

그래핀 기반의 표면 증강 라만 산란 분석

Graphene Based Surface Enhanced Raman Scattering Analysis

백광민 · 정연식 | Kwang Min Baek · Yeon Sik Jung

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
E-mail: ysjung@kaist.ac.kr

1. 서론

표면 증강 라만 산란 효과(surface enhanced Raman scattering effect, SERS)는 라만 분석이 갖고 있는 낮은 감지 한계 문제를 효과적으로 해결할 수 있는 기술이며, 이에 따라 다양한 분석 분야에서 이용되고 있다. 1970년대 초반 최초로 보고된 이후 다양한 연구가 이루어지고 있으며 현재는 단 분자 수준까지의 탐지한계를 보여주는 기판도 보고되고 있다. SERS의 신호 증강 원리는 크게 전자기적 증강과 화학적 증강으로 나눌 수 있으며 전자기적 증강의 경우 실험과 이론을 통해 잘 정립이 되어 있다. 하지만 전자기적 증강 기반의 SERS 기판에서는 비교적 낮은 신호 재현성과 탐지 물질과 기판 사이에서 일어나는 화학반응등이 이슈로 지적되고 있다. 반면, 화학적 증강 기반 SERS 기판은 높은 신호의 재현성과 안정적인 물질 분석이 가능하나 증강 메커니즘에 대한 이해가 부족한 실정이다. 따라서 보다 효율적인 SERS 기판의 설계와 제조를 위해서는 신호 증강 메커니즘의 이해가 필수적이며, 특히 화학적 증강 메커니즘의 부족한 이해는 SERS 기판의 실용화에 있어서 걸림돌로 작용된다. 이에 따라 최근 다양한 연구를 통해 화학적 증강 효과에 대한 원리 및 해석이 진행되고 있다.

한편 탄소 원자층으로 구성된 그래핀은 뛰어난 물리적, 전기적 특성으로 인해 다양한 분야에 적용되고 있으며, 그래핀 만이 갖는 독특한 밴드 구조를 이용한 여러 분석 결과 역시 보고되고 있다. 더불어 그래핀에서 표면 증강 라만 산란 효과 또한 연구되고 있는데 그래핀 기반의 분석을 통해 화학적 증강 메커니즘의 체계적인 접근이 가능할 것으로 기대된다.

이에 본 기고에서는 그래핀 기반 표면 증강 라만 산란 효과에 대해 서술하고 화학적 증강 메커니즘의 규명에 관한 연구 그리고 기존의 SERS 기판과의 융합 가능성에 대해 소개하고 고성능의 SERS 기판 형성을 위한 방향을 제시하고자 한다.

2. 본론

2.1 그래핀 기반 표면 증강 라만 산란 효과

SERS 현상의 이해를 위한 메커니즘은 크게 전자기적 증강 메커니즘(electromagnetic enhancement)과 화

Author



백광민

2012 부산대학교 나노소재공학과 (학사)
2014 KAIST 신소재공학과 (석사)
2014 KAIST 신소재공학과 박사과정



정연식

1999년도 KAIST 신소재공학과 (학사)
2001년도 KAIST 신소재공학과 (석사)
2009년도 MIT, Materials Science and Engineering (박사)
2010-현재 KAIST 신소재공학과 조교수, 부교수

학적 증강 메커니즘(chemical enhancement)으로 나눌 수 있다.¹⁻³ 그 중 Au, Ag과 같은 귀금속 물질의 표면 플라즈몬 공명에서 기인하는 전자기적 증강 메커니즘은 비교적 잘 정립되어 있으나,⁴ 화학적 증강 메커니즘에 대한 이해는 상대적으로 부족한 실정이다.^{5,6} 이에 전이금속에 속하는 Pt, Pd, Co, Ni 등에서부터 반도체 물질인 Si, Ge, ZnO에 이르기까지 다양한 물질이 화학적 증강 메커니즘의 분석을 위해 연구되고 있다.⁷⁻⁹ 최근, 단원자의 탄소 층으로 이루어진 그래핀에서 나타나는 신호 증강 현상의 발견을 통해 SERS에서 화학적 증강의 기여에 대한 다양한 분석이 이루어지고 있다.

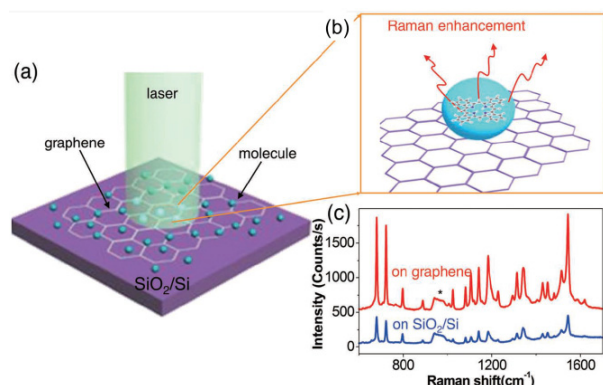


그림 1. The GERS effect: (a),(b) Schematic illustration of the molecules on graphene, (c) Comparisons of Raman signals of phthalocyanine (Pc). Reproduced with permission of *Nano Lett.*¹⁰ Copyright (2010) American Chemical Society.

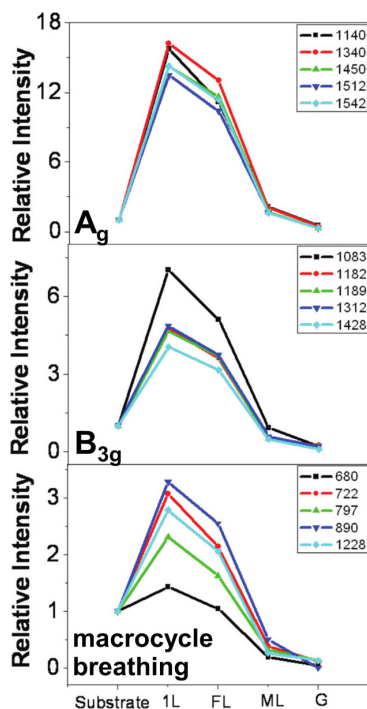


그림 2. The relative Raman intensity of Pc deposited on different surfaces. Reproduced with permission of *Nano Lett.*¹⁰ Copyright (2010) American Chemical Society.

그래핀 기반의 라만 신호 증강(graphene-enhanced Raman scattering, GERS)은 그래핀과 탐지하고자 하는 물질 사이의 상호작용에서 기인하는데, 물리적으로 박리된 SiO₂/Si 위에서의 그래핀의 라만 신호 분석을 통해 최초로 발견되었다.¹⁰ 그림1에서와 같이 SiO₂/Si 기판상에 놓여진 그래핀에 탐지하고자 하는 물질(CuPc)이 올라가 있는 경우 명확한 신호 증강을 확인할 수 있다. 그 후 로다민 6G(R6G), crystal violet(CV), phthalocyanine(Pc) 등과 같이 일반적인 SERS 연구에 사용되는 분자에 대한 분석을 시작으로, 보다 체계적인 분석이 진행되었다. 또한 그래핀과 기판 사이의 간섭효과를 배제하는 실험을 통해 그래핀 자체의 SERS 효과를 확인했으며 이를 통해 독립적인 분석이 가능하게 되었다.¹¹

그리고 그래핀과 탐지하고자 하는 분자의 진동모드에 따른 GERS 효과를 확인하기 위해 다른 진동모드(Ag, B_{3g}, macrocycle breathing vibrations)를 갖는 Pc 분자의 분석 또한 진행되었다. 그림 2에서 나타난 것과 같이 진동모드에 따라 신호 증강의 정도가 다르게 나타남을 알 수 있으며, 상대적으로 낮은 신호 증강을 보이는 화학적 증강 메커니즘만으로도 R6G 분자에서 약 10⁻¹⁰ M 정도의 높은 검출 민감도를 보이는 것을 알 수 있었다. 이는 그래핀 내부의 파이-파이 결합과 분자 사이의 강한 상호작용이 존재할 수 있음을 증명하는 결과이다.¹⁰

그 외에도 GERS를 통해 높은 신호 재현성, 균일도, 그리고 특정 분자에서의 높은 민감도를 확인할 수 있었으며, 이러한 특징은 화학적 증강 메커니즘의 규명을 위한 연구뿐만 아니라 SERS 기반의 다양한 응용이 가능하다는 점에서 의의가 있다.

2.2 그래핀을 이용한 화학적 증강 메커니즘의 연구

화학적 증강 메커니즘의 연구를 위해서는 라만 신호 증강에서 전자기적 증강 현상을 배제하는 것이 필수적인데, 단층 그래핀의 경우 광학적 흡수가 2.3%에 불과하며 공명파장 대 또한 THz 영역에 있어 전자기적 증강은 일어나지 않는다고 볼 수 있다.¹² 이러한 그래핀의 광학적 특성을 고려했을 때 SERS의 화학적 증강 메커니즘을 규명하는데 있어 적합한 물질로 생각할 수 있다. 본 절에서는 그래핀에서의 first layer effect와 Fermi level의 변화에 따른 신호 증강 양상 분석을 통한 화학적 증강에 대해 설명하고자 한다.

Short-range effect라고도 불리는 first layer effect는 그림 3과 같이 탐지하고자 하는 물질이 기판에 매우 가까이 접촉되어 있을 때 나타나는 데, 거리가 가까울수록 신호 증강의 정도가 커지는 경향을 보이며 화학적 증강의 주된 메커니즘으로 널리 알려져 있다.¹⁴ 특히 원자 층 두께의 그래핀은 이러한 특징에 최적화되었다고 볼 수 있다. 그래핀 위에 Langmuir Blodgett 기법을 통해 탐지하고자 하는 물질을 단층부터 4층

까지 증착하고 SERS 측정을 했을 경우 그래핀과의 거리에 따라 신호가 확연히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.¹³

이러한 경향성을 이용하여 분자 배열에 따른 양상 또한 확인이 가능하다. 그래핀 위에 증착된 프로토포포르피린 (protoporphyrin IX, PPP)은 분자 배열에 따라 다른 SERS 효과를 확인할 수 있었는데, 이는 PPP가 갖는 비대칭적 구조에 기인한다. PPP 분자는 양 끝단에 서로 다른 작용기를 갖는 물질로서 그래핀/PPP 구조에서 그래핀에 접촉한 면에 따라 크게 2가지 구조로 형성될 수 있다. 이러한 구조에 따라 확연히 다른 양상이 나타내는데 이 또한 그래핀과의 거리가 변하면서 나타나는 결과라고 볼 수 있다. 반면 대칭적 구조를 갖는 CuPc(copper phthalocyanine) 물질에서는 어떠한 방향에서도 그래핀과의 거리가 동일하므로 SERS 신호 변화가 나타나지 않음을 확인하였다.¹³ 이는 그래핀에서의 first layer effect를 실험적으로 증명하는 결과이며, 화학적 증강 메커니즘에 대한 체계적인 설명을 제공한다.

또한 SERS의 화학적 증강은 기판과 탐지하고자 하는 물질 사이의 전하 전달에서 나타나는 진동으로 인한 공명 현상으로도 설명할 수 있다.^{15,16} 결국 신호 증강은 각각의 에너지 레벨에 의존하는 결과를 나타내며 라만 신호와 에너지 레벨의 분석을 통해 화학적 증강의 양상을 확인할 수 있다. 화학적 증강의 극대화를 위해서는 탐지하고자 하는 물질과 기판의 에너지 레벨 매칭이 중요하다. 그 중 그래핀은 밴드갭이 없는 semi-metal 물질로서 외부 전압의 인가에 따라 Fermi level이 쉽게 변할 수 있고 전하 전달로 인한 공명 현상 또한 비교적 쉽게 일어날 수 있어 화학적 증강을 분석하는데 유리한 점이 있다. 여기에 탐지하고자 하는 물질의 선택을 통해 에너지 레벨 변화를 유도하여 에너지 레벨과 그래핀의 Fermi level에 따른 양상을 확인하였다.¹⁷

그림 4에서 나타난 것과 같이 양의 전압 인가는 Fermi level을 위쪽으로 이동시켰으며 이는 그래핀에서 전하 전달을 통한 공명현상을 저해하는 방향의 변화이다. 따라서 GERS 효과의 감소를 가져왔고 반대로 음의 전압 인가는 전압을 인가하지 않았을 때보다 전하 전달을 유리하게 하여 GERS 효과

의 향상을 가져왔다. 이는 화학적 증강이 에너지 레벨의 변화에 따라 크게 변화할 수 있음을 보여준다. 또한 기판의 에너지 레벨뿐만 아니라 탐지하고자 하는 물질의 에너지 레벨 또한 전하 전달의 양상을 변화시킬 수 있는데 금속-프탈로시아닌(metal-phthalocyanine, M-Pc)에서 금속의 원자를 변화시킴으로써 점진적인 에너지 레벨의 변화를 가져올 수 있었고 에너지 레벨의 매칭 정도에 따라 크게 변화하는 GERS 효과 또한 확인하였다.¹⁷

본 절의 내용을 정리하면 그래핀을 통해서 본 화학적 증강 현상은 탐지하고자 하는 물질과 기판 사이의 거리에 크게 의존하며 탐지하고자 하는 물질 및 기판의 에너지 레벨에 따라 변화할 수 있음을 확인하였다. 이는 일반적으로 알려진 화학적 증강 메커니즘에 대한 설명과 일치하는 것이며 그래핀을 통한 화학적 증강 현상의 직접적인 분석은 SERS 현상의 메커니즘 규명에 큰 기여를 했다고 볼 수 있다.

2.3 그래핀 기반 표면 증강 라만 산란 효과의 이용

앞 절에서 설명한 GERS의 다양한 특성을 이용하면 이방성 물질의 방향성 결정과 같은 몇몇 분야에 효과적으로 적용할 수 있다. 현재까지 SERS와 탐지하고자 하는 물질의 방향성과의 상관관계에 대한 연구는 지속적으로 시도되어 왔으나 여러 어려움이 있었던 것도 사실이다. 가장 큰 어려움 중 하나는 일반적인 SERS 기판은 귀금속을 기반으로 제작되기 때문에 표면이 매우 거칠어 탐지하고자 하는 물질의 방향을 제어하기가 매우 어렵다는 점이었다. 하지만 그래핀은 원자적으로 매우 평평한 물질이고 이는 탐지하고자 하는 물질을 보다 손쉽게 제어할 수 있게 하였다. 이를 이용해 그래핀 위에 CuPc를 올리고 열적 어닐링을 진행함에 따라 나타나는 GERS 효과의 양상 변화를 분석하는 연구가 진행되었다. 이 경우 온도의 증가에 따라 특정 신호가 강해졌다가 약해지는 양상을 보이는데 이는 어닐링 중 분자 배열의 변화가 일어났음을 의미하며 이러한 변화를 그래핀 위에서 측정하였을 때 훨씬 더 정확하게 탐지할 수 있었다.¹⁸ 또한 PbPc 분자의 측정을 통해 환원과정에서 분자의 배열이 변하는 것 또한 확인할 수 있었다. 이는 그래핀을 이용해 SERS를 측정할 경우 물질의 방향성과 반응 양상 또한 확인할 수 있다는 것을 보여

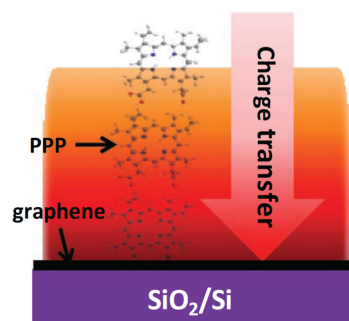


그림 3. First layer effect in GERS. Reproduced with permission of Small,¹³ Copyright (2010) Wiley Online Library.

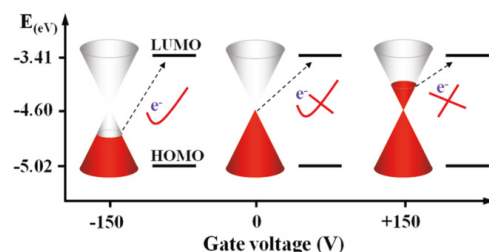


그림 4. Fermi-level modulation of GERS. Reproduced with permission of ACS Nano,¹⁷ Copyright (2011) American Chemical Society.

준다.¹⁹

뿐만 아니라 그래핀이 갖는 에너지 레벨에서 기인하는 전하 전달 양상을 이용하여 형광특성이 강하게 나타내는 물질의 SERS 분석 또한 용이하게 진행할 수 있다. 일반적으로 형광물질의 SERS 분석을 진행하게 되면 형광 특성으로 인한 높은 백그라운드가 발생하게 되고 이는 SERS를 이용한 물질 분석의 질을 크게 저해하는 요소가 된다. 하지만 그래핀은 전하 전달이 매우 쉽게 일어날 수 있는 에너지 레벨을 가지고 있어 형광 현상을 효과적으로 막을 수 있다. 형광 특성을 나타낸다고 알려진 R6G 물질을 그래핀 위에서 분석했을 경우 그림 5와 같이 용액상에서는 넓은 범위에서 걸쳐 강한 백그라운드가 나타나는데 그래핀 위에서는 백그라운드가 많이 감소되고 그에 따라 R6G의 특성 피크가 잘 드러남을 확인할 수 있었다.²⁰ 이는 R6G에서 형광 특성을 나타내는 전하가 그래핀 쪽으로 쉽게 전달되어 형광 특성을 감소시킨 것으로 해석할 수 있다. 형광물질에서 형광 특성 감소효과는 기존 SERS 기판에서는 확인하기 힘든 현상으로 이를 통해 형광물질에서도 높은 감도로 물질을 분석할 수 있는 방법을 제시했다고 할 수 있으며 이는 SERS를 이용한 물질 분석의 범위를 넓혔다고 볼 수 있다.^{20,21}

2.4 그래핀을 포함한 향상된 표면 증강 라만 기판의 제작

앞 절에서 살펴본 그래핀 기반의 화학적 증강 현상의 분석 및 적용은 SERS의 분석 범위의 확대 및 방향을 크게 다양화시켰다. 하지만 전자기적 증강 없이는 최종적인 탐지 감도에 큰 저하를 가져오게 되고 이는 최종적인 탐지 분야의 적용에 큰 걸림돌이 되는 요소이다. 따라서 많은 연구자들이 화학적 증강을 효과적으로 나타내는 그래핀에 전자기적 증강을 나타낼 수 있는 귀금속 물질을 포함한 그래핀-금속 복합 SERS 기판에 대한 연구를 활발하게 진행하고 있다.²²⁻²⁷ 또한 금속뿐만 아니라 다양한 물질의 적용을 통해 그래핀 복합 SERS 기판을 구성하고 있다. 이에 본 절에서는 기존의 SERS 기판에 그래핀을 적용했을 경우 기대할 수 있는 효과에 대해 설명하고자 한다.

분석 기술의 탐지 감도가 증가될 수록 탐지 물질과 분석

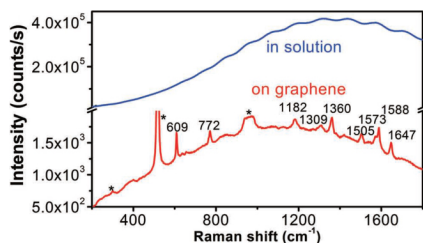


그림 5. Comparison of Raman spectra of R6G in water and on a 1L Graphene. Reproduced with permission of JACS.²⁰ Copyright (2009) American Chemical Society.

장비 사이에는 다양한 방해요소가 존재할 수 있는데 그 중 기존 SERS에서는 탐지 물질이 귀금속 표면에 직접적으로 노출되기 때문에 다양한 문제가 발생한다. 특히 귀금속 물질인 Au와 Ag는 다양한 종류의 산화/환원 반응을 유도하는 촉매로 널리 사용되며 이는 SERS 기판 상에서 다양한 화학적 결합을 유도할 수도 있고 심지어 다른 반응이 일어나기도 한다.²⁸ 이러한 방해요소에 의해 SERS 스펙트럼은 손상되기 마련이고 이는 최종적인 탐지 감도 및 물질 특성 분석에 큰 영향을 미친다. 여기서 고안된 것이 금속 표면을 반응이 일어나지 않는 물질로 감싸는 것이다. 여기서 핵심이 되는 것은 금속 표면을 감싸되 전자기적 증강을 최대한 유지해야 하므로 매우 얇고 균일한 물질이 필요하다는 것이다. 여기서 단 원자층 탄소로 이루어진 그래핀은 매우 얇으며 평평하기 때문에 좋은 대안이 될 수 있다. 또한 그래핀이 나타내는 화학적 증강 현상은 금속 물질의 반응성 억제라는 핵심 역할 외에도 추가적으로 탐지 감도의 향상 또한 가져올 수 있다. 이를 확인하기 위해 금속 표면을 그래핀으로 감싼 영역과 감싸지 않은 영역을 형성하고 SERS 측정을 진행했을 때 확연히 다른 결과를 확인할 수 있었다. 그림 6에서 나타난 것과 같이 그래

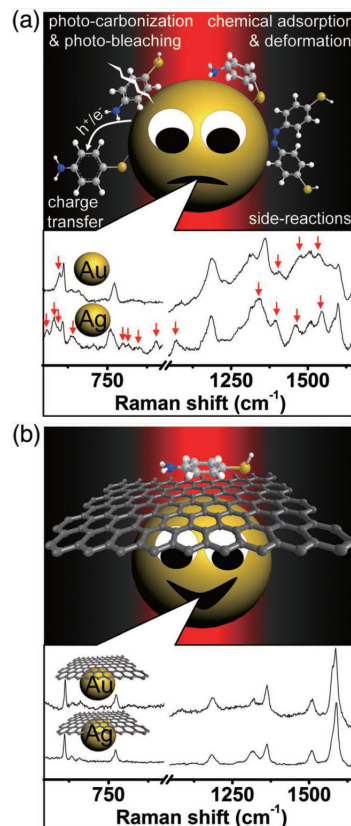


그림 6. Surface passivation of metal substrate for SERS with graphene: (a) Normal SERS with various possible metal-molecule interactions. Au and Ag show different SERS features of R6G, as marked by red arrows, (b) Graphene-shell-isolated SERS. Reproduced with permission of Small.²³ Copyright (2013) Wiley Online Library.

핀이 있는 영역에서는 명확한 피크의 확인이 가능했고 레이저에 의한 손상이나 금속표면과 물질과의 반응으로 인한 부반응 또한 일어나지 않음을 확인할 수 있었다. 반면 금속만 존재하는 표면에서는 다양한 부반응으로 인해 스펙트럼의 손상이 크게 일어남을 확인할 수 있다.^{23,29} 결과적으로 전자기적 증강이 크게 나타내는 금속 표면에 그래핀을 도입했을 때 높은 전자기적 증강은 유지하되 화학적으로 안정하면서 추가적으로 화학적 증강 또한 가져올 수 있는 기판을 구성할 수 있다.

다음으로 그래핀을 기존의 기판에 적용했을 때 얻을 수 있는 특징은 구조적 특성을 이용한 분석 물질의 다양화이다. SERS 분석의 특징상 기판과 탐지하고자 하는 물질은 매우 가깝게 부착되어 있어야 하는데 금속 물질만 단독으로 이용할 경우 표면에 부착하거나 떨어뜨려서 분석할 수 있는 물질에는 한계가 존재한다. 여기에 다양한 작용기를 가지고 있고 쉽게 변화시킬 수 있는 그래핀의 적용을 통해 폭넓은 분석을 할 수 있다. 그래핀의 내부에 존재하는 파이-파이 결합은 자연적으로 “자석”의 역할을 할 수 있으며 다양한 방향족 분자가 쉽게 달라 붙을 수 있는 결합력을 제공한다. 따라서 방향족 분자의 분석에서 그래핀을 이용한다면 물질을 기판에 보다 가깝게 부착시킬 수 있을 것이며 이는 탐지 감도를 크게 증가시킬 수 있다. 널리 사용되는 방향족 분자인 CV에서 금속만 존재할 때와 그래핀이 같이 존재할 때의 SERS효과를 비교해 보면, 그래핀이 같이 존재할 때 CV가 표면에 더 가깝게 붙을 수 있는 원동력을 제공하게 되고 이는 탐지 감도의 향상을 가져온다.³⁰ 뿐만 아니라 그래핀 표면의 작용기 변화를 통해 분석하고자 하는 물질에 맞는 화학적, 물리적 특성을 갖게 만들 수 있다.³¹ 이러한 특징을 통해 금속 자체로는 쉽게 분석하기 힘든 다양한 물질의 분석 또한 가능하게 할 수 있다.

기존의 SERS 기판에 그래핀을 적용하게 되면 기존의 SERS 효과는 유지하되 분석을 저해하는 요소를 효과적으로 차단할 수 있고 추가로 그래핀 작용기의 선택적 변화를 통해 원하는 물질을 효과적으로 분석할 수 있게 해 분석에 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

3. 결론

본 고에서는 그래핀 기반의 표면 증강 라만 산란의 서술을 통해 화학적 증강 메커니즘의 규명 및 표면 증강 라만 산란 연구에서 그래핀의 다양한 적용 방향에 대해 서술하였다. 표면 증강 라만 산란 효과의 분석에 있어 그래핀의 적용은 모호하게 이해되었던 화학적 증강 메커니즘의 체계적인 이해를 도와주었다. 또한 그래핀이라는 물질이 갖고 있는 형태적,

밴드 구조적 특징을 이용하여 표면 증강 라만 산란을 이용한 분석 기술의 범위를 크게 확장시킬 수 있음을 확인하였다. 최종적으로는 기존의 표면 증강 라만 산란 기판에 그래핀을 적용함으로써 기존의 기판에서 나타날 수 있는 문제점을 해결하고 효율적인 표면 증강 라만 산란 기판을 구성할 수 있을 것으로 예상된다. 이를 통해 보다 폭 넓은 분야에서 다양한 분석을 수행할 수 있으며, 나아가 산업 전반의 미량 시료 분석이나 생체/의료 진단 등 광범위한 분야에 두루 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 3 (1985).
2. A. Campion and P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 4 (1998).
3. A. Otto, *J. Raman. Spectrosc.*, **36**, 6 (2005).
4. X. Gong and Y. Bao, *Chem. Commun.*, **48**, 56 (2012).
5. A. Otto and M. Futamata, *Top. Appl. Phys.*, **103**, (2006).
6. J. F. Li and Y. F. Huang, *Nature*, **464**, 7287 (2010).
7. Z. Q. Tian and B. Ren, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 37 (2002).
8. B. Ren and G. K. Liu, *Anal. Bioanal. Chem.*, **388**, 1 (2007).
9. X. T. Wang and W. S. Shi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 17 (2012).
10. X. Ling and L. M. Xie, *Nano. Lett.*, **10**, 2 (2010).
11. X. Ling and J. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 6 (2011).
12. A. N. Grigorenko and M. Polini, *Nat. Photonics*, **6**, 11 (2012).
13. X. Ling and J. Zhang, *Small*, **6**, 18 (2010).
14. A. Otto, *Phys. Status. Solidi. A*, **188**, 4 (2001).
15. M. Osawa and N. Matsuda, *J. Phys. Chem.-Us.*, **98**, 48 (1994).
16. T. Shegai and A. Vaskevich, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 40 (2009).
17. H. Xu and L. M. Xie, *ACS Nano*, **5**, 7 (2011).
18. X. Ling and J. X. Wu, *Small*, **8**, 9 (2012).
19. X. Ling and J. Zhang, *Acta. Phys-Chim. Sin.*, **28**, 10 (2012).
20. L. M. Xie and X. Ling, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 29 (2009).
21. R. S. Swathi and K. L. Sebastian, *J. Chem. Phys.*, **129**, 5 (2008).
22. W. C. Ren and R. Saito, *Phys. Rev. B*, **81**, 3 (2010).
23. W. G. Xu and N. N. Mao, *Small*, **9**, 8 (2013).
24. C. Xu and X. Wang, *Small*, **5**, 19 (2009).
25. K. Jasuja and V. Berry, *ACS Nano*, **3**, 8 (2009).
26. X. Q. Fu and F. L. Bei, *Nanoscale*, **2**, 8 (2010).
27. J. Huang and L.M. Zhang, *Nanoscale*, **2**, 12 (2010).
28. W. G. Xu and J. Q. Xiao, *Adv. Mater.*, **25**, 6 (2013).
29. Q. Z. Hao and B. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 13 (2012).
30. X. J. Liu and L. Y. Cao, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **3**, 8 (2011).
31. W. Ren and Y. X. Fang, *ACS Nano*, **5**, 8 (2011).