

표면 플라즈몬 공명에 의한 에탄올의 농도 및 굴절률 분석

도용화¹ · 이관수 · 송석호

한양대학교 물리학과

Ⓣ 133-791 서울 성동구 행당동 17번지

손대원

한양대학교 화학과

Ⓣ 133-791 서울 성동구 행당동 17번지

이상선

한양대학교 전자전기컴퓨터공학과

Ⓣ 133-791 서울 성동구 행당동 17번지

(2001년 10월 24일 받음, 2002년 1월 22일 수정본 받음)

강의 전반사(attenuated total reflection)를 이용하여 액체의 농도 변화를 측정할 수 있는 표면 플라즈몬 공명 센서를 제작하였다. 센서의 구조는 프리즘 밑면에 금속 박막을 코팅하고 그 밑에 유전체를 접착시킨 Kretschmann-Raether 타입으로 하였고, 금속 박막으로는 센서 물질로 적합한 은(Ag) 박막을 사용하였다. 본 센서의 특성은 일반적으로 금속 박막의 두께에 영향을 받는데, 이론적 분석을 통하여 은 박막의 경우 54 nm의 두께에서 매우 좋은 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 물과 에탄올을 혼합한 용액에서 에탄올의 농도를 변화시켜 가며 이에 따른 표면 플라즈몬 공명 각을 측정하였고, 표면 플라즈몬 공명 각의 변화로부터 혼합 용액의 농도 변화를 구하였다. 에탄올의 농도가 증가하여 50% 질량비 까지 변하는 구간에서 SPR 센서 각이 매우 좋은 특성을 보였으며, 에탄올의 농도 변화를 3×10⁻²% 질량비 까지 측정할 수 있었다. 또한 물과 에탄올을 혼합한 용액의 굴절률이 용액의 농도 변화에 따라 비선형적으로 변함을 관측하였으며, 물과 에탄올 혼합 용액의 농도에 따른 밀도 변화를 이용해 굴절률 변화의 비선형적 경향을 설명할 수 있었다.

주제어 : nonlinear optics, optical instrumentation.

I 서 론

표면 플라즈몬(surface plasmon)에 관한 초기의 연구는 주로 SPR(surface plasmon resonance) 발생 메커니즘 등의 이론적인 측면에 관한 것이었으나, 그 후 금속 박막의 두께나 유전체를 측정에 응용되기 시작했다.¹⁻⁴ 최근에는 SPR을 이용한 광변조기, 광 스위치 및 광 센서 등 다양한 분야로의 응용을 위한 연구가 진행 중이다. 특히 센서로의 응용 가능성이 제시되면서부터 다양한 구조의 센서가 제작되었으며, 기체나 액체의 농도를 측정하고 화학물의 종류를 구별해 내는 화학 센서에서 면역체의 반응을 관찰할 수 있는 생체 센서에 이르기까지 응용 분야도 다양해져 가고 있다.⁵⁻⁹

SPR 센서를 제작하는 방법으로는 프리즘 결합기를 이용하는 방법과 격자 결합기를 이용하는 방법이 많이 쓰이고 있으며, 광섬유의 코어(core)나 도파로(waveguide)위에 금속 박막을 코팅하는 방법도 사용되고 있다.¹⁰ 본 실험에서는 프리즘 결합기를 이용한 감쇠 전반사(attenuated total reflection) 방법을 사용해 액체의 농도를 측정할 수 있는 SPR 센서를 제작하여 물과 에탄올의 혼합농도 변화에 따른 굴절률 변화를 10⁻³까지 측정하

였다. 실험 결과는 이미 알려진 CRC 데이터 값과 비교함으로써 실험의 정확성을 검증하였으며, 간단한 이론적 모델을 통하여 굴절률 변화의 비선형적 경향을 처음으로 설명할 수 있었다. 제작된 센서의 구조는 프리즘/금속 박막/유전체 형태의 Kretschmann-Raether 형으로, 이러한 형태의 센서는 제작이 용이하고 액체의 농도 변화에 매우 민감하게 반응하는 장점을 가지고 있다. 프리즘 밑면에 코팅된 은 박막의 손상과 특성 변화를 방지하기 위해 Wilhelmy Hanging-Plate 방법을 사용해 은 박막 위에 DPPG(1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3[phosphorac-(1-glycerol)]) 물질을 코팅하였다. 이렇게 제작된 센서를 이용하여 에탄올과 물을 혼합한 용액의 농도 변화를 측정하였고, 혼합 용액의 농도 변화에 따른 굴절률 변화를 구하였다. 그리고, 최근에 Cheng 등에 의해 발표된 에탄올 농도 변화에 따른 플라즈몬 공명 각의 변화가 선형적이라는 실험 결과¹⁰와는 다르게 비선형적 변화를 관측하였다. 본 논문에서는 이러한 용액의 농도변화에 따른 비선형적 굴절률 변화를 에탄올과 물의 분몰 부피(partial molar volume)를 이용해 설명할 수 있었다.

II 이 론

표면 플라즈몬이란 금속과 유전체의 경계 면을 따라 진행해

¹E-mail: phdo1@hanmail.net

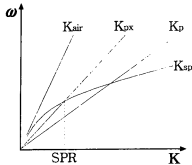


그림 1. 매질 속에서의 빛의 분산 관계 그래프(K_{ox} 는 표면 플라즈몬의 파벡터 크기에 따른 분산, K_{air} 는 공기 중의 빛이 가지는 분산, K_p 는 프리즘을 통과한 빛의 분산, K_{sp} 는 프리즘을 통과 한 빛 중 금속막과 유전체의 경계 면에 평행한 성분이 가지는 분산 관계이다).

가는 TM-모드의 전하 밀도 파동이다. 따라서 SPR 현상을 일으키기 위해서는 TM-모드의 빛이 두 물질의 경계 면에 입사해야 하며, 입사된 빛의 x-축 파 벡터 성분, K_x , 즉, 금속과 유전체의 경계 면에 나란한 성분의 파 벡터가 표면 플라즈몬의 파 벡터와 일치할 때 표면 플라즈몬이 여기 된다. 이때, 표면 플라즈몬의 파 벡터 크기, K_{sp} ,는

$$K_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s}} \quad (1)$$

로 주어진다.^[7] 여기서 ϵ_m 과 ϵ_s 는 각각 금속과 유전체의 유전 상수의 실수 부분이고, c 는 진공 중에서 빛의 속도이다.

그림 1은 SPR을 설명하기 위한 분산 관계(dispersion relation)를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 공기 중을 통과하는 빛의 파 벡터 크기, K_{air} 는 K_{sp} 보다 항상 작은 값을 가지므로 두 그래프는 만나지 않는다. 즉, 공기 중을 통과한 빛의 운동량은 표면 플라즈몬의 운동량 보다 작은 값을 가지므로 표면 플라즈몬을 여기 시킬 수가 없다. 하지만 굴절률이 높은 프리즘을 사용해 빛의 파 벡터가 표면 플라즈몬을 생성시킬 수 있는 크기를 갖도록 할 수 있다. 빛을 굴절률 n 인 프리즘에 입사시키면 프리즘을 통과한 빛의 파 벡터, K_p ,는

$$K_p = \frac{\omega}{c} n \quad (2)$$

의 크기를 갈래 되어 공기 중을 통과하는 빛보다 n 배 증가한 값을 가지게 된다. 그리고 프리즘을 통과해 금속과 유전체의 경계 면에 입사한 빛 가운데 금속과 유전체의 경계 면에 평행한 성분의 파 벡터 크기, K_{px} ,는

$$K_{px} = \frac{\omega}{c} n \sin \theta \quad (3)$$

로 주어진다. 여기서 θ 는 입사된 빛이 입사 면의 수직 방향과 이루는 각이다.

그림 2에 프리즘 결합기를 이용하여 식 (3)의 K_{px} 를 만들기 위한 두 가지 형태의 감쇠 전반사 SPR 생성 방식인 (a) Kretschmann-Raether 형과 (b) Otto 형이 도시되어있다. 본 연구에서는 그림 2(a)의 Kretschmann-Raether 형을 선택하였

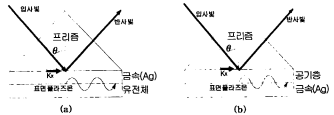


그림 2. (a) Kretschmann-Raether형 SPR 구조, (b) Otto 형 구조.

고, 표면 플라즈몬을 여기 시키기 위한 빛의 입사각 θ 변화를 정밀 조절함으로써 $K_{sp} = K_{px}$ 의 관계가 만족되도록 하였다. 즉,

$$K_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s}} = \frac{\omega}{c} n \sin \theta \quad (4)$$

를 만족한다. 이때의 입사 각도를 표면 플라즈몬 공명 각, θ_p 라 한다. 공명 각으로 입사된 빛의 에너지는 대부분 표면 플라즈몬을 여기 시키는데 기여하여, 빛의 입사 각도가 전반사각 이상일에도 불구하고 반사되어 나오는 빛의 반사도(reflectivity)가 급격히 줄어들게 된다. 이러한 공명 현상을 SPR(surface plasmon resonance)이라 한다.

그림 2와 같은 구조에서 반사도는 프레넬 방정식(Fresnel equation)으로부터 구할 수 있는데, 각각의 매질을 프리즘에서부터 차례로 0/1/2로 나타낸 3-layer 구조인 경우 반사도 R 은

$$R = \frac{|r_{01}^p + r_{12}^p \exp(2i k_{z1} d)|^2}{|1 + r_{01}^p r_{12}^p \exp(2i k_{z1} d)|^2} \quad (5)$$

로 주어지고, r_{ik}^p ($i, k = 0, 1$ 혹은 2)는 다음과 같이 정의되는 값으로,

$$r_{ik}^p = \frac{\left(\frac{k_{zi}}{\epsilon_i} - \frac{k_{zk}}{\epsilon_k} \right)}{\left(\frac{k_{zi}}{\epsilon_i} + \frac{k_{zk}}{\epsilon_k} \right)} \quad (6)$$

로 주어진다. 그리고, k_{0y} 는 경계 면에 수직인 성분의 파 벡터 크기로,

$$k_{zi} = \sqrt{\epsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 - k_{0y}^2} \quad (7)$$

로 주어진다.^[12] 식 (5)과 같이 정의되는 반사도 공식을 이용해 금속 박막의 최적화 두께를 포함하여, 3개 층의 물질 특성을 구할 수 있다.

SPR 현상을 이용하여 유전체를 이루는 용액의 농도 변화를 측정할 수 있다. θ_p 는 유전체의 유전율 변화에 민감하게 반응하므로, θ_p 변화를 정밀측정함으로써 농도를 정확하게 측정할 수 있다.

용액의 농도 변화에 따른 밀도 변화를 이용해 굴절률의 변화를 설명하면 다음과 같다. 일반적으로 여러 물질이 혼합된

용액에서 물질 a가 공명 진동수 ω_{ai} 를 가진 Z_i 개의 진자를 가졌을 경우, 굴절률 $n(\omega)$ 는,

$$n(\omega) = \left(1 + \sum_a \frac{N_a Z_a}{\epsilon_0} \sum_{i=1}^{Z_a} \frac{e^2/m}{\omega_{ai}^2 - \omega^2} \right)^{1/2} = \left(1 + \sum_a N_a A_a \right)^{1/2} \quad (8)$$

로 주어진다.^[11] 여기서 N_a 는 물질 a의 밀도(number density)이고, A_a 는 물질마다 다른 고유값으로 질량, 물질의 ω_{ai} 등을 나타내는 상수이다. 물과 에탄올이 혼합된 용액의 경우, 개개의 물질 특성은 변하지 않고 농도 변화에 따라 N_a 만 변한다고 하자. 이때, 혼합용액의 굴절률은

$$n(\omega) = (1 + N_1 A_1 + N_2 A_2)^{1/2} \quad (9)$$

로 쓸 수 있다. 여기서 N_1, N_2 는 각각 물과 에탄올의 밀도이고, A_1, A_2 는 물과 에탄올의 고유 상수이다. N_1, N_2 값은 물과 에탄올의 분몰 부피(partial molar volume)로부터 구할 수 있다.

III. 센서의 구성 및 실험

금속과 유전체 사이에 표면 플라즈몬이 여기 되기 위해서는 입사된 빛이 금속 박막을 통과해 유전체까지 도달해야 하므로, 프리즘의 밑면에는 빛이 투과할 수 있을 정도로 충분히 얇은 두께의 은(Ag) 박막을 코팅해야 한다. 그리고 이렇게 제작된 센서의 특성은 금속 박막의 두께에 크게 의존하므로 은 박막의 최적화 두께를 찾기 위해 이론적 계산을 토대로 시뮬레이션 해 보았다.

그림 3은 유전체가 공기일 때 은 박막의 두께를 40 nm, 50 nm, 54 nm, 60 nm로 변화시키며 SPR 현상을 분석한 결과로 시뮬레이션을 위해 사용된 은 박막 유전상수의 실수 부분은 -17.8739이고, 허수 부분은 0.6920이다. 금속 박막의 두께가 50 nm일 때 SPR 곡선의 최소값이 가장 작지만, 54 nm일 때 50 nm일 때의 반치폭인 0.185도 보다 더 작은 0.150도의 반치폭을 가지므로 센서로서는 더 좋은 분해능을 가질 수 있

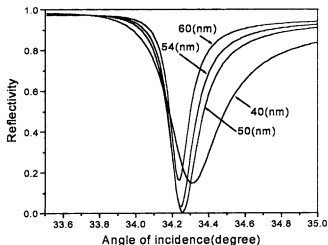


그림 3. 은 박막 두께 변화에 따른 SPR 특성 변화.

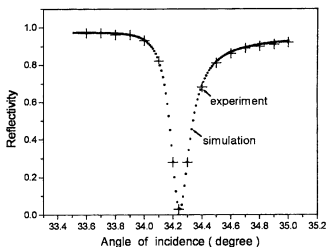


그림 4. 은 박막 두께 540 nm일 때, 시뮬레이션을 통해 구한 SPR 그래프와 실험으로부터 구한 SPR 그래프의 비교.

다. 따라서, 본 실험에서는 은 박막의 두께를 54 nm로 코팅하여 사용하였다. 은 박막은 화학적으로 불안정하여 시간이 지남에 따라 산화하거나 다른 액체와 접촉했을 경우 특성이 변할 수 있다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 은 박막 위에 DPPG 물질을 Wilhelmy Hanging-Plate 방법으로 코팅하여 보호층으로 사용하였다. DPPG 물질은 클로로포름(chloroform)에는 녹지만 아세톤, 메탄올, 에탄올, 물 등에는 녹지 않는 특성을 가지고 있다.

그림 4에서 십자선(+)으로 표시한 그래프는 54 nm의 두께로 코팅된 은 박막의 SPR 곡선 측정값이고, 점(·)으로 표시한 그래프는 은 박막 두께 54 nm일 때의 시뮬레이션 결과이다. 두 곡선이 매우 잘 맞는 것으로 보아 SPR 센서 제작을 위해 코팅된 은 박막의 두께가 54 nm라 볼 수 있다.

그림 5는 본 실험에서 사용된 실험 장치의 개략도이다. 유전체로 액체 용액을 사용하기 위해 제작한 액체 시료함을 금속 박막과 DPPG가 코팅된 프리즘 밑면에 부착하였고, 0.001도 까지 각도 조절이 가능한 회전대를 사용하여 프리즘을 회전시키므로써 빛의 입사 각도를 변화 시켰다. 광원으로는 He-Ne(633 nm) 레이저를 사용하였고, 편광기를 사용하여 TM-모드의 빛을 프리즘에 입사시켰다. 광 분할기에 의해 TM-모드의 빛은 둘로 나뉘어 하나는 용액을 측정하기 위한 측정 빔으로 사용되었고, 다른 하나는 참조 빔으로 사용되어 참조 빔 광 검출기(Detector 3)와 더불어 레이저 출력의 불안정성에 의한 영향을 제거하는데 사용되었다. 프리즘의 다른 쪽 면에는 광 검출기(Detector 1)를 설치하여 반사되어 나오는 빛의 세기를 측정하였고, 측정 결과는 입사각도, θ 에 따른 반사도 그래프로 나타내었다. 광 검출기(Detector 2)는 프리즘 표면에서 반사되어 나오는 빛의 세기를 측정하기 위해 실험 장치를 정확하게 정렬하는데 사용되었다. 실험에 사용된 프리즘의 굴절률은 1.82942^[20]이고, 액체 용액으로는 물과 에탄올을 사용하였다. 먼저 순수한 물에 대한 SPR 곡선을 구한 후, 에탄올의 농도를 20%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100% 질량비로 점차 증가시키며 각각의 SPR 곡선을 구하였다. 액체의 온도

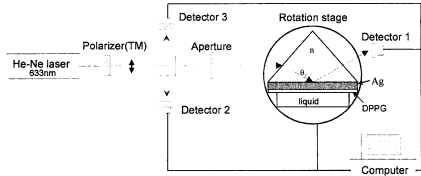


그림 5. SPR 센서 실험을 위한 장치 개략도.

변화에 따른 영향을 줄이기 위해 실험실 온도를 22°C로 유지하였으며, 실험 과정은 Lab View로 짜여진 프로그램에 의해 자동으로 제어되도록 하였다.

IV. 실험 결과 및 분석

그림 2(a)의 Kretschmann-Raether 형으로 제작된 SPR 센서에 의해 측정된 순수한 물과 에탄올, 그리고, 두 용액의 혼합 용액에 대한 SPR 곡선이 그림 6에 나타나있다. 단, 그림 6에는 그래프의 복잡함을 피하기 위해 5개의 농도에 대한 SPR 곡선만을 도시하였다.

그림 6에서 보듯이, 용액의 농도가 80% 질량비 정도까지 증가할 때는 SPR 곡선의 최소값에 대응하는 입사각도가 증가하다가, 그 이상의 농도에서는 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 순수한 물(0%)의 경우, SPR 곡선의 최소점이 되는 플라즈몬 공명 각, θ_{sp} 이 50.346도에서 나타나지만, 에탄올의 농도가 증가함에 따라 θ_{sp} 값이 증가하여 에탄올 농도가 80% 질량비 일 때 51.972도에서 표면 플라즈몬 공명이 일어난다. 하지만 에탄올 농도가 80%를 넘어가면 다시 θ_{sp} 값이 감소하여 순수한 에탄올(100%)의 경우 플라즈몬 공명 각이 51.722도로 다시 감소하고 있다. 이러한 현상을 이용해 용액의 농도와 굴절률을 측정할 수 있다.

그림 7에 에탄올 농도에 따른 θ_{sp} 를 도시함으로써, 에탄올

농도 변화에 따른 표면 플라즈몬 공명 각의 변화를 보다 쉽게 표현하였다. 에탄올 농도 질량비가 50%까지 구간에서는 에탄올의 농도가 증가함에 따라 표면 플라즈몬 공명 각이 거의 선형적으로 증가하고 있다. 그 이상의 농도에서는 공명 각 증가율이 감소하여 80% 질량비 정도에서 최대 공명 각을 이룬 후 다시 감소한다. 따라서, 선형적으로 큰 기울기 값을 갖는 0%~50% 질량비 구간에서는 SPR 센서의 측정감도가 매우 좋

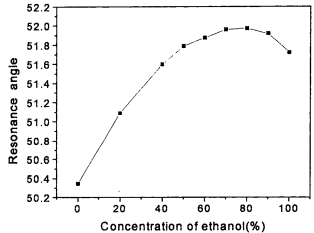


그림 7. 에탄올의 농도 변화에 따른 표면 플라즈몬 공명 각 변화.

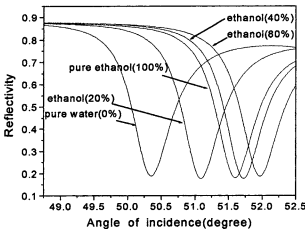


그림 6. 에탄올 농도 변화에 따른 SPR 특성 변화.

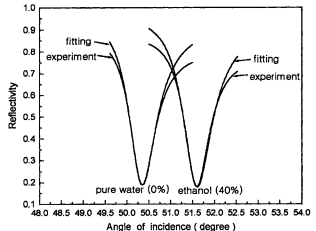


그림 8. 용액의 굴절률을 구하기 위한 곡선맞춤 그래프.

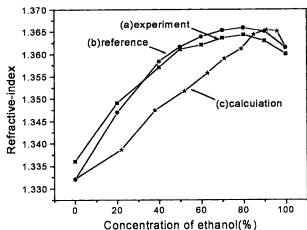


그림 9. (a) 실험 결과로부터 구한 에탄올의 농도에 따른 굴절률 변화. (b) 참고 문헌[13]에 제시된 굴절률 변화. (c) 식 (9)에 의해 계산된 굴절률 변화.

다고 볼 수 있으며, 이 경우 에탄올의 농도 변화를 $3 \times 10^{-2}\%$ 질량비 까지 측정 할 수 있다.

그림 8에 용액의 굴절률을 구하기 위한 곡선맞춤 결과를 나타내었다. 곡선맞춤 과정에서 은 박막을 보호하기 위해 코팅한 DPPG 물질의 영향을 고려하지 못하였으므로, 두 곡선이 완전히 일치하지는 않았지만, 곡선의 반치폭과 플라즈몬 공명 값과 비교해 잘 맞음을 볼 수 있다. 단, 모든 실험값에 대해 곡선맞춤 결과를 보여주기에는 혼잡함이 있어 순수한 물과 에탄올 농도 40% 질량비에 대해 곡선맞춤한 결과 그래프만 나타내었다.

그림 9에 곡선맞춤의 결과로부터 구한 에탄올 농도에 따른 용액의 굴절률 변화를 도시하였다. 그림 9의 (a)곡선은 본 연구의 실험 결과이고, (b)곡선은 CRC 표^[13]에 제시되어 있는 농도에 따른 굴절률 변화 값이다. 그리고, (c)곡선은 식 (9)을 이용하여 계산한 결과이다. 우선, (a)와 (b) 곡선을 비교해 보면, 두 곡선이 완벽하게 일치하지는 않았지만 농도에 대한 굴절률 변화의 경향이 비교적 잘 맞음을 볼 수 있다. 두 곡선은 10^{-3} nm의 내에서 굴절률 변화의 차이를 보이는데, 이는 실험 결과로부터 굴절률을 구하는 과정에서 DPPG 박막의 영향을 고려하지 못한 점과, 본 실험은 22°C의 온도에서 633 nm 파장의 빛으로 행해진대 반해서, CRC 표에 제시된 값은 589 nm 파장의 빛으로 20°C 용액에 대해 행해진 데이터이기 때문이기도하다. 따라서, DPPG 영향과 빛의 파장, 온도 효과를 고려하면 두 곡선이 일치하는 결과를 얻을 수 있는 것이다.

에탄올의 농도에 따른 굴절률의 비선형적인 변화를 용액의 밀도 변화 함으로 구한 그림 9의 (c)곡선을 얻은 과정을 살펴 보면 다음과 같다. 용액의 굴절률이 밀도에 따라 변함을 이용해 (9)식과 물과 에탄올의 분몰 부피로부터 구한 각각의 밀도들^[14] 이용해 용액의 농도에 따른 굴절률을 계산하였다. 20°C에서 순수한 물의 굴절률은 1.3321이고 물 1몰이 차지하는 부피는 18 ml이다. 그리고, 에탄올의 굴절률은 1.3614, 에탄올 1몰의 부피는 58 ml이므로, 식 (9)로부터 A_1 값은 $0.7745 \times 18/c$ (ml/mole), A_2 값은 $0.8534 \times 58/c$ (ml/mole)로 주어진다. 여기

서 c 는 물과 에탄올 1몰을 나타낸다. N_1 과 N_2 는 단위 부피 안에서 물과 에탄올이 각각 차지하는 밀도로, 분몰 부피로부터 구한 밀도에 각각의 용액이 차지하는 몰 비(mole fraction)를 곱하여 구하였다. 식 (9)을 이용해 구한 물과 에탄올 혼합 용액의 굴절률 분포를 나타내는 그림 9의(c) 곡선의 모양이 (a)에 나타난 실험 결과와 차이를 보이고 있지만, 농도 변화에 따라 굴절률이 비선형적으로 변하는 특성은 유사성을 갖는다. 실제로 참고문헌 [8]에 보고된 실험 결과는 그림 9의 결과와 상이한 결과를 보이고 있다. Cheng 등이 제시한 결과에 의하면 에탄올의 농도가 증가함에 따라 굴절률이 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. Cheng 등에 의해 행해진 실험에서는 금속 박막으로 금 박막을 사용하는데 반해 본 실험에서는 은 박막을 사용하였지만, 두 실험은 근본적으로 같은 실험이며 같은 결과를 보여 주어야한다. 따라서, 그림 9의 실험값과 계산값에 있어 굴절률 변화의 유사한 경향으로 볼 때, Cheng 등이 제시한 결과 보다 본 논문에서 제시한 굴절률 변화의 경향이 보다 정확하다고 볼 수 있다. 그리고, 물과 에탄올 혼합 용액의 굴절률 변화의 비선형성은 분자간의 상호 작용에 의한 비이상성의 영향으로 물과 에탄올 혼합 용액은 비이상용액을 만들기 때문이라 생각된다.^[14] 그림 9의 (a)와 (c)곡선이 차이를 보이는 이유로, 본 논문에서 사용한 (9)식은 물과 에탄올 혼합용액에서 두 용액 각각의 특성 변화가 없고 농도에 따라 밀도만 변한다는 가정 하에 사용한 매우 간단한 모델 식이고, 물과 에탄올의 분몰 부피를 구하는 방법 또한 근사적 방법이기 때문이라 생각된다.^[14] 이론적 모델의 개선과 함께 보다 정확한 분몰 부피를 사용한다면 실험값과 보다 일치하는 계산값을 구할 수 있을 것이다

V. 결 론

금속과 유전체의 경계 면에 여기 되는 표면 플라즈몬 현상을 이용해 액체의 농도 변화를 측정할 수 있는 SPR 센서를 제작하였다. 프리즘에는 센서 물질로 적합한 은 박막을 코팅하였고, 시료레이션을 통해 은 박막의 최적 두께인 54 nm를 구하였다. 특히, 은 박막 위에 Wilhelm Hanging-Plate 방법을 이용해 DPPG 물질을 코팅하여 액체와의 접촉이나 외부 환경 변화로부터 오는 은 박막 특성의 변화를 방지하였다. 이렇게 제작된 SPR 센서를 이용해 물과 에탄올을 혼합한 용액의 농도를 변화시켜 가면서 측정한 결과, 에탄올 농도가 대략 50% 질량비까지의 구간에서 SPR 센서가 매우 좋은 측정값을 보였으며, 이 구간에서는 물 속에 들어 있는 에탄올의 농도 변화를 $3 \times 10^{-2}\%$ 질량비까지 측정할 수 있었다. 그리고, 에탄올의 농도가 변함에 따라 물과 에탄올을 혼합한 용액의 굴절률이 비선형적으로 변함을 볼 수 있었다. 본 논문에서는 물과 에탄올의 분몰 부피(partial molar volume)에 대한 그래프로부터 용액의 농도에 따른 밀도를 구하여, 물과 에탄올 혼합 용액의 비선형적인 굴절률 변화 경향을 설명하였다. 에탄올의 농도에 따른 굴절률 변화에 있어 실험값과 계산값 사이에 차이를 보였지만, 굴절률의 비선형적인 변화 경향에는 유사함을 보였다.

감사의 글

본 논문은 국가 지정 연구실 사업(과제 고유번호:m10104000 049-01-02010)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

[1] Y. Tokunaga, H. Watanabe, A. Minamide, and T. Minami-kawa, "Study on estimation of metal film thickness by attenuated total reflection," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 5B, pp. 3162-3166, 1997.
 [2] T. Okamoto and I. Yamaguchi, "Surface plasmon microscope with an electronic angular scanning," *Opt. Comm.*, vol. 93, pp. 265-270, 1992.
 [3] W. P. Chen and J. M. Chen, "Use of surface plasma waves for determination of the thickness and optical constants of thin metallic films," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 71, no. 2, pp. 189-191, 1981.
 [4] 황보장권, 최철재, 최동철, "표면 플라즈몬 공명 측정에 의한 금속 박막의 광학 상수와 두께 결정," *한국광학회지*, vol. 2, no. 2, pp. 59-66, 1991.
 [5] K. Ideta and T. Arakawa, "Surface plasmon resonance study for the detection of some chemical species," *Sensors and Actuators B*, vol. 13-14, pp. 384-385, 1993.
 [6] J. L. Elkind, D. I. Stimpson, A. A. Strong, D. U. Bartho-

lowme, and J. L. Melendez, "Integrated analytical sensors: the use of the TISPR-1 as a biosensor," *Sensors and Actuators B*, vol. 54, pp. 182-190, 1999.
 [7] K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, "Optical chemical sensor based on surface plasmon measurement," *Appl. Opt.*, vol. 27, no. 6, pp. 1160-1163, 1988.
 [8] Y.-C. Cheng, W.-K. Su, and J.-H. Liou, "Application of a liquid sensor based on surface plasma wave excitation to distinguish methyl alcohol from ethyl alcohol," *Opt. Eng.*, vol. 39, no. 1, pp. 311-314, 2000.
 [9] S. Miwa and T. Arakawa, "Selective gas detection by means of surface plasmon resonance sensors," *Thin Solid Films*, pp. 281-282, pp. 466-468, 1996.
 [10] R. C. Jorgenson and S. S. Yee, "A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators B*, vol. 12, pp. 213-220, 1993.
 [11] P. W. Milonni and J. H. Eberly, *LASERS* (John Wiley & Sons, Inc., U.S.A, 1988), pp. 33-39.
 [12] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1988).
 [13] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition* (CRC Press LLC, Florida, 2000), 8-62.
 [14] W. J. Moore, *Physical Chemistry Fourth Edition* (Prentice Hall, New Jersey, 1972), Chapter 7.

Analysis of ethanol concentration and refractive-index by use of surface plasmon resonance effect

Yong Hwa Do[†], Gwansu Lee, Seok Ho Song, Dai Won Son¹, and Sang Sun Lee²
Dept. of Physics and ¹Dept. of Chemistry and ²Division of Electrical and Computer Engineering, Hanyang University, Seoul 113-791, KOREA
[†]E-mail: phdo1@hanmail.net

(Received October 24, 2001 ; revised manuscript received January 22, 2002)

A surface plasmon sensor has been fabricated for detection of concentration and refractive-index of a mixed solution. Based on the Kretschmann-Raether attenuated-total-reflection configuration, the sensor consists of 54 nm-thick Ag metal layer under a prism and a cell containing the mixed solution. We have observed a nonlinear refractive-index change as the ethanol-water concentration increased. The experimental results show us that the detection limit of the SPR sensor is $3 \times 10^{-2}\%$ in ethanol mass ratio. The concentration-to-index curve shows a linear increase in the range of ethanol concentration from 0% to 50%, but a nonlinearity is observed beyond 50%. We have modeled the nonlinearity and compared it with the experimental results.

Classification codes : NL.010, SM.020.