



Doctoral Thesis

A Combined Electrical, Plasmonic and Fluidic Measurement System for Metal Nanostructure based Ion Sensing

Author(s):

Dielacher, Bernd K.

Publication Date:

2015

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010414691> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Doctoral Thesis ETH No. 22493

A Combined Electrical, Plasmonic and Fluidic
Measurement System for Metal Nanostructure based
Ion Sensing

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

BERND KLAUS DIELACHER
MSc, Vienna University of Technology
born on January 25, 1981
citizen of Austria

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. János Vörös, examiner
Dr. Matthias Streiff, co-examiner
Dr. Yasin Ekinci, co-examiner

January, 2015

Abstract

Today, the development of new (bio-) chemical sensor concepts plays a major role because of the increasing demand in industry, environmental monitoring, healthcare or chemical analysis. Electrochemical sensors are thereby among the most widespread chemical sensors due to their simplicity. Over the past years, nanotechnology played a major role in improving sensor designs and techniques. In general, nanoscale phenomena require a comprehensive understanding before they can be used in sensing applications. Complementary sensing concepts can thereby be highly attractive for identifying the relevant mechanisms. They can also gain additional information in practical sensor applications. Nowadays, optical and electrical sensing techniques represent by far the most popular concepts in research and industry. Especially electrochemical sensors are well suited for combination with optical methods. In addition, such nanotechnology based systems can be easily miniaturized. Today, most electrical sensing systems rely on semiconductors. Since metals are typically used as electrodes, transduction mechanisms based on metals provide a logical extension for electrochemical platforms. When approaching the nanoscale at least in one dimension, the resistance of the electrodes becomes immediately sensitive to surface perturbations. On the other hand, nanostructured metals can also provide highly sensitive surface detection schemes based on plasmon resonances. Within this thesis, an introduction to electrochemical sensors is given, and metal nanostructures are first reviewed with respect to their electrical and optical sensing capabilities. In particular, thin metal films with short range ordered nanoholes and metal nanowire arrays were chosen as the basis of this work to investigate their sensing possibilities based on resistance change and Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR). With these structures, the development and application of a combined electrical and optical measurement system, integrated into a microfluidic platform, is demonstrated.

Thin films with nanoholes were fabricated with colloidal lithography, whereas Extreme Ultraviolet Interference Lithography (EUV-IL) was used for the production of nanowire arrays. It is shown how these structures were integrated into a custom-made flow cell meeting the special requirements for simultaneous electrical and optical detection. A modular design with a reusable flow cell and an exchangeable sensor unit was chosen which included nine sensor elements, each individually addressable via fluid injection.

A theoretical treatment based on numerical simulations of the most relevant physical phenomena, including the electrical double layer, is given to enable a deeper understanding of electrochemical measurement data. Existing extensions of dilute solution theory were therefore used and

implemented into a finite element simulation framework based on the Poisson-Nernst-Planck (PNP) equations. In particular, unequal ion radii were included using different planes of closest approach at the solid-liquid interface. Furthermore, finite ion size was accounted for the effect of steric hindrance in solutions of higher concentrations and specific ion adsorption was implemented. With these extensions, the weaknesses of simple dilute solution theory were demonstrated and for the first time all of them were combined to simulations of typical electrochemical methods such as cyclic voltammetry or impedance spectroscopy.

The sensor system was developed with applications in physiological and environmental fluids in mind. These fluids often have a high salt concentration and contain ions that specifically adsorb onto the electrode. It is demonstrated that the developed measurement system is both, electrically and optically, highly sensitive to these adsorption effects. Therefore, it is a well suited platform for ion analysis. Resistance measurements of thin metal films were synchronized with cyclic voltammetry and different ion species were compared. The most dominant ion of physiological fluids, Cl^- , was then used in combined resistance and LSPR measurements with thin films with nanoholes. The measurements revealed exceptional high resistance changes of 26 % during potential cycling between ± 0.7 V. Corresponding LSPR resonance peak shifts of 7 nm were observed. In addition, an ideal linear relationship was found between the resistance change and the LSPR peak shift. This confirmed that the peak shift entirely originates from specific ion adsorption, as previously suggested with optical measurements only. Nanowire arrays showed a similar behavior and were in detail compared with thin films.

Finally, a simple and low cost sensing device is presented for the concentration analysis of the physiological relevant iodide. It is based on iodide induced electrochemical etching of ultrathin gold films. The underlying mechanism is demonstrated by simultaneous cyclic voltammetry experiments and resistance change measurements in buffer solution. Limits of detection with resistance-based measurements have been achieved in the range of 1 μM ($127 \mu\text{g L}^{-1}$) for buffer solutions and 2 μM ($254 \mu\text{g L}^{-1}$) for lake water experiments. In addition, thin films with nanoholes were also tested for their suitability for optical iodide sensing based on LSPR.

Zusammenfassung

Heutzutage spielt die Entwicklung von neuen (bio-) chemischen Sensorkonzepten aufgrund des steigenden Bedarfs in der Industrie, in der Erfassung von Umweltdaten, im Gesundheitswesen oder der chemischen Analyse eine grosse Rolle. Dabei sind elektrochemische Sensoren wegen ihrer Einfachheit die am meisten verbreiteten chemischen Sensoren. Die Nanotechnologie hat in den letzten Jahren viel zur Verbesserung der Sensortechnik und deren Design beigetragen. Generell müssen Nano-Phänomene umfassend verstanden werden, bevor sie in Sensoren Anwendung finden können. Komplementäre Sensorkonzepte eignen sich dabei bestens zur Identifizierung relevanter Mechanismen. Auch in der praktischen Sensoranwendung können sie zusätzliche Informationen liefern. Heutzutage basieren die gängigsten Sensor-Konzepte in Forschung und Industrie auf optischen und elektrischen Verfahren. Gerade elektrochemische Sensoren eignen sich besonders für eine Kombination mit optischen Methoden. Zusätzlich können Nanotechnologie-basierte Systeme leicht miniaturisiert werden. Heutzutage basieren die meisten elektrischen Sensorsysteme auf Halbleitern. Da Metalle typischerweise auch als Elektroden benutzt werden, sind Metall-basierte Transduktionsmechanismen eine logische Erweiterung für elektrochemische Plattformen. Nähert man zumindest eine Dimension der Elektroden dem Nanobereich an, reagiert der Widerstand sofort sensitiv auf Oberflächen-Phänomene. Nanostrukturierte Metalle bieten auch Oberflächen-sensitive Detektionsverfahren, basierend auf Plasmonenresonanz. Im Rahmen dieser Arbeit wird zuerst ein Überblick über elektrochemische Sensoren gegeben und dann das Potential metallischer Nanostrukturen als elektrische und optische Sensoren herausgearbeitet. Im Speziellen wurden dünne Metallfilme mit nahgeordneten Nanolöchern und metallische Nanodraht-Arrays als Basis für diese Arbeit ausgewählt und deren Einsatzmöglichkeiten als Sensor, basierend auf Widerstandsänderung und lokalisierter Oberflächen-Plasmonenresonanz (LSPR), erforscht. Mit diesen Strukturen wurde die Entwicklung und Anwendung eines kombinierten elektrischen und optischen Messsystems sowie dessen Integration in eine Mikrofluidik-Plattform demonstriert.

Dünne Filme mit Nanolöchern wurden mit kolloidaler Lithographie gefertigt, wohingegen für die Produktion der Nanodraht-Arrays Extreme Ultraviolett Interferenz-Lithographie (EUV-IL) verwendet wurde. Es wird gezeigt wie diese Nanostrukturen in eine individuell gefertigte Flusszelle integriert wurden, welche den speziellen Anforderungen der simultanen elektrischen und optischen Detektion gerecht wird. Dabei wurde ein modulares Design mit wiederverwendbarer Flusszelle und austauschbarem Sensor verwendet. Neun Sensorelemente können dabei durch Injektion von Flüssigkeit individuell adressiert werden.

Die relevantesten physikalischen Phänomene wie z. B. die elektrische Doppelschicht werden anhand numerischer Simulation erörtert, um ein vertieftes Verständnis elektrochemischer Messungen zu bekommen. Für die Finite-Elemente-Simulationen, welche auf den Poisson-Nernst-Planck (PNP) Gleichungen basieren, wurden existierende Erweiterungen der Theorie verdünnter Lösungen benutzt. Im Speziellen wurden durch unterschiedliche Minimalabstände zum Flüssigkeits-Festkörper-Interface verschiedene Ionenradien simuliert. Des Weiteren wurden die sterische Hinderung von Ionen bei hohen Konzentrationen sowie die spezifische Ionenadsorption berücksichtigt. Mit diesen Erweiterungen wurden die Schwächen der ursprünglichen Theorie verdünnter Lösungen demonstriert. Zum ersten Mal wurden all diese Erweiterungen kombiniert und in Simulationen typischer elektrochemischer Methoden, wie der zyklischen Voltammetrie oder der Impedanz-Spektroskopie, angewendet.

Das Sensorsystem wurde im Hinblick auf Anwendungen in physiologischen und Umwelt-Flüssigkeiten konzipiert. Diese haben oft eine hohe Salzkonzentration und beinhalten Ionen, welche spezifisch an der Oberfläche der Elektroden adsorbieren. Es wurde gezeigt, dass das entwickelte Messsystem elektrisch wie auch optisch hoch sensitiv auf solche Adsorptionseffekte reagiert und sich diese Plattform daher sehr gut für die Ionenanalyse eignet. Widerstandsänderungen dünner Metallfilme aufgrund spezifischer Ionen-Adsorption wurden anhand von verschiedenen Ionen mittels synchronisierter zyklischer Voltammetrie gezeigt. Das in physiologischen Flüssigkeiten am meisten vorhandene Ion, Cl^- , wurde dann in kombinierten Widerstands- und LSPR-Messungen an dünnen Filmen mit Nanolöchern verwendet. Die Messungen zeigten aussergewöhnlich hohe Widerstandsänderungen von 26 % während Spannungszyklen zwischen ± 0.7 V. Dabei konnten entsprechende Verschiebungen des LSPR-Maximums von 7 nm gezeigt werden. Zusätzlich wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Widerstandsänderung und Verschiebung des LSPR-Maximums festgestellt. Dies bestätigte die Annahme vorangegangener rein optischer Messungen, dass LSPR-Verschiebungen gänzlich von der spezifischen Ionen-Adsorption herrühren. Experimente mit Nanodraht-Arrays zeigten ein ähnliches Verhalten und wurden im Detail mit dünnen Filmen verglichen.

Zum Schluss wird ein einfacher und kostengünstiger Sensor für die Konzentrationsanalyse des physiologisch relevanten Iodids präsentiert. Dieser basiert auf Iodid-induziertem elektrochemischem Ätzen von ultradünnen Goldfilmen. Der zugrundeliegende Mechanismus wird durch simultan durchgeführte Experimente mit zyklischer Voltammetrie und Widerstandsmessung in Bufferlösung demonstriert. Basierend auf der Widerstandsmessung wurden Detektionslimite im Bereich von $1 \mu\text{M}$ ($127 \mu\text{g L}^{-1}$) für Bufferlösungen und $2 \mu\text{M}$ ($254 \mu\text{g L}^{-1}$) für Seewasser erreicht. Zusätzlich wurden auch dünne Filme mit Nanolöchern auf ihre Eignung als optischer Iodid-Sensor basierend auf LSPR getestet.