

光學波段表面電漿環形矩超穎材料之研究

Plasmonic toroidal response at optical frequencies

黃耀緯

指導教授： 蔡定平 博士

中文摘要...

自然界中的物質與電磁波交互作用，其折射率受到介電係數、磁導率的影響，一般物質的電偶極矩與磁偶極矩響應決定了與光交互作用的結果。但是，大自然中除了電偶極矩以外還存在其他偶極矩，例如環形矩。環形結構或甜甜圈結構在生物分子、病毒、蛋白質中極為常見，然而微波波段中純環形矩貢獻的共振模態則在近幾年中才被實現。環形矩有別於電偶極矩與磁偶極矩，因此環形矩共振在分子內交互作用與能量轉移議題上具有一席之地，然而環形矩難以耦合至遠場且不容易被觀察到。超穎材料製作「人工分子」，藉由人工設計的結構，我們可以設計出具有較大環形矩輻射強度的環形矩超穎材料。環形矩超穎材料比大自然的環形結構物質具有更大的結構調控維度，且環形矩超穎材料和電磁波交互作用以及其能量的耦合機制值得探討。另外，環形矩是否能在更高頻率下響應尚待解答，金屬在光學波段中的焦耳損耗與製程技術成為實現高頻環形矩的挑戰。

■關鍵字：超穎材料、環形矩、表面電漿子、電漿子學、光學共振器、裂環共振器

Abstract...

Toroidal shapes are often found in bio-molecules, viruses and proteins, but only recently it was proved experimentally that toroidal structures can support exotic high-frequency electromagnetic excitations that are neither electric or magnetic multipoles. Such excitations, known as toroidal moments, could be playing an important role in inter-molecular interaction and directive energy transfer on the molecular level, but are weakly coupled to free space and are difficult to observe. Whether or not the toroidal dipoles will resonate at higher frequencies remains to be answered, since Joule loss of metals is higher at optical frequencies.

■Keywords: Metamaterials, Toroidal multipoles, Surface plasmons, Plasmonics, Optical resonators, Split-ring resonators

一、前言

電偶極矩 (electric dipole or charge dipole) 由分開的正負電荷所形成；磁偶極矩 (magnetic dipole) 由封閉的環形電流激發而成；而一般多極展開中容易被忽略的環形矩 (toroidal dipole moment or anapole moment) 則是由流經甜甜圈形狀 (torus) 的環形線圈電流所激發。環形矩具有宇稱性 (parity) 且為時間奇多極矩 (time odd multipole moment)，其最早由 Zel'dovich 於 1957 年所提出 [1]，用以解釋原子核物理中的弱核力 (weak interaction) 過程中的宇稱不守恆 (parity violation)。

環形矩因為其有別於電多極、磁多極的電磁學特性，而在近年來成為關注的研究題目。由於激發環形矩的電磁偶分布行反對稱，此電流分布不會貢獻於電偶極矩、磁偶極矩、電或磁多極矩 [2]。環形矩有別於一般的電偶極矩與磁偶極矩，在傳統的多極展開 (multipole expansion) 中並不受到考慮，因此激發環形矩的電流分布並沒有包含在多極展開之中 [2]。

近年來，關於環形矩的研究已經散布在各類物理分支學科中，例如原子、分子物理 [3] 與固態物理中。含磁環形系統 (ferrotoroidic systems) 物質如 LiCoPo_4 的發現 [4] 與其相關研究 [5] 也已被提出。大自然中不乏甜甜圈型態的結構，諸如 λ -核酸外切酶 (λ -exonuclease) [6]，噬菌體 (bacteriophage) [7]，脫氧核糖核酸聚合酶 (DNA polymerase) [8]，富勒烯 (fullerene) [9] 等，然而這些結構的環形矩非常的弱，其強度遠小於電偶極與磁偶極。在大自然結構中的環形矩難以被觀察到，假如藉由人工結構的設計，也許可以製作大於電偶極矩與磁偶極矩的環形矩材料。

環形矩超穎材料於西元 2007 年由 N. I. Zheludev 教授首次理論提出 [10]。西元

2009 年，微波波段的環形線圈超穎材料首次製作出來 [11]。研究顯示環形矩共振位置受到環境影響極大，環形矩可以產生負折射與旋轉偏振態 [10, 11]。該團隊接下來在西元 2010 年製作出微波波段環形矩超穎材料 [12]，首次實驗中成功實現由環形矩共振主導的共振模態，與其他多極矩共振分開。自然界中的物質與電磁波交互作用，其折射率受到介電係數、磁導率的影響，也就是說，一般物質的電偶極矩與磁偶極矩響應決定了與光交互作用的結果；另一方面，由環形矩共振主導的共振模態有別於電偶極矩與磁偶極矩，因此環形矩共振有助於了解分子內交互作用與能量轉移的研究。

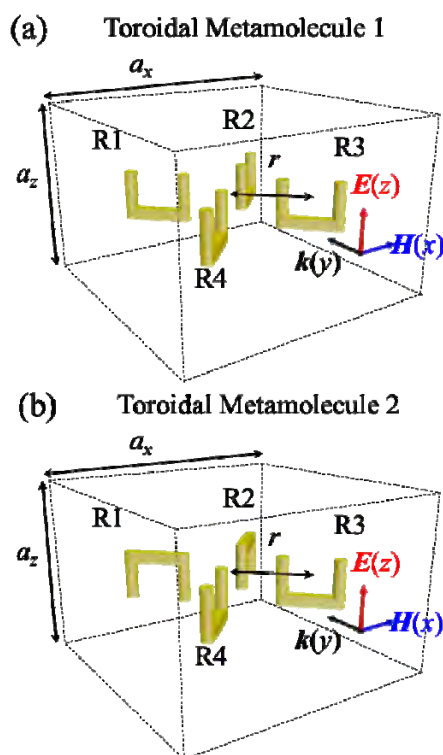
二、設計與模擬結果

圖一是我們設計的兩種在光學波段響應的環形矩超穎材料，皆是由四個立式 U 型環組合而成的二維陣列結構。第一種是由四個開口朝上的立式 U 型環所組成之環形矩超穎材料 (TM1)，如圖一(a) 所示；第二種是由兩個開口朝上與兩個開口朝下的立式 U 型環組合而成的環形矩超穎材料 (TM2)，如圖一(b) 所示。立式 U 型環在此扮演人工「原子」，組合出人工環形矩「分子」。

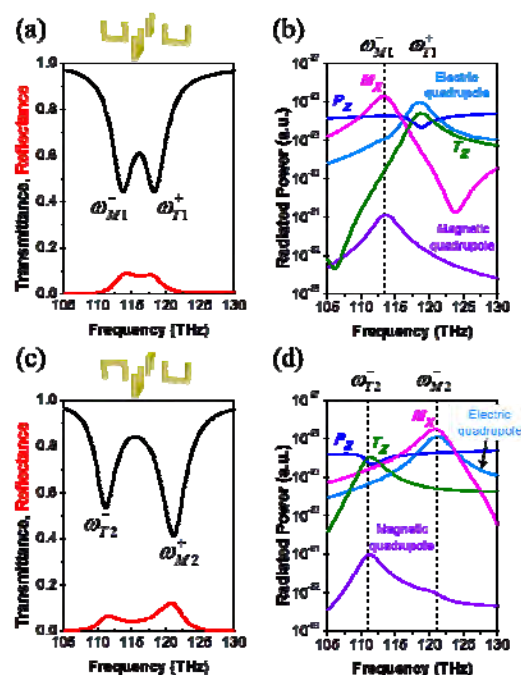
圖二 (a, d) 是由有限元素法模擬的 TM1 與 TM2 穿透反射頻譜。由圖中可以明顯看出各有兩個共振模態產生 (ω_{M1}^- 、 ω_{T1}^+ 與 ω_{T2}^- 、 ω_{M2}^+)，各個共振模態頻率如下： $\omega_{M1}^- = 114.7 \text{ THz}$ ， $\omega_{T1}^+ = 119.1 \text{ THz}$ ， $\omega_{T2}^- = 112.3 \text{ THz}$ ， $\omega_{M2}^+ = 122.1 \text{ THz}$ ，波長坐落於 $2.46 \mu\text{m} \sim 2.67 \mu\text{m}$ 左右。上標表示模態位於頻率或能量的高低，下標「T」、「M」則分別表示環形矩共振模態與磁偶共振模態。比較圖二(a)與(d) 可以發現：環形矩共振模態與磁偶共振模態的位置是剛好相反的，環形矩共振模態在 TM1、TM2 的情況下分別對應於高頻與低頻共振模態。

為了量化與分析共振模態，我們利用體電流密度計算多極矩輻射強度色散譜圖，計算結果分別如圖二(b)與(d)所示。從圖二(d)可以發現：在TM2的 ω_{M2}^+ 模態，磁偶極矩 \mathbf{M}_x 是最強的；而在 ω_{T2}^- 模態主要貢獻來自環形矩 \mathbf{T}_z 。接下來我們可以發現在TM1情況下，其電四極矩與磁四極矩的共振頻率位置沒變，但 \mathbf{T}_z 與 \mathbf{M}_x 的共振模態頻率位置互相對調了，如圖二(b)所示。在TM2的模態，磁偶極矩 \mathbf{M}_x 依然是最大的；然而在 ω_{T1}^+ 模態，因為立式U型環的同調共振同時激發了電四極矩，環形矩 \mathbf{T}_z 比電四極矩還要小。即便如此，環形矩 \mathbf{T}_z 仍然扮演著非常重要的角色。在此証實我們提出的新結構——四個開口朝上立式U型環可以實現光學波段環形矩。

在TM1與TM2的表面電漿共振中，共振是由多種因素干涉貢獻而成。TM2能階分裂較TM1的更為明顯，推測TM2的耦合較為強烈。為了更進一步了解共振模態的特性，接下來我們分析各個共振模態的場形分布與電、磁偶交互作用。圖三第一排所示為四個共振模態的磁場能量（顏色圖）與磁場場線（黑色線）分布。由於入射波激發了結構的表面電漿共振，因此從場型分布可以發現：無論是環形矩共振模態或是磁偶共振模態，磁場能量皆侷域在立式U型環之中。 ω_{M2}^+ 與 ω_{M1}^- 的場形圖相似， ω_{T1}^+ 與 ω_{T2}^- 的場形圖也非常相似，表示在此兩種表面電漿環形矩超穎材料當中，電四極矩並不會影響環形矩的形成與磁場分布。



圖一 環形矩超穎材料的結構設計與入射波及偏振方向示意圖：(a) 環形矩超穎材料1 (TM1) 的單位晶格，由四個開口朝上立式U型環所組成 (b) 環形矩超穎材料2 (TM2) 的單位晶格，由兩個開口朝上與兩個開口朝下的立式U型環所組成



圖二 (a, c) TM1與TM2以FEM模擬的穿透率與反射率頻譜圖。(b, d) TM1 與TM2的多極矩輻射強度色散譜圖。

圖三第二排所示為結構的電流密度分布與激發的偶極矩示意圖。由於入射光到前排與後排的相位具有相位差，所以前排與後排的磁偶極矩在不同的共振情況下有可能產生同相位或是反相位共振。前後排同向的磁偶極矩產生磁偶共振

(M)；另一方面，若前後排反向的磁偶極矩，則形成環繞式的磁偶極矩，激發環形矩共振 (T)。

三、耦合分析

為了更了解表面電漿環形矩超穎材料的偶極矩耦合情形，我們提出一個以電感電容電路 (LC circuits) 模型為基礎的數值分析方法來量化此系統。單一U型環的共振頻率 $\omega_0 = (LC)^{-1/2} = 116.7 \text{ THz}$ ，則此耦合系統的拉格朗日函數 (Lagrangian) [13, 14] 可寫作：

$$\begin{aligned} \Gamma = & \frac{L}{2}(\mathcal{Q}_1^2 + \mathcal{Q}_2^2 + \mathcal{Q}_3^2 + \mathcal{Q}_4^2) \\ & - \frac{L}{2}\omega_0^2(Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2 + Q_4^2) \\ & + \frac{L'}{2}(\mathcal{Q}_1 + \mathcal{Q}_2 - \mathcal{Q}_3 - \mathcal{Q}_4)^2 \\ & - M_H \mathcal{Q}_1 \mathcal{Q}_3 - M_H \mathcal{Q}_2 \mathcal{Q}_4 \\ & - M_E \omega_0^2 Q_1 Q_3 - M_E \omega_0^2 Q_2 Q_4, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 Q_i ($i = 1, 2, 3, 4$) 是R1到R4相對應的振盪電荷 (oscillating charges)；前兩項是來自電容與電感的能量； L' 是四個立式U型環中間手臂形成的交互電感

(community inductance)； M_E 與 M_H 分別代表電偶極矩與磁偶極矩的耦合係數 (coupling coefficients)。當 $Q_1 = Q_2 = Q_a$ ， $Q_3 = Q_4 = Q_b$ 時，拉格朗日函數可簡化為：

$$\begin{aligned} \Gamma = & L(\mathcal{Q}_a^2 + \mathcal{Q}_b^2) - L\omega_0^2(Q_a^2 + Q_b^2) \\ & + 2L'(\mathcal{Q}_a - \mathcal{Q}_b)^2 \\ & - 2M_H \mathcal{Q}_a \mathcal{Q}_b - 2M_E \omega_0^2 Q_a Q_b \end{aligned} \quad (2)$$

接下來，我們假設振盪電荷的特徵為

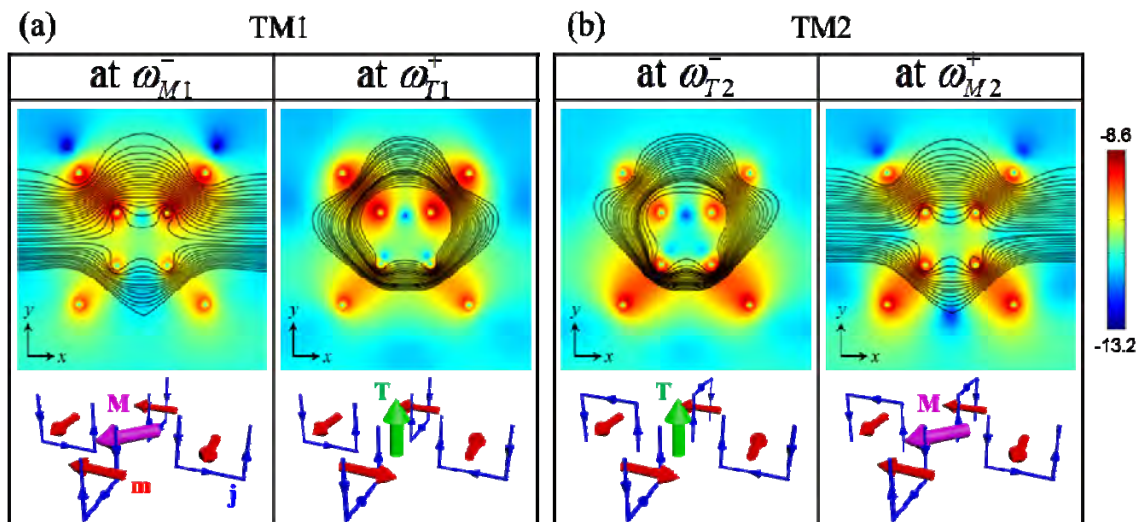
$Q_i = A_i \exp(i\omega t)$ ，並解歐拉-拉格朗日方程式 (Euler-Lagrange equations)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \Gamma}{\partial \dot{\mathcal{Q}}_i} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathcal{Q}_i} = 0, \quad (i = a, b),$$

分別可以得到

到 TM1 與 TM2 的耦合系統的特徵頻率 (eigen-frequencies) 如下

$$\begin{cases} \omega_{M1}^- = \omega_0 \sqrt{\frac{1 + \kappa_{E1}}{1 - \kappa_H}} \\ \omega_{T1}^+ = \omega_0 \sqrt{\frac{1 - \kappa_{E1}}{1 + 4\eta + \kappa_H}} \end{cases}, \quad \text{for TM1} \quad (3)$$



圖三 (a) TM1 與 (b) TM2 的場型圖。第一排：磁場能量 (顏色表示) 與磁場線 (黑線)。第二排：電流、電偶極矩、磁偶極矩、環形矩關係圖。

$$\left\{ \begin{aligned} \omega_{M2}^+ &= \omega_0 \sqrt{\frac{1 + \kappa_{E2}}{1 - \kappa_H}} \\ \omega_{T2}^- &= \omega_0 \sqrt{\frac{1 - \kappa_{E2}}{1 + 4\eta + \kappa_H}} \end{aligned} \right., \text{ for TM2} \quad (4)$$

其中 $\eta = L'/L$, $\kappa_E = M_E/L$ 與 $\kappa_H = M_H/L$ 為歸一化耦合係數。在此我們假設在 TM1 與 TM2 下有不同的電偶極矩耦合係數 κ_{E1} 與 κ_{E2} , 以及相同的 κ_H 與 η 。

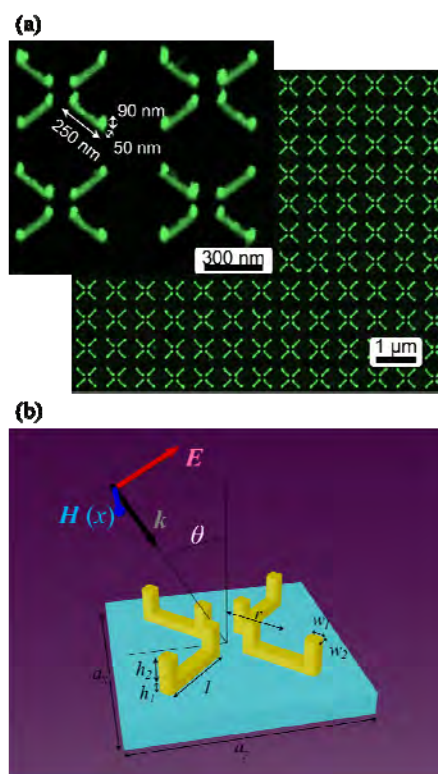
從圖二(a)與(c)的穿透頻譜中已知的四個特徵頻率, 則可以計算出歸一化耦合係數的值分別為 $\eta = -0.0029$, $\kappa_{E1} = -0.0912$, $\kappa_{E2} = 0.0298$ 與 $\kappa_H = 0.0592$ 。其中磁偶極矩係數 κ_H 在兩種表面電漿環形矩超穎材料為正; 而電偶極矩係數 κ_E 在 TM1 時為負, 在 TM2 時為正。電偶極矩係數絕對值 $|\kappa_{E1}|$ 大於 $|\kappa_{E2}|$, 這個結果證實能階高低主要由電偶極矩間的耦合能量決定。

四、製程與量測

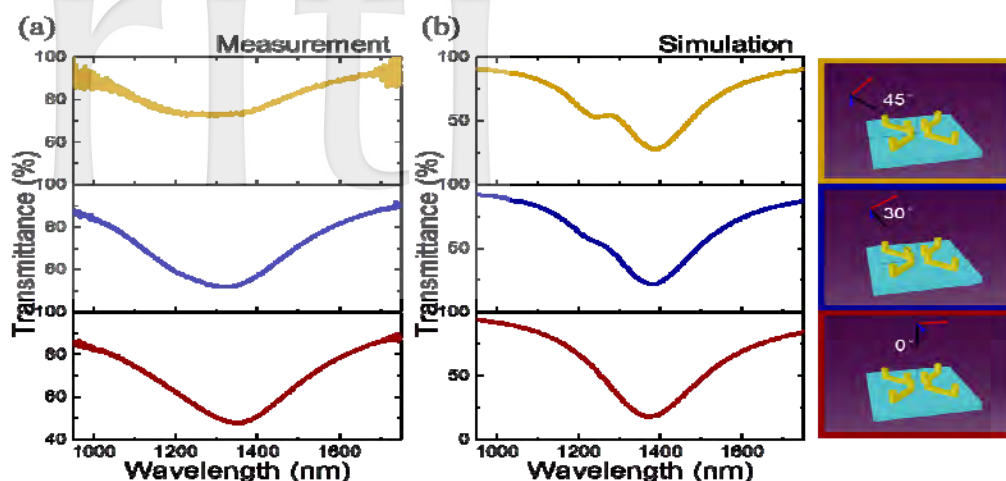
表面電漿環形矩超穎材料在製作上最困難的地方在於第二次曝光時必須準確的使得電子束對準在欲曝光的位置。本實驗利用電子束微影二次對準曝光技術完成立式裂環共振器結構, 二次對準誤差小於 10 nm [15]。圖四(a)所示為四個開口朝上立式裂環共振器所組成的表面電漿環形矩超穎材料電子顯微鏡照片。結構參數如圖四(b)所示, 單一立式U型環的底部長度 $l = 250$ nm, 第一層電子束微影製作的底層高度 $h_1 = 30$ nm, 第二層電子束微影製作的手臂高度 $h_2 = 60$ nm, 底部與手臂寬度 $w_1 = w_2 = 50$ nm。為了達到立式U型環互相耦合的條件, 我們改變了入射方向與偏振方向, 如圖四(b)中所示, 藉由增加入射角角度, 以TM (transverse magnetic) 波入射激發表面電漿環形矩共振。

圖五(a)與(b)分別為實驗量測與數值模擬, 隨著不同入射角激發樣品的穿透頻譜圖。深紅色線、藍色線、深黃色線各代表入射光垂直、30°、45°入射。當垂直入射時, 平行U型環缺口的電場分量, 以及垂直U型環面的磁場方向階會造成U型環的磁偶極矩共振, 在實驗與模擬光譜圖中波長 $\lambda = 1.36 \mu\text{m}$ 位置 (淺藍底色) 皆有明顯共振模態。

隨著入射角增加, 從穿透頻譜可以發現磁偶極矩有些許紅移 (淺藍色底), 而在磁偶極矩更高頻、短波長的位置開始些許波動, 到 45°入射時更為明顯, 模擬穿透頻譜已出現環形矩共振模態 (淺綠色底)。



圖四 (a) 表面電漿環形矩超穎材料電子顯微鏡照片 (b) 環形矩超穎材料的製程與模擬結構設計與入射波及偏振方向示意圖



圖五 對應不同入射角度的 (a) 量測穿透頻譜 (b) 模擬穿透頻譜圖

由於環形矩與磁偶共振位置相當接近，而且實驗中樣品的粗糙度造成焦耳與光學損耗比模擬的還要大，實驗共振模式的穿透頻譜寬度會變寬。雖然在實驗量測中短波長的位置無法清楚觀察到明顯環形矩共振模式，但可以觀察到原本的共振模式穿透頻譜有明顯變寬，且底部變平，合理推測是由環形矩在短波長共振所造成。由以上結果證實在光學波段以不同邊界條件下，利用改變入射角的方式，實驗與模擬均可以觀察到環形矩共振模式。我們成功利用電子束二次對準曝光技術在玻璃基板上製作四個朝上立式裂環共振器所組成的表面電漿環形矩超穎材料，在光學波段中實現環形矩。

五、結論

本論文旨在研究光學波段表面電漿環形矩超穎材料的光學特性，主要有耦合、損耗分析，以及評價表面電漿環形矩超穎材料在光學波段的可行性。本文利用有限元素分析法模擬三維全波分布，引入杜德模型、勞倫茲-杜德模型描述金屬的色散關係，計算多極矩輻射強度來分析超穎材料的多極矩對共振模式的影響。利用 LC 電路模型的拉格朗日函數來量化此耦合與能階分裂系統，最後輔以電子束二次對準曝光技術製作樣品，並以實驗量測光


譜圖分析表面電漿環形矩超穎材料的光學特性。

總括而言，本研究將環形矩超穎材料響應波長由微波波段拓展到光學波段，提供了激發光學波段環形矩的結構設計，並且量化環形矩的耦合強度、能階高低，以及損耗程度，最後提出一種製作表面電漿環形矩超穎材料結構的製程技術。未來做環形矩或是超穎材料的相關研究，如環形矩雷射、環形矩生物感測器，或是環形矩控制資訊儲存等，皆可以本研究為基石，讓人類文明向前邁進一步。

References

- [1] Ia. B. Zel'dovich, "The relation between decay asymmetry and dipole moment of elementary particles," *Sov. Phys. JETP* 6, 1184 (1958).
- [2] V. M. Dubovik and V. V. Tugushev, "Toroid moments in electrodynamics and solid-state physics," *Phys. Rep.* 187, 145 (1990).
- [3] A. Costescu and E. E. Radescu, "Dynamic toroid polarizability of atomic hydrogen," *Annals of Physics* 209(1), 13-74 (1991).
- [4] B. B. Van Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, "Observation of ferrotoroidic domains," *Nature* 449,

- 702–705 (2007).
- [5] K. Sawada and N. Nagaosa, “Optical magnetoelectric effect in multiferroic materials: Evidence for a Lorentz force acting on a ray of light,” *Phys. Rev. Lett.* 95, 237402 (2005).
- [6] R. Kovall and B. W. Matthews, “Toroidal structure of λ -exonuclease,” *Science* 277, 1824–1827 (1997).
- [7] A. A. Simpson, Y. Tao, P. G. Leiman, M. O. Badasso, Y. He, P. J. Jardine, N. H. Olson, M. C. Morais, S. Grimes, D. L. Anderson., T. S. Baker, and M. G. Rossmann, “Structure of the bacteriophage ϕ 29 DNA packaging motor,” *Nature* 408, 745–750 (2000).
- [8] X.-P. Kong, R. Onrust, M. O'Donnell, and J. Kuriyan, “Three-dimensional structure of the β subunit of E. coli DNA polymerase III holoenzyme: a sliding DNA clamp,” *Cell* 69, 425–437 (1992).
- [9] A. Ceulemans and L. F. Chibotaru, “Molecular anapole moments,” *Phys. Rev. Lett.* 80, 1861–1864 (1998).
- [10] K. Marinov, A. D. Boardman, V. A. Fedotov, and N. Zheludev, “Toroidal metamaterial,” *N. J. Phys.* 9, 324 (2007).
- [11] N. Papasimakis, V. A. Fedotov, K. Marinov, and N. I. Zheludev, “Gyrotropy of a metamolecule: Wire on a torus,” *Phys. Rev. Lett.* 103, 093901 (2009).
- [12] T. Kaelberer, V. A. Fedotov, N. Papasimakis, D. P. Tsai, and N. I. Zheludev, “Toroidal dipolar response in a metamaterial,” *Science* 330, 1510–1512 (2010).
- [13] T. Li, R. X. Ye, C. Li, H. Liu, S. M. Wang, J. X. Cao, S. N. Zhu, and X. Zhang, “Structural-configured magnetic plasmon bands in connected ring chains,” *Opt. Express* 17, 11486–11494 (2009).
- [14] N. Liu, H. Liu, S. Zhu, and H. Giessen, “Stereometamaterials,” *Nat. Photonics* 3, 157–162 (2009).
- [15] W. T. Chen, C. J. Chen, P. C. Wu, S. Sun, L. Zhou, G. Y. Guo, C. T. Hsiao, K. Y. Yang, N. I. Zheludev, and D. P. Tsai, “Optical magnetic response in three-dimensional metamaterial of upright plasmonic meta-molecules,” *Opt. Express* 19, 12837–12842 (2011).

..... 

黃耀緯

Yao-Wei Huang

d01245003@ntu.edu.tw

國立臺灣大學應用物理所

Graduate Institute of Applied Physics,
National Taiwan University

蔡定平 教授

Prof./Dr. Din Ping Tsai ,

dptsai@phys.ntu.edu.tw

國立臺灣大學物理系暨應用物理所
Department of Physics and Graduate
Institute of Applied Physics,
National Taiwan University