

Study of the Dependence of the Electric Potential on Surface Plasmon Resonance Characteristics

Intae Jeong¹, Jooseong Kwon², and Young June Park^{1,2†}

¹Department of Transdisciplinary, Graduate School of Convergence Science and Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

²Department of Electrical and Computer Engineering, School of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received January 6, 2014; Revised manuscript January 28, 2014; Accepted February 10, 2014)

When voltage is applied on the metal layer of a surface plasmon resonance (SPR) sensor, electric field excitation causes charge accumulation on the metal surface. This alters not only the optical properties of the metal but also the SPR angle. In this study we investigate this effect by performing experiments using solutions of various pH values, and we obtain the relation between total surface charge and SPR angle. The curves for the various pH conditions become coincident. We compare our results to those from an earlier space charge layer (SCL) model, and suggest a modified SCL model which explains our result well. This result will be useful in applications of SPR sensors, and in studying the optical properties of thin metal layers.

Keywords: Surface plasmon resonance sensor, Optical property of metal

OCIS codes: (240.6680) Surface plasmons; (250.5403) Plasmonics; (260.3910) Metal optics

금속 표면의 전위가 표면 플라즈몬 공명 특성에 미치는 영향에 대한 연구

정인태¹ · 권주성² · 박영준^{1,2†}

¹서울대학교 융합과학기술대학교 융합과학부 나노융합전공
☎ 151-742 서울특별시 관악구 관악로 599번지

²서울대학교 공과대학 전기정보공학부
☎ 151-744 서울특별시 관악구 관악로 1

(2014년 1월 6일 받음, 2014년 1월 28일 수정본 받음, 2014년 2월 10일 게재 확정)

표면 플라즈몬 공명 (SPR) 센서에서 금속 전극에 전압을 걸었을 경우, 표면에 여기 되는 전기장에 의해 전하가 쌓이게 된다. 이는 금속 표면의 광학적 성질과 표면 플라즈몬 공명 각도의 변화를 야기시킨다. 본 논문에서는 그에 대한 검증을 위해 다양한 산도 조건의 수용액 하에서 금속에 전압을 걸었을 때의 SPR 각도 변화를 측정하였고, 누적 전하량과 공명 각도에 대한 의존성을 그렸을 때 수용액의 산도에 관계없이 일치함을 확인 하였다. 이 관계를 설명하는 기존의 공간전하층(SCL) 모델과 비교해보고 실험결과와 어긋나는 부분과도 잘 맞는 수정된 SCL 모델을 제시하였다. 이 결과는 표면 플라즈몬 공명 센서의 응용과 금속박막의 광학적 성질에 대한 연구에 기여할 거라 기대된다.

Keywords: 표면 플라즈몬 공명 센서, 금속의 광학적 성질

OCIS codes: (240.6680) Surface plasmons; (250.5403) Plasmonics; (260.3910) Metal optics

I. 서 론

표면 플라즈몬(SP, surface plasmon)은 금속 표면과 유전체의 경계면을 따라 전파해 나가는 전자기파 모드로써, 금속

표면의 자유전자 플라즈마의 소밀파(plasmon)와 유전체 안에서 전자기파가 결합되어 전파돼 나가는 현상이다^{1, 2}. SP의 금속의 전하분포는 표피(skin depth) 두께 이상 침투해 들어가지 못하고, 유전체 쪽의 전자기장 또한 멀리 뺄어나가지

†E-mail: ypark@snu.ac.kr

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

못하고 지수함수적으로 감수하는 표면에 구속된(bounded) 근접장 전자기파 모드이다. 특히 이 모드는 금속표면 전하의 소밀파가 유전체 표면에 파의 진행방향과 평행한 성분의 전기장을 형성하고, 진행방향과 수직하고 표면에 평행한 자기장을 형성하면서 진행해 나가는 TM 모드로써 존재하게 된다. SP모드가 존재하기 위해서는 금속부에 음의 유전상수를 갖는 물질이 필요하다. 외부 광원의 빛의 파동벡터(wave vector)의 수평방향 성분(in-plane wave vector, 금속-유전체 경계면 방향의 성분)이 이 모드의 파동벡터와 일치하게 되면 운동량 일치로 표면 플라즈몬 공명(SPR, surface plasmon resonance)을 일으켜서 SP를 발생시키게 된다. SPR을 일으키는 외부광원의 입사각도를 SPR 각이라고 하는데, 이 SPR 각은 금속과 유전체의 굴절률 등 전체 시스템의 광학적 성질에 영향을 받는다. 이 현상을 이용한 센서가 SPR 센서(그림 1)로, 이 장치는 외부광원으로부터 다양한 각도의 빛을 입사 받아서, SPR을 일으키는 방향(SPR 각)의 빛에 대해서는 공명을 일으키고 흡수를 한다. 반사각과 CCD에서 측정된 반사광의 세기와 관계를 그린 것을 SPR 특성 곡선이라고 하며, 흡수가 최대로 일어나는 방향, 즉 반사광의 세기가 최소인 방향이 SPR 각도이다. 이렇게 측정된 SPR 각으로부터 바이오 분자 등에 의한 경계면의 굴절률 변화를 측정할 수 있게 되어 바이오센서로 사용할 수 있다^[2-4].

본 연구에서는 SPR 센서의 금속 표면에 전압이 가해졌을 때의 SPR 각의 변화에 대해 알아보려고 하였다. 금속 표면의 전위는 표면 전하를 여기 시키고 이는 금속 표면의 굴절률을 변화시켜서, 결과적으로 SPR 각을 바꾸게 한다. 이 현상에 대해 연구한 기존 논문들^[5-7]에서는 공통적으로 같은 모

델로 이 현상을 설명을 하고 있다. 기존 연구들의 모델에 따르면 금속과 수용액간의 전압은 전기이중층(EDL, electric double layer)을 형성시키고, 이는 축전기(EDL capacitor)로 작용하여 금속에 전하를 쌓이게 한다. 이 금속 표면 전하는 1Å 정도의 얇은 두께의 공간전하층(SCL, space charge layer) 내의 공간전하밀도를 변화시켜서 금속 표면의 굴절률을 바꾸게 된다^[8]. 기존의 연구자들은 SCL 내부의 전하 변화를 금속의 드루드 모델(Drude model)의 자유전하의 변화로 해석하여서, 이에 따른 굴절률의 변화를 계산하고 실험결과와 비교해보면 일치했다고 한다. 본 논문에서는 다양한 pH의 수용액 하에서 SPR 센서의 금속 전극에 전압을 걸었을 때, 전류의 과도 신호(transient current)를 적분하여 누적되는 전하량을 구하였다. 이에 따른 SPR 각의 변화를 얻었으며, SPR 각은 수용액 종류와 상관없이 표면 전하량에만 의존함을 확인 하였다. 이는 기존의 SCL모델(SPR각이 금속의 전하에 의해서만 변함)에서 예측은 가능하지만 하지 않았던 시도이다. 이를 테면 [5]에서는 같은 방법으로 누적 전하량을 구했으나 다양한 수용액 조건 하에서 검증하지는 않았다. [6]에서는 다양한 용액으로 실험을 하였으나 누적전류를 실험적으로 구하지 못하였다. 또한 기존의 SCL 모델에 따르면 전하-SPR 각의 관계가 선형이라고 하는데^[5], 본 연구의 실험결과에 따르면 이는 낮은 전압(0.7 V이하)에서는 성립하지만 높은 전압(0.7 V이상)에서는 기존 모델과 부합하지 않고 기울기가 감소하는 특성을 보인다. 또한 기존 모델을 적용할 경우 선형이 성립하는 구간은 극히 짧아서 실험결과와 선형구간을 설명하기 위해서도 모델의 수정이 필요함을 알게 되었다. 이에 본 연구진은 기존 SCL 모델에서 가정하는 일정 두께(1 Å)의 SCL이 틀린 가정이란 것을 확인 하였고, 선형구간에서 SCL의 두께가 점점 더 두꺼워지는 수정된 모델을 제시하였다. 또한 기울기가 작아지는 비선형구간에서는, 기존의 SCL 모델로 설명했을 때의 SPR 각 변화보다 SPR 각의 변화는 더 작고, 이는 EDL 축전기 뿐 아니라 다른 축전기 성분이 생겨서 그런 것으로 해석 할 수 있다. 이 성분은 전기화학적 으로 표면에서 일어나는 패러데이 과정(Faradaic process)에 의한 의사축전기(pseudocapacitor) 성분으로 금속이 완전히 산화되거나 수용액에 녹기 전의 단계의 화학반응에 의한 것이다^[9]. 이 사항들을 고려한 수정된 SCL 모델로 계산한 SPR 각도의 변화가 실험결과와 잘 일치함을 확인하였다. 본 연구는 향후 SPR 센서의 응용과 금속박막의 전기적 성질, 표면의 전기화학 등 에 대한 연구에 기여할 것이라고 기대한다.

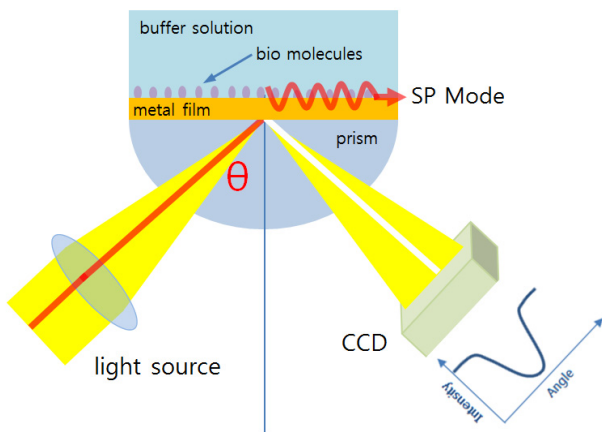


FIG. 1. Schematic diagram of a SPR sensor. Light ray of various incident angles from an external light source is incident to the metal surface. For the light component whose in-plane wave vector component coincides with SP mode, SPR occurs and this light component is absorbed. The angle of this light component (θ) is the SPR angle of the system. If biomolecules are attached to the metal surface, the change of permittivity above the metal surface alters the SPR angle. If we measure this SPR angle change, biomolecules can be sensed. This is the working principle of SPR sensors.

II. 실험 개요와 SCL 모델

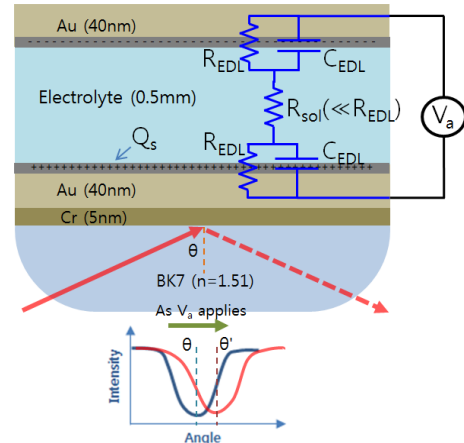
본 실험에서는 MiCoBioMed 사의 SPR 센서를 이용하였다 (그림 2(a))^[10]. 광원으로는 685 nm파장의 레이저를 사용한다. CCD에서 각도의 측정범위는 64.9°~69.0°이고 분해능은 대략 0.01°이다. 이 장비의 기존의 실험용 샘플은 광원이 입사해 들어오는 프리즘(BK7, n=1.51) 위에 5 nm의 크롬(Cr)과 그 위에 40 nm의 금(Au)이 스퍼터(sputter)로 증착 되어

있는 구조이다. 그리고 금 층 위에 용액이 흐를 수 있고 금 표면 위의 바이오 물질의 굴절률 변화를 SPR 각의 변화로 측정 할 수 있다. 이 기본 샘플에 추가로 금 (40 nm)-용액 (0.5 mm)-금(40 nm) 축전기 구조를 만들고 양단에 전압을 가하였다 (그림 2(b)). 축전기 구조는 기본 샘플에 약 0.5mm 두께의 절연 테이프 층을 수용액을 담을 수 있는 공간을 사

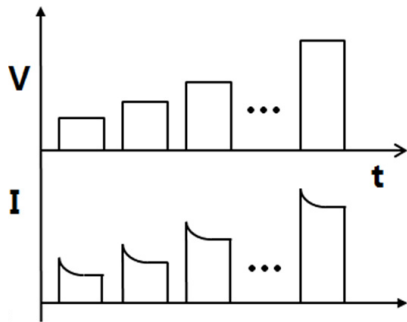
방으로 둘러싼 형태로 비워두고 붙인다. 이 위에 같은 샘플의 금속부분을 뒤집어서 붙여서 만든다. 실험용 샘플의 표면 준비는 장비의 매뉴얼에 있는 표준적인 방법을 따랐고 다음과 같다. 황산과 과산화수소를 3:1로 섞은 용액에 15분간 샘플을 담궈 놓고, 흐르는 증류수로 세척을 한다. 그리고 1분간 초음파 세척을 하고 다시 흐르는 증류수로 세척을 한다. 이



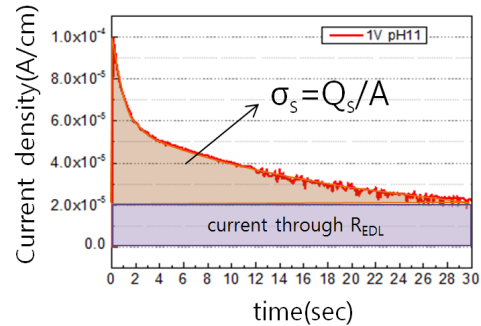
(a)



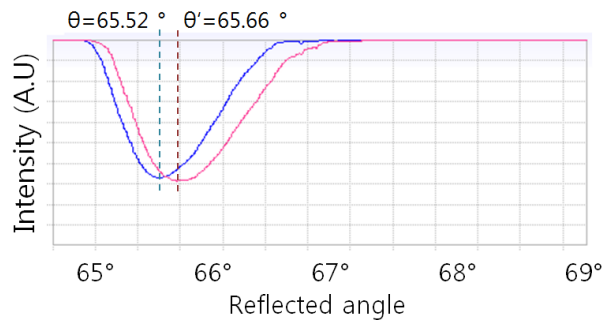
(b)



(c)



(d)



(e)

FIG. 2. Experimental setup. (a) SPR sensor from MiCoBioMed co.,Ltd. The wavelength of the light source is a 685nm laser. (b) Schematic diagram of the experimental sample. Electrolyte layer is enveloped between two metal films (gold) which forms a capacitor structure. If we apply voltage (V_a) between the metal layers, the SPR angle changes slightly from θ to θ' . The equivalent circuit is depicted. (c) When we apply step-function-like voltage, the transient responses of current are like these. (d) By integrating the transient response of current except constant current component, surface charge (Q_s) and surface charge density (σ_s) can be obtained. (e) Experimental result of intensity diagram of reflected light. The SPR angle θ can be obtained by finding the angle of minimum reflection. The SPR angle shifts to θ' when voltage is applied. (pH11 solution and 1.2 V condition in this graph).

후에 질소가스건으로 건조시킨다. 축전기의 중간층의 수용액은 주사기를 이용해서 삽입하여 채운다. 이 시스템의 간단한 등가회로를 살펴보면, 용액의 저항(R_{sol})은 EDL 경계면의 저항(R_{EDL}) 보다 훨씬 작아서, 용액에 걸리는 전압은 작다. 따라서 금 양단의 전체 전압(V_a)은 두 개의 금-용액간의 EDL 축전기(C_{EDL})에 거의 똑같이 분배($V_a/2$) 됨을 알 수 있다. 본 연구에서는 주로 SPR 이 일어나는 금속 면에 양의 전압을 걸어줬을 때의 해석을 하였다. 수용액으로는 일반적인 바이오 센싱 실험을 할 때 쓰는 완충용액(buffer solution)으로써 삼전순약공업(주)의 완충용액을 사용하였다¹¹⁾. pH3(~2% 프탈산 수소 칼륨(Potassium hydrogen phthalate, KHP)), pH7(~1% 인산이수소칼륨(Potassium phosphate monobasic), ~1% 인산수소이나트륨(Sodium phosphate dibasic)), pH11(~1% 수산화나트륨(Sodium hydroxide), ~1% 인산수소이나트륨)의 완충용액들과 과당류수 (DIW)를 사용하였다. 이 시스템에 전압을 걸지 않았을 때의 SPR 각 θ 는 전압을 걸게 되면 θ' 으로 바뀌게 된다. 다양한 값의 일정한 전압을 인가하면, 매번 RC 회로와 유사한 과도 전류특성이 나온다 (그림 2(c)). 전압과 SPR 각과의 관계를 명확히 하기 위해서 전압을 걸고 충분한 시간이 흐르고 과도 특성이 정상상태로 바뀔 때까지 기다리고 θ' 를 잰다. 그리고 전압을 끄면 SPR각도는 서서히 θ 로 변한다. 전하의 분포가 사라지는데도 시간이 걸리는 것이다. 역시 충분한 시간이 지나서 SPR 각도가 θ 로 복귀되어 유지되면 다른 전압을 걸어주는 식으로 측정을 진행한다. 이 시간은 이온의 확산특성과 관련이 있는 수치로 예상대로 대략 수십초 이내에 원래대로 돌아온다. 이 때 과도특성의 경우 EDL 축전기 성분뿐만 아니라 일정하게 전류가 흐르는 저항 성분(R_{EDL})도 있어서 충분히 시간(약 30 초 가량)이 지나야 일정한 전류가 흐른다. 이 부분을 제외한 부분을 적분하여 누적되는 표면 전하량(Q_s) 또는 표면 전하 밀도($\sigma_s = Q_s/A$)를 구할 수 있다 (그림 2(d)). 30초 이후에는 과도 전류 특성이 사라지고 정상 상태가 되어 일정한 전류 (2×10^{-5} A/cm) 가 흐르게 된다. 또한 EDL 축전기에 추가로 전하가 쌓이지 않게 되어 변화된 SPR 각도 또한 θ' 으로 일정하게 유지된다. 금속 표면 전하 변화에 의한 SPR 각의 변화를 설명하는 기존의 모델은 SCL 모델이다¹⁵⁻⁹⁾. 이 모델에 따르면 EDL 축전기 C_{EDL} 에 쌓이는 면 전하 Q_s 는 실제로 무한히 얇은 층에 쌓일 수 없고, 실제로는 $d = 1 \text{ \AA}$ 의 얇은 SCL(그림 2(b)의 Q_s 가 쌓이는 전하층)에 고르게 분포한다. 이는 SCL의 자유전자 밀도를 변화시키고, 이를 드루드 모델의 유전률 식에 대입하여 SCL층 내의 유전율의 변화량을 구할 수 있다. 다시 수식으로 정리하자면, 표면전하 σ_s 는 SCL의 전자 농도를 다음의 식과 같이 Δn 만큼 변화시킨다.

$$\Delta n = \frac{\sigma_s}{de_0} \quad (1)$$

d 는 SCL의 두께 (기존의 모델에서는 1 \AA 으로 일정), e_0 는

전자의 전하량이다. 전자의 농도변화는 SCL의 유전률을 다음과 같이 변화시킨다.

$$\Delta \epsilon = (1 - \epsilon_f) \frac{\Delta n}{n} \quad (2)$$

여기서 n 은 금속의 자유전자 농도(금의 경우 $5.9 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$)이고, ϵ_f 는 드루드 모델에 의해 얻어지는 금속 유전률의 자유전자에 의한 기여분이고 다음과 같이 주어진다.

$$\epsilon_f = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau} \quad (3)$$

여기서 ω 는 빛의 주파수, τ 는 자유전자의 이완시간(relaxation time, $9.3 \times 10^{-15} \text{ s}$)이고 ω_p 는 플라즈마 주파수로 다음식으로 주어진다.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne_0^2}{\epsilon_0 m}} \quad (4)$$

여기서 ϵ_0 는 진공의 유전률, m 은 전자의 질량이다. 이 얇은 SCL 모델은 드루드 모델을 nm이하의 두께까지 다소 무리하게 적용한 모델로써 이론 적용에 한계가 있을 수 있지만, 기존의 연구자들이 공통적으로 계속 사용해 왔고, 실험결과와 잘 일치한다는 점에서 아직까지는 이 현상을 설명하는 간단한 모델로 의미가 있을 수 있다. 특히 이 모델이 맞는 것이라면 오히려 얇은 금속에 대한 이론에서 드루드 모델을 어디까지 적용할수 있는 지, 어느부분의 변수들을 수정하면 적용할 수 있다든지에 대한 연구에 적용가능하다.

그렇게 SCL의 변화된 유전율 $\Delta \epsilon$ 을 SPR 센서 시스템에 적용하면 SPR 각도 변화의 이론치를 계산할 수 있다. SPR 각 θ 는 전체 시스템(프리즘, Cr, Au, 수용액 으로 구성되는 다중 층 시스템, multilayer system)의 반사도를 전달 행렬 방법 (transfer matrix method)로 구하고, 반사도의 최저값을 갖는 빛의 입사 각도를 구하는 방법으로 얻을 수 있다¹²⁾. 금속에 전압을 걸어줬을 시의 SPR각도 θ' 에 대해서는, SPR 센서의 기존 다중 층 시스템에 SCL layer를 추가하고 Au층을 추가한 SCL layer의 두께만큼 빼준다. 그리고 식(1)-(4)로 구한 SCL의 유전률 변화를 SCL층에 적용하여 같은 방법으로 구한다. 그림 2(e)는 위의 실험방법을 적용해 금속을 전압을 걸었을 때(pH11용액에 1.2V전압인가)의 전형적인 SPR 특성 곡선과 SPR 각도 변화($\theta \Rightarrow \theta'$)의 전형적인 실험결과를 그린 것이다. 여기서 이렇게 얻은 다양한 SPR 각도 변화의 이론적인 예측값과 실험 결과를 비교하고 분석하도록 한다.

III. 실험 결과의 해석과 SCL 모델의 수정

그림 3(a)는 다양한 pH의 버퍼 용액에 대해, EDL 축전기

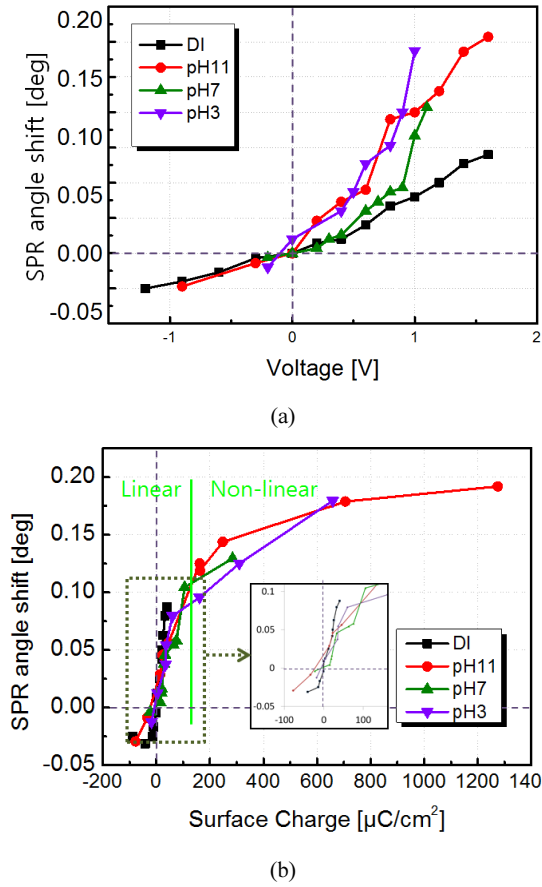


FIG. 3. Experiment results (a) Voltage on the metal film vs. SPR angle shift for various pH buffer solution. The slope of each curve differs apparently. (b) Surface charge density vs. SPR angle shift. They become almost coincident compared to the above graph. For low value of σ_s ($<120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), they appear to be linear. For higher value of σ_s ($>120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), the slope decreases. The inset is showing a magnified graph near the origin (linear region).

에 걸린 전압에 따른 SPR 각도 변화($\theta^i - \theta$)를 측정하는 것이다. 대체로 전압이 증가함에 따라 SPR 각도 변화도 점점 커지게 된다. 용액의 조건이 달라지면 수용액 내의 이온의 농도가 달라져서 C_{EDL} 값이 달라지고, 따라서 같은 전압 조건 하에서 다른 값의 표면 전하량을 가질 수 있어서 분산된 결과가 나왔다. 특히 pH7인 용액의 경우의 이온조건이 DI와 다르므로 SPR각도의 변화관계도 다르게 나왔다. 그림 3(b)는 앞의 결과를 전압이 아닌 누적 전류량인 표면 전하(그림 2(d))의 의존관계를 그래프로 나타낸 것이다. 이번에는 분산이 컸던 앞의 결과와 다르게 용액마다 거의 일치하는 결과를 얻었다. 이는 SPR 각도가 금속 표면의 전하에 의해서만 변한다는 것을 말해주고, 기존의 SCL 모델과 일치하는 결과이다. 그래프의 모양은 낮은 전압 (약 0.7 V이하, 수용액마다 조금씩 다르다) 또는 표면 전하량(약 $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이하)에 대해서는 거의 선형적으로 나타나는데, 더 고 전압과 더 큰 표면 전하량 조건하에서는 기울기가 선형에서 벗어나서 점점 감소하는 모양을 보인다. 이러한 경계가 생기는 이유는 전기화학반응

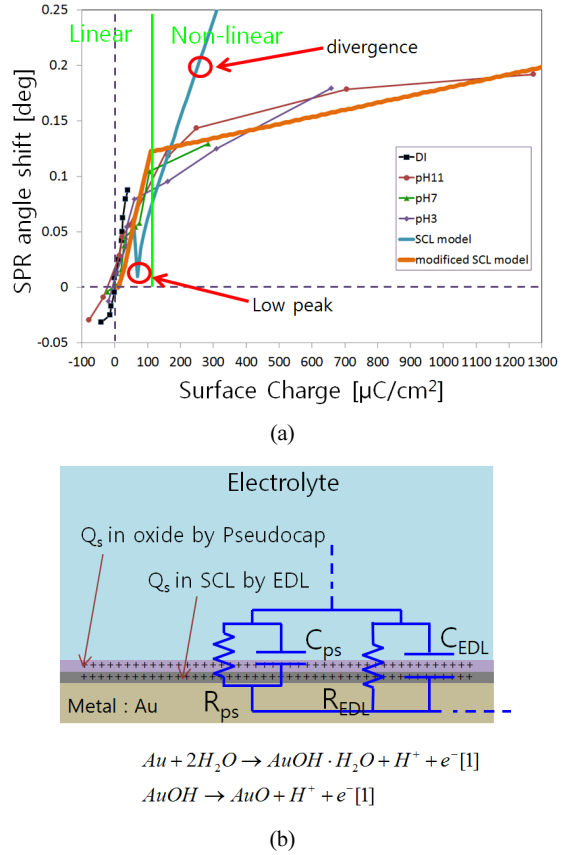


FIG. 4. Experiment results and models (a) Experiment results and SPR angle shift obtained from theoretical model. Previous SCL model can only explain a part of linear region ($\sigma_s < 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). A low peak emerges near $\sigma_s = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Furthermore, in the non-linear region, the curve of previous SCL model diverges faster than curves from experimental data. The modified SCL model is well agreed with experiment result. (b) The pseudocapacitor model. Excessive surface charges ($\sigma_s > 120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) are accumulated in the oxide layer as protons, not in SCL.

에 의한 현상으로써 나타나는 것이고, 0.7 V의 전압 보다 낮을 때 R_{EDL} 이 커서 전류가 거의 흐르지 않다가 0.7 V 전압 근처에서 전류가 급격히 증가하기 시작하는데, 이는 화학반응이 없다가 산화 반응과 같은 화학반응과 패러데이 과정에 의해^[6,9] 다른 저항성분이 생기기 때문이다. 저항 뿐 아니라 축전기 성분도 생기는데 이는 수정된 모델을 설명하는데 필수적이고 뒤의 수정된 모델 제시 부분에서 설명하도록 한다.

위의 실험 결과를 기존의 SCL 모델로 계산한 SPR 각도 변화와 비교하였다. (그림 4(a)) 기존의 연구들에 따르면 이 관계는 선형이어야^[5] 하는데 표면 전하 밀도 약 $\sigma_s = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 근처에서 SCL 모델의 예측치가 최소값을 갖는 극점이 존재함을 확인하였다. 표면 전하 밀도가 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 보다 작은 영역에서는 (걸어준 전압은 0.4 V이하) 기존의 연구들과 같이 실험 결과와 잘 맞았지만, 전체 실험구간 중 극히 짧은 구간에서 성립할 뿐이다. 또한 $\sigma_s = 120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이상의 비선형 구간에서는 기존의 SCL 모델의 예측값이 기울기가 줄지 않

고 발산함을 보인다. 이 두 가지 측면에서 기존의 SCL 모델의 수정이 필요함을 알 수 있다.

먼저 기존모델이 최소 극점을 갖는 이유는 SCL의 두께를 1 Å로 일정하다고 가정했기 때문이다. $\sigma_s = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 근처에서 식 (1)에서 주어지는 SCL안에서의 자유 전자의 농도의 변화량 Δn 은 금의 자유전자의 농도 n 초과하게 되고, 식 (2)의 유전율 변화 $\Delta \epsilon$ 는 금의 유전율(685 nm 파장에서 $-13.9 + 1.19i$)의 실수부를 양의 값으로 만들게 된다. 또한 드루드 모델로 구한 유전율의 변화는 자유전자만을 고려한 것이라서 실제와 차이가 있게 된다. SCL내의 자유전자가 완전히 공핍 시키기(depleted, $\Delta n = n$ 인 시점) 이전, 더 작은 Δn 의 값에서 SCL의 유전율을 양의 값으로 변한다. 즉 기존의 모델에 따르면 $d = 1 \text{ \AA}$ 의 SCL의 자유전자가 완전히 공핍 되고 더 나아가 양의 전하가 더 쌓이게 되며, 이러한 일이 일어나기 이전부터 이미 금속의 성질을 완전히 잃게 된다. 이는 물리적으로 맞지 않으므로 일정한 두께의 SCL 모델은 수정되어야 한다. 자유전자가 완전히 공핍 된다거나 양전하가 전자농도 이상 쌓이는 일이 생기지 않도록 SCL의 두께 d 가 점점 늘어나도록 모델을 수정하였다. $d = 1 \text{ \AA}$ 로 일정한 기존 가정 하에서, Δn 이 n 을 완전히 없애기 전, 즉 자유전자의 20%정도가 빠졌을 때 이미 $\Delta \epsilon$ 은 유전율을 0에 가깝게 만든다. 이것을 SCL의 Δn 의 최대값으로 잡는다. 금속표면 전자 밀도가 차츰 증가함에 따라, 처음에는 $d = 1 \text{ \AA}$ 로 일정하다가 Δn 이 최대값에 다다르면 d 는 이 Δn 이 일정히 유지되도록 점차 증가시켜준다(식 (1)). 이렇게 하면 변경된 모델로 얻은 예상 SPR 각도가 σ_s 가 $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이하의 선형구간의 실험 결과와 잘 부합시키게 할 수 있다. 이 시점의 SCL의 두께는 약 5 Å로 커지게 된다.

σ_s 가 $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이상의 비선형구간을 설명하려면 추가적인 설명이 필요하다. 이 구간에서는 기존모델과 앞의 수정모델로 구한 예상보다 같은 SPR 각도변화를 주는 전하량이 훨씬 커지게 된다. 이 부분은 금에 걸리는 전압이 높은(수용액 농도마다 다르지만 대략 0.7 V이상) 부분이다. 이 때는 금속 표면에서의 전하가 EDL과 SCL에 더 이상 쌓이지 않고, 화학반응이 일어나서 화학 반응물(산화막 AuO 또는 AuOH)을 쌓는데 들어간다. 양전하는 H^+ 의 형태(그림 4(b)의 반응식)로 용액에 녹아 들어가지 않고 산화막 층에 약하게 결합되어 있다. 이는 의사축전기(전기용량 = C_{ps}) 모델로 설명할 수 있으며⁹⁾ (그림 4(b)), 쌓이는 표면 전하량에 대해 SPR 각도변화가 과대평가 되는 것을 막아준다. 의사축전기는 전극에서 산화환원 등의 각종 패러데이 과정에 의해 쌓이는 전하량을 설명하는 모델로, σ_s 가 $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이상의 추가 표면 전하량은 EDL 축전기에 의해 SCL에 쌓이지 않고 산화막 층에 쌓아게 되며 이것이 바로 의사축전기 성분이다. 이는 동일 전압하에서 EDL 축전기에 추가로 쌓이는 전하량이므로 병렬 축전기 성분이다. 추가 표면 전하량 $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 당 0.01 Å의 AuO층이 형성된다고 가정을 하여 예측을 하면 실험 결과와 잘 부합하는 곡선을 얻을 수 있었다.

전술한 수정된 SCL 모델은 기존의 SCL 모델을 계승하여

보완한 모델로써 기존 모델이 갖고 있는 장점과 단점을 모두 갖고 있다. 단점으로는 앞서 말한 바와 같이 현상을 간단하게 설명하기 위해 시스템을 단순화하여 드루드 모델을 다소 무리하게 적용하였다는 것이다. 이는 또한 실험결과를 잘 설명한다는 점에서는 오히려 단순한 모델이 장점이 되어 아직까지는 현상을 설명하는 모델로써 쓸모가 있다고 여겨진다. 만약 향후 연구에서 더 복잡하고 현실적인 모델을 제시한다면 금속의 SCL내의 전하 변화량이 층 전체에 걸쳐 일정하지 않게 전하량 변화의 분포까지 고려하고, 수용액층 내에서 이온 분포까지 계산에 고려해 넣어야 할 것이다. (다만 이 부분은 산도에 관계없이 일정한 전하량-SPR 각도 관계를 보면 수용액의 물성변화에 의한 부분보다는 금속의 물성변화에 주로 기인했을 가능성이 크다.) 또한 드루드 모델보다 더 현실적인, 얇은 금속에도 적용되는 모델을 써야 할 것이다. 이렇게 예상 가능한 복잡한 모델이 옳을지, 본 논문과 이전의 연구자들이 제시한 간단한 SCL 및 수정 SCL 모델이 더 실험 결과와 맞을지는 향후 중요한 연구 주제라고 할 수 있겠다.

IV. 결 론

본 연구에서는 SPR 센서에서, 금속의 전위에 따른 금속 표면전하와 SPR 각도와 상관계에 대해서 조사하였다. 다양한 산도의 용액에 대해 금속 표면전하와 SPR 각도의 관계는 일정함을 처음으로 확인 하였다. 기존의 SCL 모델로는 실험 결과의 일부분만 설명할 수 있었기에 수정된 SCL 모델을 제시 하였다. 이는 기존의 SCL 모델에서 실험에 맞는 부분만 취하고 어긋나는 부분만 최소한으로 수정, 보완한 모델이다. 선형구간에서는 EDL 축전기에 쌓이는 전하가 일정한 두께의 SCL이 아닌 점점 두꺼워지는 SCL에 쌓인다고 가정하고, 비선형구간에서는 금속표면의 화학반응으로 산화막이 형성되고, 여기에 표면전하가 추가로 쌓인다고 가정하면, 이렇게 수정된 모델은 이 두 가지 측면을 모두 반영하여 전체 실험 결과를 모두 설명할 수 있었다. 이 연구는 향후 SPR 센서의 다양한 응용 및 금속 표면 반응과 금속 박막의 광학적 성질에 대한 연구에 유용할 것이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 미래창조과학부의 미래유망 융합기술 파이오니어사업으로부터 지원받아 수행되었습니다 (NRF-2012-0009555).

References

1. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *Nat.* **424**, 824-830 (2005).
2. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer Science+Business Media LLC, Spring Street NY, USA, 2007).

3. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: Review," *Sens. Actuators B* **54**, 3-15 (1999).
4. Y. Ryu, T. Son, and D. Kim, "Near-field evaluation of surface plasmon resonance biosensor sensitivity," *Korean J. Opt. Photon. (Hankook Kwanghak Hoeji)* **24**, 86-91 (2013).
5. J. E. Garland, K. A. Assionbon, C. M. Pettit, and D. Roy, "Surface plasmon resonance transients at an electrochemical interface: Time resolved measurements using a bicell photodiode," *Anal. Chim. Acta* **475**, 47-58 (2003).
6. V. Lioubimov, A. Kolomenskii, A. Mershin, D. V. Nanopoulos, and H. A. Schuessler, "Effect of varying electric potential on surface-plasmon resonance sensing," *Appl. Opt.* **43**, 3426-3432 (2004).
7. A. M. Lopatynskiy, O. G. Lopatynska, M. D. Guiver, L. V. Poperenko, and V. I. Chegel, "Factor of interfacial potential for the surface plasmon-polariton resonance sensor response," *Semicon. Phys. Quant. Electron. & Opt.* **11**, 329-336 (2008).
8. J. D. E. McIntyre, "Electrochemical modulation spectroscopy," *Surf. Sci.* **37** 658-682 (2004).
9. B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," *Journal of Power Sources* **66**, 1-14 (1997).
10. MiCoBioMed, AMiCo Company, http://www.micobiomed.com/html/SPR_principle.php.
11. Samchun Chemical Company, <http://www.samchun.com>.
12. L. M. Brekhovskikh, *Waves in Layered Media*, 2nd ed. (Academic Press, NY, USA, 1980).