

플라즈모닉 가스센서

정미 (중앙대학교 신기능 이미징 연구소)

- 각종가스가 에너지원으로 이용되어 공업분야는 물론, 가정용으로도 가스 사용이 많아져서, 우리 주위에는 많은 종류의 위험한 가스가 존재하고, 공기오염, 가스노출로 인한 폭발사고, 유해가스로 인한 생명의 위협이 초래될 수 있어 가스를 검출하는 가스센서는 점점 수요가 증가하고 있다.
- 산업체나 대기 중에서의 유해가스를 검출하거나 모니터링 하여 경보시스템과 연동하여 위험을 초기에 대응할 수 있도록 환경모니터링분야에서 가스 센싱기술은 매우 필요하고, 검출방법도 가스의 종류, 농도에 따라 다양하다. 또한 수소나, 폭발물, 신경가스 등과 같은 가스들은 신속히 검출하고 작은 양도 검출 가능한 민감도 (sensitivity)가 높은 가스 센싱기술이 요구된다. 가스의 감지반응은 감응소자의 입자표면에서 가스의 흡·탈착 과정에 의해 생기는 현상이므로 입자의 크기를 나노크기로 작게 만들어 감도와 반응속도를 향상시킬 수 있다고 보고되었다[1,2].
- 국소표면 플라즈몬 공명(LSPR, localized surface plasmon resonance)은 금속 나노구조 표면에서 빛과 상호작용에 의해 발생한다[3]. 이러한 플라즈닉 공명현상은 금속 나노구조 표면에서 전기장의 증강을 동반한다[4]. 플라즈모닉 효과를 가스센싱에 활용하여 민감도를 높이려는 연구가 진행되고 있다[5-10].
- 나노구 위에 실버를 증착하여 실버 나노구조 표면을 형성하여 벤젠티올(benzenethiol)을 흡착시켜 표면증강 라만 분광법(SERS, surface-enhanced Raman spectroscopy)로 분석한 연구가 발표되어 SERS로 가스 검출 가능성을 보였다[5]. LSPR에 바탕을 둔 삼각형 Ag나노구조위에 아세톤, 벤젠, 헥산, 프로페놀의 가스농도에 따른 LSPR 특성이 연구되었다[6]. 국소표면 플라즈몬 공명현상에 바탕을 둔 불활성 가스센싱에 대한 연구가 발표되었다[7].
- 플라즈모닉 가스센서를 위한 다양한 혼합나노박막의 구조가 제안되었고[8-10], 금속나노구조 배열의 플라즈모닉 특성을 가스측정분야에 활용하기 위하여 수소가스 검출 신호증폭용의 Pd(팔라듐)-하이브리드 플라즈모닉 구조의 이중 올리고머의 플라즈모닉 특성을 수소가스 신호검출용 플랫폼으로 활용하여 나노광학센서 기반의 미량의 수소가스검출에 활용하는 연구가 보고되었다[11].
- 본고에서는 국소표면플라즈몬 공명특성을 활용한 가스센서의 응용에 대한 연구에 대하여 간략히 살펴보고자 한다.

1. SERS substrate and gas sensing apparatus

현재 SERS(Se기판이나 LSPR의 플랫폼에 가장 많이 사용되고 있는 제조방법은 그림1의 나노구(sphere)를 활용하여 금속을 200 nm 증착시켜 금속나노구조 표면을 만든 AgFON(Ag film over nanosphere)기판과 폴리에스틸렌 나노 구를 패턴마스크로 이용하여 금속을 50nm 증착 시키고 구를 제거하여 Ag나노삼각기둥 형태의 배열을 제조하는 방법이다. 이들의 주기는 사용된 구의 크기에 의존하고, 금속 나노구조 배열에 따른 플라즈몬 공명특성은 물질의 유전상수, 형태, 크기를 비롯한 여러 요인에 영향을 받아 금속나노구조의 모양과 성분 따라 특정 파장 대에 플라즈몬 공명을 일으킨다.

아래 그림1과 같은 방법으로 제조된 나노구조배열을 플라즈모닉 센싱플랫폼으로 활용하여 가스를 검출하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 플라즈모닉 센싱 기술로 표면증강라만 분광법(SERS)기법에 가스 주입 장치를 새로이 접목시켜 그림 2와 같은 장비로 가스를 검출하여 SERS로 분석하는 방법이 시도 되었다.

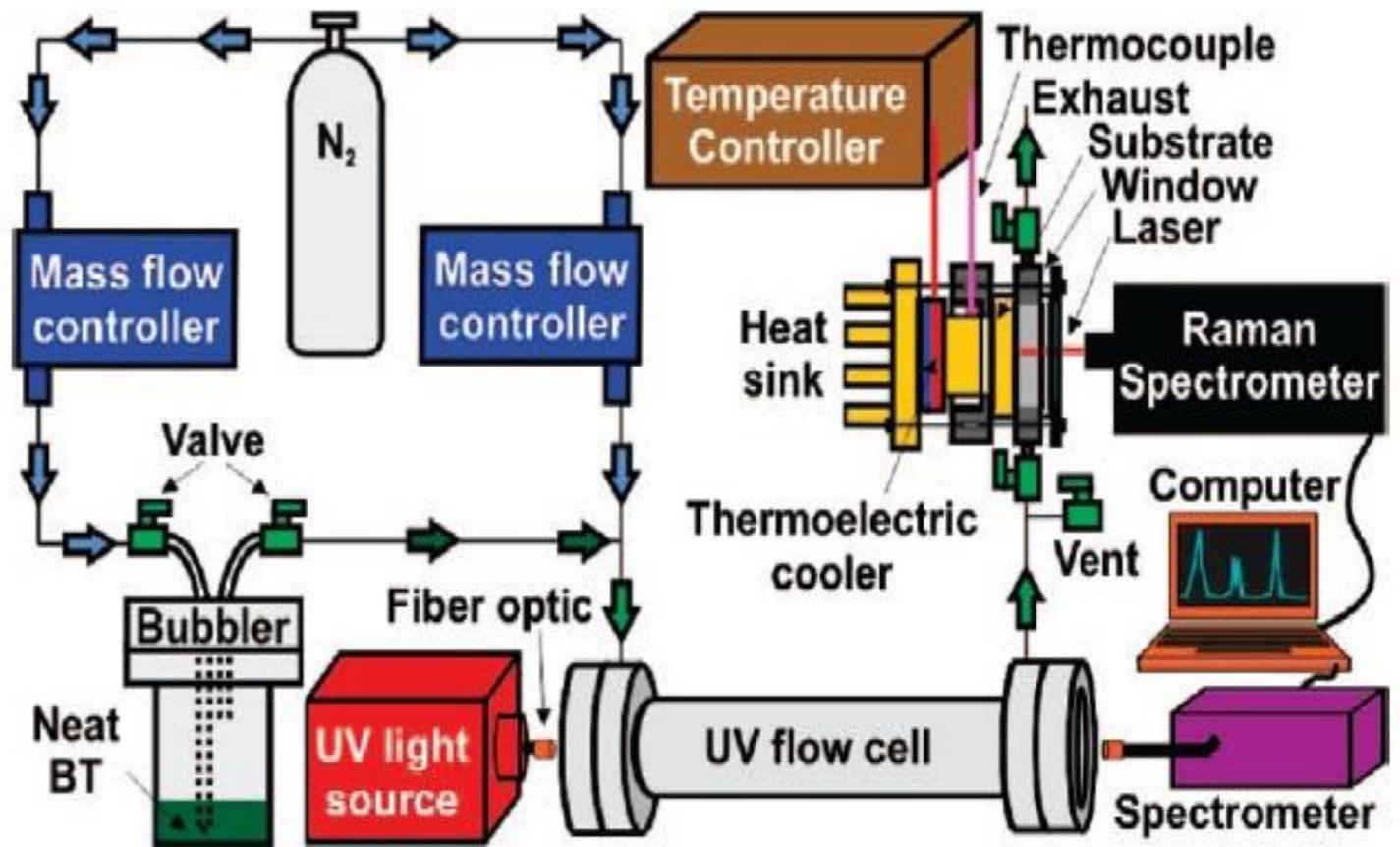
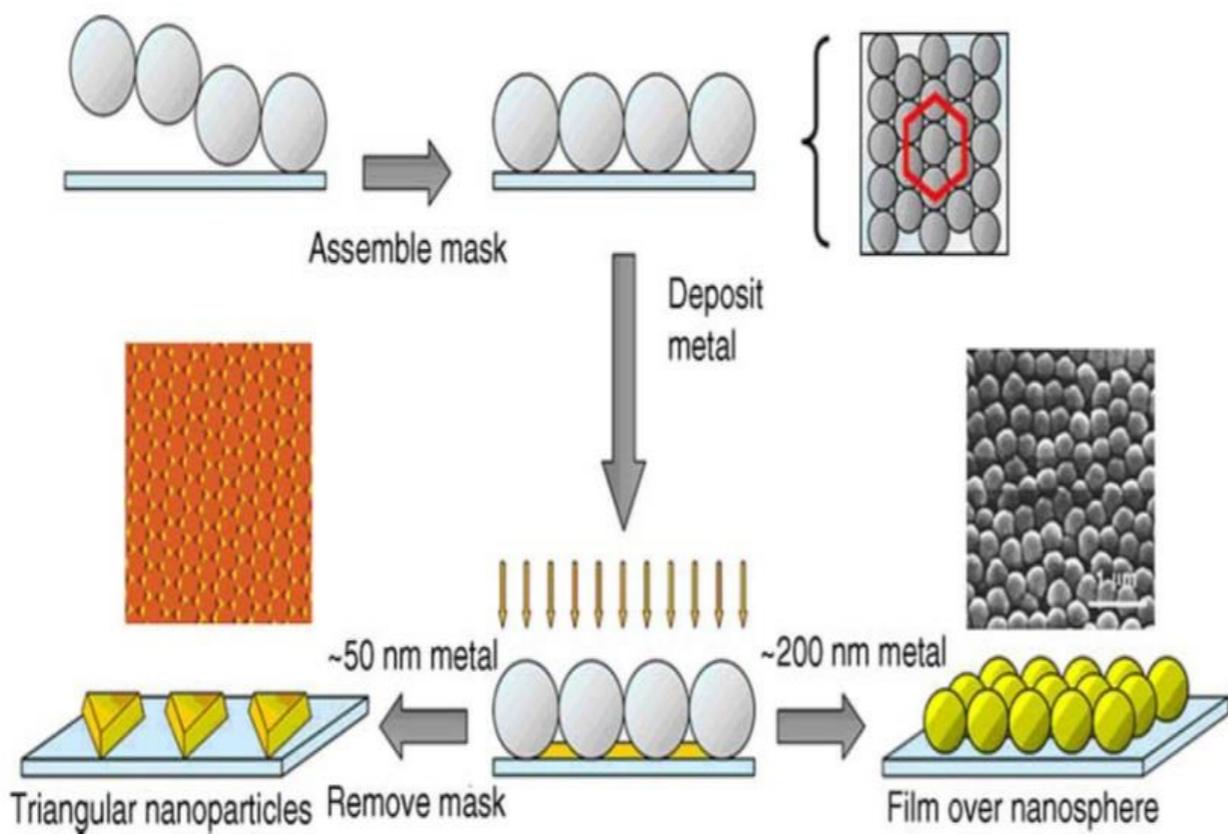


Fig.1. Nanosphere lithographic fabrication of nanoparticle arrays and film over nanosphere surfaces.

Fig. 2. Gas-phase dosing apparatus.

2. Benzenethiol Adsorbed AgFON

폴리에스틸렌 나노구(sphere)위에 금속을 200 nm 증착시켜 금속나노구조 표면을 만든 AgFON(Ag film over nanosphere)기판을 SERS 기판으로 사용하여, 가스 주입 장치와 SERS가 결합된 장비로 VOC(volatile organic compounds)중의 하나인 벤젠티올(BT, benzenethiol)가스물질을 SERS 스펙트라를 이용하여 분석하였다. BT 8 ppm의농도를 AgFON 기판에 흡착하여 SERS에 바탕을 둔 가스분석데이터가 그림 1에 보여준다. 그림2는 BT의 SERS 스펙트라에서 각각 피크의 강도를 시간의 경과에 따라 도시한 것이다. 이러한 결과는 유해가스 물질을 SERS에 의해 실시간 검출할 수 있는 가능성을 탐색한 것이다.

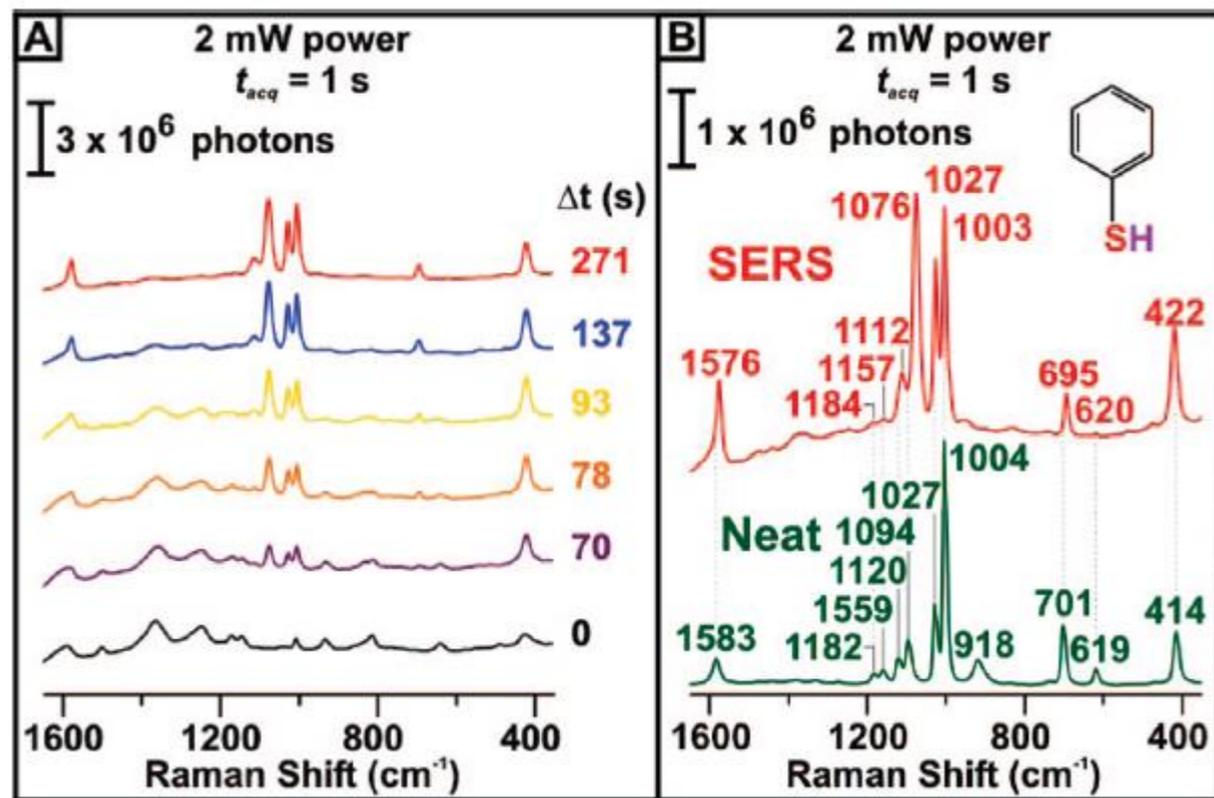


Fig.1. (A) SERS acquired on a AgFON maintained at 358 K before and during exposure to 8 ppm BT gas. (B) The upper red trace is SERS of BT taken on a AgFON. For comparison, normal Raman of neat BT is shown in the lower green trace.

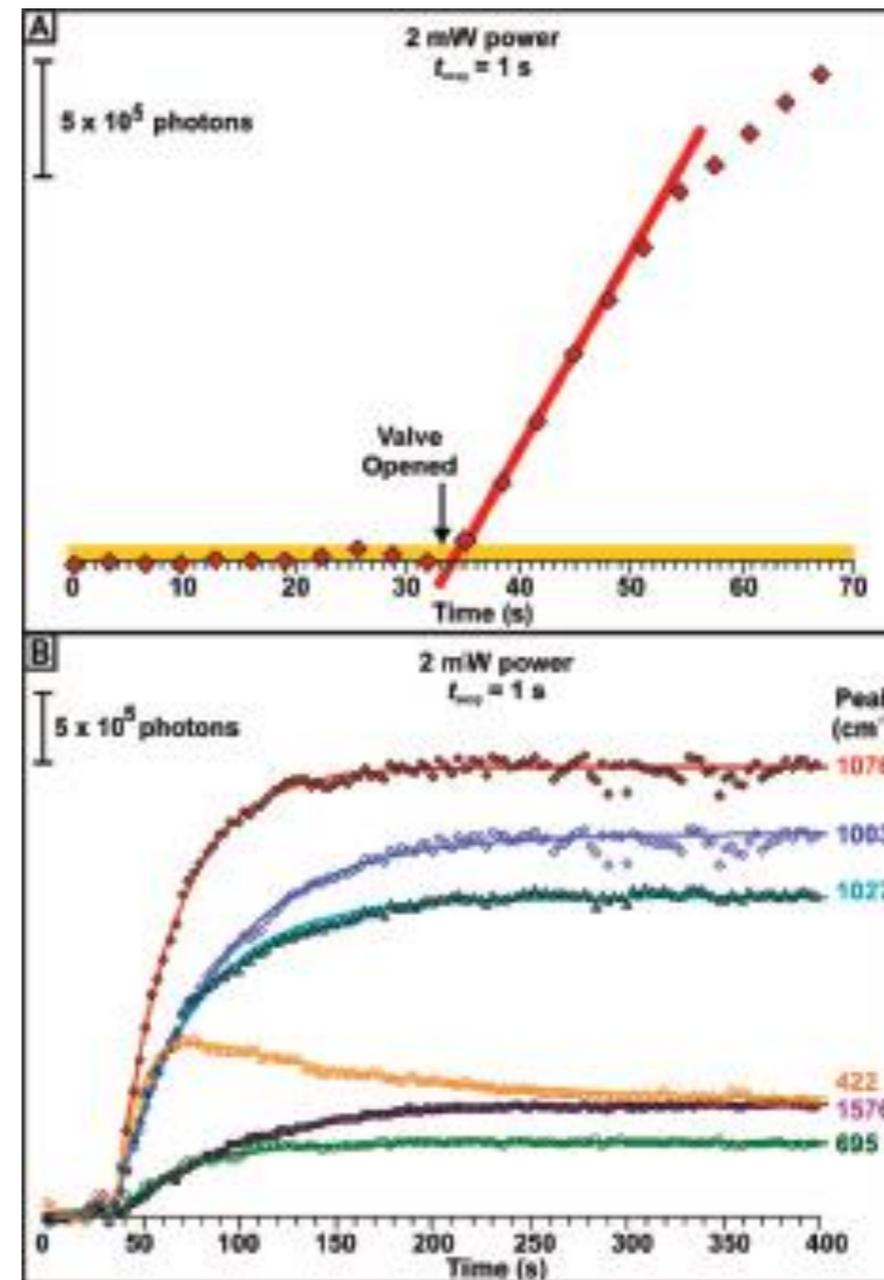


Fig. 2. (A) The red line is a linear fit to the initial SERS intensity growth at 1076 cm^{-1} on a AgFON at 356 K. The gold region represents three standard deviations above the mean background noise. (B) All peaks grow according to first-order Langmuir kinetics except at 422 cm^{-1} which exhibits double exponential behavior.

3. Various gas sensing based on LSPR

금속나노구를 사용하여 제조된 삼각형 Ag 나노삼각기둥 배열을 센싱플랫폼으로 활용하여 아세톤, 벤젠, 헥산, 페놀 가스를 검출하였다. 그림 1은 가스 검출시스템의 모식도를 보여준다. 다중모드 광섬유(multimode optical fiber)를 통해 센싱플랫폼에 빛을 쏘여주고, 투과모드로 센싱플랫폼 뒷면에서 다중모드 광섬유를 통해 신호를 검출하여 분광계(UV-Vis Spectrometer)로 흡광도를 측정하는 결과를 그림 3에서 보여준다. LSPR에 바탕을 둔 삼각형 Ag 나노삼각기둥 배열 구조위에 다양한 가스들에 노출시켜 실시간으로 LSPR스펙트럼이 측정되었다. 가스의 농도에 따른 LSPR 스펙트럼이 약 4초의 빠른 반응시간과 센싱 안정성과 가역성(reversibility)을 가지고 검출되었다.

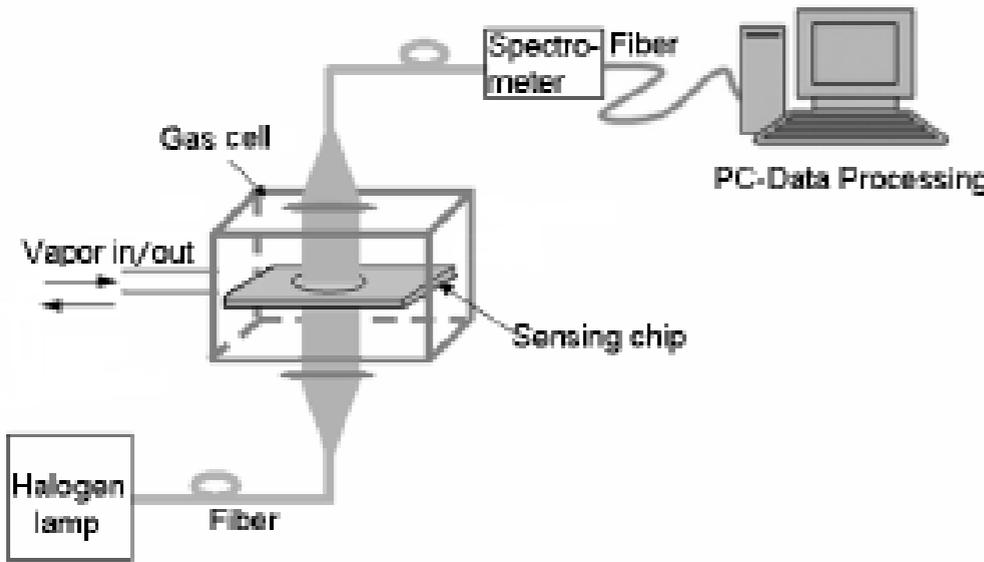
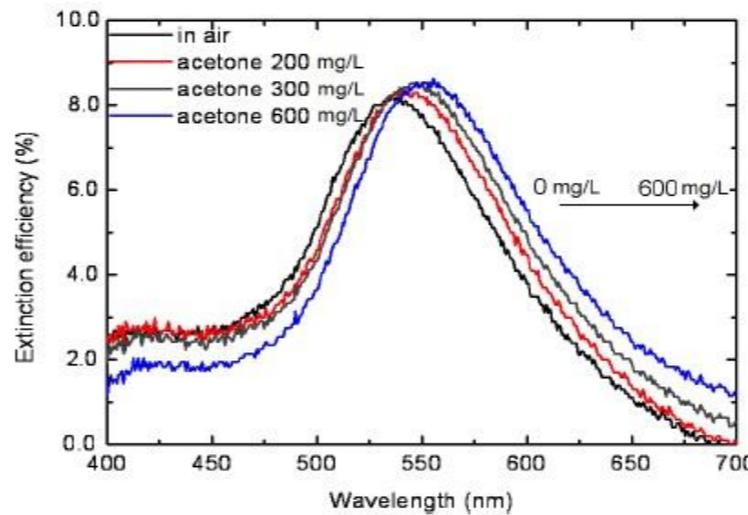
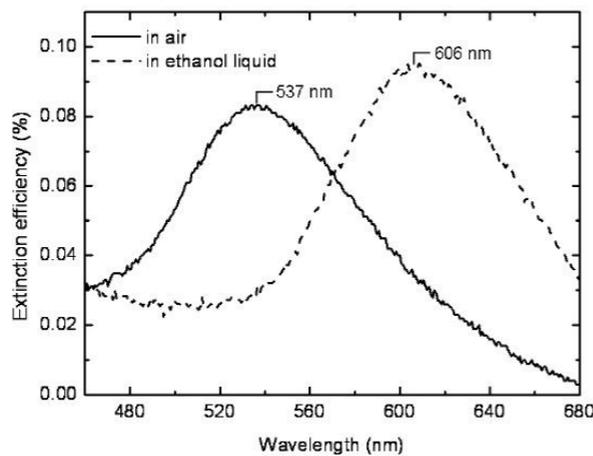
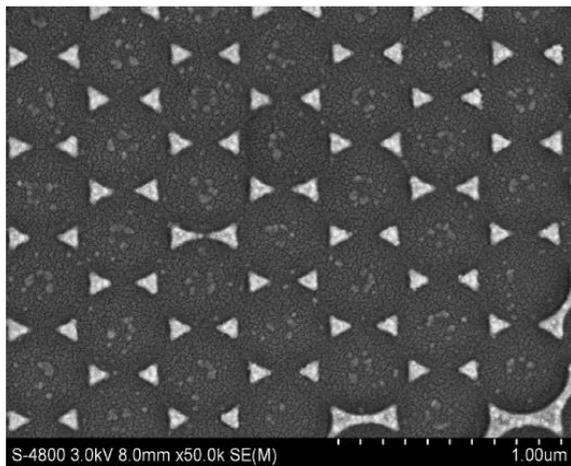
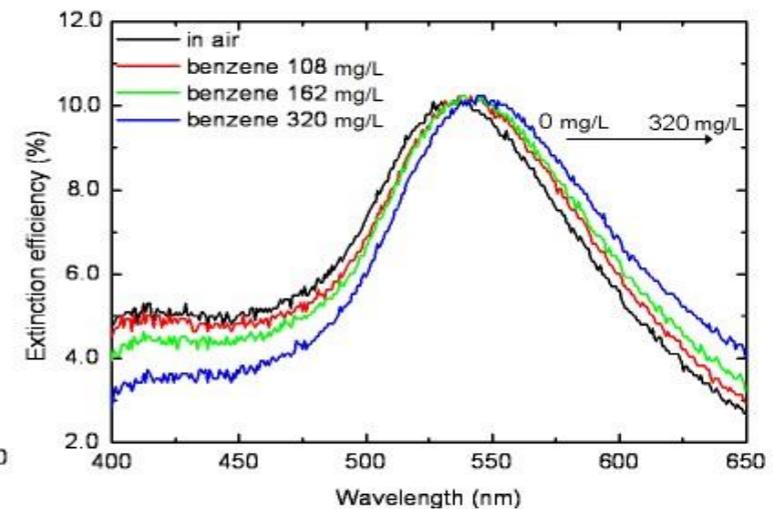


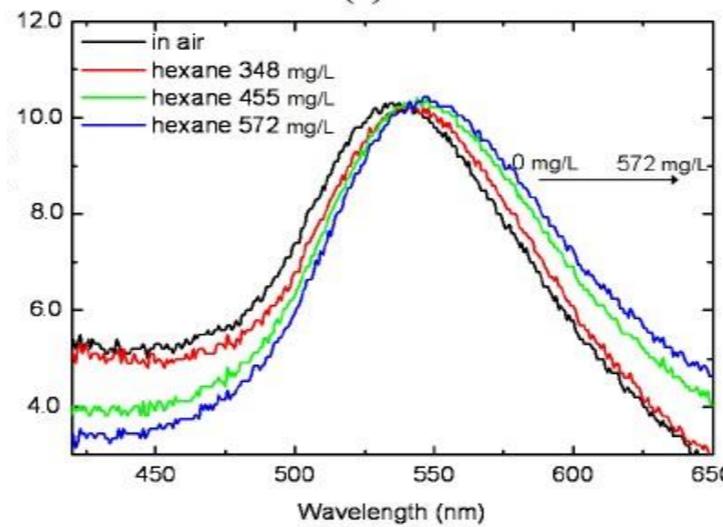
Fig. 1. Schematic presentation of experimental setup.



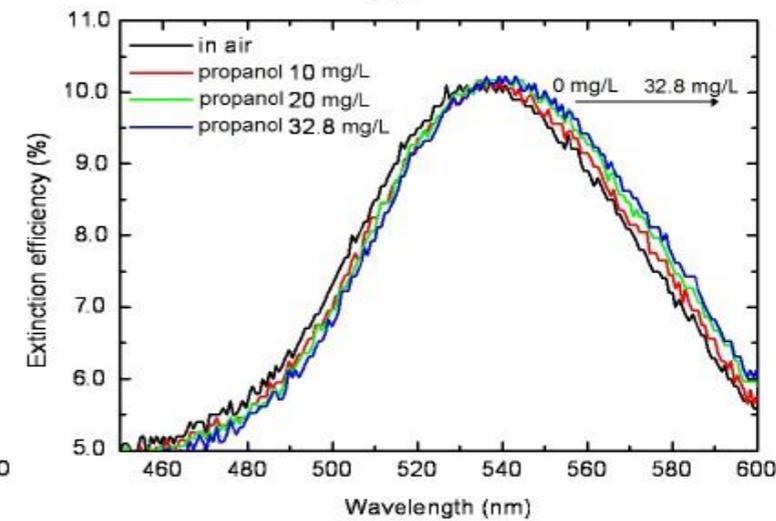
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.3. LSPR spectra responding to various vapors. (a) Acetone; (b) Benzene; (c) Hexane; (d) Propanol.

4. Inert gas sensing based on HR-LSPR

고 해상도 극소표면 플라즈몬 공명(High-resolution localized surface plasmon resonance, HR-LSPR)현상에 바탕을 둔 불활성 가스센싱 특성에 대한 논문이 최초로 발표되었다. 그림 1은 불활성 기체 측정 장비의 모식도와 He 과 Ar, He 과 N₂의 가스 주입을 각각 5초, 10초로 반복적으로 하면서 얻어진 LSPR의 파장 변화를 보여준다. 플라즈모닉 가스센서는 5초, 혹은 10초의 급속한 빠른 스위칭변화(rapid switching capabilities)를 검출할 수 있고, 이것은 가스검출에 중요한 특성이다. 그림 2는 40%습도를 갖는 공기를 60초, 질소를 140초 주입하여 40 %의 습도를 갖는 공기로부터 나노입자에 흡착된 물을 검출할 만큼 HR-LSPR 나노센서가 민감도를 갖는다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 플라즈모닉 가스센서가 가스 분석물질의 검출을 위해 매우 감도 높은 측정방법을 제공할 수 있음을 보여준다.

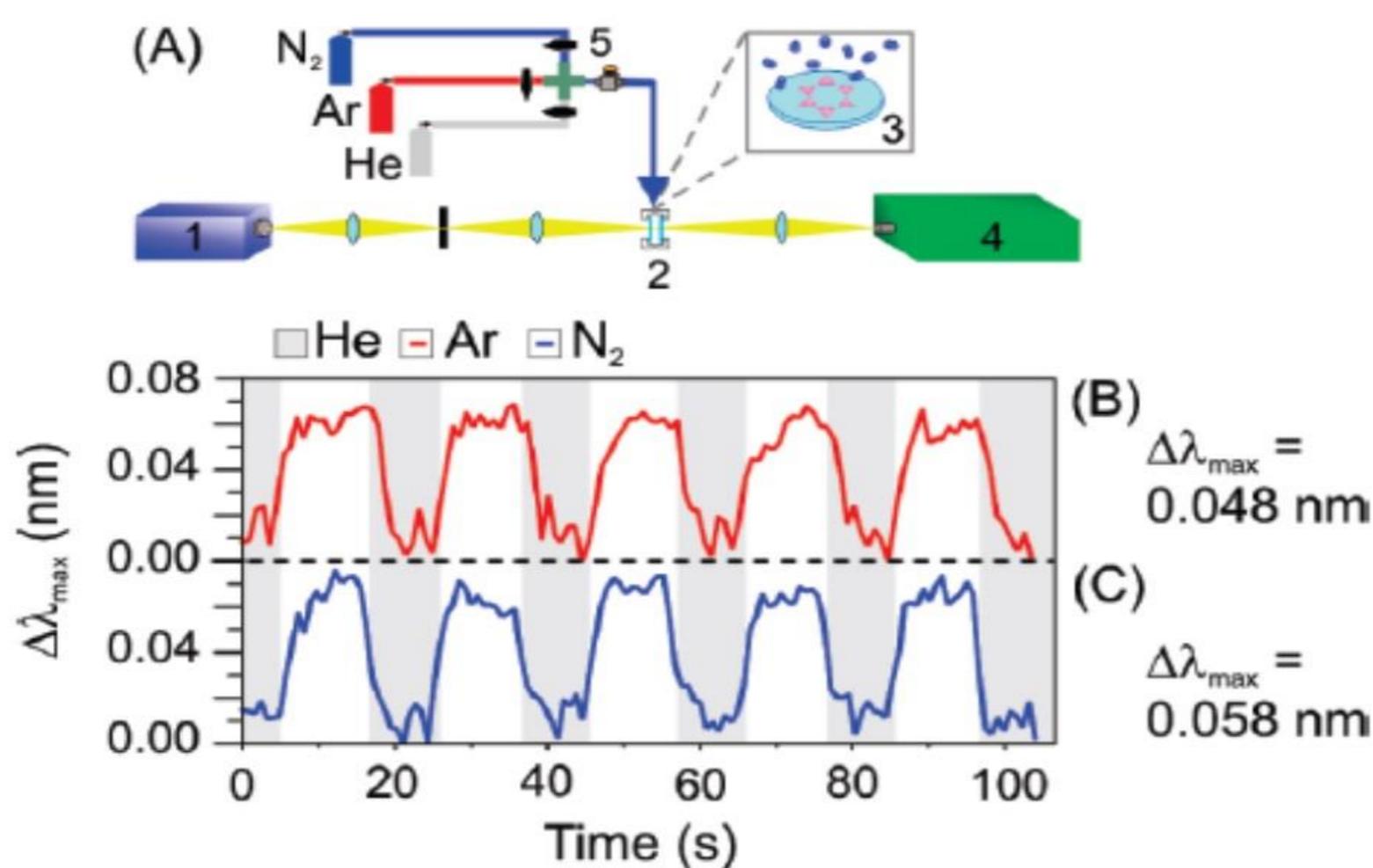


Fig. 1. (A) HR-LSPR gas detection apparatus: (1) lamp, (2) flow cell, (3) nanoparticle substrate, (4) HR-LSPR spectrometer, (5) gas-dosing system. (B, C) Plots of LSPR extinction maximum of Ag nanoparticles vs time as the gas was switched between (B) He(g) (shaded areas) and Ar(g) and (C) He(g) and N₂(g).

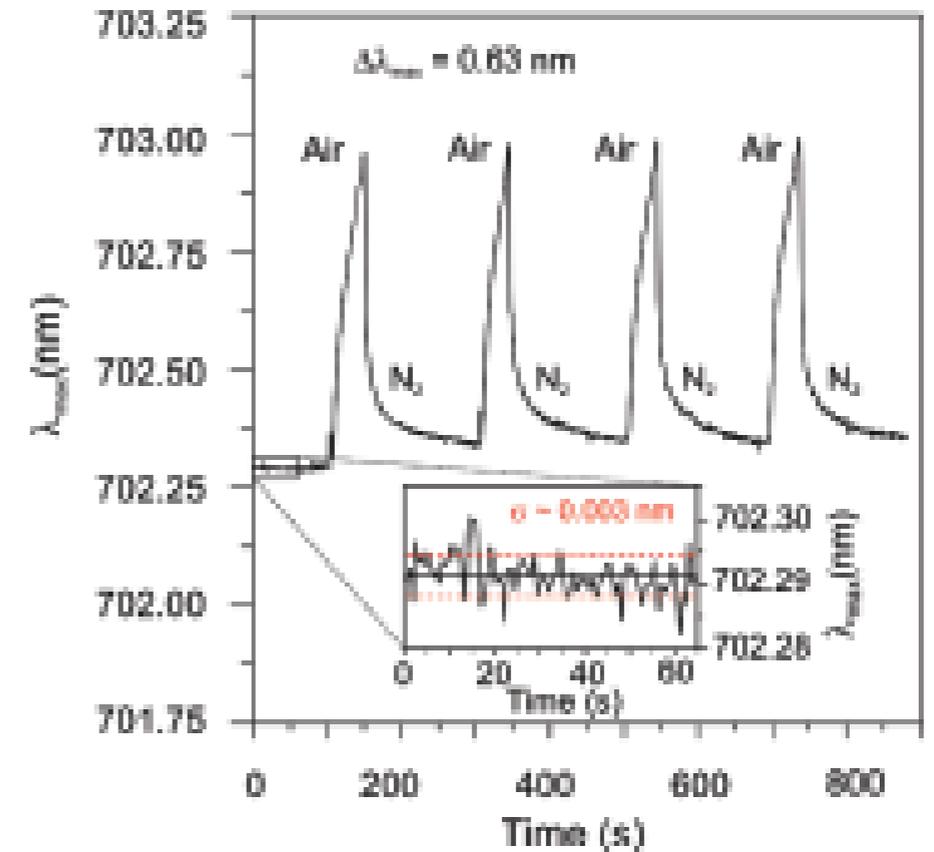


Fig. 2. Plot of LSPR extinction maximum vs time for switching between 40% humid air and dry N₂ gas. A reproducible $\Delta\lambda_{\max}$ value of 0.63 nm was observed. The inset depicts the low level of noise ($\sigma \approx 0.003$ nm) observed for the HR-LSPR experiment.

5. Plasmon-Enhanced Hydrogen Sensing

그림 1은 플라즈모닉 수소가스센싱 활용을 위하여 이종 올리고머(hetero-oligomer)배열의 크기와 위치, 물질을 제어하여 제조하는 방법을 보여준다. 강한 플라즈모닉 물질 Au와 수소에 특이한 반응물질로 Pd금속로 구성된 다양한 이종 올리고머 배열의 제조결과를 그림 2에서 보여준다. 그림 3은 이러한 독특한 플랫폼을 활용하여 100%, 2% 농도의 수소기체를 흘려주면서 시간에 따라 검출한 신호를 보여준다. 삼량체(trimer)와 이량체(dimer)의 다른 구조배열로 수소기체농도에 대하여 비교 분석한 결과, 두 구조배열모두 빠른 반응시간, 뛰어난 센서회복(recovery)을 보여 플라즈모닉 응용을 위한 플랫폼으로 활용가능성을 보였다.

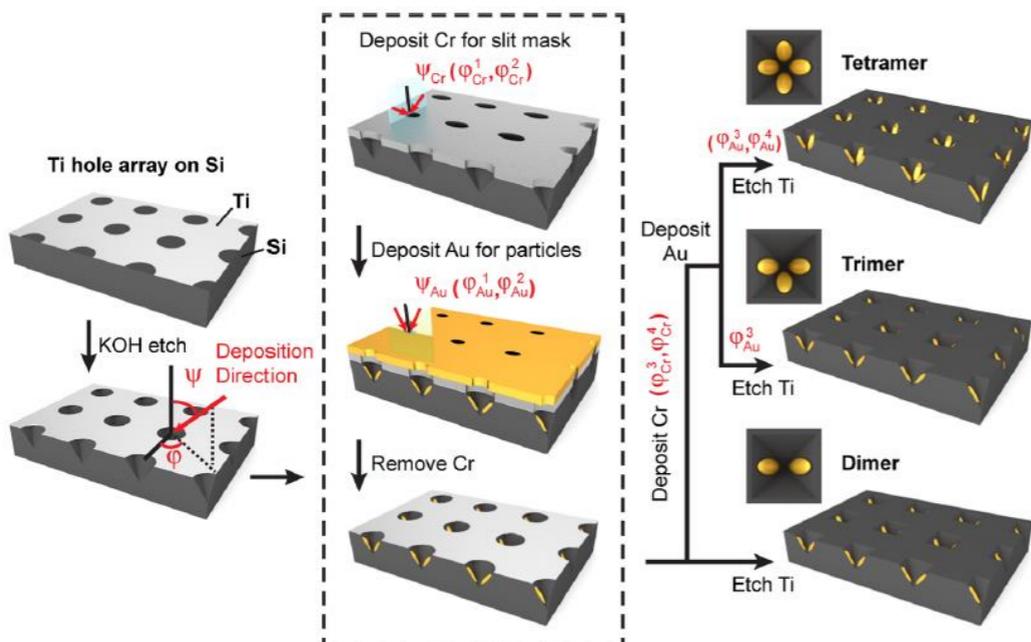


Fig.1. Scheme of reconstructable mask lithography. Deposition angles in 3D model are $\psi_{Cr} = 50^\circ$ to create the Cr slit mask and $\psi_{Au} = 20^\circ$ to create the NPs.

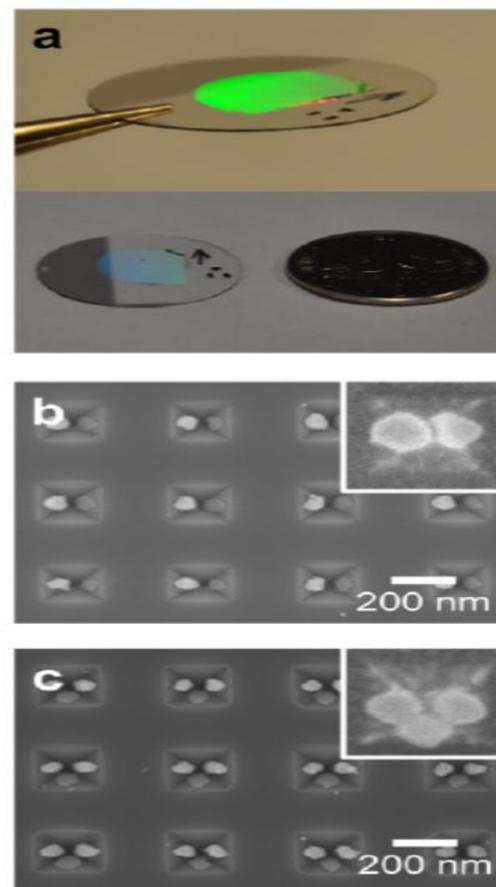
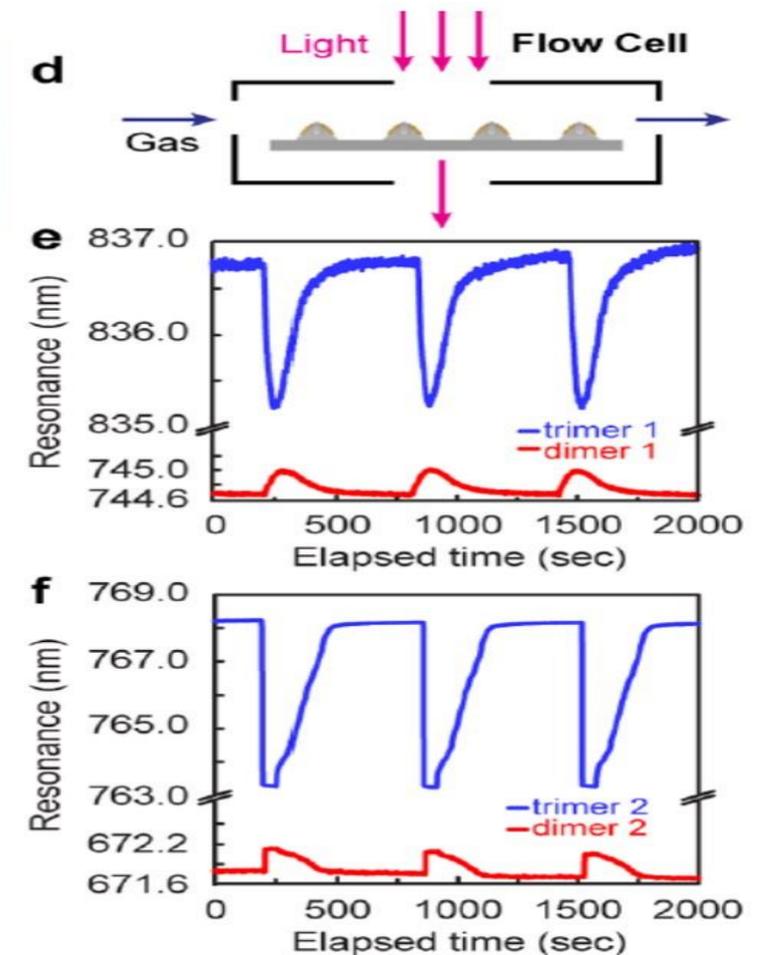


Fig.2. Au plasmonic oligomers. SEM images of arrays of (a) monomer, (b) dimer, (c) trimer, and (d) tetramer NPs. The insets show the structures at high magnification.



Au-Pd dimer and trimer arrays as hydrogen gas sensors. (a) Photographs of AuPd trimer on a glass cover-slip. Representative SEM images of AuPd (b) dimers and (c) trimers in Si pits. Insets show structures in PU after template stripping.(d) Scheme of the measurement setup. Responses of AuPd dimer and trimer arrays upon injection of 100% H₂ are shown in red and blue. (e) Injection with 5 s of 8 sccm H₂ and then 10 min of 25 sccm N₂ (three cycles). (f) Injection with 60 s of 50 sccm H₂ and then 10 min of 100 sccm N₂ (three cycles).

플라즈모닉 가스센서의 전망

- 금속 나노 구조 배열의 플라즈모닉스 효과를 활용하여 환경유해물질의 극 미량 분석연구를 위한 센싱 기판으로 활용하거나 극 미량의 유해가스물질을 검출할 수 있는 고민감도 나노 분광측정 요소기술로 이용하여 대기 속에 유해가스나, 작은 양으로도 폭발의 위험을 갖는 가스화학물질을 검지할 수 있는 환경모니터링 산업 제품 개발에 크게 활용될 수 있을 것이다.
- 현재 SERS기판이나 LSPR의 플랫폼에 가장 많이 사용되고 제조방법은 나노구(sphere)를 활용하여 금속을 200 nm 증착시켜 금속나노구조 표면을 만든 AgFON(Ag film over nanosphere)기판 제조법과 폴리에스틸렌 나노구를 패턴마스크로 이용하여 금속을 증착시키고 구를 제거하여 삼각기둥형태의 Ag 나노구조입자들의 배열의 제조하는 방법이다.
- 이러한 방법으로 제조된 삼각형 Ag나노구조배열 위에 다양한 가스들에 노출시켜 실시간으로 LSPR스펙트럼이 측정되었다. 아세톤, 벤젠, 헥산, 프로페놀의 휘발성 유기화합물의 농도에 따른 LSPR 스펙트럼이 약 4 초의 빠른 반응과 센싱 안정성과 가역성(reversibility)을 가지고 검출된다는 연구가 보고되었고, 고 해상도 극소표면 플라즈몬 공명(High-resolution localized surface plasmon resonance, HR-LSPR)현상에 바탕을 둔 불활성 가스센싱 특성에 대한 연구로, He 과 Ar, He 과 N₂의 가스의 주입에 따른 가스 특성에 따른 LSPR의 파장 변화결과를 통해, HR-LSPR 플라즈모닉센서가 매우 감도 높은 가스검출법으로 활용될 수 있음을 보여주었다.
- 플라즈모닉 특성을 수소가스 센싱분야에 활용하기 위하여 신호증폭용의 Pd(팔라듐)-하이브리드 나노구조배열을 제조하여 수소가스 신호검출용 플랫폼으로 활용하여 수소가스를 검출한 연구결과가 보고 되었다. 플라즈모닉 나노광학 기반의 수소가스 검출기술 개발은 환경기술과 나노기술 등이 융합된 기술로서 미래의 대체에너지원으로 대두되고 있는 수소에너지의 안전한 사용을 위한 가스모니터링 시스템에 적용되어 안전한 가스관리를 위한 실시간 검지와 모니터링에 활용되고, 실내 환경 모니터링 시스템에 응용되어 유해 물질의 신속검출, 조기대응으로 인한 처리비용 절감과 환경보호 및 사회적 안정도모에 기여할 수 있을 것이다.
- 플라즈모닉 가스센서 검출법은 금속 나노입자 표면에 가스분자의 흡착에 의한 극히 작은 파장의 변화를 정밀하게 측정하는 광학적 검출방법으로 측정방법이 안전하고 측정비용이 저렴하며 광학특성에 따라 변화되는 신호처리결과를 보여주므로 비교적 빠른속도로 정확한 진단이 가능한 장점이 있어, 나노플라즈모닉 가스센서는 매우 고감도의 가스를 안전하게 검출할 수 있어 그 활용도와 응용성이 매우 클 것으로 사료된다.

참고문헌(Reference)

1. A. Kolmakov, Y. Zhang, G.Cheng, and M. Moskovits, " Detection of CO and O₂ using Tin oxide nanowire sensors", *Adv. Mater.* 15(12) 997-1000 (2003).
2. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, "Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species" *Science* 293 1289-1292 (2001).
3. T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, " Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles" *J. Phys. Chem. B* **104**, 10549-10556 (2000).
4. C. R. Yonzon, D. A. Stuart, X. Zhang, A.D. McFarland, C.L. Haynes, and R.P. Van Duye, "Towards advanced chemical and biological nanosensors—An overview," *Talanta* 67, 438–448(2005).
5. K. B. Biggs, J. P. Camden, J. N. Anker, and R. P. Van Duyne, "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Benzenethiol Adsorbed from the Gas Phase onto Silver Film over Nanosphere Surfaces: Determination of the Sticking Probability and Detection Limit Time," *J. Phys. Chem. A* 113(16) 4581-4586(2009) .
6. W. Ma, H. Yang, W.Wang, P. Gao, and J. Yao, "Ethanol Vapor Sensing Properties of Triangular Silver Nanostructures Based on Localized Surface Plasmon Resonance," *Sensors* 11, 8643-8652(2011).
7. J. M. Bingham, J. N. Anker, L. E. Kreno, and R. P.,Van Duyne, "Gas sensing with High-resolution localized surface plasmon resonance spectroscopy," *J. Am, Chem.* 132, 17358-18359(2010) .
8. N. A. Joy, M. I. Nandasiri, P. H. Rogers, W. Jiang, T. Varga, S. V. N. T. Kuchibhatla, S. Thevuthasan, and M.I A. Carpenter, " Selective Plasmonic Gas Sensing: H₂,NO₂, and CO Spectral Discrimination by a Single Au-CeO₂ Nanocomposite Film" *Anal. Chem.* 84, 5025–5034(2012).
9. A. Tittl, H. Giessen and N. Liu, "Plasmonic gas and chemical sensing" *Nanophotonics* 3(3): 157–180(2014).
10. E. D. Gaspera and A. Martucci, " Sol-gel thin films for plasmonic gas sensors" *Sensors* 15, 16910-16928(2015).
11. A. Yang, M. D. Huntington, M. F. Cardinal, S. S. Masango, R. P. Van Duyne, and T. W. Odom, "Hetero-oligomer Nanoparticle Arrays for Plasmon-Enhanced Hydrogen Sensing," *ACS Nano* 8, 7639-7647(2014).