。

$$\left| \frac{dm}{d\theta} \right| = \frac{2n_1 a}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{B.13})$$

波長 λ 、入射角 θ_0 における長さ L のコア / 金属薄膜界面によるエネルギー反射率 $R_{tot}(\lambda, \theta_0)$ は、反射1回当たりのエネルギー反射率 $R(\lambda, \theta_0)$ 、入射角 θ_0 における全反射回数 $m(\theta_0)$ 、モード密度 $\left| \frac{dm}{d\theta} \right|$ より、

$$R_{tot}(\lambda, \theta_0) = R(\lambda, \theta_0)^{m(\theta_0)} \left| \frac{dm}{d\theta} \right| \quad (\text{B.14})$$

と表される。反射型センサの場合、反射回数を $2m(\theta_0)$ とする。(B.14) 式を、ファイバの NA と屈折率から決まる最小伝播角度から最大伝播角度 90 度まで積分して波長 λ におけるファイバのエネルギー反射率 $R_{fiber}(\lambda)$ とする。

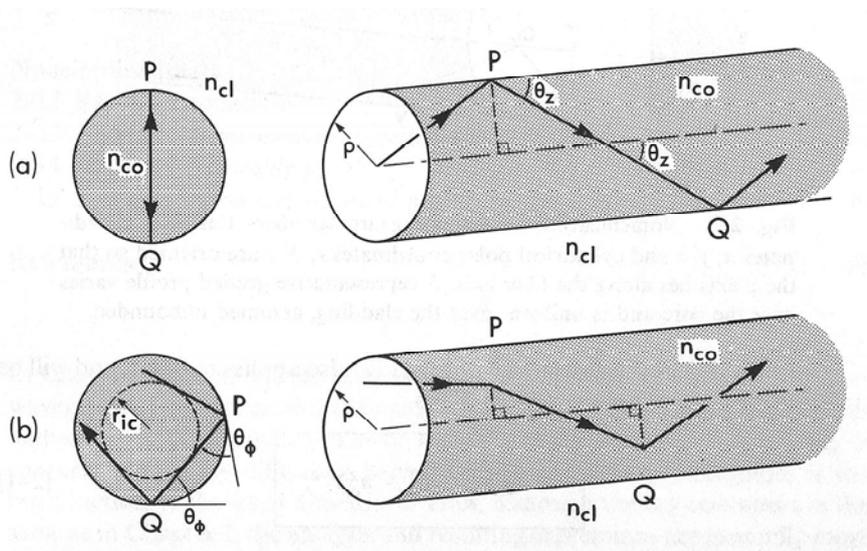
$$R_{fiber}(\lambda) = \frac{\sum_{\theta_0} R(\lambda, \theta_0)^{m(\theta_0)} \left| \frac{dm}{d\theta} \right|}{\sum_{\theta_0} \left| \frac{dm}{d\theta} \right|} \quad (\text{B.15})$$

(B.15) 式を関心のある波長範囲について計算させると、SPR スペクトルが得られる。しかしまだ規格化されていないので、光ファイバ SPR センサの場合であれば、誘電体を空気として得られる SPR スペクトルを参照 SPR スペクトルとして規格化する。このようにして最終的に理論 SPR スペクトルが得られる。

Appendix C

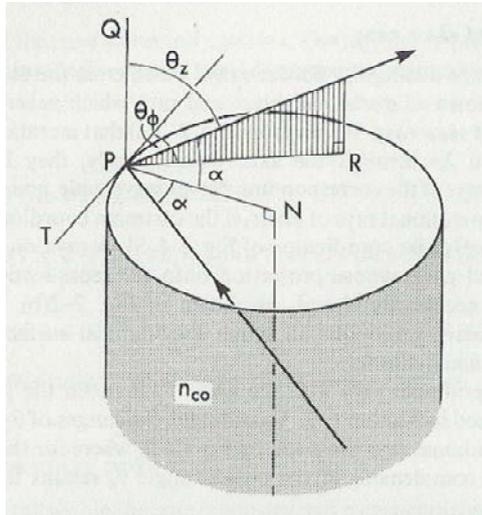
Skew 光線について

ここでは Skew 光線について説明する。Skew 光線は図 C.1 の(b)にあるように、光ファイバの光軸に交差することなく伝播する光線のことである。ファイバ端面への光線の軌跡の射影は、多角形となる。



. W. Snyder, J. D. Love, Optical Waveguide Theory, Chapman and Hall (1983)

図 C.1 SI 型光ファイバにおける Meridional 光線と Skew 光線



A. W. Snyder, J. D. Love, Optical Waveguide Theory, Chapman and Hall (1983)

図 C.2 Skew 光線と各角度の関係

Skew 光線の軌跡を指定するために、Meridional 光線の場合の伝播角度 θ_z に加えて skewness の目安となる角度 θ_ϕ を、ファイバ端面上のコア・クラッド界面の接線と光線の軌跡の射影がなす角度とする。図 C.2 にあるように、反射点への法線 PN と入射と反射の光線が成す角度を α とすると、これら3つの角度の間には次の関係式が成り立つ。

$$\cos \alpha = \sin \theta_z \sin \theta_\phi \quad (\text{C.1})$$

$\theta_\phi = \pi/2$ のときが Meridional 光線である。また幾何学より光ファイバ単位長当たりの反射回数 n は、次式となる。

$$n = \frac{\tan \theta_z}{2\rho \sin \theta_\phi} \quad (\text{C.2})$$

Appendix D

異方性多層膜におけるエネルギー反射率

1. はじめに

表面プラズモン共鳴による SPR スペクトルを計算するモデルは、SPR センサ表面上の検出される物質が、等方的な屈折率を持つものとして導出されている。モデルを拡張し、屈折率異方性をもつ物質にも適用できるようにしたい。そこで Yeh's formalism⁽¹⁾にもとづき、プリズム／金属薄膜／屈折率異方性誘電体／周囲媒質という系に対するエネルギー反射率を導出する。各層における Propagation matrix, Dynamical matrix を記載した。これを利用してプリズム型 SPR センサ、光ファイバ SPR センサの屈折率異方性誘電体を含む系に対するモデルを構築できる。

2. 異方性媒質中の波動方程式

ここでは異方性媒質中の電磁場が、媒質を特徴づける複素誘電率テンソルと規格化された波数ベクトルで決定される proper modes によって記述されることを導く。はじめに異方性媒質における波動方程式を、以下の Maxwell の方程式より導く。

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = 0 \quad (\text{D.1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (\text{D.2})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{D.3})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{D.4})$$

異方性媒質は、次の複素誘電率テンソルによって特徴づけられる。

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

ここで以下のように定義される規格化波数ベクトル \mathbf{N} を導入する

$$\mathbf{N} = \frac{c}{\omega} \mathbf{k} = N_x \mathbf{i}_x + N_y \mathbf{i}_y + N_z \mathbf{i}_z \quad (\text{D.6})$$

(D.7)式で記述される電磁場に対して、Maxwell の方程式から波動方程式を導くと(D.8)式が得られる。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp \left[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (\text{D.7})$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \exp \left[i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right]$$

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) + \frac{\omega^2}{c^2} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E} = 0 \quad (\text{D.8})$$

Levi-Civita 非対称テンソル形式を使うと、(D.8)式は(D.9)式で表される。

$$\varepsilon_{ijk} k_j \varepsilon_{klm} k_l E_m + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij} E_j = 0 \quad (\text{D.9})$$

ここで $\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}$ という関係より、

$$k_i k_j E_j - k_j k_j E_i + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij} E_j = 0 \quad (\text{D.10})$$

が得られる。(D.10) 式を(D.6)式の成分を使って表すと、

$$N_i N_j E_j - N_j N_j E_i + \varepsilon_{ij} E_j = 0 \quad (\text{D.11})$$

となる。簡単のために $N_x = 0$ となるような直交座標系を選ぶ。このようにしても解の一般性は失われない。(D.11)式を行列で表すと、

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{xx} - N_y^2 - N_z^2 & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} - N_z^2 & \epsilon_{yz} + N_y N_x \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} + N_y N_x & \epsilon_{zz} - N_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{D.12})$$

となる。(D.12)式が0でない解を持つためには、(D.12)式の左辺左側の行列の determinant が0でなければならない。これは N_z に関する4次方程式となる。この方程式の4つの根 N_z に対応して、(D.12)式より4つの proper modes が求まる。4つの proper modes は媒質中の伝播に際して変化しないので、媒質中の任意の電磁場を、これらの proper modes の重ね合わせで表現することができる。電場の場合、

$$\mathbf{E} = \sum_{j=1}^4 E_{0j} \mathbf{e}_j \exp \left[i\omega t - i \frac{\omega}{c} \mathbf{N}_j \cdot \mathbf{r} \right] \quad (\text{D.13})$$

となる。

3. Yeh's formalism

Yeh's formalism

Yeh's formalism の特徴は、任意の誘電率テンソルをいかなる近似をも行わずに扱っている点にある。したがって正確な数値計算を行うことが可能である。図 D.1 に考えている多層膜系を示す。半無限空間に広がった等方性空間 layer0 と layer m+1 の間に存在するのが誘電率、透磁率ともに異方性を示す layer である。計算の手続きは以下となる。

- 1) 各層における波動方程式を解き、4つの proper modes を得る。
- 2) 隣り合う層の電磁場を関係づける。そのために電場、磁場の境界面方向の連続性を使う。
- 3) 系の図 D.1 でもっとも左側の界面ともっとも右側の界面における電磁場の関係が、layer0 と layer m+1 での反射および透過係数で表現される。これら係数より、必要とする系全体のエネルギー反射率が得られる。

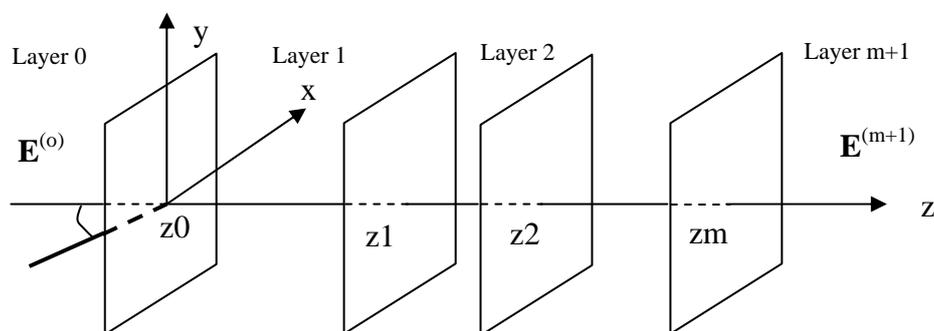


図 D.1 多層膜系

n 番目の layer の電場は、(D.13)式より4つの proper modes の重ね合わせで以下のように表現できる。ここで Snell の法則より、波数ベクトルの各境界面方向の成分は連続である。つまり N_y はいずれの層においても等しい。

$$\mathbf{E}^{(n)} = \sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n)}(z_n) \bar{\mathbf{e}}_j^{(n)} \exp\left\{i\omega t - i \frac{\omega}{c} [N_y y + N_{zj}^{(n)}(z - z_n)]\right\} \quad (\text{D.14})$$

ここで z_n は、layer n と n+1 のあいだの境界面の座標である。また $N_x = 0$ としている。次に磁場も proper modes の重ね合わせで表す。そのために、(D.3)式より電場と磁場の関係を導く。

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c} \mathbf{N} \times \mathbf{E} \quad (\text{D.15})$$

ここで c は真空中の光の速さである。 $c\mathbf{B}^{(n)} = \mathbf{N}^{(n)} \times \mathbf{E}^{(n)}$ なので、(D.14)式より

$$c\mathbf{B}^{(n)} = \sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n)}(z_n) \mathbf{b}_j^{(n)} \exp\left\{i\omega t - i \frac{\omega}{c} [N_y y + N_{zj}^{(n)}(z - z_n)]\right\} \quad (\text{D.16})$$

となる。ここで

$$\mathbf{b}_j^{(n)} = (N_y \mathbf{i}_y + N_{zj}^{(n)} \mathbf{i}_z) \times \mathbf{e}_j^{(n)} \quad (\text{D.17})$$

である。 $\mathbf{i}_y, \mathbf{i}_z$ は図 D.1 の直交座標系における単位方向ベクトルである。このようにして各層における電場と磁場を、4つの proper modes の重ね合わせで表すことができた。

次に隣り合う層の電磁場の関係を見いだす。(D.14)、(D.16)式では同じ係数の組み合わせ $E_{0j}^{(n)}(z_n)$ が使われている。これに注目して、隣り合う層の境界条件から電磁場の関係を見いだす。電場と磁場の境界面に平行な成分は連続であることから、layer $n-1$ と n の E_x, B_y, E_y, B_x について以下の関係式が得られる。

$$\sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n-1)}(z_{n-1}) \mathbf{e}_j^{(n-1)} \cdot \mathbf{i}_x = \sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n)}(z_n) \mathbf{e}_j^{(n)} \cdot \mathbf{i}_x \exp\left(i \frac{\omega}{c} N_{zj}^{(n)} t_n\right) \quad (\text{D.18})$$

$$\sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n-1)}(z_{n-1}) \mathbf{b}_j^{(n-1)} \cdot \mathbf{i}_y = \sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n)}(z_n) \mathbf{b}_j^{(n)} \cdot \mathbf{i}_y \exp\left(i \frac{\omega}{c} N_{zj}^{(n)} t_n\right) \quad (\text{D.19})$$

$$\sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n-1)}(z_{n-1}) \mathbf{e}_j^{(n-1)} \cdot \mathbf{i}_y = \sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n)}(z_n) \mathbf{e}_j^{(n)} \cdot \mathbf{i}_y \exp\left(i \frac{\omega}{c} N_{zj}^{(n)} t_n\right) \quad (\text{D.20})$$

$$\sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n-1)}(z_{n-1}) \mathbf{b}_j^{(n-1)} \cdot \mathbf{i}_x = \sum_{j=1}^4 E_{0j}^{(n)}(z_n) \mathbf{b}_j^{(n)} \cdot \mathbf{i}_x \exp\left(i \frac{\omega}{c} N_{zj}^{(n)} t_n\right) \quad (\text{D.21})$$

これらの式は、proper modes の振幅の変換を表している。行列を用いて表現すると、

$$\mathbf{D}^{(n-1)} \mathbf{E}_0^{(n-1)}(z_{n-1}) = \mathbf{D}^{(n)} \mathbf{P}^{(n)} \mathbf{E}_0^{(n)}(z_n) \quad (\text{D.22})$$

ここで、4つの成分をもつベクトル $\mathbf{E}_0^{(n)}(z_n)$ は、係数 $E_{0j}^{(n)}(z_n)$ から成り proper modes $\mathbf{e}_j^{(n)}$ を基底とする座標系を記述する。また、 $\mathbf{P}^{(n)}$ は layer n における平面波の伝播を表す propagation matrix である。その成分は、

$$P_{ij}^{(n)} = \delta_{ij} \exp\left(i \frac{\omega}{c} N_{zj}^{(n)} t_n\right) \quad (\text{D.23})$$

である。 δ_{ij} は Kronecker の記号である。 $\mathbf{D}^{(n)}$ は dynamical matrix で、境界面における

電磁場の変換を行う。

$$D_{1j}^{(n)} = \mathbf{e}_j^{(n)} \cdot \mathbf{i}_x \quad (\text{D.24})$$

$$D_{2j}^{(n)} = \mathbf{b}_j^{(n)} \cdot \mathbf{i}_y \quad (\text{D.25})$$

$$D_{3j}^{(n)} = \mathbf{e}_j^{(n)} \cdot \mathbf{i}_y \quad (\text{D.26})$$

$$D_{4j}^{(n)} = \mathbf{b}_j^{(n)} \cdot \mathbf{i}_x \quad (\text{D.27})$$

(D.22)式より

$$\mathbf{E}_0^{(n-1)}(z_{n-1}) = [\mathbf{D}^{(n-1)}]^{-1} \mathbf{D}^{(n)} \mathbf{P}^{(n)} \mathbf{E}_0^{(n)}(z_n) = \mathbf{T}_{n-1,n} \mathbf{E}_0^{(n)}(z_n) \quad (\text{D.28})$$

が得られる。 $\mathbf{T}_{n-1,n}$ は Transfer matrix と呼ばれる。(D.28)式を各層に適用していけば、等方性媒質である layer 0, m+1 での電場を関係づける次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0^{(0)}(z_0) = & [\mathbf{D}^{(0)}]^{-1} \mathbf{D}^{(1)} \mathbf{P}^{(1)} [\mathbf{D}^{(1)}]^{-1} \mathbf{D}^{(2)} \mathbf{P}^{(2)} [\mathbf{D}^{(2)}]^{-1} \mathbf{D}^{(3)} \mathbf{P}^{(3)} \dots \\ & \dots [\mathbf{D}^{(m-1)}]^{-1} \mathbf{D}^{(m)} \mathbf{P}^{(m)} [\mathbf{D}^{(m)}]^{-1} \mathbf{D}^{(m+1)} \mathbf{P}^{(m+1)} \mathbf{E}_0^{(m+1)}(z_m) \end{aligned} \quad (\text{D.29})$$

Transfer matrix を用いると(D.29)式は

$$\mathbf{E}_0^{(0)}(z_0) = \left[\prod_{n=1}^{m+1} \mathbf{T}_{n-1,n} \right] \mathbf{E}_0^{(m+1)}(z_m) = \mathbf{M} \mathbf{E}_0^{(m+1)}(z_m) \quad (\text{D.30})$$

となる。(D.30)式は、異方性媒質で構成される任意の多層膜の光学的な特性は、 4×4 のマトリックス \mathbf{M} で記述されることを意味している。

等方性媒質における proper modes

等方性媒質における proper modes について述べる。等方性媒質では、

$\varepsilon_{kk}^{(n)} = \varepsilon_1^{(n)} = N^{(n)2}$ より異方性媒質で導かれた proper modes \mathbf{e}_j はすべて0である。

そこで別途 proper modes を見いださなければならない。波数ベクトルの向きは、 $N_y = 0$ という条件より決まりふたつの波数ベクトルの向きが許される。

$$\mathbf{k}_{1,2} = \frac{\omega}{c} [N_y \mathbf{i}_y \pm Q^{(n)} \mathbf{i}_z], \quad (\text{D.31})$$

ここで

$$Q^{(n)} = \sqrt{\varepsilon_1^{(n)} - N_y^2} = \sqrt{N^{(n)2} - N_y^2} \quad (\text{D.32})$$

である。表 D.1 に示される proper modes を使う。これらは直線偏光している。

| 表 D.1 等方性媒質の proper modes | | | |
|---|--|---|--|
| $N_{z1}^{(n)} = Q^{(n)}$ | $N_{z2}^{(n)} = -Q^{(n)}$ | $N_{z3}^{(n)} = Q^{(n)}$ | $N_{z4}^{(n)} = -Q^{(n)}$ |
| $\mathbf{e}_1^{(n)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ | $\mathbf{e}_2^{(n)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ | $\mathbf{e}_3^{(n)} = \begin{bmatrix} 0 \\ Q^{(n)}/N^{(n)} \\ -N_y/N^{(n)} \end{bmatrix}$ | $\mathbf{e}_4^{(n)} = \begin{bmatrix} 0 \\ Q^{(n)}/N^{(n)} \\ N_y/N^{(n)} \end{bmatrix}$ |
| $\mathbf{b}_1^{(n)} = \begin{bmatrix} 0 \\ Q^{(n)} \\ -N_y \end{bmatrix}$ | $\mathbf{b}_2^{(n)} = \begin{bmatrix} 0 \\ -Q^{(n)} \\ -N_y \end{bmatrix}$ | $\mathbf{b}_3^{(n)} = \begin{bmatrix} -N^{(n)} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ | $\mathbf{b}_4^{(n)} = \begin{bmatrix} N^{(n)} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ |

反射及び透過係数

最後に多層膜の反射及び透過係数を求める。layer 0 での入射電磁場は、proper modes $\mathbf{e}_1^{(0)}$ と $\mathbf{e}_3^{(0)}$ で表される。これらの振幅を $E_{01}^{(0)}(z_0)$ 、 $E_{03}^{(0)}(z_0)$ と表す。layer m+1 には電磁場のソースはないので、 $E_{02}^{(m+1)}(z_m) = E_{04}^{(m+1)}(z_m) = 0$ となる。したがって(D.30)式より、layer 0, m+1 の電場のあいだには次の式が成り立つ。

$$\begin{bmatrix} E_{01}^{(0)}(z_0) \\ E_{02}^{(0)}(z_0) \\ E_{03}^{(0)}(z_0) \\ E_{04}^{(0)}(z_0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{01}^{(m+1)}(z_m) \\ 0 \\ E_{03}^{(m+1)}(z_m) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{D.33})$$

(D.33)式より入射する電場と反射される電場の関係(反射係数)が求まる。

$$r_{12} = \left(\frac{E_{02}^{(0)}(z_0)}{E_{01}^{(0)}(z_0)} \right)_{E_{03}^{(0)}(z_0)=0} = \frac{M_{21}M_{33} - M_{23}M_{31}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}}, \quad (\text{D.34})$$

$$r_{14} = \left(\frac{E_{04}^{(0)}(z_0)}{E_{01}^{(0)}(z_0)} \right)_{E_{03}^{(0)}(z_0)=0} = \frac{M_{41}M_{33} - M_{43}M_{31}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}}, \quad (\text{D.35})$$

$$r_{34} = \left(\frac{E_{04}^{(0)}(z_0)}{E_{03}^{(0)}(z_0)} \right)_{E_{01}^{(0)}(z_0)=0} = \frac{M_{11}M_{43} - M_{41}M_{13}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}}, \quad (\text{D.36})$$

$$r_{32} = \left(\frac{E_{02}^{(0)}(z_0)}{E_{03}^{(0)}(z_0)} \right)_{E_{01}^{(0)}(z_0)=0} = \frac{M_{11}M_{23} - M_{21}M_{13}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}}, \quad (\text{D.37})$$

同様に透過係数を求めると、

$$t_{11} = \left(\frac{E_{01}^{(m+1)}(z_m)}{E_{01}^{(0)}(z_0)} \right)_{E_{03}^{(0)}(z_0)=0} = \frac{M_{33}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}}, \quad (\text{D.38})$$

$$t_{13} = \left(\frac{E_{03}^{(m+1)}(z_m)}{E_{01}^{(0)}(z_0)} \right)_{E_{03}^{(0)}(z_0)=0} = \frac{-M_{31}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}}, \quad (\text{D.39})$$

$$t_{33} = \left(\frac{E_{03}^{(m+1)}(z_m)}{E_{03}^{(0)}(z_0)} \right)_{E_{01}^{(0)}(z_0)=0} = \frac{M_{11}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}}, \quad (\text{D.40})$$

$$t_{31} = \left(\frac{E_{01}^{(m+1)}(z_m)}{E_{03}^{(0)}(z_0)} \right)_{E_{01}^{(0)}(z_0)=0} = \frac{-M_{13}}{M_{11}M_{33} - M_{13}M_{31}}, \quad (\text{D.41})$$

表 D.1 に示された直線偏光した proper modes に対して反射係数、透過係数は Jones matrix と次のような関係がある。

$$\mathbf{S}_R^{XY} = \begin{bmatrix} r_{ss} & r_{sp} \\ r_{ps} & r_{pp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{12} & r_{32} \\ -r_{14} & -r_{34} \end{bmatrix}, \quad (\text{D.42})$$

$$\mathbf{S}_T^{XY} = \begin{bmatrix} t_{ss} & t_{sp} \\ t_{ps} & t_{pp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{31} \\ t_{13} & t_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{D.43})$$

4. 各層の D マトリックス

図 D.2 に示す多層系(プリズム/金属薄膜/LB 膜/周囲媒質)のエネルギー反射率の計算に必要な各層の Dynamical 及び Propagation マトリックスを計算した。計算の手順と得られたマトリックスを示す。

1) SiO₂(光ファイバコア)の Dynamical matrix

SiO₂(光ファイバコア)の proper modes を表 D.2 に示す。 n_s は SiO₂の屈折率、 N_y は、光ファイバ内の伝播角度を θ としたとき $N_y = n_s \sin \theta$ で与えられる。

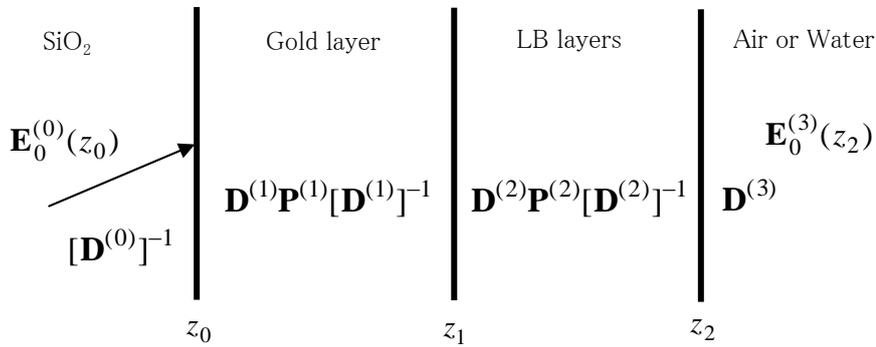


図 D.2 光ファイバ SPR センサの光学モデル(LB 膜付き)

| 表 D.2 SiO ₂ の proper modes | | | |
|--|---|--|---|
| $N_{z1}^{(0)} = \sqrt{n_s^2 - N_y^2}$ | $N_{z2}^{(0)} = -\sqrt{n_s^2 - N_y^2}$ | $N_{z3}^{(0)} = \sqrt{n_s^2 - N_y^2}$ | $N_{z4}^{(0)} = -\sqrt{n_s^2 - N_y^2}$ |
| $\mathbf{e}_1^{(0)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ | $\mathbf{e}_2^{(0)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ | $\mathbf{e}_3^{(0)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{1 - (N_y/n_s)^2} \\ -N_y/n_s \end{bmatrix}$ | $\mathbf{e}_4^{(0)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{1 - (N_y/n_s)^2} \\ N_y/n_s \end{bmatrix}$ |
| $\mathbf{b}_1^{(0)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{n_s^2 - N_y^2} \\ -N_y \end{bmatrix}$ | $\mathbf{b}_2^{(0)} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{n_s^2 - N_y^2} \\ -N_y \end{bmatrix}$ | $\mathbf{b}_3^{(0)} = \begin{bmatrix} -n_s \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ | $\mathbf{b}_4^{(0)} = \begin{bmatrix} n_s \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ |

(D.24)から (D.27)式を用いると表 D.2 より Dynamical matrix が求まる。

$$\mathbf{D}^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ \sqrt{n_s^2 - N_y^2} & -\sqrt{n_s^2 - N_y^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{1 - (N_y/n_s)^2} & \sqrt{1 - (N_y/n_s)^2} \\ 0 & 0 & -n_s & n_s \end{pmatrix} \quad (\text{D.44})$$

2) 金薄膜の Dynamical, Propagation matrix

金は SiO₂ 同様等方性媒質なので、(D.44)式において n_s を金の複素誘電率 ε に、 $\varepsilon = n^2$ に注意して置き換えればいい。

$$\mathbf{D}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ \sqrt{\varepsilon - N_y^2} & -\sqrt{\varepsilon - N_y^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon - N_y^2}{\varepsilon}} & \sqrt{\frac{\varepsilon - N_y^2}{\varepsilon}} \\ 0 & 0 & -\sqrt{\varepsilon} & \sqrt{\varepsilon} \end{pmatrix} \quad (\text{D.45})$$

$$\mathbf{P}^{(1)} = \begin{pmatrix} \exp(i\frac{\omega}{c}N_z d_1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-i\frac{\omega}{c}N_z d_1) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(i\frac{\omega}{c}N_z d_1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(-i\frac{\omega}{c}N_z d_1) \end{pmatrix} \quad (\text{D.46})$$

ここで d_1 は金の膜厚で、 $N_z = \sqrt{\varepsilon - N_y^2}$ である。

3) LB 膜の Dynamical, Propagation matrix

LB 膜の主軸を図 D.1 の座標系に一致させてとる。また1軸性を考慮し、xy 面内では等方性とする。つまり(D.5)式の誘電率テンソルにおいて、非対角要素はすべて0となり、また $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$ となる。このような媒質 (LB 膜) の proper modes を求める。(D.12)式は以下のようになる。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} - N_y^2 - N_z^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx} - N_z^2 & N_y N_x \\ 0 & N_y N_x & \varepsilon_{zz} - N_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{D.47})$$

(D.47)式が0でない解をもつための determinant=0 という条件より、

$$N_z^2 = \varepsilon_{xx} - N_y^2, \frac{\varepsilon_{xx}(\varepsilon_{zz} - N_y^2)}{\varepsilon_{zz}} \quad (\text{D.48})$$

が得られる。(D.47)式を個別に書き出すと、

$$(\varepsilon_{xx} - N_y^2 - N_z^2)E_x = 0 \quad (\text{D.49})$$

$$(\varepsilon_{xx} - N_z^2)E_y + N_y N_z E_z = 0 \quad (\text{D.50})$$

$$N_y N_z E_y + (\varepsilon_{zz} - N_y^2)E_z = 0 \quad (\text{D.51})$$

となる。これらの式を proper modes の絶対値が1という条件のもとで解くと、

$N_z^2 = \varepsilon_{xx} - N_y^2$ のとき、 $\mathbf{e}_1^{(2)} = \mathbf{e}_2^{(2)} = (1, 0, 0)$ 、 $N_z^2 = \frac{\varepsilon_{xx}(\varepsilon_{zz} - N_y^2)}{\varepsilon_{zz}}$ のとき、

$\mathbf{e}_3^{(2)} = (0, -\frac{1}{a} \sqrt{\frac{\epsilon_{zz}(\epsilon_{zz} - N_y^2)}{\epsilon_{xx}}}, 0)$ 、 $\mathbf{e}_4^{(2)} = (0, \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\epsilon_{zz}(\epsilon_{zz} - N_y^2)}{\epsilon_{xx}}}, 0)$ が得られる。ここで
 $a = \sqrt{\frac{\epsilon_{zz}^2 - (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})N_y^2}{\epsilon_{xx}}}$ である。さらに(D.17)式より磁場についての proper modes も計算
 して、表 D.3 にまとめて示す。 $\alpha = \sqrt{\frac{\epsilon_{zz}(\epsilon_{zz} - N_y^2)}{\epsilon_{zz}^2 - (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})N_y^2}}$ である。

(D.24)から (D.27)式を用いると表 D.3 より Dynamical matrix が求まる。

$$\mathbf{D}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ \sqrt{\epsilon_{xx} - \bar{N}_y^2} & -\sqrt{\epsilon_{xx} - \bar{N}_y^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{\frac{\epsilon_{zz}(\epsilon_{zz} - \bar{N}_y^2)}{\epsilon_{zz}^2 - (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})\bar{N}_y^2}} & \sqrt{\frac{\epsilon_{zz}(\epsilon_{zz} - \bar{N}_y^2)}{\epsilon_{zz}^2 - (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})\bar{N}_y^2}} \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{\epsilon_{xx}\epsilon_{zz}^2}{\epsilon_{zz}^2 - (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})\bar{N}_y^2}} & \sqrt{\frac{\epsilon_{xx}\epsilon_{zz}^2}{\epsilon_{zz}^2 - (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})\bar{N}_y^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.52})$$

| 表 D.3 LB 膜の proper modes | | | |
|--|---|--|---|
| $N_{z1}^{(2)} = \sqrt{\epsilon_{xx} - N_y^2}$ | $N_{z2}^{(2)} = -\sqrt{\epsilon_{xx} - N_y^2}$ | $N_{z3}^{(2)} = \sqrt{\frac{\epsilon_{xx}(\epsilon_{zz} - N_y^2)}{\epsilon_{zz}}}$ | $N_{z4}^{(2)} = -\sqrt{\frac{\epsilon_{xx}(\epsilon_{zz} - N_y^2)}{\epsilon_{zz}}}$ |
| $\mathbf{e}_1^{(2)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ | $\mathbf{e}_2^{(2)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ | $\mathbf{e}_3^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\alpha \\ N_y/a \end{bmatrix}$ | $\mathbf{e}_4^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \alpha \\ N_y/a \end{bmatrix}$ |
| $\mathbf{b}_1^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{\epsilon_{xx} - N_y^2} \\ -N_y \end{bmatrix}$ | $\mathbf{b}_2^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{\epsilon_{xx} - N_y^2} \\ -N_y \end{bmatrix}$ | $\mathbf{b}_3^{(2)} = \begin{bmatrix} \epsilon_{zz}/a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ | $\mathbf{b}_4^{(2)} = \begin{bmatrix} \epsilon_{zz}/a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ |

$$\mathbf{P}^{(2)} = \begin{pmatrix} \exp(i\frac{\omega}{c}N_{z1}d_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-i\frac{\omega}{c}N_{z1}d_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(i\frac{\omega}{c}N_{z3}d_2) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(-i\frac{\omega}{c}N_{z3}d_2) \end{pmatrix} \quad (\text{D.53})$$

ここで $N_{z1} = \sqrt{\varepsilon_{xx} - \bar{N}_y^2}$, $N_{z3} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{xx}(\varepsilon_{zz} - N_y^2)}{\varepsilon_{zz}}}$ である。また d_2 は、LB 膜の厚さである。

4) 空気または蒸留水の Dynamical matrix

SiO₂、金薄膜と同じ等方性媒質であるので、(D.44)、(D.45)式と同じ形となる。 ε は空気または蒸留水の誘電率である。

$$\mathbf{D}^{(3)} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ \sqrt{\varepsilon - \bar{N}_y^2} & -\sqrt{\varepsilon - \bar{N}_y^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{\varepsilon - \bar{N}_y^2}{\varepsilon}} & \sqrt{\frac{\varepsilon - \bar{N}_y^2}{\varepsilon}} \\ 0 & 0 & -\sqrt{\varepsilon} & \sqrt{\varepsilon} \end{pmatrix} \quad (\text{D.54})$$

参考文献

(1) Pochi Yeh, Optics of Anisotropic Layered Media: A New 4 x 4 Matrix Algebra, Surf. Sci. 96 (1980) 41-53

Appendix E

異方性多層膜の表面プラズモン共鳴への影響

1. はじめに

第2章の第2節では半無限に広がった金属と誘電体の界面に存在する表面プラズモンの分散関係を導き出した。これをここでは「基本的な分散関係」と呼ぶことにする。考察の対象とする系が、金属と誘電体のほかにプリズムや別の誘電体を含むとき、これらの存在は、基本的な分散関係に微小ではあるが影響を与える。それは、基本的な分散関係で決まる表面プラズモンの界面に平行な波数ベクトルの大きさを、わずかながら変える波数の補正項として働く。摂動項として考えてもいい。この補正項を、原因となる媒質の光学定数と膜厚で表すことができれば、数値計算によって補正項をもたらす媒質の SPR スペクトルへの影響(共鳴角度、共鳴波長そして最小反射率の変化)を見積もることができる。そうすることにより、SPR センサによる光学定数の評価や SPR センサの感度の評価の際の理論的な根拠を与えることになる。以下では異方性媒質を含む図 E.1 の系を考える。この系の分散関係を求め基本的な分散関係への補正項を導出する。

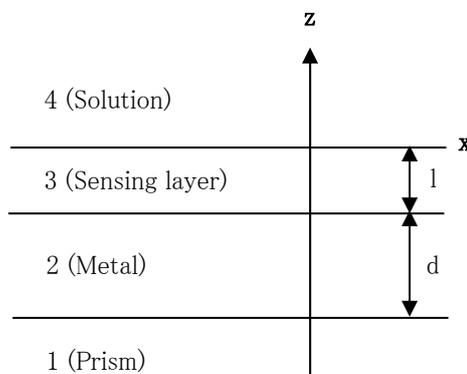


図 E.1 対象とする系

2. 分散関係の導出

一般性を持たせるために、プリズム以外は3つの主軸に対応した主屈折率を持っているものとする。また図 E.1 の座標系は、各媒質の主軸と一致しているものとする。媒質 $i=1, 2, 3, 4$ における電場、磁場それに z 方向の波数の大きさを以下のように与える。

$$H_{yi} = \{A_i \exp(k_i z) + B_i \exp(-k_i z)\} \exp(ik_x x) \quad (\text{E.1})$$

$$E_{xi} = \frac{1}{i\omega\epsilon_0\epsilon_{xi}} \{A_i k_i \exp(k_i z) - B_i k_i \exp(-k_i z)\} \exp(ik_x x) \quad (\text{E.2})$$

$$E_{zi} = \frac{-k_x}{\omega\epsilon_0\epsilon_{xi}} \{A_i \exp(k_i z) + B_i \exp(-k_i z)\} \exp(ik_x x) \quad (\text{E.3})$$

$$k_i^2 = \epsilon_{xi} \left(\frac{k_x^2}{\epsilon_{zi}} - \frac{\omega^2}{c^2} \right), \quad (\text{E.4})$$

各界面における電磁場に対する境界条件より、対象とする系に対する分散関係 (E.5)式が得られる。

$$(\beta_1 + \beta_2)A + (\beta_1 - \beta_2)B \exp(-2k_2 d) = 0 \quad (\text{E.5})$$

$$A = (\beta_2 + \beta_3)(\beta_3 + \beta_4) + (\beta_2 - \beta_3)(\beta_3 - \beta_4) \exp(-2k_3 l) \quad (\text{E.6})$$

$$B = (\beta_2 - \beta_3)(\beta_3 + \beta_4) + (\beta_2 + \beta_3)(\beta_3 - \beta_4) \exp(-2k_3 l) \quad (\text{E.7})$$

$$\beta_i = k_i / \epsilon_{xi} \quad (\text{E.8})$$

(E.5)式で $\exp(-2k_3 l) \cong 1 - 2k_3 l$ という近似を使い、展開し整理すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} & (\beta_2 + \beta_4) + \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} (\beta_2 - \beta_4) \exp(-2k_2 d) - (\beta_2 - \beta_3)(\beta_3 - \beta_4) \epsilon_{x3} l \\ & - \frac{\beta_2 + \beta_3}{(\beta_2 - \beta_4)(\beta_2 - \beta_3)} \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} (\beta_2 - \beta_4) \exp(-2k_2 d) (\beta_2 - \beta_3)(\beta_3 - \beta_4) \epsilon_{x3} l \cong 0 \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

(E.9)式の第1項を0とおけば($\beta_2 + \beta_4 = 0$)、いわゆる基本的な分散関係が得られる。第2項は、プリズムによる基本的な分散関係への補正に対応する。第3項は、センシング層による基本的な分散関係への補正に対応する。第4項は、プリズムとセンシング層による基本的な分散関係への補正に対応する。第4項から導かれる波数の補正項は、2次の微小量となるため以下では扱わない。

3. 波数への補正項の導出

(E.9)式の各項を以下のように置き換える。

$$f(k_x) = \beta_2 + \beta_4, \quad (\text{E.10})$$

$$g_1(k_x) = \frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} (\beta_2 - \beta_4) \exp(-2k_2 d) \quad (\text{E.11})$$

$$g_2(k_x) = (\beta_2 - \beta_3)(\beta_3 - \beta_4) \varepsilon_{x3} l \quad (\text{E.12})$$

(E.10)式を0とする波数 k_0 を求めると、異方性媒質から構成される基本的構造に対する分散関係が得られる。(E.13)式において、等方性($\varepsilon_{x2} = \varepsilon_{z2}, \varepsilon_{x4} = \varepsilon_{z4}$)を仮定すると、(2.17)式(第2章12頁)と一致する。

$$k_0^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{(\varepsilon_{x2} - \varepsilon_{x4})\varepsilon_{z2}\varepsilon_{z4}}{\varepsilon_{x2}\varepsilon_{z2} - \varepsilon_{x4}\varepsilon_{z4}} \quad (\text{E.13})$$

$f(k_0 + \Delta k) + g_1(k_0 + \Delta k) - g_2(k_0 + \Delta k) \cong 0$ を波数 k_0 の近傍でテイラー展開する。

$$f(k_0) + \frac{\partial f(k_0)}{\partial k_x} \Delta k + g_1(k_0) + \frac{\partial g_1(k_0)}{\partial k_x} \Delta k - g_2(k_0) - \frac{\partial g_2(k_0)}{\partial k_x} \Delta k \cong 0 \quad (\text{E.14})$$

(E.14)式において、 $f(k_0) = 0, g_i(k_0) \gg \frac{\partial g_i(k_0)}{\partial k_x} \Delta k$ を考慮すると、

$$\Delta k = -\Delta k_1 + \Delta k_2 \quad (\text{E.15})$$

が得られる。ここで

$$\Delta k_1 = \left[\frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \right]_{k_x = k_0} \left(-\frac{\omega}{c} \right) \frac{2}{\varepsilon_{x2} - \varepsilon_{x4}} \left(\frac{\varepsilon_{z2} - \varepsilon_{z4}}{\varepsilon_{x2} - \varepsilon_{x4}} \frac{\varepsilon_{x2} \varepsilon_{x4}}{\varepsilon_{z2} \varepsilon_{z4}} \right) \times \left\{ k_0 / \left(\frac{\omega}{c} \right) \right\}^3 \exp \left\{ i \frac{\omega}{c} 2d \varepsilon_{x2} \sqrt{\frac{\varepsilon_{z2} - \varepsilon_{z4}}{\varepsilon_{x2} \varepsilon_{z2} - \varepsilon_{x4} \varepsilon_{z4}}} \right\} \quad (\text{E.16})$$

$$\Delta k_2 = \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_{z2} - \varepsilon_{z4}}{\varepsilon_{x2} - \varepsilon_{x4}} \frac{\varepsilon_{x2}^2 \varepsilon_{x4}^2}{\varepsilon_{z2} \varepsilon_{z4}}} / (-\varepsilon_{x2} + \varepsilon_{x4}) \right\} k_0^2 \left[1 - \frac{k_0^2}{(\omega/c)^2} \left\{ \frac{1}{\varepsilon_{z3}} + \frac{\varepsilon_{z2} - \varepsilon_{z4}}{\varepsilon_{x2} - \varepsilon_{x4}} \frac{\varepsilon_{x3}}{\varepsilon_{z2} \varepsilon_{z4}} \right\} \right] l \quad (\text{E.17})$$

となり、(E.16)式が metal、(E.17)式がセンシング層による波数への補正項である。

本研究に関する発表論文

(A) 論文

- (1) 鈴木均、松井義和、近藤 淳、“光ファイバー-SPR センサ感度の金膜厚依存性”、静岡大学大学院電子科学研究科研究報告、第 26 号、pp.81-84、(2005年3月)
- (2) H. Suzuki, Y. Matsui, M. Sugimoto, J. Kondoh, “Fundamental characteristics of a dual-colour fiber optic SPR sensor”, Measurement Science and Technology, Vol. 17, pp.1547-1552, (Apr. 2006)

(B) その他の論文

- (1) 鈴木均、松井義和、杉本光範、近藤 淳、“簡易型 2 色光ファイバ SPR センサの基礎特性”、第 40 回化学センサ研究発表会講演要旨集, pp.73-75、(2005年9月)
- (2) H. Suzuki, M. Sugimoto, Y. Matsui, J. Kondoh, “Development of a dual-color optical fiber SPR sensor”, The 4th IEEE International Conference on Sensors, Proc. B2P-6, pp.865-868, (Nov. 2005)

(C) 口頭発表など

- (1) H. Suzuki, M. Sugimoto, J. Kondoh, Y. Matsui, S. Shiokawa, “New Evaluation Method of Langmuir-Blodgett Layers Using Surface Plasmon Resonance”, The 12th International Conference on Solid Films and Surfaces, (Jun. 2004)
- (2) H. Suzuki, M. Sugimoto, J. Kondoh, Y. Matsui, S. Shiokawa, “Evaluation of Langmuir-Blodgett Films Using Fiber Optic Surface Plasmon Sensor”, Biosensors and Biomaterials Workshop 2005, (Mar. 2005)
- (3) 鈴木均、杉本光範、松井義和、近藤 淳、“2 色光ファイバー-SPR センサーの基礎特性”、2005 年春季 第 52 回応用物理学関係連合講演会、(2005年3月)
- (4) H. Suzuki, H. Shibata, M. Sugimoto, Y. Matsui, J. Kondoh, “Refractive index measurements of liquid using a dual-color optical fiber SPR sensing system”, The 5th IEEE International Conference on Sensors, (scheduled to present on Oct. 2006)
- (5) H. Shibata, H. Suzuki, Y. Matsui, J. Kondoh, “Development of dual-LED fiber optic surface plasmon sensor for liquid refractive index detection”, SPIE Optics East 2006, (scheduled to present on Oct. 2006)

謝辞

本論文は、3年半にわたる光ファイバ表面プラズモンセンサの研究をまとめたものです。研究とは縁遠いメーカーの設計現場に勤務していた私が、このような形で本研究をまとめることができたのも、多くの方々からのご指導ご鞭撻の賜物です。ここに謝意を表します。特に指導教官を引き受けていただいた静岡大学工学部の近藤淳助教授には、研究全般において適切なご指導を賜り深く感謝致します。また元静岡大学工学部教授の塩川祥子様には、入学直前に研究室を失い迷子となった私を引き受けていただき、心より感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、御校閲、ご指導賜りました静岡大学電子工学研究所の山口十六夫教授、静岡大学工学部教授の相田一夫教授、川田善正教授に深く感謝申し上げます。特に山口十六夫教授には、エリプソメトリー実験において適切なご指導をいただきました。ありがとうございました。

本研究の遂行に際しては、実験装置の設計と実験方法について多くの有益な助言を頂き、また幾つかの巧妙な実験装置を製作して頂いた産学連携研究員の松井義和様に深く感謝致します。理論面では、より基礎的な物理学の立場から現象を捉えることを繰返し教えて頂いた静岡大学電子工学研究所の杉本光範博士に、深く感謝致します。

本研究に関わる実験では、私より30歳前後若い学友諸兄に協力していただきました。第3章については青木君、第4章については松本君と柴田君に実験と解析の一部をお願いしました。Roman Antos 君には、エリプソメーターの使い方を教えていただき、またデータ解析について適切な助言をもらいました。Gaurav Gupta 君とは、表面プラズモンの物理や光ファイバについて色々議論しました。有益でした。みなさまに感謝致します。

最後に、研究を続けるにあたり私の家庭を支援してくれた義父母、私のわがままを聞き応援してくれた妻 早苗、父親と遊ぶ時間が減っても明るく元気な長女 朝子、ありがとうございました。

2006年9月