

메탈 콜로이드를 이용한 광대역 메타물질 디자인과 조립

Design and Assembly of Optical Metamaterials by Using Metallic Colloids

김광진¹ · 허지혁¹ · 이재원¹ · 이승우^{1,2} |

Kwangjin Kim¹ · Ji-Hyeok Huh¹ · Jaewon Lee¹ · Seungwoo Lee^{1,2}

¹SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT),
Sungkyunkwan University (SKKU), 2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon 16419, Korea

²Department of Nano Engineering & School of Chemical Engineering,
Sungkyunkwan University (SKKU), 2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon 16419, Korea

E-mail: seungwoo@skku.edu

1. 서론

자연계에서 얻어낼 수 없는 비자연적 극한 광학 현상은 인공적 메타원자들의 2차원 또는 3차원 배열을 통해 유도될 수 있다. 이때 메타원자의 크기는 파장 대비 훨씬 작아서(<파장/5) 미산란(Mie scattering)과 같이 유닛 하나에서 나오는 광학적 현상을 무시할 수 있어야 하며, 메타원자들이 모여서 나오는 양상불 효과로만 비자연적 광학 성질을 유도한다. 이러한 메타원자들의 2차원/3차원 집적체를 메타물질이라고 한다. 마이크로/테라헤르츠 파와 같이 비교적 장파장 대역 메타물질의 경우, 요구되는 메타원자 크기가 수 밀리미터에서 수 마이크로미터로 비교적 크다. 따라서 리소그래피와 같은 일반적인 반도체 공정으로 쉽게 제작이 가능하다. 하지만 가시광선과 근적외선을 대표하는 광대역(optical frequency) 메타물질의 경우, 메타원자 크기가 100 나노 이하이면서 이들이 수 나노의 간격으로 배열되어야 하기 때문에 반도체 공정으로 달성하기 매우 어려우며, 소프트 나노물질의 자기조립이 유일한 대안으로 평가받고 있다.

소프트 나노물질 중 메탈 콜로이드는 고유의 광학적 특성으로 인해 메타원자로서 유망하다. 메탈은 플라스몬이라 불리는 집단 전자 여기가 가능하므로 빛의 전기장 성분과 강하게 상호작용할 수 있는데, 특히 메탈 콜로이

Author



김광진

2017 성균관대학교 전자전기공학부 (학사)
2017-현재 성균관대학교 나노과학기술학과 (성균나노과학기술원) (석박사 통합과정)



허지혁

2013 한양대학교 응용물리학부 (학사)
2015-현재 성균관대학교 나노과학기술학과 (성균나노과학기술원) (석박사 통합과정)



이재원

2017 성균관대학교 화학공학부 (학사)
2017-현재 성균관대학교 나노과학기술학과 (성균나노과학기술원) (석박사 통합과정)



이승우

2005 서강대학교 화학공학과 (학사)
2007 카이스트 생명화학공학과 (석사)
2011 카이스트 생명화학공학과 (박사)
2012 카이스트 기계기술연구소 (박사후 연구원)
2014 Harvard University, Wyss Institute for Biologically Inspired Engineering & Dana-Farber Cancer Institute (박사후 연구원)
2014-현재 성균관대학교 성균나노과학기술원, 나노공학과, 화학공학부 조교수

드는 광대역 전기장에 의해 강한 플라즈몬 공진현상을 유도할 수 있으므로 광대역 빛을 조절하는 주요한 재료로 다루어져 왔다. 이뿐 아니라, 메탈 콜로이드들이 고리(ring)와 같은 루프(loop)를 갖는 클러스터로 조립될 경우 렌츠의 법칙(Lenz's Law)에 따라 회전 전류가 발생하여 입사하는 광대역 자기장을 감소시키는 방향으로 기전력을 발생시킬 수 있음이 제안되었다.¹⁴ 따라서 메탈 콜로이드 클러스터를 통해 광대역 빛의 전기장 성분뿐만 아니라 자기장 성분 또한 조절할 수 있게 되었다. 이는 곧 빛의 전기장, 자기장 성분 조절을 통해 각각 성질을 나타내는 유전율(permittivity)과 투자율(permeability) 모두를 높은 자유도로 변조하여 비자연적인 굴절률을 가지는 광학 재료를 구현할 수 있음을 의미한다.

최근 화학적 합성의 발달로 수십 ~ 수백 나노미터 크기를 가지는 균일한 메탈 콜로이드들을 다양한 모양으로 얻어낼 수 있게 되었다.^{5,8} 더불어 DNA 오리가미(origami)와 같은 정교한 자기조립 방법의 발달은 광대역 메타물질의 실현 가능성을 보다 높여주고 있다.

비록 메타물질에서 얻어내는 광학 현상은 매우 광범위하나, 통상 비자연적 굴절률 확보에 집중되어 왔다. 본 특집에서는 메탈 콜로이드 자기조립을 통해 비자연적 고굴절률 및 저굴절률을 광대역에서 달성하기 위한 이론적 디자인 법칙 및 실험적 구현 방법에 대해 기술하고자 한다.

2. 메타물질과 메탈 콜로이드

2.1 유전율, 투자율, 굴절률, 그리고 메타물질

빛은 전기장, 자기장이 결합된 전자기장 파동(electromagnetic wave)이다. 따라서 빛과 물질의 상호작용은 전기장에 대한 반응인 유전율(permittivity, ϵ)과 자기장에 대한 반응인 투

자율(permeability, μ)로 나타낼 수 있다(그림 1a).

전기장이 파장 보다 작은 크기의 물질에 조사될 때, 물질 내부의 전자들이 전기장을 따라 직선적으로 이동하여 극성을 띄는 현상을 분극(polarization, P)이라고 한다. 또한 조사된 자기장에 의해 물질 내부에서 회전 전류가 생성되어 가해진 자기장에 대해 반대 방향으로 유도 자기장이 형성되는 현상을 반자성(diamagnetism, M)이라고 부른다. 물질의 분극도와 반자성은 다음과 같이 거시적 맥스웰 방정식(Maxwell's equation)을 따라 유전율과 투자율에 반영된다:

$$\epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (1)$$

$$\mu = 1 + \frac{M}{H} \quad (2)$$

E 와 H 는 물질에 가해진 전기장과 자기장을 의미하며, ϵ_0 는 공기의 유전율이다.

물질의 굴절률은 $n = \sqrt{\epsilon \times \mu}$ 이 되며, 광학 물성의 기초가 된다. 광대역에서 자연계에 존재하는 물질들의 굴절률은 일반적으로 1에서 4 정도로 제한된다(공기 1, 실리콘과 같은 반도체 4).

비자연적 고굴절률, 음굴절률을 구현하기 위해서는 전기적/자기적 공진에 의한 비자연적 유전율/투자율을 얻어내야 한다. 이를 위해서는 메타물질을 구성하는 개별적 메타원자 자체 또는 메타원자들 사이에서 전기적/자기적 공진을 유도하고, 이로부터 양상블 효과에 의한 물질 전체의 유전율/투자율을 비자연적으로 변조시켜야 한다. 서론에 언급한 바와 같이, 메타원자가 파장 대비 훨씬 작은 경우 메타원자가 개별적으로 광학 효과를 파생하는 것이 아닌, 메타원자가 모여서 파생하는 양상블 광학 효과를 기대할 수 있고 이를 유효 매질 이론(effective medium theory)이라고 부른다.^{3,9} 이는 메타물질의 이론적 배경이 된다. 따라서 메타원자의 종류/크기/모양/배열 격자를 조절함으로써 유전율/투자율 및 최종 굴절률을 조절할 수 있다(그림 1b). 이는 마치 연금술과 같이 재료의 광학적 성질을 높은 자유도로 조절할 수 있음을 의미하며, 비자연적 극한 광학 물성 구현도 가능하기에 메타물질이라고 불리게 되었다('Meta-' 형용사는 '넘어서'라는 뜻이다).

2.2 광대역 메타원자로서의 메탈 콜로이드

광대역 메타물질의 메타원자 크기는 반드시 100 나노미터 이하가 되어야 한다. 메타원자가 이보다 크면 미산란과 같이 원자 하나에서 나오는 광효과 때문에 메타물질의 양상블 효과에 의한 유효 매질의 굴절률 변조가 불가능하다.¹⁰ 즉, 파장 대비 훨씬 작은 100 나노미터 이하 크기에서 강한 전기적/자

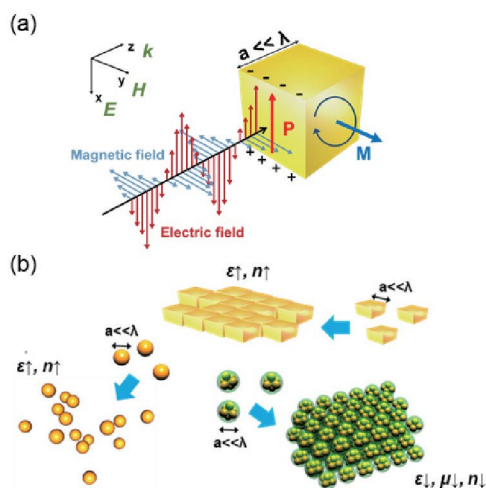


그림 1. (a) 빛의 전기장, 자기장 성분에 대한 매질의 반응. (b) 다양한 모양의 메탈 콜로이드/클러스터 조립을 통한 광대역 메타물질 구현 모식도.

기적 공진을 유도할 수 있어야 비자연적 극한 굴절률을 광대역에서 달성할 수 있다. 이를 위해 메탈 나노구조에서 플라즈몬의 전기적/자기적 공진을 이용한다.¹¹

특히, 메탈 콜로이드에서는 국소 플라즈몬 공진으로 인해 강한 전기적 공진이 광대역에서 일어날 수 있다. 또한 메탈 콜로이드의 모양이나 크기 또는 자기조립된 메탈 콜로이드 격자 구조 및 클러스터 구조에 따라 강한 전기적 공진과 비자연적 자기적 공진 모두를 높은 자유도로 조절할 수 있다. 따라서 메탈 콜로이드 및 이의 자기조립은 광대역 메타물질 구현 방법으로 각광받고 있다.^{2,3,12-14}

3. 광대역 전기적 메타물질 디자인

3.1 초고굴절 전기적 메타물질 디자인

유전율은 빛의 전기장 성분과 물질의 상호작용 정도를 나타낸다. 이 상호작용 정도가 커서 물질이 빛의 전기장 성분을 많이 저장할 수 있는 경우를 유전율이 크다고 한다. 굴절률은 유전율의 제곱근 값에 비례하므로 초고굴절 메타물질 구현을 위해서는 빛의 전기장을 파장보다 작은 공간 내에 가능한 많이 저장시켜야 한다. 본 특집에서는 이렇게 주로 전기적 성질 변조에 집중한 메타물질을 '전기적 메타물질'이라 구분한다.

가령 금 나노 콜로이드들이 밀집된 단일층(그림 2a, c, e)에서 전자는 전기장의 반대 방향으로 이동하면서 강한 분극을 형성하는데, 이때 금 나노 콜로이드들 사이의 축전 효과(capacitive coupling)에 의해 분극은 더 강해진다. 그 결과 매우 강한 유도 전기장이 파장보다 훨씬 작은 공간인 메탈

콜로이드들 사이에 고밀도로 집중되고(그림 2b, d, e), 이는 곧 메타물질의 유전율을 비자연적으로 상승시킨다.

축전 효과는 축전기를 형성하는 면적이 넓어질수록 증폭된다. 따라서 50 나노 금 콜로이드 모양이 구, 판상, 큐브로 될수록 축전 효과가 더 커지게 되며 이는 유전율 증가로 이어진다(그림 2a, c, e). 또한 유전율 증가는 전기적 플라즈몬 공진 파장 대역에서 극대화된다. 이때 유전율 증폭의 축전 효과 의존성은 전기적 플라즈몬 공진 위치가 유전율 증가에 따라 장파장으로 이동함을 통해 추가 입증될 수 있다.¹⁶

고굴절률 달성을 위한 또 다른 중요한 변수는 투자율이다. 구형이나 큐브 금 나노 콜로이드 내부에서는 입사하는 자기장의 수직 방향의 전기장 회전(그림 1a 푸른색 화살표) 및 이에 따른 회전 전류가 생성될 수 있는 공간이 충분하다. 그 결과 상당한 자기적 공진 및 반자성 성질을 가질 수 있게 된다. 이는 투자율 감소로 이어지므로 최종적으로 얻어질 수 있는 굴절률을 낮추게 된다. 큐브 대신 판상 금 나노 콜로이드를 이용하면 회전 전류가 생성될 수 있는 공간이 줄어들어 자기적 공진을 최소화할 수 있다. 비록 큐브 금 나노 콜로이드 단일층 보다 판상 금 나노 콜로이드 단일층에서 얻어낼 수 있는 유전율은 낮지만 투자율 감소는 훨씬 적게 되어 얻어낼 수 있는 최종 굴절률은 더 크다.

그림 3에 구, 판상, 큐브 금 나노 콜로이드 밀집 단일층에서 얻어낼 수 있는 이론적 굴절률이 정리되어 있다(콜로이드 사이 거리는 2 나노미터). 구, 큐브, 판상 금 나노 콜로이드 밀집 단일층 조립을 통해 각각 5, 11, 16의 최대 굴절률을 전기적 플라즈몬 공진 파장에서 얻어낼 수 있다(그림 3의 최대 굴

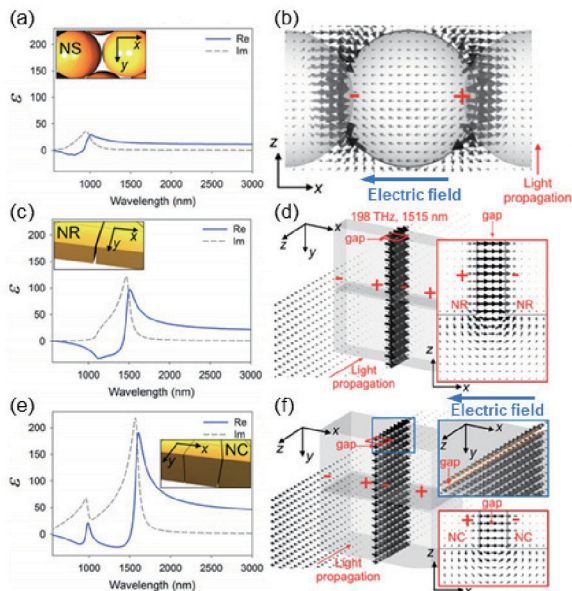


그림 2. (a-b) 구형, (c-d) 판상, (e-f) 큐브 금 나노 콜로이드 밀집 단일층 조립으로 얻을 수 있는 유전율(a, c, e)과 전기적 플라즈몬 공진 파장에서의 축전 효과(capacitive coupling)를 나타내는 전기장 분포도(b, d, f).¹⁵

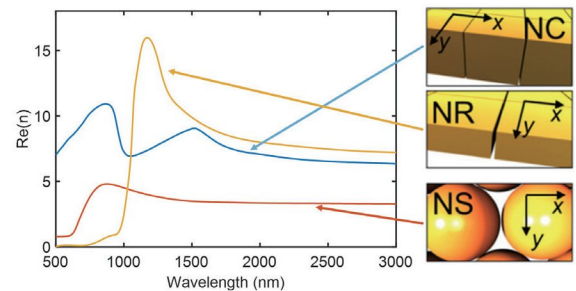


그림 3. 큐브, 판상, 구형 콜로이드의 단일층 조립을 통해 얻을 수 있는 굴절률.¹⁵

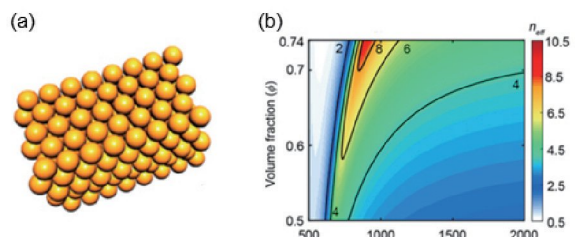


그림 4. (a) 면심입방격자로 조립된 금 나노 콜로이드, (b) (a) 구조를 통해 얻을 수 있는 굴절률.³

절률 파장 위치).¹⁵ 금 나노 콜로이드 사이 거리를 줄이면 축전 효과가 더욱 증폭되어 얻어낼 수 있는 최대 굴절률은 더 커질 수 있다. 그러나 최대 굴절률이 얻어지는 전기적 플라즈몬 공진 파장에서는 옴(Ohm) 손실 역시 최대가 되어 광학적 손실을 가리키는 유전율의 허수부가 매우 크다(그림 2a, c, e). 하지만, 전기적 플라즈몬 공진 파장보다 큰 준정적(quasi-static) 영역에서는 손실이 거의 없어 투명도가 높은 상태이면서도, 여전히 비자연적으로 높은 굴절률을 얻을 수 있다. 이는 광대역에서 투명하면서도 높은 굴절률을 메탈 콜로이드 조립으로 얻어낼 수 있고, 원적외선 영역에서 동작하는 열화상 카메라와 같은 다양한 광전자소자의 혁신을 가져올 수 있음을 의미한다.

밀집 단일층 뿐만 아니라 플루이드 내에서 엔트로피 조립을 통해 구현되는 메탈 콜로이드의 3차원 면심입방격자(face-centered-cubic(FCC), 그림 4a) 또한 같은 원리에 의해 콜로이드 간 간격에 전기장이 집적될 수 있다. 그림 4b는 30 나노 구형 금 나노 콜로이드가 면심입방격자 결정을 이루고 있을 때 얻어낼 수 있는 굴절률의 이론 계산 결과를 나타내며, 최대 10.5의 굴절률까지 광대역에서 얻어낼 수 있다.³

3.2 전기적 메타플루이드

파장 대비 훨씬 작은 메탈 콜로이드들이 주기적 격자를 형성하지 않고 용매 내에 랜덤하게 분산되어 있어도 굴절률 변화가 가능하다. 이는 메탈 콜로이드 하나에서의 자기적 공진은 없지만 강한 전기적 플라즈몬 공진을 통해 유효 매질 내 분극이 증가할 수 있기 때문이다. 메탈 콜로이드들이 랜덤하게 분산된 플루이드(메타플루이드)의 유전율은 클라우지우스-모조피 관계식(Clausius-Mossotti relation)을 통해 해석할 수 있다.^{3,17}

$$\epsilon_{eff} = \frac{3 + 2N\langle\alpha_e\rangle}{3 - N\langle\alpha_e\rangle} \epsilon_h \epsilon_0 \quad (3)$$

ϵ_{eff} 과 ϵ_0 는 각각 메타플루이드와 공기의 유전율을, ϵ_h 는 용매의 상대 유전율을 나타낸다. α_e 은 메탈 콜로이드 하나의

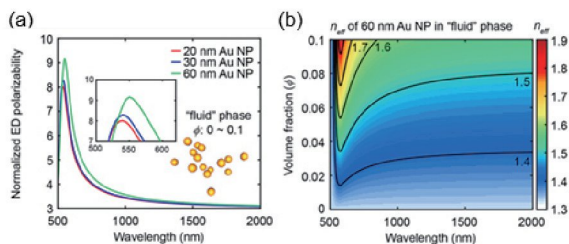


그림 5. (a) 금 나노 콜로이드 하나의 전기 분극도와 (b) 금 나노 콜로이드를 물에 분산시킨 메타플루이드에서 얻을 수 있는 굴절률.³

전기 분극도를 나타낸다. N 은 단위 부피(1 m^3) 당 메탈 콜로이드의 개수이다. 따라서 메타플루이드의 유전율은 메탈 콜로이드의 전기적 성질을 나타내는 전기 분극도와 메탈 콜로이드의 농도로 정해지게 된다. 이론적으로 예측된 결과에 의하면 20 ~ 60 나노 구형 금 나노 콜로이드는 국소 플라즈몬 파장에서 큰 전기 분극도(그림 5a에서 electric dipole(ED) polarizability)를 가진다. 따라서 구형 금 나노 콜로이드를 10 부피%의 낮은 농도로 랜덤하게 분산시키는 것만으로도 매질의 굴절률을 증가시킬 수 있으며, 준정적 영역에서의 굴절률 증가 역시 기대할 수 있다.³ 가령 60 나노 구형 금 나노 콜로이드를 10 부피%로 물에 분산하면 용액의 굴절률을 국소 플라즈몬 공진 파장에서 최대 1.8까지 증가시킬 수 있다(그림 5b).³ 이 값은 물 자체의 굴절률(1.33) 또는 기타 다른 자연적 플루이드의 굴절률 최대치(일반적으로 1.5 이하)보다 크다. 따라서 메타플루이드는 유체의 굴절률 차이를 이용하는 옵토플루이드 소자(optofluidic device)의^{18,19} 성능 향상에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 광대역 전자기적 메타물질 디자인

전자기적 메타물질은 일반적으로 유전율과 투자율을 동시에 음수로 만들어 음굴절률을 구현하는 것을 목표로 한다. 즉 전기적/자기적 성질의 동시 변조를 추구하기에 이를 '전자기적 메타물질'이라 구분한다. 하지만, 대부분의 자연계 물질들은 광대역에서 빛의 자기장에 대한 반응이 없으므로 투자율을 조절하기 어렵다. 일부 자성 물질들이 존재하나 그들은 광대역에서 빛의 흡수가 너무 커서 사용할 수 없다.²⁰ 따라서 광대역 자기적 공진을 비자연적으로 얻어내기 위해서 렌츠의 법칙에 기반해 메타물질을 설계한다.²¹ 렌츠의 법칙에 따르면 도선이 고리 같은 루프 구조를 이루고 있고 여기에 외부 자기장을 조사하면, 들어오는 자기장을 상쇄시키는 반대 방향의 자기장이 유도된다(그림 6a 붉은색 화살표). 이 유도 자기장은 원형 도선을 따라 흐르는 회전 전류에 의해 생성된다(그림 6a 검은색 화살표). 따라서 광대역 전자기적 메타물질 구현을 위해서는 메타원자 역할을 하는 메탈 콜로이드들이 고리 같은 루프 구조로 조립되어야 한다.^{22,23}

4.1 메타분자의 개념 및 원리

메탈 콜로이드가 조립되어 클러스터를 이루게 되면, 개별적 콜로이드들이 국소 플라즈몬 공진(전기적 플라즈몬 공진)을 하게 되는데 이때 콜로이드 간의 축전 효과에 의해 커플링이 일어난다. 메탈 콜로이드 사이는 공기 또는 표면 리간드와 같은 유전체로 구성이 되기 때문에 자유전하가 없는 영역으로 간주할 수 있다. 따라서 메탈 콜로이드 사이는 축전기와 같은 역할을 한다. 3개 이상의 메탈 콜로이드들이 클러스

터를 형성하여 대칭적 삼량체(trimer)를 형성하면 회전 전류를 유도할 수 있는 고리 모양의 루프를 만들 수 있다(그림 6c). 따라서 앞에서 언급한 것처럼 입사하는 자기장에 대해 회전 전류가 형성될 수 있어 반자성을 유도할 수 있다. 이렇게 비자연적 반자성 성질을 갖고 있는 메탈 콜로이드 클러스터를 메타분자라고 한다.³ 반면 메탈 콜로이드 1개 또는 2개의 클러스터 경우 고리 모양의 루프를 형성할 수 없어 전기적 공진만 유도할 수 있다. 따라서 메타분자 범위에 들어갈 수 없다(그림 6b).

하지만 그림 6c와 같은 삼량체는 2차원 구조를 갖고 있기 때문에 입사되는 자기장의 입사각에 따라 유도된 반자성 세기가 달라진다. 이는 메탈 콜로이드 클러스터들을 매질에 랜덤하게 분산하여 메타물질을 형성할 때 결정적 단점이 될 수 있다.^{3,25} 자기장의 입사각에 상관없이 균일한 반자성 효과를 유도하기 위해서는 그림 6d와 같이 메탈 콜로이드들이 3차원 대칭적 클러스터를 형성해야 한다(예. 사면체 또는 팔면체 격자 클러스터). 가령 60 나노 구형 금 나노 콜로이드들이 사면체(tetrahedron) 또는 팔면체(octahedron) 3차원 클러스터들을 형성하면 자기장 입사각에 맞춰 회전 전류 흐름을 유도할 수 있고(그림 6d의 작은 푸른색 화살표), 그 결과 강한 자기장을 새롭게 유도할 수 있다(그림 6d의 컬러 바가 붉은색일수록 유도된 자기장의 세기가 큼; 큰 푸른색 화살표는

유도된 자기장의 방향).³ 이는 곧 메탈 콜로이드의 3차원 대칭적 클러스터가 새로운 자기 분극을 형성하여 투자율을 조절할 수 있는 메타물질 유닛이 될 수 있음을 의미한다.

4.2 메타분자가 분산된 매질에서 굴절을 조절(전자기적 메타플루이드)

메타분자 또한 3.2장의 전기적 메타플루이드처럼 물에 분산되어 전자기적 메타플루이드를 형성할 수 있다. 전자기적 메타플루이드 역시 클라우지우스-모조퍼 관계식으로 해석할 수 있으나 이 경우에는 자기장에 대한 반응이 존재하므로 유전율 뿐만 아니라 투자율도 다음과 같이 고려해야 한다.³

$$\mu_{eff} = \frac{3 + 2N\langle\alpha_m\rangle}{3 - N\langle\alpha_m\rangle} \mu_h \mu_0 \quad (4)$$

μ_{eff} 과 μ_0 는 각각 메타플루이드와 공기의 유전율을, μ_h 는 용매의 상대 투자율을 나타내며 α_m 은 메타분자 하나의 자기 분극도를 나타낸다.

메타분자의 농도가 낮아(10 부피% 이하) 플루이드 상을 유지하고 있는 경우(그림 7a 왼쪽 패널), 낮은 자기적 공진으로 인해 투자율을 거의 변화시키지 못한다(그림 7c). 심지어 메타분자의 부피 분율이 커져 엔트로피 패킹으로 면심입방

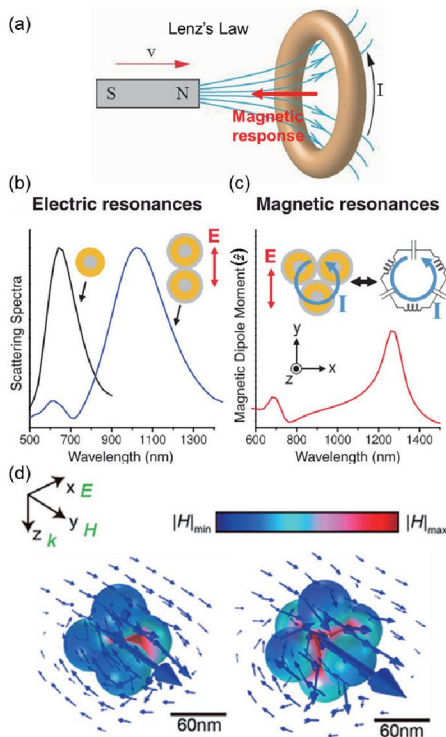


그림 6. (a) 렌츠의 법칙. 회전 전류에 의해 자기장의 변화를 억제하는 방향으로 유도 자기장이 생성됨, (b) 자기적 공진이 없는 메탈 콜로이드 1개 또는 2개의 클러스터, (c) 회전 전류를 유도하기 위해 설계된 삼량체,²⁴ (d) 각도의 의존성이 없는 3차원 메타분자.⁶

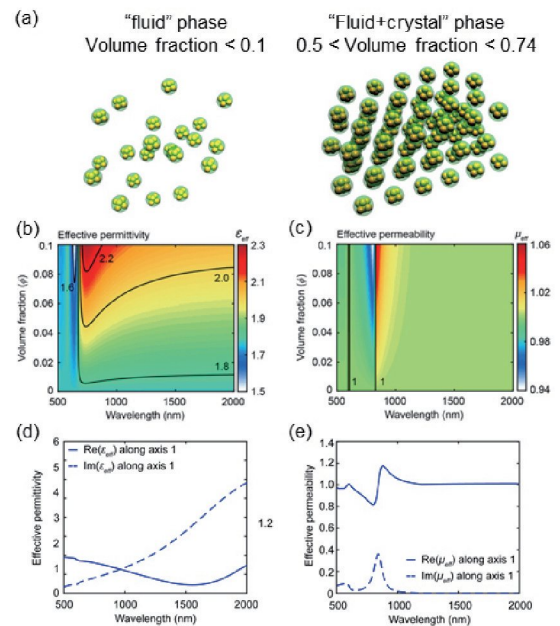


그림 7. (a) 구형 금 나노 콜로이드 6개가 대칭적으로 조립된 클러스터(팔면체, octahedron)들의 부피%에 따른 상변화. 메타분자 부피가 커질수록 플루이드 상태(메타분자가 물에 랜덤하게 분산되어 있음)에서 플루이드 결정 상태(메타분자가 면심입방격자를 형성하여 ρ 이 극대화된 경우(~ 74 부피%))로 상변화가 발생한다. (b-c) 메타분자들을 0~10 부피%로 물에 분산시켰을 때(플루이드 상) 얻을 수 있는 메타플루이드의 유전율(b)과 투자율(c). (d-e) 메타분자가 면심입방격자로 엔트로피 패킹되었을 때 얻어낼 수 있는 유전율(d)과 투자율(e).³

격자를 형성하는 경우(그림 7a 오른쪽 패널), N 이 극대화될 수 있지만 투사율은 0.7 미만으로 내려가지 못한다(그림 7e). 각각의 경우에 대한 이론적 유전율은 그림 7b, d와 같이 정리되어 있다. 메타분자로의 유전을 변조는 상대적으로 축전 효과가 낮기 때문에 높은 자유도로 변조가 어려워서 물의 유전율에서 크게 바뀌지 않는다. 그 결과 메타분자 기반 메타플루이드에서는 1이하의 비자전적 저굴절률은 얻어낼 수 있으나, 음굴절까지는 도달하기 어렵다.³

5. 광대역 메타물질 자기조립 기술

5.1 균일한 메탈 콜로이드 합성

메탈 콜로이드의 자유전자에 의한 플라즈몬 공진 현상 및 콜로이드 사이의 축전 효과에 의한 커플링은 콜로이드의 기하학적 형태 또는 형성된 격자에 따라 크게 변화한다.²⁶ 따라서 광대역 메타물질 구현을 위해서는 매우 균일한 메탈 콜로이드를 합성하고 조립해서, 다수의 메타원자 또는 메타분자에서 균일한 전기적/자기적 공진을 유도할 수 있어야 한다.

최근 화학 공정 및 합성 기술의 발달로 수 나노미터부터 수백 나노미터의 크기를 갖는 메탈 콜로이드, 특히 금/은 콜로이드의 합성이 대량으로 가능해졌다.^{27,28} 또한, 그들의 모양까지 균일하게 제어할 수 있게 되었다.^{5,6} 이러한 메탈 콜로이드 합성 기술이 엔트로피 패킹 또는 DNA 자기조립 기술과 결합하면서 광대역 메타물질 연구의 새로운 장을 열고 있다. 이어지는 장에서는 이러한 최근 성과들을 간략히 정리함으로써 메탈 콜로이드를 이용한 광대역 메타물질의 실험적 구현 가능성을 보여주려 한다.

5.1.1 금/은 콜로이드 합성 기술 발전

1857년 Michael Faraday에 의해 처음으로 금 콜로이드가 합성된 이후,²⁹ 다양한 모양의 메탈 콜로이드들을 균일한 크기로 합성하기 위해 무수히 많은 방법들이 제시되었다.^{5,6,28,30-34} 본 특집에서는 광대역 플라즈몬 공진이 강한 금/은 메탈 콜

로이드에 집중하기로 한다. 특히 금/은 콜로이드 합성 기술에 있어 큰 진전을 이루어 낸 표면안정제(capping agent)를 이용한 모양제어 기술과 시드 매개 성장(seed-mediated growth) 방법을 통한 균일한 콜로이드 합성 기술에 대해 집중하고자 한다.

표면안정제를 이용한 모양제어 기술은 메탈 콜로이드가 열역학적 평형 상태에서 표면 에너지를 최소화하기 위해 가장 안정한 결정면으로 둘러싸인 형상으로 성장하려는 특성을 이용한다. 단분자 또는 고분자를 표면안정제로 활용하여 특정 결정면을 안정화시킬 수 있으며, 이를 통해 큐브, 정팔면체, 정십면체 등 다양한 형상의 금/은 콜로이드를 합성해 낼 수 있다(그림 8a).^{6,33}

메탈 콜로이드의 형성 과정은 크게 핵형성(nucleation)과 나노 결정 성장(growth)의 두 단계로 나눌 수 있으며, 두 단계에서의 최적 반응 조건은 대체로 큰 차이를 보인다. 시드 매개 성장 방법에서는 미리 형성된 시드 입자에 원자들을 환원시킴으로써 두 성장 단계를 분리 시키며, 이를 통해 균일한 크기를 가지는 콜로이드의 합성이 가능하도록 한다.³²

5.1.2 반복적인 성장 및 식각을 통한 메탈 콜로이드 합성 기술

하지만, 앞서 언급한 메탈 콜로이드 합성 기술의 발전에도 불구하고 완벽한 구형에 가까우면서 균일한 콜로이드는 최근까지 구현되지 못했다. 이는 열역학적으로 안정적인 다면체 형태로 성장하려는 메탈 콜로이드의 특성 때문이며,³⁵ 이때 형성되는 콜로이드 표면에 랜덤하게 형성된 단면(facet)으로 인해 기존의 다면체 메탈 콜로이드로 조립된 구조체에서는 콜로이드 사이의 축전 효과에 의한 전기적 커플링을 일정하게 유도해 내기가 어려웠다.

이에 대한 해결책으로 제시된 방법이 반복적인 성장 및 식각(etching)을 통한 메탈 콜로이드 합성 기술로, 메탈 콜로이드에서 낮은 배위수(coordinate number)를 가진 원자들을 화학적 산화를 통해 선택적으로 깎아 낸 후, 이를 시드로 사용하여 단면을 가진 콜로이드로 성장시키는 과정을 반복함으로써 콜로이드를 합성해 내는 방법이다(그림 8b).^{5,6,7} 이 과정을 통해 메탈 콜로이드를 합성할 경우 매우 균일한 크기의 구형 콜로이드가 형성되므로 메타분자 조립 및 광대역 메타물질 자기조립을 위한 이상적인 메타원자로 사용될 수 있다.^{7,8}

5.2 전기적 메타물질 자기조립

메탈 콜로이드를 이용한 초고굴절 전기적 메타물질 조립을 위해서는 앞서 언급한 바와 같이 축전 효과(capacitive coupling)에 의한 유도 전기장의 집속을 최대화해야 한다. 그 조건으로는 1) 콜로이드간 간격을 최대한 가깝게 유지해야 하고 2) 콜로이드 간 인접면의 넓이가 넓어야 하며 3) 콜로이드가 주기적인 구조로 수 마이크로미터에서 밀리미터까

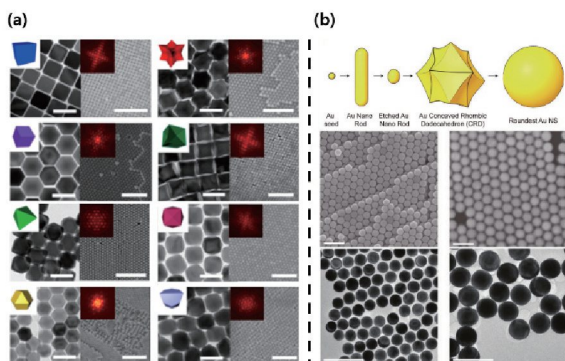


그림 8. (a) 표면안정제(Capping agent)를 이용한 금 콜로이드의 형상 조절.⁶ (b) 반복적인 성장 및 식각을 통한 구형의 금 콜로이드 합성.⁷

지 대면적에 조립이 되어야 한다. 이러한 조건들을 만족시키기 위해서 그림 9, 10과 같이 다양한 콜로이드 자기조립 방법이 제시되었다. 본 특집에서는 가장 널리 쓰이는 대표적인 2가지 방법에 대해 기술하고자 한다.

5.2.1 엔트로피 패킹

엔트로피 패킹(Entropic packing) 방법은 문자 그대로 주어진 시스템의 엔트로피를 통제하여 콜로이드를 대면적에 주기적인 구조로 한 번에 조립하는 방법이다. 이 기술은 기존의 리소그래피 기술과 달리 비교적 저렴한 비용으로 대면적에 상당히 균일하고 뾰족하게 콜로이드를 조립할 수 있기 때문에 메탈 콜로이드를 기반으로 한 메타물질 제작에 많이 사용된다. 방법은 다음과 같다. 우선 용매에 분산되어 있는 메탈 콜로이드가 최대한 엔트로피에 의해서만 동작하도록 다른 변수들을(중력, 반데르발스 힘과 같은 시스템의 내부 에너지) 통제한다. 이 같은 환경을 조성하기 위해서 보통 콜로이드 표면에 강한 전하를 띄게 하거나 충분히 길고 단단한 고분자를 코팅하여 전기적 또는 물리적 반발력을 통해 콜로이드가 오로지 엔트로피에 의해서만 통제되도록 만든다(hard sphere model). 그 이후에 용매를 서서히 증발시켜 용액의 농도를 점점 증가시킨다. 콜로이드 사이의 거리가 가까워지게 되면 특정 농도 이상에서(약 50 부피% 이상) 콜로이드 각각은 자신들이 움직일 수 있는 최대 공간을 확보하기 위해 그림 9 처럼 주기적이고 뾰족한 구조로 배열을 하게 된다.

5.2.2 계면 패킹(Interfacial Packing)으로 고굴절을 달성

2차원으로 밀집된 메탈 콜로이드 단일층만으로도 전기적 메타물질이 되어 고굴절을 얻을 수 있다. 이러한 메타물질은 주로 계면 패킹(interfacial packing) 기술을 통해 구현된다.

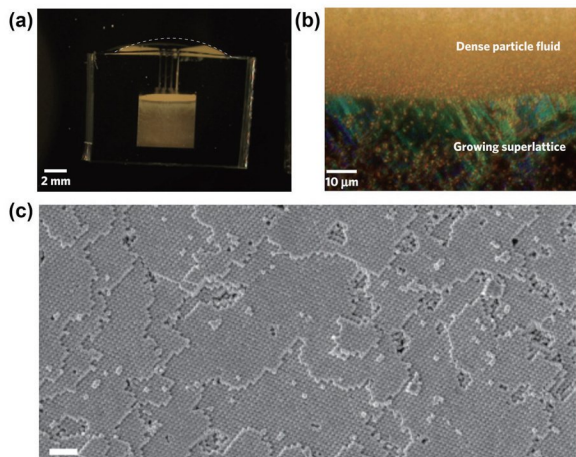


그림 9. (a) PDMS 챔버 내부에 콜로이드의 엔트로피 패킹을 유도하여 대면적에 메탈 콜로이드를 조립하는 방법. (b) 콜로이드가 조립되는 계면에서의 현미경 사진. (c) 뾰족하게 조립된 메탈 콜로이드의 주사전자현미경 사진.³⁶

계면 패킹 방법의 대표적인 예로는 '공기-물' 이중층 계면에서 콜로이드를 조립하는 랭뮤어-블로젯 증착법(Langmuir-Blodgett deposition)과 '기름-물' 이중층 계면에서 용매의 증발을 이용한 콜로이드 조립 방법 등이 있다(그림 10a, b).

계면 패킹 방식의 기본적 원리는 다음과 같다. 대부분의 메탈 콜로이드 입자는 용매 내에서 안정하게 분산될 수 있도록 용매의 종류에 따라 표면에 친수성 또는 소수성 작용기가 처리되어 있다. 이때 용매와 콜로이드 사이의 친화도에 의해 접촉각(contact angle)이 정해지는데 접촉각이 90°에 가까워질 때 콜로이드는 계면상에 존재하게 된다(그림 10c). 하지만 메탈 콜로이드의 경우 주로 물에 분산되어 있기 때문에 접촉각이 90°보다 작다. 따라서 메탈 콜로이드를 계면 패킹할 때에는 콜로이드 수용액에 에탄올이나 클로로포름과 같은 계면 에너지가 낮은 용매를 섞어 접촉각을 증가시켜 90도에 가깝게 만든다. 콜로이드를 계면으로 이동시킨 이후에는 보다 뾰족하게 콜로이드를 조립하기 위해 외부에서 힘을 가하거나 증발을 통해 대류 작용을 유도하여 조립한다. 최근에는 13 나노미터의 구형 콜로이드를 계면 패킹 방식으로 조립하여 4~5 정도의 유효 굴절률을 광대역에서 달성한 바 있다(그림 10d).

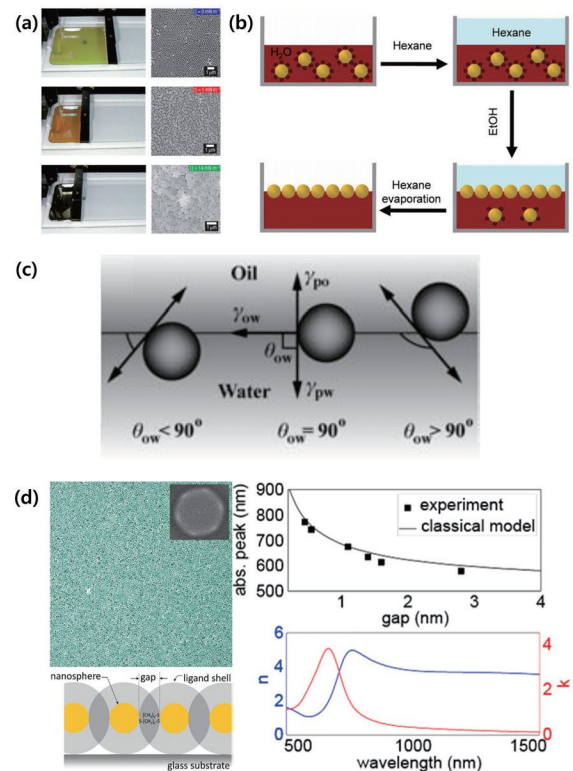


그림 10. (a) 랭뮤어-블로젯 계면 패킹 기술.³⁷ (b) 기름(헥산)-물 계면을 이용한 패킹 과정.³⁸ (c) 콜로이드와 계면을 이루고 있는 물질 사이의 친화도에 따른 접촉각. 접촉각이 90도가 될 때 콜로이드는 계면 위에 위치한다.³⁹ (d) 계면 패킹 방법으로 조립된 13 나노 구형 금 나노 콜로이드 단일층으로부터 4~5 정도의 고굴절률을 광대역에서 얻어냈다.⁴⁰

5.3 전자기적 메타물질 조립

5.3.1 원자힘현미경을 이용한 메타분자 조립

나노구조 이미징에 이용되는 원자힘현미경(atomic force microscope, AFM)은 흥미롭게도 메탈 콜로이드를 조립할 때 이용되기도 한다. 원자힘현미경의 탐침으로 메탈 콜로이드를 조립하는 방법은 마치 축구선수가 축구공을 드리블하는 것과 유사하다. 원자힘현미경 선단의 탐침을 축구선수의 발이라고 한다면 메탈 콜로이드는 축구공이라고 할 수 있다. 메타분자는 입자 간격이 수 나노미터만 달라지더라도 특성이 달라지는데, 원자힘현미경 나노조립(AFM nanomanipulation)이라고 불리는 이 기술을 통해 메타분자를 수 나노미터의 정확도로 정교하게 조립할 수 있다. 이 조립 방법을 이용하면 그림 11b와 같이 2차원 평면상에 삼각형, 사각형과 같은 다각형의 구조 또는 그림 11c-f와 같은 3차원 다면체 구조 등의 다양한 고리 형태 메타분자 구조를 만들 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 고리 구조로 조립된 메타분자에서는 입사하는 자기장에 대해 회전 전류가 형성될 수 있어 자기적 공진을 유도할 수 있다(그림 12a: p는 전기 분극; m은 자기 분극을 나타냄). 뿐만 아니라 메타분자의 구조적 대칭성이 깨졌을 때에는(그림 12b: 메타분자를 이루고 있는 메탈 콜로이드의 크기가 다른 경우, 그림 12c: 메탈 콜로이드 사이의 간격이 일정하지 않은 경우) 자기적 공진의 세기가 더욱 강해지거나 전기적 공진과 자기적 공진 사이에 에너지가 교환되는 파노 공진(Fano resonance)이 유도된다(그림 12b: 2차원 메타분자에서 발생하는 파노 공진; 그림 12c: 3차원 메타분자에서 발생하는 파노 공진, 전기 분극(p) 에너지가 자기 분극(m) 에너지로 전달되어 산란 신호에서 골이 형성됨).

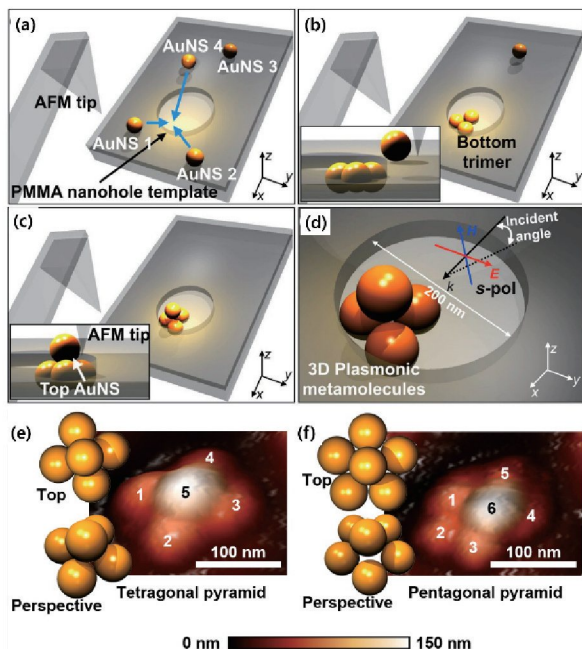


그림 11. 원자힘현미경을 이용한 메타분자 조립 방법과 조립된 메타분자⁴: (a-b) 홀 템플릿 내부에 조립된 메타분자 삼각형, (c-d) 상단 입자를 삼각형 메타분자 위에 얹어 조립된 사면체 구조의 3차원 메타분자, (e) 사각 피라미드 구조와 (f) 오각 피라미드 구조로 조립된 메타분자.

자에서 발생하는 파노 공진; 그림 12c: 3차원 메타분자에서 발생하는 파노 공진, 전기 분극(p) 에너지가 자기 분극(m) 에너지로 전달되어 산란 신호에서 골이 형성됨).

원자힘현미경을 이용한 메타분자 조립은 수 나노미터 정확도로 메탈 콜로이드들을 조립할 수 있다. 따라서 수 나노미터 구조적 차이에 의해서 파생되는 메타분자의 광물리 현상(예, 파노공진)을 실험적으로 입증할 수 있다는 점에서 원자힘현미경을 이용한 조립은 메타분자 연구에 좋은 도구라고 할 수 있다. 하지만 메타물질 구현을 위해서는 균일한 메타분자를 대량으로 조립해서 매질에 분산해야 한다. 이는 원자힘현미경을 이용한 메탈 콜로이드 조립으로 달성하기 어렵다.

5.3.2 제한된 공간 내 메탈 콜로이드 자기조립

Vinothan N. Manoharan과 David Pine에 의해서 처음 제안된 제한된 공간 내 콜로이드 자기조립 기술은 그동안 다양한 콜로이드 클러스터 구현에 널리 이용되어 왔다.⁴² 본 특집에서는 그중 광대역 메타물질 구현에 널리 쓰이는 액적(emulsion)에서의 메탈 콜로이드 자기조립에 집중하고자 한다.⁴³

친수성 용매와 소수성 용질을 혼합하면 두 액체 사이에 계면이 형성된다. 여기에 양수성 고분자로 표면 개질된 메탈 콜로이드를 분산시키면 표면장력에 의해 계면상에 메탈 콜로

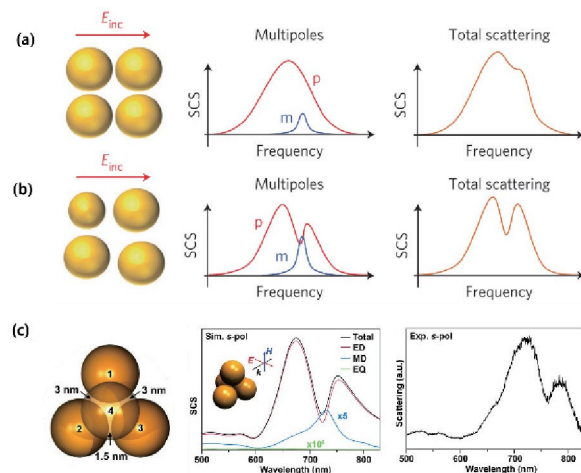


그림 12. 원자힘현미경을 통해 조립된 메타분자의 산란 특성: (a) 대칭적인 2차원 사면체(tetramer) 메타분자. 전기적(p)/자기적(m) 공진이 확인된다. (b) 비대칭 2차원 사면체 메타분자. 총 산란 스펙트럼에서 파노 공진으로 인한 골(dip)이 확인된다.⁴¹ (c) 메탈 콜로이드 간격 비대칭 사면체(tetrahedron) 3차원 메타분자. 시뮬레이션과 실제 측정 결과에서 파노 공진에 의한 산란 스펙트럼의 골이 확인된다.⁴

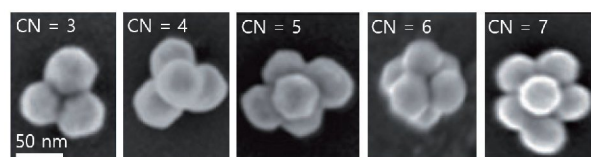


그림 13. 제한된 공간 내에서 모세관 힘을 통해 자기조립된 메타 분자(CN: coordination number, 배위수).⁴³

이드가 배열된다. 이때, 전단력(shear force)을 가해 용액을 섞어주면 친수성 용매에 소수성 용질의 액적이 형성되며, 액적의 내부에 메탈 콜로이드가 갇히게 된다. 그 후, 소수성 액적을 증발시키면 액적의 크기가 줄어들면서 형성되는 모세관 힘(capillary force)에 의해 메탈 콜로이드들이 패킹되어 클러스터가 형성된다(그림 13).⁴³

이렇게 모세관 힘을 통해 콜로이드 클러스터를 조립하는 경우 클러스터의 기계적 안정성을 최대화 하기 위한 패킹 규칙(packing rule)에 따라 클러스터의 기하학적 구조가 결정된다. 따라서 클러스터를 구성하는 메탈 콜로이드의 수에 따라 정해진 형태의 대칭적인 클러스터만이 형성될 수 있다. 이로 인해 액적을 이용해 제한된 공간 내에서 메탈 콜로이드를 자기조립 하는 기술은 메타물질을 정교하게 디자인하는 측면에서 한계점을 가진다.

5.3.3 DNA 자기조립 기술을 이용한 메타분자 조립

앞서 소개된 원자힘현미경과 제한된 공간 내 콜로이드 자기조립을 이용한 메타물질 구현 방법은 각각 메타분자의 대량 생산과 정교한 디자인 측면에서 명확한 한계점을 가지고 있다. 이러한 문제를 효과적으로 해결할 수 있는 방법 중 하나가 DNA 자기조립 기술을 이용한 메타분자 조립 방법이다.

DNA 자기조립 기술은 염기 서열에 따른 DNA 가닥들 사이의 상보적인 결합 특성을 이용해 2차원 또는 3차원 DNA 구조체를 만들어 내는 기술이다. 이를 이용하면 원하는 형태의 DNA 나노 구조체를 대량 생산해 낼 수 있을 뿐만 아니라 구조체 상의 DNA 단일 가닥을 통해 메탈 콜로이드 같은 목표 물질을 정해진 형태로 정밀하게 배열할 수 있다. 따라서 DNA 자기조립 기술을 이용하면 메탈 콜로이드를 원하는 기하학적 구조로 정교하게 조립함과 동시에 다량의 클러스터를 한 번에 얻어낼 수 있다. 이러한 DNA 자기조립 기술의 장점을 활용하여 고리 형태의 클러스터를 만들어 내는 연구

가 진행되고 있다. 실제 DNA 자기조립 기술로 얻어낸 메타분자에 자기장을 조사하여 회전 전류의 형성을 유도하고, 이를 통해 강한 반자성 특성을 나타내는 메타분자 구현이 가능함이 보고되었다(그림 14).⁷

비록 현재까지 DNA 자기조립 기술로 구현된 메타분자 조립 연구들은 비교적 단순한 2차원 구조체에 제한되어 있으나, DNA 나노구조를 이용해 메탈 콜로이드를 조립함으로써 3차원 플라즈몬닉 카이랄 구조⁴⁴나 다이아몬드 격자(diamond lattice) 구조⁴⁵가 구현된 바 있기 때문에 메타분자의 조립 연구 또한 고차원의 구조체 구현으로 확대될 잠재력은 충분하다. 따라서 가까운 미래에 자기장의 입사 각도에 대한 의존성이 없는 3차원 메타물질을 구현하거나 자기적 공진 및 반자성 성질 증폭을 위해 비대칭 메타분자를 합성하는데 DNA 자기조립 기술이 핵심적인 역할을 할 것으로 기대된다.

6. 결론

기존 메타물질 연구의 경우 공진 파장을 광대역까지 가져오는 데 어려움을 겪었으며 2차원 구조에서 기인한 각도의 의존성으로 인해 실용적 이용이 제한되었다. 메타분자가 분산된 메타플루이드는 두 가지 문제를 모두 해결할 수 있는 이상적인 방안이나, 현재까지 제안된 메타분자구조로는 음굴절에 도달할 수 없음이 예측되었다. 하지만, 최근 들어 콜로이드 합성 기술의 발달로 메탈 콜로이드의 모양을 다양하게 변화시킬 수 있으므로 기존에 제안된 메타분자의 특성을 넘어서는 메타분자의 합성 및 조립이 가능해지고 있다. 그 결과로 광대역에서 비자연적 초고굴절과 음굴절이 구현될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. A. Alù and A. Salandrino, *Opt. Express*, **14**, 1557 (2006).
2. A. Alù and N. Engheta, *Opt. Express*, **17**, 5723 (2009).
3. K. Kim, S. Yoo, J.-H. Huh, Q. Park, and S. Lee, *ACS Photonics*, **4**, 2298 (2017).
4. K. J. Park, J.-H. Huh, D.-W. Jung, J.-S. Park, G. H. Choi, G. Lee, P. J. Yoo, H.-G. Park, G.-R. Yi, and S. Lee, *Sci. Rep.*, **7**, 6045 (2017).
5. Y. J. Lee, N. B. Schade, L. Sun, J. A. Fan, D. R. Bae, M. M. Mariscal, G. Lee, F. Capasso, S. Sacanna, V. N. Manoharan, and G. R. Yi, *ACS Nano*, **7**, 11064 (2013).
6. M. N. O'Brien, M. R. Jones, K. A. Brown, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7603 (2014).
7. J. Lee, J.-H. Huh, K. Kim, and S. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1707309 (2018).
8. J.-H. Huh, J. Lee, and S. Lee, *ACS Photonics*, **5**, 413 (2018).
9. R. Liu, T. J. Cui, D. Huang, B. Zhao, and D. R. Smith, *Phys. Rev. E*, **76**, 026606 (2007).

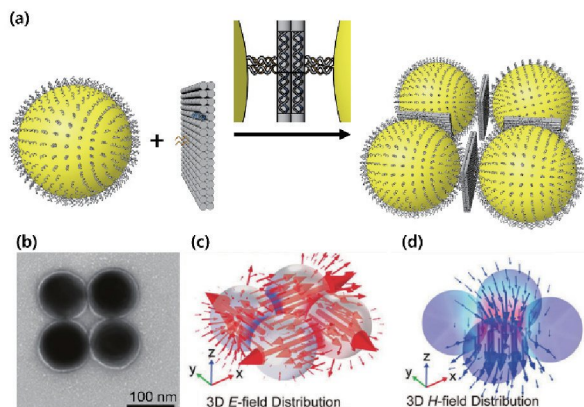


그림 14. DNA 자기조립 기술을 이용한 메타분자 조립⁷: (a) DNA 자기조립 기술을 통한 메타분자 형성 모식도, (b) 조립된 메타분자와 외부 자기장에 의해 형성된 (c) 전기장 및 (d) 자기장 분포.

10. M. V. Rybin, D. S. Filonov, K. B. Samusev, P. A. Belov, Y. S. Kivshar, and M. F. Limonov, *Nat. Commun.*, **6**, 10102 (2015).
11. Y. Liu and X. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 2494 (2011).
12. A. Vallecchi, M. Albani, and F. Capolino, *Opt. Express*, **19**, 2754 (2011).
13. S. N. Sheikholeslami, H. Alaeian, A. L. Koh, and J. A. Dionne, *Nano Lett.*, **13**, 4137 (2013).
14. Y. A. Urzhumov, G. Shvets, J. Fan, F. Capasso, D. Brandl, and P. Nordlander, *Opt. Express*, **15**, 14129 (2007).
15. S. Lee, *Opt. Express*, **23**, 28170 (2015).
16. C. Ciraci, R. T. Hill, J. J. Mock, Y. Urzhumov, A. I. Fernández-Domínguez, S. A. Maier, J. B. Pendry, A. Chilkoti, and D. R. Smith, *Science*, **337**, 1072 (2012).
17. S. Kubo, A. Diaz, Y. Tang, T. S. Mayer, I. C. Khoo, and T. E. Mallouk, *Nano Lett.*, **7**, 3418 (2007).
18. D. Erickson, D. Sinton, and D. Psaltis, *Nat. Photonics*, **5**, 583 (2011).
19. H. Schmidt and A. R. Hawkins, *Nat. Photonics*, **5**, 598 (2011).
20. F. Monticone and A. Alu, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9059 (2014).
21. J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbines, and W. J. Stewart, *IEEE Trans. Micr. Theory Techniques*, **47**, 2075 (1999).
22. D. R. Smith, J. B. Pendry, and M. C. K. Wiltshire, *Science*, **305**, 788 (2004).
23. W. J. Padilla, D. N. Basov, and D. R. Smith, *Mater. Today*, **9**, 28 (2006).
24. J. A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets, and F. Capasso, *Science*, **328**, 1135 (2010).
25. S. J. Barrow, X. Wei, J. S. Baldauf, A. M. Funston, and P. Mulvaney, *Nat. Commun.*, **3**, 1275 (2012).
26. L. M. Liz-Marzan, *Langmuir*, **22**, 32 (2006).
27. Y. Sun and Y. Xia, *Science*, **298**, 2176 (2002).
28. S. D. Perrault and W. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17042 (2009).
29. M. Faraday, *Philos. Trans. Royal Soc.*, **147**, 145 (1857).
30. J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, *Faraday Discuss.*, **11**, 55 (1951).
31. M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and C. Kiely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1655 (1995).
32. N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, *Langmuir*, **17**, 6782 (2001).
33. B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1067 (2007).
34. N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, *Langmuir*, **17**, 6782 (2001).
35. G. Wulff and Z. Kristallogr, *Cryst. Mater.*, **34**, 449 (1901).
36. J. Henziel, M. Grünwald, A. Widmer-Cooper, P.L. Geissler, and P. Yang, *Nat. Mater.*, **11**, 131 (2012).
37. A. Tao, P. Sinsermsuksakul, and P. Yang, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 435 (2007).
38. Y. -K. Park and S. Park, *Langmuir*, **23**, 10505 (2007).
39. H. Duan, D. Wang, D.G. Kurth, and H. Möhwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5639 (2004).
40. D. Doyle, N. Charipar, C. Argyropoulos, S.A. Trammell, R. Nita, J. Naciri, A. Pique, J.B. Herzog, and J. Fontana, *ACS Photonics*, online publish (2018).
41. F. Shafiel, F. Monticone, K. Q. Le, X. -X. Liu, T. Hartsfield, and A. Alù, *Nat. Nanotechnol.*, **8**, 95 (2013).
42. V. N. Monoharan, M. T. Elsesser, and D. J. Pine, *Science*, **301**, 483 (2003).
43. N. Pazo-Perez, C. S. Wagner, J. M. Romo-Herrera, L. M. Liz-Marzan, F. J. Garcia de Abajo, A. Wittenmann, A. Fery, and R. A. Alvarez-Puebla, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 12688 (2012).
44. A. Kuzyk, R. Schreiber, Z. Y. Fan, G. Pardatscher, E. M. Roller, A. Hoge, F. C. Simmel, A. O. Govorov, and T. Liedl, *Nature*, **483**, 311 (2012).
45. W. Liu, M. Tagawa, H. L. Xin, T. Wang, H. Emamy, H. Li, and O. Gang, *Science*, **351**, 6273 (2016).