

브러그만 유효 굴절 박막에서의 표면 플라즈몬 공명 센서 설계

배영규 · 이승열[†]

Design of Surface Plasmon Resonance Sensor with Bruggeman Effective Medium Layers

Young-Gyu Bae and Seung-Yeol Lee[†]

Abstract

This paper proposes a specific sensor-design strategy and the possibility of improving the sensing performance, which can be obtained by replacing part of the existing plasmonic sensor based on the Kretschmann configuration method with an effective refractive-index layer. By replacing the metal layer with an effective refractive-index layer composed of gold and the material to be sensed, an improvement in the detection performance, accompanied by an increase in the sensed incident angle, is observed, and the gold-composition ratio that demonstrates the best result is presented. Subsequently, an increase in the sensed incident angle generated in the previous step can be suppressed by randomly etching a portion of the prism adjacent to the metal layer in a sub-wavelength scale. Finally, this study analyzes the optimization of the metal-layer thickness in a given sensor structure. An effective refractive thin-film surface plasmon resonance sensor design that can achieve optimal sensing performance is then proposed.

Keywords: Surface plasmon resonance, Effective medium theory, Refractive index sensor

1. 서 론

금속 내 자유 전자와 광자가 집단 공명하여 금속 표면을 따라 공진 및 전파하는 현상을 일컫는 표면 플라즈몬 공진은, 빛을 금속 표면 위 수백 나노미터 영역에 집중시킬 수 있어 집적 광학 분야에 응용될 수 있을 뿐 아니라 [1-3], 금속 표면 주변 매질의 변화에 매우 민감하게 반응하기 때문에 매질 굴절률의 변화를 기반으로 하는 바이오 센서/화학 센서 분야에 많은 응용이 이루어지고 있다 [4-7]. 특히 표면 플라즈몬 공진 기반의 바이오 센서는 그 민감도가 매우 높을 뿐 아니라, 실시간 검출이 가능하다는 장점을 갖추고 있어, 식료품 안전 검증 및 의료 진단 분야에 활용되고 있는 장치이다 [8].

표면 플라즈몬 공진을 여기시키기 위해서는, 입사광의 파수 벡터(wavevector)를 표면 플라즈몬 공진이 일어나기 위한 파수 조건과 일치시켜야 함이 알려져 있다. 그러나 금속-공기 경계면

에서 표면 플라즈몬 공진을 여기하는 파수 벡터의 조건은 빛이 공기층을 통해 입사하는 경우에는 만족할 수 없기에, 대다수의 표면 플라즈몬 공진 기반 센서들은, 크레이슈만 정렬(Kretschmann configuration) 또는 오토 정렬 (Otto configuration) 기법을 활용하여 구성되게 된다 [9, 10]. 이와 같은 정렬 기법들의 공통점은 입사광을 공기 층이 아닌 이보다 높은 굴절률을 지닌 프리즘을 통해 사입사 시키고, 이 사입사 조건이 가지는 파수 벡터를 금속-공기 경계면에서 여기되는 표면 플라즈몬 파수 벡터와 일치 시킴으로써 표면 플라즈몬을 여기시키게 된다.

이와 같이 표면 플라즈몬 여기 조건을 만족시키기 위해서는 프리즘 굴절률에 맞추어 입사광의 각도가 매우 엄밀하게 설계 되어야 하는 문제점이 있으나, 이는 사용하는 금속의 유전율 값에 의해서 반드시 고정되어야 하는 조건이라 할 수 있다. 표면 플라즈몬 공진 센서에 주로 활용되는 금속 물질이 금, 은과 같은 귀금속류로 제한되어 온 이유 또한 표면 플라즈몬 공진을 일으키기에 적절한 유전율을 가진 물질이 한정적이기 때문일 것이다.

일반적으로 유효 굴절률 이론이란, 두개 이상의 서로 다른 굴절률을 지닌 매질이 특정 비율로 혼재하고, 만약 이 두 물질들을 이루고 있는 나노입자들의 평균 크기가 빛의 파장보다 매우 작은 경우에, 해당 혼합물을 하나의 균일한 굴절률을 지닌 물질로 근사할 수 있다는 이론이다 [11]. 유효 굴절률을 구하는 방식에는 여러 종류가 있으나, 대표적으로 맥스웰-가넷 방정식(Maxwell Garnett Equation) 또는 브러그만의 유효 굴절률 이론(Bruggeman's Effective Medium Theory)가 대표적으로 많이 활

경북대학교 전자공학부(School of Electronics Engineering, Kyungpook National University)
Daegu 41566, Republic of Korea
[†]Corresponding author: seungyeol@knu.ac.kr
(Received : Mar. 23, 2020, Revised : Mar. 27, 2020, Accepted : Mar. 30, 2020)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://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.

용되어 왔다. 이 모델들은 무수히 많은 나노입자들이 삽입된 혼합물을 가정하여 혼합물의 유효 굴절률을 추출해 내게 되는데, 최근 우리의 연구결과는 이 유효굴절률 이론과 매우 유사한 광학적 성질을 보이는 랜덤 분포형 금속 박막을 만들어 내는데 성공한 바 있다 [12]. 증착 조건을 변화시킴으로써, 유효 굴절률 혼합물 층의 금속과 공기의 조성비를 자유롭게 조절할 수 있었으며, 만들어진 금속층은 서로 조밀하게 얹혀 있어 전파형 표면 플라즈몬(propagating surface plasmon)의 여기 또한 가능할 것으로 유추된다.

본 논문에서는 이러한 유효 굴절률을 지닌 박막으로 표면 플라즈몬 공진 센서를 구성하는 금속 층을 대체하였을 때, 공진 조건이 어떠한 방향으로 변화하고, 어느 수준까지 그 자유도를 확장할 수 있는지 분석하였다. 또한 선행 연구결과에서 유효굴절률 층 하단부를 식각 공정하여 대부분이 공기로 채워진 액체 침투성(liquid-permeable) 층을 만들어낸 바, 본 논문에서도 동일 가정 하에 공진 센서의 성능이 어떻게 개선될 수 있는지 분석하였다.

2. 연구 방법

2.1 브러그만 유효 굴절률 배경 이론

브러그만의 유효 굴절률 이론은 파장 이하의 불규칙한 분포를 지니는 두 개 이상의 서로 다른 유전율을 지닌 물질의 혼합물이 지닌 유효 굴절률을 얻어낼 때 주로 사용되는 이론이며, 일반적으로 N개의 물질이 섞여 있을 경우, 유효 굴절률(ϵ_{eff})을 다음 방정식의 해를 찾음으로서 얻을 수 있음이 알려져 있다 [13].

$$\sum_{n=1}^N f_n \frac{\epsilon_n - \epsilon_{eff}}{\epsilon_n + \kappa \epsilon_{eff}} = 0 \quad (1)$$

여기서 f_n 은 혼합물 내 개별 물질의 구성비이며 때문에 모든 f_n 값들의 합은 1이다. ϵ_n 은 개별 물질의 유전율이고, κ 값은 혼합물의 분포 형태에 따라 달라지는 값으로, 물질이 박막이거나 랜덤 원기둥 분포와 같은 2차원 분포의 경우 $\kappa = 1$ 이고, 나노 파티클이 구의 형태로 분포하는 것과 같은 3차원 분포인 경우 $\kappa = 2$ 의 값을 가진다. 본 연구에서 제안하는 구조는 박막 형태의 랜덤 구조이므로 $\kappa = 1$ 로 계산하였다. 해당 식은 두 가지 서로 다른 물질이 파장 규모 이하 수준으로 불규칙하게 분포되었음을 가정하였기에 이를 통해 산출된 유효 굴절률 값은 편광 의존성을 보이지 않는다.

2.2 제안하는 구조와 입사 조건

Fig. 1(a)는 일반적인 크레이슈만 정렬법에 의한 표면 플라즈몬 센서 구조를 모식화하였다. 입사광은 진공 상에서 660 nm의

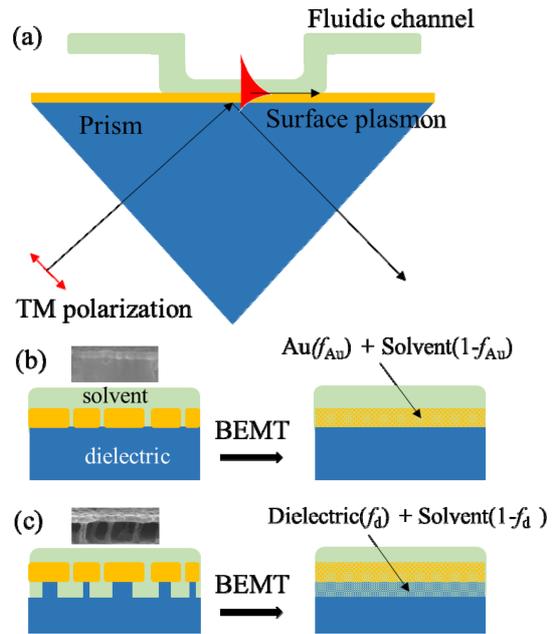


Fig. 1. (a) General configuration of Kretschmann type plasmonic sensor, which has thin metal film layer having below a hundred nanometers thickness on the dielectric substrate called prism. (b) Modeling of Bruggeman Effective Medium Theory (BEMT) when random nano-particle metal layer is applied. (c) Modeling of BEMT when both the metal and lower random nano-pillar dielectric layers are applied.

파장을 가진 TM편광된 광원을 사용하였으며, 사입사 각도에 따른 반사율을 전산모사하였다. 일반적 센서 용액인 물과 에탄올의 굴절률 값을 반영하여 상단 노출되는 수용액의 굴절률은 1.34-1.35사이를 0.002 간격으로 변화시켰으며, 프리즘 층의 굴절률은 1.7로 설계하였으며, 이는 표면 플라즈몬 공진 현상이 일어나는 입사광의 입사각 각도를 낮추기 위해 설계한 값으로, N-SF15, N-BASF64와 같은 물질들이 실제로 유사한 굴절률 값을 지니고 있다. 본 논문을 통틀어, 사용된 금속은 일반적인 표면 플라즈몬 센서에 많이 사용되는 금을 가정하였으며, 금층 또는 금층을 대체하는 유효 굴절률 층의 두께는 55 nm로 설계하였다. 또한 금의 유전율 값은 계측된 참고 문헌의 값을 기반으로 전산모사하였다 [14].

Fig. 1(b)과 1(c)에서는 제안하는 기존의 금속층을 브러그만 유효 물질 층으로 변환한 것에 대한 모식도를 나타내고 있다. Fig. 1(b)의 경우, 금속층을 완전한 metal이 아닌 약간의 개구가 있는 브러그만 유효 굴절률을 가진 혼합물 층으로 변화시킨 경우를 묘사한 것으로, 여기서 f_{Au} 란 이 유효 굴절률 층에서 금이 차지하고 있는 구성비를 나타내는 값이다. 따라서 개구 영역에 해당하는 $1-f_{Au}$ 만큼의 구성은 침투되는 수용액의 굴절률로 계산하였다. 또한, Fig. 1(c)에서는 금속층 하단부에 식각된 유전체 층이 존재하여, 상단부 금속층과 마찬가지로 용액이 침투 가능한 유효굴절률 층으로 이루어진 경우를 묘사하였다. 이 경우, f_d

은 이 유전체성 유효 굴절률 층에서 유전체가 차지하고 있는 구성비를 나타내며, $1-f_d$ 만큼의 구성은 침투되는 수용액의 굴절률로 계산하였다. 제안하는 구조는 선행연구결과에서 실제 수행된 바 있는 결과를 바탕으로 설계된 것으로, 본 구조가 실제 공정이 가능한 구조임을 보여주기 위해 Fig. 1(b)과 1(c)에 inset의 형태로 SEM 사진을 첨부하였다. 또한 모든 시뮬레이션은 산란 매트릭스 (Scattering Matrix) 기반의 공간주파수 도메인 연산법인 엄밀결합파동분석방법(Rigorous coupled wave analysis)을 이용하여 이루어졌다 [15].

3. 결과 및 고찰

3.1 금속층의 유효 굴절 박막 대체 영향 분석

Fig. 2는 Fig. 1(b)에 그려진 바와 같이 일반적인 금속 박막을 금속-유전체의 혼합물로 이루어진 유효 굴절률 층으로 변화시켰을 때 각도에 따른 반사 스펙트럼을 관측한 것이다. 금속-유전체 혼합물의 경우, 금속층의 비중이 일정 수준 이하로 줄어들 경우, 금속들 간 연결이 되지 않고 나노파티클 형태로 배치되기

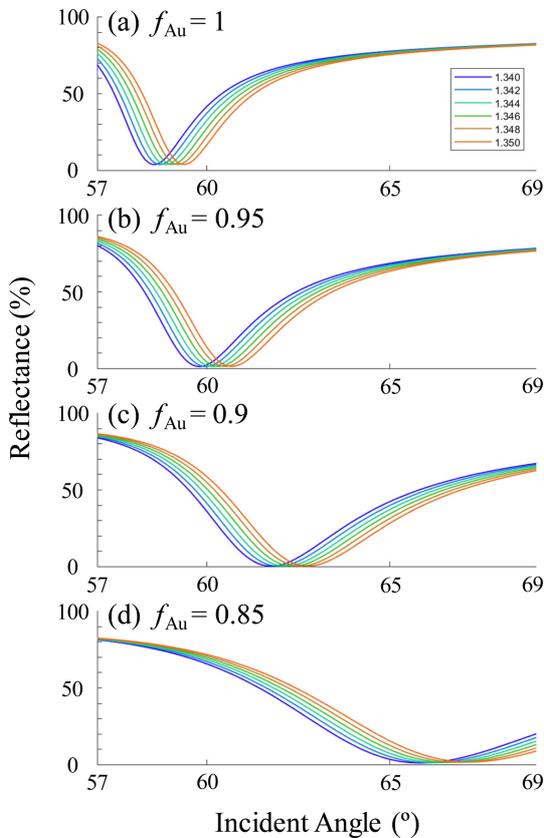


Fig. 2. Reflectance spectra varying with the refractive index of surrounding solvent when the filling fraction of Au/solvent effective medium (f_{Au}) is set to (a) 1.0, (b) 0.95, (c) 0.9 and (d) 0.85, respectively.

때문에, 금속들 간 연결이 보장되도록 f_{Au} 값은 완전한 금속 박막 상태 ($f_{Au} = 1$)로부터 5% 씩 점진적으로 감소시켜 $f_{Au} = 0.85$ 까지만 변화시켰다. 각각의 f_{Au} 값에 대하여 센서 용액 층의 굴절률을 0.002 단위로 1.34부터 1.35까지 변화시켰을 때의 스펙트럼 결과를 Fig. 2(a) 부터 2(d)까지 도시하였다.

따라서 $f_{Au} = 1$ 인 경우, 일반적인 크레이슈만 정렬 기반의 플라즈몬 센서의 동일한 구성을 가지며, f_{Au} 값이 감소하여 금속층 내부로도 센서 용액이 침투할 수 있게 되면, Fig. 2(a)부터 2(d)까지의 반사 스펙트럼의 변화 양상과 같이 공진이 완만해지는 경향을 보이거나 굴절률 변화에 따른 각도 민감도는 점차 증가하는 경향을 보였다. 민감도가 증가하는 이유는 수용액의 굴절률 변화 효과가 금속 유효물질 층의 유전율의 변화에도 영향을 미칠 수 있기 때문이라고 판단된다. 그러나 f_{Au} 값이 감소할 수록, 공진이 일어나는 입사 각도 조건이 지나치게 커지는 문제가 있음을 확인할 수 있었다.

3.2 하부 유전체층의 유효 굴절 박막 대체 영향 분석

Fig. 3은 Fig. 1(c)에 그려진 상황을 바탕으로 전산모사한 결과로, 이번에는 55 nm 두께의 금속 유효 굴절률층의 f_{Au} 값은

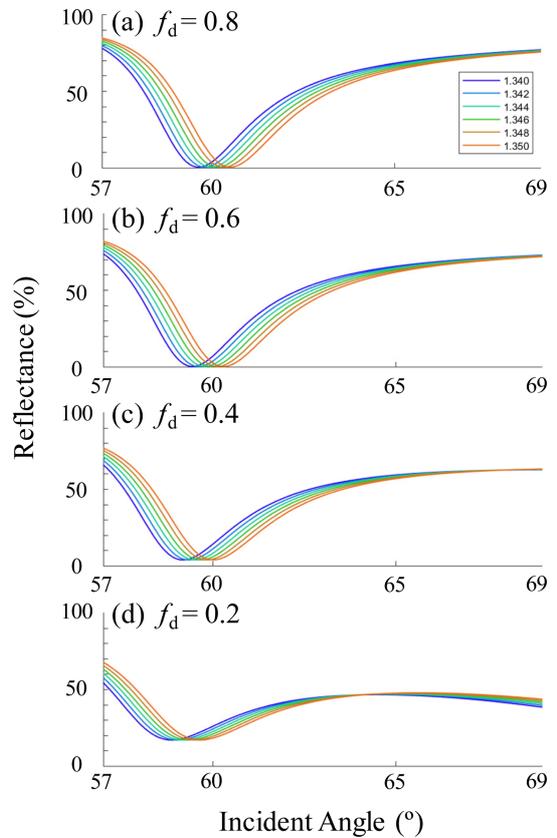


Fig. 3. Reflectance spectra varying with the refractive index of surrounding solvent when the filling fraction of dielectric/solvent effective medium (f_d) is set to (a) 0.8, (b) 0.6, (c) 0.4 and (d) 0.2, respectively.

0.95로 고정시킨 채, f_d 값을 0.8부터 0.2까지 0.2의 간격으로 감소시키면서 수용액의 굴절률 변화에 따른 반사 스펙트럼을 관측하였다. 그 결과, f_{Au} 값의 감소로 인해 증가했던 공진 각도가 다시금 감소하는 경향을 관측할 수 있었다. 그러나 이 경우, f_d 값이 지나치게 작아지게 되면 전반적인 공진의 세기가 매우 약해지게 됨을 확인할 수 있었는데, 이는 유전체-수용액 혼합층의 유효 굴절률 값이 지나치게 낮아지면서 프리즘 층과 유전체-수용액 혼합층 간 전반사가 일어나게 되면서, 상대적으로 금속-수용액 혼합층까지 전달되는 감쇄파(evanescent wave)의 양이 줄어들기 때문으로 판단된다. 그러나 약간의 f_d 값 감소는 공진 민감도를 증가시키고 동시에 공진이 일어나는 각도를 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 위 결과에 있어, 식각 공정이 일어나는 하부 유전체층의 두께는 100 nm로 설계하였다.

3.3 금속 유효 굴절률 층의 두께 변화에 따른 영향 분석

마지막으로 Fig. 4에서는 금속 유효 굴절률 층의 두께 변화에 따른 반사 스펙트럼의 양상을 분석하였다. 다른 조건은 f_{Au} 값을 0.95로 고정시켰고, f_d 값은 0.6으로 고정된 상태에서 금속 유효 굴절률 층의 두께는 75 nm, 65 nm, 45 nm, 35 nm 로 변화시켰다. 해당 조건에서 두께 55 nm의 결과는 Fig. 3(b)와 동일하

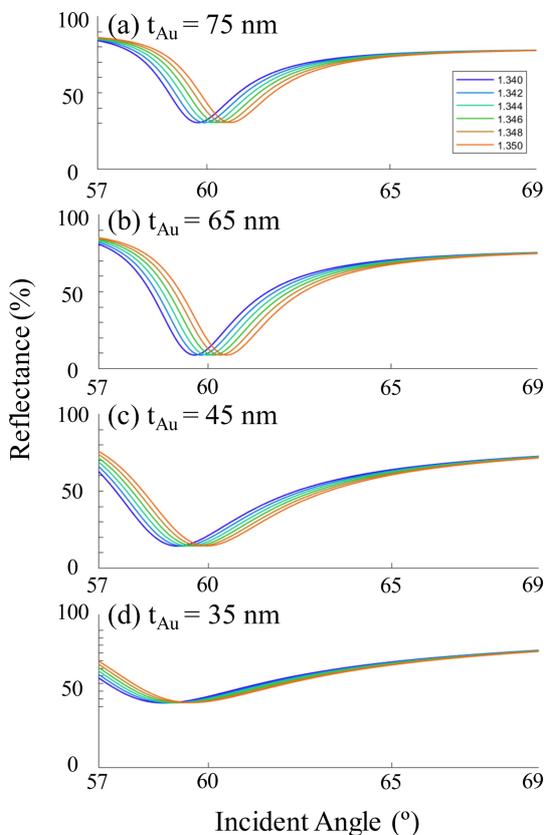


Fig. 4. Reflectance spectra varying with the thickness of Au/solvent effective medium is set to (a) 75 nm, (b) 65nm, (c) 45 nm and (d) 35 nm, respectively.

기에 생략하였다. 설계된 55 nm 수준의 두께에서 가장 공진이 강하게 일어나는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 일반적으로 알려진 크레이슈만 정렬 기반 센서의 최적화된 금속층 두께인 45-50 nm보다는 다소 큰 값을 확인할 수 있었다. 이는 상대적으로 유효굴절률 층이 가지는 금속성이 순수한 금속층으로 이루어진 경우보다 감소했기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 이에 대한 결과로, 보편적으로 표면 플라즈몬 공진을 가장 잘 만들어 내는 금속층의 두께인 45 nm 조건에서는 반사율의 최저치가 20% 이상이었으며 공진 조건 또한 상당히 넓은 스펙트럼을 그리며 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 55 nm보다 금속 유효 굴절률 층의 두께가 두꺼워지는 경우에도, 공진 조건의 민감도에는 큰 차이 없이 최저 반사율 값만이 증가하여 센서로서의 성능은 떨어지는 것으로 확인되었으며, 초기 설정한 55 nm 수준의 두께가 본 구조에서 가장 적합한 값을 다시 한번 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 논문을 통해 잘 알려진 크레이슈만 정렬법을 바탕으로 한 표면 플라즈몬 공진 센서의 금속층 또는 금속 하단부의 유전체 층이 순수한 금속 또는 순수한 유전체 층이 아니고, 외부 용액이 침투할 수 있는 랜덤 분포의 유효 굴절률 층일 때 발생할 수 있는 표면 플라즈몬 공진 조건의 변화에 대해 분석하였다. 먼저 금속층의 대체를 통해서는 피감물질의 굴절률에 따른 센서의 입사각 대비 반사스펙트럼 변화를 더 극적으로 변화하게 함으로써 감지 성능의 향상을 이끌어 낼 수 있었다. 하지만 이 과정에서 관심 입사각의 지나친 상향이 동반되었는데 이러한 문제는 프리즘 기판의 대체를 통해 어느 정도 완화할 수 있었다. 그리고 최종적으로 금속층의 두께를 다양하게 설계한 경우 얻어지는 센서의 반사 스펙트럼을 분석하여 감지에 최적화된 금속 층 두께가 존재함을 확인하였다. 비록 본 논문에서는 유효 굴절률 층을 전산 모사에 국한하여 분석하였으나, 동일한 분석법이 선행 논문에서 적용되었고 실험적으로 일치함이 검증된 바 있기에, 본 논문의 결과 또한 충분히 유의미한 분석 결과라고 판단된다. 본 연구는 현재의 결과만으로도 바이오센서로의 접목이 가능할 것으로 예상하며, 향후 다양한 형태의 금속 유효 굴절률 층에 대해 넓은 범위의 파장대역에서 산출되는 반사율 스펙트럼을 추가적으로 연구함으로써 더욱 개선될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 대한민국 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (과제번호 NRF-2017R1C1B2003585)

REFERENCES

- [1] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics", *Nature*, Vol. 424, No. 6950, pp. 824-830, 2003.
- [2] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin, "Nano-optics of surface plasmon polaritons", *Phys. Rep.*, Vol. 408, No. 3-4, pp. 131-314, 2005.
- [3] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, "Plasmonics for extreme light concentration and manipulation", *Nat. Mater.*, Vol. 9, No. 3, pp. 193-204, 2010.
- [4] K. M. Mayer and J. H. Hafner, "Localized surface plasmon resonance sensors", *Chem. Rev.*, Vol. 111, No. 6, pp. 3828-3857, 2011.
- [5] S. Roh, T. Chung, and B. Lee, "Overview of the characteristics of micro-and nano-structured surface plasmon resonance sensors", *Sensors*, Vol. 11, No. 2, pp. 1565-1588, 2011.
- [6] Y. Chen and H. Ming, "Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor", *Photonic Sens.*, Vol. 2, No. 1, pp. 37-49, 2012.
- [7] C. L. Wong and M. Olivo, "Surface plasmon resonance imaging sensors: a review", *Plasmonics*, Vol. 9, No. 4, pp. 809-824, 2014.
- [8] H. H. Nguyen, J. Park, S. Kang, and M. Kim, "Surface plasmon resonance: a versatile technique for biosensor applications", *Sensors*, Vol. 15, No. 5, pp. 10481-10510, 2015.
- [9] H.-S. Leong, J. Guo, R. G. Lindquist, and Q. H. Liu, "Surface plasmon resonance in nanostructured metal films under the Kretschmann configuration", *J. Appl. Phys.*, Vol. 106, No. 12, pp.124314(1)-124314(6), 2009.
- [10] E. K. Akowuah, T. Gorman, and S. Haxha, "Design and optimization of a novel surface plasmon resonance biosensor based on Otto configuration", *Opt. Express*, Vol. 17, No. 26, pp. 23511-23521, 2009.
- [11] G. A. Niklasson, C.-G. Granqvist, and O. Hunderi, "Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials", *Appl. Opt.*, Vol. 20, No. 1, pp. 26-30, 1981.
- [12] E.-S. Yu, S.-H. Lee, Y.-G. Bae, J. Choi, D. Lee, C. Kim, T. Lee, S.-Y. Lee, S.-D. Lee, Y.-S. Ryu, "Highly Sensitive Color Tunability by Scalable Nanomorphology of a Dielectric Layer in Liquid-Permeable Metal-Insulator-Metal Structure", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10, No. 44, pp. 38581-38587, 2018.
- [13] D. A. G. Bruggeman, "The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances", *Ann. Phys.*, Vol. 416, No. 1, pp. 636-791, 1935.
- [14] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices", *Appl. Opt.*, Vol. 37, No. 1, pp. 5271-5283, 1998.
- [15] H. Kim, J. Park, and B. Lee, *Fourier Modal Method and Its Applications in Computational Nanophotonics*, CRC Press, New York, pp. 326, 2012.