

MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ POVRCHOVÝCH PLASMONŮ

Jaroslav Vlček¹

Abstrakt:

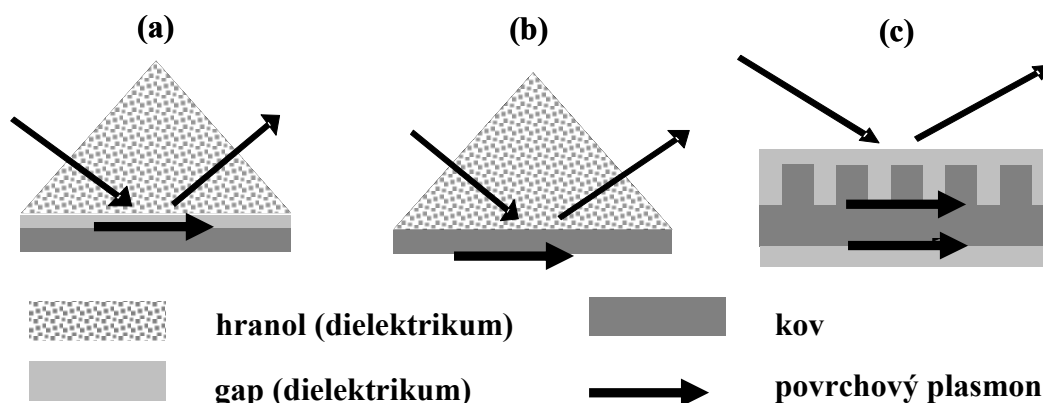
Příspěvek je věnován základům modelování povrchových plasmonů v optických multivrstvách. Maxwellovy rovnice v planární multivrstvě jsou řešeny exaktním postupem, k řešení v periodické struktuře je použita Fourierova transformace. Teorie je doplněna vybranými numerickými výsledky a jejich porovnáním s experimentálními daty.

1. Základní pojmy

Jako povrchové plasmony (*surface plasmons* – SP) označujeme hromadné excitace elektronů vázané na rozhraní mezi vodičem a izolantem. Nelze je proto přímo registrovat jako elektromagnetické vlnění vně optického systému, jejich existenci lze však prokázat například jako lokalizovaný úbytek energie odraženého svazku. Experimentálně lze SP generovat jednak v planární multivrstvě nebo také na periodickém rozhraní (mřížce).

V prvním případě se využívá úplného odrazu při přechodu z opticky hustšího prostředí do prostředí opticky řidšího. Povrchová (evanescentní) vlna může způsobit vznik plasmonu na povrchu kovu „odsávajícího“ evanescentní vlnu z tenké dielektrické vrstvy, tzv. gapu (Ottova konfigurace – obr. 1a) nebo přímo v tenkém kovovém filmu excitací elektronů (Kretschmannova konfigurace – obr. 1b).

V případě mřížky dochází k difrakci na rozhraní majícím periodicitu srovnatelnou s vlnovou délkou dopadajícího svazku. Přitom jsou v důsledku interference produkovány jednak reflektované a trans-mitované módy, jednak módy evanescentní šířící se podél rozhraní, které mohou rovněž vybudit povrchové plasmony (obr. 1c). Ve všech případech je nezbytné, aby incidentní vlna byla lineárně polarizovaná v rovině dopadu (tzv. *p*-polarizace).



Obr. 1. Experimentální konfigurace pro excitaci povrchových plasmonů:
Otto (a), Kretschmann-Raether (b), kovová mřížka (c).

¹ Katedra matematiky a deskriptivní geometrie, VŠB-Technická univerzita Ostrava,
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, jaroslav.vlcek@vsb.cz

2. Povrchové plasmony v planárním systému

Evanescentní vlna je generována při totálním odrazu na rozhraní mezi vazebním hranolem a navazující vrstvou, kterou je buď tenká dielektrická vrstva nebo přímo kov.

2.1. Matematický model

Uvažujeme monochromatický světelný svazek o vlnové délce λ a úhlové frekvenci ω v homogenním prostředí charakterizovaném relativní permitivitou ε a relativní permeabilitou $\mu = 1$ pro magneticky neutrální materiály, takže index lomu můžeme zavést vztahem $n = \sqrt{\varepsilon}$. Intenzity elektrického a magnetického pole (do níž zahrneme admittanci vakua) jsou harmonické v čase s faktorem $\exp\{i\omega t\}$. Jejich prostorově závislé faktory $\mathbf{E}$ a $\mathbf{H}$ splňují v každé z vrstev Maxwellovy rovnice

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} &= ik_0 \varepsilon \mathbf{E} & , & & \nabla \cdot (\mu \mathbf{H}) &= 0 & , & & k_0 = 2\pi/\lambda . \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -ik_0 \mu \mathbf{H} & , & & \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}) &= 0 & , & & \end{aligned} \quad (2.1)$$

Pro rovinnou vlnu lze vektory pole pro libovolné $\mathbf{r} = (x, y, z)$ psát ve tvaru $\mathbf{E} = u \mathbf{e} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, $\mathbf{H} = u \mathbf{h} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, kde u značí amplitudu, $\mathbf{e}$, $\mathbf{h}$ jsou konstantní polarizační vektory a $\mathbf{k} = k_0(\alpha, \beta, \gamma)$ je vlnový vektor. Pak je $\nabla \times e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = -i \mathbf{k} \times e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ a rovnice (3.1) se redukují na algebraickou úlohu

$$(\mathbf{K}^2 + \varepsilon \mathbf{I}) \mathbf{e} = \mathbf{0} , \quad \text{kde} \quad \mathbf{K} = \begin{bmatrix} 0 & -\gamma & \beta \\ \gamma & 0 & -\alpha \\ -\beta & \alpha & 0 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

a $\mathbf{I}$ je jednotková matice. Požadavek netriviálního řešení, $\det(\mathbf{K}^2 + \varepsilon \mathbf{I}) = 0$, vede ke čtyřem kořenům γ_q , $q = 1, \dots, 4$ nazývaným konstanty šíření a k odpovídajícím vlastním vektorům $\mathbf{e}_q$, které popisují polarizační stav světelné vlny. V izotropním médiu jsou vlastní polarizace lineární buď v rovině dopadu (TM- neboli p -polarizovaná vlna) nebo k ní kolmé (TE- neboli s -polarizovaná vlna).

Bude-li $x = 0$ rovina dopadu, pak ve vektoru $\mathbf{k}$ je $\alpha = 0$ a úloha na vlastní čísla vede k řešení $|\gamma| = \sqrt{\varepsilon - \beta^2}$. Získané konstanty šíření označíme vzhledem k polarizacím a směrům šíření $\gamma_s^{(+)} = \gamma_p^{(+)} = \gamma^{(+)}$, $\gamma_s^{(-)} = \gamma_p^{(-)} = \gamma^{(-)}$, kde znaménko (+) se vztahuje k dopředné vlně a (−) k vlně zpětné. Odpovídající polarizační vektory získáme dle (2.2):

$$\mathbf{e}_s^{(+)} = \mathbf{e}_s^{(-)} = [1 \ 0 \ 0]^T , \quad \mathbf{h}_s^{(\pm)} = \mathbf{K}^{(\pm)} \mathbf{e}_s^{(\pm)} , \quad \mathbf{e}_p^{(\pm)} = [0 \ \gamma^{(\pm)} \ -\beta]^T , \quad \mathbf{h}_p^{(\pm)} = \mathbf{K}^{(\pm)} \mathbf{e}_p^{(\pm)} . \quad (2.3)$$

Mějme nyní soustavu K paralelních vrstev o tloušťkách $t^{(k)}$ vložených mezi poloohraničené regiony – superstrát ($\kappa = 0$) a substrát ($\kappa = K+1$). Bez újmy na obecnosti zavedeme souřadný systém s osou z kolmou na multivrstvu a s rovinou $z = 0$ identickou s prvním rozhraním. Dopadá-li svazek ze superstrátu pod úhlem φ , je $\beta = n^{(0)} \sin \varphi$ a pro vektory pole v libovolné vrstvě platí

$$\mathbf{E} = e^{-ik_0 \beta y} \sum_{q=1}^4 u_q \mathbf{e}_q e^{-ik_0 \gamma_q z} , \quad \mathbf{H} = e^{-ik_0 \beta y} \sum_{q=1}^4 u_q \mathbf{h}_q e^{-ik_0 \gamma_q z} , \quad \mathbf{h}_q = \mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_q . \quad (2.4)$$

Hraničními podmínkami je spojitost tečných složek vektorů pole. Známe-li pole na rozhraní (κ), plyne jeho podoba na počátku následující vrstvy z va-zebních vztahů

$$\sum_{q=1}^4 u_q^{(\kappa)} \exp \left\{ -ik_0 \gamma_q^{(\kappa)} t^{(\kappa)} \right\} \begin{bmatrix} e_{jq}^{(\kappa)} \\ h_{jq}^{(\kappa)} \end{bmatrix} = \sum_{q=1}^4 u_q^{(\kappa+1)} \begin{bmatrix} e_{jq}^{(\kappa+1)} \\ h_{jq}^{(\kappa+1)} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

pro $j = x, y$. Jedná se o soustavu čtyř rovnic, kterou zapíšeme maticově:

$$\mathbf{D}^{(\kappa)} \mathbf{P}^{(\kappa)} \mathbf{u}^{(\kappa)} = \mathbf{D}^{(\kappa+1)} \mathbf{u}^{(\kappa+1)}, \quad \text{kde} \quad \mathbf{P}^{(\kappa)} = \text{diag} \left(\exp \left\{ -ik_0 \gamma_q^{(\kappa)} t^{(\kappa)} \right\}, q = 1, \dots, 4 \right) \quad (2.6)$$

a matice $\mathbf{D}^{(\kappa)}$, $\mathbf{D}^{(\kappa+1)}$ jsou tvořeny tečnými složkami polarizačních vektorů. Naším cílem je získat vztah mezi amplitudovými koeficienty obsaženými ve vektorech $\mathbf{u}^{(0)}$ a $\mathbf{u}^{(K+1)}$, jejichž struktura má univerzální podobu $\mathbf{u}^{(\kappa)} = \begin{bmatrix} u_s^{(\kappa+)} & u_p^{(\kappa+)} & u_s^{(\kappa-)} & u_p^{(\kappa-)} \end{bmatrix}^T$. Zkombinujeme-li příspěvky všech vrstev, obdržíme výslednou formuli

$$\mathbf{u}^{(0)} = \left(\mathbf{D}^{(0)} \right)^{-1} \prod_{\kappa=1}^K \mathbf{D}^{(\kappa)} \left(\mathbf{P}^{(\kappa)} \right)^{-1} \left(\mathbf{D}^{(\kappa)} \right)^{-1} \mathbf{D}^{(K+1)} \mathbf{u}^{(K+1)}, \quad (2.7)$$

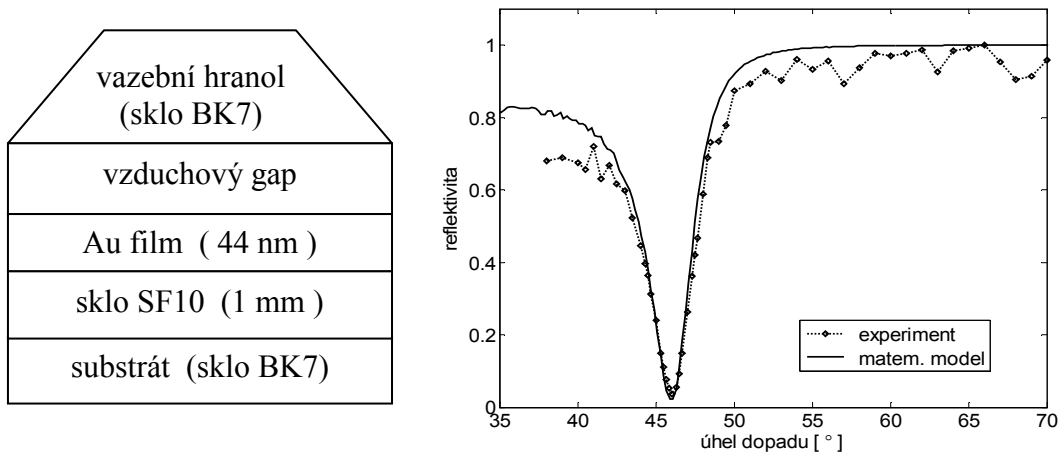
kteřá umožňuje vypočítat amplitudové koeficienty odražené, resp. transmitované vlny při zvolené polarizaci. Pro podrobnější popis algoritmu viz například [1], kap. 3.

Při modelování plasmonových excitací nás zajímá speciálně reflektivita p -polarizované vlny, definovaná vztahem

$$R_p = \left| \frac{u_p^{(0-)}}{u_p^{(0+)}} \right|^2. \quad (2.8)$$

2.2. Příklad: experiment vs. teoretický model

Jako ilustrační příklad uvádíme TIR systém v Ottově konfiguraci dle obr. 2, který byl sestaven a proměřován na Institutu fyziky VŠB-TU v Ostravě. Úloha byla řešena pro vlnovou délku 632,8 nm, které odpovídají indexy lomu $n^{(0)} = n^{(4)} = 1.5151$ (sklo BK7, [2]), $n^{(1)} = 1$ (vzduchový gap), $n^{(2)} = 0,1428 - 3,5429i$ (zlato, [3]) a $n^{(3)} = 1,76$ (sklo SF10, [2]). Koincidenci experimentu s teoretickým modelem na obr. 2 odpovídá tloušťka gapu 400 nm.

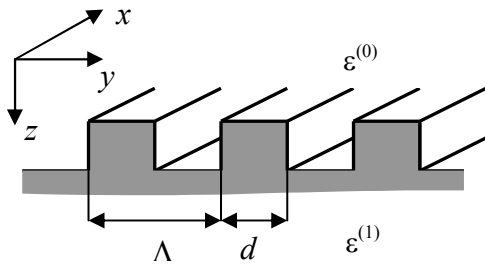


Obr. 2. Schéma planárního systému a komparace výsledků.

3. Povrchové plasmony v periodickém systému

3.1. Matematický model

Jsou-li vrstvy periodicky strukturovány, způsobuje střídání materiálů anizotropii permitivity. Z mnoha typů periodických systémů budeme uvažovat často užívanou lamelární binární mřížku s jednou periodickou vrstvou (obr. 3), v níž je permitivita dána předpisem



Obr. 3. Lamelární mřížka.

$$\varepsilon(y) = \begin{cases} \varepsilon^{(0)}, & 0 < y < d, \\ \varepsilon^{(1)}, & d \leq y \leq \Lambda \end{cases} \quad (3.1)$$

Řešení soustavy (2.1) hledáme ve tvaru

$$\begin{bmatrix} E_j(y, z) \\ H_j(y, z) \end{bmatrix} = u \cdot \begin{bmatrix} e_j(y) \\ h_j(y) \end{bmatrix} \cdot e^{-ik_0(\beta y + \gamma z)}, \quad (3.2)$$

$j = 1, 2, 3$, kde dále u je amplituda a e_j, h_j jsou složky polarizačních vektorů. Jelikož difrakční odezva od periodické struktury musí vykazovat rovněž prostorovou periodi-

citu, rozvineme funkce $e_j(y), h_j(y)$ a $\varepsilon(y)$ do Fourierových řad s periodou Λ :

$$\begin{bmatrix} e_j(y) \\ h_j(y) \end{bmatrix} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \begin{bmatrix} e_{jn} \\ h_{jn} \end{bmatrix} \cdot \exp\left\{-\frac{2\pi i n y}{\Lambda}\right\}, \quad \varepsilon(y) = k_0 \sum_{l=-\infty}^{\infty} c_l \exp\left\{-\frac{2\pi i l y}{\Lambda}\right\}. \quad (3.3)$$

Faktorizujeme-li součiny εE_j pomocí Laurentovy formule

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} c_l \exp\left\{-\frac{2\pi i l y}{\Lambda}\right\} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e_{jn} \cdot \exp\left\{-\frac{2\pi i n y}{\Lambda}\right\} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} c_{n-l} e_{jl} \exp\left\{-\frac{2\pi i n y}{\Lambda}\right\}, \quad (3.4)$$

obdržíme po příslušných úpravách nekonečně dimenzionální algebraický systém

$$\begin{aligned} -\beta_n h_{3n} + \gamma h_{2n} &= \sum_l c_{n-l} e_{1l}, & -\beta_n e_{3n} + \gamma e_{2n} &= -h_{1n}, \\ -\gamma h_{1n} &= \sum_l c_{n-l} e_{2l}, & -\gamma e_{1n} &= -h_{2n}, \\ \beta_n h_{1n} &= \sum_l c_{n-l} e_{3l}, & \beta_n e_{1n} &= -h_{3n}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

V praxi se výpočet provádí pro konečný počet rovnic, což vede k omezenému spektru difrakčních módů, tj. $-N \leq l, n \leq N$ pro vhodně zvolené N , přičemž neznámé Fourierovy koeficienty polarizačních stavů sdružíme do vektorů

$$\mathbf{e}_j = (e_{j,-N}, e_{j,-N+1}, \dots, e_{j,N})^T, \quad \mathbf{h}_j = (h_{j,-N}, h_{j,-N+1}, \dots, h_{j,N})^T. \quad (3.6)$$

Eliminací normálových složek z původní soustavy obdržíme rovnici

$$(\mathbf{G} - \gamma \mathbf{I}) \begin{bmatrix} \mathbf{e}_1 & \mathbf{h}_2 & \mathbf{e}_2 & \mathbf{h}_1 \end{bmatrix}^T = \mathbf{0}, \quad (3.7)$$

kde $\mathbf{G}$ je matice odvozená ze soustavy (3.5) o dimenzi $4 \times (2N+1)$, $\mathbf{I}$ je jednotková matice téže dimenze. Řešením této úlohy získáme vektor vlastních čísel (konstant šíření γ_q) a matici $\mathbf{D}$ tvořenou vlastními vektory reprezentujícími polarizační stavy. Vzhledem k blokové struktuře matice soustavy lze úlohu řešit zvlášť pro s -polarizovaný a

p -polarizovaný vstup. V izotropních vrstvách lze řešení Maxwellových rovnic stanovit exaktně ve tvaru Rayleighových rozvoju podobně jako v případě planární multivrstvy, jejichž nyní obecně nekonečný počet difrakčních módů rovněž zredukujeme.

Označíme-li $\mathbf{u}^{(k)}$ vektory amplitudových koeficientů v jednotlivých vrstvách, které mají po rozštěpení úlohy dimenzi $4 \times (2N+1)$, obdržíme aplikací hraničních podmínek na planárních rozhraních (spojitost tečných složek) pro amplitudové koeficienty vztah formálně stejný jako rovnice (2.7) pro planární multivrstvu. Zaměříme-li se pouze na nultý difrakční řád, vypočteme na základě vztahu

$$R_{0,p} = \left| \frac{u_{0,p}^{(0-)}}{u_{0,p}^{(0+)}} \right|^2 \quad (3.8)$$

reflektivitu p -polarizované vlny, která nabývá minima pro úhel dopadu, při němž jsou generovány plasmonové vlny.

Z implementačního hlediska je třeba upozornit na dvě okolnosti, které komplikují aplikaci popsaného algoritmu. Za prvé, sumy v součinu (3.4) nekonvergují stejnoměrně v bodech nespojitosti, takže systém Maxwellových rovnic musí být poněkud modifikován – viz např. [4]. Druhá obtíž nastává, je-li hloubka mřížky příliš velká ve srovnání s vlnovou délkou dopadajícího svazku. Ve ztrátovém prostředí jsou pak matice $\mathbf{P}^{(k)}$ špatně podmíněny, což brání jejich korektní inverzi. Tuto komplikaci lze odstranit přeformulováním vazebních podmínek mezi vrstvami aplikací tzv. S-algoritmu [5].

3.3. Analýza numerických výsledků

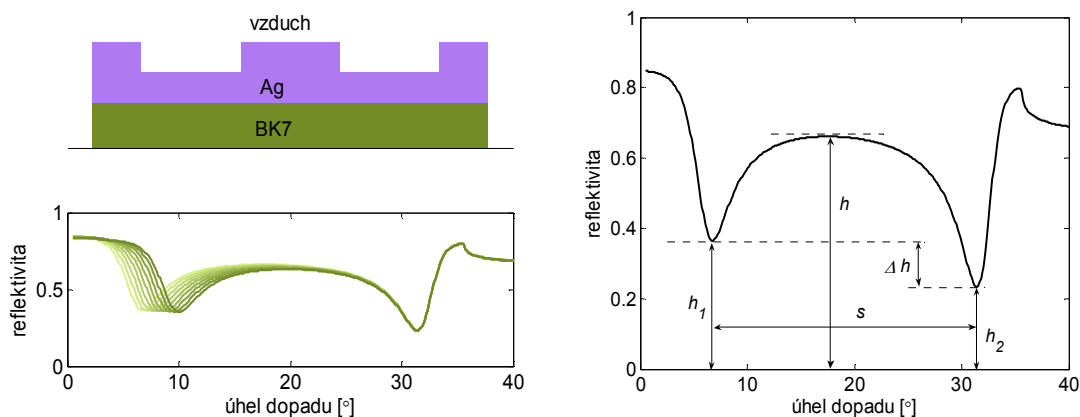
Závislost reflektivity na úhlu dopadu vykazuje obecně dvě ostrá minima při excitaci dvou typů plasmonových vln spojených s horním (levé minimum) a spodním rozhraním stříbrného filmu – viz šipky na obr. 1c.

Pro demonstrační účely byla zvolena excitace povrchových plasmonů v lamelární mřížce ze stříbra paternované na dielektrickém substrátu (sklo BK7), vnějším prostře-dím je vzduch – obr. 4 vlevo nahoře. V matematickém modelu tedy figurují čtyři vrstvy: vzduchový superstrát, anizotropní periodická vrstva Ag-vzduch (šířka lamel 250 nm, perioda mřížky 400 nm), stříbrný planární film a substrát BK7. Uvažujeme opět vlnovou délku 632.8 nm, při níž má stříbro index lomu $n^{(3)} = 0.1356 - 3.9841i$ [2] a pro substrát je $n^{(4)} = 1.5151$. Prezentovaným algoritmem realizovaným v Matlabu byly vytvořeny tři typy animovaných simulací poskytujících jako výstup hodnoty reflektivity v závislosti na úhlu dopadu v rozmezí 0 až 90 stupňů.

Nejprve byla fixována výška lamel hodnotou $t^{(1)} = 20$ nm a hodnoty $t^{(2)}$ pro Ag film byly zvyšovány po jednom nanometru od 20 nm až na hodnotu 39 nm. Získané výsledky hlavní rys ukázaly, že vzrůstající tloušťka kovového filmu tlumí odezvu od spodního rozhraní vlivem absorpčních ztrát. Ve druhém případě byla zachována celková tloušťka Ag mřížky $t^{(1)} + t^{(2)} = 40$ nm, avšak měnil se poměr $t^{(1)}/t^{(2)}$ periodické a homogenní vrstvy od 1/3 do 3. Výsledky simulací mimo jiné dokládají praktické splnutí plasmonové odezvy od obou rozhraní v případě příliš tenké homogenní vrstvy.

Ve třetím případě jsme se zaměřili na posouzení citlivosti plasmonové excitace vůči změnám optické funkce (permitivity, resp. indexu lomu) substrátu. Pro variantu $t^{(1)} = t^{(2)} = 20$ nm byla sledována plasmonová rezonance v reflexní odezvě pro hodnoty indexu lomu v rozmezí 1.515 ± 0.020 s krokem 0.005. Na obr. 4 jsou znázorněny získané průběhy reflektivity, nejtmavší linie odpovídá nejvyšší hodnotě indexu lomu.

Podle očekávání dominuje zjištění, že je ovlivněna pouze odezva od spodního rozhraní (levé minimum).



Obr. 4. Ag mřížka na skleněném substrátu a minima reflektivity (vlevo), Vybrané parametry SPR odezvy od mřížky.

4. Závěr

Numerické stanovení přesné hodnoty úhlu dopadu, na němž dochází k excitaci plasmonu, vede k minimalizaci reflektivity R_p definované vztahem (3.8). Úlohy tohoto typu budou předmětem dalších analýz.

Významnou pozornost zasluhuje plasmonová rezonance při změnách materiálového složení substrátu. V současné době jsou na tomto principu vytvářeny velmi citlivé senzory zejména pro tekutá média, které se uplatňují v medicíně, biologii a při řízení chemických reakcí. Současně se hledají teoretické postupy, jimiž lze tato zařízení zefektivnit, cejchovat a podobně. Jedna ze slibných cest je zaměřit se na typické charakteristiky, jimiž se vyznačují reflexní odezvy od periodických struktur, jak je ukazuje obr. 4 vpravo získaný simulací pro index lomu 1.495.

Literatura

- [1] VLČEK, J.: *Optická difrakce na multivrstvách*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1797-2.
- [2] BASS, M. et al.: *Handbook of Optics II*. New York: McGraw-Hill, 1995.
- [3] QUINTEN, M.: *Z. Phys. B* 101, 211, 1996, s. 211-217.
- [4] L. LI: Use of Fourier series in the analysis of discontinuous periodic structures. *J. Opt. Soc. Am. A* 13, No. 5, pp. 1870-1876, 1996.
- [5] L. LI: Formulation and comparison of two recursive matrix algorithms for modeling layered diffraction gratings, *J. Opt. Soc. Am. A* 13, No. 5, pp. 1024-1035, 1996.

Poděkování

Práce vznikla za podpory GA ČR (202/06/0531) a MŠMT ČR (MSM 619890016).