NANO-STRUCTURED PLASMONIC SENSORS AND DEVICES

AJAY KUMAR AGRAWAL

DEPARTMENT OF ELECTRICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

APRIL 2022

NANO-STRUCTURED PLASMONIC SENSORS AND DEVICES

by

AJAY KUMAR AGRAWAL

Department of Electrical Engineering

Submitted

in fulfillment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

APRIL 2022

Dedication

To my loving father, Suresh Kumar Agrawal, and

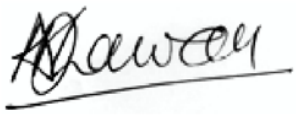
to my joyful and kind grandmother, Keshar Devi

and

To the memory of my mother, Usha Devi

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled “Nano-structured Plasmonics sensors devices” being submitted by **Mr. Ajay Kumar Agrawal** to the **Indian Institute of Technology Delhi**, for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** in the Department of Electrical Engineering, is a record of bonafide research work carried out by him. Mr. Ajay Kumar Agrawal has worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which to my knowledge has reached the requisite standard. The results contained in this thesis have not been submitted in part or in full to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.



Prof. Anuj Dhawan

(Supervisor)

Department of Electrical Engineering

Indian Institute of Technology Delhi

New Delhi, 110016, India.

ACKNOWLEDGEMENTS

I want to thank and express my gratitude to my supervisor Prof. Anuj Dhawan for his valuable guidance and support during my Ph.D. I am grateful to him for sharing his immense knowledge that has helped me during my research. His continuous motivation and generous support have been the driving force to complete my Ph.D. work.

I would also thank all my SRC faculty members, Prof. Swades De, Prof. Manan Suri, and Prof. P. K. Muduli, for their support during my research. I would also like to thank the faculty members and staff members of the department of electrical engineering at IIT Delhi.

I want to thank all the colleagues and friends working with me in the laboratory; Kamal Kumar, Uttam Kumar, Priten Savaliya, Nitin Gupta, Abhijit Das, Kaleem Ahmad, Akanksha Ninawe, Merbin John, Mangesh Jaiswal, and Sanjit Varma for their time and support during my Ph.D. I would also like to thank all my friends in IIT Delhi for their valuable support.

Now, I acknowledge my parents Suresh Kumar Agrawal and Usha Devi, and my grandmother Keshar Devi for their constant and unconditional support during my studies. I would not be where I am today without them being in my life.

Ajay Kumar Agrawal

Ajay Kumar Agrawal

April 2022

New Delhi

ABSTRACT

Nano-structured plasmonic metals have been extensively researched for advances in plasmonic sensors and various optical devices. Nano-structured plasmonic metals enable the excitation of hybrid surface plasmons, which consist of both localized as well as propagation surface plasmons. Localized surface plasmon based devices can be used to detect a local change in the surrounding medium. Nano-structured plasmonic metals enable us to use the coupling technologies of the propagating surface plasmon polariton as well as detection capabilities of the localized surface plasmons.

A surface plasmon resonance sensing and imaging platform based on plasmonic non-uniform nano-gratings with narrow groove is presented. When the localized refractive index of the medium around the gold layer present in these nano-gratings is changed, theoretical analysis is used to numerically compute reflectance and differential reflectance signals. The binding of biomolecules to the gold layer will cause a change in the localized refractive index. Finite difference time domain modeling is used to investigate plasmonic non-uniform nano-gratings. These plasmonic non-uniform nano-gratings provide very high differential reflectance amplitude values.

We also present a theoretical study of the various nano-structured plasmonic sensor chips investigated utilizing the Kretschmann configuration for highly sensitive localized sensing with high tunability from visible to infrared wavelengths. The proposed nano-structured sensor chips are analyzed, and their sensing capability is compared using the rigorous coupled-wave analysis method. The sensitivity parameters are defined to focus on the detection of a thin layer of biomolecules on the surface of nano-structures. Shifts in the reflectivity minima are determined to obtain information on perturbations in localized (local binding analyte layer sensing) and bulk refractive index (bulk medium sensing) on the sensor surface. The dimensions of the nano-structures and the incident angle shift the plasmon resonance wavelengths and can be used to tune the operating wavelength. The nano-structured films create local regions of high electric fields, which results in enhanced sensitivity of the proposed structures. We have then introduced a spacer between the nano-structures and thin film to further enhance the localized sensitivity. The proposed sensors do not require any sophisticated optical set-ups and can be implemented on the optical setups used for the conventional Kretschmann configuration-based sensors. The

proposed sensor design could easily be fabricated using the state-of-the-art top-down nanofabrication approaches and could be employed for developing highly sensitive biosensing platforms. The proposed sensors can be used in surface plasmon resonance imaging (SPRi) to detect multiple biomolecules in a single measurement.

The capability of plasmonic nano-structures to detect localized changes in the surrounding medium is also utilized to design a plasmonic switch. We present plasmonic switches — based on gold nanoparticles (Au NPs) embedded between layers of VO_2 films. Vanadium dioxide (VO_2) undergoes a reversible phase change, from semiconducting to metallic, with a change in temperature. The operating wavelength of the switching device can be tuned between 650 nm and 1000 nm using the localized surface plasmon resonance (LSPR) properties of the Au NPs. We also demonstrate experimentally and theoretically a higher switchability — i.e. a higher extinction ratio upon phase transition of VO_2 — than what has been shown earlier in the spectral regions less than 1000 nm. All the device layers were grown at the same substrate temperature and laser intensity in a single vacuum PLD process, leading to a simplified large-area fabrication process.

Vanadium dioxide has been further utilized to design a plasmonic Yagi-Uda nanoantenna with the ability to switch its radiation beam between two directions opposite each other. The nanoantenna can dynamically switch the radiating beam in two directions opposite to each other. The plasmonic nanoantenna is optimized to radiate a similar amount of power with maximum signal-to-noise ratios in both the switching directions. The switching of the radiated beam is done by actively switching the phase of the VO_2 material used in the nanoantenna. The switching angle is also maximized to reduce the noise floor from the back lobe of radiation in other direction.

सार[1]

नैनो-संरचित प्लास्मोनिक धातुओं को प्लास्मोनिक सेंसर और विभिन्न ऑप्टिकल उपकरणों में प्रगति के लिए बड़े पैमाने पर शोध किया गया है। नैनो-संरचित प्लास्मोनिक धातुएं हाइब्रिड सतह प्लाज्मा के उत्तेजना को सक्षम करती हैं, जिसमें लोकलईज्ड और साथ ही प्रोपेगेटिंग सरफेस प्लास्मोन दोनों शामिल होते हैं। लोकलाइज्ड सरफेस प्लास्मोन आधारित उपकरणों का उपयोग आसपास के माध्यम में स्थानीय परिवर्तन का पता लगाने के लिए किया जा सकता है। नैनो-संरचित प्लास्मोनिक धातुएँ हमें प्रोपेगेटिंग सरफेस प्लास्मोन पोलरिटोन की युग्मन तकनीकों के साथ-साथ लोकलाइज्ड सरफेस प्लास्मों की पहचान क्षमताओं का उपयोग करने में सक्षम बनाती हैं।

संकीर्ण खांचा के साथ प्लास्मोनिक असमान नैनो-जाली पर आधारित एक सरफेस प्लास्मोन अनुनाद संवेदन और इमेजिंग प्लेटफॉर्म प्रस्तुत किया गया है। जब इन नैनो-जाली में मौजूद सोने की परत के आसपास के माध्यम के स्थानीयकृत अपवर्तक सूचकांक को बदल दिया जाता है, तो सैद्धांतिक विश्लेषण का उपयोग संख्यात्मक रूप से परावर्तन और अंतर परावर्तन संकेतों की गणना के लिए किया जाता है। सोने की परत के लिए जैव-अणुओं के बंधन से स्थानीयकृत अपवर्तक सूचकांक में परिवर्तन होगा। फाइनाईट डिफरेंस टाइम डोमेन मॉडलिंग का उपयोग प्लास्मोनिक असमान नैनो-जाली की जांच के लिए किया जाता है। ये प्लास्मोनिक असमान नैनो-जाली बहुत उच्च अंतर परावर्तन आयाम मान प्रदान करते हैं।

हम विभिन्न नैनो-संरचित प्लास्मोनिक सेंसर चिप्स का एक सैद्धांतिक अध्ययन भी प्रस्तुत करते हैं, जिसकी जांच उच्च संवेदनशीलता के साथ अत्यधिक संवेदनशील स्थानीयकृत संवेदन के लिए क्रेट्समैन कॉन्फ़िगरेशन का उपयोग करके दृश्यमान से अवरक्त तरंग दैर्ध्य तक की जाती है। प्रस्तावित नैनो-संरचित सेंसर चिप्स का विश्लेषण किया गया है, और कठोर युग्मित-लहर विश्लेषण पद्धति का उपयोग करके उनकी संवेदन क्षमता की तुलना की गयी है। नैनो-संरचनाओं की सतह पर जैव-अणुओं की एक पतली परत का पता लगाने पर ध्यान केंद्रित करने के लिए संवेदनशीलता मापदंडों को परिभाषित किया गया है। परावर्तकता मिनिमा में बदलाव सेंसर सतह पर स्थानीयकृत (स्थानीय बाध्यकारी विश्लेषण परत संवेदन) और थोक अपवर्तक सूचकांक (थोक मध्यम संवेदन) में गड़बड़ी के बारे में जानकारी प्राप्त करने के लिए निर्धारित किया जाता है। नैनो-संरचनाओं के आयाम और घटना कोण प्लास्मोन अनुनाद तरंगदैर्ध्य को स्थानांतरित करते हैं और ऑपरेटिंग तरंगदैर्ध्य को ट्यून करने के लिए इसका उपयोग किया जा सकता है। नैनो-संरचित फिल्में उच्च विद्युत क्षेत्रों के स्थानीय क्षेत्रों का निर्माण करती हैं, जिसके परिणामस्वरूप प्रस्तावित संरचनाओं की संवेदनशीलता में वृद्धि होती है। इसके बाद हमने स्थानीय संवेदनशीलता को और बढ़ाने के लिए नैनो-संरचनाओं और पतली फिल्म के बीच एक स्पेसर पेश किया है। प्रस्तावित सेंसर को किसी भी परिष्कृत ऑप्टिकल सेट-अप की आवश्यकता नहीं होती है और इसे पारंपरिक क्रेट्चमैन कॉन्फ़िगरेशन-आधारित सेंसर के लिए उपयोग किए जाने वाले ऑप्टिकल सेटअप पर लागू किया जा सकता

[1] यह मूल अंग्रेजी सार का अनुवादित संस्करण है। किसी भी विसंगति के मामले में अंग्रेजी संस्करण को प्राथमिकता दी जाएगी।

है। प्रस्तावित सेंसर डिजाइन को अत्याधुनिक टॉप-डाउन नैनोफाइब्रिकेशन दृष्टिकोणों का उपयोग करके आसानी से तैयार किया जा सकता है और अत्यधिक संवेदनशील जैव-संवेदन मंच विकसित करने के लिए नियोजित किया जा सकता है। एक ही माप में कई जैव-अणुओं का पता लगाने के लिए प्रस्तावित सेंसर का इस्तेमाल सरफेस प्लास्मोन रेजोनेंस इमेजिंग (एसपीआरआई) में किया जा सकता है।

आसपास के माध्यम में स्थानीय परिवर्तनों का पता लगाने के लिए प्लास्मोनिक नैनो-संरचनाओं की क्षमता का उपयोग प्लास्मोनिक स्विच को डिजाइन करने के लिए भी किया जाता है। हम VO_2 फिल्मों की परतों के बीच एम्बेडेड सोने के नैनोकणों (Au NPs) पर आधारित प्लास्मोनिक स्विच प्रस्तुत करते हैं। तापमान में परिवर्तन के साथ, वैनेडियम डाइऑक्साइड (VO_2) एक प्रतिवर्ती चरण परिवर्तन से गुजरता है, अर्धचालक से धातु तक। सोने के नैनोकणों के स्थानीयकृत सरफेस प्लास्मोन रेजोनेंस (एलएसपीआर) गुणों का उपयोग करके स्विचिंग डिवाइस के ऑपरेटिंग तरंग दैर्ध्य को 650 नैनोमीटर और 1000 नैनोमीटर के बीच ट्यून किया जा सकता है। हम प्रायोगिक रूप से और सैद्धांतिक रूप से एक उच्च स्विचेबिलिटी यानी VO_2 के चरण संक्रमण पर एक उच्च विलुप्त होने के अनुपात को प्रदर्शित करते हैं, जो पहले 1000 नैनोमीटर से कम वर्णक्रमीय क्षेत्रों में दिखाया गया है। सभी उपकरण परतें एक ही निर्वात पल्स लेज़र डेपोज़िशन प्रक्रिया में एक ही सब्सट्रेट तापमान और लेजर तीव्रता पर उगाई गईं, जिससे एक सरल बड़े क्षेत्र की निर्माण प्रक्रिया हो गई।

वैनेडियम डाइऑक्साइड का उपयोग एक प्लास्मोनिक यागी-उडा नैनोएंटेना को एक दूसरे के विपरीत दो दिशाओं के बीच अपने विकिरण बीम को स्विच करने की क्षमता के साथ डिजाइन करने के लिए किया गया है। नैनोएंटेना गतिशील रूप से विकिरण बीम को एक दूसरे के विपरीत दो दिशाओं में स्विच कर सकता है। प्लास्मोनिक नैनोएंटेना दोनों स्विचिंग दिशाओं में अधिकतम सिग्नल-टू-शोर अनुपात के साथ समान मात्रा में बिजली विकीर्ण करने के लिए अनुकूलित है। विकिरणित बीम का स्विचिंग नैनोएंटेना में प्रयुक्त VO_2 सामग्री के चरण को सक्रिय रूप से स्विच करके किया जाता है। दूसरी दिशा में विकिरण के पीछे के लोब से शोर तल को कम करने के लिए स्विचिंग कोण को भी अधिकतम किया गया है।

Table of Contents

List of Abbreviation

ALD: Atomic Layer Deposition

DALS: Double Au NP Layer Stack

DR: Differential Reflectance

EBL: e-beam Lithography

EM: Electromagnetic

FDTD: Finite-difference time-domain

FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscope

FIB: Focused Ion Beam

FOM: Figure of Merit

FWHM: Full Width Half Maximum

GNG: Gold Nano-grating

GSNG: Gold-coated Silicon Nano-grating

IMIMI: Insulator-Metal-Insulator-Metal-Insulator

LSP: Localized surface plasmon

LSPR: Localized surface plasmon resonance

MIM: Metal-Insulator-Metal

PLD: Pulsed Laser Deposition

PML: Perfectly Matched Layer

PSP: Propagating Surface Plasmon

RCWA: Rigorous coupled-wave Analysis

RIE: Reactive Ion Etching

SALS: Single Au NP Layer Stack

SERS: Surface-enhanced Raman scattering

SNR: Signal-to-Noise Ratio

SP: Surface plasmon

SPP: Surface Plasmon Polariton

SPRi: Surface Plasmon Resonance Imaging

XRD: X-ray Diffraction

List of Figures

List of Tables