

## 머리말

표면 플라즈몬이 실험적으로 발견된 지 50년이 넘었다. 원래 표면 플라즈몬은 표면 물리학에서 잘 알려진 실험방법인 전자에너지손실분광학(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)에 의하여 발견되었다. 지금은 많은 사람들이 빛과 표면플라즈몬의 상호작용에 관심이 있고 이 경우 표면플라즈몬폴라리톤(Surface Plasmon Polariton)으로 일컬어지는 것이 적당하다. 플라즈모닉스는 물리학, 공학, 생물학, 화학 등 다양한 분야에서 활발히 연구되고 있는 진정으로 융·복합적인 학문이다. 이번에 우리 특집호 역시 표면플라즈몬폴라리톤의 기초 및 응용에 초점을 맞추고 있어서 이미 활성화된 국내 연구의 재도약을 기대해본다.

## 1. 표면 플라즈몬의 발견

표면 플라즈몬은 1956년과 1960년 사이에 bulk 플라즈몬과 함께 발견되었다[1-4]. 그림 1은 호주의 Powell과 Swan이 1960년에 얻은 전자 에너지 감소 스펙트럼이며[4], 여기서 15.3eV의 bulk 플라즈몬 피크 옆에 10.3eV의 에너지를 가진 또 다른 피크가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이 피크는 박막 증착 후 시간이 지날수록 세기가 점점 약해지는데 따라서 우리는 이 피크가 표면과 관련된 값이라는 것을 확인할 수 있다.

여러 연구진들은 이 피크가

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}, (\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m}}, \omega_p \text{ 는 bulk 플라즈몬의 진동수})$$

의 진동수를 가지는 새로운 떨림임을 밝혀 냈고 이 기

## 특집 | SPP

# 표면 플라즈몬 특집호에 부쳐...

김대식\*

우선 이진형 교수가 양자 플라즈모닉스에 대하여 논하고, 이병호 교수가 플라즈몬 비밍/포커싱, 김지환 교수가 국소플라즈몬파의 나노 영상화, 박남규·신중훈교수 팀이 금속 나노구조의 색채에 대하여 논한다. 이어서 민범기 교수가 플라즈모닉 메타물질에 대하여, 기철식 교수 팀이 테라헤르쯔 플라즈모닉스에 대하여, 이장원 박사가 플라즈몬의 태양전지 응용, 마지막으로 박성주 교수팀이 플라즈몬의 발광다이오드 응용에 대하여 소개한다. 본 원고에서는 표면 플라즈몬의 발견 역사에 대하여 잠시 논한다. 원고 정리에 도움을 준 김규환·정지수 군에게 감사한다.

본 떨림을 '표면 플라즈몬' 이라고 이름붙였다.

이보다 앞서 R. H. Ritchie (1957) [5] 는 두꺼운 금속 막에서의 전자를 페르미-디락 가스로 가정하여 전자에너지 감소 스펙트럼 확률 계산을 통해 전자에너지 감소가 플라즈마 진동수 외에 추가적으로  $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$  에서 일어남을 보였다(이때 분모에서  $(\omega - \frac{1}{2}\omega_p)^2$ 는  $(\omega^2 - \frac{1}{2}\omega_p^2)^2$ 가 맞다).

\* 서울대학교 물리학과

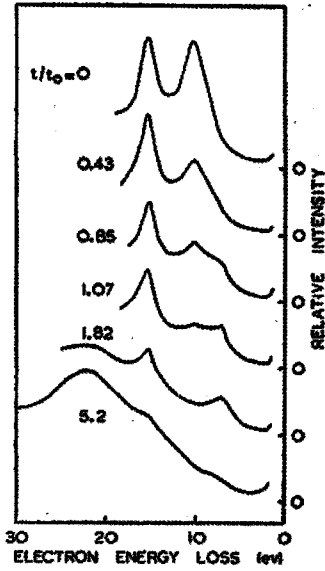


그림 1. 산화정도에 따른 알루미늄의 전자에너지 감소 스펙트럼.  $t$ 는 알루미늄 증착 후 경과된 시간,  $t_0$ 는 플라즈마 손실의 측정강도가 초기값의 반이 될 때의 시간이다 (약 1-5분; ref [4]).

$$P_b = \frac{e^2}{\pi^2 \hbar v^2} \frac{2k_1}{(k_1^2 + \omega^2/v^2)^2} \frac{g\omega_p^4}{\omega} \left\{ \frac{\frac{1}{4}\omega_p^2}{(\omega - \frac{1}{2}\omega_p)^2 + g^2\omega^2} - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + g^2\omega^2} \right\}. \quad (25)$$

One notes that the effect of the boundary is to cause a decrease in loss at the plasma frequency and an additional loss at  $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$ . Call the probabilities for these

이후 표면 Ritchie (1966) [6] 는 다양한 밀도의 자유 전자 가스에서, Economou (1969) [7] 는 얇은 금속 박막에서의 표면 플라즈몬 분산 관계를 이론적으로 논의하였다. 특히 Economou의 결과는 광학적인 방법론을 이용한 것으로서 현재에도 널리 이용되고 있다.

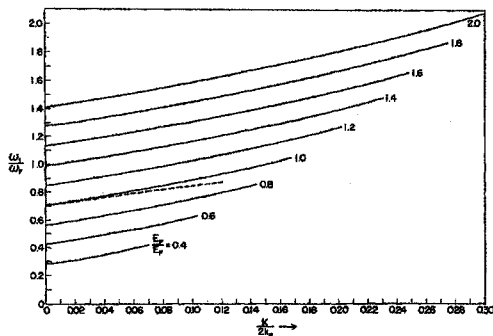


Fig. 1. Surface plasmon dispersion in an electron gas as a function of the wave number of the oscillation. The several curves are for various free electron gas densities. The ratio  $E_p/E_s$  is equal to  $0.938 r_s^3$ , where  $r_s$  is the radius, in units of the Bohr radius, of a sphere which contains on the average one electron at the density of the gas.

그림 2. 자유 전자 가스의 표면 플라즈몬 분산 관계 (6)

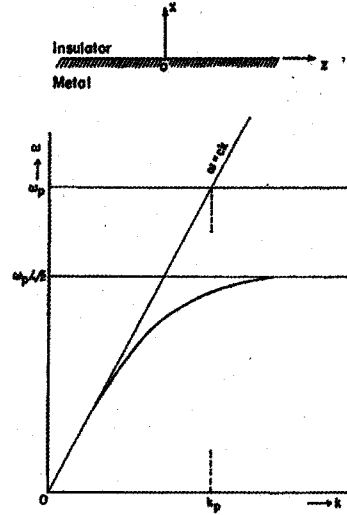


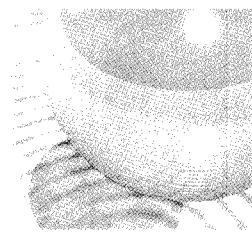
Fig. 1. Geometry and the dispersion relation for SPO of an insulator-metal interface ( $\epsilon_1=1, \epsilon_2=1-\omega_p^2/\omega^2$ ). The analytical expression for the curve shown schematically here is (3.15).

그림 3. 얇은 박막에서의 표면 플라즈몬 분산 관계 (7)

- [1] Heinz Raether, surface Plasmon (Springer-Verlag, Berlin).
- [2] E. A. Stern and R. A. Ferrell, Phys. Rev. 120, 130 (1960).
- [3] Richard A. Ferrel, Phys. Rev. 111, 1214 (1958).
- [4] C. J. Powell and J. B. Swan, Phys. Rev. 118, 640 (1960).
- [5] R. H. Ritchie, Phys. Rev. 106, 874 (1957).
- [6] R. H. Ritchie, Surf. Sci. 4, 234 (1966)
- [7] E. N. Economou 182, 539 (1969)

## 2. 금속 나노 구조와 표면 플라즈몬

금속 박막에 뚫린 파장 이하 크기의 구멍을 통과하는 전자기파에 관한 연구는 그 자체로서의 광학적 중요성뿐만 아니라 다양한 분야에 폭넓게 응용될 수 있는 가능성을 가지고 있기 때문에 20세기 중반부터 꾸준히 연구되어 왔다. 1998년에 Thomas Ebbesen [1] 은 금속 박막에 수백 나노미터 크기의 파장 이하의 구멍들을 뚫으면 투과되는 빛의 크기가 특정 파장에서 기존에 Bethe [2] 와 Bouwkamp [3] 가 예측했던 결과에 비해 훨씬 증가한다는 사실을 발표하였다. 맥스웰 방정식이 크기에 대해 불변성을 가짐에도 불구하고 특정 파장에서 빛의 투과 증폭 현상이 일어나는 이유는 금속이 가지고 있는 광학적 성질에 기인한다. 금속의 광학적 성질은 자유전자에 의해 결정되며 자유전자의 진동이 가지는 공진주파수, 플



라즈마 진동수는 금속의 종류에 따라 특화되어 있다. 대부분의 경우 금속의 공진 진동수는 자외선이나 가시광선 영역에 존재하며 [4] 따라서 금이나 은과 같은 금속의 경우 테라파나 마이크로파 영역에서 완전 도체의 성질을 가지는데 비해 가시광선 영역에서는 빛과 반응해 표면에 표면 플라즈몬(Surface Plasmon)을 여기한다 [5].

- [1] Ebbesen T W, Lezec H L, Ghaemi H F, Thio T and Wolff P A 1998 Nature 391 667
- [2] Bethe H A 1994 Phys. Rev. 66 163
- [3] Bouwkamp C J 1950 Philips Res. Rep. 5 401
- [4] Bohren C F and Huffman D R 1983 Absorption and Scattering of Light by Small Particles (New York:Wiley)
- [5] Ritchie R H 1957 Phys. Rev. 106 874

### 3. 표면 플라즈몬 분산관계의 유도

그림 4는 유전체와 금속 경계면 사이에서 p-편광된(TM) 빛이 여기하는 표면 플라즈몬의 모식도이다. 이처럼 우리가 흔히 접하는 표면 플라즈몬은 빛의 이용하여 여기되며, 따라서 분산 관계(진동수  $\omega$  와 파수  $k$  사이의 관계)를 구체적으로 알아내는 것이 매우 중요하다. 이제 맥스웰 방정식으로부터 표면 플라즈몬의 분산 관계식을 얻어보자. 전기장과 자기장을 연결시켜 주는 다음의 두 맥스웰 방정식으로부터

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1)$$

우리는 헬름홀츠 방정식을 얻을 수 있다.

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} + k^2 \epsilon \vec{E} = 0 \quad \vec{\nabla}^2 \vec{H} + k^2 \epsilon \vec{H} = 0 \quad (2)$$

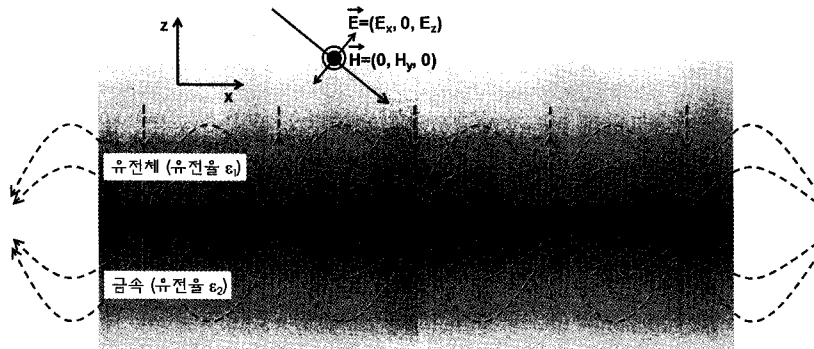


그림 4. 유전체와 금속 경계 면에서의 p-편광된 표면 플라즈몬의 전기장 분포 모식도.

한편 우리의 문제는 표면에서의 전자기파에 관한 것이므로, 각 영역에서 전기장과 자기장은 다음과 같이 놓을 수 있다.

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z)e^{i\beta x}, \quad \beta = k_x: x \text{ 방향 파수} \quad (3)$$

$$\vec{H}(x, y, z) = \vec{H}(z)e^{i\beta x}$$

이제 위의 헬름홀츠 방정식에 대입하여 다음을 얻는다.

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \epsilon \vec{E} = 0 \rightarrow \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} + (k^2 \epsilon - \beta^2) \vec{E} = 0 \quad (4)$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} + k^2 \epsilon \vec{H} = 0 \rightarrow \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial z^2} + (k^2 \epsilon - \beta^2) \vec{H} = 0 \quad (5)$$

또한 식 (1)로부터, 아래의 식을 얻는다.

$$\left( \frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x \right) \quad (6)$$

$$\left( \frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z = i\omega\mu_0 H_y \right) \quad (7)$$

$$\left( i\beta E_y = i\omega\mu_0 H_z \right) \quad (8)$$

$$\left( \frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\epsilon_0 \epsilon E_x \right) \quad (9)$$

$$\left( \frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta H_z = -i\omega\epsilon_0 \epsilon E_y \right) \quad (10)$$

$$\left( i\beta H_y = -i\omega\epsilon_0 \epsilon E_z \right) \quad (11)$$

이제 입사하는 빛의 편광 방향에 따라 분산 관계식을 얻어보자.

먼저 p-편광일 경우,  $H_x = 0$  이므로 식 (6) 과 (10)로부터

## 표면 플라즈몬 특집호에 부쳐...

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = 0 \quad (12)$$

$$\beta H_z = \omega \varepsilon_0 \varepsilon E_y = \frac{1}{\beta} \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon H_z \rightarrow \left( \beta^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \right) H_z = 0 \rightarrow H_z = 0 \quad (13)$$

임을 안다. 즉,  $E_y = H_z = 0$  이므로, 남은 전기장과 자기장 성분은  $E_x, E_z, H_y$  뿐이다. 이제 식 (9) 와 (11) 로부터

$$E_x = -i \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (14) \quad E_z = -\frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} H_y \quad (15)$$

를 얻고, 이를 식 (7) 에 넣고 정리하면 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (\varepsilon k_0^2 - \beta^2) H_y = 0 \quad (16)$$

이때  $k_0^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$  이다. 이제 유전체 영역과 금속 영역의  $H_y$  성분을 각각  $H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}$  과  $H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}$  으로 놓으면, 각 영역에서 전기장 성분은 다음과 같다.

유전체 영역  $z > 0$ ,

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (17)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{k_2}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (18)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (19)$$

금속 영역  $z < 0$ ,

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (20)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{k_1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (21)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (22)$$

이제  $z = 0$  에서 자기장  $H_y$  와 변위전류  $\varepsilon_1 E_z$  의 연속 조건을 적용하면,

$$A_1 = A_2, \quad -\varepsilon_2 A_2 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} = -\varepsilon_1 A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1}, \quad iA_2 \frac{k_2}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} = -iA_1 \frac{k_1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} \quad (23)$$

임을 알고, 다음과 같은 분산 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}, \quad k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1, \quad k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2 \rightarrow \beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (24)$$

같은 방식으로 s-편광된 (TE) 빛에 대하여 논의해보면,  $E_x = 0$  으로부터

$$E_z = H_y = 0 \quad (25)$$

이고, 이로부터 유일한 전기장 및 자기장 성분은  $E_y, H_x, H_z$  이 됨을 알 수 있다. 이제 식 (6) 과 (8) 을 이용하면,

$$H_x = -\frac{1}{i\omega \mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad (26) \quad H_z = \frac{\beta}{\omega \mu_0} E_y \quad (27)$$

를 얻고, 이를 식 (10) 과 조합하면, 다음의 관계식을 얻는다.

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (\varepsilon k_0^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad k_0^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (28)$$

이제 유전체 영역과 금속 영역의  $E_y$  성분을 각각  $E_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}$  과  $E_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}$  으로 놓으면, 각 영역에서 전기장 성분은 다음과 같다.

유전체 영역  $z > 0$ ,

$$E_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (29)$$

$$H_x(z) = -iA_2 \frac{k_2}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (30)$$

$$H_z(z) = A_2 \frac{\beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (31)$$

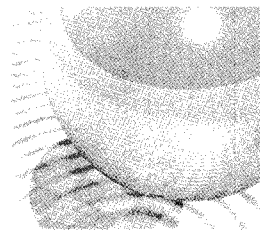
금속 영역  $z < 0$ ,

$$E_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (32)$$

$$H_x(z) = iA_1 \frac{k_1}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (33)$$

$$H_z(z) = A_1 \frac{\beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (34)$$

이제  $z = 0$  에서 전기장  $E_y$  과 자기장  $H_x$  의 연속 조건을 적용하면,



$$A_1 = A_2, -iA_2 \frac{k_2}{\omega\mu_0} = iA_1 \frac{k_1}{\omega\mu_0}, -A_2k_2 = A_1k_1 \rightarrow$$

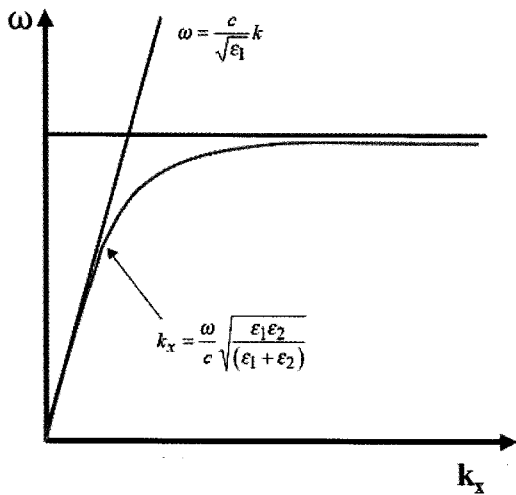
$$A_1(k_1 + k_2) = 0 \quad (35)$$

이고, 결론적으로

$$A_1 = A_2 = 0 \quad (36)$$

이 되어 TE 모드는 표면 플라즈몬에서 허용되지 않음을 알 수 있다.

TM 모드의 분산 관계식 (24) 를 그래프로 그려보면 아래와 같다.



진동수가 낮은 영역에 대하여 고찰해 보면,  $\epsilon_2 \rightarrow \infty$  이므로,  $k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1}$  이 된다. 이는 굴절률이  $\sqrt{\epsilon_1}$  인 매질에서의 빛의 분산 관계와 같다. 하지만 진동수가 조금만 커지면, 표면 플라즈몬의 분산 관계는 빛의 분산 관계와 벗어나기 때문에 빛과 표면 플라즈몬은 직접적으로 상호작용하기 어려워진다. 이를 극복하기 위해 Kretschmann 와 Raether 는 프리즘과 진공-공기의 굴절을 차이를 이용하여 표면 플라즈몬을 빛으로 직접 생성시키는 방법을 고안하였다. 한편 식 (24)를 보면,  $k_x$  가 아무리 커지더라도 진동수는  $\epsilon_2(\omega) = -\epsilon_1$  이상으로 커지지 않는 것을 알 수 있다. 이때의 진동수는 다음과 같이 주어진다.

$$1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = -\epsilon_1 \leftrightarrow \omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_1}} \quad (37)$$

$\epsilon_1 = 1$  인 경우에 값은  $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$  이 되어 금속-진공 계면에서 전자빔 에너지 손실 실험에서 피크가 관측되는 지

점에 해당한다.

#### 4. 금속 나노 입자의 쌍극자 표면 플라즈몬 유도

최근 들어 금속 나노 입자에서 여기되는 표면 플라즈몬을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 구 형태의 나노 입자의 경우 플라즈몬 진동수는 평면과 달리  $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$  으로 주어지는데, 혹시나 잘 모르는 분들을 위하여 이를 유도해보자.

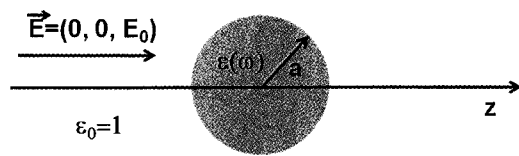


그림 5. 금속 나노 입자의 모식도

먼저 파장보다 무척 작은 구 형태의 금속 나노 입자의 경우 외부 전기장에 의해 유도되는 전기 쌍극자 모멘트 P 는 다음과 같이 주어짐이 잘 알려져 있다 [1].

$$P = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} E_0 \quad (1)$$

이때 우리는 극화 정도 (polarizability)라는 개념을 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \quad (2)$$

극화 정도는 외부 전기장에 대해 입자가 얼마나 잘 분극 되는지를 알려주는 척도라 할 수 있다. 극화 정도는 분모  $|\epsilon + 2\epsilon_0|$  가 최소가 될 때 가장 큰 값을 갖는다. 이는 공명 진동수 부근에서  $\text{Im}[\epsilon]$  이 아주 작거나, 천천히 변하면서  $\text{Re}[\epsilon]$ 는 다음의 조건을 만족시킬 때 일어난다.

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_0 \quad (3)$$

이러한 관계를 Fröhlich 조건이라고 부르며, 금속 나노 입자의 전기 쌍극자 표면 플라즈몬 공명 모드라 한다. 이러한 조건은 금속 나노 입자를 둘러싼 매질이 공기 일 때  $\epsilon = -2$  로서 앞서 살펴보았던 평면한 금속 표면에서의 표

## 표면 플라즈몬 특집호에 부쳐...

면 플라즈몬 조건  $\epsilon = -1$  과는 다음을 알 수 있다.

한편 자유 전자의 유전 상수  $\epsilon(\omega)$  는

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (4)$$

로 주어지므로, 금속 나노 입자에서의 표면 플라즈몬 경계 조건을 만족 시키는 공명 진동수는

$$-2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \leftrightarrow \omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

가 됨을 알 수 있다.

[1] David Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd edition, 2007 Wiley

### 약 령



#### 김대식

1985년 서울대학교 물리학과 학사  
1986년 U. C. Berkeley 생물물리 석사  
1990년 U. C. Berkeley 물리학 박사  
1991-1993년 AT&T 벨 연구소 박사후 연구원  
1993-1994년 Oklahoma주립대학교 레이저 센터 선임 연구원  
1994-현재 서울대 물리학과 조교수, 부교수, 교수