

新一代奈米電漿材料－氮化鈦

Alternative Nano-plasmonic Material－ Titanium Nitride

任貽均、林孟頡、答德立

Yi-Jun Jen, Meng-Jie Lin, Teh-Li Chan

在本文中我們介紹了一種新的電漿材料氮化鈦。氮化鈦具有優異的耐火性能和化學穩定性以及超過 2000 °C 的高熔融溫度。作為電漿材料氮化鈦已應用於光學奈米天線、能量收集設備、數據存儲、表面增強拉曼散射和生物光子學。氮化鈦的載子濃度和遷移率足夠高，以產生負的實數項介電常數和低的材料損耗。我們在濺鍍系統中使用斜向沉積生長氮化鈦奈米柱陣列。氮化鈦的介電常數可以通過改變沉積條件進行調整，包括氬氣／氮氣 (Ar/N₂) 流量比和基板偏壓。我們研究顯示氮化鈦奈米柱陣列的局域電漿共振可藉調整沉積條件而加以調控。

In this article, we introduce a new plasmonic material, TiN. TiN owns excellent refractory properties, chemically stability and high melting temperatures of over 2000 °C. As a plasmonic material, TiN has been applied in optical nanoantennas, energy harvesting devices, data storage, surface-enhanced Raman scattering, and biophotonics. The carrier concentration and mobility of TiN are sufficiently high to generate negative real permittivity and low material loss. Our work used glancing angle deposition to grow TiN nanorod arrays in a sputtering system. The permittivity of TiN can be tuned by varying deposition conditions including argon/nitrogen (Ar/N₂) flow ratios and substrate bias. We show that the localized plasmonic resonance of a TiN nanorod array is varied with deposition condition.

一、氮化鈦 (TiN) 製程技術

早期氮化鈦主要被用於切割高剛性鋼材的工具上，因為氮化鈦具備高耐磨及耐熱的機械性具有很高的商業價值。因為早期並不注重於探討其中鈦跟氮的比例及鍍製參數的條件，以致當時的耐磨品質良度不一。因為氮化鈦是一種非整比化合物 (non-stoichiometric compound)，所以鍍製出氮化鈦的方法也有很多種。過去發表鍍製氮化鈦薄膜主要的四種物理氣相沉積鍍膜系統分別為低電壓電子束蒸鍍 (low voltage electron beam evaporation)、三陰極高壓電子束蒸鍍 (triode high voltage electron beam evaporation)、電弧離子蒸鍍 (cathodic arc evaporation) 和磁控濺鍍 (magnetron sputtering)⁽¹⁾。如 1982 年 A. Mumtaz 和 W. H. Class 發表

了利用反應直流磁控濺射製備氮化鈦⁽²⁾，並透過不同的氮氣流量來觀察不同的氮化鈦顏色、組成成分對於耐磨度的差異性。而 2009 年 M. Ali 團隊發表了一篇利用陰極電弧物理氣相沉積鍍製氮化鈦薄膜的文章⁽³⁾，並發現表面粗糙度主要取決於基板及其表面的性質、沉積時間、塗層厚度、基板溫度和偏壓。而表面粗糙度增加主要歸因於陰極電弧沉積時的特性所產生。另外在 2016 年 R. Ramaseshan 團隊用電子束蒸鍍 (e-beam physical vapour deposition) 的方式搭配偏壓活性反應蒸鍍 (biased activated reactive evaporation) 技術來鍍製氮化鈦薄膜⁽⁴⁾，以探討其結構應力及晶向。而在綜合上述所使用的各種鍍製方法下，目前最為主流的方式為磁控濺鍍法，其他三種方法在鍍製時的成本花費過高，而且在反應的機制上擁有著許多的不確定性，且鍍製時的高溫限制了其應用端的發展，而磁控濺鍍的方式不但能讓離子充分反應結合也能鍍出更為緻密的薄膜。

二、高耐用電漿子材料－氮化鈦 (TiN)

近十幾年來超穎材料這個名詞一直是在金屬微觀結構上探討最為熱門的話題。而超穎材料是一種以人造的微米尺寸或是奈米尺寸之金屬－介質次波長結構而成的材料，而這些簡單的幾何結構及複合材料卻能創造出特殊的光學特性。而這種超穎材料往往都是由電漿子特性材料所構成。而電漿子材料最為獨特的特性來源於自由電子作為電磁波響應的共振，這些耦合的振盪也可以沿著界面傳播即為表面電漿，又或者可作為局域表面電漿共振的應用。而傳統金屬固然是首選的材料。但它們遭受高電阻損耗，即使是具有最高導電率 (銀 Ag 和金 Au) 的金屬，依據 Drude 理論，金屬的損耗是來至於表面形貌、缺陷及晶格振動，而引起傳導電子的散射⁽⁵⁾，從而限制了此範圍內元件的發展，且許多應用受到金屬奈米結構的電漿共振波長與元件的工作波長之間不一致的影響。在 2011 年由普渡大學 Alexandra Boltasseva 等人發表於國際知名期刊 Science 之低損耗電漿子超穎材料談到，需要開發用於低損耗超穎材料元件和電信設備的新材料，可根據決定導電材料光學性質的兩個重要參數載子濃度及載子遷移率對材料進行分類。載子濃度必須足夠高以提供負的實數項介電常數，以便隨著載子濃度的進一步增加可以獲得更大的負值。儘管對於任何電漿子結構都需要負的實數項介電常數，但對於諸如超薄透鏡或變換光學元件而言^(7, 8)，替代性的電漿材料為帶間吸收 (interband absorption) 趨近於零。另一方面足夠的載子遷移率具備較貴金屬小的電子密度以降低損失。過渡金屬氮化物具有類似於金屬的自由載子濃度 $\approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ⁽⁹⁾，而這類型的材料都為非化學計量的材料。換言之，薄膜的組成和光學性質主要取決於製程方法和條件，如：氮化鈦 (TiN) 和氮化鋅 (ZnN) 等，這類的材料大多都具有良好的導電性、優異的耐磨性、硬度、光學和化學性能等特性。表現出獨特的材料性質，使得它們具有獨特的潛力作為電漿子材料用於各種應用⁽¹⁰⁾。其中在 2012 年，Gururaj V. Naik 團隊⁽¹¹⁾，研究成果表示 TiN 在可見光和近紅外區域與金的電漿子應用相當。因此，過渡金屬氮化物 (transition metal nitride) 作為耐熱、重量輕及集成的高效光學元件具有巨大的潛力，如航空工程⁽¹²⁾。在其金屬氮化物中，TiN 一直是幾個行業的首選材料，包括耐磨塗層，生物醫學和微電子⁽¹³⁾。

而由於傳統上的貴金屬電漿子材料在環境中並不能持續的維持其電漿子材料的高性能，並且傳統貴金屬電漿子材料無法直接運用於 CMOS 製程，產生了實用性的質疑。在 2014 年由普渡大學 Vladimir M. Shalaev 團隊發表的難熔材料被定義為在高於 2000 °C 的溫度下具有高熔點和化學穩定性的材料⁽¹⁴⁾。表現出合理且良好的電漿子特性的耐火材料無疑將是新元

件的轉機。諸如熱輔助磁性錄寫 (heat-assisted magnetic recording)⁽¹⁵⁾，太陽能／熱光伏 (solar thermophotovoltaic)⁽¹⁶⁾，電漿輔助化學氣相沉積 (plasmon-assisted chemical vapor deposition)⁽¹⁷⁾，太陽能熱產生器⁽¹⁸⁾和奈米尺度熱傳導系統⁽¹⁹⁾。尋找合適的材料可為電漿子和超穎材料元件的高溫應用開闢一條新路。即使是透過光子晶體改造的吸收器和發射器，但可實現的操作溫度仍遠低於所需值，以至於耐火的介電材料製成的保護層也不能獲得足夠的耐久性。而這時過渡金屬氮化物，例如氮化鈦具有耐高溫特性，其介電常數的零交叉 (cross zero) 波長及虛部損耗在可見光和近紅外光譜中與金相當。氮化鈦擁有著接近金跟銀的電漿子特性，並且可耐用溫度可達 2930 °C，大幅提昇許多高溫電漿子元件的性能，並且可直接運用於 CMOS 製程，從而取代傳統的貴金屬或電漿子特性差的耐火材料。

在 2018 年，Guillaume Baffou 等人以近場模擬方式，比較金與氮化鈦奈米粒子之電漿子特性⁽²⁰⁾，透過改變奈米粒子直徑與高度，模擬圓柱型與圓盤型奈米粒子之局部電漿共振，計算金與氮化鈦奈米粒子電場增強強度，了解金與氮化鈦對於電漿子特性之差異，由模擬結果可知，與金相比，氮化鈦顯示出較差的近場增強能力，無論針對圓柱型與圓盤型奈米粒子形態都是如此，金奈米粒子的增強能力可達 10^4 ，但是氮化鈦在波長 600 nm 處的增強能力最強只能達到 10^2 ，儘管氮化鈦奈米粒子在近場增強方面無法勝過 Au 奈米粒子，但與金相比，在溫度方面，氮化鈦奈米粒子溫度升高幅度較低，而金奈米粒子之共振導致更大的熱量產生，在高溫的環境下，綜合考慮氮化鈦展現之電漿共振與溫度能力，可應用於高溫環境之元件。

三、氮化鈦可調控之光學特性

而綜合上述的氮化鈦優點及取代性，最近也有幾個團隊使用濺鍍系統鍍製 TiN 薄膜和奈米結構並進行了後續研究，其中又以沉積條件控制的可調光學性質為主，而常用的方法如晶向匹配基板的選擇、高溫退火或是不同氮氫比等方法。如 2015 年由 Evelyn L. Hu 等人發表的優化氮化鈦薄膜的電漿子特性應用的探討⁽²¹⁾，透過改變不同的製程參數，如將氮化鈦鍍製在不同基板 (Sapphire, Silicon, MgO)、改變基板溫度、加入基板偏壓以及調變氮氫比例。再透過討論不同的晶向及 XPS 化學分析探討不同介電系數與其關係。已達到可調的目的，以致符合元件所需的操作波長。

而除了均向膜的可調光學常數外，在 2016 年 Lili Gui 等人則使用奈米結構的方式鍍製厚 40 nm、寬 100 nm 氮化鈦奈米天線⁽²²⁾，通過改變天線長度 180–210 nm 來製造 TiN 奈米天線陣列，其具有在約 950–1050 nm 範圍內可調諧的電漿子共振。他們提出了 TiN 奈米天線陣列的二次諧波 (second-harmonic) 光譜學⁽²³⁾，並使用非線性振盪模式進行分析，該模型具有來自材料本身與波長相關的二階響應。此外，在高強度雷射照射下展現了極大的穩定性特徵，TiN 天線能夠承受高達 15 GW/cm^2 的高強度雷射照射而不改變它們的光學性質和外觀。在雷射功率持續照射下，它們的性能超過金奈米天線一個數量級。因此，TiN 奈米天線具備高功率及高溫下的潛力應用，例如奈米尺度上的相干非線性轉換器和局部熱源的應用。

四、氮化鈦應用趨勢

1. 光吸收器

在 2014 年，由 Wei Li 及 Alexander V. Kildishev 等人⁽²⁴⁾，利用磁控濺鍍製 TiN (厚 = 30 nm)/SiO₂ (厚 = 60 nm)/TiN (厚 = 150 nm) 的三層膜結構，再使用電子束蝕刻頂部的 TiN 薄膜呈現方形環結構陣列，其結構參數為外邊長和寬度分別為 250 nm 和 50 nm，晶格週期為 300 nm，其方形環結構配合抗反射層 (SiO₂) 有助於不受方形環結構吸收波段的光入射底層 TiN 薄膜，進而在底層中產生吸收，而整體結構的總吸收率達到 85% 以上的廣波域吸收器 (400–800 nm)。模擬具有相同結構之 Au 及 Ag 材料吸收器的吸收光譜。結果表明，Au 和 Ag 吸收器相對於 TiN 吸收器的吸收率較差，且吸收曲線只能觀察到一些共振峰，而 TiN 結構為一高吸收的平滑曲線，然後利用退火溫度 800 °C 下退火 1 小時對結構加熱及雷射 (功率分別為 6.67 W/cm²、15.5 W/cm²) 對局部照射 5 秒，TiN 退火前後的吸收率並不受溫度影響，然而金的樣品僅在 800 °C 下退火 15 分鐘就熔化成奈米顆粒。

而 2015 年 Jianguo Wang 等人發表了利用時域有限差分法 (finite-difference time-domain) 研究氮化鈦奈米圓盤陣列/ITO 薄膜/氮化鈦的可調式完美吸收器⁽²⁵⁾，透過調整 TiN 奈米圓盤的直徑、厚度及 ITO 薄膜厚度的比較。最後在 TiN 奈米圓盤直徑 280 nm，厚度 50 nm 和搭配 ITO 膜厚 55 nm 的組態發現，在波長 560 至 675 nm 處具有 99% 的峰值吸收率和大於 98% 的吸收率，並從電場的大小和分佈在波長 500 nm、550 nm 和 657 nm 觀察其吸收共振的位置。而週期性圓形形狀的完美吸收體奈米圓盤圖案提供了緊湊的設計理念和偏振不敏感的特性。最後此吸收器顯示在電漿子感測和光伏元件中實現黑體輻射並增強光吸收的潛力。

2. 表面增強拉曼散射基板

表面增強拉曼散射 (surface enhanced raman scattering, SERS) 以非破壞性方式為超靈敏感測光譜提供了強大的工具。SERS 已應用於分析，化學和生物學領域，例如化學和生物製劑的檢測，生物醫學診斷，DNA 分析和酸鹼感測。在現有研究中，大多數表面增強拉曼散射基板由金屬材料製成，依靠金屬奈米間的局域增強表面電漿來增加表面增強拉曼散射基板的訊號。局部場增強的電漿特性受到金屬材料選擇的極大影響。貴金屬 (銀和金) 作為表面增強拉曼散射基板的理想電漿共振材料起著重要作用。然而如前述這些金屬材料並不完美，存在包括高成本，低穩定性和生物相容性差等問題。為了解決這些問題，將半導體材料用作表面增強拉曼散射基板。儘管半導體材料表現出局部場增強以增強信號，但靈敏度相對較低。因此，表面增強拉曼散射基板需要具有高穩定性和靈敏度的材料。而氮化鈦由於其光學性質而受到關注，其可以表現出電漿共振特性。在先前的研究中，氮化鈦可以產生類似於金的電磁場增強。此外，具有良好化學穩定性，高熔點，超硬度和類金屬光學性質的 TiN 被認為是重要的替代電漿材料。通過調節金屬/氮化學計量可以改變 TiN 的電漿特性。因此氮化鈦奈米結構引起了開發表面增強拉曼散射基板之興趣。在 2013 年，Lorite 等人利用濺鍍在矽基板上製鍍不連續氮化鈦薄膜，量測其拉曼光譜並與純矽基板相比，訊號增強因子 (enhancement factors, EF) 達到 10³。另外在 2015 年，Junhong Zhao 等人以溶液法製備 TiO₂，再配合退火 800 °C 方式氮化形成氮化鈦奈米柱，實際測定 R6G 量測拉曼光譜⁽²⁶⁾，計算訊號增強因子達 10³，並且進行耐用度測試，在 40 天後量測拉曼光譜，發現 40 天之後訊號增強

僅降低了 12%，相對於 Ag 之 SERS 基板在滴定 10 天後訊號增強能力失效，氮化鈦奈米柱表明具備拉曼光譜檢測的良好穩定性。

3. 太陽能熱光伏元件

2016 年，P.N. Dyachenko 等人利用層狀超穎材料，當作選擇性熱輻射器可改善太陽能熱光伏元件 (thermophotovoltaic) 在高溫操作下的光轉換效率，操作溫度可高達 1000 °C⁽²⁷⁾。2016 年，L. J. Guo 等人使用層狀超穎材料做為光熱轉換元件，可改善傳統鎢絲燈炮發光效率及集光式太陽能熱發電系統 (concentrated solar power) 之轉換效率⁽²⁸⁾。傳統白熾燈的發光效率很低，因為鎢絲的紅外光發射率高於可見光，大部分能量幾乎以紅外光輻射並作為廢熱消散在空間中。理想的發射器應該是寬帶光譜選擇性發射器，其發射率在可見光範圍內為 100%，在紅外範圍內為零，從而完全抑制紅外發射，增強可見光發射。對於光熱轉換的應用，與傳統的黑體輻射器相比，發出的熱輻射要少得多 (只輻射可見光能)，這種理想的寬帶光譜選擇性發射器 (吸收器) 將吸收 89% 的太陽光，且當環境溫度達 1000 °C 時僅發出 4.3% 的黑體輻射。L. J. Guo 等人使用磁控測鍍法，沉積氮化鈦 (熔點：2,930 °C) 及 SiO₂ 之層狀超穎材料，可見光範圍內的平均吸收率約為 68%，最大吸收率大於 92%，波長大於 1 μm 的發射率低於 12%。實驗結果表明，鎢絲覆蓋此層狀超穎材料，其發射率可見光與紅外光比率可以是裸鎢絲的兩倍至三倍。

五、可調控電漿共振之氮化鈦奈米柱陣列

本團隊利用氮化鈦可調的光學特性，使氮化鈦奈米柱陣列達到可調的電漿共振效果。當一電磁波入射到一奈米金屬柱，電場方向平行柱子會激發縱向表面電漿模態 (longitudinal plasmonic mode, LPM)，而電場垂直柱子會激發橫向表面電漿模態 (transverse plasmonic mode, TPM)，前者的激發波長較後者要來得長，在 2006 年 Y-P Zhao 團隊以斜向蒸鍍方式製作銀奈米柱陣列，平均銀柱寬 85 nm，當柱長由 72 nm 增加至 924 nm，橫向表面電漿激發波長約維持在 426 nm，縱向表面電漿激發波長由 418 nm 紅移至 716 nm，局域表面電漿的激發，由改變幾何形貌可以加以調變⁽²⁹⁾。而我們利用氮化鈦可調的光學特性，可以在不改變柱子形貌的前提下達到電漿共振波長的調控。

在研製 TiN 奈米柱前，首先鍍製均勻的 TiN 薄膜以 DC 磁控濺射系統鍍製在玻璃基板上，圖 1 顯示了沉積系統，將 3 英寸的磁控濺鍍管安裝在腔體的底部，基板安裝在旋轉台上，該旋轉台的中心在靶上方垂直 150 mm，為了沉積 TiN 使用純度為 99.99% Ti 靶，Ar 作為濺射氣體，N₂ 作為反應氣體，分別鍍製兩組 TiN 薄膜。一組在沒有加基板偏壓的情況下沉積，另一組在加基板偏壓為 100V 的情況下沉積。每組包括五個樣品，這些樣品以固定的 Ar 流量 15 sccm 和 N₂ 流量分別為 1.2 sccm，1.5 sccm，2.0 sccm，2.5 sccm 和 3.5 sccm 製造。使用橢偏儀 (J.A.Woollam Co.，VASE) 測量介電常數隨波長的變化。TiN 薄膜的介電常數由一個 Drude mode 搭配 2 個 Tauc-Lorentz mode 與光譜擬合所求得，介電常數實部隨波長增加而下降，且由正值下降到負值，介電常數實部為零的波長 λ_c 稱為 (cross-zero wavelength)。

在無偏壓下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部之 λ_c 隨著 N₂ 流量增加而增加，在 N₂ 流量 1.2 sccm 下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部在波長 1000 nm 會達到負值 -10.9，而在 N₂

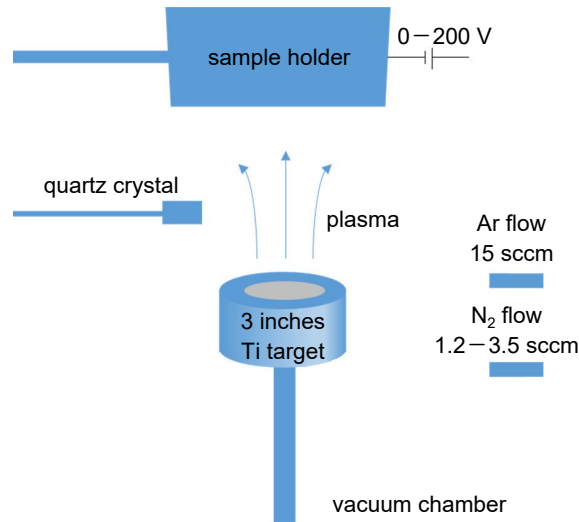


圖 1. 沉積系統示意圖。

流量 3.5 sccm 下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部在 1000 nm 僅為負值 -4.1。而在加偏壓的情況下則剛好相反，介電常數的實部交點 λ_c 會隨著 N_2 流量下降而增加，加偏壓下在 N_2 流量 3.5 sccm 下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部在波長 1000 nm 會達到負值 -25.5，而在 N_2 流量 1.2 sccm 下沉積的 TiN 薄膜，其介電常數實部在 1000 nm 僅為負值 -3.3。

TiN 薄膜介電常數在有偏壓及無偏壓的相反變化也出現在形態變化中。對於無偏壓沉積 TiN 薄膜，在低 N_2 流量下具有較負的實數項介電常數提供較高載子濃度，表面型態也顯的平整緻密；在高 N_2 流量下具有較低的負實數並呈現明顯的結晶態。然而，對於有加偏壓沉積的 TiN 膜，在低 N_2 流量下結晶現象很明顯；在高 N_2 流量下表面型態則呈現平整緻密。

將 TiN 薄膜介電常數可調整的特性運用在 TiN 奈米斜柱陣列上，TiN 奈米斜柱陣列與上述均勻 TiN 膜在相同的沉積條件下製造，將 BK7 玻璃基板以 86° 的沉積角傾斜進行斜向沉積。鍍製兩組 TiN 奈米斜柱陣列分別為無偏壓 N_2 流量 1.2 sccm 及無偏壓 N_2 流量 3.5 sccm，製鍍出的兩組 TiN 奈米斜柱陣列的生長形貌相似， N_2 流量 1.2 sccm 的膜厚為 169 nm，柱長為 209 nm，柱寬為 26 nm，與基板法線傾角為 39 度； N_2 流量 3.5 sccm 的膜厚為 173 nm，柱長為 207 nm，柱寬為 28 nm，與基板法線傾角為 37 度，如圖 2 所示。

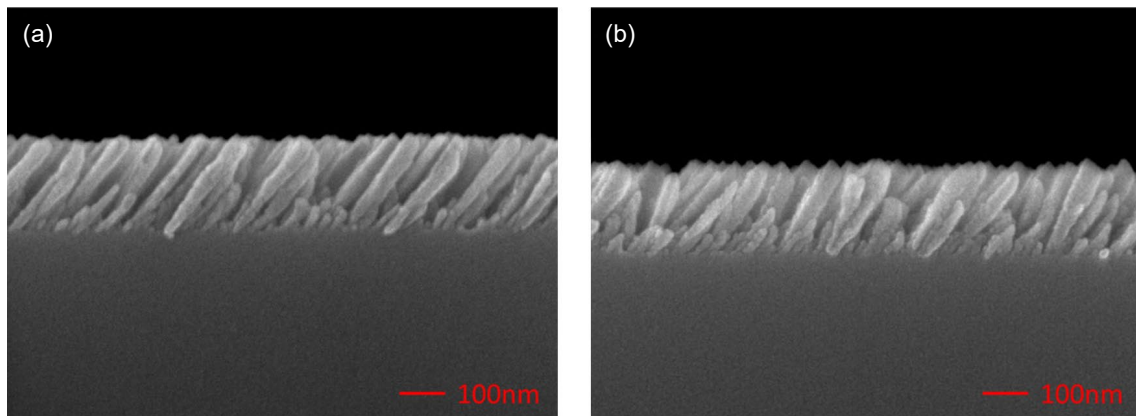


圖 2. TiN 奈米斜柱陣列橫截面 SEM 圖 (a) 無偏壓 N_2 流量 1.2 sccm (b) 無偏壓 N_2 流量 3.5 sccm⁽³⁰⁾。

我們通過量測 TiN 奈米斜柱陣列的穿透率 T 與反射率 R 求得消光率 E ， $E = 1 - R - T$ 。由消光率的極值觀察表面電漿激發的波長與角度，光譜量測使用 Hitachi 4150 分光光譜儀測量兩組 TiN 奈米斜柱陣列的反射率和透射率與波長之間的關係，並得出這些 TiN 奈米斜柱陣列的 S 偏振和 P 偏振的消光 E 光譜。入射平面設置為與表面法線和奈米棒生長方向的平面重合，如圖 3 所示，量測入射角從 $\theta = -70^\circ$ 到 $\theta = 70^\circ$ ，波長從 400 nm 到 2000 nm 的消光率，如圖 4、5。

對於 S 極化，在 400 nm 的最短波長處，消光度最大，並且在很大的入射角範圍內都保持了高消光度。由於對 S 偏極態，在各入射角度下電場均垂直於柱子，所以具廣角高消光的特性，此 S 偏極消光對應於表面電漿子共振的橫向模式。

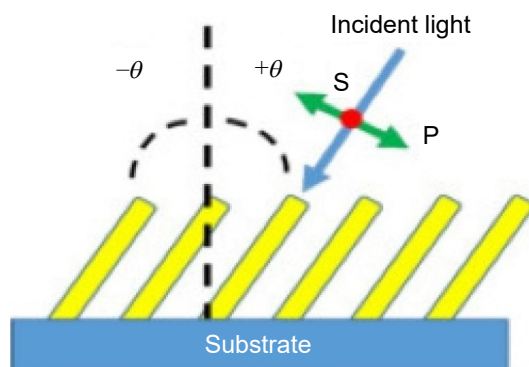


圖 3. 入射角度示意圖⁽³⁰⁾。

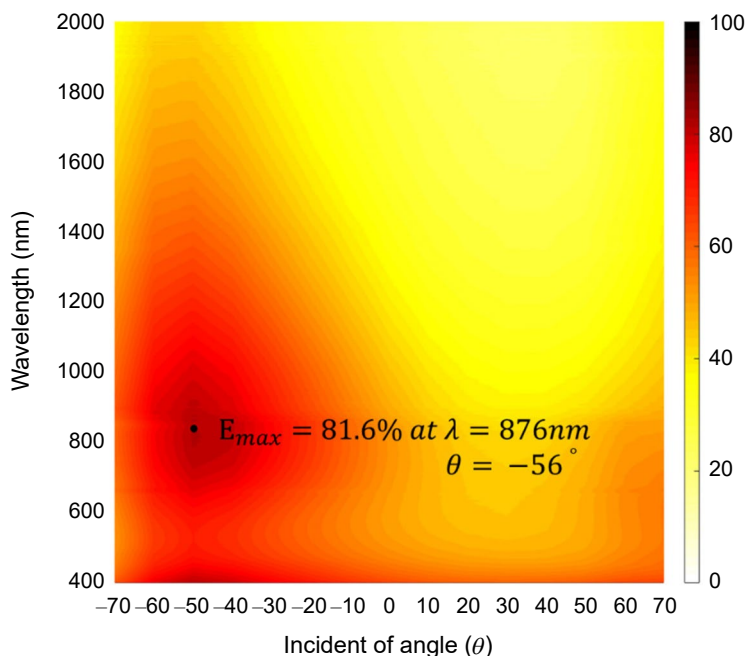


圖 4. 無偏壓 N_2 流量 1.2 sccm TiN 奈米斜柱陣列的 P 偏振光消光光譜⁽³⁰⁾。

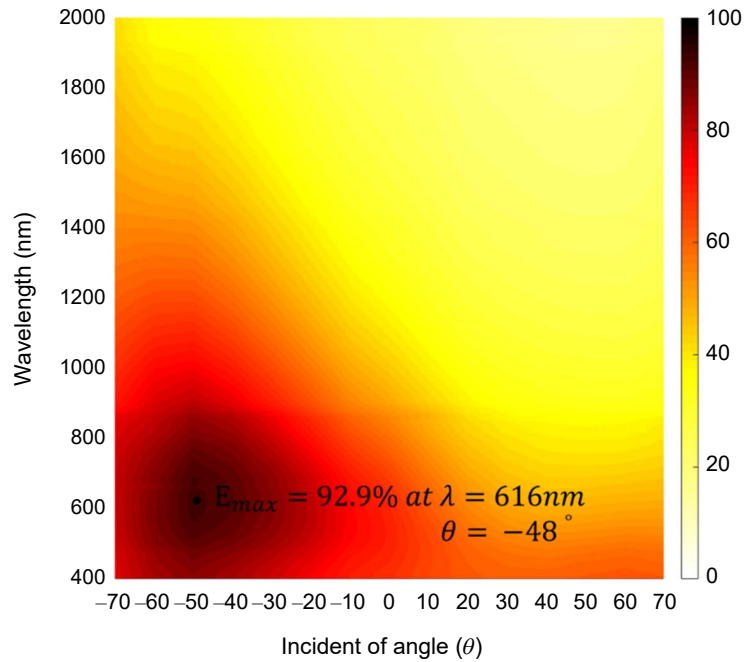


圖 5. 無偏壓 N_2 流量 3.5 sccm TiN 奈米斜柱陣列的 P 偏振光消光光譜⁽³⁰⁾。

對於 P 極化，則由電漿子共振縱向模式所激發，無偏壓下 N_2 流量從 1.2 sccm 升至 3.5 sccm 時，其縱向表面電漿模態最大消光率對應的波長從 616 nm 至 876 nm，最大消光值分別為 92.9% 和 81.6%。消光光譜表明 N_2 流量增加會明顯使共振波長發生紅移，且消光率發生的最大值，發生在電場近乎平行柱子的入射角度。兩組樣品之間的紅移現象來自 TiN 奈米斜柱陣列的介電常數，該介電常數隨沉積參數而變化。在沒有偏壓的情況下較低的 N_2 流量會導致類似金屬的介電常數，具有類金屬性介電常數的 TiN 奈米斜柱陣列會產生較短的縱向表面電漿模態諧振波長。

TiN 的可調光學性質被用來調諧 TiN 奈米棒的電漿共振。在沒有偏壓的情況下，沉積的 TiN 薄膜的介電常數對 N_2 流速的依賴性與施加偏壓時的相反。通過改變 N_2 流速來改變相關的縱向共振波長。沉積過程中的附加偏壓將改變奈米棒相對於表面法線的傾斜角。所提出的方法不僅可以用來調整共振波長，而且可以保持高消光度。除了改變奈米顆粒的形態，還可以通過改變沉積參數來改變電漿共振。它為各種奈米電漿結構的設計提供了更大的靈活性，有利於許多光與質相互作用的應用。

參考文獻

1. G. Hakansson, L. Hultman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, W.-D. Münz, *Surface and Coatings Technology*, **48**,1, 51 (2000).
2. A. Mumtaz and W. H. Class, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **20**, 345 (1982).
3. M. Ali, E. Hamzah, I.A. Qazi, M.R.M. Toff, *Current Applied Physics*, **10** (2), 471 (2010).
4. R. Ramaseshan, F. Jose, S. Rajagopalan and S. Dash, *Surface Engineering*, **32**, 1 (2016).
5. J. B. Khurgin and G. Sun, *Applied Physics Letters*, **96** (18), 1 (2010).
6. A. Boltasseva, H. A. Atwater, *Science*, **331**, 290 (2011).
7. Z. Jacob, L. V. Alekseyev, E. E. Narimanov, *Optics Express*, **14**, 8247 (2006).

8. N. Engheta, *Physics World*, **23**, 31 (2010).
9. P. Patsalas and S. Logothetidis, *Journal of Applied Physics*, **90**, 4725 (2001).
10. G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, *Advanced Materials*, **25**, 3264 (2013).
11. G. V. Naik, J. L. Schroeder, X. Ni, A. V. Kildishev, T. D. Sands, and A. Boltasseva, *Optical Materials Express*, **2**, 478 (2012).
12. “No easy solutions for aerospace,” *Nature Materials*, **15**, 803 (2016) .
13. H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*, William Andrew Inc., Noyes Publications, NJ 1996. (2011).
14. U. Guler, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, *Science*, **344**, 263 (2014).
15. W. A. Challener, et al., *Nature Photonics*, **3**, 220 (2009).
16. S. Fan, *Nature Nanotechnology*, **9**, 92 (2014).
17. D. A. Boyd, L. Greengard, M. Brongersma, M. Y. El-Naggar, D. G. Goodwin, *Nano Letters*, **6**, 2592 (2006).
18. D. Kraemer, et al., *Nature Materials*, **10**, 532 (2011).
19. E. Rousseau, et al., *Nature Photonics*, **3**, 514 (2009).
20. A. Lalis, G. Tessier, J. Plain and G. Baffou, *Scientific Reports*, **6**, 38647 (2016).
21. C. M. Zgrabik, E. L. Hu, *Optical Materials Express*, **5** (12), 2786 (2015).
22. L. Gui, S. Bagheri, et al., *Nano Letters*, **16** (9), 5708 (2016).
23. Z. Dong, M. Asbahi, et al., *Nano Letters*, **15** (9), 5976 (2015).
24. W. Li, U. Guler, et al., *Advanced Materials*, **26**, 7959 (2014).
25. J. Wang, W. Zhang¹, M. Zhu¹, K. Yi, J. Shao, *Plasmonics*, **10** (6), 1473 (2015).
26. J. Zhao, et al., *Optical Materials*, **47**, 219 (2015).
27. P. N. Dyachenko, et al., *Nature Communications*, **7**, 11809 (2016).
28. Jing Zhou, Xi Chen, L. Jay Guo, *Advanced Materials*, **28**, 3017 (2016).
29. Y.-P. Zhao, S. B. Chaney, Z.-Y. Zhang, *Journal of Applied Physics*, **100**, 063527 (2006)..
30. Yi-Jun Jen, et al., *Coatings*, **9** (12), 863 (2019).

作者簡介

任貽均先生為國立中央大學光電科學研究所博士，現為國立台北科技大學光電系教授。

Yi-Jun Jen received his Ph.D. in Department of Optics and Photonics from National Central University. He is currently a professor in Department of Electro-Optical Engineering at National Taipei University of Technology.

林孟頴先生為國立台北科技大學光電所博士。

Meng-Jie Lin received his Ph.D. in Department of Electro-Optical Engineering at National Taipei University of Technology.

咎德立先生現為國立台北科技大學光電所博士生。

Teh-Li Chan is currently a Ph.D. student in Department of Electro-Optical Engineering at National Taipei University of Technology.