

金奈米粒子和單根金奈米線的基板調節區域表面電漿共振

Substrate-Mediated Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles and Single Gold Nanowire

王俐雲、林鶴南

Li-Yun Wang, Heh-Nan Lin

近年來由於金屬奈米結構具有區域表面電漿共振的特性，表現出許多獨特和顯著的光學性質，並可應用於奈米光學元件、生物感測等研究領域，因此受到廣大的重視。當金屬奈米結構置於介電質基板時，會產生基板調節現象，改變原本的共振模態。本文藉由暗視野光學顯微術、分析金奈米粒子與奈米線在基板上的散射光譜，並以有限差分時域法，模擬金奈米結構受基板調節時的共振模態。圓球形的金奈米粒子於基板上，由於基板誘發模態耦合，可觀察到偶極和四極模態的共振波峰，但對單一金奈米線，則只有觀察到偶極模態耦合所產生的共振波峰。

In recent years, metal nanostructures have attracted great research interests in a wide range of fields including nanophotonic devices, biosensors, etc. due to their remarkable optical properties related to localized surface plasmon resonance (LSPR). When metal nanostructures are located on a dielectric substrate, the strong substrate-mediated effect induces distinct shifts of LSPR peaks and modification of resonance modes. In this article, the substrate-mediated LSPR modes of gold nanoparticles and nanowires are investigated. The resonance spectra are obtained by dark-field optical microscopy and the resonance modes are analyzed by numerical simulations based on the finite-difference time-domain method. For a spherical gold nanoparticle on a dielectric substrate, the plasmon dipolar and quadrupolar modes can be observed due to the substrate-mediated coupling effect. For the single gold nanowire, only substrate-mediated dipolar coupling modes are observed.

一、前言

當金屬奈米結構受到光照射時，其內部的自由電子會隨著光頻率產生集體震盪，此稱為表面電漿子 (surface plasmons, SPs)^(1, 2)。而在適當的入射

光頻率激發下，表面電漿子會有極大震盪，並使得金屬奈米結構附近電磁場產生極大增強效應，這稱為區域表面電漿共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR)，其特性會隨著金屬種類、結構

尺寸和形狀，以及介質環境等因素而改變^(3, 6)。而這樣獨特且顯著的光學特性，使得金屬奈米結構被應用於奈米光子元件、高靈敏度生物感測器等研究領域。

金奈米結構於可見光至近紅外光區，有顯著的區域表面電漿共振特性，且有極佳化學穩定性，因此被廣泛地用於區域表面電漿共振相關的研究和應用。金奈米粒子於共振的光學波長範圍，具有造成結構附近最大增強的電磁場能量、以及光吸收和散射的特性，可由遠場的暗視野光學顯微術 (dark-field optical microscopy) 方法觀察結構的區域電漿共振特徵光譜^(3, 7)。另外，對於長軸方向沒有區域表面電漿共振特性的一維單根金奈米線，除了考慮尺寸小於波長的兩個方向及其長寬比^(8, 9)，改變入射光的極化方向也會影響其區域表面電漿共振特性⁽¹⁰⁾。本實驗室近年來也以原子力顯微術微影 (atomic force microscopy lithography) 已成功地製作不同尺寸單根金奈米線^(11, 12)，並且觀察到其區域表面電漿共振特性⁽⁸⁾。

相較於在單純介質中的金屬奈米粒子的電漿共振模態，介電質基板的存在會破壞金屬奈米粒子的球面對稱性、改變原本的模態^(13, 16)。如圖 1 所示，在介電質基板表面的金屬奈米粒子受到外部電場激發時，奈米結構表面會產生電漿電荷，此時在靠近此電荷分布區域的介電質基板表面，會受誘發並產生相反的鏡像電荷 (image charge)^(14, 16)。當原來的電漿電荷與鏡像電荷越接近時，兩者作用力也越強，會使得在不同的偏振電場激發下，相同的電漿模態，其散射光波峰卻會產生不同程度的紅位移^(13, 14)。由於基板效應電漿模態也會互相增強或耦合，使共振模態位移，這被稱為電漿模態的基板誘發耦合效應 (substrate induced hybridization)^(13, 15)。藉由了解奈米結構的區域表面電漿共振耦合特性，可調控其電漿共振波峰位置，並可應用於生物和化學感測器^(17, 18)、表面增強拉曼效應^(19, 20) 等領域。

而隨著奈米結構以及共振模態的複雜性增加，數值模擬方法可以分析金奈米結構在基板上受激發後複雜的模態耦合結果，成為討論區域表面電漿特性時不可或缺的方法，其中有限時域差分法 (finite-difference time-domain, FDTD)，由於其運算便利

性高，成為分析空間中電磁場分布最主要的方法^(21, 22)。並且可運用完美匹配層 (perfectly matched layers) 作為吸收邊界條件，以模擬無窮大的運算空間⁽²³⁾，以期能獲得最精確、符合實驗情況的模擬結果。

本文製備不同維度的金奈米結構，分別為零維的金奈米粒子和一維的單根金奈米線，以光學顯微鏡測量暗視野下的散射光譜，再以有限差分時域法模擬其共振特性，分析金奈米結構受基板誘發效應時的區域表面電漿共振模態。

二、實驗方法

將購買的金奈米粒子溶液，以微量滴管將 20 μL 滴在有 1 μm 厚氧化層的矽基板上，並於高濕度環境中 (相對溼度大於 80%) 自然風乾，金奈米粒子便均勻分布於矽基板表面。單根金奈米線的製作流程如圖 2 所示^(11, 12)，首先，旋鍍一層約 50 nm

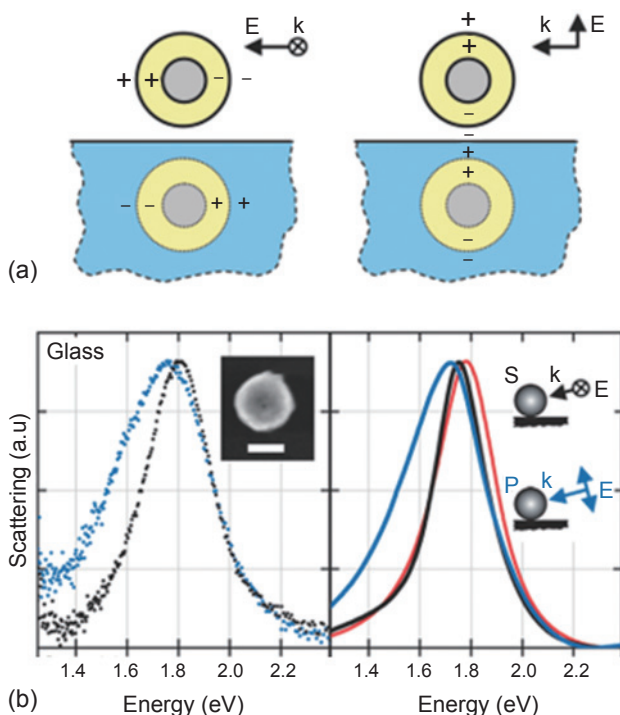


圖 1. 受到 s 偏振和 p 偏振電場方向之入射光激發的金奈米殼其 (a) 表面電漿電荷和基板鏡像電荷分佈示意圖、和 (b) 光學量測與模擬之散射光譜圖。(本圖取自文獻 14。)

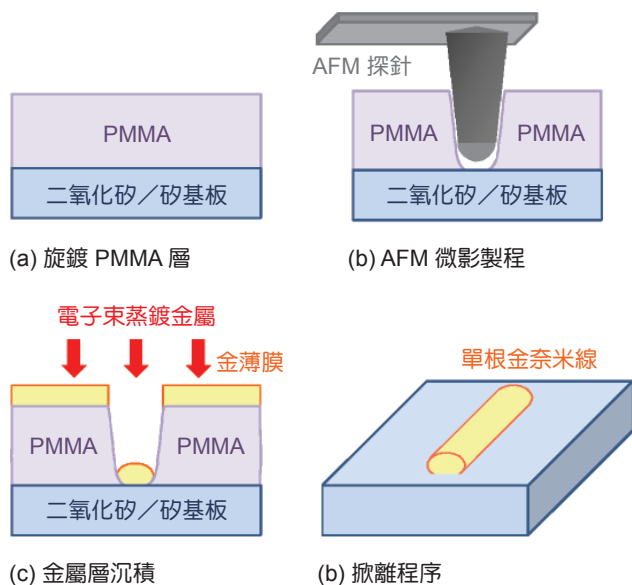


圖 2. 以原子力顯微術微影於矽基板上製備單根金奈米線流程示意圖。

的 PMMA (polymethylmethacrylate) 薄膜於有 $1\ \mu\text{m}$ 厚氧化層的矽基板上，利用原子力顯微鏡探針作機械力加工，在 PMMA 薄膜上產生一道凹槽，然後以電子束蒸鍍 $1\ \text{nm}$ 厚的鈦薄膜作為黏著層，再蒸鍍 $20\ \text{nm}$ 的金薄膜，接著在丙酮溶液中進行掀離 (lift-off) 程序，去除 PMMA 薄膜和其上層的金薄膜，便可得到單根金奈米線。

金奈米結構受到激發時，所產生的散射光可於暗視野光學顯微鏡下觀察，如圖 3 所示，我們利用光學顯微鏡 (BX51, Olympus)，使用 $100\ \text{W}$ 的白光鹵素燈及 100 倍的高倍物鏡 ($\text{NA} = 0.9$)，在入射光的路徑前加入一片圓形遮光片，使得可接收暗視野下的散射光訊號，再由光纖傳送到光譜分析儀，便可得到金奈米結構於基板上散射光譜圖。

為了以模擬分析不同金奈米結構的區域表面電漿共振模態特性，我們採用以有限時域差分法

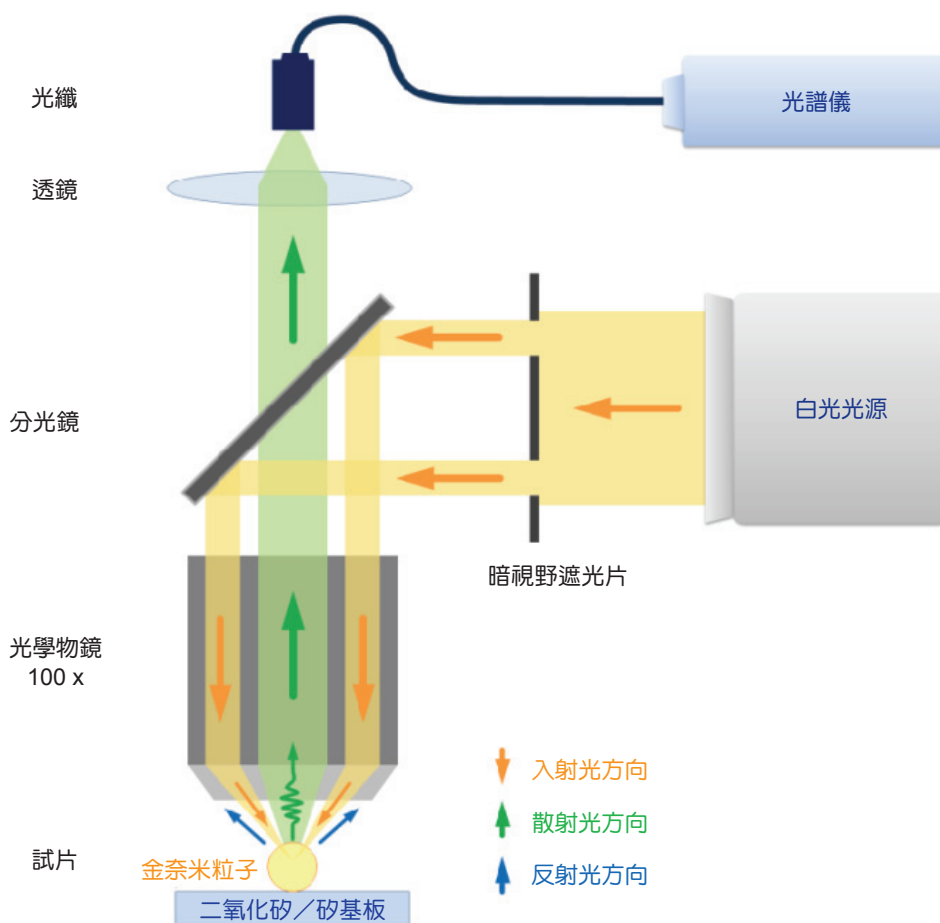


圖 3. 暗視野光學顯微鏡及散射光譜量測示意圖。

為運算基礎的 MEEP (MIT electromagnetic equation propagation) 模擬軟體⁽²⁴⁾，並依照所製備的兩種金奈米結構描述其三維形貌，並以厚度 100 nm 的完美匹配層作為吸收邊界條件。無任何結構或介電常數改變時，MEEP 運算空間為單純空氣介質 ($\epsilon = 1.0$)。模擬基板選用單純的高介電質基板 ($\epsilon = 3.9$)，而金奈米結構則為頻率相依之介電函數^(25, 26)，模擬的空間解析度為 2 nm。激發光於側邊入射，並且在奈米結構上方收光，可得到模擬的電場強度分布情況和電漿共振光譜。

三、結果與討論

1. 金奈米粒子於基板上的區域表面電漿共振特性

在暗場光學顯微視野下，受到入射光激發的金奈米粒子發出強烈藍綠色的散射光，如圖 4(a) 所示，於掃描式電子顯微鏡影像中金奈米粒子為圓球體，每顆奈米粒子直徑約為 40 nm，如圖 4(a) 附圖所示。並由散射光光譜圖 4(b) 中可觀察到三個共振波峰，分別為位於藍光波段 420 nm、綠光波段 520 nm 與紅光波段 665 nm。

利用 MEEP 光學模擬，可得到金奈米粒子的多種共振模態。由於金奈米粒子為圓球體，當在均勻介質中，其最顯著的電漿共振波峰位於綠光區域的 529 nm 波長，也是金奈米粒子唯一的偶極模態 D_0 ，如圖 5 所示。若將具球對稱性的金奈米粒子放置於介電質基板表面時，奈米結構表面形成電漿電荷與基板表面的鏡像電荷相互作用，改變原本的電漿模態。圖 5(a) 中當激發電場方向垂直於基板表面時，共振光譜圖中有一明顯的共振波峰 D_1 ，位於綠光區的波長 559 nm 處。相較於單純介質中的共振偶極 D_0 ，由於 D_1 誘發的鏡像電荷位置如圖 5(b) 中所示，最接近奈米粒子表面的電漿電荷，兩者交互作用力最強，使得該共振偶極 D_1 的紅位移現象最為明顯。

若受平行於基板表面的電場激發，位於綠光區波長 527 nm 處的偶極模態 D_2 ，其電漿偶極方向與基板誘發的偶極方向相反、互相抵消，所以共振波峰產生些許藍位移。當激發電場方向同時具有垂直

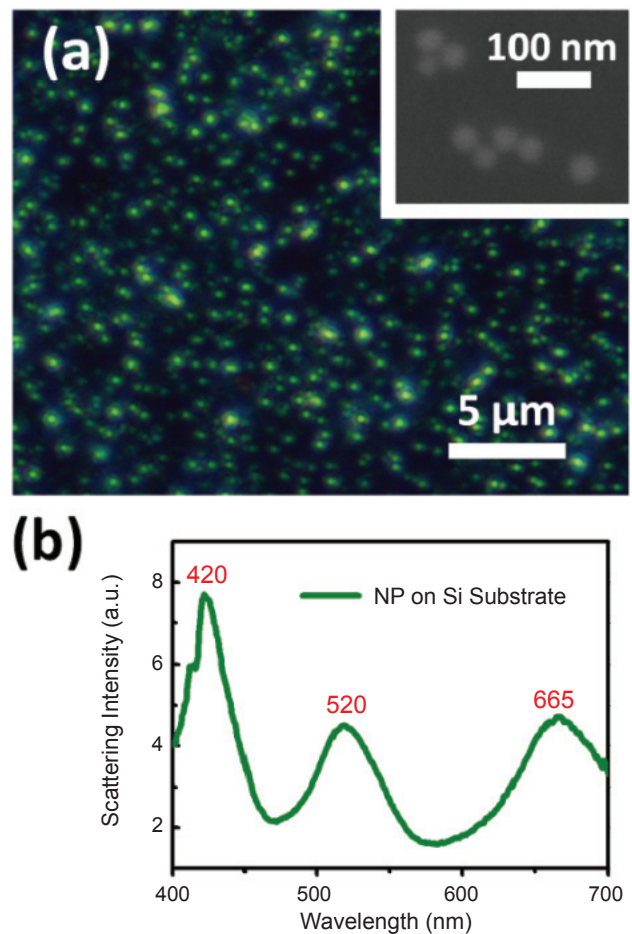


圖 4. 金奈米粒子分散於基板表面之 (a) 暗視野光學影像和 (b) 散射光譜。(a) 中附圖為掃描電子顯微鏡影像。

和平行分量時，可以觀察到共振波峰是由 D_1 和 D_2 的疊合，波峰位置也位於兩者之間。而金奈米粒子於基板上受到適當的電場激發後，可以觀察到不會出現在單純介質中的電漿共振多模態，於藍光區域出現強度較弱的四極模態。在圖 5 中，以不同偏振方向的電場激發可以觀察到藍光波段分別產生四極共振模態 Q_1 、 Q_2 和 Q_3 ，三者大約位於藍紫光波長 400 nm 處。相似於偶極態，四極模態也會受到基板的鏡像電荷作用而產生略微的紅位移現象。

對照圖 4(b) 實驗量測的散射光譜結果，散射光譜中的綠光 520 nm 共振波峰可解釋為偶極模態，而藍光 420 nm 波峰可解釋為四極模態，且由於實驗的散射光譜共振波峰並不是由單一模態產

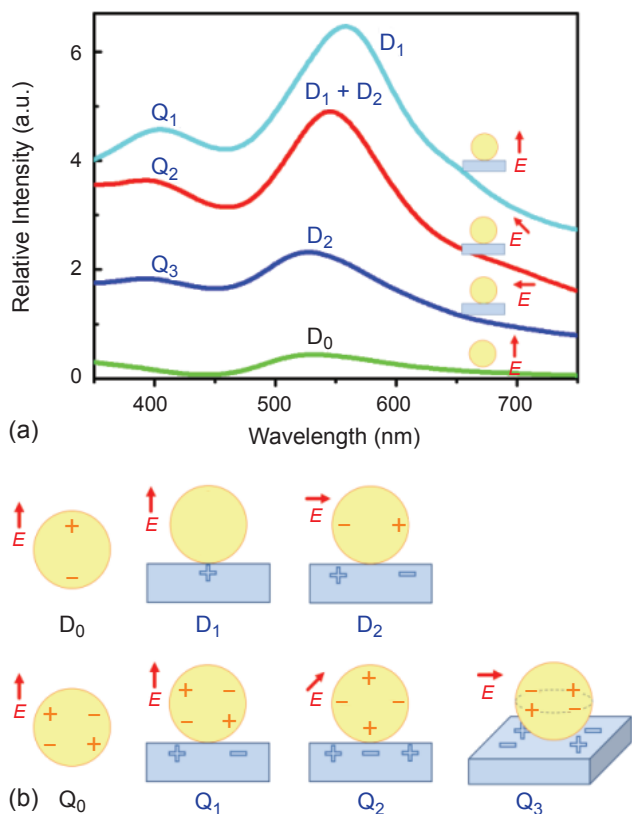


圖 5. 模擬所得到金奈米粒子 (a) 於單純介質中和基板表面的電漿共振光譜, (b) 受不同偏振電場激發產生的偶極模態以及四極模態。

生，而是由如 MEEP 模擬中各基本共振模態再疊加耦合的結果，因此兩者結果會具有大約 10–20 nm 的位移差異。而圖 4(b) 位於紅光區域一較寬頻的散射波峰為波長 665 nm，則是由於當金奈米粒子之間距離小於直徑的 1/10 時，其各自模態會互相作用，而產生位於紅光波段的共振波峰，當金奈米粒子距離越接近，作用力愈強，模態的紅位移也愈明顯。由於金奈米粒子為自然分散，粒子間距不固定，所以該共振波峰的頻寬較寬。

2. 單根金奈米線於基板上的區域表面電漿共振特性

由單根金奈米線的圖 6(a) 掃描式電子顯微鏡影像和圖 6(b) 穿透式電子顯微鏡截面圖中，可觀察到截面為上下不對稱而左右大略對稱的橢圓形，截面最寬處在距離基板表面約 8 nm 處，寬度大約為 40–45 nm。利用暗視野顯微影像觀察金屬奈米

結構受到入射電場激發時發出的散射光影像，如圖 6(c) 中整根金奈米線散射出明顯的紅光。由金奈米線於暗視野下其散射光譜在紅光區域 621 nm 處有一明顯的波峰、以及在短波長的 485 nm 處也有一小波峰。

根據高倍率物鏡聚焦情形，有三種最主要的激發狀況，分別為入射光前進方向平行於奈米線軸向，激發電場垂直或是平行於基板表面，及是入射光方向垂直於奈米線時，激發電場垂直於基板表面，因此 MEEP 以此三種情況模擬。當入射光前進方向平行於奈米線軸向時，奈米線左右兩側皆平均受到電場激發，因此電漿電荷分布也是左右對稱。若激發電場垂直於基板，會產生圖 7(a) 中在波長 475 nm 的共振波峰 W_1 ，在金奈米線截面上下形成相對的電荷，並在四角位置具有較密的電場分布，如圖 7(b) 和 7(c) 所示，由於下邊緣兩側相同電性的電漿電荷會於基板表面形成相同電性的鏡像電荷分布，受到四極模態以基板調節影響，並使模態耦合後，形成波長較短的共振波峰。

若激發電場平行於基板，會產生圖 7 (a) 中在波長 611 nm 的共振波峰 W_2 ，使金奈米線在基板附近的邊緣位置，累積了比在均勻介質中更高密度的電漿電荷及電場增強。如圖 7 (d) 和 7 (e) 所示，在截面下邊緣處的兩側相對電荷分布形成水平的偶極矩，由於該偶極矩非常接近基板表面，因此受到基板誘發效應顯著的影響，使得其共振波峰具有明顯的紅位移。電漿模態 W_2 主要由金奈米線截面寬度貢獻，若奈米線寬度增加，則相對電荷分布的距離也會增加，其電漿共振模態能量也會隨之降低。

當入射光前進方向垂直於奈米線軸向，電場方向垂直於基板表面時，奈米線左右兩側並非是受到相同的電場激發，導致電漿電荷分布左右不對稱，如圖 7(g) 所示。假設在金奈米線右側有一大角度入射的激發光源，並且其電場偏振方向除了入射方向外沒有與基板表面水平的水平分量，距離入射方向較近的那一側奈米線邊緣區域受到外電場以及同時產生基板誘發電場的激發，區性表面電漿電荷聚集在金奈米線下邊緣、接近基板的區域，高密度的電荷分布，使得該區域附近的電場大幅度地增強，如圖 7(f) 與 (g) 所示。而在截面對角的另一側

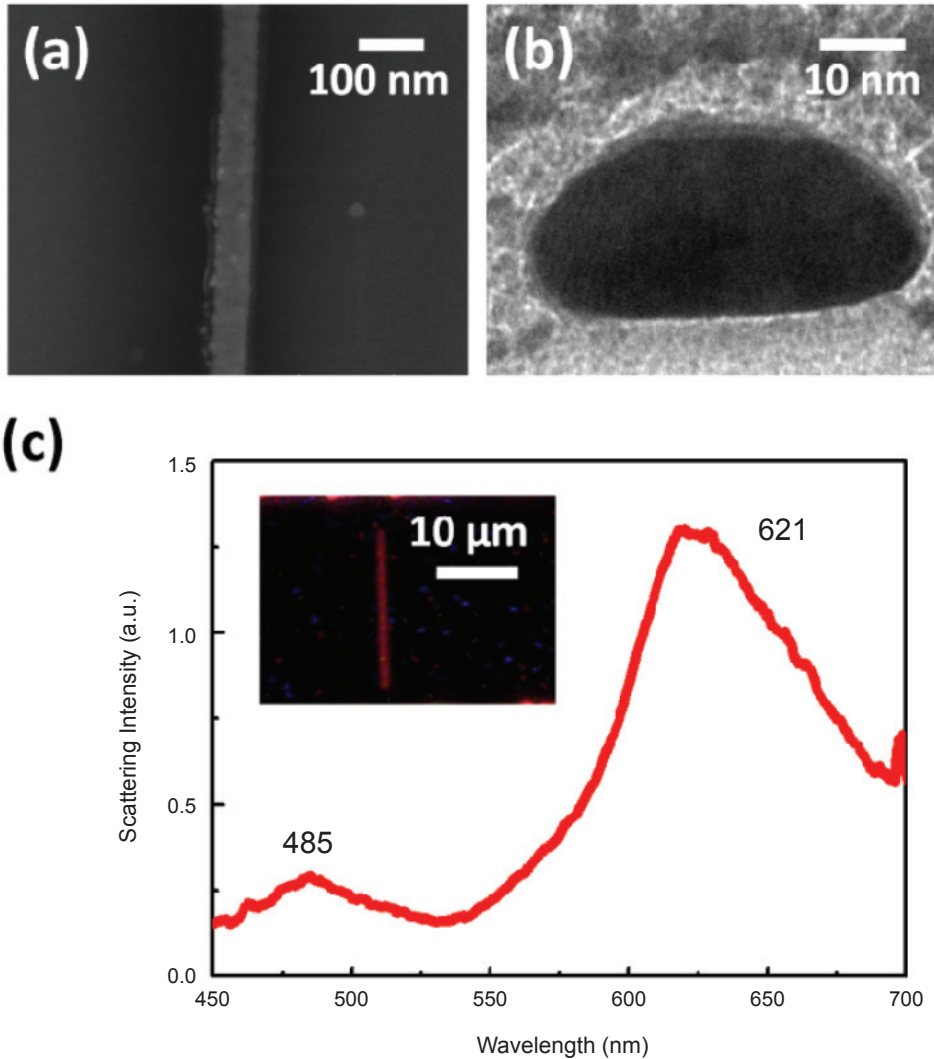


圖 6.
單根金奈米線於基板之上 (a)
掃描式電子顯微鏡影像圖、
(b) 穿透式電子顯微鏡截面
圖和 (c) 暗視野散射光譜，
附圖為暗視野光學影像圖。

則形成相反電性的電荷分布，由於受到基板效應較少，分布情形較為分散。由於在截面的兩側形成斜向偶極矩受到基板誘發的影響較少，使得其共振波峰的紅位移情形不如單純水平電場激發的模態明顯。圖 7(a) 中其電漿共振光譜的共振波峰 W_3 位於 585 nm 處，且具有較寬的半高寬。

對照圖 6(c) 實驗量測的散射光譜結果，位於紅光區域 621 nm 的散射波峰，其半高寬較寬波形不對稱，可以說明該波峰是由不只一種的電漿共振模態所形成，從 MEEP 的模擬結果中，可以合理推測是由模擬共振模態 W_2 和 W_3 互相耦合的結果，雖然兩個偶極模態是由不同偏振和入射方向的電場所激發的，但皆具有相似的基板誘發電場，當 W_2 和 W_3 並存時發生顯著的基板誘發耦合效應，

使得兩個模態具有顯著的電漿共振強度增強，並紅位移至波長 621 nm 處。另外，位於藍綠光波段 485 nm 的散射波峰是由模擬模態 W_1 所產生，由於 W_1 是直接由 z 方向電場所激發，因此沒有顯著的位移。

四、結論

本文製備金奈米粒子和金奈米線於矽基板上，測量其暗視野散射光譜，並以有限差分時域法模擬其表面電漿共振特性，探討金奈米結構受基板誘發的區域表面電漿共振模態。對球形金奈米粒子，暗視野散射光譜有三個共振波峰，位於綠光波段的 520 nm 波峰，可由偶極模態 D_1 和 D_2 解釋，

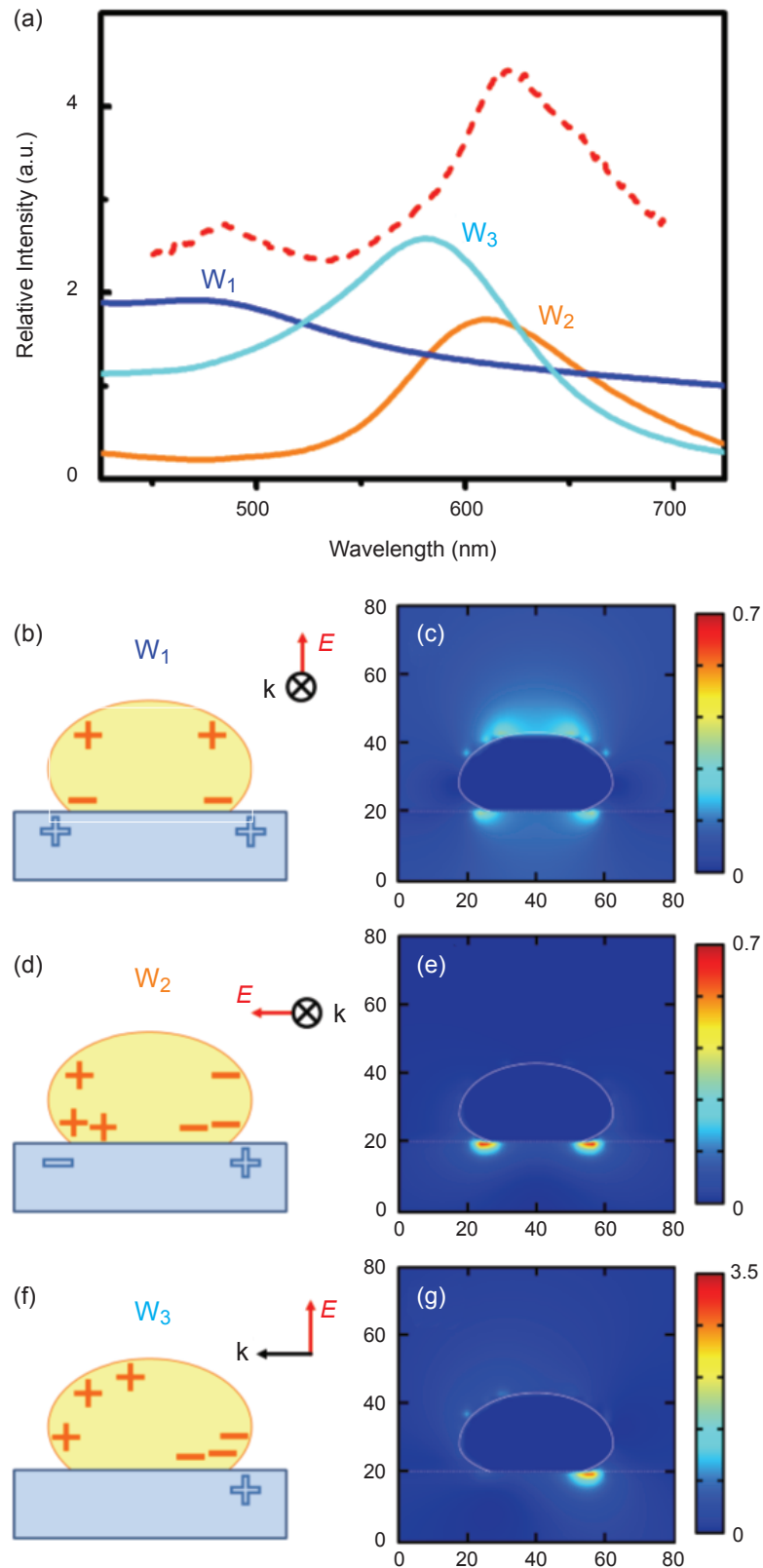


圖 7. 模擬所得的單根金奈米線於基板表面的電漿共振光譜，(a) 實線為分別由三種不同方向電場激發的光譜，虛線則為實驗散射光譜結果。單根金奈米線截面受到不同偏振電場激發時的電漿模態 (b)、(d) 和 (f) 以及能量分佈圖 (c)、(e) 和 (g)。

位於藍光波段的 420 nm 波峰，可由四極模態 Q_1 、 Q_2 和 Q_3 解釋，另外，於紅光波段較寬的 665 nm 波峰，乃是由於金奈米粒子的非常接近時，所導致的模態耦合及紅位移所產生。對單一金奈米線，暗視野散射光譜有兩個共振波峰，位在紅光波段 621 nm 處波峰，是由偶極共振 W_2 和 W_3 模態受到基板誘發耦合產生增強和紅位移的結果，在藍綠光波段 485 nm 處波峰，可由沒有顯著基板誘發效應的偶極 W_1 模態解釋。

誌謝

作者感謝科技部經費補助 (計畫編號 102-2112-M-007-004)，及國立清華大學光電工程研究所黃承彬教授在 MEEP 程式模擬的協助。

參考文獻

1. A. J. Haes, D. A. Stuart, S. Nie, and R. P. Van Duyne, *J. Fluoresc.*, **14**, 355 (2004).
2. E. Hutter and J. H. Fendler, *Adv. Mater.*, **16**, 1685 (2004).
3. C. J. Orendorff, T. K. Sau, and C. J. Murphy, *Small*, **2**, 636 (2006).
4. C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3806 (2007).
5. M. M. Miller and A. A. Lazarides, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21556 (2005).
6. C. L. Nehl and J. H. Hafner, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2415 (2008).
7. J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, *J. Chem. Phys.*, **116**, 6755 (2002).
8. H. A. Chen, H. Y. Lin, and H. N. Lin, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10359 (2010).
9. Q. Xu, J. Bao, F. Capasso, and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **118**, 3713 (2006).
10. H. Kim, C. Xiang, A. G. Guell, R. M. Penner, and E. O. Potma, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12721 (2008).
11. Y. J. Chen, J. H. Hsu, and H. N. Lin, *Nanotechnology*, **16**, 1112 (2005).
12. H. Y. Lin, H. A. Chen, Y. J. Wu, J. H. Huang, and H. N. Lin, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 4482 (2010).
13. Y. Wu and P. Nordlander, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 7302 (2010).
14. M. W. Knight, Y. Wu, J. B. Lassiter, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.*, **9**, 2188 (2009).
15. S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, H. Xu, and P. Nordlander, *Nano Lett.*, **11**, 1657 (2011).
16. K. C. Vernon, A. M. Funston, C. Novo, D. E. Gomez, P. Mulvaney, and T. J. Davis, *Nano Lett.*, **10**, 2080 (2010).
17. P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7238 (2006).
18. K. S. Lee and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19220 (2006).
19. H. Wang, C. S. Levin, and N. J. Halas, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14992 (2005).
20. N. Leopold and B. Lendl, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5723 (2003).
21. K. S. Yee, *IEEE Trans. Antennas. Propag.*, **14**, 302 (1966).
22. A. Taflov and S. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Third Edition*, Boston: Artech House (2005).
23. J. P. Berenger, *J. Comput. Phys.*, **127**, 363 (1996).
24. A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, and S. G. Johnson, *Comput. Phys. Commun.*, **181**, 687 (2010).
25. P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
26. Notes on Metals in MEEP, http://falsecolour.com/aw/meep_metals/meep-metals.pdf.



王俐雲女士為國立清華大學材料科學與工程學系碩士。

Li-Yun Wang received her M.S. in materials science and engineering from National Tsing Hua University.



林鶴南先生為美國布朗大學物理學博士，現任國立清華大學材料科學與工程學系教授。

Heh-Nan Lin received his Ph.D. in physics from Brown University, USA.

He is currently a professor in Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.