

# 表面電漿共振效應於光觸媒之數值研究 Numerical Investigation of Surface Plasmon Resonance Effects on Photocatalyst

李文德 廖栩漳

Win-Der Lee, Hsu-Chang Liao

黎明技術學院電機工程系

Department of Electrical Engineering, Lee-Ming Institute of Technology

周趙遠鳳

Yuan-Fong Chau

健行科技大學電子工程系

Department of Electronic Engineering, Chien Hsin University of  
Science and Technology

## 摘要

在本論文中，三維有限元素法(finite-element method)被使用來進行數值模擬分析，研究一個我們所提出的新穎表面電漿光觸媒反應器之元件特性，其結構係在二氧化鈦與二氧化矽多層膜基板上放置奈米銀環週期陣列，並以可旋轉的圓碟片型式呈現。由模擬結果顯示，較諸未放置奈米銀環於二氧化鈦介面的元件而言，本論文所提之新穎表面電漿光觸媒反應器，在相同的參數條件下，除可有效將光侷限在繞射極限的範圍內，並呈現較高的光觸媒反應效率於較寬的波長範圍外；其電場增強的區域與強度，亦可藉由增加奈米銀環內徑大小與入射光的入射角度來加以調控。綜而言之，本論文所提之新穎表面電漿光觸媒反應器若在元件工藝上加以實現，則預期在紫外光照射下，相較於未放置奈米銀環於二氧化鈦介面的光觸媒反應器來說，最高約可提升7倍左右的反應效率。

**關鍵詞：**有限元素法、電漿光觸媒反應器、多層膜、奈米銀環、可旋轉圓碟片

## Abstract

In this paper, a novel plasmonic photocatalytic reactor which composed of silver nanorings photodeposited onto a Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) thin film in a multilayer rotating-disk system has been investigated using three-dimensional finite element method. Simulation results show that the proposed structure can



confine the field in a volume well below the diffraction limit and exhibit much higher photocatalytic activity in a wide range of incident angle of light that are not observed for the same case without the silver nanoring on the SiO<sub>2</sub> surface. The enhanced electric field region and intensity could be expanded as the inner diameter of silver nanoring and incident angle of light increased. Upon implementing a device that took these design considerations into account, the measured photocatalytic activity under near ultraviolet illumination of such a plasmonic photocatalyst was enhanced by a factor of 7.

**Key Words:** finite-element method, plasmonic photocatalytic, multilayer, silver nanorings, rotating-disk.



## 1. 前言

隨著科技進步與經濟發展，人類社會對於環境生態等相關議題的關切日益重視，因此如何找出一個防止環境污染的解決方案，已經在現今相關產業技術的研發方向上，隱然成為我們所不可忽視的重要趨勢。光觸媒材料能有效的利用太陽光，將有機污染物分解成二氧化碳(CO<sub>2</sub>)與水(H<sub>2</sub>O)，並具有成本低、分解效率高，不產生環境二次污染等優點，因此與傳統處理污染的方法相比，是目前最理想與被看好的材料之一。然而，世界上有關光觸媒材料的研究雖已進行了許多年，但仍存在光轉換效率低、穩定性差與光波頻譜應用範圍窄等相關問題待解，故如何強化光觸媒材料的基礎研究，並改進其特性，尚有很大的研究空間有待挑戰。

以二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)為代表的傳統光觸媒材料為例，如圖1所示，由於受到能帶隙(band gap)的限制，只能利用占太陽光比例約3%的紫外光，應用範圍有限；因此，為提高光觸媒材料的應用比率與價值，開發一個具有可見光範圍的新一代光觸媒材料的工作，實有待科學家們的努力。二氧化鈦對於空氣或水污染的去污處理機制與化學反應式，如圖1所示。二氧化鈦經由紫外光的照射後，其電子電洞對會分離至表面，其中帶正電荷的電洞有很強的氧化能(strong oxidation power)，會將OH<sup>-</sup>(hydroxide ion)轉換成氫氧基(•OH, hydroxide radical)，並以非常不安定的狀態存在水中，之後氫氧基從被有機物污染的水中取得電子變成安定狀態，並使有害的有機物經由解離失去電子，最後形成無害的二氧化碳與水。

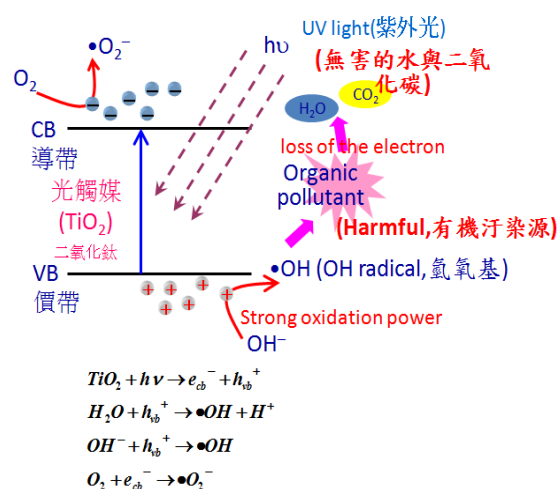


圖1 二氧化鈦對於空氣或水污染的去污處理機制與化學反應式

而目前人們研究的主題集中在二氧化鈦摻雜異質材料、摻雜氧化物半導體異質結、光觸媒及固熔體光觸媒材料之研究，Jimmy C Yu 研究團隊利用奈米淺鑄製作出多孔有序鈳酸鈹奈米金，其在可見光範圍內有較強的吸收，且具有很好的光觸媒活性 [1]。Kazunari Domen 研究團隊組合成氧化鋅與氮化鎵固熔體光觸媒，經由貴金屬修飾觸媒後能有效的分解水 [2]，Alain Gibaud 研究團隊經由有效的方法製作出多孔的氮參雜二氧化鈦薄膜，該薄膜能在可見光下有很好的光觸媒性能 [3]，Bunsho Ohtani 研究團隊把奈米鉑(Pt)顆粒負載在三氧化二鎢上，因而有效的提升三氧化二鎢的活性，其在可見光下分解有機污染物的能力與P25在紫外光下的能力相當 [4]，Zhigang Zou 的研究團隊首次成功合成In<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TaO<sub>4</sub>在可見光照射下將水分解產生氫氣與氧氣，發展了一種全新的且具有可見光活性的新型氧化物半導體光觸媒材料 [5]。與傳統不同的研究方法，Peng Wang 研究團隊提出了新型表面電漿子(surface plasmon polaritons, SPP)光觸媒，SPP光觸媒是一種基於奈米金屬表面



電漿效應和半導體光觸媒效應的新型光觸媒 [6]。Koichi Awazu研究團隊製出了銀-二氧化鈦表面電漿光觸媒材料 [7]，他們指出奈米銀(Ag)金屬顆粒被二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )所覆蓋，阻止了奈米銀與二氧化鈦的直接接觸，有效地避免了奈米銀被二氧化鈦氧化，使得該觸媒具有很高的光觸媒效率。

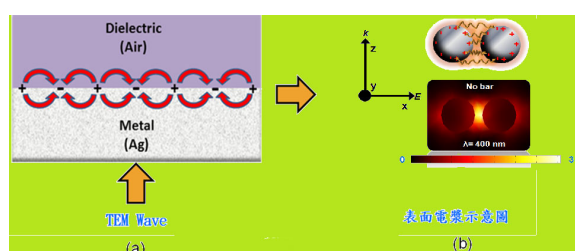


圖2 (a) 表面電漿金屬與介電質介面示意圖，(b)利用三維有限元素法針對一對直徑100 nm之銀球模擬之結果)

光的特性在奈米尺度的金屬結構中 (metallic-nanostructures)，有別於一般金屬塊材(bulk)結構，其原因係由於在某些光波長範圍裡，經由正、負電荷間之電偶極子(dipole)與入射光波所產生的表面電漿共振子之共振效應 (surface plasmon resonance, SPR)，致使光在金屬奈米結構中耦合(coupling)，使得電磁波的若干有趣行為和特性被顯現出來(如圖2所示)。例如：非線性的光響應[8]、奈米、電漿子裝置[9,10]、奈米結構裡的局部場增強[11]、超解析近場結構[12]等，我們的若干類似研究指出[13-17]，這是因為這些奈米金屬結構誘使電磁場在金屬表面增強，且共振波長會隨著金屬的材質、幾何外形、尺寸大小、周圍環境的不同而有所改變。其中一篇有關633 nm波長之入射光在奈米金屬殼與矽突出物的電場增強效應，發表於美國光學學會Applied Optics期刊 [14]，並被

刊登於當期封面上，該論文內容係針對金屬銀奈米殼與矽突出物介電常數之改變達到感測之目的。

表面電漿效應於光觸媒材料的應用，可用圖3的示意圖表示之。其中，圖3(a)代表二氧化鈦與奈米金屬(金或銀)接觸的情況；圖3(b)則表示二氧化鈦與奈米金屬沒有接觸，且二氧化鈦與奈米金屬間有間隙(gap)存在的情況。其中，圖3(a)的結構，可藉由奈米金屬與入射可見光的交互作用，產生表面電漿共振效應，增加電子電洞對的數量，因而增加反應效率；圖3(b)不同於圖3(a)之處，則是在於同時以紫外光與可見光入射時，其表面電漿共振現象可藉由二氧化鈦與奈米金屬間所存在的間隙(gap)而增強。入射紫外光的目的是在於作為電子的誘補中心(an electron trapping center)，並增加電子電洞對產生與復合的生命週期(life time)；入射可見光則是為了增加電子電洞對，以達到增加反應效率的目的(此處所謂增加反應效率是指產生較多的電子電洞對，並與空氣或水的污染物化合，達到去污效果)。本文的研究重點將以入射紫外光的情況下，探討光觸媒材料的表面電漿效應對於光場強度的影響。

本文以三維有限元素法[18]進行模擬分析，研究我們所提出，將奈米銀環放置在二氧化鈦與二氧化矽多層膜基板的可旋轉之圓碟片型式的新穎表面電漿光觸媒反應器，以驗證此元件結構，是否可以有效的將光侷限在繞射極限的範圍內，並表現出較高的光觸媒反應效率於較寬的波長範圍內。此外，本文更期望此表面電漿光觸媒反應器的奈米銀環元件結構，其電場的增強區域與強度，可藉由改變銀環內徑大小與入射光的入射角度來加以調控，並預期在本元件工藝實現後，於紫外光照射的



情形下，其相較於未放置奈米銀環於二氧化鈦介面的光觸媒反應器而言，將更能達到提升反應效率的目的。

在模擬過程中，我們建立一個在二氧化鈦上放置週期陣列奈米銀環的三維幾何模型，並以有限元素法進行此新穎光觸媒元件特性的模擬分析。將此分析結果與未放置奈米銀環的情況作比較，我們發現此新穎元件在經由電磁波橫向磁場偏振 (transverse magnetic polarization, TM-Mode) 入射後，奈米銀環的間隙與周圍均呈現很強的電漿子振盪。

以下，我們進行了膜層吸收率 (absorption) 的分析，並探討不同的銀環內徑(D)、入射角( $\theta$ )、陣列週期( $\Lambda$ )等對吸收率的影響，並據此研判光觸媒的分解(反應)效率。

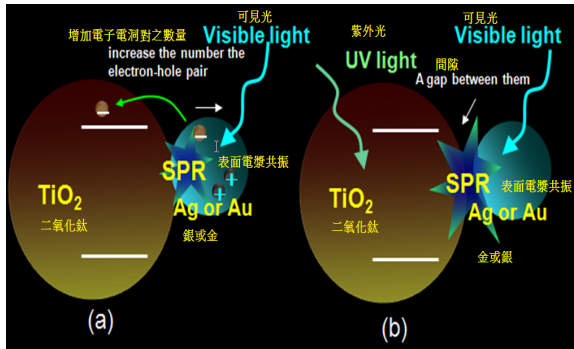


圖3 表面電漿效應於光觸媒應用的示意圖。(a)金屬銀或金與二氧化鈦接觸且在可見光照射的情況下。(b)金屬銀或金與二氧化鈦保持在奈米尺度的空間間隔下，並分別照射紫外光與可見光。

## 2. 理論方法

表面電漿子是發生在金屬(以銀為例)與介電物質(以空氣為例)之間的電荷集體式振盪現象，理論方面先從馬克斯威爾方程式，如下(1)-(4)式開始：

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (2)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (3)$$

$$\nabla \times \vec{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4)$$

其中  $\epsilon$  為材料的介電常數(dielectric constant)、 $\mu$  是材料的導磁率(permeability)、 $c$  為光速，其關係可以寫成  $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$ ， $\vec{B} = \mu\vec{H}$ 。

在空氣中可滿足邊界條件的磁場與電場之橫向磁場偏振(即 TM-Mode)可寫成式(5)-(6)

$$\vec{H} = (0, H_y, 0) e^{ik_z z} e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (5)$$

$$\vec{E} = (E_x, 0, E_z) e^{ik_z z} e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (6)$$

對於橫向電場偏振(transverse -electric polarization, TE-Mode)無法激發表面電漿波的原因，是由於其電場只在介面的切線上有分量而已，因此並不會在金屬上集中自由電子極化強度，故沒辦法去激發。其中，當激發表面電漿波的頻率小於  $\frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_1}}$  時，為非輻射性表面電漿波；若大於  $\omega_p$  的話，則為輻射性表面電漿波。此處所提之

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \text{ 為電漿頻率。}$$



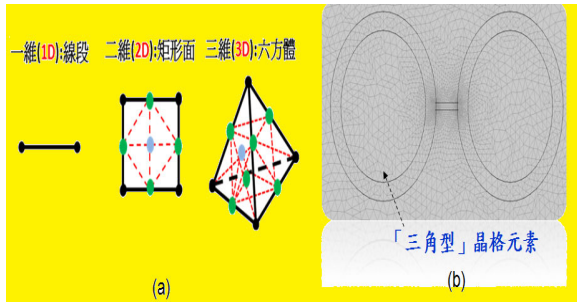


圖 4 (a) 一維、二維與三維分別以線段、矩形面與六方體表示的網格單元，(b)以三角形網格劃分奈米銀環模型(中間以銀棒連接)之模擬示意圖。

### 3. 模擬方法與數值模型

有限元素法是一套求解微分方程的系統化數值計算方法。它比傳統解法具有理論之完整性與可靠性，其物理意義上的直觀明確且適應性強，兼具形式單純、解題效能強等優點。從數學上的觀點來說，有限元素法是基于變分原理。它不像差分法那樣直接去解偏微分方程，而是求解一個泛函數取極小值的變分問題。有限元素法是在變分原理的基礎上吸收差分格式的觀念所發展起來的。採用有限元素法還能保留其物理特性的基本性質，計算精度和收斂性能進一步得到保證。有限元素法的優點有：(1)降低實驗成本。(2)減少試驗對象的變異困難。(3)方便參數控制。(4)可獲得實驗無法獲得的資訊。

本文使用有限元素法[18]進行模擬，有限元素法的基本觀念是，任何連續量均可用一不連續函數的型式作近似表示，此型式乃為有限區域的集合分段連續函數所組成。使用連續量的值，以定義分段連續函數在其有限數次域(subdomain)，藉由有限個內插函數方程式，表達該連續體之分析行為，此群有限個方程式之解，稱為內插近似解。亦即連續的數值，藉由使用不

連續的方法作近似解，其優點為節省運算時間和記憶體使用量，並可加快處理速度。本文中我們將欲求之區域拆解成許多「三角型」元素，如圖 4 所示。有限元網格劃分是進行有限元數值模擬分析至關重要的一步，它直接影響著後續數值計算分析結果的精確性。網格劃分涉及單元的形狀及其拓撲類型、單元類型、網格生成器的選擇、網格的密度、單元的編號以及幾何體素。圖 4(a)表一維、二維與三維分別以線段、矩形面與六方體表示的網格單元，圖 4(b)表奈米銀環中間以銀棒連接之模型以三角形網格劃分之模擬示意圖。從理論的角度來說有限元素法是一個求偏微分方程數值解的數值方法，一般的物理現象與定律都可以用此微分方程來求解。

本文我們只要將待求的數值模型，以材料參數代入(7)-(8)馬克斯威爾波動方程式中，即可分析光學特性。

$$\nabla \times (\epsilon_r - j\sigma / \omega \epsilon_0)^{-1} \nabla \times \vec{H} - \mu_r k_0^2 \vec{H} = 0 \quad (7)$$

$$\vec{H} = H_z \hat{n}, \epsilon_r = n^2 \quad (8)$$

由式(8)即可推導出 TM 與 TE 的波動方程式，分別如下方程式(9)及(10)：

TM 波動方程式，方程式 (9)：

$$\hat{n} \times (\nabla \times \vec{H}) - j\beta \hat{n} \times (\vec{H} \times \hat{n}) = 2j\omega \epsilon_0 \hat{n} \times E_0$$

TE 波動方程式，方程式 (10)：

$$\hat{n} \times (\nabla \times \vec{E}) - j\beta \hat{n} \times (\vec{E} \times \hat{n}) = -2j\beta \hat{n} \times (E_0 \times \hat{n})$$

其中  $\epsilon_r$  代表相對介電係數； $\epsilon_0$  代表在真空中介電係數； $\kappa_0$  代表真空中之波向量； $\sigma$  代表導電率； $n$  代表折射率； $\mu_r$  代表相對磁導係數； $\hat{n}$  為垂直入射面的單位向量。



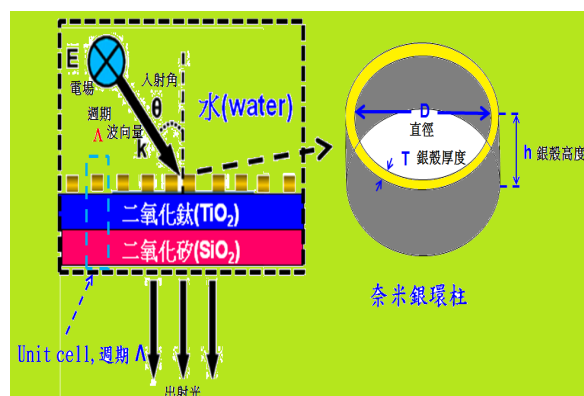


圖 5 數值模型結構圖

我們以淨化水中的有機污染物為例子，圖 5 左邊是一種可用伺服馬達驅動於水中旋轉的二氧化矽圓盤作為基板 (substrate)，旋轉的目的是為了增加與水的接觸面，我們在二氧化矽圓盤上鍍上二氧化鈦，並在二氧化鈦膜層上放置週期為  $\Lambda$ 、銀環殼厚度  $T=20\text{ nm}$ 、銀環殼高度  $h=20\text{ nm}$  與銀環殼內直徑為  $D$  的奈米銀環柱，定義波向量(k vector)與基板法線的夾角為  $\theta$ ，此膜層結構從底部至上部為  $\text{SiO}_2$  ( $n = 1.5, h = 150\text{ nm}$ )/ $\text{TiO}_2$  ( $n = 0.076 + i1.606, h = 40\text{ nm}$ )/silver nanoring( $n = 1.620 + i0.200, h = 20\text{ nm}$ )/water ( $n = 1.33$ )，其中  $n$  代表折射率， $h$  代表膜層厚度，除此之外，並假設周圍環境被水所環繞。由於奈米銀環是以週期為  $\Lambda$  排列的大面積結構，為節省電腦數值計算所耗費的資源，我們只取單胞 (unit cell) 進行模擬，即圖 5 左邊青藍色虛線所包圍的一個週期為  $\Lambda$  的三維結構，模擬區域上層與下層以完全吸收層 (perfect matched layer, PML) 包圍，前後左右之側面以週期式邊界條件 (period boundary condition, PBC) 包圍。

#### 4. 模擬結果與討論

針對圖 5 模擬計算的架構圖，首先改變不同的奈米環結構參數以及入射角度

$\theta$ ，來進行其表面電漿共振現象的討論。我們定義波向量(k vector)與基板法線的夾角為  $\theta$ ，探討如圖 5 左邊之模型，經由波長  $365\text{ nm}$  橫向磁場偏振的平面波以  $\theta$  角斜向入射時，對於奈米金屬環與光觸媒間的電場增益現象。圖 6 針對週期  $\Lambda = 140\text{ nm}$ ，於不同奈米銀環內直徑  $D$  ( $40\text{ nm}$ 、 $60\text{ nm}$ 、 $70\text{ nm}$ )，入射角度從  $0$  度變化至  $80$  度，每次間隔  $5$  度的吸收光譜來討論。由圖 6 得知，吸收光譜線的整體趨勢與共振位置分布在  $D$  為  $40\text{ nm}$ 、 $60\text{ nm}$  與  $70\text{ nm}$  的範圍內，且不會隨著奈米銀環內直徑  $D$  的改變而有所平移。不論奈米銀環內直徑  $D$  為多少，吸收光譜皆在入射角度  $\theta = 40$  度與  $75$  度時有一峰值 (peak)， $\theta = 55$  度時則有一個凹陷 (dip) 發生。此現象的產生，推測導因於在此入射角時，入射光與奈米銀環間的共振效果較差所致，但可以發現的是，隨著奈米銀環內直徑  $D$  的變大，整體的吸收率會跟著上升，這是因為較大的內直徑可通過較多的光流量，因而造成吸收量較多的緣故。

圖 7 為銀環內直徑  $D = 70\text{ nm}$ ，且入射角度  $0$  度時，各分量電場 ( $E_x, E_y, E_z$ ) 與總場 ( $E_{total}$ ) 在  $x-y$  平面的近場分布圖，其中入射波長  $\lambda = 365\text{ nm}$ ，由此圖即可了解各分量電場的詳細傳播行為。如圖所示， $x$  分量電場  $E_x$  呈四瓣分布，且左右場強較中間強； $y$  分量電場  $E_y$  呈  $45$  度四瓣分布，且四瓣場強幾乎相等； $z$  分量電場  $E_z$  呈二瓣分布，且其場強較  $x$  與  $y$  分量明顯微弱；總場 ( $E_{total}$ ) 則呈兩瓣分布，由其能流方向可知 (如圖 7(d) 之灰色箭頭所指方向)，其電荷分布呈現 ( $--, ++$ ) 的排列方式，而電場方向則呈現左邊指向奈米銀環，右邊由奈米銀環發出，因而於奈米銀環上形成很強的束縛模 (bonding mode)，如此可有效的將光侷域在奈米銀環上面，因而可增強與光



觸媒介面間的電場強度，對光觸媒反應器做出提升反應效率的貢獻。

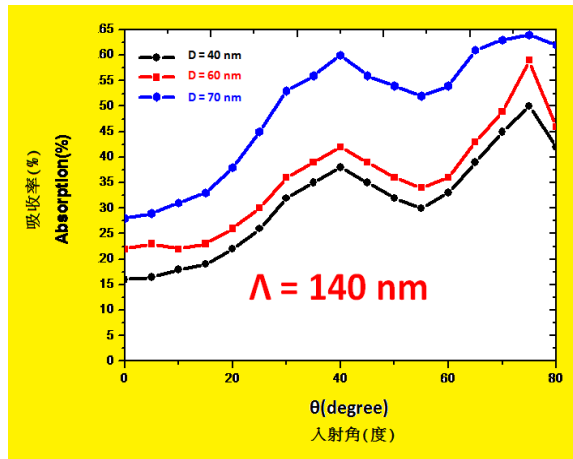


圖 6 週期  $\Lambda=140\text{nm}$ ，於不同奈米銀環直徑  $D(40\text{nm}、60\text{nm}、70\text{nm})$ ，入射角度從  $0\sim 80$  度，間隔  $5$  度的吸收光譜

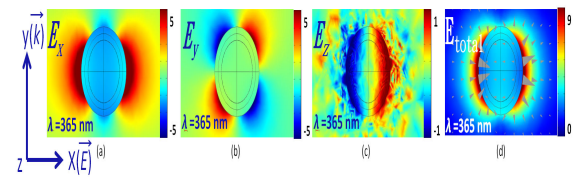


圖 7 銀環內直徑  $D=70\text{nm}$ ，入射角  $0$  度時，各分量電場( $E_x, E_y, E_z$ )與總場( $E_{total}$ )之  $x-y$  平面的近場分布圖

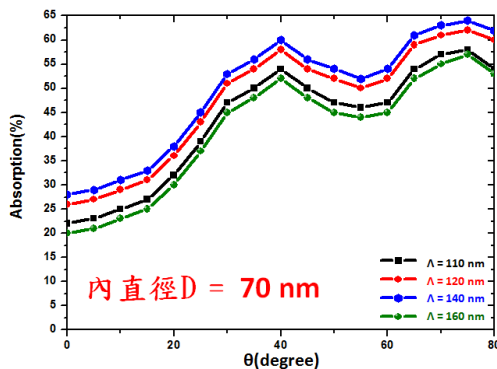


圖 8 奈米銀環內直徑  $D = 70 \text{ nm}$ ，改變奈米銀環間的週期的吸收光譜

根據圖 6 的模擬分析，在奈米銀環內直徑  $D = 70 \text{ nm}$  時，整體的吸收程度最好，意味著在此條件下可將最大的電場強度

，侷域在二氧化鈦光觸媒的表面上。為了探討當入射角度在某一特殊條件下，是否會使得奈米銀環間發生表面電漿共振，因而改變整個譜線共振的模態？圖 8 係在奈米銀環內直徑  $D$  固定為  $70 \text{ nm}$  時，改變奈米銀環間週期的吸收光譜圖。其中，入射角  $\theta$  範圍為  $0\sim 80$  度，每次間隔  $5$  度，奈米銀環間的週期  $\Lambda$ ，則分別取  $110 \text{ nm}、120 \text{ nm}、140 \text{ nm}$  與  $160 \text{ nm}$ 。由圖，我們可以發現整體吸收光譜的譜線及共振位置，不隨奈米銀環間的週期變化而有太大的改變，且不論週期大小(如圖  $110\sim 160 \text{ nm}$  範圍)，當入射角度  $\theta = 55$  度時，吸收光譜有一個 dip 產生；但當  $\theta = 40$  度、 $75$  度時，則有峰值產生。且由此吸收光譜可知，奈米銀環間的週期約於  $140 \text{ nm}$  時的耦合最強，意即在此週期條件下，入射光與奈米銀環間的共振效果較佳，因而造成整體的吸收率最好(導因於電場侷域現象的增強效果)。因此若要利用奈米銀環間的耦合，使整體元件結構對入射紫外光有一個良好的吸收，並使電場可被侷域在光觸媒的近場範圍內，應以週期  $\Lambda=140 \text{ nm}$ ，銀環內直徑  $D = 70 \text{ nm}$  最為恰當。

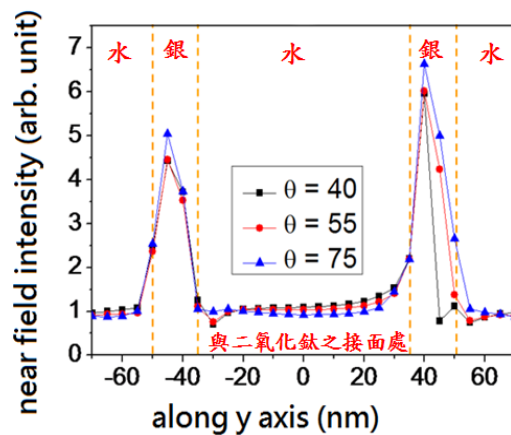


圖 9 二氧化鈦光觸媒與奈米銀環的介面處沿  $y$  座標的電場強度的增益譜線(虛線部分為奈米銀環)。





從以上的討論可知，在奈米銀環內直徑  $D=70\text{ nm}$  時，整體的吸收最強，且銀環間週期的變化不會對譜線有太大的影響。因此，我們選定週期  $\Lambda=140\text{ nm}$ 、 $D=70\text{ nm}$  的結構，對光觸媒表面電場強度的增益情況做進一步的討論。如圖 9 所示，我們計算了二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )光觸媒與奈米銀環介面處的電場強度增益，並將  $y$  座標與電場強度增益做一譜線，其中所謂的電場強度增益，是指有奈米銀環存在時的電場強度除以沒有奈米銀環存在時的電場強度，並分別取入射角  $\theta = 40、55、75$  度做比較(即吸收減入射角度光譜的 peak 以及 dip 的位置)。我們可以發現，在沒有奈米銀環存在的部分，電場近場強度幾乎沒有增強的現象；但在奈米銀環覆蓋到二氧化鈦光觸媒的位置時，由於電漿子共振的關係，將電場有效的侷域在光觸媒表面，進而增強光觸媒表面的電場強度，尤其是在奈米銀環的內環及外環位置更是明顯，其電場增強效果明顯增強很多，最多約可達 7 倍左右。

最後，我們簡短地討論此元件結構在製程上實現的可能性。拜目前半導體製程的進步，使用多重步驟程序(multistep process)，如電漿體化學氣相沉積技術(plasma chemical vapor deposite, PCVD)、高速超微粒子沉積法(High speed ultramicro particle deposite method)、氣體沉積法(gas deposited method)可製備殼厚  $20\text{ nm}$ 、內徑  $40\text{--}70\text{ nm}$  厚的奈米銀環(見參考文獻[19-21])；另  $40\text{ nm}$  厚的二氧化鈦薄膜層，可使用旋塗法的製程方法，在二氧化矽的膜層上製備而得(spin-coated，使溶液吸附在襯底上，經膠化過程(gelating)成為凝膠，並經一定溫度處理後，即可得到奈米晶體薄膜，參見文獻[22,23])。

## 5. 結論

本文以三維有限元素法進行模擬分析，研究由奈米銀環放置在二氧化鈦與二氧化矽多層膜可旋轉的圓碟片型式之基板上的新穎表面電漿光觸媒反應器。模擬結果顯示，本文所提出的新穎結構可以有效的將光侷限在繞射極限的範圍內，且呈現較高的光觸媒反應效率於較寬的波長範圍內，此結果是在同樣參數條件下，但沒有放置奈米銀環於二氧化鈦介面上的元件所看不到的。此外，我們亦驗證此元件之電場增強的區域與強度，可藉由增加銀環內徑與入射光的入射角度加以調控。最後，由模擬分析的結果，我們得到以下結論：(1)對於紫外光波段(波長 $\lambda=365\text{ nm}$ )，奈米銀環間的週期改變( $\Lambda=110\text{--}160\text{ nm}$ )對於光譜整體的趨勢或譜線共振的位置並沒有太大的影響。(2)整體而言，加入奈米銀環之後，在內環與外環的近場強度皆可增強，此增強的效果發生在二氧化鈦光觸媒與奈米銀環介面之交接處，而最大近場強度約可增強約 7 倍左右。(3)在二氧化鈦薄膜表面附加金屬銀奈米環結構，可將入射光(波長 $\lambda=365\text{ nm}$ )有效的侷域在二氧化鈦薄膜表面附近，有助於二氧化鈦薄膜與入射光的交互作用，提升光觸媒催化反應的效率。

## 6. 感謝

本文感謝國科會計劃編號: NSC 102-2112-M-231-001 在研究經費上的補助。

## 7. 參考文獻

1. Guisheng Li, Dieqing Zhang, Jimmy C Yu, "Ordered Mesoporous  $\text{BiVO}_4$  through Nanocasting: A superior visible



- light-driven photocatalyst”, *Chem Mater.* 20, 3983-3992, 2008.
2. Kazuhiko Maeda, Kentaro Teramura, Daling Lu, Tsuyoshi Takata, Nobuo Saito, Yasunobu Inoue and Kazunari Domen., “Photocatalyst releasing hydrogen from water”, *Nature* 440, 295, 2006.
  3. Saurabh S. Soni, Mark J. Henderson, J.-F. Bardeau, Alain Gibaud., “Visible-light photocatalysis in titania-based mesoporous thin films”, *Adv. Mater.* 20, 1493-1498, 2008.
  4. Ryu Abe, Hitoshi Takami, Naoya Murakami and Bunsho Ohtani, “Pristine simple oxides as visible light driven photocatalysts: Highly efficient decomposition of organic compounds over platinum-loaded tungsten oxide”, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 7780-7781, 2008.
  5. Zhigang Zou, Jinhua Ye, Kazuhiro Sayama and Hironori Arakawa, “Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst”, *Nature* 414, 625-627, 2001.
  6. Peng Wang, Baibiao Huang, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang, Ying Dai, Jiyong Wei, Myung-Hwan Whangbo, “Ag@AgCl: A highly efficient and stable Photocatalyst active under visible light. *Angew Chem. Int. Ed.* 47, 7931-7933, 2008.
  7. Koichi Awazu, Makoto Fujimaki, Carsten Rockstuhl, Junji Tominaga, Hirotaka Murakami, Yoshimichi Ohki, Naoya Yoshida and Toshiya Watanabe, “A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide”, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 1676-1680, 2008.
  8. Shalaev V. M., “Optical Properties of Nanostructured Random Media”, Ed., Springer-Verlag, Berlin, 2002.
  9. M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, S. Sangu, and T. Yatsui, “Nanophotonics: Design, fabrication, and operation of nanometric devices using optical near fields”, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 8, 839-862, 2002.
  10. S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, and H. A. Atwater, “Plasmonics-A route to nanoscale optical devices”, *Adv. Mater.* 13, 1501-1505, 2001.
  11. U. Kreibitz, and M. Vollmer, “Optical Properties of Metal Clusters”, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
  12. Y. F. Chau, D. P. Tsai, “Three dimensional analysis of silver nano-particles doping effects on super resolution near-field structure”, *Optics Commu.* 269, 389-394, 2007.
  13. Y-F Chau, H-H Yeh, D P Tsai, “Near-field optical properties and surface Plasmon effects generated by a dielectric hole in a silver-shell nanocylinder pair”, *Applied Opt.* 47, 5557-5561, 2008.
  14. M.-J. Sung, Y.-F. Ma, Y.-F. Chau, and D.-W. Huang, “Plasmonic Field Enhancement in Silver Core/Silicon Protruded Nanoshell Illuminated with Light at 633 nm”, *Applied Optics* 49(32), 6295-6301, 2010.



15. Yuan-Fong Chau, Zheng-Hong Jiang, Huang-Yi Li, Gui-Min Lin, Fong-Lin Wu and Wei-Hsiang Lin, "Localized resonance of composite core-shell nanospheres, nanobars and nanospherical chains", *Progress in Electromagnetic Research B*, PIER B 28, 183-199, 2011.
16. Yuan-Fong Chau, Han-Hsuan Yeh, Din Ping Tsai, "A new type of optical antenna: plasmonics nanoshell bowtie antenna with dielectric holes", *J. of Electromagn. Waves and appli.* 24, 1621-1632, 2010.
17. Y.-F. Chau, H.-H. Yeh, C. C. Liao, H.-F. Ho, D. P. Tsai, "Controlling surface plasmon of several-pair arrays of silver-shell nanocylinders", *Applied Optics* 49, 1163-1169, 2010.
18. COMSOL Multiphysics, <http://www.comsol.com>.
19. Sardar, R.; Heap, T. B. Shumaker-Parry, J. S., "Versatile Solid Phase Synthesis of Gold Nanoparticle Dimers Using an Asymmetric Functionalization Approach", *J. Am. Chem. Soc.* 129, 5356-5357, 2007.
20. Oldenburg, S. J., Averitt, R. D., Westcott, S. L., Halas, N. J., "Nanoengineering of optical resonances", *Chem. Phys. Lett.* 288, 243-247, 1998.
21. Colleen L. Nehl, Nathaniel K. Grady, Glenn P. Goodrich, Felicia Tam, Naomi J. Halas, and Jason H. Hafner, "Scattering Spectra of Single Gold Nanoshells", *Nano Lett.* 4, 2355-2359, 2004.
22. Hirakawa, T.; Kamat, P. V., "Core-Shell Composite Clusters under UV-Irradiation", *J. Am. Chem. Soc.* 127, 3928-3934, 2005.
23. Koichi Awazu, Makoto Fujimaki, Carsten Rockstuhl, Junji Tominaga, Hirotaka Murakami, Yoshimichi Ohki, Naoya Yoshida, and Toshiya Watanabe, "A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide", *J. Am. Chem. SOC.* 130, 1676-1680, 2008.

