

이산 쌍극자 근사를 이용한 금-은 합금 나노입자의 소광 스펙트럼 계산

이희미 · Saha Leton Chandra · 장준경*
부산대학교 나노과학기술대학 나노정보소재공학과
(2007. 2. 15 접수)

Discrete Dipole Approximation Calculation of the Extinction Spectra of Gold-Silver Alloy Nanoparticles

Heemi Lee, Saha Leton Chandra, and Joonkyung Jang*
Department of Nanomaterials Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea
(Received February 15, 2007)

요약. 이산 쌍극자 근사를 이용하여 수용액상의 금-은 합금 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 스펙트럼을 계산하였다. 직경 10 나노미터의 금-은 합금 입자의 경우에 스펙트럼의 최대 소광 파장이 합금의 은 성분이 높아짐에 따라 선형적으로 짧은 파장대로 이동하며 최대 소광 세기는 지수적으로 증가함을 관측하였다. 이러한 계산결과는 실험 결과들과 잘 일치하는 것을 확인하였다.

주제어: 표면 플라즈몬, 이산 쌍극자, 금-은 합금, 나노입자, 소광 스펙트럼

ABSTRACT. By using the discrete-dipole approximation, we computed the extinction spectrum of a gold-silver alloy nanoparticle. We have examined how the surface plasmon resonance changes with respect to the variation in the composition of the alloy particle. As the fraction of silver increases for a 10nm particle, the peak position of the extinction spectrum blue-shifts linearly. The intensity of the peak however increases exponentially with increasing the silver fraction. These results are in accord with the previous experimental results.

Keywords: Surface Plasmon Resonance, Discrete-Dipole Approximation, Gold-Silver Alloy, Extinction Spectrum, Nanoparticles

서 론

최근 금속 나노입자의 모양, 크기, 주변환경(입자의 표면 배치, 입자-유무기물 혼성체) 등을 조절하는 기술과 나노입자에 기능성을 부여하여 검출하고자 하는 분자(예: DNA, 단백질)와 선택적으로 반응하게 하는 기술이 크게 발전하였다.^{1,2} 용액상 합성 방법으로 막대 및 삼각형 등 비구형 나노입자를 합성할 수 있게 되었고³ 다양한 리소그래피(lithography) 기술을 이용하여 원하는 크기와 모양의 입자들을 기판에 배치할 수 있게 되었다.⁴ 이러한 기술들을 결합하여 만들어진 화학 및 생물 센서는 의료 진단, 환경 처방, 독극물 검출 등에 있어서 기존의 센서에 비해 높은

감도를 가지는 것으로 알려져 있다. 나노 센서는 작은 크기로 인한 높은 집적도 때문에 많은 분자들을 동시에 감지해 낼 수 있는 집적 센서로의 발전 가능성도 높다 하겠다.

다양한 금속들 중에서 특히 은(Ag) 나노입자는 센서로 사용되었을 경우 정확하고 높은 감도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 하지만 은은 화학적으로 불안정하여 액체상에서의 센서로 쓰이기에는 적당치 못하다.⁵ 최근에는 은과 화학적으로 안정한 금을 합금(alloy)으로 만들어 생물 및 화학 센서로 사용될 수 있다는 연구결과들이 보고 되었다.^{6,7} 지금까지 다양한 조성을 가진 금-은 합금 입자들이 콜로이드 용액, 박막, 또는 매트릭스(matrix) 형태로 합성되었다.⁸⁻¹⁰ 콜

로이드 상의 금-은 합금 나노 입자의 경우 스펙트럼의 최대 소광(extinction) 파장이 은 성분이 증가함에 따라 선형적으로 감소함이 관측되었다.^{9,11,12} Papavassiliou¹²는 직경 10 nm의 콜로이드 합금 입자의 경우 은 함량이 높아짐에 따라 광학 스펙트럼의 최대 소광 파장이 약 540 nm(순수한 금)에서 400 nm(순수한 은)로 선형적으로 감소함을 보고하였다. Chen과⁹ El-Sayed¹¹도 최대 흡수 파장과 은 성분 사이에 비슷한 관계를 관측하였다. 한편 El-Sayed¹¹는 스펙트럼의 최대 소광 세기(피크 높이)는 은 성분에 대해 지수적인(exponential) 의존성을 가짐을 보고하였다.

금속입자의 합성 및 광학 실험에서는 흔히 불순물, 입자 크기 및 모양의 불균일 등이 나타난다. 예를 들면 실험에서 합금 성분을 바꾸면 입자의 크기도 함께 변화하여 순수한 성분 변화에 따른 소광 스펙트럼 변화를 관찰하기 힘들다.¹⁷ 이론 연구는 이러한 실험적 난관들을 없애고 입자 크기 및 모양을 완벽하게 제어할 수 있는 장점이 있다. 금속 입자의 광학적 성질은 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance, SPR) 현상 때문인 것으로 잘 알려져 있다. SPR은 외부 전자기장에 의해 금속입자의 전도성 전자들이 원자핵으로부터 일정한 진동수를 가지고 집합적으로 움직이는 현상을 말한다.²⁰ 최근 전산 전자기학의 발전으로 인해 나노 입자의 플라즈몬 공명에 대한 이론적 연구가 가능하게 되었다. 본 연구는 아산 쌍극자 근사(Discrete Dipole Approximation, DDA)²¹를 이용하여 금-은 합금 입자의 성분 변화에 따른 표면 플라즈몬 공명 스펙트럼 변화를 고찰하고자 한다. 다양한 전산전자기학 방법들²²⁻²⁴ 중 DDA를 선택한 것은 이 방법이 임의의 크기와 모양을 가진 나노 입자의 광학 성질 연구에 적합하여 향후 다양한 모양의 입자에 대해 적용이 용이하기 때문이다. 합금입자에 대한 DDA 계산을 실험과 비교하여 이 방법의 정확성을 가늠하고자 한다.

전산 방법

DDA에 대한 자세한 내용은 참고문헌 20과 21으로 미루고 여기서는 대략적으로만 설명하고자 한다. DDA는 금속입자를 N 개의 정육각형 격자로 나타내고 각 격자에는 외부 전자기장에 의해 유도된 쌍극자가 위치한다고 가정한다. 이 방법은 임의의 모양

과 조성을 가진 입자를 자유롭게 구현할 수 있다는 장점을 지니고 있다. \vec{r}_j 에 위치한 j 번째 쌍극자는 이 위치에서의 전기장이 \vec{E}_j 이라면 다음과 같은 분극(Polarization) \vec{P}_j 를 가진다. $\vec{P}_j = \alpha_j \vec{E}_j$. α_j 는 분극성(Polarizability)이며 Draine과 Flatau는 주어진 진동수 ω 에서의 나노 입자의 유전체 함수 $\epsilon(\omega)$ (이 값은 복소수 값임)와 α_j 사이의 관계를 유도하였다.²¹ 한편 \vec{E}_j 는 외부에서 걸어준 전기장 $\vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - i\omega t)$ 과 j 번째 쌍극자를 제외한 나머지 $N-1$ 개의 쌍극자에 의한 유도 전기장의 합으로서 식 (1)과 같이 주어진다.

$$\vec{E}_j = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - i\omega t) - \sum_{k \neq j} \vec{A}_{jk} \vec{P}_k \quad (1)$$

식 (1)에서 \vec{A}_{jk} 는 다음과 같이 주어지는 3×3 매트릭스이다.

$$\vec{A}_{jk} = \frac{\exp(ikr_{jk})}{r_{jk}} \left[k^2 (\hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - 1) - \frac{ikr_{jk} - 1}{r_{jk}^2} (3\hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - 1) \right] \quad (2)$$

위 식에서 $k = \omega/c$, $r_{jk} = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$, 그리고 $\hat{r}_{jk} = (\vec{r}_j - \vec{r}_k)/r_{jk}$ 이다. 만일 우리가 $\vec{A}_{jj} = 1/\alpha_j$ 라고 정의하면 \vec{P}_j 에 관한 다음과 같은 선형방정식을 얻는다.

$$\sum_{k=1}^N \vec{A}_{jk} \vec{P}_k = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - i\omega t) \quad (3)$$

위의 식을 \vec{P}_j 에 관해서 풀면 소광 단면적(extinction cross section) C_{ext} 는 다음 식으로 주어진다.

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im} [\vec{E}_0 \cdot \vec{P}_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j + i\omega t)] \quad (4)$$

소광 스펙트럼 계산에 있어서는 금-은 합금 입자를 반지름 r 이 5 nm인 구라고 가정하였다. 외부 빛의 파장을 200 nm에서 700 nm까지 5 nm씩 증가시키면서 주어진 파장에서의 소광 단면적 C_{ext} 을 계산하였다. 실제 스펙트럼은 C_{ext} 를 구의 단면적 πr^2 으로 나눈 소광 효율(extinction efficiency)값을 나타내었다 (Fig. 1참조). DDA 계산에는 총 739개의 쌍극자들이 포함되었고 DDA계산에 필요한 물과 합금 입자의 유전체 함수는 다음과 같이 구하였다. 우선 물의 유전체 함수는 Hale과 Query가 보고한 값을 사용하였다.²⁵ 그리고 합금 입자의 유전체 함수 $\epsilon(\omega)$ (복소수 값)는 다음과 같이 은의 몰성분(mole fraction) X_{Ag}

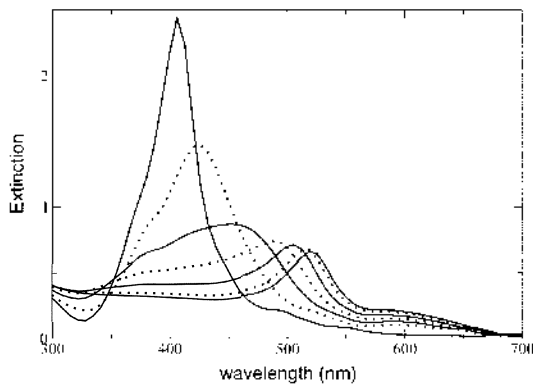


Fig. 1. 은성분 변화에 따른 수용액 상의 금-은 합금 입자의 소광 스펙트럼 변화. 은의 몰성분을 0%, 10%, 30%, 50%, 70%, 90%, 100%로 증가시키기에 따라 스펙트럼이 짧은 파장쪽으로 이동하고, 스펙트럼 폭이 좁아지며, 피크의 높이가 올라감을 볼 수 있다.

에 대해 선형적인 관계식을 이용하였다.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{Ag}(\omega)X_{Ag} + \epsilon_{Au}(\omega)(1 - X_{Ag}) \quad (5)$$

위 식에서 $\epsilon_{Ag}(\omega)$ 와 $\epsilon_{Au}(\omega)$ 는 각각 주어진 주파수 ω 에서의 은과 금의 유전체 함수들이며 참고 문헌 26에 보고된 값을 사용하였다. 식 (3)의 해를 구하기 위해 PBCGS²⁷를 이용한 반복적인(Iterative) 방법을 사용하였고, 상대 오차 10^{-5} 이하를 수렴조건으로 사용하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 수용액상의 다양한 성분을 가진 금-은 합금(직경 10 nm)의 소광 스펙트럼을 위해 기술한 DDA 방법으로 계산한 결과이다. 우선 모든 스펙트럼은 두 개가 아닌 하나의 플라즈몬 피크를 가짐을 알 수 있다. 그리고 은 성분이 증가할수록 소광 스펙트럼의 최대값이 나타나는 파장이 짧은 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 또한 순수한 은에 가까울수록 스펙트럼의 폭이 좁아지면서 뚜렷한 플라즈몬 공명현상을 보임을 알 수 있다. 이로부터 합금입자의 은 성분이 증가하면 날카로운 소광 스펙트럼을 가져서 센서로서의 감도가 더욱 좋아질 것이라 예측할 수 있다. 그러나 앞서 지적한 대로 순수한 은은 화학적으로 불안정하기 때문에 금 성분을 첨가함으로써 화학적인 안정성을 개선할 수 있을 것이다. 그림에서 은의 몰

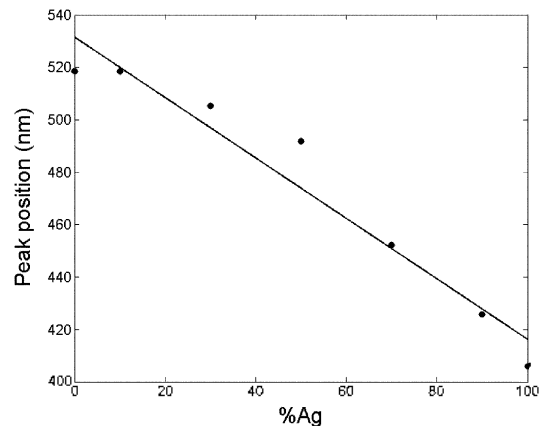


Fig. 2. 금-은 합금 나노입자의 최대 소광 파장(Peak position)과 은의 몰성분(%Ag)의 관계. 금-은 합금 입자에서 은 성분을 변화시키면서 스펙트럼의 최대 소광 파장(원으로 표시됨)을 DDA 방법으로 계산하였다. 은의 성분이 높아짐에 따라 최대 소광 파장은 약 520 nm에서 약 410 nm로 감소함을 볼 수 있다. 직선으로 표시된 것은 DDA에 대한 선형 fitting 함수이다.

성분이 90%인 경우 순수한 은에 비해 감도가 크게 떨어지지 않음을 볼 수 있다.

Fig. 2는 금-은 합금입자의 플라즈몬 공명 파장이 은 성분의 변화에 따라 어떻게 변화하는지를 정량적으로 보여주고 있다. Fig. 2를 구하기 위해 우리는 Fig. 1의 각 스펙트럼에 대해 최대의 세기를 주는 파장을(그림에는 Peak position으로 나타남) 구하여 이를 은의 몰성분(%Ag)의 함수로 나타내었다. Papavassiliou²⁸는 직경 10 nm의 금-은 합금 입자(콜로이드)에 대한 실험을 통해 은 성분이 증가함에 따라 피크 파장이 선형적으로 긴 파장에서 짧은 파장으로 이동한다는 것을 보고하였다. El-Sayed¹¹도 직경이 약 20 nm의 금-은 합금 입자에 대해 비슷한 선형적 관계를 관측하였다. 이러한 실험 결과들과 유사하게 Fig. 2에 나타난 DDA 계산 결과도 스펙트럼의 피크 파장이 은 성분수에 대해 선형에 가까운 의존성을 가짐을 보여준다. 그림에 직선으로 나타난 것은 원들로 표시된 DDA 계산 결과들을 선형 방정식으로 fitting한 것이며 Fitting 함수는 Peak position = 532 nm - 1.15 × (%Ag)으로 주어진다.

Fig. 1에 볼 수 있는 또 한가지 특징은 은 성분이 증가함에 따라 스펙트럼의 피크 높이가 증가한다는 것이다. Elsayed¹¹는 직경 20 nm의 금-은 합금 나노입

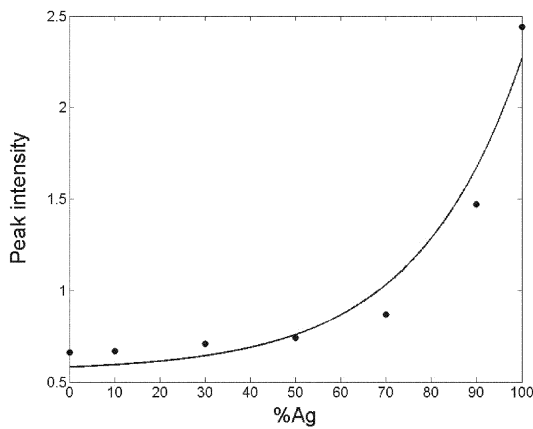


Fig. 3은 성분 변화에 따른 최대 소광 세기 변화(원들로 표시됨). 직경 10 nm의 금-은 합금 입자에서 은의 몰 성분(%Ag)을 0%, 10%, 30%, 50%, 70%, 90%, 100%로 바꾸면서 최대 소광 세기(Peak intensity)를 계산하였다. 곡선으로 나타난 것은 지수함수 형태의 fitting 결과이다.

자의 경우 소광 스펙트럼의 최대 소광 세기는 은 성분이 증가함에 따라 지수적으로(exponentially) 증가한다는 것을 관측하였다. 이러한 실험 결과와 비교하기 위해 Fig. 1에 나타난 최대 소광 세기와 은 성분의 상관 관계를 Fig. 3에 정량적으로 나타내었다(원들로 표시됨). Fig. 3에 곡선으로 나타난 것은 Levenverg-Marquardt²⁸ 방법을 이용한 비선형 fitting의 결과이다. Fitting 함수식은 $Peak\ intensity = 0.56 + 0.0237 \times \exp[0.0428 \times (\%Ag)]$ 으로 주어진다. 그림에서 볼 수 있듯이 El-Sayed의 보고와 비슷하게 은 성분과 최대 소광 세기는 지수함수에 가까운 비선형적인 관계를 보이고 있다. 그러므로 우리의 DDA 계산이 El-Sayed의 실험의 주요 결론과도 일치함을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서 우리는 금-은 합금 나노 입자에서 순수한 조성 변화에 따른 플라즈몬 공명 스펙트럼의 추이를 이론적으로 살펴보았다. 금과 은의 유전체 함수를 조성비율로 평균한 값(식 (5))을 합금 입자의 유전체 함수로 쓰고 DDA 방법을 이용하여 직경 10 나노미터의 금-은 합금 입자의 수용액상의 소광 스펙트럼을 계산하였다. 이러한 간단한 DDA 계산 결과들은 El-Sayed¹¹와 Papavassiliou¹²가 실험으로 얻은 주요 결론들과 잘 일치하는 것을 확인하였다. 즉, 은의 성분

이 증가함에 따라 플라즈몬 피크(최대 소광) 파장이 약 540 nm에서 400 nm로 선형적으로 감소하고 최대 소광 세기(피크의 높이)가 지수적으로 증가하는 현상을 이론적으로 재현할 수 있었다. DDA 방법은 입자의 모양 및 크기를 가진 나노입자의 스펙트럼 계산을 하는데 용이하므로 향후 미구형 및 새로운 형태의 합금 나노입자에 대한 표면 플라즈몬 공명 연구에 유용하게 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

인용문헌

- Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature (London)* **1996**, *382*, 607.
- Boal, A. K.; Ilhan, F.; DeRoucher, J. E.; Thurn-Albrecht, T.; Rotello, V. M. *Nature (London)* **2000**, *404*, 746.
- Hao, F.; Bailey, R. C.; Schatz, G. C.; Hupp, J. T.; Li, S. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 327.
- Zhang, X.; Yonzon, C.; Van Duyne, P. J. *Mat. Res.* **2006**, *21*, 1083.
- Sharma, A.; Gupta, B. D. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 124.
- Ehler, T. T.; Neo, L. J. *Langmuir* **1995**, *11*, 4177.
- Sharma, A. K.; Gupta, B. D. *Opt. Commun.* **2005**, *245*, 159.
- Moskovits, M.; Smova-Sloufova, I.; Vlekova, B. J. *Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10435.
- Chen, D.-H.; Chen, C.-J. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1557.
- Teo, B. K.; Keating, K.; Kao, Y.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3494.
- Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3529.
- Papavassiliou, G. C. *J. Phys. F: Metal Phys.* **1976**, *6*, L103.
- Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 788.
- Kreibig, U. *J. Phys. F: Metal Phys.* **1974**, *4*, 999.
- Homyak, G. L.; Patrissi, C. J.; Oberhauser, E. B.; Martin, C. R.; Valmalette, J.-C.; Lemaire, L.; Dutta, J.; Hofmann, H. *NanoStructured Materials* **1997**, *9*, 571.
- Hubenthal, F.; Ziegler, T.; Hendrich, C.; Alschinger, M.; Trager, F. *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 165.
- Roy, R. K.; Mandal, S. K.; Pal, A. K. *Eur. Phys. J. B* **2003**, *33*, 109.
- Gaudry, M.; Lerme, J.; Cottacin, E.; Pellarin, M.; Vialle, J.-L.; Broyer, M.; Prevel, B.; Treilleux, M.; Melimon, P.

- Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 085407.
19. Shi, H.; Zhang, L.; Cai, W. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 1572.
20. Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668.
21. Draine, B. T.; Flatau, P. J. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, *11*, 1491.
22. Moreno, E.; Erni, D.; Hafner, C.; Vahldieck, R. *J. Opt. Soc. A* **2002**, *19*, 101.
23. Novotny, L.; Bian, R. X.; Xie, X. S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 645.
24. Bian, R. X.; Dunn, R. C.; Xie, X.; Leung, P. T. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4772.
25. Hale, G. M.; Querry, M. R. *Appl. Opt.* **1973**, *12*, 555.
26. Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Academic: New York, 1985.
27. Flatau, P. J. *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1205.
28. Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in Fortran*; Cambridge University Press: Cambridge, 1986.
-