LSPR- and SERS-based PLASMONIC SENSORS

ABHIJIT KUMAR DAS

DEPARTMENT OF ELECTRICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

FEBRUARY 2022

LSPR- and SERS-based PLASMONIC SENSORS

by

ABHIJIT KUMAR DAS

Department of Electrical Engineering

submitted

in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

FEBRUARY 2022

CERTIFICATE

This is to certify that this thesis entitled **"LSPR- and SERS-based Plasmonic Sensors"** being submitted by **Abhijit Kumar Das** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** is a record of bonafide research work carried out by him. He has worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements, which to my knowledge, have reached the requisite standard for the submission of the thesis. The results contained in this thesis have not been submitted in part or full to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

Prof. Anuj Dhawan
Department of Electrical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi

ACKNOWLEDGEMENTS

I thank my supervisor, Prof. Anuj Dhawan, for the opportunity to carry out my research work and for providing encouragement and guidance.

I also extend my sincere thanks to the members of my SRC, Prof. Manan Suri, Prof. Swades De, and Prof. Shantanu Ghosh, for their support.

To my fellow lab members at Nano-Photonics and Plasmonics Laboratory, my heartiest appreciation for fruitful suggestions and sharing with me their knowledge and ideas. I would like to express my gratitude to the Nanoscale Research Facility at IIT Delhi and the Indian Nanoelectronics Users' Programme at IIT Bombay for providing the experimental facility for my research.

Finally, I am thankful to my family for their unwavering support throughout my career and beyond.

Abhijit Kumar Das

February 2022

ABSTRACT

There is significant interest in the development of plasmonic nanostructures for the detection of chemicals or biomarkers based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR). The large electric-field enhancement due to the excitation of LSPR or SPR also enables surface-enhanced Raman scattering (SERS), which is used for the specific and sensitive detection of chemicals and biological molecules of interest. This thesis details the research work carried out in the development of plasmonic nanostructures and nanoparticles for LSPR- and SERS-based applications.

The design and numerical simulations of a nanostructure geometry consisting of arrays of nanocrosses interspaced between triangular bowties for LSPR-based refractive index sensing have been presented. Various parameters of the geometry were varied, and their effect studied. The geometry was suitably tuned to maximize bulk and localized sensing performance in different regimes of operation.

The process for the formation of gold nanoparticles (AuNPs) by evaporation on substrates at a high temperature has been thoroughly studied. Highly crystalline AuNPs have been successfully formed for film thicknesses up to 40 nm at a comparatively lower temperature of 500 °C. The bulk and localized sensitivity of the fabricated AuNPs were evaluated.

A novel method for developing large-area SERS substrates based on gold-coated nanostructured surfaces has been presented. The SERS substrates were optimized by variation in the fabrication process parameters. The substrates were tested using a SERS active molecule (pMBA) and subsequently used for the detection of organophosphorous pesticides — Paraoxon-Methyl and Paraoxon-Ethyl.

The growth of silver nanowires performed (AgNWs) on flexible substrates – plain weave fabric and Kapton was studied and their performance compared with AgNWs grown on a rigid substrate – silicon. The substrates were assessed with the SERS active molecule pMBA and also employed for the label-free detection of DNA nucleobases adenine (A) and cytosine (C).

सारांश

स्थानीयकृत सतह प्लास्मोन रेजोनेंस (एलएसपीआर) पर आधारित रसायनों या बायोमार्करों का पता लगाने के लिए प्लास्मोनिक नैनोस्ट्रक्चर के विकास में महत्वपूर्ण रुचि है। एलएसपीआर या एसपीआर की उत्तेजना के कारण बड़े विद्युत-क्षेत्र में वृद्धि सतह-वर्धित रमन स्कैटरिंग (एसईआरएस) को भी सक्षम बनाती है, जिसका उपयोग रसायनों और जैविक अणुओं की विशिष्ट और संवेदनशील पहचान के लिए किया जाता है। यह थीसिस एलएसपीआर- और SERS-आधारित अनुप्रयोगों के लिए प्लास्मोनिक नैनोस्ट्रक्चर और नैनोकणों के विकास में किए गए शोध कार्य का विवरण देती है।

एलएसपीआर-आधारित अपवर्तक सूचकांक संवेदन के लिए त्रिकोणीय आकृति के बीच प्रतिच्छेदित नैनोक्रॉस से युक्त एक नैनोस्ट्रक्चर ज्यामिति के डिजाइन और सिमुलेशन प्रस्तुत किए गए हैं, और उनके प्रभाव का अध्ययन किया गया है।

उच्च तापमान पर सब्सट्रेट पर वाष्पीकरण द्वारा सोने के नैनोकणों (AuNPs) के निर्माण की प्रक्रिया का गहन अध्ययन किया गया है। 500 डिग्री सेल्सियस के तुलनात्मक रूप से कम तापमान पर 40 nm तक की फिल्म मोटाई के लिए अत्यधिक क्रिस्टलीय AuNP का सफलतापूर्वक गठन किया गया है। AuNPs की बल्क और स्थानीय संवेदनशीलता का मूल्यांकन किया गया है।

गोल्ड-कोटेड नैनोस्ट्रक्चर्ड सतहों पर आधारित बड़े क्षेत्र के SERS सेंसर चिप्स विकसित करने के लिए एक नई विधि प्रस्तुत की गई है। SERS सेंसर चिप्स को निर्माण प्रक्रिया मापदंडों में भिन्नता द्वारा अनुकूलित किया गया है। सबस्ट्रेट्स का एक SERS सक्रिय अणु (pMBA) का उपयोग करके परीक्षण किया गया और बाद में ऑर्गनोफॉस्फोरस कीटनाशकों - पैराऑक्सन-मिथाइल और पैराऑक्सन-एथिल का पता लगाने के लिए उपयोग किया गया है।

लचीले सब्सट्रेट - सादे बुनाई के कपड़े और कैप्टन पर सिल्वर नैनोवायर्स के प्रदर्शन (AgNWs) की वृद्धि का अध्ययन किया गया और कठोर सब्सट्रेट - सिलिकॉन पर उगाए गए AgNW की तुलना में उनके प्रदर्शन का अध्ययन किया गया। सबस्ट्रेट्स का मूल्यांकन SERS सक्रिय अणु pMBA के साथ किया गया है और डीएनए न्यूक्लियोबेस एडेनिन (A) और साइटोसिन (C) के लेबल-मुक्त पता लगाने के लिए भी नियोजित किया गया है।

Table of Contents

List of Figures

Chapter 2

Chapter 3

Chapter 4

Chapter 5

Chapter 6

List of Tables

Chapter 3

Chapter 4

List of Abbreviations

AFM: Atomic Force Microscopy

AgNWs: Silver Nanowires

ALD: Atomic Layer Deposition

AuNPs: Gold Nanoparticles

DNA: Deoxyribonucleic Acid

EBL: Electron-Beam Lithography

EF: Enhancement Factor

EM: Electromagnetics

FDFD: Finite-Difference Frequency-Domain

FDTD: Finite-Difference Time-Domain

FEM: Finite Element Method

FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscope

FIB: Focused Ion Beam

FOM: Figure of Merit

FMM: Fast Multipole Method

FWHM: Full Width Half Maximum

GLAD: Glancing Angle Deposition

HeFIB: Helium Focused Ion Beam

LSP: Localized Surface Plasmon

LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance

MoM: Method of Moments

MPTES: (3-mercaptopropyl) triethoxy-silane

NN: Neural Network

PCA: Principal Component Analysis

PLD: Pulsed Laser Deposition

pMBA: 4-Mercaptobenzoic Acid

PML: Perfectly Matched Layer

QCM: Quartz Crystal Monitor

RIE: Reactive Ion Etching

RIU: Refractive Index Unit

SERS: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

SPP: Surface Plasmon Polariton

TEBAL: Transmission Electron Beam Ablation Lithography

TEM: Transmission Electron Microscopy

TLM: Transmission Line Method

UV-Vis: Ultraviolet-Visible Spectrophotometer

XRD: X-Ray Diffraction