

一維金－氧化鎵複合結構奈米線的遠場光學特性研究

Far-Field Optical Properties of One-Dimensional Gold-in-Ga₂O₃ Complex Nanowires

吳宜蓁、許家璋、周立人

Yi-Jen Wu, Chia-Wei Hsu, Li-Jen Chou

本文主要探討一維金－氧化鎵豆莢結構奈米線與核殼結構奈米線之特殊的遠場光學性質。單晶型態一維金－氧化鎵複合結構奈米線被系統性地製造，本文進一步研究多種金－氧化鎵複合結構奈米線的光散射與光干涉特性，以及光激發螢光性質。金－氧化鎵奈米線的光散射光譜上的主要波峰，推測是由奈米線內部金奈米結構產生電漿子震盪所造成。光干涉光譜展示了利用金－氧化鎵豆莢結構奈米線作為奈米光學共振腔的應用。金－氧化鎵奈米線的光激發螢光光譜顯示單晶態氧化鎵的激光可進一步激發奈米線內部的金奈米結構產生電漿子共振現象。

This work aims to explore and study a wide range of peculiar far-field optical properties of one-dimensional gold-in-Ga₂O₃ peapod and gold-in-Ga₂O₃ core-shell nanowires. Single-crystalline gold-in-Ga₂O₃ nanowires have been synthesized systematically by vapor-liquid-solid method. Light-scattering properties and light-interference phenomena of individual gold-in-Ga₂O₃ nanowires were investigated by dark-field optical microscopy (OM). Light-emission properties of gold-in-Ga₂O₃ nanowires were studied by photoluminescence (PL). The major peaks in measured scattering spectra were suggested to result from plasmonic resonance of the gold nanopeas and nanorods embedded in the Ga₂O₃ nanowires. Light-interference spectra of single gold-in-Ga₂O₃ peapod nanowires demonstrated their applicability of being plasmonic nano-resonators. Photoluminescence of gold-in-Ga₂O₃ nanowires indicated that luminescence of Ga₂O₃ matrix further excites localized plasmon resonance in inner gold nanostructures.

一、前言

近二十年來，由於奈米科技的重大進步，創造出許多不同形狀、大小、構造及組成的金屬奈米結構與氧化物奈米結構，同時這些奈米材料優異的光電性質已在眾多學術期刊中被深入研究並廣泛報

導；這些研究成果對奈米光電子學與光電科技已經產生重大貢獻及影響力。其中，含有二種以上物質組成之奈米結構與材料，亦即複合奈米材料的製作、研究與奈米光電性質應用，由於其組成結構可人為調變，所以可進一步控制其光電特性，近年更是受到相關領域研究者的熱切關注與研究⁽¹⁻⁷⁾。

金屬奈米結構的電漿光子學 (plasmonics) 性質一直是光電子學門中極熱門的研究主題，原因在於電漿子能有效將光能量限制於奈米尺度內並予以傳播，克服傳統光學的繞射極限，並在此尺度下有極大之局部電場增強特性。此外光電轉換機制係由材料表面電子之週期運動所貢獻，被認為是發展光學元件積體化，以及與現今微電子製程技術整合的關鍵方法，因此吸引大量研究人力投入這個領域。在受到如此高度關注之下，近年內該領域及許多相應衍生之次領域正以驚人速度蓬勃發展，諸如：化學生物感測器、奈米光波導、奈米光電元件、醫學影像與癌症治療、奈米雷射等實際應用，以及光學天線 (optical antennas)、光學線路 (optical nanocircuits)、超穎材料 (metamaterials) 等基礎研究⁽⁸⁾。

在製作複合金屬以及氧化物奈米結構方面，已有發展成熟並被廣為使用的化學合成法、電子束微影製程、原子力顯微術、模板法等許多方法。本實驗室藉由氣-液-固 (vapor-liquid-solid) 三相材料成長機制，以石英爐管合成許多不同的一維金-氧化鎵複合奈米線⁽⁵⁻⁷⁾。首先，在純氧化鎵奈米線的成長過程中，金由於氧化鎵奈米管柱的毛細管吸引力 (capillarity attraction) 而被吸入氧化鎵奈米管中，因而形成金-氧化鎵核殼結構奈米線。再將這些金-氧化鎵核殼結構奈米線在石英爐管中持溫退火 30 分鐘以上，由於液體圓柱為了減少其表面能 (surface energy) 以及表面張力 (surface tension) 而產生的不穩定變形現象 (Rayleigh instability)^(9, 10)，使得金-氧化鎵核殼結構奈米線中的金柱最後變成了一節節週期斷裂在單晶氧化鎵奈米管柱內的金奈米結構，因此造成了金-氧化鎵豆莢結構奈米線。若再加長退火時間，這些氧化鎵奈米線內部週期排列之金奈米球可進一步透過金原子的擴散而產生 Ostwald ripening 現象，結果使得這些金奈米球粗大化；因此金-氧化鎵豆莢結構奈米線內部金奈米球的尺寸、形狀與排列間距可被人為控制與調整^(6, 7)。

將合成所得之一系列不同微結構的單根金-氧化鎵複合結構奈米線，分別對其照射白光以研究其遠場光學特性；由 Mie theory⁽⁷⁾ 與 Gans theory⁽⁷⁾ 的計算推導結果，協助解釋單根金-氧化鎵豆莢與核

殼結構奈米線的遠場散射光譜。並且，利用白光激發下的金-氧化鎵豆莢結構奈米線特殊的週期結構發展成為奈米表面電漿共振子 (surface plasmon (SP) resonator)^(11, 12)。最後，為了研究氧化鎵對整體複合結構奈米線的光學特性影響程度，使用波長為 325 nm 的單色光源分別激發純氧化鎵奈米線與金-氧化鎵複合結構奈米線，幫助釐清一維金-氧化鎵複合結構奈米線的電漿子光學現象與整體發光過程中不同材料間的交互作用。

二、實驗方法

1. 金-氧化鎵複合結構奈米線的製作參數與結構成分驗證

以純度為 99.9999% 的 Ga 金屬粉末為原料，在成長於 Si(100) 晶片上的非結晶 SiO₂ 基板上，均勻分散市售金奈米球做為成長催化劑，利用氣-液-固 (VLS) 三相材料合成機制，在三區控溫的水平石英爐管內進行氧化鎵奈米線以及金-氧化鎵複合結構奈米線的成長。合成而得的金-氧化鎵核殼結構奈米線再置於 850 °C 石英爐管中進行退火處理，藉由控制退火時間可獲得一系列刻意調製的金奈米球形狀、尺寸，與排列間距的金-氧化鎵豆莢結構奈米線^(5, 6)。進一步使用熱場發射式掃描電子顯微鏡 (FESEM, JSM-6500F) 以及高解析度穿透式電子顯微鏡 (FETEM, JEM-3000F)，進行奈米線表面形貌、結晶結構、化學成分鑑定分析⁽⁵⁻⁷⁾。

2. 單根奈米線散射光譜與光干涉光譜量測

本實驗利用以鹵素燈作為激發光源的光學顯微鏡 (BX51M, Olympus, Japan)，在暗視野模式下 (dark-field)，以白光照射奈米線，經由數值孔徑 NA = 0.9 的可見光物鏡 (MPLFLN, 100×) 或數值孔徑 NA = 0.95 的紅外光物鏡 (MPLIR, 100×) 收集單根奈米線的散射光，在顯微鏡聚焦平面上由直徑 200 μm 的光纖對準欲量測的單根奈米線或試片位置，經由光纖收集散射光而導入紫外-可見光光譜儀 (BTC111E, B&W Tek, U.S.A.) 與紅外光光譜儀 (BTC261E-512, B&W Tek, U.S.A.)，光譜儀的電子訊號送至電腦轉換即可得到該奈米線的散射光譜。本實驗使用 CCD 照相機拍攝

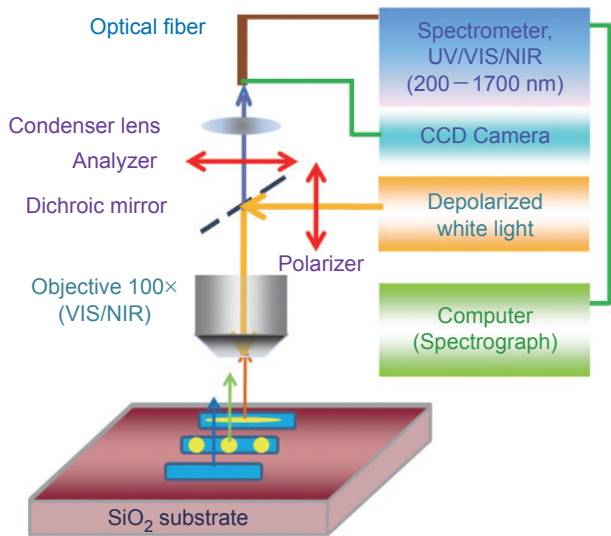


圖 1. 單根奈米線散射光譜與干涉光譜量測儀器架構示意圖。

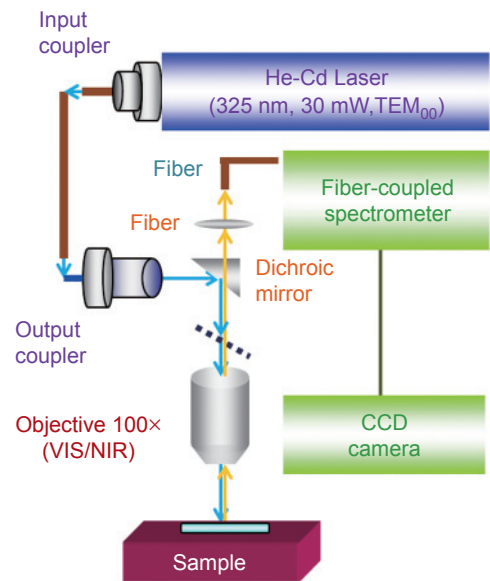


圖 2. 光激發光譜量測儀器架構示意圖。

光學顯微鏡暗視野模式下金－氧化鎵的光學影像。單根奈米線微區域光譜量測儀器架構如圖 1 所示。

3. 光激發螢光光譜量測

本實驗利用紫外線氦－鐳雷射 (He-Cd 325 nm laser) 作為激發光源 (IK3301R-G, Kimmon Koha Co., LTD., Japan)，經由聚焦鏡組導入光學顯微鏡 (BX51M, Olympus, Japan)，再透過物鏡聚焦照射奈米線，經由數值孔徑 $NA = 0.9$ 的可見光物鏡 (MPLFLN, 100 \times) 或數值孔徑 $NA = 0.95$ 的紅外光物鏡 (MPLIR, 100 \times) 收集單根奈米線的散射光，在顯微鏡聚焦平面上由直徑 $600 \mu\text{m}$ 的光纖選擇欲量測之奈米線的螢光位置，導入紫外－可見光光譜儀 (BTC111E, B&W Tek, U.S.A.) 與紅外光光譜儀 (BTC261E-512, B&W Tek, U.S.A.)，光譜儀的電子訊號送至電腦轉換即可得到該奈米線的光激發螢光光譜。本實驗之螢光光譜量測皆在室溫下進行，整體儀器架構如圖 2 所示。

三、 結果與討論

1. 單根奈米線的散射光譜

我們以化學合成法製作出一系列包覆不同尺寸與形狀金奈米結構的一維金－氧化鎵複合結構奈米

線，在光學顯微鏡暗視野模式下可清楚觀察到奈米線的散射光影像，如圖 3 所示。圖 4 則呈現了不同的金－氧化鎵豆莢結構與核殼結構奈米線的 SEM 影像以及分別所對應的散射光譜，顯示豆莢結構奈米線內金奈米球的平均直徑由 40 nm 增加到 50 nm 時，主要散射光波峰峰值由 545 nm 紅位移至 548 nm 。當金奈米球一軸往奈米線主軸延伸而形成金

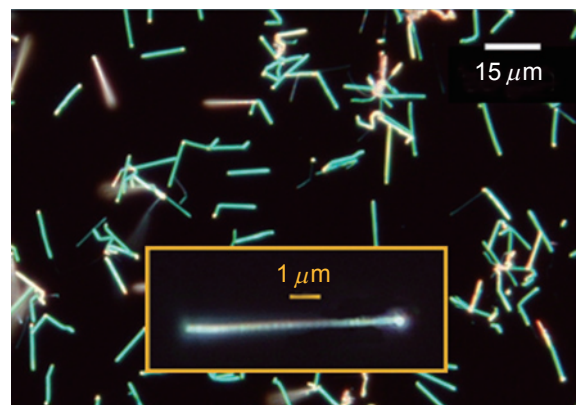


圖 3. 光學顯微鏡暗視野模式觀察下的金－氧化鎵奈米線的散射光學影像。大圖顯示低倍率物鏡觀察下，較大試片觀察範圍內許多金－氧化鎵奈米線的光學影像。小圖 (黃框) 顯示高倍率物鏡觀察下單根金－氧化鎵豆莢結構奈米線的放大光學影像，圖中沿著奈米線的長軸可清楚觀察到一顆顆散射光節點。

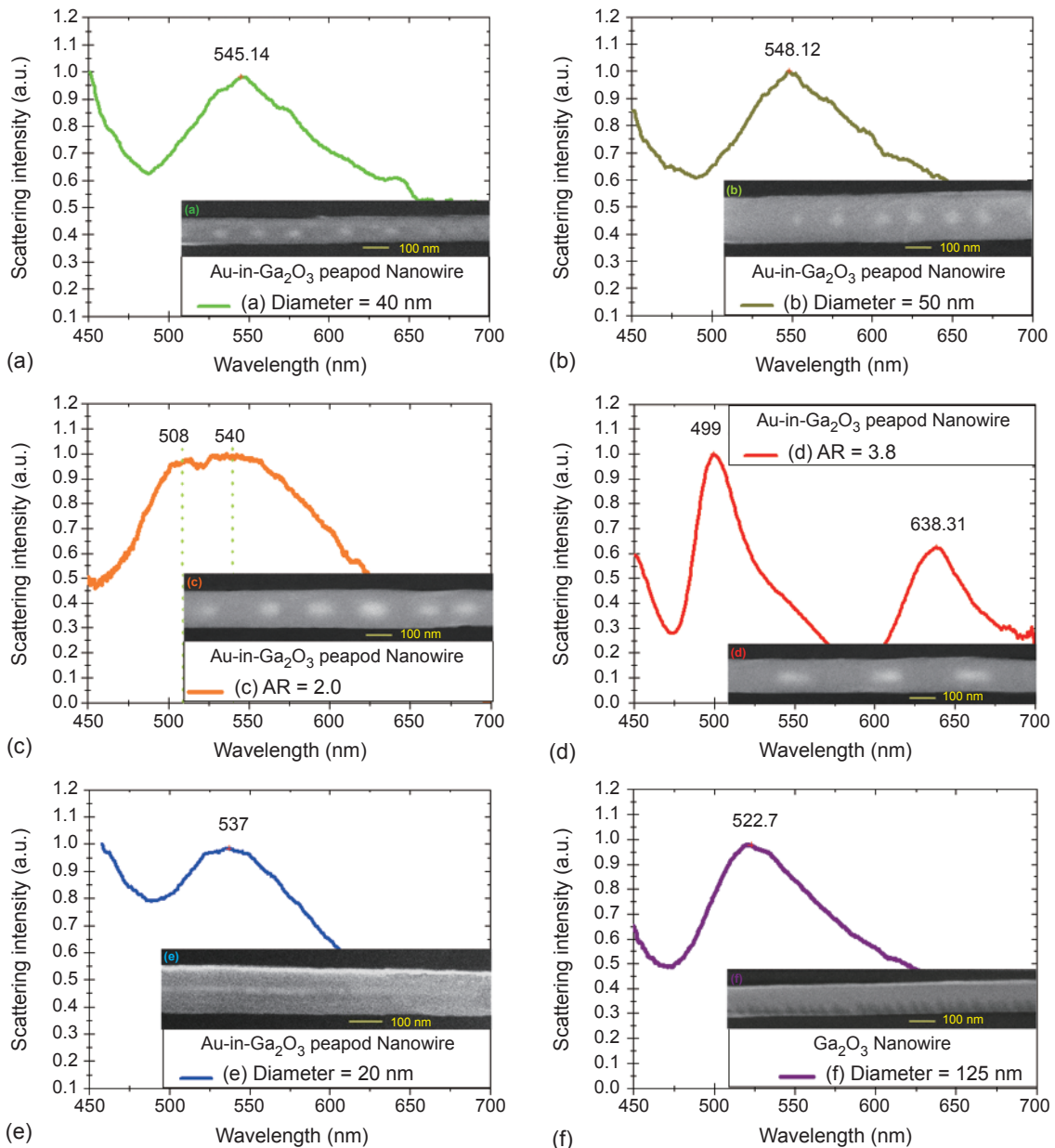


圖 4. 一系列不同的金-氧化鎵複合結構奈米線的 SEM 圖，以及 SEM 圖中各單根奈米線所分別對應的散射光譜圖。金奈米球的平均直徑分別為 (a) 40 nm，(b) 50 nm；(c) 金奈米棒的平均長寬比為 2.0，(d) 金奈米棒的平均長寬比為 3.8。(e) 金-氧化鎵核殼結構奈米線，金柱直徑約為 20 nm。(f) 氧化鎵奈米線，直徑約為 125 nm。

奈米棒時，如圖 4(c) 金奈米棒的平均長寬比為 2.0 以及圖 4(d) 金奈米棒的平均長寬比為 3.8，主要散射波由一分裂為二。

由單根奈米線散射光譜量測實驗所得的各奈米線最大散射峰位與模擬條件下 Mie theory 與 Gans theory 預測的峰值⁽⁷⁾，波峰數值整理於表 1，結果

呈現相當程度的符合，證實由白光激發的金-氧化鎵奈米線內部之金奈米結構產生了表面電漿子振動，光譜上量測得到的波峰為電漿子運動放出的共振散射光。圖 5 為單根金-氧化鎵豆莢結構奈米線的近紅外光散射光譜圖，圖上的曲線不對稱並且在波長 1500 nm 處有一顯著放光，推測是共振散射

表 1. 金奈米線陣列金線尺寸與 LSPR 散射光譜波峰對照表。

金奈米球平均直徑 (nm)	散射光譜圖觀察到的主波峰 (nm)	Mie theory 計算而得的電漿子散射波峰 (nm)
20	537	537.7
40	545	543.8
50	548	548.6
80	550	570.2
金奈米棒平均長寬比	散射光譜圖觀察到的主波峰 (nm)	Gans theory 計算而得的電漿子散射波峰 (nm)
2.0	508, 540	522, 545
3.8	499, 638	522, 635

光在金-氧化鋅豆莢結構奈米線中傳播時，因為氧化鋅與週期排列的金奈米結構所製造的非共振與共振路徑而造成了干涉現象⁽¹³⁾，反應在量測得到的散射光譜上。

2. 單根奈米線的光干涉光譜

當調整入射白光電場平行於金-氧化鋅豆莢結構奈米線的長軸方向做偏振時，所得散射光譜呈現干涉現象⁽⁷⁾。圖 6 為單根金-氧化鋅豆莢結構奈米線由白光激發的暗視野散射光影像、此奈米線的 SEM 圖，以及分別量測奈米線兩端點的干涉光譜圖。干涉光譜圖上代表奈米線兩端點散射光的橘色與紫色曲線，一線的最低點恰好對應到另一線的最高點，在長波長範圍 (波長 450 nm 以上) 相位相反的情形尤為顯著，顯示了金-氧化鋅豆莢結構奈米線有作為 Fabry-Pérot-type 表面電漿共振腔⁽¹⁴⁾ 的特質。光干涉現象的產生機制推測為金-氧化鋅豆莢結構奈米線的週期排列之金奈米結構所促成，同時高折射係數的氧化鋅外殼提供了奈米線內部金奈米結構的表面電漿子共振產生的散射光一份較低能量損耗的傳播介質。

3. 金-氧化鋅奈米線的光激發螢光光譜

為了研究氧化鋅對整體金-氧化鋅複合結構奈米線的光學特性影響程度，以及複合結構奈米線發光過程中不同材料間的交互作用，使用波長為 325 nm 的紫外光雷射光源在室溫常壓下分別激發純氧化鋅奈米線與金-氧化鋅複合結構奈米線，結果如

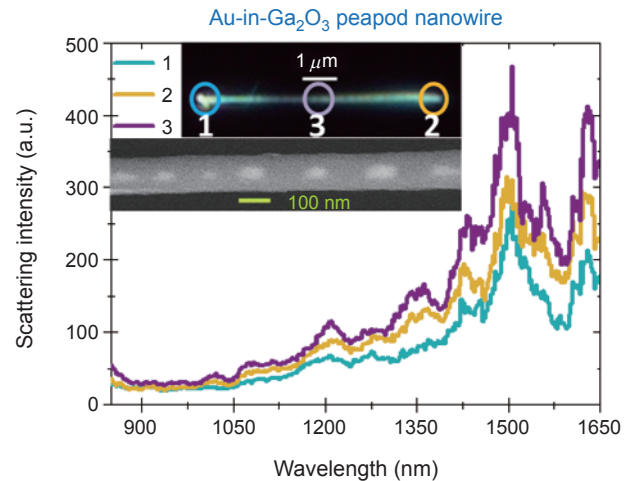


圖 5. 單根金-氧化鋅豆莢結構奈米線的散射光學影像，以及所對應的散射光譜圖，量測波長範圍為近紅外光部分。光學影像圖中三個標記圓圈代表分別量測同一奈米線三個不同位置的散射光，個別對應在散射光譜上三種顏色的曲線。

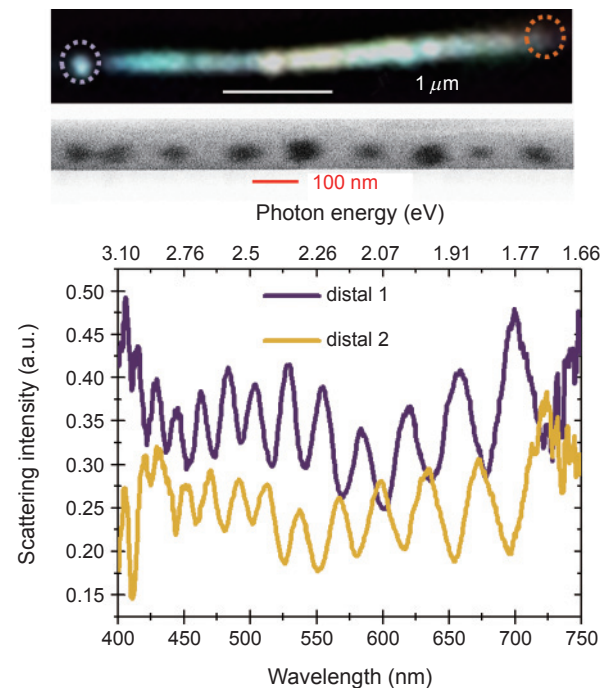


圖 6. 單根金-氧化鋅豆莢結構奈米線的暗視野散射光影像、此奈米線的 SEM 圖，以及由白光激發而量測得到奈米線兩端點的干涉光譜圖。光學影像圖上的橘色與紫色標記圓圈代表不同的量測位置，分別對應到干涉光譜圖上的橘色與紫色曲線。

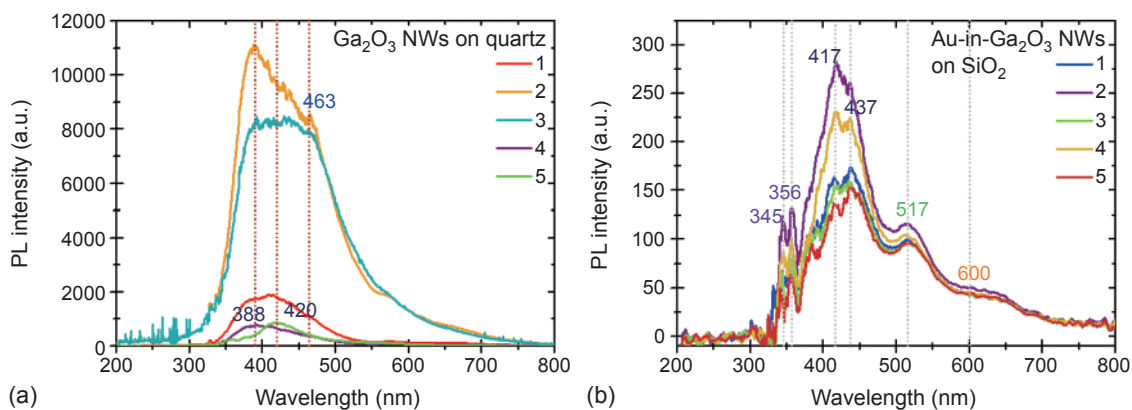


圖 7. (a) 氧化鎵奈米線的光激發螢光光譜，(b) 金－氧化鎵複合結構奈米線的光激發螢光光譜。

圖 7 所示。雖然保持同樣的製程條件，但個別奈米線的成分仍會依成長環境而稍有不同，然而量測 5 根不同的氧化鎵奈米線，其放射出的光激發螢光波峰均落在光譜的藍綠光區，與相關文獻對照後，認為實驗所得的螢光波峰為氧化鎵單晶結構的缺陷放光，且為一寬波帶。量測另 5 根不同的金－氧化鎵複合結構奈米線的光激發螢光光譜，則光譜上皆多出了綠光區 (517 nm) 與橘光區 (620 nm) 的放光，由 Mie theory 與 Gans theory 計算結果⁽¹⁵⁾ 推測綠光與橘光為包覆於氧化鎵中的金奈米結構所貢獻。藉由觀察氧化鎵奈米線與金－氧化鎵複合結構奈米線的螢光光譜，推測單晶態氧化鎵的材料缺陷激發可以進一步激發奈米線內部金奈米結構產生電漿子共振現象，最後導致金奈米結構放出共振散射光。

四、結論

本實驗室藉由化學法氣－液－固三相材料成長機制，合成出許多一系列刻意調製的一維金－氧化鎵複合結構奈米線，並觀察與量測這些奈米結構在光學顯微鏡暗視野下的光學影像、散射光譜、光干涉光譜與光激發螢光光譜，以研究複合結構奈米線的遠場光學特性。

量測所得之金－氧化鎵異質結構奈米線遠場光散射光譜上的主要波峰，對照古典光學理論計算結果，推測是因奈米線內部金奈米結構產生電漿子共振所造成。氧化鎵包覆層在內部金奈米結構的電漿子運動過程中作為介電質環境與反應介面，進而影

響奈米線的光散射性質。由白光激發之豆莢結構奈米線的光干涉光譜展示了利用金－氧化鎵豆莢結構奈米線作為奈米光學共振腔的應用。金－氧化鎵複合結構奈米線的光激發螢光光譜顯示金奈米結構產生的電漿子共振現象以及複合結構奈米線發光過程中不同材料放光的交互作用。這些實驗量測結果可幫助我們藉由改變此複合奈米線內部金屬的結構、尺寸與排列，而調製其光學特性與表現。

誌謝

本文作者感謝國科會工程處材料學門 (NSC 99-2923-E-007-002-MY3) 在研究經費上的支持。

參考資料

1. L. Qin *et al.*, *Science*, **309**, 113 (2005).
2. Y. Qin *et al.*, *Nano Lett.*, **8**, 3221 (2008).
3. M.-S. Hu *et al.*, *Nature Mater.*, **5**, 102 (2006).
4. C.-Y. Wang *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4298 (2010).
5. C.-H. Hsieh *et al.*, *Nano Lett.*, **8**, 3081 (2008).
6. P.-H. Chen *et al.*, *Nano Lett.*, **10**, 3267 (2010).
7. Y.-J. Wu *et al.*, *ACS Nano*, **4**, 1393 (2010).
8. S. A. Maier, *Plasmonics, Fundamentals and Applications*. New York: Springer, (2007).
9. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.*, **1**, 172 (1970).
10. Y. Qin *et al.*, *Nano Lett.*, **8**, 114 (2008).
11. H. Ditlbacher *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 257403 (2005).
12. H. J. Huang *et al.*, *Opt. Express*, **15**, 7132 (2007).
13. A. E. Miroshnichenko *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 2257 (2010).
14. H. Ditlbacher *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 257403 (2005).
15. E. Dulkeith *et al.*, *Phys. Rev. B*, **70**, 205424 (2004).



吳宜蓁小姐為國立清華大學材料科學與工程學系博士。

Yi-Jen Wu received her Ph.D. in materials science and engineering from National Tsing Hua University.



許家璋先生現為國立清華大學材料科學與工程學系博士班研究生。

Chia-Wei Hsu is currently a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National

Tsing Hua University.



周立人先生為美國伊利諾大學電機博士，現任國立清華大學材料科學與工程學系教授。

Li-Jen Chou received his Ph.D. in electrical engineering from the

University of Illinois at Urbana-Champaign, U.S.A. He is currently a professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.