

# 金屬表面電漿簡介

文／邱國斌、蔡定平

## 摘要

金屬與金屬奈米結構的表面電漿共振現象是目前奈米光學中一個極熱門的研究課題，本文將從討論金屬的光學性質出發，對於介電物質與金屬的介面、金屬薄板之表面電漿共振性質以及金屬奈米結構之侷域性表面電漿共振現象作一簡介。

## 一、金屬塊材的光學反應

光與金屬性物質的交互作用主要是來自於光波隨時間與空間作週期性變化的電場與磁場對於金屬性物質組成中的電荷所產生的影響，導致電荷密度在空間分佈中的變化以及能階躍遷與極化等效應，這些效應所產生之電磁場與外來光波之電磁場耦合在一起後，所形成之作用後的光波電磁場，並以散射、吸收、折射、色散或電磁波能量流之重新分佈等方式，表達出各種不同光學現象。

當電磁波與物質作用時，此物質對於外加場的反應或是交互作用，在巨觀上可以用其所具有之淨電荷密度 ( $\rho$ )、淨電流密度 ( $\vec{J}$ )、電極化強度 ( $\vec{P}$ ) 與磁極化強度 ( $\vec{M}$ ) 等四個代表物質狀態的物理量以及電磁波的 Maxwell's 方程式加以描述，

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial \vec{M}}{\partial t}; & \nabla \cdot \vec{E} &= -\frac{1}{\epsilon_0} \nabla \cdot \vec{P} + \frac{1}{\epsilon_0} \rho \\ \nabla \times \vec{H} &= \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{J}; & \nabla \cdot \vec{B} &= 0\end{aligned}\quad (1)$$

其中  $\vec{E}$  與  $\vec{H}$  為電磁波之電場與磁場。由於物質內部之電或磁極化將會產生感應電場或磁場，若引入電位移 (electric displacement,  $\vec{D}$ ) 以及磁感應 (magnetic induction,  $\vec{B}$ ) 向量表示物質內部總和之電場與磁場，其定義如下：

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \equiv \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \equiv \mu_0 \mu \vec{H}\end{aligned}\quad (2)$$

式中之  $\epsilon$  與  $\mu$  分別代表物質相對於真空的介電係數 (dielectric constant) 與磁導率 (permeability)，這兩個物

理量將可用以說明此一物質對於外加電磁場的反應情況或是其光學性質。藉由式(2)之定義，Maxwell's 方程式可簡化成如下之形式

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; & \nabla \cdot \vec{D} &= \rho \\ \nabla \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}; & \nabla \cdot \vec{B} &= 0\end{aligned}\quad (3)$$

對於一個沒有淨電荷密度與淨電流密度之系統 ( $\rho = 0, \vec{J} = 0$ )，由式(3)可以推得電磁波之電場與磁場所要滿足之波動方程式為

$$\begin{aligned}\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= -\frac{1}{c^2} \epsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \\ \nabla \times (\nabla \times \vec{H}) &= -\frac{1}{c^2} \epsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}\end{aligned}\quad (4)$$

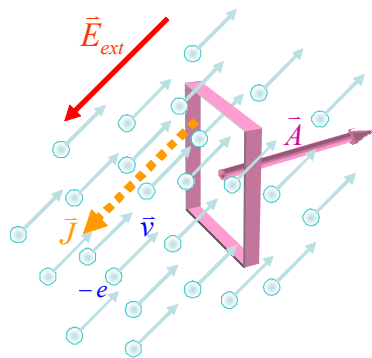
其中  $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{1/2}$  為真空中的光速值。假如一電磁波之  $\vec{E}$  與  $\vec{H}$  隨空間與時間的變化為正比於  $\exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$  之諧波振盪 (harmonic oscillation)，其相速度大小為  $\omega/k$ ，則由式(4)之波動方程式，可以得到波向量的大小  $k$  必須滿足

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \mu \quad (5)$$

在此我們將以 Maxwell's 方程式，以及電磁波之波動方程式為基礎，討論金屬性物質與電磁波之交互作用，以及金屬表面電漿共振的性質。

由於金屬內部具有可以任意移動之自由電子，這些自由電子在受到外加電磁場作用時的行為表現，主導了此一金屬物質之光學性質，因此在接下來的討論

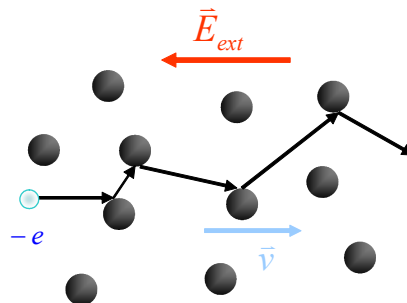
中，我們主要將考慮金屬中的自由電子對於外加電磁場的反應。在外加電場之作用下，自由電子會沿著與電場相反之方向移動而形成電流，對於電流之定義是在單位時間內垂直通過某一特定截面的電荷總量，若考慮一個自由電子密度為  $N$  的金屬，並假設在外加電場作用下每個電子之移動速度為  $\bar{v}$  (如圖一所示)，則自由電子移動所形成之電流密度  $\bar{J} = N(-e)\bar{v}$ ，其通過截面積  $\bar{A}$  之電流大小為  $I = \bar{J} \cdot \bar{A}$ 。由於自由電子在運動過程中會與原子核或是晶格缺陷產生碰撞效應，並非所有電子都是等速度沿著同一方向移動，且其速度亦不會因外加電場的作用而不斷增加，因此對於金屬內部自由電子的運動狀態，需要藉由一些物理模型來加以描述，其中 Drude 模型即為一簡單且有效的自由電子運動模型<sup>[1]</sup>。



圖一 在外加電場作用下，金屬中的自由電子移動而形成電流密度  $\bar{J}$ 。

Drude 模型假設自由電子與其他電子或者原子核之間沒有任何電磁交互作用，當受到外力(或外加電場)作用時其運動遵循牛頓運動定律，此外，電子在運動的過程中將會與晶體中之原子核、雜質或晶格缺陷產生彈性碰撞而被散射至其他方向，假設在單位時間內與原子核產生碰撞的機率為  $1/\tau$ ，在此  $\tau$  即所謂之弛豫時間(relaxation time)或碰撞時間(collision time)，其大小約略等於電子之平均自由路徑(mean free path,  $l$ )與費米速度(Fermi velocity,  $v_F$ )之比值。考慮在外力  $\bar{f}_{(t)} = -e\bar{E}_{ext}$  作用下某一時刻  $t$  時，金屬內所有自由電子之平均速度為  $\bar{v}$  (如圖二所示)，

此時每一電子之平均動量為  $\bar{p}_{(t)} = m\bar{v}$ 。假若在時刻  $t+dt$  時平均動量變為  $\bar{p}_{(t+dt)}$ ，對於沒有與原子核發生碰撞之電子，其平均動量約為原本所具有之動量加上外力造成之動量變化，亦即  $\bar{p}_{(t)} + \bar{f}_{(t)}dt$ ，



圖二：外加電場作用下，Drude 模型之金屬自由電子運動示意圖。

(本圖參考自 N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, "Solid State Physics", page 6.)

然而對於與原子核發生碰撞之電子而言，由於經彈性碰撞之後電子可以被散射至任意方向，使得這些電子原本所具有之動量在碰撞之後的平均值為零，所以其在  $t+dt$  時刻的平均動量約為  $\bar{f}_{(t)}dt$ ，亦即只有因外力而造成之動量變化，而由 Drude 模型之假設可知，在  $dt$  時距內電子發生碰撞之機率為  $dt/\tau$ ，因此在  $t+dt$  時所有自由電子之平均動量可表示為

$$\bar{p}_{(t+dt)} = (1 - \frac{dt}{\tau})(\bar{p}_{(t)} + \bar{f}_{(t)}dt) + \frac{dt}{\tau} \bar{f}_{(t)}dt \quad (6)$$

當時距  $dt$  趨近於無限小的時候，式(6)可以近似改寫成(取至  $dt$  的一次方項)

$$\frac{d\bar{p}_{(t)}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \bar{p}_{(t)} + \bar{f}_{(t)} \quad (7)$$

式(7)即為 Drude 模型下，金屬自由電子受外加電場作用時所滿足的運動方程式。利用前述電流密度  $\bar{J} = N(-e)\bar{v}$  以及  $\bar{p}_{(t)} = m\bar{v}$  之關係式，可以將式(7)改寫為

$$\frac{d\bar{J}}{dt} + \frac{1}{\tau} \bar{J} = \frac{Ne^2}{m} \bar{E}_{ext} \quad (8)$$

若考慮外加電場( $\vec{E}_{ext}$ )為零的情況,由式(8)可以得到一形式為 $\vec{J} = \vec{J}_0 e^{-t/\tau}$ 之瞬變電流(transient current),此電流在形成之後將會隨著時間很快地衰減掉,因此對於金屬的電磁性質幾乎不造成影響。另外,若考慮外加電場為一靜電場時,由於外加電場不隨時間變化,所以電子相應於電場所形成的電流密度也會是不隨時間變化之靜電流,亦即 $d\vec{J}/dt = 0$ ,則從式(8)可以得到 $\vec{J} = (Ne^2\tau/m)\vec{E}_{ext}$ ,藉由歐姆定律(Ohm's law)之定義( $\vec{J} = \sigma_0\vec{E}_{ext}$ ),電流密度正比於外加電場之比例常數 $\sigma_0 = Ne^2\tau/m$ ,此一常數即為金屬之靜電導率(static conductivity),由此結果可以看出當一金屬的自由電子之密度愈大或弛豫時間愈長,則其靜電導率愈大。最後,若考慮外加電場隨時間作諧

波振盪時,亦即 $\vec{E}_{ext} = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$ ,自由電子之運動亦將形成隨時間做諧波振盪之電流密度( $\vec{J} \propto e^{-i\omega t}$ ),經由式(8)之運動方程式可以得到

$$\vec{J} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \vec{E}_{ext} \equiv \sigma(\omega) \vec{E}_{ext} \quad (9)$$

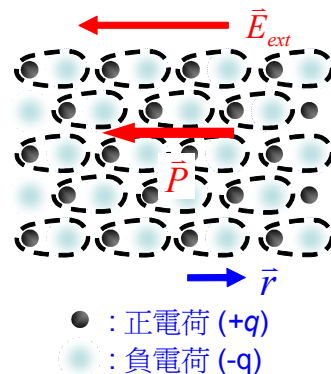
其中 $\sigma(\omega) = \sigma_0/(1 - i\omega\tau)$ 為自由電子對於外加電磁場之響應所造成的電導率,此結果說明了金屬自由電子所造成之電導率將會隨著外加電磁場頻率的不同而改變。

在金屬物質中除了具有自由電子之外,亦有束縛電子的存在,這些束縛電子對於電磁波的反應就如同介電物質一般,會產生極化效應,然而若考慮隨時間做諧波振盪之電磁場對於金屬性物質之交互作用,自由電子所形成之電流密度與束縛電子所形成之電極化強度則無太大的區別。

假如束縛電子在隨時間作諧波振盪之電場作用下偏離正電荷中心之位移為 $\vec{r}$ (如圖三所示),相對產生的電極化強度為 $\vec{P} = N_b(-e)\vec{r}$ ,其中 $N_b$ 表示束縛電子密度,可將電極化強度對時間微分得

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = N_b(-e) \frac{d\vec{r}}{dt} = N_b(-e)\vec{v}_b = \vec{J}_b \quad (10)$$

上式中 $\vec{v}_b$ 代表束縛電子在振盪過程中之移動速度。式(10)之結果說明了隨時間變化之電極化強度可視為一種電流密度 $\vec{J}_b = d\vec{P}/dt$ 。



圖三 晶格中之束縛電子受外加電場作用時,其瞬時位置( $\vec{r}$ )偏離正電荷中心並產生極化( $\vec{P}$ )。

反過來說,在隨時間振盪的電場作用下,自由電子反應產生之電流密度也可視為一種隨時間變化之電極化強度。若考慮外加電場 $\vec{E}_{ext}$ 隨時間作角頻率 $\omega$ 之諧波振盪時,式(9)可以改寫成

$$\vec{J} = \frac{\sigma(\omega)}{-i\omega} \frac{\partial \vec{E}_{ext}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{i\sigma(\omega)}{\omega} \vec{E}_{ext} \right] \quad (11)$$

對比式(10)與式(11)可以定義出自由電子所形成之電極化強度為

$$\vec{P} = \frac{i\sigma(\omega)}{\omega} \vec{E}_{ext} = -\frac{Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega^2 + i\omega\gamma_D)} \vec{E}_{ext} \quad (12)$$

式中之 $\gamma_D \equiv \tau^{-1}$ 為 Drude 模型描述自由電子運動之碰撞頻率(collision frequency)或是阻尼係數(damping constant)。從式(12)之結果可以看出,在 $\gamma_D$ 很小或外加電磁波頻率遠大於電子的碰撞頻率時,金屬中自由電子所形成的隨時間振盪之電極化向量會與外加電場方向相反(相位差 $\pi$ ),因此極化產生的感應電場方向亦將與外加電場反向,並且在電磁波頻率不是很大的情形時,式(12)之極化產生的感應電場大小幾乎與外加電場相同,這個結果即造成金屬內部之電場總和趨近於零,因此電磁場能量會完全被排斥出來,使得電磁波無法穿透到金屬內部,這一現象即為金屬對於電磁波之屏蔽效應。

對於電磁波在物質中的傳播特性，則可藉由介電係數或折射率等參數來描述，利用式(12)所得之自由電子極化強度表示式，以及式(2)之電位移向量的定義，可以得到在電磁波作用下金屬內部自由電子所反應之介電係數形式為

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} \quad (13)$$

其中  $\omega_p \equiv (Ne^2/m\varepsilon_0)^{1/2}$ ，此一頻率即為金屬之電漿共振頻率(plasma frequency)。式(13)之實部與虛部可分別表示如下：

$$\text{Re}[\varepsilon] \equiv \varepsilon_R = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + \gamma_D^2) \quad (14)$$

$$\text{Im}[\varepsilon] \equiv \varepsilon_I = \omega_p^2 \gamma_D / [\omega(\omega^2 + \gamma_D^2)]$$

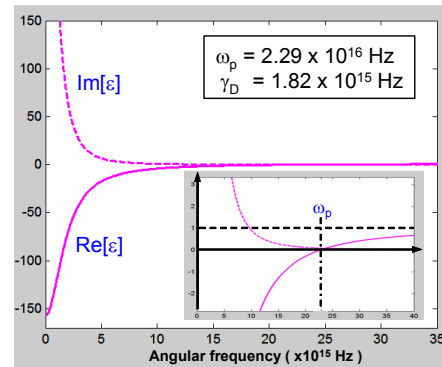
在電磁波頻率遠大於  $\gamma_D$  的條件下，式(14)之  $\varepsilon_R$  可近似為  $1 - \omega_p^2 / \omega^2$ ，從這裡可以看出，若電磁波頻率小於  $\omega_p$ ，則金屬介電係數之  $\varepsilon_R$  為一負值且  $\varepsilon_I \approx \gamma_D \omega_p^2 / \omega^3 \ll |\varepsilon_R|$ 。對一般的金屬物質而言(如金、銀、銅、鋁、銻等)，其  $\omega_p$  值位於紫外光頻率範圍，且  $\gamma_D$  遠小於可見光頻率，所以這些金屬的介電係數在可見光頻率範圍內皆可符合上述之條件。另外，若藉由複數折射率之定義  $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa$ ，(假設  $\mu=1$ )可將金屬之  $n$  與  $\kappa$  表示為

$$n = \left[ \frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2} + \varepsilon_R) \right]^{1/2} \quad (15)$$

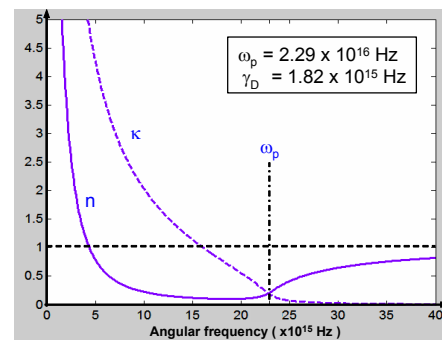
$$\kappa = \left[ \frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2} - \varepsilon_R) \right]^{1/2}$$

圖四(a)為金屬銻(Sb)之介電係數實部與虛部隨電磁波頻率變化的曲線，以式(14)計算所用之  $\omega_p$  與  $\gamma_D$  分別為  $2.26 \times 10^{16}$  Hz 以及  $1.82 \times 10^{15}$  Hz，圖四(b)為金屬銻之  $n$  與  $\kappa$  隨電磁波頻率變化曲線，從圖中可以看出，當電磁波頻率在小於  $\omega_p$  且大於  $\gamma_D$  的範圍內時， $\kappa$  值大小將遠大於  $n$  值。由於電磁波隨空間與時間之

變化正比於  $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = e^{-\vec{k}_I \cdot \vec{r}} \cdot e^{i(\vec{k}_R \cdot \vec{r} - \omega t)}$ ，其中  $\vec{k}_R$  與  $\vec{k}_I$  分別表示波向量的實部與虛部，其大小分別表示為  $k_R = (\omega/c)n$  與  $k_I = (\omega/c)\kappa$ ，所以對於此波段之電磁波而言，其在金屬內部之傳播性質主要是被波向量之虛部所主導，亦即電磁場振幅或能量將會很快地隨著傳播距離呈指數衰減而無法深入穿透至金屬內部，若定義一金屬之穿透膚深(skin depth,  $\delta$ ) 為電磁波振幅衰減至原本振幅的  $1/e$  時之穿透距離，則  $\delta$  之大小可表示為  $\delta = 1/k_I = c/\omega\kappa$ ，其將隨外加電磁波頻率不同而變化。此外，由圖四也可以看出，當電磁波頻率大於  $\omega_p$  之後，金屬介電係數或複數折射率之實部為小於 1 之正數，且虛部將趨近於零，所以在此頻率範圍之電磁波將可以穿透金屬內部而傳播。



(a)



(b)

圖四 (a)金屬銻(Sb)之介電係數實部與虛部隨電磁波頻率變化曲線，右下角的插圖為其縱軸在原點附近之放大圖。(b) 銻之  $n$  與  $\kappa$  隨電磁波頻率變化曲線。

## 二、金屬的表面電漿共振<sup>[2]</sup>

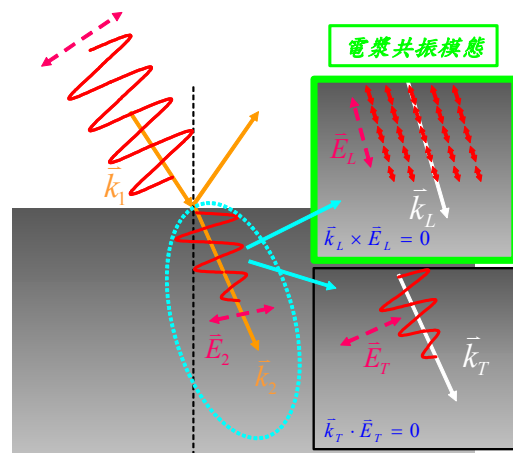
電磁輻射和物質介面的交互作用常會產生出一些有趣且奇特的現象，近幾十年來，自從 Wood<sup>[3]</sup>發現電磁波在刻有光柵(grating)的金屬表面上，會產生異常的反射光譜之後，對於介電物質與金屬介面的電磁波交互作用，便一直是許多人很感興趣的研究課題，再加上近年來奈米科技的發展，更促進了這方面各種新現象與特性的研究，以及新穎應用的廣泛發展。

對於 Wood 異常特性的解釋，Fano<sup>[4]</sup>首次提出此現象與沿著金屬表面傳播的電磁波共振有密切的關聯，之後 Hessel 和 Oliner<sup>[5]</sup>也提出相同的觀點，此即後來所謂的金屬表面電漿(surface plasma)現象。而後續一連串的研究更發現<sup>[6-11]</sup>，刻有奈米結構的金屬薄膜，例如週期性的孔洞陣列(hole array)或凹槽(grooves)，會使得電磁波的穿透特性產生明顯的改變，讓原本不透光的金屬薄膜，在特定波長範圍內有很高的穿透率，一般認為造成這種特殊現象的原因是和入射電磁波與金屬表面電漿的耦合共振相關聯。

### (a) 金屬的體積電漿共振模態

電漿(plasma)這個名詞原是用以描述由熔融狀態之帶電離子所構成的系統，然而在討論金屬物質時，由於其內部的自由電子可當作一高密度之電子流體(electron liquid)被限制於金屬塊材的體積範圍之內，因此亦可類似地將金屬視為一種電漿系統。從先前的討論中可以知道，當電磁波在金屬中傳播時，其波向量為一複數( $\vec{k} = \vec{k}_R + i\vec{k}_I$ )，且電場可表示為  $\vec{E} = [\vec{E}_0 e^{-\vec{k}_I \cdot \vec{r}}] e^{i(\vec{k}_R \cdot \vec{r} - \omega t)}$ 。對任一時刻  $t$  來說，此電場之空間分佈中具有相同振幅的位置落在法線平行  $\vec{k}_I$  的平面上(由  $\vec{k}_I \cdot \vec{r} = \text{常數}$  所定義)，然而具有相同相位的位置則是落在法線平行  $\vec{k}_R$  的平面上(由  $\vec{k}_R \cdot \vec{r} = \text{常數}$  所定義)，一般而言， $\vec{k}_R$  與  $\vec{k}_I$  的方向並不相同，這個結果將造成在沿著電磁波相速度方向( $\vec{k}_R$ )上會有電場分量，並且由於金屬中自由電子可以任意移動的

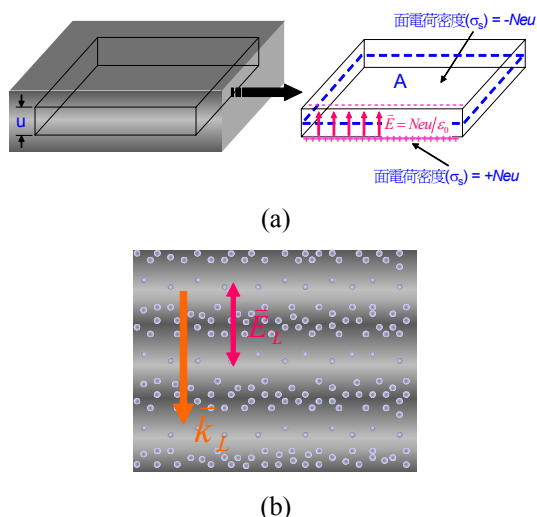
特性，自由電子會隨著電場的驅動而振盪，在適當條件之下，金屬中傳播之電磁波其電場振盪可分成兩種彼此獨立的模態，其中包含電場或電子振盪方向( $\vec{E}_T$ )垂直於電磁波相速度方向( $\vec{k}_T$ )的橫波(transverse wave)模態，以及電場或電子振盪方向( $\vec{E}_L$ )平行波的傳播方向( $\vec{k}_L$ )之縱波(longitudinal wave)模態(如圖五所示)。對於上述之縱波模態，自由電子將會沿著電場方向產生縱向振盪的集體運動，造成自由電子密度的空間分佈會隨時間之變化形成一種縱波形式之振盪，這種集體運動即為金屬中自由電子之體積電漿振盪(volume plasma oscillation)。



圖五 金屬中電磁波之電場振盪形式除了電場方向垂直波向量的橫波模態外，亦可形成電場方向平行波向量之縱波模態，此即金屬體積電漿共振模態。

為討論金屬之體積電漿共振模態，考慮單位體積內有  $N$  個自由電子之金屬，若金屬內部某一平面附近極微小厚度  $u$  範圍中之自由電子因外力( $\vec{f}_{ext}$ )的作用而偏移正電荷中心，並且假設偏移所產生的正、負電荷量分別位於相距  $u$  的兩個無限大之平面上(如圖六 a 中所示)，形成一組類似帶有均勻正、負面電荷密度之無限大導體薄板系統，其在面積範圍  $A$  內的電荷量大小為  $Q = \sigma_s \cdot A = (Ne) \cdot uA$ ，在此  $\sigma_s$  表示面電荷密度，藉由靜電場的高斯定律 (Gauss's law)，可以得到正、負電荷之間所形成的電場為  $\vec{E} = Ne\vec{u}/\epsilon_0$ ，此電場將對偏移之電子產生一庫倫回復力，所以在這個系統中的自由電子運動可用下列運動方程式來描述，





圖六 (a)金屬內部極微小厚度  $u$  範圍中的自由電子因外力作用而偏離正電荷中心並產生電場示意圖。(b)自由電子形成電漿振盪時，電子密度分佈、電場方向與波向量方向之關係圖。

$$\vec{F} = Nm \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} = N(-e)\vec{E} + \vec{f}_{ext} \quad (16)$$

將前述之電場代入式(16)可以發現，自由電子的運動為一受外力驅動之簡單諧波振盪，且其所具有的本徵共振頻率為  $(Ne^2/m\epsilon_0)^{1/2}$ ，此一共振頻率即為金屬自由電子之電漿共振頻率  $\omega_p$ 。這個結果說明了當外加電場的頻率等於  $\omega_p$  時，自由電子之密度分佈將會響應外加電場的驅動而在金屬內部形成疏密波，亦即形成體積電漿共振模態，此波動傳播的相速度方向與其電場振盪方向平行(如圖六 b 所示)。另一方面，若由電磁波的 Maxwell's 方程式來看，電場所必須滿足之波動方程式(4)可以寫為

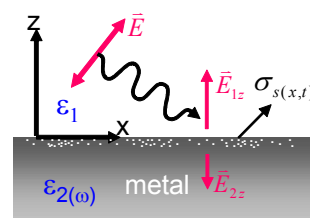
$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \vec{E} \quad (\text{假設 } \mu=1) \quad (17)$$

由於金屬的電漿共振模態其  $\vec{k}_L \times \vec{E}_L = 0$ ，所以只有當介電係數  $\epsilon$  為零時，電場才有滿足式(17)且不為零之解，而從 Drude 模型所得之式(13)的金屬介電係數形式可以看出，在阻尼項  $\gamma_D$  可忽略的情況下， $\epsilon=0$  的情況發生於電磁波頻率等於  $\omega_p$  時，而此  $\omega_p$  的大小即為自由電子產生電漿共振之頻率。

#### (b) 介電物質與金屬介面的表面電漿模態

對於金屬而言，除了上述內部自由電子的體積電漿共振之外，位於金屬表面附近的自由電子，在電磁波作用下也會產生類似的表面電子集體運動。若考慮一 TM 極化之電磁波從介電物質經由介面入射至金屬中時，由於在介面上垂直於金屬表面之內、外電場分量的不連續(如圖七所示)，所以自由電子會在金屬表面處累積造成表面極化電荷密度  $\sigma_s$ ，其大小正比於  $\epsilon_0(\epsilon_1 E_{1z} - \epsilon_2 E_{2z})$ ，在適當條件下受到外加電磁波平行於介面之電場分量的驅動時，這些表面電荷密度的空間分佈將沿著金屬表面產生縱波(疏密波)形式之振盪：

$$\sigma_s(x, t) = \sigma_{s0} e^{i(k_s x - \omega t)} \quad (18)$$



圖七 在外加電磁場作用下，由於金屬與介電物質介面兩側電場垂直分量的不連續，自由電子將會在沿著金屬表面方向上形成面電荷密度分佈  $\sigma_s(x, t)$ 。

此即為金屬的表面電漿振盪，類似於固態晶格的集體振盪效應之量子化而形成聲子(phonon)，這些表面自由電子的集體運動也形成所謂的表面電漿量子(surface plasmon, SP)，並且伴隨著表面電漿振盪所產生的電磁波亦具有其特定之色散關係(dispersion relation)與共振頻率。而另一方面，對於 TE 極化之電磁波而言，由於其電場在介電物質與金屬介面上只有沿著介面方向連續之水平分量，因此並不會在金屬表面累積產生自由電子極化強度，所以 TE 極化之電磁波將無法於金屬表面造成表面電漿共振模態。

對於表面電漿之電磁場性質，同樣可藉由滿足 Maxwell's 方程式以及電磁波邊界條件來討論，若考慮一 TM 極化之電磁波由介電物質入射至金屬表面，其所激發之表面電漿電磁場如圖八(a)所示，位於介電物質中( $z > 0$  區域)的電場與磁場可以寫為

$$\vec{H}^{(1)} = (0, H_{1y}, 0) e^{ik_{1z}z} e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (19)$$

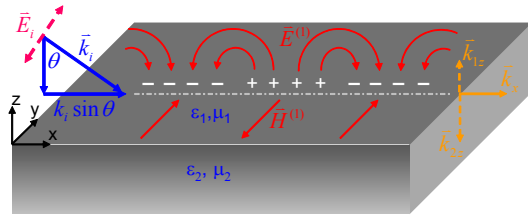
$$\vec{E}^{(1)} = (E_{1x}, 0, E_{1z}) e^{ik_{1z}z} e^{i(k_x x - \omega t)}$$

而金屬中( $z < 0$  區域)的電場與磁場則為

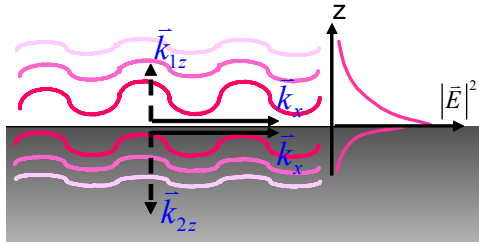
$$\vec{H}^{(2)} = (0, H_{2y}, 0) e^{-ik_{2z}z} e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (20)$$

$$\vec{E}^{(2)} = (E_{2x}, 0, E_{2z}) e^{-ik_{2z}z} e^{i(k_x x - \omega t)}$$

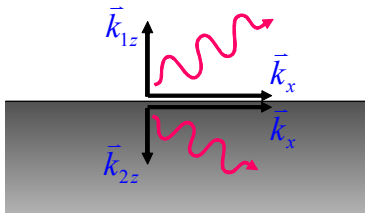
在式(19)與式(20)中，利用了平行介面方向之波向量分量( $\vec{k}_x$ )在各物質中皆相同的性質。藉由 Maxwell's



(a)



(b)



(c)

圖八 (a) 金屬表面自由電子密度受 TM 極化電磁波驅動而形成集體縱波振盪之表面電漿。(b) 非輻射性表面電漿電磁波示意圖。(c) 輻射性表面電漿電磁波示意圖。

方程式之電場與磁場關係以及電磁場在介面( $z = 0$ )處之連續條件，可以得到表面電漿電磁場所必須滿足的色散關係式為

$$\frac{k_{1z}}{\epsilon_1} + \frac{k_{2z}}{\epsilon_2} = 0 \quad (21)$$

其中金屬的介電係數  $\epsilon_2$  為式(13)所表示之形式。藉由式(21)之結果以及式(5)的關係式，表面電漿電磁場的波向量大小可表示如下：

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left[ \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 \mu_2 - \epsilon_2 \mu_1)}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right]^{1/2} \quad (22)$$

$$k_{\alpha z} = \left[ \epsilon_\alpha \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 - k_x^2 \right]^{1/2}; \quad \alpha = 1, 2$$

因為一般的介電物質以及金屬之磁導率皆約略等於 1，上式之  $k_x$  可以簡化為

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left[ \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \right]^{1/2} \quad (23)$$

若將金屬之介電係數  $\epsilon_2 = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$  (假設  $\gamma_D$  可以忽略的情況)代入上式，則表面電漿電磁場之波向量在各物質中的分量  $k_x$ 、 $k_{1z}$  與  $k_{2z}$  可分別表示如下：

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left[ \frac{\epsilon_1 (1 - \omega_p^2 / \omega^2)}{(1 + \epsilon_1) - \omega_p^2 / \omega^2} \right]^{1/2}$$

$$k_{1z} = \frac{\omega}{c} \left[ \frac{\epsilon_1^2}{(1 + \epsilon_1) - \omega_p^2 / \omega^2} \right]^{1/2} \quad (24)$$

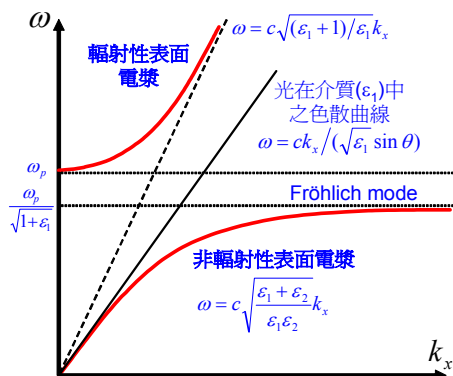
$$k_{2z} = \frac{\omega}{c} \left[ \frac{(1 - \omega_p^2 / \omega^2)^2}{(1 + \epsilon_1) - \omega_p^2 / \omega^2} \right]^{1/2}$$

在要求  $k_x$  為實數的前提下，從式(24)中可以看出，表面電漿之電磁場將可分為非輻射性 (nonradiative) 表面電漿模態，以及輻射性 (radiative) 表面電漿模態兩種類型。當用以激發表面電漿之電磁波頻率小於  $\omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_1}$  時，由於所響應之表面電漿電磁場的波向

量分量  $k_{1z}$  與  $k_{2z}$  皆為虛數，因此表面電漿振盪所產生之電磁場可以沿著平行金屬與介電物質介面的方向傳播，然而在垂直介面方向上，電磁場振幅則隨著遠離介面的距離而呈指數遞減，若藉由式(19)與式(20)之電磁場表示式，可以定義此表面電漿電磁場強度在兩物質內部衰減至原本強度之  $e^{-1}$  時的穿透距離分別為  $L_{1z} = 1/2|k_{1z}|$  與  $L_{2z} = 1/2|k_{2z}|$ ，這一類型的表面電漿為非輻射性表面電漿模態(如圖八 b)。對於常用之金

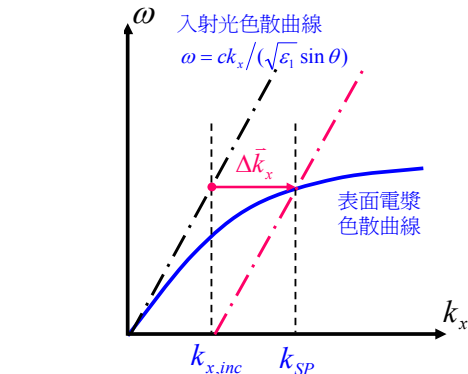
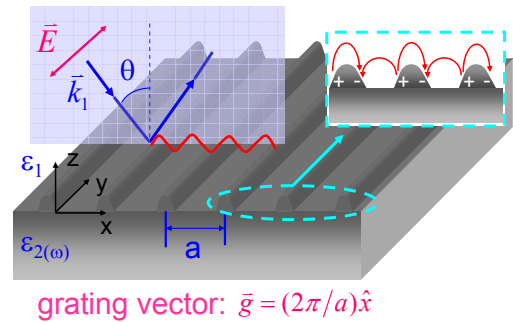
屬而言，在可見光頻率範圍中的表面電漿共振即為此類非輻射性表面電漿模態，其產生之電磁場將被限制在金屬表面附近，為一種消散場電磁波。

另一方面，當用以激發表面電漿之電磁波頻率大於  $\omega_p$  時，從式(24)中可以得到，金屬所響應產生的表面電漿電磁場其  $k_{1z}$  與  $k_{2z}$  皆為實數，亦即此電磁場將可輻射傳播至遠離金屬與介電物質介面的空間中，此為輻射性表面電漿模態(如圖八 c)，然而這種輻射性表面電漿模態只有在  $k_x$  很小時(即共振頻率  $\approx \omega_p$ )，才可定義其存在於金屬表面的生命期 (lifetime)<sup>[7,8]</sup>，至於  $k_x$  逐漸增加之後，此共振模態則由於生命期太短而沒有實際上的意義，因此往後將只針對討論非輻射性表面電漿共振模態。圖九所示為表面電漿的色散關係曲線趨勢，對於非輻射性表面電漿來說，其色散



圖九 金屬表面電漿之色散關係曲線示意圖。

曲線完全位於從介電物質( $\epsilon_1$ )入射之電磁波的色散曲線右方，亦即對具有相同頻率之入射電磁波，以及非輻射性表面電漿模態而言，表面電漿之波向量水平分量大小(或是動量大小)，將比入射電磁波的波向量水平分量大，所以一般從介電物質中入射之電磁波並無法激發非輻射性表面電漿共振，因此必須藉助一些耦合機制，才能使入射之電磁波獲得較高的  $k_x$  值而達到激發表面電漿共振的條件。



圖十 以金屬表面週期性結構(光柵)為耦合器來激發表面電漿的方式，當入射電磁波所獲得之光柵倒晶格向量  $\Delta k_x = n \bar{g}$  符合表面電漿色散關係時，即可激發金屬表面電漿共振。

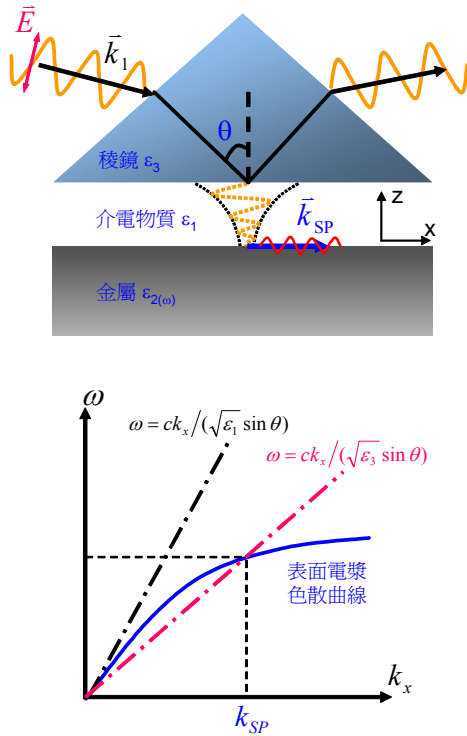
在實驗上常用的耦合機制有兩種，其一是在金屬表面上製作如光柵 (grating) 等微小週期性結構作為耦合媒介(如圖十所示)，在外加電磁場作用下，這些週期結構會造成特定波長的極化電子振盪，而其產生之電磁場將可提供入射電磁波額外的  $k_x$  值，此效應與電子在固態晶格中運動的系統類似，入射電磁波將獲得(或減損)光柵倒晶格向量 (grating vector) 整數倍大小的額外水平波向量，當所獲得之光柵倒晶格向量使入射光的波向量分量吻合表面電漿之波向量時，即可激發金屬表面電漿共振。至於激發表面電漿所需滿足之條件則可由下列關係式來表示

$$k_{x,inc} \pm ng = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \equiv k_{SP}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (25)$$

其中  $k_{x,inc} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1} \sin \theta$  為入射光之水平波向量大小，而  $g = 2\pi/a$  代表週期為  $a$  之光柵倒晶格向量大小。由式(25)之條件可以看出，對於不同頻率或入射角度之激發光源，可藉由調整表面結構之週期來達成表面電漿



共振狀態，同時反過來說，介面之表面結構的週期亦可影響此一金屬介面對於外加電磁波所產生的表面電漿共振頻率。



圖十一 利用全反射造成具有較高  $k_x$  值之消散場電磁波來激發金屬表面電漿的耦合方式。

另一種激發表面電漿的耦合機制，是利用介電係數較高之物質產生內部全反射消散場(attenuated total internal reflection, ATIR)作為激發源的方式來激發表面電漿共振。由於電磁波之波向量大小滿足式(5)之關係，當電磁波通過介電係數較高之稜鏡時(如圖十一所示)，其波向量大小將會變得比在介電物質  $\epsilon_1$  中大，若使入射光在稜鏡與介電物質介面處產生全反射時，在緊鄰全反射介面附近將會有一部分的消散場穿遂到介電物質中，由於此一消散場電磁波所具有之  $k_x$  大小將與全反射之電磁波的  $k_x$  相同，所以當稜鏡與金屬表面之距離夠小，並且發生全反射的入射光波向量水平分量符合下列之表面電漿共振條件時

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_3} \sin \theta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \equiv k_{SP} \quad (26)$$

即可激發介電物質與金屬介面處的表面電漿共振。

### (c) 有限厚度薄板的表面電漿模態<sup>[12]</sup>

先前所討論的表面電漿共振，是對於具有無限大厚度之金屬而言，若考慮一有限厚度的金屬薄板時，由於金屬與兩邊介電物質之介面上皆有其表面電漿共振模態，當薄板厚度縮小至奈米尺度，表面電漿所形成之消散場將足以穿透至金屬另一面，使得金屬薄板兩邊之表面電漿電磁場產生交互作用，形成一組耦合之表面電漿共振模態，相較於原本單一介面之表面電漿頻率其共振頻率為一組簡併模態之頻率。考慮一厚度為  $d$  之金屬薄板位於  $z = 0$  與  $z = d$  之間，假若金屬之介電係數與磁導率分別為  $\epsilon_2$  與  $\mu_2$ ，而位於  $z < 0$  以及  $z > d$  空間中的介電物質其物質係數分別為  $(\epsilon_1, \mu_1)$  與  $(\epsilon_3, \mu_3)$ ，對於 TM 極化的外加電磁波所激發之表面電漿共振，其電場與磁場可以表示如下(假設外加電磁波之入射平面為  $x$ - $z$  平面)

在  $z < 0$  區域：

$$\begin{aligned} \vec{H}^{(1)} &= (0, H_{1y}, 0) e^{-ik_z z} e^{i(k_x x - \omega t)} \\ \vec{E}^{(1)} &= -\frac{H_{1y}}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} (k_{1z}, 0, k_x) e^{-ik_z z} e^{i(k_x x - \omega t)} \end{aligned}$$

在  $0 < z < d$  區域：

$$\begin{aligned} \vec{H}^{(2)} &= [(0, H_{2y}^+, 0) e^{ik_{2z} z} + (0, H_{2y}^-, 0) e^{-ik_{2z} z}] e^{i(k_x x - \omega t)} \\ \vec{E}^{(2)} &= -\frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} [H_{2y}^+ (-k_{2z}, 0, k_x) e^{ik_{2z} z} \\ &\quad + H_{2y}^- (k_{2z}, 0, k_x) e^{-ik_{2z} z}] e^{i(k_x x - \omega t)} \end{aligned} \quad (27)$$

在  $z > d$  區域：

$$\begin{aligned} \vec{H}^{(3)} &= (0, H_{3y}, 0) e^{ik_{3z} z} e^{i(k_x x - \omega t)} \\ \vec{E}^{(3)} &= -\frac{H_{3y}}{\omega \epsilon_0 \epsilon_3} (-k_{3z}, 0, k_x) e^{ik_{3z} z} e^{i(k_x x - \omega t)} \end{aligned}$$

利用電場與磁場在  $z = 0$  與  $z = d$  介面處的邊界連續條件，若要得到使式(27)有不為零的解，則其電磁場必須滿足以下之色散關係式

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z})(\varepsilon_3 k_{2z} + \varepsilon_2 k_{3z}) \\
& + (\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z})(\varepsilon_3 k_{2z} - \varepsilon_2 k_{3z}) e^{i2k_z d} \\
& = 0
\end{aligned} \quad (28)$$

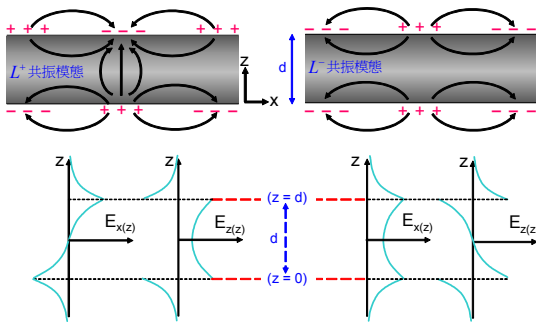
首先討論金屬薄板兩邊為相同之介電物質的情況，亦即  $\varepsilon_1 = \varepsilon_3$  時，式(28)可以分成兩個獨立為零之等式

$$\begin{aligned}
L^+ & \equiv \varepsilon_2 k_{1z} - i\varepsilon_1 k_{2z} \tan(k_{2z}d/2) = 0 \\
L^- & \equiv \varepsilon_2 k_{1z} + i\varepsilon_1 k_{2z} \cot(k_{2z}d/2) = 0
\end{aligned} \quad (29)$$

對於非輻射性表面電漿而言，由之前的討論可知此時  $k_{1z}$ 、 $k_{2z}$  皆為虛數，若將其分別以  $ik'_{1z}$  以及  $ik'_{2z}$  取代 (在此  $k'_{1z}$ 、 $k'_{2z}$  皆為實數)，式(29)將改寫成

$$\begin{aligned}
L^+ & \equiv \varepsilon_2 k'_{1z} + \varepsilon_1 k'_{2z} \tanh(k'_{2z}d/2) = 0 \\
L^- & \equiv \varepsilon_2 k'_{1z} - \varepsilon_1 k'_{2z} \coth(k'_{2z}d/2) = 0
\end{aligned} \quad (30)$$

式(30)描述了此一金屬薄板系統所具有之耦合表面電漿共振模態，而滿足  $L^+ = 0$  與  $L^- = 0$  所對應的  $\omega$  即為其共振頻率。從這裡可以看出，對於相同之  $k_x$  而言，金屬薄板的耦合表面電漿共振具有與單一介面的表面電漿共振 (滿足  $\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z} = 0$  之色散關係) 不同之共振頻率， $L^+ = 0$  所對應的為共振頻率相對提高之模態而  $L^- = 0$  則是共振頻率相對變低之模態，此兩種表面電漿共振可由圖十二上方兩個電子耦合振盪模型做簡單的說明，而其  $E_x$  與  $E_z$  電場分量隨  $z$  方向



圖十二 有限厚度金屬薄板之耦合表面電漿共振模型與電場強度之空間分佈示意圖。

(本圖參考自 H. Raether, "Physics of Thin Film: Advances in Research and Development", vol.9, page 152.)<sup>[12]</sup>

的變化則如下方之示意圖所描述。由於  $L^+$  模態之表面電子極化強度振盪在金屬薄板的兩個介面上為反

對稱分佈，表面上的自由電子將受到另一介面上正電荷的額外庫倫吸引力 (相對於單一介面之表面電漿振盪情況)，若以類比於簡單彈簧振盪的系統來看，其結果相當於一個具有較大彈性係數之諧波振盪，因此將具有較高之本徵共振頻率，而另一方面，由於  $L^-$  模態之表面電子振盪在兩個介面上為對稱形式，其運動將受到額外的庫倫斥力作用，因此將具有相對於單一介面之表面電漿振盪較低之本徵共振頻率。

為簡化式(30)之關係式，考慮當  $k_x$  很大的情況，此時式(29)中的  $k_{1z}$  與  $k_{2z}$  皆可近似為  $ik_x$  (由  $k_{\alpha z} = \sqrt{(\omega/c)^2 \varepsilon_{\alpha} - k_x^2}$  之關係而得， $\alpha = 1$  或  $2$ )，因此式(30)可以近似如下

$$L^{\pm} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \mp e^{-k_x d} = 0 \quad (31)$$

若以  $\varepsilon_2 = 1 - \omega_p^2/\omega^2$  代入上式，將可以解出使  $L^{\pm} = 0$  之耦合表面電漿共振頻率為

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}} (1 \pm \frac{2\varepsilon_1}{1 + \varepsilon_1} e^{-k_x d}) \quad (32)$$

從式(32)之結果可以看出，對金屬薄板兩邊包圍相同之介電物質的系統而言，由於耦合效應所造成之表面電漿共振頻率分裂，將會隨著薄板厚度  $d$  的增加而逐漸趨近於同一個值，亦即  $\omega_p/\sqrt{1 + \varepsilon_1}$ ，並且對於厚度愈小之金屬薄板，此共振頻率的分裂可以維持至愈大之  $k_x$ 。以上是當金屬薄板兩邊之介電物質相同時，對於其耦合表面電漿共振模態性質的討論，若是包圍金屬薄板兩邊之介電物質並不相同，則利用式(28)可以得到兩個獨立之耦合共振模態滿足下列關係：

$$\begin{aligned}
L^{\pm} & = \frac{k'_{2z}}{\varepsilon_2} + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{k'_{1z}}{\varepsilon_1} + \frac{k'_{3z}}{\varepsilon_3} \right) \coth(k'_{2z}d) \right. \\
& \quad \left. \pm \sqrt{\left( \frac{k'_{1z}}{\varepsilon_1} + \frac{k'_{3z}}{\varepsilon_3} \right)^2 \coth^2(k'_{2z}d) - 4 \frac{k'_{1z}}{\varepsilon_1} \frac{k'_{3z}}{\varepsilon_3}} \right] = 0
\end{aligned} \quad (33)$$

上式在  $k_x$  很大且  $k_x d \rightarrow \infty$  的條件下並以

$\varepsilon_2 = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$  代入之後，可以解得在極限情況中滿足  $L^\pm = 0$  之表面電漿共振頻率為

$$\omega_\pm = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_1\varepsilon_3 / [(\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \pm |\varepsilon_1 - \varepsilon_3|]}} \quad (34)$$

假設  $\varepsilon_1 > \varepsilon_3$  時，式(34)可以看出  $\omega_+ = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_3}$  以及

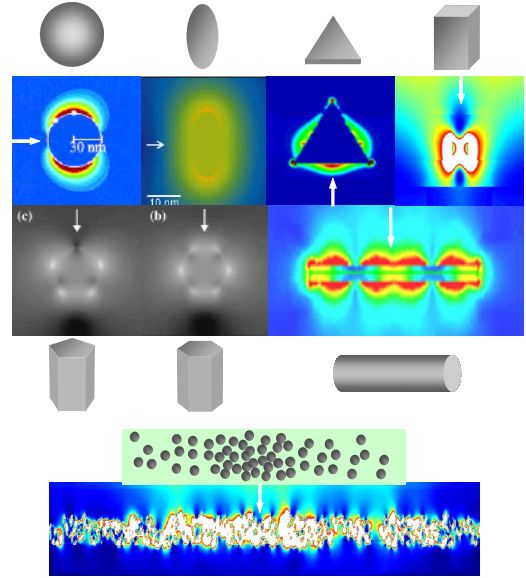
$\omega_- = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_1}$ ，也就是說在  $k_x d \rightarrow \infty$  的極限情況下，兩個耦合表面電漿共振模態回復成各自獨立之單一介面共振模態，此外，這樣的結果也顯示出， $L^+ = 0$  的共振模態其性質會較類似於金屬/ $\varepsilon_3$  介電物質的單一無窮大介面之表面電漿共振，而  $L^- = 0$  的共振模態則會較類似於金屬/ $\varepsilon_1$  介電物質的單一無窮大介面之表面電漿共振。所以對於周圍介電物質不相同的金屬薄板系統，即使在共振  $k_x$  或薄板厚度非常大時，兩個表面電漿共振並不會趨近於簡併模態，例如在薄板厚度很大的條件下，其共振頻率之差值為

$$\omega_+ - \omega_- = \left( \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon_3}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}} \right) \omega_p \quad (35)$$

#### (d) 侷域性表面電漿共振

以上所討論的單一介電物質與金屬介面或是有限厚度的金屬薄板系統之表面電漿共振，其形成的電磁場皆可沿著金屬表面而傳播，然而若是所考慮之金屬為有限大小的奈米結構或者金屬表面具有微結構或缺陷時，在這樣的系統中，其表面電漿共振將會被侷限在此微小金屬結構附近，無法在介面上傳播，因此這樣的表面電漿共振通常被稱為侷域性表面電漿共振 (Localized surface plasmon resonance)。

圖十三顯示各種不同形狀之金屬奈米結構的光學計算與模擬結果<sup>[13]</sup>，從這些結果可以明顯地看出侷域性表面電漿的共振模態與奈米金屬結構的大小及幾何形狀密切相關，同時也可以發現，由於侷域性表面電漿共振之電磁場被限制在一個微小的空間區域當中，其電磁場強度具有侷域增強的現象。



圖十三 不同幾何形狀之奈米金屬結構其侷域性表面電漿共振之電場強度分佈圖。

(本圖部分節錄自 J. P. Kottmann et. al., *Phys. Rev. B* **64**, 235402 (2001); K. L. Kelly, et. al., *J. Phys. Chem. B* **107**, 668(2003)。

在此我們簡單地討論一個半徑( $R$ )遠小於入射電磁波波長( $\lambda$ )的金屬球其侷域性表面電漿的共振模態，在利用多極矩展開的方式求解任意結構的散射電磁場問題中，若考慮一尺寸遠小於電磁波波長的球狀結構，其內部與外部的電場( $\vec{E}_I$ 、 $\vec{E}_O$ )可分別近似為

$$\begin{aligned} \vec{E}_I &= -\nabla[AY_{lm(\theta,\phi)}r^l], & \text{if } r < R \\ \vec{E}_O &= -\nabla[BY_{lm(\theta,\phi)}r^{-(l+1)}], & \text{if } r > R \end{aligned} \quad (36)$$

其中  $A$ 、 $B$  為待定係數， $Y_{lm(\theta,\phi)}$  為球諧函數 (spherical harmonic function)， $l$  與  $m$  則為整數，從式 (36) 的形式可以看出，在沿著徑向方向上，共振模態之電場強度  $|\vec{E}_I| \propto r^{l-1}$  而  $|\vec{E}_O| \propto r^{-l}$ ，除了  $l=1$  共振模態之電場強度在球內沿徑向方向為均勻分佈外，此結構的共振模態其電場主要皆集中在表面附近，亦即為一種表面共振模態。若假設  $r < R$  區域為金屬，且其介電係數為 Drude 模型所得之  $\varepsilon_2(\omega)$ ，而  $r > R$  區域為介電係數  $\varepsilon_1$  之介電物質，藉由電磁場在邊界  $r = R$  的連續條件，可以得到下列之關係式：

$$AR^l = BR^{-(l+1)}$$

$$\varepsilon_{2(\omega)} l AR^{(l-1)} = -\varepsilon_1 (l+1) BR^{-(l+2)} \quad (37)$$

式(37)若要有不為零的解，則金屬之介電係數必須滿足  $\varepsilon_{2(\omega)} = -(\frac{l+1}{l})\varepsilon_1$  的條件，此即為金屬球的表面電漿共振條件，而其相應之共振頻率為  $\omega = \omega_p / \sqrt{1 + (1/l)\varepsilon_1}$ 。

討論至此，我們可以簡單整理出單一金屬平面、奈米金屬薄板以及奈米金屬球在空氣介質環境時，其表面電漿最低階模態(Fröhlich frequency)之共振條件以及對應之共振頻率(見表 1)。

表 1：金屬表面電漿之 Fröhlich 共振頻率。假設金屬處於空氣介質環境中

幾何形狀	共振條件	Fröhlich 共振頻率
金屬塊材	$\varepsilon_{(\omega)} = 0$	$\omega = \omega_p$ (體積電漿共振頻率)
單一金屬平面	$\varepsilon_{(\omega)} = -1$	$\omega = \omega_p / \sqrt{2}$
奈米金屬薄板 (d: 薄板厚度)	$\frac{\varepsilon_{(\omega)} + 1}{\varepsilon_{(\omega)} - 1} = \pm \exp[-k_x d]$	$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \sqrt{1 \pm \exp[-k_x d]}$
奈米金屬球 ( $l=1$ 共振模態)	$\varepsilon_{(\omega)} = -2$	$\omega = \omega_p / \sqrt{3}$

### 三、表面電漿共振在奈米光學應用上的發展

由於表面電漿之電磁場為一消散場，當其受外來電磁波激發而產生共振時，激發源的電磁場能量會被其吸收並侷限於產生表面電漿之奈米尺度結構附近，因此在產生共振處的光學近場範圍內，電磁場強度(或電磁波能量)將會有顯著地增強現象，再加上表面電漿電磁場具有較大之波向量，因此表面電漿共振之光學訊號可以反映出物質表面次波長大小的結構，這些性質將可應用於近場光學顯微術(near-field optical microscopy)<sup>[14]</sup>、超高密度光學儲存(如近場超解析光碟片)<sup>[15]</sup>、表面增強拉曼光譜(Raman spectrum)量測<sup>[16]</sup>、奈米光學微影術(photolithography)<sup>[17]</sup> 以及太陽能電池(solar cell)<sup>[18]</sup> 製作等技術的前沿發展與改良。另一方面，由於表面電漿之共振現象對表面結構、介面組成物質或金屬厚度等的變化非常敏感，亦

可利用此一特性於偵測介面物質上，如可應用於微量成分氣體與液體的感測、單一化學分子的檢測及超微量生物醫學之光學感測應用上<sup>[19]</sup>，或者藉由表面電漿共振的全反射光譜也可作為對薄膜物質之光學常數( $n$  與  $\kappa$ )或厚度的精確量測<sup>[20]</sup>。除此之外，利用具有週期性奈米結構的金屬薄膜表面電漿共振效應，經由控制奈米週期結構之形狀、大小與週期等幾何性質，亦可使原本不透光的金屬可選擇性地穿透或吸收特定波長之光波，此一性質將可有效地應用在光電領域中的濾光器 (filter) 或光學顯示器 (optical displays) 的應用上<sup>[21]</sup>。

### 四、結語

近年來對於具奈米結構之各種材料與物質已引起許多人廣泛的研究興趣，由於物質尺寸縮小至奈米尺度時，相對於體積內部的電子或原子來說，有更多的表面電子或原子會受到外加變因的作用影響，表面效應明顯地增加，因此金屬奈米結構的表面電漿共振效應，在未來奈米光子學 (nano-photonics) 的發展上應會有極大的影響。而目前在電磁波與金屬奈米結構交互作用的研究上，已發現許多奇特的奈米光學性質，例如光場強度的侷域性增強<sup>[22]</sup>、異常光穿透率增強<sup>[23]</sup>以及奇特的吸收或發光頻譜<sup>[24]</sup>等，而這些光學性質都可以藉由改變奈米結構與材料本身之幾何形狀、材質、結構大小、相對位置、入射光場頻率與偏振、週期性排列方式以及奈米結構周圍介電物質種類等而加以操控，若是能夠掌握這些奈米結構參數對表面電漿或侷域性表面電漿共振效應的影響，未來或許可以藉由設計特殊的奈米結構來達到在次波長尺度中光與光之間交互作用的人為操控。因此對於電磁波與奈米物質之交互作用，尤其是金屬表面電漿的耦合共振效應以及其與金屬奈米結構非線性光學現象之間的關聯性，是一個十分值得眾人深入研究的有趣課題。



參考資料：

- [1] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, "Solid State Physics"(Harcourt).
- [2] H. Raether, Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [3] R. W. Wood, Philos. Mag. **4**, 396 (1902).
- [4] U. Fano, J. Opt. Soc. Am. **31**, 213 (1941).
- [5] A. Hessel and A. A. Oliner, Appl. Opt. **4**, 1275 (1965).
- [6] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, Nature (London) **391**, 667 (1998).
- [7] W. C. Tan, T. W. Preist, J. R. Sambles, and N. P. Wanstall, Phys. Rev. B **59**, 12661 (1998).
- [8] J. A. Porto, F. J. Garcia-Vidal, and J. B. Pendry, Phys. Rev. Lett. **83**, 2845 (1999).
- [9] W. C. Tan, T. W. Preist, and R. J. Sambles, Phys. Rev. B **62**, 11134 (2000).
- [10] L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry, and T. W. Ebbesen, Phys. Rev. Lett. **86**, 1114 (2001).
- [11] Wei-Chih Liu and D. P. Tsai, Phys. Rev. B **65**, 155423 (2002).
- [12] H. Raether, *Physics of Thin Film: Advances in Research and Development* **9**, 152 (1976).
- [13] J. P. Kottmann et. al., Phys. Rev. B **64**, 235402 (2001); K. L. Kelly, et. al., J. Phys. Chem. B **107**, 668(2003); T. C. Chu and M. W. Chen @P/NSTL, National Taiwan University.
- [14] M. Specht, J. D. Pedarnig, W. M. Heckl, and T. W. Hänsch, Phys. Rev. Lett. **68**, 476 (1992); T. J. Silva and S. Schultz, and D. Weller, Appl. Phys. Lett. **65**, 658 (1994); Y. K. Kim, P. M. Lundquist, J. A. Helfrich, J. M. Mikrut, G. K. Wong, P. R. Auvil, and J. B. Ketterson, Appl. Phys. Lett. **66**, 3407 (1995); M. Ashino, and M. Ohtsu, Appl. Phys. Lett. **72**, 1299 (1998); O. Sqalli, I. Utke, P. Hoffmann, and F. Marquis-Weible, J. Appl. Phys. **92**, 1078 (2002).
- [15] D. P. Tsai, and W. C. Lin, Appl. Phys. Lett. **77**, 1413 (2000); J. Tominaga, J. Kim, H. Fuji, D. Buchel, T. Kikukawa, L. Men, H. Fuckuda, A. Sato, T. Nakano, A. Tachibana, Y. Yamakawa, M. Kumagai, T. Fuckaya, and N. Atoda, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 1831 (2001); W. C. Liu, C. Y. Wen, K. H. Chen, W. C. Lin, and D. P. Tsai, Appl. Phys. Lett. **78**, 685 (2001).
- [16] C. Haynes, and R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B **107**, 7426 (2003); M. Moskovits, J. Chem. Phys. **69**, 4159 (1978); D. L. Jeanmaire, and R. P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem. **84**, 1 (1977).
- [17] D. E. Grupp, H. J. Lezec, T. Thio, T. W. Ebbesen, Adv. Materials **11**, 860 (1999); S. Sun, G. J. Leggett, Nano Lett. **4**, 1381 (2004); W. Srituravanich, N. Fang, S. Durant, M. Ambati, C. Sun, and X. Zhang, J. Vacuum Science & Tech. B **22**, 3475 (2004).
- [18] O. Stenzel, A. Stendal, K. Voigtsberger, and C. von Borczyskowski, Solar Energy Materials and Solar Cells **37**, 337 (1995); M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. LuK th, and D. Meissner, Solar Energy Materials and Solar Cells **61**, 97 (2000).
- [19] C. Nylander, B. Liedberg, and T. Lind, Sens. & Actuators **3**, 79 (1982-1983); W. A. Challener, R. R. Ollman, and K. K. Kam, Sens. & Actuators **56**, 254 (1999); H. Kano, and S. Kawata, Jpn. J. Appl. Phys. I, **34**, 331 (1995); K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, Appl. Opt. **27**, 1160 (1998).
- [20] I. Pockrand, J. D. Swalen, R. Santo, A. Brillante, and M. R. Philpott, J. Chem. Phys. **69**, 4001 (1978); W. P. Chen, and J. M. Chen, J. Opt. Soc. Am. **71**, 189 (1981); H. de Bruijn, R. Kooyman, and J. Greve, Appl. Opt. **29**, 1974 (1990); H. Kano, and S. Kawata, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 331 (1995).
- [21] J. R. Sambles, Nature (London) **391**, 641 (1998); P.

- R. Villeneuve, Phys. World **11**, 28 (1998).
- [22] J. P. Kottmann, Olivier J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz, Opt. Express **6**, 213 (2000); J. P. Kottmann, and Olivier J. F. Martin, Phys. Rev. B **64**, 235402 (2001); W. C. Liu, and D. P. Tsai, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **42**, 1031 (2003).
- [23] H. F. Ghaemi, Tineke Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec, Phys. Rev. B **58**, 6779 (1998); D. E. Grupp, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, K. M. Pellerin, and T. Thio, Appl. Phys. Lett. **77**, 1569 (2000); M. Xiao and N. Rakov, J. Phys.: Condens. Matter **15**, L133 (2003).
- [24] C. J. Murphy, and N. R. Jana, Adv. Mater. **14**, 80 (2002); W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, Nature **424**, 824 (2003); G. S. Métraux, Y. C. Cao, R. Jin, and C. A. Mirkin, Nano. Lett. **3**, 519

(2003); A. D. McFarland, and R. P. Van Duyne, Nano. Lett. **3**, 1057 (2003).

---

---

### 作者簡介

邱國斌，台大物理博士，現任職台大物理研究所博士後研究員。

研究專長為：近場光學研究、奈米光學研究、侷域表面電漿子研究、負折射物質光學研究、超穎物質光學研究。

蔡定平，辛辛那提大學博士，現任職台大物理系教授。目前研究工作為：奈米光學及奈米光電物理研究、近場光學研究、表面電漿與侷域表面電漿的研究、以及奈米超穎物質(Metamaterial)研究。

Email: [dptsai@phys.ntu.edu.tw](mailto:dptsai@phys.ntu.edu.tw)