

표면 플라즈몬의 다기능·다목적 응용 및 향후 연구 전망

Multifunctional · Versatile Applications of Surface Plasmons and
Future Prospective

김동하 · 장윤희 · 장유진 · 정경화 · 사지 토마스 코츠티두

Dong Ha Kim · Yoon Hee Jang · Yu Jin Jang · Kyungwha Chung · Saji Thomas Kochuveedu

Department of Chemistry and Nano Science, Division of Molecular and Life Sciences,
College of Natural Sciences, Ewha Womans University,
52, Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea
E-mail: dhkim@ewha.ac.kr

1. 서론

귀금속 나노구조체(noble metal nanostructure)가 빛(photon)과의 상호 작용의 결과 발현하는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 현상에 대한 관심이 급증하고 관련 연구가 광범위하게 전개되고 있습니다. 참고로 본 연구진은 고분자 과학과 기술 지면을 통해 그 개념 및 고분자 나노구조 분석에 대한 간단한 응용에 관하여 소개한 바 있습니다(제 20권 5호, 고분자 특성분석 지상강좌). 본 특집에서는 SPR의 나노과학 및 나노바이오기술 분야에 대한 무한한 가치와 응용 가능성과 관련하여 광전변환(photovoltaics), 광촉매(photocatalysis), 발광(light emission) 및 생의학적인 진단 및 치료(biomedical diagnosis and therapy) 분야에 대한 최근의 연구 동향과 성과를 소개하고 향후 전망을 정리하고자 합니다. 참고로, SPR의 근본적인 정의와 메커니즘에 대한 고찰은 기존의 무수한 문헌을 통해 습득 가능하므로 생략하기로 하고, 상기 네 가지 이외의 다양한 분야에 대한 응용 연구에 대해서는 지면 관계상 다음 기회에 소개해드리고자 합니다.

Author



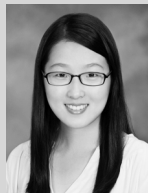
김동하

1991 서울대학교 섬유고분자공학과 (학사)
1996 서울대학교 학과 섬유고분자공학과 (석사)
2000 서울대학교 학과 섬유고분자공학과 (박사)
2006-현재 이화여자대학교 화학·나노과학과 교수



장윤희

2008 국민대학교 생명나노화학 (학사)
2010 이화여자대학교 화학·나노과학과 (석사)
2010-현재 이화여자대학교 화학·나노과학과 (박사과정)



장유진

2009 이화여자대학교 화학·나노과학과 (학사)
2011 이화여자대학교 화학·나노과학과 (석사)
2011-현재 이화여자대학교 화학·나노과학과 (박사과정)



정경화

2011 이화여자대학교 화학·나노과학과 (학사)
2013 이화여자대학교 화학·나노과학과 (석사)
2013-현재 이화여자대학교 화학·나노과학과 (박사과정)



사지 토마스 코츠티두

1998 Department of Chemistry, Calicut University, India (학사)
2005 Department of Chemistry, Jawaharlal Nehru Technological University, India (석사)
2014 이화여자대학교 화학·나노과학과 (박사)
2014-현재 이화여자대학교 화학·나노과학과 (박사 후 연구원)

2. 본론

2.1 플라즈모닉 태양전지

일반적으로 태양전지의 광흡수 층은 충분한 빛을 흡수하여 광전하(photocurrent)를 발생시킬 수 있도록 광학적으로 두꺼워야 하지만, 광전하를 효과적으로 이동(transport)시키고 포집(collection)하여 고효율을 얻기 위해서는 물리적으로 적절한 두께가 요구된다. 광흡수 층의 광학적 두께를 유지함과 동시에 물리적인 두께를 감소시키기 위하여 SPR 성질을 갖는 귀금속 나노구조체를 태양전지에 도입하는 전략에 의한 효율 향상 연구가 활발히 수행되고 있다.

2.1.1 메커니즘연구

귀금속 나노구조체가 태양전지에 도입되는 경우, 광전류 증가 등에 따른 광전변환 효율의 향상을 기대할 수 있으며, 이러한 증가는 귀금속 나노구조체의 플라즈모닉 효과(plasmonic effect)로부터 기인한다. 1) 산란 효과(scattering effect): 귀금속 나노구조체는 입사되는 광자(photon)를 효과적으로 산란시킬 수 있으며, 이러한 현상은 상대적으로 크기가 큰 나노입자에서 주로 발현한다. 귀금속 나노구조체의 산란 작용으로부터 입사되는 빛의 광학거리(optical path length) 증가에 따른 광흡수의 증가를 기대할 수 있다.¹ 2) 광 에너지 향상 또는 광자 포획(photonic enhancement or photon trapping): 귀금속 박막에서 발생 가능한 표면 전파형 플라즈몬(propagating surface plasmons, PSPs) 또는 표면 플라즈몬 폴라리톤(surface plasmon polaritons, SPPs) 현상을 태양전지에 활용하는 경우로써, 귀금속 박막에 주기적 또는 요철 구조를 도입함으로써 빛과 표면 플라즈몬의 파수벡터(wavevector) 간 일치, 즉 공명을 유도하고 그 결과 플라즈모닉 나노구조체와의 결합을 통해 입사되는 빛을 반사시키기보다는 포획(trapping)하므로 광 에너지(photonic energy)를 향상시킬 수 있다.² 3) 근접 장 강화(near-field enhancement): 국소 표면 플라즈몬 공명(localized SPR, LSPR) 현상은 곡률이 큰 귀금속 나노구조체와 입사하는 빛이 상호 작용하여 생성되는 자유 전자의 집단적인 진동현상으로, 나노구조체 주변에 증강된 전자기파가 형성된다. 이로부터 강화된 근접 장 내에 위치한 광감응 물질(light active material)의 흡수 단면적(absorption

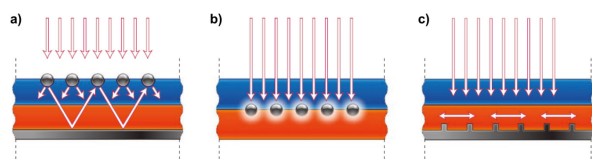


그림 1. 플라즈모닉 광 포획 메커니즘.⁵ (a) 산란, (b) 근접 장 강화, (c) 표면 전파형.

cross-section)은 강화될 수 있다.³ 4) 직접 전자 전달(direct electron transfer): 표면 플라즈몬 전자(plasmon-excited hot-electron)는 귀금속 나노입자의 비발광성 표면 플라즈몬 공명 감퇴(non-radiative surface plasmon decay) 후에 공명 에너지에 의해서 페르미 에너지 준위(Fermi level)보다 높은 에너지 준위인 표면 플라즈몬 밴드(surface plasmon band)로 여기될 수 있으며, 충분한 에너지를 갖는 표면 플라즈몬 전자는 근접해 있는 반도체 산화물의 전도대(conduction band)로 전이됨으로써 전류의 발생을 유도할 수 있다.⁴

다양한 플라즈모닉 메커니즘을 바탕으로 실리콘 태양전지·염료감응형 태양전지·유기태양전지 등의 다양한 유형의 태양전지에 귀금속 나노구조체를 도입한 연구가 최근 여러 그룹에서 활발하게 수행되고 있으며, 본문에서는 플라즈모닉 효과에 의해서 각 유형별 태양전지의 광전변환 효율 향상에 대한 결과를 소개하고자 한다(그림 1).⁵

2.1.2 플라즈모닉 효과를 이용한 실리콘 태양전지 효율 향상

실리콘은 태양전지 산업에서 중심이 되는 물질 중의 하나로 실리콘 태양전지는 현재 상용화된 태양전지이다. 결정질 실리콘 태양전지는 실리콘 층의 두께가 약 180-300 μm 로, 결정질 실리콘의 단가 및 제조 비용이 높기 때문에 비결정질 실리콘 박막 태양전지에 대한 관심이 높아지고 있다.⁵ 하지만 비결정질 실리콘은 짧은 전하의 확산거리로 인해 그 두께가 수 백 나노미터로 제한되며, 이로부터 광흡수율이 낮아지게 되는 문제가 발생하게 된다. 이러한 문제를 극복하고 광포획 효율을 향상시키기 위하여 금속나노구조체를 도입하는 연구가 수행되어 왔다. Yu 그룹은 100 nm 크기의 금 나노입자를 비결정질 실리콘 층 위에 증착하여 8.1%의 광전류 향상을 달성하였다. 이는 금나노입자의 전방 산란(forward scattering)으로부터 비결정질 실리콘 층으로 투과되는 빛의 증가로 인한 결과이다(그림 2a).^{1a} Atwater와 Polman 그룹은 비결정질 실리콘 박막 태양전지에 나노패턴된 은(Ag) 후면 전극(back contact)을 도입하였으며, 나노패턴을 갖는 은 후면 전극의 표면 전파형 플라즈몬 현상에 기인하여 평판 형태의 후면 전극 대비 광전류가 26% 증가하였다(그림 2b).⁶

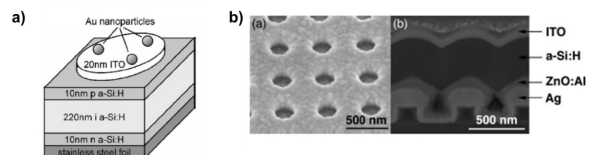


그림 2. (a) 100 nm 크기의 금 나노입자가 증착된 비결정질 실리콘 태양전지의 모식도.^{1a} (b) 나노패턴을 갖는 은 후면 전극의 주사 전자 현미경 사진 및 태양전지의 단면.⁶

2.1.3 플라즈모닉 효과를 이용한 염료감응형 태양전지 효율 향상

염료감응형 태양전지는 1991년 스위스의 그라첼 그룹이 보고한 이래로 빠르게 발전하였으며, 효율을 향상시키기 위하여 염료감응형 태양전지를 구성하는 각 요소들에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다. 입사되는 빛을 최대한 흡수하여 광전류를 증가시키는 노력의 일환으로 새로운 염료를 합성하는 노력이 수행되어 왔으나,⁷ 염료감응형 태양전지에 적용하기 위해서는 광전극의 산화티타늄(TiO_2)의 전도대(conduction band)와 전해질의 산화·환원 준위를 부가적으로 고려해야 할 필요가 있다.⁸ 이러한 이유로 다른 요소에 영향을 미치지 않으면서 입사광을 효과적으로 흡수하기 위해 귀금속 나노입자에서 발견되는 LSPR 현상을 활용하는 방안이 제시되었다.

Snaith 그룹에서는 금-산화규소(Au@SiO_2) 코어-셸 나노입자를 태양전지의 광전극에 도입하여 나노입자 주변에서 생성되는 강한 전자기장에 의해 근접하게 위치한 염료의 흡수가 증가할 수 있음을 실험적으로 규명하였으며, 67% 광전류 향상을 달성하였다(그림 3a). 여기서 얇은 산화규소 층을 도입함으로써 전해질과의 상호작용으로 인한 금 나노입자의 분해 및 재결합을 방지하고자 하였다.^{3c} Hammond와 Belcher 그룹에서도 유사한 은-산화티타늄(Ag@TiO_2) 코어-셸 나노입자를 태양전지의 광전극에 도입하여 근접 장 강화 효과에 의해서 염료의 흡수를 증가시키고, 광전극의 두께를 최소화함으로써 제조 단가를 낮출 뿐만 아니라 전하의 재결합이 방지될 수 있음을 보고하였다.⁹

Kamat 그룹에서는 금 나노입자 표면에 산화티타늄을 도입하여 플라즈모닉 효과와 대비되는 전자 충전 효과(electron charging effect)를 소개하였다. 산화규소와 같은 절연체가 코팅된 나노입자(Au@SiO_2)의 경우에는 LSPR 현상에 의해 염료의 여기를 증가시켜 결과적으로 광전류가 증가하지만, 산화티타늄과 같은 반도체 산화물이 코팅된 나노입자

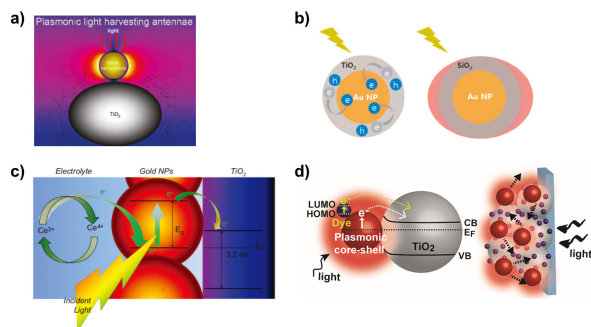


그림 3. 염료감응형 태양전지에서의 플라즈모닉 효과. (a) 플라즈모닉 안테나 효과에 의한 염료의 광흡수 증가,^{3c} (b) 전자 충전 효과 및 LSPR에 의한 근접 장 강화 효과,¹⁰ (c) 표면 플라즈몬에 의해 야기된 광전하의 생성 및 분리 메커니즘,^{4c} (d) 플라즈모닉 코어-셸 나노입자에 의한 복합적인 플라즈모닉 향상 메커니즘.¹¹

(Au@TiO_2)의 경우 전자의 이동을 통해 에너지 준위가 평형을 이루게 되고, 페르미 준위의 이동으로 인해서 광전압이 증가하는 현상을 보고하였다(그림 3b).¹⁰

더불어 귀금속 나노입자를 감광제(sensitizer)로 직접 활용한 “플라즈몬-감응 태양전지(plasmon-sensitized solar cell)”에 관한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 대표적으로 Bach 그룹은 고체전해질 기반의 태양전지에 금 나노입자와 은 나노입자를 자기조립 기법으로 산화티타늄 표면에 감광제로 도입하여 금속 나노입자에서 여기된 표면 플라즈몬 전자와 정공(hole)의 분리를 통한 광전류의 생성 메커니즘을 소개하였고,^{4b} Su 그룹에서는 6 nm 크기의 금 나노입자를 layer-by-layer 기법을 통해 산화티타늄 표면에 도입하고, 도입된 금 나노입자의 SPR의 세기와 광전류의 상관관계를 고찰하였다(그림 3c).^{4c}

한편 본 연구진은 플라즈모닉 나노구조체가 태양전지의 성능에 미치는 영향을 체계적으로 고찰하기 위하여 산화규소 구(sphere) 지지체를 기반으로 한 Au-TiO_2 의 배열 순서가 상반된 코어-셸 나노구조체($\text{SiO}_2\text{@TiO}_2\text{@Au}$; $\text{SiO}_2\text{@Au@TiO}_2$)를 염료감응형 태양전지의 광전극에 도입하였으며, 최대 14%의 광전변환 효율 향상을 유도하였다. 이는 코어-셸 구조체의 산란효과, 도입된 금 나노입자의 LSPR 현상에 의한 근접 장 강화로부터 흡착된 염료의 흡광 증가 및 표면 플라즈몬에 의해 야기된 전자의 발생 등의 복합적인 효과에 기인된 결과임을 규명하였다(그림 3d).¹¹

2.1.4 플라즈모닉 효과를 이용한 유기태양전지 효율 향상

유기태양전지는 상용화된 실리콘 태양전지에 비해 낮은 가격, 간단한 공정, 및 휴대가능성 등의 장점을 갖지만 광전변환 효율이 낮다는 것이 상용화의 문제점으로 거론된다. 유기태양전지의 양자효율은 고분자 층에서 여기된 여기자(exciton)의 이동도(transport) 및 확산거리(diffusion length)에 의해 제한되며, 양자효율을 증가시키고 여기자의 재결합(recombination)을 방지하기 위한 고분자 층의 적절한 두께는 약 200 nm이다. 하지만 제한된 고분자 층의 두께는 광흡수율을 저하시키는 문제점이 있다.¹² 이를 해결하기 위해 귀

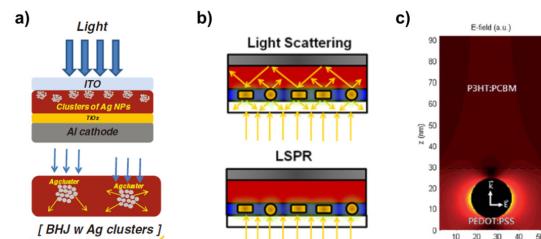


그림 4. 유기태양전지의 (a) 고분자 활성층^{1d} 및 (b) 완충층에^{14d} 도입된 은 나노입자 클러스터의 산란 및 LSPR 현상 모식도, (c) 완충층에 도입된 나노입자의 전자기장의 분포도.^{15a}

금속 나노구조체를 완충층(buffer layer)과 활성층(active layer)의 계면 혹은 각 층의 내부에 도입하여 유기태양전지의 광학적 두께를 증가시키고, 광흡수를 증가시키는 방안이 제시되었다.

Heeger 그룹에서는 70 nm 크기의 꼭지점이 잘린 팔면체(truncated octahedral) 형태의 금 나노입자 또는 40 nm 크기의 은 나노입자로 구성된 클러스터(cluster)를 PCDTBT:PCBM 고분자 활성층에 도입하여 각각 12%와 13%의 광전변환 효율의 향상을 달성하였다. 이는 고분자 활성층에 도입된 금 또는 은 나노입자의 산란효과와 LSPR 현상에 의해서 고분자 층의 광 흡수율의 증가로부터 기인한 것이다(그림 4a). 또한 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy)을 이용하여 에너지 준위를 조사한 결과 금 나노입자와 은 나노입자는 고분자 층 내에서 각각 정공과 전자의 이동도를 향상시키는 역할을 하였고, 이로부터 태양전지의 광전변환 효율이 증가하였음을 보고하였다.^{14,13}

유기태양전지의 완충층에 도입된 귀금속 나노입자는 입사되는 빛을 고분자 활성층으로 효과적으로 산란시키고, 귀금속 나노입자 주변에 강한 전자기장을 생성시켜 고분자 층의 광흡수를 효과적으로 증가시킴으로써 광전효율이 향상될 수 있음이 여러 연구진에 의해서 보고되었다(그림 4b).¹⁴ 하지만 최근 Choy 그룹에서는 완충층에 도입된 금 나노입자의 LSPR 전자기장은 완충층 내에서 측면으로(laterally) 분포하기 때문에 고분자 활성층에 미치는 광학적 효과(optical effect)는 미미하며, 향상된 효율은 도입된 금나노입자의 전기적 효과(electrical effect)로부터 기인한다고 보고하였다(그림 4c).¹⁵ 15 nm의 크기의 금 나노입자를 역구조의 유기태양전지(inverted organic solar cell)의 산화티타늄 전자이동층(TiO₂ electron transport layer, ETL)에 도입하였을 때, 전자이동층의 전자밀도 및 전극으로의 전하이동을 향상시킴으로써 12.2%의 효율 향상을 달성하였고, 이는 금 나노입자의 플라즈몬 현상으로부터 유도된 전기적 효과임을 제시하였다.¹⁶

2.1.5 향후 연구 전망

최근 페로브스카이트(perovskite) 물질을 태양전지에 적용함으로써 태양전지 관련 연구는 괄목할만한 성장을 이루었다. 대표적인 페로브스카이트 물질인 유기/무기 하이브리드 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 이론적인 흡수는 800 nm 파장까지 가능하며, 이상적으로 최대 27 mA/cm²의 광전류의 발생이 가능하다.¹⁷ 실제로 200~300 나노미터 두께의 박막형 페로브스카이트 태양전지는 400~800 nm 사이의 파장에서 약 90%의 입사광자의 전류변환효율(incident photon to conversion efficiency, IPCE)을 달성하고 있으며, 약 24 mA/cm²의 광전류를 생산할 수 있다. 하지만 약 550 nm 파장 부근에서 외부 양자효율

(external quantum efficiency, EQE)의 감소가 관찰되며, 이는 페로브스카이트 흡수체(absorber)가 이 영역에서의 흡수가 부족함을 의미한다.¹⁸ 이러한 문제점을 해결하고 광 흡수 및 광전류의 발생을 더욱 증가시키기 위한 전략으로 플라즈모닉 나노구조체를 페로브스카이트 태양전지에 도입하는 연구가 활발히 진행될 것으로 전망된다.¹⁹

또한 SPR 파장은 플라즈모닉 나노구조체의 모양 및 차원을 다양하게 제어함으로써 용이하게 조절될 수 있고,²⁰ 강한 SPR 현상을 나타내는 두 가지 귀금속을 서로 결합하여 강화된 플라즈몬 결합을 유도할 수 있다.²¹ 이는 광 감응 물질의 광 흡수능이 부족한 파장에서의 흡수를 증가시킬 수 있으며, 태양전지의 광 포집(light harvesting) 효율을 향상시킬 수 있는 전략이 될 수 있다.

더 나아가 금 또는 은으로 대표되는 플라즈모닉 나노구조체를 대신하여 열적 또는 화학적 안정성을 확보하고 근 적외선 영역의 빛과 상호작용을 할 수 있는 대체 물질의 개발, 플라즈모닉 현상을 더욱 증강시키기 위해 형광물질과의 에너지 전달(plasmon resonance energy transfer-fluorescence resonance energy transfer, PRET-FRET) 현상 및 상향변환 나노결정(upconversion nanocrystals, UCN), 그래핀 등을 활용하는 연구가 활발히 진행될 것으로 예상된다.²²

2.2 광촉매(Photocatalysis 및 Photocatalyst)

광촉매 작용에 있어서 귀금속 나노구조체 1) 반도체 산화물과 전자 및 광자 에너지를 주고받음으로써 촉매 효율 향상을 유도하거나(indirect photocatalysis), 2) 빛 흡수 및 촉매 작용을 단독으로 수행하는 역할(direct photocatalysis)을 한다.²³ 또한, 귀금속 나노구조체의 크기, 모양, 차원, 주변 환경, 귀금속 나노구조체와 반도체 산화물 사이 근접 거리 등에 따라 광촉매 효율 및 효율 증감의 원인 해석이 달라지므로 촉매 구조 및 디자인 전반에 있어 체계적인 고려가 필요하다.²⁴ 귀금속 나노구조체를 이용한 광촉매 설계 시 효율 향상을 위해 고려되어야 할 사항은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있는데, 1) 귀금속 나노구조체 및 반도체 산화물에서 생성된 전자-정공(electron-hole) 쌍의 재결합(recombination)을 효과적으로 방지하는 시스템인지, 또는 2) 광촉매의 빛 흡수 및 이용률을 높일 수 있는 시스템인지로 분류하여 설명할 수 있다. 본문에서는 현재까지 출판된 광촉매 합성 및 효율 향상 등에 대한 실험 및 리뷰논문을 토대로,²³⁻²⁵ 유기물 분해 및 오염물 정화, 물분해(water splitting)를 통한 수소(H₂) 및 산소(O₂) 발생 등에 사용되는 광촉매에 한정하여 유형별로 몇 가지 주요 결과를 소개하고자 한다.

2.2.1 유기물 분해 및 오염물 정화

Cronin 그룹은 질소(N)와 불소(F)가 포함된 산화티타늄

(TiO₂) 필름 표면에 진공열 증착(thermal evaporation)을 통해 5 nm 두께의 금(Au) 도메인을 도입한 후, 532 nm 파장의 광원을 조사하면서 메틸 오렌지(methyl orange)의 분해 거동을 관찰한 결과, 한 시간 후 금이 도입된 산화티타늄의 경우 13%의 메틸 오렌지를 분해한 데 반해, 금이 도입되지 않은 산화티타늄은 1.4%의 메틸 오렌지만을 분해할 수 있었음을 확인하였다. 이는 금 도메인 주위 및 사이 간격에 집중된 근접 장(near-field)의 영향으로 산화티타늄의 광 이용률이 향상됨으로써 유효한 전자-정공 쌍 생성 및 분리가 증가했기 때문이다.²⁶ Yin 그룹은 질소와 탄소(C)가 도핑된 산화티타늄이 코팅된 산화규소(SiO₂) 입자 중간에 금 나노입자를 위치시키고 400 nm 이상 영역의 가시광선을 조사하면서 이 구조의 로다민 비(rhodamine B) 분해 거동을 관찰하였다. 이 경우, 금이 도입된 구조가 그렇지 않은 구조에 비해 월등히 높은 광촉매 효율을 보였고, 그 원인에 대해 1) 금 나노입자의 LSPR 현상에 의한 산화티타늄의 광흡수를 증가, 2) 금 나노입자의 플라즈몬 여기 및 산화티타늄 전도대(conduction band)로의 여기 전자 이동에 의해 용이해진 전자-정공 쌍 분리, 또는 3) 금 도입으로 인한 산화티타늄 구조 내 질소 도핑 향상 등으로 설명하였다.²⁷ Miki 그룹은 약 36 nm의 금 나노입자가 정렬된 2차원 구조 표면에 TMOs(trimethoxyoctylsilane) 층을 도입한 후 3.5 nm의 산화티타늄 나노입자를 정렬하고, 700 nm 파장의 광원을 조사하면서 메틸렌 블루(methylene blue)의 분해 거동을 관찰하였다. 산화티타늄이 700 nm 파장의 광원에 활성이 없고, 금 나노입자만 정렬된 구조의 경우 광촉매 효율이 매우 낮은 점을 바탕으로 산화티타늄에서의 여기 전자 발생 및 금 나노입자의 단독 촉매 작용 메커니즘을 배제하고, 금과 산화티타늄 사이 절연층이 존재하므로 금 나노입자의 플라즈몬 여기 및 여기 전자의 산화티타늄으로의 이동 메커니즘 역시 타당하지 않다는 결론을 내렸다. 결과적으로, 산화티타늄의 밴드갭(band gap, 371 nm)의 약 두 배에 해당하는 위치에서 2차원 금 나노입자 배열의 플라즈몬 밴드갭(755 nm) 나타나는 점을 토대로 산화티타늄의 이광자 흡수(two-photon absorption, TPA)를 가시광선 활성의 주요 원인으로 꼽았다.²⁸

한편, 본 연구진은 전형적인 금 나노입자/산화티타늄 복합체 시스템에서 최적의 성능을 발휘하는 광촉매 구조를 도출하기 위한 방법으로, 산화티타늄 표면에 도입된 금 나노입자의 크기 및 집적도를 다양하게 조절하였다. 5, 15 또는 30 nm 크기의 금 나노입자를 합성한 후, 표면이 아민기로 개질된 약 700 nm 크기의 산화규소@산화티타늄 코어-셸 구조 표면에 도입하거나, 산화규소@산화티타늄 코어-셸 나노입자 표면에 15 nm 크기의 금 나노입자를 도입하되 분포된 금 나노입자의 개수를 달리하였다. 420 nm 파장 이상의 가시광선을 조사하면서 산화규소@산화티타늄@금 나노입자의 메틸

렌 블루, 메틸 오렌지 또는 니트로페놀(*p*-nitrophenol)의 분해 거동을 조사한 결과, 산화규소@산화티타늄 표면에 15 nm 크기의 금 나노입자가 μm^2 당 700개 분포하는 광촉매의 경우 가장 높은 광촉매 활성을 기록하였고, 이 때 산화티타늄 및 산화규소가 가시광선에 의해 전자-정공 쌍을 생성할 수 없으므로, 금 나노입자가 가시광선을 흡수함으로써 여기 전자를 발생시키고, 이 전자가 산화티타늄의 전도대로 전달됨으로써 산화티타늄 표면에서의 광촉매 작용이 가능한 것으로 해석되었다.²⁹

2.2.2 물분해를 통한 산소 및 수소 발생

2.2.2.1 물분해 메커니즘

물분해를 통한 산소 및 수소 발생을 가능하게 하는 전략은 1) 미립자 촉매 시스템(particulate-based system) 및 2) 광전기화학소자(photoelectrochemical cell) 접근법 등 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 먼저, 미립자 촉매 시스템은 입자 또는 고체 분말 형태의 촉매가 수용액에 분산되어 있는 형태로, 한 반도체 물질에서 산소 및 수소 발생에 대한 각각의 반쪽 반응이 동시에 발생하기 때문에, 반도체의 밴드갭이 1.23 eV 이상이고 전도대 및 가전자대(valence band)의 위치가 물의 산화/환원 전위와 어울려야 하며, 반도체의 광 여기를 통해 생성된 전자-정공 쌍이 재결합되기 전, 효과적으로 분리되어 광촉매 표면에서 산소 및 수소 발생 반응에 참여할 수 있어야 한다. 따라서, 적절한 밴드갭 및 전도대/가전자대 위치를 가진 반도체성 광촉매 선정과 더불어 전자-정공 쌍의 분리 및 이동을 촉진하는 적절한 조촉매(co-catalyst)의 사용이 필수적이다. 산화티타늄 기반 광촉매가 가장 광범위하게 사용되는데, 광촉매의 밴드갭 이상의 빛이 조사되면 전도대에 여기 전자가, 가전자대에 정공이 분포하게 되고, 전자-정공 쌍이 분리되어 광촉매 표면으로 이동한 후 전자는 수소 발생 반응에, 정공은 산소 발생 반응에 참여하게 된다.³⁰

광전기화학 시스템에서는 산소 및 수소 발생에 대한 각각의 반쪽 반응을 수행하는 두 개의 전극, 즉 광전극(photoanode) 및 상대 전극(counter electrode)이 필요한데, 일반적으로 산소 발생을 위한 광전극으로는 N형(n-type) 반도체가, 수소 발생을 위한 상대전극으로는 금속 및 P형(p-type) 반도체가 이용된다. 광 조사에 의해 N형 반도체에서 전자-정공 쌍이

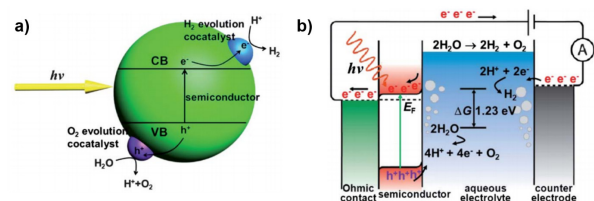


그림 5. 물분해 메커니즘 모식도.^{25d} (a) 미립자 촉매 시스템, (b) 광전기화학 소자 시스템.

생성되고, 정공은 N형 반도체와 전해질의 계면으로 이동하여 물을 산화시킴으로써 산소 가스를 발생시키고, 여기 전자는 상대전극으로 이동하여 물의 산화 과정 중 발생한 수소 이온과 반응하여 전극 표면에서 수소 가스를 발생시킨다. 상대전극으로 P형 반도체 등을 선택하는 경우, 조사되는 빛에 의해 상대 전극용 반도체가 직접 여기되어 전자를 생성하기도 한다. 광전기화학소자 접근법의 경우, 미립자 촉매 시스템과 달리 산소 및 수소 발생을 담당하는 위치 및 물질이 분리되어 있을 뿐 아니라 외부 전압 설정이 가능하기 때문에, 광전극의 경우 전도대의 위치보다 물의 산화 전위 대비 가전자대의 위치에 대한 고려가 선행되어야 하며, 보다 다양한 유형의 광전극 물질을 선택할 수 있다.³¹

2.2.2.2 선행 연구 사례

Linic 그룹은 질소가 도핑된 산화티타늄과 118 nm 크기의 은(Ag) 나노입자를 물리적으로 혼합하고 약 0.75 μm 두께의 광전극으로 제작한 후, 400-900 nm 파장 영역의 가시광선을 조사하면서 물분해를 통한 수소/산소 발생 및 광전류(photocurrent)의 변화 거동을 관찰하였다. 은 나노입자가 도입된 경우 그렇지 않은 경우에 비해 광전류가 10배 가량 증가하였고, 그 원인으로 1) 산화티타늄과 은 나노입자의 플라즈몬 밴드 공유, 2) 은 나노입자의 빛 산란(scattering) 효과, 3) 은 나노입자가 발현하는 근접 장의 영향이 산화티타늄 표면 전자-정공 쌍 생성을 유도함으로써 재결합에 의한 광촉매 효율 손실 방지가 가능함 점 등을 들었다.³² Guo 그룹은 질소가 도핑된 산화티타늄 나노시트(nanosheet)를 수직으로 성장시키고 전자 선 증착법(electron beam evaporation)을 이용하여 그 표면에 약 15 nm 크기의 금 나노입자를 도입한 후, 400 nm 파장 이상의 가시광선을 조사하면서 물분해 반응에서 반영된 광전류의 변화를 측정하였다. 금이 도입되지 않은 경우에 비해 금이 도입된 산화티타늄 나노시트 구조의 경우 향상된 광전류를 나타냈고, 이는 각 금 나노입자 주위뿐 아니라 산화티타늄 나노시트를 중간에 두고 양쪽에 분

포된 금 나노입자 사이에 집중, 강화된 근접 장이 산화티타늄의 광흡수 및 전자-정공 쌍의 생성을 증가시켰기 때문으로 유한차분법(finite-difference time domain, FDTD) 분석 등을 통해 해석되었다.³³

Han 그룹은 비중심대칭성(non-centrosymmetric)의 금-산화티타늄 나노입자 구조를 합성하고 400 nm 파장 이상의 가시광선을 조사하면서 물분해를 통한 수소 발생을 측정하였는데, 구조 특이성을 확인하기 위하여 동일한 크기의 금 나노입자 표면을 산화티타늄으로 코팅한 대칭형 구조체를 이용하였다. 광촉매 효율을 비교해 봤을 때, 50 nm 금 나노입자를 사용한 비중심대칭성 구조의 경우 대칭성 구조에 비해 3시간 후 약 1.7배 높은 수소 발생을 기록하였고, 이는 금 나노입자 양쪽의 비대칭적인 굴절률 분포에 따른 금 나노입자와 산화티타늄 입자 계면의 근접 장 강화 때문으로 설명될 수 있다. 이 때문에 산화티타늄 표면에서의 전자-정공 쌍 생성 및 광촉매 활성이 증가하였고, 또한 금 나노입자의 LSPR 효과에 의해 생성된 전자-정공 쌍의 전자가 산화티타늄에 전달되고 정공은 금 나노입자에 남게 됨으로써 재결합 역시 효과적으로 방지되는 결과를 가져왔다.³⁴

2.2.3 광촉매 활성의 극대화

앞서 언급했듯이, 광촉매 활성을 결정짓는 중요한 요인 중 한 가지인 광 활용률에 초점을 맞춰 광촉매 활성의 극대화 방안을 모색하자면, 자외선 및 가시광선을 흡수하는 광촉매에서 더 나아가 근적외선 흡수까지 가능한 광촉매 설계를 들 수 있다. 근적외선 활용이 가능한 물질 중 현재 가장 활발히 연구되고 있는 상향변환 나노결정(upconversion nanocrystals, UCN)은 란타넘족 원소(lanthanides)인 이터븀(ytterbium, Yb), 어븀(erbium, Er), 툴륨(thulium, Tm) 등의 도입을 통하여 두 개 이상의 저에너지 광자(근적외선 영역)를 흡수하여 하나의 고에너지 광자(자외선 또는 가시광선 영역)로 전환하는 성질을 보이기 때문에, 자외선 및 가시광선을 흡수하는 광촉매와 근접한 거리 내에 함께 혼성하면, 근적외선 영역의 광을 활용할 뿐만 아니라 광촉매가 귀금속 나노구조체와 혼성한

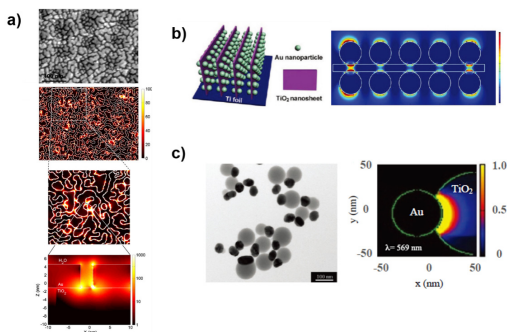


그림 6. 귀금속 나노구조체 도입으로 인한 귀금속 나노구조체-산화티타늄 계면에서 발생하는 근접 장 강화의 예. (a) Cronin 그룹 모델,²⁶ (b) Guo 그룹 모델,³³ (c) Han 그룹 모델.³⁴

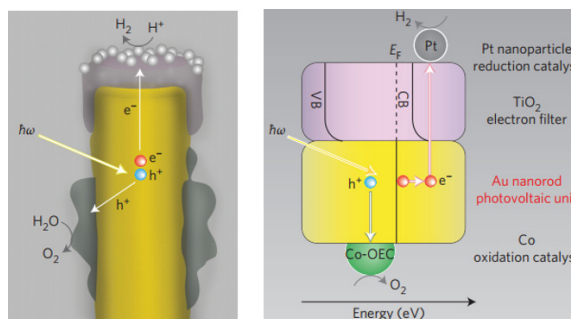


그림 7. Moskovits 그룹이 제안한 표면 플라즈몬 전자(hot electron) 및 표면 플라즈몬 정공(hot hole) 동시 이용 가능 광촉매 모델.³⁸

경우처럼 광촉매의 광 흡수율을 증가시킴으로써 유효한 전자-정공 쌍의 생성에 효과적일 수 있다.³⁵ 또한 상향변환 나노입자는 귀금속 나노구조체와 근접한 거리 내에 함께 존재하면, 에너지 전달을 통해 상향변환 효율이 높아지거나 귀금속 나노구조체의 근접 장이 더욱 강화되는 현상을 보이기 때문에,³⁶ 상향변환 입자와 귀금속 나노구조체를 광촉매와 함께 배치하여 삼상분 복합계(상향변환 나노입자/귀금속 나노구조체/광촉매)를 제조할 경우 향상된 상향변환 또는 근접장 효과에 의해 이성분 화합물(상향변환 나노입자/광촉매 또는 귀금속 나노구조체/광촉매)보다 광촉매 효율 향상 측면에서 강점을 가질 수 있다. 아직 관련 연구의 진척도가 미미하지만, 최근에 보고된 실례는 이 접근법이 유효함을 입증하였다.³⁷ Liu 그룹은 산화아연(ZnO)과 카드뮴 텔루라이드(cadmium telluride, CdTe)의 혼합 광촉매에 약 30 nm 크기의 Er 및 Yb 이온이 도입된 이트륨 화합물(NaYF₄)과 약 6-8 nm 크기의 금 나노입자를 함께 도입한 후, 980 nm 파장의 광을 조사하면서 이 때 발생하는 광전류를 측정하였다. 산화아연이나 CdTe 모두 근적외선에 의해 전자-정공 쌍을 생성할 수 없으나, 상향변환 나노입자 도입으로 인한 530 nm 및 650 nm 파장의 가시광선 발생으로 인해 CdTe가 여기될 수 있었고, 생성된 전자는 산화아연을 통해 상대전극(백금, Pt)으로 전달되어 수소 발생에 관여하고, 생성된 정공은 산소 발생을 가능하게 하였다. ZnO/CdTe/UCN 광촉매에 비해 ZnO/CdTe/UCN/AuNP 광촉매는 3배 이상 증가된 광전류를 기록하였고, 이는 금 나노입자 도입으로 인해 발생한 근접 장이 상향변환 나노입자의 발광을 강화했기 때문으로 해석되었다.

이 밖에도, 유효한 전자-정공 쌍의 발생 및 그 수의 증가 역시 광촉매 효율을 향상시키는 요인이 될 수 있다. 앞서 다양한 실험예를 통해 소개했듯이, 대다수의 연구진이 귀금속 나노구조체가 발현하는 근접 장 강화 효과에 의한 산화티타늄의 광촉매 효율 향상 규명에 집중했다면 더 나아가, Moskovits 그룹은 금 나노막대(nanorod) 한 쪽 면에는 산화티타늄과 백금 구조체를, 다른 면에는 코발트(Co) 구조체를 도입한 후 410 nm 파장 이상의 가시광선을 조사함으로써 금 나노막대가 직접 전자-정공 쌍을 생성하고 이 고에너지의 표면 플라즈몬 전자(hot electron)와 표면 플라즈몬 정공(hot hole)이 각각 백금 표면 및 코발트 나노구조체 표면에서 물 분해를 통한 수소 및 산소 발생을 수행하는 시스템을 고안해냈다. 이 연구에서, 다양한 파장 영역의 광을 조사하면서 동일 구조체의 수소 및 산소 발생의 변화를 측정하거나 금 나노막대의 흡수 스펙트럼과 입사된 광의 파장 별 광전류 생성 효율 등을 비교함으로써, 산화티타늄은 금 나노막대에서 발생한 전자를 백금 표면으로 이동시키는 역할을 할 뿐 광촉매 효율에 기여할 수 있는 전자-정공 쌍 생성에 크게 관여하지 않음을

증명하였고, 이로써 귀금속 나노입자의 표면 플라즈몬 여기에 의해 생성된 모든 전하가 광촉매 작용에 효과적으로 기여할 수 있음을 입증한 좋은 예시가 되었다.³⁸

2.2.4 향후 연구 전망

유기물 분해 및 오염물 정화의 경우 촉매 작용을 통해 열이 발산되는 반면(발열 반응), 물분해 반응은 주변의 열을 흡수하며 일어난다(흡열 반응).^{23,32} 반도체성 광촉매의 경우 시스템 주변의 온도가 증가함에 따라 촉매 반응 속도가 감소하지만 귀금속 나노구조체의 경우 시스템 주변의 온도가 증가함에 따라 촉매 반응 속도가 함께 증가하기 때문에,³⁹ 앞서 언급한 Moskovits 그룹 모델처럼 물분해를 통한 수소 및 산소 발생의 주 역할이 귀금속 나노구조체로부터 기인하는 경우 hot electron/hot hole 뿐 아니라 플라즈몬 열(plasmon heating)까지 이용할 수 있기 때문에 플라즈몬 광열 전환(plasmonic photothermal conversion)에 의해 광촉매 효율 향상을 기대할 수 있다.^{25d} 플라즈몬 열은 외부에서 조사된 빛을 귀금속 나노구조체가 흡수하여 표면 플라즈몬을 여기시키고 이 표면 플라즈몬이 귀금속 나노구조체 격자 내부의 진동을 일으켜 귀금속 나노구조체 내부에 열을 발생시키는 현상으로 자연스럽게 이 열이 촉매 작용이 일어나는 주변 시스템으로 전달되는데, 다수의 연구진들이 귀금속 나노구조체의 플라즈몬 열을 이용하여 에탄올 개질(reforming)이나 에틸렌 산화(ethylene oxidation) 반응 등을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 보고한 바 있다.^{39,40}

또한, 현재까지 근접 장 강화 등을 발현하여 광촉매 효율 향상에 기여하는 물질로 금, 은과 같은 귀금속 나노구조체 사용이 일반적이었고, 이는 광촉매 효율 측면과는 별개로 가격적인 측면에서 상용화로의 개진을 힘들게 했다. 이런 맥락에서, 귀금속 나노구조체를 대체할 수 있는 새로운 물질에 대한 탐색이 수반될 필요가 있는데, 최근 연구에 따르면 알루미늄(aluminium, Al), 구리(copper, Cu), 산화인듐(indium tin oxide, ITO), 산화텅스텐(tungsten oxide, WO₃) 또는 그래핀(graphene) 등이 적합한 후보로 주목 받고 있다.^{25d,41} 주로 가시광선이나 근적외선 영역에서 LSPR 현상을 보이는 귀금속 나노구조체와 달리, 비귀금속 기반 플라즈몬 나노구조체의 경우 물질의 고유 특성에 따라 자외선, 가시광선, 근적외선 및 원적외선 영역까지 LSPR 현상이 발현되고, 또한 귀금속 나노구조체처럼 물질의 모양이나 크기, 물질 간 거리 조절 등을 통해 LSPR 밴드를 용이하게 조절할 수 있기 때문에, 단독으로 혹은 귀금속 나노구조체와 혼재하여 사용할 경우 광촉매 시스템에서 광 이용률을 크게 높이고 이에 따른 광촉매 효율 향상을 수반함으로써 경제적인 이점과 함께 작용하여 광촉매의 대량 생산 및 보편화/보급화에 크게 이바지할 수 있을 것으로 예상된다.

2.3 발광 현상

표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 현상을 발광 소재(light emitting material) 또는 소자에 접목시켜 그 물성과 성능을 향상시키는 연구도 최근 점증적인 관심을 끌고 있다. 해당 분야의 연구는 향후 디스플레이 소자와 바이오 이미징 등의 분야에 우선적으로 새로운 가치를 부여할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 목적을 구현하기 위해서 먼저 플라즈모닉 나노구조체(plasmonic nanostructure)와 발광체(light emitter) 간의 상호 작용에 대한 기본적인 현상을 이해하는 것이 선행되어야 할 것으로 사료된다.

발광체와 플라즈모닉 나노구조체가 물리적으로 인접하는 경우 극단적으로 상반된 현상이 관찰되는 경우가 있다. 즉, 발광체가 발현하는 빛이 플라즈모닉 나노구조체에 포집되어 소멸되는 현상(plasmonic quenching, 그림 8 왼쪽)과 표면 플라즈몬 에너지가 발광 에너지에 공명을 통해 전달(resonance energy transfer, RET)되어 빛이 증폭되는 현상(metal-enhanced fluorescence, MEF, 그림 8 오른쪽)이 그것이다. 전자의 경우 대개 발광체와 금속이 매우 근접한 경우 관찰되며 관련 학계에서는 직접 에너지 전이(direct energy transfer, DET)라는 용어로 해당 현상을 지칭하고 있다. 반면 MEF 현상의 경우 발광체와 금속 간 거리가 적절히 유지되는 경우 관찰될 수 있으며 정확한 메커니즘은 보다 심도 있고 체계적인 연구를 통해 규명되어야 할 것으로 판단되며, 대표적으로 발광체의 형광 에너지가 방사적으로(radiatively) 표면 플라즈몬을 여기시키고 순차적으로 표면 플라즈몬 에너지가 비방사적으로(non-radiatively) 발광체로 전달되는 연속적인 사건의 결과로 해석되고 있다. 참고로 MEF는 광의의 개념으로써 구체적으로 공명 에너지 전이(resonance energy transfer, RET), 보다 세부적으로 플라즈몬 공명 에너지 전이(plasmon resonance energy transfer, PRET)라는 용어로서 관련 학계에서는 해당 현상을 묘사하고 있다. 즉, RET 효과가 DET 효과를 상회하는 정도로 발휘되면 MEF 현상이 도출되는 것으로 이해할 수 있다. RET를 유도할 수 있는 발광체-금속 간 최적 간격은 발광체의 유형(양자점, 염료, 형광체, 인광체, 기타 다양한 발색단), 형상, 크기, 배열, 주변 여건 등의 다양한 매개 변수에

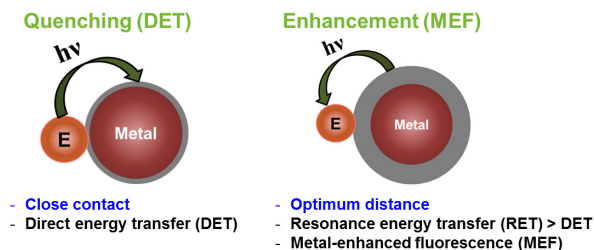


그림 8. 발광체와 금속 간 거리에 따른 발색의 소멸 (왼쪽) 및 향상 (오른쪽) 현상에 대한 모식도(단, E: emitter).

따라 정의되어야 하며 개별적인 발광체-금속 조합에 따라 매번 새롭게 탐색되어야 하는 번거로운 실험 연구가 요구되므로 일반화시켜 정의하기가 곤란한 측면이 있다.

현재까지 보고된 다양한 사례를 검토하면 후자보다 전자의 현상이 관찰되는 경우가 일반적이며 MEF 현상을 유도하기 위해서는 세심한 설계와 제조 조건이 수반되어야 하는 것으로 이해된다. 이에 본 고찰에서는 편이상 두 가지 사건을 각각 SPR에 의한 소멸(SPR quenching)과 향상(SPR enhancement)으로 각각 지칭하고 기존 연구 결과들을 소개한 후 향후 연구의 방향과 전망을 간단히 정리해보고자 한다. 최근 보고된 일련의 관련 연구 성과들을 참고하기 바라며,⁴² 본 연구진이 최근 표면 플라즈몬의 발광 현상에 미치는 효과에 대한 근본적인 메커니즘 및 대표적인 응용 분야에 대해 정리한 리뷰 논문도 참고가 되기를 바란다.⁴³

2.3.1 SPR Quenching

초기의 선구적인 연구 결과의 하나로써 T. A. Klar와 W. J. Parak 공동 연구진은 금 나노입자와 Cy5 분자간 간격을 한 가닥 사슬 DNA로써 2-16 nm 수준에서 조절하고 형광 양자 효율의 감소를 시간 분해 형광 분광계를 이용하여 연구하였다.⁴⁴ I. L. Medintz와 H. Mattoussi 공동 연구진은 CdSe-ZnS 양자점의 형광이 주변의 금 나노입자 받개(AuNP acceptor) 배열에 의해 quenching 되는 현상을 단백질 링커를 활용하여 간격을 조절하면서 모니터링 하였다. 그 결과 AuNP에 의한 양자점 형광의 비방사적인 quenching 현상은 고전적인 Foester 반경을 상회하는 쌍극자-금속 간 원거리 상호 작용에 기인함을 보고하였다.⁴⁵ J. Plain 연구진은 금 나노입자와 양자점 조합의 발광 현상에 대해 금 나노입자의 크기와 양자점 간격의 함수로 quenching과 enhancement 조건을 규명한 바 있다.⁴⁶ L. A. Peteanu 연구진은 다양한 종류의 염료와 금 나노클러스터 시스템에 대해 염료의 흡수/발광 파장 및 표면 플라즈몬 밴드의 중첩 정도 및 입자 크기 등에 따른 형광 quenching 현상에 대해 체계적으로 고찰하였다.⁴⁷ P. Tinnefeld 연구진은 염료와 금 나노입자간 거리를 DNA origami로써 나노미터 수준에서 정밀하게 제어하고 단분자 형광 기법을 이용하여 quenching 현상에 따른 형광의 세기와 수명에 대해 조사하였다.⁴⁸ 최근 P. Mulvaney와 U. Bach 공동 연구진은 Au@SiO₂ Core-Shell 나노입자를 이용하여 실리카 표면에 염료 입자를 흡착시키고 겹칠 두께로써 간격을 조절하여 형광 quenching 현상을 다양한 흡수 영역을 갖는 염료 분자들을 대상으로 체계적으로 고찰하였다.⁴⁹

2.3.2 SPR Enhancement

2.3.2.1 근접 장 증폭(Near Field Enhancement, NFE)

SPR 효과에 의한 발색 성질이 향상되는 메커니즘 가운데

입사하는 광자와 표면 플라즈몬의 공명의 결과 생성된 증폭된 전자기장에 의한 근접 장 증폭(near field enhancement, NFE)에 의한 기여가 잘 알려져 있다. 초기에 P. N. Prasad 그룹은 은 나노입자 표면에 흡착된 유기분자의 이광자 형광 성질에 미치는 표면 플라즈몬에 기인한 근접 장 효과에 대해 보고한 바 있다.⁵⁰ J. R. Lakowicz 연구진은 은 나노입자 단량체와 이량체 표면에 흡착된 Cy5 단분자 형광 성질을 고찰하여 각각 7배 및 13배 증폭된 형광 세기를 유도하였다. 형광 수명은 단량체보다 이량체에서 훨씬 감소한 것을 관찰함으로써 형광체와 금속 간에 근접 장에 의한 상호 작용을 입증하였다.⁵¹ M. A. Noginov 연구진은 44 nm 크기의 금 나노입자에 염료가 흡착된 실리카 껍질로 구성된 core-shell 나노입자를 바탕으로 실리카 쉘의 존재로 인한 흡수의 감소를 국소 표면 플라즈몬 및 SPPs 여기 효과로 만회하는 조건을 구축하였다.⁵²

최근 형광체를 모델로 설정하여 귀금속 나노구조체가 광학적 흡수 및 발광 현상을 제어함으로써 다양한 광소자와 광전자 소자들(태양 전지, 발광소자, 바이오센서, 고분해 형광 현미경 등)의 성능을 향상시킬 수 있는 가능성이 풍부함을 폭넓게 고찰한 리뷰 논문이 있다.⁵³

2.3.2.2 공명 에너지 전달(Resonance Energy Transfer, RET)

다음으로 공명 에너지 전달(resonance energy transfer, RET) 효과에 의한 발광 성질의 향상 연구에 대해 정리해보고자 한다. 초기에 M. Artemyev 연구진은 금 콜로이드 표면에 위치한(CdSe)ZnS core-shell 양자점의 형광 성질을 고분자 다층박막을 이용하여 양자간 간격을 제어함으로써 연구한 바 있다.⁵⁴ 이 연구에서 간격이 약 11 nm 인 경우 약 5배의 최대 향상 효과를 나타냄을 보고하였다. 국내의 박성주 연구진은 InGaN/GaN 다중 양자 우물(multiple quantum well, MQW)을 이용한 청색 발광 다이오드(light emitting diode, LED)에 은 나노입자를 도입하여 표면 플라즈몬효과에 의해

광출력 효율이 약 32배 가량 향상되는 연구 결과를 보고한 바 있다.⁵⁵ 또한 M. A. Noginov 연구진은 2009년 Nature에 게재한 연구를 통해 표면 플라즈몬의 NFE 및 RET 효과에 대해 총괄적으로 고찰한 바 있다.⁵² 비슷한 시기에 금 나노입자 주변에 배치된 쌍극자 앙상블(ensemble)의 상호 협조적인 발광 효과를 plasmonic Dicke 효과로써 이론적으로 규명한 연구가 보고된 바 있다.⁵⁶

2.3.2.3 발광체 구성에 따른 표면 플라즈몬 효과 연구

상기 소개한 바와 같이 플라즈몬 나노구조체와 발광체 간의 상호 작용에 관한 선구적인 연구들은 대부분 단일 성분인 형광체와 귀금속으로 구성된 계에 대해 수행되어 왔다.^{20d,54,57} 한편 두 개 이상의 발광체와 귀금속으로 구성된 시스템에 대한 연구도 점점 관심을 끌고 있으며 대표적으로 형광 주개(donor)와 받개(acceptor)로 구성된 짝이 나타내는 형광 공명 에너지 전이(fluorescence resonance energy transfer, FRET) 현상에 미치는 플라즈몬 효과에 대해 연구가 집중되는 경향이 있다.⁵⁸ 특히 FRET 현상은 세포 이미징이나 바이오센싱 분야에 광범위하게 이용되고 있으므로 해당 연구에 진전이 있다면 보다 효과적인 응용 분야를 창출할 수 있을 것으로 기대된다.

A. L. Bradley 연구진은 SPR이 FRET 현상에 미치는 영향을 양자점 사이에 금 나노입자가 위치한 샌드위치 모델을 이용하여 고찰하고 FRET 속도 및 Foerster 반경이 각각 약 80 배 및 103% 증가한다고 보고한 바 있으며,⁵⁹ 후속 연구에서 금속 나노입자의 크기 효과도 검증한 바 있다.⁶⁰ D. Boudreau 연구 그룹은 다층막 core-shell 모델을 기초로 실험을 수행하여 FRET 효율과 반경이 각각 4배 및 30% 정도 증가함을 보고하였고,⁶¹ 공액고분자와 Ag@SiO₂@(SiO₂+FITC)로 구성된 시스템에 대하여 상호간 간격을 최적화하고 은이 존재함에 따라 FRET 효율이 10배 이상 향상되고 Foerster 반경도 35 Å (50 → 85) 만큼 증가하였음을 보고하였다.⁶² 마지막으로 최근 본 연구진은 금 나노입자와 양자점-염료로 구성된 FRET 짝으로 구성된 core-shell 나노입자를 설계하고 금 나노입자-양자점 주개 및 양자점 주개-염료 받개 간의 간격을 실리카 층으로 동시에 조절함으로써, SPR에 의한 양자점 주개로의 RET 효과, NFE에 의한 염료의 직접적인 여기 효과 및 FRET 효과를 동시에 최대화시키는 모델을 제시한 바 있다(그림 9).⁶³ 해당 결과를 참고하면 임의의 플라즈몬 나노구조체와 발광체 간의 조합에 따라 발광 성질을 극대화시킬 수 있는 맞춤형 최적화 모델을 개별적으로 도출할 수 있을 것으로 기대된다.

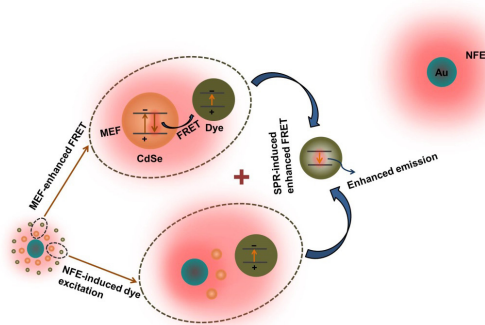


그림 9. AuNP, CdSe donor 및 S101 acceptor로 구성된 core-shell 나노입자에서의 표면 플라즈몬의 총괄적인 효과에 의한 향상된 FRET 현상 발현 개념도.⁶³

2.4 생의학적인 진단 및 치료

귀금속 나노구조체의 화학적 안정성과 표면 플라즈몬 공

명(SPR) 현상에 기인한 광학적 특성으로 인해 질병의 진단과 치료에 쓰일 수 있는 가능성이 대두되어 귀금속 나노구조체를 이용한 테라노시스(theranosis, 진단(diagnosis)과 치료(therapy)의 복합어) 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁶⁴ 특히, 암세포조직의 빠른 성장 때문에 과다발현 되는 혈관내피세포 성장 인자(vascular endothelial growth factor, VEGF)로 인해 혈관 생성이 일반 조직에서보다 훨씬 일어나 천공이 있는 혈관들이 암 조직 주변에 위치하게 되므로, 나노입자가 생체에 투여되었을 때 일반 조직보다 암 조직에 특이적으로 더 많이 위치하게 되는 향상된 투과 및 체류(enhanced permeability and retention effect, EPR) 효과를 보이게 된다. 뿐만 아니라 테라노시스 활용을 위해서는 약 물이나 생체적합성 분자 등을 부착시키는 것이 필수적인데, 귀금속 나노입자는 표면 개질이 용이한 장점을 가지고 있다.⁶⁵ 따라서 차세대 암 진단 및 치료 물질로의 활용이 기대되고 있다.

2.4.1 진단(Diagnosis)

질병의 진단 기술은 크게 이미징(imaging)과 센싱(sensing)으로 구분하여 설명할 수 있다. 금 나노입자는 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)으로 인한 산란 및 흡수 단면적(scattering/absorption cross section)이 크기 때문에 이미징제(imaging agent)와 센싱 물질로써 활용이 용이하다. 또한 귀금속 나노입자의 LSPR이 주변 환경의 굴절률 변화, 다른 입자 간의 거리에 따라 민감하게 반응하여 광학센서 변환기(transducer)로서도 응용될 수 있다.

2.4.1.1 이미징(Imaging)

이미징에 필요한 대조 작용제(contrast agent)로써 귀금속 나노입자를 전산화 단층촬영(computer tomography, CT)⁶⁶과 자기공명영상(MRI),⁶⁷ 초음파 이미징⁶⁸ 등에 활용하려는 연구가 다양하게 진행되고 있다. 귀금속 나노입자의 우수한 광학적 성질 뿐만 아니라 귀금속 나노입자에 생체적합성을 부여하고 혈액 내에서 오래 순환할 수 있도록 티올(thiol) 작

용기를 이용하여 polyethylene glycol(PEG)이나 DNA, RNA, 펩타이드 등을 공유결합으로 부착시킬 수 있어 생의학적 응용에 긍정적인 면을 가지고 있다. 예를 들어, 근적외선을 강하게 흡수하는 금 나노막대를 PEG로 개질하여 PBS 용액에 분산시켜 종양을 가진 쥐의 꼬리 정맥에 주사하였을 때, 주입 24시간 후 EPR 효과로 인해 암세포 부위에 금 나노막대가 선택적으로 위치되어 근적외선 투과 이미징제로 활용될 수 있었다(그림 10a 가운데).⁶⁹ 또한 표적 부위에 특이적 결합을 하는 리간드 등을 부착시켜 선택성을 부여시킬 수도 있다. El-Sayed 그룹은 악성 종양 세포의 표면에만 특이적으로 붙는 상피 성장 인자 수용체 항체(anti-epidermal growth factor receptor antibody)를 금 나노막대 표면에 개질하여 일반 세포보다 종양 세포에서 특이적으로 금 나노막대의 분포도가 높아서 강한 산란을 일으켜 성공적으로 종양 세포 이미징을 한 연구를 소개하였다.⁷⁰

2.4.1.2 센싱(Sensing)

2.4.1.2.1 국소 표면 플라즈몬 공명 센싱(Localized SPR (LSPR) Sensing)

귀금속 나노입자의 표면에 존재하는 자유전자 흐름의 파수벡터(wavevector)와 일치하는 파장대의 빛과의 공명이 일어나며, 강한 전자기장을 유도하며 이 때의 파장을 LSPR 밴드(LSPR band)라고 지칭한다. 귀금속 나노입자의 형태, 조성, 입자간 거리, 주변의 굴절률 등에 따라 LSPR 밴드의 파장이 달라진다. 이러한 원리를 이용한 센싱을 LSPR 센싱이라고 한다. 관련 연구 성과는 상당히 많은 편이나 지면 관계상 본고에서는 대표적인 리뷰 논문들을 소개하는 것으로 대신하고자 한다.⁷¹

LSPR 센싱을 위해 필요한 요건은 세가지 정도로 간추릴 수 있다. 굴절률에 따른 광학적 변화를 유도하는 플라즈몬 나노입자와 센싱의 표적(target) 물질, 그리고 나노입자가 표적 물질에 의해서만 광학적 변화를 일으키도록 유도하는 리간드(ligand)가 그것이다(단, 굴절률 센싱과 같은 일차적인 센싱에는 리간드는 불필요함). Singamaneni 그룹에서는 전자 기장이 증폭되어 발현되는 금 나노막대의 양 끝에 선택적으로 센싱이 일어나도록 하기 위한 LSPR 센서를 디자인 하였다(그림 10b, c).⁷² 금 나노막대 표면에 리간드 물질을 붙이는 대신, 특정 단백질을 주형(template)으로 양 끝에 붙이고 실리카 층을 형성시킨 후 주형 단백질을 떼어내는 단계를 거쳐 LSPR 센서 입자를 제작하고, 표적 단백질 용액과 혼합하기 전과 후의 흡광도를 비교하여 LSPR 밴드의 위치가 변화하였는지를 통하여 간편히 센싱을 할 수 있음을 보여주었다. 또 다른 형태의 LSPR 센싱 예로써 외부의 자극(표적 물질 혹은 환경 변화)로 인해 입자가 회합하거나 분리되는 현상을 이용하여 LSPR 밴드의 이동을 유도하여 센싱을 하는 것이다. 한 예

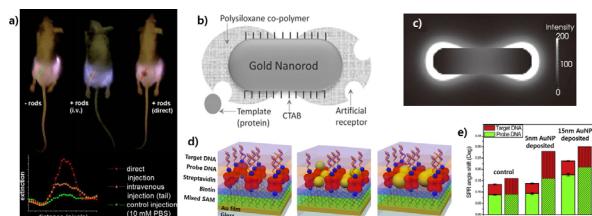


그림 10. (a) 금 나노막대 이미징제를 이용한 근적외선 투과 이미징,⁶⁹ (b) 인공항체가 코팅된 금 나노막대 센서의 모식도,⁷² (c) LSPR 밴드를 보이는 파장대의 빛을 조사했을 때의 금 나노막대의 전자기장 분포를 보여주는 FDTD 시뮬레이션 결과,⁷² (d) 금 나노입자를 도입하여 감도 향상을 유도한 LSPR 센서칩의 모식도 및 (e) 센서칩의 구조에 따른 DNA 혼성화 검출 실험 결과(일반 막대그래프)와 RCWA 시뮬레이션 결과(빛금)의 막대그래프.⁷⁶

로 금 나노입자의 표면에 체내에 존재 가능한 중금속 이온과 배위 결합을 할 수 있는 화합물로 개질하고, 중금속 이온을 입자 용액에 주입하였을 때 금 나노입자 표면의 리간드들이 배위 결합을 일으켜 금 나노입자들이 서로 가까워지게 되면서 큰 LSPR 밴드의 변화를 일으키며, 이러한 입자들간의 회합 반응은 2가 중금속 이온에 더 선택적이며 가역적 반응인 것이 관찰되었다.⁷³

LSPR 센싱의 경우, 플라스몬 나노입자들이 가지는 표면 플라스몬의 감쇠 길이(decay length)가 표면 플라스몬 폴라리톤 공명(PSPR) 센싱에 비해 짧고 전파 길이(propagation length)가 없으며 굴절률 변화에 따른 감도가 PSPR 센싱에 비하여 작지만, 개별 나노 입자 자체로도 센서로서의 역할을 할 수 있다는 장점이 있으며, 프리즘이나 SPR 분광기와 같은 특별한 장비가 없이 흡광도 측정만으로 검출이 가능하다는 점에서 유비쿼터스(ubiquitous) 의학 시스템으로의 적용이 기대된다.

2.4.1.2.2 표면 플라스몬 폴라리톤 공명 센싱(Propagating SPR (PSPR) Sensing)

SPR 현상을 이용한 대표적인 응용으로 SPR spectroscopy를 꼽을 수 있다. PSPR 센싱은 LSPR 센싱보다 더 큰 전기장이 유도되므로 감도가 뛰어나다.⁷⁴ 또한 실시간-비표지 방식의 검출이 가능하기 때문에 단백질-기질(substrate), DNA-RNA, 항원-항체 반응 등의 반응 속도 등을 실시간 관찰할 수 있어 생물학적 연구에 크게 이용되고 있다. 일반적으로 50 nm 두께의 금 기판이 SPR 센서칩으로 사용이 되며, 실시간-비표지 검출이라는 장점에도 불구하고 크기가 작은 분자나 매우 낮은 농도의 물질 검출에는 한계가 있어, 대표적으로 미량 분석에 많이 사용되는 효소면역분석법(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)과 대등한 검출한계를 보이기 위한 노력이 많이 진행되고 있다.

SPR 센싱의 감도 향상을 위한 접근법 중 나노기술을 이용하는 방법으로 크게 두 가지를 들 수 있다. 1) SPR 센서칩 표면에 나노구조체를 도입을 하거나, 2) 나노입자 등을 표지(label)로 활용하여 굴절률 변화를 증폭시키는 방법이 있는데, 전자의 경우 SPR 센싱의 장점인 비표지 검출 방식이지만 감도 향상의 정도가 높지 않은 반면, 후자의 접근법은 매우 높은 감도 향상을 보이는 반면 표지가 이용된다는 단점이 있다.⁷⁵ 예를 들어 일반적인 SPR 센서칩에 금 나노입자 배열을 도입, 금 기판이 가지는 PSPR 성질과 두 가지 크기의 금 나노입자의 LSPR의 결합을 유도하여 더 증폭된 전기장장을 구현하여 높은 감도를 얻으려는 연구가 진행되었다.⁷⁶ 금 기판에 금 나노입자를 무작위적으로 분포시켜 비표지 방식으로 검출하였는데, 크기에 따른 효과를 비교하기 위해 약 5 nm 직경의 금 나노입자와 15 nm 직경을 가진 금 나노입자를 각

각 도입시켜 DNA 혼성화 검출을 실시하였고, 15 nm의 입자가 도입된 센서칩이 금 나노입자가 없는 것에 비해 약 32.5%의 감도 향상을 보였다. Rigorous coupled-wave analysis (RCWA) 시뮬레이션을 통해 금 나노입자 크기에 따른 SPR 커플링 효과에 의한 감도 향상인 것을 입증하였다. 한편, 나노입자를 샌드위치 모델(sandwich assay)에 센싱 태그로서 사용한 연구에서는 은@금 코어-셸 나노삼각형,⁷⁷ 금 나노막대⁷⁸ 등 다양한 플라스몬 나노구조체가 활용되었고 약 30-40배의 높은 감도 향상이 관찰되었다.

2.4.2 치료(Therapy)

다양한 형태와 종류의 귀금속 나노구조체 중에서도 근적외선의 빛을 흡수하는 물질이 의학 생물 분야에서 크게 주목받고 있다. 인체에 흡수되거나 세포핵 내 유전자에 유해한 영향을 미치는 자외선, 가시광선과는 달리 650~1350 nm의 파장을 가지는 근적외선은 체내 투과도가 높기 때문에 이 파장대의 빛에만 반응하는 물질을 이용한 치료가 가능해진다면, 부작용이 적고 효과적인 국소치료가 가능해질 것이다.⁷⁹ 따라서 근적외선 민감성 나노입자를 이용한 암 치료 기술이 개발된다면, 매해 사망률이 증가하는 암에 대항할 수 있을 것으로 전망된다. 나노 물질을 이용한 여러 암 치료 방법에는 기존에 사용되는 항암 약물을 전달하는 약물 전달(drug delivery), 광열 치료(photothermal therapy)와 광역학 치료(photodynamic therapy)로 크게 분류할 수 있으며, 막대 형태나 삼각형, 셸(shell) 형태 등 이방성(anisotropic) 금 나노입자와 같이 근적외선을 흡수하는 입자를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.4.2.1 약물전달(Drug Delivery)

기존의 항암 약물 치료 방법은 항암 약물의 표적이 일반적 으로 존재하는 DNA나 microtubule 같은 생체 물질이고, 빠르게 성장하는 세포의 분열 증식을 억제하도록 만들어졌으므로 약물이 일반 세포에까지 영향을 미치게 되기 때문에 항암 약물 치료 후 골수, 구강 내 세포 등이 손상을 입고 머리카

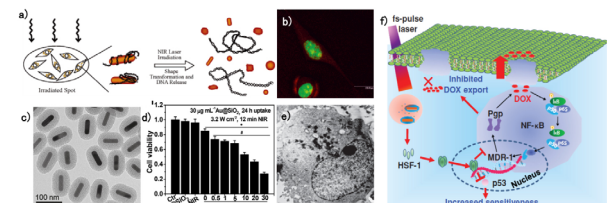


그림 11. (a) 광열 효과로 인한 녹색형광단백질 발현 DNA의 방출 메커니즘의 모식도 및 (b) 녹색형광단백질이 발현된 세포핵의 형광 이미지,⁸² (c) 메조세공성 실리카가 코팅된 금 나노막대의 TEM 사진,⁸³ (d) 항암약물이 탑재된 금 나노막대 캐리어의 효과를 보여주는 세포 생존의 막대그래프 및 (e) 금 나노막대 캐리어가 세포 내 lysosome에 위치하는 것을 보여주는 이미지, (f) 항암 약물과 금 나노막대의 광열 효과로 효과적인 항암 치료가 가능함을 제시하는 메커니즘 모식도.⁸³

락이 빠지는 등의 부작용이 일어난다. 따라서 이러한 부작용을 줄이는 방안으로 나노물질을 이용한 표적 약물 전달을 들 수 있다.⁸⁰ 약물의 방출은 단순 확산에 의해 일어나거나, 플라스모닉 나노입자의 광열 효과를 이용하여 일으킬 수 있다. Niidome와 Yamada 그룹에서는 금 나노막대를 phosphatidyl choline으로 코팅하고, 여기에 plasmid DNA를 부착시켜 근적외선 펄스 레이저(1064 nm)를 조사하여 금 나노막대의 장축(longitudinal) 플라스몬 밴드가 여기되어 광열 효과를 보임과 동시에 금 나노막대의 형태 변화가 일어나 표면의 DNA가 방출되는 것을 고찰하였다.⁸¹ 또한 이 현상을 세포실험 상에서 고찰한 연구도 수행되었다(그림 11a, b).⁸² 녹색형광 단백질(enhanced green fluorescence protein) 발현 DNA를 부착한 금 나노막대를 HeLa 세포에 내재시킨 후 근적외선 레이저 조사 여부에 따른 녹색형광단백질의 발현 여부를 관찰하였을 때, 레이저가 조사된 국부에서만 녹색형광단백질이 발현되는 결과를 얻었다. 이러한 연구 결과들은 DNA나 RNA, 항암 약물들을 플라스모닉 나노캐리어(nanocarrier)로 전달하였을 때 근적외선을 조사한 부위에서만 약물 방출을 일으켜 세밀한 약물 전달이 가능하다는 점을 부각시켰고, 항암 치료의 부작용을 극복할 수 있는 가능성을 보여주었다.

또한, 금 나노막대를 메조세공성 산화규소(mesoporous silica)로 코팅한 후 항암 약물인 doxorubicin을 탑재시켜 암 세포 생존율(cell viability)이 감소하고 약물 저항이 줄어드는 효과를 관찰하였다(그림 11c, f).⁸³ 이 연구에서는 단순한 약물 전달 뿐만 아니라 근적외선 레이저를 조사하여 광열 효과까지 동시에 이용함으로써, P-glycoprotein(Pgp)와 mutant p53의 발현이 억제되어 약물 저항이 줄어들어 플라스모닉 나노캐리어를 이용한 더욱 효과적인 표적 약물 치료가 가능함을 제시하였다.

2.4.2.2 광열 치료(Photothermal Therapy)

근적외선을 이용한 암 치료의 한 방법으로 광열 치료를 들 수 있다. 금 나노막대는 대표적인 광열 치료 물질로써, 금 나노막대가 흡수하는 근적외선 파장대의 빛을 조사하면 표면 플라즈몬이 여기가 되고, 여기된 SPR 에너지는 방사 감폭(radiative damping), 혹은 비방사 감폭(non-radiative damping)된다.⁸⁴ 방사 감폭의 결과로 열을 발생하게 되는데, 이를 열에 약한 암세포 공격에 응용하려는 연구가 많이 진행되고 있고 이를 플라스모닉 광열 치료(plasmonic photothermal therapy, PPTT)라고 한다.⁸⁵ 한 예로써, PEG로 개질된 금 나노막대를 암조직이 이식된 쥐에 주입하고 810 nm diode 레이저로 조사하여 국부적으로 70°C 정도의 열이 발생하는 것을 관찰하였다.⁸⁶ 금 나노막대를 더 효과적으로 암 조직에 위치시키기 위하여 고분자 나노캐리어를 이용한 연구도 진행되었다.⁸⁷ 키토산이 연결된 pluronic F68(chitosan-pluronic F68)에 금

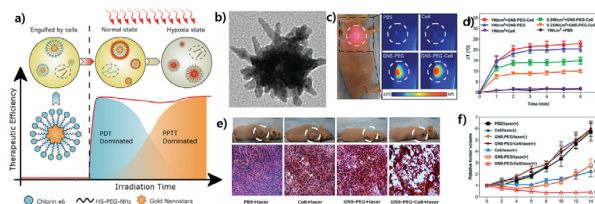


그림 12. (a) 금 나노별 입자를 이용한 암치료 메커니즘의 시간에 따른 메커니즘 변화의 모식도, (b) 금 나노별 입자의 TEM 사진, (c) 동물 실험에 사용된 쥐의 사진 및 온도변화 이미지, (d) 주입 후 시간에 따른 온도변화 그래프, (e) 레이저 조사 후 쥐의 사진 및 종양세포 이미지, (f) 시간에 따른 종양 부피 변화 그래프.⁸⁸

나노막대를 탑재시켜 더 연장된 혈액 순환 시간을 확보하였고, 키토산이 암 표적물질이기 때문에 더 높은 표적율을 보였다. 암 조직이 이식된 쥐에 고분자 나노캐리어에 탑재된 금 나노막대를 주입하고 레이저를 조사하였을 때, 레이저를 조사하지 않은 부위와 비교하여 암 조직이 거의 사멸된 것을 관찰하였다.

2.4.2.3 광역학 치료(Photodynamic Therapy)

최근 근적외선을 흡수하는 금 나노별 입자(Au nanostar)에 산소 래디컬(singlet oxygen, 1O_2)을 생성할 수 있는 Ce6와 생체적합성을 부여할 수 있는 PEG를 접합시켜 암치료제로서의 가능성을 제시한 연구가 Lu와 Chen 그룹에 의해 연구된 바 있다(그림 12).⁸⁸ 금 나노별 입자를 쥐에 주입 후 671 nm의 레이저를 조사하였을 때, Ce6에서 기인하는 광역학 치료 효과와 금 나노별 입자에서 기인하는 광열 치료 효과를 레이저 조사 시간에 따라 구현하여 쥐의 흑색종(피부암의 일종, melanoma)의 부피가 다른 대비 실험군의 암 부피보다 높은 암세포 사멸을 일으켰다(그림 12f).

2.4.3 향후 연구 전망

금 나노입자를 이용한 암 진단 및 치료 연구에서 한 가지 주목할 점은, 이미징제의 역할과 함께 약물 전달, 광열 치료, 광역학 치료가 동시에 일어날 수 있기 때문에 복합적인 테라노시스 물질로써의 활용 가능성이 매우 높다는 데에 가치가 있다. 따라서 실질적으로 금 나노구조체를 이용한 암 진단 및 치료가 가능하기 위해서는 독성, 효과적 표면 개질, 적정 투여량, 치료 후의 물질의 제거 등의 다양한 이슈에 대한 연구가 체계적으로 진행되어야 할 것이다.

3. 결론

이상으로 표면 플라즈몬의 전형적인 응용에 관한 최근의 연구 동향과 전망을 태양전지에 의한 광전변환, 광촉매를 이용한 환경정화·물분해, 발광 특성 개선, 및 생의학적 진단·치료 분야를 위주로 고찰하였다. 학제간 융합 연구에 기반한 광범위한 주제를 다루는 분야이므로 각 분야 전문가들의 역

량을 공유하고 결집하여 새로운 가치를 창안하는데 학계의 지대한 관심과 총체적인 노력이 필요한 시점이다. 다음 기회에 본 고에서 다루지 않은 더 많은 세부 분야에 대한 표면 플라즈몬의 잠재적 활용 가능성에 대하여 총괄적으로 소개해 드리고자 한다.

감사의 글

This work was supported by National Research Foundation of Korea Grant funded by the Korean Government (2014R1A2A1A09005656).

참고문헌

- (a) D. Derkacs, S. Lim, P. Matheu, W. Mar, and E. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 093103 (2006). (b) K. Catchpole and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 191113 (2008). (c) C. Fang, H. Jia, S. Chang, Q. Ruan, P. Wang, T. Chen, and J. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3431 (2014). (d) D. H. Wang, K. H. Park, J. H. Seo, J. Seifter, J. H. Jeon, J. K. Kim, J. H. Park, O. O. Park, and A. J. Heeger, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 766 (2011).
- (a) F.-J. Haug, T. Söderström, O. Cubero, V. Terrazzoni-Daudrix, and C. Ballif, *J. Appl. Phys.*, **104**, 064509 (2008). (b) W. Wang, S. Wu, K. Reinhardt, Y. Lu, and S. Chen, *Nano Lett.*, **10**, 2012 (2010). (c) I. Ding, J. Zhu, W. Cai, S. J. Moon, N. Cai, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. L. Brongersma, and Y. Cui, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 52 (2011). (d) A. Peer and R. Biswas, *ACS Photonics*, **1**, 840 (2014).
- (a) F. Beck, S. Mokkapat, A. Polman, and K. Catchpole, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 033113 (2010). (b) C. Hägglund, M. Zäch, and B. Kasemo, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 013113 (2008). (c) M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. S. Kumar, V. D'Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, and H. J. Snaith, *Nano Lett.*, **11**, 438 (2010). (d) J. Yang, J. You, C.-C. Chen, W.-C. Hsu, H.-r. Tan, X. W. Zhang, Z. Hong, and Y. Yang, *ACS Nano*, **5**, 6210 (2011).
- (a) Z. Chen, Y. Tang, C. Liu, Y. Leung, G. Yuan, L. Chen, Y. Wang, I. Bello, J. Zapfen, and W. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13433 (2009). (b) P. Reineck, G. P. Lee, D. Brick, M. Karg, P. Mulvaney, and U. Bach, *Adv. Mater.*, **24**, 4750 (2012). (c) Y.-H. Su, Ke, Y.-F. S.-L. Cai, and Q.-Y. Yao, *Light Sci. Appl.*, **1**, e14 (2012).
- H. A. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.*, **9**, 205 (2010).
- V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, H. B. Li, R. E. Schropp, H. A. Atwater, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 183503 (2009).
- (a) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nat. Mater.*, **2**, 402 (2003). (b) M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. De Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, and H. Imai, *J. Photochem. Photobiol. A*, **185**, 331 (2007).
- X. Dang, H. Yi, M.-H. Ham, J. Qi, D. S. Yun, R. Ladewski, M. S. Strano, P. T. Hammond, and A. M. Belcher, *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 377 (2011).
- J. Qi, X. Dang, P. T. Hammond, and A. M. Belcher, *ACS Nano*, **5**, 7108 (2011).
- H. Choi, W. T. Chen, and P. V. Kamat, *ACS Nano*, **6**, 4418 (2012).
- Y. H. Jang, Y. J. Jang, S. T. Kochuveedu, M. Byun, Z. Lin, and D. H. Kim, *Nanoscale*, **6**, 1823 (2014).
- (a) V. Shrotriya, E. H.-E. Wu, G. Li, Y. Yao, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 064104 (2006). (b) E. Stratakis and E. Kymakis, *Mater. Today*, **16**, 133 (2013).
- D. H. Wang, D. Y. Kim, K. W. Choi, J. H. Seo, S. H. Im, J. H. Park, O. O. Park, and A. J. Heeger, *Angew. Chem.*, **123**, 5633 (2011).
- (a) J.-L. Wu, F.-C. Chen, Y.-S. Hsiao, F.-C. Chien, P. Chen, C.-H. Kuo, M. H. Huang, and C.-S. Hsu, *ACS Nano*, **5**, 959 (2011). (b) K. Yao, M. Salvador, C. C. Chueh, X. K. Xin, Y. X. Xu, D. W. deQuilettes, T. Hu, Y. Chen, D. S. Ginger, and A. K. Y. Jen, *Adv. Energy Mater.*, **4** (2014). (c) Q. Lu, Z. Lu, Y. Lu, L. Lv, Y. Ning, H. Yu, Y. Hou, and Y. Yin, *Nano Lett.*, **13**, 5698 (2013). (d) Y.-S. Hsiao, S. Charan, F.-Y. Wu, F.-C. Chien, C.-W. Chu, P. Chen, and F.-C. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20731 (2012).
- (a) D. D. Fung, L. Qiao, W. C. Choy, C. Wang, E. Wei, F. Xie, and S. He, *J. Mater. Chem.*, **21**, 16349 (2011). (b) D. Zhang, W. C. Choy, F. Xie, W. E. Sha, X. Li, B. Ding, K. Zhang, F. Huang, and Y. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 4255 (2013).
- F.-x. Xie, W. C. Choy, E. Wei, D. Zhang, S. Zhang, X. Li, C.-w. Leung, and J. Hou, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 3372 (2013).
- H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 13 (2010).
- J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nature*, **499**, 316 (2013).
- (a) W. Zhang, M. Saliba, S. D. Stranks, Y. Sun, X. Shi, U. Wiesner, and H. J. Snaith, *Nano Lett.*, **13**, 4505 (2013). (b) P. P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, and S. G. Mhaisalkar, *Mater. Today*, **17**, 16 (2014).
- (a) S. Chang, Q. Li, X. Xiao, K. Y. Wong, and T. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9444 (2012). (b) H. F. Zarick, O. Hurd, J. A. Webb, C. Hungerford, W. R. Erwin, and R. Bardhan, *ACS Photonics*, **1**, 806 (2014). (c) L. Lu, Z. Luo, T. Xu, L. Yu, *Nano Lett.*, **13**, 59 (2012). (d) S. Jin, E. DeMarco, M. J. Pellin, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht, and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3527 (2013).
- (a) T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 5901 (2013). (b) Q. Xu, F. Liu, Y. Liu, K. Cui, X. Feng, W. Zhang, and Y. Huang, *Sci. Rep.*, **3** (2013). (c) S.-W. Baek, G. Park, J. Noh, C. Cho, C.-H. Lee, M.-K. Seo, H. Song, and J.-Y. Lee, *ACS Nano*, **8**, 3302 (2014).
- (a) G. V. Naik, V. M. Shalae, and A. Boltasseva, *Adv. Mater.*, **25**, 3264 (2013). (b) Q. Xu, F. Liu, Y. Liu, W. Meng, K. Cui, X. Feng, W. Zhang, and Y. Huang, *Opt. Express*, **22**, A301 (2014). (c) P. Ramasamy and J. Kim, *Chem. Commun.*, **50**, 879 (2014).
- M. J. Kale, T. Avanesian, and P. Christopher, *ACS Catal.*, **4**, 116 (2013).
- C. Wang and D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7188 (2014).

25. (a) S. T. Kochuveedu, Y. H. Jang, and D. H. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 8467 (2013). (b) W. Hou and S. B. Cronin, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1612 (2013). (c) J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, *Nat. Mater.*, **9**, 193 (2010). (d) M. Xiao, R. Jiang, F. Wang, C. Fang, J. Wang, and J. C. Yu, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 5790 (2013).
26. W. Hou, Z. Liu, P. Pavaskar, W. H. Hung, and S. B. Cronin, *J. Catal.*, **277**, 149 (2011).
27. Q. Zhang, D. Q. Lima, I. Lee, F. Zaera, M. Chi, and Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7088 (2011).
28. F. Pincella, K. Isozaki, and K. Miki, *Light. Sci. Appl.*, **3**, e133 (2014).
29. S. T. Kochuveedu, D.-P. Kim, D. H. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2500 (2011).
30. R. M. Navarro Yerga, M. C. Álvarez Galván, F. del Valle, J. A. Villoria de la Mano, and J. L. G. Fierro, *ChemSusChem*, **2**, 471 (2009).
31. (a) I. Thomann, B. A. Pinaud, Z. Chen, B. M. Clemens, T. F. Jaramillo, and M. L. Brongersma, *Nano Lett.*, **11**, 3440 (2011). (b) J. Sun, D. K. Zhong, and D. R. Gamelin, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1252 (2010).
32. D. B. Ingram and S. Linic, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5202 (2011).
33. H. Wang, T. You, W. Shi, J. Li, and L. Guo, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 6490 (2012).
34. Z. W. Seh, S. Liu, M. Low, S.-Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, and M.-Y. Han, *Adv. Mater.*, **24**, 2310 (2012).
35. Y. Weifeng, L. Xiyang, C. Dongzhi, Z. Hongjie, and L. Xiaogang, *Nanotechnology*, **25**, 482001 (2014).
36. (a) M. Saboktakin, X. Ye, S. J. Oh, S.-H. Hong, A. T. Fafarman, U. K. Chettiar, N. Engheta, C. B. Murray, and C. R. Kagan, *ACS Nano*, **6**, 8758 (2012). (b) D. M. Wu, A. García-Etxarri, A. Salleo, and J. A. Dionne, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 4020 (2014).
37. C. K. Chen, H. M. Chen, C.-J. Chen, and R.-S. Liu, *Chem. Commun.*, **49**, 7917 (2013).
38. S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Kramer, G. D. Stucky, and M. Moskovits, *Nat. Nanotechnol.*, **8**, 247 (2013).
39. P. Christopher, H. Xin, A. Marimuthu, and S. Linic, *Nat. Mater.*, **11**, 1044 (2012).
40. J. R. Adleman, D. A. Boyd, D. G. Goodwin, and D. Psaltis, *Nano Lett.*, **9**, 4417 (2009).
41. (a) A. N. Grigorenko, M. Polini, and K. S. Novoselov, *Nat. Photon.*, **6**, 749 (2012). (b) O. Lecarme, Q. Sun, K. Ueno, and H. Misawa, *ACS Photonics*, **1**, 538 (2014).
42. (a) P. Pompa, L. Martiradonna, A. Della Torre, F. Della Sala, L. Manna, M. De Vittorio, F. Calabi, R. Cingolani, and R. Rinaldi, *Nat. Nanotechnol.*, **1**, 126 (2006). (b) Y. Jin and X. Gao, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 571 (2009). (c) C. H. Lu, C. C. Lan, Y. L. Lai, Y. L. Li, and C. P. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4719 (2011).
43. S. T. Kochuveedu and D. H. Kim, *Nanoscale*, **6**, 4966 (2014).
44. E. Dulkeith, M. Ringer, T. Klar, J. Feldmann, A. Munoz Javier, W. Parak, *Nano Lett.*, **5**, 585 (2005).
45. T. Pons, I. L. Medintz, K. E. Sapsford, S. Higashiya, A. F. Grimes, D. S. English, and H. Mattoussi, *Nano Lett.*, **7**, 3157 (2007).
46. P. Viste, J. Plain, R. Jaffiol, A. Vial, P. M. Adam, and P. Royer, *ACS Nano*, **4**, 759 (2010).
47. X. Zhang, C. A. Marocico, M. Lunz, V. A. Gerard, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Susha, A. L. Rogach, and A. L. Bradley, *ACS Nano*, **6**, 9283 (2012).
48. G. P. Acuna, M. Bucher, I. H. Stein, C. Steinhauer, A. Kuzyk, P. Holzmeister, R. Schreiber, A. Moroz, F. D. Stefani, and T. Liedl, *ACS Nano*, **6**, 3189 (2012).
49. P. Reineck, D. Gómez, S. H. Ng, M. Karg, T. Bell, P. Mulvaney, and U. Bach, *ACS Nano*, **7**, 6636 (2013).
50. Y. Shen, J. Swiatkiewicz, T.-C. Lin, P. Markowicz, and P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4040 (2002).
51. J. Zhang, Y. Fu, M. H. Chowdhury, and J. R. Lakowicz, *Nano Lett.*, **7**, 2101 (2007).
52. M. Noginov, G. Zhu, A. Belgrave, R. Bakker, V. Shalae, E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, U. Wiesner, *Nature*, **460**, 1110 (2009).
53. T. Ming, H. Chen, R. Jiang, Q. Li, and J. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 191 (2012).
54. O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon, and M. Artemyev, *Nano Lett.*, **2**, 1449 (2002).
55. M. K. Kwon, J. Y. Kim, B. H. Kim, I. K. Park, C. Y. Cho, C. C. Byeon, and S. J. Park, *Adv. Mater.*, **20**, 1253 (2008).
56. V. N. Pustovit and T. V. Shahbazyan, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 077401 (2009).
57. (a) J.-H. Song, T. Atay, S. Shi, H. Urabe, and A. V. Nurmikko, *Nano Lett.*, **5**, 1557 (2005). (b) K. Ray, R. Badugu, and J. R. Lakowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8998 (2006). (c) Y. Chen, K. Munechika, and D. S. Ginger, *Nano Lett.*, **7**, 690 (2007). (d) A. Bek, R. Jansen, M. Ringer, S. Mayilo, T. A. Klar, and J. Feldmann, *Nano Lett.*, **8**, 485 (2008). (e) Z. Dong, X. Zhang, H. Gao, Y. Luo, C. Zhang, L. Chen, R. Zhang, X. Tao, Y. Zhang, and J. Yang, *Nat. Photonics*, **4**, 50 (2009). (f) G. Rainò, T. Stöferle, C. Park, H.-C. Kim, T. Topuria, P. M. Rice, I.-J. Chin, R. D. Miller, and R. F. Mahrt, *ACS Nano*, **5**, 3536 (2011). (g) D. Ratchford, F. Shafiei, S. Kim, S. K. Gray, and X. Li, *Nano Lett.*, **11**, 1049 (2011). (h) E. Cohen-Hoshen, G. W. Bryant, I. Pinkas, J. Sperling, and I. Bar-Joseph, *Nano Lett.*, **12**, 4260 (2012).
58. (a) T. Ozel, P. L. Hernandez-Martinez, E. Mutlugun, O. Akin, S. Nizamoglu, I. O. Ozel, Q. Zhang, Q. Xiong, and H. V. Demir, *Nano Lett.*, **13**, 3065 (2013). (b) K.-S. Kim, J.-H. Kim, H. Kim, F. d. r. Laquai, E. Arifin, J.-K. Lee, S. I. Yoo, B.-H. Sohn, *ACS Nano*, **6**, 5051 (2012).
59. M. Lunz, V. A. Gerard, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Susha, A. L. Rogach, and A. L. Bradley, *Nano Lett.*, **11**, 3341 (2011).
60. M. Lunz, X. Zhang, V. A. Gerard, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Susha, A. L. Rogach, and A. L. Bradley, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 26529 (2012).
61. M. Lessard-Viger, M. Rioux, L. Rainville, and D. Boudreau,

- Nano Lett.*, **9**, 3066 (2009).
62. M. L.-Viger, D. Brouard, and D. Boudreau, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 2974 (2011).
 63. S. T. Kochuveedu, T. Son, Y. Lee, M. Lee, D. Kim, and D. H. Kim, *Sci. Rep.*, **4**, 4735 (2014).
 64. (a) W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.*, **37** (2008). (b) L. Nathaniel and C. A. M. Rosi, *Chem. Rev.*, **105**, 1547 (2005). (c) E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2740 (2012). (d) J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 686 (2010). (e) J. U. Menon, P. Jadeja, P. Tambe, K. Vu, B. Yuan, and K. T. Nguyen, *Theranostics*, **3**, 152 (2013).
 65. (a) P. Tiwari, K. Vig, V. Dennis, and S. Singh, *Nanomaterials*, **1**, 31 (2011). (b) G. Han, P. Ghosh, and V. M. Rotello, *Nanomedicine*, **2**, 113 (2007).
 66. G. von Maltzahn, J. H. Park, A. Agrawal, N. K. Bandaru, S. K. Das, M. J. Sailor, and S. N. Bhatia, *Cancer Res.*, **69**, 3892 (2009).
 67. I. Miladi, C. Alric, S. Dufort, P. Mowat, A. Dutour, C. Mandon, G. Laurent, E. Bräuer-Krisch, N. Herath, J.-L. Coll, M. Dutreix, F. Lux, R. Bazzi, C. Billotey, M. Janier, P. Perriat, G. Le Duc, S. Roux, and O. Tillement, *Small*, **10**, 1116 (2014).
 68. S. Y. Nam, L. M. Ricles, L. J. Suggs, and S. Y. Emelianov, *PLoS One*, **7**, e37267 (2012).
 69. E. B. Dickerson, E. C. Dreaden, X. Huang, I. H. El-Sayed, H. Chu, S. Pushpanketh, J. F. McDonald, and M. A. El-Sayed, *Cancer Lett.*, **269**, 57 (2008).
 70. X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, and M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2115 (2006).
 71. (a) K. A. Willets and R. P. Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 267 (2007). (b) Y. Jin, *Adv. Mater.*, **24**, 5153 (2012). (c) K. M. Mayer and J. H. Hafner, *Chem. Rev.*, **111**, 3828 (2011).
 72. A. Abbas, L. Tian, J. J. Morrissey, E. D. Kharasch, S. Singamaneni, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1789 (2013).
 73. D. X. Li, J. F. Zhang, Y. H. Jang, Y. J. Jang, D. H. Kim, and J. S. Kim, *Small*, **8**, 1442 (2012).
 74. A. G. Brolo, *Nat. Photonics*, **6**, 709 (2012).
 75. (a) E. E. Bedford, J. Spadavecchia, C. M. Pradier, F. X. Gu, *Macromol. Biosci.*, **12**, 724 (2012). (b) S. Zeng, D. Baillargeat, H. P. Ho, and K. T. Yong, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 3426 (2014).
 76. K. Chung, J. Lee, J.-E. Lee, J. Y. Lee, S. Moon, K. H. A. Lau, D. Kim, and D. H. Kim, *Sens. Actuators, B*, **176**, 1074 (2013).
 77. C. Gao, Z. Lu, Y. Liu, Q. Zhang, M. Chi, Q. Cheng, and Y. Yin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 5629 (2012).
 78. W.-C. Law, K.-T. Yong, A. Baev, and P. N. Prasad, *ACS Nano*, **5**, 4858 (2011).
 79. A. M. Smith, M. C. Mancini, and S. Nie, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 710 (2009).
 80. B. Mishra, B. B. Patel, and S. Tiwari, *Nanomed. Nanotech. Biol. Med.*, **6**, 9 (2010).
 81. H. Takahashi, Y. Niidome, and S. Yamada, *Chem. Commun.*, 2247 (2005).
 82. C.-C. Chen, Y.-P. Lin, C.-W. Wang, H.-C. Tzeng, C.-H. Wu, Y.-C. Chen, C.-P. Chen, L.-C. Chen, and Y.-C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3709 (2006).
 83. L. Wang, X. Lin, J. Wang, Z. Hu, Y. Ji, S. Hou, Y. Zhao, X. Wu, and C. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 4229 (2014).
 84. C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, von G. Plessen, and J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002).
 85. X. Huang and M. A. El-Sayed, *Alex. J. Med.*, **47**, 1 (2011).
 86. G. von Maltzahn, A. Centrone, J.-H. Park, R. Ramanathan, M. J. Sailor, T. A. Hatton, and S. N. Bhatia, *Adv. Mater.*, **21**, 3175 (2009).
 87. W. I. Choi, J.-Y. Kim, C. Kang, C. C. Byeon, Y. H. Kim, and G. Tae, *ACS Nano*, **5**, 1995 (2011).
 88. S. Wang, P. Huang, L. Nie, R. Xing, D. Liu, Z. Wang, J. Lin, S. Chen, G. Niu, G. Lu, X. Chen, *Adv. Mater.*, **25**, 3055 (2013).