

國立臺灣大學理學院物理學系

博士論文

Department of Physics

College of Science

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

奈米金屬顆粒之表面電漿共振效應研究

Study of Surface Plasmon Resonance Effects of

Metallic Nanoparticles



陳敏瑋

Min Wei Chen

指導教授：蔡定平 博士

Advisor: Din Ping Tsai, Ph.D.

中華民國 98 年 12 月

December, 2009

致謝

首先最要感謝的是指導教授蔡定平老師及師母對我多年的關心與照顧，很感謝老師的悉心指導與諄諄教誨。

非常感謝周趙遠鳳老師在投稿上的協助與支持，指導及幫助。

很感謝陳瑞琳老師的勉勵與關懷，指導及幫助。

感謝邱國斌博士、傅源興博士在論文上的指導與幫助。

感謝實驗室同仁及助理的協助與幫忙。

感謝姊姊及姊夫對我的關愛與鼓勵。

感謝父母及家人對我的支持與奉獻。



摘要

本論文研究主要為使用三維有限元素法模擬計算不同幾何形狀、粒徑大小、粒子數目及排列之奈米金屬顆粒，由不同偏振方向及入射波長之平面電磁波入射時，產生之相異表面電漿共振現象。我們的研究對象，包括：雙顆及多顆排列之銀(Ag)奈米圓球、單根金(Au)奈米圓柱，以及兩三角形金奈米薄膜所構成之領結型天線結構。

第一部分我們研究奈米銀球之表面電漿現象，計算其近場電場振幅及遠場散射截面積、吸收截面積等物理量以了解其所對應之表面電漿共振模式及共振波長。模擬結果顯示，兩顆奈米銀球和多顆奈米銀球所構成之鏈狀波導結構的表面電漿共振現象，可藉由變化奈米銀顆粒的直徑大小、間距、入射電磁波長、入射電磁波之行進方向及電場偏振方向等因素來加以改變。

第二部份為了研究奈米金棒的表面電漿共振效應，我們選擇四種不同比例的奈米金棒，改變了奈米金棒的長短軸，計算並觀察在縱向及橫向表面電漿模式下，奈米金棒的近場電場振幅分佈，以及散射截面積和吸收截面積隨著波長變化的關係。

第三部份對於構成領結型天線之兩奈米金薄膜，我們變化中心間隙、觀測平面高度、以及天線之薄膜厚度，來觀測特定偏振行為下之天線結構的侷域光場現象，並對其做定性的分析討論。

模擬結果顯示，不同奈米金屬顆粒之排列與結構設計，可使其成為有效的可見光吸收體與散射體等應用，期待未來可將此研究結果作為進一步應用在奈米光電元件、奈米感測元件、奈米生醫光電等前瞻性科技領域之基石。

關鍵字：表面電漿共振、散射截面積、吸收截面積、奈米銀球、奈米金棒、奈米領結天線

Abstract

In this thesis, we use three-dimensional finite element method (FEM) to study the surface plasmon resonance (SPR) effects of metallic nanoparticles, which are of different shapes, sizes, numbers, and orientations when the particles are illuminated by a plane wave with different polarization and wavelength.

In the first part of this thesis, we investigate the phenomenon of SPR of silver nanospheres, the near-field distribution as well as the far-field scattering and absorption spectra are calculated to investigate the corresponding SPR modes and wavelengths. Simulation results show that the SPR effects of two and multiple silver nanospheres can be changed by controlling the particle size, gap of the silver nanospheres, as well as the propagation directions and polarizations of incident waves.

In the second part of this thesis, we study the SPR effects of a single gold nanorod, which is of different aspect ratio. The properties of the near-field light intensity distributions as well as the far-field scattering and absorption spectra for longitudinal and transverse SPR modes are discussed.

Finally we study the system of bow-tie antenna consist of two triangular gold nanoparticles, we change different geometric parameters of the bow-tie antenna, such as their gap distance or thickness, and discuss their optical responses to specific polarization light.

The simulation results show that through suitable designing the structure and arrangement of metal nanoparticles, they can become efficient nano scatters or absorbers of visible light. These results can further be applied to the design of nanophotonic or nanobiomedicine devices, such as nanowaveguides, nanosensors, nanodetectors etc.

Keyword : surface plasmon resonance (SPR), scattering cross section, absorption cross section, silver nanospheres, gold nanorod, bow-tie nanoantenna

目錄

致謝.....	I
中文摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 文獻回顧.....	5
1-3 本文內容.....	10
第二章 光與粒子交互作用之基本理論.....	17
2-1 歷史回顧.....	17
2-2 光與單顆粒子之交互作用-Mie 理論.....	18
(a)球座標下純量波動方程式之解.....	18
(b)向量球諧函數 M 、 N	21
(c)平面波展開.....	23
2-3 Mie 基本模態理論.....	27
(a)電、磁場之基本模態.....	27
(b)吸收、散射與消光截面積之定義.....	29
(c)消光頻譜之組成與實例.....	31

2-4 金屬之表面電漿共振.....	36
(a)介電質/金屬之表面電漿共振 (表面電漿子).....	36
(b)小金屬球之侷域表面電漿共振 (顆粒電漿子).....	39
(c)尺寸效應.....	42
第三章 奈米銀球之表面電漿共振效應研究.....	46
3-1 研究動機.....	47
3-2 兩顆奈米銀球.....	49
(a)固定尺寸和間距比值.....	49
(b)間距效應.....	55
3-3 多顆奈米銀球.....	64
3-4 結論.....	71
第四章 奈米金棒之表面電漿共振效應研究.....	74
4-1 研究動機.....	74
4-2 計算模型與結果討論.....	76
4-3 結論.....	90
第五章 奈米領結天線之侷域光場研究.....	93
5-1 研究動機.....	93
5-2 計算模型與結果討論.....	94
5-3 結論.....	102



圖目錄

圖 2-1	球座標系統示意圖。.....	18
圖 2-2	散射電場的兩組模態： \vec{N}_{eln} 、 \vec{M}_{oln} 在空間分佈之場圖。.....	28
圖 2-3	光入射粒子時的吸收、散射與消光效應。.....	30
圖 2-4	球狀金屬粒子的 Mie 消光頻譜之組成示意圖。吸收(absorption)與散射損耗(scattering losses)是由每個不同階數之電模態(electric modes)與磁模態(magnetic modes)，亦即表面電漿子(surface plasmons)和渦電流(eddy currents)模態所貢獻而組成。.....	31
圖 2-5	銀球粒子消光頻譜之組成：吸收(A_n)和散射(S_n)波帶隨粒子直徑($2R$)變化之關係圖。.....	32
圖 2-6	(a)計算之 Mie 消光頻譜(E)和偶極吸收頻譜(A_1)。(b)測量之消光頻譜(細黑線)與光熱頻譜(粗黑線)。左側上圖為奈米銀球顆粒之測量樣品(平均直徑 $2R=19\pm 6\text{nm}$)的 TEM 影像。左側下圖為測量樣品之尺寸分佈。.....	33
圖 2-7	(a)計算之 Mie 消光頻譜(E)與第 n 階之吸收波帶(A_n)和散射波帶(S_n)之貢獻，總吸收量則表為 $4(A_1+A_2)$ 。(b)測量之消光頻譜(細黑線)與光熱頻譜(粗黑線)。左側上圖為奈米銀顆粒之測量樣品(平均直徑 $2R=63\pm 19\text{nm}$)的 TEM 影像。左側下圖為測量樣品之尺寸分佈。.....	34
圖 2-8	P 極化電磁波入射介電質與金屬介面示意圖。.....	36

圖 2-9	金屬表面電漿之色散關係曲線示意圖。.....	39
圖 2-10	奈米金屬球與電磁波作用之準靜態示意圖。.....	40
圖 2-11	金的介電函數在不同波長的值，實線為實驗所量測到塊材(bulk)的值。.....	43
圖 3-1	分別考慮(a) x 偏振、(b)y 偏振之情形下，五組奈米銀球對之遠場散射截面積隨著波長變化的關係曲線圖。附圖為兩奈米銀球內部的極化表面電荷分佈情形。.....	51
圖 3-2	分別考慮(a) x 偏振、(b)y 偏振之情形下，五組奈米銀球對之吸收截面積隨著波長變化的關係曲線圖。附圖為兩奈米銀球內部的極化表面電荷分佈情形。.....	52
圖 3-3	(a) x 偏振、(b)y 偏振之情形下，直徑 $d=100\text{nm}$ 與 75nm 的奈米銀球對在共振波長時之近場(散射)電場振幅分佈圖。x 偏振時，該共振波長對應的是圖 3-1(a)的散射峰波長；y 偏振時，該共振波長對應的是圖 3-1(b)的散射峰波長。.....	53
圖 3-4	三種入射電磁波之行進與電場偏振方向之組合示意圖。.....	55
圖 3-5	(a)x 偏振(偏振電場 E 平行 x 軸，入射光 \mathbf{k} 沿著 $-z$ 軸)、(b)y 偏振(偏振電場 E 平行 y 軸，入射光 \mathbf{k} 沿著 $-z$ 軸)、(c)側打光偏振(偏振電場 E 平行 y 軸，入射光 \mathbf{k} 沿著 x 軸)以及兩顆奈米銀球直徑 $d=50\text{ nm}$ ，間距 $g=5、10、25\text{ nm}$ 之情形下，散射截面積隨著波長變化的關係	

圖。	58
圖 3-6 兩直徑 50 nm、間距 5 nm 奈米銀球，在不同入射與偏振模式下之表面電漿共振模態，分別在 x-y 和 x-z 橫截面之散射電場振幅分佈值。(a)對應的是(i)種入射和偏振模式，(b)對應的是(ii)種偏振和入射模式，(c)對應的是(iii)種入射和偏振模式。	59
圖 3-7 (a)近場(散射)電場振幅分佈落於兩顆奈米銀球粒子之間的觀測線(虛線)位置之示意圖。比較五組不同尺寸大小的兩奈米銀球，其散射電場振幅分佈落於觀測線上之比較，兩種偏振分別被考慮：(b) x 偏振、(c)y 偏振。	61
圖 3-8 (a) x 偏振時，9 顆奈米銀球構成之鏈狀波導在不同間距情形下，遠場散射截面積隨著波長變化的關係圖。(b)9 顆奈米銀球在間距 $g=5$ nm 時之近場散射電場振幅分佈情形。	65
圖 3-9 (a) y 偏振時，9 顆奈米銀球構成之鏈狀波導在不同間距情形下，遠場散射截面積隨著波長變化的關係圖。(b)9 顆奈米銀球在間距 $g=2$ nm 時之近場散射電場振幅分佈情形。	66
圖 3-10 (a)3 顆 (b)9 顆 (c)15 顆奈米銀球在 x 偏振情形下，入射光波長為 $\lambda=381$ nm 之近場散射電場振幅分佈圖。	68
圖 3-11 15 顆奈米銀球在不同 y 偏振行為下之近場散射電場振幅分佈圖。 (a) 入射光波長 $\lambda=359$ nm，波向量 \mathbf{k} 沿著負 z 軸，以及(b)入射光	

- 波長 $\lambda=361\text{ nm}$ ，波向量 \mathbf{k} 沿著 x 軸。.....70
- 圖 4-1 (a)使用倒立式光學顯微鏡量測奈米金棒遠場光學影像的實驗架構示意圖。(b)由 CCD 取得奈米金棒(縱向模態)之遠場光學影像。(c)模擬結構示意圖：金圓柱長(軸)度為 L ，直徑(短軸)為 D 。(d)計算遠場散射截面積時之模擬結構示意圖。.....77
- 圖 4-2 模擬計算求得奈米金棒長軸 $L=1\text{ }\mu\text{m}$ 、短軸 $D=80\text{ nm}$ 在(a) x 軸偏振(縱向模態)，(b) z 軸偏振(橫向模態)之遠場散射截面積與波長變化的關係圖。附圖為實驗取得的奈米金棒散射光，被 CCD 所接收之遠場光學影像 (a)縱向模態： $\lambda=616\text{ nm}$ 、紅光；(b)橫向模態： $\lambda=521\text{ nm}$ 、綠光。.....79
- 圖 4-3 長軸 $L=1\text{ }\mu\text{m}$ 、短軸 $D=80\text{ nm}$ 的奈米金棒處在 x 軸偏振(縱向模態)下，在不同波長 (a) 496 nm 、(b) 616 nm 、(c) 930 nm 之電場振幅分佈於 x - z 橫截面情形。
- 長軸 $L=1\text{ }\mu\text{m}$ 、短軸 $D=80\text{ nm}$ 的奈米金棒處在 z 軸偏振(橫向模態)下，在共振波長為 521 nm 時之電場振幅分佈情形 (d) x - y 橫截面、(e) x - z 橫截面。.....80
- 圖 4-4 四種比例分佈 η 的奈米金棒在兩種偏振模式下，其遠場散射截面積(a)、(b)，以及吸收截面積(c)、(d)隨著波長變化之關係圖。.....83
- 圖 4-5 奈米金棒之縱向表面電漿駐波型態。(a)電磁波入射奈米金棒之模擬結構示意圖，(b)-(h)不同尺寸比例 η 之奈米金棒局域性表面電漿共振

現象及其駐波型態電場分佈。.....	85
圖 4-6 橫向表面電漿共振模態下，奈米金棒的 (a)遠場散射截面積、(b)吸收截面積隨著波長變化的關係圖。.....	88
圖 4-7 比較兩種奈米金棒之橫向表面電漿振模態的(全域)近場電場振幅分佈，(a)橫向模態 1：入射光沿著金棒長軸行進，電場偏振平行金棒短軸方向。(b)橫向模態 2：入射光垂直金棒長軸行進，電場偏振平行金棒短軸方向。.....	89
圖 5-1 蝴蝶領結型天線之結構圖，(a)立體圖，(b)側視圖。.....	94
圖 5-2 (a)蝴蝶領結型天線結構表面上的電場振幅分佈。(b)電場振幅在奈米天線中心沿著 x 軸、y 軸與 z 軸的分佈結果。(c)領結型天線之表面能量流大小分佈情形。.....	95
圖 5-3 (a)半高全寬 r ，以及(b)x 軸與 y 軸之中心區域電場強度 $ E ^2$ 對不同間隙 d 的變化關係。.....	97
圖 5-4 不同觀測平面之(a)y 軸電場分佈，(b)場區域範圍大小，(c)軸上之場強分佈(y 偏振情況)。.....	99
圖 5-5 改變結構厚度之(a)x 軸，與(b)y 軸之最高場強變化。.....	100

第一章 緒論

1-1 前言

奈米科技發展 20 年來，在人類生活中的應用與日俱增，這是因為奈米材料其結構的特殊性，如大的表面積與體積的比值、高密度堆積及一系列新的效應(小尺寸效應、界面效應、量子效應、量子隧道效應)，決定了奈米材料結構出現許多不同於傳統材料的物理及化學性質，進一步優化了奈米材料的光學性質、電性質、磁性質及力學性質，因此也推動了許多科學家與學者致力於奈米領域的研究。包括物理、光電、材料、生物、醫學、機械、傳輸等領域上，由於製程技術及科學儀器的進步，使得製造奈米尺度的元件成為可能，研究奈米尺度的金屬和光的交互作用，成為一個熱門研究的課題。

古羅馬時代的賴克斯加酒杯 (Lycurgus cup) [1]收藏於大英博物館，它在白天光線照射下，酒杯呈現出綠色；而在夜晚時，將白色光源置於酒杯內，則呈現出洋紅色。這種現象稱為電漿子學 (plasmonics) 效應。酒杯顏色改變的原因在於玻璃杯中加入了微量的金屬微粒，由於金屬微粒大小達到奈米尺度，金屬奈米粒子中的電子受到表面電漿共振效應[2]的激發，使得酒杯對綠光有很強的反射，但對於紅光和藍光既不吸收也不反射。因此，在白光從外頭照射下，酒杯只反射出綠光，於是呈現綠色的光澤；如果改

由燈光從杯裡透射出來，由於只看到透射光，而且只有紅光和藍光能穿透出來，酒杯就呈現出洋紅色的光澤。

如今科學家利用電化學、化學還原或物理的方法，製造球形金屬奈米粒子於溶液中，還可製造其它特殊形狀的金屬奈米粒子，例如長棒狀 (nanorod) 或線狀 (nanowire) 金屬奈米粒子。當金屬粒子粒徑遠小於入射光波長時，在特定的頻率下，表面電子受到入射光的激發，引起集體式的偶極震盪，造成表面電子偏極化，稱為「表面電漿共振」。這種表面電漿共振現象會隨著金屬的種類、粒徑、形狀及介質環境的不同而有所差異。

可見光波長的範圍大約是 350 ~750 nm 之間，當金屬奈米粒子的粒徑比可見光的波長還大時，可以發現金屬奈米粒子會吸收及散射光的能量；當粒徑遠小於於入射波長時，金屬奈米粒子吸收光的效應會變得相當明顯；並非所有可見光的能量都會被吸收；以金奈米粒子而言它特別容易與波長在 520 nm 左右的入射光發生共振。而當金屬奈米粒子的長度愈長，或是說粒子長寬比愈大時，越會與波長愈大的入射光發生表面電漿共振；因此可經由改變粒子的形狀及大小，讓粒子在可見光的範圍下呈現出不同的顏色。例如金或銀的奈米立方體[3,4]，以及金的環形奈米粒子[5]，它們的吸收光譜都有別於球形奈米粒子[6,7]。

當一固態粒子被入射電磁波照射，固體內部的電子將因受電磁波的驅策之故，而以相同頻率和電磁波同步振盪，此作簡諧運動的加速電子，將

在空間各方向輻射電磁能量，此二次的電磁輻射稱為散射。所謂的雷利散射 (Rayleigh scattering) [8-10]是一種光的散射現象，其為電磁波和尺寸遠小於入射電磁波長之物質交互作用後產生彈性碰撞的現象。如果入射光波長照射到氣態分子或凝態(液態與固態)物質，散射的波長(光子能量)與原發光的波長(光子能量)相同，且散射後該波長的光強度快速的增加，這個現象即稱為共振光散射 (resonance light scattering, RLS) [11-13]。共振光散射是一個嶄新的分析技術，被應用在如：生物巨分子、離子聚合、微量金屬檢測、非金屬等[13-17]研究領域，又這種方法其實就是「表面電漿共振」現象的應用。近年來生物科技在金屬奈米粒子的應用上，使用一種稱為 DNA 晶片 (DNA chip) 的方法，主要是利用含有金奈米粒子的膠體溶液與待檢測的溶液混合，再滴在固定的 DNA 晶片上。最後藉由掃描力顯微鏡 (Scanning force microscope, SFM) 與光學顯微鏡觀察，即可看出金屬奈米粒子因為光照激發了表面電漿子共振效應而產生色澤，因而標示出待測溶液中是否含有特定蛋白質或 DNA。未來還可以利用兩種或多種金屬所形成的合金奈米粒子，它們可能具有更佳的功能，此方面的研究已逐漸受到重視。

本論文中，著眼於光與奈米金屬粒子作用之現象，特別是良好導體之金屬材料所產生之表面電漿共振 (Surface plasmon resonance, SPR) 及侷域性表面電漿共振 (Localized surface plasmon resonance, LSPR) 效應 [18-20]，因此選擇金與銀做為研究表面電漿共振效應的對象。總之，金屬

奈米粒子的形狀、大小，對於光的散射與吸收有決定性的影響。因此我們可以藉由調控金屬奈米粒子的形狀和大小，來達到特定波長的光波散射與吸收。



1-2 文獻回顧

由於奈米尺度金屬結構物的近場增強現象在許多光學現象扮演著舉足輕重的角色，為了突破光的繞射極限，表面電漿子的研究遂成為熱門的研究項目，希望藉著奈米等級的光學元件設計來突破此極限。2000 年，J. P. Kottman 和 O. J. F. Martin 探討不規則形狀的二維金屬奈米粒子的表面電漿共振效應[21]，並藉由散射截面積得到其共振波長。考慮入射不同角度及不同波長的可見光，發現相較於規則斷面如圓形、橢圓形，不規則斷面形狀的金屬奈米粒子會有多個表面電漿共振的波長，且當入射頻率等於共振頻率附近，由於粒子束縛範圍內的極化電荷聚集，使得電磁場強度在粒子局部表面上會大幅的增強。尤其對於三角形的奈米金屬粒子[21-24]，可以明顯的看出在粒子尖角附近光的強度大幅地增強，愈是尖銳的銳角，發光的現象愈是明顯。

2001 年，Kottman 和 Martin 討論兩個直徑 50 nm 的銀奈米圓柱之間的耦合作用對表面電漿共振的影響[25,26]，觀察到相較於一個二維無窮長圓柱形奈米粒子只有一個共振波長而言，隨著結構之間的耦合作用產生，表面電漿子共振波長的數目將會增加，同時表面電漿子共振效應將變的更複雜。奈米粒子之間相距的距離愈短時，其之間的交互作用就愈明顯也愈重要，當粒子之間的距離小於 5 nm，電場增益變的非常大且被侷限在粒子之間，隨著奈米粒子間距的減小，主要的表面電漿共振波長也會有紅移的現

象，亦即朝著長波長變化，而當間距達到一個直徑以上時，則粒子之間幾乎是沒有耦合效應發生。

2002 年，Xu 等人[27]使用延伸的 Mie 理論[28]探討彼此之間很接近的銀奈米粒子在表面電漿共振時粒子所引發的光學力 (optical forces)，證明可利用此光學力局限住單一個分子，這樣的效應對於表面增強拉曼散射 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 及增加單一分子的敏感度都產生值得注意的影響。在應用上，假如以兩顆近似顆粒狀的突出物當作近場光學顯微鏡的探針，並包覆上一層金或銀的材料，在電磁場中這兩個突出物將會彼此吸引，並產生光學力用以侷限住目標物，所以任意移動奈米顆粒的位置，並且做不同的排列將變得可能[29]。

同在 2002 年，加州理工學院 H. Atwater 團隊發表了單排奈米金顆粒所構成之一維陣列型式的表面電漿子研究。Atwater 使用三維有限時域差分法 (finite difference time domain, FDTD)，模擬入射波源為電偶極波源之一維陣列型式奈米金顆粒，利用表面電漿子特性，使該結構有如波導 (waveguide) 之功用，能傳遞訊息與能量於其中[30,31]。當調整奈米金顆粒之間距與排列，會出現表面電漿子能隙 (bandgap) 現象，且對應之表面電漿共振波長也會隨之改變。Atwater 也探討了電磁波在結構中之相速度與群速度，發現當偶極波源入射於一維陣列形式奈米金顆粒時，存在著兩種共振模態，一模態為與粒子陣列形式排列方向相同之縱向模態 (longitude mode)，另一模

態為與粒子陣列形式排列方向垂直之橫向模態 (transverse mode)，兩模態在一維奈米金屬粒子陣列型式中有著不同的傳遞速度，以縱向模態較橫向模態傳遞為快，並且因為縱向模態的能量衰減較少，換言之可傳遞較長距離，因此縱向模態較適合於一維奈米金屬粒子陣列型式中傳遞。

許多模擬計算研究認為奈米金屬顆粒對 (pair) 是造成表面增強拉曼散射 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 實驗中所量測到的拉曼信號 (Raman signal) 有強大增強訊號的主要因素[32-34]。2004 年 C. Rockstuhl 等人也使用二維邊界元素法探討單、雙顆金屬奈米粒子與光的交互作用[35]。

2003 年和 2004 年，Jian Zhu 等人的研究指出金的懸浮粒子如：奈米圓球、奈米殼層粒子之共振光散射行為是源自於侷域性表面電漿共振之故[36,37]。侷域性表面電漿共振在奈米機電材料的應用，包括如：傳輸光能或聚焦大量的光成為一小體積[38]，這些操縱電磁輻射的能力將有效用於不同型式的近場掃描光學顯微儀 (near-field scanning microscopy, NSOM) [39-42]以及積體光路 (integrated optical circuit) 方面。藉由了解及控制侷域性表面電漿共振效應，其它方面的應用尚有如：可操縱奈米粒子之光學陷阱 (optical trapping) [43,44]與光學鉗子 (optical tweezer) [45]，超快光學轉換器 (ultrafast optical switching) [46-48]、光學雙穩態 (optical bistability) [49,50]、生物感測器 (biosensor) [51,52]，以及濾光器 (filter) [53,54]等。

由於表面電漿共振和散射光強度相關，2002 年，J. J. Mock 等人[55]量

測和計算散射光譜，研究直徑大小約 30nm 的銀、金、鎳金屬棒的光學性質，他們也使用複合性材料製作奈米金屬棒，如銀金、金銀金、銀金鎳等合成金屬棒，不同的複合型金屬棒具有不同的共振頻譜，可提供表面電漿共振頻域的廣泛性，因此可作為奈米標定於生物的檢測應用。

2005 年，Jian Zhu 等人研究單根奈米金棒的散射光譜[56]，他們以電化學的方式製備奈米金棒，並計算橢球型金棒之散射光譜，研究不同長短軸比例 (aspect ratio) 之下，奈米金棒的表面電漿共振波長之變化。實驗結果發現，可見光的吸收頻譜中有兩個峰值，分別對應著奈米金棒長、短軸之表面電漿共振吸收。其中吸收波峰位於 520 nm 的是短軸之表面電漿共振吸收波長，吸收峰位於 650 nm 的是長軸之表面電漿共振吸收波長。至於長、短軸之表面電漿共振散射波長，則分別落在 640 nm 和 400 nm 處。其準靜態 (quasi-static state) 之計算結果指出，增加長短軸之比時，長波長之共振散射峰會隨之紅移，而短波長之共振散射峰將隨之藍移。又當長短軸之比為 1 時，橢球型金棒將成為圓球狀，且兩波峰合併成為單一個波峰出現在 450 nm。

2008 年，Holger Fischer 等人探究兩矩形方塊所構成之電偶極天線 (dipole antenna) 及兩類三角形金薄膜所構成之蝴蝶領結型天線 (bow-tie antenna) 之表面電漿效應[57]。他們藉由改變領結型天線之幾何參數，例如：天線長度、間隙間距及蝴蝶領結之角度，研究領結型天線增強場和頻

譜響應之變化，並將其與電偶極天線之結果相比較。研究結果發現電偶極天線較蝴蝶領結型天線可產生較強之電場增強場，且在考慮的頻譜區段，電偶極天線只有單一模態，蝴蝶領結型天線則有多個共振模態。另一方面，在考慮生物感測器的應用部份，發現隨著環境介質折射率的變化，蝴蝶領結型天線將較電偶極型天線具有更高的敏感度。



1-3 本文內容

本論文內容分為七章，第一章為緒論。論文的第二章，首先是針對光與單顆粒子交互作用的基本理論 (Mie 理論) 之介紹。我們從求解球座標下之純量波動方程式出發，建立了滿足向量波動方程式之向量球諧函數 M 、 N ，並以其為電磁場之基底函數展開電、磁場。接著概述吸收、散射與消光截面之定義，並且介紹介電質和金屬所構成之半無窮平面的表面電漿子理論，以及微小金屬球之顆粒電漿子理論的公式推導。本論文第三章，以三維有限元素法進行相關之模擬研究工作。改變奈米銀顆粒的直徑大小、間距、入射電磁波長、入射電磁波之行進方向及電場偏振方向等因素，來探究兩顆奈米銀球和多顆奈米銀球所構成之鏈狀波導結構的表面電漿共振現象。我們將藉由散射截面積、吸收截面積與波長的關係，找出兩顆及多顆奈米銀球系統之表面電漿散射與吸收共振波長；同時觀察在入射共振波長時，奈米銀球系統的近場侷域增強效應。第四章針對四種不同比例的奈米金棒進行數值計算的模擬研究。改變了奈米金棒的長短軸，計算並觀察在縱向及橫向表面電漿模態下，奈米金棒的近場電場振幅分佈，以及散射截面積和吸收截面積隨著波長變化的關係。第五章對於構成領結型天線之兩奈米金薄膜，我們變化中心間隙、觀測平面高度、以及天線之薄膜厚度，來觀測特定偏振行為之天線結構的侷域光場現象，並對其做定性的分析討論。第六章將所得到的模擬結果進行總結，並對未來發展提出看法。

第一章 參考文獻

- [1-1] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. A. Pankhurst, and K.-P. Martinek “Before striking gold in gold-ruby glass,” *Nature* **407**, 691-692 (2000).
- [1-2] H. Raether, “Surface plasmons on smooth and rough surface and on gratings,” Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [1-3] R. Fuchs, “Theory of the optical properties of ionic crystal cubes,” *Phys. Rev. B* **11**, 1732-1740 (1975).
- [1-4] C. Noguez, “Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment” *J. Phys. Chem. B* **111**, 3806-3819 (2007).
- [1-5] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant, and F. J. García de Abajo, “Optical properties of gold nanorings,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 057401 (2003).
- [1-6] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine,” *J. Phys. Chem. B* **110**, 7238-7248 (2006).
- [1-7] O. L. Muskens, N. D. Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, P. Billaud, and M. Broyer, “Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization,” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 063109 (2006).
- [1-8] http://en.wikipedia.org/wiki/Rayleigh_scattering
- [1-9] A. T. Young “Rayleigh scattering,” *Appl. Opt.* **20**, 533-535 (1981).
- [1-10] A. J. Cox, A. J. DeWeerd, and J. Linden, “An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections,” *Am. J. Phys.* **70**, 620-625 (2002).
- [1-11] J. Anglister, and I. Z. Steinberg, “Resonance Rayleigh scattering of

cyanine dyes in solution,” J. Chem. Phys. **78**, 5358-5368 (1983).

[1-12] C. F. Bohren, and D. R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles,” Wiley, New York (1983).

[1-13] Z. L. Jiang, S. P. Liu, and S. Chen, “A study of the resonance nonlinear scattering of silver atomic clusters,” Spectrochim. Acta Part A **58**, 3121-3126 (2002).

[1-14] X. L. Liu, H. Yuan, D. W. Pang, and R. X. Cai, “Resonance light scattering spectroscopy study of interaction between gold colloid and thiamazole and its analytical application,” Spectrochim. Acta Part A **60**, 385-389 (2004).

[1-15] R. C. Johnson, J. T. Li, J. T. Hupp, and G. C. Schatz, “Hyper-Rayleigh scattering studies of silver, copper, and platinum nanoparticle suspensions,” Chem. Phys. Lett. **356**, 534-540 (2002).

[1-16] Z. L. Jiang, Q. Y. Liu, and S. P. Liu, “Resonance scattering spectral analysis of chlorides based on the formation of $(\text{AgCl})_n(\text{Ag})_s$ nanoparticle,” Spectrochim. Acta Part A **58**, 2759-2764 (2002).

[1-17] R. F. Pasternack, P. J. Collings, “Resonance light scattering: a new technique for studying chromophore aggregation,” Science **269**, 935-939 (1995).

[1-18] S. A. Maier, “Plasmonics : Fundamentals and Applications,” Chapter5, Springer, (2007).

[1-19] P. N. Prasad, “Nanophotonics,” p.130 Wily, (2004).

[1-20] K. Arya, Z. B. Su, and Joseph L. Birman, “Localization of the surface plasmon polariton caused by random roughness and its role in surface-enhanced optical phenomena,” Phys. Rev. Lett. **54**, 1559-1562 (1985).

[1-21] J. P. Kottmann, and O. J. F. Martin, “Spectral response of Plasmon resonant nanoparticles with a non-regular shape,” Opt. Express **6**, 213-219

(2000).

[1-22] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, “Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles,” *J. Chem. Phys.* **116**, 6755-6759 (2002).

[1-23] J. P. Kottmann, and O. J. F. Martin, “Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section,” *Phys. Rev. B* **64**, 235402 (2001).

[1-24] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz, “Non-regularly shaped plasmon resonant nanoparticle as localized light source for near-field microscopy,” *J. Microsc.* **202**, 60 (2001).

[1-25] J. P. Kottmann, and O. J. F. Martin, “Plasmon resonant coupling in metallic nanowires,” *Opt. Express* **8**, 655-663 (2001).

[1-26] J. P. Kottmann, and O. J. F. Martin, “Retardation-induced Plasmon resonance in coupled nanoparticles,” *Opt. Lett.* **14**, 1096-1098 (2001).

[1-27] H. Xu, and M. Kall, “Surface-plasmon enhanced optical forces in silver nanoaggregates,” *Phys. Rev. Lett.* **89**, 246802 (2002).

[1-28] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen,” *Ann. Phys.* **25**, 377-445 (1908).

[1-29] P. Bøggild, T. M. Hansen, C. Tanasa, and F. Grey, “Fabrication and actuation of customized nanotweezers with a 25 nm gap,” *Nanotechnology* **12**, 331-335 (2001).

[1-30] S. A. Maier, P. G. Kik, and H. A. Atwater, “Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths: Estimation of waveguide loss,” *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1714-1716 (2002).

[1-31] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, and H. A. Atwater, “Plasmonics—A route to nanoscale optical devices,”

Advanced Materials **13**, 1501-1505 (2001).

[1-32] M. Inoue, and K. Ohtaka, "Surface enhanced Raman scattering by metal spheres. I. Cluster Effect," J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 3853 (1983).

[1-33] H. Xu, E. J. Bjerneld, M. Käll, and L. Börjesson, "Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering," Phys. Rev. Lett. **83**, 4357 (1999).

[1-34] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, and P. Apell, "Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering," Phys. Rev. E **62**, 4318- 4324 (2000).

[1-35] C. Rockstuhl, M. G. Salt, and H. P. Herzig, "Analyzing the scattering properties of coupled metallic nanoparticles," J. Opt. Soc. Am. A **21**, 1761-1768 (2004).

[1-36] J. Zhu, Y. C. Wang, L. Q. Huang, and Y. M. Lu, "Resonance light scattering characters of core-shell structure of Au-Ag nanoparticles ," Phys. Lett. A **323**, 455-459 (2004).

[1-37] J. Zhu, and Y. C. Wang, "Surface plasmon resonance enhanced scattering of Au colloidal nanoparticles," Plasma Sci. Technol. **3**, 1835-1839 (2003).

[1-38] J. Pendry, "Applied physics: enhanced: playing tricks with light," Science **285**, 1687-1688 (1999).

[1-39] M. R. Pufall, A. Berger, and S. Schultz, "Measurement of the scattered light magneto-optical Kerr effect from plasmon-resonant Ag particles near a magnetic film," J. Appl. Phys. **81**, 5689-5691 (1997).

[1-40] H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt, "Enhanced sensitivity near-field scanning optical microscopy at high spatial resolution," Appl. Phys. Lett., **73**, 1469-1471 (1998).

[1-41] B. Knoll, and F. Keilmann, "Near-field probing of vibrational absorption

for chemical microscopy,” *Nature* **399**, 134-137 (1999).

[1-42] E. J. Sa’nchez, L. Novotny, and X. S. Xie, “Near-field fluorescence microscopy based on two-photon excitation with metal tips,” *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4014-4017 (1999).

[1-43] M. Gu, and P. C. Ke, “Image enhancement in near-field scanning optical microscopy with laser-trapped metallic particles,” *Opt. Lett.* **24**, 74-76 (1999).

[1-44] K. Svoboda, and S. M. Block, “Optical trapping of metallic Rayleigh particles,” *Opt. Lett.* **19**, 930-932 (1994).

[1-45] L. Novotny, R. X. Bian, and S. Xie, “Theory of nanometric optical tweezers,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 645-648 (1997).

[1-46] M. J. Feldstein, C. D. Keating, Y.-H. Liao, M. J. Natan, and N. F. Scherer, “Electronic relaxation dynamics in coupled metal nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6638-6647 (1997).

[1-47] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Miya, K. Fujii, J. Hayakawa, and M. Satou, “Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties,” *J. Appl. Phys.* **75**, 3075-3079 (1994).

[1-48] R. F. Jr. Haglund, L. Yang, R. H., III Magruder, J. E. Wittig, K. Becker, and R. A. Zuhr, “Picosecond nonlinear optical response of a Cu: silica nanocluster composite,” *Opt. Lett.* **18**, 373-375 (1993).

[1-49] R. Neuendorf, M. Quinten, and U. Kreibig, “Optical bistability of small heterogeneous clusters,” *J. Chem. Phys.* **104**, 6348-6354 (1996).

[1-50] J. W. Haus, N. Kalyaniwalla, R. Inguva, and C. M. Bowden, “Optical bistability in small metallic particle composites,” *J. Appl. Phys.* **65**, 1420-1423 (1989).

[1-51] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, and C. A.

Mirkin, “Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance- dependent optical properties of gold nanoparticles,” *Science* **277**, 1078-1081 (1997).

[1-52] G. Bauer, F. Pittner, and T. Schalkhammer, “Metal Nano-Cluster Biosensors,” *Microchimica Acta* **131**, 107-114 (1999).

[1-53] Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, and P. Smith, “Oriented pearl-necklace arrays of metallic nanoparticles in polymers: A new route toward polarization- dependent color filters,” *Adv. Mater.* **11**, 223-227 (1999).

[1-54] J. I. Kroschwitz, M. G. Howe-Grant, In *encyclopedia of chemical technology*, 4th ed.; J. I. Kroschwitz, M. G. Howe-Grant, Eds.; John Wiley & Sons: New York, Vol. 12, pp 569-571. (1994).

[1-55] J. J. Mock, S. J. Oldenburg, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, “Composite plasmon resonant nanowires,” *Nano Lett.* **2**, 465-469 (2002).

[1-56] J. Zhu, L. Huang, J. Zhao, Y. Wang, Y. Zhao, L. Hao, and Y. Lu, “Shape dependent resonance light scattering properties of gold nanorods, ” *Mater. Sci. and Engineering B* **121**, 199-203 (2005).

[1-57] H. Fischer, and O. J. F. Martin, “Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas,” *Opt. Express* **16**, 9144-9154 (2008).

第二章 光與粒子交互作用之基本理論

2-1 歷史回顧

在奈米光學、奈米光子學的大範疇領域中，我們關心光與奈米金屬顆粒的交互作用，也就是以平面波入射一個奈米金屬球之後的散射和吸收行為。西元 1908 年，Gustav Mie 就已經對光和介電質球的散射提供嚴格的數學解[1]，他致力於了解懸浮在水中的膠狀金顆粒，如何因散射與吸收光，而呈現不同顏色之理論研究。大約於同時期，Peter Debye 考慮微小粒子在真空中受到輻射壓力的問題[2]。Debye 的理論是早期最先應用於天體物理學的研究之一。而 Lorenz 也是最早計算出單一顆球散射與吸收問題解析解的先驅者之一。Kerker[3]則是用簡明的方式，徹頭徹尾的處理球問題的人。

Mie 是用解析的方式計算光與單顆球體之光學作用[4]。他發展一套理論，計算當平面電磁波入射於一放置在環境介質中的球形粒子之吸收與散射問題，該球體與環境介質的介電常數均需為各向同性 (isotropic)、線性 (linear) 且均勻 (homogeneous)。此理論適用任意大小之球體，後人將此一理論推廣到也適用金屬球的情形。

2-2 光與單顆粒子之交互作用-Mie 理論[4]

(a) 球座標下純量波動方程式之解

首先，在介紹 Mie 理論之前，我們先引進一個 generating function ψ ，該 generating function 滿足純量波動方程式： $\nabla^2\psi + k^2\psi = 0$ 。

我們的目的是求解球的吸收及散射問題，因此選擇用球座標系來求解此純量波動方程式，如圖 2-1 所示

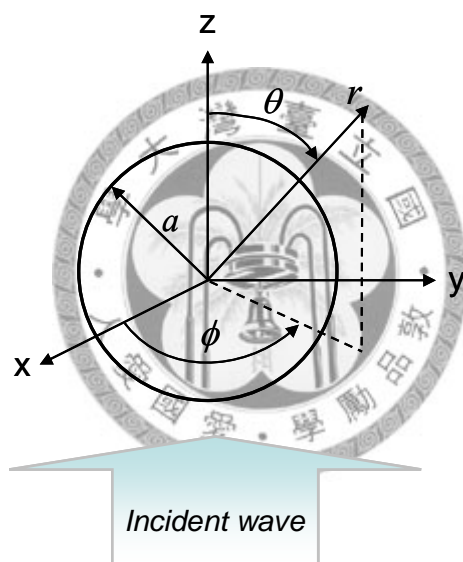


圖 2-1 球座標系統示意圖。

此純量波動方程式在球座標系統滿足

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} + k^2 \psi = 0 \quad (2.1)$$

波函數 $\psi(r, \theta, \phi)$ 利用變數分離法，可得波函數 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\theta(\theta)\Phi(\phi)$ ，且各部份之波動方程式分別滿足

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \quad (2.3)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \quad (2.4)$$

求解(2.2)-(2.4)式，(2.2)式之解為 $\Phi_m(\phi) = \cos m\phi + i \sin m\phi$ ，為了方便性，我們

將此解表為

$$\Phi_{em} = \cos m\phi, \quad \Phi_{om} = \sin m\phi$$

下標 e、o 分別表示偶、奇函數之意。我們要求波函數 $\psi(r, \theta, \phi)$ 須為方位角 ϕ

之單值函數，亦即隨著方位角 ϕ 之改變，波函數 ψ 需滿足 $\lim_{\nu \rightarrow 2\pi} \psi(\phi + \nu) = \psi(\phi)$ 的

條件。此條件要求 m 值之選擇須為整數或 0；可知當選擇 m 值為正整數即

得(2.2)式之所有線性獨立解。

(2.3)式為 Legendre 方程，其解 $\Theta(\theta) = P_n^m(\cos\theta)$ 稱為 associated Legendre

多項式，指標 n 、 m 分別表示模態之級數和階數，且 $n = m$,

$m+1, \dots$ ， θ 限制在 $\theta=0$ 和 π 之間。當 $m=0$ ，則 associated Legendre 多項式成

為 Legendre 函數。Associated Legendre 函數的特性如下：

$$P_n^m(\mu) = (1 - \mu^2)^{m/2} \frac{d^m P_n(\mu)}{d\mu^m} = (1 - \cos^2\theta)^{m/2} \frac{d^m P_n(\cos\theta)}{d(\cos\theta)^m} \quad (2.5)$$

$$\int_{-1}^1 P_n^m(\cos\theta) P_n^m(\cos\theta) d\cos\theta = \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \quad (2.6)$$

$$P_n^m(\cos\theta) = 0 \quad \text{若 } m > n \quad (2.7)$$

$$P_n^0(\cos \theta) = P_n(\cos \theta) \quad (2.8)$$

接下來我們求解波函數的徑向部份。若將(2.4)式中的 r 改用新變數 $\rho = kr$ 取代，並定義新函數 $Z = R\sqrt{\rho}$ ，則可獲得一新滿足的方程式

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left[\rho^2 - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0 \quad (2.9)$$

此即是熟知的 Bessel 方程式，其解稱為 Bessel 函數。此 Bessel 函數有第一、二形式的線性獨立解 J_ν 、 Y_ν ，階數 $\nu = n + 1/2$ 。所以我們可得到 (2.9) 式的兩線性獨立解，稱為球諧貝索函數 (spherical Bessel function)

$$Z_n(\rho) = j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+1/2}(\rho) \quad (2.10)$$

$$Z_n(\rho) = y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+1/2}(\rho) \quad (2.11)$$

若將 j_n 、 y_n 線性組合後仍是 (2.9) 式之解，稱為球諧漢克函數 (spherical hankel function)，該函數是球諧貝索函數第三種形式的解

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + i y_n(\rho) \quad (2.12)$$

$$h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - i y_n(\rho) \quad (2.13)$$

可知徑向波函數 $Z_n(kr)$ 具有： $j_n(kr)$ 、 $y_n(kr)$ 、 $h_n^{(1)}(kr)$ 、 $h_n^{(2)}(kr)$ 四種可能的解，我們應依實際情形選擇適當的徑向函數。

在求得上述各部份波動方程式之解後，我們可求得球座標下滿足純量波動方程式之波函數為 $\psi(r, \theta, \phi) = \sum_{n,m} (A_{nm} \psi_{enm} + B_{nm} \psi_{onm})$

$$\psi_{emn} = \cos m\phi P_n^m(\cos\theta) Z_n(kr) \quad (2.14)$$

$$\psi_{omn} = \sin m\phi P_n^m(\cos\theta) Z_n(kr) \quad (2.15)$$

(b) 向量球諧函數 M、N

為了建立向量球諧函數 M、N，我們將引進上述內容所推導出的純量波函數 ψ 。首先定義兩向量球諧函數 M、N 為：

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{c} \psi) \quad (\vec{c} \text{ 為常數向量, } \psi \text{ 為純量函數}) \quad (2.16)$$

$$\vec{N} = \nabla \times \vec{M} / k \quad (2.17)$$

從(2.16)和(2.17)式，可知向量函數 M、N 個別滿足下列關係式：其散度都為 0，其旋度都正比於對方，故知向量函數 M、N 符合空間中之電、磁場的特性及相互間的關係。

$$\nabla \cdot \vec{M} = 0 \quad (2.18)$$

$$\nabla \times \vec{M} = k \vec{N} \quad (2.19)$$

$$\nabla \cdot \vec{N} = 0 \quad (2.20)$$

$$\nabla \times \vec{N} = k \vec{M} \quad (2.21)$$

聯立(2.16)、(2.18)式和(2.22)、(2.23)兩向量等式

$$\nabla \times (\vec{A} \times \vec{B}) = \vec{A}(\nabla \cdot \vec{B}) - \vec{B}(\nabla \cdot \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \nabla)\vec{A} - (\vec{A} \cdot \nabla)\vec{B} \quad (2.22)$$

$$\nabla(\vec{A} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \times (\nabla \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\nabla \times \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \nabla)\vec{A} + (\vec{A} \cdot \nabla)\vec{B} \quad (2.23)$$

我們可以得到 \vec{M} 滿足向量波方程(2.24)式。同理，由(2.21)式計算所求得的 \vec{N} 也滿足向量波方程(2.25)式

$$\nabla^2 \bar{M} + k^2 \bar{M} = \nabla \times [\bar{c}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)] = 0 \quad (2.24)$$

$$\nabla^2 \bar{N} + k^2 \bar{N} = 0 \quad (2.25)$$

由(2.18)-(2.21)及(2.24)和(2.25)式可以得知，向量函數 M 、 N 符合電磁場在 Maxwell 方程中所滿足之條件。

可知若 ψ 為純量波動方程式之解，則向量球諧函數 M 、 N 會自動滿足向量波動方程式。所以我們可直接在球座標系統，求解純量波動方程式之後，再將純量函數 ψ 轉換成 M 、 N 向量函數，如此相對於直接求解電、磁場之兩向量波動方程式以求得 E 、 H 電磁場來的容易。

將(2.14)及(2.15)代入(2.16)與(2.19)，我們可得

$$\begin{aligned} \bar{M}_{emn} &= \nabla \times (\bar{r} \psi_{emn}); & \bar{M}_{omn} &= \nabla \times (\bar{r} \psi_{omn}) \\ \bar{N}_{emn} &= \frac{\nabla \times \bar{M}_{omn}}{k}; & \bar{N}_{omn} &= \frac{\nabla \times \bar{M}_{emn}}{k} \end{aligned} \quad (2.26)$$

可證明 M_{emn} 、 M_{omn} 、 N_{emn} 、 N_{omn} 四組向量球諧函數，為彼此正交的基底函數。因此我們可用此組向量球諧函數 M 、 N 做為電磁波(\bar{E} 、 \bar{H} 場)兩向量波動方程式的解之展開基底。

將(2.14)、(2.15)代入(2.26)式，可得向量球諧函數 M 、 N 在球座標系之各別表示式

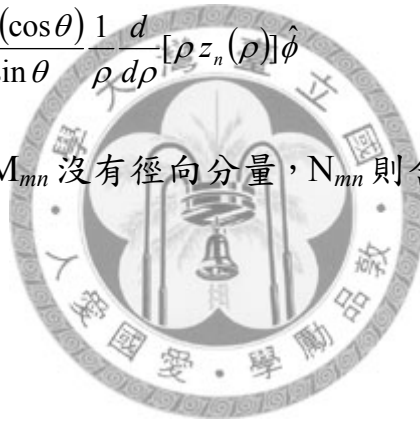
$$\begin{aligned} \bar{M}_{emn} &= \frac{-m}{\sin \theta} \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) Z_n(\rho) \hat{\theta} \\ &\quad - \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{\phi} \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned}\bar{M}_{omn} = & \frac{m}{\sin \theta} \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{\theta} \\ & - \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{\phi}\end{aligned}\quad (2.28)$$

$$\begin{aligned}\bar{N}_{emn} = & \frac{z_n(\rho)}{\rho} \cos(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos \theta) \hat{r} \\ & + \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\theta} \\ & - m \sin(m\phi) \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\phi}\end{aligned}\quad (2.29)$$

$$\begin{aligned}\bar{N}_{omn} = & \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos \theta) \hat{r} \\ & + \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\theta} \\ & + m \cos(m\phi) \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{\phi}\end{aligned}\quad (2.30)$$

可得知，向量球諧函數 \bar{M}_{mn} 沒有徑向分量， \bar{N}_{mn} 則含有徑向和方位角分量的部分。



(c) 平面波展開

考慮一單頻平面電磁波沿 z 方向傳播，偏振方向為沿 x 方向振動，此電磁波之電場與偏振之單位向量在球座標系統之表示式為

$$\bar{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{x}, \quad \hat{x} = \sin \theta \cos \phi \hat{r} + \cos \theta \cos \phi \hat{\theta} - \sin \phi \hat{\phi} \quad (2.31)$$

如前所述，入射光電場可以向量球諧函數 \bar{M} 、 \bar{N} 為展開基底，其展開表示式為

$$\bar{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} (b_{emn} \bar{M}_{emn} + b_{omn} \bar{M}_{omn} + a_{emn} \bar{N}_{emn} + a_{omn} \bar{N}_{omn}) \quad (2.32)$$

利用向量球諧函數彼此間之正交性質，我們可求得入射電場 \bar{E}_i 以

向量球諧函數表示之展開係數 a_{omn} 、 a_{emn} 、 b_{omn} 、 b_{emn} 分別為

$$a_{emn} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{E}_i \cdot \vec{N}_{emn} \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{N}_{emn} \cdot \vec{N}_{emn} \sin\theta d\theta d\phi} = a_{eln} = -iE_0 i^n \frac{2n+1}{n(n+1)}$$

$$b_{oln} = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad (2.33)$$

$$b_{emn} = a_{omn} = 0$$

可得到入射光之電場(振幅)以向量球諧函數 M、N 表示之展開式為

$$\vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M}_{oln}^{(1)} - i\vec{N}_{eln}^{(1)}) \quad (2.34)$$

$$\vec{M}_{oln}^{(1)} = \nabla \times (\vec{r} \psi_{oln}), \quad \psi_{oln} = \sin\phi P_n^{m=1}(\cos\theta) j_n(k_2 r)$$

$$\vec{N}_{eln}^{(1)} = \nabla \times \nabla \times (\vec{r} \psi_{eln}) / k_2, \quad \psi_{eln} = \cos\phi P_n^{m=1}(\cos\theta) j_n(k_2 r)$$

利用平面波電磁場之正交及關聯性質，入射光之磁場大小表達式為

$$\vec{H}_i = \frac{(\vec{k}_2 \times \vec{E}_i)}{\omega\mu_2} = \frac{-k_2}{\omega\mu_2} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M}_{eln}^{(1)} + i\vec{N}_{oln}^{(1)}) \quad (2.35)$$

其中生成函數 (generating function) 之徑向部份波函數: $Z_n(\rho) = j_n(k_2 r)$ 為是第一類型之球諧貝索 (spherical Bessel) 函數，該函數值之大小在座標系原點(球心)位置為有限收斂值。

利用邊界條件，當球面上沒有自由面電荷密度 σ_f 及自由面電流密度 \vec{K}_f ，入

射單頻光之電場和磁場在邊界上所滿足之連續性質為

$$\begin{aligned} (\vec{E}_i + \vec{E}_s - \vec{E}_1) \times \hat{r} &= 0 \\ (\vec{H}_i + \vec{H}_s - \vec{H}_1) \times \hat{r} &= 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

依據邊界條件(2.36)式，以及向量球諧函數 M、N 所滿足之正交特性，可求

得球內電磁場之展開表示式為

$$\bar{E}_1 = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (c_n \bar{M}_{oln}^{(1)} - i d_n \bar{N}_{eln}^{(1)}) \quad (2.37)$$

$$\bar{H}_1 = \frac{-k_1}{\omega \mu_1} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (d_n \bar{M}_{eln}^{(1)} + i c_n \bar{N}_{oln}^{(1)}) \quad (2.38)$$

在此，徑向部份波函數 $Z_n(\rho) = j_n(k_1 r)$ 為是第一類型之球諧貝索 (spherical Bessel) 函數，該函數在座標系原點(球心)之處有收斂值。

同理，我們可得球外之散射電場與磁場之展開表示式為

$$\bar{E}_s = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (i a_n \bar{N}_{eln}^{(s)} - b_n \bar{M}_{oln}^{(s)}) \quad (2.39)$$

$$\bar{H}_s = \frac{k_2}{\omega \mu_2} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (i b_n \bar{N}_{oln}^{(s)} + a_n \bar{M}_{eln}^{(s)}) \quad (2.40)$$

$$M_{oln}^{(s)} = \nabla \times (\bar{r} \psi_{oln}), \quad \psi_{oln} = \sin \phi P_n^{m=1}(\cos \theta) h_n(k_2 r)$$

$$N_{eln}^{(s)} = \nabla \times \nabla \times (\bar{r} \psi_{eln}) / k_2, \quad \psi_{eln} = \cos \phi P_n^{m=1}(\cos \theta) h_n(k_2 r)$$

其中， $Z_n(\rho) = h_n^{(1)}(k_2 r)$ 是第三類型之球諧貝索函數，也稱為第一類型之球諧漢克函數。

已知球諧漢克函數具有下述兩種形式：

$$h_n^{(1)}(kr) \approx \frac{(-i)^n e^{ikr}}{ikr} \quad \text{和} \quad h_n^{(2)}(kr) \approx -\frac{i^n e^{-ikr}}{ikr}, \quad \text{其中 } kr \gg n^2$$

第一種形式之漸近行為可代表為向外傳播之球面波 (outgoing spherical wave) 的行進方式，第二種形式之漸近行為則可表徵為向內(朝座標原點)傳播行進之球面波 (incoming spherical wave) 的波動方式。由於散射光為向外傳播之波動形式，散射電磁場於無窮遠處之值不應發散，該值為有限值。

可知徑向部份之散射波，我們應選擇使用第一類型之球諧漢克函數，代入待求解之生成函數中。

從邊界條件(2.36)式，球內、外之電磁場的各個分量滿足

$$\begin{aligned} E_{i\theta} + E_{s\theta} &= E_{1\theta} \\ H_{i\theta} + H_{s\theta} &= H_{1\theta} \\ E_{i\phi} + E_{s\phi} &= E_{1\phi} \\ H_{i\phi} + H_{s\phi} &= H_{1\phi} \end{aligned} \quad (2.41)$$

將上述推導所得之入射電磁場(2.34)-(2.35)式，與散射電磁場和球內電磁場(2.37)-(2.40)式等，代入邊界條件方程式(2.41)式中，可得散射電磁場之展開

係數 a_n 、 b_n 之函數值大小為

$$a_n = \frac{\mu_2 \beta^2 j_n(\alpha\beta)[\alpha j_n(\alpha)]' - \mu_1 j_n(\alpha)[\alpha\beta j_n(\alpha\beta)]'}{\mu_2 j_n(\alpha\beta)[\alpha h_n^{(1)}(\alpha)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(\alpha)[\alpha\beta j_n(\alpha\beta)]'} \quad (2.42)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(\alpha\beta)[\alpha j_n(\alpha)]' - \mu_2 j_n(\alpha)[\alpha\beta j_n(\alpha\beta)]'}{\mu_1 j_n(\alpha\beta)[\alpha h_n^{(1)}(\alpha)]' - \mu_2 h_n^{(1)}(\alpha)[\alpha\beta j_n(\alpha\beta)]'} \quad (2.43)$$

同理，可得球內電磁場之展開係數 c_n 、 d_n 之函數形式為

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(\alpha)[\alpha h_n^{(1)}(\alpha)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(\alpha)[\alpha j_n(\alpha)]'}{\mu_1 j_n(\alpha\beta)[\alpha h_n^{(1)}(\alpha)]' - \mu_2 h_n^{(1)}(\alpha)[\alpha\beta j_n(\alpha\beta)]'} \quad (2.44)$$

$$d_n = \frac{\mu_1 \beta j_n(\alpha)[\alpha h_n^{(1)}(\alpha)]' - \mu_1 \beta h_n^{(1)}(\alpha)[\alpha j_n(\alpha)]'}{\mu_2 \beta^2 j_n(\alpha\beta)[\alpha h_n^{(1)}(\alpha)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(\alpha)[\alpha\beta j_n(\alpha\beta)]'} \quad (2.45)$$

$$\alpha = k_2 a = \frac{2\pi N_2 a}{\lambda} \quad \beta = \frac{k_1}{k_2} = \frac{N_1}{N_2}$$

其中， k_1 、 k_2 分別為電磁波行經球形粒子與背景環境的波向量量值； N_1 、 N_2

則為球形粒子與背景環境的介質折射率。

2-3 Mie 基本模態理論[4,5]

(a) 電、磁場之基本模態

由(2.34)和(2.35)式及(2.37)-(2.40)式，可知入射電磁場、球內與球外散射電磁場之表示式，皆得以向量球諧函數 M 、 N 為基底函數做無窮級數之展開。對於單一個球形粒子與平面電磁波之交互作用，我們尤其關心的是光被粒子散射的問題，接下來我們將專注在球外散射電、磁場之行為。

從(2.39)與(2.40)式，可知球外散射電場及磁場分別具有下述型式

$$\begin{aligned}\bar{E}_s &= E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ia_n \bar{N}_{eln}^{(s)} - b_n \bar{M}_{oln}^{(s)}) \\ \bar{H}_s &= \frac{k_2}{\omega\mu_2} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ib_n \bar{N}_{oln}^{(s)} + a_n \bar{M}_{eln}^{(s)})\end{aligned}$$

以下我們將先討論構成散射電場之兩系列模態-向量球諧函數 \bar{N}_{eln} 、 \bar{M}_{oln} 對散射電場之個別貢獻。

(i) 當 a_n 係數存在、 b_n 係數為零時，代入(2.39)和(2.40)式，得知散射電場只為 \bar{N}_{eln} 所貢獻，散射磁場只為 \bar{M}_{eln} 所貢獻。由於向量球諧函數 \bar{M}_{eln} 沒有徑向部份分量，所以散射磁場的徑向分量 $H_r = 0$ ，故稱 \bar{N}_{eln} 系列之模態為 TM modes (transverse magnetic modes)，或稱此系列模態為 electric type 或是 E-wave，此部份之貢獻是為表面電漿子 (surface plasmons) 所造成。

(ii) 當 a_n 係數為零、 b_n 係數存在時，代入(2.39)和(2.40)式，得知散射電場只為 \bar{M}_{oln} 所貢獻，散射磁場只為 \bar{N}_{oln} 所貢獻。由於向量球諧函數 \bar{M}_{oln} 沒有徑向

部份分量，所以散射電場的徑向分量 $E_r = 0$ ，故稱 \bar{M}_{o1n} 系列之模態為 TE modes (transverse electric modes)，或稱此系列模態為 magnetic type 或是 H-wave，此部份之貢獻是為渦電流 (eddy currents) 所造成。

由(i)和(ii)得知，兩系列模態 \bar{N}_{e1n} 、 \bar{M}_{o1n} 對散射電場之個別貢獻，以及其所對應之電場模態分佈如下圖 2-2 所示：

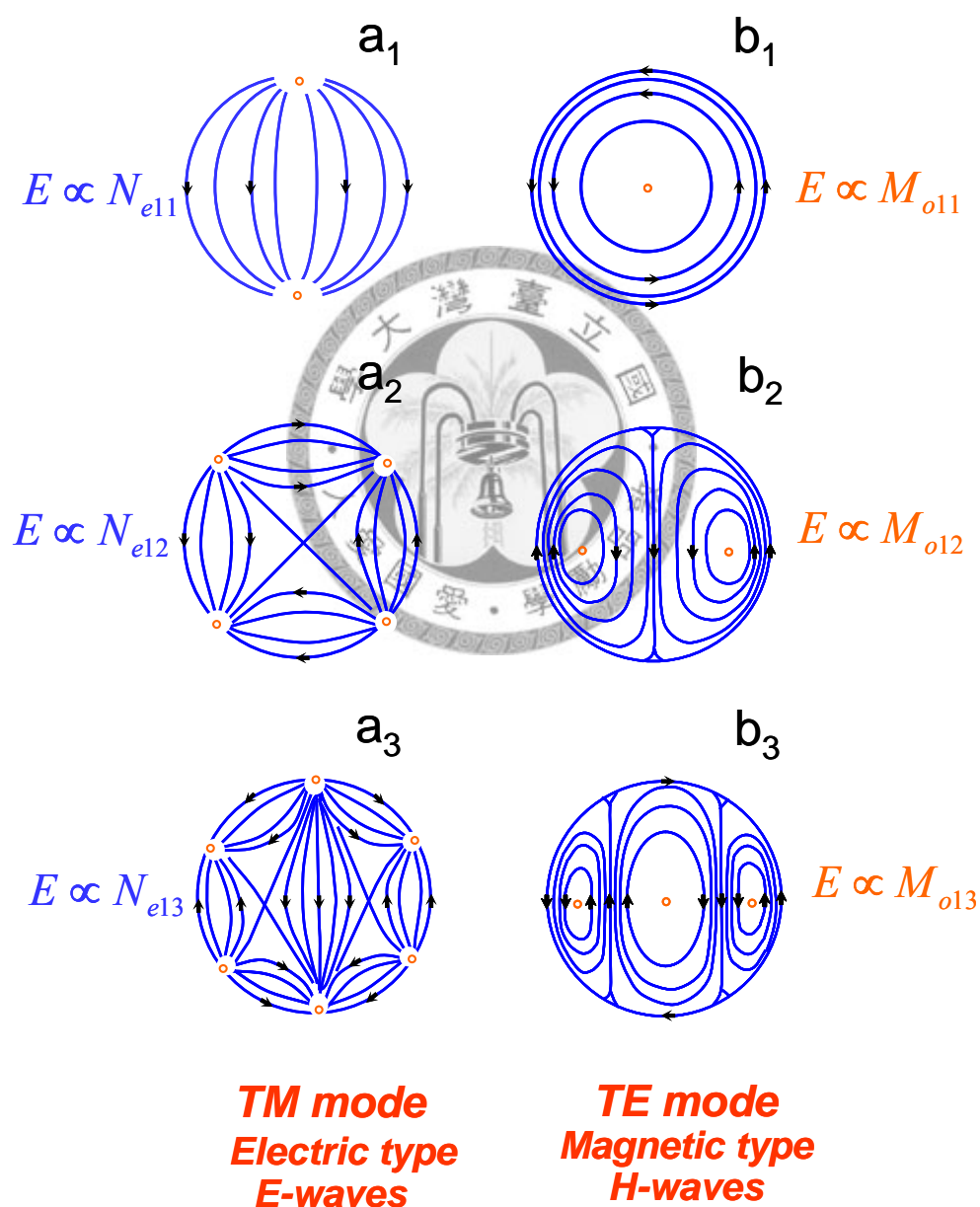


圖 2-2 散射電場的兩組模態： \bar{N}_{e1n} 、 \bar{M}_{o1n} 在空間分佈之場圖。

上述討論中，我們只顯示散射電場的兩組成貢獻，亦即 \bar{N}_{eln} 和 \bar{M}_{oln} 兩系列模態在空間之模態分佈(場圖)，又 a_n 、 b_n 為和兩組模態個別對應之散射係數。其中， $n=1$ 對應的是 dipole 場， $n=2$ 對應的是 quadrupole 場， $n=3$ 對應的是 octupole 場， $n=4$ 、 5 、 $6\cdots$ 對應的是更高階的模態，其餘則依此類推。

從(2.27)至(2.30)式，可知向量球諧函數 M_n 、 N_n 滿足下述之關係式

$$\bar{N}_{eln}(\phi) = \bar{N}_{oln}(\phi + \frac{1}{2}\pi) ; \quad \bar{M}_{oln}(\phi + \frac{1}{2}\pi) = \bar{M}_{eln}(\phi) \quad (2.46)$$

藉由(2.46)關係式，可知若欲求得散射磁場的兩組模態 \bar{N}_{oln} 、 \bar{M}_{eln} 在空間之模態分佈(場圖)，則只需將模態 \bar{N}_{eln} 、 \bar{M}_{oln} 之場圖轉動 90° ϕ 角，即可分別求得之。

(b) 吸收、散射與消光截面積之定義

我們假設空間中有一任意大小之球形粒子，其折射率大小為 n_1 ，放置入折射率為 n_2 的介質環境中，其中 n_2 為非損耗性材料。當一道入射光照射到空間中的此球形粒子出射後，過程中部份的能量會消失，入射光能量與出射光之能量差稱為消光能量 (extinction energy)，此能量差為粒子對光的吸收和散射行為，如圖 2-3 所示。已知球外各處之(全域)電場 \bar{E}_2 和(全域)磁場 \bar{H}_2 大小應為

$$\bar{E}_2 = \bar{E}_{outside} = \bar{E}_i + \bar{E}_s , \quad \bar{H}_2 = \bar{H}_{outside} = \bar{H}_i + \bar{H}_s \quad (2.47)$$

假設將球外各處(環境介質中)及入射光、散射光、消光的坡宜亭向量

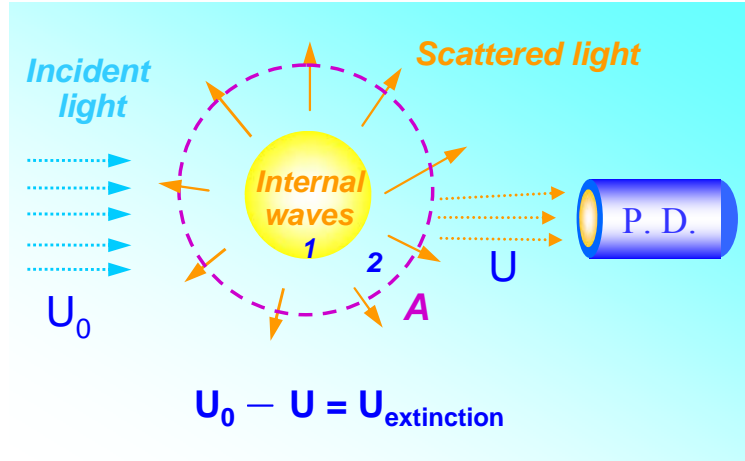


圖 2-3 光入射粒子時的吸收、散射與消光效應。

(Poynting vector)分別表示為 \bar{S}_2 、 \bar{S}_i 、 \bar{S}_s 、 \bar{S}_{ext} ，其中

$$\begin{aligned}\bar{S}_2 &= \frac{1}{2} \text{Re}(\bar{E}_2 \times \bar{H}_2^*) = \frac{1}{2} \text{Re}[(\bar{E}_i + \bar{E}_s) \times (\bar{H}_i + \bar{H}_s)^*] = \bar{S}_i + \bar{S}_s + \bar{S}_{ext} \\ \bar{S}_i &= \frac{1}{2} \text{Re}(\bar{E}_i \times \bar{H}_i^*), \quad \bar{S}_s = \frac{1}{2} \text{Re}(\bar{E}_s \times \bar{H}_s^*) \\ \bar{S}_{ext} &= \frac{1}{2} \text{Re}[(\bar{E}_i \times \bar{H}_s^*) + (\bar{E}_s \times \bar{H}_i^*)]\end{aligned}\quad (2.48)$$

由(2.48)式，可得 \bar{S}_{ext} 為入射光和散射光之交互作用項。假設 A 為大於球形粒子之任意虛擬球面，得知此粒子所吸收之能量流功率大小應為

$$W_a = - \int_A \bar{S}_2 \cdot \hat{r} dA = W_i - W_s + W_{ext} \quad (2.49)$$

至於散射電磁場的能量流功率大小則為

$$W_s = \int_A \bar{S}_s \cdot \hat{r} dA \quad (2.50)$$

若是環境為非損耗性材料介質，則可得 $W_i = 0$ 。由(2.49)式可得

$$W_{ext} = W_a + W_s \quad (2.51)$$

可得散射、吸收及消光截面積(cross section)分別定義為：

$$C_s = \frac{W_s}{I_i}, \quad C_a = \frac{W_a}{I_i}, \quad C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} \quad I_i: \text{入射光之強度} \quad (2.52)$$

(c) 消光頻譜之組成與實例 [5,6]

由上述 2-3 節之討論內容和(2.51)的結果，可得到 Mie 理論的消光頻譜之組成如下圖 2-4 所示。

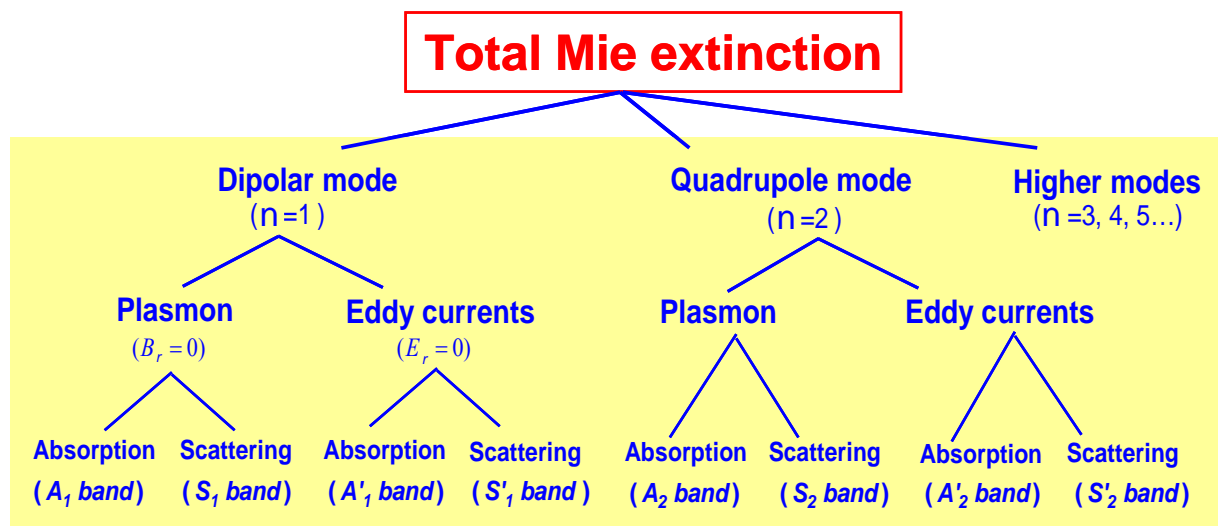


圖 2-4 球狀金屬粒子的 Mie 消光頻譜之組成示意圖。吸收(absorption)與散射損耗(scattering losses)是由每個不同階數模態之電模態(electric modes)與磁模態(magnetic modes)，亦即表面電漿子(surface plasmons)和渦電流(eddy currents)模態所貢獻而組成。

圖 2-4 表示 Mie 的消光頻譜為不同階數的分波 (partial wave) 波帶所貢獻而組成，其可表述為消光頻譜 $E(\omega) = \sum_n (A_n + A'_n + S_n + S'_n)$ 。其中 A_n 、 A'_n 為第 n 階模態中，分別由表面電漿子及渦電流造成之吸收波帶 (absorption band)；同理， S_n 、 S'_n 則代表著第 n 階模態中，分別由表面電漿子及渦電流所造成之散射波帶 (scattering band)。藉由這些波帶的組成，即可構成所謂的消光頻譜。

圖 2-5 為表面電漿子所貢獻之吸收(A_n)與散射(S_n)波帶，隨著奈米銀球直徑改變而隨之變化的關係曲線圖。可以見得，波帶的高度、寬度與頻譜

位置強烈與銀球直徑 $2R$ 相關。對於 $2R \lesssim 20$ nm (亦即 $R/\lambda \lesssim 0.03$) 之情形，只有電偶極矩吸收 (dipolar absorption) 波帶 A_1 是重要的，通常稱其為

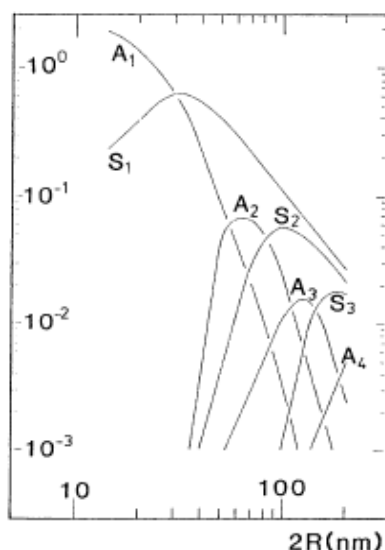


圖 2-5 銀球粒子消光頻譜之組成：吸收(A_n)和散射(S_n)波帶隨粒子直徑($2R$)變化之關係圖。

(本圖參考自 U. Kreibig, B. Schmitz, and H. D. Breuer, Phys. Rev. B **36**, 5027 (1987).)

Fröhlich mode。當粒子半徑 R 成長時，延遲效應 (retardation effects) 會伴隨出現，且隨著粒子半徑增大愈顯重要；又散射波帶 S_n 的特性同是如此，隨著粒子半徑增加，因散射所造成的電磁輻射損耗 (radiative losses) 也會隨之增大。在粒子直徑 $2R \sim 30$ nm 時， S_1 值大於 A_1 。當粒子半徑 R 逐漸增大時，愈高階模態 A_2 、 S_2 、 A_3 、 S_3 ... 也會隨之出現，其值會增大至極值後逐漸降低。

至於渦電流所造成之吸收(A'_n)與散射(S'_n)波帶，由於在所計算的粒子尺度及頻譜範圍內，其值貢獻很小且波帶很寬，所以它們在圖 2-5 中不予計算和考慮。值得注意的是，當粒子逐漸增大，波帶寬度會隨之增大且波帶會

朝向較低頻率移動。在圖 2-5 中，對較大粒子半徑 R 而言， S_1 波帶的波帶寬度和高度明顯較其它的散射與吸收波帶來的重要且明顯，由此得知所有較大粒子的消光頻譜寬度與高度及其波峰位置，主要皆是決定於散射波帶 S_1 。在實驗所測量之消光頻譜中，由於其為第一階散射波帶(S_1)疊加第一階吸收波帶(A_1)，以及疊加其它較高階模態(A_n 、 S_n)總和之值，因此不容易在測量之消光頻譜中，將各別的波帶分離出來。然而，藉由結合不同的頻譜方法，將各別的吸收與散射波帶分離出來，仍然是可能的。

圖 2-6 與圖 2-7 為文獻[6]中，將不同的吸收與散射波帶分離出來的

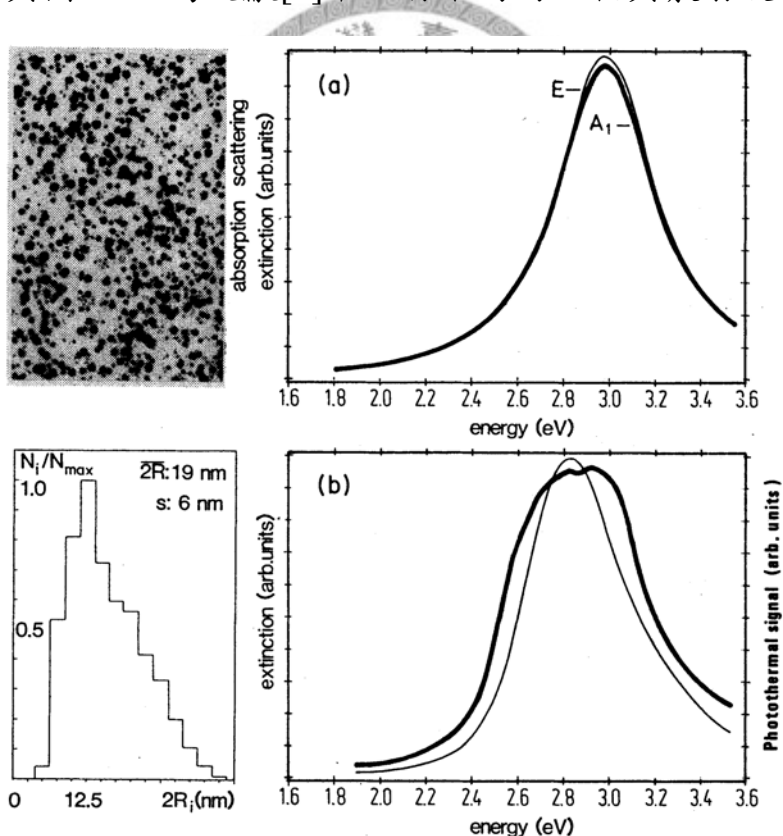


圖 2-6 (a)計算之 Mie 消光頻譜(E)和偶極吸收頻譜(A_1)。(b)測量之消光頻譜(細黑線)與光熱頻譜(粗黑線)。左側上圖為奈米銀顆粒之測量樣品(平均直徑 $2R=19 \pm 6 \text{ nm}$)的 TEM 影像。左側下圖為測量樣品之尺寸分佈。

(本圖參考自 U. Kreibig, B. Schmitz, and H. D. Breuer, Phys. Rev. B **36**, 5027 (1987).)

計算與實驗結果，選定的樣品材料分別為平均直徑落在 19 nm 和 63 nm，且埋在固態膠體中的銀奈米粒子。圖 2-6(a)為計算所求得之平均直徑為 19 nm 的銀球粒子的 Mie 消光頻譜，計算結果發現該消光頻譜幾乎是由第一階吸收波帶(A_1)所決定，且該吸收波帶的位置落在 3 eV 處。額外較弱之貢獻則是來自於第一階散射波帶(S_1)的貢獻。

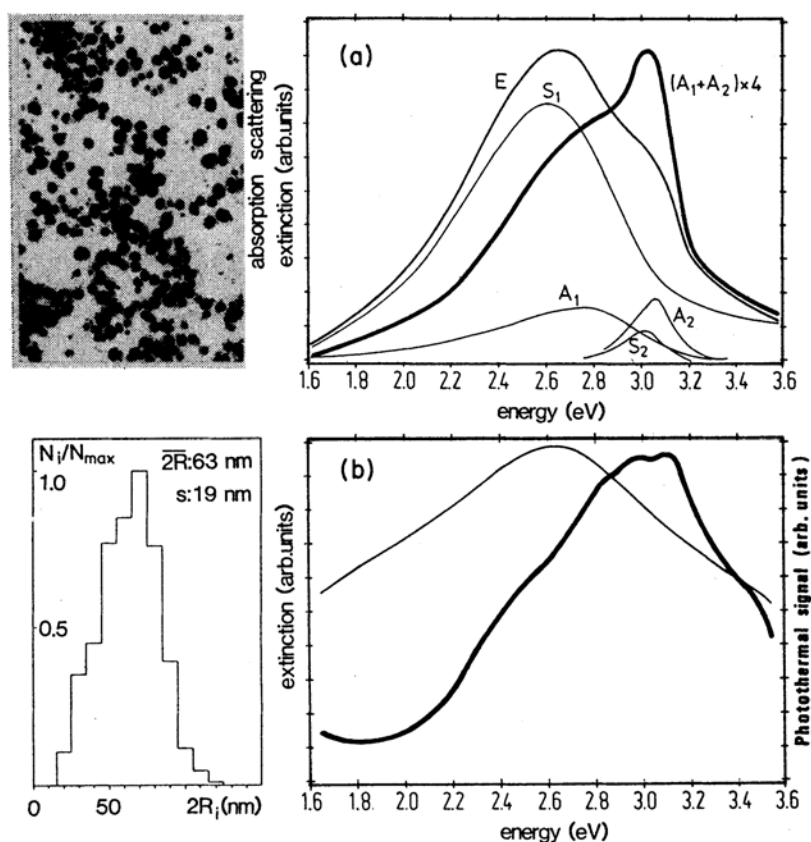


圖 2-7 (a)計算之 Mie 消光頻譜(E)與第 n 階之吸收波帶(A_n)和散射波帶(S_n)之貢獻，總吸收量則表為 $4(A_1 + A_2)$ 。(b)測量之消光頻譜(細黑線)與光熱頻譜(粗黑線)。左側上圖為奈米銀顆粒之測量樣品(平均直徑 $2R = 63 \pm 19$ nm)的 TEM 影像。左側下圖為測量樣品之尺寸分佈。(本圖參考自 U. Kreibig, B. Schmitz, and H. D. Breuer, Phys. Rev. B **36**, 5027 (1987).)

圖 2-6(b)的二條譜線分別為圖 2-6(a)的樣品由消光頻譜實驗所求得之消光頻譜(細黑線)，以及光熱頻譜 (photothermal spectrum) 實驗所求得之吸

收波帶組合(粗黑線)。由於光熱頻譜實驗所得之頻譜只考慮光的吸收效應，該譜線可視為所有吸收波帶的疊加。比較圖 2-6(a)和圖 2-6 (b)，可得見計算與實驗結果(計算之消光頻譜近似量測之消光頻譜、計算所得之第一階吸收頻譜 A_1 接近量測之光熱頻譜)有著堪稱不錯的對應。

另一方面，圖 2-7(a)顯示的是，當奈米銀粒平均直徑為 63 nm 時，計算所求得之消光頻譜主要是由第一階散射波帶(S_1)所決定，亦即消光頻譜主要是由“電偶極輻射損耗”(dipolar radiative losses)所造成，該散射波帶之位置落在 2.6 eV 處，如此亦即第一階散射波帶(S_1)遠超越第一階吸收波帶“電偶極吸收波帶”(dipolar absorption band) A_1 所造成之貢獻。另外，第二階“電四極矩吸收波帶”(quadrupolar absorption band) A_2 在能量 3.1 eV 處形成一狹窄的波帶。又另一更小的貢獻來自第二階“電四極矩散射波帶”(quadrupolar scattering band) S_2 ，其位置落在近 3.1 eV 處。由於表面電漿子所造成之其它階吸收與散射波帶的貢獻極其微小，除此之外，渦電流造成的吸收與散射波帶之值也都因太過微小之故，所以並不包括在圖 2-7(a)所顯示之消光頻譜中，該消光頻譜僅為 A_1 、 S_1 、 A_2 及 S_2 之總和。

圖 2-7(b)中的二條實驗譜線分別為圖 2-7(a)樣品的消光頻譜(細黑線)及光熱頻譜(粗黑線)。可以得見，計算與實驗結果(計算之消光頻譜近似量測之消光頻譜、計算所得之吸收頻譜和($4 A_1 + 4 A_2$)接近量測之光熱頻譜)有著堪稱不錯的對應。

2-4 金屬之表面電漿共振

(a) 介電質/金屬之表面電漿共振 (表面電漿子) [7,8]

P 偏振之電磁波能激發金屬表面之群體自由電子震盪。位於金屬表面附近的自由電子，在適當條件下受到外加電磁波之水平分量電場的驅策作用，產生縱向的電偶極震盪行為，並以縱波之形式在金屬表面傳遞，稱此群電子之集體震盪現象即是所謂的表面電漿共振 (surface plasmon resonance)，而該團群體運動(量化)的自由電子，即稱為表面電漿子 (surface plasmon, SP)。

以下將以具體之方式說明表面電漿共振所需滿足之物理條件：

P-極化

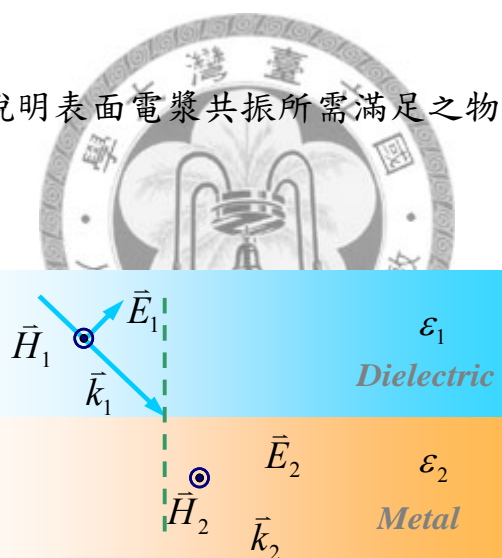


圖 2-8 P 極化電磁波入射介電質與金屬介面示意圖。

如圖 2-8 所示，一道 P 偏極光從半無窮大之介電質材料入射至金屬中。

已知介電物質中($z > 0$ 區域)的電場與磁場可以寫為

$$\vec{E}_1 = (E_{x1}, 0, E_{z1})e^{i(k_{x1}x + k_{z1}z - \omega t)} \quad (2.53)$$

$$\vec{H}_1 = (0, H_{y1}, 0)e^{i(k_{x1}x + k_{z1}z - \omega t)} \quad (2.54)$$

而金屬中($z < 0$ 區域)的電場與磁場則可表述為

$$\vec{E}_2 = (E_{x2}, 0, E_{z2}) e^{i(k_{x2}x - k_{z2}z - \omega t)} \quad (2.55)$$

$$\vec{H}_2 = (0, H_{y2}, 0) e^{i(k_{x2}x - k_{z2}z - \omega t)} \quad (2.56)$$

入射電磁波在金屬介面處($z=0$)須滿足的邊界條件

$$\begin{aligned} H_{y1} &= H_{y2} \\ E_{x1} &= E_{x2} \\ k_{x1} &= k_{x2} \\ \sigma_s &= \epsilon_1 E_{z1} - \epsilon_2 E_{z2} \end{aligned} \quad (2.57)$$

從上式可得知，P 極化之電磁波從介電質入射至金屬中時，由於在介面上垂直於金屬表面之內、外電場分量的不連續性，使得自由電子在金屬表面累積造成表面極化電荷密度 σ_s ，並且在適當條件下受到外加電磁波平行於介面之電場分量(\vec{E}_x)的驅動時，這些表面電荷密度的空間分佈將沿著金屬表面產生縱波形式之震盪：

$$\sigma_s(x, t) = \sigma_{s0} e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (2.58)$$

根據 Maxwell 方程式中 $\vec{k} \times \vec{H} = -\epsilon \omega \vec{E}$ 得到

$$\begin{aligned} k_{z1} H_{y1} &= \epsilon_1 \omega E_{x1} \\ k_{x1} H_{y1} &= -\epsilon_1 \omega E_{z1} \\ k_{z2} H_{y2} &= -\epsilon_2 \omega E_{x2} \\ k_{x2} H_{y2} &= -\epsilon_2 \omega E_{z2} \end{aligned} \quad (2.59)$$

整理(2.57)及(2.59)式，得到表面電漿電磁場所需滿足之色散關係

$$k_{z1} \epsilon_2 = -k_{z2} \epsilon_1 \quad (2.60)$$

由於電磁波在介電質與金屬中所需分別滿足之色散關係式為

$$\begin{aligned} k_{x1}^2 + k_{z1}^2 &= \epsilon_1 (\omega/c)^2 \\ k_{x2}^2 + k_{z2}^2 &= \epsilon_2 (\omega/c)^2 \end{aligned} \quad (2.61)$$

將(2.60)代入(2.61)式整理可得

$$k_x = k_{x1} = k_{x2} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{1/2} \quad (2.62)$$

若將金屬之介電係數 $\varepsilon_2 = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$ 代入上式，則表面電漿電磁場之波向量在

各物質中的分量 k_x 、 k_{z1} 與 k_{z2} 可分別表示如下

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{\omega}{c} \left[\frac{\varepsilon_1 (1 - \omega_p^2 / \omega^2)}{(\varepsilon_1 + 1) - \omega_p^2 / \omega^2} \right]^{1/2} \\ k_{z1} &= \frac{\omega}{c} \left[\frac{\varepsilon_1^2}{(\varepsilon_1 + 1) - \omega_p^2 / \omega^2} \right]^{1/2} \\ k_{z2} &= \frac{\omega}{c} \left[\frac{(1 - \omega_p^2 / \omega^2)^2}{(\varepsilon_1 + 1) - \omega_p^2 / \omega^2} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.63)$$

整理上式可得金屬表面電漿有兩共振模態，其所滿足之色散關係式

$$\begin{aligned} \omega_{\pm} &= \frac{\varepsilon_1 \omega_p^2 + c^2 k_x^2 + \varepsilon_1 c^2 k_x^2}{2\varepsilon_1} \\ &\pm \frac{(\varepsilon_1^2 \omega_p^4 + c^4 k_x^4 + c^4 \varepsilon_1^2 k_x^4 - 2\varepsilon_1 \omega_p^2 c^2 k_x^2 + 2\varepsilon_1^2 \omega_p^2 c^2 k_x^2 + 2\varepsilon_1 c^4 k_x^4)^{1/2}}{2\varepsilon_1} \end{aligned} \quad (2.64)$$

假設將金屬放置在於真空中 ($\varepsilon_1 = 1$)，則上式得化簡成

$$\omega_{\pm} = \left[\omega_p^2 + 2c^2 k_x^2 / 2 \pm (\omega_p^4 + 4c^4 k_x^4)^{1/2} / 2 \right]^{1/2} \quad (2.65)$$

ω_+ 為輻射性(radiative)表面電漿模態， ω_- 為非輻射性(nonradiative) 表面電漿模態。

圖 2-9 為表面電漿之色散關係曲線，當 k_x 為實數的前提下，表面電漿波可以分成非輻射性表面電漿波與輻射性表面電漿波。當用以激發表面電漿之電磁波頻率 ω 小於 $\omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_1}$ 時，為非輻射性表面電漿波，此類型之表面電漿由於響應之電磁場的波向量分量 k_{1z} 與 k_{2z} 皆為虛數，因此表面電漿波

在沿著垂直介面的方向傳播時，電磁場振幅隨著遠離介面的距離而呈指數

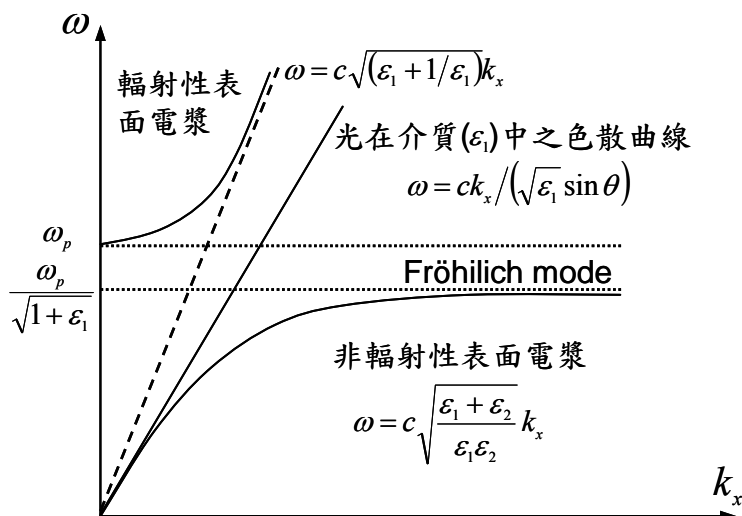


圖 2-9 金屬表面電漿之色散關係曲線示意圖。

遞減。一般我們常見之金屬，在可見光波長範圍之電磁波照射下，所產生之表面電漿共振即為非輻射性表面電漿模態，為一種消散場電磁波。

對於非輻射性表面電漿波而言，其色散曲線位於入射光色散曲線之右方，如此意味著表面電漿波之水平分量比入射光之水平分量來的大，所以從介電物質入射至金屬材料之可見光不能夠在介面上激發非輻射性表面電漿共振，必須藉助一些外在的條件(耦合機制)，才能使入射光獲得較高的 k_x 值來激發表面電漿共振。當激發表面電漿之頻率 ω 大於 ω_p 時，波向量分量 k_{1z} 與 k_{2z} 皆為實數，因此電磁場可傳播至遠離金屬與介電物質的空間中，此為輻射性表面電漿共振模態，然而只有在 k_x 值很小時才存在此模態。

(b) 小金屬球之侷域表面電漿共振 (顆粒電漿子) [9]

當金屬材料以三維的縮減而形成奈米金屬顆粒球狀態，在適當的條件

下，以一束電磁波入射此球體，其表面的自由電子形成的電子群集震盪，將以電偶極 (electric dipole) 或多極矩模態 (multipole mode) 的激發形式做共振 (resonance)。此種共振行為稱為顆粒電漿子 (particle plasmon) 或侷域表面電漿子 (localized surface plasmon)。

考慮一平面電磁波入射到一個奈米金屬球的狀況，由於入射光波長遠大於奈米金屬球的尺寸，所以延遲效應 (retardation effect) 可以被忽略，藉由準靜態近似 (quasistatic approximation)，可將電磁波視為準靜態場，以圖 2-10 表示：

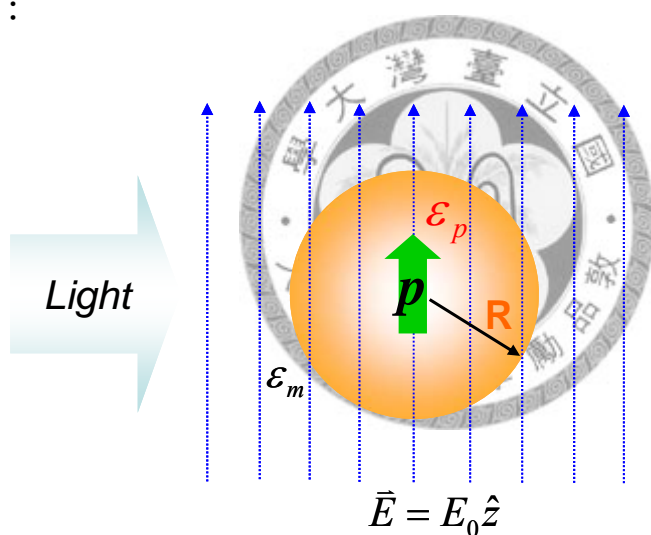


圖 2-10 奈米金屬球與電磁波作用之準靜態示意圖。

在圖 2-10 中，由於奈米金屬球的尺寸遠小於光波波長，考慮沒有外加電荷的情況下，此系統滿足 Laplace's equation

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} = 0 \quad (2.66)$$

其通解為

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n (a_{nm} r^n + \frac{b_{nm}}{r^{n+1}}) p_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.67)$$

帶入金屬球表面的內外兩側的邊界條件，以及球座標 (spherical coordinates) 與雷健德函數 (Legendre function) 來展開其解，得出球體內與外的電場形式為

$$\text{球內電場：} \bar{E}_1(r, \theta) = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} E_0 \hat{z} \quad (2.68)$$

$$\text{球外電場：} \bar{E}_2(r, \theta) = E_0 \hat{z} + \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \frac{R^3}{r^3} E_0 (2\cos\theta \hat{r} + \sin\theta \hat{\theta}) \quad (2.69)$$

其中 E_0 為原本的外加電場， ε_p 和 ε_m 為金屬球體與環境介質的介電常數， R 為球體的半徑。球體外的電場分佈形式很明顯的可以看出為原本的外加電場再加上一個誘發散射場 (induced scattering field)，其場強隨觀測距離 r 三次方遞減，代表此一為侷域 (localized) 的場，其以球體中心為原點之等效電偶極矩 (dipole moment) 為

$$\bar{p} = \varepsilon_m \alpha \bar{E}_0 \quad (2.70)$$

其中

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \quad (2.71)$$

為球體的極化率 (polarizability)。故利用能量密度 (energy density) 的計算方法求取輻射通量 (radiation flux) 後，可得知散射截面 (scattering cross section, $C_{\text{scattering}}$) 與吸收截面 (absorption cross section, $C_{\text{absorption}}$) 為

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (2.72)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}(\alpha) \quad (2.73)$$

觀察(2.71)和(2.72)-(2.73)式，當 $\varepsilon_p = -2\varepsilon_m$ 的情況發生，小金屬球的吸收截面和散射截面皆會達到最大值，一般認為是奈米金屬顆粒球中的自由電子受到激發時，會以特定頻率形成集體偶極震盪造成。

(c) 尺寸效應[10]

金屬物質與電磁波之交互作用主要來自於自由電子的響應，而在以Drude model 描述自由電子的運動狀態時，引入電子碰撞頻率 Γ 來代表電子與原子核或晶格缺陷碰撞散射機制的物理量

$$\Gamma = \tau^{-1} = \frac{v_F}{l} \quad (2.74)$$

自由電子在運動過程中不發生碰撞的平均自由路徑(l)約為 $v_F\tau$ ， τ 為弛豫時間，對於一般常見之金屬在室溫環境下，其值約略為數十個奈米大小的數量級，然而此平均自由路徑是針對無限大之金屬塊材而言，此情況下電子與金屬晶格表面邊界的碰撞效應可以完全忽略，但是當金屬物質的大小縮小至奈米尺度時，則需考慮到電子的平均自由行徑 (mean free path) 被限制而形成某些程度的侷限，而需引入尺度效應 (size effect) 所帶來的效應，為描述金屬尺寸效應所造成之影響，必須引入一等效平均自由路徑(l_{eff})，對於一個半徑為 r 之金屬顆粒球來說，其等效之平均自由路徑可以近似為

$$l_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{l} + \frac{1}{r}} \quad (2.75)$$

由此所得之電子等效碰撞頻率(Γ_{eff})為

$$\Gamma_{eff} = \frac{v_F}{l} + A \frac{v_F}{r} = \Gamma_{bulk} + A \frac{v_F}{r} \quad (2.76)$$

其中， Γ_{bulk} 為塊材的電子碰撞頻率， v_F 為電子在材料中的費米速度 (Fermi velocity)， r 為材料的半徑， A 為材料形狀相關的常數，所以材料的介電函數可以由實驗量到的值再加上尺度效應的修正，可寫成

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{exp}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_{bulk}\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_{eff}\omega} \quad (2.77)$$

所以經由尺度效應的引入，對於金屬的介電函數，以金顆粒為例，介電函數的實驗值可以由文獻[11]查到，代入尺度效應的修正可以得到如圖 2-11 金顆粒在不同尺寸下的介電函數對應波長的關係。

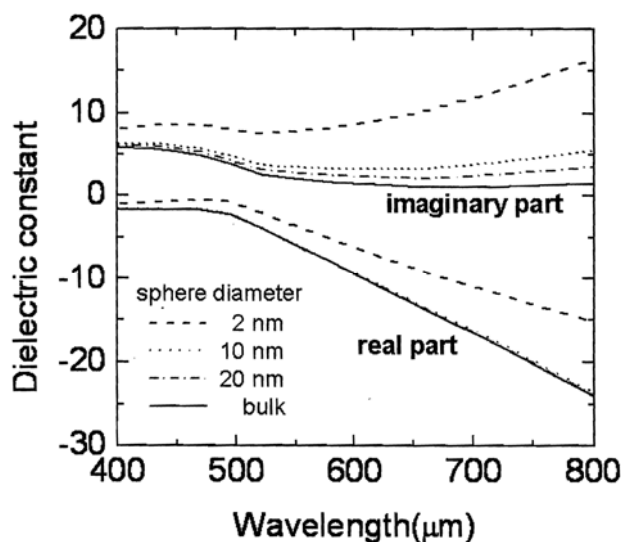


圖 2-11 金的介電函數在不同波長的值，實線為實驗所量到塊材(bulk)的值。

(本圖參考自 P. B. Johnson, and R. W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).)

經由修正的介電函數而帶回(2.72)及(2.73)式，則可得到金顆粒在不同尺寸下散射截面積與吸收截面積對應不同光波長的關係。

第二章 參考文獻

- [2-1] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen, Ann. Phys. **25**, 377-445 (1908).
- [2-2] P. Debye, “Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material,” Ann. Phys. **30**, 57-136 (1909).
- [2-3] M. Kerker, “The scattering of light and other electromagnetic radiation,” Academic, New York, p.54-59 (1969)
- [2-4] C. F. Bohren, and D. R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles,” John Wiley & Sons (1983).
- [2-5] U. Kreibig, M. Vollmer, “Optical properties of metal clusters,” Springer series in materials science **25**, Chapter 2, (1995).
- [2-6] U. Kreibig, B. Schmitz, and H. D. Bräuer, “Separation of plasmon-polariton modes of small metal particles,” Phys. Rev. B **36**, 5027-5030 (1987).
- [2-7] H. Raether, “Surface plasmons on smooth and rough surface and on gratings,” Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [2-8] 邱國斌, 「金屬與負折射物質平板之表面電漿研究」, 國立臺灣大學物理學研究所, 博士論文 (2004)。
- [2-9] S. A. Maier, “Plasmonics : Fundamentals and Applications,” Chapter 5, Springer, (2007).
- [2-10] S. Kawata, “Near-field optics and surface plasmon polaritons,” Springer, Berlin (2001).

[2-11] P. B. Johnson, and R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals,”
Phys. Rev. B **6**, 4370-4379 (1972).



第三章 奈米銀球之表面電漿共振效應研究

本章節我們的研究主題是兩顆奈米銀球所構成之表面電漿子系統，以及多顆奈米銀球所形成之表面電漿共振波導結構的電漿子效應探討。我們選取兩顆奈米銀球及多顆奈米銀球作為模擬計算的對象，藉由改變奈米銀球之尺寸大小及間距等因素，瞭解奈米銀球之表面電漿共振現象如何隨之變化。我們計算了兩顆奈米銀球在遠場之散射截面積與吸收截面積，以及其近場電場振幅分佈等，來了解上述奈米銀球系統之表面電漿共振效應。針對不同大小的奈米銀球，我們可以預測它的電漿共振波長及近場影像。模擬計算結果顯示，兩顆奈米銀球系統之表面電漿共振散射峰及吸收峰波長將隨著奈米銀球尺寸變化及入射光的偏振與行進方向，而有相對應之紅移或藍移現象，其近場電場振幅大小，也會隨著入射電磁波條件之改變與奈米銀球系統之變化，而有不同的近場電場振幅分佈(近場侷域場增強效果)。對於多顆奈米銀球系統所構成之鏈狀波導結構，則可藉由調整奈米銀球之大小、銀球間距、入射電磁波波長、入射電磁波的行進與偏振方向等，來調控鏈狀波導結構產生的表面電漿共振效應，模擬之結果[1]可進一步運用在奈米光學元件之組成，以及生醫感測元件之應用。

3-1 研究動機

2002 年 H. Tamaru 等人使用掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 量測單顆及雙顆奈米銀顆粒之幾何形貌，以瞭解粒子之大小與形狀。另一方面，他們也使用光譜儀 (spectroscopy) 量測上述奈米銀顆粒系統在不同偏振與入射方向下的散射光譜。研究結果顯示，當單顆奈米銀顆粒愈近似球形時，不同偏振方向下的散射光譜則會呈現較小的非各向同性 (anisotropy) 的性質。而當球粒子形狀愈變形(橢球形)，在不同的偏振下其散射頻譜通常會有多個不同的共振波長出現。

2003 年 W. Rechberger 等人以電子束微影法 (electron beam lithography) 製作中心距離介於 150-450 nm 的兩全同金奈米顆粒[2]，他們發現消光頻譜 (extinction spectra) 在不同的偏振方向有很強的非各向同性。他們也指出當散射體為球形粒子時，並無法解釋表面增強拉曼散射 (SERS) 實驗觀測到的訊號放大倍率，尤其是當奈米粒子直徑小於 100 nm 的時候。

在數值計算的研究方面，有一些不同形狀的散射體的研究，如橢圓形散射物[3]、三角形散射物[3,4]、圓柱形散射物[4-6]、方塊形散射物[7]、奈米殼層結構粒子[8]等。J. P. Kottmann 和 O. J. F. Martin 的數值模擬[5,6]指出，單一個二維無窮長的奈米銀圓柱系統在可見光的散射光譜中，只有單一個表面電漿共振波長，此波長取決於圓柱之直徑尺寸。對於單一個二維無窮長圓柱的橢圓形粒子，在可見光的散射光譜中，則會有兩個表面電漿

共振波長。此是由於橢圓形粒子有兩個特徵長度，所以會有兩個共振區出現[9,10]。而在兩個無窮長的奈米銀圓柱系統，表面電漿共振波長之出現，除了與圓柱粒徑大小、兩圓柱間距相關，也與入射電磁波之行進及偏振方向有關[5,6]。然而上述計算中，大部份的計算都為二維的模擬計算，忽略了空間中某一維度計算，然而真實的物理系統是為三維結構。所以本論文中，我們將採用三維有限元素法 (FEM) 進行兩顆奈米銀球對及多顆奈米銀球所組成的鏈狀結構進行模擬計算研究。我們的研究目的是發現不同的影響因子，諸如奈米銀球之尺寸大小、銀球間距、入射電磁波之傳播及偏振方向等，如何影響該系統之吸收與遠場散射截面積，以及對應之近場電場振幅分佈等。另外，模擬計算中我們選擇奈米銀球的直徑大小為 20-100 nm，此特別的選擇是基於三個理由：第一個理由是由 Mie 理論的球解析解[11]得知粒徑 20-100 nm 的圓球金屬奈米粒子在共振波長時的電磁場增強幅度會最大；第二個理由是當粒子介於此尺寸時，其表面增強拉曼散射 (SERS) 實驗量測到的拉曼信號 (Raman signal) 為最大；第三個理由是在製造 20-100 nm 的奈米金屬粒子方面，以現今的技術可以達到[12,13]。

3-2 兩顆奈米銀球

(a) 固定尺寸和間距比值

為了研究粒子尺寸對表面電漿共振效應的影響，以及為了與二維 FEM 的計算結果比對[6]。我們選擇了五組尺寸大小分別是 20、35、50、75、100 nm 直徑的兩顆奈米銀球，固定其直徑(d)和間距(g)之比值為 5。為了忽略介質環境對其之影響，我們將之放置在真空環境($\epsilon_{\text{vacuum}}=1$)中。兩顆奈米銀球的連心線在空間中為與 x 軸相互平行。考慮兩種入射偏振光，其為當入射光沿著 $-z$ 軸行進時，偏振分別平行 x 軸(x 偏振)及 y 軸(y 偏振)之情形。我們分別計算了兩顆奈米銀球在 x 偏振及 y 偏振下之遠場散射截面積以及吸收截面積，如圖 3-1 及圖 3-2 所示。圖 3-1(a)、(b)分別為 x 偏振及 y 偏振下，遠場散射截面積隨著波長變化的關係曲線圖；圖 3-2(a)、(b)分別為 x 偏振及 y 偏振下，吸收截面積隨著波長變化的關係曲線圖。如圖 3-1(a)所示，可見到在 x 偏振之情形下，當奈米銀球直徑尚小為 20、35、50 nm 時，散射頻譜只出現單一個散射峰，該散射峰所對應的波長即為表面電漿共振散射波長，其值分別為 367、375、381 nm。當奈米銀球逐漸增大至直徑為 75、100 nm 時，此時開始會有第二個散射峰出現，散射頻譜會有兩個散射峰出現，每個散射峰所對應之波長即是表面電漿共振波長。對於奈米銀球對直徑 $d=100$ nm 之情形，其兩散射峰所對應之表面電漿共振波長分別是 351 nm 和 430 nm；對於奈米銀球對直徑 $d=75$ nm，其兩散射峰值所對應之表面電漿

共振波長分別為 348 nm 和 397 nm。值得注意的是，隨著粒徑增大表面電漿共振波長將隨之往長波長移動(紅移)，且隨著粒徑增大，其散射峰波帶亦隨之變寬。

圖 3-1(b)所示為在 y 偏振之情形下，五組奈米銀球對之散射截面積隨著波長變化的曲線圖。隨著奈米銀球增大，其表面電漿共振波長將隨之紅移，且隨著粒徑增大，其散射峰波帶亦隨之變寬，但是散射峰波帶變寬的程度不比 x 偏振變寬的程度。

圖 3-1(a)、(b) 附圖所示即為入射光激發所引起之極化表面電荷在 x-y 橫截面分佈情形的示意圖，此極化電荷分佈情形即為奈米銀球在表面電漿共振下的自由電荷分佈。由圖 3-1(a)附圖得知，當電場極化方向平行中心點連線方向時，在兩顆散射體上的正、負電荷分佈情形，對於 y 軸而言兩顆散射體的電荷是呈一反對稱的分佈，且由於正、負電荷之間會互相吸引，故在兩顆散射體彼此靠近的部份所聚集的電荷，會有正負電性相反的情形且會有集中的現象。由於正、負電荷之間的互相吸引以及集中的效應，使得兩顆散射體之間的區域，會有較大的電磁場增強幅度，也因為這些區域電場的增強造成散射體會有比較大的散射截面積，故可以藉由如此現象，使得實驗中所量測到的表面增強拉曼散射信號可以增強[6,14,15]。從圖 3-1(b)附圖得知，當電場極化方向垂直中心點連線的方向時，散射體內部的正、負電荷會朝著電場極化的方向集中且會往兩顆散射體邊緣的方向分佈，

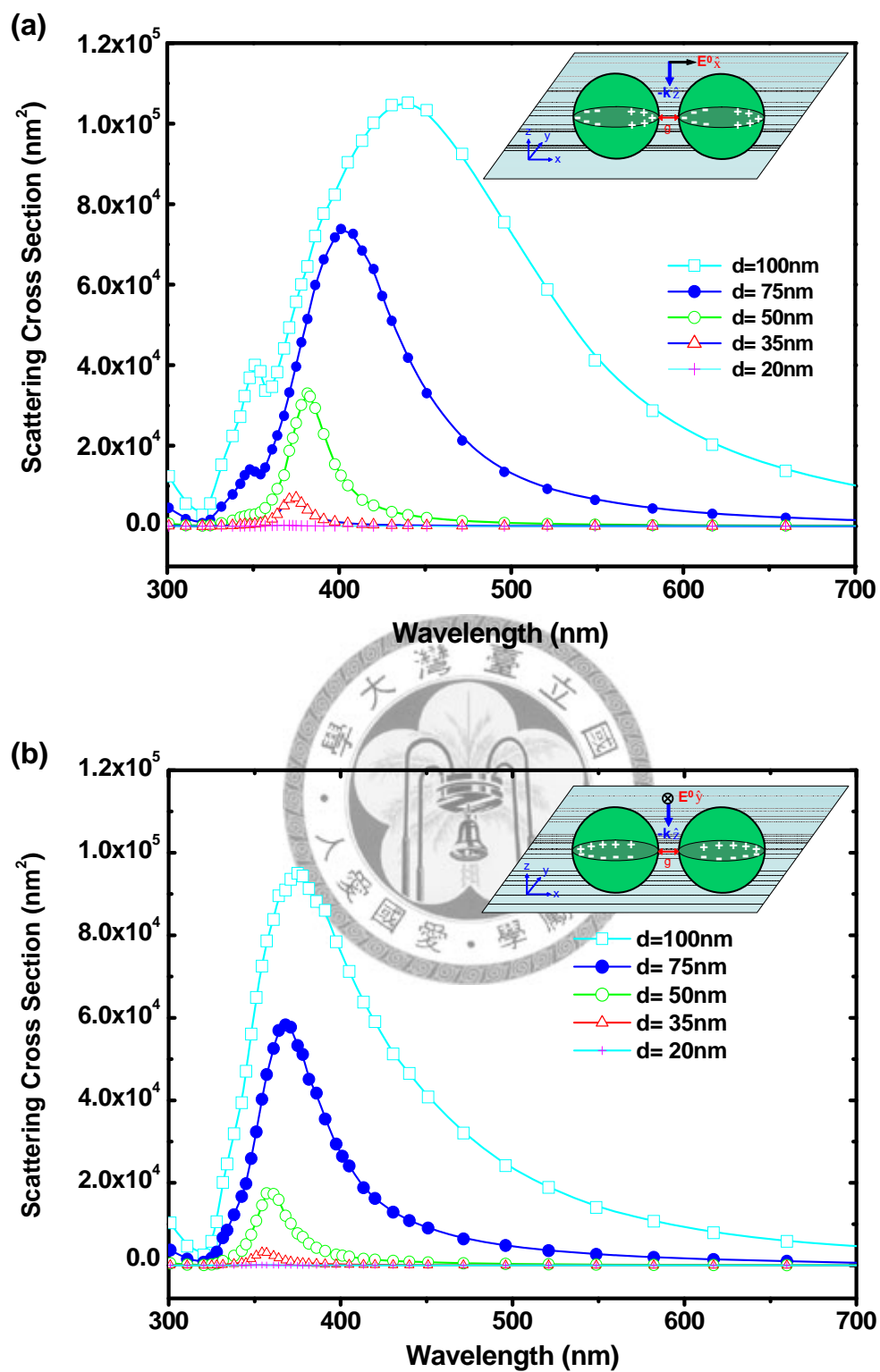


圖 3-1 分別考慮(a) x 偏振、(b) y 偏振之情形下，五組奈米銀球對之遠場散射截面積隨著波長變化的關係曲線圖。附圖為兩奈米銀球內部的極化表面電荷分佈情形。

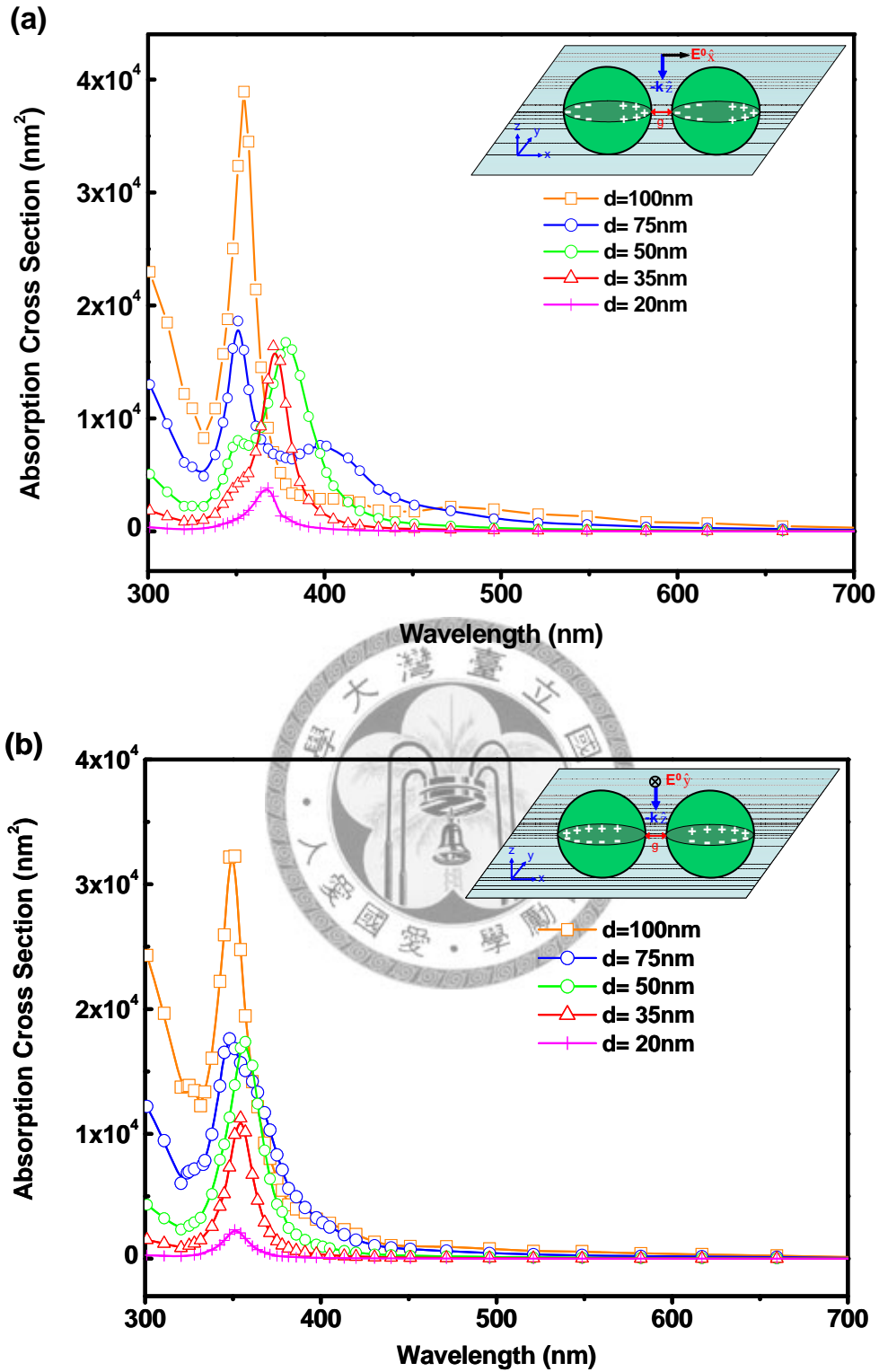


圖 3-2 分別考慮(a) x 偏振、(b)y 偏振之情形下，五組奈米銀球對之吸收截面積隨著波長變化的關係曲線圖。附圖為兩奈米銀球內部的極化表面電荷分佈情形。

左、右兩顆散射體內部的正負電荷分佈，對於 y 軸是呈一對稱的分佈，其在散射體表面邊緣處會產生局部增強場。

圖 3-2(a)顯示，當粒徑分別為 20、35 nm 時，其吸收峰所代表之表面電漿共振吸收波長會是 367、371 nm。當奈米銀球直徑達到 50 nm 時，表面電漿共振吸收波長會由原先的一個吸收峰，分裂成兩個吸收峰。對於直徑 $d=50$ nm 之奈米銀球對，其吸收峰是落在 351、378 nm，且會有較高之吸收峰值是為 378 nm；至於直徑 $d=75$ 、100 nm 的兩奈米銀球對，其表面電漿共振吸收波長分別落在 351、397 nm 以及 354、471 nm，且對應較高之吸收峰值是為 351、354 nm 波長。

圖 3-2(b)顯示，對於五組奈米銀球對，在 y 偏振時其表面電漿共振吸收波長皆只有單一個值，分別為 351、354、357、348、351 nm。可以得知，在粒徑 20-50 nm 的範圍內，隨著粒徑增大，表面電漿共振吸收波長將隨之紅移；而在 50-100 nm 的範圍內，隨著粒徑增大，表面電漿共振吸收波長將隨之藍移。值得注意的是， y 偏振之表面電漿共振吸收波帶顯得很窄，且在愈長波長處，吸收截面積其值愈小。

圖 3-3(a)為直徑 $d=100$ nm、間距 $g=20$ nm 的奈米銀球對在 x 偏振情形下，共振波長分別為 351 nm、430 nm (圖 3-1(a)之結果)時，在 x - y 橫截面方向的散射電場振幅分佈值。可以見到的是，散射電場在兩球間隙以及邊緣球面上，會有相對較大的場增強值，且低頻模態(長波長，圖 3-3(a)的右邊)

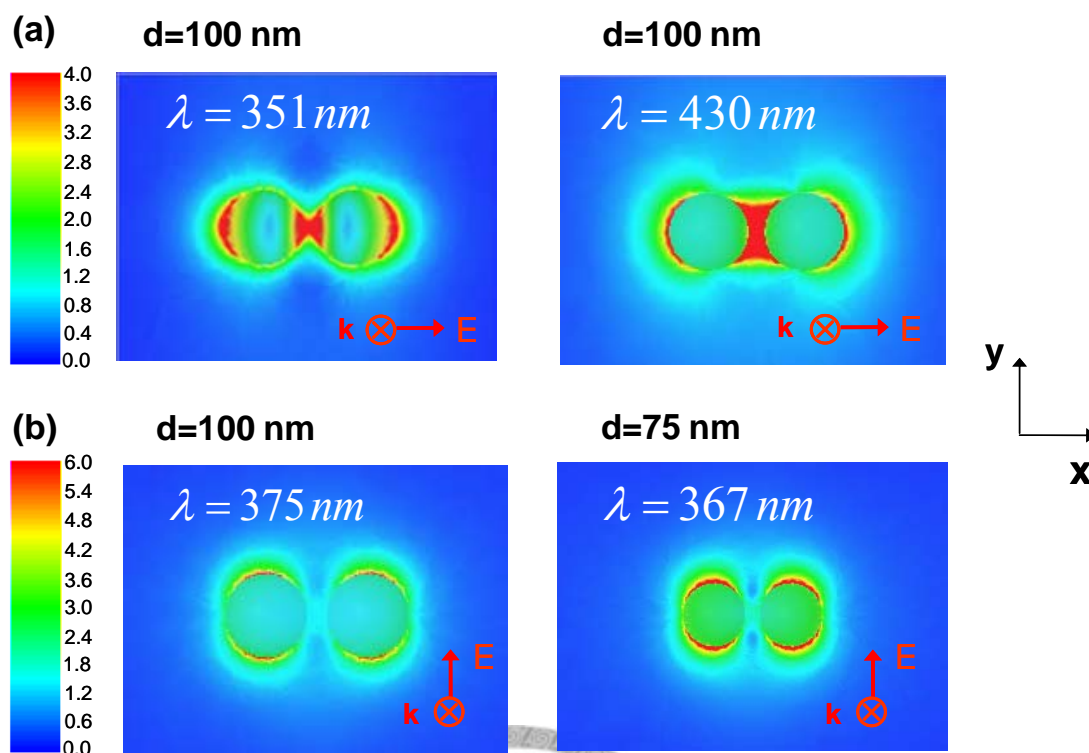


圖 3-3 (a) x 偏振、(b) y 偏振之情形下，直徑 $d=100\text{nm}$ 與 75nm 的奈米銀球對在共振波長時之近場(散射)電場振幅分佈圖。
x 偏振時，該共振波長對應的是圖 3-1(a)的散射峰波長；
y 偏振時，該共振波長對應的是圖 3-1(b)的散射峰波長。

在兩間隙的強度又相較高頻模態(短波長，圖 3-3(a)的左邊)來的強。對於波長 351 nm 、 430 nm 此兩個侷域表面電漿共振模態而言，其模態之產生是由於兩個耦合作用的奈米銀球所造成。

圖 3-3(b)為直徑 $d=100 \text{ nm}$ 、間距 $g=20\text{nm}$ 以及直徑 $d=75 \text{ nm}$ 、間距 $g=17\text{nm}$ 的兩奈米銀球對在 y 偏振情形下，共振波長分別為 375nm 、 367nm (圖 3-1(b)之結果)時，在 x-y 橫截面方向的散射電場振幅分佈值。可以見到的是，散射電場在 y 方向的球邊緣處，有較強的電場增強場值，且粒徑較小的模態($d=75\text{nm}$ ，圖 3-3(b)的右邊)較粒徑較大($d=100\text{nm}$ ，圖 3-3(b)的左

邊)的模態，其散射電場有比較高的侷域增強場。

(b) 間距效應

為了研究兩顆奈米銀球之表面電漿子效應，如何隨著距離而變化的情形。我們研究不同間距下，兩奈米銀球系統在可見光波段下之遠場散射截面積，以及其近場電場振幅增強的情形。由於入射電磁波的行進與偏振方向，會影響兩顆奈米銀球系統的自由電荷侷域分佈情形，進而產生不同的表面電漿子效應。所以我們考慮不同的入射及偏振方向，以下為三種不同偏振及入射光之組合，如圖 4-4 所示：

- (i) 入射光沿著 $-z$ 軸方向，極化電場平行於 x 軸
- (ii) 入射光沿著 $-z$ 軸方向，極化電場平行於 y 軸
- (iii) 入射光沿著 x 軸方向，極化電場平行於 z 軸

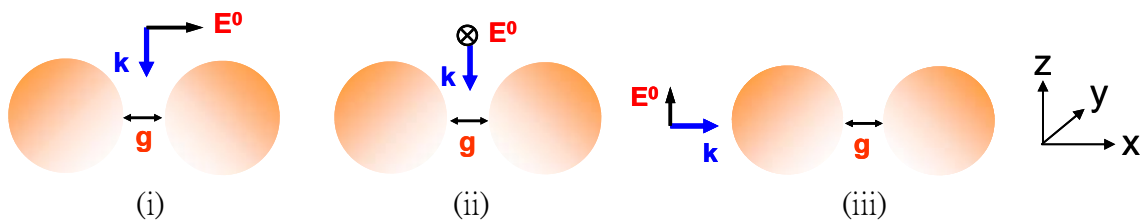


圖 3-4 三種入射電磁波之行進與電場偏振方向之組合示意圖。

假設空間中有兩顆直徑大小為 50 nm 的銀奈米球，放置於真空環境中 ($\epsilon_{vacuum}=1$)。在上述三種偏振情形中，我們分別設定兩奈米銀球的間距 $g=5$ 、10、25 nm，模擬計算兩奈米銀球在此三種間距下，其遠場散射截面積隨著波長變化的關係曲線，找出對應的表面電漿共振波長，並且計算兩奈米銀

球分別在 x-y 和 x-z 橫截面的近場(散射)電場振幅分佈值。我們也將三種計算的結果和單顆奈米銀球的兩倍散射截面積相比較，目的是為了瞭解在不同入射與偏振方向組合下，兩顆奈米銀球的耦合作用程度。因為如若兩顆奈米銀球相距夠遠，則其散射截面積總量將近似於兩顆互不作用的單顆奈米銀球的散射截面積總量。圖 3-5(a)即為兩顆奈米銀球在上述第(i)種偏振情形下，當間距 g 從 5 nm 變化至 25 nm，計算求得之遠場散射截面積隨著波長變化的關係。當兩球間距縮小時，可見到散射截面積之波峰處，亦即兩奈米銀球系統之表面電漿共振波長，將隨著間距減小而逐漸紅移。當兩球間距縮小至 $g=5$ nm，此時散射波帶之極大波峰處(共振波長為 391 nm)之左側，將出現另一小波峰，該共振波長為 351 nm，兩波長對應的模態分別如圖 3-6(a)所示。另外當兩奈米銀球在間距 $g=10$ 和 25 nm，表面電漿共振波長分別為 381、371 nm。從圖中得知，當奈米銀球在此種偏振模式下，散射光的強度皆遠大於兩個單顆奈米銀球(波峰位於 361nm)的散射截面積和。圖 3-5(b)為兩顆奈米銀球在第(ii)種偏振情形下，當間距 g 從 5 nm 變化至 25 nm，計算求得之遠場散射截面積隨著波長變化的關係。如圖 3-5(b)顯示，可見到在此間距 $g=5$ 、10 和 25 nm 時，兩顆奈米銀球系統的散射峰所對應之表面電漿共振波長皆在 $\lambda=359$ nm 處，且散射截面積值與兩個單顆奈米銀球(波峰位於 361 nm)的散射截面積之和相近，其值稍微減小。圖 3-5(c)為兩顆奈米銀球在第(iii)種偏振情形下，當間距 g 從 5 nm 變化至 25 nm，計

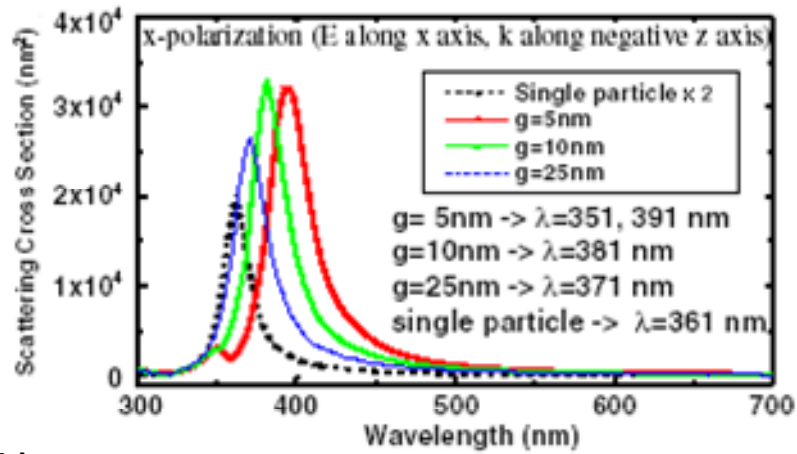
算求得之遠場散射截面積隨著波長變化的關係。如圖 3-5(c)顯示，當兩球間距縮小時，可見到散射截面積將隨著間距縮短而逐漸減小，且減小之幅度較第(ii)種偏振為大。可以得見，當間距由 25 nm 減小至 10、5 nm 時，此時散射峰所對應之表面電漿共振波長，將呈現輕微的藍移現象。

圖 3-6(a)顯示為在第(i)種偏振情形下，兩顆直徑 50 nm、間距 5 nm 的奈米銀球對，在表面電漿共振波長為 $\lambda=351$ 、391 nm 時的近場散射電場振幅分佈，其對應之遠場散射截面積即如圖 3-5(a)所示。我們可見到在 x-y 和 x-z 平面，兩共振模態有相似的散射電場振幅值，此原因是由於入射電場的偏振方向，與兩奈米銀球的連心線平行，所以具有軸對稱性。對於高頻模態(短波長、 $\lambda=351\text{nm}$)，散射電場在兩球間距內及球的邊緣處均有較低頻模態(長波長、 $\lambda=391\text{nm}$)為弱的振幅分佈。

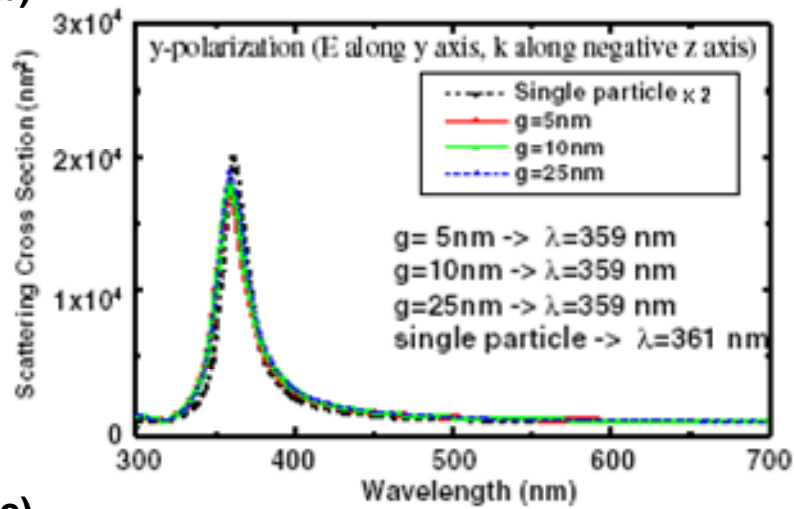
圖 3-6(b)顯示為在第(ii)種偏振情形下，兩顆直徑 50 nm、間距 5 nm 的奈米銀球對，在表面電漿共振波長為 $\lambda=359$ nm 時的近場散射電場振幅分佈，其對應之遠場散射截面積即如圖 3-5(b)所示。由於入射電場的偏振方向是在 y 方向，所以散射電場在 x-z 平面為弱電場振幅分佈，且散射電場在 x-y 平面的振幅分佈，呈現在 y 方向的球外邊緣處之電場遠大於兩球間距內的電場值。

圖 3-6(c)顯示為在第(iii)種偏振情形下，兩顆直徑 50 nm、間距 5 nm 的奈米銀球對，在表面電漿共振波長為 $\lambda=359$ nm 時的近場散射電場振幅分佈

(a)



(b)



(c)

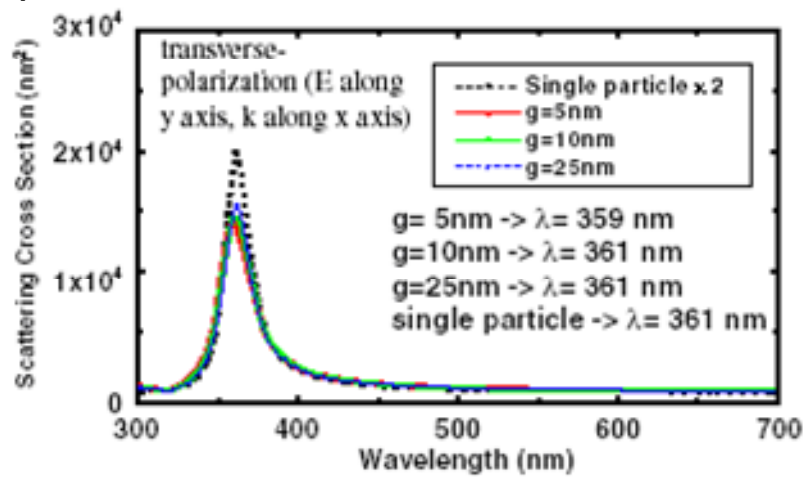


圖 3-5 (a)x 偏振(偏振電場 E 平行 x 軸，入射光 k 沿著 $-z$ 軸)、(b)y 偏振(偏振電場 E 平行 y 軸，入射光 k 沿著 $-z$ 軸)、(c)側打光偏振(偏振電場 E 平行 y 軸，入射光 k 沿著 x 軸)以及兩顆奈米銀球直徑 $d=50$ nm，間距 $g=5$ 、 10 、 25 nm 之情形下，散射截面積隨著波長變化的關係圖。

• Near-field $|E|$ distribution at plasmon resonance
(for $g = 5 \text{ nm}$)

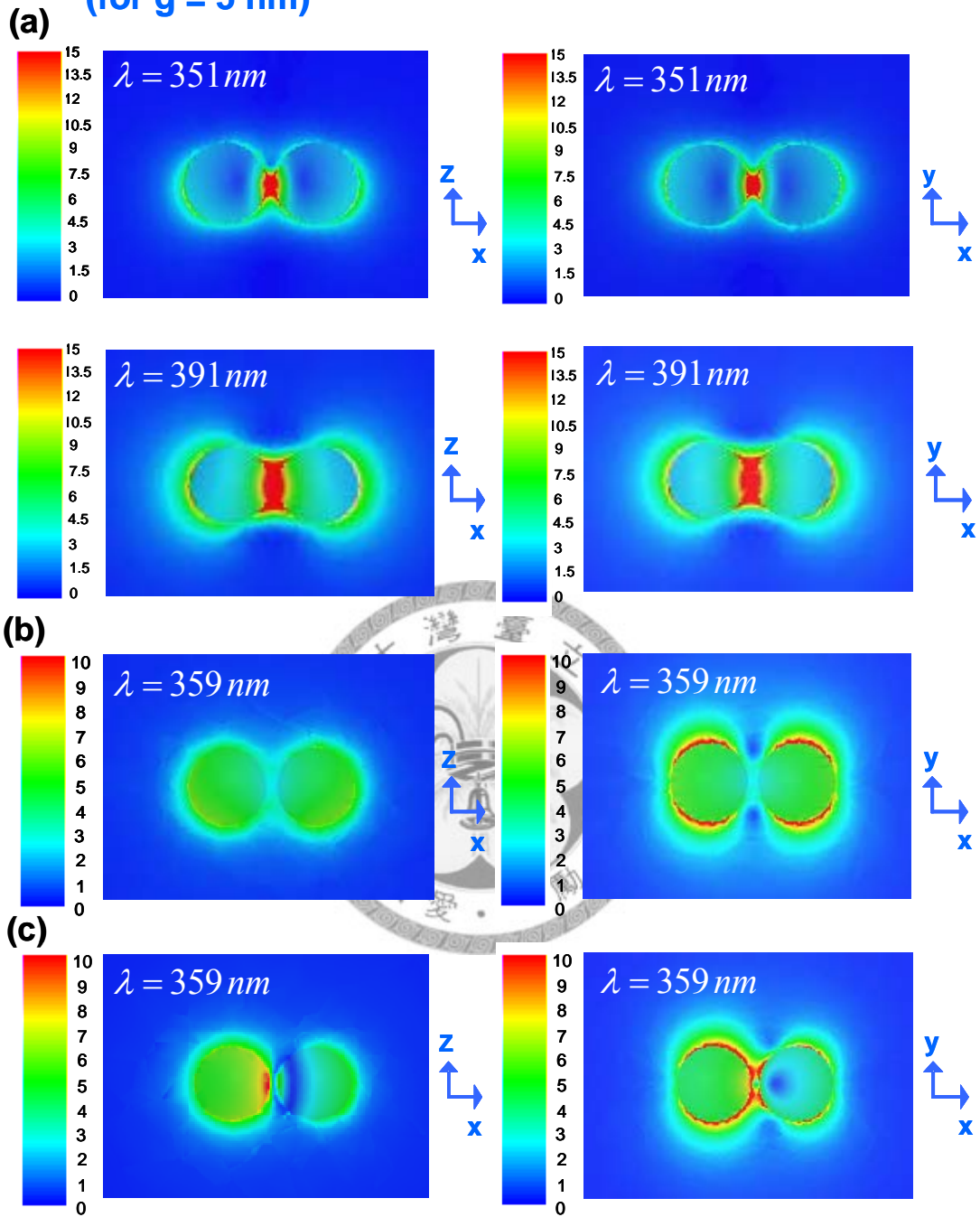


圖 3-6 兩直徑 50 nm、間距 5 nm 奈米銀球，在不同入射與偏振模式下之表面電漿共振模態，分別在 x-y 和 x-z 橫截面之散射電場振幅分佈值。(a)對應的是(i)種入射和偏振模式，(b)對應的是(ii)種偏振和入射模式，(c)對應的是(iii)種入射和偏振模式。

，其對應之遠場散射截面積即如圖 3-5(c)所示。可以見到若以入射光行進方向而言，不論是在 x-y 和 x-z 平面，排列在左側(第一顆)的奈米銀球會較排列在右側(第二顆)的奈米銀球，有較強的電場振幅分佈。

兩奈米銀球鄰近範圍的場分佈值也是我們觀察表面電漿共振現象的一項重要指標。圖 3-7(a)為兩奈米銀球處於表面電漿共振模態時，近場散射電場振幅分佈落於兩顆奈米銀球粒子之間的觀測線(虛線)位置之示意圖。對於五組不同尺寸大小的奈米銀球對，我們依然選定 $d/g=5$ ，且直徑 d 分別為 20、35、50、75、100 nm，該結構如圖 3-1(a)、3-1(b)之附圖所示。我們考慮兩種入射電場偏振分別為 x 偏振和 y 偏振，對於五組尺寸大小的奈米銀球對，設定入射之平面電磁波的電場振幅皆為 1 伏特/公尺。圖 3-7(b)、(c)即為 x 偏振和 y 偏振之下，散射電場振幅分別落於觀測線位置的振幅增強示意圖。特別要提醒的是，此五組奈米銀球對之最大散射峰所對應之表面面電漿共振波長皆不相同，所以對於每一組奈米銀球對，其散射電場振幅取值時之共振波長都不相同。如圖 3-7(b)所示，對於 x 偏振而言，散射電場振幅在兩奈米銀球粒子之間的場增強值，會隨著粒子尺寸減小而增強。當奈米粒子尺寸極小(20、35 nm)時，散射電場會有極高的場強。例如：當粒徑 $d=20$ nm 時，表面電漿共振模態下之電場振幅增強為入射電磁波的 40 倍左右。當奈米粒子增至較大尺寸(75、100 nm)，兩球間之散射電場增強幅度減弱。例如：當粒徑 $d=100$ nm，共振模態下之電場振幅為入射電磁波振幅的 10 倍左右。

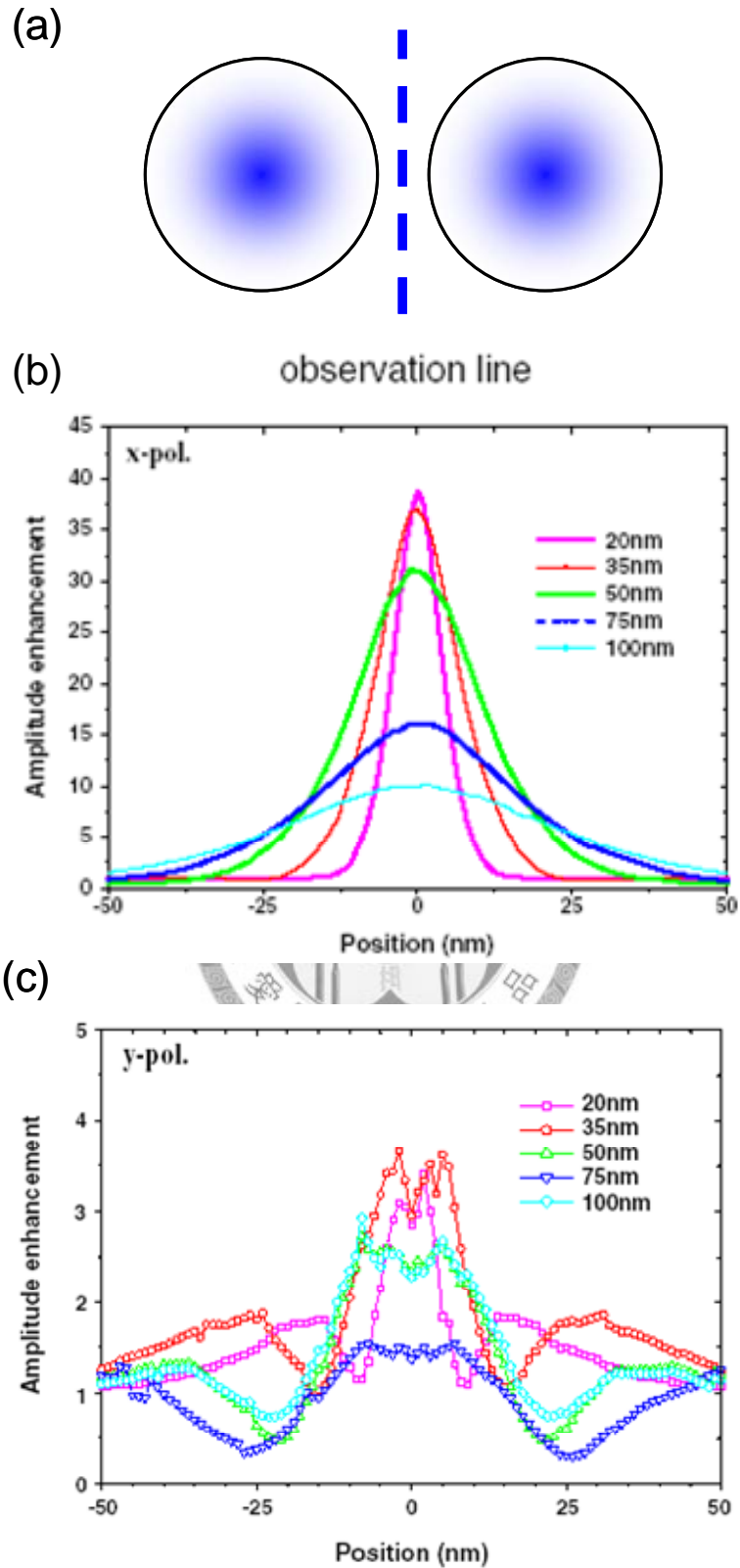


圖 3-7 (a)近場(散射)電場振幅分佈落於兩顆奈米銀球粒子之間的觀測線(虛線)位置之示意圖。比較五組不同尺寸大小的兩奈米銀球，其散射電場振幅分佈落於觀測線上之比較，兩種偏振分別被考慮：(b)x 偏振、(c)y 偏振。

另一方面，對於 y 偏振而言，散射電場振幅在兩奈米銀球粒子之間的場強，相較於 x 偏振為弱的多。例如：當粒徑 $d=35\text{ nm}$ 時，表面電漿共振模態下之電場振幅增強為入射電磁波的 4 倍左右，如圖 3-7(c)所示，散射電場之近場振幅分佈在觀測線的位置近似為對稱性分佈，在 x 軸的兩端，有兩極大值，且在中央位置($x=0$)處，有一區域極小值，此種電場振幅分佈與二維有限元素法 (FEM) 之計算結果[6]有些微差異，該計算結果在中央處有最小之場強(近乎為零)。

推測此差異是由於二維奈米銀圓柱[6]與三維奈米銀圓球產生的不同極化電荷分佈所導致。對於二維無窮長銀圓柱而言，由於入射電磁波是由側向入射，並且以和 z 軸方向平行之偏振電場通過兩奈米銀柱，所以第一個銀圓柱內部的正、負電荷會沿著電場方向(z 軸方向)相互分離，又由於感應作用，使得(入射光通過的)第二個銀圓柱內部的正、負電荷也相互分離，且呈現與第一個銀圓柱電性相反的電荷分佈，所以整個奈米銀圓柱系統的正、負電荷是呈現反對稱的電性分佈，造成在兩個銀圓柱連心線中間的電場其值近乎為零，幾乎不會有電場增強的情形。

至於我們的三維模型，兩顆奈米銀圓球的極化電荷分佈，則如圖 3-1(b)之附圖所示。此乃由於入射電磁波是沿著 $-z$ 軸方向行進，且電場偏振的方向和 y 軸相互平行，因此整個奈米銀圓球系統的正負電荷分佈是呈現對稱的情形。另一方面，由於兩顆奈米銀圓球系統在 y 軸方向為有限長度，所

以也會有極化電荷分佈於 y 方向的體積上，所以造成兩個奈米銀圓球連心線中間的電場其值不為零，會有微弱電場增強場出現。

綜合上述結果，可得知兩銀奈米球之間的耦合效應和表面電漿共振現象，會與入射光之傳遞及電場偏振方向，以及兩球尺寸大小、間距相關。藉由上述間距變化和近場電場振幅的現象觀測，我們可得到兩球系統下之表面電漿子效應所產生的近場、遠場之作用及其變化情形。



3-3 多顆奈米銀球

在瞭解了兩顆奈米銀球系統後，接下來我們選擇由多顆奈米銀球所組成之串列結構為研究主題。我們首先考慮平面電磁波為正向射入，且入射電場之偏振方向平行於奈米銀球串列的中心連軸(x 偏振)之模擬計算情形。圖 3-8(a)為 9 顆奈米銀球構成之銀球鏈狀結構，其為銀球直徑 $d=50\text{ nm}$ ，在依次變化銀球間距 $g=2、5、10\text{ nm}$ 之情形下，模擬計算求得的遠場散射截面積隨著波長變化的關係圖。模擬計算結果顯示，當銀球間距逐漸減小時，最大散射峰處對應之表面電漿共振波長將隨之紅移，且整個散射波帶亦隨之增寬，高階激發模態亦將隨銀球間距 g 值之遞減而在短波長處產生，此特色和兩奈米銀球對之性質相近。而當銀球間距 $g=2\text{ nm}$ 時，表面電漿共振波長 λ 分別為 354、425、496 nm；當銀球間距 $g=5\text{ nm}$ 時，表面電漿共振波長 λ 分別是 351、405、446 nm；當銀球間距增至 $g=10\text{ nm}$ 時，表面電漿共振波長 λ 則為 408 nm。

圖 3-8 (b)為銀球間距 $g=5\text{ nm}$ 時，散射截面積所對應之表面電漿共振波長處，亦即不同之表面電漿共振模態在 x-y 平面時之近場散射電場分佈。我們可以見到三組模態所顯現之近場電場分佈皆不相同。對於共振模態在波長 $\lambda=351\text{ nm}$ 之案例，兩端之奈米銀球發出強大的侷域散射光，中間的七顆奈米銀顆粒則顯示較微弱的場強。對於共振模態在波長 $\lambda=405\text{ nm}$ 之案例，左右兩端的兩個奈米銀球顯示有比較強的場強，中間的五個奈米銀球顯示

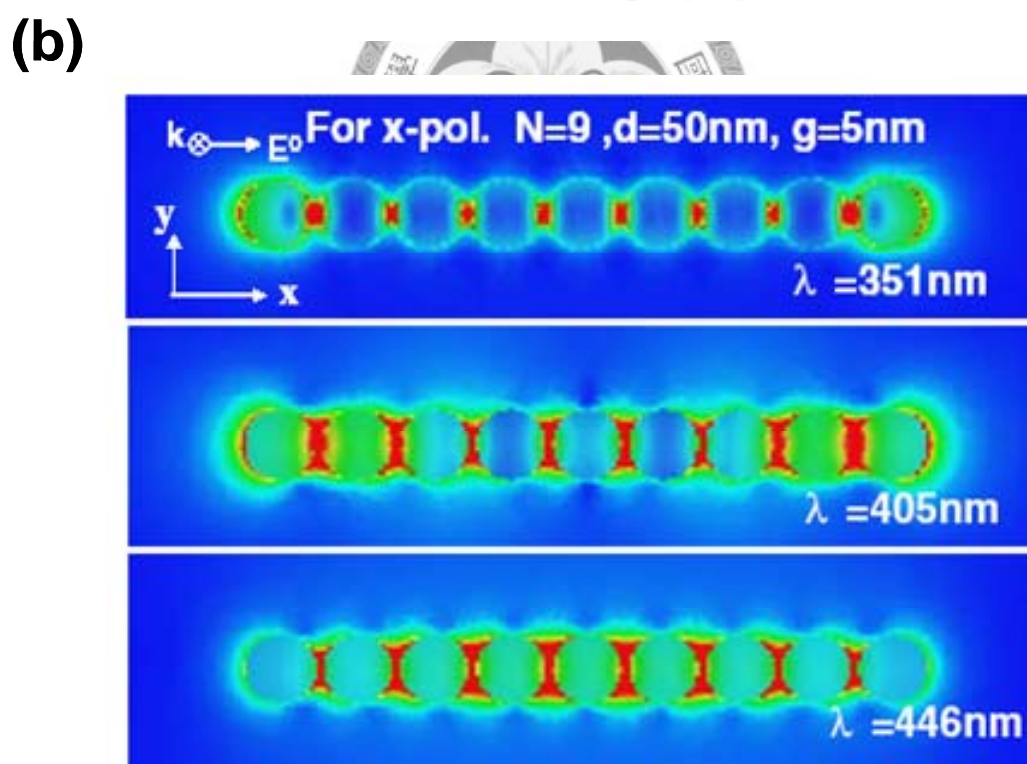
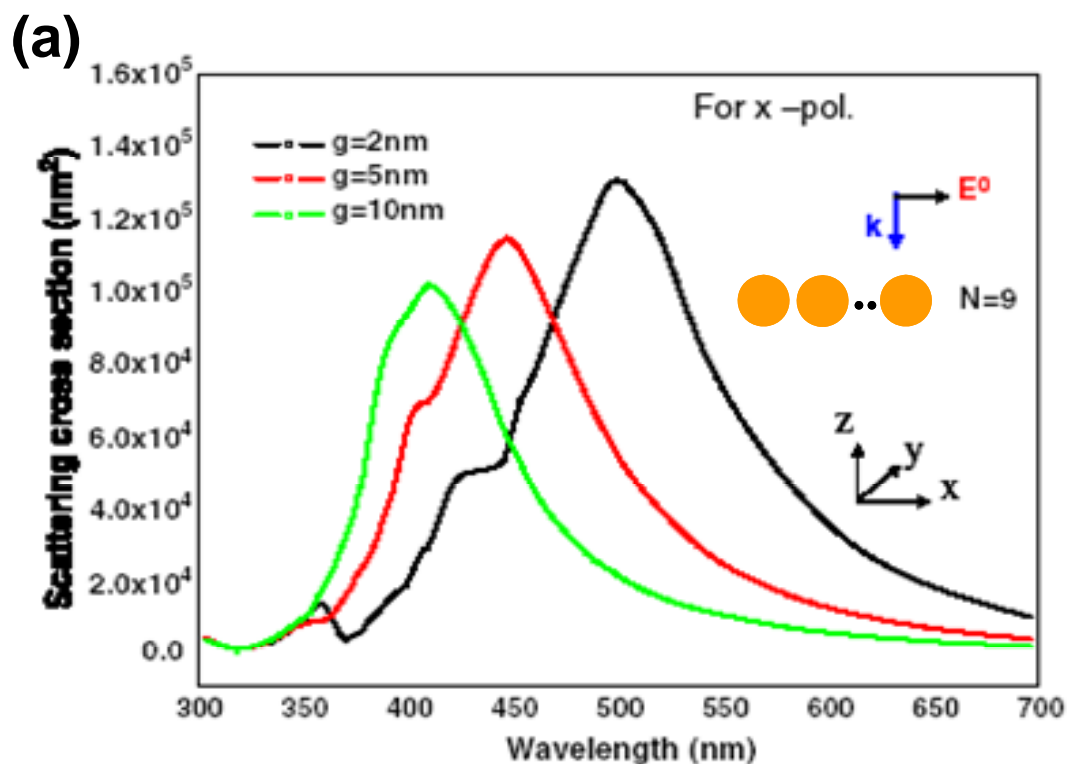
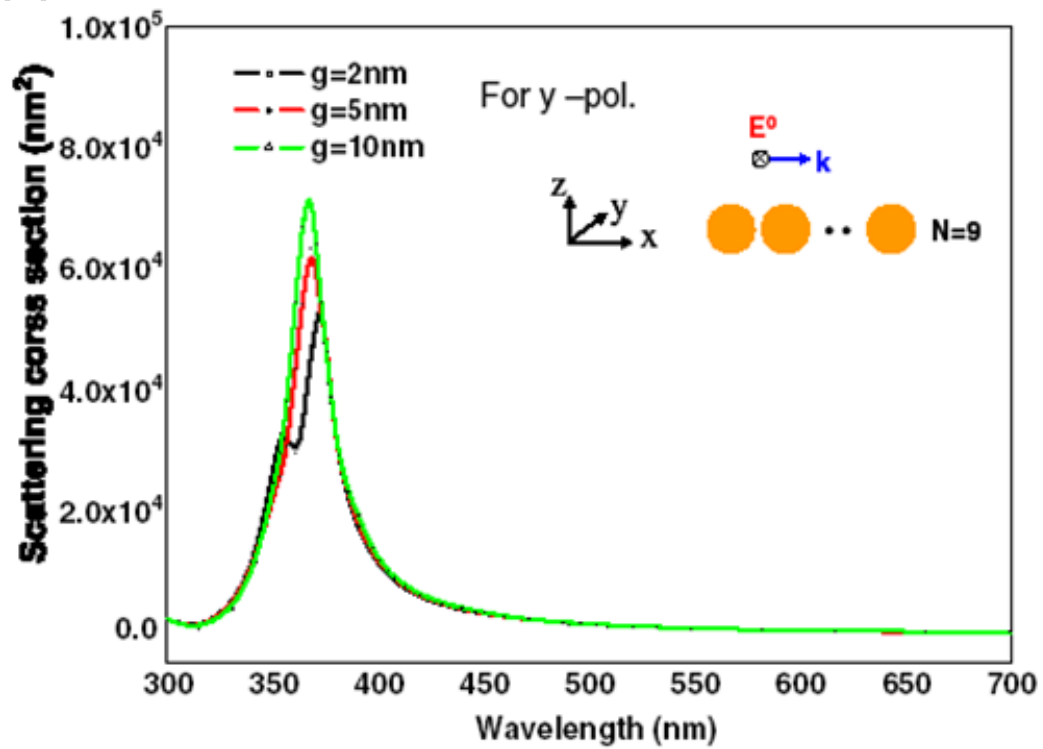


圖 3-8 (a) x 偏振時，9 顆奈米銀球構成之鏈狀波導在不同間距情形下，遠場散射截面積隨著波長變化的關係圖。(b)9 顆奈米銀球在間距 $g=5\text{nm}$ 時之近場散射電場振幅分佈情形。

(a)



(b)

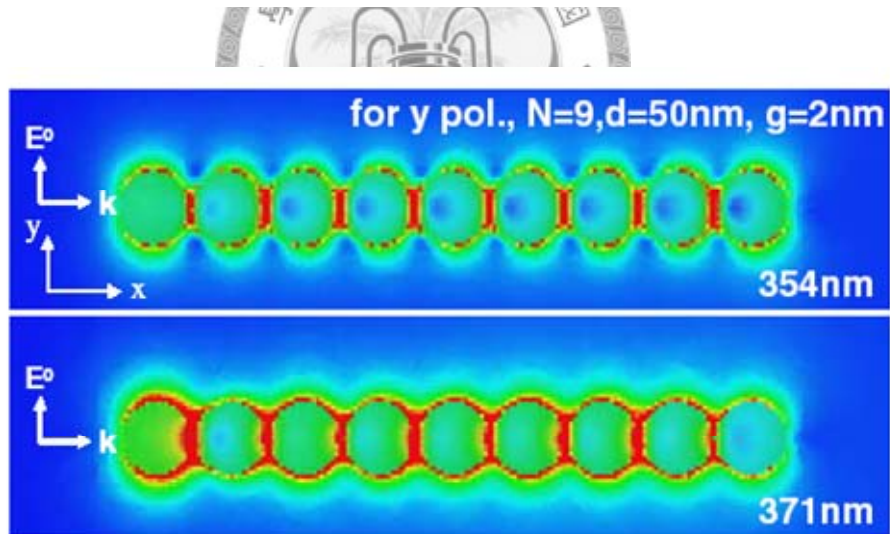


圖 3-9 (a) y 偏振時，9 顆奈米銀球構成之鏈狀波導在不同間距情形下，遠場散射截面積隨著波長變化的關係圖。(b)9 顆奈米銀球在間距 $g=2\text{nm}$ 時之近場散射電場振幅分佈情形。

為較弱的場強。對於共振模態在波長 $\lambda = 446 \text{ nm}$ 之案例，兩端的奈米銀球發出最微弱的光，整串奈米銀球在間隙內有很強的耦合場強。

另一方面，圖 3-9 顯示為 9 顆奈米銀球在平面電磁波為側向射入，且入射電場之偏振方向垂直於奈米銀球波導的中心連軸(y 偏振)時，模擬計算求得之遠場散射截面積和近場散射電場振幅分佈情形。圖 3-9 (a)為 9 顆奈米銀球構成之奈米銀球鏈狀波導，在銀球直徑 $d=50 \text{ nm}$ ，依次變化銀球間距 $g=2、5、10 \text{ nm}$ 情形下，所得之遠場散射截面積的計算結果。當奈米銀球間距由 $g=10 \text{ nm}$ 縮減為 $g=5 \text{ nm}$ ，最大散射峰對應之表面電漿共振波長，皆維持在單一波長 365 nm 處。當銀球間距 g 縮小至 2 nm ，此時散射峰將從一個波峰分裂成兩散射波峰，表面電漿共振波長分別出現在 354 nm 、 371 nm 處。此意味著當銀球間距縮減至足夠小的距離，除了原有的低階模態，另一個高階模態也將出現。

圖 3-9 (b)為銀球間距 $g=2 \text{ nm}$ 時，散射截面積所對應之表面電漿共振波長處，亦即兩種表面電漿共振模態($\lambda=354 \text{ nm}$ 、 371 nm)在 x-y 平面時之近場散射電場振幅分佈。觀察圖 3-8 (b)與圖 3-9 (b)，兩者有明顯之差距是因為 x 偏振情形下，散射電場之近場增強場主要出現在奈米銀球間距範圍內，至於 y 偏振之情形，散射電場之近場增強場除了出現在奈米銀球之間距內，也出現在奈米銀球於 y 方向之圓周邊緣上。舉例來說：如圖 3-9 (b)所示，對於高階模態之表面電漿共振(波長 $\lambda=354 \text{ nm}$)而言，入射電磁波所造成之

散射電磁場除了銀球間距內有明顯之電場增強場現象，y 方向上也產生有出現在銀球周圍並以球心為對稱中心之電場增強場。另一方面，對於低階模態之表面電漿共振(波長 $\lambda=371$ nm)而言，除了奈米銀球間距內有強且明顯之電場增強場，在整串奈米銀球的周遭範圍內，皆產生明顯之電場增益現象。

圖 3-10 為(a)三顆(b)九顆(c)十五顆奈米銀球所構成之鏈狀波導，在入射電磁波沿著負 z 軸傳播，電場偏振方向平行於 x 軸，且銀球粒徑大小為 $d=50$ nm、間距 $g=10$ nm 之情形下，當入射波長為 381 nm 時的近場散射電場振幅分佈。我們的研究結果發現，當鏈狀波導結構之銀球總數為 $3N$ ， $N=1、3、5、\dots$ ，可見到整個鏈狀波導的散射電場振幅分佈呈現強弱相間之情形。圖 3-10(a)結果顯示：電場增強現象發生在銀奈米球之間距。圖 3-10(c)則與圖 3-10(b)有著相似的電場振幅分佈，可以見到在第一個至第三個、第七個至第十個、第十三個至第十五個銀奈米銀球之球間距內，有明顯之電場增強場聚集於其中，此為表面電漿共振效應所造成；但在第四個至第六個、第

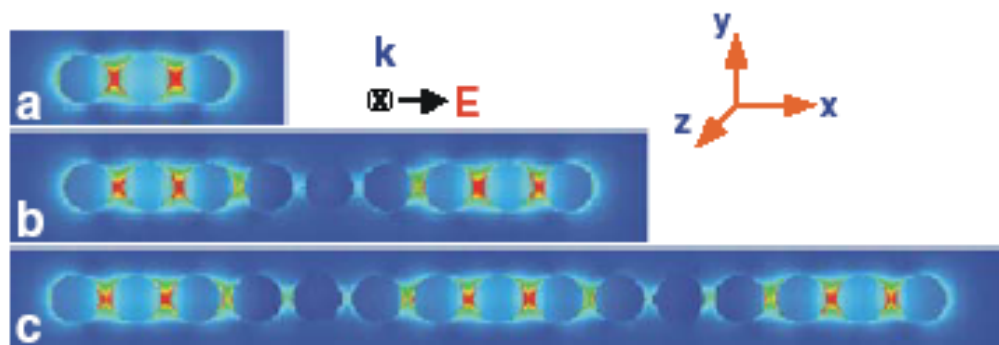


圖 3-10 (a)3 顆 (b)9 顆 (c)15 顆奈米銀球在 x 偏振情形下，入射光波長為 $\lambda=381$ nm 之近場散射電場振幅分佈圖。

十個至第十二個之奈米銀球間距內，則有著極微弱之電場增強值。由此可知，每三個奈米銀球會成為一個基本單元，而至少需要三個單元(九個奈米銀球)以上的數目，方可形成一個散射電場強弱分佈之共振腔結構。由此可知，此鏈狀波導是在各種適當條件下，由表面電漿共振效應所形成的一個明顯亮暗程度差異之結構。對於此電場增強場(亮暗)程度差異不同之鏈狀波導，該結構也許可被設計為表面電漿製程或者奈米光電元件，在此可被考慮為奈米霓虹燈之案例。

比較圖 3-10(b)和圖 3-8，可清楚顯示入射光波長和兩奈米銀球間距對鏈狀波導之重要性及影響程度。由於圖 3-10(b)和圖 3-8(b)，有著相同的入射光行進及電場偏振方向，卻因不同的銀球間距 g 和入射光波長 λ ，導致有著極明顯差異的電場強度分佈。由此顯示，x 偏振之情形下，鏈狀波導之表面電漿共振效應，會隨著入射光波長以及奈米銀球間距 g 而隨之有著敏銳的相依改變情形。圖 3-10 結果更是顯示，隨著鏈狀波導元數目增加，鏈狀波導結構是以三個一組為基本單元之結構關係，可知奈米銀球具有非線性的光學場強增益現象[16-18]及侷域化電場分佈產生。

接下來我們選擇由 15 顆奈米銀球所構成之鏈狀波導結構，考慮奈米銀球直徑 $d=50\text{ nm}$ ，銀球間距 $g=10\text{ nm}$ ，比較兩種 y 偏振之表面電漿共振現象。圖 3-11(a)為入射光 $\lambda=359\text{ nm}$ ，電場偏振及行進方向分別是平行 y 軸和沿著負 z 軸方向之鏈狀波導結構。從 x-y 平面上之散射電場分佈可知表面電漿

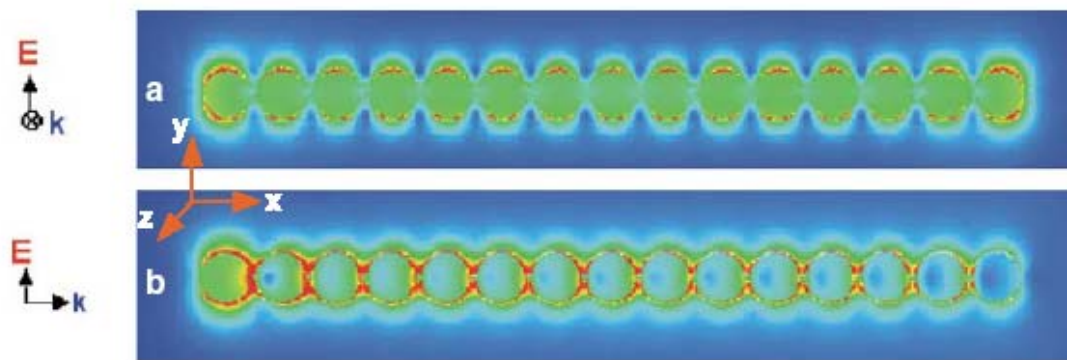


圖 3-11 15 顆奈米銀球在不同 y 偏振行為下之近場散射電場振幅分佈圖。
 (a)入射光波長 $\lambda=359$ nm，波向量 \mathbf{k} 沿著負 z 軸，以及(b)入射光
 波長 $\lambda=361$ nm，波向量 \mathbf{k} 沿著 x 軸。

增強效應只發生在奈米銀球的兩端邊緣，且是以球心為對稱中心之對稱分佈，表面電漿消散波分佈之範圍約有數十奈米；圖 3-11(b)為入射光 $\lambda=361$ nm，電場偏振及行進方向分別是平行 y 軸和沿著 x 軸方向之鏈狀波導結構。觀察 x - y 平面上之散射電場分佈，表面電漿共振效應發生在奈米銀球周遭邊緣，可以見到沿著入射光行進方向，表面電漿共振效應所產生侷域電場增強分佈之情形，將隨著奈米銀球數目增多而逐漸減弱。

3-4 結論

本章中，我們研究了兩顆奈米銀球和九顆、十五顆奈米銀球之光學響應，觀察在表面電漿共振現象時，該奈米銀球耦合系統在不同入射條件或銀球位置分佈條件下，其表面電漿共振散射與吸收頻譜之趨勢變化，以及其近場電場振幅分佈的變化。研究結果發現，對於兩奈米銀球系統，隨著奈米銀球之大小或間距變化，以 x 偏振(電場方向平行於兩奈米銀球中心點連線)之情形，具有最明顯的表面電漿共振散射峰與吸收峰的波長變化。又在此偏振情形下，粒子直徑愈小，反而有較強的近場侷域增強場值。當直徑小至 20 nm 時，兩奈米銀球之中心電場強度高達入射光電場強度之 1600 倍左右。對於多顆奈米銀球系統，我們的模擬計算結果也顯示，在 x 偏振之情形下，當銀球間距有極微小的變化時，表面電漿共振峰會有明顯的波長變化。隨著間距愈小，近場電場會有較強之侷域增強場值，且共振波長也會隨之紅移。

由上述結果得知，藉由調整銀球大小、間距以及入射光波長、電場行進與偏振方向，可使奈米銀球系統產生不同的表面電漿共振效應。不論是兩顆奈米銀球系統或多顆奈米銀球系統，若經由適當的結構設計，奈米銀球系統可成為表面電漿共振波導結構，擁有傳遞能量與訊息之功能。在產業的應用上，未來希望可將鏈狀波導結構進階運用在奈米光電元件、奈米生醫元件、奈米感測元件之設計與研發上。

第三章 參考文獻

- [3-1] M. W. Chen, Y.-F. Chau, and D. P. Tsai, “Three dimensional analysis of scattering field interactions and surface Plasmon resonance in coupled silver nanospheres,” *Plasmonics* **3**, 157-164 (2008).
- [3-2] W. Rechberger, A. Hohenau, J. R. Krenn, and B. Lamprecht, “Optical properties of two interacting gold nanoparticles,” *Opt. Commu.* **220**, 137-141 (2003).
- [3-3] J. P. Kottmann, and O. J. F. Martin, “Spectral response of Plasmon resonant nanoparticles with a non-regular shape,” *Opt. Express* **6**, 213-219 (2000).
- [3-4] J. P. Kottmann, and O. J. F. Martin, “Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section,” *Phys. Rev. B* **64**, 235402 (2001).
- [3-5] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz, “Non-regularly shaped plasmon resonant nanoparticle as localized light source for near-field microscopy,” *J. Microsc.* **202**, 60 (2001).
- [3-6] J. P. Kottmann, and O. J. F. Martin, “Retardation-induced Plasmon resonance in coupled nanoparticles,” *Opt. Lett.* **14**, 1096-1098 (2001).
- [3-7] R. Fuchs, “Theory of the optical properties of ionic crystal cubes,” *Phys. Rev. B* **11**, 1732-1740 (1975).
- [3-8] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, “A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures ,” *Science* **302**, 419-422 (2003).
- [3-9] C. F. Bohren, and D. R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles,” Chapter 5. Wiley, New York (1983).
- [3-10] S. Asano, “Light scattering properties of spheroidal particles,” *Appl. Opt.*

18, 712-723 (1979).

[3-11] L. P. Bayvel, and A. R. Jones, "Electromagnetic scattering and its application," Applied Science Publishers, London, New Jersey (1981).

[3-12] K. Bromann, "Controlling deposition of size-selected silver nanoclusters," *Science* **274**, 956-958, (1996).

[3-13] D. M. Kolb, R. Ullmann, and T. Will, "Nanofabrication of small copper clusters on gold(111) electrodes by a scanning tunneling microscope," *Science* **275**, 1097-1099 (1996).

[3-14] H. Xu, J. Aizpurua, M. Kall, and P. Apell, "Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering," *Phys. Rev. E* **62**, 1-7 (2000).

[3-15] H. Xu, and M. Kall, "Surface plasmon enhanced optical forces in silver nanoaggregates," *Phys. Rev. Lett.* **89**, 246802 (2002).

[3-16] D. P. Tsai, and W. C. Lin, "Probing the near fields of the super resolution near-field optical structure," *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1413 (2000).

[3-17] W. C. Liu, C. Y. Wen, K. H. Chen, W. C. Lin, and D. P. Tsai, "Near-field images of the AgO_x-type super-resolution near-field structure," *Appl. Phys. Lett.* **78**, 685 (2001).

[3-18] W. C. Liu, and D. P. Tsai, "Nonlinear near-field optical effects of the AgO_x-type super-resolution near-field structure," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1031-1032 (2003).

第四章 奈米金棒之表面電漿效應研究

本章節我們著重在奈米金棒之遠場光譜及其近場侷域增強場之模擬研究。我們選取單根奈米金棒作為模擬研究的對象，改變奈米金棒之尺寸大小，計算及觀察其在縱向模態 (longitude mode) 與橫向模態 (transverse mode) 條件下之遠場散射截面積及吸收截面積，以及近場下之電場振幅分佈。針對四種不同比例之奈米金棒，我們可以選擇適當波長之可見光或紅外光光源，以激發其之表面電漿共振散射與吸收現象。針對不同尺寸的奈米金棒，我們也可以預測它的近場影像：奈米金棒之表面電漿駐波及節點分佈。模擬結果顯示，奈米金棒之表面電漿共振散射峰及吸收峰波長將隨著尺寸變化及入射光偏振及行進方向，而有不同的紅移或藍移現象。

4-1 研究動機

奈米金棒近期由於製作的便捷性，以及其隨著環境及溫度變化的敏感性，使得其在奈米光電及奈米生醫領域[1-4]有許多實際的發展與應用。奈米金棒由於其本身可接收與散射光之性質，使其可成為光波導[5]元件，用以傳輸光的能量與訊息；又單根以上的奈米金棒可構成金奈米天線[6]的基本元件；奈米金棒陣列由於金屬棒間縫隙產生的強大光侷域增強效果，可用來偵測單分子表面增強拉曼散射的訊號。這些許多的效益與用途，使得奈米金棒之研究成為近年來新興熱門的研究主題之一。

在本實驗室研究團隊近期的研究中，使用遠場的觀測來瞭解奈米金棒在近場與光的交互作用，觀察奈米金棒之近場表面電漿共振模態，以及奈米金棒作為光波導的表面電漿震盪耦合與訊號傳遞等研究陸續由朱秋汝、黃鴻基[7,8]等人所完成，相關的研究成果已發表在國際期刊 Optics Express[9]。圖 4-1(a)為使用倒立式光學顯微鏡量測奈米金棒之遠場光學影像的實驗架構示意圖。當入射光的電場偏振方向平行奈米金棒之長軸時，此時由電荷耦合元件(charge-coupled device, CCD) 所獲得單根奈米金棒之遠場光學影像，即如圖 4.1(b)所示：該奈米金棒的散射光呈現紅光之顏色，金棒表面上的電場強度為不均勻分佈，呈現為駐波型態之分佈。為配合單根奈米金棒的相關實驗研究，我們也以三維有限元素法的軟體套件(High-Frequency Structure Simulator, HFSS) 對單根奈米金棒進行三維計算的模擬研究，並對其模態進行分析比較，此部分研究成果目前已發表在國際期刊 Applied Optics [10]。

4-2 計算模型與結果討論

我們的模擬計算是研究單一根奈米金棒之表面電漿共振效應。我們選擇了四個不同比例之奈米金棒，如圖 4-1 (c)所示，金棒之長度及直徑分別是 L 和 D ，定義金棒之長度和直徑的比例常數(aspect ratio) $\eta = L/D$ ，其長度(L)、直徑(D)、比例常數(η)分別為(0.5 μm , 80 nm, 6.25)、(1 μm , 80 nm, 12.5)、(1.5 μm , 80 nm, 18.75)、(1 μm , 40 nm, 25)。

圖 4-1 (d)所示為計算奈米金棒之遠場散射截面積的模擬結構示意圖。我們假設將奈米金棒放置於空氣介質中，其介電常數 $\varepsilon_{\text{air}} = 1$ ，入射光源為波長 400 nm~1000 nm 之電磁波。奈米金棒之介電常數採用文獻[11]，依據 Drude model 考慮尺寸效應[12]進行修正。

我們選擇兩種入射條件與偏振方式，用以研究奈米金棒之縱向模態(longitude mode) 和橫向模態 (transverse mode) 的表面電漿共振現象。第一種入射條件是入射光沿著 y 軸，偏振平行 x 軸；第二種入射條件是入射光沿著 y 軸，偏振平行 z 軸。圖 4-2 (a)、(b)為配合實驗之奈米金棒尺寸大小，故我們選擇長度 $L=1 \mu\text{m}$ 、直徑 $D=80 \text{ nm}$ 之奈米金棒，分別在第一種及第二種入射與偏振條件下，計算其散射截面積隨著波長變化的曲線關係圖。如圖 4-2 (a)顯示，我們可以清楚的見到，整個計算區域中有兩個散射峰值出現。第一個散射峰值發生在可見光之紅光波段，波長 $\lambda = 616 \text{ nm}$ 。第二個散射峰值則是出現在遠紅外光波段，波長 $\lambda = 930 \text{ nm}$ 處。由上述計算結果得知，

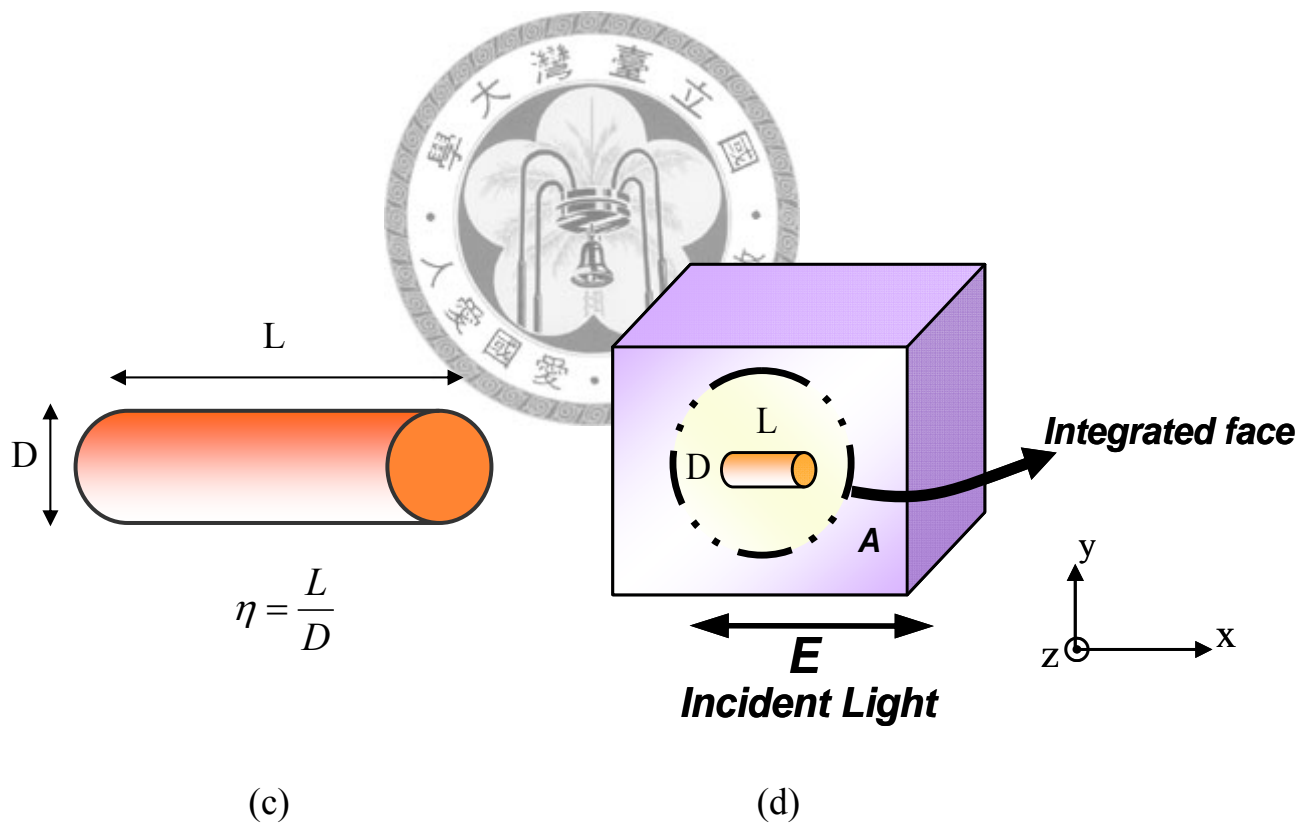
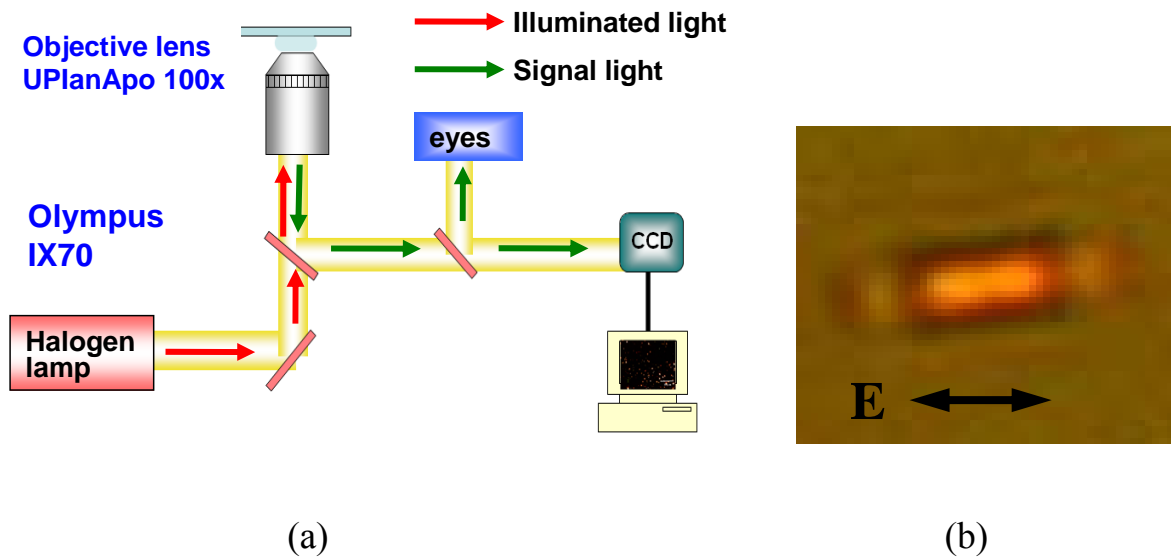
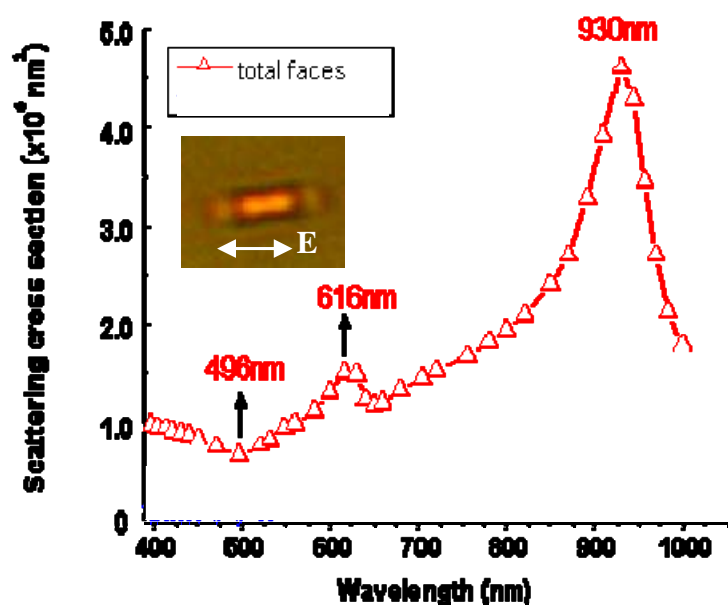


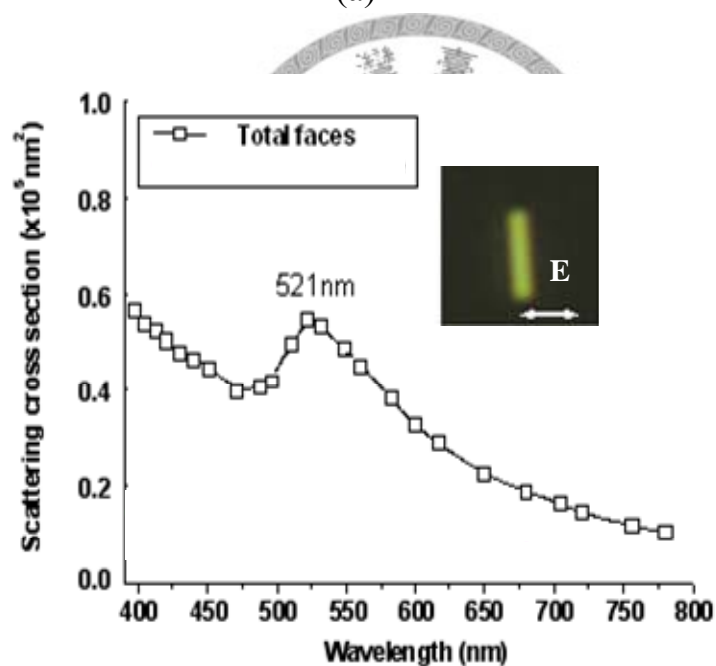
圖 4-1 (a)使用倒立式光學顯微鏡量測奈米金棒遠場光學影像的實驗架構示意圖。
 (b)由 CCD 取得奈米金棒(縱向模態)之遠場光學影像。
 (c)模擬結構示意圖：金圓柱長(軸)度為 L ，直徑(短軸)為 D 。
 (d)計算遠場散射截面積時之模擬結構示意圖。

對於長度 $L=1\ \mu\text{m}$ 、直徑 $D=80\ \text{nm}$ 之奈米金棒，當入射平面電磁波為 $\lambda=616$ 、 $930\ \text{nm}$ ，即可激發該尺寸大小金棒的縱向表面電漿共振模態。另外，圖 4-2 (a) 散射截面積在波長 $\lambda=496\ \text{nm}$ 處有一局域極小值，推測此是由於奈米金棒之價帶電子受光激發，產生跨能帶躍遷 (interband transition) 之吸收共振效應，造成整個散射頻譜有一區域極小值產生。

圖 4.2 (b) 為當電場偏振方向平行奈米金棒之短軸時，遠場散射截面積隨波長變化的曲線關係圖。模擬計算結果顯示，整個光譜中只有一個散射峰極大值，發生在波長 $\lambda=521\ \text{nm}$ 。此意味著當入射波長為 $521\ \text{nm}$ 時，即可激發長度 $L=1\ \mu\text{m}$ 、直徑 $D=80\ \text{nm}$ 奈米金棒的橫向表面電漿共振模態。圖 4-2 (a) 和 (b) 附圖中所見的奈米金棒影像，分別是實驗上實際地改變入射光電場偏振方向，最後由 CCD 所取得之奈米金棒的遠場光學影像。圖 4-2 (a) 的附圖中，可以見到奈米金棒發出紅色散射光，此時電場偏振方向為平行奈米金棒長軸，此與我們的計算結果：縱向表面電漿共振散射波長發生在 $\lambda=616\ \text{nm}$ ，兩相吻合。圖 4-2 (b) 的附圖中，我們經由調整偏振片，改變入射平面電磁波的電場方向，使之與奈米金棒之短軸平行，最後由 CCD 取得之遠場光學影像，可以見到奈米金棒發出綠色散射光。此與計算結果：橫向模態的表面電漿共振散射波長發生在 $\lambda=521\ \text{nm}$ ，也兩相吻合。比對實驗結果與模擬計算結果，發現不論是對縱向或橫向表面電漿共振模態，兩者皆有良好的一致吻合程度。



(a)



(b)

圖 4-2 模擬計算求得奈米金棒長軸 $L=1\ \mu\text{m}$ 、短軸 $D=80\ \text{nm}$ 在 (a)x 軸偏振(縱向模態)，(b)z 軸偏振(橫向模態)之遠場散射截面積與波長變化的關係圖。

附圖為實驗取得的奈米金棒散射光，被 CCD 所接收之遠場光學影像 (a)縱向模態： $\lambda=616\text{nm}$ 、紅光；(b)橫向模態： $\lambda=521\text{nm}$ 、綠光。

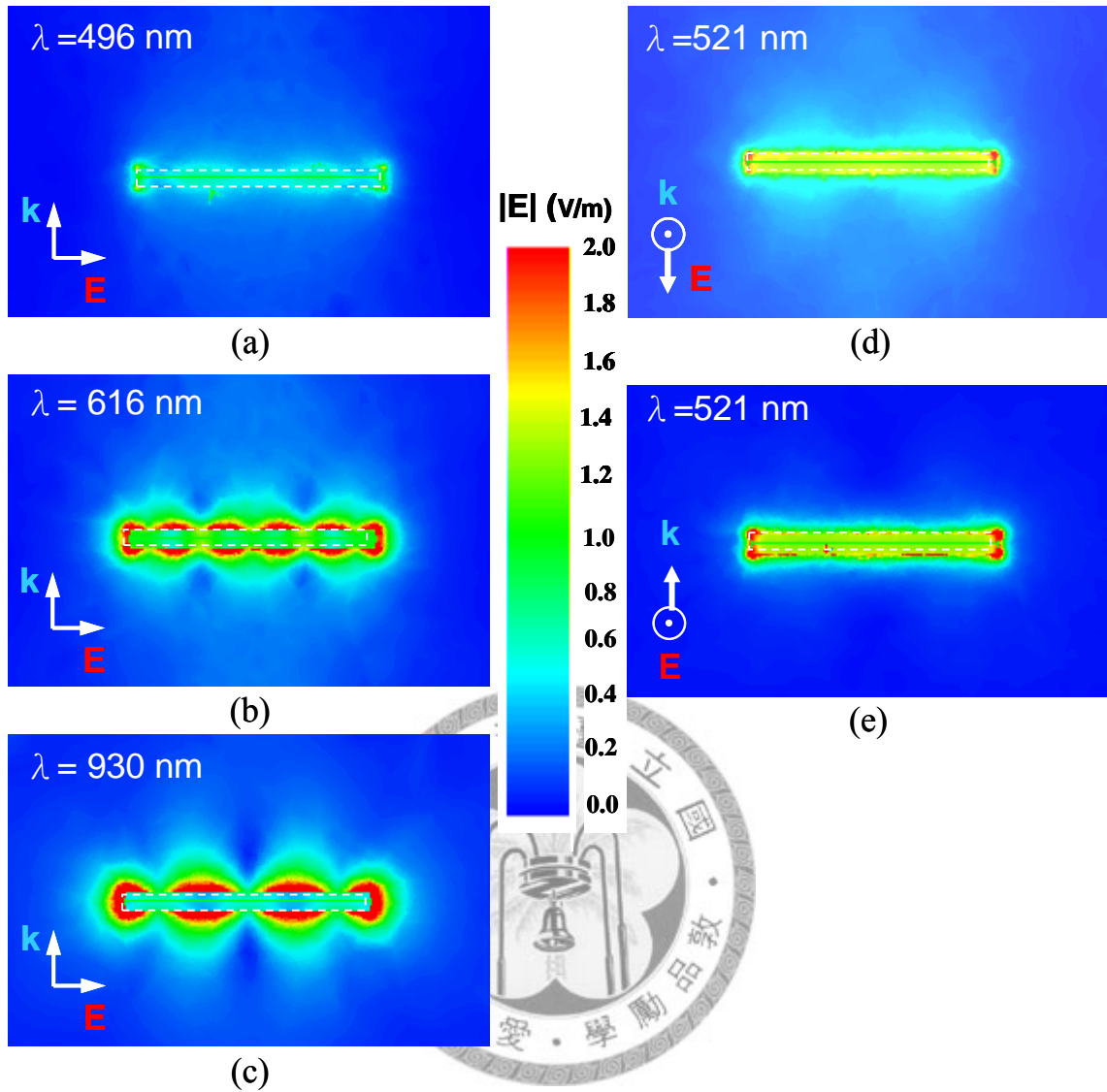


圖 4-3 長軸 $L=1\ \mu\text{m}$ 、短軸 $D=80\ \text{nm}$ 的奈米金棒處在 x 軸偏振(縱向模態)下，在不同波長 (a) 496 nm、(b) 616 nm、(c) 930 nm 之電場振幅分佈於 x - z 橫截面情形。長軸 $L=1\ \mu\text{m}$ 、短軸 $D=80\ \text{nm}$ 的奈米金棒處在 z 軸偏振(橫向模態)下，在共振波長為 521 nm 時之電場振幅分佈情形 (d) x - y 橫截面、(e) x - z 橫截面。

圖 4-3 (a)、(b)、(c) 為第一種入射條件下之計算結果，其為入射光沿著 y 軸、偏振平行 x 軸，亦即當電場偏振方向平行奈米金棒長軸時之電場振幅分佈於 x - z 橫截面之計算結果。其中，當入射波長為 496 nm 時，模擬計算所得之散射電場振幅分佈於 x - z 橫截面之計算結果即如圖 4-3(a) 所示。此波

長 $\lambda=496$ nm 使得對應之散射頻譜(如圖 4-2(a))在可見光波段區域有一區域極小值，推測此是由於奈米金棒之價帶電子受此波長之光激發，產生跨能帶躍遷之吸收共振效應所造成。圖 4-3 (b)當入射波長為縱向模態之表面電漿共振波長 616 nm 時，模擬計算求得之散射電場振幅分佈於 x-z 橫截面之計算結果。可以見到，奈米金棒之表面上呈現四個駐波型態之節點分佈，為較高階之表面共振模態。圖 4-3 (c)當入射波長為縱向模態之表面電漿共振波長 930 nm 時，模擬計算求得之散射電場振幅分佈於 x-z 橫截面的計算結果。此為較低階之表面電漿共振模態，奈米金棒表面上呈現二個駐波型態之節點分佈。

圖 4-3 (d)、(e)為第二種入射條件下之計算結果，其為入射光沿著 y 軸、偏振平行 z 軸，亦即當電場偏振方向垂直奈米金棒長軸時在不同橫截面的電場振幅分佈。圖 4-3 (d)入射波長為橫向模態的表面電漿共振波長 521 nm 時，模擬計算所得之散射電場振幅分佈於 x-y 橫截面之計算結果。可以見到奈米金棒之表面上並沒有產生如縱向模態之駐波型態的節點分佈，僅在奈米金棒之兩端面處有較明顯之電場增強場。奈米金棒之上下兩介面處有消散波分佈。圖 4-3 (e)入射波長為橫向模態的表面電漿共振波長 521 nm 時，模擬計算所得之散射電場振幅分佈於 x-z 橫截面之計算結果。該結果顯示，x-z 橫截面上之奈米金棒表面上也沒有駐波型態之節點分佈，僅在奈米金棒之兩端有著較強的電場增強場。

為了比較四種比例的奈米金棒在兩種偏振模式下，表面電漿共振波長隨尺寸的變化關係，我們分別計算上述四種尺寸大小之奈米金棒的遠場散射截面積(見圖 4-4 (a)、(b))，以及吸收截面積(見圖 4-4 (c)、(d))隨著波長變化的關係圖。圖 4-4 (a)為 x 偏振(縱向模態表面電漿共振)下，計算求得之遠場散射截面積隨著波長變化的關係圖。已知當入射波長等同於散射峰值之波長時，即可激發縱向模態之表面電漿共振。我們的模擬計算結果發現：在波長 $\lambda=400\sim1000\text{ nm}$ 的計算範圍內， $(L, D, \eta)=(1\text{ }\mu\text{m}, 80\text{ nm}, 12.5)\cdot(1.5\text{ }\mu\text{m}, 80\text{ nm}, 18.75)\cdot(1\text{ }\mu\text{m}, 40\text{ nm}, 25)$ 的三個奈米金棒皆有兩個表面電漿共振散射峰值，亦即每個奈米金棒皆可利用入射電磁波，激發產生兩組縱向模態的表面電漿共振。然而 $(L, D, \eta)=(0.5\text{ }\mu\text{m}, 80\text{ nm}, 6.25)$ 比例的奈米金棒，則由於金棒長度過短，致使只有一個共振散射峰發生在 $\lambda=588\text{ nm}$ ，而無法承載較長波長之縱波形式的表面電漿共振現象產生。我們的模擬計算結果顯示，當奈米金棒的直徑固定為 80 nm 、長度由 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 漸增至 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 時，原先在可見光波段的第一散射峰，將隨著金棒長度增長，而隨之紅移；至於在紅外光波段之第二散射峰，則是隨著長度增加，表面電漿共振波長將隨之藍移。相同的，當比較兩種比例 $(L, D, \eta)=(1\text{ }\mu\text{m}, 80\text{ nm}, 12.5)\cdot(1\text{ }\mu\text{m}, 40\text{ nm}, 25)$ 的奈米金棒，發現當奈米金棒之長度固定、直徑變小時，奈米金棒之第一散射峰值也會隨之紅移；而第二散射峰值則是隨之藍移。但是紅移及藍移的程度，則是根據金棒之尺寸大小而決定。由上述計算結果得知，當奈

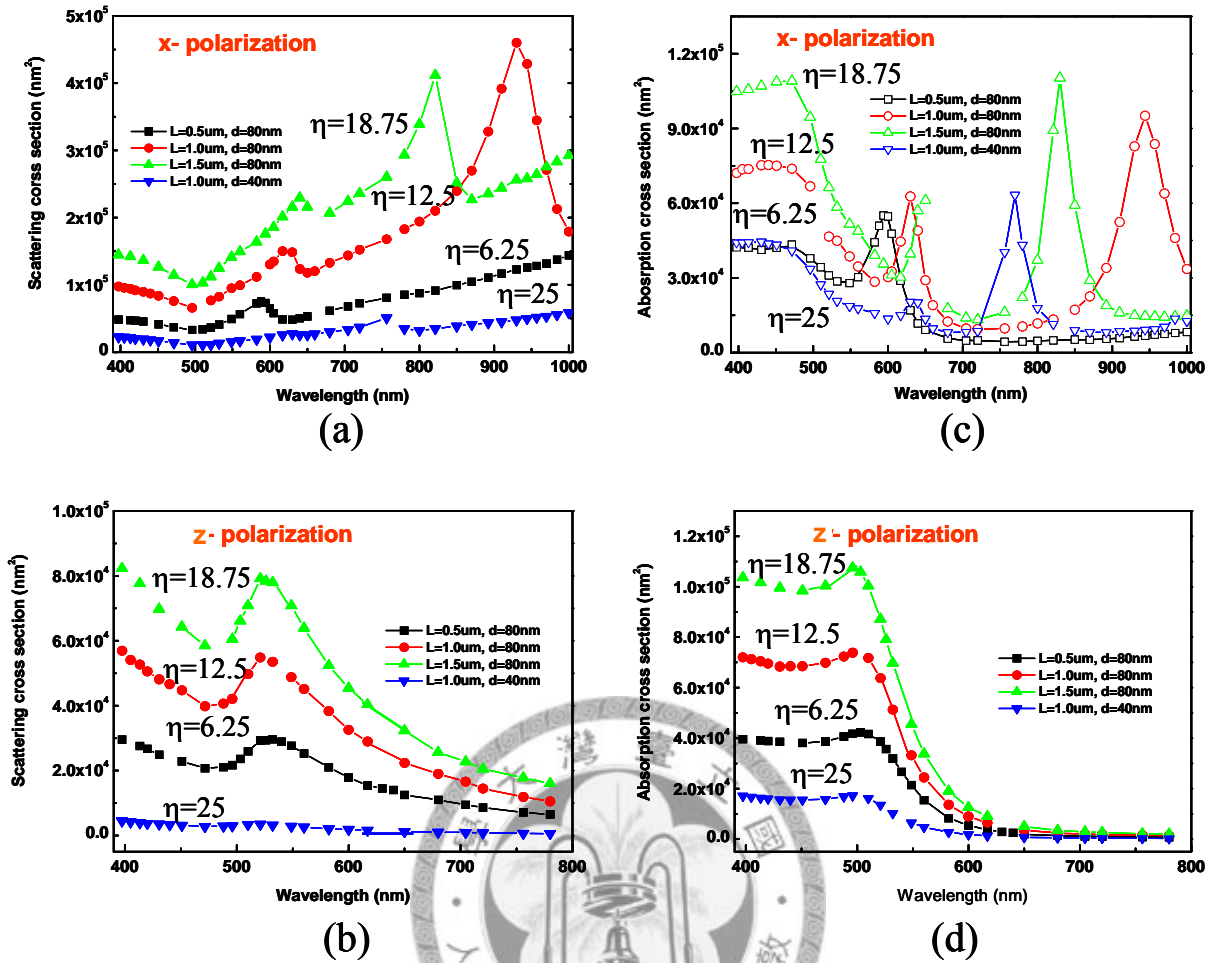


圖 4-4 四種比例分佈 η 的奈米金棒在兩種偏振模式下，其遠場散射截面積 (a)、(b)，以及吸收截面積(c)、(d) 隨著波長變化之關係圖。

米金棒之 η 值增大時，縱向模態之第一散射峰（短波長）對應之表面電漿共振波長將隨之紅移，而第二散射峰（長波長）對應之表面電漿共振波長將隨著 η 值增大，而隨之藍移。圖 4-4 (c)是 x 偏振(縱向模態表面電漿共振)情形下，吸收截面積隨著波長變化的關係圖。比較圖 4-4 (a)與(c)，得到吸收共振波長與散射共振波長值接近，且吸收峰值之大小較散射峰值為小。由此可知對奈米金棒而言，縱向模態之表面電漿共振散射與共振吸收波長相近，只是入射電磁波被奈米金棒共振吸收之程度，遠小於入射電磁波被

奈米金棒散射的情形。由此可知，利用模擬計算結果，我們能先行預測和選擇適當的入射波長，用以激發奈米金棒的縱向模態表面電漿散射與吸收共振波長。

比較圖 4-4 (b)與(d)，發現 z 偏振(橫向模態表面電漿共振)情形下，遠場散射截面積與吸收截面積隨著波長變化的關係曲線圖頗為類似，且吸收截面積之波峰值，皆大於遠場散射截面積之波峰值，得知當直徑大小固定為 40nm、80nm 的四種不同比例奈米金棒，其入射電磁波被奈米金棒吸收的程度皆會大於入射電磁波被奈米金棒散射的程度。值得注意的是在橫向模態時，當金棒直徑固定而長度增長，其在可見光波段的共振吸收與共振散射波長都將隨之往短波長方向移動，亦即藍移。

為了進一步瞭解在 x 偏振(縱向表面電漿共振)情形下，奈米金棒的近場電場分佈情形，我們計算該四種比例的奈米金棒在入射電磁波長為縱向模態之表面電漿共振波長時的近場散射電場分佈，並將之分別繪製在兩橫截面 x-y 及 x-z 平面。圖 4-5 (a)為入射光偏振及行進方向之模擬結構示意圖，圖 4-5 (b)-(h)為計算求得之四種不同比例的奈米金棒，其在入射共振散射波長時，散射電場振幅 $|E|$ 於奈米金棒內部及表面的分佈情形。我們的模擬計算結果發現一有趣的現象，亦即是金棒內部及表面上之散射電場振幅 $|E|$ 呈現節點分佈情形，奈米金棒的縱向表面電漿共振模態時的散射電場分佈顯示為駐波型態之場分佈。

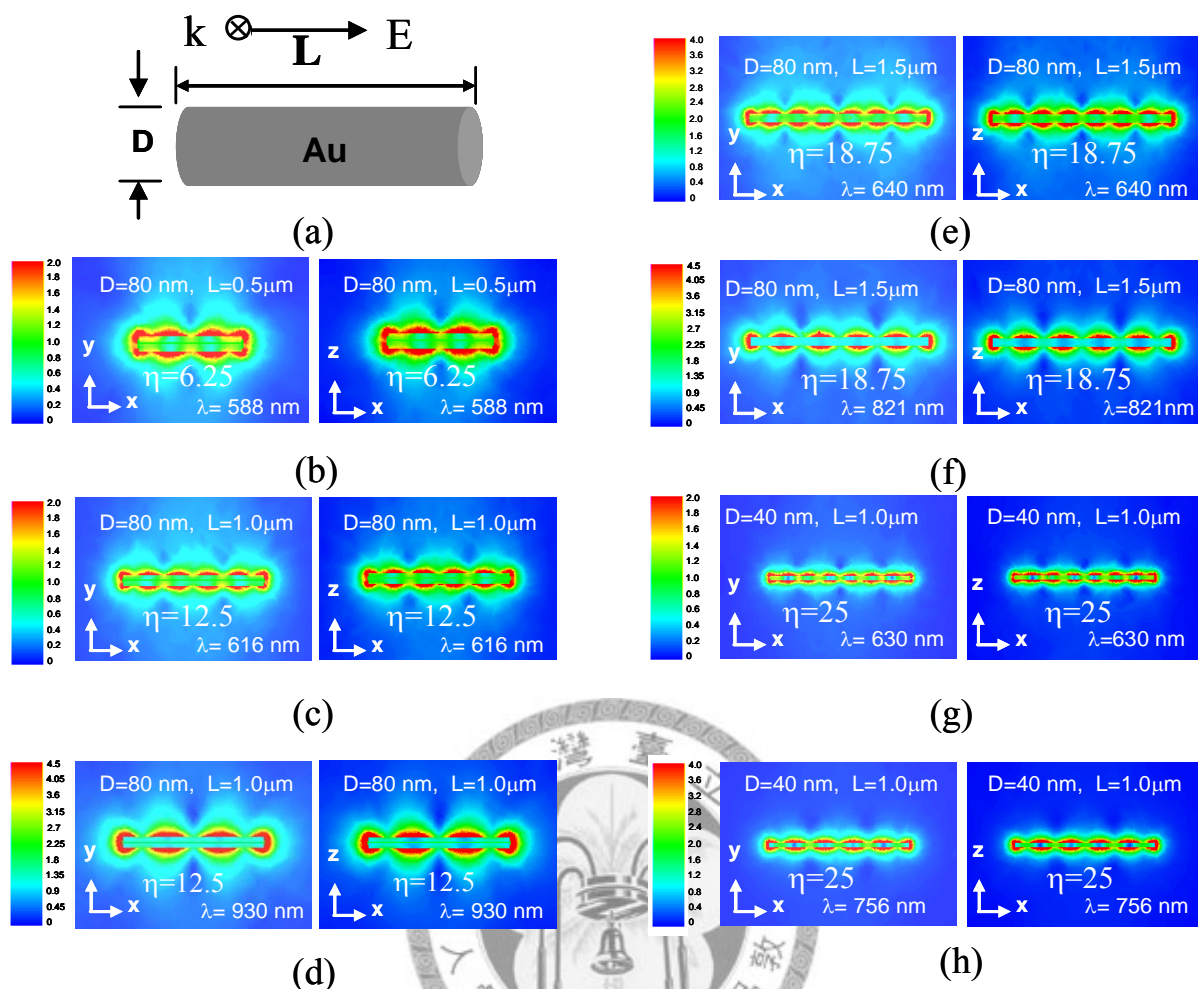


圖 4-5 奈米金棒之縱向表面電漿駐波型態。(a)電磁波入射奈米金棒之模擬結構示意圖，(b)-(h)不同尺寸比例 η 之奈米金棒局域性表面電漿共振現象及其駐波型態電場分佈。

圖 4-5 (b)為金棒直徑固定在 80 nm、長度為 0.5 μm ，又入射波長為共振波長 588 nm 時，計算所得之散射電場振幅 $|E|$ 於兩橫截面 x - y 、 x - z 的影像圖。

可見到圖中金棒影像有兩駐波分佈其上，且金棒端點為開口性的節點分佈。

圖 4-5 (c)、(d)為直徑固定在 80 nm、長度為 1 μm ，又入射波長分別為共振波長 616、930 nm 時，模擬所得之散射電場振幅 $|E|$ 。由圖中影像見到，當入射波長為 616 nm 時，奈米金棒表面上有四個駐波分佈其上，而當入射波

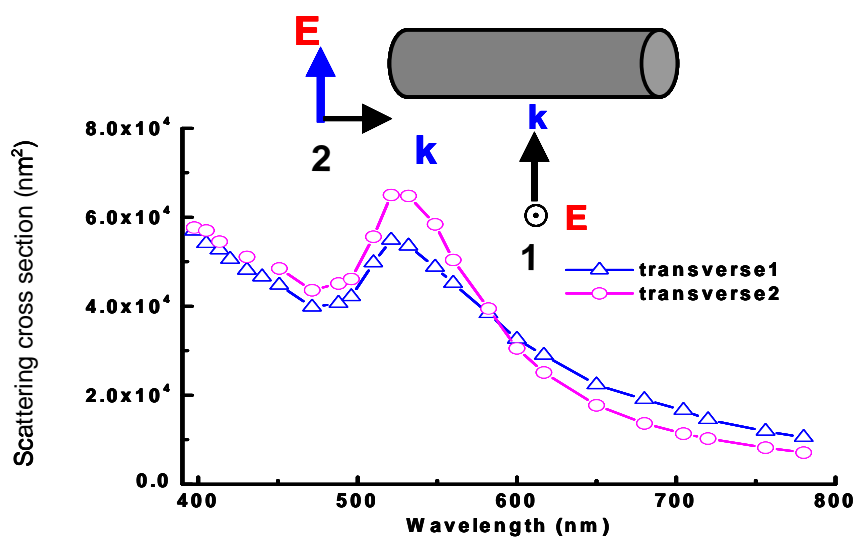
長為 930 nm 時，則僅有兩個駐波在金棒表面。

圖 4-5 (e)、(f)為直徑固定在 80 nm、長度增為 1.5 μm ，當入射波長分別為共振波長 640、821 nm 時，模擬所得之散射電場振幅 $|E|$ 。由圖中影像見到，當入射波長為 640 nm 時，奈米金棒表面上有六個駐波分佈其上，而當入射波長為 821 nm 時，則僅有四個駐波在金棒表面。比較圖 4-5 (c)至 4.5 (f)，發現當直徑固定、長度增加時，奈米金棒之駐波數目皆為偶數，且分別由四個增為六個、二個增為四個。圖 4-5 (g)、(h)為直徑固定在 40 nm、長度為 1 μm ，當入射波長分別為共振波長 630、756 nm 時，模擬所得之散射電場振幅 $|E|$ 。由圖中影像見到，當入射波長為 630 nm 時，奈米金棒表面上有六個駐波分佈其上，而當入射波長為 756 nm 時，則僅有四個駐波在金棒表面。比較圖 4-5 (b)至 4-5 (h)，發現當金棒比例長數增大，亦即長度增長、直徑縮短時，則金棒表面上之駐波數目也將隨之增多。

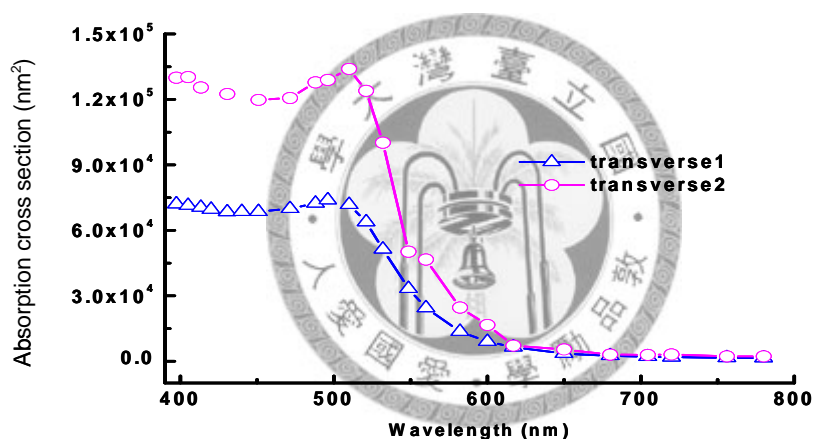
在我們的模擬計算中，並沒有發現零階模態之存在，其理由是零階模態為有限電荷分佈在無窮遠的兩端，金棒表面上觀測不到節點型態的電場振幅分佈，故知此模態無法由外加電磁波來激發。物理上真正有意義的是第一階共振模態-電偶極矩，電偶極矩之產生是由於金屬的自由電子受到入射電場之驅動作用，使得正負電荷積聚在金棒的兩端面。然而我們的模擬計算結果顯示，沒有電偶極矩產生，且奈米金棒上的駐波數目皆為偶數，此結果與邊界元素法[13]計算之結果不同，其計算結果包括奇數與偶數個駐

波或節點數目。推測此理由是我們的計算中，異性電荷沿著電場極化的方向在金棒表面堆積，且金棒之兩端是以正、負電荷形式積聚，因此構成偶數個駐波數目。倘若金棒兩端為同性電荷分佈，則會有奇數個駐波分佈在金棒表面。

在研究奈米金棒的縱向模態表面電漿共振效應之後，為了增進對橫向模態的瞭解，我們選擇兩組不同的電磁波入射與偏振方向，用以研究橫向模態的表面電漿共振效應。圖 4-6(a)中附圖所示為兩組橫向模態的電磁波入射及偏振方向示意圖。奈米金棒的尺寸為 $L=1\ \mu\text{m}$ 、 $D=80\ \text{nm}$ ，橫向模態 1 為波向量 k 沿著 x 軸行進、偏振平行 y 軸；橫向模態 2 為波向量 k 沿著 y 軸行進、偏振平行 z 軸的情形。圖 4-6 (a)所示為兩組橫向模態在模擬計算下，遠場散射截面積隨波長變化的關係圖。圖 4-6 (a)計算結果顯示：在可見光的計算範圍內，橫向模態 1 和橫向模態 2 的共振波長相同，但是模態 2 的散射截面積較模態 1 來的大。亦即奈米金棒處在橫向模態 2 的表面電漿共振時，表面電漿共振效應有較強的響應，其散射光強度會比模態 1 的散射光強來的大。圖 4-6 (b)兩橫向模態其吸收截面積隨波長變化之曲線圖。該結果顯示：模態 1 與模態 2 皆只有單一吸收峰值，出現在波長 $\lambda=521\ \text{nm}$ 處，且模態 2 的吸收峰值遠比模態 1 的吸收峰值來的高。當入射波長大於共振波長時，吸收截面積之曲線急速下降而漸趨於水平。由此得知，對奈米金棒的表面電漿共振吸收而言，模態 2 的吸收效應遠較模態 1 來的大，



(a)



(b)

圖 4-6 橫向表面電漿共振模態下，奈米金棒的 (a)遠場散射截面積、
(b)吸收截面積 隨著波長變化的關係圖。

兩模態吸收光強之程度是不相雷同的。光被奈米金棒吸收的效應也是以模態 2 的情況較為明顯。為了進一步了解橫向模態之電場振幅分佈，我們選取 x-y 橫截面作為觀測面，該截面通過金棒之對稱中心。圖 4-7 (a)、(b)入射波長分別為橫向模態 1、2 之表面電漿共振波長時，奈米金棒在 x-y 面上

的全域電場振幅分佈。從圖 4-7 (a)所示，可以見到橫向模態 1 的電場振幅分佈為僅在金棒之兩端面有較強之局域電場出現。橫向模態 1 的電場振幅並沒有如縱向模態出現的駐波及節點分佈，也沒有如橫向模態 2 的消散波沿著傳遞方向其分佈範圍隨之增大的情形。橫向模態 2 的情形，如圖 4-7 (b) 中所示，奈米金棒周圍有明顯之局域電場增強場分佈，且沿著波向量行進之方向，表面電漿消散波分佈的範圍也隨之增大。

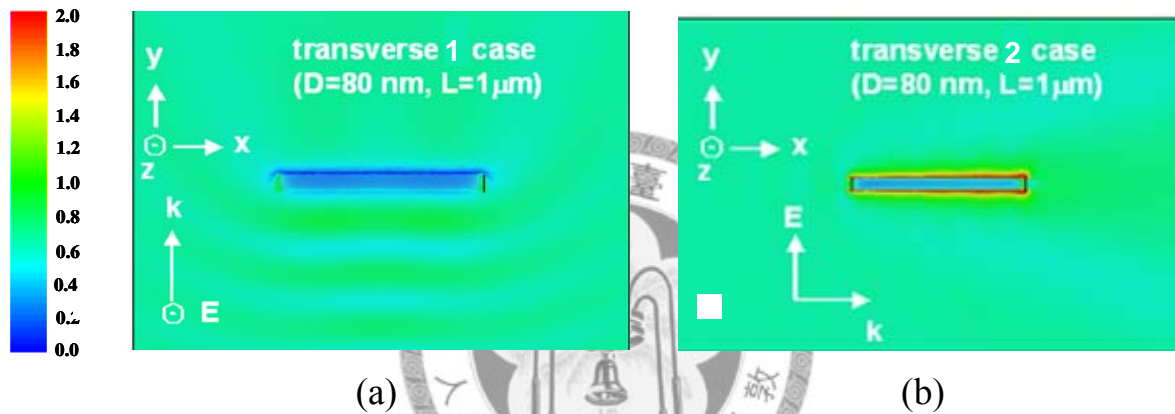


圖 4-7 比較兩種奈米金棒之橫向表面電漿振模態的(全域)近場電場振幅分佈，
 (a)橫向模態 1：入射光垂直金棒長軸行進，電場偏振平行金棒短軸方向。
 (b)橫向模態 2：入射光沿著金棒長軸行進，電場偏振平行金棒短軸方向。

4-3 結論

我們以三維有限元素法，進行單根奈米金棒(圓柱)的光學響應之計算。由模擬計算結果顯示，光與奈米金棒交互作用產生之表面電漿效應，使得次波長之解析度可被實現。研究結果發現，模擬計算結果除了與實驗的遠場光學影像有著良好的一致性外，藉由計算結果所獲得之表面電漿駐波及節點分佈現象，隨著奈米金棒的長短軸之變化趨勢，可幫助我們對奈米金棒的表面電漿效應(共振現象)有著定性上的認知與瞭解。

我們的模擬計算結果指出，若選定一適當大小的奈米金棒，則可利用電磁波與奈米金棒交互作用的特性，獲得不同階數乃至高階模態震盪之縱向表面電漿波與第一階偶極震盪之橫向表面電漿波。利用其波長分佈範圍自可見光至紅外光皆適用之特性，我們可選擇適當之激發源，以獲得我們想要的特定波長之奈米金棒侷域場增強效應。藉由此特性之發揮應用，奈米金棒擁有高度潛能可應用於場增強頻譜儀 (field-enhanced spectroscopy) 等光學元件之使用。

第四章 參考文獻

- [4-1] H. W. Liao, and J. H. Hafner, "Gold nanorod bioconjugates," *Chem. Mater.* **17**, 4636-4641 (2005).
- [4-2] C. X. Yu, and J. Irudayaraj, "Multiplex Biosensor Using Gold Nanorods," *Anal. Chem.* **79**, 572-579 (2007).
- [4-3] S. M. Marinakos, S. Chen, and A. Chilkoti, "Plasmonic Detection of a Model Analyte in Serum by a Gold Nanorod Sensor," *Anal. Chem.* **79**, 5278-5283 (2007).
- [4-4] A. V. Alekseeva, V. A. Bogatyrev, L. A. Dykman, B. N. Khlebtsov, L. A. Trachuk, A. G. Melnikov, and N. G. Khlebtsov, "Preparation and optical scattering characterization of gold nanorods and their application to a dot-immunogold assay," *Appl. Opt.* **44**, 6285-6295 (2005).
- [4-5] Thierry Laroche, and Christian Girard, "Near-field optical properties of single plasmonic nanowires" *Appl. Phys. Lett.* **89**, 233119 (2006).
- [4-6] K. B. Crozier,^a) A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and C. F. Quate, "Optical antennas: Resonators for local field enhancement," *J. of Appl. Phys.* **94**, 4632-4642 (2003).
- [4-7] 朱秋汝,「奈米金顆粒的研製與其奈米光學特性研究」,國立臺灣海洋大學光電科學研究所,碩士論文 (2005)。
- [4-8] 黃鴻基,「奈米金棒波導之表面電漿震盪耦合與訊號傳遞」,國立臺灣大學物理研究所,博士論文 (2007)。
- [4-9] H. J. Huang, C. P. Yu, H. C. Chang, K. P. Chiu, H. M. Chen, R.S. Liu, and D. P. Tsai, *Opt. Express* **15**, 7132-7139 (2007).
- [4-10] Y.-F. Chau, M. W. Chen, and D. P Tsai, "Three-dimensional analysis of surface plasmon resonance modes on a gold nanorod," *Appl. Opt.* **48**, 617-622

(2009).

[4-11] P. B. Johnson, and R.W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” Phys. Rev. B **6**, 4370-4379 (1972).

[4-12] T. Okamoto, In : S. Kawata (ed)“Near-field optics and surface plasmon polaritons,” Springer, Berlin, p.99 (2001).

[4-13] Aizpurua, Garnett W. Bryant, Lee J. Richter, and F. J. García de Abajo, “Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy,” Phys. Rev. B **71**, 235420 (2005).



第五章 奈米領結天線之侷域光場研究

5-1 研究動機

光場之侷域化在奈米光學的範疇內，一直是個很有趣的研究課題。在前人的研究中，藉由隨機介質系統，如：金屬-介電質薄膜[1-3]，或是刻畫有型的結構，如：光子晶體、空腔、孔穴、天線[4]，可將電、磁場侷限在一小範圍。在這些系統中，由於表面電漿子的激發及散射，造成電磁場被侷限在次波長範圍且被增加到很大的強度。在奈米光學的應用上，這些強大的近場增強場，可具有獨一無二的光學性質。為了能精準的控制所需要的電磁場分佈，適當的結構設計是必要的。物質材料的光學性質在奈米尺度內，特別是對金屬導體與半導體而言，將因尺寸效應而呈現相當大的差異，這些效應將導致強烈電磁作用發生在材料的局部區域中。

在本章中，我們將研究奈米蝴蝶領結型天線結構的近場光學性質。所謂的領結型天線結構，是一種對稱性的結構，由兩個等腰三角形的金奈米薄膜中間有一個小間隙所組成。根據天線理論[5,6]，單一天線之行為如電偶極輻射般，振盪電場侷限在間隙內且電磁場輻射至遠方處。由於天線具有的侷域場之特性，Grober 等人建議領結型天線可為高效能之近場光學探頭[7]。他們也已經證實這個想法可適用在微波波段。為了檢驗這個想法在奈米尺度及可見光波段的可行性，奈米領結天線之侷域化光場以及近場增強場現象將以三維有限元素法來做計算與觀測。

5-2 計算模型與結果討論

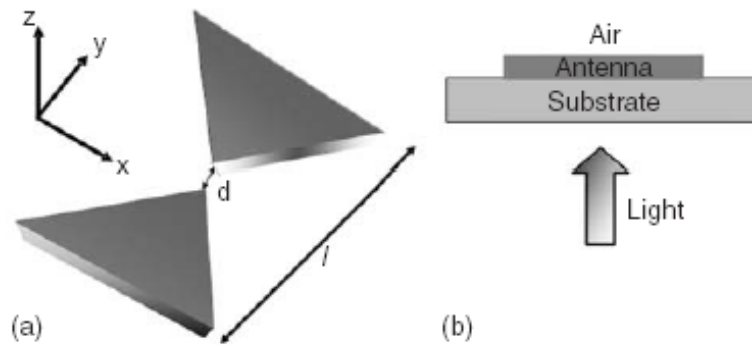


圖 5-1 蝴蝶領結型天線之結構圖，(a)立體圖，(b)側視圖。

圖 5-1 所示為奈米蝴蝶領結天線之結構示意圖。圖 5-1(a)顯示天線結構及其對應座標系，構成天線結構之兩等腰三角形金薄膜的三個角分別是 45、45、90 度。我們假設所有材料皆為各向同性 (isotropic) 且均勻 (homogeneous) 的。奈米天線之厚度及總長為 20 nm 和 l ，且兩等腰三角形金薄膜的間隙為 d ，則奈米天線結構之總長 $l = \lambda/2 + d$ ， λ 為入射光波長。天線結構之奈米金薄膜折射率為 $n = 0.16 + 3.18i$ ，且置於折射率為 $n = 1.5$ 之可透光的玻璃基板上。圖 5-1(b)顯示奈米天線結構的側面圖，入射光波長 λ 為 688 nm，沿著 z 方向入射，入射光電場的偏振方向為 y 方向，振幅為 1V/m。本節模擬計算研究的重點是，入射光在通過基板與天線結構後，其電磁場在空氣面的近場分佈行為。

圖 5-2 所示為奈米領結天線結構之電場振幅分佈和波印亭向量 (Poynting vector) 之計算結果，天線間隙 d 為一可調參數，在圖 5-2 中

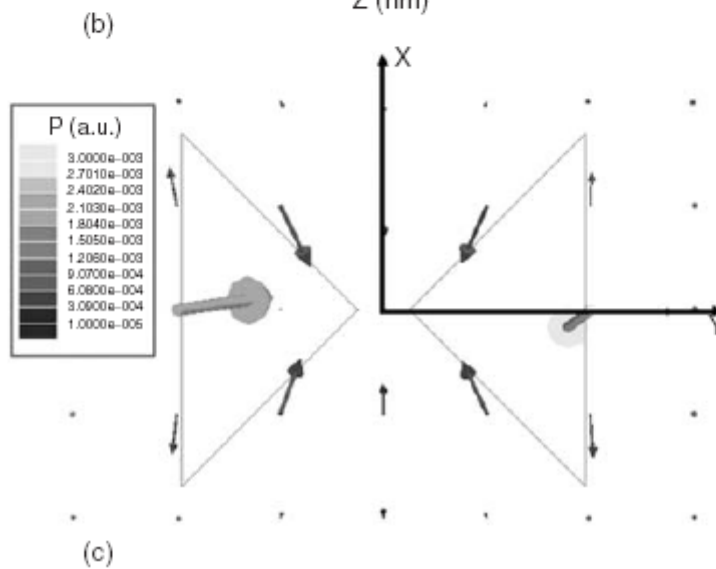
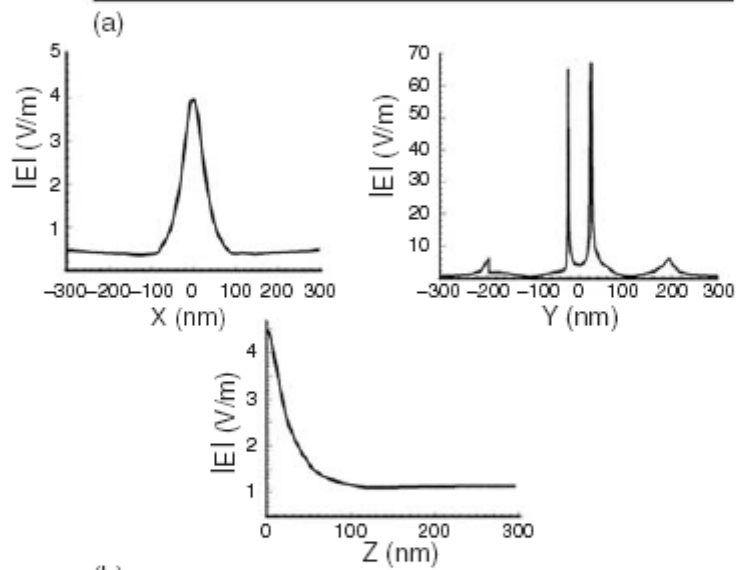
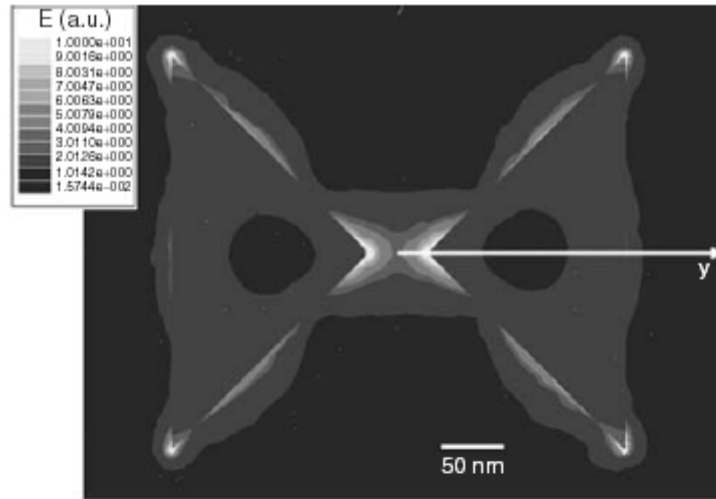


圖 5-2 (a)蝴蝶領結型天線結構表面上的電場振幅分佈。(b)電場振幅在奈米天線中心沿著 x 軸、y 軸與 z 軸的分佈結果。(c)領結型天線之表面能量流大小分佈情形。

$d=50\text{nm}$ 。圖 5-2(a)為蝴蝶領結天線在 $z=0$ 平面之電場振幅分佈， $z=0$ 平面即為空氣與領結天線之介面。我們可以見到三角形金薄膜的三個角及稜線邊緣處有較高的增強場，其是源自於表面電漿共振及邊緣效應 (edge effect) [8]。模擬計算結果顯示間隙內相對兩頂角的電場振幅高達 67V/m ，電場強度則為入射光強度的 4489 倍。如此巨大的增強場其中一個原因是因為模擬計算的奈米天線結構近似完美之故。實際上奈米天線結構受限於製作技術的解析度，例如：電子束微影 (electron beam lithography)。圖 5-2(b)顯示電場振幅沿著 x 軸、 y 軸、 z 軸之行為。可以得見，電場振幅在 x 軸上是以 $x=0$ 為中心呈現對稱性的分佈，在 $x=0$ 處之電場振幅為入射光振幅的 4 倍，半高全寬 (full width half maximum, FWHM) 則為 58.7 nm 。在 y 軸上，電場振幅在兩頂角 ($y=\pm 25\text{ nm}$) 處呈現兩個急遽成長的波峰，且電場振幅迅速地從 67V/m 衰減至 10V/m ($y=\pm 20\text{ nm}$)，而在 y 軸中心處電場振幅則衰減為 4V/m 。在 z 軸上，電場振幅從 $z=0\text{ nm}$ 衰減至 $z=110\text{ nm}$ 之衰減率為 -0.0433 。提醒的是， y 軸上之兩峰值沒有一致的高度之原因是由於我們所採用的有限元素法模擬計算軟體在選取有限元素之大小時，元素的大小不為均等所導致之結果。圖 5-2(c)表示入射場為 y 偏振方向的情況，可看出電磁場能量是匯聚至中心區域的情形，與一般天線工作模式相同，將場與能量集中至中心並經偶極振盪後進行輻射過程。圖 5-3 顯示 x 軸和 y 軸上中心區域的場範圍與最大電場強度 $|E|^2$ 隨著天線間隙 d 變化之關係，中心區域的場範圍定義

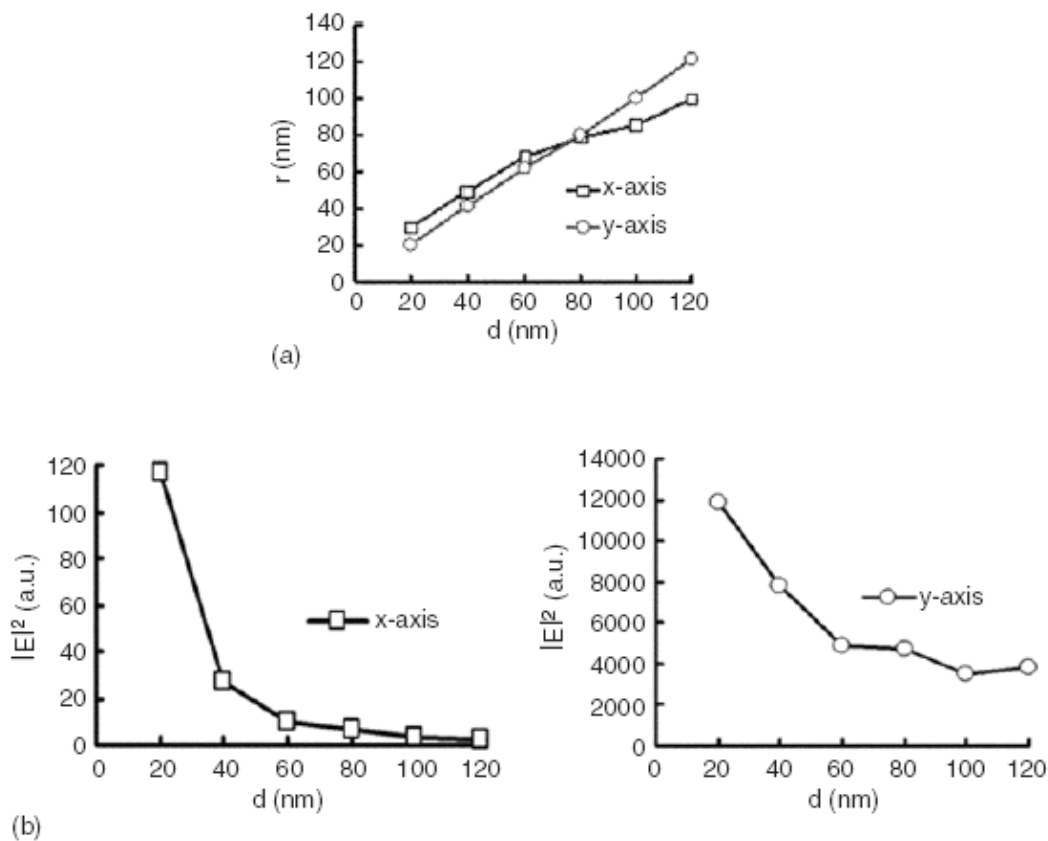


圖 5-3 (a)半高全寬 r ，以及(b)x 軸與 y 軸之中心區域電場強度 $|E|^2$ 對不同間隙 d 的變化關係。

為峰值的半高全寬，對於 x 軸上之中心場取其半高全寬，對於 y 軸上之雙峰值則是取雙峰形成之總半高寬度。圖 5-3(a)顯示，隨著間隙寬度 d 增加時，中心區域的場範圍也隨之增大，兩者呈現線性關係。其物理意義代表著峰值的寬度決定於結構，亦即侷域場範圍主要決定於間隙寬度，也就是結構的設計即可控制所需之侷域場的大小，而不受限於繞射極限。另外對於 x 軸，中心區域的場範圍對於間隙 d 之比值為 0.67；對於 y 軸，中心區域的場範圍對於間隙 d 之比值為 1。圖 5-3(b)為 x 軸和 y 軸之最大電場強度 $|E|^2$ 於間隙 $d=20、40、60、80、100、120$ nm 時之個別量值。可以得見，對於 x

軸和 y 軸而言，電場強度皆會隨著間隙增加而迅速衰減，電場強度在 y 軸的衰減率較在 x 軸時為大。因此， x 軸與 y 軸的電場增強程度決定於天線間隙大小。

圖 5-4(a)為 y 偏振時，天線結構間隙 $d=50$ nm，在距離天線結構上表面高度 $h=4$ 、12、20、24、40、60、80 nm，量取其 y 軸上之電場振幅分佈。可以得見，隨著觀測距離增加，電場振幅衰減愈多。當觀測距離離開結構表面僅 4 nm，頂點上之振幅將從 67V/m 衰減成 12V/m。除此之外，電場分佈的行為也將有所改變，在觀測距離為 20 nm 以下時，電場振幅分佈的區域還是集中於天線結構上兩個尖點位置，當觀測距離為 20~40 nm 時，電場之兩個峰值將逐漸融合 (merge) 在一起，而到了觀測距離大於 40 nm 之後，其電場分佈形成一個峰值，此原因是近距離的電磁交互作用主要是散射作用，而在遠距離時，波動的繞射 (diffraction) 效應將逐漸產生，使得觀測時離結構愈遠，愈不易分清楚兩點間的場強區間。如前所述，不同高度之電場振幅在 y 軸上之兩峰值沒有一致的高度之原因是由於所採用的有限元素法模擬計算軟體在選取有限元素之大小時，元素大小不均所導致之結果。圖 5-4(b)為電場振幅半高全寬對不同高度 h 之關係圖。可以得見，隨著觀測距離提高， x 軸上電場之半高全寬也隨之增大，兩者呈現一線性關係。但對於 y 軸上電場之半高全寬，則可分為兩趨勢，在近場的區域範圍內 (near-zone)，亦即當觀測高度 h 小於 28 nm 前，電場振幅之半高全寬將隨高

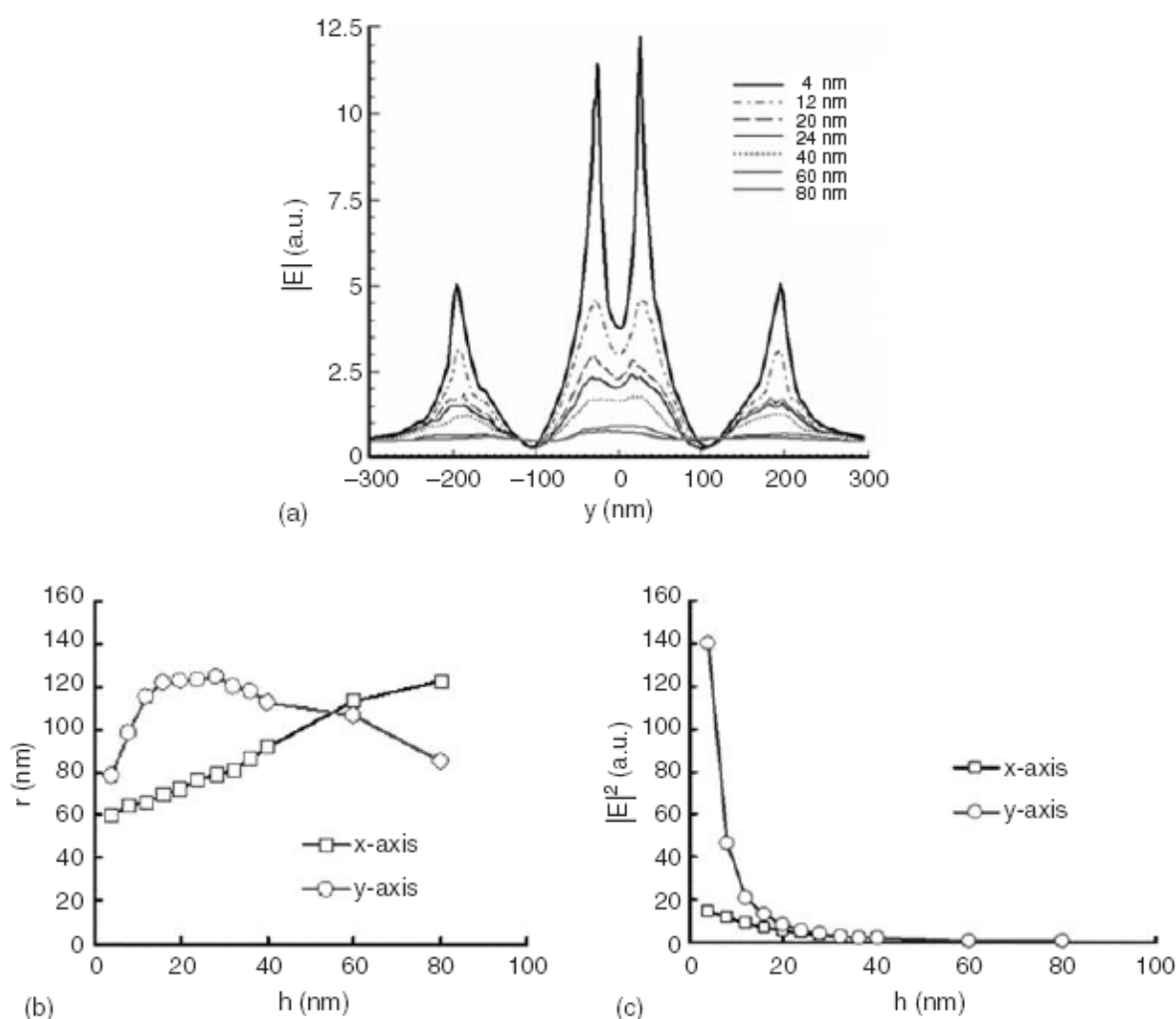


圖 5-4 不同觀測平面之(a)y 軸電場分佈，(b)場區域範圍大小，(c)軸上之場強分佈 (y 偏振情況)。

度增加而增大，但在中間場的區域範圍內 (intermediate zone)，當觀測高度從 $h=28$ nm 變化至 $h=80$ nm，半高全寬將隨高度增加而減小，可以得見，半高全寬之大小將受近場散射作用與兩頂點間之電偶極作用影響。圖 5-4(c) 顯示 x 軸和 y 軸之最大電場強度 $|E|^2$ 將隨著觀測面高度提升而快速地遞減。y 軸上之最大電場強度在高度 $h=40$ nm 的量值衰減為 $h=4$ nm 時的 1/70 倍。另外，x 軸上之最大電場強度在高度 $h=40$ nm 的量值為 $h=4$ nm 時的 1/7.5

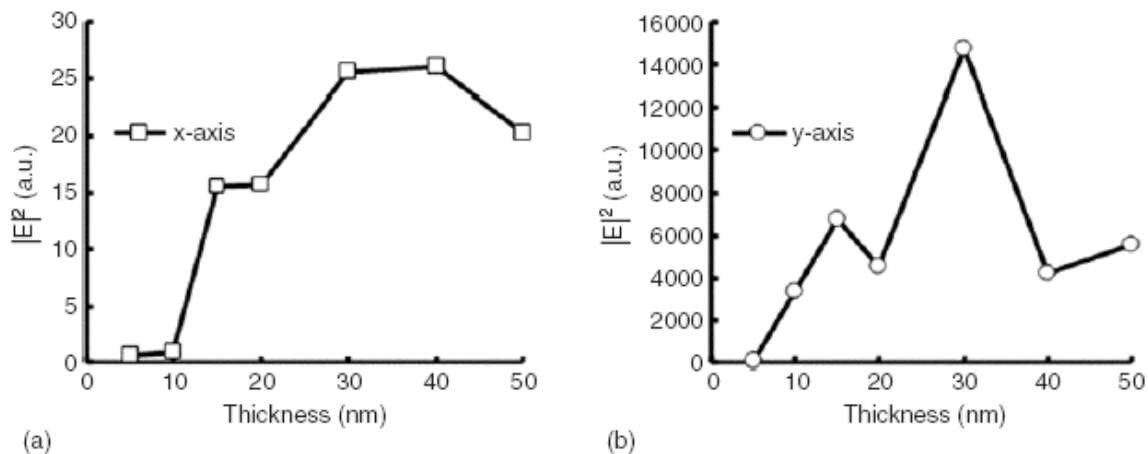


圖 5-5 改變結構厚度之(a)x 軸，與(b)y 軸之最高場強變化。

倍。由圖 5-2(b)與圖 5-4(c)得知，y 軸上之最大電場強度在天線結構表面以及距離天線結構表面高度 $h=4\text{nm}$ 時的量值分別為入射光強度的 4489 和 140 倍。

薄膜厚度也是影響奈米天線結構之中心場強度的另一項重要指標。圖 5-5(a)與(b)顯示 x 軸和 y 軸上最大電場強度對薄膜厚度分別為 5、10、15、20、30、40、50 nm 的關係圖。我們的模擬計算結果顯示厚度在 30 nm 時，x 軸和 y 軸上之最大電場強度為最大。然而，雖然厚度的改變對於中心區域場強有明顯的影響，但是卻沒有一明顯的規律。其主要原因是由於光場在通過金屬材料時，會因為其具有較大之介電常數的虛部值，而有明顯的強度衰減，但是在薄膜結構的情況時，又必須考慮多重反射(multiple reflection)的因素，造成在達到整體參數最佳化的同時，考慮厚度的改變也必須考慮這些電磁波基本的性質。

利用奈米天線結構將光場侷域化的效果類似一聚焦透鏡的使用。奈米

天線因為具有簡單、小體積、高效能地將光場侷域化等優點，基於上述原因，在一無透鏡系統中可使用奈米天線作為近場光學探頭 (near-field optical head) [9,10]，或者作為近場光學孔穴 (near-field optical aperture) [11]。這些設計及想法指出使用三角形圖案的尖點及邊緣是電偶極作用及電漿子激發的主因。類似的發展有幾何形狀控制的方形孔穴 (square aperture) [10,12]，以及 C 型孔穴[13]。相較於孔穴或是薄膜上的一個孔洞[10-13]，我們的光學奈米天線結構是一種開放性的系統。奈米天線允許一較好及較簡易的應用於其他的次微米或奈米光學裝置。



5-3 結論

我們已經使用有限元素法來實行奈米領結型天線的近場光學模擬及光場侷域化之研究。由模擬結果得知其近場光學的特性主要是發生在天線中心間隙 (gap) 區域，並且於此區域發現有很強的光場侷域效應與場強度增強現象。奈米領結型天線中心之侷域場的機制，主要為整體能量匯聚至中心產生的電偶極振盪，以及表面電漿子在邊角尖端的激發與共振。以中心增強場的電場強度而言，估計增強倍數可達到約三位數以上的數量級。由模擬計算結果得知，蝴蝶領結型天線結構之侷域場增強因素主要決定於入射光場之偏振方向、天線間隙距離的變化、天線結構厚度的改變等因素。另外，中心增強場的區域範圍，也取決於上述因素之變化。此部份的研究在現階段雖然沒有物理上的新發現或新概念，但在目標上希望以利用奈米金屬結構及其侷域增強場的特性，盼能藉由短距離之近場電磁場交互作用的機制，並配合表面電漿子學的優點，預期能在奈米光子學元件的開發與技術上，能有不一樣的創新與突破。

第五章 參考文獻

- [5-1] W. C. Liu, C. Y. Wen, K. H. Chen, W. C. Lin, and D. P. Tsai, “Near-field images of the super-resolution near-field structure,” *Appl. Phys. Lett.* **78**, 685-687 (2001)
- [5-2] V. M. Shalaev, “Nonlinear Optics of Random Media, Composites, Clusters, and Thin Films,” Springer, Berlin (1999)
- [5-3] D. P. Tsai, J. Kovacs, Z. Wang, M. Moskovits, J. S. Suh, R. Botet, and V. M. Shalaev, “Photon STM images of optical excitations of fractal metal colloid clusters,” *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4149-4152 (1994)
- [5-4] V. A. Markel, and T. F. George, “Optics of Nanostructured Materials,” Wiley, New York (2001)
- [5-5] C. A. Balanis, “Antenna Theory,” (2nd ed.). Wiley, New York (1997).
- [5-6] J. D. Jackson, “Classical Electrodynamics,” (3rd ed.). Wiley, New York (1998)
- [5-7] R. D. Grober, R. J. Schoelkopf, and D. E. Prober “Optical antenna: Towards a unity efficiency near-field optical probe,” *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1354-1356 (1997).
- [5-8] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz “Non regularly shaped plasmon resonant nanoparticle as localized light source for near-field microscopy,” *J. Microsc.* **202**, 60-65 (2001)
- [5-9] W. Challener, T. McDaniel, C. Mihalcea, and K. Sendur, “Light delivery for heat assisted magnetic recording,” Joint International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage (ISOM), Hawaii, Technical Digest 159-161 (2002).
- [5-10] K. Sendur, and W. Challener, “Near-field radiation of bow-tie antennas

and apertures at optical frequencies. J. Microsc. **210**, 279-283 (2003).

[5-11] E. Oesterschulze, G. Georgiev, M. Muller-Wiegand, A. Vollkopf, and O. Rudow, “Transmission line probe based on a bow-tie antenna,” J. Microsc. **202**, 39-44 (2001).

[5-12] K. Tanaka, and M. Tanaka, “Simulation of an aperture in the thick metallic screen that gives high intensity and small spot size using surface plasmon polariton,” J. Microsc. **210**, 294-300 (2003).

[5-13] X. Shi, L. Hesselink, and R. Thornton, “Ultrahigh light transmission through a C-shaped nanoaperture” Opt. Lett. **28**, 1320-1322 (2003).



第六章 總結

本論文是利用三維有限元素法(FEM)研究四個特定的簡單系統：兩顆及多顆奈米銀球系統、單根奈米金棒和奈米三角形金薄膜構成之蝴蝶領結型天線結構。在第三章中，我們研究兩奈米銀球與多顆奈米銀球之表面電漿特性，藉由改變幾何結構大小，如：銀球尺寸、間距大小，以及入射波條件，如：入射波行進方向、電場偏振方向等因素，探討銀球系統間的表面電漿共振散射峰和吸收峰波長之趨勢變化，以及預測其近場侷域增強場分佈情形。模擬計算結果顯示，兩奈米銀球的三維模型之部分光學性質將不同於簡易的二維模型[1-3]。而多顆奈米銀球組成之鏈狀結構，具有如波導般可傳遞訊息及能量的功能。模擬計算結果顯示，可藉由調整奈米銀球間距、入射電磁波的行進與偏振方向等，來調控鏈狀波導結構產生的表面電漿共振效應。尤其重要的是，當入射光偏振電場平行奈米銀球連心線時，隨著奈米銀球間距有著極微小的改變，其表面電漿共振波長則會有明顯之紅移或藍移。

在第四章中，我們研究單一根奈米金棒之表面電漿共振效應，選擇了四個不同比例之奈米金棒，計算奈米金棒之遠場散射截面積、吸收截面積以及近場電場振幅分佈[4]。由模擬計算結果發現，對於金棒之縱向模態表面電漿共振而言，隨著金棒之長短軸比增加，其所能承載之表面電漿駐波數目也隨之增大。而原先在可見光波段的第一散射與吸收峰，將隨著金棒

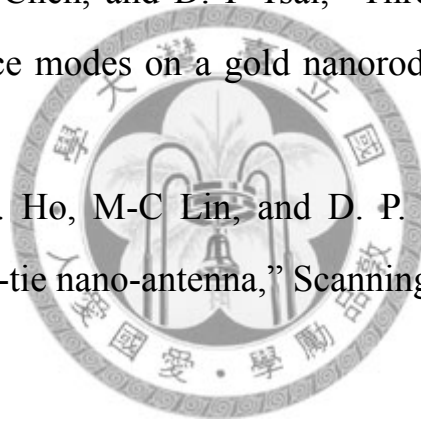
長度增長，而隨之紅移；至於在紅外光波段之第二散射與吸收峰，則是隨著長度增加，表面電漿共振波長將隨之藍移。對於金棒之橫向模態表面電漿共振，則以入射光垂直金棒長軸行進、電場偏振方向平行金棒短軸的模態而言，會有較佳的共振散射與共振吸收效應。由此可知，利用模擬計算結果，我們能先行預測和選擇適當的入射波長，用以激發奈米金棒之縱向與橫向模態表面電漿散射與吸收共振波長。

在第五章中，我們研究由兩三角形金薄膜所構成之蝴蝶領結型天線的中心侷域場增強現象[5]。藉由改變入射光場之偏振方向、天線間隙距離的變化、天線結構厚度等因素，來觀察中心侷域場之場強變化與其半高全寬分佈。模擬結果顯示，當電場偏振方向平行兩三角形金薄膜中心點連線，隨著天線間隙距離逐漸增大，中心電場強度會迅速衰減，兩軸中心場之半高全寬 (FWHM) 則呈現線性增加的趨勢。至於天線厚度的改變對於中心區域場強雖有明顯的影響，但是卻沒有明顯的規律。

本論文研究重點在於探討奈米光學領域中，光與奈米物質交互作用後的表面電漿效應與光場侷域化性質。我們討論在奈米尺度下金屬物質與電磁波耦合的作用，針對奈米金屬顆粒的光學性質做模擬研究與分析，提供可調整、可控制的奈米結構，利用物理機制來激發表面電漿子的共振模態，以達成光場強度增加或光場侷域化的效應，提供一些相關的基礎研究結果，期能成為奈米光子學元件的設計與開發之基石。

第六章 參考文獻

- [6-1] M. W. Chen, Y.-F. Chau, and D. P. Tsai, “Three dimensional analysis of scattering field interactions and surface Plasmon resonance in coupled silver nanospheres,” *Plasmonics* **3**, 157-164 (2008).
- [6-2] J. P. Kottmann, and O. J. F. Martin, “Retardation-induced Plasmon resonance in coupled nanoparticles,” *Opt. Lett.* **14**, 1096-1098 (2001).
- [6-3] C. Rockstuhl, M. G. Salt, and H. P. Herzig, “Analyzing the scattering properties of coupled metallic nanoparticles,” *J. Opt. Soc. Am. A* **21**, 1761-1768 (2004).
- [6-4] Y.-F. Chau, M. W. Chen, and D. P. Tsai, “Three-dimensional analysis of surface plasmon resonance modes on a gold nanorod,” *Appl. Opt.* **48**, 617-622 (2009).
- [6-5] M. W. Chen, F. H. Ho, M-C Lin, and D. P. Tsai, “Localization of the optical fields using a bow-tie nano-antenna,” *Scanning* **26**, 113-117 (2004).



Publication List

1. M. W. Chen, Y.-F. Chau, and D. P. Tsai, “Three dimensional analysis of scattering field interactions and surface Plasmon resonance in coupled silver nanospheres,” *Plasmonics* **3**, 157-164 (2008).
2. Y.-F. Chau, M. W. Chen, and D. P. Tsai, “Three-dimensional analysis of surface plasmon resonance modes on a gold nanorod,” *Appl. Opt.* **48**, 617-622 (2009).
3. M. W. Chen, F. H. Ho, M-C Lin, and D. P. Tsai, “Localization of the optical fields using a bow-tie nano-antenna,” *Scanning* **26**, 113-117 (2004).

