3차원 FDTD Simulation을 이용한 자기조립된 Ag 나노입자의 국소표면플라즈몬공명 상호작용 현상 연구

이경민 · 윤순길 · 정종율[†]

충남대학교 재료공학과/에너지과학기술대학원

Localized Surface Plasmon Resonance Coupling in Self-Assembled Ag Nanoparticles by Using 3-Dimensional FDTD Simulation

Kyung-Min Lee, Soon-Gil Yoon and Jong-Ryul Jeong[†]

Department of Materials Science and Engineering and Graduate School of Energy Science and Technology,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(2014년 7월 15일 접수: 2014년 7월 22일 최종수정: 2014년 7월 24일 채택)

Abstract In this study, we investigated localized surface plasmon resonance and the related coupling phenomena with respect to various geometric parameters of Ag nanoparticles, including the size and inter-particle distance. The plasmon resonances of Ag nanoparticles were studied using three-dimensional finite difference time domain(FDTD) calculations. From the FDTD calculations, we discovered the existence of a symmetric and an anti-symmetric plasmon coupling modes in the coupled Ag nanoparticles. The dependence of the resonance wavelength with respect to the inter-particle distance was also investigated, revealing that the anti-symmetric mode is more closely correlated with the inter-particle distance of the Ag nanoparticles than the symmetric mode. We also found that higher order resonance modes are appeared in the extinction spectrum for closely spaced Ag nanoparticles. Plasmon resonance calculations for the Ag particles coated with a SiO₂ layer showed enhanced plasmon coupling due to the strengthened plasmon resonance, suggesting that the inter-particle distance of the Ag nanoparticles can be estimated by measuring the transmission and absorption spectra with the plasmon resonance of symmetric and anti-symmetric localized surface plasmons.

Key words Ag nanoparticles, surface plasmon resonance, plasmon coupling, FDTD.

1. 서 론

최근 급속도로 발전하고 있는 나노기술(NT) 및 나노 구조 성장 기술은 수 나노미터에서 수백 나노미터의 크기를 가지는 나노입자, 나노막대, 광결정과 같은 다양한 형태의 나노구조체(nanostructures) 제작을 가능하게 하고 있으며, 이에 따라 나노구조 소재에서의 다양한 물리적 특성을 이해하고 이를 응용하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 나노구조체의 대표적인 소재 중 하나인 Ag는 화학적 합성법, 물리적 증착법 등의 다양한 방법으로 제조가 가능하여 광전자소자, 바이오소자 등 다

양한 분야에 활발하게 응용되고 있다. 특히 Ag와 같은 귀금속 소재의 경우, 귀금속과 유전체 두 매질의 경계면에서 입사된 빛의 전기장 수직성분의 불연속성에 의해 경계 표면에 표면전하가 유도되고 이러한 표면전하들의 진동으로 인한 표면 플라즈몬 공명(SPR, Surface Plasmon Resonance) 현상이 존재한다.¹⁻⁶⁾ 또한 Ag의 경우 나노크기로 제조되는 경우 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR, Localized Surface Plasmon Resonance) 현상이 존재함을 발견한 이후 이러한 특성을 이용하여 태양전지, 광통신, 광메모리, 광집적회로, 디스플레이 등의 새로운 나노광소자 및 광소재를 개발하는 연구가 활발하

[†]Corresponding author

E-Mail : jrjeong@cnu.ac.kr (J.-R. Jeong, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

게 진행되고 있다.¹⁻⁹⁾

LSPR 현상 연구를 위한 Ag 입자 성장 방법 중에 저비용, 대면적 성장이 가능한 방법으로 스퍼터링과 같은 물리적 증착 방법을 이용한 자기조립(self-assemble)법이 최근 응용 연구에 많이 사용되고 있다.¹⁰⁾ 이러한 자기조립법에 의한 Ag 입자 제조 방법은 단순 증착을 통해 손쉽게 나노입자의 형성이 가능한 장점을 가지나, 균일한 크기, 형상, 간격을 가지는 나노구조 형성이 어렵고 증착시간 및 증착조건에 따른 미세구조 제어가 어려운 단점이 있다. 일례로 Ag 입자간의 간격의 경우 증착 조건에 따라 수 nm 이하의 매우 미세한 변화가 발생할 수 있으나, LSPR 현상의 특성상 1 nm 이하의 미세 변화 또한 LSPR 특성에 매우 크게 영향을 주게 된다. 따라서 자기조립법에 의한 Ag 나노구조 형성에 있어서 나노구조의 미세 변화에 따른 LSPR 특성 변화 연구가 요구되고 있으며, LSPR 특성 변화 연구를 통한 미세구조 변화 연구 또한 중요한 연구 주제가 되고 있다.

본 연구에서는 Ag 나노입자에서 나타나는 LSPR 현상을 이용하여, 나노입자의 크기, 나노입자간의 간격 등의 기하학적인 구조 변화에 따른 플라즈몬 공명 특성 변화를 유한차분 시간영역(FDTD, Finite-Difference Time-Domain) 방법을 이용하여 연구하였다. 특히, Ag 나노입자의 상호작용에 의한 대칭공명(symmetric resonance) 및 비대칭공명(anti-symmetric resonance)과 각각의 공명 모드의 공명파장 변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

Ag 나노입자의 LSPR 공명 현상의 연구를 위해 본 연구에서는 3차원 FDTD 방법을 이용하여 기판 위에 자기조립된 Ag 입자가 존재할 경우 투과율 및 전자기장 분포를 계산하였다.¹¹⁾ Fig. 1에 본 연구에서 사용된 계산구조의 개략도를 나타내었다. 본 연구에서는 기판 위에

Fig. 1. Schematic diagram of the Ag nanoparticles used for the FDTD calculations.

Ag 입자가 존재하는 경우와 Ag 입자 위에 SiO₂ 층을 코팅한 두 경우에 대하여 계산하였다. 계산에 사용된 기판은 굴절률이 1.5인 유리 기판을 사용하였다. 광원으로는 TE(transverse electric) 편광 된 300 nm에서 800 nm 대역의 plane wave를 사용하였다. 계산에 사용된 mesh의 크기는 Ag 입자 주변은 최소 0.1 nm를, Ag 입자에서 멀리 떨어진 기판 영역의 경우 최소 1 nm를 사용하였다. FDTD 계산의 경계조건으로는 PML(Perfect Matched Layer)을 사용하였다. Ag 미세구조의 변화에 따른 LSPR 현상의 연구를 위해 Ag 입자의 직경을(d) 5 nm에서 30 nm까지 변화 시켰으며, Ag 입자들 사이의 간격은(s) 0.5 nm에서 2.0 nm까지 변화시키며 LSPR 공명 특성의 변화를 계산하였다.

3. 결과 및 토의

Ag 나노입자의 플라즈몬 공명 특성의 상호작용에 대

Fig. 2. (a) Transmission spectra of single Ag nanoparticle by varying the particle size. ($d = 5 \sim 30$ nm) (b) Transmission spectra of single Ag nanoparticle by varying the particle size with SiO₂ coating layer. ($d = 5 \sim 30$ nm) The insets show the electric field intensity distributions at 363 nm and 413 nm, respectively.

한 연구에 앞서 본 연구에서는 단일 Ag 나노입자의 플라즈몬 공명 특성을 연구하였다. Fig. 2에 Ag 나노입자의 직경 변화에 따른 플라즈몬 공명현상의 변화를 나타내었다. Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 유리기판 위에 Ag 입자가 있는 경우 입자의 직경이 증가함에 따라 투과율의 감소를 확인할 수 있으며, 이는 계산 영역에서 Ag 입자가 차지하는 유효면적의 증가와 관련이 있는 것으로 판단된다. Fig. 2(a)의 삽도에 $d=30$ nm인 Ag 나노입자의 플라즈몬 공명파장에서 전기장의 세기($|E|^2$) 분포를 나타내었다. 나노입자의 가장자리에서 강한 전기장을 관찰할 수 있고, 플라즈몬 공명에 의한 dipolar field의 관찰이 가능하며, 이를 통해 단일 Ag 나노입자의 투과율 감소가 dipole mode를 가지는 플라즈몬 공명임을 확인할 수 있다. SiO₂ 층을 코팅한 경우엔 Fig. 2(b)와 같이 플라즈몬 공명 파장이 전체적으로 장파장 영역으로 이동한 것을 확인할 수 있으며, 또한 투과율의 값이 SiO₂ 층이 있는 경우 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 플라즈몬 공명이 나노입자 주위의 굴절률에 영

향을 받기 때문에 SiO₂ 층의 유전상수에 의한 영향으로 공명파장의 변화 및 플라즈몬 공명 강도에 변화가 있는 것으로 판단된다.

Ag 나노입자의 플라즈몬 상호작용에 대한 연구를 위해 $d=20$ nm인 Ag 입자에 대해 나노입자 간격의 변화에 따른 플라즈몬 공명현상의 변화를 계산하였다. Fig. 3에 $s=2.0$ nm에서 $s=0.5$ nm까지 감소하는 경우 플라즈몬 공명 특성의 변화를 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있는 바와 같이 s 가 감소함에 따라 Ag 입자의 플라즈몬 상호작용에 의하여 단일 나노입자의 플라즈몬 공명이 두 개의 공명현상으로 나누어 지면서 공명파장이 변화하는 것을 확인할 수 있다. 입자간 간격이 줄어들면서 상호작용의 크기가 커짐에 따라 두 개의 플라즈몬 공명을 명확하게 확인할 수 있으며, 또한 두 공명 모드의 공명파장의 차이도 커지는 것을 관찰할 수 있다.

플라즈몬 상호작용에 의해 나타나는 두 개의 플라즈몬 공명 모드에 대한 이해를 위해 Fig. 4에 $s=0.5$ nm인 경우 각각의 공명파장($p_1=363$ nm, $p_2=415$ nm)에서 전기장의 분포를 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있는 바와 같이 p_1 의 경우 전기장의 세기 분포가 나노입자 사이 및 나노입자의 가장자리에서 강한 분포를 나타내고, p_2 의 경우 전기장 세기가 나노입자 사이에서 강하게 집중되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 두 나노입자에 존재하는 전자의 symmetric, anti-symmetric 공명 현상으로 이해할 수 있다.¹²⁾ 즉, p_1 의 경우 symmetric 공명 현상에 의해 두 나노입자의 전자 진동이 in-phase를 가지며 공명하는 모드로서 이에 따라 나노입자의 양쪽 가장자리에서 전기장의 세기가 증가하게 되며, p_2 의 경우 anti-symmetric 공명에 의해 두 나노입자의 전자 진동이 out-of-phase로 진동하는 모드로서 나노입자 사이에서 강한 전기장이 형성되는 경우로 판단된다.¹²⁾

나노입자의 간격에 따른 symmetric mode와 anti-symmetric mode의 변화를 자세히 보기 위하여 Fig. 5에 입자 간격의 변화에 따른 두 공명모드의 공명파장을 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있는 바와 같이 입자간격

Fig. 3. Calculated transmission spectra of Ag nanoparticles by varying the inter-particle distance. ($s = 0.5\sim 2.0$ nm) The dotted lines are a guide to the eye only.

Fig. 4. (a) Electric field intensity distribution of Ag nanoparticles at 363 nm. (symmetric mode) (b) Electric field intensity distribution of Ag nanoparticles at 415 nm. (anti-symmetric mode).

Fig. 5. Dependence of symmetric and anti-symmetric plasmon resonance frequencies with respect to the inter-particle distance. ($s = 0.5 \sim 2.0$ nm).

이 감소함에 따라 두 공명모드의 파장은 장파장 영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있으며, 입자간격의 감소로 인해 플라즈몬 상호작용이 증가하여 두 공명파장의 차이가 1.0 nm 이하에서 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 symmetric mode에 비해 anti-symmetric mode가 나노입자 간격의 변화와 더 강한 상관관계를 나타내었다. Anti-symmetric mode의 파장변화가 symmetric mode에 비하여 크게 나타나는 것은 anti-symmetric mode가 symmetric mode에 비하여 장파장에서 발생하고, 장파장에서 Ag의 permittivity 변화가 크게 나타나는 것과 관련된 것으로 판단된다. 주목할 점 중에 하나는 $s = 0.8$ nm에서 $s = 0.5$ nm로 감소할 경우 anti-symmetric mode의 공명파장 변화는 61 nm로 0.1 nm의 간격 변화에 의해 약 20 nm의 공명파장 변화를 나타내는 것이다. 자기조립에 의해 생성되는 나노입자의 경우 s 의 값이 균일한 값을 가지게 못하게 되며, 평균값 또는 최빈값을 중심으로 유한한 분포를 가지고 존재하여 구조분석을 통해 정확한 분포를 구하기가 쉽지 않다. 그러나 Fig. 5에 나타난 바와 같이 나노입자 간격에 따른 플라즈몬 공명 파장의 변화를 이용할 경우 플라즈몬 공명 측정을 통해 여러 나노입자들의 ensemble average 된 특성과 비교를 통해서 자기조립 나노입자들의 평균적인 분포의 예측이 가능하게 된다.

Ag 나노입자에 SiO_2 층을 코팅하는 경우에 플라즈몬 상호작용에 대한 계산 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 2의 단일 나노입자에서 관찰한 바와 같이 SiO_2 코팅에 의해 전체적인 플라즈몬 공명파장의 이동을 관찰할 수 있으며, s 의 변화에 따라 Fig. 3에 나타난 바와 같은 symmetric, anti-symmetric mode의 생성을 관찰할 수 있다. SiO_2 가 코팅되는 경우엔 Ag 나노입자 주위 굴절률이 1.0에서 1.53로 증가되며, 이 경우엔 Fig. 6에 나타난 바와 같이 $s = 2.0$ nm가 떨어진 경우에도 symmetric, anti-

Fig. 6. Calculated transmission spectra of Ag nanoparticles by varying the inter-particle distance with SiO_2 coating layer. ($s = 0.5 \sim 2.0$ nm) The dotted lines are a guide to the eye only.

symmetric mode가 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. SiO_2 가 코팅된 경우 가장 큰 차이점은 $s = 0.5$ nm에서 관찰할 수 있다. Fig. 1에서 언급한 바와 같이 SiO_2 가 코팅된 경우는 플라즈몬 공명의 강도가 커지게 되며 이에 따라 플라즈몬의 상호작용도 강하게 되어 나노입자의 간격이 0.5 nm 인 경우에도 강한 플라즈몬 상호작용에 의해 새로운 coupling mode가 나타나는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6(a)에서 새로운 플라즈몬 공명 모드에 의한 공명 peak의 변화를 확인할 수 있다.

Fig. 6(a)에서 관찰된 다양한 모드의 물리적인 원인을 확인하기 위해 각각의 peak의 위치에서의 전기장의 세기를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(b)로부터 $p_2(646 \text{ nm})$ 의 공명 모드는 앞에서 언급했던 $s > 0.5$ nm 이상에서 나타나는 symmetric, anti-symmetric 공명 모드 중 anti-symmetric mode에 의한 peak임을 확인할 수 있다. 이에 반해 Fig. 7(a)에 나타난 $p_1(406 \text{ nm})$ 의 공명 모드인 경우 전기장의 분포가 dipole 모양의 전기장의 분포와 다르게 나노입자 중심에서 전기장의 세기가 집중되지 않는

Fig. 7. (a) Electric field intensity distribution of Ag nanoparticles at 406 nm. (b) Electric field intensity distribution of Ag nanoparticles at 646 nm. (anti-symmetric mode).

Fig. 8. Dependence of symmetric and anti-symmetric plasmon resonance frequencies with respect to the inter-particle distance with SiO₂ coating layer. ($s = 0.5 \sim 2.0$ nm).

것을 확인할 수 있다. 이러한 형태는 일반적으로 dipole mode 외에 quadrupole mode와 같은 higher modes에 의한 전기장의 분포이다.^{13,14)} Quadrupole mode와 같은 higher modes의 경우 일반적으로 나노입자의 크기가 증가하면서 중요해지는 모드로써, 본 연구의 경우에는 나노입자 사이의 간격이 작아지면서 플라즈몬 상호작용이 증가함에 따라 특정 간격 이하에서 두 나노입자의 전자들이 강하게 상호작용하며 나노입자의 유효 크기가 증가함에 따라 나타나는 것으로 이해할 수 있다.^{13,14)}

SiO₂가 코팅된 경우에 나노입자의 간격에 따른 symmetric mode와 anti-symmetric mode의 공명파장의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 5의 경우와 같이 입자 간격이 감소함에 따라 두 공명모드의 파장은 장파장 영역으로 이동하며, 입자간격의 감소에 따라 플라즈몬 공명파장의 차이가 증가하는 것을 확인할 수 있다. SiO₂가 코팅되기 전의 경우 $s = 0.8$ nm에서 $s = 0.5$ nm로 감소할 경우 anti-symmetric mode의 공명파장 변화는 61 nm 이었으나, SiO₂가 코팅된 경우엔 플라즈몬 상호작용의 강도가 증가하면서 약 78 nm로 증가하는 것을 확인할 수 있다. SiO₂가 코팅된 후에는 0.1 nm의 간격 변화에 의해 약 26 nm의 공명파장 변화가 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 자기조립된 Ag 나노입자에서 나노입자의 크기 및 나노입자간의 간격 등의 기하학적인 구조 변화에 따른 플라즈몬 공명 특성 변화를 FDTD 방법을 이용하여 연구하였다. Ag 나노입자가 2.0 nm 이하로 근접하는 경우 플라즈몬 상호작용에 의한 symmetric resonance 및 anti-symmetric resonance의 관찰이 가능하였으며, 두 플라즈몬의 공명 파장이 나노입자의 간격에 따라 변화하는 것을 확인하였다. Anti-symmetric mode의 경우 symmetric mode에 비하여 나노입자 사이의 간격과 강한 상관관계가 있었으며, SiO₂ 코팅층이 있는 경우 플라즈몬 상호작용이 강해지는 것을 알 수 있었다. 이 경우 0.5 nm 이하에서는 플라즈몬 상호작용에 의해 higher modes 또한 발생함을 알 수 있었다. 본 연구에서 제시된 플라즈몬 공명 현상에 대한 연구는 향후 자기조립에 의해 형성된 나노입자의 분포 형태 예측에도 활용이 가능할 것으로 판단된다.

Acknowledgements

This work was supported by research fund of Chungnam National University.

References

1. H. C. S. -J. Ko, Y. C. P. Joo, T. Kim, B. R. Lee, J. -W. Jung, H. J. Choi, M. Cha, J. -R. Jeong, I. -W. Hwang, M. H. Song, B. -S. Kim and J. Y. Kim, *Nature Photon.* **7**, 732 (2013).
2. T. S. Lee and J. -R. Jeong, *Kor. J. Mater. Res.* **22**(10), 519 (2012).
3. M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia and G. V. Hartland, *J. Mater. Chem.* **18**(17), 1949 (2008).
4. F. J. Beck, A. Polman and K. R. Catchpole, *J. Appl. Phys.* **105**, 114310 (2009).
5. Loucas Tsakalakos, *Nanotechnology for Photovoltaics*, CRC Press, 391 (2010).
6. H. A. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.*, **9**(3), 205 (2010).
7. Y. J. Kim, J. S. Cho, J. C. Lee, J. S. Wang, J. S. Song and J. H. Yoon, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**(5), 245 (2009) (in Korean).
8. V. E. Ferry, J. N. Munday and H. A. Atwater, *Adv. Mater.*, **22**, 4794 (2010).
9. K. R. Catchpole and A. Polman, *Opt. Express* **16**, 21793 (2008).
10. S. -Y. Heo, B. -J. Park, J. -R. Jeong and S. -G. Yoon, *J. Alloy Compd.*, **602**, 255 (2014).

11. FDTD solutions (www.lumerical.com)
12. G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, J. F. Zhou and C. M. Soukoulis, Opt. Lett., **30**(23), 3198 (2005).
13. Kelly KL, Coronado E, Zhao LL and Schatz GC, J. Phys. Chem., **B 107**, 668 (2003).
14. M. -M. Jiang, H. -Y. Chen, B. -H. Li, K. -W. Liu, C. -X. Shan and D. -Z. Shen, J. Mater. Chem. C, **2**, 56 (2014).