



UNIVERSITÉ DE  
**SHERBROOKE**

**Faculté de génie**  
Département de génie électrique et  
informatique  
Sherbrooke (Québec) Canada J1K 2R1

*DISPOSITIFS SEMI-CONDUCTEURS  
POUR BIODÉTECTION PHOTONIQUE  
ET IMAGERIE HYPERSPECTRALE*

Thèse de doctorat  
Spécialité: Génie Électrique

*Par*

**Dominic LEPAGE**

Jury:  
Prof Jan J. DUBOWSKI (Directeur)  
Prof Denis MORRIS (Rapporteur)  
Prof Andrei KABASHIN  
Prof Jacques BEAUVAIS



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*ISBN: 978-0-494-93233-9*

*Our file Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-93233-9*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

## RÉSUMÉ :

La création d'un microsysteme d'analyse biochimique, capable de livrer des diagnostics préliminaires sur la quantification d'éléments pathogènes, est un défi multidisciplinaire ayant un impact potentiel important sur la majorité des activités humaines en santé et sécurité. En effet, un dispositif intégré, peu dispendieux et livrant des résultats facilement interprétables, permettrait une vulgarisation des capacités de biodétection à travers différents domaines d'applications sociétaires et industriels. Le présent document se concentre sur l'intégration monolithique d'une méthode de biocaractérisation dans le but de générer un transducteur miniaturisé et efficace, élément central d'un microsysteme de détection.

Le projet de recherche ici présenté vise l'étude de l'applicabilité d'un capteur plasmonique intégré par l'entremise de nanostructures semi-conductrices aux propriétés quantiques et luminescentes. L'approche présentée est globale; c'est-à-dire qu'on vise à répondre aux questions fondamentales impliquant la compréhension des phénomènes photoniques, le développement et la fabrication des dispositifs, les méthodes de caractérisations possibles ainsi que l'application d'un transducteur SPR intégré à la biodétection. En d'autres termes : dans quelles circonstances et comment un transducteur plasmonique intégré doit-il être réalisé pour l'application à la détection délocalisée d'éléments pathogènes? Dans le but d'engendrer un instrument simple à l'échelle de l'utilisateur, l'intégration de la connaissance à l'échelle du design est donc effectuée.

Ainsi, des capteurs plasmoniques monolithiques sont conçus à l'aide de modèles théoriques ici présentés. Un instrument de mesure hyperspectrale conjuguée permettant de cartographier directement la relation de dispersion des plasmons diffractés a été construit et testé. Cet instrument est employé à la cartographie d'éléments de diffusion. Finalement, une démonstration du fonctionnement du dispositif, appliquée à la biocaractérisation d'évènements simples, tels que l'albumine de sérum bovin et la détection d'une souche spécifique d'influenza A, est livrée. Ceci répond donc à la question de faisabilité d'un nanosystème plasmonique applicable à la détection de pathogènes.

**Mots-Clefs:** *Biocapteur; Plasmons de surface; Diffusion lumineuse; Semi-conducteur quantique; Microscopie conjuguée; Virus Influenza A*

## **REMERCIEMENTS :**

Je tiens d'abord à souligner le travail de mon superviseur et mentor Jan J. Dubowski, dont la confiance et le support moral ont constitué et continuent d'être un élément essentiel à mon succès académique. Il me faut aussi mentionner Dominic Carrier, Alvaro Jiménez et Khalid Moumanis qui ont su m'inspirer sous différentes formes. Enfin, je remercie le Programme de bourses d'études supérieures du Canada Vanier, qui m'insuffla confiance et dynamisme à travers mes travaux.

## TABLE DES MATIÈRES :

CHAPITRE 1 : Introduction .....	1
CHAPITRE 2 : État de l'art antérieur .....	5
2.1 Métaux, semi-conducteurs et biochimie .....	5
2.2 Plasmons de surface et biocaractérisation .....	6
2.3 Intégration d'une plateforme plasmonique .....	7
2.4 Une mesure généralisée .....	8
CHAPITRE 3 : SPR diffuse et nanostructures semi-conductrices .....	10
3.1 Photoluminescence assistée par plasmons de surface .....	10
3.2 Compréhension théorique .....	11
3.3 Avant-propos: Article 1 .....	13
3.4 Surface plasmon effects induced by uncollimated emission of semiconductor microstructures .....	15
CHAPITRE 4 : Imagerie hyperspectrale .....	25
4.1 Défi expérimental .....	25
4.2 Solution proposée .....	25
4.3 Avant-propos: Article 2 .....	26
4.4 Hyperspectral imaging of diffracted surface plasmons .....	29
CHAPITRE 5 : Montage expérimental multifonction .....	40
5.1 Problèmes du prototype initial .....	40
5.2 Design HIPLM v2.0 .....	40
5.3 Porte-échantillon .....	44
CHAPITRE 6 : Méthodes de caractérisations .....	46
6.1 Limites temporelles .....	46
6.2 Avant-propos: Article 3 .....	47
6.3 Hyperspectral semiconductor plasmonics: beyond biosensing applications .....	49
CHAPITRE 7 : Détection en temps réel de l'influenza A .....	64
7.1 Mesure continue et biodétection .....	64
7.2 Avant-propos: Article 4 .....	65
7.3 Real-time detection of influenza A virus using semiconductor nanophotonics .....	67

<b>CHAPITRE 8 : Conclusions .....</b>	<b>88</b>
<b>CHAPITRE 9 : Liste des références.....</b>	<b>92</b>
<b>CHAPITRE 10 :Liste des réalisations .....</b>	<b>99</b>
<b>10.1 Reconnaissances.....</b>	<b>99</b>
<b>10.2 Présentations.....</b>	<b>99</b>
<b>10.3 Publications &amp; Brevets .....</b>	<b>100</b>
<b>CHAPITRE 11 :Annexes .....</b>	<b>101</b>
<b>11.1 Annexe digitale I : Principes de TRCWA .....</b>	<b>101</b>
<b>11.2 Annexe digitale II : Manuel de l'utilisateur HIPLM.....</b>	<b>101</b>
<b>11.3 Annexe digitale III : Vidéos d'adsorption.....</b>	<b>101</b>

## LISTE DES FIGURES :

Figure 3.1   Interface métal-diélectrique	16
Figure 3.2   Calcul de dispersion Si-NCs	18
Figure 3.3   Calcul de dispersion 1 <sup>ère</sup> Génération	19
Figure 3.4   Rapport SNR pour différentes architectures	23
Figure 4.1   Principe de relations de dispersion SPR	31
Figure 4.2   Principe de fonctionnement et image SEM	32
Figure 4.3   Calcul de dispersion 2 <sup>e</sup> Génération	34
Figure 4.4   Premier prototype hyperspectral	36
Figure 4.5   Coupes hyperspectrales QW-SPR	37
Figure 4.6   Cube 3D QW-SPR	38
Figure 5.1   Cartographie de photoluminescence	41
Figure 5.2   Imagerie hyperspectrale de dispersion	42
Figure 5.3   Système multifonctionnel d'imagerie hyperspectral	43
Figure 5.4   Porte-échantillon électro-fluidique	45
Figure 6.1   Vue en coupe de l'architecture	51
Figure 6.2   Couplage diffus à large bande spectrale	52
Figure 6.3   Distribution de l'intensité au champ proche	54
Figure 6.4   Distribution de l'intensité au champ lointain	55
Figure 6.5   Second prototype hyperspectral	56
Figure 6.6   Cartographie de photoluminescence	57
Figure 6.7   Imagerie hyperspectrale de dispersion	60
Figure 6.8   Imagerie conique de dispersion	61
Figure 7.1   Induction SPR multidimensionnelle	69
Figure 7.2   Principe de fonctionnement et image SEM	71
Figure 7.3   Second prototype hyperspectral	73
Figure 7.4   nanoSPR6: Physisorption de la BSA	75
Figure 7.5   nanoSPR6: Immobilisation de l'influenza A	77
Figure 7.6   QW-SPR: Physisorption de la BSA	79
Figure 7.7   QW-SPR: Immobilisation de l'influenza A	80
Figure 7.8   Conique-SPR: Physisorption de la BS	81
Figure 7.9   Conique-SPR: Immobilisation de l'influenza A	82

## **LISTE DES TABLEAUX :**

<b>Tableau 5.1   Spécifications et performances des systèmes présentés _____</b>	<b>44</b>
<b>Tableau 6.1   Specifications and performance of all the presented systems _____</b>	<b>60</b>
<b>Tableau 7.1   Summary of SPR shifts <math>\Delta</math>SPR for the various measurements methods ____</b>	<b>83</b>
<b>Tableau 7.2   Specifications and performance of all the presented systems _____</b>	<b>84</b>



## CHAPITRE 1 : Introduction

La détection de virus et la caractérisation d'éléments biologiques sont la clef de plusieurs domaines en santé et sécurité : du banal examen chez le médecin à la recherche de pointe en développement pharmaceutique, une pléiade de professionnels, par l'entremise d'instruments de pointe, s'affairent en permanence à la caractérisation d'éléments pathogènes. Inertielles et peu flexibles, ces approches de biodétection induisent un engorgement inutile dans le système de santé publique et impliquent une réponse très lente en cas de pandémie. Qui plus est, l'utilisation de ces onéreux instruments est intrinsèquement limitée par la complexité des procédures nécessaires à leurs manipulations et à l'interprétation des résultats, livrés exclusivement à un personnel hautement qualifié.

D'un autre côté, l'hybridation des outils de recherches modernes, par l'entremise de la miniaturisation et la digitalisation, permet une propagation technologique et scientifique à travers les frontières sociales et professionnelles. Les exemples récents de diffusion scientifique se multiplient; pensons seulement à la télé-chirurgie, aux glucomètres, aux GPS ou aux récentes applications paramédicales pouvant être générées par les téléphones portatifs. Toutefois, le domaine de la détection de pathogènes échappe à cette modernisation globale. L'intégration d'un système d'analyse biochimique est un défi de taille, où la nanotechnologie offre des solutions potentielles pour le développement d'un microsystème d'analyse totale intégré ( $\mu$ -TAS). La vision d'un pareil dispositif implique un système peu dispendieux, portable et permettant un diagnostic biochimique préliminaire pouvant être interprété par une personne de formation minimale. Il serait possible d'induire, par l'entremise de ces quelques critères, une délocalisation et une démocratisation des capacités à effectuer des diagnostics biochimiques, ce qui générerait des changements de paradigmes notables dans plusieurs domaines sociétaux.

Au cœur de tout système de caractérisation se trouve un transducteur, livrant des informations quantitatives sur les éléments à détecter. Il existe plusieurs techniques de caractérisation biochimique employées par les professionnels en laboratoire. Parmi celles-ci se trouve la méthode de résonance par plasmons de surface (SPR). Cette méthode optique est employée dans de vastes champs d'applications, qui impliquent principalement les principes

de modifications de surfaces, incluant les analyses d'interactions cinétiques et thermodynamiques entre ligands et récepteurs, pouvant être employés à la biodétection.

La SPR est un bon candidat pouvant servir de méthode biosensible centrale à un micro-système de détection portatif : le procédé optique est attrayant puisqu'il est facilement miniaturisable, où la photonique de petite échelle peut présenter des phénomènes avantageux à la biodétection. La taille physique minimale requise par le phénomène de SPR est nanométrique (quelques atomes de métal peuvent rencontrer les conditions nécessaires). De plus, le phénomène est traditionnellement induit par des rayonnements électromagnétiques (EM), ce qui implique une compatibilité inhérente avec les semi-conducteurs luminescents, un élément clef pour l'intégration. En effet, la capacité à fabriquer un dispositif miniaturisé en utilisant les techniques de microfabrications industrielles existantes est un avantage sérieux dans la réalisation d'un transducteur SPR intégré avec des nanostructures semi-conductrices quantiques et luminescentes. Cet aspect rend les objectifs de miniaturisation, de production de masse et de compatibilité avec la microélectronique moderne envisageables.

En conséquence, le projet de recherche ici présenté vise l'étude de l'applicabilité d'un transducteur plasmonique intégré par l'entremise de structures quantiques luminescentes. L'approche présentée est globale; c'est-à-dire qu'on vise à répondre aux questions fondamentales impliquant la compréhension des phénomènes photoniques, le développement et la fabrication des dispositifs, les méthodes de caractérisations possibles ainsi que l'application d'un transducteur SPR à la biodétection. En d'autres termes : dans quelles circonstances et comment un transducteur plasmonique intégré doit-il être réalisé pour l'application à la détection délocalisée d'éléments pathogènes? Tel qu'il sera démontré, la simplification macroscopique du dispositif SPR et son intégration avec le domaine de la microélectronique complexifient beaucoup les interactions physiques à l'échelle nanométrique. Dans le but d'engendrer un instrument simple à l'échelle de l'utilisateur, il faut donc translater l'intégration de la connaissance à l'échelle du design.

Le travail de recherche est donc divisé en quatre phases principales. La thèse présente ainsi quatre articles publiés ou soumis à des revues scientifiques reconnues, où chacun des articles se concentre sur un des aspects critiques de la recherche présentée. La première étape vise la compréhension théorique des phénomènes photoniques et radiatifs impliqués dans les architectures nanométriques à l'étude. Un système analytique de calcul, permettant de prédire

les distributions des intensités EM en fonction de multiples variables. est d'abord présenté. Cet outil analytique, version améliorée de l'analyse rigoureuse des ondes couplées (RCWA), permet de découvrir les multiples interactions entre les émissions EM diffuses et à larges bandes spectrales des semi-conducteurs. En utilisant ce logiciel, il est aussi possible d'optimiser les différentes variables de microfabrication employées afin de créer des structures photoniques générant un signal arbitraire, conçu par l'utilisateur. L'étude approfondie des interactions photoniques intermodales avec le couplage de plasmons de surface fournit une compréhension complète des systèmes employés et demeure un outil de design important à travers les différents chapitres.

Telle qu'illustrée par les différents calculs, l'intégration du système SPR avec les semi-conducteurs luminescents peut prendre différentes formes, fonction des sources lumineuses, des géométries et des matériaux employés. Un élément commun aux semi-conducteurs luminescents, dans leurs formes les plus générales (gaufres, simple puits quantique, points quantiques, etc.), est qu'ils émettent des radiations polychromatiques de manière diffuse : c.-à-d. qu'ils irradient plusieurs énergies dans plusieurs directions. Évidemment, il existe des méthodes permettant de construire des lasers à l'état solide, où les bandes d'émissions spectrales et directionnelles sont réduites significativement. Toutefois, pour la compréhension d'un système aux interactions si complexes, il est jugé préférable d'étudier le cas général et d'appliquer les simplifications ou contraintes aux étapes finales et non au départ. D'une compréhension holistique émerge une connaissance plus complète et applicable aux spécificités subséquentement identifiées.

L'approche expérimentale adoptée vise donc la quantification de tous les aspects des ondes EM influençant le couplage SPR. Dans cette seconde phase, un instrument de caractérisation novateur est présenté. L'imagerie hyperspectrale conjuguée permet de quantifier l'intensité d'une radiation diffuse en fonction de ses propriétés énergétiques et de vecteurs d'ondes. Dans le cas spécifique des plasmons de surface (SPs), la méthode permet de mesurer directement le point de résonance et ainsi cartographier la relation de dispersion EM des SPs à la surface des dispositifs étudiés.

La troisième phase se concentre sur la vérification et la consolidation des éléments développés. Il s'agit donc de vérifier que les prédictions théoriques concordent avec les mesures effectuées, en mesurant de manière statique les dispositifs nanofabriqués. En

pratiquant ces mesures, il fut réalisé que les temps d'acquisition pour les relations de dispersion complète des SPs seraient sans doute trop lents pour révéler efficacement les dynamiques des biochimies à l'étude. Une solution alternative de caractérisation hyperspectrale a donc été développée. Cette méthode livre une coupe quasi-conique de la relation de dispersion des plasmons. Bien que l'interprétation des résultats soit légèrement plus complexe, cette méthode permet de quantifier la diffusion des plasmons 300x plus rapidement que la méthode précédente. Il s'agit donc d'un élément important à considérer pour l'étude dynamique de réactions biochimiques.

Dans la quatrième et dernière phase, les dispositifs sont immergés dans un environnement aqueux et leur réponse dynamique est quantifiée. Deux réactions sont utilisées pour cette étude, l'adsorption d'albumine de sérum bovin ainsi que l'immobilisation spécifique d'une souche virale inactivée d'influenza A. À des fins comparatives, ces réactions sont d'abord étudiées par l'entremise d'un système de SPR commercial, pour être ensuite mesurées par l'entremise du transducteur plasmonique intégré. Dans ces études, des résolutions temporelles variant de 360 à 2.2 secondes sont employées. La sensibilité du dispositif est évaluée comme étant entre  $5 \cdot 10^{-5}$  et  $2 \cdot 10^{-7}$  unités d'indice de réfraction (RIU), en fonction de la méthode d'acquisition employée. Tel que démontré, ce niveau de sensibilité permet la détection de souches spécifiques d'influenza A.

En somme, ce document présente les détails de fonctionnement, de création et l'évaluation expérimentale d'un biosenseur plasmonique intégré à même une plateforme semi-conductrice. Les résultats obtenus sont discutés plus amplement en conclusion, où les capacités et limitations expérimentales de l'approche adoptée sont clairement identifiées. Dans cette section finale sont aussi présentés les quelques autres sujets reliés à cette thèse, mais n'ayant pas mérité de chapitre dédié. Finalement, quelques simplifications et variantes au système plasmonique sont discutées, en décrivant comment les performances de détection et de miniaturisation actuelles pourraient être accrues.

## CHAPITRE 2 : État de l'art antérieur

### 2.1 Métaux, semi-conducteurs et biochimie

L'immobilisation de thiols auto-assemblés (Self Assembled Monolayer : SAM) à la surface de semi-conducteurs quantiques, tels que puits quantiques (QW), points quantiques (QD) ou colloïdes, est un domaine d'étude relativement moderne et très actif en nanotechnologie [1-7]. Ce dernier vise ultimement l'utilisation des propriétés luminescentes des structures quantiques à des fins de biocaractérisation et de détection. En fonctionnalisant la surface de ces matériaux, il est possible de développer une spécificité de réaction avec certains produits biochimiques. Par exemple, l'immobilisation spécifique de virus d'influenza A à la surface du GaAs peut s'effectuer par l'entremise d'une couche SAM de thiols, neutravidin et d'anticorps spécifiques [8]. Toutefois, les interactions entre le semi-conducteur et les éléments biochimiques demeurent passablement inconnues et sont actuellement à l'étude [9-13]. Entre autres, la toxicité et la biocompatibilité du matériel peuvent être questionnées. Bien que les liaisons entre les éléments biologiques et certains semi-conducteurs, tel que le GaAs, semblent être suffisantes pour une immobilisation [8-10, 12, 13], l'efficacité n'atteint pas celle des liaisons avec le matériel biochimique par excellence : l'or [1, 2, 4, 5, 14].

En effet, la majorité des études sur les SAM et les biofonctionnalisations est effectuée sur des couches d'or [1, 2, 4, 14]. Les justifications en faveur de l'utilisation du métal sont multiples et ce matériel est de loin considéré comme la référence en matière de qualité de formation des SAM de thiols et autres systèmes biologiques. D'abord, l'or est facilement obtenu et malléable sous forme de couches minces, de patrons lithographiés ou de colloïdes en suspension. Le matériel est relativement inerte, s'oxyde peu et possède des propriétés électro-optiques facilement quantifiables en laboratoire [15]. De plus, l'or est biocompatible et possède une bonne affinité de réaction avec la plupart des éléments biochimiques [5, 16]. Pour toutes ces raisons, l'or est le matériel par excellence utilisé pour la caractérisation de biomolécules en spectroscopie, incluant l'électro-impédance et la SPR.

La suite naïve pour l'utilisation de matériaux semi-conducteurs en biochimie implique donc le recouvrement des surfaces utilisées par l'or. En combinant ces deux éléments, sous forme plane ou colloïdale, il serait donc possible, en principe, d'obtenir le meilleur des deux : affinité biochimique et source luminescente pour la caractérisation. Toutefois, les tentatives

initiales de mesures de photoluminescence d'un puits quantique de GaAs recouvert d'une fine couche d'or ont révélé des anomalies dans le signal luminescent, où ce dernier ne répond pas à un simple modèle d'absorption métallique [16]. Suivant une inspection plus approfondie, il s'avère que le système semi-conducteur et couche mince de métal, en ce qui a trait à la luminescence, est plus complexe qu'envisagé.

En effet, il semble que des interactions entre les excitons du puits quantique avec des plasmons de surface ont lieu à l'interface entre le métal et le diélectrique (semi-conducteur) [17-19]. Ces interactions donnent lieu à une modification des états d'énergies surfaciques ainsi qu'à une altération des processus de recombinaison. En fonction des conditions, ceci peut augmenter ou diminuer la luminescence du matériel interagissant avec le semi-conducteur [17-24]. Ainsi, les interactions entre la génération de luminescence à l'intérieur du semi-conducteur et le métal, tel que l'or, complexifient l'utilisation de nanostructures impliquant ces deux matériaux à des fins de biocaractérisation.

## **2.2 Plasmons de surface et biocaractérisation**

D'un autre côté, si l'on écarte les semi-conducteurs du problème, pour se concentrer sur les interactions lumière-métal : la mesure du point de résonance des plasmons de surfaces (SPR) est une méthode expérimentale éprouvée pour la caractérisation de réactions biomoléculaires. La SPR est un phénomène optique où une onde électromagnétique (EM), d'une certaine énergie et vecteur d'ondes (c.-à-d. angle) d'incidence, interagit avec les électrons à une interface diélectrique-métal en induisant une résonance d'oscillation de groupe [25]. Le couplage EM entre les électrons et l'onde, quantifiable sous forme de quasi-particule plasmonique de surface, est évanescent de nature et typiquement confiné à l'intérieur des premiers 200nm de l'interface, pour une lumière visible. Ce faisant, les conditions pour le couplage de résonance sont extrêmement dépendantes des conditions surfaciques à l'intérieur du champ évanescent et peuvent donc, en conséquence, servir à l'étude dynamique d'interactions biochimiques [26].

La plateforme SPR traditionnelle [25, 26] présente plusieurs avantages pour la biocaractérisation, incluant une large plage d'applications commercialement établies dans les domaines d'analyses biochimiques où la détermination de concentrations et cinétiques d'interactions moléculaires est étudiée [26]. En utilisant des systèmes de stabilisation, il est

possible d'atteindre une très grande sensibilité permettant de mesurer des changements d'indices de réfraction subtils [27], en deçà de  $10^{-8}$  RIU, permettant ainsi la caractérisation d'évènements moléculaires avec une grande précision. La même approche peut aussi être adaptée à la microscopie, permettant ainsi la cartographie spatiale d'évènements localisés à la surface [28, 29].

En contrepartie, la plateforme technologique permettant d'effectuer des mesures SPR, si simple soient elle en principe, est relativement encombrante, onéreuse et requiert un personnel hautement qualifié pour l'exécution des expériences et l'interprétation des résultats. Ainsi, l'utilisation commerciale quotidienne des systèmes SPR est-elle confinée à certains domaines de recherche et secteurs industriels spécifiques. L'hybridation de la technologie SPR avec d'autres plateformes de diagnostic est donc limitée par ces facteurs d'intégration.

### **2.3 Intégration d'une plateforme plasmonique**

Sous cette perspective que le phénomène de SPR soit couramment appliqué et employé pour la biocaractérisation, les problèmes d'interactions entre les semi-conducteurs et les métaux présentés dans la section 2.1 peuvent s'avérer être une opportunité. En effet, s'il était possible d'intégrer la plateforme SPR avec un semi-conducteur, par l'entremise de processus de microfabrication industrielle, un système hautement miniaturisé serait généré. En introduisant un système SPR complètement compatible avec le processus de microélectronique moderne, il serait possible d'induire un changement de paradigme dans l'application de la méthode SPR et ainsi translater ses applications à travers plusieurs autres domaines. Subséquemment, puisque les méthodes de biofonctionnalisation de surface d'or sont bien connues et archivées, il deviendrait aussi possible d'intégrer plusieurs de ces nano transducteurs simplifiés à l'intérieur d'un microsystème d'analyse totale ( $\mu$ TAS) [30] afin d'établir une interface microélectronique. Cette interface microélectronique-SPR permettrait de s'affranchir d'un niveau de complexité pour l'utilisateur tout en démultipliant les capacités d'analyses. Toutefois, bien que l'utilité des semi-conducteurs dans le couplage SPR ait été légèrement explorée par quelques chercheurs [31, 32], l'intégration monolithique d'un système SPR avec un semi-conducteur demeure un domaine peu développé. Ceci était principalement le cas au début de ce projet, où la réalisation d'un tel système restait à démontrer.

Plus récemment, une structure laminaire consistant en un substrat de puits quantique de GaAs-AlGaAs, de SiO<sub>2</sub> couvert d'une couche mince d'or a été présentée [33]. Dans cet article, les mécanismes simplifiés pour l'interaction entre la luminescence de la nanostructure et les plasmons de surface sont établis. Il est aussi démontré la possibilité de coupler des plasmons de surface directement par la radiation d'un puits quantique. Cette démonstration ouvre une voie d'application potentielle à un biosenseur intégré.

Cependant, plusieurs problèmes s'interposent à la réalisation d'un biocapteur fonctionnant sous le principe d'émissions d'une nano source intégrée. D'abord, le phénomène présenté en 2007 [33] est incompris et non maîtrisé : tel qu'il sera démontré dans les chapitres suivants, un semi-conducteur standard émet sur une large bande spectrale (énergies) et de manière diffuse, c'est-à-dire non collimatée. Le phénomène de SPR est dépendant de ces deux facteurs, ce qui n'est pas présenté dans l'article initial [33].

Comme il est mentionné dans la section précédente, la dépendance de l'intensité ( $I$ ) de couplage SPR est fonction des vecteurs d'ondes et de l'énergie incidents  $I(E, \mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$ . Dans la mesure commerciale, le phénomène est habituellement restreint en complexité par l'utilisation d'un laser et d'un goniomètre [26], ce qui fixe  $E$  et  $\mathbf{k}_y$ , ne laissant qu'une seule variable à étudier en fonction des réactions biologiques. En intégrant directement une interface métal-diélectrique sur un semi-conducteur luminescent, tel que présenté dans la littérature [33-39] et dans les chapitres suivants, il n'y a aucune contrainte sur le couplage SPR et il faut donc tenir compte de toutes les variables. Le chapitre 3 présente comment la chose est possible.

#### **2.4 Une mesure généralisée**

En admettant qu'il soit possible de prédire adéquatement le comportement d'un système plasmonique consistant d'une architecture quelconque de semi-conducteur et métaux, la mesure expérimentale demeure nécessaire à l'étude et au développement d'un dispositif SPR intégré. Toutefois, lorsqu'on parle d'un système à propriétés plasmoniques distribuées en  $I(E, \mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$ , la quantification des émissions du système en fonction de toutes ces variables est complexe. Il n'existait pas, au début du projet présenté, de méthodes expérimentales capables de caractériser simultanément ces multiples aspects de la lumière.

Généralement, la mesure des propriétés intrinsèques des ondes EM est effectuée en étudiant l'un des aspects de la relation de dispersion la caractérisant; soit son énergie, sa vitesse ou sa



direction de propagation. Mesurer plusieurs de ces variables à la fois est laborieux et n'est réalisable que pour certaines configurations expérimentales. Par exemple, pour l'étude de la SPR, plusieurs auteurs ont exploré l'utilisation de réseaux périodiques pour la mesure de dispersion plasmonique [40-44]. L'une des approches implique un changement de source monochromatique et de réseau entre chaque étude, ce qui limite énormément la résolution temporelle et spectrale de toutes caractérisations [40, 41]. Les principes de diffraction simple présentés par Homola, Basherov et Yamamotoo [42-44] sont aussi spécifiques à l'application proposée : la mesure est limitée à une seule dimension et la caractérisation d'objets luminescents non collimatés est impossible. Dans tous les cas, le multiplexage est impraticable et implique une duplication de l'instrument. D'autres recherches visent plus directement l'analyse spectroangulaire des plasmons de surface lors d'un couplage par prisme Kretschmann–Reather [45, 46]. Ce type de système fournit une information bidimensionnelle sur la relation de dispersion, ce qui est un avantage sur les autres systèmes présentés. Toutefois, il est tout aussi impossible de mesurer des événements de SPR diffus (c.-à-d. non collimatés) ou encore l'émission de sources lumineuses directement, tel que dans le cas d'un semi-conducteur intégré. Une dernière alternative est présentée par le domaine de la gemmologie, où la conoscopie est employée à la caractérisation des propriétés lumineuses [47]. Dans cette approche, il n'y a pas de dissociation spectrale de l'information et les patrons d'interférence sont confondus dans une même image : une analyse qualitative peut être effectuée, mais peu d'informations quantitatives précises peuvent être extraites d'un pareil système.

La solution, permettant d'étudier tout phénomène lumineux sans contraintes en regard de son origine ou ses propriétés, émerge du domaine de l'imagerie hyperspectrale. L'instrument novateur [48], permettant de mesurer les relations de dispersion de plasmons de surface en temps réel, est présenté en plus amples détails dans les chapitres 4 et 5 de ce document.

## CHAPITRE 3 : SPR diffuse et nanostructures semi-conductrices

### 3.1 Photoluminescence assistée par plasmons de surface

L'architecture fondamentale utilisée pour l'induction de plasmons de surface (SP) par l'entremise de radiations émises par un semi-conducteur est présentée en Figure 3.1. Les épaisseurs, matériaux et géométries peuvent prendre différentes formes, mais doivent obéir à quelques critères de design simple :

- 1) *Les ondes EM évanescentes modulent le signal* : Le signal mesuré, qu'il soit induit par la transmission ou réflexion de PL ou EL, doit être majoritairement modulé par l'entremise de perturbations surfaciques mesurées via certains modes EM évanescents. Ces derniers sont employés afin d'isoler spatialement la région à l'étude et donc maximiser l'impact d'une perturbation sur le signal mesuré. Ceci est réalisé en minimisant toutes autres contributions possibles au signal. Différentes formes d'ondes évanescentes peuvent être employées, mais les SPs sont à l'étude dans ce document
- 2) *Le dispositif doit être ouvert* : Contrairement à certaines expériences de LED [17, 49] où les régions supportant les SP sont encapsulées à l'intérieur d'autres matériaux, tout prototype doit avoir une région sensible exposée à l'environnement où les éléments biochimiques sont transportés. Le dispositif doit être en mesure de quantifier des éléments exogènes.
- 3) *La surface est d'or* : La surface exposée à l'environnement, et donc aux éléments à caractériser, est constituée d'or. Tel que mentionné dans le chapitre 2, l'objectif de cette limitation est principalement d'ordre biochimique, à des fins de biocompatibilité. Ceci permettra aussi une comparaison juste des résultats obtenus avec les autres méthodes de biocaractérisation ainsi qu'avec les systèmes de SPR commerciaux, employant en très grande majorité l'or comme substrat.
- 4) *Le substrat est la source lumineuse* : Ceci n'est pas une limitation technique, mais plutôt la prémisse de ce document : l'intégration monolithique d'une source lumineuse semi-conductrice pour la génération d'un module SPR nanométrique.

À l'intérieur de ces quelques critères, encadrant globalement tout biosenseur intégré à base de semi-conducteurs luminescents, plusieurs designs d'architectures sont possibles. Subséquemment, la quantité d'interactions photoniques potentielles à l'intérieur d'un tel

dispositif. n'ayant comme contrainte que les quelques éléments susmentionnés, est très grande. Une méthode permettant de comprendre et de prédire les différents phénomènes induits par différentes configurations photoniques était nécessaire.

### 3.2 Compréhension théorique

Le modèle théorique permettant l'étude de la SPR non collimatée et les interactions avec les nanostructures semi-conductrices devait répondre à certains pré-requis jugés nécessaires à la compréhension des phénomènes à l'étude. Plus spécifiquement:

- i. La capacité à générer des prédictions théoriques pour des structures diélectriques, métalliques et semi-conductrices en configuration multicouches arbitraire.
- ii. La considération des différentes propriétés de la lumière, c'est-à-dire : énergie ( $E$ ), vecteurs d'ondes ( $k_x, k_y, k_z$ ), phases, amplitudes et intensités du champ EM, polarisations.
- iii. Une prédiction spatiale ( $x, y, z$ ) arbitraire, incluant donc le champ proche (*near field*) et le champ lointain (*far field*).
- iv. La prédiction de phénomènes de diffraction, pour les variables susmentionnées.
- v. La capacité d'intégrer les items susmentionnés dans un outil d'optimisation, où toutes les variables pourraient être considérées pour la maximisation d'un signal spécifique.
- vi. Pour des raisons pratiques : un rapport « précision théorique » versus « exigence de capacité de calcul » rentable.

Plusieurs méthodes existantes ont été considérées pour répondre à ces besoins théoriques. La méthode par tenseurs de Green fut parmi les candidats : c'est une méthode flexible en applications et permettant de calculer avec une grande précision le champ proche [50]. Cet outil analytique est spécifiquement attrayant pour l'étude des nano-antennes ou pour des perturbations spécifiques induites par des géométries localisées. Le calcul des tenseurs de Green est toutefois assez exigeant en terme de capacité de calcul informatique et nécessite une connaissance précise des géométries étudiées : il s'agit donc d'un mauvais candidat pour un outil de développement et d'optimisation. Les méthodes par différences finies dans le domaine temporel (FDTD) et par équations différentielles partielles (PDE), telle que COMSOL Multiphysics® sont aussi des outils très pratiques pour l'étude de géométries arbitraires et la résolution de phénomènes EM locaux. Les logiciels de PDE commerciaux ont l'avantage additionnel d'être compatibles avec d'autres modules physiques n'étant pas nécessairement

reliés à la photonique. Toutefois, ces méthodes ont les mêmes désavantages que la méthode de Green : elles sont exigeantes en terme de calculs, particulièrement si l'on désire éviter les interactions entre différents modes optiques (*cross-talk*). Ceci est une contrainte importante si l'on désire effectuer une grande quantité de simulations pour l'optimisation d'un paramètre en particulier [51]. De plus, les méthodes commerciales intègrent l'ensemble des réponses EM d'un système dans les régions simulées pour chaque point vecteur : il est donc facile d'obtenir des « résultats » quelconques. Toutefois, ceci rend la dissection des résultats en composantes ardue ou impossible, ce qui a inévitablement un impact sur la qualité de la compréhension déductible et le jugement de la véracité des résultats obtenus.

Une méthode directe pour le calcul des phénomènes de diffractions EM par des réseaux périodiques, tels que ceux employés ici, est par l'analyse rigoureuse des ondes couplées (RCWA) proposée par Glytsis and Gaylord [52]. Dans cette méthode, optimisée par plusieurs [53, 54], tous les ordres de diffraction périodiques de la structure sont quantifiés par des coefficients de transfert de flux, à la manière des coefficients de Fresnel pour la réflexion et la transmission. Ces coefficients sont calculés en résolvant les équations de Maxwell, sous forme différentielle (Helmholtz), pour tous les ordres de diffraction simultanément. Les coefficients sont évidemment fonction des propriétés de l'onde incidente ainsi que l'ensemble des conditions géométriques et diélectriques de la structure à l'étude. La méthode peut tenir en compte des formes périodiques arbitraires et a l'avantage de générer des solutions exactes pour des réseaux périodiques carrés. Cette approche fut donc choisie comme élément de départ pour l'évaluation théorique des nanostructures SPR.

Par sa relative simplicité et robustesse éprouvée [54-56], il fut possible d'adapter cette méthode d'analyse théorique en un outil de recherche et développement. En effet, la mathématique de matrices fut remplacée par une analyse tensorielle, où différentes dimensions sont ajoutées aux tenseurs employés pour tenir en compte les différentes variables à optimiser pour les dispositifs à l'étude. Une propagation spatiale est ensuite appliquée aux différents coefficients des ondes ainsi calculés. En d'autres termes, la méthode de RCWA tensoriel (TRCWA) résultante permet l'évaluation des éléments de diffraction pour différentes configurations architecturales, en fonction des angles d'émissions, énergies et distributions spatiales. Cet outil, tel qu'il sera démontré dans les sections suivantes, permet donc l'étude complète des dispositifs de SPR intégrés, tant dans l'efficacité des différentes configurations

possibles, que dans la prédiction des champs lointains pour les émissions diffuses. Les détails de la formulation TRCWA employée pour les prédictions subséquentes sont présentés en Annexe digitale I : Principes de TRCWA. L'article 1, présenté en section 3.4, avait comme objectif la vérification initiale de la méthode théorique développée. Dans cet article, l'outil TRCWA est employé pour la prédiction du champ lointain d'une structure de nano-cristaux de silicium, employé et mesuré par un groupe de recherche japonais [19]. Le même outil est ensuite appliqué à la prédiction de mesures observées dans une publication précédente [33]. Cette double vérification a permis d'établir la validité, la robustesse et le plein potentiel de la méthode TRCWA, qui devint un outil de design important pour la suite des recherches présentées.

### **3.3 Avant-propos: Article 1**

#### **Auteurs et affiliations:**

D. Lepage : Candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

J.J. Dubowski : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

**Date d'acceptation** : 3 Juin 2009

**État de l'acceptation** : Version finale publiée

**Revue** : Optics Express

#### **Référence :**

Lepage, D., Dubowski, J.J. (2009). Surface plasmon effects induced by uncollimated emission of semiconductor microstructures. Optics Express, Vol. 17, No. 12, p. 10411– 10418.

#### **Titre français :**

*« Effets de plasmon de surface induits par émissions lumineuses diffuses de microstructures semi-conductrices »*

#### **Contribution au document :**

Cet article contribue à la thèse en établissant la validité, la robustesse et le potentiel de la méthode analytique TRCWA développée. Cette vérification est effectuée en utilisant l'outil théorique pour la prédiction de systèmes photoniques expérimentalement mesurés. Une fois l'efficacité de l'outil analytique démontré, il fut possible de l'utiliser à des fins d'optimisation, pour la prédiction de structures plus complexes ainsi que pour la compréhension fondamentale des interactions photoniques induites dans ces systèmes, tel que présenté dans les sections suivantes.

### **Résumé français :**

*« Nous avons récemment proposé une microstructure novatrice pour l'intégration monolithique d'un dispositif de résonance de plasmons de surface (SPR). Ce dernier consiste en une couche de SiO<sub>2</sub> recouverte d'un métal, déposé sur un substrat de puits quantique (QW) photoluminescent. Le fonctionnement d'un tel dispositif est basé sur les radiations incohérentes et non collimatées du semi-conducteur. Nous discutons ici des résultats de calculs visant la description du couplage des plasmons de surface (SPs) via le QW, construit pour des applications en biodétection. De plus, il est montré que deux modes SPs peuvent être couplés via le 0<sup>ème</sup> ordre de diffraction, où les vecteurs d'ondes émis par le QW rencontrent toujours les conditions de résonance de plasmons de surface. Ceci résulte en une augmentation de l'efficacité de couplage d'un facteur 100x plus élevé que dans le cas d'un couplage SPs indirect, par l'entremise de diffraction. »*

### **3.4 Surface plasmon effects induced by uncollimated emission of semiconductor microstructures**

#### **3.4.1 Abstract**

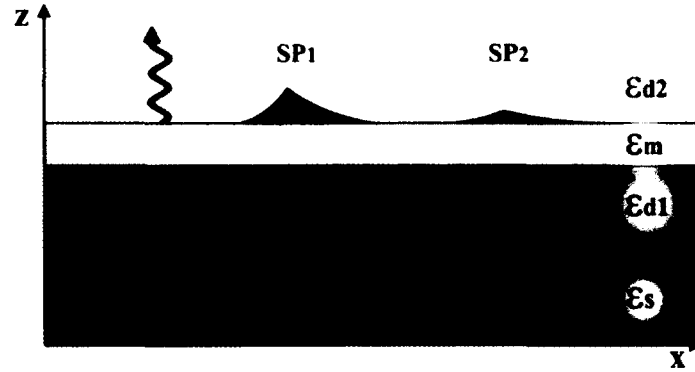
We have recently proposed an innovative microstructure for a monolithically integrated surface plasmon resonance (SPR) device comprising a metal coated SiO<sub>2</sub> layer deposited atop a photoluminescence emitting quantum well (QW) wafer. The functioning of such a device is based on the uncollimated and incoherent emission of semiconductors. We discuss the results of our calculations aimed at the description of SPs coupling in QW semiconductor-based SPR architectures designed for biosensing applications. Two SPs modes could be coupled in the 0<sup>th</sup> diffraction order where the injected in-plane wavevectors from the QW structures can always meet SPR conditions. This results in increased SPs coupling efficiency up to 100 times higher than in case of indirect SPs injection.

#### **3.4.2 Introduction**

The inherent surface sensitivity of the surface plasmon resonance (SPR) effect has made it highly attractive for biochemical analysis of processes localized on metal surfaces. Many SPR devices have been developed and made commercially available for that purpose in the past 20 years [26]. However, most of them are relatively bulky and a monolithically integrated SPR microchip, which could be easily included in specimen processing hardware for a wholly automated analysis, has yet to be demonstrated. A first step towards this integration would be embedding a light source in a microstructure designed for SPR. Strong photoluminescence (PL) from some bulk semiconductor materials or their microstructures in form of thin films, quantum well (QW), quantum dot (QD), and arrays of nano-crystals (NCs) makes them attractive for developing monolithically integrated SPR devices.

A thin dielectric-metal-dielectric (DMD) microstructure deposited on top of a PL emitting semiconductor could provide conditions suitable for surface plasmons (SPs) formation and observation of a variety of bio-chemical reactions. Because of the proximity and the nature of the materials involved, the light injected in such a system is uncollimated and usually incoherent. As illustrated in Fig. 3.1, any given point of a metallic layer in the DMD microstructure will be exposed to the whole wavevector spectrum (angles of emission) and

couple all SPR modes possibly supported by the architecture for the excited energies. While a constant light intensity is measured at a given plane of the real-space, every supported photonic mode is induced in the Fourier-space ( $k_{||}$ ).



**Figure 3.1** | The embedded semiconductor ( $\epsilon_s$ ) emits an uncollimated and usually incoherent light. At fixed energy, the DMD interface ( $\epsilon_{d2} - \epsilon_m - \epsilon_{d1}$ ) is exposed to a continuous range of wavevector excitation, coupling all the SPR modes possibly supported by the architecture. Since the whole semiconductor layer ( $\epsilon_s$ ) emits in the depicted manner, a constant light intensity is measured in the real space, while all SPs modes can be excited in the Fourier space ( $k_{||}$ ). If the light source emits a broad energy spectrum, a continuum of dispersion relations  $\omega(k_{||})$  can be met.

In addition, most embedded semiconductor light sources will have a relatively large emission spectra (from  $\pm 50\text{nm}$  in QW to  $\pm 100\text{nm}$  in NCs), thus they will simultaneously generate a continuum of SPs dispersion relation  $\omega(k_{||})$  (angular frequency versus in-plane wavevectors). This case is different from the traditional “macro” SPs coupling case, where one energy is considered and one wavevector is injected by the irradiating laser [25, 26]. We have recently reported on the measurements of SP effects in a DMD microstructure comprising  $\text{SiO}_2\text{-Au}$  deposited on top of a PL emitting  $\text{GaAs-Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  QW microstructures [33]. The extraction of SPs in these microstructures was achieved with a short-period grating fabricated within the Au layer. However, only a semi-qualitative interpretation of the results could be provided due to the lack of an analytical tool capable predicting the full behavior of the observed effects. In this communication, we discuss the results of our calculations aimed at the description of surface plasmons generated in DMD microstructures monolithically interfaced with self-emitting semiconductor architectures.

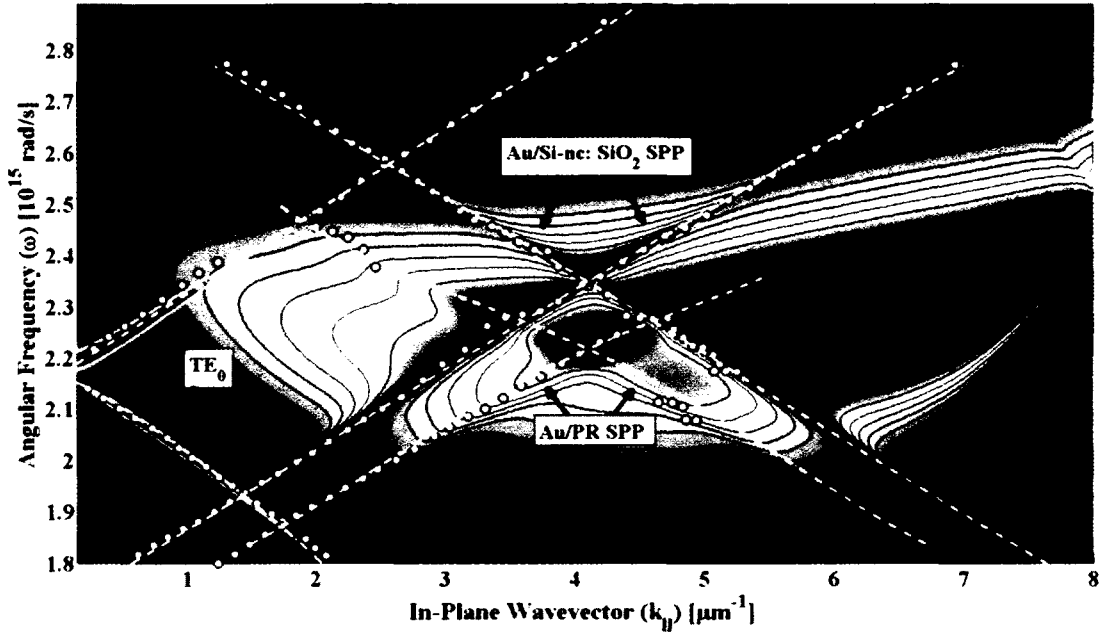


### 3.4.3 Semiconductor light sources for SPR

The calculations were carried out using a Rigorous Coupled-Wave Analysis (RCWA) algorithm and scattering matrices approach [54, 55]. This allowed us to predict the coupling of semiconductor photoluminescence (PL) to SP generating architectures and describe the propagation of SPs in both the Near- and Far-Fields. Scattering matrices / RCWA approach was preferred in these case because it has been shown to be remarkably robust: for arbitrary shapes, it is able to reliably compute the electromagnetic field distribution for any wavelengths and incidence angles [54, 55, 57], even for conical diffraction mounting [56]. The studied architectures consist of layered dielectrics, which simplify even further the required calculations by reducing the dimensionality of the problem and designate RCWA as a perfect candidate for analytic solutions. The gratings presented are considered semi-infinite over the specified dimension as the sample ( $1\text{cm}^2$ ) and grating regions ( $1\text{mm}^2$ ) are much larger than the employed wavelengths (IR) and SPs propagation lengths ( $\mu\text{m}$  scales). The computation time of the method is also attractive for efficient architecture designing, with the allotted time for the solution of the inverse problem typically between 2 and 10 seconds (solver and hardware dependent). For a given architecture, a set of variables, such as energies, angles, spatial positions (Near- and Far-Fields) or dielectric thicknesses are solved simultaneously through tensor algebra. A 2D or 3D slice of the solution, such as Near-Field spatial distribution or a dispersion relation map  $\omega(k_{\parallel})$ , can then be presented in the form of a plot. All the calculations are done using a standard PC (Intel® Core Duo™ CPU, 2.33 GHz, 1.95 GB RAM) with MATLAB® language.

An initial verification of the developed analytical tools was performed for a microstructure comprising a 200-nm-thick layer of silicon nanocrystals (Si-NCs) grown on  $\text{SiO}_2$  [19]. A 189-nm-thick 765-nm-period sinusoidal photoresist (PR) grating was constructed on top of a 50-nm-thick layer of Au that covered Si-NCs. While the Si-NCs are pumped from the back of the silica with a 488nm laser, the emitted PL is measured in transmission through the whole architecture. Fig. 3.2 presents the calculated dispersion relation  $\omega(k_{\parallel})$  for the whole architecture as diffracted in the far-field. Only the 1<sup>st</sup> diffraction order is presented for clarity. The spectrum is modulated by the Si-NCs PL emission. The white dots are the local maxima experimentally measured in the original paper [19]. Up to a 10% error should be added to these results from the NA of the setup (inducing a  $\pm 1^\circ$  uncertainty). The dashed lines follow

the calculated local maxima for the SPR modes (for both the Au/ Si-NCs and Au/PR interfaces). Since the energy dependent dielectric constants of the Si-NCs were not characterized, we used a range of values presented in literature [19, 58]. The PR refractive index was fixed at 1.68 as in [8], the fused silica refractive indices were taken from [59] and those for gold from experimentally determined measurements for e-beam evaporated thin films [59, 60].

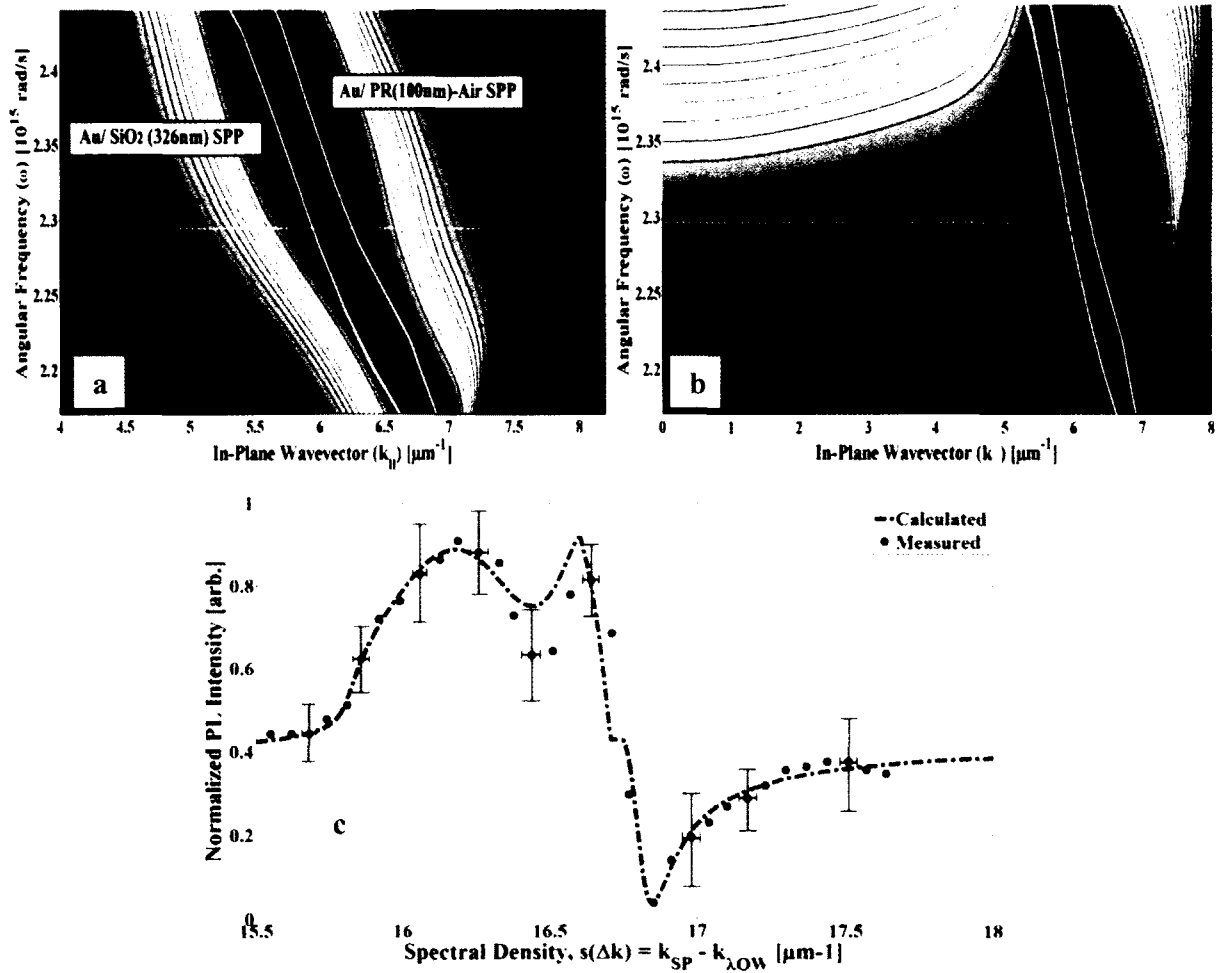


**Figure 3.2** | Calculated dispersion relation  $\omega(k_{||})$  of the Si-NCs architecture in the 1<sup>st</sup> diffraction order as observed in the far-field. White lines follow the analytical SPR peaks from the Au/ Si-NCs SPs, the Au/ PR SPs and the TE<sub>0</sub> mode. White dots are experimental results from [19]. The intensity is modulated by the Si-NCs emission.

As presented on Fig. 3.2, the calculations are in very good agreement with the experiment. The dashed curves accurately predict the measured peaks of Au/Si-NCs and Au/PR SPR along with the TE mode in the thick PR layer (189nm). Higher PL intensities are predicted for  $\omega(k_{||})$  where SP modes meet. Moreover, measured points straying away from the resonance lines are actually expected to follow the calculated equipotential lines of PL intensity, as clearly illustrated in the figure. Here, the analytical predictions are in better agreement than originally presented [19] because SPR is not the only effect taken into account in our calculations of the Far-Field intensity distribution. Sums of other phenomena, such as the architecture’s transmittance, the guided modes and the photonic bandgaps are taken into account in our

analytical approach. This has allowed us to predict more accurately the experimental values of PL peak intensities.

Fig. 3.3(a) shows the calculated dispersion relation  $\omega(k_{||})$  for the SPR architecture comprising a PL emitting GaAs-AlGaAs heterostructure coated with a 326-nm-thick layer of SiO<sub>2</sub> and a 10-nm-thick layer of Au. A 372nm square grating (0.45 duty cycle) of 20nm Au was fabricated on top of that microstructure using e-beam lithography. The architecture was protected by a 100nm-thick layer of PR [33]. Only the 1<sup>st</sup> diffraction order is presented for clarity and comparison purposes. The calculations were carried out for the transmitted far-field PL intensity, where the modulations of QW PL spectra was not included.



**Figure 3.3** | *a.* Calculated dispersion relation  $\omega(k_{||})$  for the GaAs-AlGaAs architecture in the 1<sup>st</sup> diffraction order as observed in the Far-field in P-Polarization. White lines follow the analytical SPR peaks from the Au/ SiO<sub>2</sub> (326nm) SPs and the Au/ PR (100nm)-Air SPs. *b.* shows the calculated PL intensity in the far-field in P-Polarization with all diffraction orders summed. Intensities modulations from the QW PL spectra were not included. *c.* compares the measured normalized difference in total QW PL signal [33] with the predicted signal as calculated.

The solid lines follow the diffracted SPR peaks in the 1<sup>st</sup> diffraction order. The 100nm thick PR layer between the Au and Air layers has a dielectric constant greater than that of SiO<sub>2</sub> for the investigated emission energies. Still, because of the layer thickness and proximity of the dielectric values, the two extracted SPs intensities overlap. This produces a single observable PL peak, which is the effective superposition of the two SPs (from the Au/ PR and the Au SiO<sub>2</sub> interfaces). The resulting peak broadness (full width half maximum) of the SPs in  $\omega(k_{||})$  is large. This is explained by the SPs overlapping and the small metal thickness (10 nm). The relation between metal thickness and SPR peak quality factor is a known effect well covered in literature [25, 61].

Fig. 3.3(b) presents the total transmitted intensity of the architecture in the Far-field, including all diffraction orders. The SPs peaks are still highlighted with the solid white lines. The 0<sup>th</sup> diffraction order has a relative maximum in transmission in P-Polarization close to total internal reflection (TIR), at Brewster's angle, which shifts the total PL maxima away from the SPR peaks of Fig. 3.3(a) slightly. The dashed line in Fig. 3.3(b) is a cross-section at 820nm, corresponding to the investigated QW emission peak. The calculated (dashed black line) and measured (red dots) relative PL intensities for all the diffraction orders are presented in Fig. 3.3(c). The PL signal from the 1mm<sup>2</sup> grating region has been normalized with an equivalent surface area outside the grating in the P-Polarization  $[(PL_{OUT} - PL_{IN}) / PL_{OUT}]$ , as in [33]. In Fig. 3.3(c), the abscissa shows the spectral density function, thus presenting the system's wavevector injection. The absolute minimum corresponds to the extracted SPR peak (from Au/ PR and Au/ SiO<sub>2</sub>), with a spectral density response at the grating's wavevector  $16.89\mu\text{m}^{-1}$ . The relative minimum between  $16.0\mu\text{m}^{-1}$  and  $16.5\mu\text{m}^{-1}$  is a mathematical artifact from the subtraction of the two PL signals observed for both measured and calculated data. The correlation between the calculated and measured data is excellent in this figure. The photonic interactions at various in-plane wavevectors, including the SPs generation and extraction, are easily identified in both the calculations and measurements, which gives

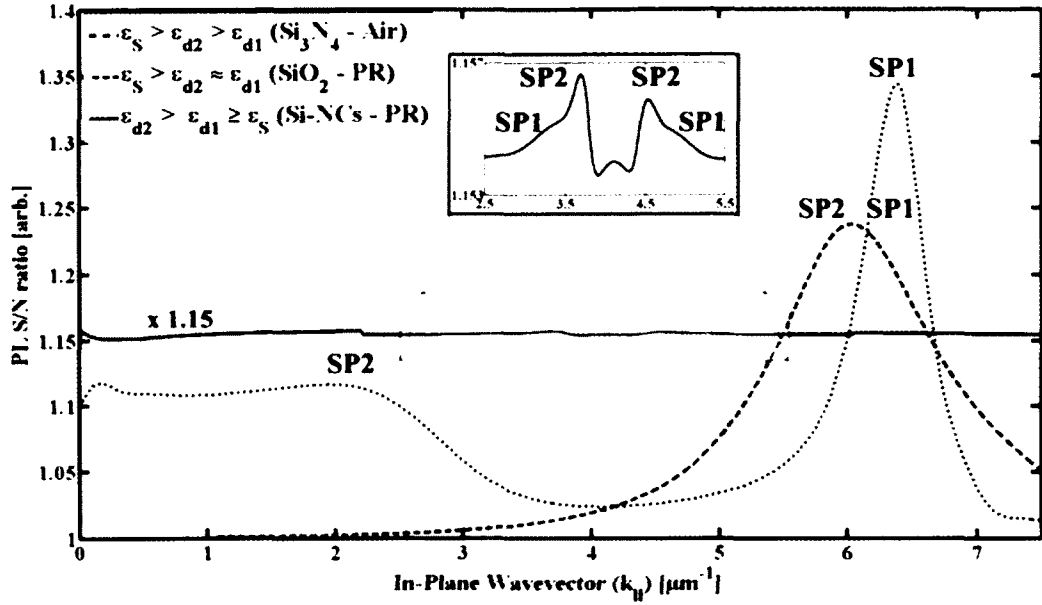
practical information for future designs. On the other hand, for these measurements, conclusions should only be drawn on trends given the relatively large uncertainties from the gathered experimental data. These uncertainties come from the standard deviation of the PL signal inside the  $1\text{mm}^2$  grating. Important standard deviations in PL intensity and measured in-plane wavevectors are mainly due to i) the large NA of the PL system and mechanical goniometric measurements and ii) deviations in the grating structure over the  $1\text{mm}^2$  region due to the extended e-beam lithography (6 hours for the  $1\text{mm}^2$  area). Nonetheless, a very strong SPs coupling is observed in the architecture, specifically due to the QW light source. This is caused by the nature of the semiconductor material, as will now be exposed.

#### 3.4.4 Grating diffraction and surface plasmon coupling

Recall that SPs of a given metal-dielectric interface always have a greater in-plane wavevector than free propagating light in the medium ( $k_{\text{SP}} \geq k_{\parallel}$ ) [25], thus the use of a prism in classical configurations to couple SPs. For a fixed energy, the SP mode at the Au/Si-NCs interface discussed in Fig. 3.2 has a lower in-plane wavevector than the SP mode at the Au/PR interface. Therefore, the dielectric values of the source ( $\epsilon_{\text{Source}}$ ) are equal to those of the first material at the interface,  $\epsilon_{\text{d1}}$  (Si-NCs as well), and lower than the PR's  $\epsilon_{\text{d2}}$  ( $\epsilon_{\text{d2}} > \epsilon_{\text{d1}} \geq \epsilon_{\text{Source}}$ ). Because the SPs wavevectors are strictly greater than  $k_0 \epsilon_{\text{Source}}$  ( $k_0 \equiv 2\pi/\lambda_{\text{Source}}$ ), no SPs can be coupled in the  $0^{\text{th}}$  diffraction order at any of these interfaces. This is because the in-plane wavevector ( $k_{\parallel}$ ) emitted by the integrated source (Si-NCs) can never meet the SPs wavevectors ( $k_{\text{SP}}$ ) at the Au/Si-NCs or Au/PR interfaces ( $k_{\text{SP2}} > k_{\text{SP1}} > k_0 \epsilon_{\text{Source}}$ ) for all energies. Clearly, the SPs can only couple through the  $\pm 1^{\text{st}}$  (and greater) diffraction orders where  $k_{\text{SP}} = k_{\parallel} \pm n.k_{\text{G}}$  can be met (with  $n$  being the diffraction order and  $k_{\text{G}}$  the grating's wavevector). The observed SPs coupling power (translated into extracted PL intensity) is weak because it relies entirely on the grating efficiency to transfer power from the  $0^{\text{th}}$  order into the  $\pm 1^{\text{st}}$ , which is poor for symmetrical gratings having a sinusoidal geometry. The transfer power is also weak in the second investigated architecture (GaAs-QW source) with the square grating. But, in this case, the relation between the dielectrics supporting the SPs is different:  $\epsilon_{\text{GaAs}} = \epsilon_{\text{Source}} > \epsilon_{\text{d2}} \approx \epsilon_{\text{d1}}$ . The two SPs modes are coupled in the  $0^{\text{th}}$  diffraction order, and also in the higher orders ( $\pm 1, \pm 2$ , etc.), because the  $k_{\parallel}$  from the source can always meet  $k_{\text{SP}}$  ( $k_{\text{SP1}} < k_{\text{SP2}} < k_0 \epsilon_{\text{Source}}$ ). This is possible because for an uncollimated light source,

where any point of the interfaces is exposed to the whole range of wavevector spectra, the SPs conditions at the two interfaces can be fulfilled for all the diffraction orders, including the 0<sup>th</sup>.

The overall intensity of PL emission observed for the two cases investigated here will be influenced by the diffraction, the metal thickness and obviously the power of the integrated light source (excitation conversion efficiency). Nonetheless, the disposition of the dielectrics in the architecture will also strongly influence the coupling efficiency of SPs. We have established that for integrated transmission setup, the SPs diffraction is the targeted signal to be measured for surface probing. That is, the reflected luminescence is returning to the substrate (and is absorbed or lost in heat) and, since the SPs are always past TIR in the architectures, they have to be diffracted in some ways in order to be measured in the Far-field. This signal is inevitably intertwined with the 0<sup>th</sup> diffraction order, which can be influenced by the photonic architecture, but doesn't present surface sensitive features by itself. Thus, by defining the S/N ratio as the diffracted SP signal divided by the 0<sup>th</sup> order (considered here as "noise"), we can compare architectures measurabilities at fixed conditions (independent of total transmission power). Fig. 3.4 presents the S/N PL amplitude for three different setups. The solid (red) line represents the case where  $\epsilon_{d2} > \epsilon_{d1} \geq \epsilon_{Source}$ , which corresponds to the conditions met with the Si-NCs setup [19]. Because the SPs are only coupled through the  $\pm 1^{st}$  orders, the diffracted signal is weak relative to the background PL mainly represented by the 0<sup>th</sup> order. Thus, the measurements of such a signal require sensitive instrumentation. The dashed (green) line represents the case where  $\epsilon_{GaAs} = \epsilon_{Source} > \epsilon_{d2} \approx \epsilon_{d1}$ , which corresponds to the conditions met with the QW-SPR setup [33]. The S/N ratio is up to 100 times stronger in this case, since all SPs are coupled through the 0<sup>th</sup> and higher orders. The two SPs are overlapping in one peak. For a resolution in SPs peaks, a third architecture is presented by the dotted (blue) line, where Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> replaces SiO<sub>2</sub> and Air replaces the PR in the QW architecture [33] (now with a 40nm thick gold layer), so  $\epsilon_{GaAs} = \epsilon_{Source} > \epsilon_{d2} > \epsilon_{d1}$ . All SPs are still coupled through the 0<sup>th</sup> order, but a significantly better resolvable SPR peak has been achieved in this case.



**Figure 3.4** | *S/N ratio in total PL for different architectures taken at  $\lambda=820\text{nm}$ : In solid red is the Si-NCs setup with  $\epsilon_{d2} > \epsilon_{d1} \geq \epsilon_{\text{Source}}$ , in dashed green is the QW setup with  $\epsilon_{\text{Source}} > \epsilon_{d2} \approx \epsilon_{d1}$  and in dotted blue is a QW setup with  $\epsilon_{\text{Source}} > \epsilon_{d2} > \epsilon_{d1}$ . SP1 corresponds to the exposed surface (Air or PR) and SP2 to the enclosed interface (Si-NCs,  $\text{SiO}_2$  or  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). The solid red line is multiplied by 1.15 for clarity.*

As demonstrated, coupling through the 0<sup>th</sup> order always results in stronger PL modulations (for symmetric gratings) and thus, for a given source power and grating structure, only the Au thickness is left to be optimized for the desired application and measurement system (which sets a minimum in the readable transmission power). Evidently, for symmetric grating structures, it is not possible to reference the measured PL signal to its 0<sup>th</sup> diffraction order because of intensity intermixing. However, it is possible to simultaneously measure PL outside the grating region on a monolithically integrated SPR device. While this won't equal the 0<sup>th</sup> order exactly, it can still be used as a reliable reference to contrast the extracted SPs peaks in the total PL coming from the grating region.

In conclusion, we have implemented the Rigorous Coupled-Wave Analysis algorithm combined with the scattering matrices approach to provide a detailed description of the formation and propagation of surface plasmons at metal-dielectric microstructures deposited atop light emitting semiconductor substrates. The calculations have enabled us to predict both the far-field and near-field SP-assisted PL emissions. For symmetric square or sinusoidal gratings, SPs coupling was found to be up to 100 times stronger when all SPs are coupled in

the 0<sup>th</sup> diffraction. An excellent agreement has been observed between calculated and measured experimental results. This understanding allowed us to highlight the specific role of semiconductors as light sources for monolithically integrated SPR systems. The explicit conditions established for monolithic SPR represent a fundamental step towards designing a fully integrated quantum semiconductor SPR biosensing device.

#### **3.4.5 Acknowledgments**

The authors acknowledge the financial contribution from the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (Strategic grant STPGP 350501 - 07) and the Canada Research Chair in Quantum Semiconductors Program.



## CHAPITRE 4 : Imagerie hyperspectrale

### 4.1 Défi expérimental

Le chapitre précédent a démontré la maîtrise des éléments de design et de compréhension théorique nécessaire à la nanofabrication des dispositifs SPR semi-conducteurs. Ainsi armé, il devint possible de construire, en théorie, un nanosystème photonique livrant un signal luminescent quelconque, incluant une résonance de plasmons spécifiques.

Le problème qui se présentait alors était la mesure. En effet, tel que mentionné précédemment et détaillé dans la section 4.4, la SPR couplée par une onde EM non collimatée et à large bande spectrale est un phénomène multidimensionnel. Dans ce cas, la résonance en intensité se produit pour plusieurs angles polaires ( $\theta$ ) et azimutaux ( $\varphi$ ) et ce, à différentes énergies. Le modèle théorique du chapitre 3 permet la prédiction de ce phénomène en fonction de ces multiples variables et même davantage. Conséquemment, une étude complète d'un dispositif intégré SPR devrait aussi impliquer une mesure expérimentale reflétant les prédictions théoriques. Toutefois, tel que détaillé dans la section 2.4 qui expose l'état de l'art antérieur, il n'existait pas, au début de ce projet de recherche, de méthode expérimentale permettant la mesure arbitraire de la diffusion d'onde EM en  $I(E, k_x, k_y)$ . Il fallut donc trouver une méthode permettant de cartographier efficacement les interrelations entre des différents phénomènes à l'étude.

### 4.2 Solution proposée

La solution, permettant d'étudier tout phénomène lumineux sans contraintes en regard de son origine ou de ses propriétés, émergea du domaine de l'imagerie hyperspectrale. L'imagerie hyperspectrale est une méthode rapide et précise permettant la caractérisation spatiale et spectrale d'ondes EM. Des instruments fonctionnant sous ce principe sont actuellement employés dans divers domaines, allant de la recherche des nanotubes de carbone, à l'astronomie, le photovoltaïque en passant par les industries minières et dermatologiques [62]. Dans ces champs d'applications, la distribution spatiale d'une lumière polychromatique est collectée pour un champ de vision quelconque (dépendant de l'optique d'entrée). Le principe fondamental de l'imagerie hyperspectrale implique l'acquisition d'une série d'images

spectralement ( $E$ ) distinctes afin de construire<sup>1</sup> un cube d'intensité lumineuse aux axes orthogonaux :  $I(E, x, y)$ . Pour l'application spécifique de la cartographie de la luminescence des semi-conducteurs, cette technologie livre d'excellentes performances en termes de résolution et de rapidité d'exécution. La résolution spécifique du système dépend principalement du champ de vision (FoV) de l'objectif de microscope (MO) employé ainsi que de la sensibilité et de la taille de la caméra choisie. Par exemple, un objectif 10x permet de générer un cube de dimension [1mm, 1.5mm, 1.8eV] en taille avec une résolution maximale de [ $1\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$ ,  $4.0 \cdot 10^{-4}\text{eV}$ ] pour une émission centrée à 1.42eV.

Toutefois, les événements de résonances plasmons surviennent dans l'espace des vecteurs d'ondes (c.-à-d. angulaire) en fonction de l'énergie, et non dans l'espace spatial conventionnel ( $x$ - $y$ ). Un imageur hyperspectral a donc été modifié afin de permettre l'enregistrement des événements survenant dans l'espace conjugué,  $k_x$ - $k_y$ . Un premier prototype pour l'imagerie hyperspectrale conjuguée est discuté dans l'article 2 de la section 4.4. Dans cette installation initiale, la pupille de l'objectif de microscope, qui est corrigée à l'infini, livre directement le plan conjugué  $k_x$ - $k_y$  pour l'ensemble des énergies émises. Il s'agissait donc d'injecter ce plan dans l'imageur hyperspectral, tout en minimisant les distorsions des plans images, qui passent par un réseau de volume de Bragg (*volume Bragg grating*, VBG). L'objectif initial était d'établir s'il était possible d'utiliser l'imagerie hyperspectrale pour la caractérisation de la dispersion des SPs, et ce, malgré un montage initial n'étant pas optimal en termes d'alignement et de fonctionnalité. Seulement une fois cette vérification accomplie devint-il possible de se lancer dans la construction d'une 2<sup>e</sup> génération d'imageur, un système hyperspectral multifonction, qui est discuté en plus amples détails dans le Chapitre 5.

### 4.3 Avant-propos: Article 2

#### Auteurs et affiliations:

D. Lepage : Candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

A. Jiménez :Candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

---

<sup>1</sup> Ceci n'est pas tout à fait exact : Plus de détails sont fournis au Chapitre 5 et 6 à ce sujet.

D. Carrier :Candidat à la maîtrise. Université de Sherbrooke. Faculté de génie. Département de génie électrique et de génie informatique.

J. Beauvais : Vice-recteur à la recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

J.J. Dubowski : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie. Département de génie électrique et de génie informatique.

**Date d'acceptation :** 6 Décembre 2010

**État de l'acceptation :** Version finale publiée

**Revue :** Optics Express

**Référence :**

Lepage, D., Jiménez, A., Carrier, D., Beauvais, J., Dubowski, J.J. (2010). Hyperspectral imaging of diffracted surface plasmons. Optics Express, Vol. 18, No. 26, p. 27327– 27335.

**Titre français :**

*« Imagerie hyperspectrale de la diffraction de plasmons de surface. »*

**Contribution au document :**

Cet article contribue à la thèse en validant expérimentalement le concept d'imagerie hyperspectrale conjuguée. Cette méthode permet de quantifier les distributions d'intensité  $I(E, k_x, k_y)$  en fonction des différentes énergies et vecteurs d'ondes diffusés par un substrat quelconque. La méthode est directement employée à la caractérisation des propriétés des radiations EM émises par les dispositifs QW-SPR à l'étude.

**Résumé français :**

*« Nous présentons une méthode permettant la caractérisation complète de la relation de dispersion d'une résonance de plasmons de surface (SPR) induite par l'intégration d'un puits quantique à l'intérieur d'un dispositif nanophotonique. Les modulations lumineuses mesurées dans le champ lointain, où les plasmons de surfaces sont extraits par l'entremise d'un réseau périodique, sont calculées pour un continuum d'énergies et de vecteurs d'ondes injectés par le substrat luminescent. Nous introduisons ici une nouvelle méthode expérimentale permettant la cartographie directe de la dispersion d'une onde EM, permettant*

*ainsi l'acquisition d'une quantité massive d'informations concernant tout évènement de diffusion lumineuse. La méthode est en quasi-temps réel et est appliquée pour la construction de surfaces de résonances en  $E(\mathbf{k})$ , employées pour la caractérisation de la SPR multidimensionnelle. Ces dimensions additionnelles, mesurables avec une résolution variable, révèlent les anisotropies des interactions de surfaces ainsi qu'une information spectroscopique sur la SPR »*

## 4.4 Hyperspectral imaging of diffracted surface plasmons

### 4.4.1 Abstract

We present the results of far field measurements of the complete 3D dispersion relation of a surface plasmon resonance (SPR) effect induced by an integrated quantum well nanodevice. The light modulations in the far field, where the surface plasmons are extracted by a grating, has been calculated for a continuum of energies and wavevectors injected by the luminescent substrate. We introduce a novel experimental method for direct mapping of the EM wave dispersion that enables the monitoring of massive amounts of light-scattering related information. The quasi-real time method is applied for tracking, in the  $E(\mathbf{k})$  space, the SPR peak surfaces generated by the investigated nanodevice. Those additional dimensions, measured with scalable tracking precision, reveal anisotropic surficial interactions and provide spectroscopic response for SPR.

### 4.4.2 Introduction

The intrinsic surficial sensitivity of the surface plasmon resonance (SPR) effect is a well known consequence of the spatial localization of the electromagnetic fields and charge coupled mode. The surface plasmons (SPs) can be employed as an information carrier to monitor the optical changes occurring within their evanescent field, typically 100 to 200nm from the metal surface. Multiple commercial and research apparatus exploit the advantageous properties of the SPR for biochemical analysis and imagery of processes localized on metal surfaces.

Conventionally, SPR tracking consists in probing the dispersion relation  $E(\mathbf{k})$  of the charge coupled electromagnetic (EM) wave under a predetermined condition of resonance in either energy  $E$  (fixed incident energy) or in wavevector  $\mathbf{k}$  (fixed incident coupling angle). Time-resolvable biochemical adsorption events can then be monitored for that resonance energy or wavevector [25, 26]. The same can be accomplished spatially for a given time using SPR imaging microscopy [29, 63]. Tracking of a wavevector (i.e. incidence angle) is more frequently used for its practicality, a consequence of the laser technology capable of delivering collimated and high power beams of monochromatic light. Resonance monitoring in  $E$  or  $k$  of

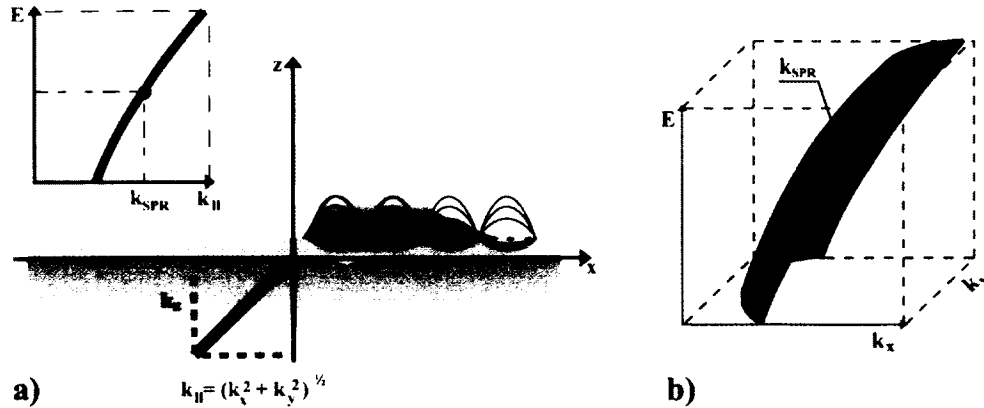
SPs is often carried out under prism-based Kretschmann–Reather architecture for simplicity and efficiency, but it can result in a complex and bulky experimental setup [25, 26, 29, 63].

A more global approach would be to directly monitor the general dispersion relation of any light emitted or diffracted by the architecture, providing a complete map in  $I(E, \mathbf{k})$  under specific conditions, thus describing the whole system's state. The complete mapping of the dispersion relation of EM signals presents great technological advantages, especially in scenarios where the waves are employed to probe media of various kinds. In the specific case of SPs, their resonance occurs in a particular plane in the tridimensional (3D) space of the intensity distribution of the  $E(\mathbf{k})$  dispersion. Nonetheless, the measurement of the complete dispersion relation is a complicated experiment because of the fundamental intertwinement of the variables involved. Consequently, the full and simultaneous characterization of EM-waves has so far been impractical because of the difficulty to separate these variables and collect the volume of data that would thus be generated.

We propose a solution to this problem through the use of a hyperspectral imaging technology. The resulting setup can measure and store the dispersion relation properties of any EM waves in quasi real-time with scalable resolution. We have applied this technology to carry out SPR analyses of integrated quantum semiconductor (QS) devices, where the hyperspectral measurements are to be employed for biosensing.

#### **4.4.3 SPR induced by uncollimated broadband emissions**

The SPR event takes place in the 3D space of the intensity distribution of the dispersion  $E(\mathbf{k})$ . It can be induced optically where an EM wave meets a metal-dielectric interface. At a given energy,  $E$ , the resonance is achieved when the projected in-plane wavevector of the incoming EM wave has a wavevector of norm  $k_{||}^2 = k_x^2 + k_y^2 = k_{\text{SPR}}^2$ , as illustrated in Fig.4.1a) [25]. This resonance can be met for various energies and values of  $k_{\text{SPR}}$ , following a SPR dispersion relation  $E(k_x, k_y)$  distributed in a 3D Fourier space, as caricatured in Fig. 4.1b). Following the time-dependent modulations of such SPR surfaces can be employed for high sensitivity spectroscopic tracking of the biochemical events occurring within the SPs evanescent EM fields.



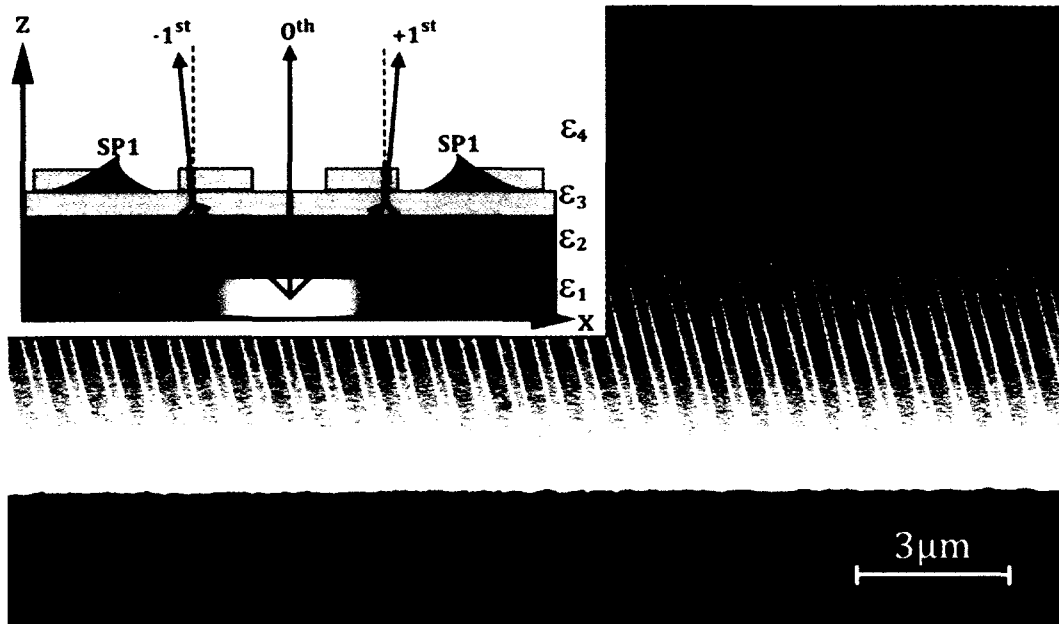
**Figure 4.1** | **a.** SPR tracking consists in probing the resonance phenomena across the dispersion relation  $E(\mathbf{k})$  of the charge coupled EM wave under fixed conditions in either energy,  $E$ , or in wavevector  $k_{||}$ , function of the coupling angles. **b.** Under specific circumstances, SPR can be induced at any energies where  $k_{||} = k_{SPR}(E)$ . The resulting surfaces in  $E(\mathbf{k})$  can be employed for high sensitivity spectro-angular SPR tracking.

In a recent publication, we proposed a monolithically integrated SPR microchip design, in which the SPR modes are induced by emissions from an embedded quantum well (QW) nanostructure [33, 36]. This was a first step towards a monolithically integrated SPR device, differing from the traditional Kretschmann – Reather configuration. In the proposed design, the SPs are coupled at all possible energies and wavevectors emitted by the substrate light source. As illustrated in Fig. 4.2 (insert), at any given point of a metallic layer in the dielectric-metal-dielectric (DMD) nanostructure exposed to the whole wavevector spectrum (angles of emission and excitation energies) the coupling will take place for all SPR modes supported by the investigated architecture. While a constant light intensity is measured at a given plane of the real-space, every supported photonic mode is induced at some specific wavevector ( $\mathbf{k}_{||}$ ) emitted by the QW. The observation of the Fourier-space will provide the information about the system's photonic response.

A one-dimensional grating is fabricated atop the metallic layer to diffract the coupled SPs within the measurable light cone at the  $\pm 1^{st}$  diffraction orders. The architecture of this integrated and self aligned SPR system has also the advantage of coupling two SPR modes, one of which can be used as a signal normalization reference (not shown in Fig. 4.2) [36]. The signal to noise ratio (S/N) of coupling in the  $0^{th}$  diffraction order was found to increase hundred fold compared to the diffraction assisted SPR coupling. The uncollimated and broadband SPR coupling in such systems implies that the measurement of the dispersion

relation of the coupled SPs, traceable in both  $E$  and  $k$ , would require a highly efficient SPR imaging technique.

The predictions of the far field emissions of the QW-SPR nanostructure are analytically calculated using a tensorial version of Rigorous Coupled-Wave Analysis (RCWA), as depicted before [36]. Any layered architecture could be calculated with multiple parameters, but here we present the results addressing a specific design shown in Fig. 4.2 , where a 20 nm Au ( $\epsilon_3$ ) layer is deposited atop 472 nm of SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_2$ ) on a GaAs-AlGaAs QW structure ( $\epsilon_1$ ). Atop this structure, we build a 750 nm period Au grating, 20 nm in height and of a ridge to groove ratio of 0.4.



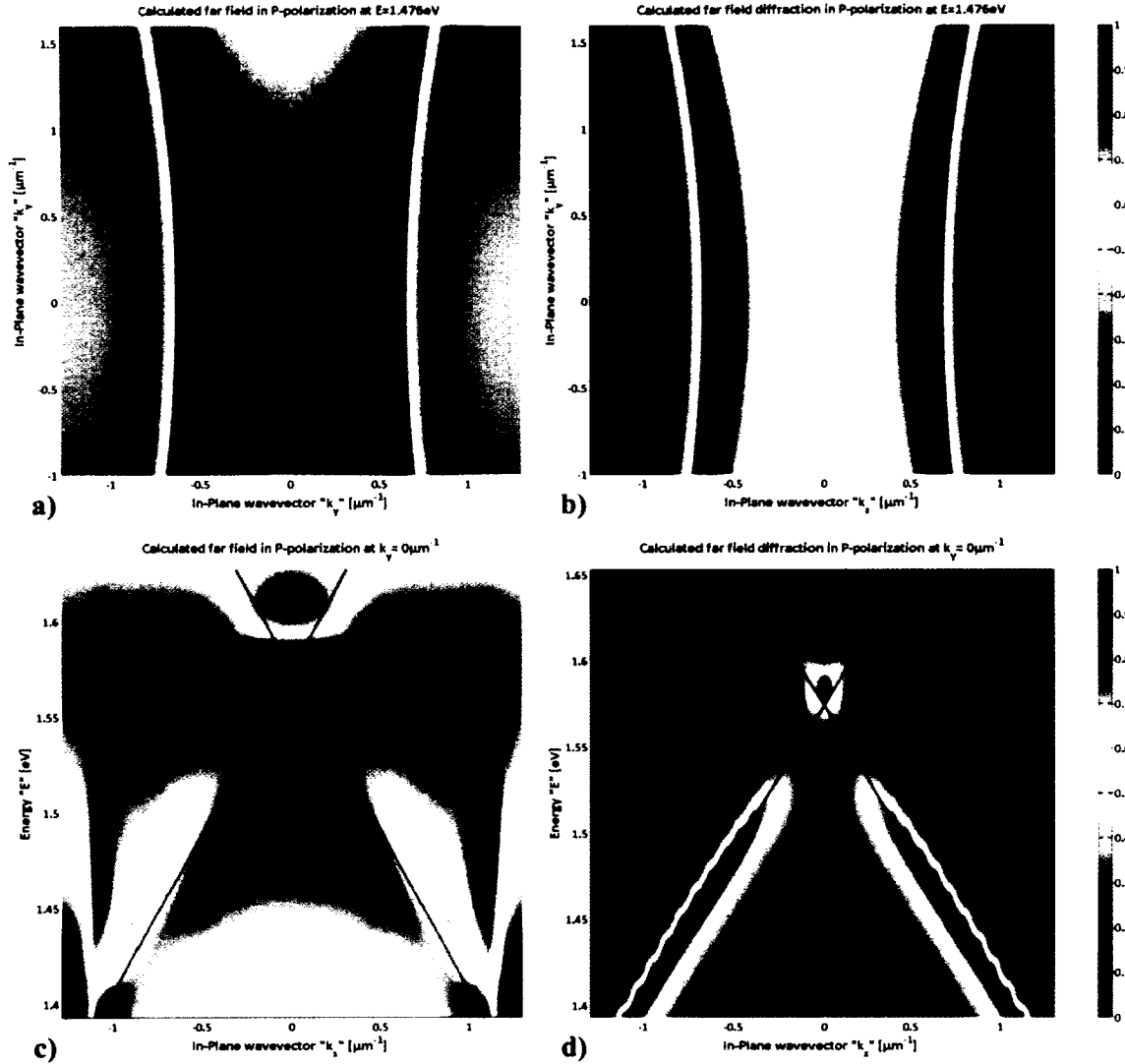
**Figure 4.2** | (main) A scanning electron microscope (SEM) image of the architecture comprising an embedded QW structure, an adaptive layer of dielectric and a gold interface with air. (insert) The embedded semiconductor ( $\epsilon_1$ ) emits an uncollimated and usually incoherent light. At a fixed energy, the DMD interface ( $\epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4$ ) is exposed to a continuous range of wavevector excitations taking place in the Fourier space ( $k_{||}$ ) and coupling all the photonic modes supported by the architecture. If the light source emits a broad energy spectrum, a continuum of the dispersion relations  $E(k_{||})$  can be met.

The grating covers  $1\text{mm}^2$  of the substrate and is thus considered quasi infinite since  $\Lambda_{\text{SP}} \ll 1\text{mm}$ , where  $\Lambda_{\text{SP}}$  is the SPs propagation distance on the surface, calculated at  $\mathbf{k}_{||} = \mathbf{k}_{\text{SPR}}$  and  $E = 1.476\text{ eV}$  to be  $5.24 \pm 0.02\ \mu\text{m}$  ( $k_y = 0$ ). Measurements are carried out in air ( $\epsilon_4$ ) at room temperature. More details on our fabrication method and various optimization procedures can



be found elsewhere [15]. This specific device was designed to couple SPs from the 0<sup>th</sup> diffraction order for all the energies emitted by its QW microstructure. Diffraction at the  $\pm 1^{\text{st}}$  order occurs on the grating with the SPs propagation through the corrugated grating layer. All the diffraction orders occurring within the structure are taken into account in the calculations, but really become negligible in intensity after the  $\pm 2^{\text{nd}}$  diffraction orders.

Fig 4.3 a) presents the predicted  $k_x$ - $k_y$  wavevector map in the far field at  $E=1.476$  eV. Here, the P-polarization (TM) is presented, along with the 0<sup>th</sup>,  $\pm 1^{\text{st}}$  and  $\pm 2^{\text{nd}}$  diffraction orders. The transmission of the S-polarization (TE) is not shown as it presents no important intensity modulations in  $\mathbf{k}$  and no surficial dependent features. It therefore shifts the intensity modulations by a flat component. The resonance of the SPs is the dominant feature in Fig. 4.3a), as illustrated in Fig. 4.3b) where only the contribution coming from the  $\pm 1^{\text{st}}$  diffraction orders is shown. The conical diffraction of the one-dimensional grating extract the SPs where  $\mathbf{k}_{\parallel}=\mathbf{k}_{\text{SPR}} \pm n \mathbf{k}_G$ , with  $n \in \mathbb{Z}$ ,  $\mathbf{k}_G =2\pi/P \hat{\mathbf{x}}$ , and  $|\mathbf{k}_x + \mathbf{k}_y|=|\mathbf{k}_{\text{SPR}}|$ . Tracking the modulations of the SPR in  $k_x$ - $k_y$  space provides a two dimensional surface sensitive method of monitoring biochemical interactions with increased sensitivity [64, 65]. The black lines represent the peaks of the diffracted SPs resonance for  $E=1.476$  eV. Fig. 4.3c) now presents a different cut of the calculated far field dispersion  $I(E, k_x, k_y)$  emitted by the architecture of Fig. 4.2, at fixed in-plane wavevector  $k_y=0$ . The results are shown for P-polarized light and for all diffraction orders. Again, the main features come from the diffraction in the  $\pm 1^{\text{st}}$  order of the SPR, as isolated in Fig. 4.3d) where only the  $\pm 1^{\text{st}}$  diffraction orders are shown. The modulations in energy ( $E$ ) from the QW photoluminescence (PL) are not applied for clarity. Here, a projection on  $k_y=0$  of the dispersion relation  $E(\mathbf{k})$  of the coupled SPs is visible. The slopes of the lines correspond to the group velocity of SPs propagating in  $\pm \hat{\mathbf{x}}$  directions. Monitoring the modulations in  $E(\mathbf{k})$  provides spectral information on surficial events in the SPs near field. The black lines are the local maxima corresponding to diffracted SPs for various  $E(\mathbf{k})$ .



**Figure 4.3** | **a.** Calculated intensity dispersion in  $I(k_x, k_y)$  for the architecture presented in Fig. 4.2 and a fixed energy of 1.476 eV. The dominant maxima are induced by the in-plane SPs, which are coupled at the 0<sup>th</sup> order between the Au and air layer, diffracted by the unidimensional grating, as illustrated in **b.** The black lines are tracking the SPR maxima in  $k_x$ . **c.** shows a cross section at  $k_y=0$  of the  $I(E, k_x)$ , for various energies emitted by the QW structure. **d.** illustrates how the main SP features are diffracted in the  $\pm 1^{\text{st}}$  orders. Again, the black lines are following the local maxima from SPR at different energies.

One should notice that 2-dimensional projections of light intensities are convenient for demonstration purposes, but the dispersion relations are in fact multidimensional. Thus, the calculations and measurements are actually cubes of light intensities dispersion, where surfaces in  $I(E, k_x, k_y)$  represent the SPs state at the architecture's surface. Tracking the time-dependent displacement of those surfaces, as biochemical events take place on the surface of

an integrated QW-SPR device, will provide a large amount of data, the equivalent of up to  $10^8$  traditional SPR experiments carried out concurrently [25, 26]. The challenging task to experimentally track the resonance in the  $I(E, k_x, k_y)$  space, requires an innovative measuring approach, such as that offered by the hyperspectral imaging technology.

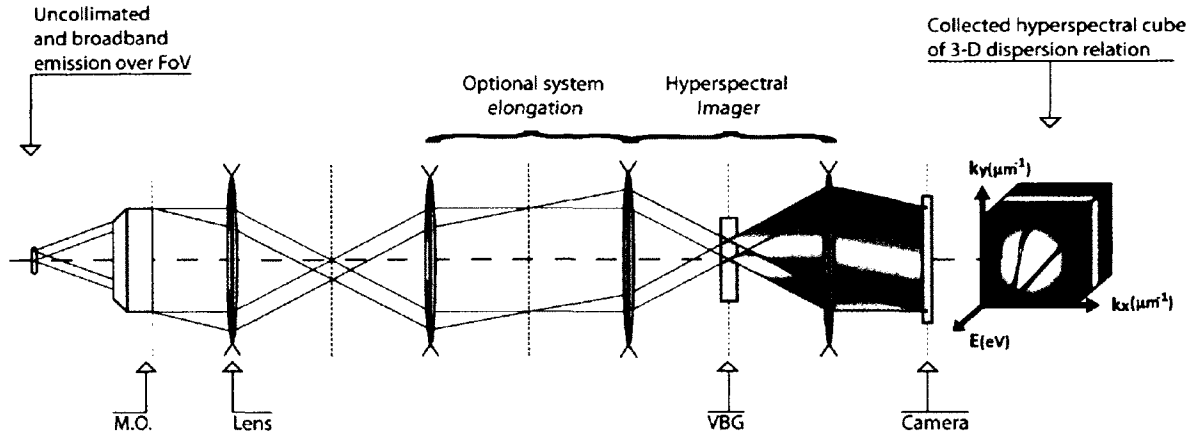
#### 4.4.4 Hyperspectral imaging

Hyperspectral imaging technology has been growing in applications for the past decade, where the main fields of interests were found in astronomy, surveillance and crop monitoring. The basic idea is to spectrally (E) spread a 2D map (ex: x-y) into a 3D cube with intensity distribution  $I(E, x, y)$ . Each resulting pixel of the image now has a full energy spectrum associated with it. We have recently implemented a hyperspectral imaging PL mapping (HI-PLM) instrument to analyze PL of quantum semiconductor microstructures during the functionalization of their surfaces with different molecules [10, 66]. Room temperature measurements of  $I(E, x, y)$  from up to  $1\text{cm}^2$  samples could be completed with this instrument in 1 to 10 minutes depending on the spectral and spatial resolution.

We have modified the HI-PLM system to resolve, instead of the x-y space, the wavevectors space  $k_x$ - $k_y$  of the light emissions entering the system. The result is a hyperspectral mapping in 3D of the dispersion relation of the emitted light in  $I(E, k_x, k_y)$ . A specific and direct application of this instrument is the mapping of the dispersion of the light emitted by a quantum semiconductor SPR architecture [33, 36], including the diffraction of SPs in energy and wavevectors. Fig. 4.4 presents the basic schematics of the hyperspectral instrument applied for this purpose. The SPR microstructure is placed under a microscope objective (M.O.). The M.O. exit pupil is imaged directly onto a CCD. In the optical path, a real image is formed on the VBG, thus spectrally spreading the wavevector information on the camera. Contrast images in  $I(E, k_x, k_y)$  are thus formed for different VBG positions and consequently deconvoluted into hyperspectral cubes of  $I(E, k_x, k_y)$ .

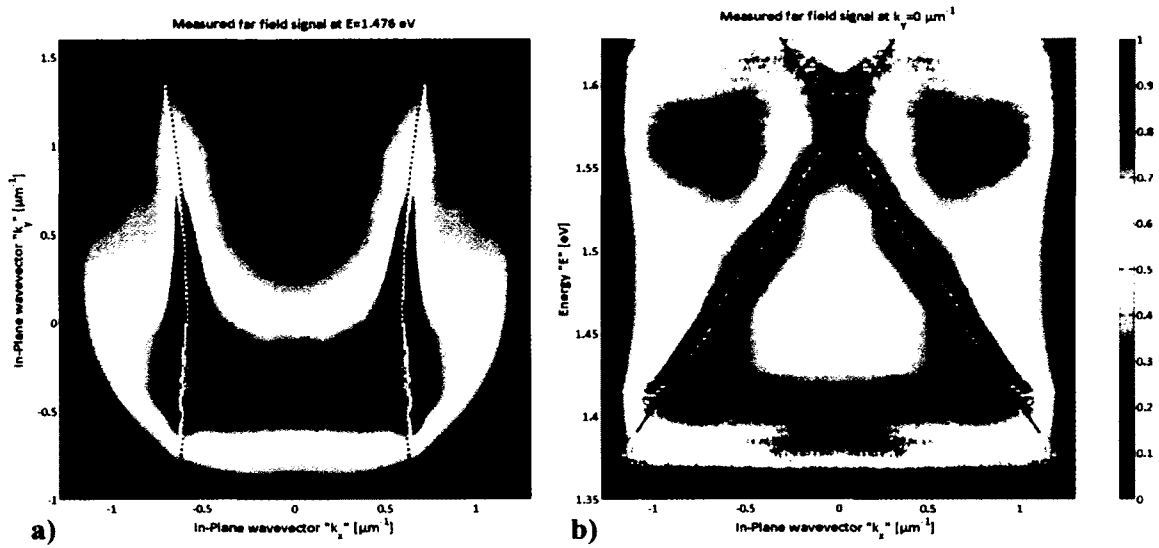
#### 4.4.5 Predicted and measured far field intensities

We employed a Nikon CFI 60 Infinity-Corrected Brightfield M.O. with N.A. = 0.3 that enabled us collecting a range of wavevectors,  $\mathbf{k}_{||} = \pm 0.3 \cdot \mathbf{k}_0(\mathbf{E})$ , with  $\mathbf{E}$  being the set of emitted energies by the QW.



**Figure 4.4** | Hyperspectral setup for mapping of the SPR effect. The integrated SPR microstructure is placed under a microscope objective (MO). The EM emissions from the sample are collimated by the MO and separated spectrally by a volume Bragg grating (VBG). The Fourier plane is then imaged onto a camera. The resulting measurements are 3D cubes of intensities distributed over the emitted energies and collected wavevectors.

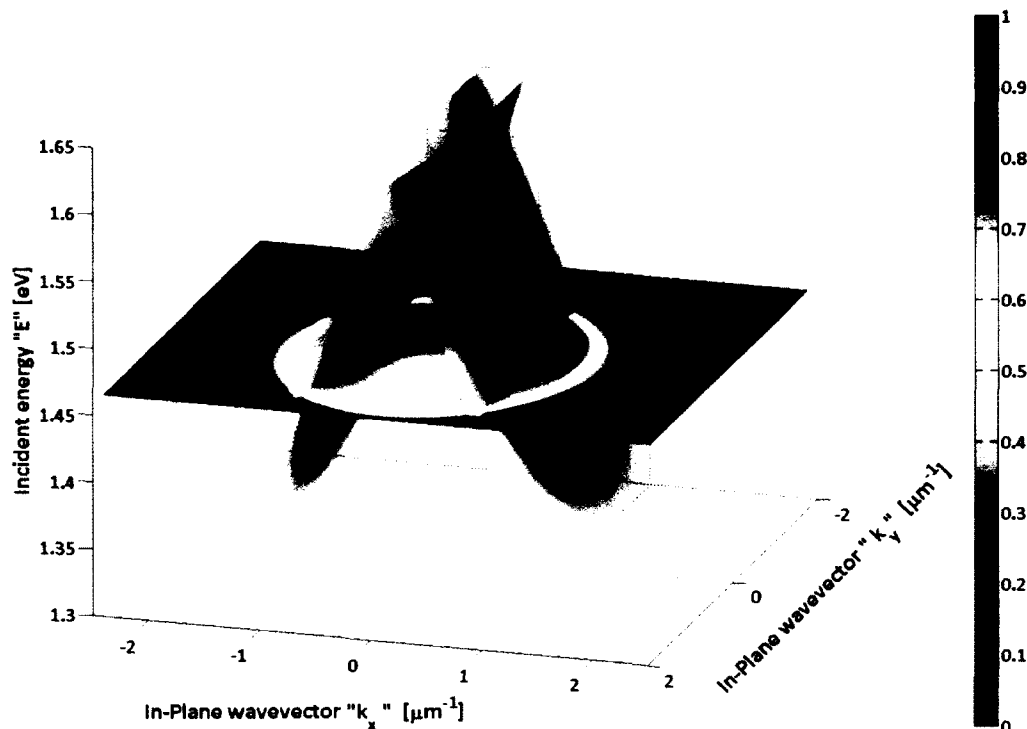
The integration of the light intensities are made over the  $1 \text{ mm}^2$  grating and the PL of the substrate QW is emitting for a range of energies from 1.38 to 1.65 eV. A hyperspectral cross-section of a wavevector map at fixed  $E=1.476 \text{ eV}$  is shown in Fig. 4.5a). The local maxima of this cross-section, corresponding to diffracted SPs, are marked by white dots. The dotted black lines of Figs. 4.3a-b) are here superposed. When comparing the features of Fig. 4.3, we conclude that the distribution in wavevectors of the SPs intensity reproduces very well with the analytical predictions, where most of the collected signal comes from the diffracted SPs in the  $\pm 1^{\text{st}}$  orders. Also, it can be seen that the positions of the experimental peaks follow those predicted by the calculations. The asymmetric luminescent protuberance, visible around  $k_y = 0.35 \mu\text{m}^{-1}$  for all  $k_x$ , was observed for several substrates. We relate it to the misalignment in the hyperspectral system. The second generation system is expected to be free of this problem.



**Figure 4.5** | **a.** Measured  $(k_x, k_y)$  dispersion at 1.476 eV for the architecture presented in Fig. 4.2. The dominant maxima are induced by the in-plane SPs. The dotted black lines are the analytical SPR peaks shown in Fig. 4.3 while the white dots are the experimental local maxima. **b.** shows another cut at  $k_y = 0$  for all the energies emitted by the QW, showing a projected dispersion relation  $E(k_x)$ . Again, the dotted black lines are the analytical peaks presented in Fig. 4.3 and the white dots, the experimental local maxima tracking the SPR. Both figures are in very good concordance with the calculations.

Fig. 4.5b) presents a different cross-section of the same measurement, this time at  $k_y=0$  for all the energies emitted by the QW microstructure. The local maxima are indicated by white dots and the black lines are those corresponding to the maxima predicted by the analytical calculations of Fig. 4.3c-d). The projected dispersion relation of the device follows the analytical predictions of Fig. 4.3 very well, with the SPR diffraction as the dominant feature extracted for the far field emission. The signal is normalized for each energy, thus no standard PL curve is visible across Fig. 4.5b), but decreased S/N is seen on the edges where the QW PL is weaker. The peak intensities, corresponding to SPR, can be tracked and monitored for an energy dependent surface sensing measurement. Within a single measurement, the complete  $E(\mathbf{k})$  dispersion for SPR can also be extracted in 3D, as presented in Fig. 4.6. This figure presents the extracted SPR peaks for the whole hyperspectral cube. The two diffracted SPR, from the  $\pm 1^{\text{st}}$  orders, are clearly visible. For the presented cube, each voxel has a resolution of  $[0.3 \cdot k_0(\mathbf{E})/1024 \mu\text{m}^{-1}, 0.3 \cdot k_0(\mathbf{E})/1024 \mu\text{m}^{-1}, k_0(\mathbf{E})^2 \cdot c\hbar/2\pi \cdot 10^{-9} \text{ eV}]$ , with cube size  $[0.3 \cdot k_0(\mathbf{E}) \mu\text{m}^{-1}, 0.3 \cdot k_0(\mathbf{E}) \mu\text{m}^{-1}, \mathbf{E} \text{ eV}]$ , with  $\mathbf{E}$  denoting the set of collected energies. It is important to

mention that the resolution of the instrument is fully scalable by using different collecting objectives and camera units.



**Figure 4.6** | Measured SPR dispersion in  $I(E, k_x, k_y)$  for the integrated architecture presented in Fig. 4.2. The 3D SPR is extracted from the hyperspectral cube as local maxima, as exemplified by the black dots. The displacement of the 3D SPR in time should provide highly precise spectro-angular information on the biochemical perturbations within the SPs evanescent fields, typically between 100-200 nm from the surface.

Measurements reported here were carried out at room temperature and under relatively uncontrolled environmental conditions. It took 15 minutes to collect the cube shown in Fig. 4.6. This was achieved using a 2x2 binning on the camera and a 1 sec. exposure time for each emitted energy. Faster and more precise measurements could be achieved with a stronger luminescent source that would allow reducing the binning and exposure time. The next challenge will involve the quasi real-time tracking of those SPR dispersion curves, in a 3D space, in order to accurately follow the spectroscopic SPR events taking place on the device surface.

#### 4.4.6 Conclusions

SPR on planar metal-dielectric interfaces is a multidimensional phenomenon with a spatially resolvable intensity expressed by  $I(E, k_x, k_y)$ . The embedment of a broadband light emitter in a substrate of a biosensing architectures allows one to fully take advantage of this phenomenon in a device where many energies are inducing SPR events for a continuum of planar wavevectors.

We have demonstrated the efficiency of tensorial RCWA techniques to predict and optimize such events, especially when a quasi-infinite photonic crystal is involved. The presented case illustrates a 1D metallic grating constructed atop a  $\text{SiO}_2$  layer deposited atop a GaAs-AlGaAs QW substrate. The grating allowed the far field extraction of the complete SPs dispersion relation related to the phenomena taking place at the device surface.

To accurately measure the photonic outputs of the proposed integrated GaAs-AlGaAs QW nanodevice, we introduced a hyperspectral measurement method. This enabled us to monitor the complete dispersion relations of the SPs and presents a novel way of acquiring massive amount of information related to light-scattering and direct mapping of the EM-wave induced phenomena. In the presented case, we showed the particular application for the measurement of SPR and tracking of the peak in a 3D space. The additional dimension of the SPR effect, measured with scalable precision, allows increasing the precision of the tracking, reveals anisotropic surface interactions and provides spectroscopic response of the SPR effect. Our future work will be oriented towards the further improvement of the experimental setup and acquisition methods in order to increase the precision, throughput and ease of access of the instrumentation. Sensitivity calibrations for biochemical agents will also have to be studied.

#### 4.4.7 Acknowledgments

The authors acknowledge the financial contribution from the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC Strategic grant STPGP 350501 - 07), the Vanier Canada Graduate Scholarship (DL) and the Canada Research Chair in Quantum Semiconductors Program (JJD).

## CHAPITRE 5 : Montage expérimental multifonction

### 5.1 Problèmes du prototype initial

Bien que la preuve de concept expérimental du Chapitre 4 soit concluante, l'alignement du chemin optique du système alors employé était loin d'être optimal. Soulignons d'abord que les modifications au système hyperspectral étaient à même le système de microscopie commercial [62] : *Hyperspectral Photoluminescent Mapper* (HIPLM). Ajoutons aussi que d'autres usagers employaient ce même système pour des mesures de cartographie de luminescence spatiale  $I(E, x, y)$ . En conséquence, la lentille ajoutée pour la projection du plan conjugué, dans la Fig. 4.4, était collée et décollée à la main entre chaque mesure, afin d'accommoder les autres usagers qui n'utilisaient pas le mode conjugué (SPR). Ceci augmentait de beaucoup la variance expérimentale potentielle entre les mesures. De plus, à cause des limitations géométriques de l'instrument commercial, il était impossible d'avoir les bonnes distances focales entre les éléments optiques dans le mode conjugué. Ce faisant, une convolution entre le plan réel  $(x, y)$  et le plan conjugué  $(k_x, k_y)$  de la luminescence était en fait imagée. Ceci aurait été moins critique si les dispositifs étaient excités de manière spatialement homogène par la PL (ou EL), puisque la convolution conjuguée du plan se serait approximée en un delta de Dirac. Ce n'était toutefois pas le cas, car l'illumination excitant la photoluminescence du système hyperspectral initial était très inhomogène spatialement : la protubérance pour  $k_y < 0$  dans la Fig. 4.5a) illustre ce phénomène. En somme, le système d'imagerie employé dans le Chapitre 4, bien que fonctionnel, était peu robuste, incertain et guère pratique pour une dynamique de laboratoire à multiples usagers. Il fallait donc remédier à ces problèmes pour générer un instrument de recherche pratique et livrant des résultats consistants.

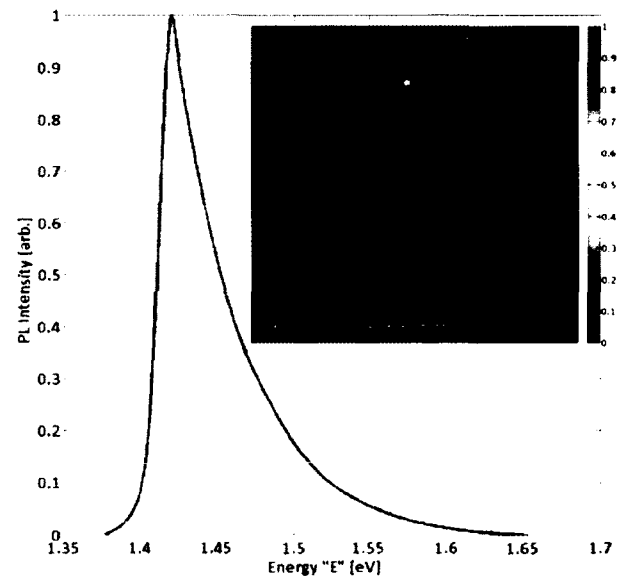
### 5.2 Design HIPLM v2.0

En addition aux pré-requis de robustesse et d'interchangeabilité rapide entre le mode réel et conjugué, plusieurs critères se sont ajoutés suite à une série de discussions avec Prof. J.J.Dubowski au sujet de la construction d'un nouvel instrument de laboratoire : au final, l'instrument construit répond aux critères suivants :



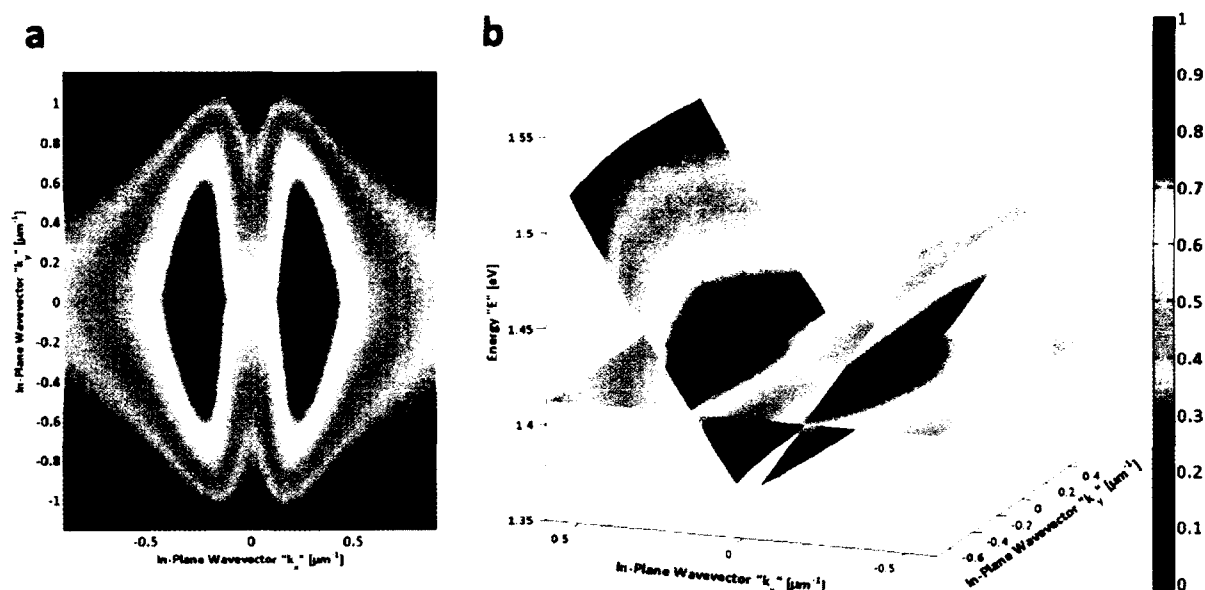
- i. Capacité à supporter 4 sources lumineuses indépendantes pour l'excitation de la PL et fluorescence.
- ii. Homogénéisation lumineuse spatiale sur le champ de vision des objectifs de microscopes (MO) avec <5% de déviation standard.
- iii. Une cartographie spatiale ayant une résolution <1 $\mu\text{m}$  (MO 10x et plus) et spectrale <0.25nm dans l'infrarouge proche.
- iv. Mesure du plan conjugué, résolvant les plans vectoriels  $k_x$  et  $k_y$ .
- v. Changement rapide (secondes) entre les 2 principaux modes d'opérations : réel et conjugué.
- vi. Positionnement en  $x, y, z, \theta, \varphi$
- vii. Tourelle de MOs pour une sélection de grossissement, champ de vision et d'ouverture numérique.

Bien que seuls les items iv) et v) soient applicables pour l'étude présentée dans ce document, les autres options furent jugées d'une importance potentielle pour les autres usagers ainsi que pour les avancées futures du groupe de recherche. Ainsi, l'instrument actuel permet d'imager la cartographie lumineuse de différents échantillons, la fluorescence, ainsi que la mesure directe de la dispersion optique de sources lumineuses diffuses. La plage de mesure typique du système en mode conjugué, pour une source telle qu'un puits quantique de GaAs-AlGaAs, est de [2.1 $\mu\text{m}^{-1}$ , 2.1 $\mu\text{m}^{-1}$ , 0.3eV] en [ $k_x, k_y, E$ ] avec une résolution maximale de [1.3 $\cdot 10^{-3}$   $\mu\text{m}^{-1}$ , 1.3 $\cdot 10^{-3}$   $\mu\text{m}^{-1}$ , 4.0 $\cdot 10^{-4}$  eV] lorsqu'un MO de 10x est employé (NA = 0.3). Un exemple de mesure spatiale est présenté dans la Fig. 5.1 (duplicata de la Fig. 6.6).



**Figure 5.1 | Cartographie (x, y) de la photoluminescence d'une structure QW-SPR.**  
Le substrat émet une luminescence à large bande spectrale avec un maximum à 1.42eV. En médaillon : Section d'un cube hyperspectral à 1.42 eV cartographiant un dispositif de 1mm<sup>2</sup>.

Un exemple de mesure de dispersion de SPR, avec le même instrument, est présenté dans la Fig. 5.2 (duplicata de la Fig. 6.7). Les cubes mesurés, qu'ils soient en  $I(E, x, y)$  ou  $I(E, k_x, k_y)$ , prennent en moyenne 360 secondes à collecter pour une résolution spectrale de  $3.2 \cdot 10^{-3} \text{eV}$  (2nm) dans l'infrarouge proche, avec un binning de la caméra de 3x3 et un temps d'exposition de 1 seconde par tranche spectrale.



**Figure 5.2 | Imagerie hyperspectrale de la dispersion de SPs. a.** Mesure expérimentale de la distribution lumineuse dans le plan  $k_x$ - $k_y$ , pour une coupe de cube hyperspectral à  $E = 1.42 \text{ eV}$ . L'échelle, qui est logarithmique, est la même qu'en b). **b.** Cube complet mesuré en  $I(E, k_x, k_y)$ , où les surfaces extraites représentent le maximum de SPR pour un temps donné.

Une vue transversale du montage expérimental final est présentée à la page suivante. Le système est divisé en sous modules, dont les plans précis sont fournis dans l'Annexe digitale II : Manuel de l'utilisateur HIPLM. Les explications détaillées du fonctionnement d'un tel système seraient trop laborieuses pour ce document. Toutefois, ces dernières sont présentées dans un dépôt de brevet [48] ainsi que dans un manuel technique clarifiant l'utilisation des différents modules, disponibles dans l'Annexe digitale II : Manuel de l'utilisateur HIPLM.

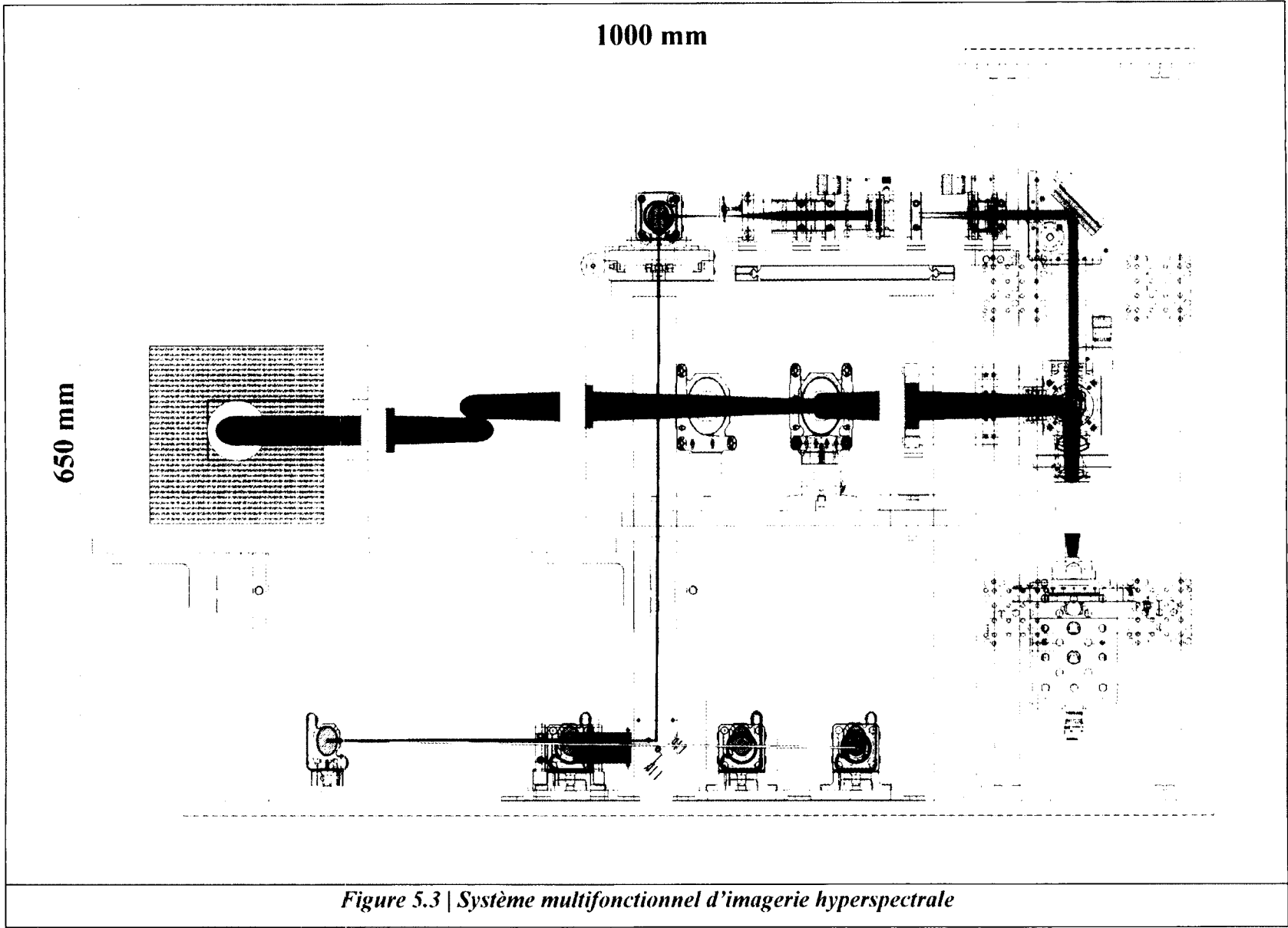


Figure 5.3 | *Système multifonctionnel d'imagerie hyperspectrale*

Le tableau 5.1 compare les capacités du système hyperspectral avec les systèmes alternatifs disponibles dans le laboratoire, notamment le système de cartographie de luminescence de Philips, PLM-150, ainsi que le nanoSPR6 pour les mesures de résonance plasmon. La méthode hyperspectrale conique est détaillée plus amplement dans le Chapitre 6, où la mise à l'épreuve des différents systèmes de caractérisation SPR est exposée. À des fins de comparaisons, les sources lumineuses sont présentées ainsi que leurs énergies d'excitation respectives. Le temps moyen d'acquisition, pour une résolution moyenne typiquement employée, est aussi présenté. Le volume de données ainsi généré, en voxel, est enfin présenté pour une mesure typique ainsi que pour une mesure de résolution maximale.

**Tableau 5.1 | Spécifications et performances des systèmes présentés**

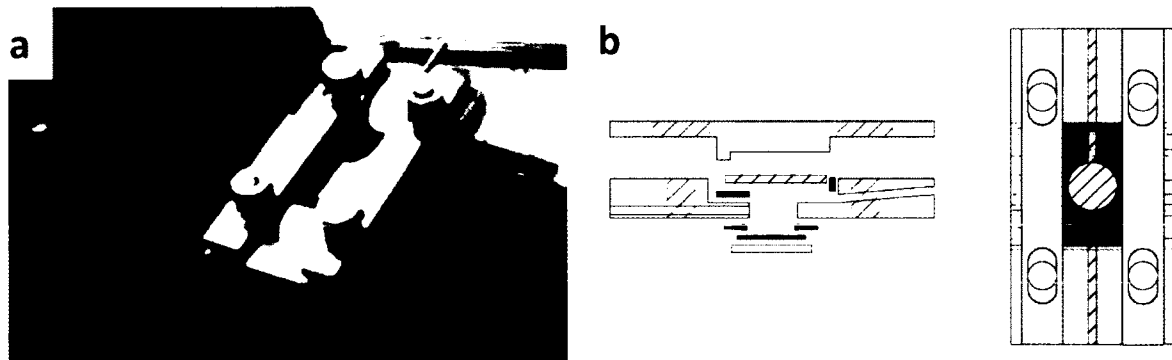
	PLM-150 [16]	Hyperspectral			Commercial nanoSPR6
		Réel	Conjugué	Conique	
<b>Source</b>	Solid-state laser	Solid-state laser	Single GaAs Quantum well	Single GaAs Quantum well	Solid-state laser
<b>Énergies d'excitations</b>	2.33 eV	2.33 eV	1.38 - 1.65 eV	1.38 - 1.65 eV	1.91 eV
<b>Temps de scan moy.</b>	1 s	> 360 s	> 360 s	< 1.2 s	5 s
<b>Résolution max.</b>	[10 $\mu$ m, 8.0 $\cdot$ 10 <sup>-4</sup> eV]	[1 $\mu$ m, 1 $\mu$ m, 4.0 $\cdot$ 10 <sup>-4</sup> eV] (MO 10x)	[1.3 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup> , 1.3 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup> , 4.0 $\cdot$ 10 <sup>-4</sup> eV]	[1.4 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup> , 1.3 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup> ]	1.4 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup>
<b>Résolution moy.</b>	[10 $\mu$ m, 8.0 $\cdot$ 10 <sup>-4</sup> eV]	[9 $\mu$ m, 9 $\mu$ m, 3.2 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> eV] (MO 4x)	[3.9 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup> , 3.9 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup> , 3.2 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> eV]	[2.8 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup> , 2.6 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup> ]	1.4 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> $\mu$ m <sup>-1</sup>
<b>Volume max.</b>	110	489.3M	489.3M	3.2M	808
<b>Volume moy.</b>	110	27.2M	27.2M	1.6M	808

### 5.3 Porte-échantillon

Jusqu'ici les dispositifs présentés ont été mesurés dans l'air, c'est-à-dire que les échantillons nanofabriqués étaient simplement déposés sous l'objectif du microscope pour une acquisition de cube hyperspectral ponctuelle. Toutefois, la majorité des activités de caractérisations biomoléculaires envisagées est effectuée dans un milieu aqueux. Afin d'effectuer des tests de biocaractérisation réalistes et résolus dans le temps, il devint donc impératif d'implémenter un système fluide permettant d'acheminer les solutions biochimiques à la surface des prototypes de QW-SPR. De plus, tel qu'il sera discuté dans les Chapitres 6 et 7, la limitation principale du système QW-SPR est le faible flux lumineux émis par la photoluminescence de la structure de GaAs-AlGaAs. Le rapport signal sur bruit (SNR) étant fonction de l'intensité

lumineuse. une transition vers un substrat électroluminescent, émettant des flux lumineux beaucoup plus intenses, devait être considérée.

Pour ces raisons, un porte-échantillon électro-fluidique a été fabriqué. Ce dernier permet d'injecter, par l'entremise d'une pompe péristaltique externe, de petites quantités de fluides à la surface des dispositifs QW-SPR. Soulignons qu'il ne s'agit pas ici d'un système de microfluidique, potentiellement plus efficace, mais d'un simple système macroscopique permettant un contrôle simplifié de l'environnement surfacique du biosenseur. Ce dispositif est présenté dans la Fig. 5.3. Le support échantillon est fabriqué en aluminium et les joints sont scellés avec des feuilles de silicone commerciales. Les prototypes reposent sur une plaque d'aluminium soudée à même un circuit imprimé (PCB), générant ainsi le contact inférieur. Les contacts électriques supérieurs sont générés par l'entremise de feuilles d'aluminium dans les joints. Des vis de fixation assurent à la fois une pression vers le bas et les contacts électriques sur le PCB. Par l'entremise du PCB, il devient possible d'induire et contrôler l'EL des substrats à l'aide d'un générateur de tension DC externe (ou batterie 9V). Pour les prototypes fonctionnant par l'entremise de PL, la pompe laser (Nd:YAG 532nm) est transmise à travers la lamelle de microscope encapsulant la chambre fluidique. Les canaux et la chambre fluidique sont conçus afin de minimiser la génération de bulles d'air lors des injections de fluides (un élément important à éviter).



**Figure 5.4 | Porte-échantillon électro-fluidique.** *a. Photographie d'un dispositif QW-SPR installé sur le PCB et prêt à être mesuré. b. Schéma du porte-échantillon électro-fluidique: vue de profil et de dessus. Les dimensions totales sont de 20 x 40 x 7.5mm.*

## CHAPITRE 6 : Méthodes de caractérisations

### 6.1 Limites temporelles

Le système de mesure hyperspectral conjugué présenté dans le Chapitre 5 permet ainsi de mesurer avec une grande flexibilité les processus de diffusion EM, incluant le cas spécifique de la diffraction des plasmons de surface.

Malgré la robustesse et la multifonctionnalité du système, le temps d'intégration nécessaire à la collection complète de la relation de dispersion des SPs demeure important. Tel que mentionné dans le chapitre précédent, pour un cube de  $[2.1\mu\text{m}^{-1}, 2.1\mu\text{m}^{-1}, 0.3\text{eV}]$  avec une résolution de  $[3.9\cdot 10^{-3}\mu\text{m}^{-1}, 3.9\cdot 10^{-3}\mu\text{m}^{-1}, 3.2\cdot 10^{-3}\text{eV}]$ , 360 secondes sont requises pour la mesure complète. Tel qu'illustré dans le Tableau 5.1, bien que ces performances soient plusieurs ordres de grandeur plus efficaces en comparaison aux systèmes alternatifs, la résolution temporelle du système hyperspectral demeure modeste. Quoique suffisante pour des interactions lentes, la réponse dynamique pourrait causer problème dans un contexte de réactions biochimiques plus rapides. De plus, tel qu'il sera démontré dans le Chapitre 7, une plus grande quantité de points par unité de temps résulte en une meilleure stabilité du signal SPR et donc, une capacité de caractérisation accrue.

La méthode de caractérisation hyperspectrale conique a été développée afin de résoudre ce problème temporel. Cette méthode permet, en sacrifiant une partie de la relation de dispersion, de tout de même cartographier les propriétés EM des SPs diffractés en fonction de  $I(E, k_x, k_y)$ , et ce, avec une réponse temporelle en deçà de 1.2 seconde. Cette réponse en temps est principalement limitée par i) l'intégration du signal NIR provenant du QW (1 seconde) et ii) le transfert de données de la caméra à l'ordinateur (0.2 seconde). Les méthodes de collection hyperspectrale, standard et conique, sont présentées et comparées dans l'article 3 de la section 6.3, où les mesures sont prises avec la nouvelle version du HIPLM (Chapitre 5) et les prototypes sont immergés dans une solution tampon aqueuse.

## 6.2 Avant-propos: Article 3

### Auteurs et affiliations:

D. Lepage : Candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

A. Jiménez :Candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

J. Beauvais : Vice-recteur à la recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

J.J. Dubowski : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

**Date de soumission** : 16 Avril 2012

**État de l'acceptation** : 26 Juin 2012

**Revue** : Light : Science and applications

### Référence :

Lepage, D., Jiménez, A., Beauvais, J., Dubowski, J.J. (2012). Conic hyperspectral dispersion mapping applied to semiconductor plasmonics. Light: Science & Applications, Vol. 1, e28, p-1-8

### Titre français :

*« Plasmonique hyperspectrale et semi-conducteurs : Au-delà des applications de biosenseur. »*

### Contribution au document :

Cet article contribue à la thèse en plusieurs points. D'abord, l'article reconferme les méthodes de calculs présentées dans le Chapitre 3. Ensuite il présente des mesures d'imagerie hyperspectrale de diffraction de plasmons de surface en utilisant l'instrument nouvellement construit et calibré du Chapitre 5. Pour la première fois, ces mesures sont prises dans un milieu aqueux. ce qui est un élément préliminaire important à l'introduction d'interactions biochimiques. Finalement, l'article décrit comment il est possible d'augmenter la résolution temporelle des mesures hyperspectrales par l'entremise de la méthode conique. Cette méthode,

bien que complexe en apparence, simplifie et améliore de beaucoup l'étude de réactions biochimiques, telle qu'exposée dans le Chapitre 7.

**Résumé français :**

*« La mesure du point de résonance des plasmons de surface à l'interface de métaux est une méthode bien établie, et commercialement disponible, où l'outil de quantification biochimique est principalement utilisé dans les domaines de recherche appliquée. L'utilisation d'un pareil outil est toutefois contrainte à certaines industries, hautement spécialisées, capable de justifier les investissements de ressources humaines et instrumentales requises par la méthode de caractérisation SPR. Nous avons, par le passé, proposé d'étendre les champs d'applications de cette méthode de biocaractérisation en réinventant la méthode via l'intégration et la miniaturisation par l'entremise d'une plateforme semi-conductrice. Les radiations électromagnétiques diffuses et à larges bandes spectrales émises par le semi-conducteur sont employées pour le couplage en continu de modes de résonance plasmons à la surface d'une interface métal-diélectrique, construite directement sur un substrat luminescent de GaAs-AlGaAs. Une version tensorielle de la théorie rigoureuse des ondes couplées permet de prédire, pour une quantité de variables arbitraires, le comportement photonique du dispositif. Une méthode de microscopie hyperspectrale est ensuite employée pour la mesure directe de la diffusion lumineuse et permet, en captant directement les fluctuations d'intensités lumineuses en fonction de l'énergie et des vecteurs de propagation de l'onde électromagnétique, une cartographie directe de la relation de dispersion des plasmons de surface diffusés. Les mesures des dispositifs sont effectuées dans une solution tampon et démontrent la capacité à décrire précisément les états surfaciques des plasmons. Finalement, nous introduisons une nouvelle méthode pour la caractérisation de la dispersion électromagnétique des plasmons de surface. Cette méthode simplifiée, consistant en une section quasi-conique de la dispersion lumineuse, est acquise en temps réel, ce qui permet d'observer des interactions biochimiques avec une réponse temporelle en deçà de 1.2 seconde. Ce temps d'acquisition est 300x plus rapide que la méthode de collection hyperspectrale standard. L'approche conique, combinée avec l'intégration nanométrique de la plateforme SPR avec les semi-conducteurs, présente d'importants avantages pour la détection rapide d'éléments pathogènes. »*



## 6.3 Hyperspectral semiconductor plasmonics: beyond biosensing applications

### 6.3.1 Abstract

The surface plasmon resonance tracking over metal surfaces is a well-established, commercially available, biochemical quantification tool primarily applied in research. The utilisation of such tool is, however, constrained to highly specialised industries, capable of justifying the human and instrumental resource investments required by the characterization method. We have proposed to expand the field of application of this biosensing approach by redesigning this method through the integration and miniaturization within a semiconductor platform. Uncollimated and broadband emission from a light-emitting semiconductor is employed to couple a continuum of surface plasmon modes over a metal-dielectric architecture interfaced with a GaAs-AlGaAs substrate. A tensor version of rigorous coupled wave theory is employed to optimize the various fabrication specifications and to predict the light scatterings over a wide range of variables. We then present a hyperspectral characterization microscope capable of directly mapping the dispersion relation of scattered light, including diffracted surface plasmons, as an intensity distribution versus photon energy and surface wavevectors. Measurements carried out in a buffered solution demonstrate the accurate description of the uncollimated and broadband surface plasmon states. We finally introduce a simplified method of dispersion mapping, in which quasi-conic cross sections of the light's dispersion can be acquired directly, thus monitoring biochemical responses in as fast as 1.2 seconds. This is over 300x faster than required by implementing a full dispersion mapping. While compromising on signal quality, this method, combined with the solid-state integration of the platform, shows a great promise for the fast detection of biochemical agents.

### 6.3.2 Introduction

Surface plasmon resonance (SPR) is a well established and easy to induce phenomenon enabling the study of surficial optical properties, such as those related to the alterations of the local dielectric constants. The resonance tracking of the surface plasmon (SP) coupling has already found a wide range of applications, especially in the field of biochemical analysis, where SPR systems are employed to determine concentration of molecules and kinetics of

inter-molecular interactions [26]. Using proper stabilisation and correction procedures, it has been demonstrated that the SPR technique can be used to detect biochemical fluctuations inducing refractive index changes lower than  $10^{-8}$  RIU [27]. The same approach can also be employed for the spatial imaging of binding events [28]. However, the SPR technology has remained in the realm of trained professionals, in academic laboratories and within specialized industries, requiring relatively large space, capital investment and the support of qualified personnel [26]. These restrict the possible range of contextual applications for the SPR technology, a platform that fundamentally does not need to be constrained by such parameters. The objective of the presented research was to adapt the SPR platform in order to broaden its potential fields of applications. It is believed one way to accomplish this technological democracy is through the modern advantage of nano opto-electronics, in order to develop an integrated semiconductor-based SPR device. We have proposed an approach involving the utilisation of light-emitting semiconductor architectures, such as quantum wells (QW), as an embedded way to couple SPs [33]. The SPs, interacting with the substances to be characterized, are then extracted through surface corrugation and imaged by a microscope. Thus re-engineered, an SPR micro-system would offer portability and drastic reduction in operational costs, consequently opening a potential for delocalized applications. Coupled with integrated electronic circuits, a preset SPR semiconductor chip would ideally be operated by the layperson.

A rethinking of traditional SPR system design into a wholly solid-state device inevitably involves a dislocation of the system's complexity from the user to the designer, along with compromises between applicability and sensitivity. The functioning of the proposed SPR device is intrinsically less straightforward than its traditional Kretschmann-Raether counterpart [25], but offers the potential to present simplified, pre-analysed output in a miniaturized semiconductor interface. We will therefore first present how we have developed a mathematical algorithm to design, predict and study the output of this novel approach.

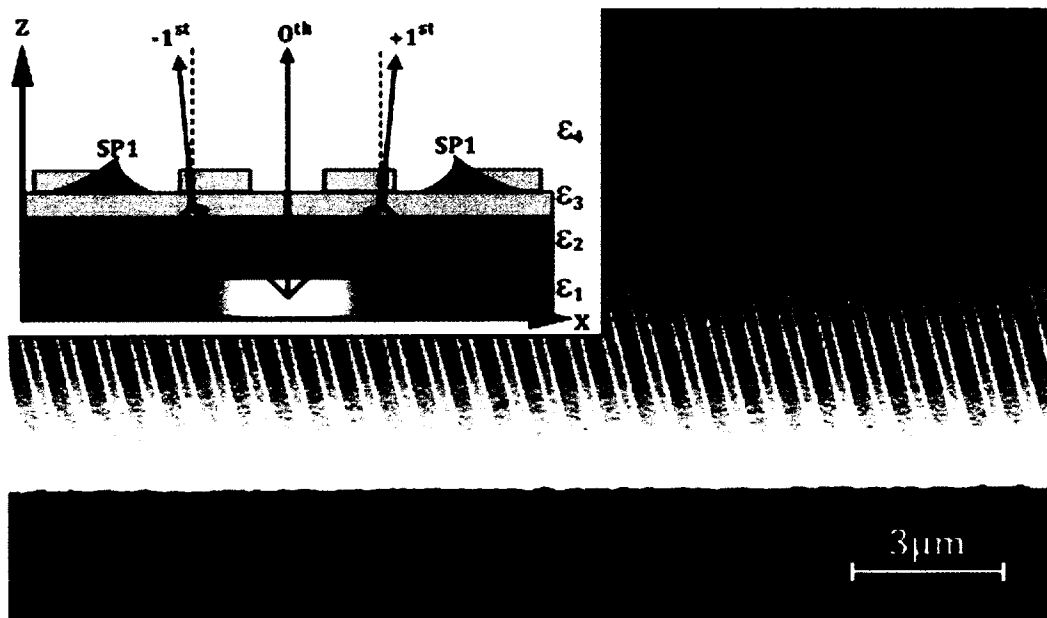
As it will be shown, the most basic QW-SPR system developed is operating based on an embedded nanostructure that emits light in a relatively broadband and uncollimated way. In order to consider every possible case of QW-SPR operation, we have developed a new measurement tool based on hyperspectral imagery, enabling the collection of multidimensional SPR cubes equivalent to  $10^8$  traditional SPR experiments concurrently [39].

Examples of QW-SPR hyperspectral measurements under biomolecular conditions are presented.

Once all the functioning mechanisms have been laid out, along with various tradeoffs concerning the semiconductor integration, we present an initial step toward the downscaling of the SPR measuring setup (microscope). The quasi-hyperspectral measuring method greatly simplifies the conventional method of data collection and decreases acquisition time by a factor of over 300.

### 6.3.3 Theoretical analysis

A straightforward integration of the SPR technology with a light-emitting semiconductor is achieved by constructing a metal-dielectric interface atop the solid-state light emitting substrate [33, 35], as shown in Fig. 6.1.

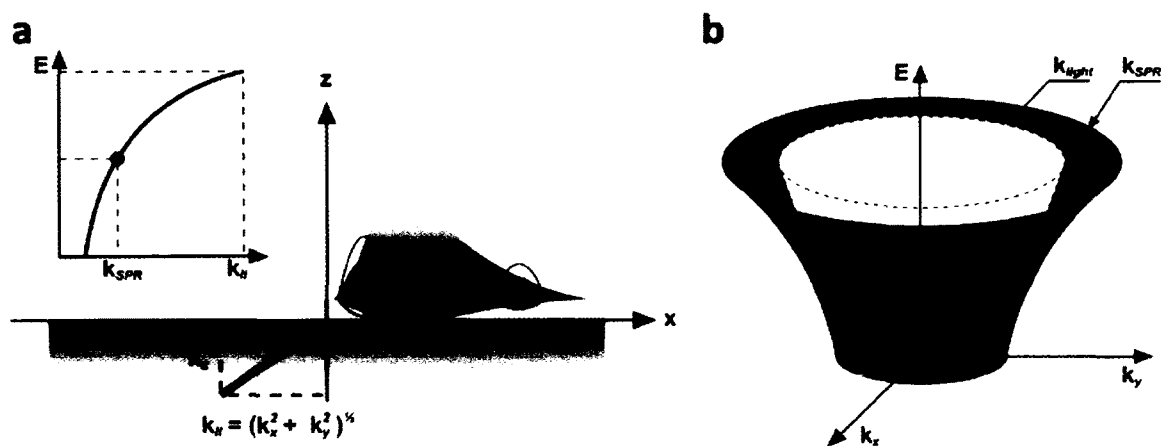


**Figure 6.1 | Cross section of the architecture.** SEM image of the surface corrugation employed to extract the SPs. A SiO<sub>2</sub> layer ( $\epsilon_2$ ) is deposited atop a light emitting semiconductor ( $\epsilon_1$ ). A corrugated Au layer ( $\epsilon_3$ ) is then evaporated so that the SPs modes can be extracted into PBS ( $\epsilon_4$ ) and measured by the microscope. The inset illustrates the extraction of the SPs modes coupled at the Au-PBS interface (SP1) through the  $\pm 1^{st}$  diffraction order. Figure taken from literature [39].

Through electroluminescence (EL) or photoluminescence (PL), the embedded QW is excited to emit radiation. For the most general case presented here, a GaAs-AlGaAs QW

microstructure is employed. The emission is uncollimated (i.e. propagating in all directions) and the broadband spectral bandwidth exceeds 140nm (1.38eV to 1.65eV). A dielectric spacer and metal layer are deposited by evaporation on the structure, thus enabling the support of SP modes. The metal layer can be corrugated in order to extract the SPs into the far field for imaging by a microscope. This top layer can also be biofunctionalized in various manners for specific experiments.

The principle behind uncollimated and broadband SP coupling is detailed in Fig. 6.2. A continuous range of incoming radiation from the QW encounters the metal layer at the dielectric interface. In Fig. 6.2a, when the energy ( $E$ ) and projected wavevectors ( $|\mathbf{k}_{||}$ ) of the incoming light meet the specific dispersion of the SPs supported by the interface, a resonance occurs with the surface electron that induces the SPR [25]. It is important to notice that the surface charge fluctuations can be coupled at any energy, through their corresponding  $|\mathbf{k}_{||}|$  (inset Fig. 6.2a). Moreover,  $\mathbf{k}_{||}$  is composed of the two planar directions in  $\hat{\mathbf{x}}$  and  $\hat{\mathbf{y}}$ . Therefore, at a given energy, SPR can be induced for all the  $|\mathbf{k}_{||}|$  meeting  $\mathbf{k}_{||} = \mathbf{k}_{SPR}(E) = k_x \cdot \hat{\mathbf{x}} + k_y \cdot \hat{\mathbf{y}}$ . This is shown in Fig. 6.2b, where the device in Fig.6.2 can support a continuum of SP modes, whose dispersion relation in  $E(k_x, k_y)$  is a cone-like shape.



**Figure 6.2 | Uncollimated and broadband coupling of SPR.** *a*, For a given energy  $E$ , SP modes can be coupled at the metal-dielectric interface when the incident light has an in-plane wavevector  $k_{||} = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} = k_{SPR}(E)$ , with the values of  $k_{SPR}(E)$  depending on the architecture. *b*,  $k_{SPR}(E)$  can be coupled for a continuum of  $k_{||}$  values, corresponding to a circle in the  $k_x$ - $k_y$  plane. When varying the energy, a cone-like shape is constructed in the  $E(\mathbf{k})$  space, corresponding to the full dispersion relation of the SPR event taking place at the surface. This is occurring outside of the light cone  $k_{light} = E/\hbar c$ .

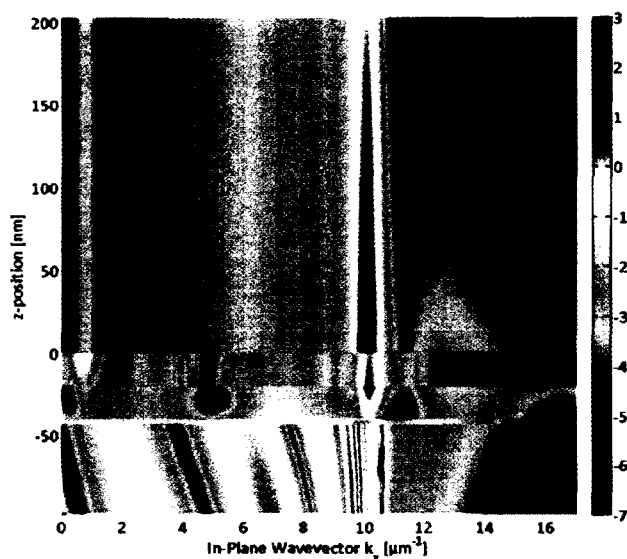
To understand such system in detail, and to be able to design various architectures for specific applications, a very broad yet powerful analytical tool was required.

The Green tensor approach was amongst the potential candidates: it is highly flexible in applications and allows an accurate description of the near field [50]. It is thus an attractive tool for studying nano-antennas or specific perturbations by localized geometries in the local fields. The method is however relatively computer intensive and requires a pre-established knowledge of the architecture to work, i.e. it is an impractical development tool. Finite-difference time-domain (FDTD) or partial differential equation (PDE) methods (such as COMSOL Multiphysics®), are also powerful tools to study arbitrary shapes and resolving local phenomena. Commercial PDE softwares have the additional advantage of offering an interface with other non-photonic physical problems. Nonetheless, they have the same disadvantage of being relatively CPU intensive, especially in order to avoid simulation cross-talk or to run a very large amount of simulations to find the optimal value of specific sets of parameters [51].

One of the simplest ways to calculate the scattering distribution in a periodic structure such as one comparable to Fig. 6.1, is through the application of the rigorous coupled wave analysis (RCWA) proposed by Glytsis and Gaylord [52] and later optimized by many authors [53, 54]. In this method, all the diffraction orders are characterized by a pair of forward and backward flux transfer coefficients, much like the classical Fresnel coefficients for reflection and transmission. This method is relatively uncomplicated, robust, can account for arbitrary grating geometries and is capable of providing exact solutions for specific shapes. The RCWA method resolves the scattering distribution of a given photonic architecture configuration by generating set of solution matrices at any requested point in space ( $\mathbf{r}$ ), given specific light injection properties (energy, wavevector, polarization ( $\mathbf{P}$ ), etc.). Because of its great simplicity and robustness, we adapted this basic analytical tool into a research and development instrument. The matrix mathematics was replaced by tensor analyses, where tensorial dimensions are basically added for every device variables to be optimized. In other words, this tensorial RCWA allows the evaluation of the scattering distribution of a large preset of architectures, angular emissions, energies or spatial distributions. This tool enabled the complete customization of the integrated structures required for specific applications; in this case the far field extraction of uncollimated and broadband SPR.

For the presented prototype, the SPR architecture comprises a GaAs-AlGaAs QW microstructure with peak emissions at 1.42 eV, a 722nm SiO<sub>2</sub> layer deposited through PECVD and a 20nm continuous Au film with a Au grating of target periodicity P=669nm, height 20nm and lines/grooves ratio of 1.35. The physical properties of all the materials are determined experimentally [15]. The QW-SPR measurements presented in this communication are taken in a phosphate buffered saline (PBS) solution of pH=7.4, as a preparation for dynamic

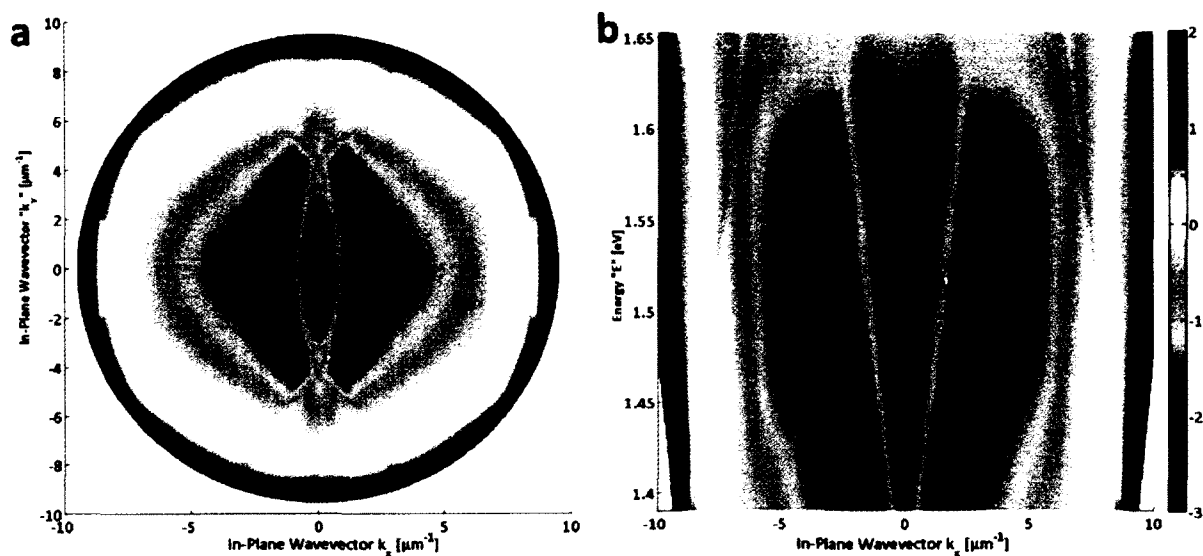
molecular studies. Fig. 6.3 presents the calculated near field emission for this specific architecture, around the metal interface. Tensorial RCWA allows the examination of any diffraction order separately, or to combine them all, as in Fig. 6.3, where the SP<sub>Au-PBS</sub> is coupled at  $10.1\mu\text{m}^{-1}$  and the SP<sub>Au-SiO<sub>2</sub></sub> at  $12.6\mu\text{m}^{-1}$  and diffracted at wavevectors  $k_{SPn} \approx k_{SP} + n \cdot k_G$ , with n denoting the diffraction order and  $k_G$  the grating wavevector (which is approximately  $2\pi/P$ ).



**Figure 6.3 | Near field intensity distribution at the interface.** Example of calculation using tensor RCWA, where a cross section in  $z-k_{\parallel}$  is shown, thus illustrating the spatial distribution of the field for all the supported photonic modes. The intensity represents the  $\ln|E|^2$  of the P-Polarization for the described QW-SPR architecture in PBS solution at  $E = 1.42 \text{ eV}$ .

Fig. 6.4a presents the predicted far field output of the device at a fixed energy ( $E=1.42 \text{ eV}$ ), for wavevectors within the light cone. Fig. 6.4b shows a cross-section of the dispersion cone  $E(\mathbf{k})$  when  $k_y \equiv 0$ . In such a way, for any given integrated architecture, the full dispersion pattern distributed in intensity,  $I(E, \mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{P})$ , can be evaluated. While such calculations do provide a complete description of the scattering behaviour of any layered architecture [36], there was no existing experimental setup that could be used to verify these predictions in their entirety, i.e., provide a full picture of the scattering in  $I(E, \mathbf{k})$ . Because of the intricate relationship between  $E$  and  $\mathbf{k}$ , most scattering experiments, including SPR, limit some dispersion parameters by either fixing the input energy with a laser or polar angle scanning

[25] or by fixing both while studying the azimuthal dependencies [67]. Experimentally, measuring the whole  $I(E, \mathbf{k})$  scattering properties of an arbitrary object is a convoluted task.



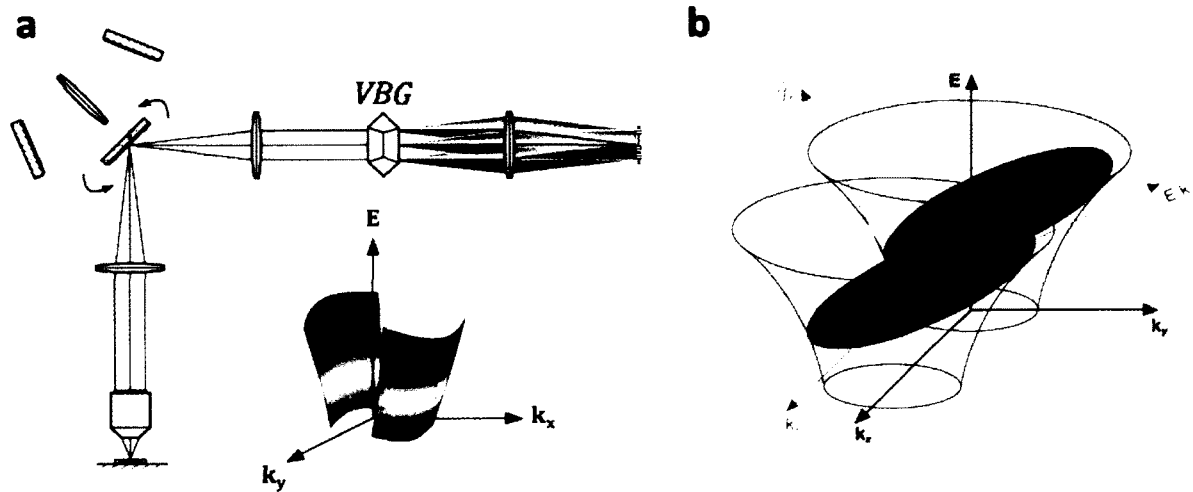
**Figure 6.4 | Far field intensity distribution.** *a*, Calculated intensity distribution of  $\ln|E|^2$  of the P-Polarization for the described QW-SPR architecture in PBS solution at  $E = 1.42$  eV in the far field. The entire  $k_x$ - $k_y$  plane is shown within the light cone. The SP modes diffracted through the  $\pm 1^{st}$  order are visible. The color scale is the same as (b). *b*, The same distribution of  $\ln|E|^2$  is shown at  $k_y = 0$  for the various energies emitted by the QW structure.

### 6.3.4 Experimental setup

We were able to overcome the challenges presented by the complete characterization of the scattering properties,  $I(E, \mathbf{k})$ , through the use of hyperspectral technology. Hyperspectral imagery (HI) is a rising method for fast and accurate electromagnetic characterization, with applications ranging from carbon-nanotube characterization, astronomy, photovoltaic to the mining and dermatology industries [62]. In those fields of application, the spatial distribution of broadband, or unknown, light emitters can be rapidly and accurately monitored through HI. The principle of HI revolves around the acquisition of a continuous stack of spectrally spread spatial ( $x, y$ ) images, and then reconstituting a hyperspectral cube whose orthogonal dimensions correspond to an intensity distribution in  $I(E, x, y)$ . For the specific application of PL or EL mapping of semiconductors, this technology allows excellent resolutions in all the studied dimensions while generating data in a much faster way than its classical counterparts (ex: a commercial Philips PLM-150 luminescence mapper). It thus seems appropriate to use

HI as a platform for the experimental characterization of the QW-SPR micro-chips. The specific system resolution depends on the microscope objective's (MO) field of view (FoV) employed, the selected camera size, binning and acquisition speed. For example, a 10x MO can generate a cube of [1mm, 1.5mm, 1.8eV] in size with a resolution of [ $1\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$ ,  $1.6\cdot 10^{-3}\text{eV}$ ].

However, SPR events occur in the wavevector (angular) space, not in the x-y space. Therefore, we have adapted the HI system to allow the imaging of the conjugate plane of emission in  $k_x$ - $k_y$ . To do so, a kinematic mirror can be used to cut the imaging path and elongate the system in such a way that the MO pupil is now projected on the camera and measured at various energies. Fig. 6.5a presents a simplified sketch of this setup.



**Figure 6.5 | Hyperspectral imaging setup.** *a*, The microscope objective collects light emitted from the surface scatterings. The collected light can then be sent directly to the VBG, which spectrally spreads the light onto the CCD in  $[x, y, E]$ , to generate a spatial mapping of the surface. A kinetic mirror (double arrows) can also be activated in order to elongate the optical path length, thus projecting the conjugate space on the CCD to generate a dispersion mapping in  $[k_x, k_y, E]$ . The inset sketches what a rectified hyperspectral scan is for diffracted SPR. *b*, Close-up of the hyperspectral scanning process, necessary for the understanding of conical SPR tracking. At any given position of the VBG (in conjugate mode), the projected space on the CCD is skewed: one axis still corresponds to  $k_x$ , but the other one is a combination of  $E$  and  $k_y$ . Imaging diffracted “cones” of SPR in real-time results in elliptical projections in the  $[k_x, E-k_y]$  space. It is the collection and rectification of multiple cross-sections along the  $\hat{z}$ -axis that allows a full orthogonal  $[k_x, k_y, E]$  dispersion.

The resulting hyperspectral cubes are thus intensity distributed in  $I(E, k_x, k_y)$ , directly yielding the dispersion of the light occurring within the MO FoV. In this manner, the physical properties of any scattering event can be monitored in quasi-real time. This type of technology

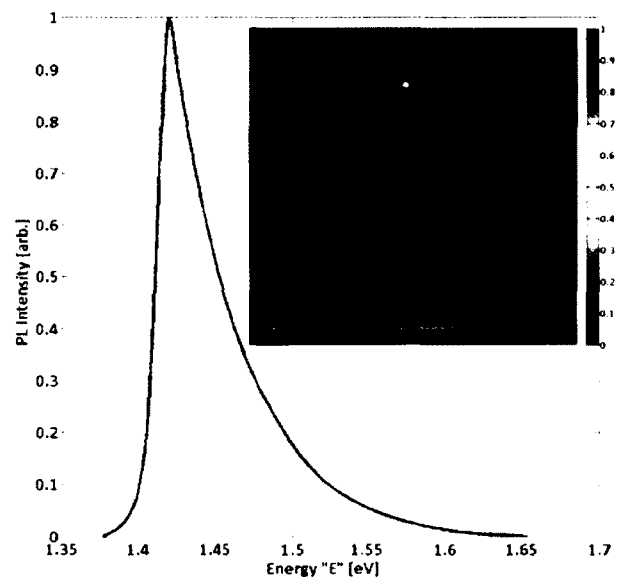


could be employed for crystallography, surface metrology or speckle imagery; we use it here to monitor the various diffraction patterns out of the QW-SPR architectures, such as those predicted in Figs. 3-4. The current system resolution is dependent on the MO numerical aperture (NA) and selected camera settings. For the measurements presented here, the acquisition range is typically  $[2.1\mu\text{m}^{-1}, 2.1\mu\text{m}^{-1}, 0.3\text{eV}]$  with a maximum resolution of  $[1.3\cdot 10^{-3}\mu\text{m}^{-1}, 1.3\cdot 10^{-3}\mu\text{m}^{-1}, 1.6\cdot 10^{-3}\text{eV}]$  for the 10x MO employed (NA = 0.3).

### 6.3.5 Hyperspectral SPR measurements

Fig. 6.6 presents the PL intensity distribution over the emitted energies, and the inset shows the spatial distribution of the PL intensity emitted by the architecture at  $E=1.42\text{eV}$ . The grating

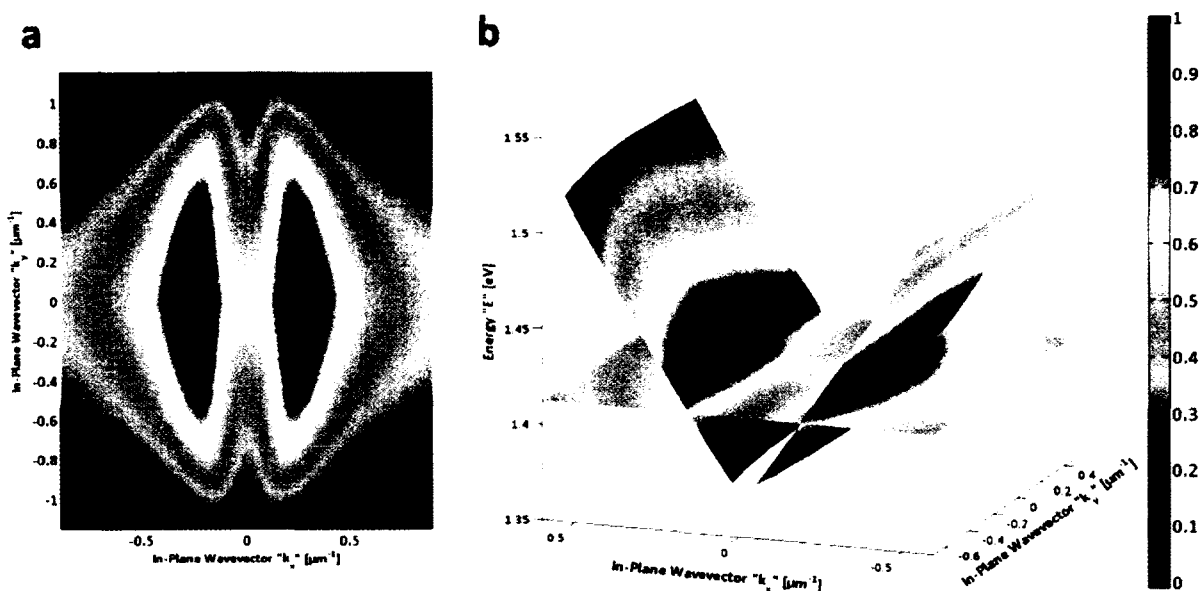
is made over a  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$  region and thicker metal is evaporated everywhere else in order to minimise light transmission from the non-grated areas. Note that the sample is in a PBS buffer solution. When switching into the HI conjugate mode mapping, the collected cubes yield the intensity distribution in  $I(E, k_x, k_y)$ . For example, a cross-section of this cube at fixed energy provides information on  $I(\mathbf{k})$ , as in Fig. 6.7a, where the  $\text{SP}_{\text{Au-PBS}}$  mode is diffracted through the  $\pm 1^{\text{st}}$  order. Given that  $\text{NA}=0.3$ , only a portion of the predicted far field output in Fig. 6.4a is actually measured. Multiple cross-sections can be collected for a wide range of emitted energies. The SPR peak



**Figure 6.6 | Photoluminescence mapping of the semiconductor structure.** The substrate emits a broadband signal which peaks at  $E = 1.42\text{ eV}$ . A broader and more intense emission would yield stronger SNR for all the presented results. Inset: Cross section of a hyperspectral spatial mapping of the  $1\text{mm}^2$  grating window at  $E=1.42\text{ eV}$ .

positioning in such HI cube can then be employed as a means to quantify the surficial refractive index changes. The resonance points for the SPs can be extracted for all the monitored  $E$  and  $\mathbf{k}$  and thus directly quantifying the SPR dispersion at the metal surface. Fig. 6.7b shows the SPR peak positions in the conjugate space at a given time, when the QW-SPR

architecture is in the PBS solution. When dynamic studies are carried out, the variations in the SP dispersion relations can be tracked directly. The presented hyperspectral approach for mapping the QW-SPR emissions offers the advantage of enabling specific studies, such as spectroscopic surficial refractive index changes, through the coupling of broadband SP modes.



**Figure 6.7 | Hyperspectral mapping of the SP dispersion.** *a*, The experimentally measured distribution of the luminescence in the  $k_x$ - $k_y$  plane is shown for a hyperspectral cube cross-section at  $E=1.42\text{eV}$ . Symmetry conditions were applied for increased SNR (cube flipped around the central axis), the scale is the same as in *b*). *b*, Measured SPR peak position in the  $I(E, k_x, k_y)$  plane for a given time. The device is in PBS. The dispersion relation of the SP modes for all the emitted energies and wavevectors are thus recorded. Tracking the position of the SPR surfaces in time reveals detailed changes of the surficial conditions.

Concurrently, asymmetries in the SP propagation, due to specific ordering of 2D or 3D surface topologies, can be monitored using the same measurement cubes. Moreover, the studies of time shifting of the SPR peak for biochemical reactions have shown a larger dynamic range and surface sensitivity, when compared to basic commercial SPR tracking methods. This is because the SPR fluctuations are tracked over  $E$ ,  $k_x$  and  $k_y$ .

However, there are two significant drawbacks to the hyperspectral method for monitoring the SPR signal. The first one concerns the strength of the SPR peak in comparison to the background noise. The low signal to noise (SNR) ratio is mainly attributed to the flux coming from the source: where commercial systems employ lasers, here the SP coupling is made through the photoluminescence of a single QW, spread over all angles and a large energy

bandwidth. A solution for this, which is currently in development, would be to use an electrically pumped SLED as an embedded light source that would emit in an even larger emission bandwidth and ample radiant flux. The second drawback is that, while the HI method is relatively fast when taking into account the sheer amount of recorded information, it can be too slow for high-resolution dynamic studies. Indeed, the cubes presented in Figs. 6-7, of size  $[2.1\mu\text{m}^{-1}, 2.1\mu\text{m}^{-1}, 0.3\text{eV}]$  and resolution of  $[3.9\cdot 10^{-3}\mu\text{m}^{-1}, 3.9\cdot 10^{-3}\mu\text{m}^{-1}, 3.2\cdot 10^{-3}\text{eV}]$ , are measured in 360s. Higher resolutions are even more time consuming. A good fraction of the time lag is induced by the camera integration time (1s per hyperspectral slice) required to capture a significant signal from the low power QW emissions. The other fraction of the time lag is due to the HI working principle, where the system's internal volume Bragg grating (VBG) configuration is modified in time to resolve the full spectral and spatial/wavevector range [62]. While this might be acceptable for single measurements or slow biochemical reactions, a finer time resolution would be beneficial for many experiments involving faster reaction times. The presented system is a powerful research tool to study the monolithic QW-SPR platform. Still, in the end, the multipurpose instrument presented in Fig. 6.5 is bulky in size for simple SPR tracking. Downscaling the whole system into a simplified and portable version remains a requirement for delocalization of applications involving semiconductor SPR platforms.

### 6.3.6 Conic hyperspectral sections

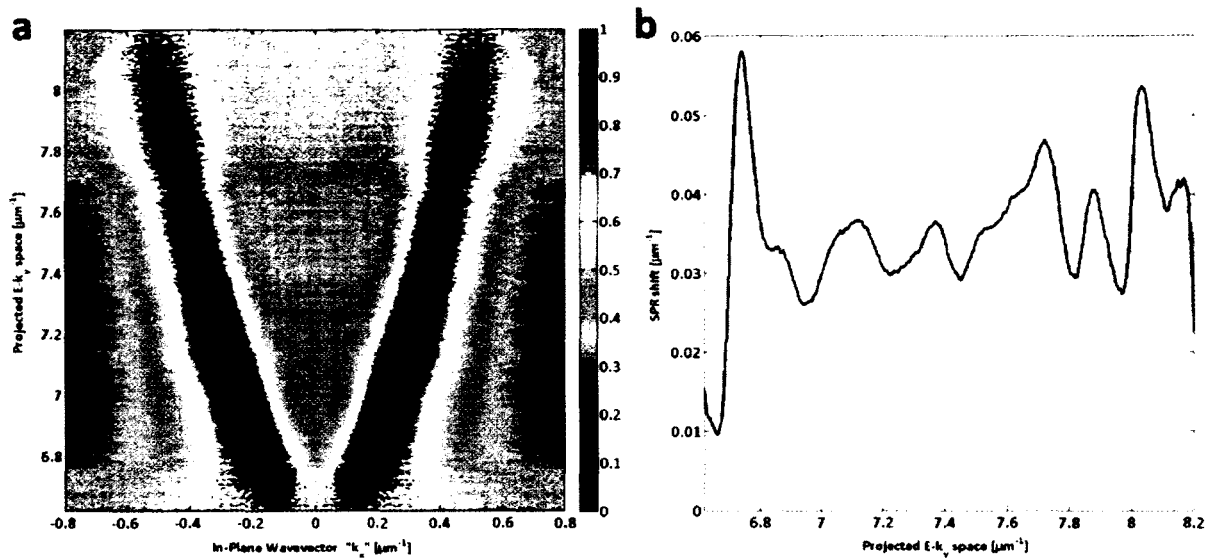
An initial solution having the potential to resolve the drawbacks of time and system complexity, present itself when examining more carefully the inner functioning of the HI-conjugate mapping acquisition of SPR. As mentioned previously, during a hyperspectral  $I(E, \mathbf{k})$  measurement, a series of images are acquired in time (ex: 360s), as the VBG configuration changes in order to cover all the  $E$  and  $\mathbf{k}$  components. However, for any given position of the VBG, the real-time projection on the camera is actually a tilted cross-section of the scattered light's dispersion relation. Fig. 6.5b illustrates what is occurring at a given time. For any system configuration, a specific plane in  $E(\mathbf{k})$  is projected onto the camera, which records a pseudo conic section of the SP dispersion for a set VBG configuration. For a complete cube acquisition, the VBG position is modified in time (with a 1s integration time per position), which has the effect of moving the tilted plane section (projected on the camera) along the  $\hat{\mathbf{z}}'$ -

axis. Note that  $k_x'$  stays parallel to  $k_x$  in Fig. 6.5b. When all the E and  $k_y$  have been scanned by this tilted plane, the collected set of data are normally rectified, as shown in Fig. 6.7. However, it is possible to use the SPR ellipses, formed by this tilted section, directly. While sacrificing the complete mapping of the dispersion relation, the pseudo conic cross-sections of the SP dispersion still provide valuable information on the SP behaviour in  $E(\mathbf{k})$ , along the generated ellipses.

Fig. 6.8a presents an example of static measurement in this conic mode. The figure illustrates an unrectified cross-section of the SP dispersion relation, as emitted by the same QW-SPR device in the PBS buffer solution. The signal intensity is normalized for every projected  $E-k_y$ , but the SNR follows the intensity of the emitted PL (inset Fig. 6.6). Again, due to a finite NA, only a section of the ellipses generated by the scattered  $SP_{Au-PBS}$  are visible. The peaks of the SPR in  $E-k_y$  and  $k_x$  can thus be extracted to provide a specific section of the full dispersion of Fig. 6.7. The differences in peak position in  $k_x$  as a function of time, for various immersion media, can then be made. Fig. 6.8b presents the difference in SPR versus the  $E-k_y$  axis, when a 2% bovine serum albumin (BSA) solution in PBS is injected over the QW-SPR device. In Fig. 6.8b, it is interesting to note the periodic fluctuations in SPR position as a function of the projected  $E-k_y$  space. It is believed this phenomena arises from the interactions between the various forward (+) and backward (-) propagating SP modes when the projected grating wavevector  $k_G$  is modified (function of E and  $k_y$ ), as predicted in the literature [34]. Finally, the specifications and performance of all the presented systems, including a commercial nanoSPR6 Kretschmann-Raether instrument, are compared in Table 6.1.

**Table 6.1| Specifications and performance of all the presented systems.**

	Commercial nanoSPR6	Hyperspectral	
		Full scan	Conic
Source	Solid-state laser	Single GaAs Quantum well	Single GaAs Quantum well
Excitation energies	1.91 eV	1.38 - 1.65 eV	1.38 - 1.65 eV
Average scan time	5 s	> 360 s	< 1.2 s
Max. collected dataset per point	808	489.3M	3.2M



**Figure 6.8 | Real-time pseudo conic cross section of the SPs dispersion.** *a*, Distribution of the luminescence intensity in the conic cross-section in  $I(k_x, E-k_y)$ . Conditions are identical to those of Fig. 6.7, the signal is normalized to unity for every  $E-k_y$  value for clarity; the SNR thus decreases with the PL intensity of Fig.6. The two elliptical sections correspond to a fraction of the SP dispersion, as shown in Fig. 6.5b. *b*, SPR shift between the device in PBS versus a 2% BSA solution, for various positions in  $E-k_y$ . The modulations are due to the interactions between the various SP modes through the grating, as predicted in the literature [34].

The dynamic SNR yielded by this novel conic approach is not as high as obtained when mapping the entire dispersion relation. Again, this is attributed to the volume of collected data, which is much lower for the conic approach than the full dispersion mapping and to the SP pump power, the relatively weak emissions of a QW. Even so, it does allow for a broad SPR inspection over an arbitrary  $E-k_y$  spectrum, with resolution dependent mainly on the MO: the resolution of Fig. 6.8 being  $[1.4 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}, 1.3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}]$  for the  $E-k_y, k_x$  axes. The greatest advantage of this method, when compared with a full dispersion scan or even a commercial prism method, is in the acquisition time. While still susceptible to the emission flux of the QW and the camera sensitivity, collection rates down to 1.2s are currently employed for the specific detection of the influenza virus with a much better dynamic resolution than the 360s acquisition cubes.

### 6.3.7 Conclusions

The semiconductor-based device was presented here in an effort toward achieving the total integration of the powerful SPR characterization method.

We have shown that such complexity transfer was possible and manageable through the use of appropriate analytical tools. To do so, a tensorial version of RCWA was developed in order to design and optimize all the potential variables in play for the construction of a QW-SPR device. These calculations enabled the prediction of the scattering distribution of any layered architecture anywhere in space, as a function of all the properties of electromagnetic fields. In such a way, a specific prototype for biochemical trials in PBS was designed, in which the very general case of uncollimated and broadband light emissions are employed to generate a continuum of SP modes over various energies ( $E$ ) and surface wavevectors ( $k_x$ - $k_y$ ).

The problem with the general case of SPs of unconstrained dispersion relation is that the convoluted relationship between  $E$  and  $\mathbf{k}$  makes the SPR tracking difficult to characterize in an efficient way. To resolve this issue, a modified hyperspectral imaging (HI) system was employed. This allowed us to record cubes of information in the conjugate plane that yielded the intensity distribution  $I(E, \mathbf{k})$  of the scattered light under the MO FoV. The HI method allows the complete characterization of any scattering phenomena and we showed how this can be taken advantage of for the case of diffracted SPs.

One of the main tradeoffs of the HI method was its relatively long acquisition time that could be detrimental for monitoring biochemical reactions. This challenge was resolved in part by using a pseudo conic approach to study the SPR dispersion. Using a simplified hyperspectral system, the acquisition of SPR ellipses can be made, which still hold information on the dispersion of SPs in  $E(\mathbf{k})$  and produce biochemical characterizations in seconds. The sensitivity of this method might not be as high as that provided by the full dispersion mapping, but it can be sufficient for a large range of applications.

It is reasonable to expect that, by monolithically integrating SPR into a system capable of yielding bio-sensitive outputs, the characterization method could be spread beyond its current niche of applications. Current nanophotonic knowledge combined with available nanofabrication methods should allow the popularization of this novel SPR platform.

### **6.3.8 Acknowledgments**

The authors acknowledge the financial contribution from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC Strategic grant STPGP 350501-07), the Canada Research Chair in Quantum Semiconductors Program and the Vanier Scholarship CGS program. The authors also want to thank the CRN2 nanofabrication team for their helpful participation.

## CHAPITRE 7 : Détection en temps réel de l'influenza A

### 7.1 Mesure continue et biodétection

À l'intérieur du Chapitre 3, les capacités à concevoir et à prédire les comportements d'architectures photoniques capables de biosensibilité, furent démontrées. Les Chapitres 4 et 5 ont ensuite couverts les méthodes expérimentales employées pour la caractérisation complète des relations de dispersion des SPs diffractés; outil nécessaire à la vérification théorique ainsi qu'à la compréhension réelle des systèmes nanofabriqués. Le Chapitre 6 présenta un résumé global, où l'ensemble des connaissances est intégré, permettant ainsi la caractérisation précise de systèmes à lumière diffuse. Ces connaissances permirent le développement de la méthode de mesure de dispersion conique des SPs; une technique rapide pour la caractérisation de diffusions EM provenant des dispositifs SPR. Dans le présent chapitre, l'ensemble des connaissances et des méthodologies est enfin appliqué pour l'utilisation du nanodispositif QW-SPR à la biocaractérisation et détection de pathogènes.

L'étude réaliste de l'efficacité et de la viabilité du système est accomplie en utilisant des réactions biochimiques standards dans un milieu aqueux. L'objectif des expériences présentées dans la section 7.3 est l'évaluation des capacités de la méthode QW-SPR à la biodétection. Dans le cas présent, l'adsorption d'albumine de sérum bovin (BSA) ainsi que l'immobilisation spécifique d'une souche virale inactivée d'influenza A (IAV) sont employés. Les mesures de dispersions plasmoniques sont donc enregistrées en fonction du temps, pour l'étude dynamique des phénomènes biochimiques susmentionnés. Une étude comparative des réponses temporelles du système QW-SPR avec celles du système commercial est présentée dans cette publication. Ces différentes mesures visent à déterminer les rapports signal sur bruit (SNR) des différents systèmes et méthodes de mesures. De plus, les plages dynamiques des différents dispositifs biosensibles, c'est-à-dire les réponses par changement d'indice de réfraction, sont déterminées expérimentalement. Ces quantifications finales des dispositifs QW-SPR permettent d'évaluer leurs domaines d'applicabilité, soulignant leurs différentes limites expérimentales et les potentielles avenues de commercialisation.



## 7.2 Avant-propos: Article 4

### Auteurs et affiliations:

D. Lepage : Candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

A. Jiménez :Candidat au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

J. Beauvais : Vice-recteur à la recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

J.J. Dubowski : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie électrique et de génie informatique.

**Date de soumission** : 16 Mai 2012

**État de l'acceptation** : Accepté avec révision soumises au jury

**Revue** : Light : Science and Applications

### Référence :

Lepage, D., Jiménez, A., Beauvais, J., Dubowski, J.J. (2012). Real-time detection of influenza A virus using semiconductor nanophotonics. Soumis à Light : Science and Applications, # LSA2012078R

### Titre français :

*« Détection de temps réel de virus d'influenza A par l'utilisation de semi-conducteurs nanophotoniques. »*

### Contribution au document :

Cet article contribue à la thèse en présentant l'application expérimentale du dispositif QW-SPR pour la caractérisation temporelle de réactions biochimiques, notamment l'adsorption d'albumine de sérum bovin (BSA) ainsi que l'immobilisation spécifique d'une souche virale inactivée d'influenza A (IAV). Les expériences biochimiques sont employées afin de quantifier la qualité des résultats pouvant être livrés par les nano-dispositifs SPR. À des fins de comparaisons, un instrument de SPR commercial est employé pour l'établissement des étalons de mesure. Les résultats obtenus permettent de conclure sur l'applicabilité de l'approche QW-SPR en identifiant les limites expérimentales.

### **Résumé français :**

*« Les outils de miniaturisation ainsi que la numérisation des instruments de caractérisations modernes facilitent grandement la diffusion technologique à travers différents domaines de spécialisation, induisant ainsi des applications novatrices multidisciplinaires. Le concept d'une plateforme biosensible portable et peu onéreuse, ou « lab-on-a-chip », est une vision prometteuse qui est partagée à travers différents domaines académiques et d'investissements industriels. Sous cette optique, nous présentons ici l'intégration monolithique d'une méthode permettant d'effectuer des mesures de résonance de plasmons de surface par l'entremise d'une plateforme semi-conductrice. Cette technique est déjà bien établie dans les milieux pharmaceutiques, où elle est couramment employée pour la caractérisation de réactions biochimiques. Nous avons toutefois réduit la plateforme commerciale à une échelle de quelques nanomètres en dimension, construite directement sur une micropuce semi-conductrice luminescente. Nous évaluons ici la qualité du signal de cette architecture nanophotonique en utilisant une technologie d'imagerie hyperspectrale, où les performances du dispositif sont comparées à la méthode commerciale. Deux agents biochimiques sont employés pour cette étude comparative : l'albumine de sérum bovin (BSA) ainsi que l'immobilisation spécifique d'une souche virale inactivée d'influenza A (IAV). Des méthodes aux résolutions temporelles variant entre 360s et 2.2s sont présentées, livrant des résolutions de  $5 \cdot 10^{-5}$  à  $2 \cdot 10^{-7}$  RIU respectivement. »*

### 7.3 Real-time detection of influenza A virus using semiconductor nanophotonics

#### 7.3.1 Abstract

Modern miniaturization and the digitalization of characterization instruments greatly facilitate the diffusion of technological advances in new fields and generate innovative applications. The concept of a portable, inexpensive and semi-automated biosensing platform, or lab-on-a-chip, is a vision shared by many researchers and venture industries. Under this scope, we here present a semiconductor monolithic integration approach to conduct surface plasmon resonance studies. This technology is already commonly used for biochemical characterization in pharmaceutical industries, but we have reduced the technological platform to a few nanometers in scale on a semiconductor chip. We evaluate the signal quality of this nanophotonic device using hyperspectral-imaging technology, and we compare its performance with that of a standard prism-based commercial system. Two standard biochemical agents are employed for this characterization study: bovine serum albumin and inactivated influenza A virus. Time resolution varying between 360s and 2.2s are presented, yielding  $5 \cdot 10^{-5}$  to  $2 \cdot 10^{-7}$  RIU resolutions respectively.

#### 7.3.2 Introduction

Recent advancements in molecular detection methods, microelectronics, and digital computing have enabled the development of many new tools and applications in biomedical technology. Examples of this technological democratization include the novel telesurgery procedures [68], the advent of electronic personal glucometers or the more recent coming of mobile phone microscopy [69]. However, the delocalization of arbitrary biochemical analyses is still a challenge today, where nanotechnology could present solutions for the development of micro total analysis systems ( $\mu$ TAS) potentially capable of portable biodiagnostics [30]. We present here the results of an effort towards such a solution through a wholly integrated semiconductor-based surface plasmon resonance (SPR) nanometric platform.

SPR is a well established optical phenomenon where an electromagnetic (EM) beam of a specific energy and incident wavevector (angle) can induce a resonant group oscillation within the surface electrons of a metal-dielectric interface [25]. The resulting EM field is evanescent in nature, with typical confinement of 200nm for visible light. Therefore, the coupling

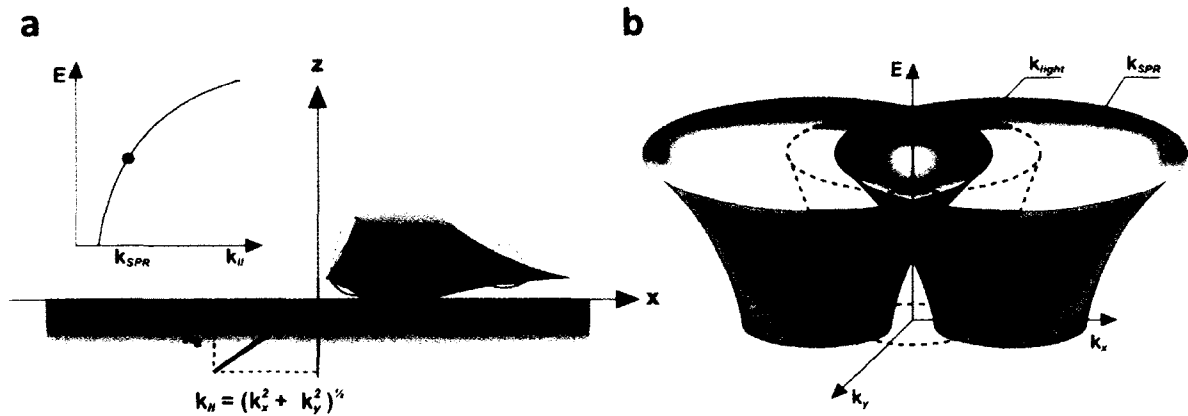
conditions of this resonance effect are very much dictated by the surface conditions within the evanescent field and can consequently be employed for many dynamic biochemistry studies [26]. The SPR biocharacterization platform presents many advantages over most other methods; its range of application is very broad, especially for unspecific binding studies [26], the method can offer very high sensitivities to subtle surface refractive index changes [70] and even enable sub-wavelength surface imagery [28, 29]. However, the technological platform for carrying out even basic SPR tracking measurements is relatively bulky, expensive and requires highly qualified personnel to operate and interpret the results. Thus, while SPR instruments are commercially available, their daily use remains confined within specific research fields for both industry and academia. The cross-hybridization of SPR technology with other diagnostic platforms, as would be fundamentally required by any  $\mu$ TAS [30], has thus far been relatively impractical.

We envision an effective introduction of the SPR technology as a  $\mu$ TAS transducer, which would ideally involve the integration of the detection method into a platform compatible with existing semiconductor and microelectronic systems. Combined, these items would enable a great diversification for biosensing applications. However, successfully achieving this integration would require advanced understanding of semiconductor-SPR events, as the system's complexity is translated away from the targeted users to the system's designers.

We expose here how it is possible to monolithically integrate an SPR platform with embedded semiconductor light emitters, use it to carry out biochemical analyses and detect a specific strain of the influenza A virus (IAV). We present the general case where uncollimated and broadband EM emission from a semiconductor structure is taken advantage of, and where hyperspectral imaging technology is employed to understand the functionality of an integrated SPR nanochip. The sensitivity threshold of our quantum-well (QW) SPR chip is studied using the dynamic physisorption of bovine serum albumin (BSA) and compared between three different methods: a standard prism-based approach and two hyperspectral processes. Following our research interests in methods for detecting IAV immobilized on semiconductor [8] and gold [71] surfaces, we examine a series of procedures for the detection of inactivated IAV-H3N2 using QW-SPR biochips.

### 7.3.3 Materials and Methods

The SPR effect is based on the coupling of electron surface fluctuations with an incoming EM field at a metal-dielectric interface. The resonance occurs following a specific dispersion relation[25], where the relationship between the coupling energy,  $E$ , and wavevector,  $\mathbf{k}(\theta) = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}$ , of the resulting plasmonic quasi-particles will be closely related to the dielectric nature of the surface vicinity (<200nm for visible light). Traditionally, either  $E$  or  $\mathbf{k}$  is fixed using a laser to pursue dynamic resonance tracking of surficial events. However, the SPR phenomenon is a multidimensional occurrence in energies and planar wavevectors at a given boundary [39, 65]. This phenomenon is illustrated in Fig. 7.1a, where a continuum of surface plasmon (SP) resonances can be induced along the  $E(\mathbf{k})$  dimensions. Studying resonances as a function of those variables would yield spectral and directional information on the local dielectric values of the neighbouring nano-objects. The full dispersion of the SPR is given in  $I(E, k_x, k_y)$ , as illustrated in Fig. 7.1b, where the resonance phenomena occurs outside the free propagating light-cone.

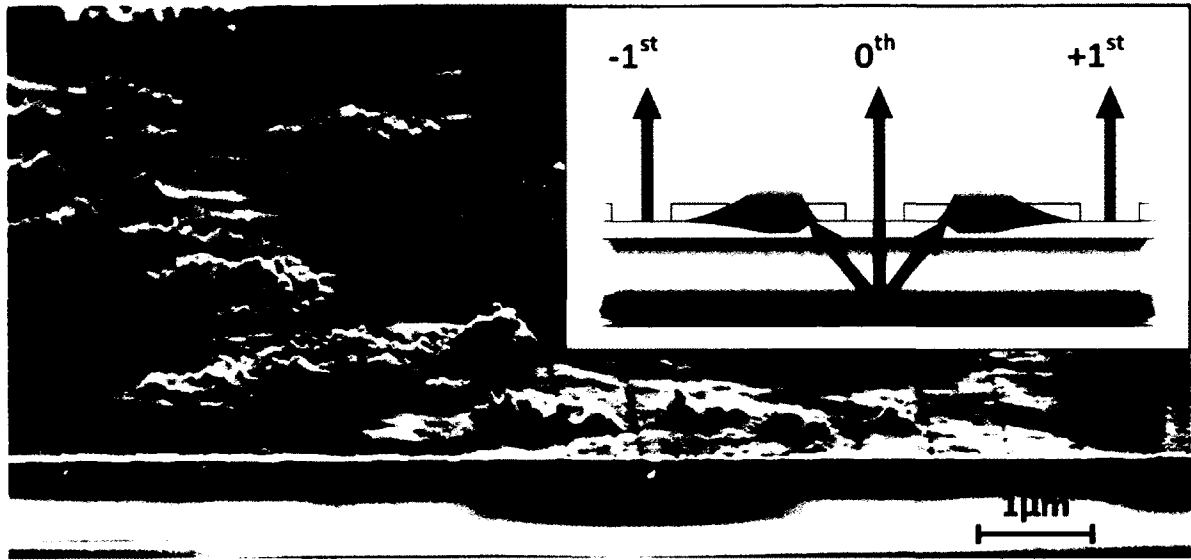


**Figure 7.1 | Multidimensional induction of SPR.** *a*, At a given energy,  $E$ , and specific wavevector  $k_{||} = k_{SPR}$ , electromagnetic charge fluctuations in the form of surface plasmons can be coupled at a metal-dielectric interface [38]. Changing the input energy will modify the required  $k_{||}$  to couple a resonance. As such, there is a continuous dispersion relation  $E(k_{SPR})$  for the resonant coupling of the surface plasmons (inset). *b*, Since  $k_{||}$  can take any direction  $(\hat{x}, \hat{y})$  on the surface (SPR circle at fixed energy), the SPR dispersion in the  $E(k_x, k_y)$  space generates a cone-like shape. Note that under normal circumstances  $k_{SPR} > k_{light}$ . This SPR dispersion can then be scattered within the light cone by a grating, through the  $\pm 1^{st}$  diffraction order for example, to be measured by a microscope in the far-field.

In the case of monolithic integration of the SPR platform with an embedded semiconductor light emitter, various designs can be employed to different ends. To better understand the

nanophotonic interactions within the structure, an analytical calculation tool was required to predict the far field outputs and to optimize all the existing variables involved in the fabrication of the QW-SPR device. An efficient method was developed from Glytsis and Gaylord's rigorous coupled wave analysis [52] (RCWA), which was adapted in a tensor version to take into account multiple variables concurrently [36, 38]. This approach has been proven to be very effective for calculating most photonic interactions of the layered device. Thus, it became possible to predict the output of any QW-SPR architecture and optimize it for specific biochemical testings [38].

A cross-section of the ensuing device is presented in Fig. 7.2. The fabrication of the prototypes presented here first involved the deposition of 722 nm of SiO<sub>2</sub> atop a single GaAs-AlGaAs QW microstructure emitting at E=1.42eV. A 20nm-thick continuous Au layer, corrugated by a 1D, 20nm-thick Au grating of periodicity P = 669nm and line/groove ratio of 1.35 was fabricated on top of the SiO<sub>2</sub> layer. Using TRCWA, the various thicknesses are chosen as to optimize the signal quality of the SPR modes induced at the Au top interface with the probed medium[34, 36]. The calculations thus include aspects such as the propagation distances of the modes, confinement of the fields and the ratio between the diffracted intensities of the signal vs. those of the background noise. The choice of periodicity is dictated by the operating energies (near-infrared here) and the aqueous medium of operation. The surface roughness and dielectric constants of all the materials employed have been determined experimentally [15].



**Figure 7.2 | Working principle of the QW-SPR.** The SEM image presents a cross section of a device sequentially exposed to solutions of neutravidin, biotinylated polyclonal IAV-H3N2 antibodies and capsids of IAV-H3N2. The Au grating is visible on the surface, under which a SiO<sub>2</sub> layer is deposited atop the GaAs-AlGaAs QW. **Inset:** Broadband and uncollimated NIR light is emitted from the QW to couple a continuum of SP modes on the surface, since all the  $E(\mathbf{k}_{||})$  are met concurrently. The propagating modes can then diffract, mainly through the  $\pm 1^{\text{st}}$  orders, to be measured by the conjugate hyperspectral microscope.

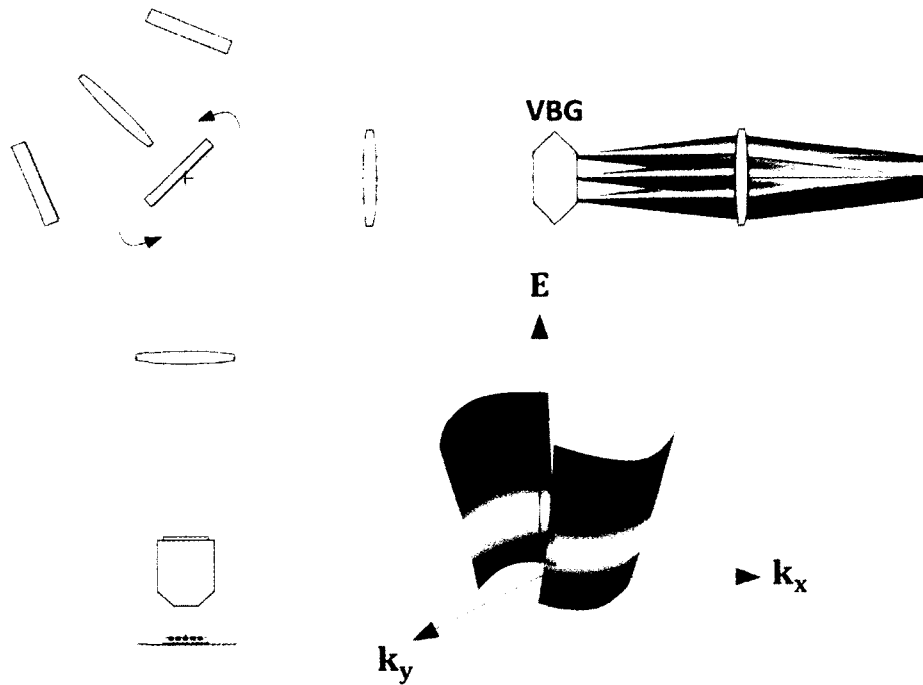
The basic functioning of the QW-SPR device, as detailed in previous communications [38, 39], is described as follows: A broadband light is emitted from the semiconductor substrate in all directions (uncollimated). Given the uncollimated nature of the emission, all photonic modes supported by the structure are induced concurrently. Amongst those, SPR modes are coupled at the interface between the Au layer and the exposed surface, at the energies and wavevectors corresponding to the SP dispersion relation  $E(\mathbf{k})$ , such as illustrated in Fig. 7.1a. Trapped at the interface, the SPs are then diffracted by the grating to be observed in the far field (see inset Fig. 7.2). Given that coupled SPs travel in all planar directions at the metal surface ( $\hat{x}, \hat{y}$ ), the expected SPR diffraction at a given energy should be circles corresponding to  $\mathbf{k}_{||}(E) = (|\mathbf{k}_x|^2 + |\mathbf{k}_y|^2)^{1/2} = k_{\text{SP}}(E) + n|\mathbf{k}_G|$ , with  $n$  an integer,  $\mathbf{k}_G = 2\pi/P$  in the direction of  $\hat{x}$  and  $k_{\text{SP}}(E)$  the resonant condition for the SPR at a given energy. The diameter of the circles correspond to  $k_{\text{SP}}(E)$  changing with the energy following the specific dispersion of the SPR mode coupled at the moment of observation. Because the dispersion of SPs is close to linear in the VIS and NIR for the employed Au-dielectrics, the diffraction of the SPR dispersion resemble cone-like shapes in  $E(\mathbf{k}_{||})$ . This is illustrated in Fig. 7.1b, where the SPR  $E(\mathbf{k}_{||})$

dispersion cones are diffracted along the  $\mathbf{k}_x$ -axis within the measurable light cone, and where  $E = \hbar c \cdot |\mathbf{k}|$ . The measured resonance intensities are then dictated by the diffraction efficiencies. We have shown that those can be successfully predicted and measured [36, 39].

To study the complete behaviour of the QW-SPR system, a hyperspectral microscope has been set up to image  $\mathbf{k}_x$ - $\mathbf{k}_y$  directly in the Fourier plane. A schematic idea of this measurement is presented in Fig. 7.3, where the microscope can be employed either for hyperspectral mapping in the  $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$  or wavevector  $(\mathbf{k}_x$ - $\mathbf{k}_y)$  space, through the adjustment of a kinetic mirror. The collected data are thus cubes of intensities in  $I(E, k_x, k_y)$ , yielding the dispersion relation of any induced photonic mode [38, 39]. In the presented case, the dispersion of diffracted SP modes can be studied directly. We also have recently presented a different way of using the same system, which involves the live filming of a conic cross-section of the SPR dispersion relation (elliptical projection) with time resolution down to 1.2s [38]. This method, while not generating the entire  $I(E, k_x, k_y)$  emission map from the light scattering, can still produce a useful section of the dispersion map along the tilted axes of  $E$ - $\mathbf{k}_y$  and  $\mathbf{k}_x$  [38]. The SPR shifts can thus be quantified in  $k_x$  versus  $E$  and  $k_y$ .

For the dynamic studies of BSA and IAV-H3N2 adsorption, three methods are compared. The first method employs a Kretschmann–Raether nanoSPR6 system [38]. Prior to any QW-SPR testing, all the procedures are verified and assessed using this commercial system, whose results serve as standards for comparison with the proposed semiconductor technological platform. The nanoSPR6 is a basic prism setup with a mounted 1.91eV (650nm) laser and automated goniometer with a  $10^{-4}$  degree angular resolution. The second method is based on the QW-SPR integrated device, and it is used to collect time-resolved data of the full dispersion relation in  $I(E, k_x, k_y)$ . As it will be discussed, the time resolution of this full dispersion method is 360s. The third method represents the conic methodology approach [38], tested under the same conditions, where time-dependent elliptical projections of the SPR dispersion in  $I(E$ - $k_y, k_x)$ , are collected from a QW-SPR device. Using this regime, the data collection rate is down to 2.2s (1s of camera exposition and 1.2s for the 6Mb frame transfer). No temperature stabilisation is employed for any of the investigated methods.





**Figure 7.3 | Hyperspectral microscope.** The MO is focused on the device and the scattered light is collected within the NA. The light bundle can then directly be sent to the volume Bragg grating (VBG) imager, which spectrally spreads a real image onto the camera. When activating the kinematic mirror (double arrows), the optical path is elongated and the Fourier plane of the MO is projected on the camera instead. When observing diffracted SPR, adjusting the VBG allows the direct measurement of the SP  $E(\mathbf{k}_{||})$  dispersion relation (see Fig. 7.1). Given that the  $NA < 1$  here, only a fraction of the cones are studied [38].

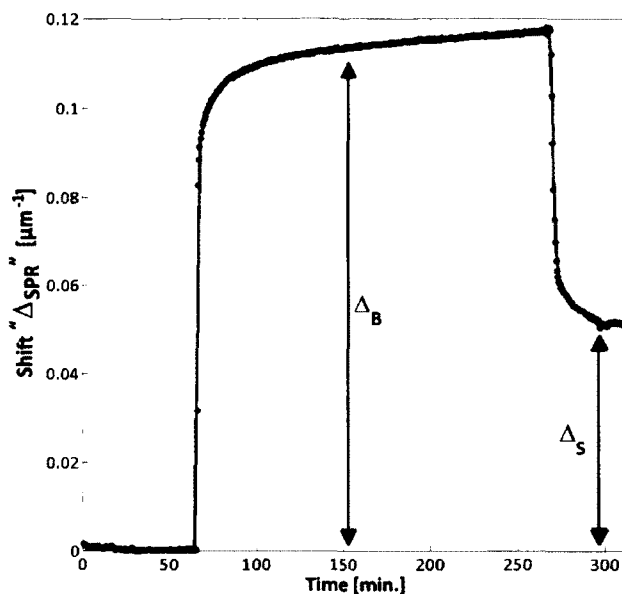
For the last two methods, the collected light cone is limited by a 10x microscope objective (MO), with a 0.3 numerical aperture (NA). In the Fourier plane, the resolution is inversely proportional to the NA. For the applied objective and CCD camera of sensing area of 14.85 mm x 10.00 mm, the acquisition range is typically [ $2.1\mu\text{m}^{-1}$ ,  $2.1\mu\text{m}^{-1}$ ,  $0.3\text{eV}$ ] with a resolution of [ $1.3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ ,  $1.3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ ,  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{eV}$ ]. Acquisition ranges and resolutions can be adjusted by the selection of a different MO.

It should be noted that multiple methods could be applied to track changes in  $I(E, k_x, k_y)$  as a function of time, which include integrated response [72], normalized-difference integrated response [73] and SPR peak shifting. The first two integrated methods have been found to be relatively unstable for the presented case, as they depend strongly on the time stability of the light source(s) in  $I(E, k_x, k_y)$ . For our modest QW light source, characterized by a low luminous flux and no feedback stabilisation systems, even post-processing normalization yielded unreliable signal to noise ratios (SNR) while tracking the SPR signal. Therefore, a

simple peak tracking in intensity (straightforward neighbours comparison) is used throughout the results section, without any curve fitting. The peak tracking has the disadvantage of only retaining the information about the resonance of the SPs, while discarding all the other photonic changes measured (including the resonance Q-factor) in  $I(E, k_x, k_y)$ . It is however a well established means of quantifying SPR, independent of the coupling source [25].

### 7.3.4 Experimental procedure

The first dynamic study involves the evaluation of the QW-SPR sensitivity by measuring the device response to physisorption of BSA. Fig. 7.4 presents an example of the benchmark measurement carried out with the nanoSPR6 system. A phosphate buffered saline (PBS) solution, with pH = 7.4, is first injected into the system and used as background. A 2% BSA solution in PBS is then introduced in one of the system's channel and left for 180 min. Next, both channels are rinsed with the PBS solution. For BSA, this experiment is repeated 5 times using the same substrate that is cleaned between experiments to ensure repeatability. The cleaning process consists of a sequence of 5 min ultrasonic baths in soap, acetone and isopropyl alcohol, followed by a 20 min UV-O<sub>3</sub> exposure. The prototypes are then put again through the sequence of ultrasonic baths one more time to remove any impurities dislodged by the UV-O<sub>3</sub> cycle.



**Figure 7.4 | BSA physisorption studied with a commercial system.** The well-known physisorption of BSA is employed as a characterization tool for the evaluation of the SNR for all the devices and methods presented. This figure presents the SPR peak shift, in  $\mu\text{m}^{-1}$ , induced by a 2% BSA solution.  $\Delta_B$  is defined as the bulk shift, when the saturation occurs for the investigated solution.  $\Delta_S$  is defined as the surficial shift, measured after the surface is rinsed by the buffer and only physisorbed molecules contribute to the shift.

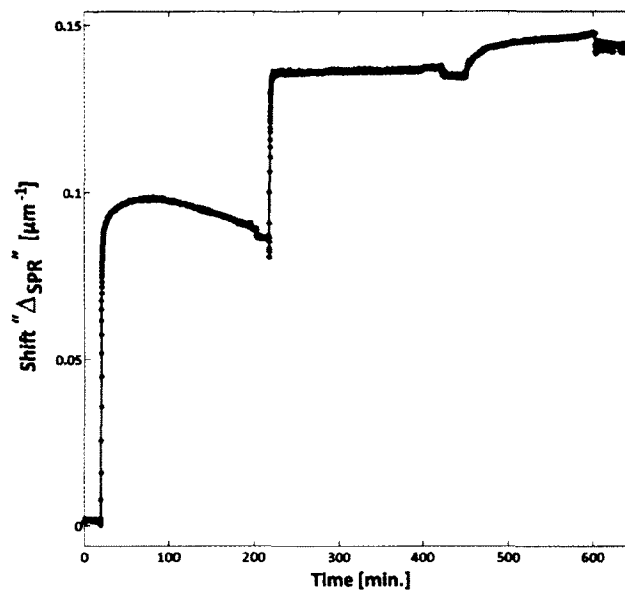
The SPR shift in the commercial system is given by the difference between the SPR peak positions in the working and reference (exposed to PBS only) channels. The SNR of the method is estimated by smoothing the collected results with a moving average filter: the smoothed curve (full red line in Fig. 7.4) is defined as the "signal" and the "noise" is the difference between the smoothed signal and the actual data (blue dots in Fig. 7.4). The geometric mean of the ratio between the signal and noise defines the SNR and the geometric standard deviation is used to represent the uncertainty on the estimated SNRs.

It should be noted that there is a difference between absolute hardware resolution and experimental sensitivity, as the later depends on many additional factors other than photonics. This is why the dynamic range of the instrument is also of interest, since it directly represents the experimental sensitivity: i.e. the resulting SPR shift per refractive index change is related to the smallest perturbation detectable. In the presented case, the bulk SPR shift,  $\Delta_B$  in Fig. 7.4, is the nominal shift when the substrate is saturated with the 2% BSA solution, which means the whole evanescent tail of the SPs is exposed to perturbations. This plateau is determined by fitting the physisorption data to an exponential growth-saturation model such as  $\Delta_{SPR} = \Delta_B \cdot \int_0^x \dot{x} \cdot e^{-\gamma_1 \cdot \dot{x}} \cdot d\dot{x}$ , where  $\gamma_1$  is a fitted growth rate. The surficial shift,  $\Delta_S$  in Fig. 7.4, is given after the surface is rinsed, when only the adsorbed BSA molecules induce a change. This shift is dictated by the dielectric constant of the molecules, its size and surface coverage, but also by the energy dependent fraction of the SP evanescent field ( $\hat{z}$  in Fig. 7.1) overlapping the adsorbed molecules. The  $\Delta_S$  is determined by fitting the decay to  $\Delta_{SPR} = \Delta_B - (\Delta_B - \Delta_S) \cdot \int_0^x e^{-\gamma_2 \cdot \dot{x}} \cdot d\dot{x}$ . Using these established benchmarks, the procedure for BSA physisorption is repeated several times using the QW-SPR architecture presented in Fig. 7.2. Again, a 2% BSA solution in PBS is injected over the device's surface, left for 180 min. and then rinsed.

In addition to the BSA tests, we investigated the specific adsorption of the influenza A virus (H3N2 strain). This series of measurements is meant to bring the examination of the integrated QW-SPR device one step closer to its targeted set of applications. The goal is to use the biochemistry of H3N2 adsorption as a tool to assess the potential limits of the presented structure, and not necessarily to push the detection limit boundaries.

As in the case of physisorbed BSA, immobilization recipes are established using the commercial SPR system. The following procedure is employed for the specific H3N2 immobilization: A 200 $\mu$ g/ml neutravidin solution in PBS is injected on the substrate surface, left to physisorb for a 160 min period and rinsed with the PBS buffer. A 100 $\mu$ g/ml solution of biotinylated polyclonal IAV-H3N2 antibodies is then injected and left to react with the neutravidin for 160 min. At this stage, the surface is ready to receive a 40 $\mu$ g/ml solution containing gamma radiation inactivated IAV. A negative test is carried by first introducing the IAV-H1N1 strain and measuring its surficial shift,  $\Delta_S$ . Then the IAV-H3N2 strain, of identical

concentration, is injected and  $\Delta_S$  measured for positive identification. For both strains, the solutions are left to react for 60 min. each. Additionally, fluorescein conjugated biotinylated polyclonal IAV-H3N2 antibodies have been injected to further confirm, by sandwich immuno-detection, the selective immobilization of H3N2. Fluorescence microscopy measurements were carried out to assess the macroscopic surface coverage. The experiment is repeated 5 times using the same substrate (washed between acquisitions using the method described above). Fig. 7.5 presents an example for the dynamic of selective H3N2 immobilisation using the commercial nanoSPR6 system.



**Figure 7.5 | H3N2 immobilization investigated with a commercial system.** Solutions of neutravidin, biotinylated polyclonal IAV-H3N2 antibodies and inactivated IAV-H3N2 are sequentially injected over the Au surface of the nanoSPR-6 instrument. The bulk ( $\Delta_B$ ) and surficial shift ( $\Delta_S$ ) are measured for the IAV-H3N2 plateaux.

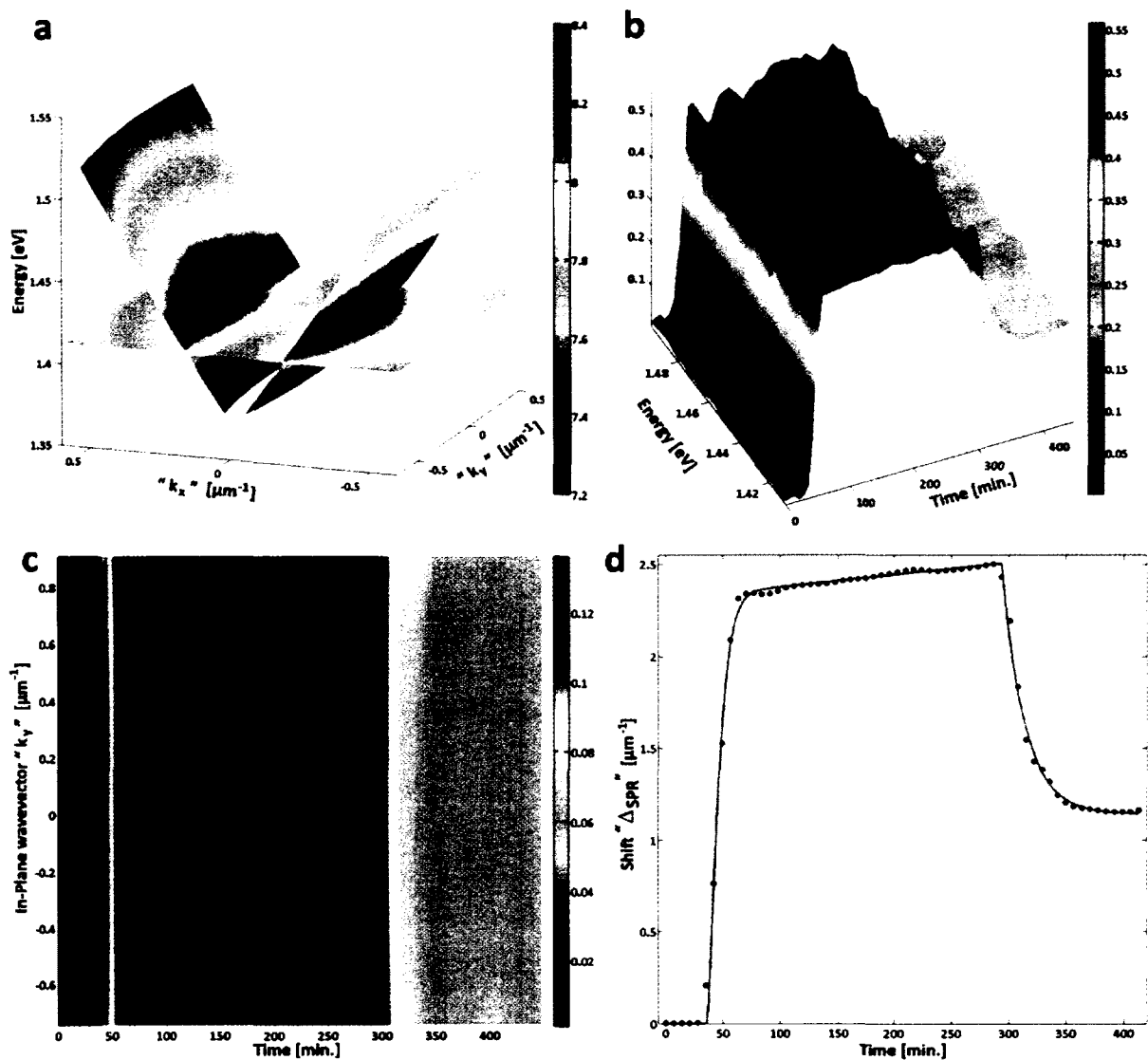
### 7.3.5 Results

For the typical nanoSPR6 BSA physisorption results presented in Fig. 7.4, the  $\text{SNR} = 501 \pm 13$ . Again, this result is the geometric mean and standard deviation of the ratio between the smoothed curve (signal) and the subtracted raw data (noise) in Fig. 7.4. For a typical BSA nanoSPR6 experiment,  $\Delta_B = 1081 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$  and after the PBS rinse,  $\Delta_S = 519 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$  is found by fitting with the above-mentioned decay model.

The specific immobilisation of inactivated IAV-H3N2 on the commercial SPR platform is presented in Fig. 7.5. The SNR for the system is comparable to the simpler BSA experiments. What is of interest in this case are the  $\Delta_{\text{SPR}}$  for the influenza viruses. The negative test using IAV-H1N1 yielded  $\Delta_B(\text{H1N1}) = 55 \cdot 10^{-4} \pm 9 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$  and  $\Delta_S(\text{H1N1}) = -10 \cdot 10^{-4} \pm 10 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ .

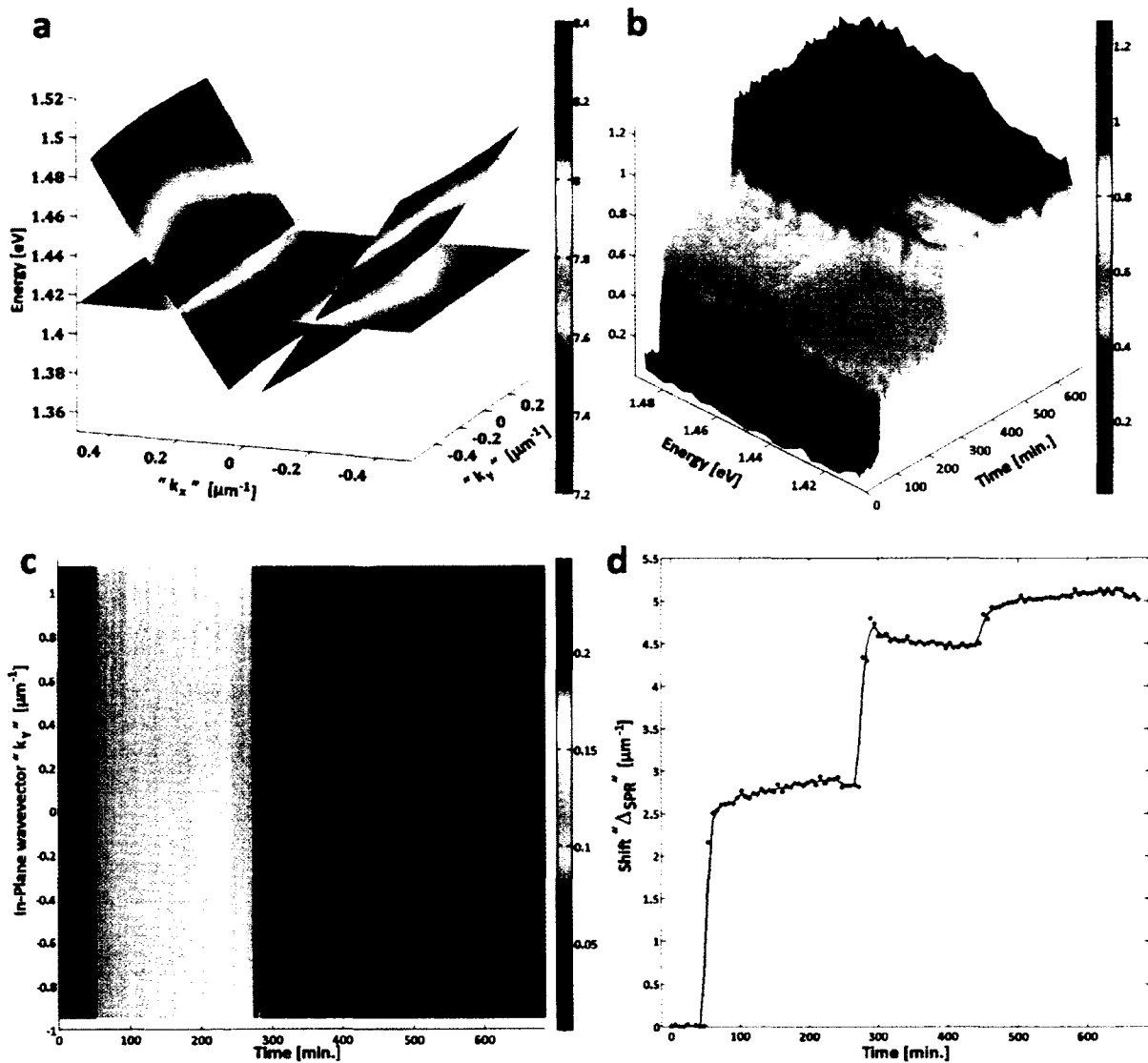
The positive test, performed by injecting the same concentration of IAV-H3N2, gave  $\Delta_B(\text{H3N2}) = 124 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$  and  $\Delta_S(\text{H3N2}) = 92 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$  for the commercial system. These results infer a distinct preference for the H3N2 strain over the H1N1. The  $\Delta_S(\text{H1N1}) \neq 0$  can be explained by the use of IAV-H3N2 polyclonal antibodies of broader affinity than their monoclonal counterpart and by an imperfect surface coverage of the physisorbed neutravidin complex, leaving Au regions potentially exposed to H1N1 capsids. Fluorescence imaging over the surfaces exposed to H3N2 fluorescein conjugated antibodies also showed the positive immobilization of the inactivated virus. Scanning electron microscope (SEM) imaging showed an average surface coverage of 5 capsids/ $\mu\text{m}^2$ .

These results demonstrate reliable immobilisation dynamics and comparison benchmarks for both the BSA molecule and IAV-H3N2 virus, on which the evaluation of the QW-SPR platform can be established. The procedures are then transferred to the QW-SPR device and inspected using the two different hyperspectral acquisition methods. The dynamics of the full SP dispersion relation shifts is first observed. The BSA physisorption procedure is repeated over the QW-SPR and Fig. 7.6a presents the response from a single hyperspectral cube at a given time, where only the SPR peaks (surfaces in 3D) are presented for clarity. In reality, a complete  $I(E, k_y, k_x)$  dataset is collected as a function of time. Two diffracted SP surfaces are observable with the 10x MO, corresponding to the  $\pm 1^{\text{st}}$  diffraction orders. These surfaces move in time as BSA molecules are adsorbed on the Au substrate. A dynamic version of Fig. 7.6a, observed during injection of the BSA solution, is available in the Digital Appendix III : Adsorption videos. The distances, in  $k_x$ , between the two surfaces can then be projected as a function of the emitted energy,  $\Delta_{\text{SPR}}(E)|_{k_y}$ , as illustrated in Fig. 7.6b. A different cross-section of the peak shift,  $\Delta_{\text{SPR}}(k_y)|_E$ , is also presented in Fig. 7.6c. The SPR is not necessarily homogeneous as a function of  $E$  or  $k_y$ , as it depends on the spectral response of the biochemicals and photonic structures present (such as the grating). For a comparable dynamic study with the commercial system's benchmarks, the SPR shifts can be projected into a single total dispersion shift versus time, as shown in Fig. 7.6d. Here, the cumulative shift is the distance between the two SPR peak surfaces, given by  $\Delta_{\text{SPR}}|_{\text{Total}} = \{ \sum \Delta_{\text{SPR}}(k_y)|_E^2 + \sum \Delta_{\text{SPR}}(E)|_{k_y}^2 \}^{1/2}$ . As in the benchmark experiment, it is possible to estimate the resulting SNR to be  $655 \pm 16$ , with  $\Delta_B = 233 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$  and  $\Delta_S = 114 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ .



**Figure 7.6 | BSA physisorption on a QW-SPR device.** *a*, The dispersion relation in  $E(k_{||})$  of the diffracted SPs is recorded as a hyperspectral cube at a given time [38]. The distance between the two surfaces is measured, in time, to assess the changes induced by the BSA molecule. The intensity is given in a logarithmic scale. *b*, The SPR shift  $\Delta_{SPR}(E)|_{k_{||}}$ , in  $\mu\text{m}^{-1}$ , as a function of energy and time, as the 2% solution is injected. *c*, The same data collection, this time distributed over the in-plane wavevector  $k_y$  as a function of time. The color scale represents the SPR shift,  $\Delta_{SPR}(k_y)|_E$ , in  $\mu\text{m}^{-1}$ . *d*, The same dataset compressed into a 2D graph comparable to Fig. 7.4, where the SNR, bulk shift ( $\Delta_B$ ) and surficial shift ( $\Delta_S$ ) are measured.

Secondly, the IAV-H3N2 specific immobilisation procedure is performed on the QW-SPR. A static cube of the acquisition, presented in Fig. 7.7a, is similar to Fig. 7.6a, but a movie of the dispersion change in time is provided in Digital Appendix III : Adsorption videos.



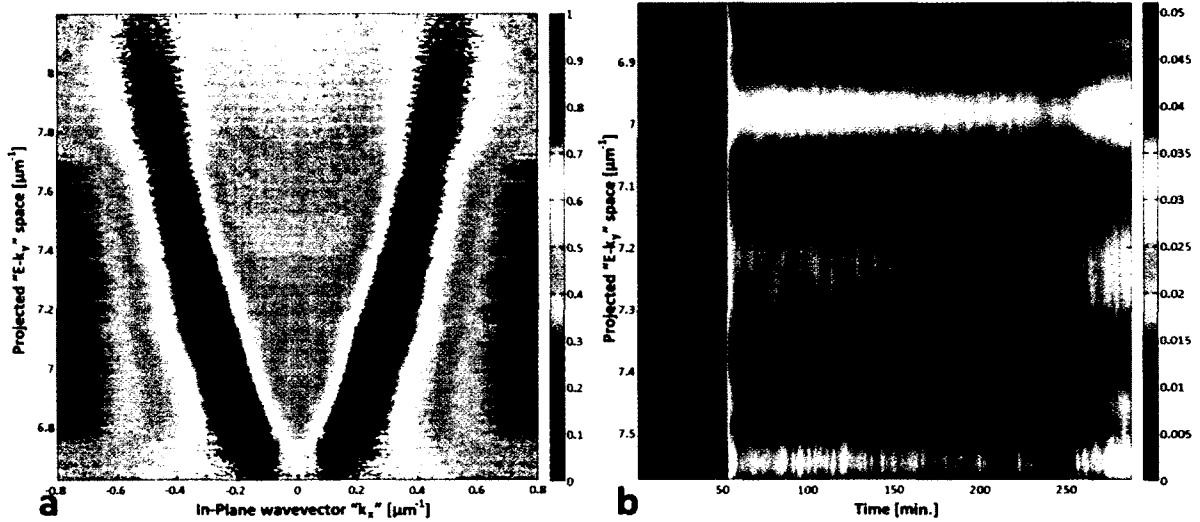
**Figure 7.7 | H3N2 immobilization investigated with a QW-SPR device.** *a*, The dispersion relation in  $E(k_{\parallel})$  of the diffracted SPs is recorded as a hyperspectral cube at a given time. The distance between the two surfaces is measured, in time, to assess the changes induced by the neutravidin, biotinylated polyclonal IAV-H3N2 antibodies and inactivated IAV-H3N2. The intensity is given in logarithm scale. *b*, The SPR shift  $\Delta_{\text{SPR}}(E)|_{k_y}$ , in  $\mu\text{m}^{-1}$ , as a function of energy and time, as the solutions are injected. *c*, The same data collection, this time distributed over the in-plane wavevector  $k_y$  as a function of time. The color scale represents the SPR shift,  $\Delta_{\text{SPR}}(k_y)|_E$ , in  $\mu\text{m}^{-1}$ . *d*, The same dataset compressed into a 2D graph comparable to Fig. 7.4, where bulk ( $\Delta_B$ ) and surficial shift ( $\Delta_S$ ) for the IAV-H3N2 plateaux are measured.

Cross-sections of the dispersion in  $\Delta_{\text{SPR}}(E)|_{k_y}$  and  $\Delta_{\text{SPR}}(k_y)|_E$ , are also shown in Fig. 7.7b and Fig. 7.7c respectively. The total SPR shift is presented in Fig. 7.7d. The SNR is consistent



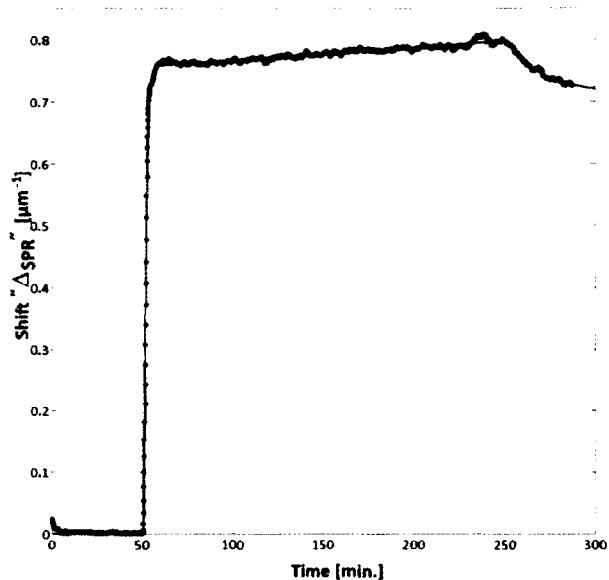
with the previous BSA experiments. The relevant shifts for the specific immobilisation of IAV-H3N2 are  $\Delta_B = 66 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ,  $\Delta_s = 57 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ .

We have also investigated the conic mode of SPR data collection as an approach towards the rapid data collection with the hyperspectral imaging technology. Fig. 7.8a shows a single frame (2.2sec collection time) result obtained with this approach during physisorption of BSA on the surface of the QW-SPR device. Two diffracted SP modes are clearly visible and their position traceable in time. The time-dependent BSA adsorption procedure, represented by  $\Delta_{\text{SPR}}$  in  $\mathbf{k}_x$  as a function of  $\mathbf{E}-\mathbf{k}_y$  for each frame, is presented in Fig. 7.8b. As in the full-time scan SPR method, the cumulative shift is presented in Fig. 7.8c, where  $\Delta_{\text{SPR}|_{\text{Total}}} = \{ \sum \Delta_{\text{SPR}}(\mathbf{E}-\mathbf{k}_y)^2 \}^{1/2}$ . For the conic method, the  $\text{SNR} = 1831 \pm 12$ ,  $\Delta_B = 7569 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$  and  $\Delta_s = 7140 \cdot 10^{-4} \pm 60 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ .

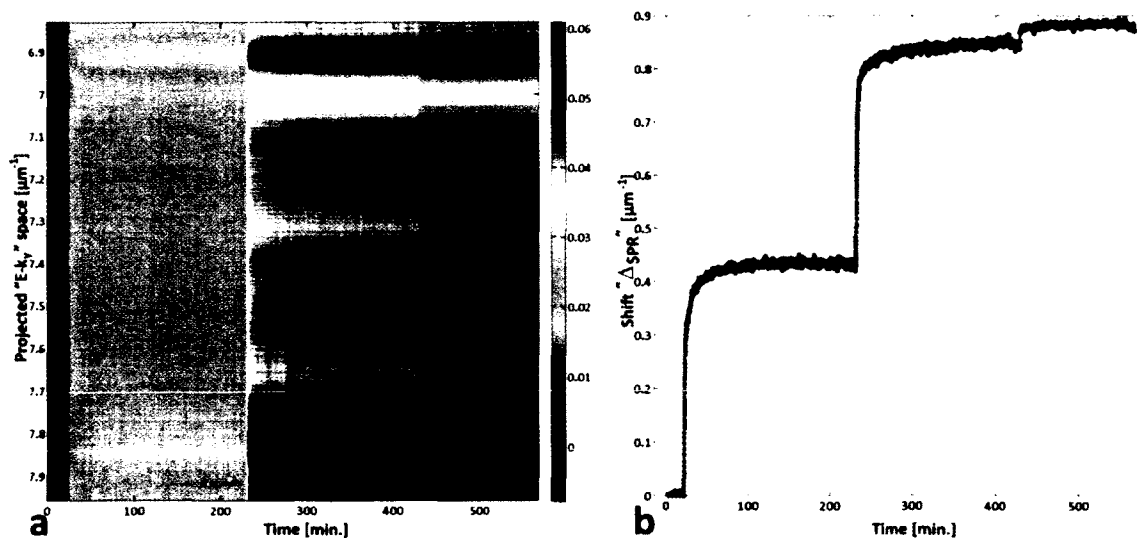


**Figure 7.8 | Conic measurement of BSA physisorption on the QW-SPR device. a,** The dispersion relation of the SPR is projected on a skewed set of axes  $I(\mathbf{E}-\mathbf{k}_y, \mathbf{k}_x)$  [38]. The result shows a single ellipse obtained as a result of the projection for a given  $k_x$ . Measuring the distance between the two ellipses provides direct information on the SPR conditions. In this case, the quality of the signal as a function of  $\mathbf{E}-\mathbf{k}_y$  depends on the luminescence intensity of the QW. **b,**  $\Delta_{\text{SPR}}$  as a function of  $\mathbf{E}-\mathbf{k}_y$  and time, as the BSA solution is injected over the device and rinsed. The periodic modulations in  $\mathbf{E}-\mathbf{k}_y$  are attributed to the interactions of the SPs with the grating as predicted in the literature [34, 38].

Subsequently, the specific immobilisation of IAV-H3N2 is carried out on a QW-SPR device, whose SPR fluctuations are now monitored using the conic method. Fig. 7.9a shows the SPR shift,  $\Delta_{SPR}(E-k_y)$  as a function of time. The summation of the shifts in a conventional SPR signal is presented in Fig. 7.9b, where  $\Delta_B = 35 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ ,  $\Delta_s = 33 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$  are induced by specific interaction of the inactivated H3N2 virus with the QW-SPR. Table 7.1 summarizes all the SPR shifts for all the presented methods.



**Figure 7.8c | Conic measurement of BSA physisorption on the QW-SPR device. Cumulative SPR shift in time for the BSA physisorption, where the SNR, bulk shift ( $\Delta_B$ ) and surficial shift ( $\Delta_s$ ) are measured.**



**Figure 7.9 | Conic measurement of H3N2 immobilization on a QW-SPR device. a,  $\Delta_{SPR}$  as a function of  $E-k_y$  and time, as the solutions are injected over the device and rinsed. The periodic modulations in  $E-k_y$  are attributed to the interactions of the SPs with the grating as predicted in the literature [34, 38]. b, Cumulative SPR shift in time for the IAV-H3N2 adsorption, where the bulk ( $\Delta_B$ ) and surficial shift ( $\Delta_s$ ) are measured.**

**Table 7.1 | Summary of SPR shifts  $\Delta_{\text{SPR}}$  for the various measurements methods.**

	<b>Commercial nanoSPR6</b>	<b>Full Hyperspectral scan</b>	<b>Conic Hyperspectral section</b>
$\Delta_{\text{B}}(\text{BSA}) [\mu\text{m}^{-1}]$	$0.1081 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$2.33 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$0.7569 \pm 7 \cdot 10^{-4}$
$\Delta_{\text{S}}(\text{BSA}) [\mu\text{m}^{-1}]$	$0.0519 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$1.14 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$0.714 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
$\Delta_{\text{B}}(\text{H3N2}) [\mu\text{m}^{-1}]$	$0.0124 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$0.66 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$0.035 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
$\Delta_{\text{S}}(\text{H3N2}) [\mu\text{m}^{-1}]$	$0.0092 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$0.57 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$0.033 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
<b>SNR</b>	$501 \pm 13$	$655 \pm 16$	$1831 \pm 12$

### 7.3.6 Discussion

When comparing the SNR of the SPR signal generated by the QW-SPR architecture with that of the nanoSPR6 commercial system, we find the former generates slightly more stable datasets. The investigated QW-SPR architecture is examined in the near infrared (NIR) region of emission, which results in a larger evanescent field in the  $\hat{z}$  direction than that corresponding to the visible (VIS) emission of the nanoSPR6 system. Indeed, for the QW-SPR system, the 1.42eV SP tail reaches  $e^{-1}$  after 962nm in  $\hat{z}$  while the nanoSPR6 SP, at 1.91eV, reaches the same intensity ratio after only 279nm (in PBS). The larger depth of the evanescent field technically lowers the SPR sensitivity for small molecules such as BSA [25]. This is one factor contributing to the stabilisation of the QW-SPR signal, at the cost of sensitivity. Despite that fact, the bulk ( $\Delta_{\text{B}}$ ) and surficial ( $\Delta_{\text{S}}$ ) shifts, for both the full and conic hyperspectral collection methods, are much larger than their Kretschmann–Raether prism counterparts. This is attributed to two factors. Firstly, the grating offers a small increase in surface area due to corrugation (6%) and an enhanced efficiency of the SPR response for adsorbed molecules on nanopatterned surfaces [74]. Secondly, the continuous surface coupling of the SPR over a wide range of  $E$  and  $k_{\parallel}$  results in the cumulative shifts over the collected dispersions which are greater than the potential shift over single  $E$  or  $k_{\parallel}$  values.

However, a comparison between Fig. 7.4 and Fig. 7.6d shows that the number of collected data points is quite smaller for the case of the full dispersion approach. This is mainly due to the difference in the luminous flux of the pump signals: the benchmark nanoSPR6 operates with a VIS laser while the SPR data in Figs. 7.6 are induced by the luminescence of a single quantum well, purposefully spread over a wide range of  $E$  and  $k_{\parallel}$ . It takes 360s to collect each full hyperspectral cube over a range of  $[2.1\mu\text{m}^{-1}, 2.1\mu\text{m}^{-1}, 0.3\text{eV}]$  with a resolution of  $[3.9 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}, 3.9 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}, 3.2 \cdot 10^{-3} \text{eV}]$  [38]. This scale of acquisition time could be sufficient for

some slower biochemical analyses. but would present problems in the case of faster reactions. This relatively large time resolution also increases the uncertainty over the measured shifts, given the relatively small dataset.

While the SPR data collected with the conic cross-section method are less complete than those obtained with the full dispersion mapping [38], they still offer satisfactory results with a relatively high SNR. In the case presented in Fig. 7.8, each frame that is recorded every 2.2s has a resolution of  $[1.3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}, 1.4 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}]$ . The acquisition time is mostly limited by the integration time of the QW luminescent emission. As in the full hyperspectral method, a stronger intensity source would decrease the acquisition time and increase the SNR of the method. Although smaller than the full dispersion approach, the dynamic range of the total SPR shift is nearly one order of magnitude larger than the classical Kretschmann–Raether approach, attributed to the recorded cumulative shifts in E-ky. Table 7.2 summarizes the various capabilities of the methods presented.

**Table 7.2| Specifications and performance of all the presented systems.**

	Commercial nanoSPR6	Hyperspectral	
		Full scan	Conic
Source	Solid-state laser	Single GaAs Quantum well	Single GaAs Quantum well
Excitation energies	1.91 eV	1.38 - 1.65 eV	1.38 - 1.65 eV
Average scan time	5 s	> 360 s	< 1.2 s
Max. collected dataset per point	808	489.3M	3.2M

The mass coverage for the  $0.3 \mu\text{M}$  BSA solution on Au presented here is estimated to be  $994.9 \text{ pg/mm}^2$ , which is a mid-range value when compared with the literature [75, 76]. The bulk ( $\Delta_B$ ) refractive index change induced by  $0.3 \mu\text{M}$  BSA in PBS buffer is  $0.0037$  RIU for both the VIS and NIR [77-79]. After rinsing, the  $994.9 \text{ pg/mm}^2$  BSA coverage induces an effective refractive index shift of the SPR modes of  $\Delta n_{\text{eff}} = 3.46 \cdot 10^{-4}$  RIU for the  $1.91$  eV SPs and  $\Delta n_{\text{eff}} = 1.01 \cdot 10^{-4}$  RIU at  $1.42$  eV. Therefore, from the SPR shifts and SNR, summarized in Table 7.1, it is possible to estimate the minimum refractive index change measurable by each method. In bulk situations, when the SP modes are completely covered by a substance, the nanoSPR6 method yields a  $1.0 \cdot 10^{-5}$  RIU resolution, the full dispersion mapping  $4.8 \cdot 10^{-5}$  RIU and  $3.4 \cdot 10^{-6}$  RIU for the conic approach. Under conditions of surficial detection, the resolutions for the three methods are  $2.0 \cdot 10^{-6}$  RIU,  $2.7 \cdot 10^{-6}$  RIU and  $1.4 \cdot 10^{-7}$  RIU for the

nanoSPR6. NIR full dispersion mapping and NIR conic mapping respectively. The surprising performance of the conic approach is explained by an optimal trade-off between a good dynamic range and a stable signal, with many points, in time (SNR).

The specific immobilization and detection of the IAV-H3N2 has demonstrated the potential to use the QW-SPR device as an active biosensor. The challenges in detecting IAV in solution with SPR lies in both the chemistry involved and the small RIU changes induced. Indeed, the porous IAV shell is permeable to the PBS buffer: only the genetic material and the proteins forming the capsid contribute to the refractive index change for a given surface coverage. Specific shifts induced by the inactivated virus were measured by all the presented methods. As in the BSA experiment, the dynamic range of the QW-SPR has been found superior to the commercial system, despite the low-power light source. This phenomenon is attributed to the cumulative effect of the shifts over the entire  $E(\mathbf{k}_{||})$  dispersion relation monitored within the NA of the 10x MO. The total shift for the conic method is however smaller than expected, when comparing with the proportions of  $\Delta_S$  of the IAV-H3N2 experiment ( $57 \cdot 10^{-2}$  and  $33 \cdot 10^{-3}$  for the full hyperspectral and conic methods respectively) to the  $\Delta_S$  in the BSA experiments ( $114 \cdot 10^{-2}$  and  $714 \cdot 10^{-3}$  for the same order). This could be explained by the relatively low surface coverage ( $5 \text{ viruses}/\mu\text{m}^2$ ) and small size of the IAV-H3N2. It is however likely to be attributed to the QW-SPR prototype device wearing down as in the last sequence of experiments it had been exposed to over 55 hours of detection in addition to 4 washing sequences. SEM imaging has shown signs of mechanical deterioration on the Au layer. Despite this fact, the SPR shifts of the QW-SPR, when observed under the conic approach, are still higher than those observed with the nanoSPR6 system. While higher luminous flux from the QW source would enable higher resolution and yield better SNR, the 2.2s collection time should be considered attractive not only for biosensing applications of QW-SPR devices, but also for the dynamic study of other scattering events.

### 7.3.7 Conclusions

Current SPR technological platforms are attractive tools employed for a wide range of applications where surface modifications are involved, including most kinetic and thermodynamic analyses of ligand and receptor interactions [26] that can be employed for biodetection. Introducing an SPR transducer method into a  $\mu$ -TAS system would enable a

dissemination of this characterization method into other fields of applications that currently cannot afford the space, capital or trained personnel to carry out complete experiments. An efficient way to integrate SPR and  $\mu$ -TAS systems is through the use of existing semiconductor technology, where an integrated light source and detection method can be part of a single nanosystem embedded with relevant microelectronic circuits. In order to achieve such miniaturization, the concept of SPR prism coupling is replaced by a monolithic architecture.

For that purpose, the general case of broadband and uncollimated semiconductor light-emitters has been studied. We have discussed how to predict the entire nano-phonic behaviour of the resulting device and how to use a modified hyperspectral microscope to directly measure the Fourier plane of the SPs scattered by the architecture. This resulted in a detailed description of the dispersion relation of the EM-field at the QW-SPR surface. Dynamic studies of BSA and influenza A virus adsorptions were presented in order to demonstrate the sensitivity and potential dynamic range of an integrated architecture. When comparing the measured SNR of the SPR shift between the monolithic architecture and the commercial Kretschmann–Raether setup, we found the former to be more stable in time and to produce larger shifts for any given reactions. This was attributed to the cumulative effect of the dispersion relation shifts over a wider range of energies and wavevectors. The full dispersion mapping of the SPR has however a drawback related to the excessive acquisition time (in the order of minutes per SPR cube of data). This problem was addressed by introducing a novel approach of quasi-hyperspectral imaging, where a conic section of the SPR dispersion (ellipses) is directly projected on a camera. This method yielded high sensitivity, down to  $1.4 \cdot 10^{-7}$  RIU, due to a good balance between SNR and dynamic range.

The case of the specific detection of the influenza A virus (H3N2) was investigated to illustrate practical operation of the QW-SPR device. Measurable by the QW-SPR method, the total SPR shift was found to be higher than for the commercial Kretschmann–Raether setup. Using a monolithically integrated semiconductor SPR sensor operating in the conic approach, we have demonstrated the feasibility of the method for detecting specific strains of the influenza virus with 2.2s time resolution.

In sum, the presented work highlights the production of high quality SPR measurements for biomolecular and viral dynamics using a simple semiconductor nanodevice in conjugation with a microscope. While this does not represent a wholly integrated  $\mu$ -TAS, this approach already represents a more affordable method to carry biochemical analyses to most physicians and biomedical researchers. The understanding and application of uncollimated and broadband SPR results are also paving the way for the application of diffuse SPR phenomena in other fields of nanophotonics.

### **7.3.8 Acknowledgments**

The authors acknowledge the financial contribution from the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC Strategic grant STPGP 350501-07), the Canada Research Chair in Quantum Semiconductors Program and the Vanier Scholarship CGS program. The authors also want to thank Mohamed Walid Hassen and Dominic Carrier for helpful discussions.

### **7.3.9 Authors contributions**

DL carried out the main conception and design of the QW-SPR architectures, designed and constructed the hyperspectral system, did the analysis and interpretation of data, carried out all the biochemistry experiments and drafted the manuscript. AJ carried out the nanofabrication of the samples and the materials characterization. JB and JJD have given final approval of the version to be published. All authors read and approved the final manuscript

## CHAPITRE 8 : Conclusions

La création d'un microsysteme d'analyse biochimique, capable de livrer des diagnostics préliminaires sur la quantification d'éléments pathogènes, est un défi multidisciplinaire ayant un impact potentiel important sur la majorité des activités humaines en santé et sécurité. En effet, un dispositif intégré, peu dispendieux et livrant des résultats facilement interprétables permettrait une vulgarisation des capacités de biodétection à travers différents domaines d'applications sociétares et industriels. Le présent document se concentre sur l'intégration monolithique d'une méthode de biocaractérisation dans le but de générer un transducteur miniaturisé efficace, élément central d'un microsysteme de détection.

La méthode de mesure de résonance de plasmons de surface (SPR) est une plateforme particulièrement attrayante pour la caractérisation de surfaces et l'étude dynamique d'interactions entre ligands et récepteurs. L'approche SPR commerciale, déjà répandue dans certains domaines spécialisés, particulièrement en recherche pharmacologique, confirme l'applicabilité technologique de la méthode ainsi que sa grande flexibilité, exprimée par ses applications multiples. La compatibilité de l'approche SPR avec une intégration nanométrique à même une plateforme semi-conductrice en fait l'objet de la thèse présentée. L'objectif est donc l'évaluation de l'applicabilité d'un transducteur plasmonique intégré à des structures semi-conductrices quantiques et luminescentes.

La première étape pour adresser cette question fut la création d'un modèle d'analyse théorique, permettant d'étudier le comportement des ondes électromagnétiques (EM) à l'intérieur des architectures métal, diélectriques et semi-conductrices impliquées. Tel que démontré, cet outil permet la prédiction de la distribution de l'intensité des champs EM en fonction de multiples variables. Les études au champ proche et lointain des interactions entre les divers modes plasmons ont permis de développer une compréhension approfondie des événements photoniques générés par l'excitation diffuse (non collimatée) et à large bande spectrale des semi-conducteurs luminescents intégrés. L'outil théorique permet aussi de guider la sélection des variables de nano-fabrication, en optimisant les différentes variables pour l'obtention d'un signal visé. De manière générale, les connaissances développées dans ce cadre théorique ont des applications pratiques pour le design de tout système optique par couche diffractant des rayonnements EM quelconques.



En second lieu, un instrument d'inspection, permettant l'acquisition directe de la relation de dispersion de radiations diffuses, a été construit et testé. Une méthode de microscopie hyperspectrale a été adaptée afin de démontrer, par l'entremise d'un premier prototype, la capacité d'un tel système à mesurer la diffraction des plasmons de surface (SPs) en fonction de leurs énergies ( $E$ ) et vecteurs d'ondes ( $\mathbf{k}$ ), quels qu'ils soient. Les cubes hyperspectraux d'intensités lumineuses, ainsi distribués en  $E$  et  $\mathbf{k}$ , permettent de caractériser l'ensemble des phénomènes de diffusion captés par un objectif de microscope : ce qui offre des applications commerciales en soi intéressantes [48]. Afin de livrer de meilleures performances et une mesure plus rigoureuse, un second prototype a ensuite été construit. Tel qu'il fut brièvement mentionné, rappelons ici que ce deuxième système a été produit dans le but d'effectuer beaucoup d'autres tâches au sein du groupe de recherche et les capacités de ce montage n'ont pas été entièrement couvertes dans ce document. Quoi qu'il en soit, les performances du système pour la mesure de diffusions optiques ont été présentées.

L'examen hyperspectral des dispositifs a donc été effectué. Ces mesures ont confirmé la concordance entre le modèle théorique et les émissions diffuses des plasmons à la surface des dispositifs nanofabriqués. Des mesures statiques ont été prises dans l'air ainsi que dans une solution aqueuse tampon. Ces expériences ont livré les relations de dispersion complète des SPs. Toutefois, la mesure de la dispersion, même avec une résolution en deçà des capacités maximales du système hyperspectral, est relativement lente. Il est difficile d'effectuer des mesures hyperspectrales, pour les tailles de cubes examinées, plus rapidement que 360 secondes. Or, cette réponse temporelle limite la qualité d'une étude de réactions dynamiques. La méthode conique a donc été développée dans le but d'effectuer une quantification plus rapide de la dispersion plasmonique. Cette nouvelle méthode tire avantage du système hyperspectral statique et permet donc une résolution temporelle de 1.2 seconde avec le présent système. Cette mesure pourrait être encore plus rapide en utilisant un substrat de luminescence accrue (discuté plus bas).

Ces méthodes de quantifications établies, des réactions biochimiques connues ont été utilisées pour la quantification de la qualité des signaux générés par un transducteur plasmonique intégré au substrat semi-conducteur. L'adsorption d'albumine de sérum bovin (BSA) ainsi que l'immobilisation spécifique d'une souche virale inactivée d'influenza A (IAV) ont été employées. Ces expériences ont permis de comparer un système de puits quantique (QW)

généralisant un signal de SPR avec un système commercial. Tel que conclu dans l'article présenté, malgré les multiples désavantages du système QW-SPR, notamment le faible flux lumineux ainsi que l'utilisation d'émissions de radiations dans l'infrarouge proche (NIR), le système QW-SPR offre des sensibilités comparables ou supérieures (de  $5 \cdot 10^{-5}$  à  $2 \cdot 10^{-7}$  RIU) ainsi qu'une résolution temporelle accrue pour la méthode conique (2.2 secondes pour l'expérience présentée). L'explication provient de l'effet cumulé des variables étudiées dans le cas du QW-SPR. En effet, la SPR commerciale traque un maximum parmi 808 points en  $k_x$ , mesurés en 5 secondes, tandis que les méthodes du QW-SPR tiennent en compte de 1.6M (1.2 seconde) à 489.3M (360 secondes) de points, distribués en énergies (E) ainsi qu'en  $k_x$ - $k_y$ .

En somme, un capteur plasmonique monolithique a été intégré directement sur une plateforme semi-conductrice [33-36]. La compréhension et l'exposition des différents phénomènes photoniques interagissant dans une pareille structure ont été amplement exposées par l'entremise du modèle analytique [34, 36]. Un instrument de mesure hyperspectrale conjuguée, permettant de cartographier directement la relation de dispersion des plasmons diffractés a été construit et testé [38, 39]. Finalement, une démonstration de fonctionnement du dispositif appliqué à la biocaractérisation d'événements simples, tels que la BSA et la détection d'une souche spécifique d'influenza A, a été livrée [37]. Ceci répond donc à la question de faisabilité d'un nanosystème plasmonique applicable à la détection de pathogènes.

Maintenant, retournons à la question pratique : Dans quelles circonstances et comment un transducteur plasmonique intégré doit-il être réalisé pour l'application à la détection délocalisée d'éléments pathogènes? Le système présenté a deux limitations principales. La première, qui est discutée amplement dans les Chapitres 6 et 7, concerne la puissance lumineuse émise par le semi-conducteur. En effet, l'ensemble des réponses de signal sur bruit (SNR) dépend, d'une manière ou d'une autre, du flux lumineux mesuré. Le fonctionnement du QW-SPR, qui est en transmission, n'aide pas à la détection des faibles émissions NIR émises par la photoluminescence du puits quantique de GaAs-AlGaAs. La solution consiste à employer une source électroluminescente (EL). Les résultats de cette approche, à l'étape de mesure au moment de la rédaction de ce document, ne sont pas présentés puisqu'ils apportent peu d'informations supplémentaires aux connaissances établies. En effet, une source EL fournira les mêmes résultats avec l'avantage probable de pouvoir générer un signal plus stable et donc, une meilleure résolution.

Le second désavantage majeur de la technique est visible à l'Annexe II : le montage de capture hyperspectrale est très volumineux, ce qui va directement à l'encontre de l'objectif initial de miniaturisation. Évidemment, il faut réaliser que le système hyperspectral présenté est multifonction, c'est-à-dire qu'il possède plusieurs autres fonctionnalités n'étant pas reliées à la capture SPR. En réalité, seule une fraction de ce système est utilisée à la SPR, tel qu'indiqué dans l'Annexe digitale II : Manuel de l'utilisateur HIPLM. De plus, ce système a été construit à des fins de recherche et développement, pour la cartographie complète des relations de dispersion hyperspectrales conjuguées, afin d'étudier les comportements complets des interactions photoniques induites dans les dispositifs nanométriques.

De manière réaliste, deux options d'utilisation du transducteur sont envisageables. D'abord, en combinant une micropuce plasmonique luminescente, où les SPs seraient induits par l'EL d'une diode blanche, avec un microscope conique SPR dédié. Un pareil microscope, ayant comme unique fonction la cartographie conique de la SPR, serait peu onéreux et pas plus volumineux qu'un microscope optique standard. Tel que démontré dans le Chapitre 7, un pareil outil permettrait une résolution considérable, induite par la quantité d'information et la rapidité de capture, tout en fournissant une réponse surfacique spectrale. Cette approche pourrait aussi être combinée avec l'intégration d'un système de spectroscopie diélectrique (EIS) intégré à même la surface de la micropuce, ce qui est tout à fait compatible avec les architectures présentées dans ce document. Ainsi, il serait possible de développer une mesure biosensible orthogonale dans un même instrument : SPR Conique et EIS.

La seconde approche vise l'intégration de la mesure SPR à même le dispositif semi-conducteur. Cette approche, plus complexe, serait possible en utilisant les propriétés photosensibles du semi-conducteur. Quelques auteurs ont déjà exploré cette possibilité, avec un succès mitigé [64, 80]. En utilisant l'outil analytique développé dans la présente thèse, il serait possible de développer un système plus efficace permettant une quantification électronique du couplage plasmons. Ceci aurait l'avantage majeur de générer un instrument SPR complètement monolithique, ce qui serait un pas de plus dans la réalisation d'un microsystème d'analyse totale intégré. Quels que soient les développements futurs, les outils d'analyses théoriques et les méthodes de quantification expérimentale présentés à l'intérieur de ce projet de recherche serviront à la compréhension globale des interactions photoniques employées à toutes caractérisations biochimiques.

## CHAPITRE 9 : Liste des références

1. Bain CD, Troughton EB, Tao YT, Evall J, Whitesides GM, Nuzzo RG. (1989). Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *Journal of the American Chemical Society*, **111**(1), p. 321-335.
2. Weisbecker CS, Merritt MV, Whitesides GM. (1996). Molecular Self-Assembly of Aliphatic Thiols on Gold Colloids. *Langmuir*, **12**(16), p. 3763-3772.
3. Sheen CW, Shi JX, Maartensson J, Parikh AN, Allara DL. (1992). A new class of organized self-assembled monolayers: alkane thiols on gallium arsenide(100). *Journal of the American Chemical Society*, **114**(4), p. 1514-1515.
4. Bain CD, Biebuyck HA, Whitesides GM. (1989). Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides. *Langmuir*, **5**(3), p. 723-727.
5. Voznyy O, Dubowski JJ. (2006). Structure, Bonding Nature, and Binding Energy of Alkanethiolate on As-Rich GaAs (001) Surface: Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**(47), p. 23619-23622.
6. Wieliczka DM, Ding X, Dubowski JJ. (2006). X-ray photoelectron spectroscopy study of self-assembled monolayers of alkanethiols on (001) GaAs. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **24**(5), p. 1756-1759.
7. Ding X, Moumanis K, Dubowski JJ, Tay L, Rowell NL. (2006). Fourier-transform infrared and photoluminescence spectroscopies of self-assembled monolayers of long-chain thiols on (001) GaAs. *Journal of Applied Physics*, **99**(5), p. 054701-054706.
8. Duplan V, Miron Y, Frost E, Grandbois M, Dubowski JJ. (2009). Specific immobilization of influenza A virus on GaAs (001) surface. *Journal of Biomedical Optics*, **14**(5), p. 054042-054046.
9. Arudra P, Marshall GM, Liu N, Dubowski JJ. (2012). Enhanced Photonic Stability of GaAs in Aqueous Electrolyte Using Alkanethiol Self-Assembled Monolayers and Postprocessing with Ammonium Sulfide. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**(4), p. 2891-2895.
10. Arudra P, Nguiffo-Podie Y, Frost E, Dubowski JJ. (2010). Decomposition of Thimerosal and Dynamics of Thiosalicylic Acid Attachment on GaAs(001) Surface Observed with in Situ Photoluminescence. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(32), p. 13657-13662.
11. Hassen WM, Duplan Vr, Frost E, Dubowski JJ. (2011). Quantitation of influenza A virus in the presence of extraneous protein using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, **56**(24), p. 8325-8328.

12. Marshall GM, Bensebaa F, Dubowski JJ. (2011). Surface barrier analysis of semi-insulating and n<sup>+</sup>-type GaAs(001) following passivation with n-alkanethiol SAMs. *Applied Surface Science*, **257**(9), p. 4543-4546.
13. Marshall GM, Lopinski GP, Bensebaa F, Dubowski JJ, Marshall GM, Bensebaa F, *et al.* (2011). Electro-optic investigation of the surface trapping efficiency in n -alkanethiol SAM passivated GaAs(001). *Nanotechnology*, **22**(23), p. 235704.
14. Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM. (2005). Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews*, **105**(4), p. 1103-1170.
15. Jimenez A, Lepage D, Beauvais J, Dubowski JJ. (2012). Study of surface morphology and refractive index of dielectric and metallic films used for the fabrication of monolithically integrated surface plasmon resonance biosensing devices. *Microelectronic Engineering*, **93**(0), p. 91-94.
16. Lepage D. (2006). *Studies on gold-semiconductor architectures for surface plasmon assisted photoluminescence - Études sur les architectures d'or semiconducteur pour la photoluminescence assistée par plasmons de surface -*. MSc., Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 148 f.
17. Okamoto K, Niki I, Shvartser A, Narukawa Y, Mukai T, Scherer A. (2004). Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells. *Nature Materials*, **3**(9), p. 601-605.
18. Okamoto T, Simonen J, Kawata S. (2008). Plasmonic band gaps of structured metallic thin films evaluated for a surface plasmon laser using the coupled-wave approach. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **77**(11), p. 115425.
19. Takeda E, Nakamura T, Fujii M, Miura S, Hayashi S. (2006). Surface plasmon polariton mediated photoluminescence from excitons in silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters*, **89**(10), p. 101907
20. Derkacs D, Chen WV, Matheu PM, Lim SH, Yu PKL, Yu ET. (2008). Nanoparticle-induced light scattering for improved performance of quantum-well solar cells. *Applied Physics Letters*, **93**(9), p. 091107
21. Lim SH, Mar W, Matheu P, Derkacs D, Yu ET. (2007). Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **101**(10), p. 104309
22. Mapel JK, Singh M, Baldo MA, Celebi K. (2007). Plasmonic excitation of organic double heterostructure solar cells. *Applied Physics Letters*, **90**(12), p. 121102

23. Pillai S, Catchpole KR, Trupke T, Green MA. (2007). Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, **101**(9), p. 093105
24. Pillai S, Catchpole KR, Trupke T, Zhang G, Zhao J, Green MA. (2006). Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons. *Applied Physics Letters*, **88**(16), p. 161102
25. Raether H. (1988). Surface-Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. *Springer Tracts in Modern Physics*, **111** p. 1-133
26. Schasfoort RBM, Tudos AJ. (2008). *Handbook of surface plasmon resonance*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, xxi, 403
27. Kabashin AV, Patskovsky S, Grigorenko AN. (2009). Phase and amplitude sensitivities in surface plasmon resonance bio and chemical sensing. *Opt Express*, **17**(23), p. 21191-21204.
28. de Bruijn HE, Kooyman RPH, Greve J. (1993). Surface plasmon resonance microscopy: improvement of the resolution by rotation of the object. *Appl Opt*, **32**(13), p. 2426-2430.
29. Rothenhausler B, Knoll W. (1988). Surface-plasmon microscopy. *Nature*, **332**(6165), p. 615-617.
30. Lee SJ, Lee SY. (2004). Micro total analysis system ( $\mu$ -TAS) in biotechnology. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **64**(3), p. 289-299.
31. Chu Y-S, Hsu W-H, Lin C-W, Wang W-S. (2006). Surface plasmon resonance sensors using silica-on-silicon optical waveguides. *Microwave and Optical Technology Letters*, **48**(5), p. 955-957.
32. Patskovsky S, Kabashin AV, Meunier M, Luong JHT. (2003). Silicon-Based Surface Plasmon Resonance Sensing with Two Surface Plasmon Polariton Modes. *Appl Opt*, **42**(34), p. 6905-6909.
33. Lepage D, Dubowski JJ. (2007). Surface plasmon assisted photoluminescence in GaAs--AlGaAs quantum well microstructures. *Applied Physics Letters*, **91**(16), p. 163106-163103.
34. Lepage D, Carrier D, Jimenez A, Beauvais J, Dubowski J. (2011). Plasmonic propagations distances for interferometric surface plasmon resonance biosensing. *Nanoscale Research Letters*, **6**(1), p. 388.
35. Lepage D, Dubowski JJ, inventors; (2008). Socpra Sciences et Génie S.E.C., assignee. *Self-referenced integrated biosensor based on surface plasmon resonance mediated luminescence. Application EP*. # EP20080100551.

36. Lepage D, Dubowski JJ. (2009). Surface plasmon effects induced by uncollimated emission of semiconductor microstructures. *Opt Express*, **17**(12), p. 10411-10418.
37. Lepage D, Jimenez A, Beauvais J, Dubowski JJ. (2012). Real-time detection of influenza A virus using semiconductor nanophotonics. *Submitted to Nature Nanotechnology*, # *NNANO-12050738-T*, p. 1-19.
38. Lepage D, Jimenez A, Beauvais J, Dubowski JJ. (2012). Hyperspectral semiconductor plasmonics: Beyond biosensing applications. *Submitted to Light : Science and applications*, #*LSA2012063*, p. 1-15.
39. Lepage D, Jiménez A, Carrier D, Beauvais J, Dubowski JJ. (2010). Hyperspectral imaging of diffracted surface plasmons. *Opt Express*, **18**(26), p. 27327-27335.
40. Tetz KA, Rokitski R, Nezhad M, Fainman Y. (2005). Excitation and direct imaging of surface plasmon polariton modes in a two-dimensional grating. *Applied Physics Letters*, **86**(11), p. 111110
41. Fainman Y, Tetz KA. Nanophotonics: sensing with surface plasmon polaritons. *Optoelectronics & Optical Communications: SPIE*; 2006.
42. Telezhnikova O, Homola J. (2006). New approach to spectroscopy of surface plasmons. *Optics Letters*, **31**(22), p. 3339-3341.
43. Bashevoy MV, Jonsson F, MacDonald KF, Chen Y, Zheludev NI. (2007). Hyperspectral imaging of plasmonic nanostructures with nanoscale resolution. *Optics Express*, **15**(18), p. 11313-11320.
44. Suzuki T, Yamamoto N. (2009). Cathodoluminescent spectroscopic imaging of surface plasmon polaritons in a 1-dimensional plasmonic crystal. *Optics Express*, **17**(26), p. 23664-23671.
45. Alleyne CJ, Kirk AG, Chien WY, Charette PG. (2008). Numerical method for high accuracy index of refraction estimation for spectro-angular surface plasmon resonance systems. *Optics Express*, **16**(24), p. 19493-19503.
46. Alleyne CJ, Kirk AG, McPhedran RC, Nicorovici NAP, Maystre D. (2007). Enhanced SPR sensitivity using periodic metallic structures. *Optics Express*, **15**(13), p. 8163-8169.
47. Gu C, Yeh P. *Conoscopy. Optics of Liquid Crystal Displays* Wiley-Interscience 1999, pp 438.
48. Lepage D, Blais-Ouellette S, Dubowski JJ, inventors; (2011). Socpra Sciences et génie S.E.C, assignee. *Apparatus and method for characterizing an electromagnetic signal using spectral analysis. Application WP*. # WO/2011/091534.

49. Wedge S, Wasey JAE, Barnes WL, Sage I. (2004). Coupled surface plasmon-polariton mediated photoluminescence from a top-emitting organic light-emitting structure. *Applied Physics Letters*, **85**(2), p. 182-184.
50. Gu Y, Li J, Martin O, Gong Q. (2010). Solving surface plasmon resonances and near field in metallic nanostructures: Green's matrix method and its applications. *Chinese Science Bulletin*, **55**(24), p. 2608-2617.
51. Carrier D, Dubowski J, J. (2010). Demonstration of a Novel Surface Plasmon Based Interferometer with COMSOL. Dans: 6th Annual Comsol Conference, Boston, USA. p. 1-6.
52. Glytsis EN, Gaylord TK. (1989). Rigorous 3-D coupled wave diffraction analysis of multiple superposed gratings in anisotropic media. *Appl Opt*, **28**(12), p. 2401-2421.
53. Schuster T, Ruoff J, Kerwien N, Rafler S, Osten W. (2007). Normal vector method for convergence improvement using the RCWA for crossed gratings. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision*, **24**(p. 2880-2890).
54. Li LF. (2003). Fourier modal method for crossed anisotropic gratings with arbitrary permittivity and permeability tensors. *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics*, **5**(4), p. 345-355.
55. Moharam MG, Pommet DA, Grann EB, Gaylord TK. (1995). Stable implementation of the rigorous coupled-wave analysis for surface-relief gratings-enhanced transmittance matrix approach. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision*, **12**(5), p. 1077-1086.
56. Mashev L, Popov E. (1987). Reflection Gratings in Conical Diffraction Mounting. *Journal of Optics-Nouvelle Revue d'Optique*, **18**(1), p. 3-7.
57. Hench J, Strakos Z. (2008). The RCWA method - A case study with open questions and perspectives of algebraic computations. *Electronic Transactions on Numerical Analysis*, **31**(p. 331-357).
58. Prakash GV, Cazzanelli M, Gaburro Z, Pavesi L, Iacona F, Franzo G, *et al.* (2002). Linear and nonlinear optical properties of plasma-enhanced chemical-vapour deposition grown silicon nanocrystals. *Journal of Modern Optics*, **49**(5-6), p. 719-730.
59. Palik ED. (1998). *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, p.1-103
60. Dujardin M-M, Theye M-L. (1971). Investigation of the optical properties of Ag by means of thin semi-transparent films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **32**(9), p. 2033-IN2031.



61. Patskovsky S, Vallieres M, Maisonneuve M, Song IH, Meunier M, Kabashin AV. (2009). Designing efficient zero calibration point for phase-sensitive surface plasmon resonance biosensing. *Optics Express*, **17**(4), p. 2255-2263.
62. Photonetc. (2012). [www.photonetc.com](http://www.photonetc.com) (17/03/2012)
63. Debruijn HE, Kooyman RPH, Greve J. (1993). Surface-plasmon resonance microscopy - Improvement of the resolution by rotation of the object. *Applied Optics*, **32**(13), p. 2426-2430.
64. Giannattasio A, Barnes WL. (2005). Direct observation of surface plasmon-polariton dispersion. *Optics Express*, **13**(2), p. 428-434.
65. Romanato F, Lee KH, Kang HK, Ruffato G, Wong CC. (2009). Sensitivity enhancement in grating coupled surface plasmon resonance by azimuthal control. *Optics Express*, **17**(14), p. 12145-12154.
66. Kim CK, Marshall GM, Martin M, Bisson-Viens M, Wasilewski Z, Dubowski JJ. (2009). Formation dynamics of hexadecanethiol self-assembled monolayers on (001) GaAs observed with photoluminescence and Fourier transform infrared spectroscopies - art. no. 083518. *Journal of Applied Physics*, **106**(8), p. 83518-83518.
67. Watts RA, Sambles JR, Harris JB. (1997). An experimental test of conical diffraction theory. *Optics Communications*, **135**(4-6), p. 189-192.
68. Marescaux J, Leroy J, Gagner M, Rubino F, Mutter D, Vix M. *et al.* (2001). Transatlantic robot-assisted telesurgery. *Nature*, **413**(6854), p. 379-380.
69. Tseng D, Mudanyali O, Oztoprak C, Isikman SO, Sencan I, Yaglidere O. *et al.* (2010). Lensfree microscopy on a cellphone. *Lab on a Chip*, **10**(14), p. 1787-1792.
70. Kabashin AV, Evans P, Pastkovsky S, Hendren W, Wurtz GA, Atkinson R. *et al.* (2009). Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. *Nat Mater*, **8**(11), p. 867-871.
71. Hassen WM, Duplan V, Frost E, Dubowski JJ. (2011). Quantitation of influenza A virus in the presence of extraneous protein using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, **56**(24), p. 8325-8328.
72. Das M, Hohertz D, Nirwan R, Brolo AG, Kavanagh KL, Gordon R. (2011). Improved performance of nanohole surface plasmon resonance sensors by the integrated response method. *IEEE Photonics Journal*, **3**(3), p. 441-449.
73. Stewart ME, Yao J, Maria J, Gray SK, Rogers JA, Nuzzo RG. (2009). Multispectral Thin Film Biosensing and Quantitative Imaging Using 3D Plasmonic Crystals. *Analytical Chemistry*, **81**(15), p. 5980-5989.

74. Hoa XD, Kirk AG, Tabrizian M. (2009). Enhanced SPR response from patterned immobilization of surface bioreceptors on nano-gratings. *Biosensors and Bioelectronics*, **24**(10), p. 3043-3048.
75. Azzam RMA, Rigby PG, Krueger JA. (1977). Kinetics of protein adsorption and immunological reactions at a liquid/solid interface by ellipsometry. *Phys Med Biol*, **22**(3), p. 422.
76. Tencer M, Charbonneau R, Lahoud N, Berini P. (2007). AFM study of BSA adlayers on Au stripes. *Applied Surface Science*, **253**(23), p. 9209-9214.
77. Akimoto T, Sasaki S, Ikebukuro K, Karube I. (1999). Refractive-Index and Thickness Sensitivity in Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Appl Opt*, **38**(19), p. 4058-4064.
78. Barer R, Tkaczyk S. (1954). Refractive Index of Concentrated Protein Solutions. *Nature*, **173**(4409), p. 821-822.
79. Ioseliani OR. (2006). *Focus on Eye Research*, Nova Science Publishers, p.1-238
80. Bora M, Celebi K, Zuniga J, Watson C, Milaninia KM, Baldo MA. (2009). Near field detector for integrated surface plasmon resonance biosensor applications. *Optics Express*, **17**(1), p. 329-336.

## CHAPITRE 10 : Liste des réalisations

Voici une liste complète des réalisations accomplies à l'intérieur du projet de recherche doctoral:

### 10.1 Reconnaissances

Mitacs-Accelerate Stage étudiant (13k\$)	Mitacs – FQRNT - Photonetc et Magnus Chemicals Ltd.	2012
Suppléments pour études à l'étranger Michael-Smith (6k\$)	CRSH / CRSNG / IRSC	2012
Meilleure présentation étudiante	Trends in Nanotechnology	2011
Bourses d'études supérieures du Canada Vanier (150k\$/3ans)	CRSH / CRSNG / IRSC	2009-2012
Bourses de doctorat en recherche -Déclinée- (60k\$/3ans)	FQRNT	2009

### 10.2 Présentations

International Commission for Optics : Information Photonics, Ottawa, CAN	Type: Orale	2011
Annual General Meeting : Canadian Institute for Photonic Innovations, Ottawa, CAN	Type: Orale	2011
Video project: 3D films, <a href="#">YouTube</a>	Type: Animation vidéo	2011
SPIE Photonics West, San Francisco, USA	Type: Orale & Poster	2011
Video project: SPR effects, <a href="#">YouTube</a>	Type: Animation vidéo	2010
Trends in Nanotechnology, Braga, PRT	Type : Poster	2010
SPIE Photonics West, San Francisco, USA	Type: Orale	2010
Trends in Nanotechnology, Barcelona, ESP	Type : Poster	2009
Canadian Semiconductor Technology Conference, Hamilton, CAN	Type: Oral & Poster	2009

### 10.3 Publications & Brevets

- Lepage D, Jimenez A, Beauvais J, Dubowski JJ. (2012). Real-time detection of influenza A virus using semiconductor nanophotonics. Soumis à Light: Science and Applications. #LSA2012078R
- Lepage D, Jimenez A, Beauvais J, Dubowski JJ. (2012). Conic hyperspectral dispersion mapping applied to semiconductor plasmonics. Light Sci Appl, 1. e28. p-1-8
- Jimenez A, Lepage D, Beauvais J, Dubowski JJ. (2012). Study of surface morphology and refractive index of dielectric and metallic films used for the fabrication of monolithically integrated surface plasmon resonance biosensing devices, Microelectronic Engineering 93, p.91-94
- Lepage D, Carrier D, Jimenez A, Beauvais J, Dubowski JJ. (2011). Plasmonic propagation distances for interferometric surface plasmon resonance biosensing. Nanoscale Research Letters, 6(1), p. 388.
- Lepage D, Jimenez A, Dubowski JJ. (2011). Hyperspectral Plasmonics. Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials Viii, 7922
- Lepage D., Dubowski J.J., Apparatus and method for characterizing an electromagnetic signal using hyperspectral analysis. Patent Application, WIPO: WO/2011/091534 (2010) et USPTO: 13/575.146 (2012)
- Lepage D, Dubowski JJ. (2010). Surface plasmon effects induced by uncollimated emission of semiconductor microstructures. Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials Vii, 7586
- Lepage D, Jimenez A, Carrier D, Beauvais J, Dubowski JJ. (2010). Hyperspectral imaging of diffracted surface plasmons. Optics Express, 18(26), p. 27327-27335.
- Lepage D, Dubowski JJ. (2009). Surface plasmon effects induced by uncollimated emission of semiconductor microstructures. Opt Express, 17(12), p. 10411-10418.
- Lepage D. & Dubowski JJ. Self-Referencing Integrated Biosensor Based On Surface Plasmon Resonance Mediated Photoluminescence. Patent Application, USPTO: 12/015.725 (2008), CIPO: CA2618268 (2008) et EPO: EP1956364 (2009).

## CHAPITRE 11 : Annexes

Les annexes I à III ont été jugées trop lourdes pour être incluses dans le présent document et sont rendues disponibles électroniquement via web. Des copies digitales, enregistrées des disques compacts, seront attachées aux versions papier de ce document.

### 11.1 Annexe digitale I : Principes de TRCWA

Cette annexe est divisée en deux parties. D'abord, un document, intitulé « *Annexe I\_Principes de TRCWA.pdf* » explique les principes de base derrière la méthode de calcul employée pour la prédiction et design des structures présentés à travers la thèse. Les mathématiques présentées ne font que survoler les principes derrière la méthode de RCWA, qui est amplement décrite dans la littérature présentée.

La deuxième partie de cette annexe est un fichier intitulé « *AnnexeI\_Exemple Numerique\_Principes de TRCWA.zip* » contenant trois programmes Matlab©. Ces derniers sont des exemples appliqués de la méthode de calcul employée. Le code présenté est amplement commenté afin qu'un lecteur possédant des connaissances du langage Matlab© puisse modifier et/ou utiliser la méthode employée.

[Télécharger l'Annexe digitale I ici](#) et les [Exemples numériques Matlab© ici](#).

### 11.2 Annexe digitale II : Manuel de l'utilisateur HIPLM

Le manuel de l'utilisateur HIPLM est un document couvrant plusieurs aspects de la microscopie hyperspectrale, allant de l'utilisation simple du système à la description de chacun des sous-modules optiques. Le fichier intitulé « *AnnexeII\_Manuel usager HIPLM.pdf* », est rédigé en anglais puisque la majorité des usagers ne sont pas francophones. La démarche à suivre pour effectuer des mesures dans le mode d'imagerie conjuguée (SPR) y est plus amplement décrite. Les pièces employées à la construction du système sont aussi listées en fonction des différents modules, afin que le gestionnaire de laboratoire puisse les remplacer au besoin.

[Télécharger l'Annexe digitale II ici](#)

### 11.3 Annexe digitale III : Vidéos d'adsorption

L'annexe III est un fichier intitulé « *AnnexeIII\_Adsorption videos.zip* » contenant les vidéos d'adsorption de la BSA et du virus d'influenza H3N2, décrit en plus amples détails à l'intérieur du Chapitre 7.

[Télécharger l'Annexe digitale III ici](#)