《연구논문》 Korean Journal of Optics and Photonics, Vol. 28, No. 3, June 2017, pp. 97-102
DOI: https://doi.org/10.3807/KJOP.2017.28.3.097
ISSN : 1225-6285(Print)
ISSN : 2287-321X(Online)

# Optical Properties of $Ag@Fe_3O_4$ Core-Shell Nanoparticles

Younseong Song[1], Kwangnak Koh[2], Kyujung Kim[1], and Jaebeom Lee[1†]

[1]*Department of Cogno-Mechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea*
[2]*Institute of General Education, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea*

(Received January 9, 2017; Revised manuscript February 11, 2017; Accepted February 25, 2017)

In this paper, we investigate the optical properties of $Ag@Fe_3O_4$ nanoparticles (NPs) composed of a plasmonic core and a magnetic shell. As the $Fe_3O_4$ shell with high refractive index (~2.42) is formed on the surface of the silver NPs having diameter of 60 nm, the wavelength of the localized surface-plasmon resonance (LSPR) is shifted from 420 nm to 650 nm, a so-called "redshift". Furthermore, through the use of three simulation models ($Ag@Fe_3O_4$ NP, $Fe_3O_4$ shell NP, and silver NP), the peak at 410 nm is seen to be the result of scattering by the $Fe_3O_4$ shell with 60 nm thickness, which would be useful in comprehending the complex optics in various nanoscale assemblies using similar NPs.

Keywords: Core-shell, Plasmonics, Magnetism, Localized surface plasmon resonance, Simulation
OCIS codes: (160.3820) Magneto-optical materials, (160.4236) Nanomaterials, (160.4760) Optical properties, (200.4560) Optical data processing

# $Ag@Fe_3O_4$ 코어-쉘 나노입자의 광학적 특성

**송윤성[1] · 고광락[2] · 김규정[1] · 이재범[1†]**

[1]부산대학교 인지메카트로닉스공학과,
㉾ 46241 부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2

[2]부산대학교 교양교육원
㉾ 46241 부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2

(2017년 1월 9일 받음, 2017년 2월 11일 수정본 받음, 2017년 2월 25일 게재 확정)

본 논문에서는 플라즈모닉 코어와 자성 쉘로 구성된 $Ag@Fe_3O_4$ 나노입자의 흥미로운 광학적 특성에 대해 연구를 하였다. 기존의 60 nm의 지름을 갖는 은 나노입자의 표면에 높은 굴절률을 갖는 $Fe_3O_4$ 쉘이 형성됨에 따라 국소 표면 플라즈몬 공명(Localized surface plasmon resonance; LSPR) 파장이 420 nm에서 650 nm로 이동하는 red-shift 현상을 관찰 할 수 있었고, 또한, 세 가지 시뮬레이션 모델들 ($Ag@Fe_3O_4$ 나노입자, $Fe_3O_4$ 쉘 나노입자, 은 나노입자)을 통해서 410 nm 파장의 peak이 60 nm의 두께를 가진 $Fe_3O_4$ 쉘에 의해 발생하는 산란이 주된 원인이라는 것을 규명하였다. 이 결과는 비슷한 종류의 나노입자를 이용한 추후 다양하고 복잡한 나노어셈블리의 광학적 현상을 이해하는데 사용될 것이다.

Keywords: 코어-쉘, 플라즈모닉, 자성, 국소 표면 플라즈몬 공명, 시뮬레이션
OCIS codes: (160.3820) Magneto-optical materials, (160.4236) Nanomaterials, (160.4760) Optical properties, (200.4560) Optical data processing

## I. 서 론

국소 표면 플라즈몬 공명(Localized surface plasmon resonance; LSPR)이란 빛의 파장보다 작은 금속 나노입자와 입사광의 상호작용으로 국소적인 나노입자의 표면에서 자유전자들의 집단 운동(collective oscillation)이 일어나는 현상을 일컫는다. 금속 나노입자가 갖는 고유의 LSPR의 최대 흡광 파장($\lambda_{max}$)은 나노입자의 크기, 조성, 형태 및 입자 간 간격 등에 의해 민감하게 반응하므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 플라즈모닉 나노입자는 의학, 전자 공학, 에너지 및 소비자 제품 등 다양한 산업분야에 기반이 되는 소재로써 폭넓게 활용되고 있다[1-3].

†E-mail: jaebeom@pusan.ac.kr
Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

최근, 플라즈모닉 나노 입자상에 자기 활성(magnetically activated) 성질을 혼입시켜 만든 multifunctional 특징을 갖는 나노입자에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. Shouheng Sun 교수 연구 그룹은 플라즈모닉 나노입자 seed 위에 $Fe_3O_4$을 에피택셜 성장을 시켜 Dumbbell 모양의 Au-$Fe_3O_4$을 콜로이드 상에서 합성하는데 성공하였다[4]. 또한 Ag-$CoFe_2O_3$를 합성하여 자성 나노입자와 플라즈모닉 나노입자 사이의 상호작용에 의해 생기는 흥미로운 현상 중 하나인 Magneto-optics 특성을 강화시키는 연구를 진행하였다[5]. Yadong Li 교수 연구실 그룹에서는 2개의 별도 준비된 나노물질의 화학 결합을 통해 $Fe_3O_4$@Au core-satellite 나노구조체를 합성하였다. 합성된 core-satellite 나노구조체는 나중에 강한 촉매 활성을 유지할 수 있는 단백질의 분리에 사용될 수 있다고 보고하였다[6].

이러한 Dumbbell 또는 core-satellite 모양의 구조체 외에도, 플라즈모닉 나노입자 위에 $Fe_3O_4$와 같은 자성 나노입자를 코팅하는 코어-쉘 나노구조체에 대한 연구도 지속적으로 발표되고 있다[7,8]. 이러한 코어-쉘 나노구조체의 경우에는 생체 적합성($Fe_3O_4$는 최소한 수 mg/ml 범위까지 생체 적합성으로 간주될 수 있다.)[9]을 끌어올리고 강한 자기 성질(magnetization)을 유지할 수 있는 특성을 가지고 있다. 따라서, 생체 적합성을 갖는 나노입자의 움직임을 자기장으로 통제 할 수 있어 바이오 분야에서 hyperthermia, 생체 분자의 분리 및 정제, 촉매 등에 다양하게 응용 될 수 있다[8,10-12]. 또한, 이러한 코어-쉘 나노입자는 흥미로운 광학적 자기적 특성을 보여주기 때문에 이에 대한 심도 있는 연구들이 지속적으로 이루어지고 있다[13,14].

본 연구는 Ag@$Fe_3O_4$ 코어-쉘 나노입자를 합성하고, 이 나노구조체의 광학적 특성을 조사하였다. 특히 은 나노입자가 $Fe_3O_4$ 쉘에 의해 둘러 쌓였을 때 생기는 LSPR의 변화를 자외선-가시광선 분광기를 이용하여 관찰하였다. 또한, 세 가지 이상적인 나노입자 모델(Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자, $Fe_3O_4$ shell 나노입자, 은 나노입자)들의 시뮬레이션 결과를 토대로 각 나노입자들의 LSPR 파장에서의 근접장(Near field) 분포도와 흡광 스펙트럼을 계산함으로써 LSPR의 변화에 대한 원인을 규명하였다.

## II. 실 험

### 2.1. 시약 및 기기

질산은($AgNO_3$), 질산철(III) ($Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$), 시트르산나트륨($C_6H_5Na_3O_7 \times 2H_2O$), 나트륨 아세테이트($CH_3COONa$, NaAc), poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDDA), 수소화 붕소 나트륨($NaBH_4$), 에틸렌 글리콜(EG, $HOCH_2CH_2OH$)들은 시그마-알드리치(Yong-In, South Korea)로 부터 구입하여 사용하였다. 구연산($C_6H_8O_7$)은 하야시 순수 화학 공업 ㈜ (Osaka, Japan)로 부터 구매하였으며, 탈 이온수(>18 $M\Omega \cdot cm^{-1}$)는 모든 실험에서 사용 되었다. 모든 화학 약품은 분석-등급의 시약이었으며 더 이상의 정제 없이 사용되었다.

### 2.2. Ag@$Fe_3O_4$ core-shell 나노입자 합성

Ag@$Fe_3O_4$ core-shell 나노입자는 기존의 one-pot solvothermal 방법[12]을 변형하여 합성되었다. 전형적인 합성법으로, 3.2 mmol of $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$을 에틸렌 글리콜(EG, 40 mL)에 완전히 용해시키고 나트륨 아세테이트(NaAC, 35 mmol)와 질산은(0.59 mmol)을 같은 용액에 차례대로 넣었다. 모든 반응물이 완전히 용해 될 때까지 혼합물을 격렬하게 교반하였다. 수득된 혼합물을 50 mL 테플론 튜브와 연결된 오토 클레이브에 옮기고 210°C에서 4시간 동안 유지하였다. 그 후에, 25°C로 냉각시킨 후, 흑색 분말 생성물을 자석으로 수집하고 탈 이온수 및 에탄올로 완전히 세척 한 후, 60°C에서 24시간 동안 진공 건조시켰다. 콜로이드 용액의 안정성을 증가시키기 위해 구연산(0.6 $mg \cdot ml^{-1}$)을 1 ml의 탈 이온수에 넣은 1 mg Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자 분말에 첨가했다. 초음파 탐침(5초 켜기, 5초 꺼짐, VCX-750)을 사용하여 2시간 동안 초음파 처리를 한 후 자석과 탈 이온수를 이용하여 여러 번 세척하였다. 마지막으로, 안정화 된 구연산염으로 코팅 된 Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자가 얻어졌다.

### 2.3. 특성분석

Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자의 흡광 스펙트럼은 자외선-가시광선 분광기(MRRAY, Scinco, 서울, 대한민국)를 이용하여 측정되었으며 크기 및 형태는 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM) (S-4700, Hitachi, 도쿄, 일본) 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM) (JEM-3010, JEOL, 도쿄, 일본), 원자력 현미경(AFM) (Innova, Veeco, 뉴욕, 미국)을 사용하여 수행하였다.

### 2.4. COMSOL Multiphysics 시뮬레이션

COMSOL Multiphysics 소프트웨어(Wave Optics 모듈 5.2 버전)은 유한 요소법(FEM)을 기반으로 맥스웰 방정식(Maxwell equation)의 해석적 수치계산을 수행하는 시뮬레이션 프로그램이다. 이를 이용하여, 나노입자의 흡광, 흡수 및 산란 등의 광학적 특성을 계산하였다. 전자기파, 주파수 도메인 인터페이스를 주요 physics로 사용하여 아래의 지배 방정식을 계산하는데 사용되었다.

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times E) - k_0^2(\epsilon_r - j\frac{\sigma}{K\epsilon_0})E = 0 \quad (1)$$

이 식에서 $\epsilon_r$는 상대 유전율 $\mu_r$는 상대 투자율, $\epsilon_0$는 진공 유전율. $\sigma$는 전도도 $k_0$는 자유 공간 파수 $K$는 각 주파수이다. Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자의 기하학적 구조는 이중층의 구로 가정하며, 내부 반경 ($R_1$)과 외부 반경 ($R_2$)로 나누어진다(그림 3(c)와 그림 4(a)). 은 나노입자의 복소 유전율 값은 Johnson Christy의 논문[15]으로부터 얻어왔으며, $Fe_3O_4$, air와 water의 굴절률들은 각각 2.42, 1, 1.333으로 정하였다.

## III. 결과 및 논의

본 연구에서는 플라즈모닉과 자성 특성을 모두 갖춘 코어-쉘 나노구조체의 광학적 특성을 조사하기 위해 one-pot 합성 방법을 사용하여 $Ag@Fe_3O_4$ 나노입자를 합성하였다. 그림 1은 기 합성된 나노입자의 형태학적 구조를 SEM과 TEM 그림을 통해서 보여 주고 있다. 그림 1(a)의 SEM 그림은 작은 $Fe_3O_4$ 나노결정체(~10 nm)들이 clustering 되어서 하나의 쉘을 형성한 모습을 보여주며, TEM 그림은 $Ag@Fe_3O_4$ 나노입자의 코어와 쉘을 색의 대비를 통해서 보여주고 있다. TEM 그림을 통해서 100개의 나노입자들의 코어와 쉘의 두께를 측정하여 히스토그램으로 나타내었다(그림 1(c)). 은 코어의 평균 지름은 대략 60 nm이며, 쉘 두께 또한 60 nm인 균일한 코어-쉘 나노구조체가 형성되었음을 알 수 있다.

그림 2에서는 $Ag@Fe_3O_4$ 나노입자들의 콜로이드 용액의 흡광 스펙트럼을 확인하고 60 nm 크기를 갖는 은 나노입자와 비교를 해 보았다. 그림 2(b)에서 보는 바와 같이 은 나노입자가 60 nm의 두께를 갖는 $Fe_3O_4$ 쉘에 의해 둘러 쌓였을 때 LSPR 파장이 420 nm에서 650 nm까지 이동하는 red-shift 현상을 확인 할 수 있었다. 이는 surrounding media의 굴절률(refractive index, RI) 값과 관련이 있다. 그림 2(a)와 같이, 은 나노입자가 RI 값이 1.333인 물에 의해 둘러 쌓여있을 때에 비하여 RI 값이 대략 2.42인 $Fe_3O_4$ 쉘에 의해 둘러 쌓여있을 때는 은 나노입자 주변의 RI 값이 상대적으로 높아진다. 증가된 Surrounding media의 RI 값은 LSPR 파장에 영향을 끼치는데 이에 대한 상관관계는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\omega_{LSPR} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\underline{n}^2}} \tag{2}$$

식 (2)에서 $\omega_{LSPR}$와 $\omega_p$는 각각 LSPR 주파수와 bulk 금속의 플라즈몬 주파수이고 $\underline{n}$은 surrounding media의 complex RI 값이다[16]. 즉, $Fe_3O_4$ 쉘에 의해 surrounding media의 RI 값이 증가할수록 LSPR 주파수는 감소하며 결과적으로 LSPR의 파장은 증가하게 되는 것이다.

LSPR peak이 420 nm 파장에서 650 nm로 이동했음에도 불구하고 여전히 400 nm 파장에서 한 개의 peak이 관측 되었다. 한 논문에서는 400 nm 파장 전후에 위치하는 이 peak이 플라즈모닉 입자의 크기가 커지면서 생성되는 quadrupole일 가능성에 대해서 언급을 하였다[12]. 우리는 먼저 공기를 매질로 한 single 나노입자의 흡광 스펙트럼에서 이와 같은 현상이 일어나는지 확인하기 위해서 cover glass 위에 무작위로 분산되어있는 $Ag@Fe_3O_4$ 나노입자(5 $\mu$g/mL)의 흡광을 관찰하였다(그림 3(a)). 이 때의 나노입자들간의 거리가 충분히 멀고 무작위로 분산되어 있기 때문에 단일 나노입자와 비슷

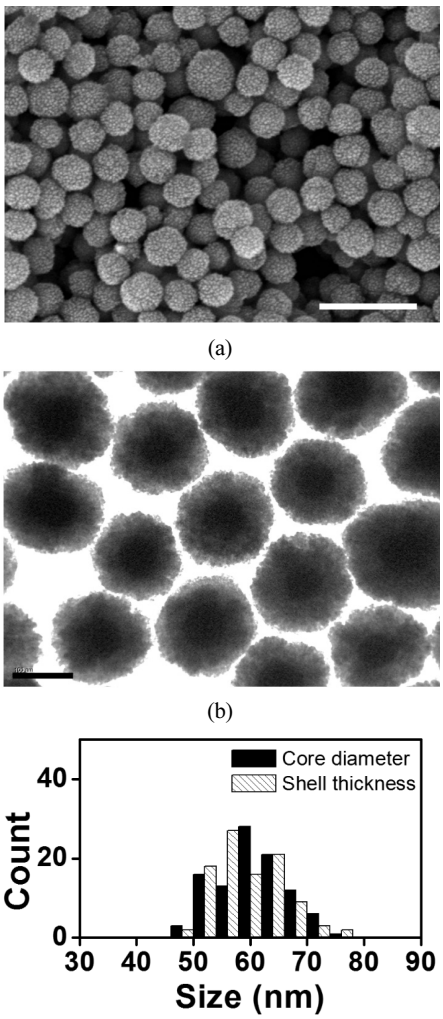


**Fig. 1.** (a) SEM image and (b) TEM image of $Ag@Fe_3O_4$ NPs (scale bar: 500 nm and 100 nm, respectively) and (c) corresponding size distribution of its core diameter and shell thickness achieved by the 100 NPs in the TEM images.

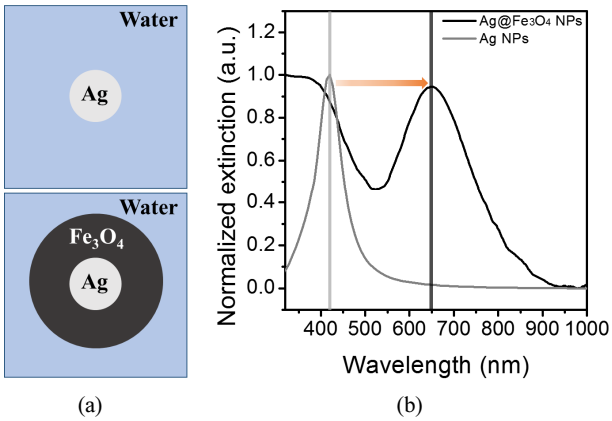


**Fig. 2.** (a) Schematic illustration of Ag NPs (top) and $Ag@Fe_3O_4$ NPs (bottom) with surrounding media, water, and (b) corresponding extinction spectra of the Ag NPs and $Ag@Fe_3O_4$ NPs. the extinction spectrum of Ag NPs with a diameter of 60 nm obtained by COMSOL simulation.

한 현상을 보여줄 것이라고 가정하였다[17]. Ag@$Fe_3O_4$의 콜로이드 용액에서 얻은 흡광 스펙트럼처럼, 공기를 매질로 찍은 무작위로 분산된 나노입자에서도 두 개의 peak들이 관찰되었다. 여기서, 굴절률이 다른 두 가지 매질(물, 공기)에서 측정된 스펙트럼의 LSPR peak를 비교해 보았을 때 peak의 위치에 별다른 변화를 발견하지 못 하였는데, 이는 5-35 nm 정도로 보고된 플라즈모닉 나노입자의 decay length[18-20] 에 비해 이를 둘러싸고 있는 $Fe_3O_4$ shell의 두께(60 nm)가 훨씬 크기 때문에 은 나노입자와 주변 매질과의 상호작용이 상대적으로 약해진 결과라고 보여진다[21]. 이러한 각각의 peak들이 발생하는 원인들을 규명하기 위해 COMSOL Multiphysics 시뮬레이션을 통한 단일 나노입자의 흡광, 흡수 그리고 산란 단면적(cross section)을 계산해 보았다. 그림 3(b)에서 보는 바와 같이, 각각의 LSPR peak들의 흡광 단면적 값은 산란과 흡수의 비율에 큰 차이가 있었다. 짧은 파장대의 peak의 경우에는 산란의 비중이 큰 반면에, 장 파장에서는 흡수의 비중이 컸다. 각 LSPR 파장대의 근접장의 분포도를 시뮬레이션을 통해 알아보았다. 그림 3(c)는 시뮬레이션을 위한 이상적인 구조체의 단면적을 2차원으로 보여준다. 여기에서, $R_1$은 은 코어의 반지름이고 $R_2$는 $Fe_3O_4$의 쉘 두께이다. 그림 3(d)는 그림 3(b)의 spectra에서 나타난 LSPR 파장 중 낮은 파장(420 nm)의 전기장 분포도를 시뮬레이션 한 것으로, 입사되는 전자기파의 전기장의 방향을 따라서 코어 주위 보다 쉘 주위에서 높은 전기장이 분포하는 것을 알 수 있는 반면에, 650 nm의 LSPR 장파장에서는 강력한 dipolar plasmon resonance가 은 코어 주위에서 보이는 것을 확인 할 수 있었다(그림 3(e)).

그림 4는 그림 4(a)의 모델에서 보여주는 것과 같이 Ag@$Fe_3O_4$

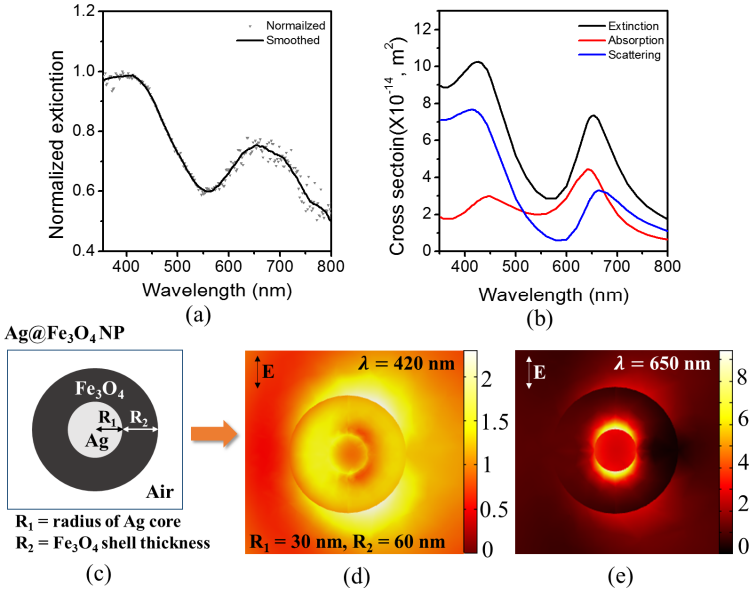


**Fig. 3.** (a) Experimental extinction spectrum of randomly deposited Ag@$Fe_3O_4$ NPs, (b) calculated extinction, absorption and scattering spectra of the single NP with a core radius of 30 nm and a shell thickness of 60 nm, (c) illustration of the ideal model of the single core-shell NP for simulation, and corresponding near field distribution of the NP at the resonance wavelength obtained by calculated extinction cross section; (d) 420nm and (e) 650 nm (the arrow shows the direction of incident electric field and the color change shows the normalized electric field intensity, $|E|^2$).

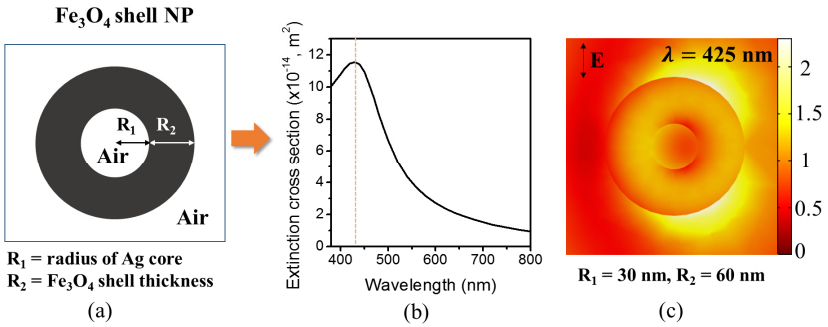


**Fig. 4.** (a) Illustration of the simulation model of only $Fe_3O_4$ shell NP in the absence of Ag core, and (b) corresponding calculated extinction spectrum and (c) electric field distribution of the NP at the resonance wavelength of 425 nm (the arrow shows the direction of incident electric field and the color change shows the normalized electric field intensity, $|E|^2$).

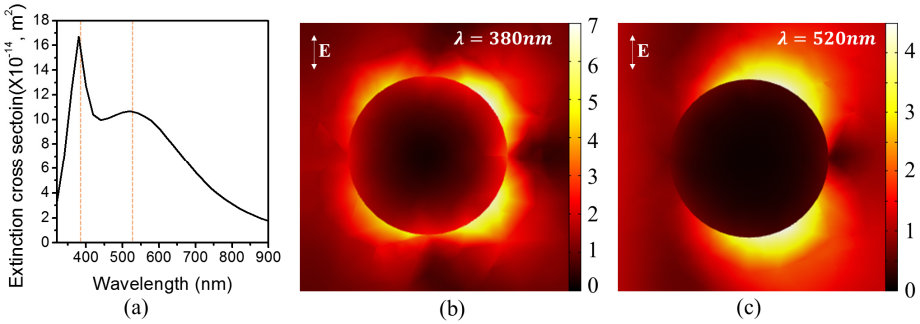


**Fig. 5.** (a) Calculated extinction spectrum of Ag NP with 90 nm of radius in the absence of Fe3O4 shell in the air and electric field distribution of the Ag NP at resonance wavelength of (b) 380 nm and (c) 520 nm (the arrow shows the direction of incident electric field and the color change shows the normalized electric field intensity, $|E|^2$).

코어-쉘 나노입자에서 은 나노입자 코어가 없을 때의 흡광 스펙트럼과 전기장 분포도를 시뮬레이션한 결과 값이다. 그림 4(b)의 흡광 스펙트럼에서는 dipole plasmon resonance에 의한 650 nm의 peak이 사라진 것을 확인할 수 있었으며 오직 425 nm 파장의 peak 만이 관찰되었다. 425 nm에서의 전기장 분포도는 Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자의 짧은 파장(420 nm)의 것과 유사하였다. 이를 통해서 Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자의 흡광 스펙트럼에서 나타나는 긴 파장은 은 나노입자와 $Fe_3O_4$ 쉘의 상호작용에 의한 dipole plasmon resonance peak 이며, 짧은 파장의 peak은 $Fe_3O_4$ 쉘로 인한 산란이 큰 비중을 차지하는 것임을 알 수 있었다.

이번에는 $Fe_3O_4$ 쉘이 없는 순수한 은 나노입자가 Ag@$Fe_3O_4$ 코어-쉘 나노입자와 같은 크기(180 nm) 일 때의 흡광 스펙트럼과 각각의 LSPR에서의 전기장 분포도를 시뮬레이션을 통하여 확인해 보았다. 그림 5(a)는 180 nm 크기의 은 나노입자에서 나오는 흡광 스펙트럼으로 Ag@$Fe_3O_4$ 코어-쉘 나노입자와 비슷하게 두 개의 peak이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이 때, 380 nm 파장에서의 peak은 날카로운 모양으로 이루어졌으며 520 nm 파장에서는 완만한 모양의 peak이 형성되었다. 또한, 380 nm의 파장에서는 강한 전기장 세기(최대 7)를 갖는 quadrupole이 관측되었으며(그림 5(b)) 이는 그림 3(d)와 그림 4(c)에 나타난 다른 나노입자 모델(Ag@$Fe_3O_4$ 코어-쉘, $Fe_3O_4$ 쉘 나노입자)들의 전기장 분포도 세기에 비해 2.8배 정도 높았다. 결과적으로 그림 5(a)의 흡광 스펙트럼에서도 180 nm 크기를 갖는 은 나노입자의 380 nm 파장에서의 흡광 단면적 값이 Ag@$Fe_3O_4$와 $Fe_3O_4$ 쉘 나노입자들의 짧은 파장 peak보다 더 커짐을 확인할 수 있었다. 그림 5(c)의 520 nm 파장에서의 전기장 분포도를 확인해보면 Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자의 LSPR peak와 비슷한 dipole plasmon resonance가 나타났으며, 두 나노입자의 최대 전기장 세기를 비교해 보았을 때 Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자가 2배 정도 강함을 알 수 있었다. 하지만 180 nm 크기의 은 나노입자 표면에서 발생하는 dipole plasmon resonance의 전기장의 분포도가 Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자의 60 nm은 코어에서 발생하는 것보다 훨씬 크기 때문에 결과적으로 그림 5(a)의 흡광 스펙트럼에서 보는 바와 같이 520 nm 파장에서의 흡광 단면적 값이 더 큰 것을 확인 할 수 있었다.

## IV. 결 론

본 연구에서는 Ag@$Fe_3O_4$ 코어-쉘 나노입자가 가지고 있는 광학적 특성을 조사하였다. 기존의 60 nm의 지름을 갖는 은 나노입자의 표면에 $Fe_3O_4$ 쉘이 형성됨에 따라 LSPR 파장이 420 nm에서 650 nm로 이동하는 red-shift 현상을 관찰 할 수 있었고, 이는 은 나노입자 주위의 Surrounding media의 RI 값이 상대적으로 높아짐에 따라 일어나는 현상이라는 것을 식을 통하여 증명하였다. 또한, 세 가지 모델들(Ag@$Fe_3O_4$ 나노입자, $Fe_3O_4$ 쉘 나노입자, 은 나노입자)을 시뮬레이션 함으로써 410 nm 파장에서 나타나는 peak이 quadrupole에 의해 나타나는 peak이 아닌 60 nm의 두께를 가진 $Fe_3O_4$ 쉘에 의해 발생하는 산란이 주된 원인이라는 것을 규명하였다.

## 감사의 글

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

## References

1. E. Petryayeva and U. J. Krull, “Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing—a review,” Analytica chimica acta **706**, 8-24 (2011).
2. S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications* (Springer Science & Business Media, 2007).
3. S. A. Maier and H. A. Atwater, “Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures,” Journal of Applied Physics **98**, 011101 (2005).
4. Z. Xu, Y. Hou, and S. Sun, “Magnetic core/shell $Fe_3O_4$/Au and $Fe_3O_4$/Au/Ag nanoparticles with tunable plasmonic properties,” Journal of the American Chemical Society **129**, 8698-8699 (2007).

5. Y. Li, Q. Zhang, A. V. Nurmikko, and S. Sun, "Enhanced magnetooptical response in dumbbell-like Ag-$CoFe_2O_4$ nanoparticle pairs," Nano letters **5**, 1689-1692 (2005).
6. J. Bao, W. Chen, T. Liu, Y. Zhu, P. Jin, L. Wang, J. Liu, Y. Wei, and Y. Li, "Bifunctional Au-$Fe_3O_4$ nanoparticles for protein separation," Acs Nano **1**, 293-298 (2007).
7. A. Mezni, I. Balti, A. Mlayah, N. Jouini, and L. S. Smiri, "Hybrid Au-$Fe_3O_4$ nanoparticles: plasmonic, surface enhanced Raman scattering, and phase transition properties," The Journal of Physical Chemistry C **117**, 16166-16174 (2013).
8. W. Jiang, Y. Zhou, Y. Zhang, S. Xuan, and X. Gong, "Superparamagnetic Ag@$Fe_3O_4$ core-shell nanospheres: fabrication, characterization and application as reusable nanocatalysts," Dalton Transactions **41**, 4594-4601 (2012).
9. J. T. Seil and T. J. Webster, "Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature," Int J Nanomedicine **7**, 2767-2781 (2012).
10. S. Vaidya, A. Kar, A. Patra, and A. K. Ganguli, "Core-Shell (CS) nanostructures and their application based on magnetic and optical properties," Reviews in Nanoscience and Nanotechnology **2**, 106-126 (2013).
11. M. Brollo, J. Orozco-Henao, R. López-Ruiz, D. Muraca, C. Dias, K. Pirota, and M. Knobel, "Magnetic hyperthermia in brick-like Ag@$Fe_3O_4$ core-shell nanoparticles," Journal of Magnetism and Magnetic Materials **397**, 20-27 (2016).
12. Y. Zhang, H. Ding, Y. Liu, S. Pan, Y. Luo, and G. Li, "Facile one-step synthesis of plasmonic/magnetic core/shell nanostructures and their multifunctionality," Journal of Materials Chemistry **22**, 10779-10786 (2012).
13. J. B. González-Díaz, A. García-Martín, G. Armelles, D. Navas, M. Vázquez, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, "Enhanced magneto-optics and size effects in ferromagnetic nanowire arrays," Advanced Materials **19**, 2643-2647 (2007).
14. G. Armelles, A. Cebollada, A. Garcîa-Martîn, J. Montero-Moreno, M. Waleczek, and K. Nielsch, "Magneto-optical properties of core-shell magneto-plasmonic Au-$Co_xFe_{3-x}O_4$ Nanowires," Langmuir **28**, 9127-9130 (2012).
15. P. B. Johnson and R.-W. Christy, "Optical constants of the noble metals," Physical review B **6**, 4370 (1972).
16. X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, and D. P. Tsai, "Plasmonic photocatalysis," Reports on Progress in Physics **76**, 046401 (2013).
17. C. Hanske, M. Tebbe, C. Kuttner, V. Bieber, V. V. Tsukruk, M. Chanana, T. A. König, and A. Fery, "Strongly coupled plasmonic modes on macroscopic areas via template-assisted colloidal self-assembly," Nano letters **14**, 6863-6871 (2014).
18. D. Stuart, A. Haes, C. Yonzon, E. Hicks, and R. Van Duyne, "Biological applications of localised surface plasmonic phenomenae," in *IEE Proceedings-Nanobiotechnology*, (IET, 2005), 13-32.
19. G. Barbillon, J. L. Bijeon, J. S. Bouillard, J. Plain, M. Lamy De la Chapelle, P. M. ADAM, and P. Royer, "Detection in near-field domain of biomolecules adsorbed on a single metallic nanoparticle," Journal of Microscopy **229**, 270-274 (2008).
20. G. Barbillon, A. C. Faure, N. El Kork, P. Moretti, S. Roux, O. Tillement, M. Ou, A. Descamps, P. Perriat, and A. Vial, "How nanoparticles encapsulating fluorophores allow a double detection of biomolecules by localized surface plasmon resonance and luminescence," Nanotechnology **19**, 035705 (2007).
21. O. Kedem, A. B. Tesler, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, "Sensitivity and optimization of localized surface plasmon resonance transducers," ACS Nano **5**, 748-760 (2011).