

금 박막에서 표면 플라즈몬 공명과 국소적 밴드 간 천이의 상호작용

강대경¹ · Marredi Bharath Kumar¹ · Mohammad Awwal Adeshina¹ · 최봉준² · 박종후^{1,*}

Interaction Between Surface Plasmon Resonance and Inter-band Transition in Gold Thin Film

Daekyung Kang¹, Marredi Bharath Kumar¹, Mohammad Awwal Adeshina¹, Bongjun Choi², and Jonghoo Park^{1,*}

Abstract

The effect of inter-band transition on surface plasmon resonance in gold thin film was investigated. We induced localized inter-band transition in the film by using incident light on its surface from a green laser (532 nm) source, and the surface plasmon resonance for inter-band transition was investigated at different wavelengths. It was determined that the reflectivity of blue light (450 nm) was significantly reduced in the region where the green laser was incident. We demonstrated that this decrease is mainly due to the coupling between the blue light and the surface plasmon resonance of excited electrons in higher energy states, based on experimental results for the incident and polarization angle-dependent reflectivity of the blue light.

Keywords: Surface plasmon resonance, Gold thin film, Inter-band transition

1. 서 론

표면 플라즈몬 공명은 금속 표면 내 자유 전자의 집단적 공명 진동 현상으로, 금 또는 은과 같이 음의 유전율을 가지는 금속 박막에 TM 편광된 빛이 프리즘을 통과하여 특정 각도로 입사되었을 때 일어나는 광학 특성 중 하나이다[1-3]. 표면 플라즈몬 공명은 프리즘의 유전율 및 금속층과 접하는 유전층이 가지는 유전율에 의하여 공명 각도가 정해지며, 공명각을 가지고 금속 표면에 입사하는 빛은 대부분 표면 플라즈몬 파로 변환되어 금속 박막 표면의 반사율을 급격히 감소시킨다. 이러한 현상은 바이오 마커 발굴과 같은 여러 바이오 센서 분야 뿐만 아니라 금속의 유전율과 같은 물리량을 조사하는 데 유용하게 쓰이고 있다[4-6]. 표면 플라즈몬 공명에 의해 생성되는 표면 플라즈몬

파의 에너지 및 파수벡터는 에너지 및 운동량 보존 법칙에 의하여 금속 박막의 표면 플라즈몬 분산 관계와 그 표면에 입사하는 빛의 분산 관계가 교차하는 지점의 에너지 및 파수벡터와 일치한다. 빛이 공기 중에서 금속 박막에 입사하는 경우에는 빛의 분산관계 (식 1)와 금속 박막의 표면 플라즈몬 분산 관계(식 2)가 교차하는 지점이 없어 표면 플라즈몬 파가 생성되지 않는다.

$$k_x = \frac{\omega}{c \sin \theta_{in}} \quad (1)$$

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (2)$$

(ϵ_1 는 금속 박막의 유전율, ϵ_2 는 금속 박막과 인접한 유전층의 유전율, c 는 빛의 속도, θ_{in} 는 금속박막에 입사하는 빛의 각도) 하지만 빛이 프리즘과 같은 고유전체를 통과하여 금속 박막에 입사하는 경우, 입사하는 빛의 분산 관계 ($k_x = n\omega/(c \sin \theta_{in})$) 와 금속 박막의 표면 플라즈몬 분산 관계가 교차하는 지점이 생겨서 표면 플라즈몬 파가 생성이 된다[4,7]. 표면 플라즈몬 공명각은 식 (3)과 같이 각 층의 유전율의 함수로 나타낼 수 있다 [1].

$$\theta_{res}(\omega) = \sin^{-1} \left(\frac{1}{n_1} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\omega) \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)}} \right) \quad (3)$$

(n 은 프리즘의 굴절율)

각 유전율은 빛의 각주파수의 함수이며, 이로 인해 표면 플라즈몬 공명은 입사되는 빛의 파장에 의존적이다. 빛의 파장 또는

¹경북대학교 전기공학과 (Department of Electrical Engineering, Kyungpook National University)

E8-304, Kyungpook National University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu, Korea

²한화시스템 전자광학 2팀(Electro-optical Systems Team 2, Hanwha systems)

188 Pangyo station, Bundang-gu, Seongnam, Gyeonggi-do, Korea

*Corresponding author: jonghoopark@knu.ac.kr

(Received : Jul. 25, 2019, Accepted : Jul. 28, 2019)

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

에너지가 표면 플라즈몬 공명에 미치는 가장 큰 영향 중 하나는 금속 박막 내 전자의 밴드 간 천이이다. 입사되는 빛의 에너지가 금속 박막의 밴드 간 천이 에너지보다 큰 경우 전반사가 일어나지 않고 금속 박막에 흡수되어 전자의 밴드 간 천이를 일으킨다[8]. 밴드 간 천이 강도는 유전율의 함수로 표현할 수 있다[9-13]. 금의 밴드 간 천이 에너지는 1.8 eV (E_V) 과 2.4 eV (E_L) 이며 대부분의 표면 플라즈몬 공명 장치의 광원은 1.8 eV 보다 낮은 에너지를 가지는 적색 파장의 빛을 사용하고 있다[14]. 지금까지 대부분의 표면 플라즈몬 공명 연구는 금속 박막 내 전자가 밴드 간 천이를 일으키지 않는 평형상태에서 이루어지고 있다. 하지만 본 연구는 표면 플라즈몬 공명 장치에서 금 박막에 녹색 파장의 레이저를 조사하여 국소적으로 밴드 간 천이를 일으키고 이 국소 영역에서의 표면 플라즈몬 공명 현상을 관찰하고 이를 분석하였다. 밴드 간 천이가 일어나는 국소 영역에서 청색 파장대의 반사율이 급격히 낮아지는 것을 관찰하였으며 청색 파장의 반사율은 입사각 및 편광 방향에 의존적임을 실험으로 관찰하였다.

2. 실험 방법

표면 플라즈몬 공명을 일으킬 수 있는 방법에는 크레치만 정렬 (Kretschmann configuration) 과 오토 정렬 (Otto configuration) 의 두가지로 나눌 수 있다. 크레치만 정렬은 프리즘, 금속 박막, 유전층을 순서대로 정렬한 방식이고, 오토 정렬은 프리즘, 유전층, 금속 박막을 순서대로 정렬한 방식이다. 오토 정렬을 구성하기 위해서는 유전층 위에 금속을 증착하여야 하는 난점이 있는 반면, 크레치만 정렬은 금속 박막 위에 유전층 도포 하기만 하면 되기 때문에 오토 정렬에 비해 널리 사용되고 있다. 뿐만 아니라 크레치만 정렬은 유전층으로 바이오 마커를 사용하여 바이오 센서로 활용하기 훨씬 유리한 구조를 가지고 있다는 장점을 가지고 있다[15]. Fig. 1은 국소 밴드 간 천이에 따른 표면 플라즈몬 공명의 특성 관찰을 위한 실험 구성을 보여주고 있다. 표면 플라즈몬 공명 장치는 크레치만 정렬을 사용하였으며, 직각 삼각 프리즘 (NBK-7)의 대변에 전자빔 증착법을 이용하여

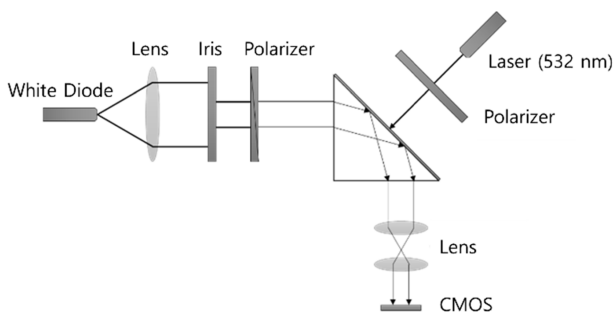


Fig. 1. Measurement setup for the surface plasmon resonance and the inter-band transition

5 nm 두께의 타이타늄을 완충층으로 증착을 한 후, 50 nm 두께의 금 박막을 마찬가지로

전자빔 증착법을 사용해 증착하였다. 금 박막에 인접하는 유전층으로는 공기층이 사용되었다. 그리고 입사광으로는 백색 다이오드 모듈을 사용하여 적색, 녹색, 그리고 청색 각각에 대한 표면 플라즈몬 공명의 관측이 이루어지게 하였으며, 532 nm 파장의 레이저를 활용하여 금 박막 표면의 전자를 밴드 간 천이시킬 수 있도록 구성하였다. TM 편광된 백색 평행광을 만들어 주기 위하여 +20 D의 굴절 렌즈와 편광자를 백색 광원과 프리즘 사이에 배치하였다. 금 박막 표면에 입사한 후 반사된 빛은 CCD 앞에 결합된 렌즈를 거쳐 CMOS 이미지 센서로 모일 수 있도록 하였으며, 결과 데이터는 PC를 통해 수집하였다. 다음으로 자유 전자를 여기하기 위하여 준비한 레이저 앞에는 편광자와 감쇠기를 사용하여 금박 표면에 조사되는 레이저의 세기가 항상 일정할 수 있도록 조절하였다. 끝으로 실험은 프리즘과 금박막 표면 사이의 입사각이 35 도인 지점에서 시작하여 51 도까지 1 도 단위로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 입사각에 따른 각 파장대의 빛의 반사율을 나타낸 그림이다. 앞서 기술한 것과 같이 적색광에서는 입사각이 44 도에서 표면 플라즈몬 공명이 현저히 나타나는 반면 녹색광은 밴드 간 천이로 인하여 공명 현상이 상당히 감소되었음을 보여주고 있다. 청색광은 높은 에너지로 인하여 공명 현상이 전혀 나타나지 않음을 보여주고 있다.

Fig. 3 (a)의 위쪽 패널의 왼쪽 그림은 백색광의 입사각이 44 도 일 때, 즉, 적색광의 표면 플라즈몬 공명각으로 입사시켰을 때의 CCD 카메라 이미지를 보여주고 있다. 오른쪽 그림은 CCD 이미지의 RGB 라인 스캔의 세기를 보여주고 있다. 적색광은 표

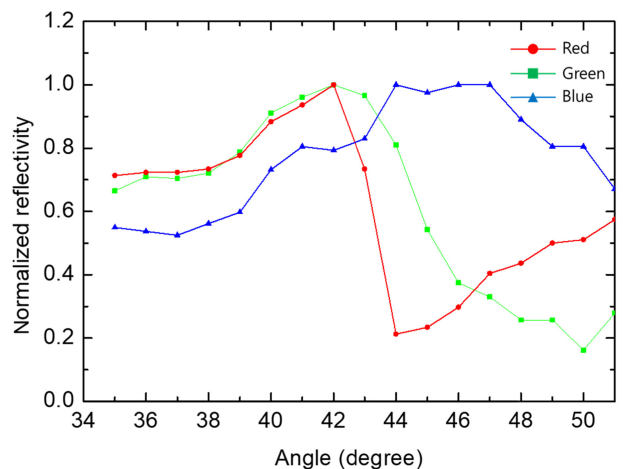


Fig. 2. Surface plasmon extinction curve for a gold/air interface measured at wavelengths of red, green, and blue

면 플라즈몬 공명으로 인하여 낮은 반사율을 보여주고 있으며, 청색광은 밴드 간 천이로 인해 금 박막에 흡수되어 낮은 반사율을 보여주고 있다. 아래 패널은 금 박막의 중앙에 녹색 레이저를 조사하였을 때의 CCD 이미지와 RGB 라인스캔 세기를 보여주고 있다. 여기서 주목해야 할 점은 녹색 레이저를 조사한 국소 영역에서 청색광의 반사율이 현저히 낮아진 점이다. 본 연구진은 밴드 간 천이 영역에서 보여주고 있는 청색광의 반사율의 감소를 표면 플라즈몬 공명의 결과로 보고 있다. 이를 검증하기 위하여 청색광의 입사각을 변화시켜 가면서 녹색 레이저 조사 유무에 따른 청색광의 반사율을 측정하였다. Fig. 3(b)는 녹색 레이저가 조사되는 국소 영역에서 청색광의 입사각에 따른 반사율의 감소를 보여주고 있다. 녹색 레이저가 OFF와 ON 일 때의 청색광의 세기를 측정 후 두 세기의 차이를 계산하여 정규화 시켰다. 그림에서 보여주는 바와 같이 입사각에 따른 반사율의 차이가 나타나고 있으며 입사각이 47도 일 때 반사율의 감소가 가장 크게 나타나고 있다. 녹색 레이저가 조사된 부

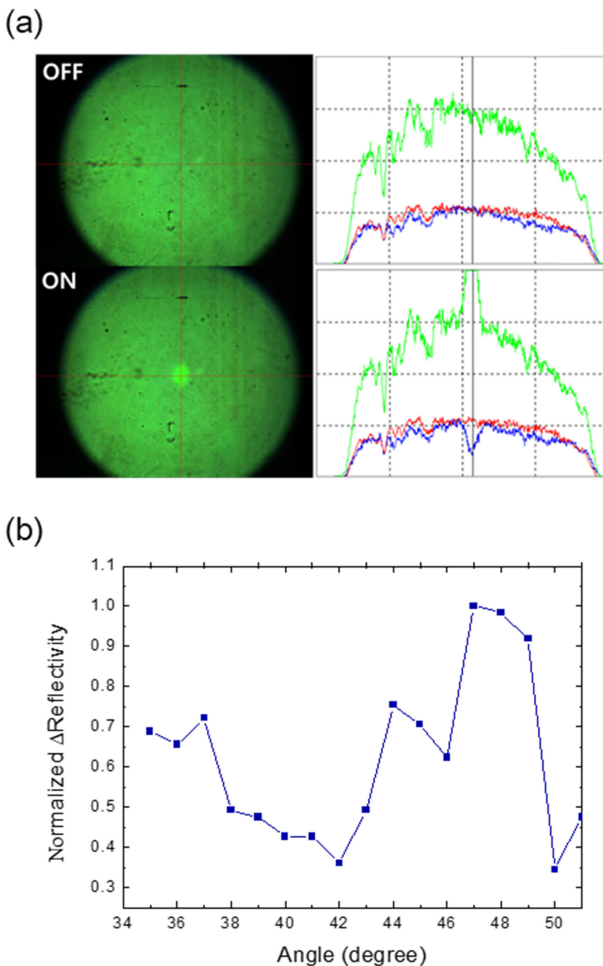


Fig. 3. (a) Surface plasmon resonance image with green laser OFF(upper panel) and ON (lower panel). The right figures show RGB intensities along the line passing the center of the CCD image. (b) The normalized intensity difference between when the green laser is ON(inter-band transition) and OFF

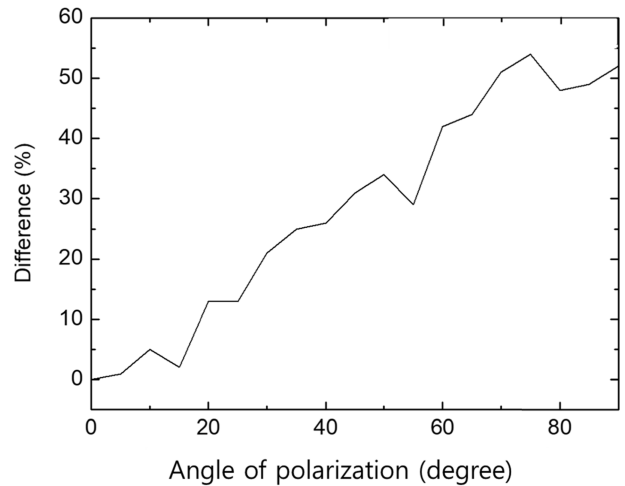


Fig. 4. The reflectivity differences of the blue wavelength light as a function of polarization angle of incident light

위에서 적색광의 반사율 감소는 일어나지 않고 적색광에 대한 표면 플라즈몬 공명 각도의 변화 또한 관찰되지 않았다.

Fig. 4. 는 금막 표면에 녹색 레이저를 조사하고 입사광의 각도를 고정시킨 후, 입사광의 편광 상태를 바꾸어 가며 줄어드는 청색광의 반사율 감소를 측정 한 그래프이다. 편광의 각도가 0도 일 경우 TE 모드, 그리고 편광의 각도가 90도일 경우 TM 모드의 빛이 입사되는데, 입사광의 편광 상태가 TM 모드일 경우 청색광의 줄어든 반사율 크기는 최대가 되며, TE 모드의 빛이 입사할 경우에는 청색광의 반사율이 줄어들지 않는 모습을 보이고 있다. 이는 표면 플라즈몬 공명이 보이는 특성과 일치하며, 종합해 보았을 때 본 연구진은 녹색 레이저를 조사하였을 때 생기는 청색광의 반사율 감소는 표면 플라즈몬 공명의 결과로 보고 있다. 즉, 녹색 레이저에 의하여 전도대에 존재하는 자유 전자가 다음 에너지 상태로 밴드 간 천이를 하고, 이 때 외부에서 입사하는 청색광에 의하여 전이된 자유 전자가 표면 플라즈몬 공명을 일으켜 반사되는 청색광의 크기가 줄어든 것으로 보고 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 NBK-7 프리즘, 5 nm의 타이타늄 박막, 50 nm의 금박, 그리고 공기로 이루어진 크레치만 정렬에서 국소적으로 밴드 간 천이가 일어난 영역에서 표면 플라즈몬 공명이 어떻게 나타나는지에 대하여 조사하였다. 금속 박막에 녹색 레이저를 조사하여 국소적으로 밴드 간 천이를 일으켰으며 이 영역에서 청색광의 반사율이 밴드 간 천이가 일어나지 않을 때에 비하여 현저히 감소함을 관찰할 수 있었다. 청색광의 입사각도 및 편광방향의 변화에 따른 반사율의 감소에 근거하여 이러한 밴드 간 천이 영역에서의 청색광의 반사율의 감소는 표면 플라즈몬으로의 변환으로 추측할 수 있다. 따라서 밴드 간 천이에 의

해 높은 전도대로 여기된 전자도 특정 에너지 및 파수 벡터를 가지는 빛과 결합하여 표면 플라즈몬 공명을 일으킬 수 있음을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 한화시스템(주)의 재원을 지원 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] O. Pluchery, R. Vayron, and K.-M. Van, "Laboratory experiments for exploring the surface plasmon resonance," *European Journal of Physics*, Vol. 32, No. 2, pp. 585, 2011.
- [2] P. Englebienne, A. V. Hoonacker, and M. Verhas, "Surface plasmon resonance: principles, methods and applications in biomedical sciences," *Journal of Spectroscopy*, Vol. 17, No. 2-3, pp. 255-273, 2003.
- [3] K. A. Willets, and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 58, pp. 267-297, 2007.
- [4] J. Homola, I. Koudela, and S. S. Yee, "Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 54, No. 1-2, pp. 16-24, 1999.
- [5] J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species," *Chemical reviews*, Vol. 108, No. 2, pp. 462-493, 2008.
- [6] J. Homola, "Present and future of surface plasmon resonance biosensors," *Analytical and bioanalytical chemistry*, Vol. 377, No. 3, pp. 528-539, 2003.
- [7] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *nature*, Vol. 424, No. 6950, pp. 824, 2003.
- [8] R. Lässer, and N. Smith, "Interband optical transitions in gold in the photon energy range 2–25 eV," *Solid State Communications*, Vol. 37, No. 6, pp. 507-509, 1981.
- [9] G. Klein, and H. U. Chun, "Determination of optical interband transitions in crystalline quartz from X-ray spectroscopic data," *physica status solidi (b)*, Vol. 49, No. 1, pp. 167-172, 1972.
- [10] A. Derkachova, K. Kolwas, and I. Demchenko, "Dielectric function for gold in plasmonics applications: size dependence of plasmon resonance frequencies and damping rates for nanospheres," *Plasmonics*, Vol. 11, No. 3, pp. 941-951, 2016.
- [11] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S.-H. Oh, G. D. Boreman, and M. B. Raschke, "Optical dielectric function of gold," *Physical Review B*, Vol. 86, No. 23, pp. 235147, 2012.
- [12] P. G. Etchegoin, E. Le Ru, and M. Meyer, "An analytic model for the optical properties of gold," *The Journal of chemical physics*, Vol. 125, No. 16, pp. 164705, 2006.
- [13] N. E. Christensen, and B. Seraphin, "Relativistic band calculation and the optical properties of gold," *Physical Review B*, Vol. 4, No. 10, pp. 3321, 1971.
- [14] G. Hajisalem, D. K. Hore, and R. Gordon, "Interband transition enhanced third harmonic generation from nanoplasmonic gold," *Optical Materials Express*, Vol. 5, No. 10, pp. 2217-2224, 2015.
- [15] H. R. Gwon, and S. H. Lee, "Spectral and angular responses of surface plasmon resonance based on the Kretschmann prism configuration," *Materials transactions*, Vol. 51, No. 6, pp. 1150-1155, 2010.