



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

슈도 커패시턴스를 통한 금전극에서의
SPR 반응과 표면 전하의 상관성 분석

**The SPR Response of the Surface Charges on Au
Electrode Including Pseudocapacitance**

2014년 2월

서울대학교 대학원
전기 컴퓨터 공학부
권주성

공학석사학위논문

슈도 커패시턴스를 통한 금전극에서의
SPR 반응과 표면 전하의 상관성 분석

**The SPR Response of the Surface Charges on Au
Electrode Including Pseudocapacitance**

2014년 2월

서울대학교 대학원
전기 컴퓨터 공학부
권주성

슈도 커패시턴스를 통한 금전극에서의 SPR 반응과 표면 전하의 상관성 분석

The SPR Response of the Surface Charges On Au Electrode Including Pseudocapacitance

지도교수 박 영 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2014 년 2 월

서울대학교 대학원

전기 컴퓨터 공학부

권 주 성

권주성의 공학석사 학위논문을 인준함

2014 년 2 월

위 원 장 : (인)

부위원장 : (인)

위 원 : (인)

초록

최근 전자공학, 생물학, 의학 등이 융합하여 저비용, 고효율의 바이오 센서를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 바이오 센서는 크게 광학적, 전기적, 기계적 방법으로 구분할 수 있는데, 이중 광학적인 방법에서 가장 많이 사용되는 센서는 SPR(Surface Plasmon Resonance) 바이오 센서이다. 본 연구는 SPR 바이오센서에 전압을 인가할 경우 SPR 이 어떻게 변하는지에 대한 연구이다.

빛에 대한 반사도를 결정하는 파라미터는 물질의 유전률과 매질의 두께이다. SPR 는 두꺼운 두 매질 사이에 얇은 금속 층이 있을 때, 특정 각도로 입사된 빛에 의해 들뜬 상태가 된 표면의 plasmon 의 상태를 말한다. 이때 SPR 의 변수는 얇은 transition layer 의 유전률과 두께가 된다. 금속에 낮은 전압을 인가할 경우 표면의 Electrical Double Layer(EDL)에 축적되는 전하에 의해서 금속표면의 아주 얇은 SCL(Space Charge Layer) 안에서의 전자 농도가 변하게 되고, 이 얇은 층에서의 유전률이 변하게 되어 SPR 각도가 변한다는 것은 기존 연구들을 통해 알려져 있다. 보다 높은 전압을 인가할 경우에는 표면에서 일어나는 faradaic process 에 의해 새로운 표면 전하들이 추가되게 된다. 흡착 이온에 의한 표면 전하와 pseudocapacitance 에 의한 표면 전하이므로, 두 표면 전하를 정량적으로 해석하면 전체 system 에 흐르는 전류성분을 이론적으로 설명할 수 있다.

표면 전하는 SCL 의 유전률과 두께를 변화시키는데, 흡착 이온에 의한 표면 전하는 기존 EDL 표면 전하에 더해져 금속 SCL 에서의 유전률을 증가시킨다. 하지만 pseudocapacitance 의 경우는 표면에 AuOH 가 새롭게 생성되는 과정이므로 금속의 SCL 은 없어지고, AuOH 가 새로운 SCL 로 작용하게 된다. AuOH 층에서는 유전률과 두께의 변화 중 두께가 SPR 에 더 영향을 많이 준다는 것을 이론적으로 증명하고 실험을 통해 검증할 수 있었다.

전압에 의한 SPR 의 전체 각도의 변화는 앞서 언급한 세 표면 전하들의 영향을 각각 더해주어야 하는데, 이를 토대로 새롭게 식을 쓰면 전체 표면 전하 $94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이하에서는 표면 전하와 SPR 각도 변화의 관계가 선형으로 나오지만, $94\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이상에서는 표면 전하의 log 값에 비례함을 증명하였다.

주요어 : SPR, Au 전극, EDL, Pseudocapacitance, 흡착 이온, 표면 전하, SCL,SCL 두께, 유전률, SPR 각도변화

학 번 : 2012-20738

목차

초록.....	i
목차.....	iii
표 목차.....	v
그림 목차.....	vi
1 서론	1
1.1 바이오 센서 소개.....	1
1.2 SPR biosensor 에 대한 고찰.....	3
1.3 기존 연구에 대한 소개.....	5
2 SPR System 분석	7
2.1 실험장비 및 실험과정.....	7
2.2 실험 결과 및 전기화학적 Modeling.....	10
2.3 광학적 Modeling.....	17
3 Electrical 분석	19
3.1 Equivalent circuit modeling 및 분석.....	19
3.2 표면 전하와 전압의 관계식 유도.....	22
4 SPR 반응과 전기화학 관계	26
4.1 SPR angle 과 표면 전하 관계 분석.....	26
5 결론	33

참고문헌	3 4
ABSTRACT	3 7

표 목차

표 1.1 SPR 센서와 전압 영향에 대한 최근 연구 비교	6
--	---

그림 목차

그림 1.1 Biosensor system [1].....	2
그림 1.2 SPR 센서의 도식화 (a) 빛이 표면파로 흩어질 때, (b) Target 물질이 Au 표면에 붙어 있을 때.....	4
그림 2.1 실험에 사용된 시판된 소형 SPR 센서(made by MiCoBioMed)의 (a) 외관, (b) gold chip 의 구조.....	8
그림 2.2 (a)두 Au 전극 사이의 전압과 전류의 파형, (b) 전류의 transient 성분 및 표면 전하.....	9
그림 2.3 (a) 인가된 전압과 SPR 센서의 pixel 의 관계 (1pixel=4/640deg), (b) 표면 전하와 SPR 각도의 관계.....	1 1
그림 2.4 전압-전류 곡선에서 EDL 전하 축적 구간과 Faradaic 과정에 의해서 전류가 흐르는 구간에 대한 구분.....	1 2
그림 2.5 전압이 인가될때 Au 전극의 표면에서 일어나는 전기화학 반응.....	1 5
그림 2.6 EDL capacitance 와 Pseudocapacitance 에서 축적되는 전하와 등가 소자.....	1 6
그림 2.7 p-n 다이오드에서접합 커패시턴스와 확산 커패시턴스 ...	1 6

그림 2. 8 Au 전극 위에 AuOH(AuO) 가 생성되었다고 가정했을 때 (a) AuO 의 두께에 따른 SPR 각도 변화 (b) 표면 전하에 따른 유전률 변화.....	1 8
그림 3. 1 Au 전극과 전해질 표면에 존재하는 현상에 대한 (a) 등가 소자 모형, (b) 등가 회로식, (c) EDL 영역과 AuOH 영역에서 발생하는 전위차.....	2 0
그림 3. 2 실험에서 전류와 등가회로의 해를 fitting 시킨 결과.....	2 1
그림 3. 3 표면전하와 인가전압의 관계 (a) EDL 표면전하, (b) 흡착이온에 의한 표면전하, (c) Pseudocapacitance 의 표면 전하, (d) pseudocapacitance 표면전하의 시간에 따른 변화.....	2 4
그림 3. 4 표면전하와 인가전압의 관계에서 이론값과 실험값의 비교.....	2 5
그림 4. 1 표면전하와 SPR 각도 변화에 대한 실험식[9].....	2 8
그림 4. 2 표면전하와 SPR 각도 연관식.....	2 9
그림 4. 3 표면전하와 SPR 각도 변화에 대한 실험값과 계산값의 비교.....	3 2

1 서론

1.1 바이오 센서 소개

최근 의학, 생물학, 전자공학이 융합하여 저비용 고성능의 바이오센서를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 바이오 센서는 그림 1.1 과 같이 크게 네 부분으로 나눌 수 있다[1]. 검출하고자 하는 target 물질, 검출하고자 하는 특정 target 물질을 구분할 수 있게 잡아주는 bioreceptor, target 과 bioreceptor 가 합쳐진 물질을 감지하여 전기나 광학적 신호로 바꿔주는 transducer 그리고 이 신호들을 사용자가 볼 수 있도록 후처리 해주는 electronic system 이다. 이중 전기공학측면에서 가장 연구가 많이 되고 있는 분야는 transducer 이다.

Transducer 는 방식에 따라 광학적 방법, 기계적 방법, 전기 화학적인 방법이 있다. 전기공학에서 가장 많이 사용하는 방식은 전기 화학적인 방법이지만, 본 연구는 광학적인 방법과 전기 화학적인 방법을 융합하는데 의미를 두고 있다.

광학적 방법은 빛을 이용하는 방법이기 때문에 아주 작은 사이즈와 적은 농도에 대해서도 높은 검출력을 보여준다. 또 반응 속도도 빠르고 다시 사용이 가능하다는 장점을 가진다. 이중 가장 많이 사용되는 바이오 센서는 SPR (Surface Plasmon Resonance) 바이오 센서이다.

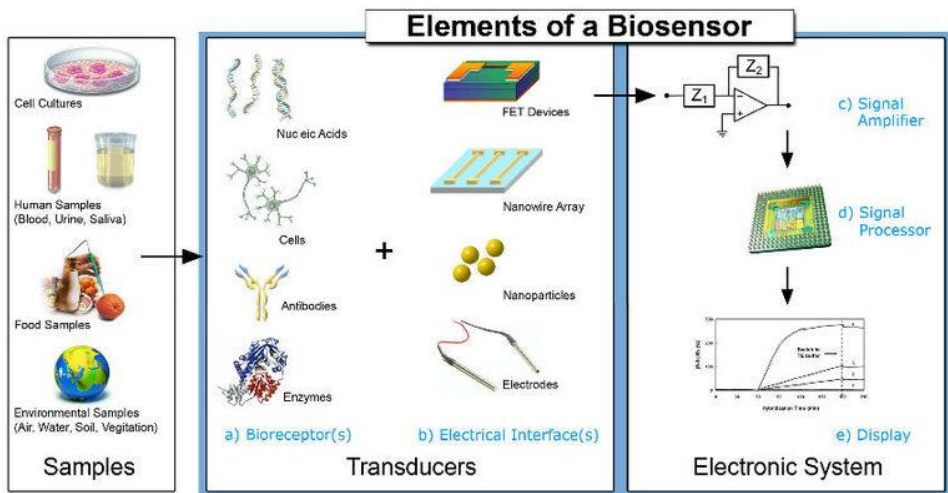


그림 1.1 Biosensor system [1]

1.2 SPR biosensor 에 대한 고찰

SPR(Surface Plasmon Resonance)은 평평한 표면에 입사한 빛에 의해 들뜬 상태가 된 표면 plasmon 의 상태를 가리킨다[2]. 이를 이용한 SPR 센서는 투명한 프리즘 위에 Au 박막을 얇게 코팅한 후 레이저를 이용해 빛을 여러 각도로 입사시킬 경우 특정 각도의 빛이 표면에서 흡수되어 CCD 로 반사되는 빛의 세기가 줄어드는 원리를 이용한다[2]. 그림 1.2(a). 이때 Au 박막 표면에 굴절률이 다른 시료를 떨어뜨릴 경우 SPR 이 발생하는 각도가 변하게 되는데(그림 1.2(b)) [2], 이 변화를 이용하여 target 물질의 유무를 확인 할 수 있다. SPR 센서는 특성상 특정물질을 구분해서 검출할 수 없고 유무만 판단할 수 있다. 하지만, 본 연구는 SPR 센서의 원래 용도가 아닌 표면파가 진행되는 Au 표면에서 dc 전압이 인가될 경우 어떤 변화가 일어나는지에 대한 의문에서 시작되었다. Au 표면에 dc 전압을 인가할 수 있다면 기존의 SPR 센서의 검출력을 더 높일 수 있을 것이고, 또 기존의 SPR 센서에서는 표면에 잘 붙지 않았던 물질도 전기적인 힘으로 표면에 흡착시켜 검출도 가능할 것이다. 하지만, SPR 현상이 일어날 때 Au 표면에서는 surface coupling 현상에 의해서 표면파가 진동하면서 퍼지게 된다. 이때 dc 전압이 인가되면 순간적으로 진동하는 분극 현상이 영향을 받을 것이다. 전압에 의해서 surface coupling 현상이 없어진다면 센서로 사용이 불가능 할 것이기 때문에, SPR 센서를 더 넓은 범위의 전압에서 사용하기 위해서는 전압의 영향을 분석하는 일은 매우 중요하다고 할 수 있다.

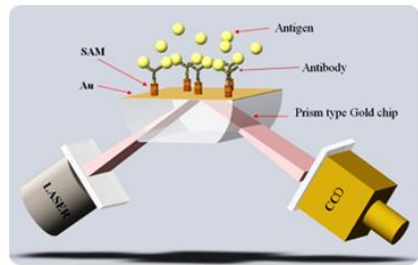
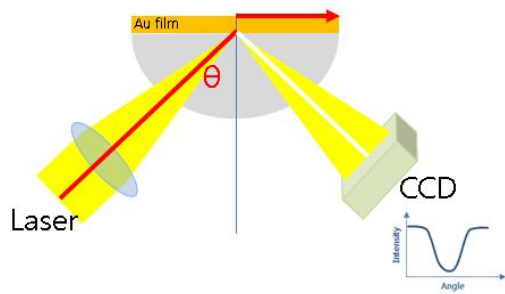


그림 1.2 SPR 센서의 도식화 (a) 빛이 표면파로 흩어질 때, (b) Target 물질이 Au 표면에 붙어 있을 때.

1.3 기존 연구에 대한 소개

SPR 센서의 전압 영향성에 대한 연구는 과거 1970 년대로 거슬러 올라간다. 당시 전압에 의한 물질의 광학적 특성의 변화에 대해 많은 연구가 있었으며[3-8], SPR 현상이 일어나는 금속 표면과 전해질 사이의 화학적 반응에 대해서도 많은 연구가 진행되었다[3,7-8]. 특히 McIntyre 와 Aspnes 는 SPR system 에서 금속, 프리즘, 용액의 광학적 성질이 전압이 인가될 때 어떻게 변하는지에 대한 이론을 정립하였으며, 이에 관계된 변수들도 증명하였다[4]. 하지만 그 후 연구가 줄어들다가 최근 10 년 사이 SPR 바이오 센서가 각광 받기 시작하면서 다시 여러 그룹에서 연구가 진행되고 있다. 최근의 연구들을 보면, 공통적으로 dc 전압에 의해 SPR 이 일어나는 각도가 변한다고 설명하고 있다[9-11]. 또 이러한 변화의 원리로 사용되는 이론은 dc 전압에 의해 금속 표면에 전하들이 쌓이고, 이로 인해서 금속의 얇은 표면에서 전자의 농도가 변하게 되어 유전률이 변한다는 EDL(Electrical Double Layer) 모델을 사용하고 있다. 이런 유전률의 변화가 SPR 각도를 변화시키게 된다[9-11]. 최근에 진행된 연구들을 비교해보면(표 1.1) 대부분 낮은 전압이 인가될 때 생기는 EDL 의 표면 전하를 이용하여 SPR 의 변화를 설명하고 있는데, 본 연구는 더 높은 전압을 인가할 경우에 일어나는 SPR 의 변화도 표면 전기 화학의 관점에서 설명이 가능하다는 점에 초점을 두고 있다. 물론 기존 연구에서도 표면의 전기 화학 반응이 일어나는 전압에서의 내용을 다루고 있지만, 단지 표면 화학반응만 설명하고 반응의 hysteresis 를 설명하는데 초점을 두고 있다[10].

Group	EDL (low V)	$Q = \int i dt$	Pseudocap Model	Quantitative Analysis
D. Roy (2003)[9]	O	O	X	O
A. Schuessler (2004)[10]	O	X	O	X
V. Chegel (2008)[11]	O	X	X	O
Our research	O	O	O	O

표 1.1 SPR 센서와 전압 영향에 대한 최근 연구 비교

2 SPR System 분석

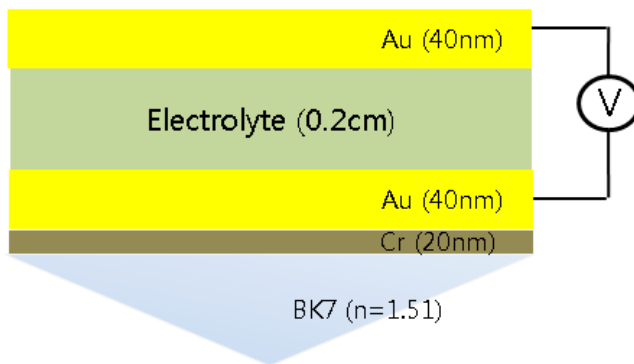
2.1 실험장비 및 실험과정

실험에 사용된 장비는 그림 2.1 과 같이 MiCoBioMed 사에서 만들어진 소형 SPR sensor 로, 레이저는 785nm 파장을 사용하고, 입사각은 65~69 도의 다각으로 입사되며, 검출 범위는 시료의 굴절률 기준으로 1.325~1.365 사이가 된다[2]. 그림 2.1 에서 실제 빛이 입사되고 SPR 이 일어나는 Gold chip 의 구조를 보면, 전체 면적은 1cm x 1cm 이며, 각 층별로 구성되는 물질은 가장 아래층의 프리즘은 BK7 의 투명한 물질로 굴절률 1.51 의 값을 가진다. Au 와 프리즘의 접촉성을 좋게 하기 위하여 Cr 20nm 가 프리즘 위에 코팅되어 있고 Cr 층 위에는 Au 가 40nm 두께로 코팅된다. 전압을 인가해주는 양 전극은 동일 면적과 두께의 Au 가 사용되는 2-전극 system 이며, 두 Au 전극의 간격은 0.2cm 로 내부에는 다양한

농도의 용액이 채워지게 된다. 용액의 농도는 DIW, pH3, pH7, pH11 의 전해질을 사용하였다.



(a)



(b)

그림 2.1 실험에 사용된 시판된 소형 SPR 센서(made by MiCoBioMed)의 (a) 외관, (b) gold chip 의 구조 (면적 1cm x 1cm, Au 박막의 두께 40nm 가 양쪽으로 접합되어 각각의 전극에 전압이 인가됨)

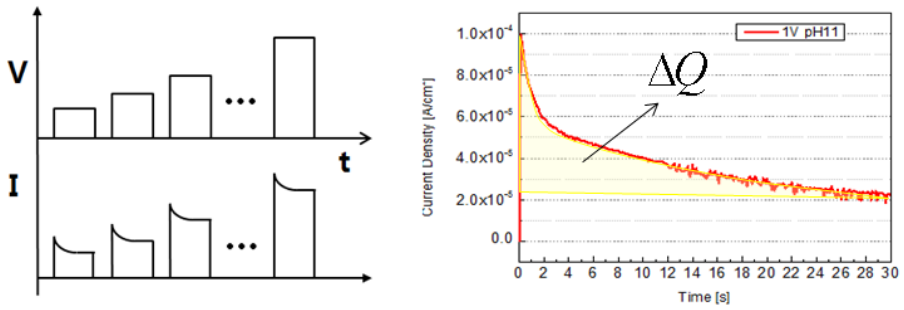


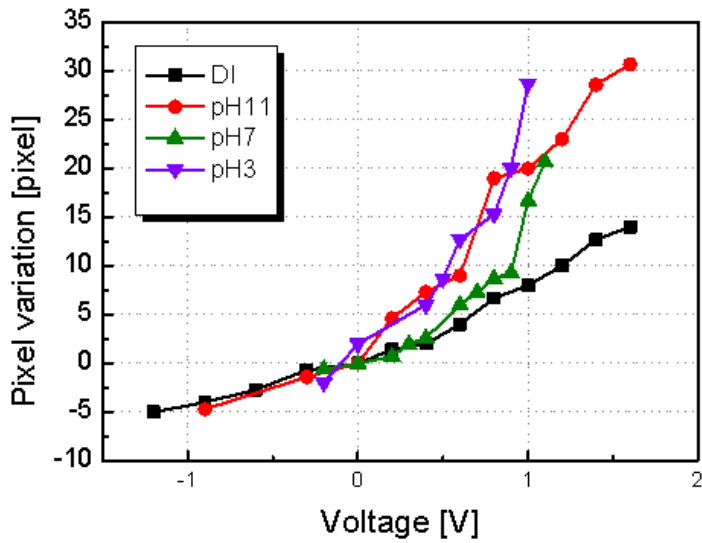
그림 2.2 (a) 두 Au 전극 사이의 전압과 전류의 파형, (b) 전류의 transient 성분 및 표면 전하

각 전압은 step potential 방식으로 점차 전압을 올리면서 인가해 주었으며 각 전압에 대해서 transient 전류를 측정하였다. 전압 인가시간은 각 전압당 30 초씩 주었으며 표면 전하를 계산할 때 전류의 transient 성분을 적분해 주었다.

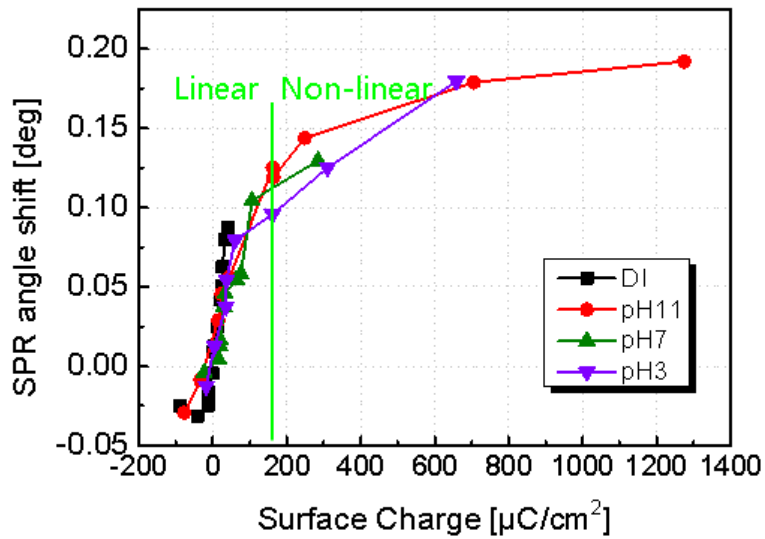
2.2 실험 결과 및 전기화학적 Modeling

실험 결과

실험 결과는 그림 2.3(a)에서 보듯이 인가된 전압에 따라 SPR 각도가 변하는 모습을 보였다. Positive 전압이 인가 될수록 각도는 증가하는 경향을 보였고, negative 전압이 인가될 때는 각도가 감소하는 경향을 보였다. 각 전해질의 농도에 대해서도 각도 변화에 차이를 보였다. DIW 에서 가장 적은 변화를 보였고 H⁺나 OH⁻ 이온이 많을수록 각도의 변화는 더 크게 보임을 알 수 있었다. 그림 2.3(b)에서는 각도의 변화를 표면 전하에 맞추어 재계산 하였다. 그림 2.3(a)에서와는 다르게 표면 전하에 대해서는 농도에 관계없이 일정한 모양의 그래프를 보였는데, 이는 결국 SPR 각도의 변화는 표면에 축적되는 전하의 양에 의해 결정된다는 사실을 입증해 주고 있다. 표면 전하와 SPR 각도 변화의 관계를 보면 낮은 표면 전하영역에서 선형의 관계식과 높은 전하영역에서 비선형의 관계식으로 나뉘는 현상을 확인할 수 있는데 이는 나중에 다시 설명하도록 하겠다.



(a)



(b)

그림 2.3 (a) 인가된 전압과 SPR 센서의 pixel 의 관계 (1pixel=4/640deg),
(b) 표면 전하와 SPR 각도의 관계

전기 화학 Modeling

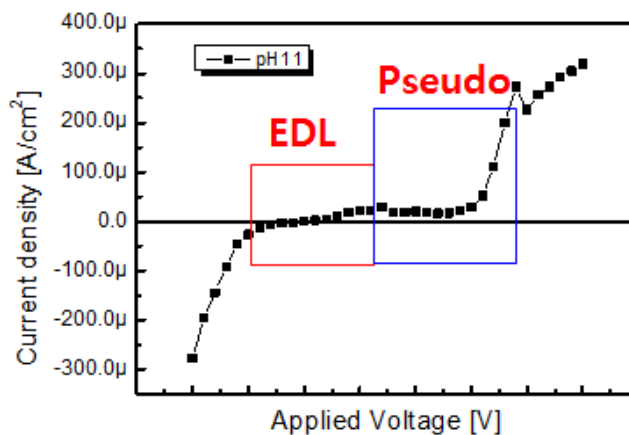


그림 2.4 전압-전류 곡선에서 EDL 전하 축적 구간과 Faradaic 과정에 의해서 전류가 흐르는 구간에 대한 구분

전압이 인가될 때 Au 전극의 표면에서 일어나는 전기 화학적인 반응을 살펴보도록 하겠다. 그림 2.4 에서 보면 전압-전류 관계에서 전압이 낮은 구간에서는 전류가 상대적으로 낮게 흐르는 구간이 형성된다[12]. 이 구간을 EDL 에 전하가 축적되는 구간이라고 표현 하는데, 그림 2.5(a)에서 보면 EDL 구간에서는 Au 전극 표면의 SCL(space charge layer)라고 하는 아주 얇은 층 (~1Å)이 형성된다[9-11]. SCL 내부에는 양의 전하가 축적되게 된다. 반대로 전극과 전해질 사이에는 물 분자의 크기 때문에 음이온이 Au 표면에 직접 붙지 못하고 약간의 간격을 두고 모이게 된다[12].

이 간격을 Helmholtz layer 라고 하는데 Inner Helmholtz layer 와 Outer Helmholtz layer 로 구분할 수 있다. Helmholtz layer 경계(d_H)부터 전해질의 먼 거리까지 음이온들이 확산되어 분포하고 d_H 에는 음이온이 축적되게 되는데, 이것이 커패시터 음의 전극 역할을 하게 된다. EDL 를 두고 양단의 전하들의 축적된 모양은 그림 2.6(a)와 같이 표현될 수 있다[12]. 이를 소자로 표현하면 하나의 커패시터로 표현할 수 있다. 다시 그림 2.4 로 돌아가면 EDL 전하 축적구간보다 더 높은 전압을 인가해주게 되면 표면에서는 화학반응이 일어나기 시작한다[12]. 표면의 화학반응은 그림 2.5(b)에서 보는 바와 같이 처음에는 AuOH 가 생성되고 나중에는 AuO 가 생성되면서 그 과정에서 H⁺이온과 전자가 생성되어 Flow 되게 된다[9,11,17]. 전압이 인가되었을 때 표면에서 순간적으로 생성되는 H⁺ 이온들은 Au 전극이 (+)로 인가되어 있기 때문에 전해질 방향으로 이동하게 되는데, 전해질 내부에서 재결합되면서 없어지게 된다. 이렇게 순간적으로 생성된 전하(이온)들에 의한 커패시턴스를 pseudocapacitance 라고 하고, 증가된 이온들이 소진 되기 까지 시간이 걸리게 되는데 일정시간이 지나서 전류가 멈출 때까지 발생하는 전류를 charging 전류라고 얘기한다 (실제로는 전류가 0 이 되지 않고 누설전류가 계속 흐르게 된다) [13-15]. 순간적인 전하의 증가는 그림 2.6(b)에 표현되어 있는데, 전자와 H⁺이온의 증가는 각각 Au 전극과 전해질

방향으로 확산되기 때문에 전자 소자로 표현하면 커패시터와 저항의 직렬 연결로 표현할 수 있다. 이때 저항은 H⁺ 원자의 전해질 내에서의 재결합에 따른 저항이 된다.

부연 설명을 하자면, pseudocapacitance 는 step 전압이 인가되었을 경우 두 물질의 경계면 근처에서 발생하는 순간적인 과잉 전하가 확산되면서 발생하는 전류에 따른 커패시턴스로 마치 pn 다이오드의 확산 커패시턴스와 같은 개념이라고 할 수 있다. 다이오드에서 순방향의 계단 전압이 인가될 경우 depletion 영역의 크기의 변화로 인해 접합 커패시턴스도 변하지만 경계에서 과잉 캐리어에 의해서 확산 커패시턴스도 발생하게 되고 이에 따른 전류가 흐르게 된다. 확산 커패시턴스는 접합 커패시턴스에 비해 아주 크기 때문에 순방향 전압에 따른 응답속도는 확산 커패시턴스가 결정하게 된다[16]. ($\tau = RC$)

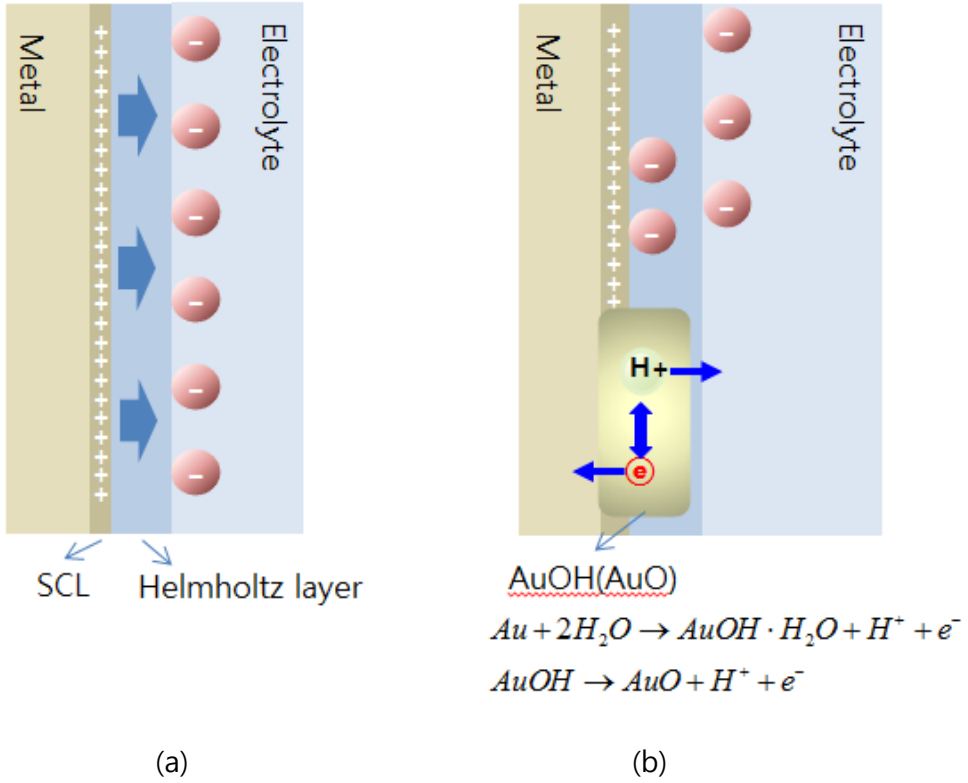


그림 2.5 전압이 인가될때 Au 전극의 표면에서 일어나는 전기화학 반응 (a) 낮은 전압이 인가 되었을 때 EDL 구간에서 Au 표면의 얇은 space charge layer 와 Helmholtz layer 끝에는 각각 양의 전하와 음의 이온이 축적, (b) 더 높은 전압이 인가되었을 때, Au 전극에서는 표면 화학반응이 일어나서 AuOH 가 생성 되는 과정[9,11]

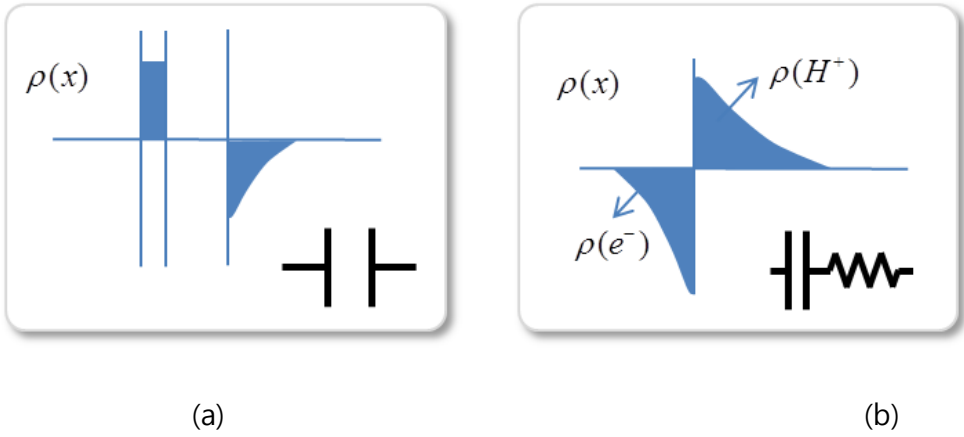


그림 2.6 EDL capacitance 와 Pseudocapacitance 에서 축적되는 전하와 등가 소자

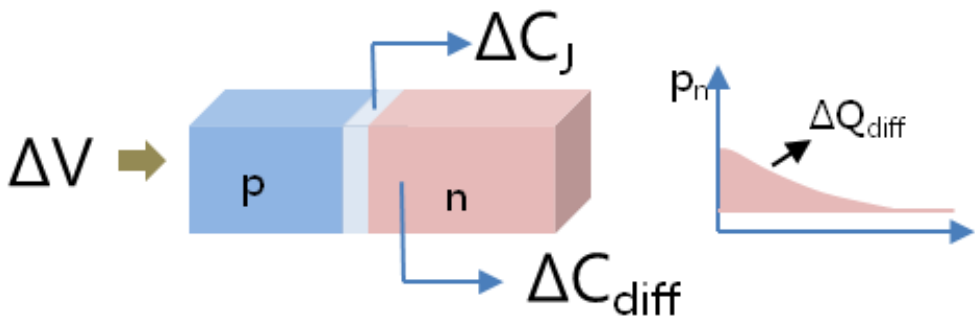


그림 2.7 p-n 다이오드에서접합 커패시턴스와 확산 커패시턴스 [16]

2.3 광학적 Modeling

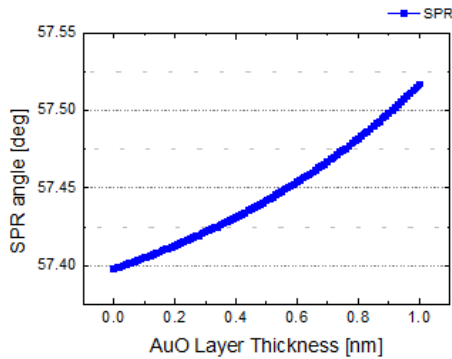
입사되는 레이저의 입장에서 보면 Au 박막에서 광학적인 특성은 각 층의 유전률과 두께에 의해 변하게 된다. SPR 센서에서 레이저에 영향을 줄 수 있는 파라미터는 Au, 전해질, 프리즘의 유전률이다. Au 전극에 낮은 전압이 인가될 경우 레이저 입장에서 보면 표면에서 변하는 값은 얇게 형성되는 SCL의 유전률과 그 두께 일 것이다[3-6]. 기존 McInTyre 연구를 보면 빛이 두꺼운 두개의 매질과 그 사이의 얇은 층의 매질로 된 3 단계 system 을 통과할 때 빛의 반사율에 영향을 주는 것은 가운데 얇은 층(transition layer)의 유전률과 두께라고 보고되어 있다[3-6]. 전압이 더 높은 전압이 인가되면 표면에 얇은 AuOH 층이 새롭게 생성되게 되어 추가적인 층이 더 생기게 된다[17]. 생성된 AuOH 층도 두께가 얇기 때문에 빛의 반사도에 영향을 줄 수 있다. 파라미터는 유전률과 두께가 될 것이다. 각 파라미터에 대해 SPR 에 더 큰 영향을 주는 파라미터를 구분하기 위해 시뮬레이션을 해보면 결과는 그림 2.8 에서와 같이 두께에 의해서 SPR 각도가 변하는 것이 더 중요하다는 것을 알 수 있다. 시뮬레이션은 식(1)에서 electron density effect 식을 사용하였으며[3-6,7-11], AuOH 에서는 H⁺에 의해 유전률이 변한다고 가정하였다.

σ : surface charge density, d : thickness of SCL, e_0 : charge of electron, N : electron density in bulk metal, ω_p : plasma frequency of electron, ε_0 : permittivity of vacuum, ω : optical frequency, m : mass of electron,

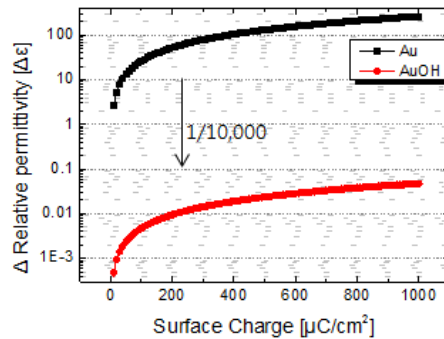
$$\varepsilon_{\text{AuO}} = 1.5 - 0.6j, \varepsilon_{\text{Au}} = 14.5 - 1.216j, e_0 = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}, [11,20]$$

$$d = 1 \times 10^{-10} \text{m}, N = 5.9 \times 10^{28} \text{m}^{-3}, \varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}, m = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$$

$$\Delta N = \frac{\Delta \sigma}{d \cdot e_0}, \Delta \varepsilon_m = (1 - \varepsilon_m^f) \frac{\Delta N}{N}, \varepsilon_m^f = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i \frac{\omega}{\tau}}, \omega_p = \sqrt{\frac{N e_0^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (1)$$



(a)



(b)

그림 2.8 Au 전극 위에 AuOH(AuO) 가 생성되었다고 가정했을 때 (a) AuO 의 두께에 따른 SPR 각도 변화 (b) 표면 전하에 따른 유전률 변화

3 Electrical 분석

3.1 Equivalent circuit modeling 및 분석

그림 3.1(a)에서 Au 전극 표면과 전해질 사이에 존재하는 현상들에 대응 하는 전기 소자들이 표현 되어 있다. 먼저 Au전극과 전해질 사이에는 Helmholtz layer와 Gouy champman layer에 의해 형성되는 EDL 커패시턴스가 존재한다(C_{EDL}) [12]. 두번째 과정은 faradaic process에 의해서 형성되는 pseudocapacitance 이다[13-15]. 2.2절에서 언급했듯이 표면에서 생성되는 AuOH 영역 내에서 순간적인 전하의 과잉 생성으로 형성되는 커패시터로 저항과 직렬 연결로 표현된다(C_p, R_p) [13-15]. 이 과정에서 생성되는 AuOH은 금속과 전해질 사이의 산화막 층으로 볼 수 있으며[17], 이로 인해서 새로운 커패시턴스가 발생하게 된다. 그림 3.1(c)에서 각 유전체 (EDL,AuOH)사이의 전위차를 보면 모양이 유사함을 알 수 있다. C_{EDL} 과 C_{AuOH} 의 크기를 결정하는 것은 면적과, 유전층의 두께(EDL,AuOH)인데, 전압을 인가해주는 범위는 랜덤한 영역에서 AuOH가 생성되기 시작하는 수준 (0.8V이하)으로 전체 Au의 면적과 비교하면 그 비율이 미약하다고 생각할 수 있다. 세번째 과정은 이전 챕터에서 언급하지 않았지만 실제 전압이 전극에 가해질 경우 전해질내의 음이온 자체가 전극 표면에 와서 흡착되는 현상이다[18,19]. 이때 표면에 흡착하는 이온은 Au 전극과 반응하여 전극의 일

부가 되어 SCL 영역으로 바뀌게 된다. 이때 흡착된 이온의 반응도 faradaic process의 한 종류이므로 이에 따른 전류도 흐르게 되어 커패시터와 저항의 직렬로 표현된다(C_{ads}, R_{ads}) [21]. 마지막으로 모든 표면 반응들이 평형상태에 도달 하더라도 전극과 전해질 사이에는 전류가 계속 흐르게 되는데 이를 표현하기 위한 저항이 있다(R_{leak}). 모든 소자들을 회로적인 표현으로 표현하면 그림 3.1 (b)와 같은 등가회로를 얻을 수 있다.

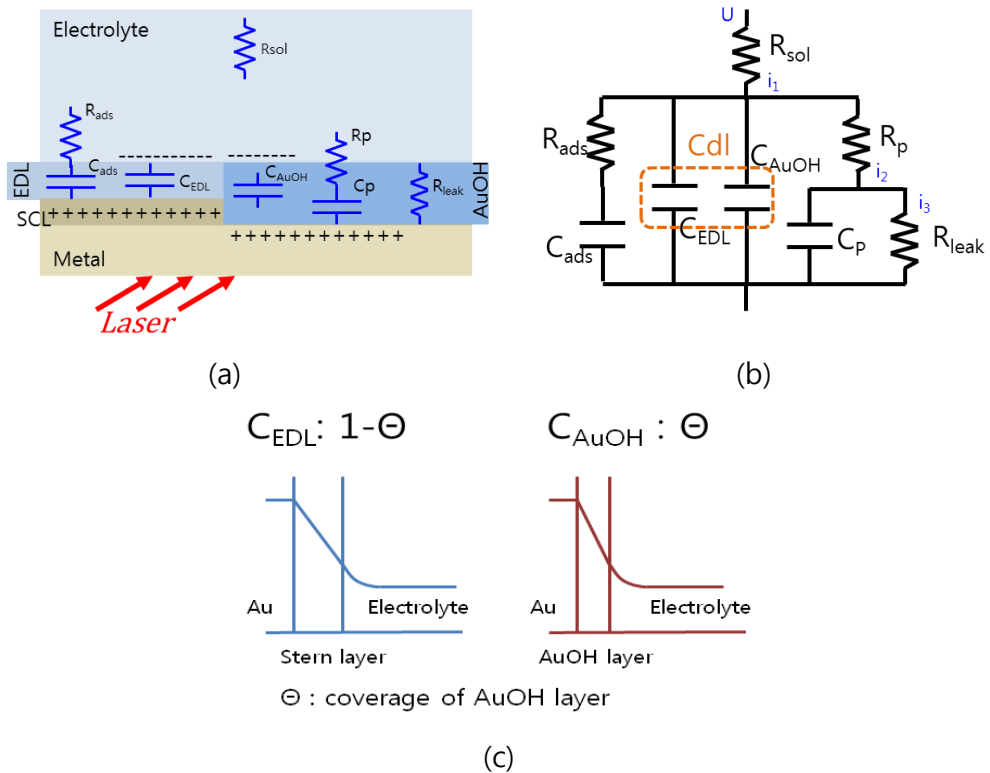


그림 3.1 Au 전극과 전해질 표면에 존재하는 현상에 대한 (a) 등가 소자 모형, (b) 등가 회로식, (c) EDL 영역과 AuOH 영역에서 발생하는 전위차

그림 3.1 (b) 의 등가회로의 회로 방정식을 구해보면,

$$U = i_1 R_s + \frac{q_{dl}}{C_{dl}}, \quad \frac{q_{dl}}{C_{dl}} = i_2 R_p + \frac{q_p}{C_p} = i_4 R_{ads} + \frac{q_{ads}}{C_{ads}} \quad (2)$$

$$\frac{q_p}{C_p} = i_3 R_{leak}, \quad i_2 = \frac{dq_p}{dt} + i_3, \quad i_1 = \frac{dq_{dl}}{dt} + i_2 + i_4, \quad i_4 = \frac{dq_{ads}}{dt}$$

식(2)와 같은 식이 되고, 이 회로방정식의 해를 구하면,

$$i = A_0 + A_1 e^{\tau_1 t} + A_2 e^{\tau_2 t} + A_3 e^{\tau_3 t} \quad (3)$$

식(3)과 같이 표현할 수 있다. 실험의 측정 결과와 방정식을 통해 구한 해를 fitting 시켜 보면 정확히 일치함을 볼 수 있다. 이는 표면의 소자 모델링이 잘 맞음을 증명한다고 볼 수 있다.

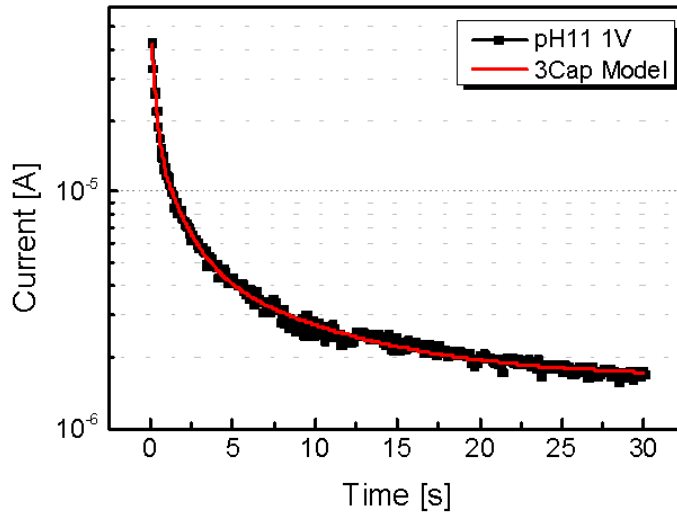


그림 3.2 실험에서 전류와 등가회로의 해를 fitting 시킨 결과

3.2 표면 전하와 전압의 관계식 유도.

3.1절에서 등가회로를 통하여 표면에 3개의 커패시터를 모델링하였다. SPR각도 변화는 표면 전하의 변화에서부터 시작하므로 [9], SPR 각도의 변화를 정량적으로 분석하기 위해서는 각 커패시터에 축적되는 전하량에 대한 정량적인 분석이 필요하다. 전체 시스템에 축적되는 전하량은 식 (4)와 같이 EDL 커패시터의 전하량과 pseudocapacitor에 축적되는 전하량과 표면의 흡착되는 이온에 의한 전하량의 합으로 표현할 수 있다.

$$Q_{Total} = Q_{dl} + Q_P + Q_{ads} \quad (4)$$

Q_{dl} 은 EDL과 AuOH 층에 축적되는 정전용량으로 3.1절에서 AuOH의 발생 면적이 전체 전극의 면적에 비해 아주 작은 영역으로 가정했으므로 Q_{EDL} 과 같다고 생각 할 수 있다. EDL capacitance에 축적되는 전하량의 식은 식(5,6)과 같다[10,11].

$$\frac{1}{C_{EDL}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} = \frac{d_H}{\epsilon\epsilon_0} + \frac{1}{\sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 e^2 N_A I}{kT} \cosh\left(\frac{ze_0 V_1}{2kT}\right)}} \quad (5)$$

$$Q_{EDL} = \int_{V_{pc}}^V C_{EDL} dV \quad (6)$$

Pseudocapacitance에 의해 축적되는 전하량은 먼저 전류 성분을 이해해야 한다. 그림 2.5(b)를 보면 faradaic process의 부산물로 생성되는 H+가 결국 전류의 흐름이 되는데 [13-15], 이를 계산하기 위해서는 H+의

농도를 계산해야 한다.

$$\frac{\partial[H+]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[H+]}{\partial x^2} \quad (7)$$

$$[H+]_{x=0} = n_0 k \exp(\Delta\psi / V_t), \quad [H+] = n(x, t) \quad (8)$$

H+의 발생은 식(7)와 같이 diffusion 식을 통해서 유도할 수 있다. D 는 diffusion 상수, k 는 평형상수이다. 경계조건은 $n(0, t) = n_i$, $n(x, 0) = n_0$, $n(\infty, 0) = n_0$ 가 된다. 식(7)의 과정은 시간에 대한 생성량 dH/dt 가 0으로 수렴하지 않기 때문에 주어진 식을 Laplace 변환을 통해서 해를 구할 경우, 임의의 시간에서 x 지점에서의 농도는 식(9)로 표현된다.

$$n(x, t) = (n_i - n_0) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) + n_0 \quad (9)$$

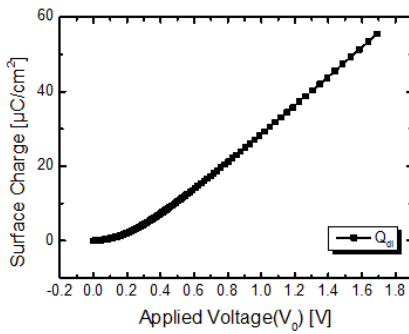
$$n_i = n_0 k \exp(\Delta\psi / V_t)$$

이 식을 전체 t 에 대해 적분하고 전체 x 에 대해서 적분하면 전체 전하량은 식(10)과 같다.

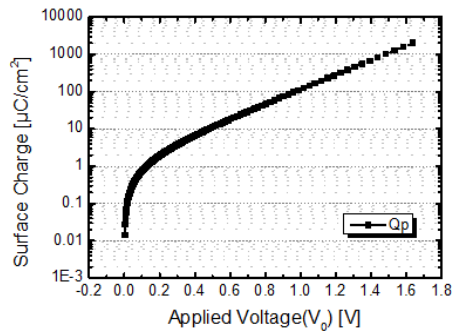
$$\Delta q_{total} = \int \delta q dx = \frac{en_0(ke^{\Delta\psi/V_t} - 1)\sqrt{4Dt}}{\sqrt{\pi}} \quad (10)$$

Pseudocapacitance에 의한 전하량은 시간에 의한 함수이기도 한데, t 가 증가할수록 그 변화는 줄어들게 된다. 그림3.3(d). 본 실험에서 인가된 시간은 30초로 어느 정도 변화율이 감소하는 시간에서의 값이고, 변화의 정도도 전압에 따른 변화에 비해 미비하다고 할 수 있으므로 잠시 논외로 두도록 하겠다.

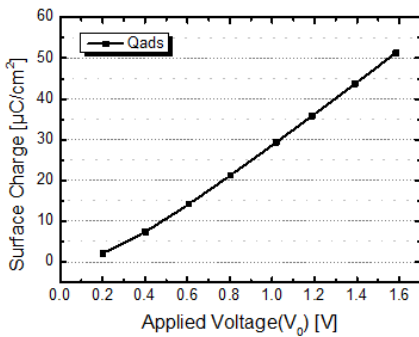
표면 흡착 이온에 의한 전하량은 $Q_{ads} = nFA\Gamma$ 로 표현되는 값이다 [18,19]. 이때 Γ 는 표면에 흡착되는 이온의 양이다(mol ion/cm²). 이 값은 실험 결과를 통해 쉽게 얻을 수 있는데, 시간이 0일 때 전체 전하량에서 EDL 전하량을 뺀 값이 된다[19]. 흡착 이온에 의한 전하량은 시간에 따라 변하지 않는 값으로 이 값은 Au 전극의 유전률에 영향을 주는 값이므로 중요하다고 할 수 있다[5-8].



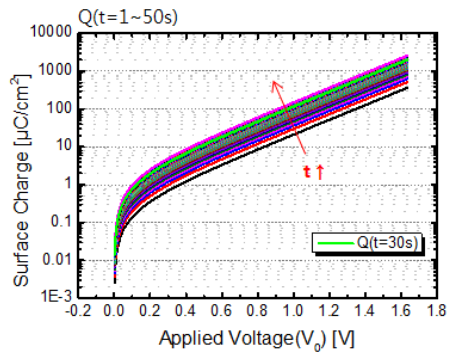
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 3.3 표면전하와 인가전압의 관계 (a) EDL 표면전하, (b) 흡착이온에 의한 표면전하, (c) Pseudocapacitance의 표면 전하, (d) pseudocapacitance 표면전하의 시간에 따른 변화

각각의 커패시턴스에 의한 전하량은 그림 3.3(a~c)에 표현되어 있다. 지금까지 계산된 표면 전하와 실제 실험에 의해 얻어진 값을 비교해보면 그림 3.4에서와 같이 잘 맞음을 알 수 있다.

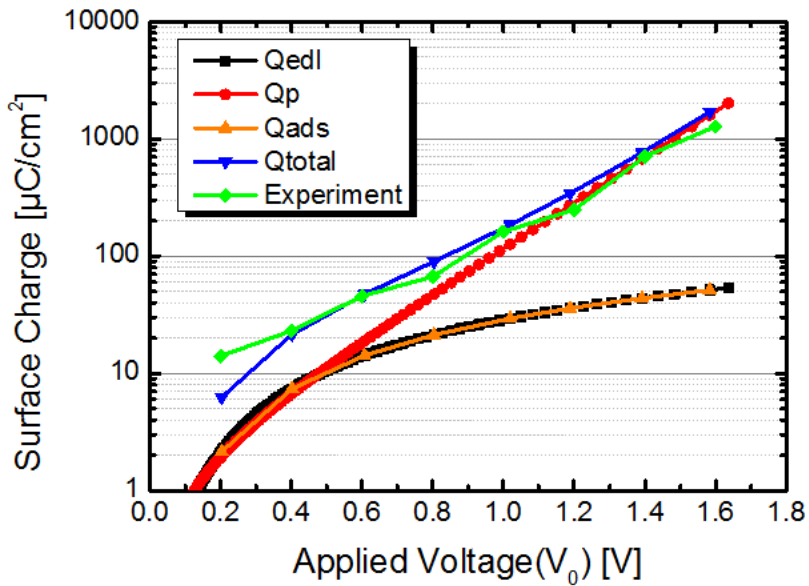


그림 3.4 표면전하와 인가전압의 관계에서 이론값과 실험값의 비교

4 SPR 반응과 전기화학 관계

4.1 SPR angle 과 표면 전하 관계 분석

결국, 이 연구에서 하고자 하는 바는 전극과 전해질 표면 전기화학 반응이 SPR 에 미치는 영향에 대한 정량적인 분석이다. 3.2 절에서 표면의 전기화학 반응으로 생성되는 각각의 표면 전하 성분들에 대해서 알아 보았다. 이제 각 표면전하가 광학에 관계된 파라미터에 주는 영향을 알아보도록 하겠다. 2.3 장에서 SPR 현상의 변화를 일으키는 광학적인 파라미터는 얇은 SCL 의 두께와 그 유전률이라고 언급하였다[3-7]. 그렇다면 각각의 표면전하는 어떤 파라미터와 관계가 있을까?. 우선, EDL 의 표면전하를 보면 기존 문헌이나 연구에서 알 수 있듯이 Au 표면의 얇은 SCL 영역에서 유전률을 변화시키는 것으로 알려져 있다[3-7]. 이는 정전용량에 의해 SCL 의 전자 농도가 변화함으로써 발생하는 현상이고 그 값은 정확한 수준으로 예측할 수 있다[9-11]. 두번째 표면전하인 표면 흡착 이온에 의한 반응을 보면, McInTyre 의 연구에 의하면 금속의 표면에 인가된 전압에 의하여 표면에 흡착된 이온은 금속의 표면 유전률을 변화시킨다고 표현되어 있다[3-5]. 즉 흡착에 의한 표면전하 역시 Au 의 표면의 SCL 의 유전률과 관계 있다고 할 수 있다. 흡착된 이온이 금속의 표면의 일부가 되는 것이기

때문에 표면의 roughness 가 변할 뿐 SCL 의 두께는 변하지 않는다[7,8]. 세번째 표면전하인 pseudocapacitance 의 경우 표면에 새롭게 생성된 AuOH 로 인하여 기존의 Au 표면의 SCL 영역은 없어지게 된다. 이렇게 생성된 AuOH 영역은 새로운 SCL 로 인식되어 그 유전률과 두께가 SPR 에 영향을 주게 되는데, 2.3 장에서 언급했듯이 발생하는 H+의 양은 AuOH 의 생성량과 같은 양이다. H+양에 따른 유전률의 변화는 미비하지만 두께의 변화는 SPR 각도 변화에 큰 영향을 주게 된다.

표면 전하와 SPR 각도 변화의 관계식은 식(11)와 같다. 이는 Kretschmann formalism 에서 반사식을 이용해서 근사화된 식으로 기존 연구에서 사용된 식을 그대로 적용하였다[9].

$$\Delta\theta \approx a_1\Delta\varepsilon_{SCL,r} + a_2\Delta\varepsilon_{SCL,i} + a_3\Delta d_{SCL} \quad (11)$$

$\Delta\varepsilon_{SCL,r}$ = SCL 유전율의 실수부, $\Delta\varepsilon_{SCL,i}$ = SCL 유전율의 허수부, Δd_{SCL} = SCL 의 두께, $a_{1\sim3}$ 은 계수이다. 기존의 연구에서는 사용된 표면전하와 SPR 의 정량적인 분석 식을 보면, 식(12)와 같다[9].

$$\Delta\varepsilon_{SCL,r} \approx \left(\frac{\xi\omega^2}{d_{SCL}} \right) \Delta q_m, \Delta\varepsilon_{SCL,i} \approx - \left(\frac{\xi}{d_{SCL}\tau^2} \right) \Delta q_m \quad (12)$$

$$\xi = \frac{4\pi e}{[m\omega^2(\omega^2 + \tau^{-2})]}$$

$$\Delta\theta \approx \left[\frac{\omega^2 a_1}{d_{SCL}} + \frac{a_2}{d_{SCL} \tau^2} \right] \xi \Delta q_m \quad (13)$$

식(12)에 사용된 관계식은 식(1)에 의해 유도된 값으로 결국 SCL에서의 변화만 보면 표면 전하와 SPR 각도의 변화는 서로 선형의 관계가 성립한다는 결과에 이르게 된다[9]. 이 결과를 뒷받침하는 실험결과는 그림 4.1에 나타나 있다.

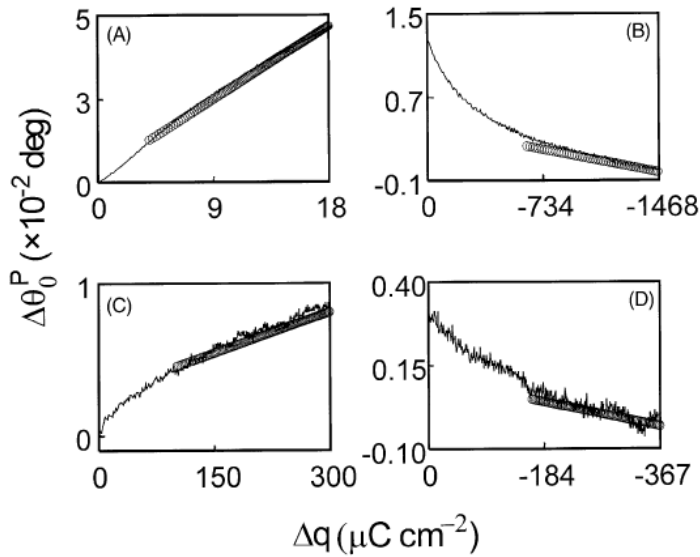


그림 4.1 표면전하와 SPR 각도 변화에 대한 실험식[9]

$$\begin{aligned}
 Q_{Total} &= Q_{dl} + Q_{ads} + Q_P \\
 \Delta\theta_{total} &= \Delta\theta_{SCL} + \Delta\theta_{Faradaic}
 \end{aligned}$$

그림 4.2 표면전하와 SPR 각도 연관식

하지만 본 연구에서 추가적인 표면 전하에 대해 분석을 포함 시키면 전체 SPR 각도의 변화는 각각의 표면전하에 의해서 발생하는 각도 변화의 합으로 표현되어야 한다고 생각된다. 그림 4.2 에서 서로 각 표면 전하와 SPR 각도가 matching 되어 있다.

$\Delta\theta_{SCL}$ 의 경우 식(13)에서 언급했듯이 SCL 내의 유전률에 의해서 변하므로 표면 전하와 선형의 관계식을 그대로 사용할 수 있다. 이때 표면전하는 $\Delta q_m = \Delta q_{dl} + \Delta q_{ads}$ 의 관계식으로 표현될 것이다. $\Delta\theta_{Faradaic}$ 의 경우는 각도에 관계되는 파라미터가 SCL 내에서의 변화와 동일하게 유전률과 두께로 설명하였기 때문에 식(14)와 같이 정의 할 수 있다.

$$\Delta\theta_{Faradaic} \approx b_1\Delta\varepsilon_{(AuOH)_r} + b_2\Delta\varepsilon_{(AuOH)_i} + b_3\Delta d_{AuOH} \quad (14)$$

여기에서 2.3 절에서 언급한 바와 같이 유전률의 변화는 미비하다고 하면 $\Delta\varepsilon_{AuOH} \approx 0$ 가 되어 식(14)는 식(15)로 간단화 될 수 있다.

$$\Delta\theta_{Faradaic} \approx b_3\Delta d_{AuOH} \quad (15)$$

SCL 에서 표면 전하에 따른 SCL 의 전자 농도 변화를 보면 식(1)의 관계식에서 표면 전하가 커질수록 전자의 농도변화 역시 계속 증가하게 된다. 하지만 Au 자체의 농도는 $5.9 \times 10^{28} / \text{m}^2$ 로 한계가 있기 때문에 이를 토대로 재계산해 보면 표면 전하가 약 $94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 경우는 SCL 내에서 전자의 농도변화는 최대값을 가진다. 즉 $94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 보다 더 큰 표면 전하가 걸려도 그에 따른 SCL 의 유전률 변화는 $\Delta \epsilon_m \text{ max}$ 값으로 고정된다고 볼 수 있다.

식(15)에서 $\Delta \theta_{\text{Faradaic}}$ 값을 예측하기 위해서는 AuOH 에 의해서 생성되는 새로운 SCL 의 두께를 알아야 한다. 이를 위해서 두 가지 가정을 하겠다. 첫번째는 생성되는 AuOH 의 양과 H+의 발생량이 같다는 것, 두번째는 AuOH 의 생성과정은 $t=30$ 초일 때 $dH/dt=0$ 이 된다고 할 것, 이런 가정을 할 경우 두께를 좀더 쉽게 구할 수 있다.

$$n(x) = n_i \exp(-x / L_n) = n_0 \exp(\Delta \psi / V_t) \exp(-x / L_n) \approx n_0 \quad (16)$$

$$\frac{\Delta \psi}{V_t} = \frac{x(=d)}{L_n}$$

$$d = L_n \ln q_{\text{total}} + L_n \ln \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{Dt} \cdot e n_0 \cdot k} \right) \quad (17)$$

식(17)로 부터 $d \propto \ln \Delta q$ 의 관계식을 얻을 수 있다.

종합해 보면 그림 4.2 에서 표현된 $\Delta \theta_{\text{Total}}$ 관계식을 다시 정의하면 식(18)과 같이 쓸 수 있다.

$$\therefore \begin{cases} \Delta\sigma < 94\mu\text{C}/\text{cm}^2, & \Delta\theta_{total} = a_1\Delta\varepsilon_{mr} + a_2\Delta\varepsilon_{mi} + b_3\Delta d_{AuOH} \\ \Delta\sigma > 94\mu\text{C}/\text{cm}^2, & \Delta\theta_{total} = \Delta\theta_{SCL,max} + b_3\Delta d_{AuOH} \end{cases} \quad (18)$$

다시 정리하면 선형구간에서는

$$\Delta\theta_{total} \approx \Delta\theta_{SCL} \approx \left[\omega^2 a_1 + \frac{a_2}{\tau^2} \right] \xi \frac{\Delta q_m}{d_3}, (\Delta d_{AuOH} \approx 0) \quad (19)$$

비선형 구간에서는

$$\Delta\theta_{total} = \Delta\theta_{SCL,max} + b_3\Delta d_{AuOH} (\Delta d \propto \ln \Delta q) \quad (20)$$

식(19)와 식(20)를 토대로 그림 2.3(b)의 실험 결과와 비교해 보면 그림 4.2 에서 보듯이 두 그래프가 잘 맞음을 확인 할 수 있다.

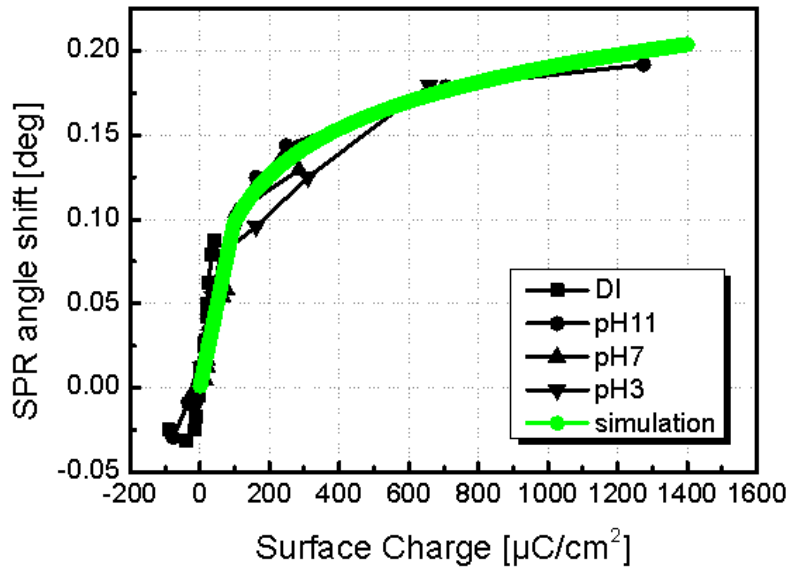


그림 4.3 표면전하와 SPR 각도 변화에 대한 실험값과 계산값의 비교

5 결론

금속의 표면에서 발생하는 SPR 은 입사되는 빛에 반응하는 transition layer 의 유전률과 두께에 의해 결정된다. 하지만 전기공학적인 공금중은 금속에 전압이 인가되면 어떤 변화가 생기는 것인가 이다. 이를 위해서 SPR 센서에서 전압을 인가해서 그 변화를 실험하였고, 이 변화를 설명하기 위하여 표면의 전기화학 메커니즘에 대해서 세부적으로 구분할 수 있었다. SPR 센서의 변화는 Au 박막의 표면에서 발생하는 표면 전하에 의해서 발생한다. 표면 전하는 Au 표면의 아주 얇은 space charge layer 의 유전률을 변화시키고 이에 따라서 SPR 각도도 변하게 되는 원리이다. 하지만 더 많은 전기 화학 반응이 일어날 경우에는 추가적으로 발생하는 표면 전하들이 생기게 된다. 추가로 생성되는 표면전하는 흡착 이온에 의한 표면전하와 pseudocapacitance 에 의한 표면전하이다. 흡착 이온에 의한 표면전하는 EDL 표면전하와 같이 Au 표면 SCL 의 유전률을 변화시키고, pseudocapacitance 에 의한 표면전하는 Au 표면에서 얇은 AuOH 산화막의 두께를 변화시켜 SPR 각도를 변화시키게 되는데, 본 연구에서는 이 관계식에 대한 자세한 정량적인 분석을 통해서 각 관계에 대한 이론을 세울 수 있었다.

참고문헌

- [1] From Wikipedia, the free encyclopedia
<http://en.wikipedia.org/wiki/Biosensor>
- [2] MiCoBioMed, AMiCo Company
http://www.micobiomed.com/html/SPR_principle.php
- [3] McIntyre, J. D. E. "Electrochemical modulation spectroscopy." *Surface Science* 37 (1973): 658-682
- [4] McIntyre, J. D. E., and D. E. Aspnes. "Differential reflection spectroscopy of very thin surface films." *Surface Science* 24.2 (1971): 417-434.
- [5] McIntyre, J. D. E., and R. H. Muller. "Advances in electrochemistry and electrochemical engineering." Vol. 9Wiley, New York (1973): 61.
- [6] Kötz, R., D. M. Kolb, and J. K. Sass. "Electron density effects in surface plasmon excitation on silver and gold electrodes." *Surface Science* 69.1 (1977): 359-364.
- [7] Gordon Li, J. G., and S. Ernst. "Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface." *Surface Science* 101.1 (1980): 499-506.

- [8] Lazorenko-Manevich, R. M., E. B. Brick, and Ya M. Kolotyркиn. "Influence of adsorption on the optical properties of the electrode-solution interface." *Electrochimica Acta* 22.2 (1977): 151-160.
- [9] Garland, J. E., et al. "Surface plasmon resonance transients at an electrochemical interface: time resolved measurements using a bicell photodiode." *Analytica chimica acta* 475.1 (2003): 47-58.
- [10] Lioubimov, Vladimir, et al. "Effect of varying electric potential on surface-plasmon resonance sensing." *Applied optics* 43.17 (2004): 3426-3432.
- [11] Lopatynskiy, A. M., et al. "Factor of interfacial potential for the surface plasmon-polariton resonance sensor response." *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron* 11.4 (2008): 329-336.
- [12] Bard, Allen J., and Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. New York: Wiley, 1980.
- [13] Conway, B. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications (POD)*. Kluwer Academic/Plenum: New York, 1999.
- [14] Conway, B. E., V. Birss, and J. Wojtowicz. "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors." *Journal of Power Sources* 66.1 (1997): 1-14.

- [15] Srinivasan, Supramaniam. "ELECTRODE/ELECTROLYTE INTERFACES: STRUCTURE AND KINETICS OF CHARGE TRANSFER." Fuel Cells. Springer US, 2006. 27-92.
- [16] Sze, Simon M., and Kwok K. Ng. Physics of semiconductor devices. Wiley. com, 2006.
- [17] Diaz-Morales, Oscar, et al. "Electrochemical water splitting by gold: evidence for an oxide decomposition mechanism." Chem. Sci. 4.6 (2013): 2334-2343.
- [18]
<http://jan.ucc.nau.edu/~jci5/courses/chm320/Lecture%2027%20Ch16.pdf>
- [19]
<http://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem837/Chapter%2014%20%E2%80%93%20Chemically%20Modified%20Electrodes.pdf>
- [20] Cook, Kevin M., and Gregory S. Ferguson. "Determination of the Wavelength-Dependent Refractive Index of a Gold-Oxide Thin Film." The Journal of Physical Chemistry C 115.46 (2011): 22976-22980.
- [21] Martin, M. H., and A. Lasia. "Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solution." Electrochimica Acta 53.22 (2008): 6317-6322.

ABSTRACT

Recently a low-cost, high-efficiency biosensor Research is actively being developed which is fusion of electronics, biology and medicine. Biosensor can be distinguished greatly into optical, electrical, and mechanical methods, among them the most widely used method in optical sensors is SPR (Surface Plasmon Resonance) biosensor. In this study, when a voltage is applied to SPR biosensor we will discuss about whether what is changing.

The parameters determine the reflectivity of light are the dielectric constant of the material and the thickness of the medium. The excitation of Surface Plasmon by light is denoted as a Surface Plasmon Resonance (SPR) for planar surfaces or Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) for nanometer-sized metallic structures. The variable parameters of SPR are the dielectric constant and thickness of the thin transition layer. When a low voltage is applied to the metal layer, the electron density is changed by the electric charge which accumulated in the surface of a very thin metal SCL (Space Charge Layer) in the interface of Electrical Double Layer (EDL). It is well known through previous research that changes in the dielectric constant of this thin layer make the SPR angle vary. If a higher voltage is applied to the surface, due to the faradaic process which takes place in the surface, additional charges are added to origin surface charge. These are the surface charge of adsorbed ion and the surface charge of the pseudocapacitance. If we can interpret

these two surface charges quantitatively, we can explain the current response through the entire system theoretically.

The surface charge is changed by the dielectric constant and thickness of SCL. The surface charge come from adsorbed ion increases the dielectric constant by additional surface charge. However, in the case of pseudocapacitance, AuOH is newly generated on the surface of gold so that the SCL of metal disappears. And at the same time the AuOH layer acts like a new SCL. We could prove theoretically and verify by experiments that the layer thickness of AuOH is dominant parameter on the SPR changes.

The change in SPR angle due to voltage is summation of the entire surface charge effect which aforementioned. Based on this, if I write a whole new equation, below the specific value of $94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, it is the linear relationship between SPR angle change and the surface charge. While above the specific value of $94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, the SPR charge value is proportional to the log of surface charge

Keywords : SPR, Au Electrode, Pseudocapacitance, Adsorbed ion, Surface charge, Space Charge Layer, SCL thickness, Dielectric constant. SPR angle shift

Student Number : 2012-20738