

三維有限元素法研究奈米銀殼環陣列之
表面電漿共振效應

Investigation of surface plasmon resonance effects on
silver nanorings by using 3-D finite element method

余嗣英 林宏偉 鄭治中

Szu-Ying Yu, Hung-Wei Lin, Chiz Chung Cheng

黎明技術學院電機工程學系

Department of Electrical Engineering, Lee-Ming Institute of Technology

趙遠鳳 李皇毅

Yuan-Fong Chau, H. Y. Li

健行科技大學電子工程系

Department of Electrical Engineering, Chien-Hsin University

摘 要

本文以三維有限元素法計算奈米銀殼環陣列系統之表面電漿共振效應，數值結果針對其不同之光之偏振、銀殼環對數目、入射波長、電荷分布以及銀殼環內介電質洞中（銀碟）填充介電質加以研究。模擬結果顯示奈米銀殼環所呈現之可調性之表面電漿共振現象是等體積奈米銀碟結構於近場下所無法觀測得到的。所產生的紅移現象會隨著在介電質洞內填充物質介電常數之增加而增加。由於表面電漿之可控制性，本文所提出的結構（亦即 12 對），可應用於長程傳播之波導，亦可應用於奈米光電元件、感測器、以及表面增強顯微儀。

關鍵詞：表面電漿、銀殼環、入射波長、介電質洞

Abstract

Surface plasmon resonance effects on a system consisting of the silver nanorings are numerically investigated by means of the finite element method with three-dimensional calculations. The numerical results for resonant wavelengths corresponding to different light polarizations, pair numbers, illumination wavelengths, charge distribution and the permittivities filled inside the dielectric holes are reported as well. Results show that the silver nanorings exhibit tunable plasmon resonances in the near field zone that are not observed for the silver



nanodisks of the same volume. The resonance wavelength is redshifted as the dielectric constant of filling medium increases. It can be verified that the proposed structure (e.g., twelve pairs) is pertinent to the functionality of long range of wave guiding and also shows promise for applications in nanooptical devices, sensor, and surface-enhanced spectroscopy, due to its strong and tunable plasmon resonance.

Key Words: surface plasmon, silver nanorings, illumination wavelengths, dielectric holes



1. 前言

表面電漿現象[1-11]並非近代才出現，早在古羅馬時代就已出現，當時的玻璃工匠將金屬微粒加到玻璃中燒製彩繪玻璃時就已經有所應用，只是未建立相關的理論基礎與知識。在二十世紀初期才有人在實驗中發現此現象，到了 1957 年表面電漿的理論基礎才建立起來。目前表面電漿振盪現象為學界與業界備受關注且最熱門之研究，表面電漿現象可將能量侷限在金屬表面附近[1-5]，進而形成高度增強近場 (highly enhanced near-field)，此特性現今已被利用在各類的光譜儀、發光二極體、生物醫學、光學顯微鏡、光儲存、拉曼光譜量測、太陽能電池與光學感應器上[6-11]。在以往的光學元件製程技術上一直無法達到密度極高、效率極高以及體積極小之目的，而表面電漿的侷域特性可用來突破光的繞射極限。

我們利用表面電漿的觀念，並使用模擬的方式來進行奈米結構之分析，藉由改變外觀、內部介電常數、存在環境以及改變結構的排列來了解其結構會產生何種表面電漿現象，亦可將其結構串連起來，讓表面電漿效應於此串連結構之表面進行傳遞，進而形成波導，且因有限元素法之技術已非常成熟，並被廣泛的應用於各種領域之分析研究，故於此論文中以此計算法來進行模擬分析 [12-14]。而有限元素法 (Finite Element Method, FEM) 最早是在 1943 年 Courant 為了工作所需所提出的概念，直到 1960 年才正式命名為有限元素法，有限元素法的基本觀念是任何的連續量均可用一不連續函數近似表示。有限元素法的應用很廣，如結構力學、熱傳導、流體力學與電磁波等等，有限元素法的優點為可節省研發時所需耗費的大量資金與時間，但有限元素法的計算非常的龐雜，故會大量的耗費電腦資源以及計算時間，所幸電腦科技日新月異，相信在不久的將

來，此問題也能獲得解決 [15]。本文中的內容是以有限元素法來模擬分析表面電漿現象，藉以改變結構外觀、內部介質、結構大小、入射光波長與光之偏振(入射光方向)等參數來分析解釋表面電漿現象的成因。本文針對三維奈米銀殼環及奈米銀碟(有介電質洞)與入射平面波之交互作用所產生的表面電漿子共振現象與近場光學性質之差異做比較與分析。其中，我們先由三對奈米銀殼環之表面電漿共振現象探討產生於銀殼環間隙之近場強度與紅移現象，接著針對六、八、九與十二對之奈米銀殼環進行模擬探討。

2. 模擬方法

因金屬在不同的波長會對應出不同的 n, k 值，所以需考慮其色散性質。我們使用 Drude 模型配合勞倫茲 (Lorenz) 的修正模型來呈現金屬的介電常數 (permittivity) 與頻率的相依性 [16, 17]。在此章中，銀的介電常數 (ϵ) 是利用 Johnson and Christy 的實驗數據 [16]，再經由 Drude 模型修正後得到，其中尺寸效應也包含在內。在有限元素法 (FEM) 中，我們使用三角晶格的方式來劃分模擬之區域與結構，在模擬邊界的部分，我們使用完全匹配層 (perfectly matched layers, PMLs) 讓光在模擬的邊緣上可以確實的被吸收不會折射或反射而影響內部結果。

3. 結果與討論

我們首先先針對一對奈米銀殼環於不同之入射波長進行掃描 (入射光由下往上入射，如圖 1 (a) 之插圖所示)，探討其峰值波長與近場強度，以 TM 波為入射光，其波長範圍為 300-1200 nm。由圖 1 (a) 可知，隨著所填入內部介電常數的數值增加，峰值波長會往紅光波段移動，並且峰值變的越來越低。而造成此現象的原因為



介電常數越高，光被吸收的程度也就越高，所以近場強度變低，峰值強度才會越來越低，而各峰值波長分別為 $\lambda = 560 \text{ nm}$ (no DH, i.e., no dielectric hole 即無介電質洞之銀殼盤), $\lambda = 1060 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1.00$), $\lambda = 1090 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1.77$), $\lambda = 1100 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2.31$), $\lambda = 1110 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2.66$)與 $\lambda = 1130 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3.06$)。而圖 1 (b) 為各峰值波長所對應之近場分佈圖，由此圖可知，在 $\epsilon = 1.00$ 時的近場強度最強，其次分別為 $\epsilon = 1.77$ 、 $\epsilon = 2.31$ 、 $\epsilon = 2.66$ 與 $\epsilon = 3.06$ ，而 no DH 的近場強度最低。此圖顯示出這些結構可以有效的將光侷域 (localized) 在結構的間隙與四周上，且可將 no DH 落在可見光波段的峰值波長藉由銀殼環結構移動到紅外光的波段中，其能流圖如圖 2 所示。

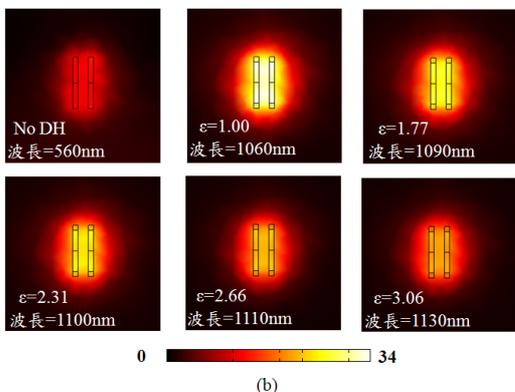
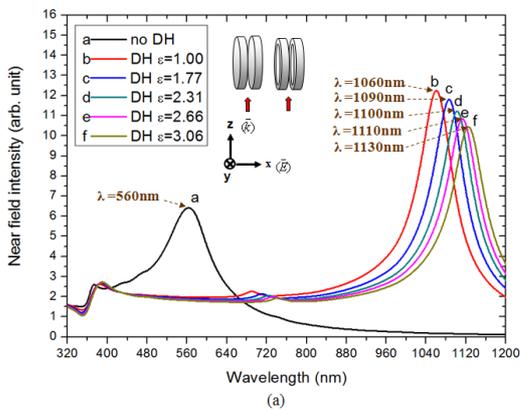


圖 1 (a) 近場強度與波長之函數關係圖，波長範圍 300-1200 nm。(b) 峰值波長所對應之近場分佈圖

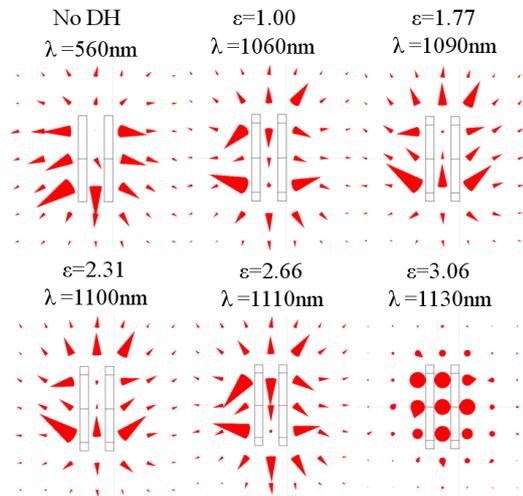


圖 2 峰值波長所對應之能流圖

圖 3 為改變銀殼環之內徑(介電質洞)亦即改變殼厚，針對填入銀環內的各個介質所對應之峰值波長進行模擬。可由此圖清楚的看到，當半徑 $r = 40 \text{ nm}$ ，即殼厚為 10 nm 的時候在填入不同介質時所對應之峰值最強，我們可以解釋此現象為銀的集膚深度 (skin depth) 約為 10 nm 。當入射光與奈米銀殼交互作用時，由於殼厚接近其集膚深度，故造成光接近其穿透深度的臨界點，使部分光於一對銀殼環間產生共振現象，當結構與入射光的波長達到其共振點時，會產生高強度的振盪因而造成近場光強度的提升。另隨著半徑大於 40 nm 近場光強度也因共振效應的減少而衰減。

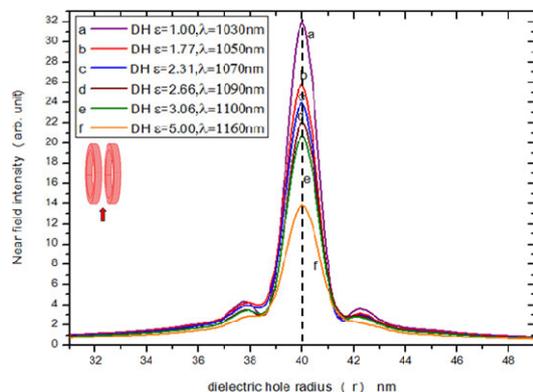


圖 3 在介電洞的例子中於間隙中所量測之近場強度與不同半徑之介電洞在橫磁模態下入射波之函數關係圖



現在將入射光改由側面入射 (如圖 4 (a) 之插圖所示), 其他條件皆與圖 1 之設定相同。由圖 4 (a) 可見, 所填入之不同介質與銀殼環內所對應之各峰值分別為 $\lambda = 580 \text{ nm}$ (no DH), $\lambda = 1030 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1.00$), $\lambda = 1050 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1.77$), $\lambda = 1070 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2.31$), $\lambda = 1080 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2.66$) 與 $\lambda = 1100 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3.06$)。而圖 4 (b) 為各峰值波長所對應之近場分佈圖, 由此圖可知, 在 $\epsilon = 1.00$ 時的場強最強, 其次分別為 $\epsilon = 1.77$ 、 $\epsilon = 2.31$ 、 $\epsilon = 2.66$ 與 $\epsilon =$

3.06, 而 no DH 的近場強度最低。此圖亦顯示紅移現象之波長會隨著填入的介電常數的增加而增加, 其產生的峰值波長強度亦會隨之減弱, 其能流圖如圖 5 所示。而兩種不同入射方向的結構所展現出的結果大致相同, 兩種軸向的入射光皆可將銀殼盤的峰值波長由銀殼環結構移動到紅外光的波段中, 且銀殼環的兩種軸向入射波皆平均紅移 17.5nm, 不同的地方是結構軸向垂直入射波的近場強度比軸向平行的近場強度弱。

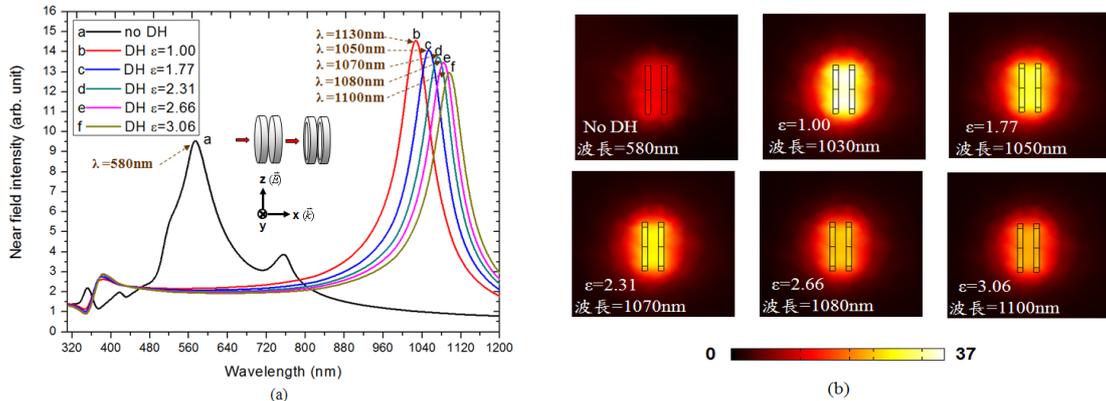


圖 4 (a) 近場強度與波長之函數關係圖, 波長範圍 300-1200 nm。 (b) 峰值波長所對應之近場分佈圖。

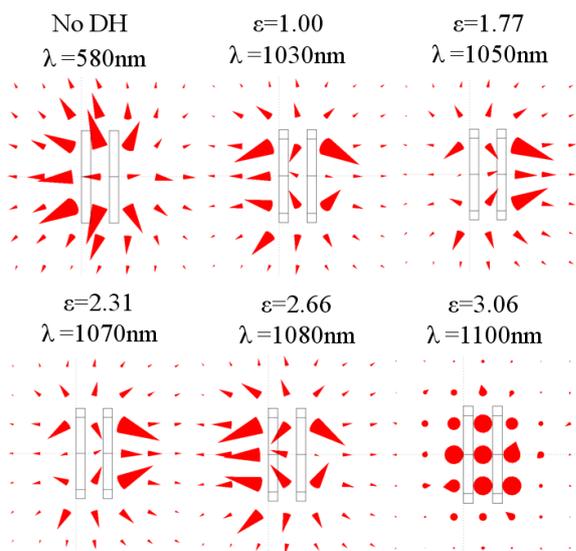


圖 5 峰值波長所對應之能流圖

現在我們將銀殼環陣列增加為三對, 分別探討每一對間隙中之近場強度與峰值

波長間的關係。圖 6 為三對奈米銀殼環之每對銀環間隙中的近場強度大小與峰值波長之比較, 其結果皆隨著銀殼環內所填充物質之介電常數增加而伴隨著紅移現象的發生。圖 6 (a) 為第一對間隙中所量測之場強 (量測點為間隙中央), 其結構如圖 6 (a) 之插圖所示, 由此圖可知, 當入射光與第一對銀殼環交互作用時, 在 $\epsilon = 1.00$ 之情況下的近場強度最強。圖 6 (b) 為第二對間隙中所量測之近場強度, 其結構如圖 6 (b) 之插圖所示, 由此圖可知, 當入射光傳播至第二對銀殼環間隙中間時, 其近場強度並無太大的差異。圖 6 (c) 之第三對間隙中所量測之近場強度的結果, 顯示出銀殼環結構的近場強度有明顯的差異, 而近場強度為 $\epsilon = 1.00$ 的結構最高。



以圖 6 的三張圖來做比較，可發現近場強度會隨傳導的距離而有消散的情況發生，而第三對的近場強度比第一對的近場強度少了將近一半。

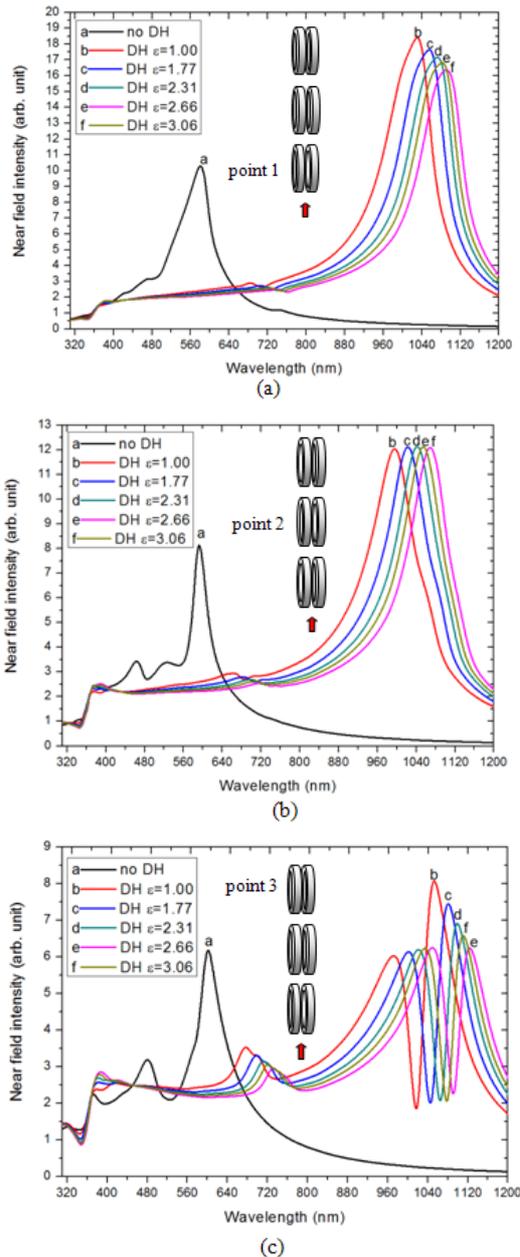


圖 6 (a) 在第一對間隙中所量測之近場強度與波長之函數關係圖，波長範圍 300-1200nm。
 (b) 在第二對間隙中所量測之近場強度與波長之函數關係圖，波長範圍 300-1200 nm。
 (c) 在第三對間隙中所量測之近場強度與波長之函數關係圖，波長範圍 300-1200 nm

圖 7 為三對銀殼環結構與其相對應之最強峰值波長的場形圖比較圖，由此圖可見，整體來看 $\epsilon = 2.31$ 的結構場強最好且較為平均，若以最後一對的能量來看，除了 $\epsilon = 2.31$ 之外， $\epsilon = 3.06$ 的場強也不低。

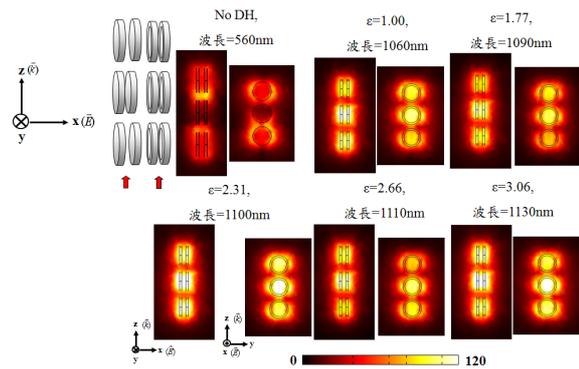


圖 7 為三對銀殼環結構與其相對應之最強峰值波長的場形圖比較圖

圖 8 為六對、八對、九對與十二對的銀殼環所呈現之對應峰值之電場分布圖。由此圖可見，此結構的傳導方式以四對為一組，但由於對十二對來說，距離較遠，故後方能量較弱。圖 9 為圖 8 所對應之電荷分佈圖，由此電荷分布圖的強弱可對應出圖 8 之場強分布。

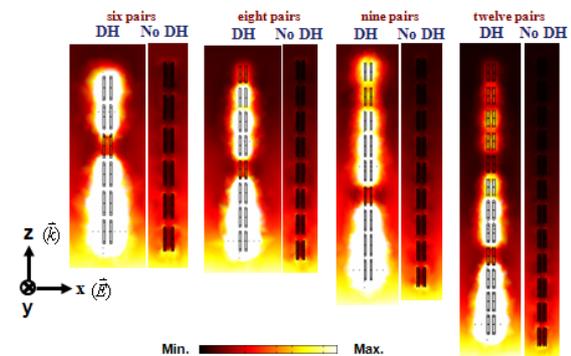


圖 8 六對、八對、九對與十二對奈米銀殼環沿著軸向之於無介電洞與有介電洞在共振波長下之近場分布圖



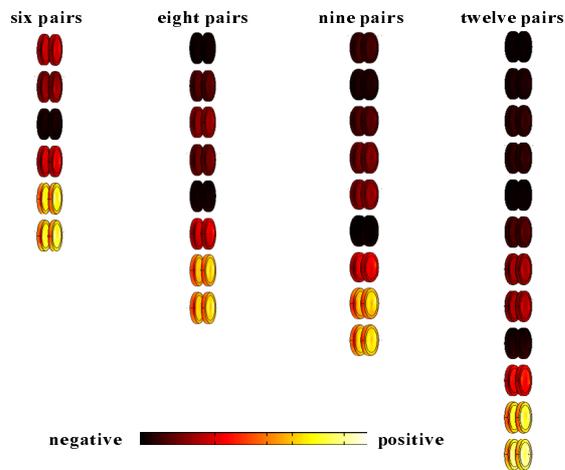


圖 9 六對、八對、九對與十二對奈米銀殼環之電荷分布圖

4. 結論

總之，我們用有限元素方法經由入射一橫向電磁 (TM) 波並以兩種入射波方向 (分別平行與垂直於間隙) 探討奈米銀殼環對與奈米銀碟對的近場光學性質與表面電漿共振現象之差異。模擬結果顯示，在藉由變換介電質洞的性質以銀碟取代銀殼環，並可以調控系統之工作波長與峰值強度。除此之外，奈米銀殼環陣列波導經由操作在共振波長的模態下，經由共振態的產生而增加間隙中之近場強度，且遠大於的銀殼盤串列。若在銀殼環的內介電質洞中填入不同的介電常數的物質，它就可以很有效的將光聚集在波導上，而且我們可以將此結果應用到不同的領域中，如感應器與奈米尺度的微顯影技術。從我們的數值模擬中觀察，我們可以經由簡單的奈米銀殼環對模型以數值方法來得到它的量化結果，奈米銀殼環對若作為一個共振腔，就可以抓住表面電漿共振效應之近場，而且可以探測到更小的奈米結構，如生物醫學的分子或量子點，此計算結果之預測特性，允許我們去控制奈米粒子的外形，如此才能得到我們所想要控制的場強範圍，並增加奈米共振波導的傳播距離。

參考文獻

1. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A., "Wolff Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," *Nature* 391, 667–669 (1998).
2. H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec, "Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes," *Phys. Rev. B* 58, 6779–6782 (1998).
3. A. G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, and K. L. Kavanagh, "Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films," *Langmuir* 20, 4813–4815 (2004).
4. Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T., "Anisotropic Metal Nanoparticles, Synthesis, Assembly, and Optical Applications," *J. Phys. Chem. B*, 109, 13857–13870 (2005).
5. Link, S.; Mohamed, M. B.; El-Sayed, M. A. Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 3073–3077. Erratum: *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 10531–10532.
6. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant



- Template. *Adv. Mater.* 2001, 13, 1389–1393.
7. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1957–1962.
 8. Jain, P. K.; El-Sayed, M. A. Universal Scaling of Plasmon Coupling in Metal Nanostructures: Extension from Particle Pairs to Nanoshells. *Nano Lett.* 2007, 7, 2854–2858.
 9. Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* 2003, 302, 419–422.
 10. Haes, A. J.; Van Duyne, R. P. A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 10596–10604.
 11. Yuan-Fong Chau, "Surface Plasmon Effects Excited by the Dielectric Hole in a Silver-Shell Nanospherical Pair," *Plasmonics* 4:253–259 (2009).
 12. 葉翰軒，「高雙折射差光子晶體光纖與奈米銀殼對之進場光學性質研究」，清雲科技大學，碩士論文，民國九十七年。
 13. 林義儒，「奈米銀表面電漿共振效應研究」，清雲科技大學，碩士論文，民國九十九年。
 14. COMSOL Multiphysics TM, <http://www.comsol.com>
 15. 有限元素法：
<http://cslin.auto.fcu.edu.tw/scteach/saw/e.htm>
 16. P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B* 6, 4370-4379, 1972.
 17. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag, 1995).

