

국소표면 플라즈몬 공명

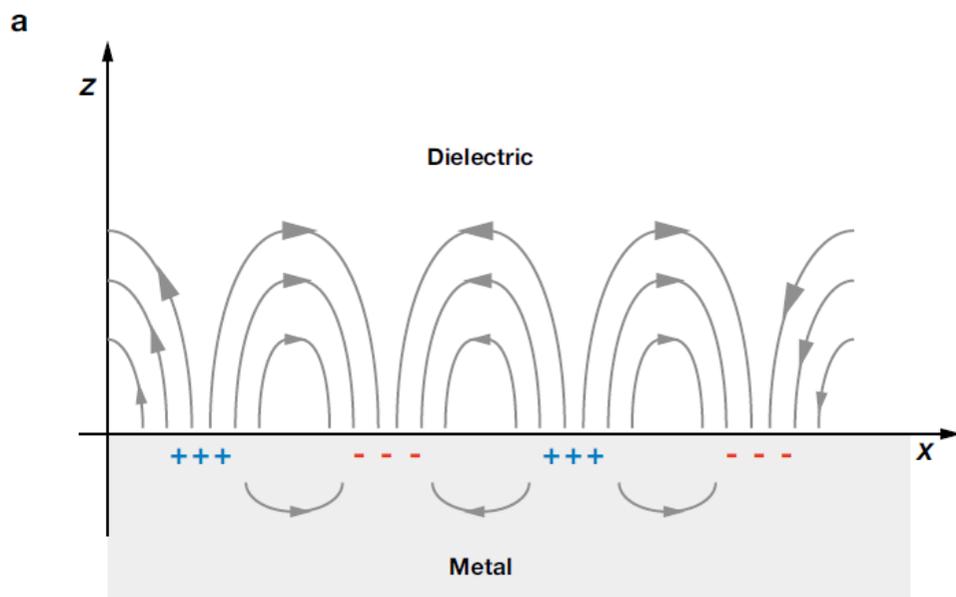
정미 (중앙대학교 신기능이미징 연구소)

- 빛에 의한 금속나노구조의 특이한 광학특성에 기반한 플라즈모닉스 기술은 분광센서, 발광소자, 태양광소자, 바이오센서, 환경센서 등에서 광범위하게 활용가능하며, 전세계적으로 관련연구가 활발히 진행되고 있다.
- 국소표면 플라즈몬 공명(LSPR, Localized Surface Plasmon Resonance)은 빛의 파장보다 작은 크기의 금속 나노구조 표면에서 빛과 상호작용에 의해 발생한다. 빛이 금속 나노구조 표면에 조사될 때, 금속표면과 유전체의 경계에서 특정한 파장에서 빛과 전자와 상호작용에 의해 발생하는 전자들의 집단 진동 현상인 표면 플라즈몬(surface plasmon)에 의한 공명현상이 발생하고 금속나노 구조 주위에 국소 전기장(local electromagnetic fields)의 강한 증강이 생긴다[1].
- 플라즈몬(plasmons)은 금속에서 고정된 양이온들에 대하여 자유전자밀도(free electron density)의 진동으로 묘사할 수 있고, 국소표면 플라즈몬은 금속에서 표면 전도전자들의 광자유도 된(photon-driven) 간섭성 진동(coherent oscillation) 이다.
- 국소표면 플라즈몬 공명은 금속나노구조체의 크기, 형태, 금속의 종류, 주위의 환경(environment)에 따라 결정된다[2]. 또한 국소표면 플라즈몬 공명은 주위환경변화에 매우 큰 영향을 받는다. 주위의 환경에 따른 국소표면 플라즈몬 공명의 민감한 반응 특성을 활용하여, 센싱분야에 응용하는 연구가 많이 진행되어 오고 있다[3].
- 국소표면 플라즈몬 공명센서 활용을 위하여는 다양한 금속나노구조 표면의 제조기술과 나노구조의 형태, 배열, 성분에 따른 LSPR특성이 연구되고 있다[4-6]. 특히, 나노구 리소그래피(nanosphere lithography)방법으로 제조된 나노구조 배열을 전기화학적인 방법으로 나노구조의 형태를 바꾸는 연구와 그 나노구조의 형태에 따른 LSPR특성연구[7], 전자빔 리소그래피(electron-beam lithography)로 금속나노구조의 배열을 제조하여 LSPR센서로 응용연구[8], 골드 나노링을 제조하여 바이오센서로 응용연구가 진행되었고[9], 금속 나노구조체의 형태에 따른 전기장의 증강[10,11], 제조된 금속나노 구조체의 입자와 구조와 배열에 따른 LSPR 특성 연구가 진행되고 있다.
- 본고에서는 국소표면플라즈몬 공명의 개념에 대하여 알아보고, 나노구조의 크기, 형태에 따른 국소표면플라즈몬 공명특성에 대하여 간략히 살펴보고자 한다.

1. Surface Plasmon

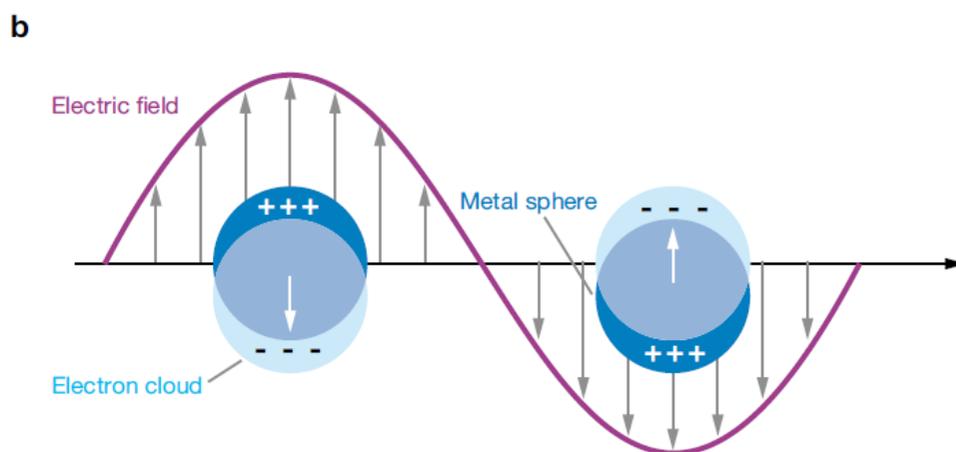
표면 플라즈몬 (Surface Plasmon) : 10~200 nm 두께의 금속과 유전체 계면에서 관찰되는 전파형 플라즈몬과 10~200 nm 크기의 금속나노입자에서 관찰되는 국소표면플라즈몬공명(LSPR) 두 가지가 있으며, 빛과 나노크기의 금속간의 상호작용결과로 야기되는 금속박막 표면에서 일어나는 전자들의 집단적 진동 (collective charge density oscillation)현상이다.

빛과 금속표면의 상호작용결과, 외부 자극에 의해 전자의 방출이 쉽고 음의 유전상수 (dielectric constant)를 갖는 금속(gold, silver, copper, aluminum)과 양의 유전상수를 갖는 유전체의 경계면을 따라 전파하는 입사하는 빛보다 증강된 크기를 갖고 계면에서 수직방향으로 멀어질수록 지수적으로 감소하는 소멸파(evanescent wave)의 성질과 형태를 갖게 된다. 표면 플라즈몬공명은 도체인 금속나노입자 표면과 유전체 사이에 빛이 입사되면 특정파장의 전자기장이 전반사 되지 않고 표면파가 생길 때 나타나는 현상이다.



(a) 금속과 유전체의 경계면에 전기장을 인가하면 두 매질 경계면에서 전기장 수직성분의 불연속성 때문에 표면전하가 유도되고 이러한 표면전하들의 진동이 표면 플라즈몬 파로 나타난다. 이 표면 플라즈몬 파는 자유공간에서의 전자기파와는 달리 입사면에 평행하게 진동하는 파로서 p-polarization의 편광 성분을 가진다. 따라서 광학적인 방법으로 표면 플라즈몬을 여기 시키려면 TM(transverse magnetic) mode 전자기파에 의해서만 가능하다.

TM 편광된 입사파가 금속박막의 경계면에서 전반사되고 소멸파 (evanescent field)는 경계면에서 금속박막 속으로 지수 함수적으로 감소되지만 특정한 입사각과 박막의 두께에서는 경계면에 평행한 방향의 입사파와 금속박막과 공기의 경계면을 따라 진행하는 표면 플라즈몬 파의 위상이 일치할 경우 공명이 일어나 강한 근접장을 만들어 낸다. 이 때 입사파의 에너지는 모두 금속박막에 흡수 되어 반사파는 없어지고, 경계면에 수직인 방향의 전기장의 분포는 지수 함수적으로 경계면에서 가장 크고 금속박막 속으로 갈수록 급격히 감소하게 된다.



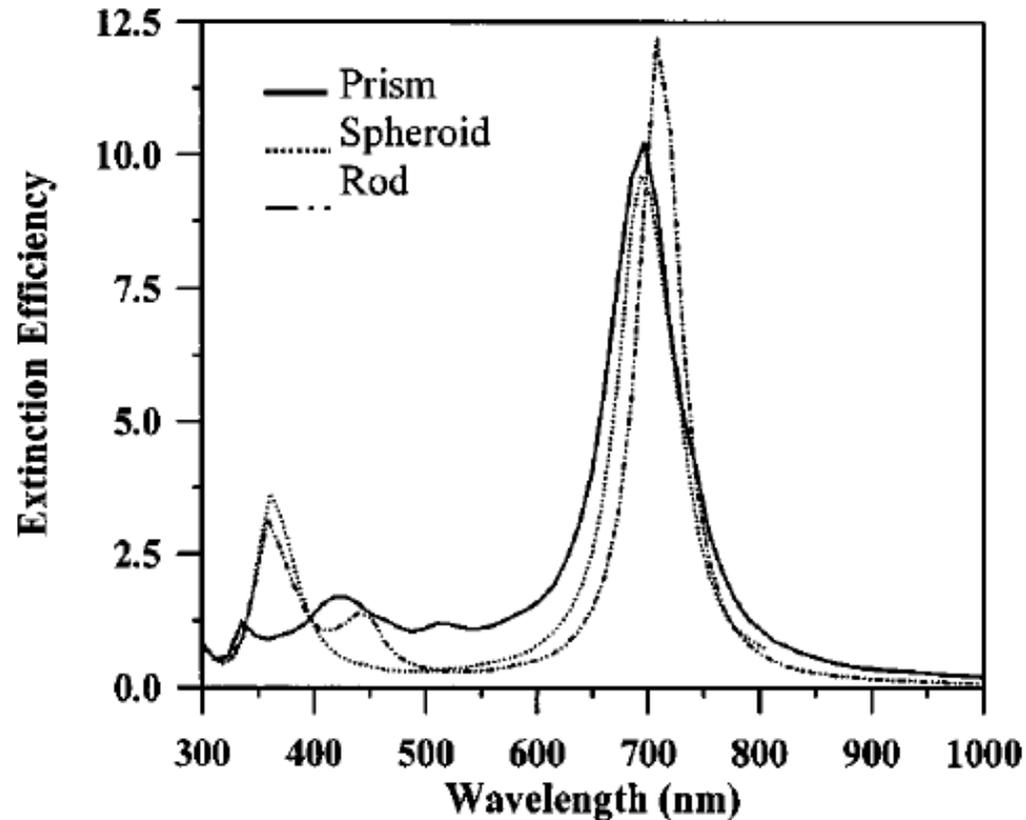
(b) 국소표면플라즈몬은 10 ~200 nm 크기의 금속나노입자에 빛을 입사하여 금속 입자 표면에 국소화된 표면플라즈몬이 생성되게 되며, 금속나노입자 주위에 크게 증폭된 근접장이 관찰된다.

그림1 Schematic diagrams illustrating (a) a surface plasmon polariton (or propagating plasmon) and (b) a localized surface plasmon.

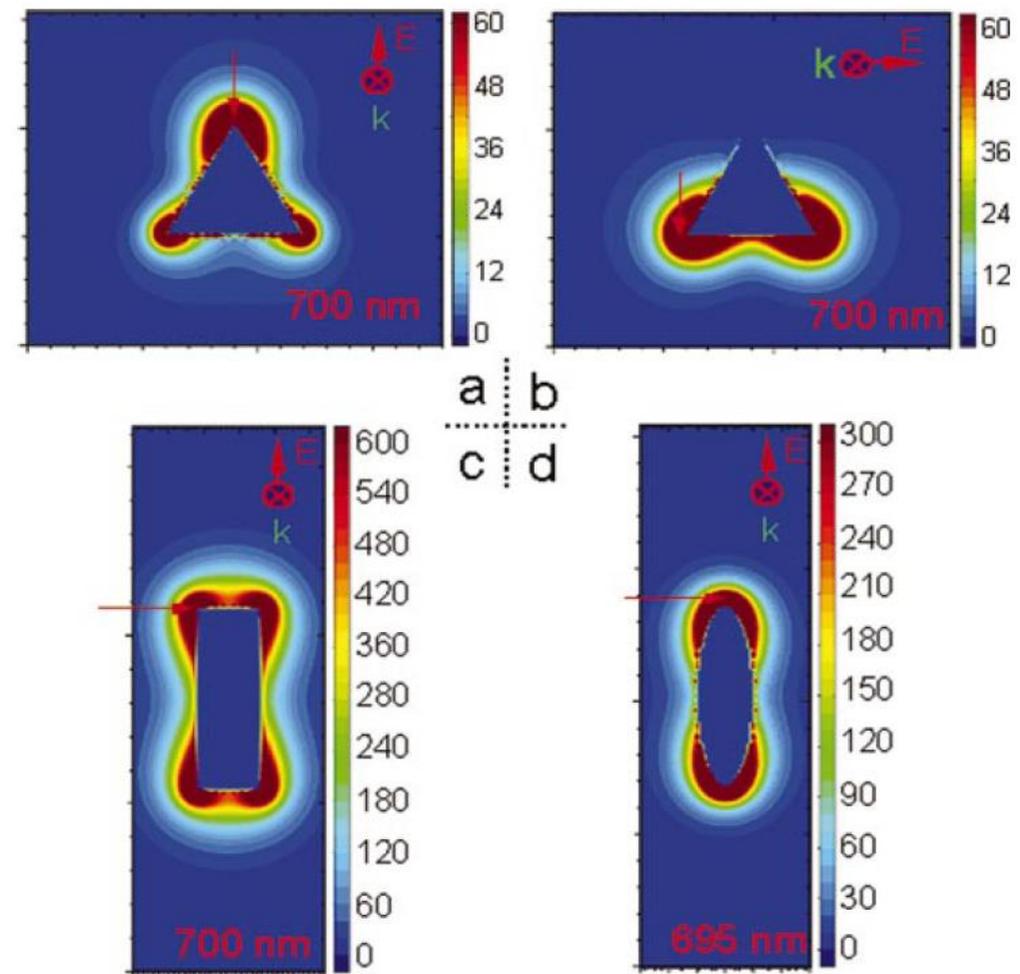
2. E-field enhancement

나노크기의 금속나노입자에 가시광선영역의 레이저를 조사하면 국소표면 플라즈몬 공명의 에너지가 여기되며, 이때 일정범위안에 전기장이 유도된다. 유도된 전기장으로 인해 금속 나노입자근처에 국소 전기장의 증강현상을 보인다. 이러한 국소전기장은 금속나노입자의 크기와 모양과 배열에 따라 달리 형성되고, 이러한 전기장의 증강은 표면증강 라만 분석법(surface enhanced Raman spectroscopy) 에서 금속나노입자 근처에 존재하는 분자들의 라만신호를 증가시켜 분자에 대한 정보를 얻는데 활용된다.

아래 그림은 삼각기둥(triangular prism), 막대(rod), 편평타원체(oblate spheroid)의 세가지 모양의 입자들에 대한 흡광(extinction) 스펙트라와 전기장 증강을 보여준다.



The calculated extinction spectra of a spheroid, a rod, and a triangular prism (with the same effective radius (15 nm). The aspect ratios of spheroid and rod are 3.4:1 and 2.8:1, respectively. The prism has a 60 nm edge dimension with thickness of 12 nm.



E-field enhancement contours external to monomers with different shapes. (a) and (b) are the E-field enhancement contours external to a triangular prism polarized along the two different primary symmetry axes, (c) and (d) are the E-fields enhancement contours for a rod and spheroid polarized along their long axes. The arrows show where is the maximum of E-field.

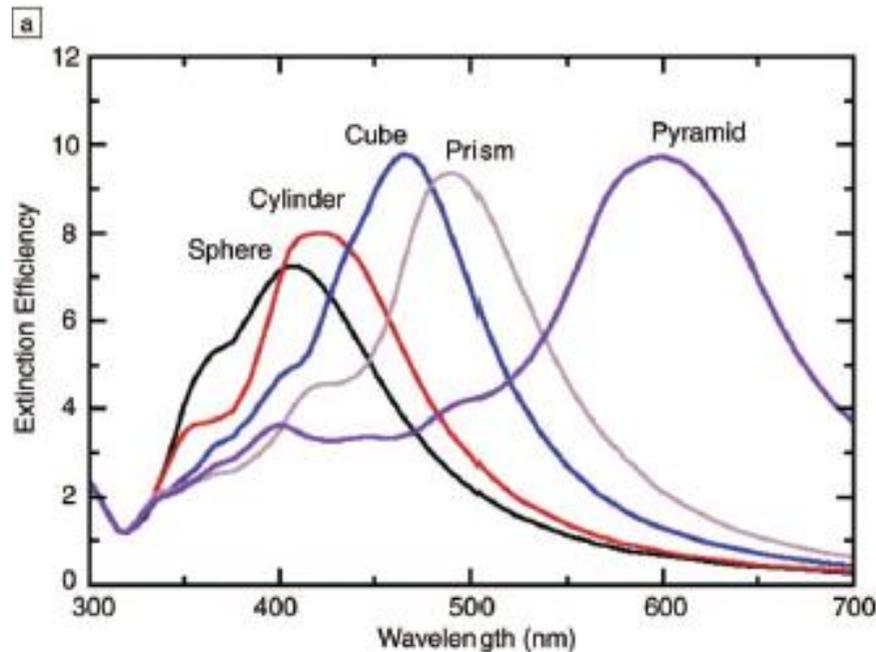
3. Fundamentals of LSPR

나노입자의 광학적 특성에 대한 모델링을 위한 가장 단순한 이론적 접근은 금속 유전상수를 갖는 맥스웰 방정식을 푸는 것이다. 구형입자에 대하여 이 방정식을 풀면, 흡광계수 $E(\lambda)$ 에 대한 Mie 이론(1)으로 표현된다.

$$E(\lambda) = \frac{24\pi N_A a^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \times \left[\frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \right]. \quad (1)$$

N_A : the areal density of the nano-particles,
 a : the radius of the metallic nano-sphere,
 ϵ_m : the dielectric constant of the medium surrounding the nanosphere (as-sumed to be a positive, real number),
 λ : the wavelength,
 ϵ_r and ϵ_i are the real and imaginary parts of the metal dielectric function.

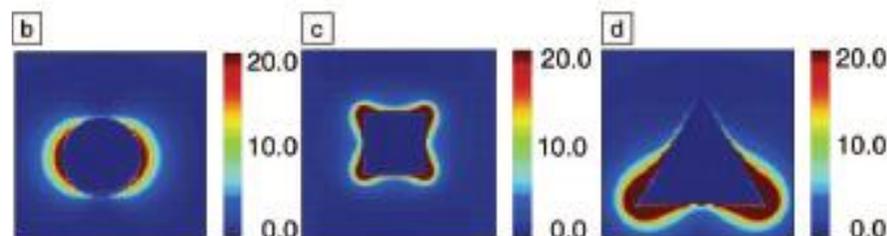
평면파가 입자에 적용될 때, 유도된 편광은 흡광(extinction)과 국소전기장으로 부터 결정된다. 그림은 몇 가지 모양의 입자들에 대한 계산결과를 보여준다.



화학흡착(chemisorption)에 의해 유도된 LSPR shift는 아래(2)식으로 표현된다.

$$\Delta\lambda_{\max} = m\Delta n[1 - \exp(-2d/l_d)], \quad (2)$$

$\Delta\lambda_{\max}$: the wavelength shift,
 m : the refractive-index sensitivity,
 Δn : the change in refractive index induced by an adsorbate,
 d : the effective adsorbate layer thickness,
 l_d : the characteristic electromagnetic-field decay length.

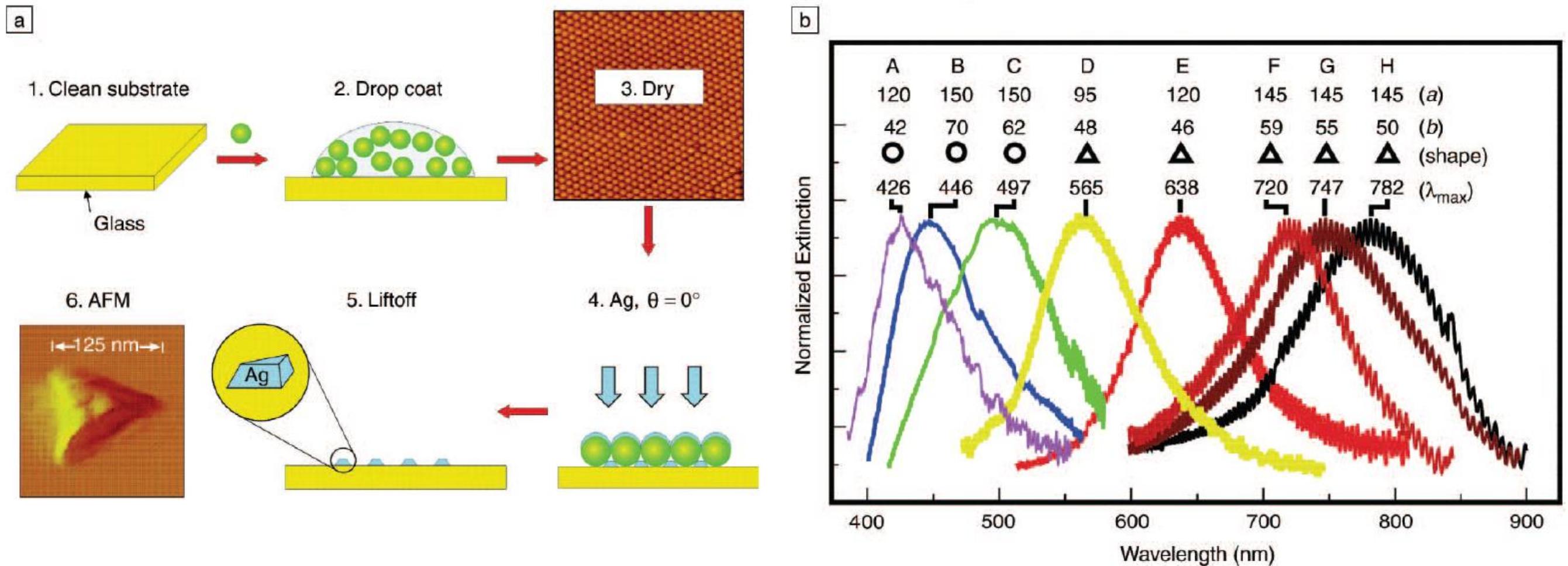


(a) Extinction efficiency (ratio of cross section to effective area) of silver nanoparticles in vacuum having the shapes indicated. Each particle has the same volume, taken to be that of a sphere with a radius of 50 nm. $|E|^2$ contours (E is electric field) for a (b) sphere, (c) cube, and (d) pyramid, plotted for wavelengths corresponding to the plasmon peak in (a), with peak $|E|^2$ values of 54, 745, and 9770, respectively.

4. Size- and shape-tunable LSPR

Mie 이론은 골드와 은의 금속 나노입자의 광학적 특성을 묘사하는데 중요한 역할을 한다. Mie 이론에 따르면, LSPR이 나노입자의 크기 의존하는데, 입자의 크기가 커짐에 따라서 플라즈몬 공명의 넓어짐과 red-shift를 보인다.

아래그림은 나노구 리소그래피(nanosphere lithography) 방법으로 나노입자 배열의 제조과정을 보여주는 모식도와 그 방법으로 제조된 다양한 Ag 나노 입자의 사이즈와 모양에 따른 LSPR 파장의 변화를 보여준다.



(a) Schematic representation of the nanosphere lithography (NSL) fabrication process. The AFM image in step 3 is $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. (b) Size- and shape-tunable localized surface plasmon resonance spectra of various Ag nanoparticles (labeled A–H) fabricated by NSL. The wavelength of maximum extinction, λ_{max} , is changed by varying the in-plane width a and out-of-plane height b of the nanoparticles.

5. LSPR and AFM of Ag nanoparticles

나노구 리소그래피(nanosphere lithography) 방법으로 제조된 나노입자 배열을 전기 화학적인 방법으로 나노입자의 형태와 크기를 변화시켜 광학적 특성에 대한 연구를 하였다.

그림 1은 실버나노입자와 실버 필름을 0.1몰의 과염소산 나트륨에 넣고 사이클릭 볼타모그램을 200 mV부터 -400 mV까지 스캔하여 전기화학적 산화를 연구하였다. 그림2는 시간대 전하법(chronocoulometry)에 의하여 금속나노 입자의 모양 변화를 보여주는 SEM 이미지이다, 그림 3은 시간대 전하법의 가한 횟수에 따라 실버나노입자의 크기와 모양의 변화를 보여주는 AFM 이미지와 흡광스펙트라를 보여준다

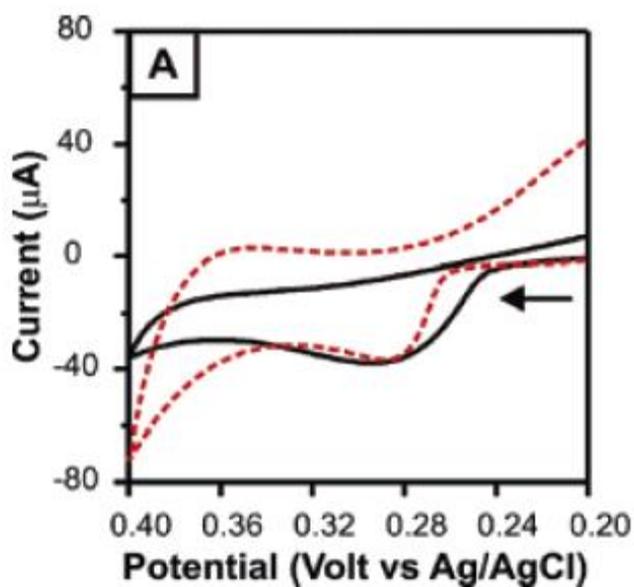


Fig.1. A) Single-scan cyclic voltammograms of Ag film/ITO (dashed line, $d_m = 50 \pm 5$ nm) and Ag nanoparticle arrays on an ITO electrode (solid line) in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution. Scan rate = 0.1 V/s. The arrow shows the initial scan direction.

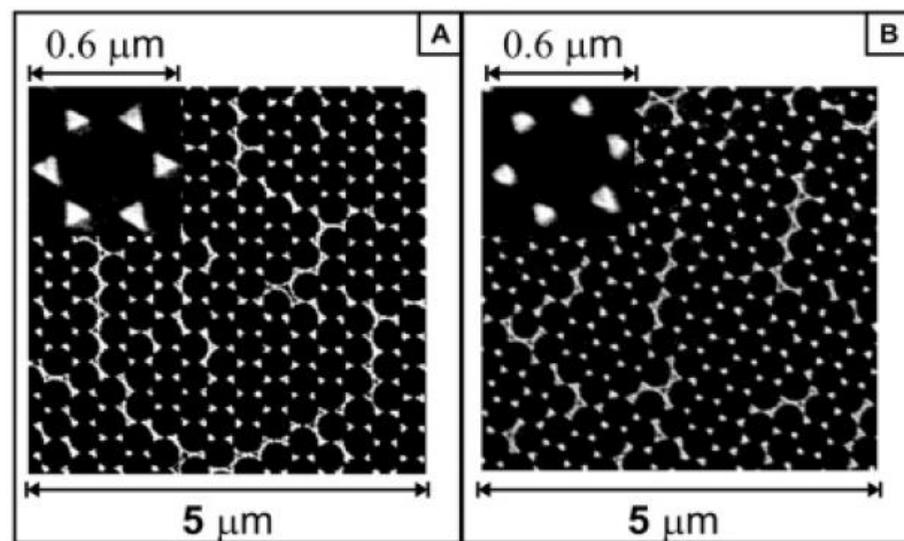


Fig.2. (A) SEM images of the nanoparticles before any electrochemical measurements. $D = 390$, $d_m = 54$ nm.

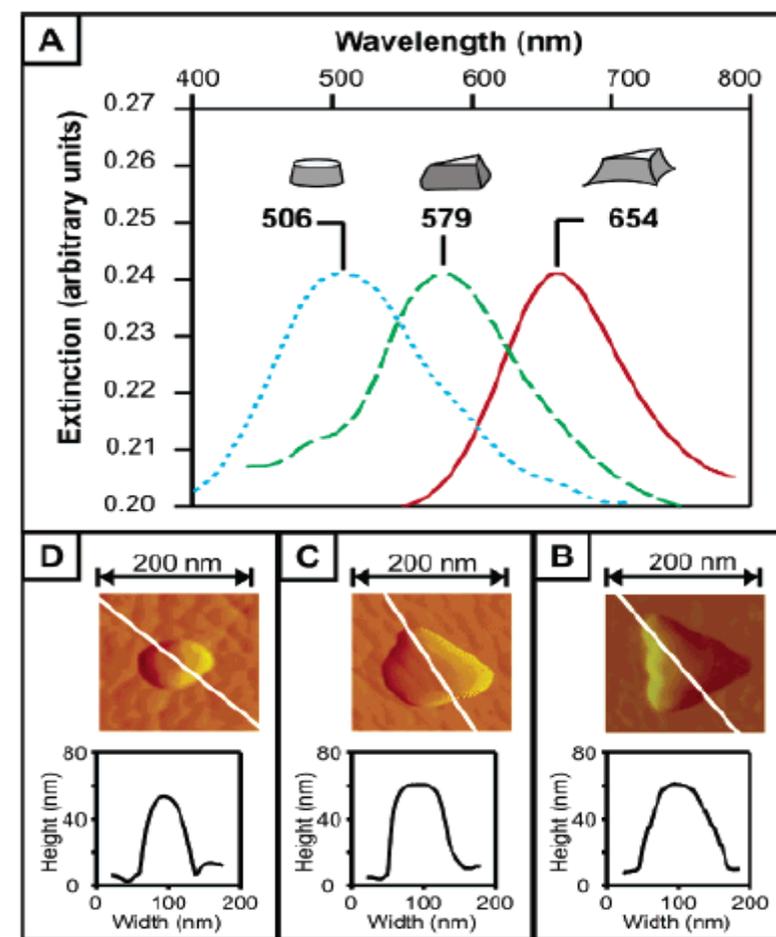


Fig. 3. LSPR spectra and AFM images of Ag nanoparticles on ITO. $D = 390$ nm, $d_m = 54$ nm. (A) LSPR λ_{max} of the Ag nanoparticles shifts toward shorter wavelengths after chronocoulometry measurements. (B) AFM image before any electrochemical measurements. Ag nanoparticle out-of-plane height = 54 ± 2 nm, and in-plane width = 126 ± 12 nm. (C) AFM image after one chronocoulometry measurement. Ag nanoparticle height = 52 ± 3 nm, and width = 87 ± 18 nm. (D) AFM image after two chronocoulometry measurements. Average Ag nanoparticle height = 45 ± 3 nm, and width = 76 ± 18 nm.

국소표면플라즈몬공명의 응용과 전망

- 국소표면 플라즈몬 공명 (LSPR, Localized Surface Plasmon Resonance)은 전기장이 빛의 파장보다 작은 크기의 금속 나노구조체에 인가 될 때, 특정한 파장에서 전기장과 금속의 전도 전자와 상호작용에 의해 발생하는 전자들의 집단 진동 현상인 표면 플라즈몬에 의한 공명현상이다. 국소표면 플라즈몬 공명은 금속나노구조체의 크기, 형태, 배열, 금속의 종류, 주위의 환경(environment)에 매우 큰 영향을 받는다.
- 빛과 전자와 상호작용에 의해 발생하는 전자들의 집단 진동 현상인 표면 플라즈몬(surface plasmon)에 의한 금속나노 구조체 주위에 국소 전기장(local electromagnetic fields)의 강한 증강이 생긴다. 나노크기의 금속나노 입자에 가시광선영역의 레이저를 조사하면 국소표면 플라즈몬 공명의 에너지가 여기 되며, 이때 일정범위 안에 전기장이 유도된다. 유도된 전기장으로 인해 금속 나노입자 근처에 국소 전기장의 증강현상을 보인다. 이러한 국소전기장은 금속나노입자의 크기와 모양과 배열에 따라 달리 형성되고, 이러한 전기장의 증강은 표면증강 라만 분석법(surface enhanced Raman spectroscopy)에서 금속나노입자 근처에 존재하는 분자들의 라만신호를 증가시켜 분자에 대한 정보를 얻는데 활용된다.
- 금속 나노구조체의 형태에 따른 전기장의 증강에 대한 연구를 통하여 LSPR 특성이 연구되었다. 삼각기둥(triangular prism), 막대(rod), 편평타원체(oblate spheroid)의 세가지 모양의 입자들에 대한 흡광(extinction) 스펙트라와 전기장 증강을 연구한 결과, 삼각기둥에 대한 전기장의 증강은 3500배, 막대에 대한 전기장의 증강은 4500배, 편평타원체에 대한 전기장의 증강은 4700으로 가장 큰 전기장 증강은 편평타원체에서 보여주었다.
- 국소표면 플라즈몬 공명센서 활용을 위하여는 나노구 리소그래피(nanosphere lithography)방법으로 다양한 형태의 나노구조 배열을 제조할 수 있고, 나노구 리소그래피 제조된 나노구조체를 전기화학적인 방법으로 금속나노구조체의 크기와 형태를 변형 할 수 있고, 그에 따른 국소표면 플라즈몬 공명파장에 대한 연구가 진행되었다.
- 주위의 환경에 따른 국소표면 플라즈몬 공명의 민감한 반응 특성을 활용하여, 금속의 주위의 환경변화에 따른 굴절률 변화를 국소표면 플라즈몬 공명파장의 미소한 변화를 측정하여 바이오물질의 미세한 반응을 검출하는 바이오 센싱분야에 응용하여 민감도와 선택성을 높이려는 연구가 많이 진행되어 오고있다. 이 밖에도 가스 센서, 화학센서, 환경센서 분야에서 측정하여 민감도 높은 센싱에 국소표면 플라즈몬 공명을 응용하는 연구가 많이 진행되고 있다.

참고문헌(Reference)

1. K.A. Willets and R.P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267-297 (2007).
2. T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles" *J. Phys. Chem. B* **104**, 10549-10556 (2000).
3. Anker, J. N. Hall, W. P. Lyandres, O. Shah, N. C. Zhao, J., and Van Duyne, R. P., "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nat. Mater.* **7**, 442-453(2008)
4. C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studying size-dependent nanoparticle optics," *J. Phys. Chem. B* **105**, 5599-5611 (2001).
5. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao and G.C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B* **107**, 668-677, (2003).
6. E. Ringe, J. M. McMahon, K. Sohn, C. Cobley, Y. Xia, J. Huang, G. C. Schatz, L. D. Marks, and R. P. Van Duyne, "Unraveling the Effects of Size, Composition, and Substrate on the Localized Surface Plasmon Resonance Frequencies of Gold and Silver Nanocubes: A Systematic Single-Particle Approach," *J. Phys. Chem. C* **114**, 12511(2010)
7. X. Zhang, E. M. Hicks, J. Zhao, G. C. Schatz and R.P. Van Duye, "Electrochemical tuning of silver nanoparticles fabricated by nanosphere lithography" *Nano. Lett.* **5**, 1503-1507 (2005).
8. Y. Lin, Y. Zou, Y. Mo, J. Guo and R. G. Lindquist, "E-Beam Patterned Gold Nanodot Arrays on Optical Fiber Tips for Localized Surface Plasmon Resonance Biochemical Sensing," *Sensors* **2010**, 9397 (2010)
9. E. M. Larsson, J. Alegret, M. Käll and D. S. Sutherland, "Sensing characteristics of NIR localized surface plasmon resonances in gold nanorings for application as ultrasensitive biosensors," *Nano Lett.* **7**, 1256-1263 (2007).
10. E. Hao and G. C. Schatz, "Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers," *J. Chem. Phys.*, **120**(1),357- 366(2004)
11. A. J. Haes, C. L. Haynes, A.D. McFarland, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, and S. Zou, "Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy," *MRS BULLETIN*, **30**, 368-375, (2005).