

設計自己的原子與分子： 表面電漿與超材料

奈米光學的研究主要在探討當光被侷限在奈米尺度時光與物質的交互作用。由於人們發現金屬的表面電漿與光有強烈的耦合，表面電漿與超材料成了一個可以媒介奈米光學研究的平台。再加上近年在奈米製成技術與材料合成的許多突破，引起了學術界研究表面電漿與超材料的熱潮。這個熱潮更進一步地引入了許多新的觀念，讓人們可以設計自己的光學原子與分子，並實現以往不曾見過的光學現象。表面電漿與超材料的研究也引起許多媒體的報導並激發大眾的幻想。不過這個領域的未來發展還是必須真正面對是否可以產生改善人們生活的應用。

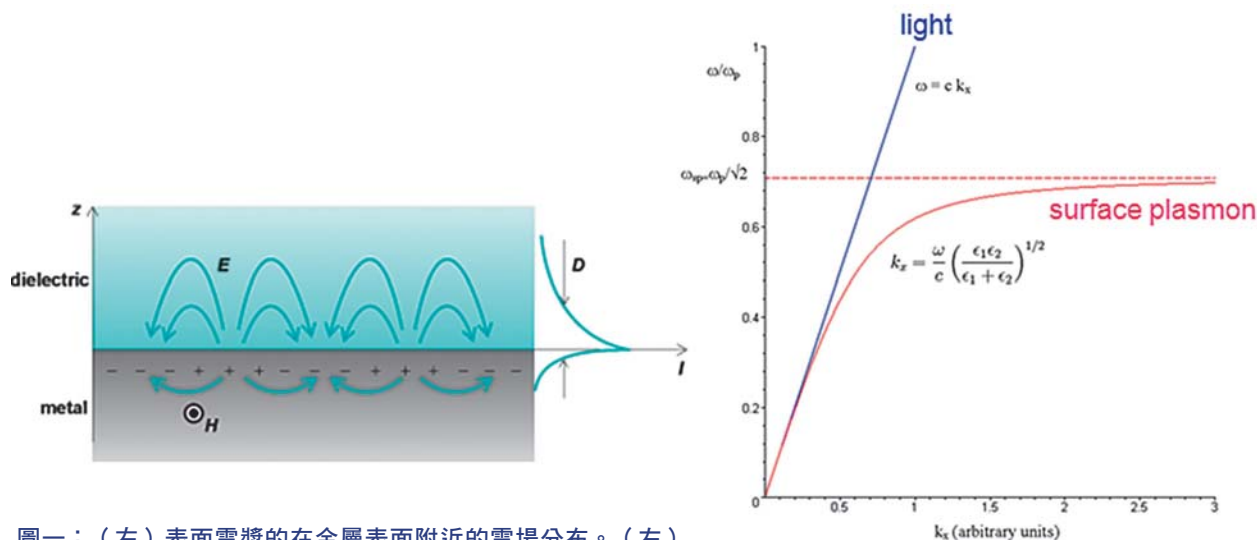
撰文 張之威

自 1990 開始帶起的奈米科技研究熱潮包含多個面相。一是當時蓬勃發展的電子與光電元件的製程開始進入奈米尺度，對於更小的尺度的製程技術和物理現象的探討有極大的需求。二是自 1990 年後發現的種種新穎奈米材料：包括了奈米碳管、奈米線、量子點等等。這些材料的物理化學性質當時都不被人所知，自然引起人們想要研究它們的慾望。三是量測儀器設備的發明與改進，諸如掃描式探針顯微鏡、電子顯微鏡、超解析光學顯微鏡的進展，剛好都符合研究人員的需求。四是各國政府與企業對於奈米科技研究的大力支持，使得奈米科學的研究經費有十分有力的後盾，同時訓練出來的學生也多能在學術界和產業界找到不錯的工作。

在這些一波波研究熱潮之下，表面電漿與超材料的熱潮算是來得比較晚的。因為奈米光學是要研究在 100 奈米尺度下的光學現象，但 100 奈米對於可見光來說是屬於次波長的漸逝波（evanescent wave）區域。但是依照電磁學理論，漸逝波是無法傳播的。這個基本性質使得研究奈米光學變得極為困難。一直到 1998 年法國科學家 T. W. Ebbesen 與他的合作者發現在光學薄膜打奈米尺度的洞而發現了超乎預期的光穿透現象 [1]，奈米光學才算是找到一個媒介發揮它的魅力。

1998 年 T. W. Ebbesen 究竟是做了什麼事呢？他與他的合作者在金屬的薄膜上打了一些週期性的次波長的小洞。依照傳統電磁學的認知，光是無法穿透比波長還小的洞的。但出乎意料之外，T. W. Ebbesen 等人卻觀察到某些波長的入射光具有比預期還強很多的穿透能力。這個現象經他分析後是來自於入射光在金屬表面激發的表面波交互干涉所引起的，這個表面波日後便稱為表面電漿。表面電漿來自於金屬裡自由電子被入射光電場拉離其平衡位置和自由電子之間的排斥恢復力的振盪。因而光的訊息或能量可以沿著金屬表面有如聲波一般地擁有縱波的特質傳播出去（見圖一）。另外特別的是表面電漿遵守著一個特殊的色散關係。如圖一所示，其在短波長（或沿金屬表面的波數 k_x ）很大）時所對應的頻率比在真空中小很多。這表示表面電漿可以在 100 奈米的尺度下工作，但卻不需要被漸逝波的條件限制住。有經驗的聰明人一看到這個性質，就可以知道研究奈米光學的大好機會來了。

有趣的是，科學的歷史一直告訴我們重要的科學發現是在恰當的時間做恰當的發現。儘管在 1960 年代甚至更早以前人們就研究過表面電漿了，但這些文獻被大多數的科學家忽視與埋沒，而 T. W. Ebbesen 的發現恰好處在一個世界各國的研究者都



圖一：（左）表面電漿的在金屬表面附近的電場分布。（右）表面電漿的頻率 vs. 沿金屬表面波數 (k_x) 色散關係（實心紅線）與真空中的光（實心藍線）的比較。

在尋找研究奈米光學的題材的時期，這些人手上已經握有許多先進的計算工具或光學儀器，同時也知道周遭的同事們有一堆有趣的奈米材料。所以當 T. W. Ebbesen 的發現被廣人所知時（他把論文發表於 Nature 也有關係），不管是具有物理、化學、材料、或光電等等背景的人都會覺得這是一個可以讓他們發揮所長的新研究領域。隨後伴隨著表面電漿的熱潮，超材料的研究課題的引入又替奈米光學注入一股活水。於是在短短數年內，國際間研究表面電漿與超材料的論文數目便呈等比級數增加。

超材料的課題可以說是起源於負折射率物質的研

究。我們知道自然界的物質只具有大於 1 的折射率（真空的折射率為 1）。1968 年當時蘇聯的理論物理學家 V. G. Veselago 不知怎的突發其想把馬克士威方程式中的 permittivity 與 permeability 雙雙變成負的後重新研究馬克士威方程式 [2]。在這篇充滿想像力並且只用到大二電磁學基本知識的論文中（我強烈推薦學生們去念！），他發現這種假想的物質將會有負折射現象，並且光在這種假想物質中的電場方向、磁場方向、與傳播方向將遵守左手定則，而非真空中的右手定則（這也是超材料也常被稱為左手物質的緣故）[2]。在這篇論文中，他還提到

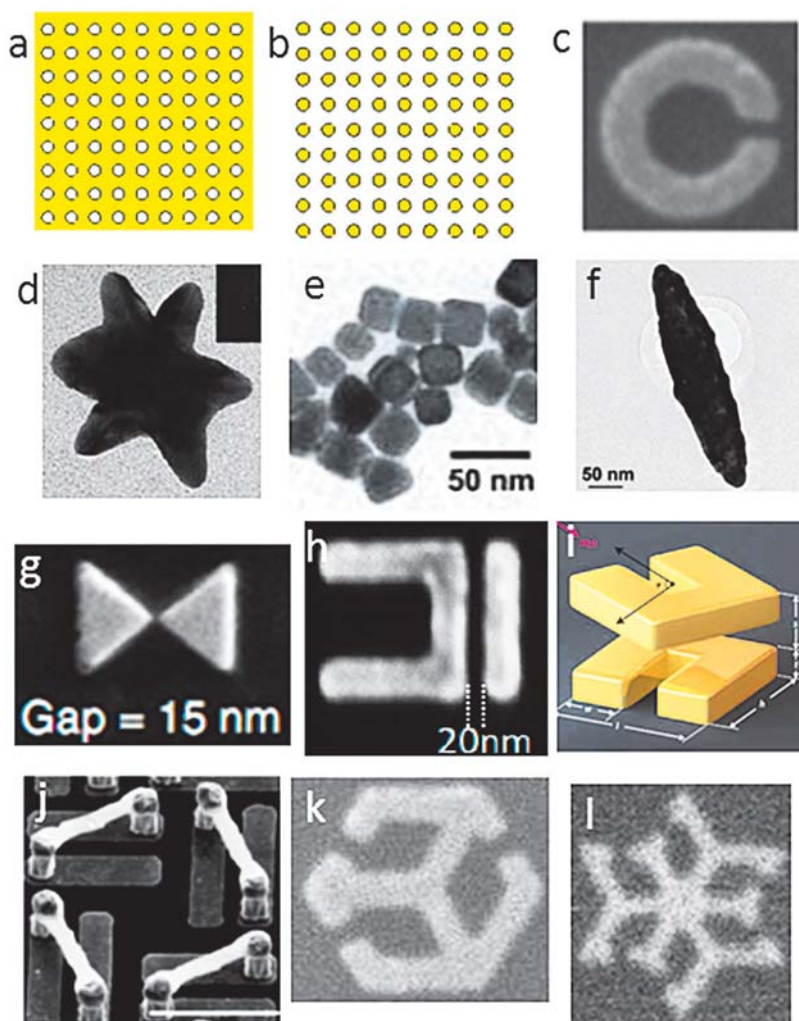


圖二：V. G. Veselago 的論文被引用次數與年代關係（資料來源：ISI Web of Science）。紅色箭頭標記 1968 年 V. G. Veselago 發表負折射率的論文。經過三十年不被人重視後，1999 與 2000 年 J. B. Pendry 的工作發表後（藍色箭頭標記）讓人們引燃對負折射率材料的興趣。

用這種假想物質做成透鏡的好處，並討論把它們實際實現的方法。不過就如同我之前提到的，科學發現必須在對的時間做對的發現。V. G. Veselago 的論文自發表後因為找不到實際實現的方法，長達三十年的時間被人忽略。直到 1999 年後，V. G. Veselago 這篇論文的引用次數突然暴增（見圖二）。有趣的是，如果查查 Web of Science，會發現 V. G. Veselago 除了這篇文章之外其他的研究工作的被引用次數也是少少的。他可以說是靠著一篇論文一炮而紅的學者典型。

究竟 1999 年後 V. G. Veselago 這篇論文的引用次數突然暴增的原因為何？原來英國的物理學家 J. B. Pendry 在 1999 年提出實現負折射率物質的超材料想法 [3]，和在 2000 年提出超透鏡的想法後 [4]，引起人們對於這個課題的強烈興趣才是關鍵（雖然一開始有許多人不相信負折射率，並對 J. B. Pendry 的工作有許多攻擊）。J. B. Pendry 正確地認識到利用自然界物質將很難實現負折射率，他便提出用次波長的人造金屬結構來達到當初 V. G. Veselago 的要求 [3]。這些次波長的人造金屬結構可以透過幾何形狀的設計使得它們具有強烈的電磁響應，達到負的 permittivity 與負的 permeability。這個新穎又簡單的想法不但解決了

實現負折射率介質的困難，同時也解放了物質對折射率的限制。從此之後對於光學材料而言，廣義的物質包含了折射率大於 1 的自然物質和折射率可以小於 1 的超材料。這對於平常抓破腦袋尋找研究課題的學者真是一大樂事。於是乎，2000 年後有段時間學者們就把電磁學與光學課本從第一章翻到最後一章，只要課本出現折射率的數學式就把它從正的變成負的，然後再來寫寫論文研究它們的性質。雖然這樣的研究方法有點奇怪，但的確反應了「解放折射率」在科學界是何等大事，同時也因此發現了許多有趣的現象，如負的都卜勒效應、負的切倫可夫輻射等等。



圖三：各式各樣的超材料結構。(a) T. W. Ebbesen 發現異常穿透現象的結構。(b) 與 (a) 互補的結構。(c) 隙環共振器。(d-f) 以化學合成法製造的不同形狀的奈米粒子 [7-9]。(g) Bow-tie antenna [10]。(h) 不對稱的超材料分子 [25]。(i) 模擬立體化學分子的立體超材料分子 [7]。(j) 具有手徵 (chiral) 結構的超材料 [8]。(k, l) 具有拓撲結構的三原子分子與六原子分子 [9]。

科學的進展不僅需要原創性的想法，還需要嚴格的檢驗過程與一連串的技术改進。對於超材料的許多爭議，如它是否會造成超光速現象？是否僅是研究學者胡亂定義超材料的厚度（當時許多超材料都是二維的）而得到一個奇怪的折射率？2000年之後許多理論與實驗工作一一釐清了當初爭議的課題。同時，J. B. Pendry 和其合作者提出利用超材料可以實現突破繞射極限的超透鏡，更引起學界很大的興趣。隨後有許多研究工作實現並改進這些想法。之後他和 U. Leonhardt 各自獨立提出了變換光學（transformation optics）的數學方法來實現隱形斗篷 [5,6]，加上隨後許多實驗工作「證實」了隱形斗篷的用處，更是引起媒體的報導與許多科幻小說式的幻想。

簡而言之，用金屬做成的超材料其現象與金屬的表面電漿有很大的關係。而且兩者其實是一體兩面。舉例來說，T. W. Ebbesen 當初在金屬上打一堆次波長的小洞（如圖三(a)）其實就算是超材料。更明顯的是如圖三(b)所示，把洞換成金屬，金屬換成洞，則同樣的結構，則每個單元都可以視為一個構成超材料的原子。和自然界的原子不同的是，這些超材料原子的形狀可以自己設計，而隨著這些人造原子的幾何形狀不同，它們對光的響應也不同。如圖三(a,b)的 T. W. Ebbesen 的兩種結構具有跟入射光偏振不敏感的光學響應，而且兩種結構為互補，遵守光學的 Barbinet principle。J. B. Pendry 建議的隙環共振器（split-ring resonator，圖三(c)）則具有強的磁共振。而利用化學合成方法，化學家們更是製造了無數種有趣的奈米粒子（圖三(d-f)），每一顆都可視為超材料原子，且各個光學響應也稍有不同 [10-12]。因為這些奈米金屬粒子表面電漿共振波長對周圍物質的折射率非常敏感，這些合成物常常被用來當作環境的感測器，目前已廣泛在生物、化學中被使用。

就如同自然界的原子組成分子後往往可以呈現不同的物理化學性質，把兩個或三個超材料原子組合起來就像化學鍵的耦合一樣，又可以變出很多花樣。如圖三(g)所示，如領帶結構的超材料分子（在學

界通常稱為 bowtie antenna）由於可以使得入射光的能量強烈地聚焦於兩個三角形的尖端，引起電場增益（field enhancement） [13]，故可以將拉曼散射或螢光的訊號大大地增強，甚至到達可以解析單分子拉曼散射或螢光的程度。另外，筆者也發現當採用不對稱的超材料分子結構時（圖三(h)） [14]，超材料分子的「化學鍵」雖然變得更為複雜，但總是可以歸為三類 [15]。而由於目前人們並沒有良好的光學技術可以量測 30 奈米左右的距離，這些不對稱的超材料分子還可以當做可以量奈米尺度的光學尺（plasmonic ruler），有希望整合於奈米機電元件或微流道等應用中 [16]。另外如圖三(i)所示，由兩個超材料組成的分子也可以模擬同素異構的立體化學 [7]。或是模擬具有手徵（chiral）特性的人造分子（圖三(j)） [8]，對於不同偏振的入射光具有不同的光學響應。而當筆者把三個（圖三(k)）或六個（圖三(l)）超材料原子組成分子時，發現了更有趣的現象，它們不僅僅可以模擬自然界的分子如苯等等，還具有自然界分子不存在的拓撲性質 [9]。

前述的超材料結構往往是在一面基板上製造許多相同的超材料原子或分子。如果在此平面的超材料原子或分子隨著位置而有不同的方位或結構，則這個面（學界稱為「超表面」（metasurface））還會顯現出特有的光學現象 [17]。我們已知，每個超材料原子或分子的共振伴隨著強烈的色散關係，而且其共振與否跟超材料原子或分子相對於入射光的偏振有關。這表示如果能適當地設計每個超材料原子或分子在基板的方位與位置，則由於其次波長尺度的特性，它們可以在入射光的波長範圍內劇烈地改變反射光或穿透光的傳播、偏振、與相位等等性質。這些更微妙操作超材料原子與分子的手段讓人們可以選擇性地利用入射光的偏振方向控制表面電漿的傳播方向 [18,19]、製造出新的全像片 [20,21]、產生光的軌道動量 [22]、研究光學類比的自旋霍耳效應等等 [23]，為最近一兩年熱門的研究方向。

超材料的發明也影響到非線性光學的研究。我們知道非線性的光學物質的能量密度可以用下列一般

式子表示：

$$U = U_0 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \frac{1}{3} \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_i E_j E_k - \frac{1}{3} \epsilon_0 \mu_0 \eta_{ijk}^{(2)} E_i E_j H_k - \frac{1}{3} \epsilon_0 \mu_0 \zeta_{ijk}^{(2)} E_i H_j H_k - \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_i E_j E_k E_l + \dots$$

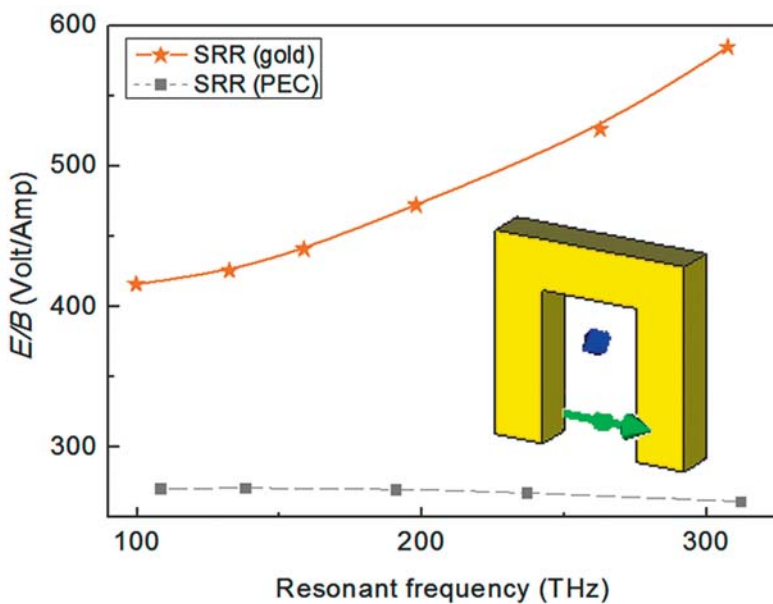
其中第一行描述線性光學現象。描述非線性光學現象從第二行開始，第一項為 Pockels effect、第二項為 Faraday effect（或 magneto-optical Kerr effect）、第三項為 Cotton-Mouton effect。第三行為 Kerr effect。其中 Faraday effect（或 magneto-optical Kerr effect）與 Cotton-Mouton effect 因包含了磁場的貢獻，屬於磁的非線性光學現象。將上式各別對電場、磁場偏微分則分別得到一般定義下的 polarization 與 magnetization，也等效地包含非線性的 permittivity 與 permeability 的貢獻。

如前所述，奈米尺度的表面電漿或超材料經過設計後可以具有強大的電場增益，所以能大大加強非線性光學的訊號強度。之前的研究已經證明了非線性光學的 Kerr effect 會被增強，而最近的研究也闡明磁的非線性光學現象也會因為表面電漿的關係增強。有趣的是，最近筆者發現利用表面電漿或超材料對電與磁的非線性光學的增強是不對稱的 [24]。

這是由於表面電漿的色散關係，超材料的共振波長對於周圍環境的 permittivity 的改變遵守一個普適律，但是對於外界 permeability 的改變則隨著超材料的共振頻率上升而變得毫不敏感。這導致超材料的共振頻率對於外界的（非線性）permittivity 與 permeability 的改變有不同的靈敏度。另一方面，我們發現超材料對於電場增益與磁場增益的比率也隨著共振頻率增加而增加（如圖四）。這些電與磁的不對稱結果表明了，用相同的結構去增強磁的非線性光學現象（包括 magneto-optical Kerr effect、Faraday effect、與 Cotton-Mouton effect）總會得到比電的非線性光學現象較小的增益。筆者的這個結果雖然僅僅是從表面電漿的色散關係推導出來的，但是卻讓很多人出乎意料之外，而且從前也不為人所知。

另外在一般材料中的非線性光學現象由於色散關係，不同波長的光會以不同的速度傳播，降低了非線性光學的轉換效率。因此為了要增強非線性轉換的效率，非線性光學晶體往往要具有相位匹配（phase matching）的條件。而由於超材料的光學性質可以被設計成幾乎為零的折射率，其在工作波長有幾乎無色散的特性，因此有了不需相位匹配的非線性超材料 [25]。

寫到這裡，眼尖的讀者會發現超材料的定義似乎



圖四：以隙環共振器（SRR）為例，其電場強度與磁場強度的比值和工作頻率的關係。當隙環共振器是以金做成時，電場強度與磁場強度隨著工作頻率增加而有不對稱的增益（橘線）。而若是以完美導體組成則無此現象（灰線）。此結果證明由於表面電漿的色散關係，超材料對電的非線性光學（如 Kerr effect）與對磁的非線性光學（如 Faraday effect、magneto-optical Kerr effect、與 Cotton-Mouton effect）有不同的增益效果，而且永遠前者大於後者 [25]。

跟一開始介紹的不一樣了。的確，隨著研究的演進，學界對超材料的定義從原本的負折射率物質、左手物質、轉變到所有包含次波長的金屬結構。後來連只要能產生有趣的光學現象的非金屬結構也被包進來了。最近甚至連跟光學無關的熱傳導、機械力學等研究，只因為被超材料的想法所啟發，也通通用上了超材料這個名詞。

不管一個研究領域從前有多熱門、發表了多少高影響力的論文、激發了多少幻想與熱情，最終還是要面對這些研究是否可以轉化成真正的應用。畢竟各國政府與企業拿出經費供予研究人員花費，其目的並不是只想要得到知識上的純粹樂趣而已。而自 T. W. Ebbesen 與 J. B. Pendry 等人所掀起的表面電漿與超材料的研究熱潮迄今已經超過十五年，今日仍然在這個領域從事研究的博士後研究員或博士班學生只會遇到比他們老師們當年更大的壓力要說服別人自己的研究是值得投資的。下面筆者提供幾個關於表面電漿與超材料的研究常常被挑戰的缺點，這些也常是研究人員不願面對的真相。

一、許多化學家合成的奈米粒子（如圖三(d-f)）經筆者的研究後發現一旦將其靈敏度與工作波長做歸一化後都遵守同樣的普適律 [14]，並沒有當初論文裡所宣稱的哪種結構的奈米顆粒比較好或比較差的事。要提昇表面電漿感測器的靈敏度必須由減少其共振損耗下手，以得到很高

的 quality factor。而這些往往不是能由化學合成的製程得到。關於表面電漿作為折射率的感測器已經有許多商業化的應用，但是目前商品化的表面電漿元件多是由奈米製程的方法製作，可見一般。

二、很多超材料的有趣性質皆起源於其共振現象，但很不幸地超材料的最大問題也是過度倚賴共振現象，造成其工作波長只能限制於很窄的頻段。從超透鏡、隱形斗篷、乃至最近關於在非線性光學的相位匹配問題等等都隱含了這個根本的缺點。而這些也是阻礙超材料應用的最大障礙。

三、超材料與表面電漿還遇到損耗的問題，目前公認的最低損耗材料是銀。但很顯然這不是通往大規模應用的手段。

四、也許是製程整合的問題或是損耗的問題，十幾年下來的研究表面電漿至今為止尚未變成產業界生產的光學元件之間的溝通媒介，也並未變成當初研究人員所最熱切盼望的主動積體光學元件。同樣地，超材料或超表面也許未來有希望會成為光學的被動元件，但離成為光學的主動元件還很遠。

五、別人也許會聽到你（妳）在研究超材料而問起隱形斗篷的問題，但你（妳）應該告訴他們偽裝術是更實際的東西，而且許多生物做得比人類還好 [26]。

作者

張之威 副研究員
台灣大學凝態科學研究中心

參考資料與註解

- [1] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio & P. A. Wolff. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature* **391**, 667-669 (1998).
- [2] V. G. Veselago. Electrodynamics of Substances with Simultaneously Negative Values of Sigma and Mu. *Sov Phys Uspekhi* **10**, 509-& (1968).
- [3] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins & W. J. Stewart. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena. *Ieee T Microw Theory* **47**, 2075-2084 (1999).
- [4] J. B. Pendry. Negative refraction makes a perfect lens. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966-3969 (2000).
- [5] U. Leonhardt. Optical conformal mapping. *Science* **312**, 1777-1780 (2006).
- [6] J. B. Pendry, D. Schurig & D. R. Smith. Controlling electromagnetic fields. *Science* **312**, 1780-1782 (2006).
- [7] N. Liu, H. Liu, S. N. Zhu & H. Giessen. Stereometamaterials. *Nat Photonics* **3**, 157-162 (2009).
- [8] S. Zhang, Y. S. Park, J. S. Li, X. C. Lu, W. L. Zhang & X. Zhang. Negative Refractive Index in Chiral Metamaterials. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 023901 (2009).
- [9] C. W. Chang, M. Liu, S. Nam, S. A. Zhang, Y. M. Liu, G. Bartal & X. A. Zhang. Optical Mobius Symmetry in Metamaterials. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 235501 (2010).
- [10] L. J. Sherry, S. H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley & Y. N. Xia. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes. *Nano Lett.* **5**, 2034-2038 (2005).
- [11] C. L. Nehl, H. W. Liao & J. H. Hafner. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Lett.* **6**, 683-688 (2006).
- [12] H. J. Chen, X. S. Kou, Z. Yang, W. H. Ni & J. F. Wang. Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. *Langmuir* **24**, 5233-5237 (2008).
- [13] J. S. Huang, V. Callegari, P. Geisler, C. Bruning, J. Kern, J. C. Prangasma, X. F. Wu, T. Feichtner, J. Ziegler, P. Weinmann, M. Kamp, A. Forchel, P. Biagioni, U. Sennhauser & B. Hecht. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry. *Nat. Commun.* **1**, 150 (2010).
- [14] Y. K. Chang, Z. X. Lou, K. D. Chang & C. W. Chang. Universal scaling of plasmonic refractive index sensors. *Opt. Express* **21**, 1804 (2013).
- [15] Y. C. Chao, H. C. Tseng, K. D. Chang & C. W. Chang. Three types of couplings between asymmetric plasmonic dimers. *Opt. Express* **20**, 2887-2894 (2012).
- [16] H. C. Tseng & C. W. Chang. High displacement sensitivity in asymmetric plasmonic nanostructures. *Opt. Express* **18**, 18360-18367 (2010).
- [17] N. F. Yu & F. Capasso. Flat optics with designer metasurfaces. *Nat Mater* **13**, 139-150 (2014).
- [18] L. L. Huang, X. Z. Chen, B. F. Bai, Q. F. Tan, G. F. Jin, T. Zentgraf & S. Zhang. Helicity dependent directional surface plasmon polariton excitation using a metasurface with interfacial phase discontinuity. *Light-Sci Appl* **2**, e70 (2013).
- [19] J. Lin, J. P. B. Mueller, Q. Wang, G. H. Yuan, N. Antoniou, X. C. Yuan & F. Capasso. Polarization-Controlled Tunable Directional Coupling of Surface Plasmon Polaritons. *Science* **340**, 331-334 (2013).
- [20] L. L. Huang, X. Z. Chen, H. Muhlenbernd, H. Zhang, S. M. Chen, B. F. Bai, Q. F. Tan, G. F. Jin, K. W. Cheah, C. W. Qiu, J. S. Li, T. Zentgraf & S. Zhang. Three-dimensional optical holography using a plasmonic metasurface. *Nat Commun* **4**, 2808 (2013).
- [21] X. J. Ni, A. V. Kildishev & V. M. Shalaev. Metasurface holograms for visible light. *Nat Commun* **4**, 2807 (2013).
- [22] G. X. Li, M. Kang, S. M. Chen, S. Zhang, E. Y. B. Pun, K. W. Cheah & J. S. Li. Spin-Enabled Plasmonic Metasurfaces for Manipulating Orbital Angular Momentum of Light. *Nano Lett.* **13**, 4148-4151 (2013).
- [23] X. B. Yin, Z. L. Ye, J. Rho, Y. Wang & X. Zhang. Photonic Spin Hall Effect at Metasurfaces. *Science* **339**, 1405-1407 (2013).
- [24] Y. K. Chang & C. W. Chang. Dissimilar permittivity and permeability sensitivities in nonlinear plasmons and spoof plasmons. *Opt. Lett.* **39**, 3607 (2014).
- [25] H. Suchowski, K. O'Brien, Z. J. Wong, A. Salandrino, X. B. Yin & X. Zhang. Phase Mismatch-Free Nonlinear Propagation in Optical Zero-Index Materials. *Science* **342**, 1223-1226 (2013).
- [26] <https://www.youtube.com/watch?v=eS-USrWuUfA>