석 사 학 위 논 문

Master Thesis

분자 감지를 위한 대면적 그래핀 플라즈몬 소자 제안

Design Large-Scale Graphene Plasmon Sensor for Molecular Detection

2019

하 헌 학(河 憲 學 Ha, Heonhak)

한 국 과 학 기 술 원

Korea Advanced Institute of Science and Technology

석 사 학 위 논 문

분자 감지를 위한 대면적 그래핀 플라즈몬 소자 제안

2019

하 헌 학

한 국 과 학 기 술 원

전기 및 전자 공학부

분자 감지를 위한 대면적 그래핀 플라즈몬 소자 제안

하 헌 학

위 논문은 한국과학기술원 석사학위논문으로
학위논문 심사위원회의 심사를 통과하였음

2018년 12월 21일

심사위원장 장 민 석 (인)
심 사 위 원 박 효 훈 (인)
심 사 위 원 윤 준 보 (인)

Design Large-Scale Graphene Plasmon Sensor for Molecular Detection

Heonhak Ha

Advisor: Min-Seok Jang

A thesis submitted to the faculty of
Korea Advanced Institute of Science and Technology in
partial fulfillment of the requirements for the degree of
Master of Science in Electrical Engineering

Daejeon, Korea
December 21, 2018

Approved by

Min-Seok Jang
Professor of Electrical Engineering

The study was conducted in accordance with Code of Research Ethics[1)].

1) Declaration of Ethical Conduct in Research**:** I, as a graduate student of Korea Advanced Institute of Science and Technology, hereby declare that I have not committed any act that may damage the credibility of my research. This includes, but is not limited to, falsification, thesis written by someone else, distortion of research findings, and plagiarism. I confirm that my dissertation contains honest conclusions based on my own careful research under the guidance of my advisor.

MEE
20173610

하헌학. 분자 감지를 위한 대면적 그래핀 플라즈몬 소자 제안. 전기 및 전자공학부. 2019년. 36+ iv 쪽. 지도교수: 장민석. (한글 논문)

Heonhak Ha. Design Large-Scale Graphene Plasmon Sensor for Molecular Detection. School of Electrical Engineering. 2019. 36+ iv pages. Advisor: Min-Seok Jang. (Text in Korean)

초 록

지난 수년 간 분자 센서 산업은 점점 더 거대해져 왔고, 보다 많은 정보를 얻기 위해 고해상도 분자 센서에 대한 연구가 증가되어 왔다. 하지만 현재 연구되고 있는 단일 분자 센서들은 상용화 되기에는 민감도가 낮고 공정상 대량으로 생산하기에 어려움이 있었다. 이런 문제점을 해결하기 위해 본 학위논문에서는 민감도를 증대시키기 위한 이론적인 방법들을 분석하여, 대면적으로 제작이 가능하면서도 기존의 연구들보다 민감도가 증대된 소자를 제안한다.

먼저 기존의 소자들이 대면적으로 제작이 불가능한 이유는 분자를 감지하는데 물리적으로 패터닝된 구조를 사용하기 때문이다. 물리적으로 패터닝된 그래핀은 그래핀의 가장자리에 결함이 필연적으로 생기게 되고 그로 인해 민감도에 영향을 주게 된다. 또한 전자 빔 리소그래피 공정은 직렬 공정이기 때문에 병렬화 하기 힘들어 대면적으로 제작이 불가능하다. 그러므로 우리는 본 학위논문에서 반복적인 산화 및 식각 공정을 통해 제작된 주기적인 구조를 갖는 기판을 사용하여 그래핀의 물리적 패터닝 없이 그래핀 플라즈몬을 발생시키는 소자를 제안한다.

또한 그래핀 플라즈몬과 광자 간 낮은 상호작용 때문에 생기는 낮은 민감도 문제를 해결하기 위해 우리는 2.1 절에서 민감도를 증대시키는 공진 구조와 공진 구조의 중첩을 통해 민감도를 큰 폭으로 향상시키는 구조에 대하여 이론적으로 분석하였다. 2.3 절에서는 2.1 절에서 분석한 정보를 바탕으로 대면적 제작이 가능한 그래핀 플라즈몬 공진 중첩 소자를 제안하고 소자의 최적조건을 계산하였다. 그리고 나아가 3 장에서는 제안 소자가 분자 감지기로서 어떤 성능을 보이는지 보여줬다.

핵 심 낱 말

그래핀 플라즈몬, 분자 감지, 센서, 대면적, 공진 중첩

Abstract

Over the last few years, the molecular sensor industry has become larger and more research is being done on high-resolution molecular sensors to get more information. However, the single molecular sensors currently being studied are not sensitive to commercialized and have difficulty to make devices on a large scale. In order to solve these problems, this thesis analyze the theoretical methods for increasing the sensitivity, and propose a device which can be produced in a large scale and has a higher sensitivity than the previous studies.

First, the reason why conventional devices cannot be fabricated in large area is because they used physically patterned graphene structures to detect molecules. Physically patterned graphenes will inevitably lead to defects at the edges of the graphene, thereby reducing sensitivity. In addition, since the electron beam lithography process is a serial process, so it is difficult to parallelize it, making it impossible to manufacture a large area. Therefore, in this thesis, we propose a device that excites graphene plasmon without physical patterning of graphene using a periodic substrate fabricated through repetitive oxidation and etching processes.

Also, in order to solve the low sensitivity problem caused by low interaction between graphene plasmon and free space photon, we theoretically analyze the multiscale structures that greatly improves sensitivity through superposition of the resonance structures in section 2.1. In section 2.3, we propose a large scale multiscale structure based on the information analyzed in section 2.1 and calculate optimum conditions of the device. And finally, we show how the proposed device performs as a molecular sensor in section 3.

Keywords

Graphene Plasmon, Molecular Detection, Sensor, Large-Scale, Multiscale Structure

목 차

목 차 i
그림목차 iii

제 1 장 서론 1
1.1 기존의 물질 감지 기술과 한계 1
1.2 그래핀 플라즈몬 2
1.2.1 그래핀 플라즈몬 스펙트럼 2
1.2.2 그래핀 리본 공진 조건 4
1.3 그래핀 플라즈몬 감지기 5
1.4 리본 구조 제작의 한계와 해결 방안 6

제 2 장 시뮬레이션 결과 및 해석 8
2.1 공진 중첩 구조 8
2.1.1 기존의 공진 구조 8
2.1.2 공진 중첩 구조 시뮬레이션 9
2.1.3 결과 및 해석 10
2.2 플라즈모닉 크리스탈 구조 12
2.2.1 주기 구조에 의한 효과 12
2.2.2 주기 구조를 사용한 플라즈모닉 크리스탈 구조 시뮬레이션 13
2.2.3 결과 및 해석 14
2.3 멀티스케일 공진 구조 17
2.3.1 기존의 공진 중첩 구조 17
2.3.2 새로운 제안 구조 및 simulation setup 18
2.3.3 너비에 따른 그래핀 플라즈몬 공진 조건 20
2.3.4 기판 두께에 따른 Fabry-Perot 공진 조건 22
2.3.5 슬릿 두께에 따른 빛-소자 간 상호작용 24

제 3 장 분자 감지 시뮬레이션 27
3.1 공진 점 이동을 통한 분자 감지 27
3.1.1 이론 27
3.1.2 Simulation setup 및 결과 해석 28
3.2 분자의 진동 모드를 통한 분자 감지 29
3.2.1 이론 29
3.2.2 Simulation setup 및 결과 해석 30

제 4 장 결론.....33

참고문헌.....34

약력.....36

그 림 목 차

그림 1. 기존 나노 바이오 센서 소자.....1
그림 2. 그래핀 경계 조건.....3
그림 3. 그래핀 리본.....5
그림 4. 중적외선 진동 모드.....6
그림 5. 반복적인 산화 및 식각 공정.....7
그림 6. 기존 공진 구조.....8
그림 7. 공진 중첩 구조 계산.....9
그림 8. 주기 구조에 의한 밴드갭.....12
그림 9. 플라즈모닉 크리스탈 구조.....13
그림 10. 플라즈모닉 크리스탈 소자 흡수율 계산.....14
그림 11. 최대 흡수율 및 전계.....15
그림 12. 브래그 반사체와 플라즈모닉 소자.....16
그림 13. 기존의 공진 중첩 구조.....17
그림 14. 제안된 공진 중첩 구조.....18
그림 15. 상호작용 요소.....19
그림 16. 그래핀 플라즈몬 공진 계산.....20
그림 17. 모드 여기 이론.....21
그림 18. 입사각을 통한 다크 모드 발현.....22
그림 19. 기판 두께에 따른 흡수율 변화.....23
그림 20. x방향 전계.....24
그림 21. 슬릿 두께에 따른 흡수율 변화.....24

그림 22. 금속 슬릿의 두께와 반사 위상 및 커플링 변화.....25
그림 23. 그래핀 플라즈몬과 금속 표면 플라즈몬 비교.....27
그림 24. 그래핀 플라즈몬에 의한 공진 이동.....28
그림 25. 기존의 진동 모드 탐지 연구.....30
그림 26. 물질의 유전율.....31
그림 27. 진동 모드 감지 계산.....32

제 1장 서론

의료 및 화학 분야에서는 물질을 탐지하는 기술을 필요로 하기 때문에 그 수요에 맞춰 감지 기술은 연구되어 왔다. 과학 기술의 발전과 함께 현재의 의료 및 화학 기술은 분자 수준의 탐지 기술을 필요로 하여 감지 기술 또한 단일 분자 수준을 감지 하기 위해 많은 연구가 진행되어왔다. 또한, 4 차 산업혁명이 대두되며 산업 혁명의 핵심 기술 중 하나인 고감도 분자 감지 기술에 대한 연구가 더욱 박차를 가하고 있는 상황이다. 현재 그래핀 플라즈몬, 라만 산란 법 등 여러가지 기술을 통해 단일 분자 감지 기술을 개발하기 위해 노력 중이나, 민감도의 한계, 공정의 어려움 등의 이유로 양산이 어려워 많은 연구진이 다른 물질과 구조 및 공정 방법을 연구 및 개발하고 있다.

1.1 기존의 물질 감지 기술과 한계

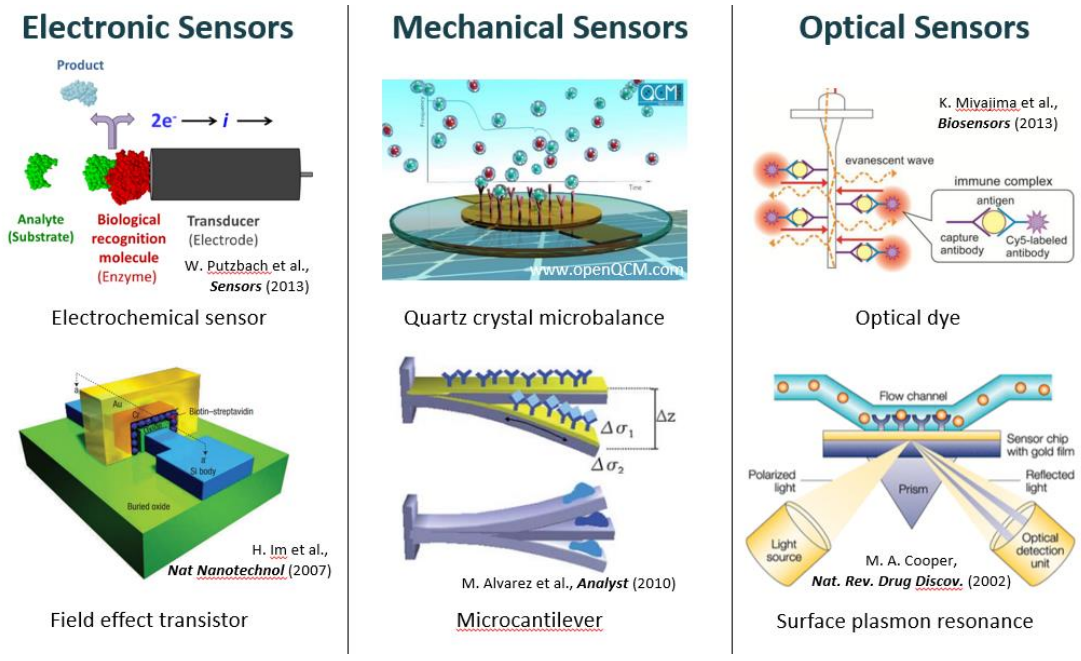

그림 1. 다양 한 감지 방법을 사용하는 기존 나노 바이오 센서 소자

기존의 물질 감지 방법에는 전기적 성질을 이용한 방법, 물리 및 기계적 성질을 이용한 방법,

광학적 성질을 이용한 방법 등이 있다. 전기적인 방법으로는 생체 분자들의 산화와 환원 반응에 의한 전자의 발생을 이용하여 전류 신호의 변화를 탐지하거나 생체 분자가 전계 소자에 붙어 축전 용량을 변화시켜 전류 변화를 감지하는 방법 등이 있다 [1, 2]. 즉, 대부분 생체 분자에 의한 전기적 성질 변화를 이용하여 전류의 변화를 감지해내는 방법이다. 그리고 물리적인 감지 방법은 분자의 무게가 추가되어 공진 점이 바뀌는 Quartz Crystal Microbalance(QCM)이나 질량 변화 때문에 감지 막대의 휘는 정도가 변하는 Micro cantilever 등 직접적인 질량의 변화를 감지해내는 방법이다 [3]. 광학적인 방법에는 표지(labeling) 방법을 이용해 특정 분자간 결합 시 방출되는 빛을 감지하는 방법이나, 물질의 광학적 특성인 굴절률 변화를 측정하는 방법 등이 있다 [4, 5]. 앞서 설명한 방법들은 모두 표지 방법을 이용한 연구들이기 때문에 극히 제한적인 분자만 탐지 할 수 있었다. 본 연구는 2 가지 광학적 방법 – 분자에 의한 공진 점 이동 현상과 분자의 고유 진동 및 회전 모드를 탐지하는 방법 - 이용한 단일 분자를 감지 가능한 소자를 제안 할 계획이다. 본 연구는 그래핀 플라즈몬을 사용하여 빛을 몹시 좁은 공간에 가두어 분자와 상호작용을 높여 기존의 소자들보다 민감도를 훨씬 높여 단일 분자 감지를 가능하게 할 것이다.

1.2 그래핀 플라즈몬

그래핀은 높은 열전도성, 높은 전하 이동도, 특이한 광학적 특성, 정전기 게이팅을 통한 쉬운 제어 등의 다양한 장점을 가지는 2 차원 물질이다. 그래서 Novoselov 와 Geim 이 발견한 이래로 다양한 분야에서 그래핀을 응용한 연구가 진행되어왔다 [6, 7]. 특히 그래핀은 리본 형태의 공진기를 제작할 경우 자유 공간 파장보다 100 배 이상 작은 파장을 가지는 빛으로 집약 시킬 수 있기 때문에 빛을 집약 시키는 특성이 필요한 분자 감지기술이나 광학 변조기, 메타 물질과 메타 표면 등의 연구 분야에 이용되어왔다 [8, 9, 10].

1.2.1 그래핀 플라즈몬 스펙트럼

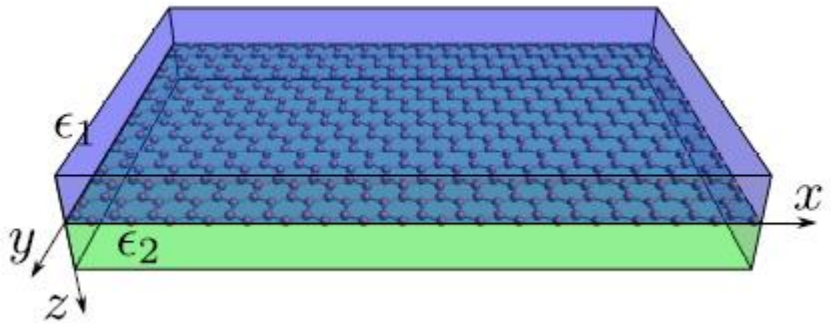

그림 2. 서로 다른 두 물질 사이에 존재하는 그래핀 [11]

그래핀이 그림 2 와 같이 서로 다른 두 물질 사이에 존재한다고 가정하면 우리는 p-편광 빛에 대해 전계와 자계를 아래의 식과 같다고 가정 할 수 있다 [11].

$$\mathbf{E}_j = \left(E_{j,x}\vec{\mathbf{x}} + E_{j,z}\vec{\mathbf{z}}\right)e^{iqx}e^{-\kappa_j|z|}$$

$$\mathbf{B}_j = B_{j,y}e^{iqx}e^{-\kappa_j|z|}\vec{\mathbf{y}}$$

ε_1을 가지는 물질에서 j = 1 이고, ε_2를 가지는 물질에서 j = 2 이다. 위의 식을 맥스웰 방정식을 통하여 전개하면 아래와 같이 된다.

$$E_{j,x} = isgn(z)\frac{\kappa_j c^2}{\omega\epsilon_j}B_{j,y}$$

$$E_{j,z} = -\frac{qc^2}{\omega\epsilon_j}B_{j,y}$$

$$\kappa_j^2 = q^2 - \omega^2\epsilon_j/c^2$$

위의 식을 z=0 에서 경계조건을 풀어준다면 아래의 식과 같이 되고, 그래핀 내에서의 dispersion relation 을 구할 수 있다.

$$\frac{\epsilon_1}{\kappa_1(q,w)} + \frac{\epsilon_2}{\kappa_2(q,w)} + i\frac{\sigma(\omega)}{\omega\epsilon_0} = 0$$

위의 식을 보다 간단한 형태로 만들기 위하여 그래핀 내에서 손실이 없으며, $q \gg \sqrt{\epsilon}\omega/c$ 이고

$\varepsilon=(\varepsilon_1+\varepsilon_2)/2$ 라 가정하면 아래와 같이 그래핀 플라즈몬의 파장에 관한 식을 얻을 수 있다 [11].

$$\lambda_p = \frac{E_F e^2}{\epsilon_0 \epsilon \hbar^2 \omega^2}$$

1.2.2 그래핀 리본 공진 조건

단순히 그래핀 플라즈몬의 파장을 계산 할 수 있다고 해서 그래핀 플라즈몬이 여기가 되는 것은 아니다. 그래핀 리본 구조가 플라즈몬을 여기 시키기 위해서는 다음과 같은 조건을 만족시켜야 한다. 그래핀 플라즈몬이 여기 되었을 때, 가지는 파 벡터를 k_{p}라고 하자. 그래핀 플라즈몬은 리본 구조 내에서 반사와 진행을 겪게 되는데, 이 때, 그래핀 플라즈몬의 보강 간섭 조건을 구하면, 2 번의 반사와 2 번의 리본 너비만큼의 진행을 한 경로 차가 2π 의 정수배가 되어야 하므로 아래의 식을 따른다.

$$2\mathrm{Re}\{k_{\mathrm{p}}\}W + 2\phi = 2n\pi$$

위의 식에서 W 는 리본의 너비이고, ϕ 는 그래핀 리본의 끝에서 반사 될 때의 위상 변화이다. n=1 일 때의 공진 조건에서 일반적으로 $\phi \approx 0.35\pi$이다 [12]. 위의 조건을 만족하는 경우에 그림 3-(b)와 같이 그래핀의 흡수 스펙트럼에서 공진 점이 관찰되며 공진하지 않는 경우와 공진하는 경우 그림 3-(c)와 그림 3-(d)과 같은 Ex field profile 을 갖는다.

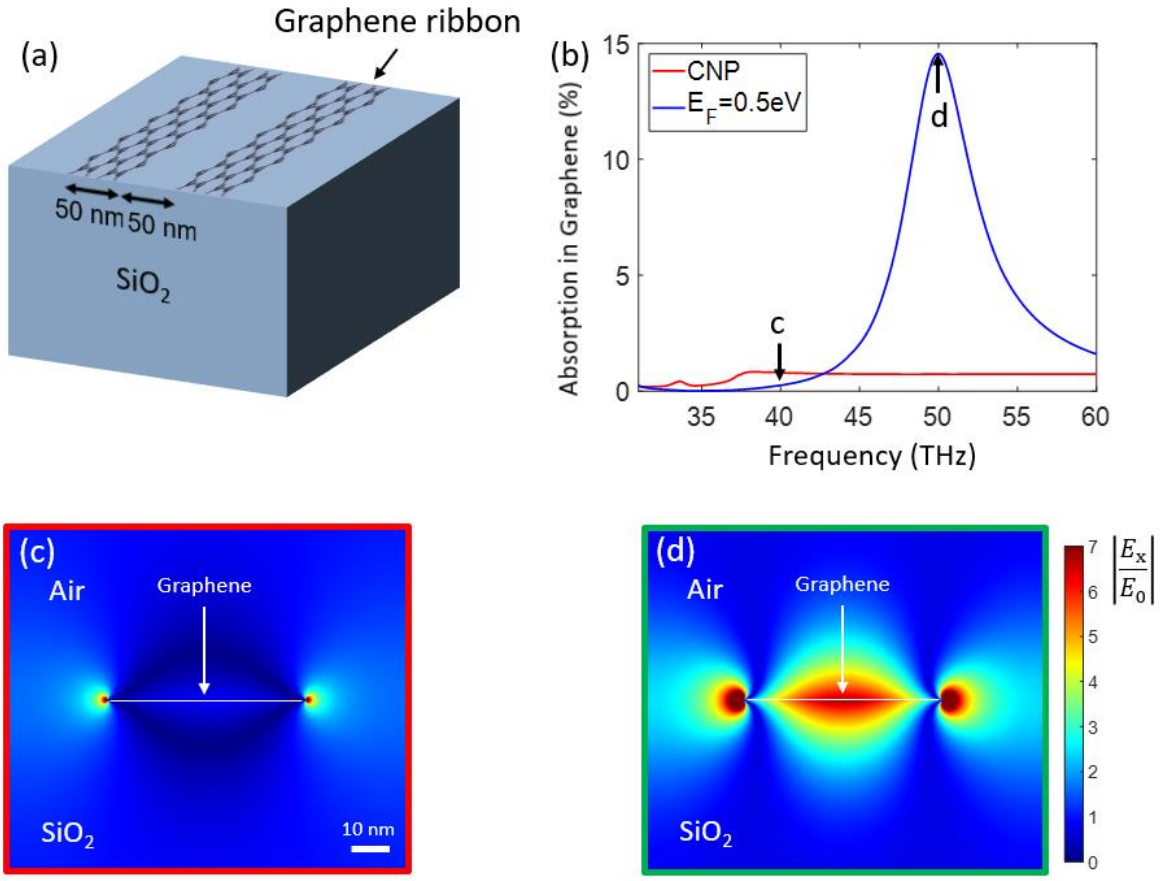

그림 3. 리본 구조에서의 그래핀 플라즈몬 (a) 리본 구조 개형 (b) 그래핀에서의 흡수율 (c) 공진 조건을 만족하지 않는 상태에서 E_x 전계(f = 40 THz) (d) 공진 조건을 만족하는 상태에서 E_x 전계 (f = 50 THz)

1.3 그래핀 플라즈몬 센서

분자의 진동 모드는 그림 4 과 같이 결합의 종류나 결합을 이루는 원자의 배합에 따라 서로 다른 고유한 진동 모드를 가지고 있다 [15]. 이런 분자 고유의 진동 모드들은 중적외선 영역 대에 분포하고 있어 가시광을 사용한 감지 소자들에 적용되기 힘들었다. 하지만 그래핀 플라즈몬을 이용한 연구들이 진행됨에 따라 이런 진동 모드는 그래핀 플라즈몬과 상쇄 간섭을 일으키며 스펙트럼에 움푹 파인 듯한 형태의 모양을 갖게 한다 [8, 14, 16]. 분자의 고유 진동 모드를 사용한 감지 기술은 비표지 방식(non-labeling method)이기 때문에 사전 표지를 입력하는 단계가 필요 없어 공정상 쉬우며 직접적으로 분자를 바로 판별 할 수 있어 결과를 해석하는 데에도 유리하다. 그래서 실제로 분자의 진동 모드를 탐지하기 위하여 다양한 구조와 물질을 이용한 연구들이

진행되고 있다 [8, 13, 14]. 하지만 진동 모드를 사용한 감지 기술의 민감도는 낮은 편이라 민감도를 높이기 위한 연구가 절실한 상황이다.

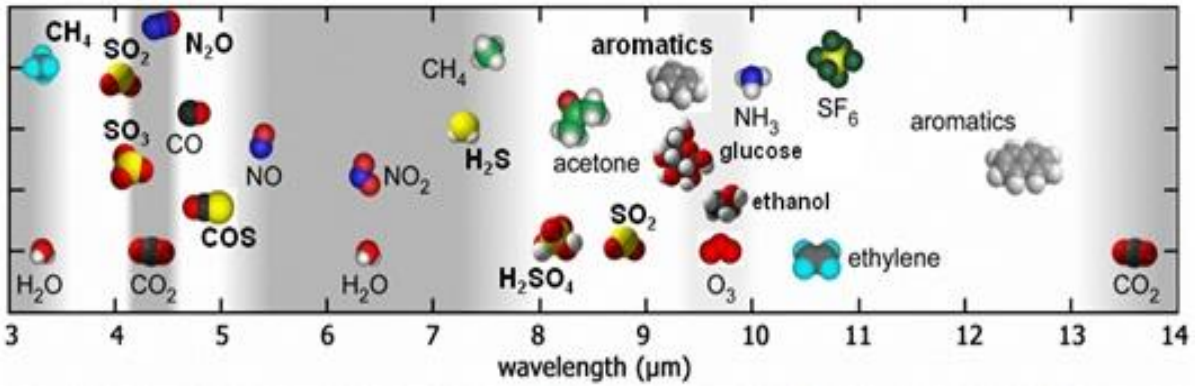

그림 4. 중 적외선 영역에서의 분자 진동 모드[15]

1.4 리본 구조 제작의 한계와 해결 방안

지금까지 설명한 그래핀 플라즈몬의 발생 방법과 그것을 이용한 연구들은 모두 그래핀 리본 구조를 제작하여 소자를 제안하였다. 이 그래핀 리본 구조를 제작하기 위해서는 전자 빔 리소그래피(electron-beam lithography)이라는 특수한 공정이 사용된다. 전자 빔 리소그래피 공정은 약 20 nm 의 해상도를 가지는 초고해상도의 패턴을 정확하게 전사할 수 있는 능력을 가지고 있다. 그러므로 수십 나노미터 너비의 길이를 가지는 리본 구조의 경우에 전자 빔 리소그래피 공정이 필수적이었다. 하지만 몹시 높은 사용료와 장비 가격, 국내에 이용 가능한 장비가 많이 없는 점, 그리고 조사 할 수 있는 전자 빔의 범위가 몹시 좁다는 단점들이 존재한다.

이런 문제점을 해결하기 위해 가능한 공정 방법을 찾던 도중 윤준보 교수님의 연구실에서 포토리소그래피만을 사용해 10nm 의 너비에 가까운 실리콘 주기 구조를 제작하였다는 논문을 발표하였다 [17]. 그림 5 와 같이 Spacer etching 기술을 통해 몹시 작은 두께의(~100nm) 주기 구조를 만들고 그 주기 구조를 반복적인 산화와 식각 공정을 통해 약 10nm 두께를 가지는 구조를 제작하는 방식이다.

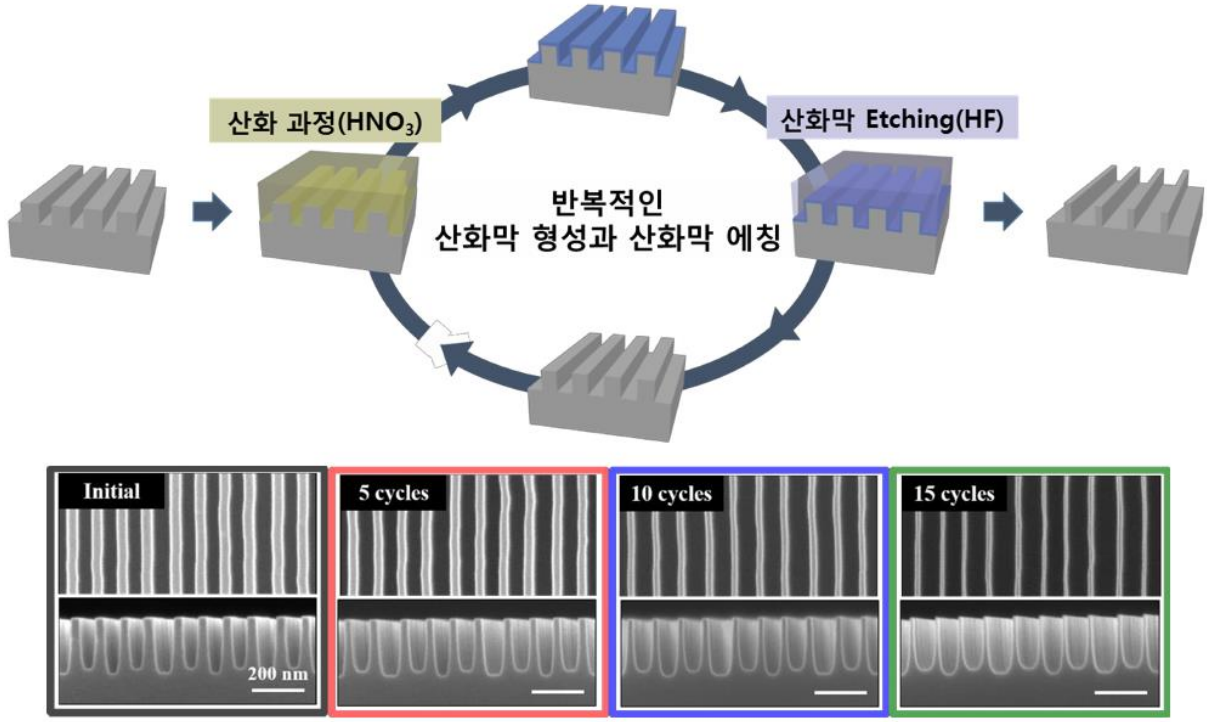

그림 5. 반복적인 산화와 식각 공정을 통한 10nm 주기 구고 제작 공정 [17]

위의 공정을 통해 제작한 주기 구조를 이용하면 그래핀 패터닝 없이 그래핀 리본의 역할을 하는 구조를 제작 할 수 있을 것이라고 생각하여 소자 제안을 위한 계산을 행하였다.

제 2 장 시뮬레이션 결과 및 해석

2.1 공진 중첩 구조

2.1.1 기존의 공진 구조

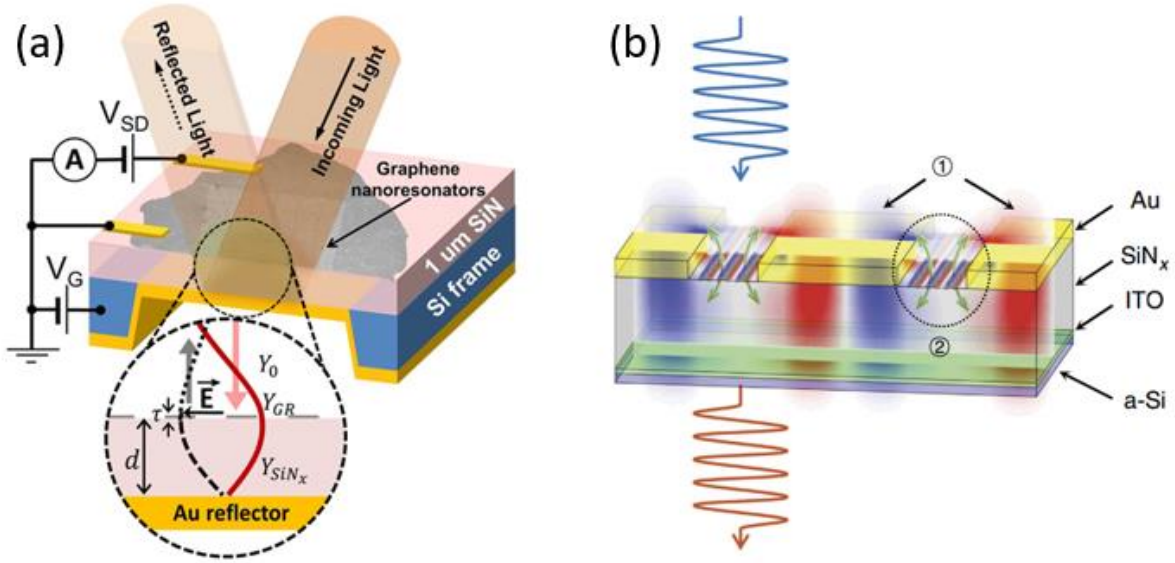

그림 6. 다양한 공진 구조 (a) Fabry-Perot 공진 구조를 이용한 Salisbury Screen 소자 (b) 금속 슬릿을 사용한 이상 광학 투과(EOT) 현상을 이용한 소자

그래핀은 단일 원자 층으로 이루어져 있음에도 불구하고 상대적으로 높은 흡수율(2.3%)을 가진다 [6]. 하지만 단일 원자 층의 물리적 한계 때문에 특별한 구조 없이는 빛과의 상호작용이 매우 약한 편이다. 그래핀과 광자 간의 상호작용을 증대시키기 위해 그래핀 공진기, Fabry-Perot 공진기, 금속 구조, 포논-폴라리톤 산란체 등의 다양한 구조를 이용한 연구들이 진행되었다 [18,19]. 각각의 구조체는 광자와 그래핀 간의 상호작용을 어느 정도 증대 시켰으나 그래핀에서 모두 흡수가 일어나게 하는 데에는 무리가 있었다. 만약 각각의 공진 구조들을 한 소자 내에서 결합 시킬 수 있다면 그래핀과 빛의 상호작용이 최대가 될 것이라고 생각하여 시뮬레이션을 진행하였다.

2.1.2 공진 중첩 구조 시뮬레이션

공진 중첩 구조를 알아보기 위해 나는 유한 차분 시간 영역 법(Finite-Difference Time-Domain, FDTD)을 사용하여 소자에 대한 광 응답을 계산하였다. FDTD 는 정해진 공간 내에서 빛의 전파에 따른 Maxwell 방정식을 업데이트 방정식을 통해 계산하는 프로그램이다.

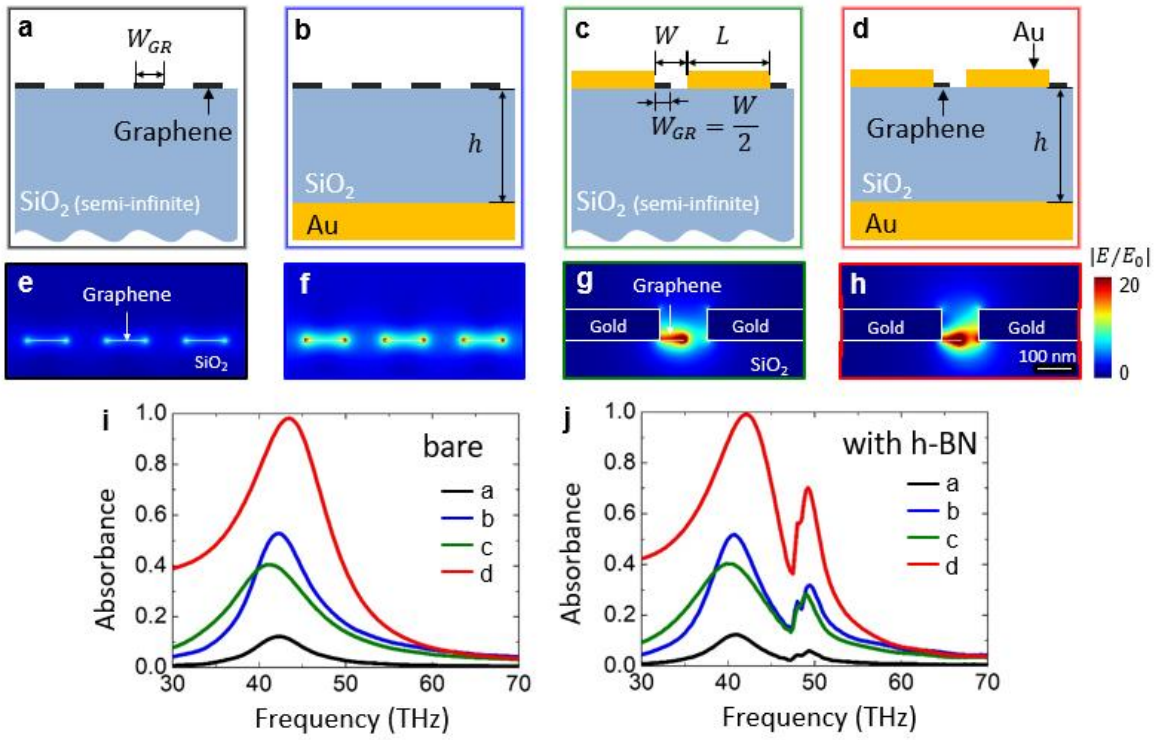

그림 7. (a) 그래핀 리본 구조 (b) Fabry-Perot 공진 구조 (c) 금속 슬릿 구조 (d) 공진 중첩 구조 (e)~(h) 각 구조에 대한 공진 점에서의 전계 (i) 그래핀 흡수율 (j) 분자 센싱

본 시뮬레이션은 공진 구조의 효과와 중첩의 효과를 각각 알아보기 위해 어떤 증대 구조도 없는 단순 그래핀 리본만 실리콘 다이옥사이드 기판 위에 존재하는 경우와 후면 반사 판을 통해 Fabry-Perot 공진 조건을 통해 그래핀의 상호작용을 증대시키는 구조, 금속 슬릿을 통해 전계의 강화를 이용하고 image charge 를 이용해 그래핀 리본 구조와 동치의 형태로 만들어줘 그래핀의 상호 작용을 증대시킨 구조, 그리고 마지막으로 Fabry-Perot 공진과 금속 슬릿에 의한 전계 효과를 모두 포함하는 구조를 계산하고 비교해 보았다. 시뮬레이션에서 사용된 그래핀의 전도도는 아래의 식을 사용했다.

$$\sigma(\omega) = \frac{2ie^2T}{\pi\hbar(\omega + i\Gamma)}\log[2\cosh(\frac{E_F}{2T})] + \frac{e^2}{4\hbar}\left(0.5 + \frac{1}{\pi}\tan^{-1}\frac{\omega - 2E_F}{2T}\right)$$
$$- \frac{i}{2\pi}\log(\frac{(\omega + 2E_F)^2}{(\omega - 2E_F)^2 + (2T)^2})$$

그래핀의 유전율은 다시 아래의 식을 따르게 된다.

$$\epsilon_{\mathrm{GR}} = 1 + i\frac{\sigma(\omega)}{\omega\epsilon_0 t}$$

본 시뮬레이션은 상온(room temperature) (300K)이고, 그래핀의 이동도는 1000 cm^2/Vs 이며 그래핀의 두께 t 는 0.34nm 로 설정하였다. 구조 a 와 b 의 경우 그래핀 구조만이 존재하여 리본의 너비는 60nm, 주기는 120nm 로 설정하였고, 구조 c 와 d 의 경우는 금속 슬릿의 전계 효과 강화를 위해 슬릿 사이의 간격은 60nm, 총 주기(L+W)는 720nm 로 설정하였다. 그리고 각각 구조 b 와 d 의 다이옥사이드 두께는 Fabry-Perot 공진 조건을 만족하는 값으로 설정 되었다.

2.1.3 결과 및 해석

그림 e 부터 h 까지는 공진 주파수에서의 전계를 나타낸 그림이다. 그림 e 를 보면 그래핀 리본 공진기에 의해 플라즈몬이 생성된 것을 알 수 있다. 하지만 세기는 4 개의 구조 중에 가장 약한 것을 알 수 있다. 실제로 그림 i 의 흡수율을 보면 약 13% 가량만큼 빛을 흡수하고 있다. 패터닝되지 않은 단일 층을 가지는 그래핀(2.3%)에 비하면 많은 편이나 여전히 적은 수치이다. 다음으로 Fabry-Perot 공진 조건을 도입해 빛과 그래핀 플라즈몬 간의 상호작용을 높인 구조 b 를 보자. 그림 f 의 전계를 보면 확연히 e 에 비해 세기가 강해진 것을 볼 수 있다. 이는 그래핀 플라즈몬이 위치한 곳에 공진에 의한 보강 간섭이 일어나 효과를 증폭시켰기 때문이다. 실제로 흡수율은 50%에 가까운 수치를 달성하여 a 구조에 비해 4 배 가까이 증대되었음을 알 수 있다. 금속 슬릿을 사용한 구조 c 또한 상호작용을 증대 시킴을 알 수 있다. 그래핀 리본의 너비가 금속 슬릿에 가려져 실제 그래핀이 차지하는 영역은 a 구조의 절반인 30nm 수준이다. 하지만 그림 g 를 보면 금속 슬릿에 의해 가려져 있더라도 금속 구조가 빛을 그래핀 플라즈몬으로 집약시켜

높은 흡수율을 가짐을 알 수 있다. 그림 i 를 보면 a 구조에 비해 3 배가량 증대된 40%의 흡수율을 보인다. 마지막으로 구조 d 의 경우 구조 b 와 c 의 공진 구조가 합쳐진 구조이다. 그림 h 의 전계를 보면 f 나 g 에 비해 더 강한 전계가 모이는 것을 확인 할 수 있다. 특히 놀라운 점은 단일 그래핀 층 만으로도 공진 점에서 흡수율을 100%로 만들 수 있다는 점이다.

위의 소자 d 의 경우 다양한 공진 조건이 한 소자 내에서 합쳐지는 경우 그래핀 플라즈몬과 광자 간의 상호작용이 증대되는 것을 확인하였다. 하지만 모든 경우가 상호작용을 증대시키는 것은 아니다. 각각의 공진 구조가 독립적으로 그래핀 플라즈몬에 영향을 줄 때에 중첩 구조 상에서 효과가 있다. 위의 경우를 보면, 그래핀 리본의 너비에 의해서만 결정되는 그래핀 플라즈몬 공진 구조, 금속 슬릿 사이의 공간(L)에 따라 결정되는 수평 공진 구조, 그리고 후면 반사판에 의한 Fabry-Perot 수직 공진 구조는 모두 독자적으로 그래핀에서의 흡수율을 증가시키는 매커니즘이다. 그래핀 공진 구조는 다음의 조건을 만족 할 때 형성된다. 그래핀 리본의 내부에서 플라즈몬이 진행 할 때, 플라즈몬은 리본의 양 끝 단에서 반사되어 리본 내부를 반복 진행한다. 2 번의 반사와 그래핀 리본의 너비를 2 번 진행한 빛의 경로 차가 보강 간섭 조건인 2π의 정수 배를 만족하면 그래핀 플라즈몬이 여기 된다. 이 때 동일한 주파수에서 공진 조건을 만족시키는 것은 단순히 그래핀 리본의 너비뿐이다. 금속 슬릿의 역할은 공진을 만족시킨다기보다는 전계의 세기를 강화하는데 목적이 있다. 외부에서 조사된 빛은 전계를 가지고 있고, 자연스레 전압을 가지고 있는 상태이다. 이 때, 금속 슬릿은 금속에서 전압강하가 일어나지 않기 때문에 빛의 모든 전압은 금속 슬릿 사이 공간에서 일어나서 빛이 금속 슬릿 사이로 모이는 역할을 하게한다. 또한 금속의 영상 전하로 인해 그래핀 리본 구조를 형성하기 위해 기존의 그래핀 리본 구조보다 절반의 너비를 가지며 금속 슬릿에 붙어있는 형태로 제작되어야 같은 공진 조건을 가질 수 있다. 마지막으로 Fabry-Perot 에 의한 공진 조건은 빛의 수직 방향 진행에 따른 공진 조건이기 때문에 위의 2 개의 경우와 자동적으로 독립적인 조건을 따른다. 공진 조건은 역시나 후면 반사판에서의 반사와 기판을 2 번 진행하는 동안의 경로 차가 2π의 정수 배를

만족하면 보강 간섭이 일어나 세기가 증대된다. 이에 대한 보다 자세한 설명은 차후에 보강하여 설명할 것이다.

2.2 플라즈모닉 크리스탈 구조

2.2.1 주기 구조에 의한 효과

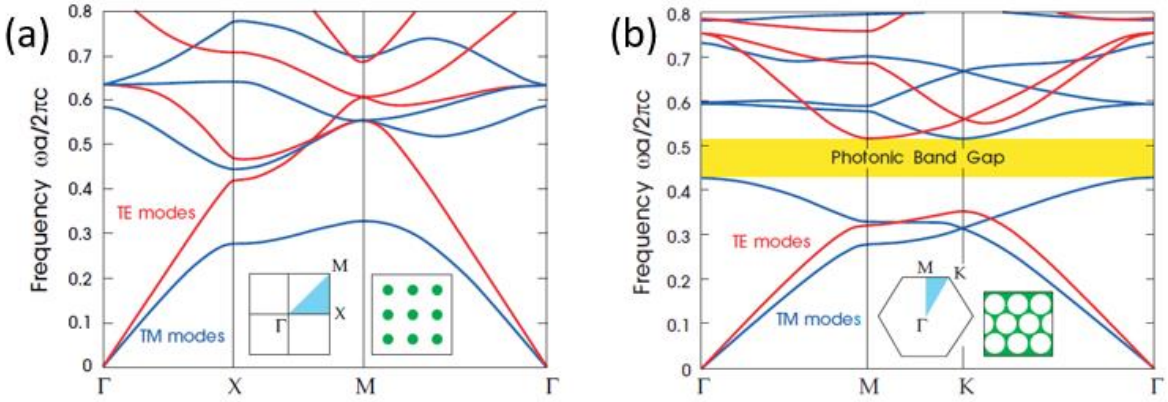

그림 8. (a) 유전체 기둥이 격자 구조를 이루는 경우 밴드 구조 (b) 유전체 내부에 공기 구멍이 육각 구조로 배열돼 있는 경우 밴드 구조 [20]

포토닉 크리스탈에 대한 연구는 오래 전부터 진행되어 왔다. 주기적인 물질 혹은 구조의 배열을 통해 만들어진 구조를 포토닉 크리스탈이라고 하며 이런 구조체는 특별한 능력을 띈다. 원자의 주기적인 배열이 물질의 밴드 구조를 만들듯이 똑같은 원리가 포토닉 크리스탈에도 적용된다. 주기적으로 배열되어 생성된 포토닉 크리스탈은 그림 7 과 같이 배열된 형태에 따라 다양한 밴드 구조를 가진다. 밴드 구조의 특성을 사용해 결함을 이용하여 빛의 경로를 제한하던지, 혹은 빛의 반사 조건을 사용하여 브래그 반사체처럼 활용해 높은 효율의 반사체를 만드는 등 다양한 응용분야에서 연구되고 있다 [21, 22].

우리가 제안한 소자 또한 비슷한 원리를 사용하여 고안되었다. 그래핀주변의 환경을 주기적인 구조를 가지게 한다면 그래핀은 주기적인 환경에 따라 서로 다른 그래핀 플라즈몬 파장을 가질

것이다. 이 상태에서 환경이 변하는 주기를 조정해 준다면 서로 다른 계면에서 일어나는 반사와 진행의 경로 차를 계산해 공진 조건을 만족시켜 줄 수 있을 것이다.

2.2.2 주기 구조를 사용한 플라즈모닉 크리스탈 구조 시뮬레이션

향후 시뮬레이션은 유한 요소 영역 법(FEM)을 사용하여 계산하였다. FDTD 방식은 넓은 스펙트럼에 대한 광 응답을 보기에는 유용하지만 특정 부분 혹은 특정 물질에서의 흡수 등 세밀한 정보들을 얻는데 어려움이 있다. 하지만 FEM 방식은 각 물질별, 영역별로 흡수 스펙트럼을 포함한 다양한 응답특성을 볼 수 있기 때문에 사용하였다.

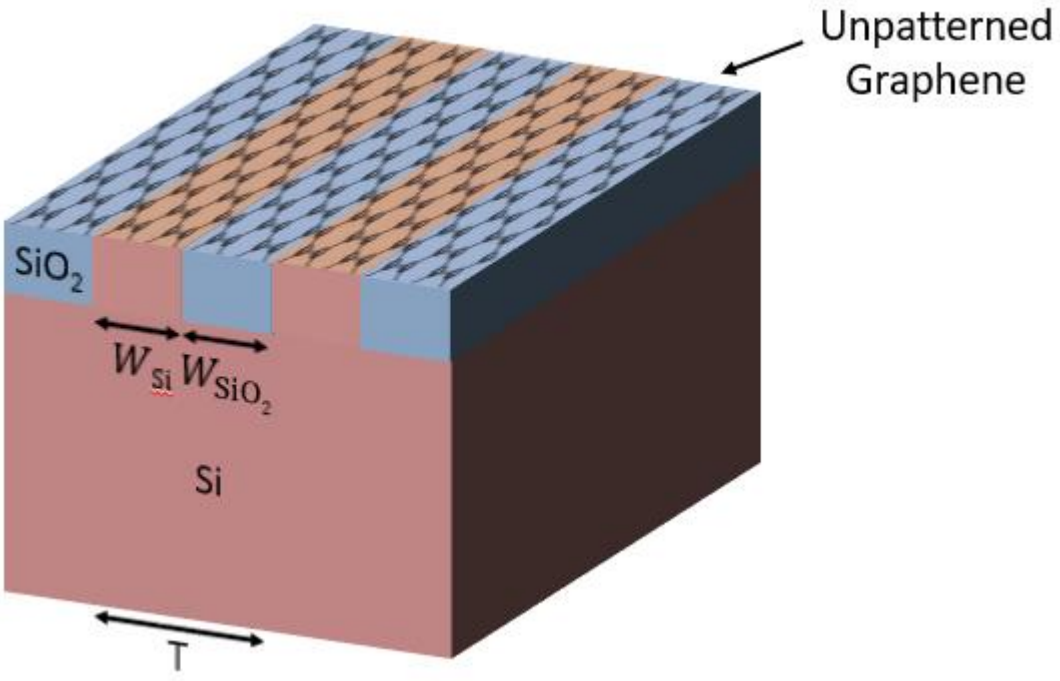

그림 9. 플라즈모닉 크리스탈 소자 구조

플라즈모닉 크리스탈 구조를 계산하기 위해 그림 8 과 같은 구조를 제안하였다. 1.4 에서 언급한 공정 방법을 통해 실리콘 주기 구조를 제작한 후에 그 사이 공간을 실리콘 다이옥사이드로 채운 구조이다. 이 구조의 경우 상부 표면에 편차가 적어 그래핀을 바로 전사 할 수 있어 대면적으로

소자를 제작하기에 용이하다. 소자에서 실리콘과 실리콘 다이옥사이드 부분의 너비를 각각 W_{Si}와 W_{SiO2}로 정의하고 각각의 너비에 따른 그래핀의 흡수율을 통한 응답 특성을 살펴보았다.

2.2.3 결과 및 해석

그림 10의 결과는 각각 너비의 변화에 따른 그래핀 내에서의 최대 흡수율을 나타낸 것이다. 그래핀의 흡수가 가장 큰 부분인 a, b, c 지점에서 그래핀 플라즈몬이 존재하는 것을 알 수 있다. 지점 a의 경우 메인 공진 조건을 만족하기 때문에 가장 강한 전계와 흡수율을 보이고, b의 경우 공진 조건에서 약간 벗어나 있기 때문에 세기가 약하다. 지점 c의 경우 실리콘의 너비가 늘어나면서 high-order 플라즈몬을 여기 시켜 세기가 약해진 것이다.

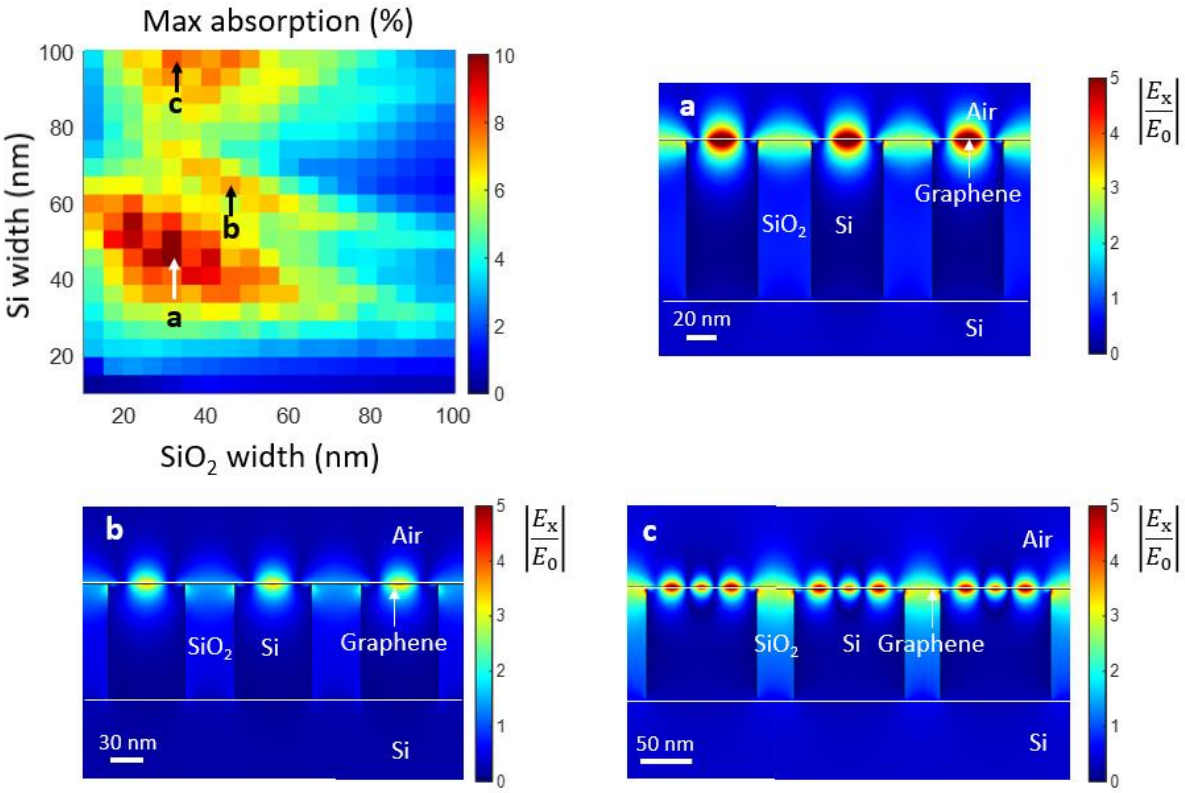

그림 10. 실리콘과 실리콘 다이옥사이드의 너비에 따른 그래핀 흡수율

그러므로 그래핀에서의 흡수가 최대가 되는 지점은 실리콘과 실리콘 다이옥사이드의 너비가 각각 45 nm, 35 nm인 지점 a에서이다. 이 때 구조에서 어떤 일이 일어나는지 알아보기 위해 전계

분석을 실시하였다.

소자의 자세한 수치는 그림 11-(a)와 같다. 이 경우에 그래핀 내부의 흡수가 최대가 되는 지점이고 우리는 플라즈모닉 크리스탈 구조가 그래핀 공진 조건을 만족하여 플라즈몬을 형성한다고 예측하였다. 그림 11-(b)를 통해 우리는 이 구조가 약 38THz 와 53THz 에서 서로 다른 공진 점을 갖는다는 것을 알 수 있다. 실제로 각 경우에 전계 분포를 본 결과 예상했던 대로 보다 세기가 더 큰 11-(c)에서 first-order graphene plasmon 이 생성되고 보다 세기가 약한 11-(d)에서 second-order graphene plasmon 이 생성되는 것을 알 수 있다.

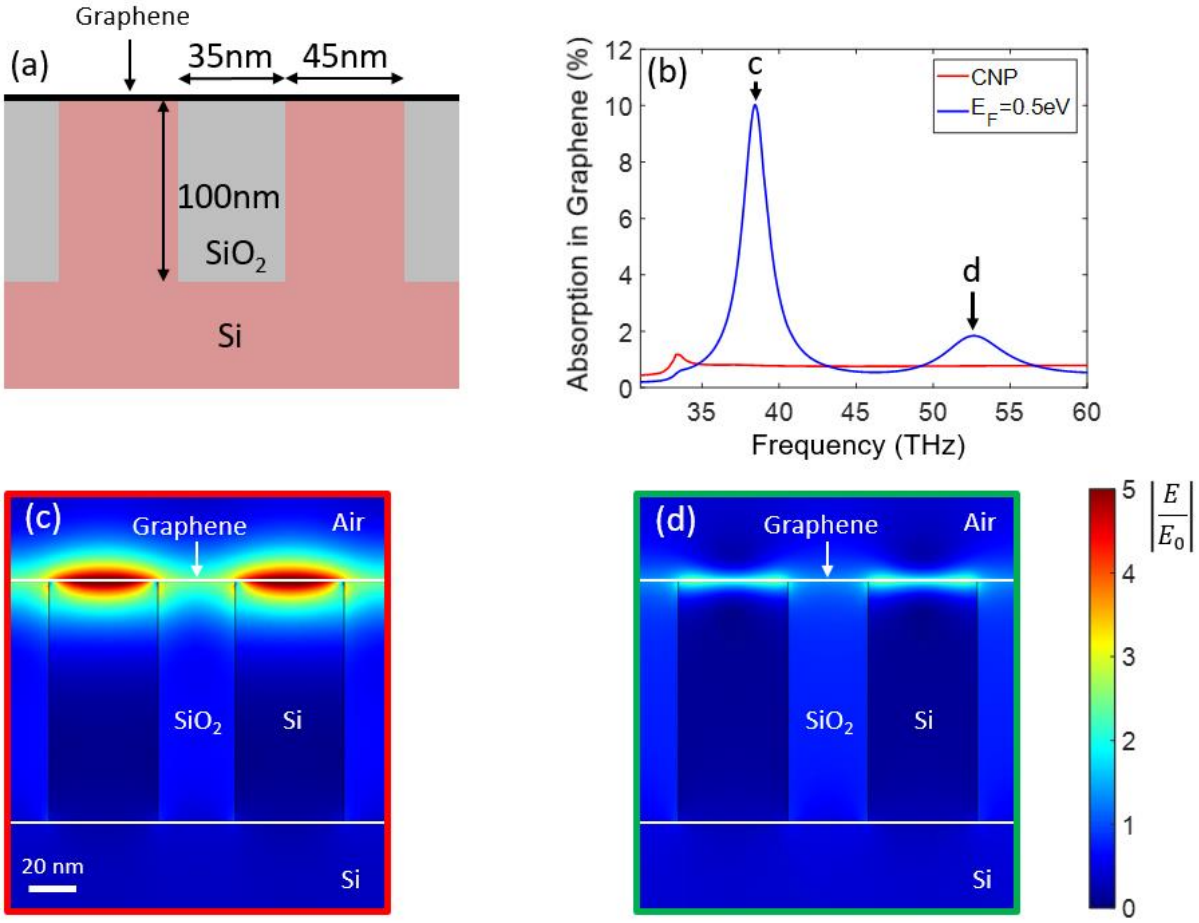

그림 11. (a) 소자 구조 (b) 그래핀에서의 흡수율 (c) First-order graphene plasmon E-field profile (d) Second-order graphene plasmon E-field profile

위의 결과를 해석하기 위해 그래핀 내부에서 플라즈몬이 어떤 식으로 거동하는지에 대해 설명할 것이다.

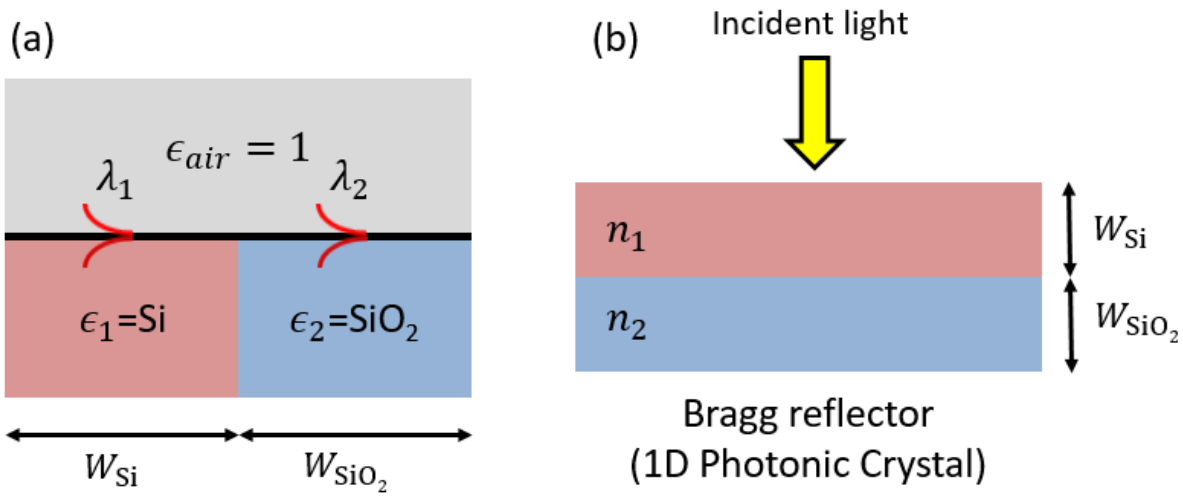

그림 12. (a) 그래핀 내부에서의 플라즈몬 거동 (b) (a)와 동치인

먼저 그림 12-(a)는 플라즈모닉 소자를 확대하여 나타낸 그림이다. 소자의 위에 존재하는 그래핀에 집중하여 상황을 보자. 그래핀의 하부에는 실리콘과 실리콘 다이옥사이드가 서로 다른 너비를 가지며 존재하고 있다. 이런 서로 다른 환경은 그래핀 플라즈몬이 진행하면서 환경이 바뀜에 따라 그래핀을 진행하는 플라즈몬의 파장이 계속 변한다는 것이다. 광학적인 측면에서 생각해 봤을 때, 서로 다른 계면 사이를 빛이 통과할 때 빛의 위상과 세기가 변한다. 이는 플라즈모닉 소자에도 그대로 적용된다. 그러므로 그림 12-(a)를 다시 나타내면 그림 12-(b)처럼 된다. (b)의 입사광의 역할은 그래핀 플라즈몬이 하게 된다. 그리고 n1 을 지나는 빛의 파장은 λ_1 이 될 것이고 n2 를 지나는 빛의 파장은 λ_2 가 될 것이다. 이는 브래그 반사체와 동일한 구조를 띄고 있으며 같은 원리를 통해 보강 간섭 조건을 만족시켜 줄 수 있을 것이다. 먼저 그래핀 플라즈몬의 파장을 구해야 한다. 그래핀과 주변 물질의 경계조건을 풀면 아래의 식과 같이 파장을 계산 할 수 있다.

$$\lambda_p = \frac{E_F e^2}{\epsilon_0 \epsilon \hbar^2 \omega^2}$$

우리는 페르미 에너지를 0.5 eV, 주파수를 41THz 인 경우에 대해서 계산하였다. 유전율 ε 는 주변 환경의 유전율의 평균이므로 $\varepsilon=(\varepsilon_i+\varepsilon_{air})/2$ 이다. 이 경우에 공진 조건을 만족하는 W 값을 특정

할 수 있다. 그리고 이는 시뮬레이션 결과와 거의 일치하는 결과를 보인다. 존재하는 오류의 원인은 유전율이 낮은 물질에서 높은 물질로 진행 할 때 반사되는 위상의 변화가 실제 π 가 아닌 것이 큰 원인이라고 생각한다.

지금까지 플라즈모닉 크리스탈 구조를 통해 최적의 구조 조건을 계산하였다. 하지만 이 구조를 통해 도달한 최대 흡수는 약 10% 정도로 그래핀 리본 구조보다도 적은 결과다. 공정상 이점이 있더라도 효율이 떨어지면 효용가치가 떨어지니 여전히 약한 상호작용 문제를 해결해야만 했다.

2.3 멀티스케일 구조

2.3.1 기존의 공진 중첩 구조

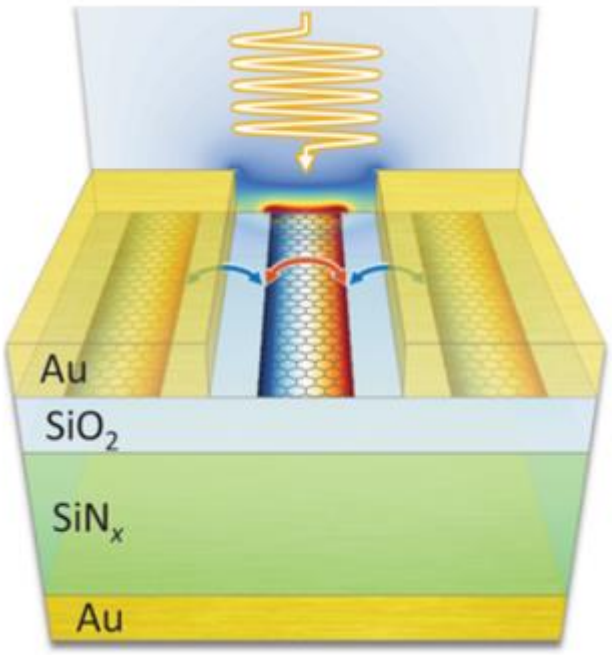

그림 13. 공진 중첩 구조 [10]

기존의 그래핀 플라즈몬과 빛의 상호작용을 높이기 위한 연구는 Fabry-Perot 공진 혹은 이상 광학 효과 등 다양한 방법을 사용하여 진행되어 왔다. 하지만 한 개의 공진구조로는 원하는 만큼의 효율을 얻지 못했다 [18, 19]. 하지만 하나 이상의 공진 구조를 중첩하여 연구한 결과 및 2.1 절

을 보면 그래핀 리본 구조에 2 개의 공진 구조를 중첩 시켰더니 약 100%에 가까운 흡수율을 달성했다 [10].

우리가 제안한 소자 에도 여러가지 공진 구조를 중첩 시키기 위해 그래핀 플라즈몬 공진 조건을 만족하는 너비의 갭을 갖는 금속 슬릿이 추가된 구조를 제안했다.

2.3.2 새로운 제안 구조 및 simulation setup

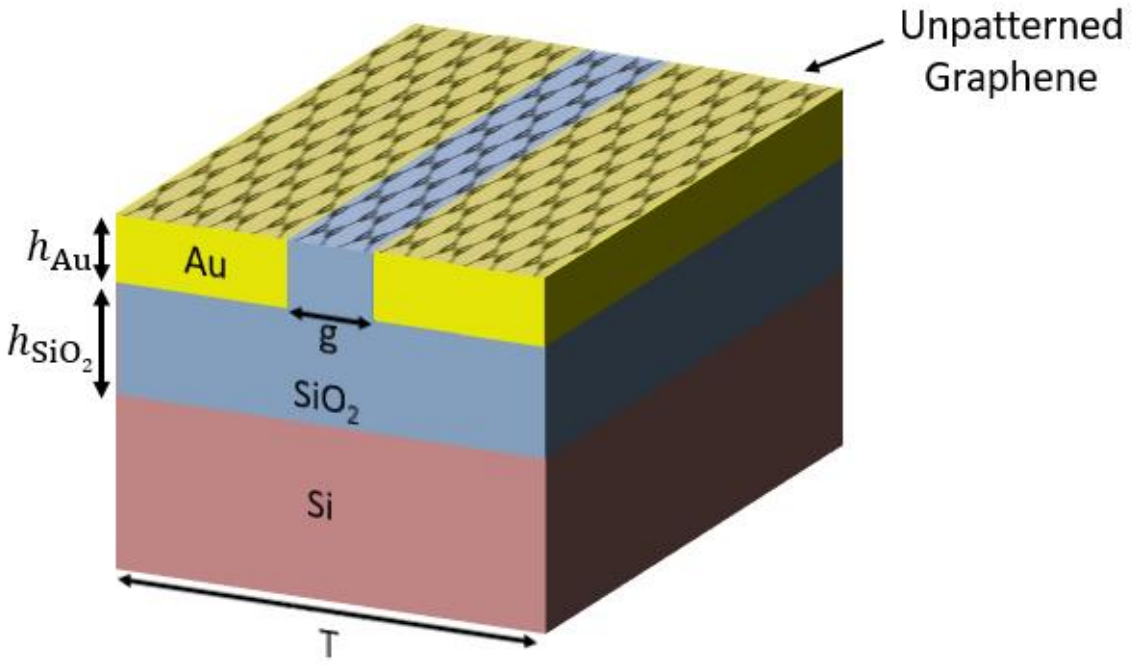

그림 14. 공진 중첩 구조가 포함된 소자

우리는 그림 14 와 같이 실리콘 주기 구조를 산화시켜 실리콘 다이옥사이드 갭과 수직 기판을 갖는 소자에 금속을 추가한 구조를 제안하였다. 위의 제안 구조 또한 소자의 상부가 상대적으로 평평하여 플라즈모닉 크리스탈 구조가 갖는 대면적 제작에 유리하며 금속 구조의 추가에 따른 공진 중첩 현상 때문에 효율이 증가할 것으로 예상했다.

그림 15 를 보면 위의 소자가 어떤 식의 공진 구조들을 갖는지 설명해 놓았다. 위 소자의 그래핀 플라즈몬과 광자의 상호작용을 증대시키는 요소는 3 개가 있으며 모두가 특정 조건을 만족 할

때, 소자의 효율이 최대가 된다.

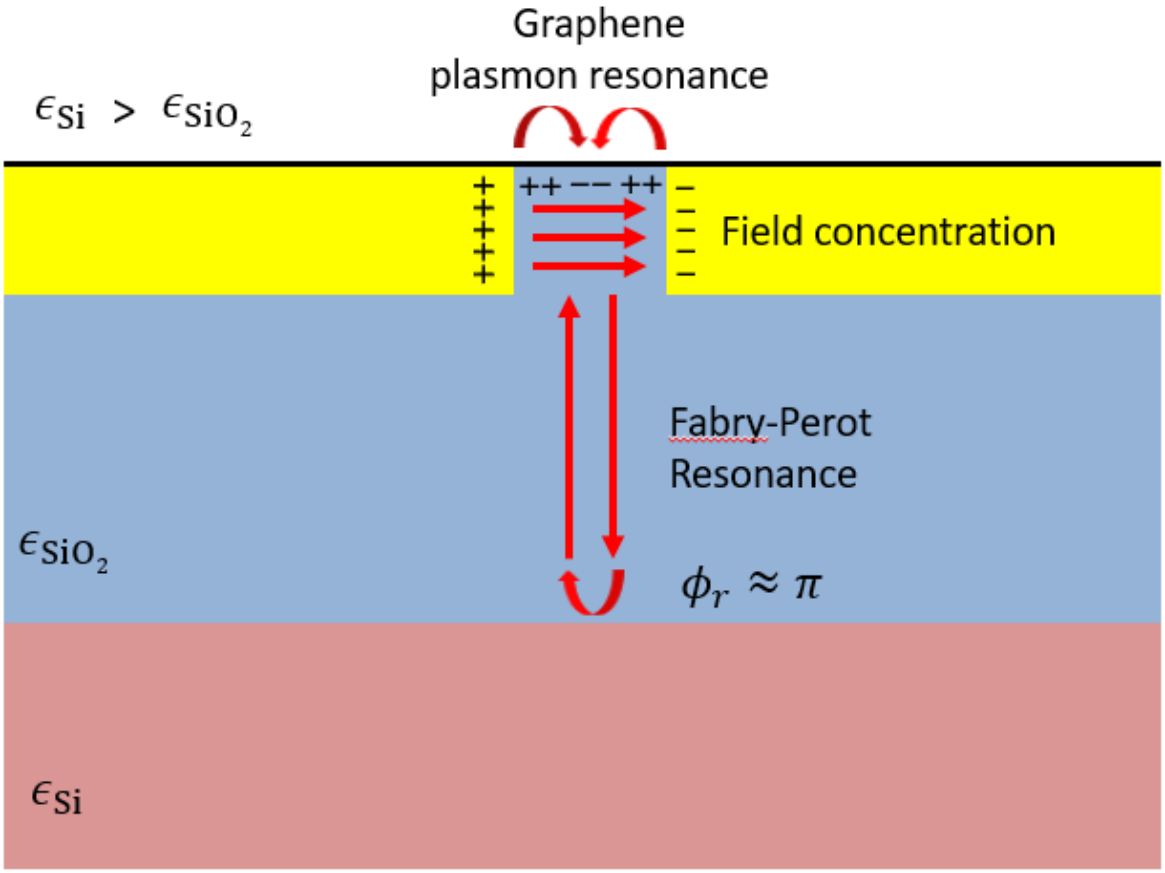

그림 15. 그래핀 플라즈몬과 빛 간의 상호작용을 증대시키는 요소

먼저 첫 번째 증대 요소는 그래핀 플라즈몬 공진 조건이다. 서론에서 설명한 그래핀 플라즈몬 조건을 만족하여 플라즈몬이 여기 된다면 그래핀에서의 흡수가 증대됨을 알 수 있다. 두 번째 증대 요소는 실리콘 다이옥사이드 기판에 의한 Fabry-Perot 공진 조건이다. Fabry-Perot 공진 조건이 그래핀이 위치한 곳에서 만족하도록 설계한다면 그래핀에서의 흡수율이 증가 할 것이다. 마지막 증대 요소는 금속 슬릿에 의한 전계 효과 증대이다. 입사 광이 가지는 빛의 전압은 소자 전체에 퍼져서 들어온다. 하지만 소자의 대부분을 덮고 있는 금속 구조에서는 전압 강하가 일어나지 않고, 실리콘 다이옥사이드로 이루어진 슬릿의 사이부분에서 모든 전압 강하가 일어나게 된다. 그 결과 빛은 금속 슬릿의 사이에 전부 집약되는 효과와 같다고 볼 수 있다. 그로 인해 금속 슬릿의 사이에 위치한 그래핀과 빛의 상호작용을 증대시키는 역할을 한다. 이 3 가지 증대 조건을 확인하

기 위해 금속 슬릿 간 공간(g)과 금속 슬릿의 두께(h_{Au}), 그리고 실리콘 다이옥사이드 기판의 두께(h_{SiO2})를 변화시키며 계산해 보았다.

2.3.3 너비에 따른 그래핀 플라즈몬 공진 조건

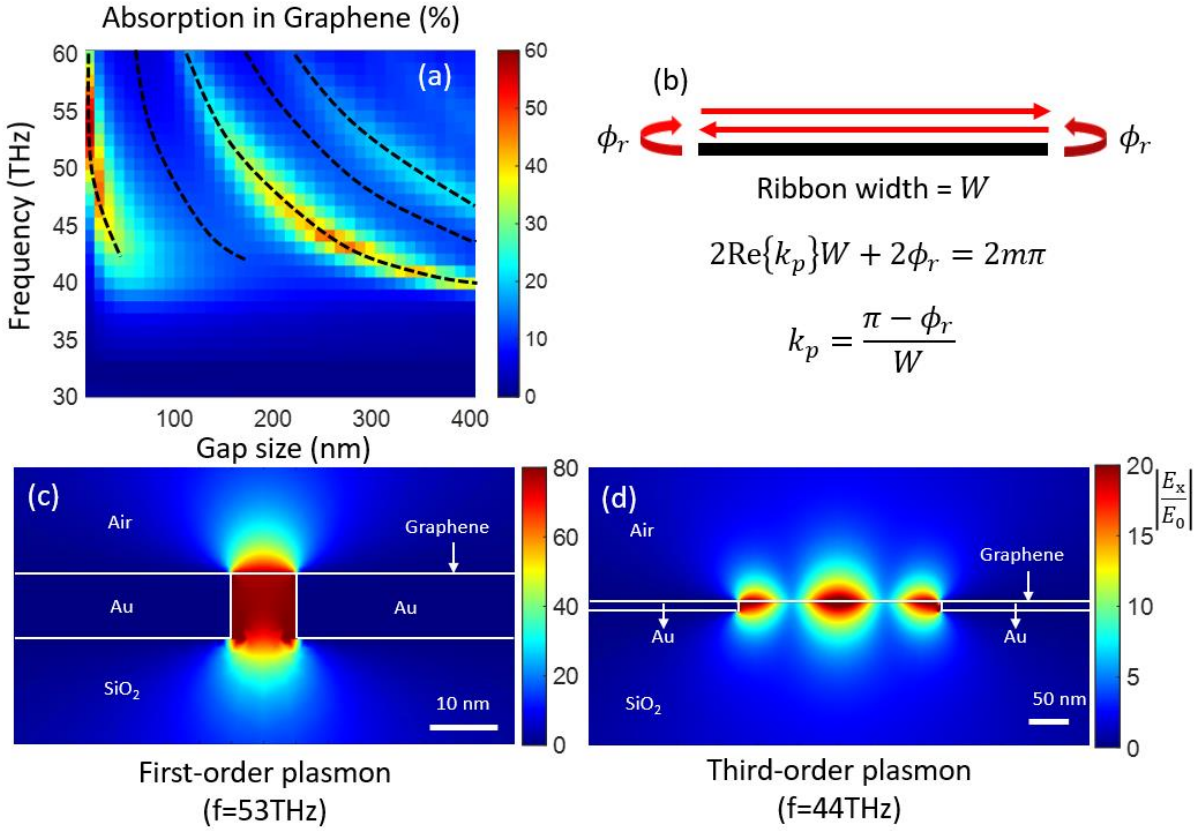

그림 16. (a) 슬릿 사이 공간 너비에 따른 그래핀 흡수율 (b) 그래핀 플라즈몬 공진의 이론적 모델 (c) First-order graphene plasmon E_x-field (d) Third-order graphene plasmon E_x-field

그래핀 플라즈몬의 공진 조건을 계산하기 위해 금속 슬릿 사이의 공간 너비(g)를 변화시키며 계산한 결과이다. 그래핀 흡수가 높아지는 선들이 그림 16-(a)에서 확인 할 수 있다. (a)에서의 결과는 그림 16-(b)를 통해 설명 할 수 있다. 그래핀 리본 내부를 진행하는 플라즈몬의 경우 너비를 왕복하는 2 번의 진행과 양 끝 단에서 반사되는 2 번의 위상변화를 겪는다. 이 때 생기는 광 경로차가 보강 간섭 조건인 2π 의 정수 배 인 경우에 그래핀 플라즈몬이 여기 된다. 위의 소자는 리본 구조는 아니지만, 금속과 그래핀이 맞닿은 부분은 그래핀으로써 역할을 하지 않고 금속의 특성을 띠게 된다. 그 결과 실리콘 다이옥사이드 위에 존재하는 그래핀이 리본처럼 존재하게 되는 것이

다. 그러므로 슬릿 사이의 공간을 변화시켜 주는 것이 리본의 너비를 변화시켜주는 것과 동일한 결과를 낸다. 결국 보강 간섭 조건인 아래의 식을 만족해야만 하고, 식을 변형하여 그래핀 플라즈몬의 공진 점을 찾을 수 있다.

$$2\mathrm{Re}\{k_p\}W = 2\phi_r = 2m\pi, k_p = \frac{\pi - \phi_r}{W}$$

이렇게 계산된 이론적인 그래핀 플라즈몬 식은 그림 16-(a)의 검은 점선으로 나타내어 진다. 시뮬레이션과 이론적인 결과를 비교했을 때 거의 정확하게 맞아 떨어짐을 알 수 있고 슬릿 사이의 너비를 조정해 그래핀 플라즈몬 공진 조건을 맞춰 줄 수 있음을 확인하였다. 공진 점에서 생긴 것이 그래핀 플라즈몬이 맞는지 확인하기 위해 x 방향 전계를 살펴보았다. 그림 16-(c)를 보면 슬릿 사이 공간에서 First-order graphene plasmon 이 생기는 것을 알 수 있다. 그림 16-(d) 또한 Third-order graphene plasmon 이 생기는 것을 알 수 있다. 플라즈몬의 오더를 결정하는 방법은 노드의 개수로 판단한다. x 방향 전계의 절댓값이 0 이되는 지점을 우리는 노드라고 한다. 16-(c)를 보면 그래핀에서 x 방향 전계가 0 이 되는 지점이 없으므로 노드의 개수는 0 개이고 플라즈몬의 차수는 노드보다 1 이 큰 First-order 가 된다. 16-(d)의 경우는 노드가 2 개 있으므로 Third-order 가 된다. 위의 결과에서 우리는 짝수 차수의 플라즈몬들이 여기 되지 않는 것을 알 수 있는데 그 원인을 알기 위해 이론적인 접근을 해보았다.

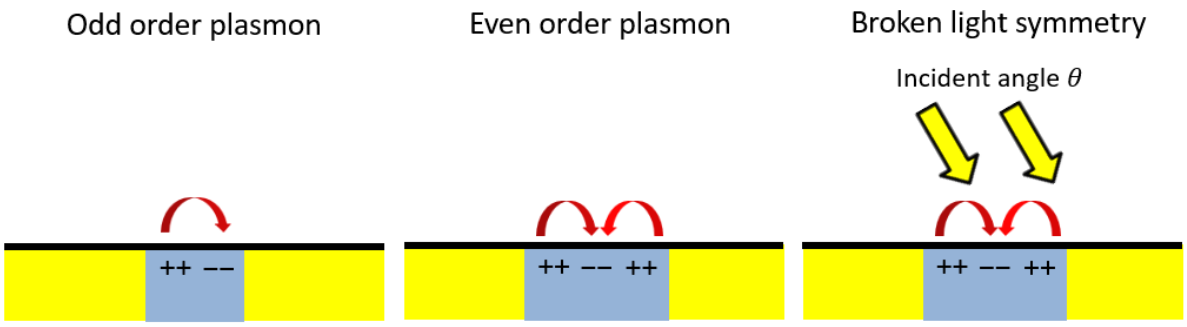

그림 17. 대칭성에 의한 모드 발현 조건

홀수 차수의 플라즈몬들은 그림 17 을 보면 대칭적이지 않은 전계를 가지고 있다. 그러므로 대칭성을 가지는 수직 입사 광이 들어왔을 때 서로 상쇄되지 않고 플라즈몬 발현이 되는 것이다.

하지만 짝수 차수 플라즈몬들은 중심에 대해 방향이 반대인 전계를 가지고 있기 때문에 대칭적인 입사 광이 들어왔을 때 서로 상쇄시켜 플라즈몬이 발현되지 않는 Dark Mode 가 된다. 이 Dark mode 의 발현을 없애기 위해서는 입사광의 대칭성을 깨 주면 된다. 입사 각도가 수직 입사가 아닌 어느정도 각도를 가지는 입사 광을 조사해주면 입사 광의 대칭성이 깨져 짝수 모드 플라즈몬들이 발현 될 것이다. 그래서 입사각 60 degree 를 가지는 빛에 대해 계산을 해보았다.

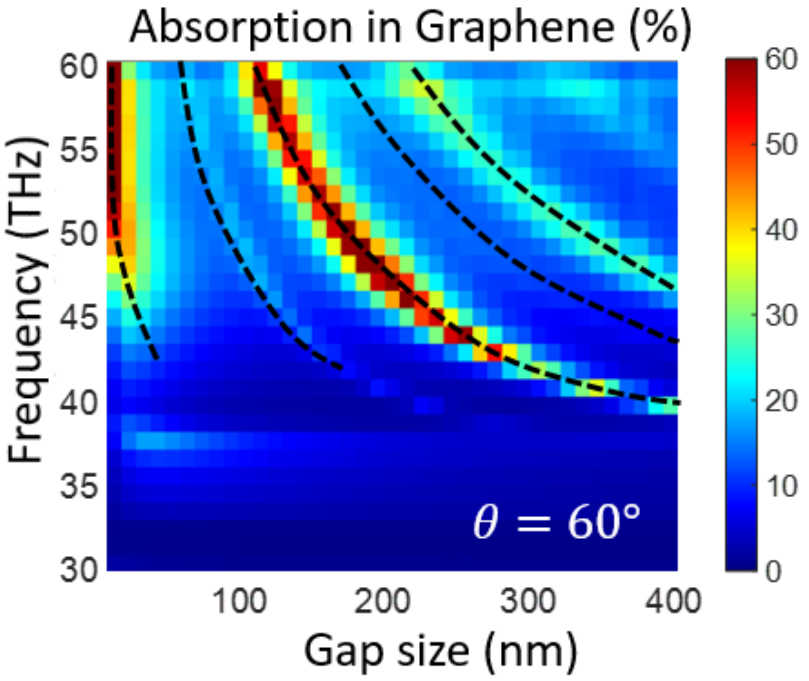

그림 18. 입사 각이 있는 경우의 금속 슬릿 사이 너비 변화에 따른 그래핀 흡수율

그림 18 을 보면 입사 각도를 주니 보이지 않던 짝수 차수 플라즈몬들이 여기가 되는 것을 알 수 있다. 하지만 완벽히 대칭을 깨는 것은 아니기 때문에 발현되는 모드들의 세기는 약한 편이다.

2.3.4 기판 두께에 따른 Fabry-Perot 공진 조건

다음으로 Fabry-Perot 공진 조건에 의한 효과를 보기 위해 실리콘 다이옥사이드 기판의 두께(h_{SiO2})를 변화시켜가며 그래핀 흡수율을 계산해 보았다. 그림 19 를 보면 두께가 1000nm 고 주파수가 약 55 THz 인 지점에서 공진이 일어나고 있는 것을 확인 할 수 있다. 실리콘 다이옥사이드 기판에 의한 Fabry-Perot 공진 조건은 2 번의 기판을 진행과 실리콘과 실리콘

다이옥사이드의 계면에서 일어나는 반사에 의한 위상 변화(≈π)를 겪으므로 아래의 식과 같다.

$$2 \cdot k \cdot h_{\mathrm{SiO_2}} + \pi = \frac{4 n_{SiO_2} \pi h}{\lambda_0} + \pi = 2m\pi$$

그 결과 두께 h_{SiO2}는 약 1000 nm 일 때, 공진 조건을 만족 함을 알 수 있다. 이 때, 그림 19 를 보면 두께가 두꺼워 질수록 공진 주파수가 감소하게 되는데, 이는 두께가 두꺼워지면 그에 따른 공진 파장 또한 증가하게 되어 공진 주파수가 감소하게 되는 것이다.

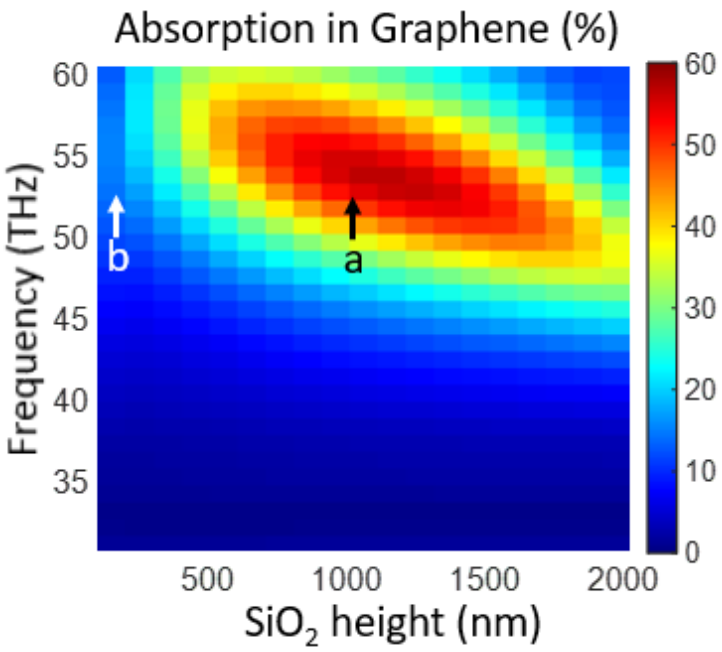

그림 19. SiO_2 기판에 따른 그래핀 흡수율 변화

직관적으로 공진이 있는 경우와 없는 경우를 비교하기 위해 그림 19 의 a 와 b 지점에서의 x 방향 전계를 분석하였다. 확연하게 Fabry-Perot 공진이 보강간섭을 하는 20-(a)의 경우 몹시 강한 x 방향 전계를 가지는 반면, 상쇄 간섭 조건을 만족하는 20-(b)의 경우 훨씬 약한 x 방향 전계를 가짐을 알 수 있다. 즉, 공진 조건 중 하나라도 어긋나면 다른 공진 조건을 만족 시키더라도 소자의 특성에 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다.

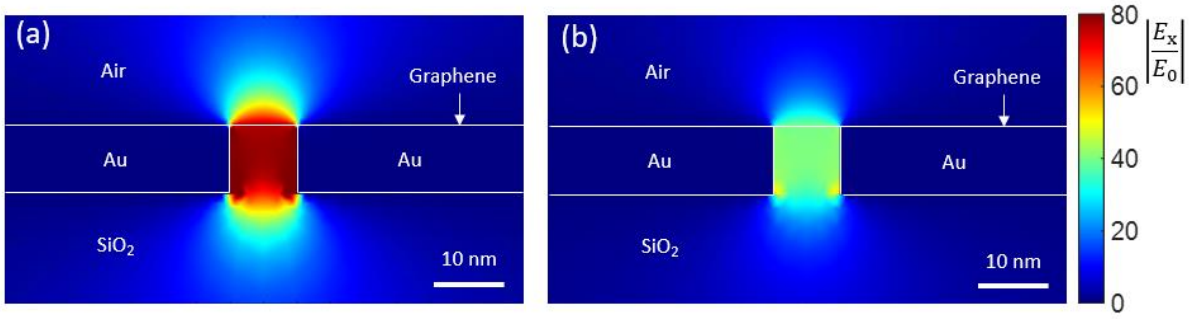

그림 20. (a) 공진 조건을 만족하는 E_x (b) 공진 조건을 만족하지 않는 E_x

2.3.5 슬릿 두께에 따른 빛-소자 간 상호작용

마지막으로 금속 슬릿의 두께(h_{Au})에 따른 그래핀 흡수율을 계산해 보았다.

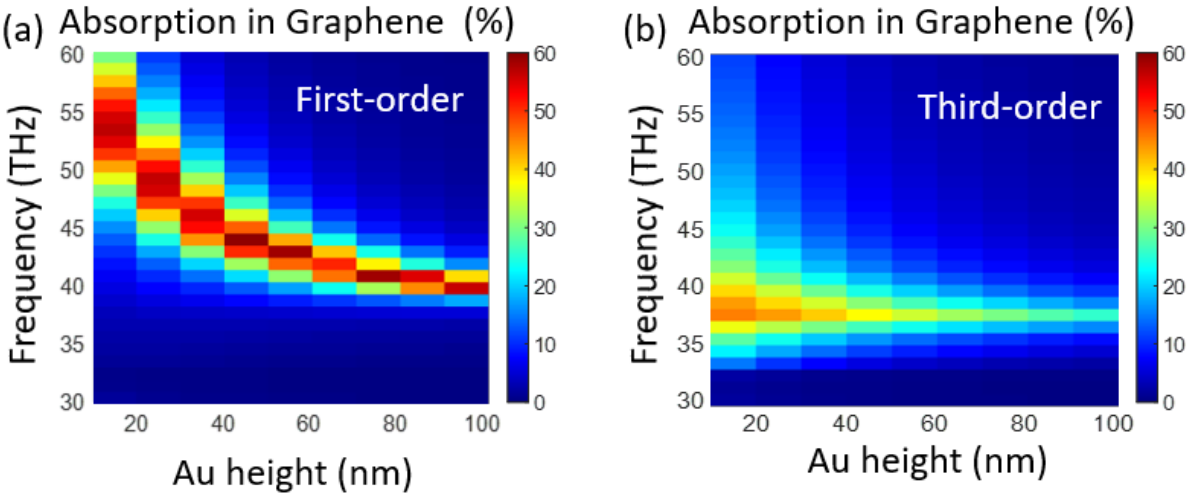

그림 21. (a) First-order graphene plasmon의 금속 슬릿의 두께에 따른 그래핀 흡수율
(b) Third-order graphene plasmon의 금속 슬릿의 두께에 따른 그래핀 흡수율

그림 21 을 보면 금속 슬릿의 두께 변화에 따라 2 가지의 특성이 보이는 것을 알 수 있다. 첫번째는 21-(a)의 공진 점은 두께가 두꺼워 질수록 낮아지는 경향을 보이고 21-(b)의 경우는 두께와 상관 없이 공진 점이 일정하게 유지가 된다. 두번째 특성은 21-(a)와 21-(b)모두 금속 두께가 얇을수록 공진 스펙트럼의 폭과 세기가 모두 증가한다는 점이다.

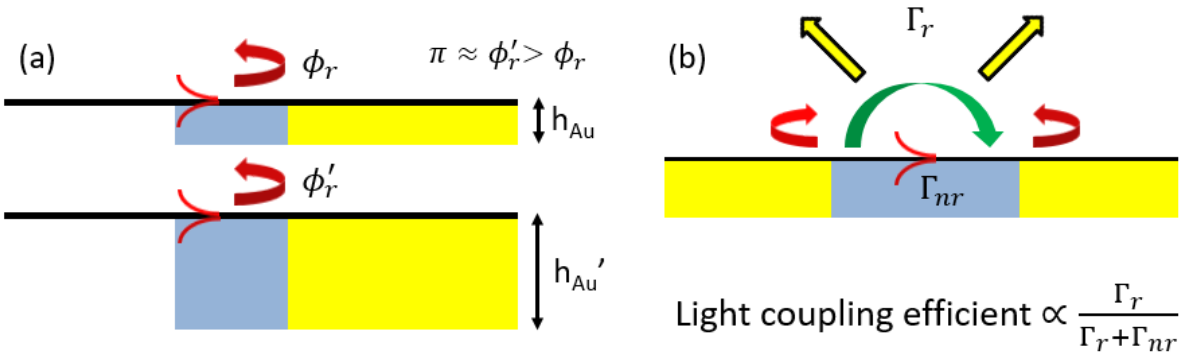

그림 22. (a) 금속 두께에 따른 반사 위상 변화 (b) 금속 두께에 따른 빛-소자 간 상호작용 변화

먼저 첫번째 특성은 그림 22-(a)를 통해 설명 할 수 있다. 그래핀 플라즈몬 공진 조건은 앞에서 언급하였듯이 아래의 식을 따른다.

$$k_{\mathrm{p}} = \frac{\pi - \phi_r}{W}$$

즉, 이 경우에 그래핀 플라즈몬은 반사 시 생기는 위상변화 ϕ_r에만 영향을 받게 되는 것이다. 그래핀 플라즈몬의 크기는 일반적으로 약 100 nm 내외로 생성된다. 하지만 지금 경우에 금속 슬릿의 두께는 10 nm 부터 100 nm 까지 변하고 있는 상황이다. 즉 금속 슬릿의 두께가 100 nm 이하인 경우에는 그래핀 플라즈몬이 금속을 온전히 느끼는 것이 아니라 금속과 유전체를 동시에 느끼므로 반사 계수에 변화가 생긴다. 그러므로 금속이 두꺼울수록 반사 계수는 π에 가까우며 금속이 얇아지면 반사 계수는 점점 들어든다. 물론 금속의 역할이 커 π와 큰 차이는 없지만 조그만 값이라도 줄어들고 있는 것이다. 이 때, 첫째 차수 그래핀 플라즈몬과 셋째 차수 그래핀 플라즈몬 간의 차이가 생기게 된다. 첫째 차수 플라즈몬의 경우는 슬릿 사이의 너비 W 가 0 에 가까워 조금의 반사 위상 변화에도 민감하게 반응해 공진 점이 이동하는 반면, 셋째 차수 플라즈몬의 경우 W 가 상대적으로 큰 값을 가져 반사 위상이 조금 바뀌더라도 공진 점에는 변화가 없는 것이다.

그리고 두번째 특성은 그림 22-(b)를 통해 설명 할 수 있다. 자연이 에너지를 방출하는 방법에는 빛을 발산하는 Radiative radiation(Γ_{r})과 열과 같은 빛이 나지 않는 손실을 통해 사라지는 Non-radiative radiation(Γ_{nr})이 존재합니다. 이 때, 그래핀 플라즈몬의 스펙트럼을 결정하는 진폭(세기)과 스펙트럼의 너비(분산)는 각각 $\frac{\Gamma_{\mathrm{r}}}{\Gamma_{\mathrm{r}}+\Gamma_{\mathrm{nr}}}$과 $\Gamma_{\mathrm{r}} + \Gamma_{\mathrm{nr}}$에 비례합니다. 금속 슬릿의 두께가 줄어들

면 자연히 반사 특성이 줄어들게 되어 빛이 소자로 보다 잘 들어오게 됩니다. 그 결과 두께가 얇아지면 얇아질수록 Radiative radiation 이 증가하게 되어 스펙트럼의 폭과 세기가 증가하게 되는 것입니다.

제 3 장 분자 감지 시뮬레이션

3.1 공진 점 이동을 통한 분자 감지

3.1.1 이론

서론에서 전술한 바와 같이 공진 점 이동을 통한 분자 감지기는 오래 전부터 연구되어 왔다. 특히 표면 플라즈몬에 관한 연구가 활발히 진행되면서 플라즈몬이 빛과의 상호작용을 증대시키는 역할을 하여 분자 감지 민감도가 상당히 증가하였다. 그래서 기존의 분자의 접착에 따른 공진 점 이동 감지기는 대부분이 표면 플라즈몬을 이용한 표면 플라즈몬 공진 감지기였다 [24, 25, 26].

본 연구는 그래핀 플라즈몬이 일반 금속 표면 플라즈몬보다 빛을 더욱 좁은 공간에 집약 시킬 수 있다는 점에 착안하여 그래핀 플라즈몬을 이용한 공진 점 이동 분자 감지기를 제안하였다. 그림 23 을 보면 왜 그래핀 플라즈몬이 일반 금속 표면 플라즈몬보다 공진 점 이동 감지기에 더 유리한지 이해할 수 있다.

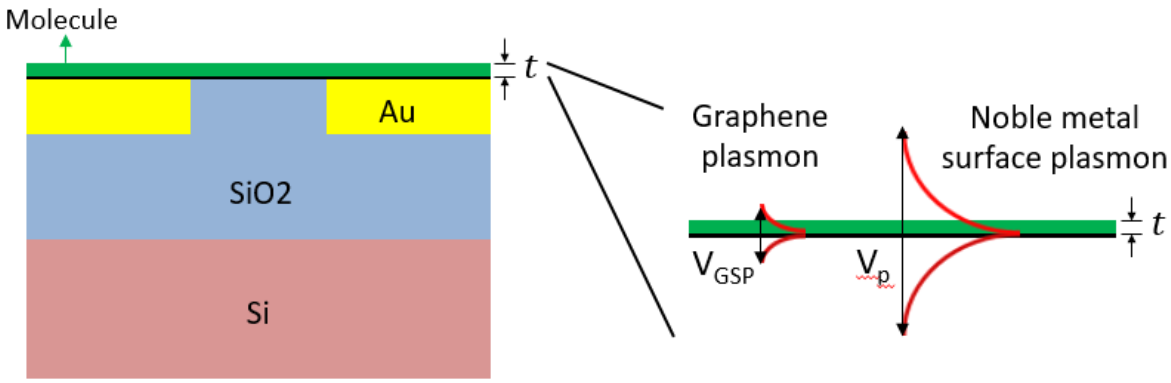

그림 23. 그래핀 플라즈몬과 금속 표면 플라즈몬의 비교

그림 23 은 본 연구에서 제안한 공진 중첩 구조를 가지는 소자이고, 그 소자의 상부에 임의의 물질을 적층 한다고 가정해 보았다. 그러면 그래핀 플라즈몬이 여기가 되고, 여기된 그래핀 플라즈몬이 적층된 분자에 의해 공진 점이 이동하게 될 것이다. 이 때 그래핀 플라즈몬과 금속 표면 플라즈몬은 약 10 배 가까이 되는 파장의 차이를 가지고 있다. 그러므로 플라즈몬의 부피 대비

적층된 분자의 비율이 그래핀 플라즈몬이 훨씬 큰 것이다. 그러므로 약 10 배의 파장 차이를 가지기 때문에 금속 표면 플라즈몬을 사용한 소자에서 50 nm 층을 감지해낸다고 했을 때, 그래핀 플라즈몬 소자는 5 nm 의 분자층만으로도 같은 정도로 감지해낼 수 있다. 그러므로 그래핀 플라즈몬을 사용한 소자는 보다 더 적은 농도의 분자 샘플들을 감지 할 수 있는 것이다.

3.1.2 Simulation setup 및 결과 해석

3.1.1 절에서 설명한 이론을 확인하기 위해 그림 23 의 구조로 시뮬레이션을 통해 공진 점 이동 현상을 계산해 보았다. 제안 구조의 소자 상부에 유전율 값을 4 로 가지는 흡수가 없는 물질을 적층한 형태이다. 분자의 적층 유무와 적층 두께에 따른 특성을 살펴보기 위해 적층 분자의 두께 t 를 각각 0 nm, 5 nm, 10 nm 일 때, 계산해 보았다.

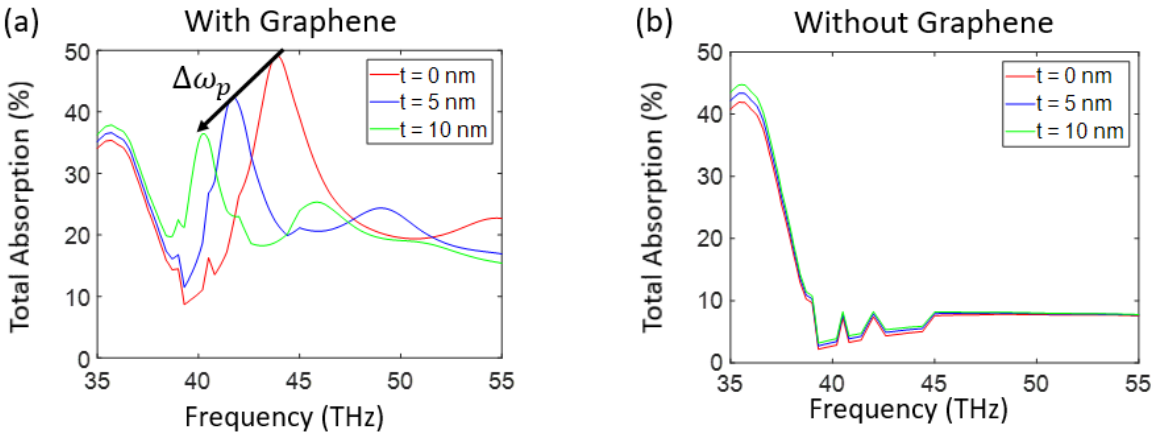

그림 24. (a) 그래핀 플라즈몬에 의한 공진 이동 (b) 그래핀 플라즈몬이 없는 경우 공진 이동

그림 24-(a)의 경우는 소자에 그래핀이 존재하여 그래핀 플라즈몬이 여기 되는 경우에 소자 전체에서의 흡수를 본 것이다. 분자가 적층되지 않은 경우에 그래핀 플라즈몬은 약 45 THz 에서 공진 점이 존재하고 있고, 분자가 적층됨에 따라 공진점은 t = 10 nm 일 때, 40 THz 까지 내려가게 된다. 금속 표면 플라즈몬 소자들이 최소 30nm 에서 50nm 의 분자 층을 감지하는 데에 비해 그래핀 플라즈몬 소자는 5 nm 의 분자층 만으로 충분한 감지가 가능하다. 그림 24-(b)의 경우는 제안 소자에서 그래핀만을 제외하고 같은 방식으로 계산한 결과이다. 비록 소자에 여전히 금속 슬

릿에 의한 전계 증대와 Fabry-Perot 조건을 만족하지만 공진 점 이동 현상이 전혀 보이지 않음을 알 수 있다. 그러므로 공진 점 이동 현상 감지에는 그래핀 플라즈몬이 결정적인 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 공진 점 이동 현상의 근본적인 원인과 두께에 따른 주파수 이동 값은 아래의 식을 통해 설명 할 수 있다.

$$\lambda_{\mathrm{p}} = \frac{E_F e^2}{\epsilon_0 \epsilon \hbar^2 \omega^2}$$

위의 식은 그래핀 플라즈몬의 공진 파장을 결정하는 식이다. 그래핀 플라즈몬의 공진 점은 물질의 유전율에 따라 결정된다. 식에서 사용된 유전율은 그래핀의 주변 환경들의 평균으로 들어가게 된다. 그러므로 분자 층이 쌓여 그래핀 플라즈몬 주변의 유전율에 변화를 주게 되어 공진 점이 이동하게 되는 것이다. 분자의 두께에 따른 공진 점 변화는 그래핀 플라즈몬의 크기와 관련이 있다. 일반적으로 그래핀 플라즈몬의 크기는 약 100 nm 정도이다. 즉, 분자 층이 5 nm 깔린 경우와 10 nm 깔린 경우는 그래핀 플라즈몬보다 작은 영역에 있기 때문에 그래핀은 분자 층과 분자 위쪽의 공기 층을 합산해서 느끼게 되어 깔린 두께에 따라 변하는 유전율의 정도가 다른 것이다.

3.2 분자의 진동 모드를 통한 분자 감지

3.2.1 이론

서론에서 전술한 바에 따르면 우리는 중적외선 영역 대에 분자들의 다양한 진동 모드가 존재함을 알 수 있다. 이 분자의 진동 모드를 사용한다면 타겟 분자가 어떤 결합을 가지고 몇 개의 결합이 중복되는지 구분 할 수 있다. 하지만 실제 분자의 크기는 수십 나노미터에 불과하고 자유 공간 광자의 크기는 수백 나노 ~ 수십 마이크로의 파장을 가지고 있어 크기 차이로 인해 상호작용이 어려웠다. 그래핀 플라즈몬이 빛을 자유 공간 파장보다 약 100 배 적은 공간에 집약 시킬 수 있다는 것을 밝혀낸 후에 그래핀 플라즈몬을 이용하여 분자의 진동 모드를 탐지하려는 연구가 진행 되었다. 그 후에 그래핀 플라즈몬과 분자의 진동 모드가 서로 상쇄간섭을 한다는 것을 밝혀낸 후에 이를 이용한 그래핀 나노 리본을 이용한 분자 감지 소자들이 연구되었다 [8, 27, 28]. 그

림 25 를 보면 기존 논문의 결과들을 나타내고 있다. 기존 기술들의 결과를 보면 분자의 진동 모드들을 구분 할 수 있지만 그 민감도는 상당히 낮은 편이다. 대부분 1%도 되지 않는 민감도를 가지는데 이는 그래핀 리본과 분자의 상호작용은 증대 시켰지만 자유공간 빛과 그래핀 플라즈몬의 상호작용이 약하게 되어버렸기 때문이다.

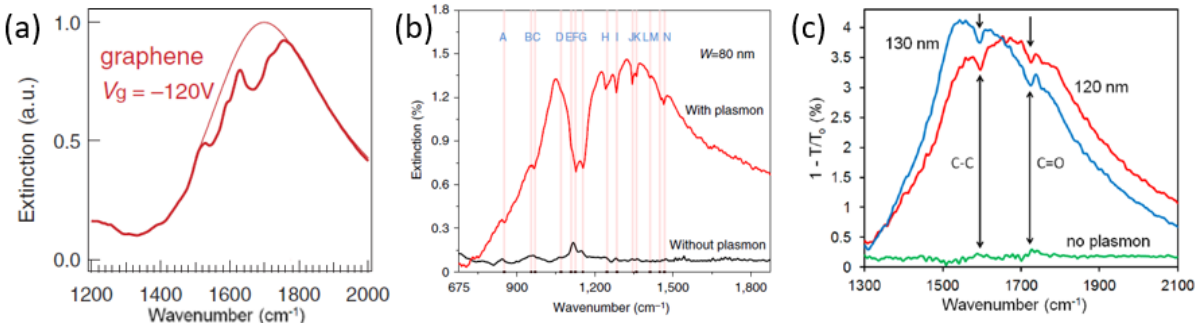

그림 25. (a~c) 기존의 그래핀 플라즈몬을 이용한 분자 진동 모드 탐지 연구 [8, 26, 27]

그래서 자유공간 광자 및 그래핀 플라즈몬의 상호작용을 극대화 한 본 연구에서 제안한 소자를 사용하면 민감도가 증대될 것이라고 예측할 수 있다.

3.2.2 Simulation setup 및 결과 해석

시뮬레이션 구조는 그림 23 의 구조와 비슷하다. 제안한 소자의 상부에 기존 논문들에서 사용한 물질들을 기반으로 계산해 보았다. 먼저 첫번째 물질은 h-BN 포논과 그래핀 플라즈몬에 대해 보고한 논문에서 차용한 h-BN 의 물질 값이고 [16], 두번째 물질은 그래핀 플라즈몬을 처음으로 분자의 진동 모드 탐지에 적용한 사이언스의 논문에서 사용한 Protein A/G 라는 물질이다 [8]. 자연에서 물질들의 유전율은 Lorentzian peak 의 형태를 따르기 때문에 아래의 식처럼 가정 할 수 있다.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{s_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}$$

계산에서 사용된 값들은 다음과 같다. h-BN 의 경우, $\epsilon_\infty = 4.95$, $s_1^2 = 3.9 \times 10^6 \mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_1 =$

1370cm^{-1}, $\gamma_1 = 19\text{cm}^{-1}$이다. Protein A/G 의 경우 2 개의 진동 모드를 가지고, 각각의 값은 $\epsilon_\infty = 2.10$, $s_1^2 = 66564\text{cm}^{-1}$, $\omega_1 = 1655\text{cm}^{-1}$, $\gamma_1 = 59.1\text{cm}^{-1}$, $s_2^2 = 37636\text{cm}^{-1}$, $\omega_2 = 1530\text{cm}^{-1}$, $\gamma_2 = 61.6\text{cm}^{-1}$이다. 계수를 도입해 얻은 물질 값은 아래의 그림 26 과 같다.

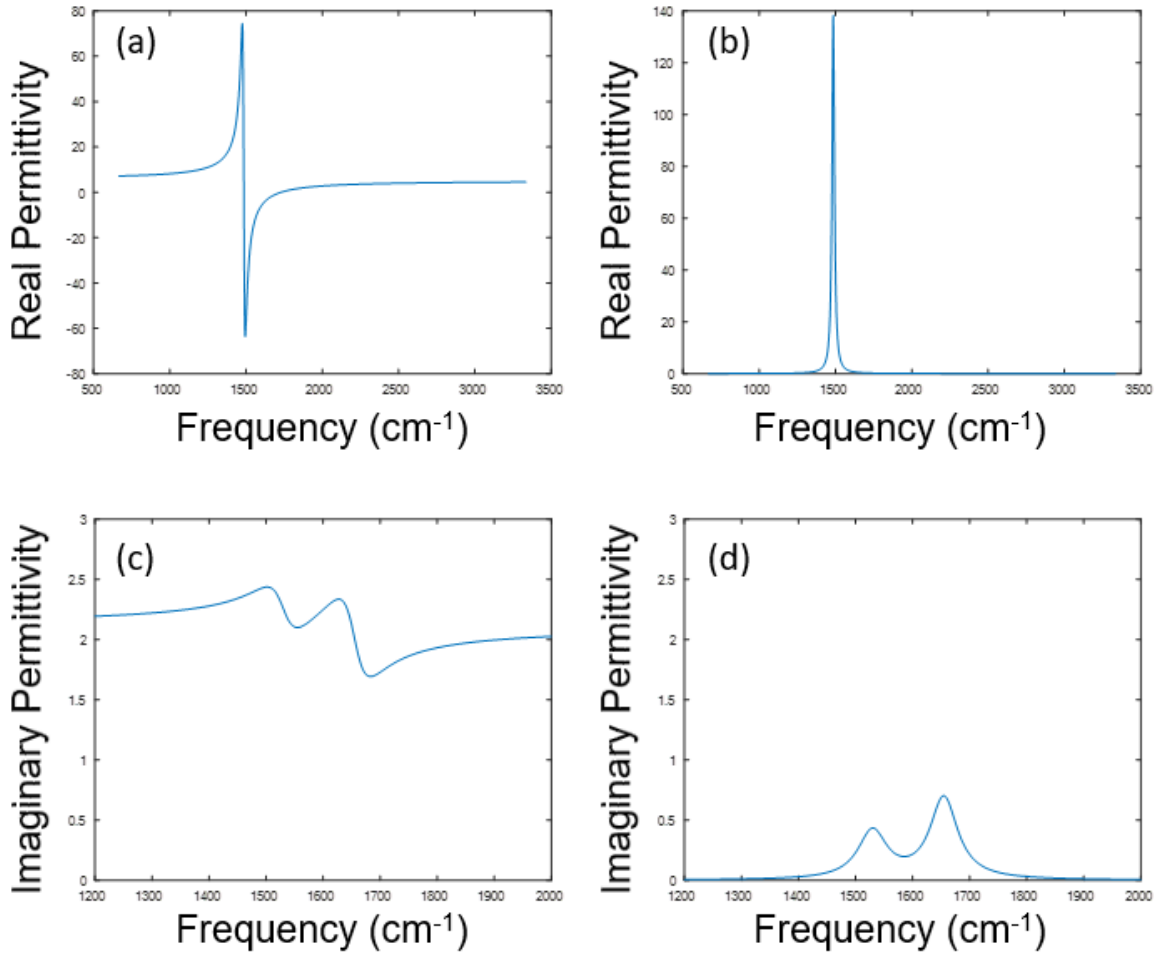

그림 26. (a) h-BN의 실수 유전율 (b) h-BN의 허수 유전율 (c) Protein A/G의 실수 유전율 (d) Protein A/G의 허수 유전율

위에서 구한 유전율을 사용한 계산을 통해 우리는 확연히 증대된 분자들의 진동 모드를 확인할 수 있다. h-BN 의 경우 그래핀과 같은 두께인 0.34 nm 가 증착되어 있다고 가정했고, Protein A/G 의 경우에 일반적인 단 분자 크기인 5 nm 가 증착되어 있다고 가정하였다. 그림 27-(a)의 경우 h-BN 의 진동 모드가 존재하는 영역에서 약 20%크기의 dip 이 생겼다. Protein A/G 를 계산한 27-(b)의 경우에는 h-BN 보다 약하긴 하지만 2 개의 진동모드에서 모두 dip 이 생겼음을 확인 할 수 있다. h-BN 의 경우 적용 된 식을 보면 Protein A/G 에 비해 허수 부분이 매우 높은 것을 알 수

있다. 이로 인해 분자의 진동 모드가 Protein A/G 보다 강하기 때문에 dip 또한 h-BN 보다 큰 값을 가진다. Protein A/G 의 경우 그림 27-(b)에 존재하는 두 점선에서 진동 모드가 존재함을 알 수 있다. 상당히 약하긴 해도 약 5%정도 크기의 dip 을 가지며 이 수치 또한 기존의 연구들 보다 크게 증대된 수치이다.

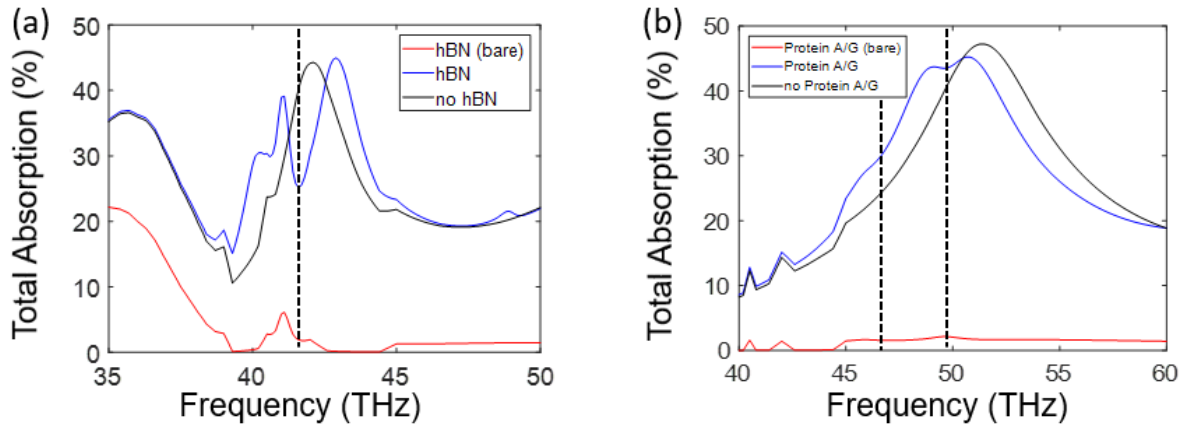

그림 27. (a) h-BN 진동 모드 탐지 계산, (b) Protein A/G 진동 모드 탐지 계산

제 4 장 결론

본 연구는 효율적인 분자 감지기를 제작하기 위해 2 가지의 문제점을 해결하고자 했다. 첫번째로는 자유공간 광자와 그래핀 플라즈몬의 상호작용을 증대시켜 낮았던 민감도를 해결하고자 했고, 두번째로는 그래핀 패터닝에 의해 대면적 제작이 어려웠던 문제를 그래핀 패터닝이 필요 없이 그래핀 플라즈몬을 여기 시킬 수 있는 소자를 제안하여 해결하고자 했다. 그래핀 플라즈몬을 여기 시키기 위해 처음엔 플라즈모닉 크리스탈 구조를 이용하려고 했지만 낮은 상호작용으로 인해 다른 방식을 찾아보았다. 그래서 전계 효과를 강화시키는 금속 슬릿을 가지며 그래핀 전사가 쉬운 상부가 평평한 구조를 제안하였으며, 다양한 공진 중첩이 생기도록 설계하여 그래핀의 최대 흡수율이 약 60%가 되도록 하였다. 각 공진 조건에 대해 이론적인 분석을 병행하며 최적의 소자 파라미터를 계산하여 신뢰성을 더해주었다.

또한 제안 소자가 분자 감지기로서 동작 할 수 있는지에 대한 계산 또한 병행되었다. 분자 감지기로서 많이 연구되는 공진 점 이동과 분자의 고유 진동 모드를 탐지하기 위한 계산을 하였다. 그 결과 공진 중첩 구조로 인해 기존의 연구들 보다 크게 증대된 민감도를 가지는 결과를 얻게 되었다.

참 고 문 헌

[1] W. Putzbach et al., *Sensors,* **2013**, 13(4), 4811

[2] H. Im et al., *Nat Nanotechnol.,* **2007**, 2, 430

[3] M. Alvarez et al., *Analyst,* **2010**, 135, 827

[4] K. Miyajima et al., *Biosensors,* **2013**, 3(1), 120

[5] Andrew L. Hopkins et al., *Nat. Rev. Drug Discov.,* **2002**, 1, 727

[6] Novoselov et al., *Science,* **2004**, 306, 666

[7] Neto et al., *Rev Mod Phys.,* **2009**, 81, 109

[8] D. Rodrigo et al., *Science,* **2015**, 349, 165

[9] Zubin Li et al., *Scientific report,* **2015**, 5, 12423

[10] S Kim, MS Jang et al., *Nano Lett.*, **2018**, 18(2), 971

[11] N. M. R Peres & P. A. D. Goncalves, *An Introduction to Graphene plasmonics*, World Scientific, 2016

[12] V. W. Brar, MS Jang et al., *Nano Lett.*, **2013**, 13(6), 2541

[13] A. Marini et al., *ACS Photonics,* **2015**, 2(7), 876

[14] D. B. Farmer et al., *ACS Photonics* **2016**, 3(4), 553

[15] www.daylightsolutions.com

[16] V. W. Brar, MS Jang et al., *Nano Lett.*, **2014**, 14, 3876

[17] MS Jo et al., *Micro and Nano Sys. Lett.,* **2017**, 5:19

[18] S Kim, MS Jang et al., *Nat. Commun.,* **2016**, 7, 12323

[19] MS Jang et al., *Phys. Rev. B,* **2014**, 90, 165409

[20] John D. Joannopoulos, Photonic Crystals: Molding the Flow of Light, Princeton University Press, 1995

[21] J. S. Foresi et al., *Nature,* **1997**, 390, 143

[22] Y. Akahane et al., *Nature* **2003**, 425, 944

[23] H Choo et al., *Nature Photonics,* **2012**, 6, 838

[24] J. Homola et al., *Anal. Bioanal. Chem.,* **2003**, 377, 528

[25] J. Matsui et al., *Anal. Chem.,* **2005**, 77(13), 4282

[26] M. Piliarik et al., *Biosens. Bioelectron.,* **2009**, 24, 1399

[27] Hai Hu et al., *Nature Commun.,* **2016**, 7, 12334

[28] Damon B. Farmer et al., *ACS photonics,* **2016**, 3(4), 553

약력

이름: 하헌학

학력

2010. 3 – 2013. 2 상산 고등학교
2013. 3 – 2017. 2 한양대학교 융합 전자 공학부 (학사)
2017. 3 – 2018. 2 한국과학기술원 전기 및 전자 공학부 (석사)

연구 업적

1. Heonhak Ha, "*Design Large-Scale Graphene Plasmon Sensor for Molecular Detection*", Master Thesis, Korean Adv. Inst. Science, Techn., Daejeon, Republic of Korea, **2018**