표면 플라즈몬 공명을 이용한 유전체 박막의 광학 상수 결정과 형상 측정*

황보 창권 · 김성화 · 이규진
인하대학교 이과대학 물리학과

(1992년 10월 30일 받음)

공명각과 비공명각에서 각각 표면 플라즈몬의 전기장 분포를 계산하고 두 경우를 비교하였다. 표면 플라즈몬 공명의 응용으로서, (1) 은박막 위에 덧증착한 얇은 ZnS 박막의 광학 상수를 두께가 증가함에 따라 측정하였고, (2) 발산하는 입사파를 이용하여 은박막 위에 덧증착한 두께가 서로 다른 SiO 박막에 의한 4개의 표면 플라즈몬 공명을 한 화면에서 관측하였으며, (3) 평행광을 이용하여 은박막 위에 덧증착한 격자 모양의 SiO 박막과 문자 "가" 모양의 SiO 박막의 형상을 측정하였다.

I. 서 론

금속 표면 전하 밀도의 집단 진동인 표면 플라즈몬의 전기장의 크기가 금속 표면에서 최대이고 표면에 수직하게 지수 함수로 감소하는[1,2] 것을 응용한 연구가 여러 분야에서 진행되고 있다. 빛으로 금속 박막에 표면 플라즈몬을 여기시키는 방법으로는 감쇠 전반사(attenuated total reflection)법이 많이 사용되고 있다. 입사 매질이 프리즘인 이 방법은 금속 박막이 증착된 프리즘에 임계각보다 큰 각도로 빛을 입사시키며 금속 박막의 반사율을 측정하는 방법으로 표면 플라즈몬의 여기와 측정이 용이하며 분석도 비교적 간단하다. 입사각이 임계각보다 크므로 전반사가 일어나지만, 입사각을 조절하여 입사파의 파수벡터를 표면 플라즈몬의 파수 벡터와 일치시키면 표면 플라즈몬이 여기된다. 입사파의 에너지가 금속 박막의 전자에 모두 전달되므로 금속 박막에서 반사된 빛이 전혀 없는 공명 현상이 나타나며, 이 때의 입사각을 표면 플라즈몬 공명각이라 한다.

공명각의 크기와 반사율이 반으로 감소하는 공명각의 폭이 금속 박막의 종류, 두께 및 표면 상태에 따라 매우 민감하게 변화하므로 금속 박막의 광학 상수, 두께 및 표면 변화를[3-10] 측정할 수 있으며, 금속 박막과 접촉하고 있는 물질의 광학적 특성에 따라서도 크게 변화하므로 금속 박막 위에 덧증착된 유전체 박막의 광학 상수도 결정할 수 있다.[11-13]

또한 금속 박막 표면 위에 놓인 물질의 광학 상수에 따라 공명각이 이동하고 반사율의 변화가 매우 크므로, 에탄올 혹은 공기 중의 암모니아 증기를 감지할 수 있는 표면 플라즈몬 공명 센서,[14,15] 의학용으로 혈청에 포함되어 있는 항체를 조사할 수 있는 표면 플라즈몬 immunoassay[16] 등 센서로 응용하는 연구가 진행되고 있다.

한편 장거리 표면 플라즈몬의 강한 전기장을 이용한 비선형 광학,[17-19] 금속 박막과 전극 사이의 광전 박막에 전압을 걸어 장거리 표면 플라즈몬과 입사파의 결합 효율을 전기적으로 변화시키는 광전 변조기,[20] (프리즘/금속박막/공기)에서 여기된 표면 플라즈마 파가 (프리즘/금속박막/SiO_x/공기)로 전파되어 표면 플라즈마 파와 소실파가 간섭을 하는 표면 플라즈몬 간섭계,[21,22] 표면 플라즈몬 공명과 액정을 이용한 표면 플라즈몬 공간 광변조기[23] 등 넓은 분야에서 표면 플라즈몬이 응용되고 있다.

표면 플라즈몬은 금속 표면에서 전기장이 크고 짧은 거리를 진행하기 때문에 금속 표면에 밀착되어 있는 물체의 표면 형상이나 굴절률 분포에 관한 정보를 얻을 수 있다. 은박막 위에 덧증착된 그리드 모양의 Langmuir-Blodgett 박막의 모양을 관측하고,[24] 물 속에서의 공기 방울과 굴절률 차이가 작은 양파의 표피 세포를 측정하는[25] 등 표면 플라즈몬 현미경과 공간 및 시간에 따라

* 본 연구는 1991년도 과학재단 신진연구와 1992년도 교육부 기초과학육성연구의 지원으로 수행된 과제임.

변화하는 표면 플라즈몬 공명[26]에 대한 연구도 진행되고 있다.

본 연구에서는 먼저 공명각일 때와 공명각이 아닐 때 박막과 공기에서 표면 플라즈몬의 전기장 분포를 경계면에 평행한 성분과 수직한 성분으로 나누어 계산하고 이들을 비교하였다. 표면 플라즈몬 공명의 응용으로서 은박막에 덧증착한 유전체 박막의 광학 상수와 두께 결정을 통하여 박막의 초기 성장을 조사하였으며, 발산하는 입사파를 이용하여 두께가 다른 유전체 박막에 의해 이동한 여러 개의 표면 플라즈몬 공명을 한 화면에서 관측하였고, 표면 플라즈몬 공명의 이동에 의한 명암의 차이를 이용하여 은박막 위에 덧증착한 유전체 박막의 모양을 측정하였다.

II. 기본 원리

1. 표면 플라즈몬의 여기

그림 1-(a)와 같이 감쇠전반사를 이용한 (프리즘/은/공기)의 Kretschmann 구조에서 표면 플라즈몬의 분산은 금속 박막의 두께가 얇을 경우 Maxwell 방정식으로부터

$$K_{sp}=\frac{\omega}{c}\left[\frac{\varepsilon_i\varepsilon}{\varepsilon_i+\varepsilon}\right]^{1/2} \quad , \quad i=0,\ 2 \tag{1}$$

과 같이 주어진다.[1,2] 여기서 K_{sp}는 표면 플라즈몬의 파수벡터, ω는 빛의 각진동수, c는 진공 중의 빛의 속도, ε_0와 ε_2는 각각 프리즘과 공기의 유전상수, ε은 금속 박막의 유전상수이다. 한편 매질 ε_i에서 입사각 θ_i인 빛의 파수벡터의 수평 성분 K_x는

$$K_x=(\varepsilon_i)^{1/2}\left[\frac{\omega}{c}\right]\sin\theta_i \quad , \quad i=0,\ 2 \tag{2}$$

이다.

식 (1)의 실수 부분에 파장에 따른 은의 광학 상수를[27] 대입하여 (은/공기)와 (프리즘/은)의 경계면에서 표면 플라즈몬의 분산을 계산하여, 그림 2에 각각 C1(Ag/Air)와 C2(Prism/Ag)로 나타내었다. L_1과 L_2는 공기 중의 분산으로 입사각이 각각 공명각과 90°이며, L_3와 L_4는 프리즘에서의 분산으로 입사각이 각각 공명각과 90°이다.

그림 2에서 입사하는 레이저 파장은 488 nm이며 ω_L로 나타내었다. 입사 매질이 공기일 경우 입사각을 90°까지 증가시키더라도 표면 플라즈몬의 분산 C1, C2와 공기 중의 분산 L_1, L_2는 만나지 않는다. 즉 표면 플라즈몬의 파수 벡터는 공기 중 빛의 파수 벡터보다 크기 때문에 공기 중의 금속 표면에 직접 표면 플라즈몬을 여기시킬 수 없다. 그러나 감쇠 전반사와 같이 입사 매질을 프리즘으로 하여 입사파의 파수 벡터를 크게하고 입사각을 임계각으로부터 증가시키면 표면 플라즈몬 분산 C1(Ag/Air)과 공기 중의 분산(L_3)이 일치하는 곳(점 A)이 있으며, 표면 플라즈몬이 은박막의 (은/공기) 경계면에 여기된다. 입사파(ω_L)의 에너지가 금속 박막의 표면 플라즈몬에 모두 전달되어 반사파가 없으므로, 이를 표면 플라즈몬 공명이라 하며 이 때의 입사각 θ_R을 표면 플라즈몬 공명각이라 부른다. 한편 입사각을 90°까지 증가시키더라도 C2(Prism/Ag)와는 만나지 않으므로, 은박막의 (프리즘/은) 경계면에는 표면 플라즈몬을 여기시킬 수 없다.

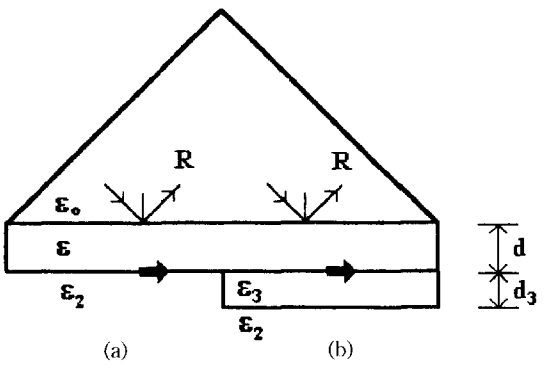


그림 1. Kretschmann 구조의 감쇠전반사에 의한 표면 플라즈몬의 여기
(a) (프리즘/은/공기), (b) (프리즘/은/유전체/공기)

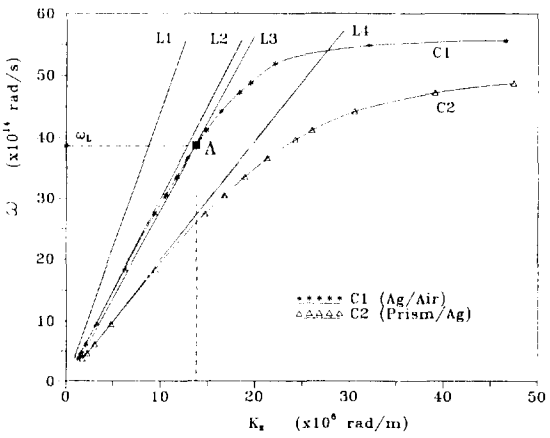


그림 2. 표면 플라즈몬의 분산

한편 그림 1-(b)와 같이 금속 박막의 밑면에 매우 얇은 유전체 층(유전상수 ε_3, 두께 d_3)이 있으면 표면 플라즈몬의 파수 벡터는 기판이 공기 중일 경우의 파수 벡터 K_x에서 $K_x+\Delta K_{xd}$로 증가하며, ΔK_{xd}는

$$\Delta K_{xd} \cong d_3\left[\frac{2\pi}{\lambda}\right]^2 \frac{|\varepsilon'|^{3/2}(\varepsilon_3\varepsilon'+\varepsilon_3-\varepsilon'+\varepsilon_3^2)}{\varepsilon_3(\varepsilon'^2-1)\ (\varepsilon'-1)} \tag{3}$$

으로 주어진다.[1,2] 여기서 ε'는

$$\varepsilon=\varepsilon'-i\,\varepsilon'' \cong \varepsilon' \tag{4}$$

로 금속 박막 유전 상수의 실수부이다. 유전체의 두께 d_3가 증가하면 ΔK_{xd}가 증가하므로 입사파의 파수벡터인 식 (2)도 증가시켜야 하며, 따라서 표면 플라즈몬 공명각 θ_R은 큰 각도로 이동하게 된다.

2. 전기장 분포

입사각의 변화에 따른 박막과 공기에서의 전기장의 크기의 분포는 그림 1-(a)를 그림 3-(a)와 같은 박막 구조로 대치하고 박막의 특성 행렬을 이용하여 계산하였다. 그림 3-(a)에서 입사 매질의 굴절률은 n_o, 박막의 복소 굴절률은 $N=n-ik$이고 두께는 d이며, 기판의 굴절률은 n_2이다. p-편광파가 θ_o로 입사할 경우 p-편광파의 전기장 (E)은 경계면에 평행한 성분(E_x)과 수직한 성분(E_z)으로 나눌 수 있으며, 각 성분의 크기를 박막의 두께 증가에 따라 계산하였다.

(1) 경계면에 평행한 전기장 (E_x)

경계면 a에서의 전기장 E_{xa}, 자기장 H_{ya}은 경계면 b에서의 전기장 E_{xb}, 자기장 H_{yb}와 다음과 같은 관계를 갖는다.[28]

$$\begin{bmatrix} E_{xa} \\ H_{ya}/y_o \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} E_{xb} \\ H_{yb}/y_o \end{bmatrix} \tag{5}$$

여기서 $[M]$은 균일하고 등방인 단층 박막의 2×2 특성 행렬로

$$[M]=\begin{bmatrix} \cos\delta & i\ sin\delta/\eta \\ i\ \eta sin\delta & cos\delta \end{bmatrix} \tag{6}$$

이고, y_o는 진공 중의 어드미턴스로 2.6544×10^{-3} siemens이다. δ는 박막의 광학 위상 두께로

$$\delta=2\pi N(d/\lambda)cos\ \theta \tag{7}$$

이고, λ는 파장, d는 박막의 두께, θ는 박막에서의 굴절각이다. η는 박막의 어드미턴스로 s-편광파와 p-편광파에 대해 각각

$$\eta_s=Ncos\theta,$$

$$\eta_p=\frac{N}{cos\theta} \tag{8}$$

이다.

식 (4)를 경계면 b의 전기장 E_b에 대해 규격화하면

$$\begin{bmatrix} B \\ C/y_o \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_b/y_o \end{bmatrix} \tag{9}$$

과 같이 표현할 수 있다. 여기서 B와 C는 각각 규격화된 전기장과 자기장이며, η_b는 경계면 b에서의 광학 어드미턴스로

$$\eta_b = \frac{H_{yb}}{E_{xb}} \tag{10}$$

이다. 규격화 인자를 G라 하면 경계면 a에서의 전기장과 자기장은

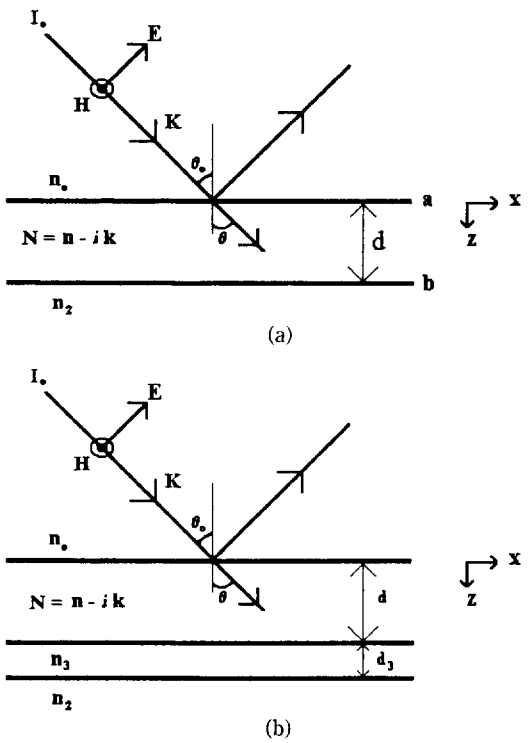


그림 3. 전기장 분포 계산과 광학 상수 결정을 위한 박막계
(a) (프리즘/은/공기), (b) (프리즘/은/유전체/공기)

$$E_{xa} = GB,$$
$$H_{ya} = GCy_o \tag{11}$$

이다.

그림 3-(a)에서와 같이 세기가 I_o인 빛이 각도 θ_o로 입사할 경우, 경계면 a에 수직하게 박막으로 들어가는 빛의 세기 I_a는 Poynting 벡터의 수직 성분으로

$$I_a = (1/2)\ Re(E_{xa}H_{ya}^*)$$
$$= (1/2)\ y_o G^2 Re(BC^*) \tag{12}$$

이 된다. 한편 경계면에서의 반사율을 R이라 하면 I_a는

$$I_a = (1-R)I_o cos\theta_o \tag{13}$$

이므로, 규격화 인자 G는 식 (11)~(13)으로부터

$$G = \left[\frac{2(1-R)I_o cos\,\theta_o}{y_o Re(BC^*)}\right]^{1/2} \tag{14}$$

으로 표현된다. 입사매질의 어드미턴스가 η_o일 때, 반사율 R은

$$R = \left[\frac{\eta_o - Y}{\eta_o + Y}\right]\left[\frac{\eta_o - Y}{\eta_o + Y}\right] \tag{15}$$

이고, 어드미턴스 Y는

$$Y = \frac{C}{B} \tag{16}$$

이므로, 규격화 인자 G는 식 (14)로부터

$$G = \left[\frac{8\,\eta_o I_o cos\theta_o}{y_o(\eta_o B + C)(\eta_o B + C)^*}\right]^{1/2} \tag{17}$$

으로 표현된다. 따라서 박막계의 규격화 인자 G는 식 (17)로부터, 두께 증가에 따른 B와 C는 식 (9)로부터 계산하고, 이들을 식 (11)에 대입하면 기판으로부터 두께 증가에 따른 박막 내부에서의 전기장 및 자기장 분포를 계산할 수 있다.

(2) 경계면에 수직한 전기장 (E_z)

굴절률 N인 매질에서 빛의 방향 코사인이 $\mathbf{s}=(\alpha, 0, \gamma)$일 경우, 전기장(**E**)과 자기장(**H**) 사이의 관계는 Maxwell 방정식으로부터

$$\mathbf{E} = -\frac{\mathbf{s}\times\mathbf{H}}{Ny_o} \tag{18}$$

으로 주어진다. 따라서 그림 3에서 경계면에 수직한 전기장 성분(E_z)는

$$E_z = -\frac{\alpha}{Ny_o} H_y \tag{19}$$

이 되며, 여기서 $\alpha = n_o sin\theta_o/N$이고 $\gamma = (1-\alpha^2)^{1/2}$이다. 또한 식 (11)로부터 식 (19)는

$$E_z = -\frac{\alpha}{(n-ik)} Y\ E_x \tag{20}$$

가 되므로, 경계면에 평행한 자기장 혹은 경계면에 평행한 전기장과 어드미턴스로부터 경계면에 수직한 전기장의 크기를 구할 수 있다.

(3) 표면 플라즈몬의 전기장 분포

그림 1의 (a)와 (b)와 같은 구조에서 입사파의 파장 632.8 nm, 프리즘의 굴절률은 1.515, 은박막의 광학 상수는[29] $N = 0.067 - i\,4.05$이고 두께는[10] 54.3 nm, SiO 박막의 굴절률은 1.80이고 두께는 10 nm인 경우, 입사각의 변화에 따른 반사율을 식 (15)를 이용하여 계산하였으며, 그림 4에 나타내었다. (프리즘/은/공기)의 표면 플라즈몬 공명각은 $\theta_R = 42.980°$이고, (프리즘/은/SiO/공기)에서는 $\theta_R = 44.435°$이다. 각각의 공명각에서 박막과 기판에서의 전기장 E_x와 E_z의 크기를 위의 식들을 이용하여 계산하였다. 그림 3-(a)의 단층 박막과 (b)의 2층 박막의 두 경우로 나누었고, 입사파의 세기는 $I_o = 1\ W/m^2$로 계산하였다.

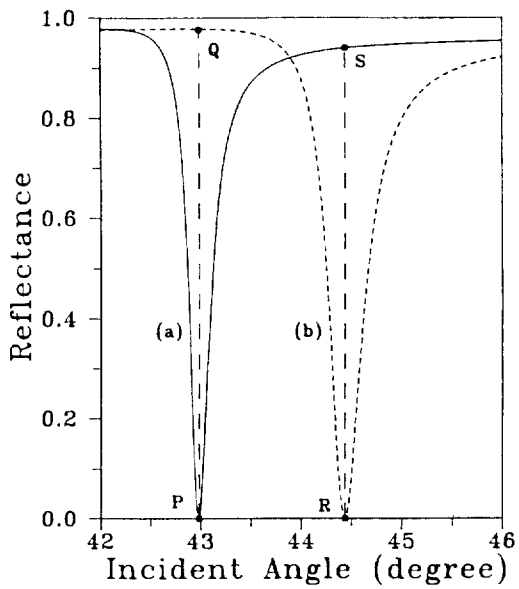


그림 4. 표면 플라즈몬 공명의 예
(a) (프리즘/은/공기), (b) (프리즘/은/SiO/공기)

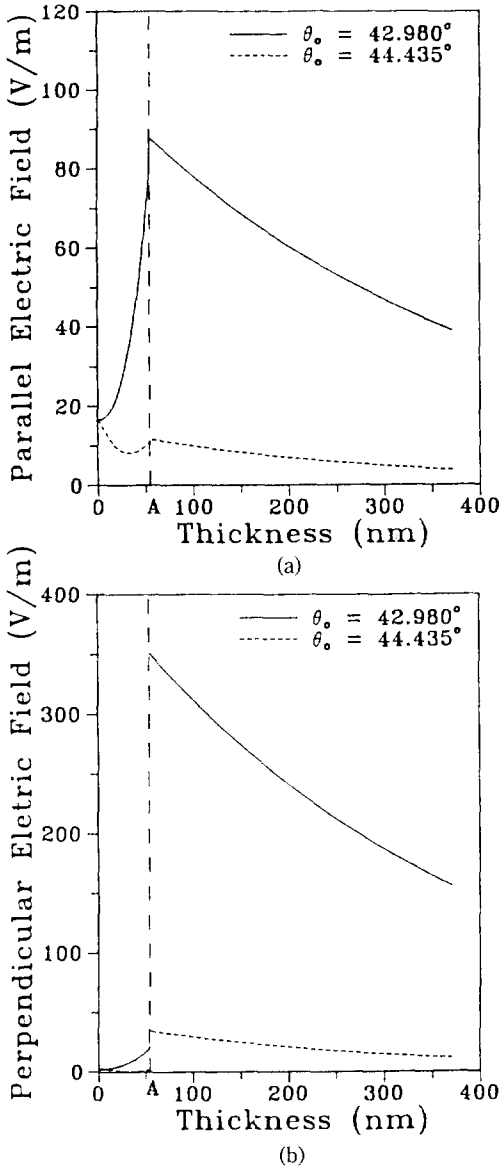


그림 5. (프리즘/은/공기)의 전기장 분포
(a) E_x, (b) E_z

그림 5의 (a)와 (b)은 (프리즘/은/공기)의 전기장 분포이다. 수평축은 박막의 두께로, 원점은 (프리즘/은)의 경계면이고, 두께가 54.3 nm인 곳에 표시되어 있는 점선 A는 (은/공기)의 경계면이며, 점선 A의 오른 쪽은 공기이다. 즉 은박막은 두께가 0부터 54.3 nm까지이고, 54.3 nm부터 오른쪽은 기판인 공기이며, 입사 매질인 프리즘은 표시하지 않았다. 그림 5-(a)는 경계면에 평행한 전기장 E_x의 분포이다. 입사각이 공명각인 θ_0=42.980°일 때, E_x는 (은/공기)의 경계면에서 최대로 약 87.8 V/m이다. 은박막 내부에서는 프리즘을 향하여 지수함수로 급격히 감소하여 (프리즘/은)의 경계면에서는 16.4 V/m이 된다. (은/공기)의 경계면에서 공기 쪽으로는 지수 함수로 서서히 감소하며 긴 꼬리를 갖고 있다. 공명이 일어나지 않는 θ_0=44.435°일 때, (은/공기) 경계면에서의 전기장은 매우 작으며, (은/공기) 경계면에서 양 쪽으로의 전기장도 매우 작다. 입사각을 임계각부터 증가시키며 전기장의 분포를 조사해보면, 입사각이 공명각 주위 약 ±0.1°에서만 (은/공기) 경계면에서 전기장이 크고, 입사각이 공명각으로부터 벗어나면 전기장이 작은 것을 알 수 있다.

그림 5-(b)는 경계면에 수직한 전기장 E_z의 분포이다. 입사각이 단층 박막의 공명각인 θ_0=42.980°일 때, (은/공기) 경계면에서의 E_z는 은박막 쪽에서는 21.4 V/m이고 공기 쪽에서는 350.9 V/m이다. 공기 쪽의 E_z가 은박막 쪽의 E_z보다 매우 크며, E_z는 경계면에서 최대이고 경계면의 양 쪽으로 지수함수로 감소한다. 공명이 일어나지 않는 θ_0=44.435°일 때, (은/공기) 경계면에서의 은 박막 쪽의 E_z는 3.7 V/m이고 공기 쪽 E_z는 34.9 V/m로 공명이 일어날 때에 비해 매우 작으며, 경계면 양 쪽으로의 전기장도 매우 작다.

공명각에서 (은/공기) 경계면에 강한 전기장이 모여 있으나, E_z와 E_x의 크기를 비교 해보면 은박막 쪽에서 E_z는 E_x보다 작으며 공기 쪽에서 E_z는 E_x보다 크다. 식 (20)를 이용하면 이들의 크기를 비교할 수 있다. (은/공기) 경계면의 은 박막 쪽에서는 n ≪k이므로

$$E_z \approx \frac{1}{k} E_x$$

으로 근사할 수 있으며, 은박막의 경우 그림 5에서와 같이 E_z는 E_x의 약 1/4이다. 공기 쪽에서는 입사각이 임계각보다 크므로

$$E_z = \frac{n_0 \sin\theta_0}{[(n_0 \sin\theta_0)^2 - 1]^{1/2}} E_x$$

이므로, E_z가 E_x보다 크다.

은박막 위에 SiO 박막을 덧증착한 경우의 전기장 분포는 그림 6의 (a)와 (b)에 나타내었다. 원점이 (프리즘/은)의 경계면이고, 두께가 54.3 nm인 곳에 표시된 점선 A는 (은/SiO)의 경계면이고, 두께가 64.3 nm에 표시된 점선 B는 (SiO/공기)의 경계면이며, 점선 B의 오른 쪽은 공기이다. 유전체 박막때문에 표면 플라즈몬 공명각은

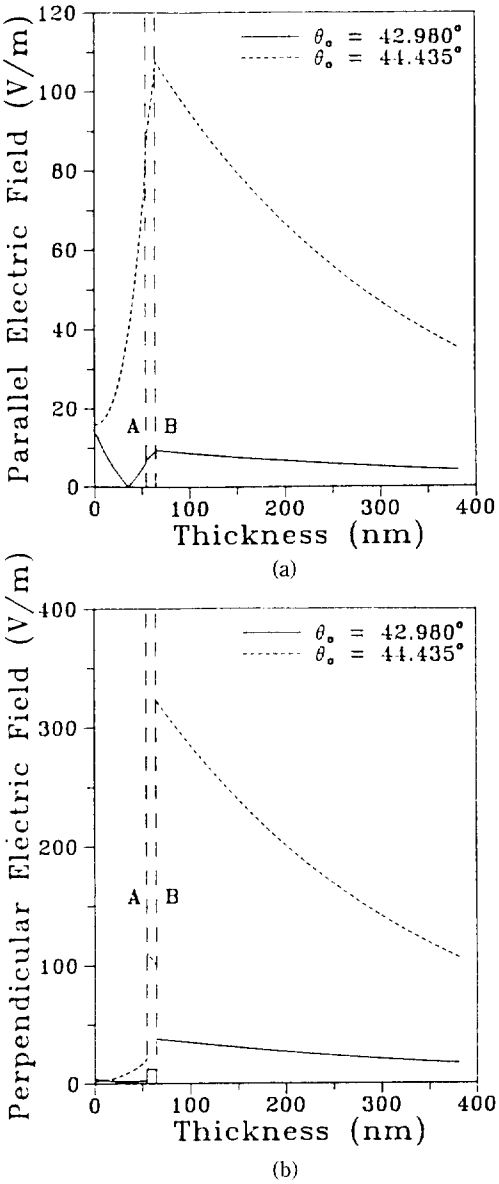


그림 6. (프리즘/은/SiO/공기)의 전기장 분포
(a) E_x, (b) E_z

$\theta_0=44.435°$로 이동하며, E_x (그림 6의 (a))는 (은/SiO) 경계면에서 86.7 V/m이고, SiO 박막의 두께 증가에 따라 증가하여 (SiO/공기) 경계면에서는 최대 107.5 V/m이 된다. 즉 SiO 박막 내부에 표면 플라즈몬에 의해 유도된 강한 전기장이 존재하고 은박막과 접하고 있는 물질에 민감하게 반응하므로, 이 표면 플라즈몬의 전기장을 은박막과 접하고 있는 물질의 특성을 조사하는 탐침으로 사용할 수 있다. (은/SiO) 경계면의 은박막 쪽과 (SiO/공기) 경계면의 공기 쪽으로는 지수함수로 감소한다. 입사각 $\theta_0=42.980°$는 공명각이 아니므로 전기장은 그림 6-(a)에서와 같이 매우 작다.

그림 6-(b)에는 E_z를 나타내었다. 공명각인 $\theta_0=44.435°$에서 E_z는 (은/SiO) 경계면의 은박막 쪽에서는 21.7 V/m로 E_x보다 작으나 SiO 박막 쪽에서는 109.8 V/m로 약간 증가한다. SiO 박막 내부에서 E_z는 E_x와 거의 같은 크기이며 두께 증가에 따라 약간 감소하여 (SiO/공기) 경계면에서는 99.6 V/m가 된다. 공기 쪽에서 E_z는 (SiO/공기) 경계면에서 322.6 V/m로 최대이며 지수함수로 감소한다. 은박막 위에 SiO 박막을 덧증착하면 (SiO/공기) 경계면에서의 전기장은 약간 감소하나, SiO 박막이 은박막의 보호막 역할을 하므로 SiO 박막을 표면 플라즈몬 공명 센서에 이용할 수 있다. 총전기장에 대한 각 성분의 크기를 비교해보면 은박막에서는 E_x, 공기에서는 E_z가 크게 기여함을 알 수 있다.

3. 유전체 박막의 광학 상수와 두께 결정

그림 6에서와 같이 두께가 매우 얇은 유전체 층에 의한 표면 플라즈몬 공명각의 이동과 유전체층에 걸리는 강한 전기장을 탐침으로 이용하면 유전체 박막의 광학 상수와 두께를 측정할 수 있다. 먼저 측정한 은박막의 반사율을 참고 문헌 10에서와 같은 방법으로 곡선 맞춤하여 은박막의 광학 상수와 두께를 결정한다. (은/유전체) 박막의 반사율은 2층 박막 구조에 의한 반사율이므로, 각 박막의 특성 행렬을 곱하고 은 박막에 사용한 방법과 같이 곡선 맞춤하여 유전체 박막의 광학 상수와 두께를 결정한다. 본 연구에서는 ZnS 박막의 두께를 변화시키며 광학 상수를 측정하여 두께 증가에 따른 광학 상수의 변화를 연구하였다.

4. 공명각의 이동과 유전체 박막의 모양 관측

그림 4에서 발산광을 이용하여 여러 각도의 빛을 입사시키면 공명각인 P와 R의 각도로 입사하는 빛은 표면 플라즈몬 공명에 의해 흡수되고 다른 각도로 입사하는 빛은 반사된다. 반사된 빛을 스크린에서 받으면 표면 플라즈몬 공명을 나타내는 검은 띠가 스크린에 나타나게 되며, 검은 띠의 굵기는 반사율 곡선의 흡수폭에 대응한다. 만약 두께가 다른 박막들이 은박막 위에 덧증착되어 있다면, 각각의 공명각과 일치하는 입사각에서 검은 띠가 생기게 된다.

한편 평행광을 은박막(접 P)의 공명각으로 입사시키면, 은박막에서는 반사율이 0이 되기 때문에 어둡게 나타

나고, 은박막 위의 SiO 박막이 증착된 부분(점 Q)에서는 반사율이 100%에 가깝기 때문에 밝게 나타난다. 물론 이 반대의 경우도 성립한다(R과 S). 이 특성을 이용하면 무색 투명한 유전체 박막의 모양을 관측할 수 있으며 굴절률의 차이가 아주 작은 물질들이 섞여 있을 때 이들의 형상을 측정할 수 있다.

따라서 유전체 박막에 의한 공명각의 이동과 유전체 박막에 걸리는 강한 전기장의 응용으로서, 발산하는 입사파를 이용하면 은박막 위에 덧증착한 유전체 박막의 두께에 따른 표면 플라즈몬 공명의 공간적 분포 즉 공명각의 이동을 한 화면에서 관측할 수 있으며, 평행광을 이용하면 유전체 박막의 모양을 관측할 수 있다.

III. 실험 장치

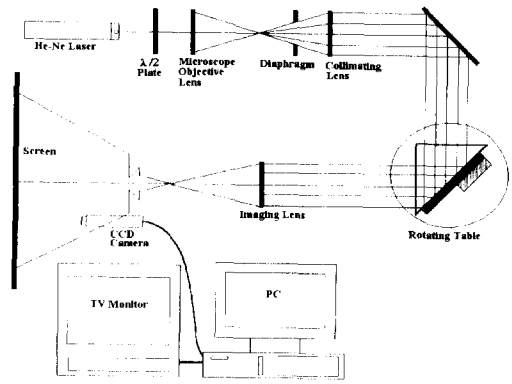
1. 은, ZnS, SiO 박막의 준비

은박막은 압력이 5.0×10^{-6} torr인 진공 증착기에서 은을 열저항(Mo 보트)으로 녹여 프리즘에 증착하였다. 은의 증착률은 약 1.0 nm/s이고 기판의 온도는 실온이었으며, 은박막의 두께는 표면 플라즈몬 공명이 일어나도록 약 53 nm로 증착하였다.

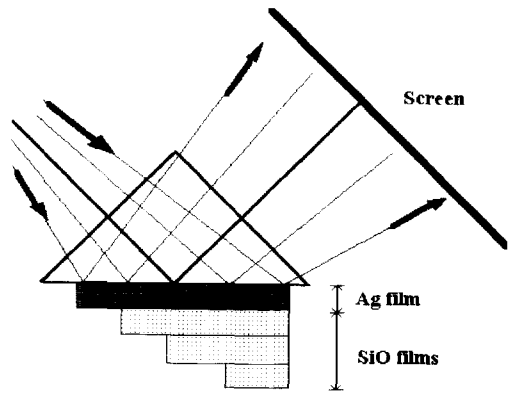
은박막 위에 덧증착한 ZnS 박막은 압력이 5.0×10^{-6} torr인 진공 증착기에서 Mo 보트를 이용하여 증착하였으며, 증착률은 약 0.1 nm/s이고 기판 온도는 약 70℃ 이었다. 박막의 두께 증가에 따른 광학 상수의 변화를 측정하기 위해 ZnS 박막의 두께는 약 2.0 nm에서 8.0 nm까지 변화시켰다. 은박막 위에 덧증착한 SiO 박막은 압력이 5.0×10^{-6} torr인 진공증착기에서 W 보트를 사용하여 증착하였다. 증착률은 약 0.5 nm/s이고 기판의 온도는 50℃ 이었다. SiO 박막은 발산광을 이용하는 경우와 평행광을 이용하는 경우에 대해 각각 다른 증착을 하였다. 발산광을 이용하여 은박막 위에 덧증착된 SiO 박막의 두께 변화에 따른 공명 각도의 이동을 한 화면에서 측정하기 위하여, SiO 박막들의 두께를 약 4, 8, 12 nm가 되도록 계단으로 증착하였다. 평행광일 경우에는 알루미늄 호일을 마스크로 이용하여 SiO 박막을 격자와 문자 "가"로 증착하였다. 격자의 간격은 약 4 mm이고 문자 "가" 자의 크기는 5×5 mm이며, SiO 박막의 두께는 각각 약 4 nm와 3 nm로 증착하였다.

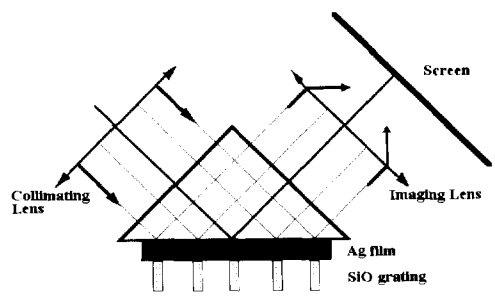
2. 실험 장치

얇은 유전체 박막의 광학 상수와 두께를 결정하기 위한 실험 장치는 참고 문헌 10의 실험 장치와 같다. Ar 이온 레이저의 두 파장(488 nm와 514.5 nm)에서 은 박막의 반사율을 측정한 후, 은 박막 위에 계단으로 덧증착한 ZnS 박막의 반사율을 측정하였다. 측정한 반사율을 박막의 반사율 계산식에 곡선 맞춤하여 광학 상수를 결



(a)





(c)

그림 7. 표면 플라즈몬 공명의 측정
(a) 실험 장치, (b) 발산광을 이용한 공명각의 이동 측정, (c) 평행광을 이용한 유전체 박막의 모양 관측

정하였다.

표면 플라즈몬 공명의 공간적 분포를 한 화면에서 관측하고 유전체 박막의 모양을 관측하는 실험 장치의 전체적인 구조는 그림 7-(a)와 같다. 편광된 He-Ne 레이저(파장 632.8 nm)를 광원으로 사용하였고, p-편광파를 입사시키기 위하여 ($\lambda/2$)판으로 편광을 회전시켰다. 스크린에 맺힌 상은 CCD 카메라와 연결된 개인용 컴퓨터를 통해 TV로 관측하였고, 영상 처리는 IBM-PC용 화상 처리 보드(건인시스팀(주))와 SeeEye-256 프로그램을 사용하였다.

표면 플라즈몬 공명의 공간적 분포를 한 화면에서 관측하기 위해 발산광을 사용한 구체적 실험 장치와 박막의 구조는 그림 7-(b)와 같으며 빔의 직경은 조리개로 조절하였다. 유전체 박막의 모양을 관측하기 위해 시준(collimating) 렌즈를 사용한 평행광의 경우는 그림 7-(c)와 같은 박막 구조이며, 결상 렌즈로 박막의 형상을 스크린에 맺도록 하였다.

IV. 실험 결과 및 논의

1. ZnS 박막의 광학 상수

그림 8은 (프리즘/은/공기)의 표면 플라즈몬 공명과 (프리즘/은/ZnS/공기)에서 ZnS 박막의 두께가 각각 2.0, 4.9, 8.1 nm일 때의 표면 플라즈몬 공명으로, ZnS 박막의 두께가 증가함에 따라 공명각이 44.34°로부터 48.76°까지 증가하였다. 각 부호는 측정한 반사율이고, 실선은 곡선 맞춤에 의해 구한 광학 상수와 두께를 박막의 반사율 계산식에 대입하여 계산한 반사율이며, 측정한 반사율과 계산치가 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 은박막의 광학 상수는 $N=0.058-i$ 2.99이고 두께는 49.0 nm이다.

그림 9-(a)는 ZnS 박막의 두께를 2.0 nm부터 8.1 nm까지 증가시킬 때 굴절률(파장 488 nm)의 변화이다. ZnS 박막의 굴절률은 2.0 nm에서 2.06, 2.7 nm에서 2.15, 3.8 nm에서 2.33으로 두께가 증가함에 따라 굴절률도 증가한다. 두께가 4 nm 이상이 되면 굴절률은 거의 증가하지 않으며, 약 2.35의 일정한 값을 갖는다. 일반적으로 매우 두꺼운 ZnS 박막의 굴절률이 2.35이므로, ZnS 박막의 광학 상수는 약 4.0 nm부터 두꺼운 박막과 같은 굴절률이 되는 것으로 판단된다.

그림 9-(b)에 ZnS 박막의 두께 변화에 따른 소멸 계수의 변화를 나타내었다. 약 4 nm 이하의 두께에서 소멸 계수는 0.2에서 0.4 사이로 매우 크며, 4 nm 이상에서는 약 0.1로 비교적 작은 값이나, 두꺼운 ZnS 박막의 소멸 계수가 가시광선 영역에서 약 10^{-3}~10^{-4}인 것에 비하면 매우 큰 값이다.

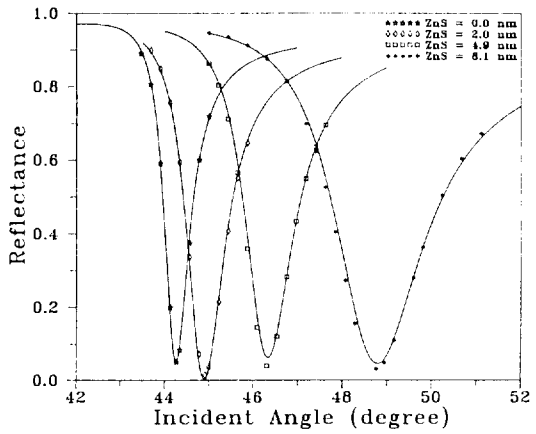


그림 8. ZnS 박막의 두께 증가에 따른 표면 플라즈몬 공명의 측정과 곡선 맞춤

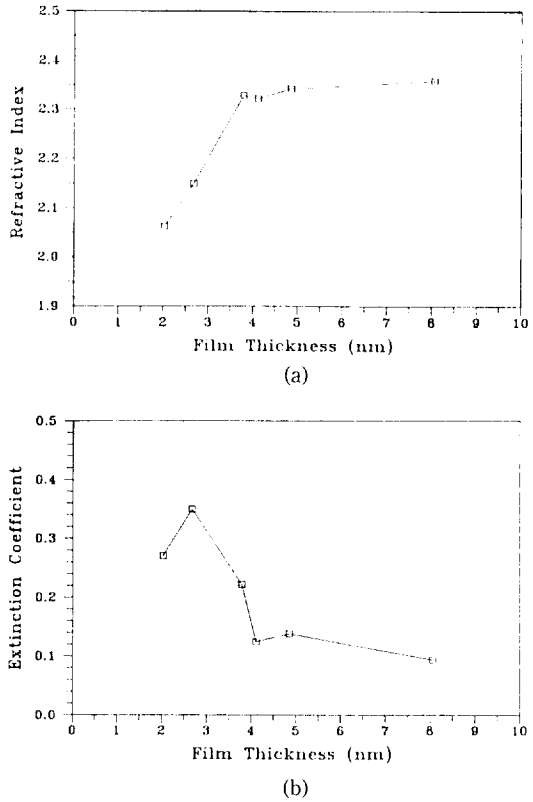


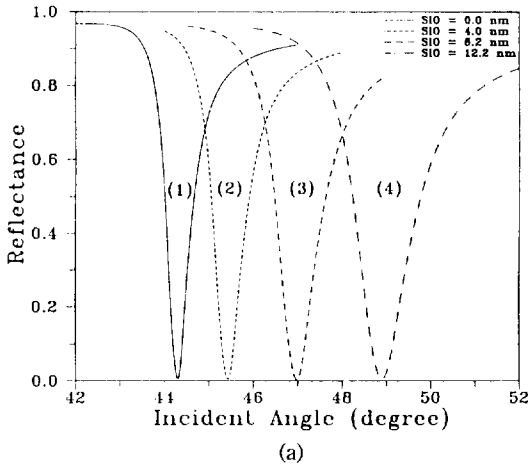
그림 9. ZnS 박막의 두께 증가에 따른 (a) 굴절률과 (b) 소멸계수의 변화

ZnS 박막의 초기 성장 연구에서 두께가 2~4 nm일 때 굴절률은 2.04로부터 2.35로 증가하고 소멸 계수는 0.27에서 0.12로 감소하는 것은, 두께가 증가함에 따라 형성된 ZnO_xS_y의 화학적 조성비가 변화하기 때문인 것으로 판단된다. 보트에서 증발된 ZnS는 기판에 Zn와 S로 분리되어 도착하고, Zn는 산소와 화학 반응을 쉽게하여 초기에 ZnO가 일부 형성될 수 있으며, 두께가 얇은 ZnS 박막이 공기 중에 노출될 경우 산화가 되어 ZnO_xS_y로 될 수 있다. ZnO의 굴절률은 가시 광선 영역에서 약 2.0 이고 충분히 산화되지 못하면 화학적 조성비가 낮아 빛의 흡수가 매우 크다. 즉 두께가 증가함에 따라 기판에 도착하는 S의 수가 많아지므로 x는 감소하고 y는 증가하게 되며, 굴절률은 ZnO의 값으로부터 ZnS의 값으로 증가하고 소멸 계수는 substoichiometric ZnOx의 값으로부터 ZnS의 값으로 감소한다. 4 nm 이상의 두께에서는 S가 충분하므로 굴절률은 두꺼운 ZnS 박막에 접근하나, 일부 남아 있는 산소때문에 소멸 계수는 두꺼운 ZnS 박막보다 매우 큰 것으로 판단된다.

2. 공명 각도의 이동과 SiO 박막의 모양 관측

그림 10-(a)는 은박막(두께 53.2 nm) 위에 세 계단으로 덧증착된 SiO 박막(그림 7-(b))에서 반사된 빛(파장 488 nm)을 각 계단에서 입사각을 변화시키며 측정한 것이다. 은박막 위의 SiO 박막 두께가 각각 4.0, 8.2, 12.2 nm로 증가함에 따라, 표면 플라즈몬 공명각이 42.30° (그림 10-(a)의 (1))로부터 48.90° (그림 10-(a)의 (4))로 이동하고, 표면 플라즈몬 공명에 의한 빛의 흡수폭이 증가하는 것을 보여주고 있다. 그림 10-(b)는 이 네개의 표면 플라즈몬 공명들을 발산광을 이용하여 한 화면에서 측정한 것이다. 왼쪽 맨 위의 검은 띠는 은박막만 있을 경우의 표면 플라즈몬 공명으로 그림 10-(a)의 (1)이 이에 대응되고, 오른쪽 아래 방향으로 세 개의 검은 띠는 각각 4.0, 8.2, 12.2 nm 두께의 SiO 박막이 은박막 위에 증착되었을 때 표면 플라즈몬 공명의 이동을 나타내며 각각 그림 10-(a)의 (2), (3), (4)에 대응된다. 흡수띠의 폭이 위의 (3)개에서는 차이가 작아 구분이 쉽지 않으나 오른쪽 맨 아래의 검은 띠에서는 증가한 것을 알 수 있다. 따라서 발산광을 이용하면 여러 곳에서 표면 플라즈몬 공명이 일어나는 것을 한 화면에서 모두 측정할 수 있다.

그림 11은 덧증착한 격자 모양의 SiO 박막을 평행광을 이용하여 관측한 것이다. 그림 11-(a)는 (프리즘/은/공기)에서 공명이 일어나도록 빔을 입사한 경우로 주위가 어두운 것은 입사파가 표면 플라즈몬에 모두 흡수되었기 때문이고, (프리즘/은/SiO/공기)에서는 전반사가 일어나



(a)

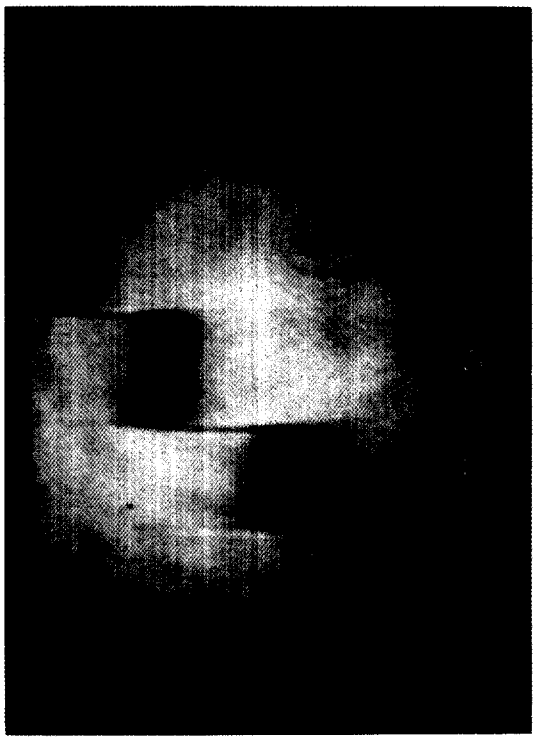
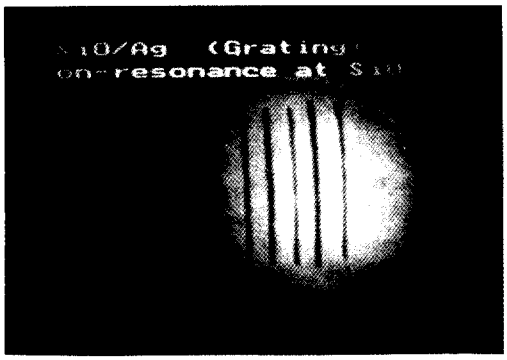

(b)

그림 10. (a)두께가 다른 SiO 박막에 의한 표면 플라즈몬 공명각의 이동, (b) 두께가 다른 SiO 박막에 의해 은박막의 다른 위치에 발생한 표면 플라즈몬 공명의 측정

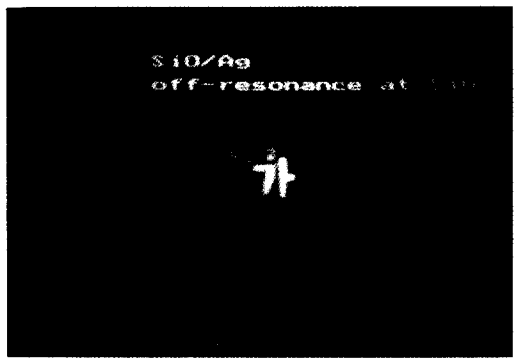
SiO 박막 격자가 밝게 나타났다. 그림 11-(b)는 이와 반대로 (프리즘/은/SiO/공기)에서 공명이 일어나도록 빔을 입사한 경우이며, 표면 플라즈몬 공명이 일어난 부

(a)

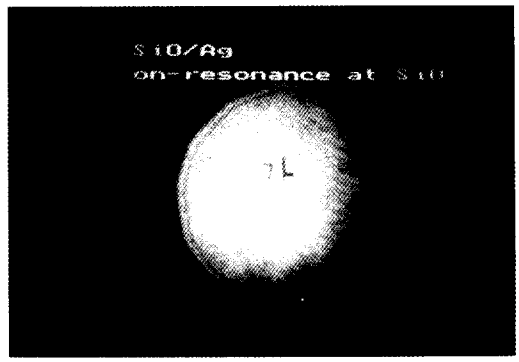


(b)

그림 11. 표면 플라즈몬 공명을 이용한 격자 모양의 SiO 박막 측정
(a) 입사각=(프리즘/은/공기)의 공명각, (b) 입사각=(프리즘/은/SiO/공기)의 공명각



(a)



(b)

그림 12. 표면 플라즈몬 공명을 이용한 문자 "가" 모양의 SiO 박막 측정
(a) 입사각=(프리즘/은/공기)의 공명각, (b) 입사각=(프리즘/은/SiO/공기)의 공명각

분인 SiO 박막은 어둡고 은박막에서는 전반사가 되므로 밝게 나타냈다.

그림 12는 은박막 위에 문자 "가" 모양으로 증착한 SiO 박막을 표면 플라즈몬 공명으로 상을 맺은 것이다. 그림 12-(a)는 은박막에서 공명이 일어나게 하였으므로 "가" 자가 밝으며, 그림 12-(b)는 SiO가 증착된 부분에서 공명이 일어나게 하였기 때문에 "가" 자가 어둡다. 문자 "가" 주위의 밝은 얼룩 무늬는 증착하기 전에 프리즘의 세척이 완전하지 않기때문으로 판단된다.

그림 11-(a)와 (b)에서 격자의 두께를 비교해 보면, (프리즘/은/공기)에서 공명이 일어난 (a)의 밝은 격자의 두께가 (프리즘/은/SiO/공기)에서 공명이 일어난 (b)의 어두운 격자의 두께보다 두꺼우며, 그림 12-(a)에서도 밝은 "가"의 두께가 (b)에서 어두운 "가"의 두께보다 두꺼운 것을 알 수 있다. 이것은 두 곳에서 나타난 표면 플라즈몬 공명의 반치폭의 차이 때문으로 판단된다. 즉 그림 4에서 반사율이 0.5일 때 (프리즘/은/공기)에서의 흡수폭은 (프리즘/은/SiO/공기)에서의 흡수폭보다 좁으므로, 반사된 빛을 측정한 본 실험에서의 폭은 그 반대로 (프리즘/은/공기)에서의 반사폭이 (프리즘/은/SiO/공기)에서의 반사폭 보다 넓게 나타난 것이다.

V. 결 론

표면 플라즈몬의 전기장 분포를 경계면에 평행한 성분과 수직한 성분으로 나누어 계산하였으며, 그 응용으로서 얇은 유전체 박막의 광학 상수 결정, 한 화면에서 여러 개의 표면 플라즈몬 공명 측정, 유전체 박막의 모양 관측에 관한 실험을 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

(1) (프리즘/은/유전체/공기)의 공명각에서 유전체 박막에 표면 플라즈몬 공명에 의한 강한 전기장이 존재

하므로, 이를 유전체 박막의 특성을 조사할 수 있는 탐침으로 사용할 수 있다. 또한 얇은 유전체 박막에 의해 표면 플라즈몬 공명의 특성이 많이 변화하지 않으므로, 유전체 박막은 (프리즘/은/유전체/센서박막)과 같은 표면 플라즈몬 공명 센서에서 은박막의 보호막으로 사용할 수 있다.

(2) 표면 플라즈몬 공명의 이동을 이용하여 은박막 위에 덧증착한 매우 얇은 ZnS 박막의 광학 상수를 두께가 증가함에 따라 측정하였다. ZnS 박막의 굴절률은 2~4 nm에서는 두께가 증가함에 따라 서서히 증가하였으며, 두께가 4~8 nm에서는 두꺼운 박막의 굴절률인 2.35로 일정하였다. ZnS 박막의 소멸 계수는 2~8 nm에서 두께가 증가함에 따라 최대 0.35로부터 0.09로 감소하였다.

(3) 은 박막 위에 덧증착한 두께가 다른 여러 층의 SiO 박막에 의해 은박막의 여러 곳에 나타난 표면 플라즈몬 공명을 발산하는 빔을 이용하여 한 화면에서 관측하였다.

(4) 평행광을 이용하여 은박막 위에 덧증착한 격자 모양의 SiO 박막과 문자 "가" 모양의 SiO 박막을 측정하였다. 표면 플라즈몬 공명 각도를 (프리즘/은/공기)에 맞춘 경우와 (프리즘/은/SiO/공기)에 맞춘 경우 각각에 대해, 공명이 일어난 부분에서의 빛의 흡수와 공명이 일어나지 않는 부분에서의 반사에 의한 두 부분의 반사율의 차이가 크므로 선명한 SiO 박막의 격자와 문자 "가"를 측정할 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] H. Raether, "Surface Plasmons Oscillations and Their Applications", in *Physics of Thin Films*, Vol. 9, (Academic Press, New York, 1971), pp. 145-261.

[2] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, (Springer-Verlag, Berlin, 1988).

[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. **71**, 189 (1981).

[4] D. Y. Song, F. S. Zhang, H. A. Macleod, and M. R. Jacobson, "Study of surface contamination by surface plasmons", SPIE. **678**, 211 (1986).

[5] P. W. Wilson, "Determining optical properties of thin films by modified attenuated total reflection with a charge coupled device", J. Vac. Scl. Technol. **A6**, 2386 (1988).

[6] C. K. Hwangbo, L. J. Lingg, J. P. Lehan, H. A. Macleod, J. L. Makous, and S. Y. Kim, "Ion assisted deposition of thermally evaporated Ag and Al films", Appl. Opt. **28**, 2769 (1989).

[7] F. Yang, Z. Cao, and J. Fang, "Use of exchanging media in ATR configurations for determination of thickness and optical constants of thin metallic films", Appl. Opt. **27**, 11 (1988).

[2] H. E. de Bruin, R. P. H. Kooyman, and J. Greve, "Determination of dielectric permittivity and thickness of a metal layer from a surface plasmon resonance experiment", Appl. Opt. **29**, 1974 (1990).

[9] P. Pokrowsky, "Optical methods for thickness measurements on thin metal films", Appl. Opt. **30**, 3228 (1991).

[10] 황보 창권, 최 철재, 최 동철, "표면 플라즈몬 공명 측정에 의한 금속 박막의 광학 상수와 두께 결정", 한국광학회지 **2**, 59 (1991).

[11] T. M. Hsu, C. C. Chang and K. C. Lee, "A method of measuring the dielectric functions of thin films by the excitation of SPW in multi-layer system", Surf. Sci. **147**, 466 (1984).

[12] J.-J. Xu and J.-F. Tang, "Optical properties of extremely thin films: studies using ATR techniques", Appl. Opt. **28**, 2925 (1989).

[13] H. S. Koh, G. J. Lee, T. K. Lim, and J. I. Jin, "Measurements of complex dielectric constants of a phenylhydrazone dye in Langmuir-Blodgett films by the attenuated total reflection method", J. Korean Phy. Soc. **23**, 131 (1990).

[14] K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, "Multilayer sysytem for a high-precision surface plasmon resonance sensor", Opt. Lett. **15**, 75 (1990).

[15] J. van Gent, P. V. Lambeck, H. J. M. Kreuwel, G. J. Gerritsma, E. J. R. Schholter, D. N. Reinhoudt, and T. J. A. Popma, "Optimization of a chemooptical surface plasmon resonance based sensor", Appl. Opt. **29**, 2843 (1990).

[16] E. Fontana, R. H. Pantell, and S. Strober, "Surface Plasmon Immunoassay", Appl. Opt. **29**, 4694 (1990).

[17] G. I. Stegeman, J. J. Burke, and D. G. Hall, "Non-Linear Optics of Long-Range Surface Plasmons", Appl. Phys. Lett. **41**, 906 (1982).

[18] 임창환, 고도경, 이재형, 장준성, "장거리 표면 플라즈몬과 제 2 고조파 발생", 새물리 **29**, 701 (1989).

[19] 백문구, 고의관, 고도경, 이재형, 장준성, "장거리

표면 플라즈몬을 이용한 은-피리딘계에서의 표면 증강 산란", 한국광학회지 **1**, 142 (1990).

[20] J. S. Schildkraut, "Long-range surface plasmon electrooptics modulator", Appl. Opt. **27**, 4587 (1988).

[21] B. Rothenhäusler and W. Knoll, "Surface plasmon interferometry in the visible", Appl. Phys. Lett. **52**, 1554 (1988).

[22] B. Rothenhäusler and W. Knoll, "Interferometric determination of the complex wave vector of plasmon surface polaritons", J. Opt. Soc. Am. **B5**, 1401 (1988).

[23] M. E. Caldwell and E. M. Yeatman, "Surface-plasmon spatial light modulators based on liquid crystal", Appl. Opt. **31**, 3880 (1992).

[24] B. Rothenhäusler and W. Knoll, "Surface-plasmons microscopy", Nature **332**, 615 (1988).

[25] T. Okamoto and I. Yamaguchi, "Surface Plasmon Microscope", KOGAKU (Jpn. J. of Opt.) **19**, 682 (1990).

[26] W. Hickel and W. Knoll, "Time and spatially resolved surface plasmon optical investigation of the photodesorption of Langmuir-Blodgett multilayer assembles", Thin solid Films **199**, 367 (1991).

[27] D. W. Lynch and W. R. Hunter, "Comments on the optical constants of metals and an introduction to the data for several metals", in *Handbook of Optical Constants of Solids*, E. D. Paulik, Ed. (Academic, Orlando, 1985).

[28] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, 2nd Ed., (Adam Higer Ltd., Bristol, 1986).

[29] D. E. Gray, Ed., *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, New York, 1972).

Determination of Optical Constants and Observation of Patterns of Dielectric Thin Films Using Surface Plasmon Resonance

Chang Kwon Hwangbo, Sung Hwa Kim, and Kuy Jin Lee
Department of Physics, College of Science, Inha University, Inchon 402-751, Korea

(Received: October 30, 1992)

Distribution of electric fields of surface plasmons at resonance and off-resonance angles were calculated and compared. As applications of surface plasmon resonance, (1) optical constants of ZnS films overcoated on Ag films were measured as the thickness of ZnS films increased, (2) four surface plasmon resonances distributed spatially due to the different thickness of SiO thin films overcoated on Ag films were observed in a picture frame by employing diverging waves of incidence, and (3) patterns of SiO thin films such as a grating and a character "가" overcoated on Ag films were measured by employing collimated waves of incidence.