

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA



**Nuevos avances en plataformas
plasmónicas de nanopartículas de
galio y sus aplicaciones**

Tesis doctoral

por

Sergio Catalán Gómez

Madrid, Diciembre 2018

Nuevos avances en plataformas plasmónicas de nanopartículas de galio y sus aplicaciones

Tesis presentada en el
Departamento de Física Aplicada,
Universidad Autónoma de Madrid

por

Sergio Catalán Gómez

para la obtención del título de doctor
bajo la supervisión de los directores:

Doctor Jose Luis Pau Vizcaíno

Doctor Andrés Redondo Cubero

Madrid, Diciembre 2018

Agradecimientos

Primeramente, me gustaría empezar este apartado con mis directores de tesis:

A ti, Jose Luis, te agradezco infinitamente la oportunidad que me diste de realizar este doctorado y la confianza que depositaste en mi desde el primer momento. He aprendido mucho de ti y creo que eres un ejemplo a seguir. Has sabido llevar la dirección de este doctorado con mucha inteligencia y sin lugar a dudas creo que un alto porcentaje de mi éxito es gracias a ti.

A ti, Andrés, me gustaría agradecerte toda la paciencia que has tenido durante esta tesis. Creo que eres el que más me ha sufrido día a día a pesar de que he tenido, como dices tú, una tesis “dulce”. Eres la persona que más me ha enseñado y no solo de ciencia sino también en el ámbito lingüístico. Espero estar y haber estado a la altura como tu primer doctorando.

Deseo de corazón que mi futuro esté ligado al vuestro porque aún me queda mucho por aprender.

Me gustaría dar las gracias a mis compañeros del laboratorio ELYSE por ser partícipes de esta aventura y por el apoyo dado durante estos tres años. Todos ellos suman para crear el ambiente de trabajo tan increíble que tenemos y que claramente ha ayudado para la realización de esta tesis. Gracias a Gema por su alegría infinita “pese a todas sus circunstancias”, a Flavio por sus conversaciones filosóficas interminables y por los momentos increíbles en los congresos, a Nuri por su cordura y apoyo constante, a Celia, a Juan Piqueras por su liderazgo durante tantos años y a Antonio por ser como es. También debo agradecer a Marichu y Manolo por ayudarme a comprender de una vez por todas cómo funciona el elipsómetro del laboratorio.

Además, me gustaría resaltar el compromiso y la dedicación de Pedro y Edu para con el laboratorio. Sois dos piezas indispensables aquí y espero que así sea mucho tiempo. Gracias por vuestra disponibilidad diaria.

Part of this thesis work was carried out during the stay of three months at the University of Alabama (USA). Thus, I would like to acknowledge Prof. Kung and Prof. Kim to accept me in their research group. You both allowed me to live an unforgettable

experience and I will be always grateful for that. In addition, I felt at home there because of the support of Sourav and Joe who helped me with me daily stuff.

También me gustaría agradecer a todos los investigadores colaboradores que han participado de alguna manera en la consecución de los resultados de esta tesis. A Luis Vázquez por las medidas de AFM y las discusiones profundas, a Alicia de Andrés por las medidas de PL, a Emilio Nogales por las medidas de CL y EDX, a Isi por las tantas medidas de SEM y a Javier Palomares por las medidas tan rigurosas de XPS. Del mismo modo quiero agradecer a Encarnación Lorenzo y su grupo de Química Analítica, especialmente a María Briones, ya que me han introducido a ese mundo tan diferente al nuestro y que dio su fruto como trabajo en un congreso internacional. Gracias también al departamento de Física Aplicada por haber sido testigo de este trabajo.

Si retomo a mis orígenes, debo agradecer a Adrián Hierro por haber despertado mi interés en la Física con sus asignaturas en el grado de Ingeniería de Materiales y a José María Ulloa por iniciarme en el mundo de la investigación a través del trabajo de fin de grado que realicé en mi último año de carrera.

Por supuesto, quiero dar unas gracias enormes a mi familia por haber respaldado todos mis estudios. Sin vosotros no hubiera podido llegar hasta aquí. Especialmente a mi padre por su insistencia en que se aprende escuchando en clase y a mi madre por motivarme a estudiar sólo lo que me gustase.

También quiero agradecer al Ministerio de Educación y Competitividad por el contrato FPI del que he disfrutado durante estos tres años a través del proyecto CTQ2014-53334-C2-2-R y a la Comunidad de Madrid por el proyecto S2013/MIT-3029 en el que he colaborado.

Por último, me gustaría agradecer a la persona que me ha apoyado anímica y emocionalmente durante esta tesis no solo de lunes a viernes, sino 365 días al año (366 en 2016 que fue bisiesto). Ella ha aguantado mis nervios, mi hipocondría, mi hiperactividad, mis cambios de humor (exponencialmente aumentados por el efecto de la cafeína) y mis demasiadas horas de trabajo. Te doy las gracias por ello y por lo que pueda venir. Esta tesis, Andrea, te la dedico a ti.

Resumen

El objetivo principal de esta tesis es la mejora de las propiedades de las nanopartículas plasmónicas de Ga con el fin de avanzar en sus aplicaciones. Las nanopartículas metálicas han recibido una enorme atención en las últimas décadas por sus excelentes propiedades plasmónicas, pero ciertos metales todavía permanecen relativamente inexplorados, suponiendo un reto tecnológico. Entre ellos, el galio ha destacado como una alternativa atractiva a los metales nobles por dos razones. La primera son sus interesantes propiedades ópticas, que permiten modificar la resonancia plasmónica con el tamaño de las nanopartículas desde el UV hasta el IR, pudiendo albergar campos eléctricos intensos en sus vecindades. La segunda razón es la multitud de aplicaciones prácticas entre las que destacan su uso en biosensores ópticos y en espectroscopias Raman y fluorescencia mejoradas en superficie (SERS y SEF). En esta tesis se abordan tres problemas físicos concretos de estas nanopartículas.

Una de las particularidades de las nanopartículas de Ga es que presentan una estructura núcleo-corteza como consecuencia de su oxidación en condiciones ambientales. Sin embargo, no se han estudiado hasta ahora las repercusiones de esta estructura en las propiedades de las NPs. En este trabajo se investigará detalladamente la modificación y estabilidad de esta estructura núcleo-corteza por medios térmicos. Se han estudiado las propiedades ópticas, estructurales, composicionales y mecánicas de las nanopartículas por medio de diversas técnicas tras ser sometidas a tratamientos térmicos. Del análisis de las propiedades ópticas mediante elipsometría hemos encontrado que la resonancia plasmónica transversal se puede desplazar hacia el rojo de manera muy controlada varias decenas de nanómetros sin experimentar demasiada atenuación de la señal, en buen acuerdo con simulaciones de aproximación de dipolos discretos. Este hecho supone un nuevo método de sintonización de la resonancia a bajas temperaturas como consecuencia del incremento del óxido. Se han explorado los límites de operación de las nanopartículas a altas temperaturas, demostrando que su temperatura crítica de ruptura depende del tamaño. Al mismo tiempo, se ha conseguido formar nanopartículas pequeñas compuestas totalmente de óxido de Ga. Por último, la utilización de las nanopartículas modificadas térmicamente se ha probado con éxito funcionalizando su superficie con una capa autoensamblada, primer paso para el desarrollo de un biosensor.

Otro de los retos de las nanopartículas de galio, quizá el más importante, es la consecución de distribuciones uniformes de tamaño. Debido a la rápida coalescencia del galio, el crecimiento de nanopartículas por métodos físicos suele producir sistemas con distribuciones no uniformes de tamaño, lo que afecta a la resonancia plasmónica. En esta tesis se ha prestado especial atención a este problema físico proponiendo un novedoso proceso tecnológico basado en el uso de plantillas de Al nanoestructurado como sustrato. Gracias a este método se puede limitar la coalescencia de las nanopartículas y se ha conseguido con éxito la producción de nanopartículas con distribuciones de tamaño uniformes y orden hexagonal. Asimismo, como consecuencia de la nanoestructuración del sustrato, las nanopartículas adquieren una geometría de tipo esférico en contraposición a las semiesféricas obtenidas de manera natural sobre otros sustratos. Este proceso permite una mejora enorme en la intensidad de la resonancia plasmónica, que se ve reforzada además por el acoplamiento derivado del orden como se ha demostrado mediante simulaciones.

Por último, se ha analizado con detalle la posibilidad de hibridar las nanopartículas de Ga con un material bidimensional: el MoS₂. La motivación ha sido doble: probar que las nanopartículas pueden integrarse adecuadamente sobre materiales 2D y mejorar la limitada luminiscencia del MoS₂ debido a su carácter de monocapa. Se ha conseguido el crecimiento de las nanopartículas de Ga sobre MoS₂ y se ha optimizado el aumento de la fotoluminiscencia obtenida tras sintonizar apropiadamente el tamaño de las nanopartículas. Se ha confirmado que las nanopartículas mejoran la intensidad de la luminiscencia a distintas longitudes de ondas por medio de técnicas de microscopia combinadas. Además, se ha demostrado mediante simulaciones que esta mejora tiene un origen plasmónico, lo que abre el camino para mejorar la luminiscencia de otros materiales bidimensionales de manera rápida, sencilla y económica.

Abstract

The main goal of the present thesis is the improvement of the properties of plasmonic Ga nanoparticles and their applications. The metallic nanoparticles have received a great deal of attention in the last decades due to their plasmonic properties; however, there are still certain metals that have not been deeply studied. Among others, Ga has been proposed as an alternative plasmonic material beyond the noble metals because of two main reasons. On the one hand, Ga nanoparticles have the capability to shift its plasmon resonance from the UV to the IR by changing size being able to show high electric fields in the surface vicinities. On the other hand, the multiple applications demonstrated such as optical biosensors, surface enhanced Raman scattering and surface enhanced fluorescence. In this thesis, we investigate Ga nanoparticle engineering by introducing thermal treatments, new methods for the production of uniform nanoparticle arrays and optically efficient hybrids of nanoparticles and 2D materials.

One of the attributes of Ga nanoparticles is that they exhibit a core-shell structure as a result of its natural oxidation in ambient conditions. However, until now the consequences of this structure on the plasmonic properties have been scarcely studied. In this work, we investigate in detail the modification and stability of this core-shell structure by thermal treatment in oxidizing conditions. The mechanical, structural, compositional and optical properties of the Ga nanoparticles have been studied as a function of the annealing temperature and time. From the analysis of the optical measurements by ellipsometry we have found that the peak wavelength of the transverse plasmonic resonance can be redshifted dozens of nanometers barely affecting the intensity in agreement with discrete dipole approximation simulations. These results support a new method to tune the plasmonic resonance at low temperatures as a consequence of the Ga oxide thickness increase. Furthermore, we have explored the operation limits of the Ga nanoparticles at high temperatures demonstrating that the breakdown temperature of the core-shell structure depends on the nanoparticle size. Similarly, we have achieved a total oxidation of the Ga nanoparticles to form gallium oxide. Finally, the use of the previously annealed Ga nanoparticles has been tested through the functionalization with a self-assembled monolayer, which is the first step for the development of a biosensor.

Another challenge regarding the Ga nanoparticles is to achieve a uniform size distribution. Due to the coalescence mechanism, the growth of Ga nanoparticles by

physical methods produces non-uniform size distributions that affect the plasmonic resonance. In this thesis, we deal with this technological problem by using a nanostructured Al template grown by a two-step procedure. Thanks to this template, the nanoparticle coalescence takes place within the Al pits achieving the production of hexagonally ordered nanoparticle arrays with uniform size distributions. Furthermore, the nanoparticle geometry changes to spherical-like in contrast to the hemispherical shape typically formed in other substrates. Moreover, it is observed from the optical measurements that the plasmonic resonance intensity is highly increased in the case of the ordered distributions mainly due to the control of the plasmonic coupling demonstrated with simulations.

Finally, we have explored the hybridization of Ga nanoparticles with a bidimensional material: the MoS₂. We had a double motivation: testing the coupling between both materials and the enhancement of the MoS₂ luminescence that is limited due to its monolayer character. We have achieved a successful hybridization of both materials and we have optimized the enhancement of the MoS₂ photoluminescence intensity through tailoring the nanoparticle size. This intensity enhancement has been confirmed with different excitation wavelengths. Furthermore, the simulations demonstrate that the enhancement is due to the plasmonic effect what paves the way to the use of Ga nanoparticles for the improvement of other bidimensional materials in a simple and cost effective manner.

Abreviaturas

AAO	Óxido de aluminio anodizado
AFM	Microscopía de fuerzas atómicas
CL	Catodoluminiscencia
CVD	Depósito químico en fase vapor
DDA	Aproximación de dipolos discretos
EDX	Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva
EELS	Espectroscopía electrónica de pérdidas de energía
EF	Factor de mejora de la intensidad de PL o Raman
FWHM	Anchura a media altura
Ga	Galio
KPFM	Microscopía de fuerzas por sonda Kelvin
LSPR	Resonancia plasmónica superficial localizada
MBE	Epitaxia de haces moleculares
MCH	6-Mercapto-1-hexanol
MoS₂	Disulfuro de molibdeno
NPs	Nanopartículas
PL	Fotoluminiscencia
RPH	<i>Reversal of polarization handedness</i>
RT	Temperatura ambiente (~25 °C)
SAM	Monocapa autoensamblada
SE	Espectroscopía elipsométrica
SEF	Fluorescencia mejorada en superficie
SEM	Microscopía electrónica de barrido

SERS	Espectroscopía Raman amplificada en superficie
SP	Plasmón superficial
SPR	Resonancia plasmónica superficial
sscm	Centímetro cúbico estándar
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
XRD	Difracción de rayos X

Índice

Resumen	I
Abstract	III
Abreviaturas	V
Índice	VII
1. Introducción	1
1.1 Introducción a la plasmónica.....	1
1.2 Interés de los metales plasmónicos del grupo III.....	6
1.3 Crecimiento y propiedades de las nanopartículas de galio.....	9
1.4 Aplicaciones de las nanopartículas de galio.....	13
1.5 Materiales 2D: MoS ₂	15
1.6 Objetivos y estructura de la tesis.....	16
1.7 Referencias.....	17
2. Técnicas y métodos	25
2.1 Técnicas de crecimiento y tratamientos térmicos.....	25
2.1.1 Evaporación térmica.....	25
2.1.2 Depósito químico en fase vapor.....	27
2.1.3 Horno para tratamientos térmicos.....	28
2.2 Técnicas de caracterización.....	28
2.2.1 Estructurales y morfológicas.....	28
2.2.1.1 Técnicas de microscopía.....	28
2.2.1.2 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	31
2.2.1.3 Difracción de rayos X.....	33
2.2.2 Ópticas.....	34
2.2.2.1 Espectroscopia elipsométrica.....	34
2.2.2.2 Fotoluminiscencia y espectroscopia Raman.....	38
2.3 Métodos de simulación basados en aproximación de dipolos discretos.....	40
2.4 Referencias	43

3. Modificación y control de estructuras núcleo-corteza en nanopartículas de galio	45
3.1 Evaporación y tratamientos térmicos en atmósfera oxidante.....	45
3.2 Cambios morfológicos tras los recocidos.....	46
3.3 Sintonización de la energía del plasmón.....	49
3.4 Aumento de la corteza de óxido tras los recocidos.....	51
3.4.1 Existencia de subóxidos nativos.....	56
3.4.2 Cambio de las propiedades elásticas.....	59
3.5 Propiedades ópticas a partir de simulaciones con DDA.....	66
3.6 Estimación del espesor de óxido a partir del DDA y modelos cinéticos de crecimiento.....	70
3.7 Aumento de la estabilidad óptica en solución.....	73
3.8 Aumento de la sensibilidad en la funcionalización.....	74
3.9 Conclusiones.....	78
3.10 Referencias.....	79
4 Estabilidad térmica de la estructura núcleo-corteza	83
4.1 Ruptura de nanopartículas de gran tamaño.....	83
4.2 Estudio de la temperatura de ruptura en función del tamaño de las nanopartículas.....	88
4.3 Oxidación completa de nanopartículas pequeñas sin ruptura.....	90
4.4 Mejora de la sintonizabilidad.....	92
4.5 Conclusiones.....	95
4.6 Referencias.....	96
5 Nanopartículas esféricas ordenadas con distribuciones uniformes	97
5.1 Preparación de sustratos nanoestructurados de aluminio.....	97
5.2 Formación de nanopartículas esféricas ordenadas.....	99
5.3 Mejora de las propiedades plasmónicas en el visible.....	103
5.4 Origen de la banda plasmónica en estructuras ordenadas.....	105
5.5 Mejora de las propiedades plasmónicas en el ultravioleta e infrarrojo.....	111
5.6 Resumen de la mejora plasmónica.....	115
5.7 Conclusiones.....	116
5.8 Referencias.....	117

6	Hibridación de MoS₂ con nanopartículas de galio	121
6.1	Depósito de nanopartículas de galio.....	121
6.2	Propiedades ópticas tras la hibridación.....	123
6.3	Influencia de la posición de la resonancia plasmónica.....	126
6.4	Origen de la mejora.....	129
6.5	Conclusiones.....	135
6.6	Referencias	136
7	Conclusiones y trabajo futuro	139
7.1	Conclusiones.....	139
7.2	Trabajo futuro.....	142
7.3	Conclusions.....	145
7.4	Future work.....	148
	Apéndice A: Guía DDSCAT 7.3.0	151
	Apéndice B: Publicaciones y contribuciones a congresos	155

Capítulo 1

Introducción

En este primer capítulo se tratará de poner en contexto la tesis doctoral. Primeramente, introduciendo la plasmónica que es el tema principal de la tesis y cuya contribución para el desarrollo de múltiples disciplinas en el ámbito de la ciencia es de gran impacto en la actualidad. Definiremos esta rama de la Física y se expondrán ciertos aspectos teóricos indispensables para el entendimiento de la tesis. Se continuará con la descripción de algunos de los metales plasmónicos disponibles atendiendo a su región espectral de actividad y focalizándonos en sus ventajas y desventajas. A continuación, se tratará el material escogido de los anteriores y común en todos los capítulos de esta tesis: el galio (Ga). Se describirá el crecimiento para la obtención de nanopartículas (NPs) basadas en este material además de sus propiedades y aplicaciones principales. Asimismo, se realizará un repaso del estado del arte de las publicaciones sobre este material. En el siguiente apartado se introducirán los materiales 2D. En concreto el disulfuro de molibdeno (MoS₂) que se utilizará en el Capítulo 6 junto al Ga. Finalmente en el último apartado, se establecerán los objetivos principales de la tesis a la par que su estructura.

1.1 Introducción a la plasmónica

La interacción de la luz con la materia ha sido uno de los campos de la ciencia más estudiados durante el último siglo. Desde que Gustav Mie publicó en 1908 un artículo donde reportaba propiedades ópticas sorprendentes en coloides^[1], la plasmónica ha despertado mucho interés en la comunidad científica.

La plasmónica es una rama de la física que trata la interacción de la luz con la materia mediante la resolución de las ecuaciones de Maxwell. Para el caso de un metal, las propiedades se pueden explicar bajo un modelo denominado *plasma model* o modelo de Drude cuyo resultado principal es la función dieléctrica del material en cuestión. Ésta depende fuertemente de la frecuencia o energía de oscilación de la luz tal que:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \cdot \gamma \cdot \omega} \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

donde ω_p es la frecuencia de oscilación del plasma de electrones y γ es la frecuencia de colisión de los electrones que típicamente es del orden de cientos de THz. El plasma en este contexto se considera un gas de electrones libres con una densidad de electrones (n) y masa efectiva específica (m^*) que oscila a una ω_p característica de cada material y sigue la expresión:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m^*}} \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

De la Ecuación 1.1 se puede extraer la parte real (ϵ_1) y parte imaginaria (ϵ_2) de la función dieléctrica. Un ejemplo representativo de ambas funciones que siguen el modelo de Drude se presenta en la Figura 1.1 mediante la medida experimental de la función dieléctrica del In en volumen^[2]. De manera general, los materiales plasmónicos se caracterizan por tener una parte real negativa y una parte imaginaria positiva, pero con valores cercanos a cero. La mayoría de materiales que cumplen estas características son metales^[2,3] como el Au, Ag etc, aunque algunos semiconductores también pueden cumplir estos requisitos cuando su dopaje es muy pesado como el InGaAs^[4,5].

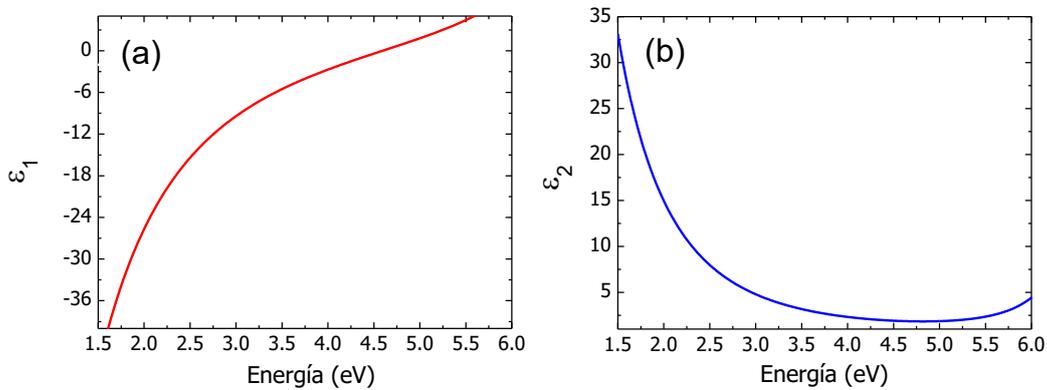


Figura 1.1: Medidas de las constantes dieléctricas del In tomadas de la referencia [2]. (a) Parte real y (b) parte imaginaria.

Los plasmones se definen como una cuasipartícula que proviene de la cuantización de las oscilaciones del plasma y fue primeramente postulada por Pines y Bohm^[6]. Para poder excitarlos es necesario acoplar la luz con la materia. Un método es el acoplamiento de la luz con capas finas metálicas mediante un prisma^[7]. Así, se forman ondas evanescentes o plasmones superficiales (SPs de sus siglas en inglés *surface plasmons*) a través del metal que se propagan y resultan en una fuerte absorción de la luz a la energía en la cual oscilan

los plasmones (resonancia). En este caso la luz queda acoplada y se propaga cientos de nanómetros a lo largo del metal.

Otro tipo de resonancia plasmónica es la localizada que tiene lugar en nanoestructuras^[8]. En este caso, el acoplamiento de la luz con la materia no precisa de elementos acopladores externos. Así, la luz se confina y acopla en los alrededores de las nanoestructuras dando lugar a plasmones superficiales localizados (LSPs de sus siglas en inglés localized surface plasmons). La longitud de propagación en los LSP es mucho menor que en los SP, del orden de nanómetros. En esta tesis, nos vamos a focalizar en el estudio de los últimos en NPs.

Las propiedades plasmónicas de las NPs metálicas han sido utilizadas desde la edad de Bronce para el coloreado de cristales^[9], por supuesto desconociendo el significado físico. La copa de Licurgo (siglo IV) es seguramente el objeto antiguo más famoso que alberga NPs plasmónicas en su superficie decorada^[10].

Para entender cómo son las resonancias de los LSP en una NP, se ha utilizado la Figura 1.2 donde la NP se presenta como una red de núcleos iónicos (esferas azules) con electrones (esferas blancas) que se mueven casi libremente en su interior (plasma de electrones).

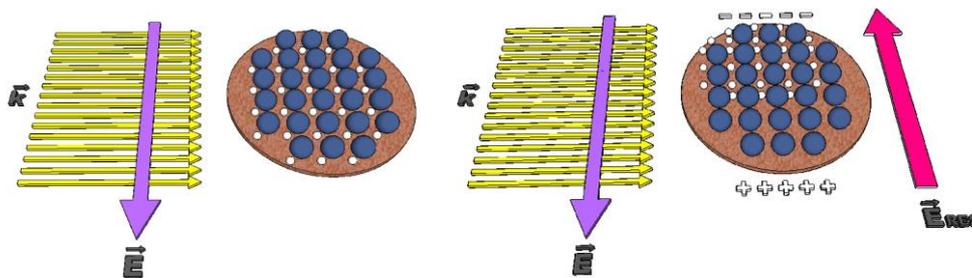


Figura 1.2: Esquema de las resonancias LSPs dónde se observa la interacción de la luz con una NP compuesta por una red de núcleos iónicos con electrones libres.

Cuando un campo electromagnético incide sobre esta NP, los electrones se desplazan hacia la superficie de la NP produciendo una carga neta positiva y negativa en lados contrarios de la NP como se observa en la Figura 1.2 de la derecha. Esta separación de cargas resulta en la creación de un dipolo. Este dipolo creará a su vez un campo eléctrico contrario al incidente (E_{RES} en la figura) que tratará de retraer los electrones a la posición inicial de equilibrio. Es fácil de entender que, si el campo eléctrico externo es alternante,

las cargas móviles oscilarán a una cierta frecuencia. Esta frecuencia ya se mencionó anteriormente y es la frecuencia del plasma (ω_p), también conocida como la frecuencia en volumen.

En términos de energía, un proceso plasmónico es una conversión de energía electromagnética de la luz incidente a energía cinética de los electrones. Este movimiento de electrones resulta en una acumulación de carga en la superficie de la NP que a su vez produce un campo eléctrico intenso que se extiende más allá de la geometría de la NP. La consecuencia directa de esta extensión es que la NP dispersa y absorbe la luz en un área mayor que uno. En la práctica, para cuantificar este área se utiliza el parámetro denominado como sección eficaz de extinción (σ_{ext}). Es decir, una $\sigma_{ext} > 1$ indica que la NP absorbe en un mayor volumen que su propia geometría. Este hecho, hace que los SPs sean únicos en comparación con otros procesos ópticos como transiciones electrónicas en semiconductores o absorciones asociados a defectos en sólidos o tierras raras entre otros.

El análisis de las ecuaciones de Maxwell para una NP esférica fue calculada a principios de los años 90^[11] incluyendo condiciones de contorno y asumiendo que las NPs no interactuaban entre sí. Mediante la aproximación dipolar, que asume que el tamaño de la NP es más pequeño que la longitud de onda de la luz (λ), se puede llegar a la resolución de las ecuaciones que dan lugar a la expresión de la σ_{ext} :

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 \cdot R^3 \cdot \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_m^2} \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

Siendo R el radio de las NPs y ϵ_m la constante dieléctrica del medio. Como se puede observar en la ecuación, en un medio como el aire donde $\epsilon_m = 1$, si la parte real de la función dieléctrica (ϵ_1) es cercana a -2, la σ_{ext} crece. Esta condición se llama la condición de Fröhlich^[12] y es comúnmente utilizada para identificar la máxima energía de los LSPs en distintos metales.

A partir de la σ_{ext} se puede obtener la eficiencia de extinción (Q_{ext}) si se normaliza por el área de la NP. Análogamente, se obtiene la Q_{abs} y la Q_{scat} cuya suma dan lugar a la Q_{ext} . La Q_{ext} en función de la frecuencia de oscilación de una NP se puede comparar con la amplitud de un oscilador armónico. Como veremos en la sección de resultados, las medidas por espectroscopía óptica darán lugar a resonancias similares a estos espectros. La intensidad y la anchura de estas resonancias suelen ser proporcionales a factores intrínsecos del material en cuestión, no obstante, como veremos en esta tesis, también son

dependientes de la forma, tamaño y aglomeración de las NPs. Una referencia que relata de una manera cualitativa los LSPRs es la [8] mientras que información más extensa se puede encontrar en la referencia [11].

Antes de continuar con la siguiente sección, es importante explicar las limitaciones de la teoría o aproximación dipolar. Una de las suposiciones de la teoría es que el tamaño de la NP es más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente. Sin embargo, en muchos casos prácticos, el tamaño de las NPs es del orden que la longitud de onda de oscilación de los SPs. Lo que ocurre espacialmente es muy fácil de entender con la imagen de la Figura 1.3.

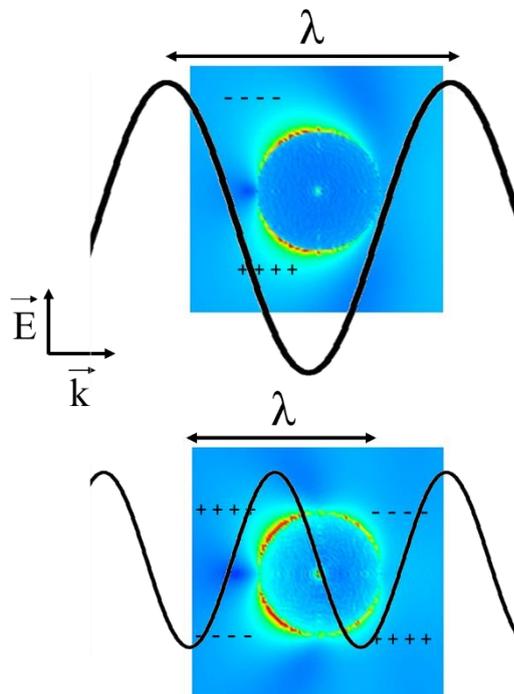


Figura 1.3: Distribución de la carga eléctrica en la superficie de una NP de tamaño menor (izquierda) y parecido (derecha) que la longitud de onda de la luz.

Cuando el tamaño de la NP es más pequeña que la longitud de onda de la luz, nos encontramos en la aproximación dipolar y como se observa en la imagen superior de la Figura 1.3 se forma un único dipolo con cargas positivas y negativas a ambos lados de la NP. Sin embargo, cuando la longitud de onda es del mismo orden que el tamaño de la NP, cabe esperar modos de oscilación de mayor orden, conocidos como multipolos. En la imagen inferior de la Figura 1.3 se muestra un ejemplo de una oscilación cuadrupolar. Los multipolos resuenan a una mayor frecuencia de oscilación y por ello aparecen en el espectro de extinción o absorción a una menor longitud de onda. Debido a que la energía

del haz incidente se reparte en los distintos modos polares, la intensidad del dipolo disminuye, característica no deseable en la mayoría de las aplicaciones. Por ello, aunque se han demostrado aplicaciones con multipolos^[13,14], en la mayoría de los trabajos relacionados con la plasmónica se intenta trabajar con tamaños de NP dentro de la aproximación dipolar.

Otro de los factores que la teoría de Mie y la aproximación dipolar no tienen en cuenta es la interacción entre NPs. Como ya se explicó anteriormente, el campo eléctrico creado por la acumulación de carga en la superficie de las NPs se extiende más allá de las dimensiones de estas y por ello la σ_{ext} es mayor que la unidad. Entonces, si ubicásemos dos NPs próximas entre sí, sería lógico pensar que los campos electromagnéticos de ambas interaccionen entre sí de alguna manera. En la literatura, a esta interacción se la denomina acoplamiento plasmónico y es uno de los fenómenos más estudiados de los últimos años^[13,15,16]. De manera general se puede afirmar que este acoplamiento produce un corrimiento hacia el rojo del máximo de la resonancia plasmónica. Es importante resaltar que el acoplamiento es muy sensible a la distancia entre estas NPs ya que el campo eléctrico producido por una NP depende como $1/r^2$ siendo r la distancia desde la NP.

Por último, consideramos sustancial resaltar la multitud de aplicaciones que se han desarrollado basadas en la plasmónica. Las NPs permiten concentrar, amplificar y manipular la luz en la nanoscala a través de los LSPRs lo que proporciona un método para mejorar o activar procesos ópticos de una manera controlada. Destaca el campo de la biomedicina dónde la NPs pueden actuar para la detección de mutaciones de ADN^[17], para el etiquetado o reconocimiento de células cancerígenas^[18,19], hipertermia^[20] o el biosensado de diferentes analitos^[21]. Además, las NPs plasmónicas también destacan por sus aplicaciones en el campo de la energía especialmente en fotovoltaica^[22,23] o fototérmica^[24], o por su actividad catalítica^[25].

1.2 Interés de los metales plasmónicos del grupo III

En esta sección se resumirán las ventajas y desventajas de los principales metales plasmónicos focalizándonos en los metales del grupo III.

Primeramente, es importante hablar del Au y la Ag ya que son considerados los metales plasmónicos por excelencia y la mayoría de trabajos en la literatura tratan sobre ellos. La razón reside en que presentan una σ_{ext} muy alta lo que implica que los campos eléctricos acoplados en las vecindades de las NPs se extienden mucho espacialmente

debido a su alta intensidad. Además, ambos metales son considerados metales nobles. La mayor desventaja de estos metales es que su actividad plasmónica está limitada a la región VIS-IR.

Además del Au y la Ag, otros metales alcalinos como el K, Li, Na presentan también σ_{ext} altas en el VIS, sin embargo, estos son más reactivos por lo que no es habitual su uso. El Cu también presenta actividad en la región VIS, sin embargo, posee también en esta región transiciones intrabanda que atenúan mucho su resonancia plasmónica.

Para justificar en que región del espectro electromagnético se encuentra la mayor actividad de algunos de los metales plasmónicos hemos utilizado la condición de Fröhlich extraída de la ecuación 1.3. En la Figura 1.4 (a) y (b) se representa la función dieléctrica real e imaginaria, respectivamente, para los siguientes metales: Au, Ag, In y Ga. La condición de Fröhlich se cumple cuando $\epsilon_1 = -2$ (zona gris en (a)). Para el Au y la Ag, esta condición se cumple para 2.5 eV (496 nm) y 3.5 eV (354 nm). Esas energías son las máximas a las cuales pueden presentar resonancias plasmónicas siendo por tanto la región VIS la más apropiada para el desarrollo de aplicaciones para estos dos metales. Sin embargo, el Ga y el In cumplen la condición de Fröhlich a mayores energías ~ 4.25 eV (290 nm) en el UV B por ello son considerados materiales plasmónicos más apropiados para el UV cercano.

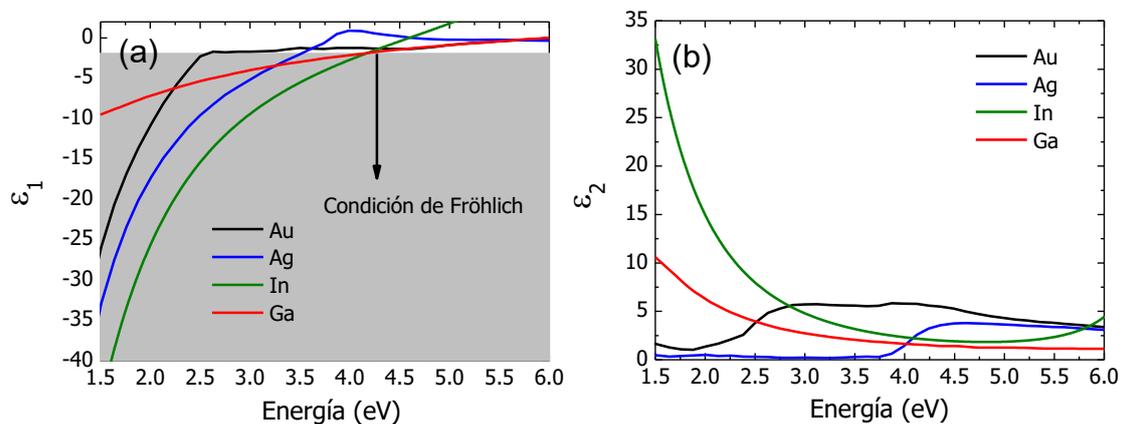


Figura 1.4: Medidas experimentales de la parte real (a) y parte imaginaria (b) de la constante dieléctrica de diferentes metales. La zona gris en (a) indica todos los valores para $\epsilon_1 < -2$ para los cuales se cumple la condición de Fröhlich.

Además del requisito de $\epsilon_1 < 0$ para ser un material plasmónico^[26], este debe tener pocas pérdidas en la región deseada. Estas se evalúan típicamente mediante el análisis de la parte imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_2). En la Figura 1.4 (b) se presenta este

parámetro de nuevo para los metales enunciados. Se puede observar como el Au tiene un ϵ_2 muy bajo para energías menores 2.5 eV mientras que la Ag hasta casi 4 eV. A mayores energías, ambos tienen valores de ϵ_2 mayores indicando pérdidas por absorción en el material. Estas mayoritariamente son debidas a transiciones intrabanda e interbanda^[27]. Por otra parte, el In y el Ga presentan valores bajos de ϵ_2 (especialmente el Ga) en un mayor rango de energías incluyendo la región UV lo que permite albergar la resonancia plasmónica.

En cuanto a la región UV, además del Ga e In ya expuestos, otros metales como el Al, el Mg, el Pt, el Pd o el Rh presentan actividad plasmónica^[2,8,26,28-32]. El Pt, Pd y Rh presentan un coste alto en comparación con los demás lo que dificulta su uso en la práctica. El Mg presenta valores de σ_{ext} muy altos pero es bastante sensible a la oxidación en condiciones ambientales^[28,29]. El óxido creado a temperatura ambiente (RT) en este metal tiene un espesor variable con el tiempo lo que produce una atenuación de la señal plasmónica.

Si nos focalizamos en los metales del grupo III de la tabla periódica, destacan el In, Al y Ga. En los tres casos, los óxidos creados en estos metales al exponerlos al ambiente son pasivantes y su espesor es limitante con el tiempo hasta alrededor de 1-3 nm^[28]. El Al tiene dos desventajas en comparación a los otros dos. La primera es que no forma NPs de manera autoensamblada y por tanto para formar nanoestructuras requiere de alguna técnica extra como litografía o el uso de una plantilla donde se creen patrones antes de su depósito^[33,34]. La segunda desventaja es que el Al presenta una transición interbanda alrededor de 800 nm (1.5 eV) lo que limita su uso en la región VIS^[35].

En cuanto a la comparación entre Ga e In, ambos metales poseen características muy similares. Sin embargo, en la Figura 1.4 (b) se pueden observar menores pérdidas (menor valor de ϵ_2) por parte del Ga en la región UV-VIS. Esto implicará que la intensidad de la resonancia será mayor en el Ga que en el In a medida que ésta se localice en la región IR-VIS.

Por consiguiente, excluyendo el Au y la Ag del estudio y teniendo en cuenta factores como coste, pérdidas del material, transiciones interbanda y rango de operación, el Ga presenta las mejores cualidades para convertirse en un material plasmónico óptimo en la región VIS y posiblemente de las mejores opciones en la región UV junto al Al.

1.3 Crecimiento y propiedades de la nanopartículas de galio

El Ga es un metal con una temperatura de fusión baja (~ 30 °C) que, en la forma de NP presenta sobreenfriamiento hasta temperaturas de -80 °C^[36]. Es decir, se presenta en estado líquido hasta esas temperaturas a pesar de estar por debajo de la temperatura de fusión. Por ello, las NPs que obtendremos durante toda la tesis se compondrán de un núcleo líquido a RT.

Las NPs de Ga se pueden obtener a partir de métodos físicos o químicos. Dentro de los físicos, se encuentran el depósito por epitaxia de haces moleculares^[37] (MBE) y la evaporación térmica por efecto Joule^[38]. Esta última es la empleada a lo largo de la tesis y permite depositar las NPs de una manera simple, rápida y económica en comparación con el MBE sin cambios significativos en el crecimiento de las NPs entre ambas técnicas. Las condiciones experimentales de la evaporación térmica se explicarán en el Capítulo 2 de Técnicas y métodos. Esta técnica de crecimiento permite depositar NPs de Ga en grandes cantidades y lo convierte en escalable desde un punto de vista industrial y es una de las razones para utilizarla. En cuanto a los métodos químicos, aunque menos comunes en la literatura, destacan la reducción de GaCl_3 ^[36] y el depósito químico en fase líquida a partir de compuestos orgánicos^[39], que tienen la particularidad de formar NPs esféricas.

El Ga y el In, son los únicos en comparación con todos los metales mencionados en la sección 1.2, que forma NPs de forma autoensamblada. Aunque no hemos encontrado un trabajo concluyente en la literatura, la tensión superficial parece ser la causante de este crecimiento tan peculiar^[40,41]. Además, este hecho ocurre de manera independiente del sustrato utilizado^[40,42].

A continuación, se explicará en detalle las consecuencias estructurales, morfológicas y ópticas del depósito por evaporación térmica. Las NPs depositadas por este método se forman mediante coalescencia por el cual las NPs en estado líquido crecen de dos maneras: o bien debido al Ga que llega proveniente de la fuente o bien al juntarse dos o más NPs adyacentes. Este procedimiento se expone con un esquema en la Figura 1.5 (a). Las NPs pequeñas coalescen entre ellas para formar NPs grandes. Se presenta la Figura 1.5 (b) para mostrar el momento en el cual dos NPs se encuentran muy cerca de coalescer y formar una única NP. Aunque no se muestra en la imagen, también se puede observar

por microscopía electrónica de barrido (SEM) zonas sin NPs debido a la huella que ha dejado una NP al ser arrastrada por otra NP después de coalescer.

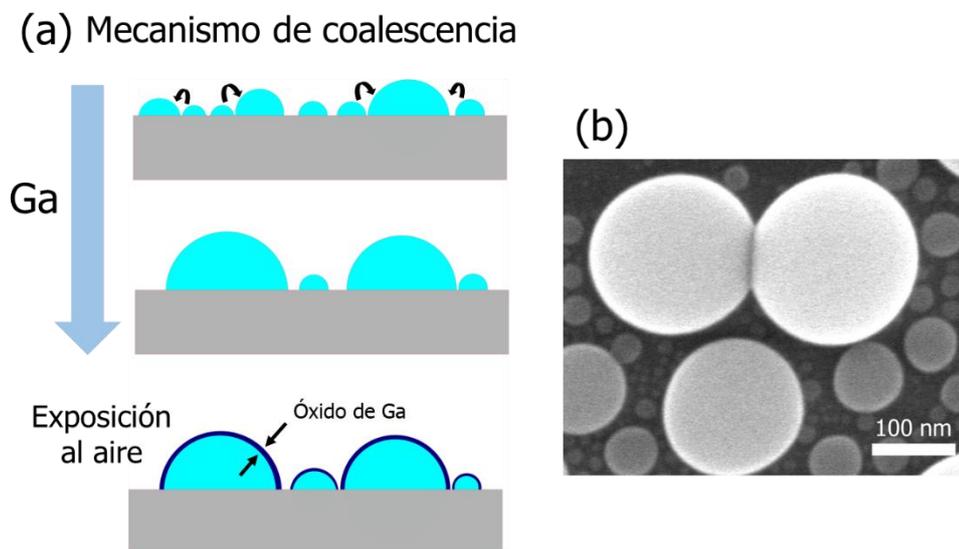


Figura 1.5: (a) Esquema representativo de la formación de las NPs por coalescencia. (b) Imagen de SEM de dos NPs adyacentes en el momento previo a su coalescencia para formar una única NP.

El resultado más común del método de coalescencia son NPs grandes rodeadas de NPs pequeñas formando una distribución con dos tamaños muy separados como se puede observar en la vista superior de SEM de la Figura 1.6 (a). En el histograma realizado en esta imagen (Figura 1.6 (b)) se obtienen multitud de tamaños de NP destacando dos rangos representados por dos funciones gaussianas dando lugar a una distribución bimodal. Tecnológicamente, la consecución de una distribución de NPs del mismo tamaño, es decir unimodal, es un desafío que sólo se ha tratado en la literatura para NPs de Ga depositadas por métodos químicos^[36].

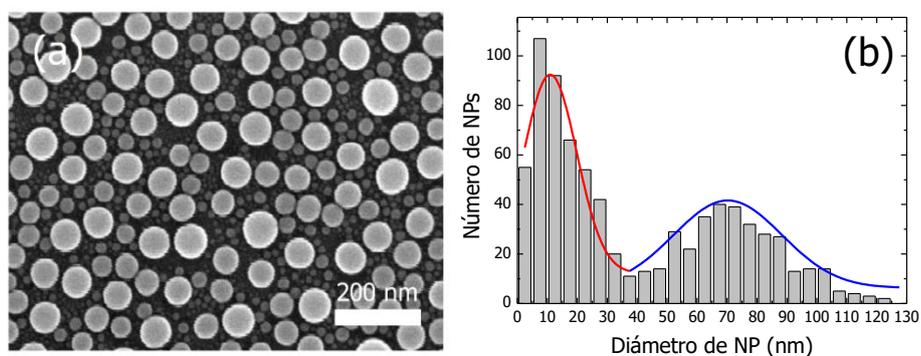


Figura 1.6: (a) Vista superior de una imagen representativa de SEM de NPs de Ga depositadas por evaporación térmica. (b) Histograma derivado de la imagen de (a) donde se aprecia la distribución bimodal de tamaños.

Además de distribuciones típicamente bimodales, si atendemos a la geometría la evaporación térmica (al igual que el crecimiento por MBE) da lugar a NPs semiesféricas debido a la tensión superficial del Ga. Para apreciarlo se muestra la imagen de la sección transversal de SEM de la Figura 1.7.

De hecho el ángulo de contacto formado entre NP y sustrato depende del tipo de sustrato^[40]. Sobre Si, como se muestra en la figura se forma un ángulo de casi 90° entre sustrato y NP. Sobre sustratos como grafito o vidrio, donde el mojado es menor, se obtienen ángulos de contacto menores mientras que en sustratos como GaAs o polímeros el mojado es mayor y se obtienen ángulos mayores. También se han realizado estudios del ángulo de contacto en función de la polaridad del sustrato^[43].

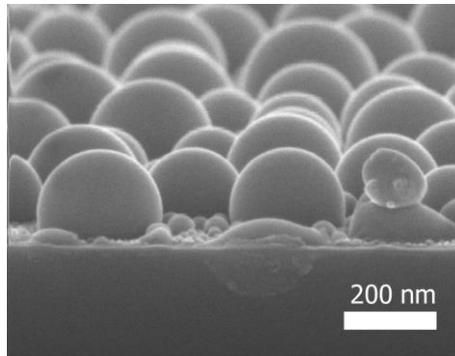


Figura 1.7: Imagen de SEM en sección transversal correspondiente a una evaporación térmica de Ga para apreciar la forma semiesférica de las NPs.

Una de las principales ventajas de las NPs de Ga frente a otros metales es el rango tan amplio de energías que presenta con pocas pérdidas (valores de ϵ_2 bajos en Figura 1.4 (b)). Esto permite la sintonización de la resonancia plasmónica desde el UV hasta el IR^[37]. Esta sintonización se consigue mediante la variación del tamaño de las NPs que es a su vez proporcional a la masa de Ga depositada.

Como ejemplo de la resonancia plasmónica del Ga, se presenta en la Figura 1.8 la medida por espectroscopía elipsométrica (SE) de la parte imaginaria de la pseudoconstante dieléctrica ($\langle\epsilon_2\rangle$) en función de la longitud de onda de la luz incidente para dos masas de Ga diferentes. El prefijo pseudo indica que la medida engloba todos los materiales presentes, Ga y Si en este caso. Se puede observar como la medida de la menor masa de Ga (línea roja) presenta una banda plasmónica alrededor de 600 nm. El máximo de esta banda se puede desplazar hacia el IR a medida que aumenta la masa de Ga cubriendo toda la región VIS. Un ejemplo es la medida de una mayor masa de Ga

(línea azul) que presenta la banda plasmónica alrededor de 1500 nm. Es importante apreciar que para este espectro aparece otra banda en la zona de bajas longitudes de onda en el UV. Esta banda surge debido a la forma semiesférica de las NPs.

Como se presenta en las imágenes de la derecha de la Figura 1.8, los plasmones pueden oscilar en dos direcciones, vertical y horizontal, atendiendo al eje corto y largo respectivamente. Como la longitud de estos ejes es diferente, la frecuencia de oscilación de los plasmones también lo es. En concreto, los plasmones del eje largo oscilan a menor energía (mayor longitud de onda) que los del eje corto. En la literatura, estos dos modos de resonancia se conocen como transversal y longitudinal y han sido observados mediante catodoluminiscencia (CL) en NPs aisladas de distintos tamaños en regiones diferentes del espectro electromagnético^[44]. Por todo esto, la banda de resonancia plasmónica en el UV para la masa grande de Ga de la Figura 1.8 corresponde a la resonancia plasmónica transversal y no a la longitudinal.

Por tanto, la consecuencia de la geometría semiesférica es la separación del modo de oscilación dipolar de una esfera aislada en dos modos dipolares, longitudinal y transversal. En la literatura no se ha encontrado ningún trabajo que concierna NPs de Ga esféricas depositadas por método físico.

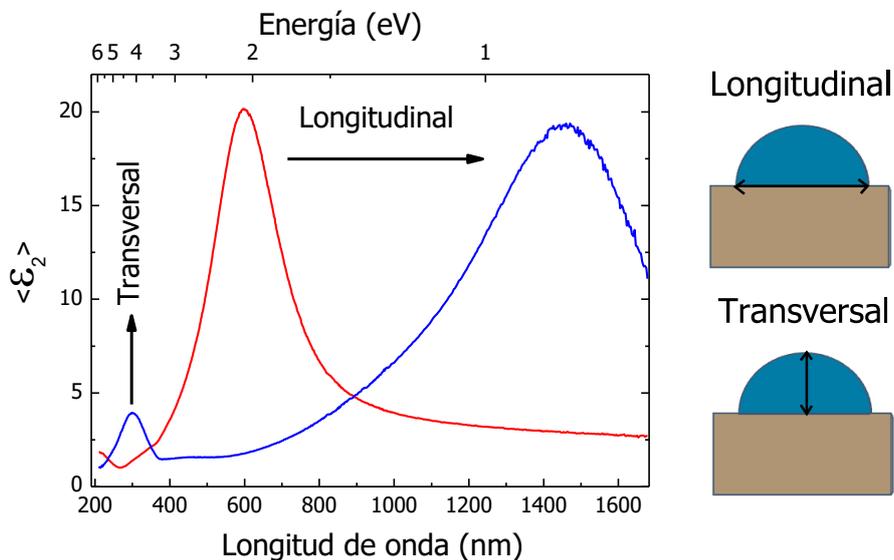


Figura 1.8: Medidas elipsométricas de la constante pseudodieléctrica $\langle \epsilon_2 \rangle$ de evaporaciones de Ga a partir de distintas masas. Se observa el desplazamiento hacia el rojo de los dos modos de resonancia plasmónicos a medida que aumenta la masa de Ga. Los dos esquemas de la derecha representan los dos modos de resonancia, transversal y longitudinal.

En cuanto a la consecuencia de la distribución bimodal en las propiedades plasmónicas debemos hablar del acoplamiento plasmónico que ya se introdujo en el apartado 1.1. El acoplamiento de una NP con otra depende de dos factores, del tamaño de las NPs y de la distancia a la que se encuentran. Si se controlan estos dos factores, se podría controlar el acoplamiento y consecuentemente ciertas características de la resonancia como la posición, la intensidad y la anchura. Hasta ahora, las distribuciones obtenidas en los trabajos de plataformas plasmónicas basadas en NPs de Ga presentan escenarios similares constituidos por NPs grandes rodeadas de pequeñas de forma que el acoplamiento queda poco controlado. Por ende, el acoplamiento de las NPs es una propiedad a mejorar.

Por último, nos gustaría remarcar una característica de las NPs de Ga en comparación con los materiales expuestos en la anterior sección: la estructura formada por un núcleo líquido y una corteza sólida como se presenta en el esquema de la Figura 1.5 (a). El In, el Mg y el Al también presentan estructura núcleo-corteza, pero con un núcleo sólido. La corteza de óxido de Ga se forma cuando las NPs en estado líquido son extraídas del vacío de la evaporadora y expuestas al ambiente. Se constituye un óxido de Ga amorfo^[40] que protege al Ga líquido del exterior actuando como capa pasivante y cuyo espesor es autolimitante con un valor entre 1 y 3 nm^[45] debido a la atenuación de la difusión del O₂ a través de él.

Se ha demostrado en un trabajo anterior que el óxido nativo formado a RT apenas influye en la resonancia plasmónica sólo produciendo un pequeño corrimiento hacia el rojo de la posición de la resonancia^[46]. Sin embargo, en la literatura no se ha estudiado ni la estabilidad de esta estructura ni si las propiedades plasmónicas son dependientes de la proporción volúmica corteza-núcleo.

Como se ha observado a lo largo de todo el apartado, el punto de partida que es la coalescencia condiciona todas las propiedades de las NPs. Por tanto, si se consigue influir en este mecanismo de crecimiento se conseguirá *a priori* controlar las propiedades.

1.4 Aplicaciones de las nanopartículas de Ga

En cuanto a las aplicaciones con NPs de Ga, éstas han sido abundantes durante la última década y en diferentes campos de la ciencia como la física, la química, la medicina y la ciencia de materiales.

Como se introdujo en el apartado anterior, las NPs de Ga tienen la habilidad de crear campos eléctricos fuertes en las vecindades de su superficie gracias a la acción plasmónica. En varias publicaciones se ha demostrado que estos campos son capaces de aumentar la señal Raman de diferentes especies tanto en el rango VIS^[47] como en la región UV^[48]. Esto significa que las NPs de Ga son plataformas posibles para una aplicación clara: la espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS). De la misma manera, se ha demostrado aumento de la fluorescencia superficial de otro material gracias a la acción plasmónica de las NP lo que comúnmente se conoce como fluorescencia mejorada en superficie (SEF)^[48]. Sin embargo, en la literatura el uso de las NPs como refuerzo de otro material no ha sido estudiado en profundidad con otros materiales como por ejemplo materiales 2D.

Continuando con aplicaciones importantes desde el punto de vista de esta tesis, en nuestro grupo de investigación se han desarrollado dos biosensores basados en NPs de Ga. El primero para el reconocimiento de una molécula relacionada con la glucogenosis^[49] y el segundo relacionado con la detección de marcadores de fibrosis quística mediante el sensado de moléculas de ADN^[50]. Ambos biosensores utilizaron como método de transducción los cambios producidos en la resonancia plasmónica mediante medidas por SE. Estos dos trabajos manifiestan la sensibilidad de la resonancia plasmónica a cambios en el medio dieléctrico. De hecho, el Ga, entre los materiales plasmónicos en el UV, es el que sufre menos atenuación de la absorción plasmónica con cambios en el exterior pero cuya energía de resonancia se desplaza más^[28]. La Figura 1.9 presenta el procedimiento de desarrollo del biosensor de ADN.

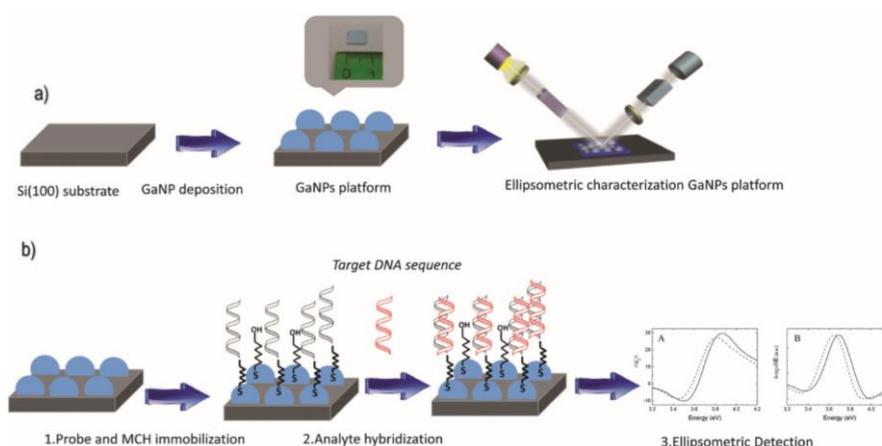


Figura 1.9: Procedimiento del desarrollo de un biosensor de ADN basado en NPs de Ga. Cortesía de Antonio García Marín [49].

Siguiendo con las aplicaciones, destaca su uso como memoria de cambio de fase líquido-sólido^[51], como asistente de crecimiento de otros materiales como nanohilos de Si^[38], como guía de onda^[52], en baterías de ión-litio^[36] e incluso en aplicaciones más relacionadas con la medicina^[53] como inhibición de crecimiento de virus^[54] o bacterias^[55].

1.5 Materiales 2D: MoS₂

Los materiales 2D son tema de máxima actualidad desde el descubrimiento del grafeno en 2004^[56]. Estos se definen como materiales cristalinos que están constituidos de una única capa atómica (monocapa). Existe multitud de ellos entre los que destacan, además del grafeno, el Si₂BN, h-BN, Si₃N₄, fosforeno, antimoneno y los dicalcogenuros de metales de transición como el MoS₂, el diseleniuro de molibdeno (MoSe₂) o el disulfuro de tungsteno (WS₂) entre otros^[57]. Todos ellos tienen propiedades que difieren de su forma en volumen como una excelente conductividad eléctrica y térmica, unas buenas propiedades mecánicas, propiedades magnéticas y algunos de ellos muestran excelentes propiedades ópticas.

En esta tesis nos hemos focalizado en la utilización del MoS₂. Este material en volumen es comúnmente conocido y utilizado como lubricante por sus buenas propiedades de fricción. Sin embargo, en monocapa sus aplicaciones son mucho más amplias debido al cambio radical de sus propiedades eléctricas y ópticas como veremos más adelante.

En monocapa, el MoS₂ se forma a partir de átomos de Mo (+4) y S (-2) que se organizan en una estructura de tipo sándwich cuya secuencia es S-Mo-S como se ilustra en la Figura 1.10. El enlace entre átomos es covalente mientras que entre monocapas es de tipo Van der Waals. Generalmente, cada monocapa tiene un espesor de 0.65 nm^[58]. Además, su estructura cristalina más estable es la prismática trigonal (normalmente referida como 2H) cuyo carácter es semiconductor.

En cuanto a su síntesis, básicamente este semiconductor se crece mediante cuatro técnicas^[59]: exfoliación^[60], descomposición química^[61], deposición de capas atómicas^[62] y depósito químico en fase vapor^[63] (CVD de sus siglas en inglés chemical vapor deposition), siendo esta última la más común y la utilizada en esta tesis como se explicará en el siguiente capítulo.

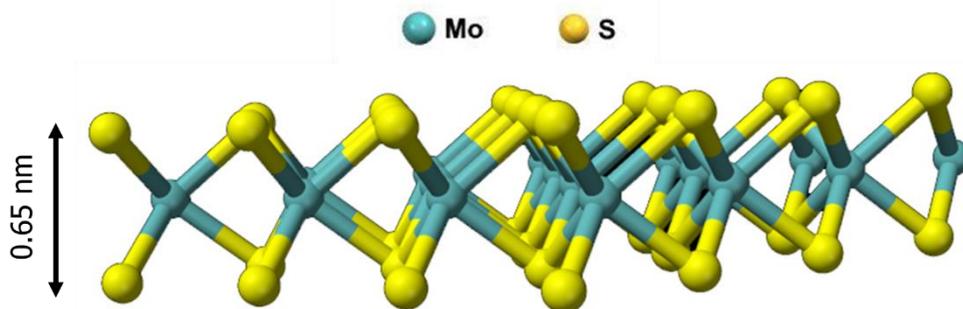


Figura 1.10: Esquema representativo de la disposición atómica en una monocapa de MoS₂.

En cuanto a sus propiedades, el MoS₂ en monocapa destaca por sus propiedades conductoras (fue utilizado como canal en un transistor cuya puerta mide 1 nm^[64]) y optoelectrónicas en comparación con el grafeno^[65]. Posee una transición de banda prohibida directa en 1.8-1.9 eV^[66] lo que le permite destacar en aplicaciones como fotovoltaica^[67], fotodetectores^[68] o fotocatalisis^[69]. Sin embargo, debido a su espesor atómico (0.65 nm) tiene una sección transversal de absorción muy baja. De hecho, se ha reportado un valor de su eficiencia cuántica tan bajo como 4×10^{-3} en su forma de monocapa^[70]. La mayor consecuencia de este hecho es que la fotoluminiscencia (PL) de este material es débil. Por ello, en la literatura se ha establecido como reto la mejora de este parámetro^[71] mediante diferentes estrategias como: espaciamiento polimérico^[72], ingeniería de defectos^[73], dopaje^[74] y modificación química^[75].

Es importante destacar para el Capítulo 6 que en la literatura no se encuentra ninguna publicación que trate la combinación de MoS₂ con NPs de Ga. Sin embargo, si existen dos publicaciones que tratan un híbrido grafeno-NPs de Ga^[76] habiendo sido una de ellas elaborada en nuestro grupo de laboratorio^[77]. En ambas, además de mostrar SERS, se demuestra el acoplamiento entre ambos materiales.

1.6 Objetivos y estructura de la tesis

El objetivo principal de la tesis es doble: por una parte, la mejora de las propiedades de las NPs de Ga y por otra la aplicación de sus propiedades plasmónicas. Hemos dividido los objetivos parciales en tres bloques:

(a) El primero concierne los Capítulos 3 y 4 y trata la modificación y estabilidad de la estructura núcleo-corteza de las NPs mediante tratamientos térmicos. Hasta ahora, no se han estudiado en la literatura los efectos que puede causar la temperatura en una estructura líquido-sólido como el Ga-Ga₂O₃. Por ello, en estos capítulos se efectuarán recocidos a

las NPs bajo ciertas condiciones y se evaluarán los cambios estructurales, químicos, morfológicos y ópticos producidos por la temperatura. Además, se explorarán los límites de operación de estas NPs, es decir, la estabilidad óptica derivada de la estabilidad térmica. Asimismo, se intentarán simular los cambios ópticos producidos sobre la resonancia plasmónica por la temperatura con la herramienta ofimática de aproximación de dipolos discretos (DDA). Por último, se evaluará la sensibilidad en la funcionalización de una capa autoensamblada en las NPs con y sin tratamiento térmico mediante SE.

(b) El segundo bloque expuesto en el Capítulo 5 se centra en la mejora de la distribución de tamaños y el orden en las NPs de Ga durante el crecimiento que es de tipo bimodal como se explicó en la sección 1.3. Para ello se utilizará un sustrato nanoestructurado de Al obtenido a partir del ataque químico de un sustrato de óxido de aluminio (alúmina) con el objetivo de influir en la coalescencia de las NPs. Se caracterizarán los resultados mediante SEM, microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y SE para observar los cambios morfológicos y ópticos con respecto al sustrato convencional, así como el acoplamiento entre NPs. Además, se realizarán simulaciones con DDA para intentar reproducir la parte experimental.

(c) En el tercer y último bloque correspondiente al Capítulo 6, se trabajará con el MoS₂. Como se anticipó en la sección anterior, la mejora de la PL de este material supone un desafío en la comunidad científica. En este capítulo se abarcará este reto con un enfoque plasmónico mediante las NPs de Ga ya que éstas han demostrado ya el aumento de la fluorescencia de otros materiales. Se estudiarán las consecuencias ópticas que tiene un depósito de NPs sobre este material para luego continuar con un estudio exhaustivo de la influencia del tamaño de las NPs. De nuevo se utilizarán las simulaciones con DDA para apoyar los resultados experimentales.

Por último, en el Capítulo 7, se resumirán todas las conclusiones parciales que se han ido exponiendo en cada capítulo y se aportarán nuevas ideas para llevar a cabo en líneas de investigación futuras.

1.7 Referencias

- 1 Mie, G., Beitrage zur Optik Truber Medien, speziell Kolloidaler Metallosungen, *Ann. Phys.* 1908, 25, 377-452.

- 2 McMahon, J. M., Schatz, G. C., Gray, S. K., Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 5415-5423.
- 3 Hubenthal, F., Ziegler, T., Hendrich, C., Alschinger, M., Träger, F., Tuning the surface plasmon resonance by preparation of gold-core/silver-shell and alloy nanoparticles, *Eur. Phys. J. D* 2005, 34, 165-168.
- 4 Hsieh, W. T., Wu, P. C., Khurgin, J. B., Tsai, D. P., Liu, N., Sun, G., Comparative Analysis of Metals and Alternative Infrared Plasmonic Materials, *ACS Photonics* 2018, 5, 2541-2548.
- 5 Naik, G. V., Shalaev, V. M., Boltasseva, A., Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver, *Adv. Mat.* 2013, 25, 3264-3294.
- 6 Pines, D., Bohm, D., A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective $\{\text{vs}\}$ Individual Particle Aspects of the Interactions, *Physical Review* 1952, 85, 338-353.
- 7 Sambles, J. R., Bradbery, G. W., Yang, F., Optical excitation of surface plasmons: An introduction, *Contemporary Physics* 1991, 32, 173-183.
- 8 García, M. A., Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications, *J. Appl. Phys.* 2012, 45, 389501.
- 9 Angelini, I., Artioli, G., Bellintani, P., Diella, V., Gemmi, M., Polla, A., Rossi, A., Chemical analyses of Bronze Age glasses from Frattesina di Rovigo, Northern Italy, *Journal of Archaeological Science* 2004, 31, 1175-1184.
- 10 Barber, D. J., Freestone, I. C., An investigation of the origin of the colour of the lycurgus cap my analytical transmission electron microscopy, *Archaeometry* 1990, 32, 33-45.
- 11 Kreibig, U., Vollmer, M. 1995 *Optical properties of metal clusters* (Berlin:Springer).
- 12 Fan, X., Zheng, W., Singh, D. J., Light scattering and surface plasmons on small spherical particles, *Light: Science & Applications* 2014, 3, e179.
- 13 Huang, Y., Zhang, X., Ringe, E., Hou, M., Ma, L., Zhang, Z., Tunable Lattice Coupling of Multipole Plasmon Modes and Near-Field Enhancement in Closely Spaced Gold Nanorod Arrays, *Scientific Reports* 2016, 6, 23159.
- 14 Raza, S., Kadkhodazadeh, S., Christensen, T., Di Vece, M., Wubs, M., Mortensen, N. A., Stenger, N., Multipole plasmons and their disappearance in few-nanometre silver nanoparticles, *Nature Communications* 2015, 6, 8788.

- 15 Reinhard, B. M., Siu, M., Agarwal, H., Alivisatos, A. P., Liphardt, J., Calibration of Dynamic Molecular Rulers Based on Plasmon Coupling between Gold Nanoparticles, *Nano Letters* 2005, 5, 2246-2252.
- 16 Maier, S. A., Brongersma, M. L., Kik, P. G., Atwater, H. A., Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy, *Physical Review B* 2002, 65, 193408.
- 17 Wolfgang, F., Taton, T. A., Metal nanoparticles as labels for heterogeneous, chip-based DNA detection, *Nanotechnology* 2003, 14, R63.
- 18 El-Sayed, I. H., Huang, X., El-Sayed, M. A., Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer, *Nano Letters* 2005, 5, 829-834.
- 19 Cai, W., Gao, T., Hong, H., Sun, J., Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology, *Nanotechnology, science and applications* 2008, 2008, 10.2147/NSA.S3788.
- 20 Huff, T. B., Tong, L., Zhao, Y., Hansen, M. N., Cheng, J.-X., Wei, A., Hyperthermic effects of gold nanorods on tumor cells, *Nanomedicine* 2007, 2, 125-132.
- 21 Li, M., Cushing, S. K., Wu, N., Plasmon-enhanced optical sensors: a review, *Analyst* 2015, 140, 386-406.
- 22 Santbergen, R., Temple, T. L., Liang, R., Smets, A. H. M., Swaaij, R. A. C. M. M. v., Zeman, M., Application of plasmonic silver island films in thin-film silicon solar cells, *Journal of Optics* 2012, 14, 024010.
- 23 Atwater, H. A., Polman, A., Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials* 2010, 9, 205.
- 24 Oelhafen, P., Schüler, A., Nanostructured materials for solar energy conversion, *Solar Energy* 2005, 79, 110-121.
- 25 Haruta, M., Daté, M., Advances in the catalysis of Au nanoparticles, *Applied Catalysis A: General* 2001, 222, 427-437.
- 26 West, P. R., Ishii, S., Naik, G. V., Emani, N. K., Shalaev, V. M., Boltasseva, A., Searching for better plasmonic materials, *Laser & Photonics Reviews* 2010, 4, 795-808.

- 27 Anatoliy, P., Gero von, P., Uwe, K., Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics* 2004, *37*, 3133.
- 28 Gutierrez, Y., Ortiz, D., Sanz, J. M., Saiz, J. M., Gonzalez, F., Everitt, H. O., Moreno, F., How an oxide shell affects the ultraviolet plasmonic behavior of Ga, Mg, and Al nanostructures, *Opt. Express* 2016, *24*, 20621-20631.
- 29 Sanz, J. M., Ortiz, D., Alcaraz de la Osa, R., Saiz, J. M., González, F., Brown, A. S., Losurdo, M., Everitt, H. O., Moreno, F., UV Plasmonic Behavior of Various Metal Nanoparticles in the Near- and Far-Field Regimes: Geometry and Substrate Effects, *J. Phys. Chem. C* 2013, *117*, 19606-19615.
- 30 Chen, H., Wei, G., Ispas, A., Hickey, S. G., Eychmüller, A., Synthesis of Palladium Nanoparticles and Their Applications for Surface-Enhanced Raman Scattering and Electrocatalysis, *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, *114*, 21976-21981.
- 31 Langhammer, C., Yuan, Z., Zorić, I., Kasemo, B., Plasmonic Properties of Supported Pt and Pd Nanostructures, *Nano Letters* 2006, *6*, 833-838.
- 32 Ross, M. B., Schatz, G. C., Aluminum and Indium Plasmonic Nanoantennas in the Ultraviolet, *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, *118*, 12506-12514.
- 33 Knight, M. W., King, N. S., Liu, L., Everitt, H. O., Nordlander, P., Halas, N. J., Aluminum for Plasmonics, *ACS Nano* 2014, *8*, 834-840.
- 34 Zhou, L., Tan, Y., Wang, J., Xu, W., Yuan, Y., Cai, W., Zhu, S., Zhu, J., 3D self-assembly of aluminium nanoparticles for plasmon-enhanced solar desalination, *Nature Photonics* 2016, *10*, 393.
- 35 Diest, K., Liberman, V., Lennon, D. M., Welander, P. B., Rothschild, M., Aluminum plasmonics: optimization of plasmonic properties using liquid-prism-coupled ellipsometry, *Opt. Express* 2013, *21*, 28638-28650.
- 36 Yarema, M., Wörle, M., Rossell, M. D., Erni, R., Caputo, R., Protesescu, L., Kravchyk, K. V., Dirin, D. N., Lienau, K., von Rohr, F., Schilling, A., Nachtegaal, M., Kovalenko, M. V., Monodisperse Colloidal Gallium Nanoparticles: Synthesis, Low Temperature Crystallization, Surface Plasmon Resonance and Li-Ion Storage, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 12422-12430.
- 37 Wu, P. C., Kim, T.-H., Brown, A. S., Losurdo, M., Bruno, G., Everitt, H. O., Real-time plasmon resonance tuning of liquid Ga nanoparticles by in situ spectroscopic ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 2007, *90*, 103119.

- 38 Hernández, M. J., Cervera, M., Ruiz, E., Pau, J. L., Piqueras, J., Avella, M., Jiménez, J., Gallium-assisted growth of silicon nanowires by electron cyclotron resonance plasmas, *Nanotechnology* 2010, *21*, 455602.
- 39 Meléndrez, M. F., Cárdenas, G., Arbiol, J., Synthesis and characterization of gallium colloidal nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, *346*, 279-287.
- 40 Losurdo, M., Suvorova, A., Rubanov, S., Hingerl, K., Brown, A. S., Thermally stable coexistence of liquid and solid phases in gallium nanoparticles, *Nat Mater* 2016, *15*, 995-1002.
- 41 Hardy, S. C., The surface tension of liquid gallium, *Journal of Crystal Growth* 1985, *71*, 602-606.
- 42 Albella, P., Garcia-Cueto, B., González, F., Moreno, F., Wu, P. C., Kim, T.-H., Brown, A., Yang, Y., Everitt, H. O., Videen, G., Shape Matters: Plasmonic Nanoparticle Shape Enhances Interaction with Dielectric Substrate, *Nano Lett.* 2011, *11*, 3531-3537.
- 43 Wu, P. C., Losurdo, M., Kim, T.-H., Giangregorio, M., Bruno, G., Everitt, H. O., Brown, A. S., Plasmonic Gallium Nanoparticles on Polar Semiconductors: Interplay between Nanoparticle Wetting, Localized Surface Plasmon Dynamics, and Interface Charge, *Langmuir* 2009, *25*, 924-930.
- 44 Knight, M. W., Coenen, T., Yang, Y., Brenny, B. J. M., Losurdo, M., Brown, A. S., Everitt, H. O., Polman, A., Gallium Plasmonics: Deep Subwavelength Spectroscopic Imaging of Single and Interacting Gallium Nanoparticles, *ACS Nano* 2015, *9*, 2049-2060.
- 45 Carli, R., Bianchi, C. L., XPS analysis of gallium oxides, *Appl. Surf. Sci.* 1994, *74*, 99-102.
- 46 Wu, P. C., Kim, T.-H., Brown, A. S., Losurdo, M., Bruno, G., Everitt, H. O., Real-time plasmon resonance tuning of liquid Ga nanoparticles by in situ spectroscopic ellipsometry, *Applied Physics Letters* 2007, *90*, 103119.
- 47 Wu, P. C., Khoury, C. G., Kim, T.-H., Yang, Y., Losurdo, M., Bianco, G. V., Vo-Dinh, T., Brown, A. S., Everitt, H. O., Demonstration of Surface-Enhanced Raman Scattering by Tunable, Plasmonic Gallium Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 12032-12033.
- 48 Yang, Y., Callahan, J. M., Kim, T.-H., Brown, A. S., Everitt, H. O., Ultraviolet Nanoplasmonics: A Demonstration of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy,

- Fluorescence, and Photodegradation Using Gallium Nanoparticles, *Nano Lett.* 2013, *13*, 2837-2841.
- 49 Marín, A. G., Hernández, M. J., Ruiz, E., Abad, J. M., Lorenzo, E., Piqueras, J., Pau, J. L., Immunosensing platform based on gallium nanoparticle arrays on silicon substrates, *Biosens. Bioelectron.* 2015, *74*, 1069-1075.
- 50 Marín, A. G., Mendiola, T. G., Bernabeu, C. N., Hernández, M. J., Piqueras, J., Pau, J. L., Pariente, F., Lorenzo, E., Gallium plasmonic nanoparticles for label-free DNA and single nucleotide polymorphism sensing, *Nanoscale* 2016, *8*, 9842-9851.
- 51 Soares, B. F., Jonsson, F., Zheludev, N. I., All-optical phase-change memory in a single gallium nanoparticle, *Phys. Rev. Lett.* 2007, *98*, 153905.
- 52 Krasavin, A. V., Zheludev, N. I., Active plasmonics: Controlling signals in Au/Ga waveguide using nanoscale structural transformations, *Appl. Phys. Lett.* 2004, *84*, 1416-1418.
- 53 Aderibigbe, A. B., Metal-Based Nanoparticles for the Treatment of Infectious Diseases, *Molecules* 2017, *22*,
- 54 Choi, S.-r., Britigan, B. E., Moran, D. M., Narayanasamy, P., Gallium nanoparticles facilitate phagosome maturation and inhibit growth of virulent *Mycobacterium tuberculosis* in macrophages, *PLOS ONE* 2017, *12*, e0177987.
- 55 Kurtjak, M., Vukomanović, M., Kramer, L., Suvorov, D., Biocompatible nano-gallium/hydroxyapatite nanocomposite with antimicrobial activity, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2016, *27*, 170.
- 56 Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 2004, *306*, 666-669.
- 57 Das, S., Robinson, J. A., Dubey, M., Terrones, H., Terrones, M., Beyond Graphene: Progress in Novel Two-Dimensional Materials and van der Waals Solids, *Annual Review of Materials Research* 2015, *45*, 1-27.
- 58 Li, X., Zhu, H., Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications, *Journal of Materiomics* 2015, *1*, 33-44.
- 59 Sun, J., Li, X., Guo, W., Zhao, M., Fan, X., Dong, Y., Xu, C., Deng, J., Fu, Y., Synthesis Methods of Two-Dimensional MoS₂: A Brief Review, *Crystals* 2017, *7*, 198.

- 60 Magda, G. Z., Petó, J., Dobrik, G., Hwang, C., Biró, L. P., Tapasztó, L., Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers, *Scientific Reports* 2015, 5, 14714.
- 61 Qi, F., Li, P., Chen, Y., Zheng, B., Liu, X., Lan, F., Lai, Z., Xu, Y., Liu, J., Zhou, J., He, J., Zhang, W., Effect of hydrogen on the growth of MoS₂ thin layers by thermal decomposition method, *Vacuum* 2015, 119, 204-208.
- 62 Pyeon, J. J., Kim, S. H., Jeong, D. S., Baek, S.-H., Kang, C.-Y., Kim, J.-S., Kim, S. K., Wafer-scale growth of MoS₂ thin films by atomic layer deposition, *Nanoscale* 2016, 8, 10792-10798.
- 63 Yi-Hsien, L., Xin-Quan, Z., Wenjing, Z., Mu-Tung, C., Cheng-Te, L., Kai-Di, C., Ya-Chu, Y., Tse-Wei, W. J., Chia-Seng, C., Lain-Jong, L., Tsung-Wu, L., Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition, *Adv. Mater.* 2012, 24, 2320-2325.
- 64 Desai, S. B., Madhupathy, S. R., Sachid, A. B., Llinas, J. P., Wang, Q., Ahn, G. H., Pitner, G., Kim, M. J., Bokor, J., Hu, C., Wong, H.-S. P., Javey, A., MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths, *Science* 2016, 354, 99-102.
- 65 Jiang, J.-W., Graphene versus MoS₂: A short review, *Front. Phys.* 2015, 10, 287-302.
- 66 Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C.-Y., Galli, G., Wang, F., Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂, *Nano Lett.* 2010, 10, 1271-1275.
- 67 Tsai, M.-L., Su, S.-H., Chang, J.-K., Tsai, D.-S., Chen, C.-H., Wu, C.-I., Li, L.-J., Chen, L.-J., He, J.-H., Monolayer MoS₂ Heterojunction Solar Cells, *ACS Nano* 2014, 8, 8317-8322.
- 68 Lopez-Sanchez, O., Lembke, D., Kayci, M., Radenovic, A., Kis, A., Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂, *Nat. Nanotechnol.* 2013, 8, 497.
- 69 Li, Z., Meng, X., Zhang, Z., Recent development on MoS₂-based photocatalysis: A review, *J. Photochem. Photobiol., C* 2018, 35, 39-55.
- 70 Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., Heinz, T. F., Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 2010, 105, 136805.
- 71 Gao, W., Lee, Y. H., Jiang, R., Wang, J., Liu, T., Ling, X. Y., Localized and Continuous Tuning of Monolayer MoS₂ Photoluminescence Using a Single Shape-Controlled Ag Nanoantenna, *Adv. Mater.* 2016, 28, 701-706.

- 72 Joo, P., Jo, K., Ahn, G., Voiry, D., Jeong, H. Y., Ryu, S., Chhowalla, M., Kim, B.-S., Functional Polyelectrolyte Nanospaced MoS₂ Multilayers for Enhanced Photoluminescence, *Nano Lett.* 2014, *14*, 6456-6462.
- 73 Nan, H., Wang, Z., Wang, W., Liang, Z., Lu, Y., Chen, Q., He, D., Tan, P., Miao, F., Wang, X., Wang, J., Ni, Z., Strong Photoluminescence Enhancement of MoS₂ through Defect Engineering and Oxygen Bonding, *ACS Nano* 2014, *8*, 5738-5745.
- 74 Mouri, S., Miyauchi, Y., Matsuda, K., Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS₂ via Chemical Doping, *Nano Letters* 2013, *13*, 5944-5948.
- 75 Hu, P., Ye, J., He, X., Du, K., Zhang, K. K., Wang, X., Xiong, Q., Liu, Z., Jiang, H., Kloc, C., Control of Radiative Exciton Recombination by Charge Transfer Induced Surface Dipoles in MoS₂ and WS₂ Monolayers, *Sci. Rep.* 2016, *6*, 24105.
- 76 Yi, C., Kim, T.-H., Jiao, W., Yang, Y., Lazarides, A., Hingerl, K., Bruno, G., Brown, A., Losurdo, M., Evidence of Plasmonic Coupling in Gallium Nanoparticles/Graphene/SiC, *Small* 2012, *8*, 2721-2730.
- 77 Pau, J. L., García-Marín, A., Hernández, M. J., Lorenzo, E., Piqueras, J., Optical biosensing platforms based on Ga-graphene plasmonic structures on Cu, quartz and SiO₂/Si substrates, *Physica Status Solidi (b)* 2016, *253*, 664-670.

Capítulo 2

Técnicas y métodos

En este capítulo se expondrán los métodos de depósito y las técnicas de caracterización utilizadas durante esta tesis doctoral. Todas las actividades se han llevado a cabo en las instalaciones del Grupo de Electrónica y Semiconductores (ELySE) en el Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias, salvo en aquellos casos en los que se indique lo contrario en el respectivo apartado. En el primer apartado de este capítulo se resumirán las técnicas de crecimiento de los materiales, en el segundo se tratarán las técnicas de caracterización de los diferentes materiales depositados para acabar con un tercer apartado que describe el método utilizado para realizar las distintas simulaciones expuestas en esta tesis.

2.1 Técnicas de crecimiento y tratamientos térmicos

Como se ha mencionado en la Introducción existen diferentes métodos para el crecimiento de las NPs de Ga. En esta tesis se ha escogido la evaporación térmica por ser un método sencillo, rápido y económico que se describe en el primer apartado. Para el crecimiento del MoS₂, material que se tratará en el Capítulo 6, se ha escogido el CVD que se presentará en el segundo apartado. Por último, se presentará el horno tubular utilizado para la modificación de las NPs descritas en los Capítulos 3 y 4.

2.1.1 Evaporación térmica

La evaporación térmica, también conocida como evaporación por efecto Joule, es una técnica de depósito físico en fase vapor muy establecida para el depósito de capas delgadas^[1,2]. Se basa en el calentamiento de un precursor sólido colocado en un crisol por encima de su punto de fusión en condiciones de alto vacío. A medida que la temperatura aumenta, la presión de vaporización se incrementa produciendo un flujo de moléculas que abandonan el líquido y pasan a estado gaseoso. Estas moléculas viajan siguiendo una trayectoria más o menos recta hasta alcanzar la superficie del sustrato que se encuentra a una temperatura mucho más baja. Como resultado, ceden su energía al sustrato, disminuye su temperatura y condensan. El ritmo de depósito del material depende de muchos factores como el vacío de la cámara, el voltaje aplicado a la resistencia del crisol,

la distancia entre crisol y sustrato, el material colocado en el crisol, la forma del crisol, etc. La evaporación térmica es considerada uno de los métodos físicos más rápidos para el depósito de capas delgadas pudiendo alcanzar ritmos de cientos de nm/min.

En nuestro caso, el equipo utilizado ha sido un Edwards E306 localizado en la sala blanca del laboratorio de ELYSE que se presenta en la Figura 2.1, junto a un esquema de los componentes principales del interior de la cámara. La presión base de la evaporadora previa a los depósitos es de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar conseguida a través de una bomba rotatoria preliminar a otra bomba turbomolecular. La presión de trabajo durante la evaporación de Ga corresponde a $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar. El precursor utilizado para el crecimiento ha sido Ga (GoodFellow) de una pureza del 99.9999%, que se coloca en el crisol compuesto por un filamento de wolframio de pureza 99.90%. Éste se calienta aplicando una potencia de 50 W para conseguir la evaporación del Ga. El Ga evaporado se emite de forma cónica y se transporta a través de la cámara hasta llegar al sustrato colocado encima a una distancia de 200 mm dónde se deposita. Por lo general, el sustrato convencional de la tesis ha sido Si monocristalino (100) aunque en los casos que sea distinto se indicará. Aunque no se ha utilizado en esta tesis, la cámara dispone de un obturador (*shutter*) para poder controlar el tiempo de depósito y de un dedo frío para refrigerar el sustrato.

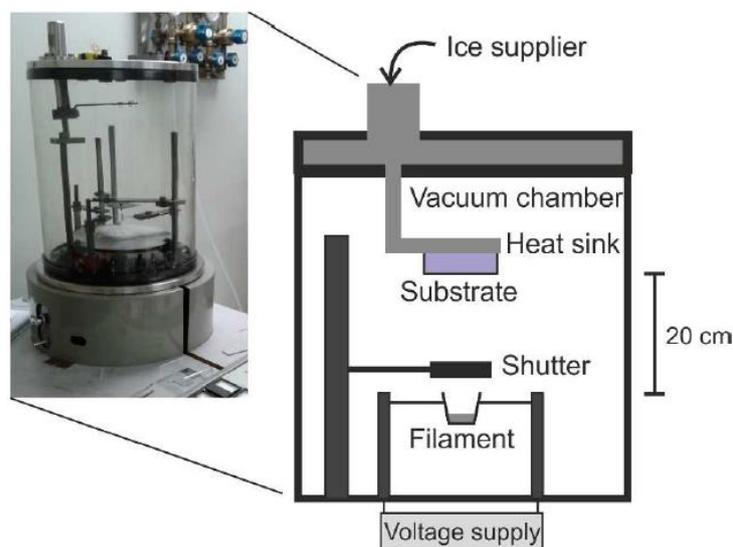


Figura 2.1: Fotografía y esquema de la evaporadora térmica utilizada para depositar las NPs de Ga. Cortesía de Antonio García Marín [2].

La manera de controlar el material depositado, es decir, el tamaño de las NPs, ha sido variando la masa del crisol. Para ello, el precursor de Ga se coloca en el crisol en forma

de bolas pequeñas de distinto tamaño que se han pesado en una microbalanza previamente. Ya que el Ga a temperatura ambiente es difícil de manipular al tener su punto de fusión cercano a RT, para formar bolas se ha realizado el siguiente procedimiento. Los bloques de Ga se han calentado a unos 60°C en una placa Petri colocada en un calentador. Una vez el Ga queda derretido con ayuda de una pipeta se han formado bolas pequeñas que se han colocado en otra placa Petri. Esta última se deja en un refrigerador. Tras ser congelado, el Ga adquiere robustez y se puede manejar con pinzas para colocarlo dentro de la evaporadora.

2.1.2 Depósito químico en fase vapor

El CVD ha sido la técnica empleada para el crecimiento de las muestras de MoS₂ durante la estancia de doctorado en la Universidad de Alabama. Se ha demostrado que el CVD es una técnica idónea para el depósito de monocapas de MoS₂ en grandes áreas^[3].

Esta técnica se realiza en un horno tubular a alta temperatura y se basa en tres etapas diferentes^[1]: 1) evaporación térmica del precursor sólido que pasa a fase vapor en un extremo del horno, 2) transporte del material evaporado a lo largo del tubo con un gas de transporte y 3) cristalización y condensación del material evaporado sobre un sustrato en el otro extremo del horno. El uso del gas de transporte es para garantizar un flujo laminar y evitar turbulencias a lo largo del tubo que impidan el depósito del material en el sustrato. Todo este proceso puede realizarse a presión ambiente o en vacío. En la mayoría de los sistemas, existe un gradiente de temperatura entre la zona de evaporación y la zona de condensación.

Las condiciones del depósito del MoS₂ son las siguientes. El horno utilizado fue uno con forma tubular, de cuarzo como se observa en la fotografía de la Figura 2.2. El polvo de MoS₂ que actuaba de precursor sólido con 99% de pureza (Alfa Aesar) se coloca en un recipiente en el medio del tubo. El sustrato escogido fue zafiro que fue previamente lavado en acetona seguido de isopropanol y colocado a 40 cm del precursor en la zona con menor temperatura. El proceso fue llevado a cabo a una presión de 10 mbar bajo un flujo de Ar que actuaba de gas de transporte de 20 sccm (centímetro cúbico estándar). La temperatura de depósito fue de 970 °C y la duración del proceso de 20 min. Después del depósito, la temperatura se dejó descender sin intervención externa.

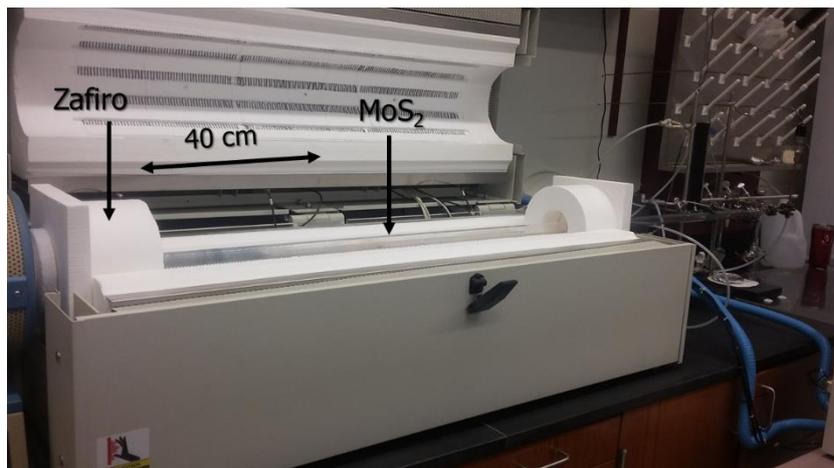


Figura 2.2: Fotografía del horno de CVD utilizado para el depósito de las muestras de MoS₂.

2.1.3 Horno para tratamientos térmicos

En los Capítulos 3 y 4, se ha utilizado un horno tubular de cuarzo ubicado en el laboratorio del grupo ElySE. Aunque su uso habitual es para procesos CVD, en esta ocasión se ha utilizado para la realización de tratamientos térmicos o recocidos a las muestras con NPs de Ga. Este horno tiene la temperatura monitorizada por un controlador proporcional integral derivativo. Para el control de gas se usan unos controladores de flujo másico (marca Sierra) que permiten suministrar O₂, Ar y N₂. Los tratamientos se realizaron con un flujo constante de O₂ de 80 sccm cuya pureza es de 99.999 % colocando las muestras en el centro del horno. La temperatura y el tiempo de los tratamientos se varió dependiendo del objetivo como se explicará en el correspondiente capítulo. Tras los tratamientos, las muestras se extrajeron del horno para su enfriamiento.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Estructurales y morfológicas

Esta sección comprende tres apartados. El primero engloba las tres técnicas de microscopía utilizadas, SEM, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y AFM, el segundo apartado se trata la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y el tercero la difracción de rayos X (XRD).

2.2.1.1 Técnicas de microscopía

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se ha utilizado a lo largo de todos los capítulos de la tesis para la caracterización morfológica de las NPs. Se ha realizado en el Servicio

Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la Facultad de Ciencias de la UAM. El equipo es un FEI XL30-SFEG cuya resolución lateral nominal es de 4 nm, siendo el detector que recoge y analiza los electrones secundarios un Evenhart-Thornley. Todas las imágenes de esta tesis fueron tomadas a 10 keV ya que al contener NPs de Ga que son conductoras no precisan de metalización.

Además, en el Capítulo 4 se ha realizado a las NPs de Ga tratadas térmicamente una caracterización con espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX) y CL acoplada a un SEM Leica Steroscan 440 mediante la colaboración con el Dr. Emilio Nogales de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). La razón de la caracterización por EDX fue estudiar de manera cualitativa las proporciones entre Ga y O tras los tratamientos mientras que la CL se realizó para observar la luminiscencia del Ga₂O₃. Las medidas de CL fueron tomadas con un voltaje y corriente de haz de 20 kV y 2 nA, respectivamente. Las medidas de EDX se tomaron al mismo voltaje, pero la intensidad fue aumentada a 15 nA.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión aporta una valiosa información morfológica, estructural y composicional a escala atómica de la muestra, siendo su resolución mucho mayor que la del SEM. Esta caracterización se ha llevado a cabo en el Capítulo 3 para la visualización de cambios en el espesor de óxido mediante una colaboración con la Dra. María de la Mata de la Universidad de Cádiz.

Para ello se obtuvieron especímenes electro transparentes en sección transversal de muestras sometidas a distintos tratamientos térmicos, mediante pulido mecánico finalizado con pulido iónico. Los experimentos de TEM se llevaron a cabo operando el microscopio en modo de rastreo, donde una pequeña sonda electrónica escanea la zona de interés, generando diversas señales simultáneamente que dan origen a diversas técnicas. En concreto, los análisis realizados involucran, por una parte, la colección de electrones dispersados a altos ángulos y que proporcionan imágenes con contraste químico (el contraste observado escala con el número atómico por lo que se conoce como contraste Z), permitiendo la distinción entre el Ga que constituye el núcleo de las NPs y el óxido que las recubre en la corteza. Por otro lado, la medida por espectroscopía electrónica de pérdidas de energía (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) al atravesar la muestra proporciona información química de los constituyentes de la misma,

complementando la información anterior. Esta última técnica nos ha permitido realizar mapas elementales de Ga y O, y así calcular el espesor de óxido resultante de los tratamientos térmicos.

Estos análisis se llevaron a cabo en un microscopio JEOL JEM-2010F equipado con un cañón de electrones de emisión de campo, operado a 200 kV, con resolución lateral de 0.19 nm; y con un filtro de energías GATAN GIF.

Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas es una técnica principalmente morfológica que, entre sus muchas aplicaciones, permite registrar la topografía de una muestra. En esta tesis además se ha utilizado esta técnica para estudiar otras propiedades como el potencial superficial o la resistencia mecánica de los materiales presentes. Una de las principales ventajas de la técnica es que no precisa que el material a analizar sea conductor, sino que también puede caracterizar materiales aislantes^[4].

La técnica se basa en el mapeo de una superficie con una punta muy afilada conectada a un fleje flexible que registra su deflexión a la par que su posición. La deflexión del fleje se puede monitorizar con detectores de efecto túnel, detectores capacitivos, pero los más comunes son los detectores ópticos basados en un láser que se refleja en el fleje e incide en un fotodetector sensible a la posición y dividido en cuatro regiones^[5].

Para realizar los mapas, existen dos modos de operación^[6]. En el modo *estático*, donde la punta está en contacto con la superficie de la muestra, los átomos de la punta experimentan una fuerza de repulsión debido al solapamiento de los orbitales electrónicos con los átomos de la superficie de la muestra. Esta fuerza creada produce una deflexión en el fleje que se mide con el detector óptico. En el modo *dinámico* la punta no tiene contacto con la superficie de la muestra, sino que se sitúa a unos pocos nanómetros de ésta mientras que oscila a una amplitud fija. En este caso, el detector óptico mide el cambio en la frecuencia de oscilación del fleje.

En esta tesis la técnica AFM se ha utilizado en colaboración con el Dr. Luis Vázquez del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM). Todas las caracterizaciones se realizaron con el mismo equipo, un sistema Agilent PicoPlus 5500 en modo dinámico.

Primeramente, en el Capítulo 3 se realizaron ensayos de indentación en las NPs con el objetivo de estudiar sus propiedades mecánicas. Para ello, primeramente, se realiza un

mapa de una región específica con NPs. Con el programa se seleccionan las NPs que se quieren indentar y una fuerza umbral para ello. Tras los ensayos de indentación, se realiza de nuevo un mapa topográfico para visualizar los cambios producidos sobre las NPs. Las puntas utilizadas en las diferentes muestras junto con el procedimiento de análisis de los datos se explicarán en el apartado 3.4.2 de resultados.

También se utilizó la técnica AFM en el Capítulo 5 para la determinación de la profundidad de los pozos del sustrato de Al nanoestructurado mediante mapas de topografía. En este caso se utilizó una punta de Si con un radio nominal de 8 nm y una constante de fuerza de $40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Los mapas obtenidos se han procesado con el programa Gwyddion^[7] por el cual se elimina la deriva de la medida y se ajusta el plano base.

Adicionalmente, en el Capítulo 3 se ha utilizado una variante de la técnica AFM conocida como microscopía de fuerza por sonda Kelvin (KPFM) o también conocida como microscopía de potencial superficial^[8]. Esta técnica monitoriza la función de trabajo de la superficie mediante la medición de las fuerzas electrostáticas entre la punta y la superficie de la muestra. Para ello se ha utilizado el modo de operación dinámico y una punta recubierta de Pt (©masch) con radio nominal de 20 nm y constante de fuerza de $3.5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$.

2.2.1.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El XPS es una técnica de caracterización con sensibilidad muy superficial (profundidad de análisis $<10 \text{ nm}$) que permite obtener información cuantitativa de la composición elemental, estequiometría, del estado químico o del estado electrónico entre otras propiedades de un material. La técnica se basa en el efecto fotoeléctrico donde tiene lugar la irradiación sobre una muestra con un haz de rayos X (fotones), cuya energía está en el rango de energía correspondiente a transiciones electrónicas entre niveles internos, lo que produce la fotoionización del material de forma que algunos electrones emitidos escapan de la muestra. Estos electrones, que tienen una energía cinética específica (KE), se recogen con un espectrómetro y detector. Un esquema del proceso físico de fotoemisión que ocurre en un experimento de XPS se presenta en la Figura 2.3.

Debido a que la energía del fotón incidente es conocida ($E_{\text{fotón}}$) y la KE de los electrones se puede medir, se puede hallar la energía de enlace (BE) según la siguiente expresión:

$$BE = E_{\text{fotón}} - (KE + \phi) \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

siendo ϕ la función de trabajo del espectrómetro. En un espectro típico de XPS se representa el nº de electrones detectados en función de la BE de estos fotoelectrones. Como cada elemento tiene una estructura electrónica característica, se puede asignar cada pico del espectro a un elemento específico. Estos picos corresponden a niveles electrónicos (2s, 2p, 3s, 3d, etc.) y el número de electrones es proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra.

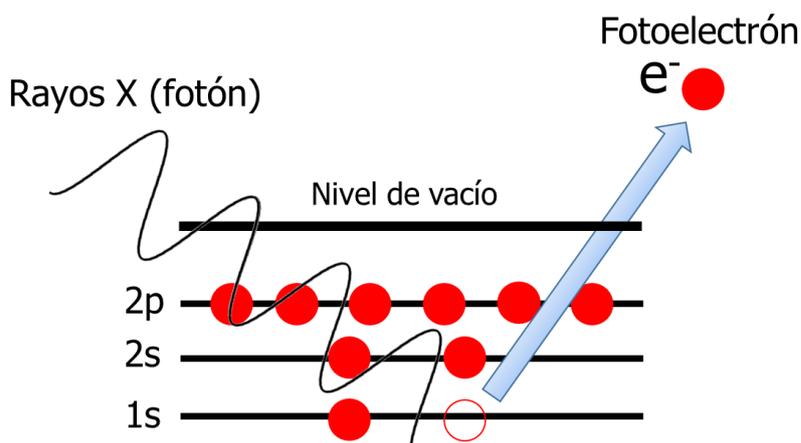


Figura 2.3: Esquema del proceso físico que tiene lugar en un experimento de XPS.

En relación a esta tesis, la caracterización por XPS de las muestras del Capítulo 3 de NPs de Ga se ha realizado en el ICMC mediante una colaboración con el Dr. Javier Palomares. El objetivo fue observar cambios en las intensidades de los picos Ga metálico y Ga-O para corroborar el incremento del espesor de óxido.

El equipo experimental de medida opera a una presión base de 10^{-10} mbar. El haz de rayos X se genera a partir de una fuente de Al cuya transición K_{α} es monocromatizada a una energía de 1486.74 eV. El equipo recoge y analiza los electrones con un analizador semiesférico SPECS Phoibos 150 y un detector 2D delay-line. En algunas de las muestras con óxido de gran espesor y en la muestra de referencia de Ga_2O_3 fue necesario irradiar la muestra mediante un haz de electrones de baja energía proveniente de un cañón de electrones (Flood Gun FG 15/40, SPECS) para compensar el efecto de carga superficial. Para el análisis de las medidas se utilizaron los programas CasaXPS^[9] y XPSPEAK 4.1. Los parámetros de medida y el procedimiento de ajuste de los espectros se indicarán en el capítulo correspondiente.

2.2.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

La XRD es una técnica analítica de materiales que te permite identificar la fase cristalina, además de proporcionar información de las dimensiones de la celda unidad de un material^[1]. La técnica se basa en la incidencia de un haz de rayos X sobre una muestra que resulta dispersado cuando interacciona con los átomos de la red cristalina de este material. Los rayos X dispersados producen interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de camino óptico es múltiplo de la longitud de onda del haz incidente como se presenta en forma de esquema en la Figura 2.4.

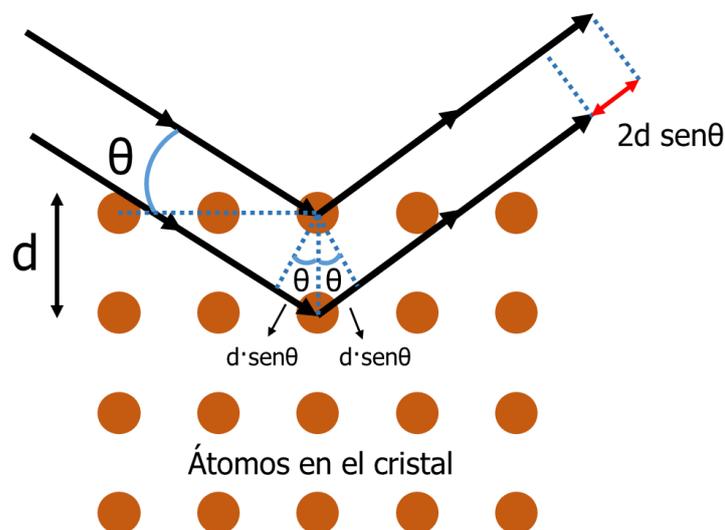


Figura 2.4: Esquema del proceso físico que tiene lugar en un experimento de difracción de rayos X.

La condición de interferencia constructiva de los rayos dispersados se conoce como difracción y obedece la ley de Bragg tal que:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Siendo θ el ángulo de incidencia del haz al cual se observa un pico de difracción, d_{hkl} la distancia interplanar identificada por los índices de Miller (hkl) de la familia de planos que da origen a la difracción y λ la longitud de onda del haz incidente. Sólo cuando se cumple esta ecuación, se puede observar un pico de difracción. Por tanto, cada estructura cristalina tendrá su propio espectro característico de difracción.

En esta tesis, se han realizado medidas de XRD para las muestras tratadas térmicamente del Capítulo 3 con el objetivo de observar la fase cristalina de la estructura núcleo-corteza de las NPs de Ga. El lugar de medida ha sido el SIdI de la Facultad de Ciencias de la UAM. El método de medida ha sido en incidencia rasante por el cual se

obtiene una profundidad de análisis entre 100-1000 nm, ideal para observar cambios superficiales y reducir la contribución de la señal del sustrato.

El sistema de medida es un X'Pert Pro Panalytical. Los rayos X se producen con una fuente de Cu que se focaliza con un espejo Göbel y colima con una rendija Soller (0.04 rad) para incidir sobre la muestra. El haz difractado pasa a través de un colimador a 0.18°, un monocromador de grafito (002), otra rendija Soller y finalmente llega a un detector de Xe centellador. El ángulo de incidencia es fijo a 0.5° mientras que el ángulo (2θ) del detector se varía de 10 hasta 90° con un paso de 0.04° y un tiempo de adquisición de 4s para cada punto.

El análisis de los resultados (picos de difracción) se realiza mediante comparación del espectro experimental con espectros de difracción en polvo tomados por la “International Centre of Diffraction Data” (ICDD)^[10]. Esta base de datos proporciona espectros que incluyen la distancia interplanar para cada ángulo de difracción y la intensidad relativa del pico para una fase cristalina específica. En nuestro caso, hemos comparado los espectros experimentales con la fase cristalina δ del Ga y la fase cristalina β del Ga₂O₃.

2.2.2 Ópticas

En este apartado se describen las tres técnicas ópticas de caracterización utilizadas en esta tesis: la SE, la PL y la espectroscopía Raman.

2.2.2.1 Espectroscopía elipsométrica (SE)

La SE es una técnica de caracterización óptica que, mediante los cambios producidos en un haz de luz reflejado sobre una muestra, mide las constantes dieléctricas de este material^[11]. Es una técnica comúnmente utilizada en capas delgadas ya que se puede extraer su espesor con mucha precisión conocidas otras propiedades como el índice de refracción, la rugosidad, la porosidad etc. Además, la elipsometría es una técnica ampliamente utilizada para la medición de materiales plasmónicos debido a la anisotropía del comportamiento óptico en láminas delgadas y nanoestructuras de materiales plasmónicos^[12,13], de ahí su uso en esta tesis.

Para entender los cambios producidos en el haz de luz tras reflejar en la muestra es importante considerar la polarización de la luz y su campo eléctrico (\vec{E}) asociado. Por una parte, el \vec{E} se define mediante sus dos componentes ortogonales, paralela (\vec{E}_p) y

perpendicular (\vec{E}_s) al plano de incidencia cuyas amplitudes están relacionadas mediante los coeficientes de reflexión de Fresnel (r_p y r_s) tal que:

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Dónde los superíndices “r” e “i” representan el haz reflejado y el incidente, respectivamente. Ambos coeficientes de Fresnel se relacionan mediante la variable compleja ρ tal que:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tg(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Por otra parte, la polarización de la luz también se define con otro parámetro, el desplazamiento de fase de sus componentes paralela (δ_p) y perpendicular (δ_s).

La función de un elipsómetro es la medición de los cambios en el estado de polarización de la luz al reflejarse sobre una superficie mediante dos variables: la relación entre el cambio en la amplitud de sus componentes s y p (Ψ) y la diferencia de los desplazamientos de fase (Δ). Estas se relacionan mediante las siguientes ecuaciones con los coeficientes de reflexión:

$$\Psi = tg^{-1} \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

En un elipsómetro, un haz de luz incide con un estado de polarización conocido sobre la muestra y un detector determina el estado de polarización de la luz reflejada mediante los dos parámetros anteriores.

Desde un punto de vista teórico, Ψ y Δ están relacionadas con las constantes dieléctricas del material, ϵ_1 y ϵ_2 , a través de las siguientes ecuaciones si la interfase entre el medio y el sustrato es ideal (rugosidad muy baja) y el sustrato es un medio óptico absorbente^[11]:

$$\epsilon_1 = n_1^2 \cdot \text{sen}^2 \phi_1 \cdot \left[1 + \frac{tg^2 \phi_1 \cdot (\cos^2 2\Psi - \text{sen}^2 \Delta \cdot \text{sen}^2 2\Psi)}{(1 + \text{sen} 2\Psi \cdot \cos \Delta)^2} \right] \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

$$\varepsilon_2 = \frac{n_1^2 \cdot \sin^2 \phi_1 \cdot \tan^2 \phi_1 \cdot \sin 4\Psi \cdot \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta)^2} \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Siendo n_1 el índice de refracción del medio y ϕ_1 el ángulo de incidencia del haz respecto a la superficie.

En esta tesis se han utilizado dos elipsómetros. Uno ubicado en el laboratorio ELYSE (modelo UVISEL Jobin-Yvon) y el otro ubicado en el CMAM (Woollam M-2000). La gran diferencia es que el elipsómetro del CMAM permite variar el ángulo de incidencia ya que está fijo a 75° con respecto a la superficie mientras que el ángulo del elipsómetro de ELYSE se puede variar entre 30 y 90° . Sin embargo, el elipsómetro del CMAM presenta un rango espectral desde 200 a 1700 nm mientras que el de ELYSE sólo permite medir desde 276 hasta 827 nm.

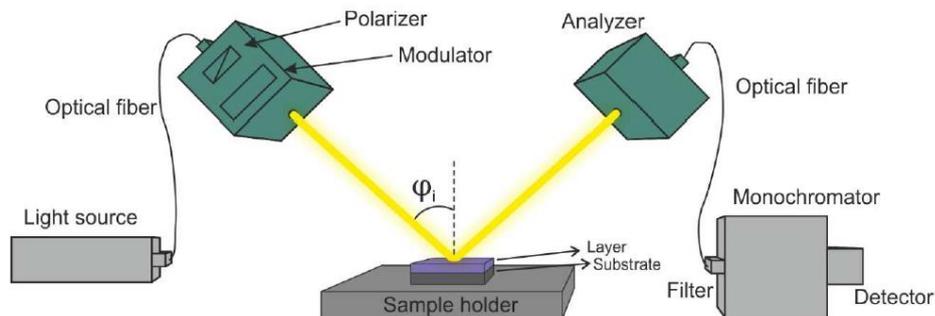


Figura 2.5: Esquema representativo de los componentes principales de un elipsómetro convencional tomado con permiso de la referencia [2], cortesía de Antonio García Marín.

A continuación se exponen los elementos que componen el elipsómetro de ELYSE y quedan esquematizados en la Figura 2.5:

- Una fuente de luz: Lámpara de Xe.
- Un polarizador: Tras pasar a través de este componente la luz queda polarizada linealmente.
- Un modulador: Se trata de una lente birrefringente que modula la fase de la luz antes de llegar a la muestra. Tras pasar por este componente la luz queda elípticamente polarizada. Además, su función es también mejorar la relación señal-ruido. Su frecuencia de trabajo es de 50 kHz.
- Un analizador: Es un polarizador que transforma el estado de polarización del haz reflejado de elíptico a linealmente polarizado.

-Un monocromador: Selecciona la longitud de onda de la luz mediante una red de difracción. El elipsómetro contiene 12000 surcos/mm y un rango de operación desde 240 hasta 850 nm (1.45-5.20 eV).

-Detector: es un tubo fotomultiplicador modelo Hamamatsu R928S.

Para el caso del elipsómetro de ELYSE, todos los componentes están conectados por fibra óptica y conectados a un goniómetro monitorizado como se muestra en la fotografía de la Figura 2.6. La señal eléctrica recogida por el detector se descompone en Ψ y Δ y se representa en el ordenador. El modo de operación del elipsómetro de ELYSE de manera habitual es con el analizador a 45° , el modulador a 0° y el polarizador tal que la diferencia con el modulador sea de 45° .

En cuanto al elipsómetro del CMAM, existen algunas diferencias en el equipamiento además de la lámpara de Xe con mayor rango. En este caso, la luz llega a la muestra linealmente polarizada y por tanto no es necesario el modulador. Asimismo, el detector consta de una cámara CCD y no de un fotomultiplicador.

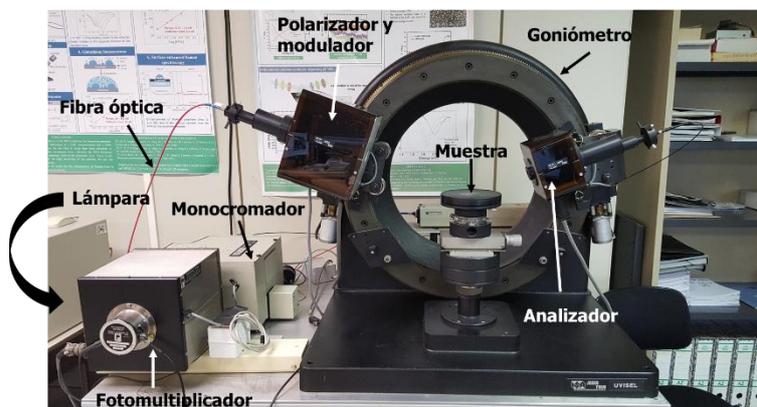


Figura 2.6: Fotografía del equipo de elipsometría del laboratorio ELYSE.

En lo que concierne a las muestras de esta tesis, las medidas se han realizado a 70° de incidencia. La razón ha sido que este ángulo es el ángulo de Brewster del Si (sustrato más utilizado a lo largo de la tesis) y por tanto la sensibilidad a las estructuras depositadas sobre la superficie de este material resulta ser máxima.

En esta tesis, nos hemos focalizado en el análisis de la parte imaginaria de la constante dieléctrica (ϵ_2) por ser esta la que mejor representa las pérdidas ópticas del haz reflejado por fenómenos de absorción o dispersión del material a analizar como se muestra en la Figura 1.8.

2.2.2.2 Fotoluminiscencia y espectroscopía Raman

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización óptica de materiales no destructiva que proporciona información sobre las propiedades estructurales de los materiales como su red cristalina, la deformación de la red, o la densidad de estados fonónicos o electrónicos^[14].

La dispersión de la luz en un material puede ser elástica, cuando la energía del fotón resultante es la misma que la del incidente (dispersión Rayleigh), o inelástica, cuando la energía resultante es diferente. Dentro de la inelástica se pueden dar dos casos: que la energía del haz sea mayor (dispersión Stokes) o menor (dispersión anti-Stokes) que la del incidente. Estas ganancias o pérdidas de energía son muy pequeñas ya que el desplazamiento en energía conlleva interacciones con fonones. La energía absorbida o ganada por el haz incidente será característica de la red cristalina, la disposición de los átomos y la distancia entre ellos.

A efectos prácticos, el parámetro que se mide es el desplazamiento Raman (Δw) que se expresa en unidades de cm^{-1} tal que:

$$\Delta w = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \times 10^{-7} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

donde λ_0 y λ se expresan en nm y corresponden a la longitud de onda de excitación y a la longitud de onda Raman, respectivamente.

En esta tesis se ha llevado a cabo caracterización Raman del material cristalino MoS_2 con y sin NPs de Ga. El objetivo ha sido estudiar las condiciones en la que se produce un aumento de la intensidad de los picos Raman del MoS_2 por la acción plasmónica de las NPs, efecto comúnmente conocido en la literatura como SERS.

El lugar de medida ha sido la Universidad de Alabama durante la estancia de doctorado mediante un equipo Olympus BX51. Un esquema del equipo de medida se presenta en la Figura 2.7^[15]. Se ha utilizado un láser con longitud de onda VIS (532 nm) que se dirige mediante una serie de espejos y un filtro de densidad neutra que permite modificar la potencia del láser. Después de pasar por un divisor de haz y un objetivo, el haz incide sobre la muestra de manera perpendicular. Hay disponibles dos objetivos de $\times 10$ y $\times 100$ que focalizan el haz en un área de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ y de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, respectivamente. El haz

reflejado se recoge por el mismo objetivo y se hace pasar por un filtro paso-bajo para eliminar la contribución del láser. Finalmente, tras pasar por una apertura que reduce el diámetro del haz y una red de difracción para dispersarlo, el haz llega al detector CCD.

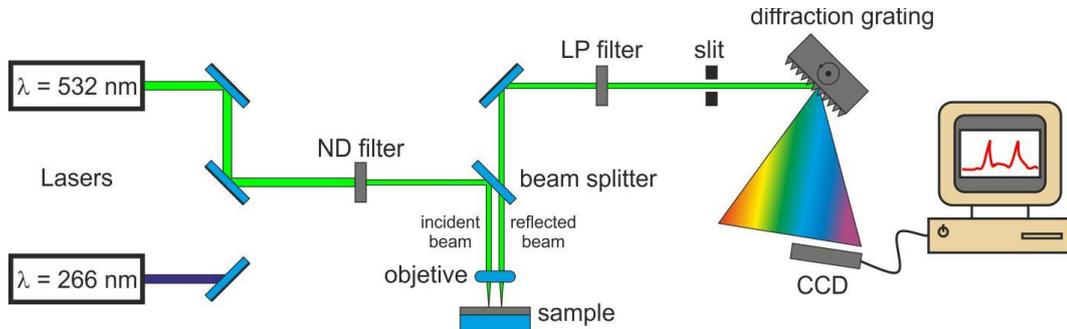


Figura 2.7: Esquema del sistema de medida de espectroscopía Raman y PL de la Universidad de Alabama. Cortesía de Carlos García Núñez [10].

Fotoluminiscencia (PL)

La técnica de caracterización óptica de PL es útil para observar transiciones de niveles fotónicos cerca de la transición de banda prohibida de semiconductores y aislantes. La técnica se basa en la excitación de un material con una luz monocromática (normalmente un láser) con energía mayor que la transición de banda prohibida de este material con el objetivo de generar pares electrón-hueco debido a la absorción fotónica. Estos pares electrón-hueco, antes de recombinarse de nuevo pueden sufrir procesos de difusión, colisión, etc. por el cual pierden energía. Tras la recombinación, emiten energía que se colecta y analiza con un detector comparando con la energía inicial de la luz. Esta pérdida de energía te puede dar información del sólido como la estructura de bandas del material en cuestión, calidad de la estructura cristalina, niveles de impurezas, efectos de localización de portadores o defectos etc.

En esta tesis se han utilizado dos equipos para la caracterización del MoS₂ por PL del Capítulo 6. El primer equipo se muestra en la Figura 2.7 y está equipado con dos láseres de 532 y 445 nm a una potencia de 132 y 100 mW, respectivamente. Con estos láseres se han realizado medidas para estudiar si se produce surface enhanced fluorescence (SEF), es decir, mejora de la intensidad de la PL del MoS₂ mediante la hibridación con las NPs de Ga.

El segundo equipo localizado en el ICMM mediante la colaboración con la Dr. Alicia de Andrés utiliza dos láseres de 488 y 660 nm con una potencia de 10 y 5 mW,

respectivamente. Este último equipo consta de un microscopio Olympus de 100x, un filtro notch y un monocromador Jobin-Yvon iHR-320 acoplado a una CCD modelo Synapse enfriada con un Peltier. Con el láser de 488 nm de este equipo se realizaron mapas en diferentes copos de MoS₂ que se adquirieron en un área de 15×15 μm² tomando un espectro cada 1 μm con dos acumulaciones y un tiempo de exposición de 1s. Con estos mapas se pretende estudiar la uniformidad de la intensidad de PL a lo largo de los copos de MoS₂ con y sin NPs.

2.3 Métodos de simulación basados en aproximación de dipolos discretos

Existen diversos métodos de simulación para estudiar las propiedades ópticas de sistemas plasmónicos. Todos ellos estudian la interacción luz-materia en nanoestructuras plasmónicas mediante la resolución de las ecuaciones de Maxwell. Si se trata de geometrías esféricas es preferible utilizar algún programa sencillo como por ejemplo el Mieplot. Sin embargo, para el estudio de nanoestructuras con geometrías más complejas y con funciones dieléctricas complejas es necesario el uso de otros métodos. Los más comunes utilizados en la literatura son el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD) y la aproximación mediante dipolos discretos (DDA). En esta tesis se ha utilizado el DDA por ser de acceso libre y por presentar ventajas computacionales respecto a algunos otros métodos^[16,17]. El programa utilizado es el DDSCAT 7.3.0 que está escrito en FORTRAN. A continuación, se destacan los aspectos más importantes del programa. Para profundizar en su uso y las variables del programa se ha redactado una guía situada en el Apéndice A al final de este manuscrito.

Para ilustrar el procedimiento que realiza el programa se expone la Figura 2.8. Para correr el programa es necesario los siguientes archivos que componen la entrada: los ejecutables y archivos “.par” que son las instrucciones de la simulación, el archivo de forma que contiene la geometría y las constantes dieléctricas del material como se indica en la Figura 2.8.

A continuación, se describe los pasos realizados para obtener los resultados con el programa. Primeramente, se discretiza el objeto a analizar en un conjunto de puntos polarizables. Después se hace incidir un haz de luz electromagnético sobre el objeto y, como consecuencia, los puntos adquieren un momento dipolar en respuesta al campo eléctrico de la luz. Tras calcular numéricamente la interacción de los dipolos entre sí, se

obtiene la salida del programa que es el campo eléctrico resultante y las eficiencias ópticas de extinción (Q_{ext}), dispersión (Q_{scat}) y absorción (Q_{abs}).

En cuanto a los archivos de entrada, el archivo de forma de la simulación se puede crear manualmente, pero en esta tesis se ha utilizado un programa interactivo que se puede ejecutar en Matlab^[18] donde se pueden crear estructuras más complejas como prismas, esferas, conos además de adicionar un sustrato o incluso una estructura núcleo-corteza.

También es necesario introducir como archivos de entrada, las constantes dieléctricas de los distintos materiales. En esta tesis, los datos ópticos se han extraído de la literatura para el Ga^[19], el Ga₂O₃^[20], el MoS₂^[21] y el zafiro^[22]. Para el Si, los datos se han tomado de la medida experimental en el elipsómetro del CMAM.

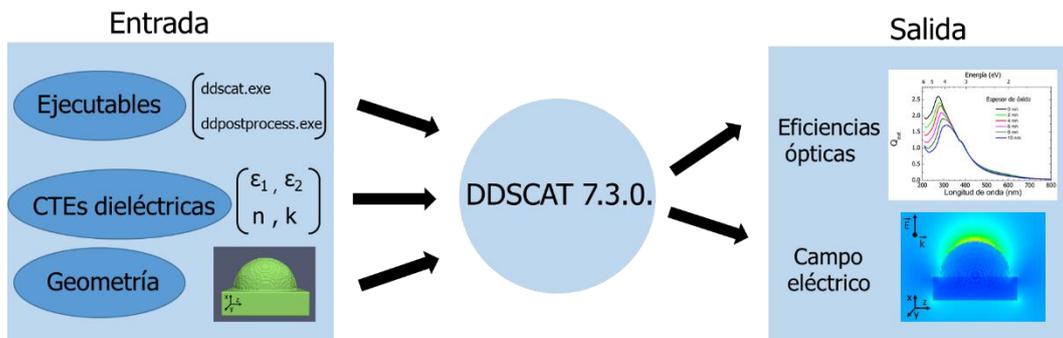


Figura 2.8: Esquema del procedimiento de simulación del programa DDSCAT 7.3.0.

Como se ha mencionado anteriormente los archivos de salida son las eficiencias ópticas y el campo eléctrico resultante. Un ejemplo representativo de la Q_{ext} en función de la longitud de onda para una semiesfera de Ga encima de un sustrato de Si con espesor de óxido variable se expone en la Figura 2.9 (a). La geometría derivada de la simulación anterior representada con el programa de visualización 3D “Paraview” se presenta en la Figura 2.9 (b).

El otro archivo de salida de la simulación es el campo eléctrico. Se puede seleccionar si se quiere evaluar el campo cercano en todo el volumen o solo a lo largo de una línea. Se puede visualizar con varios programas, pero hemos escogido el MayaviVisualizer que presenta una interfaz bastante simple. Un ejemplo del campo cercano para una semiesfera de Ga sobre Si se presenta en la Figura 2.10 (a). Además, se muestra en (b) el módulo del campo eléctrico evaluado a lo largo del eje vertical para observar la zona de alta intensidad de la parte superior de la NP.

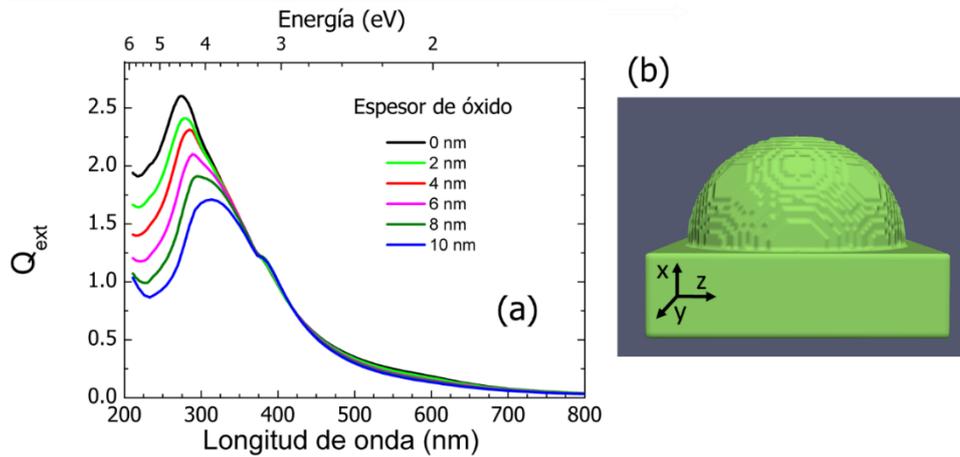


Figura 2.9: (a) Q_{ext} obtenida de seis simulaciones diferentes de una semiesfera de Ga sobre Si con distinto espesor de óxido. (b) Geometría representada con el programa Paraview que da lugar a los espectros en (a).

Un parámetro importante en la simulación es el número de dipolos. Este factor viene condicionado por el tamaño de la geometría y la distancia entre puntos del archivo de forma también conocido como distancia interdipolar ya que cada punto será un dipolo. Para un tamaño de geometría dado, si escogemos una distancia interdipolar pequeña dará lugar a un número de dipolos muy grande. Esto implica que la estructura estará muy bien definida pero la simulación tardará mucho tiempo en llevarse a cabo. Por el contrario, para una distancia interdipolar grande, el número de dipolos total y el tiempo computacional serán menores; sin embargo, la geometría no estará tan bien definida y la simulación pierde precisión. Por tanto, hay que llegar a un compromiso entre número de dipolos y tiempo computacional. Para un ordenador convencional, un número de dipolos mayor que 300.000 suele ser demasiado mientras que estructuras definidas con menos de 100.000 dipolos suelen dar lugar a ambigüedades.

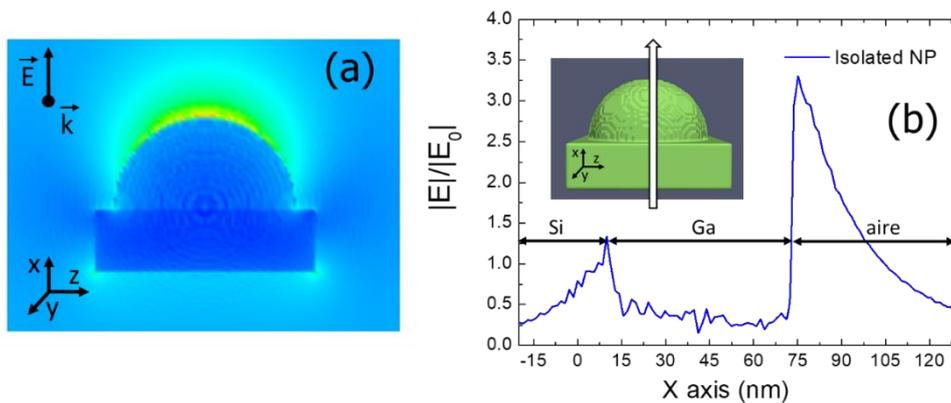


Figura 2.10: (a) Representación del campo eléctrico para un plano transversal donde se observa el punto de alta intensidad encima de la NP. (b) Valor del campo eléctrico a través de una línea transversal a la NP.

2.4 Referencias

- 1 Albella, J. M. 2003 *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones* (Madrid:CSIC).
- 2 Marín, A. G. *Plataformas sensoras avanzadas basadas en nanohilos de óxidos metálicos y estructuras metálicas plasmónicas* PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, (2016).
- 3 Yi-Hsien, L., Xin-Quan, Z., Wenjing, Z., Mu-Tung, C., Cheng-Te, L., Kai-Di, C., Ya-Chu, Y., Tse-Wei, W. J., Chia-Seng, C., Lain-Jong, L., Tsung-Wu, L., Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition, *Adv. Mater.* 2012, **24**, 2320-2325.
- 4 Haugstad, G. 2012 *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications* (New Jersey:Wiley).
- 5 H., S., G.J., V. 2010 *Scanning Force Microscopy of Polymers: Atomic Force Microscopy in Practice* (Berlín:Springer).
- 6 Bhushan, B. 2010 *Handbook of Nanotechnology* Springer).
- 7 Nečas, D., Klapetek, P., Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Open Phys.* 2012, **10**, 181-188.
- 8 Sadewasser, S., Glatzel, T. 2012 *Kelvin Probe Force Microscopy* (Berlin:Springer).
- 9 Fairley, N., CASAXPS: Spectrum Processing Software for XPS, AES and SIMS (Version 2. 3. 14), *CASA Software Ltd.* 2006,
- 10 International Centre of Diffraction Data. <http://www.icdd.com/>.
- 11 Tompkins, H. G. in *A User's Guide to Ellipsometry* 1-18 Academic Press, **1993**.
- 12 Losurdo, M., Applications of ellipsometry in nanoscale science: Needs, status, achievements and future challenges, *Thin Solid Films* 2011, **519**, 2575-2583.
- 13 Marín, A. G., Hernández, M. J., Ruiz, E., Abad, J. M., Lorenzo, E., Piqueras, J., Pau, J. L., Immunosensing platform based on gallium nanoparticle arrays on silicon substrates, *Biosens. Bioelectron.* 2015, **74**, 1069-1075.
- 14 Smith, E., Dent, G. 2005 *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach* Wiley).
- 15 Nuñez, C. G. *Contribution to the development of electronic devices based on Zn₃N₂ thin films, and ZnO and GaAs nanowires* PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, (2015).

- 16 Draine, B. T., Flatau, P. J., Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations, *J. Opt. Soc. Am. A* 1994, **11**, 1491-1499.
- 17 Yang, W. H., Schatz, G. C., Duynes, R. P. V., Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes, *The Journal of Chemical Physics* 1995, **103**, 869-875.
- 18 Feser, J., Sobh, A. N. *DDSCAT Convert: A Target Generation Tool*, <https://nanohub.org/resources/ddaconvert>, (2016).
- 19 Knight, M. W., Coenen, T., Yang, Y., Brenny, B. J. M., Losurdo, M., Brown, A. S., Everitt, H. O., Polman, A., Gallium Plasmonics: Deep Subwavelength Spectroscopic Imaging of Single and Interacting Gallium Nanoparticles, *ACS Nano* 2015, **9**, 2049-2060.
- 20 Gutierrez, Y., Ortiz, D., Sanz, J. M., Saiz, J. M., Gonzalez, F., Everitt, H. O., Moreno, F., How an oxide shell affects the ultraviolet plasmonic behavior of Ga, Mg, and Al nanostructures, *Opt. Express* 2016, **24**, 20621-20631.
- 21 Beal, A. R., Hughes, H. P., Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectra of 2H-MoS₂, 2H-MoSe₂ and 2H-MoTe₂, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1979, **12**, 881.
- 22 Harman, A. K., Ninomiya, S., Adachi, S., Optical constants of sapphire (α -Al₂O₃) single crystals, *J. Appl. Phys.* 1994, **76**, 8032-8036.

Capítulo 3

Modificación y control de estructuras núcleo-corteza en nanopartículas de galio

Hasta la actualidad no se ha prestado mucha atención a los cambios que puede producir la alta temperatura en una estructura núcleo-corteza como la que presentan las NPs de Ga. Por el contrario, si se ha estudiado en profundidad su estructura a bajas temperaturas debido al estado sobreenfriado en el que se encuentra el Ga líquido. Por ello, en este primer capítulo de resultados se comenzará a estudiar el comportamiento de las NPs de Ga en un rango de temperaturas entre RT y 300 °C, para en el siguiente capítulo continuar el estudio a mayores temperaturas. Después de realizar tratamientos térmicos a las NPs a diferentes temperaturas y tiempos, se discutirán los cambios en las propiedades de estas mediante caracterización óptica, morfológica, estructural y química. Además, se mostrarán simulaciones realizadas por el método de DDA con el objetivo de representar los cambios ópticos observados en la parte experimental. Por último, se analizará cómo afectan los cambios producidos por la temperatura en la funcionalización de las NPs de Ga con una monocapa autoensamblada.

3.1 Evaporación y tratamientos térmicos en atmósfera oxidante

Las muestras analizadas a lo largo de este capítulo tienen una característica común que es el tamaño medio de las NPs. Para ello se ha trabajado con una única masa evaporada de Ga de 340 mg. Para esta masa, las NPs resultantes son suficientemente grandes para su caracterización morfológica y su modo de resonancia transversal se sitúa en el rango espectral del elipsómetro. El sustrato escogido para depositar las NPs ha sido Si.

Tras la evaporación térmica se realizan tratamientos en un horno convencional tubular horizontal de cuarzo que se representa en la Figura 3.1 como se explicó en el apartado 2.1.3. Se han realizado dos series de muestras dependiendo del tipo de recocido y siempre a un flujo constante de 80 sccm de O₂ y presión atmosférica: la primera serie variando la temperatura entre RT y 300 °C, manteniendo el tiempo de recocido en 15 min y una

segunda serie de muestras variando el tiempo de recocido entre 0 y 1200 min pero manteniendo la temperatura constante en 300 °C. A estas dos series las llamaremos A y B, respectivamente. La Figura 3.1 (b) representa el esquema del procedimiento realizado.

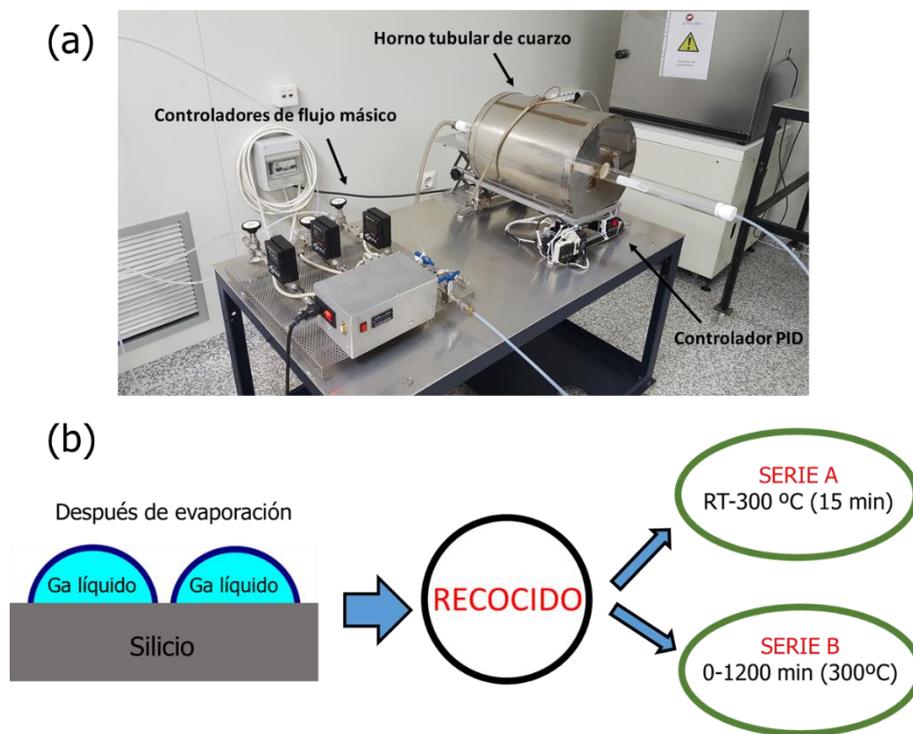


Figura 3.1: (a) Esquema del horno horizontal tubular de cuarzo utilizado para los tratamientos térmicos. (b) Esquema explicativo de los dos tipos de recocidos realizados.

3.2 Cambios morfológicos tras los recocidos

En la Figura 3.2 (a) se observa una imagen de SEM representativa de las NPs de Ga correspondiente a la evaporación de 340 mg sobre Si sin tratamiento térmico. Se puede observar NPs de alrededor de 300 nm de diámetro rodeadas por NPs más pequeñas como consecuencia de la coalescencia (Figura 3.2 (a)) como se explicó en la sección 1.3 del Capítulo 1 de Introducción. El correspondiente histograma se muestra en la Figura 3.2 (c) con sus respectivos ajustes gaussianos, que indican NPs con radio medio de 138 nm rodeadas de NPs de menor radio (14 nm).

La Figura 3.2 (b) muestra la imagen de SEM de la misma muestra después de un tratamiento térmico de 300 °C durante 15 min. Aunque la distribución de tamaños no varía significativamente, se aprecia una especie de depresiones o hendiduras, en la superficie de las NPs.

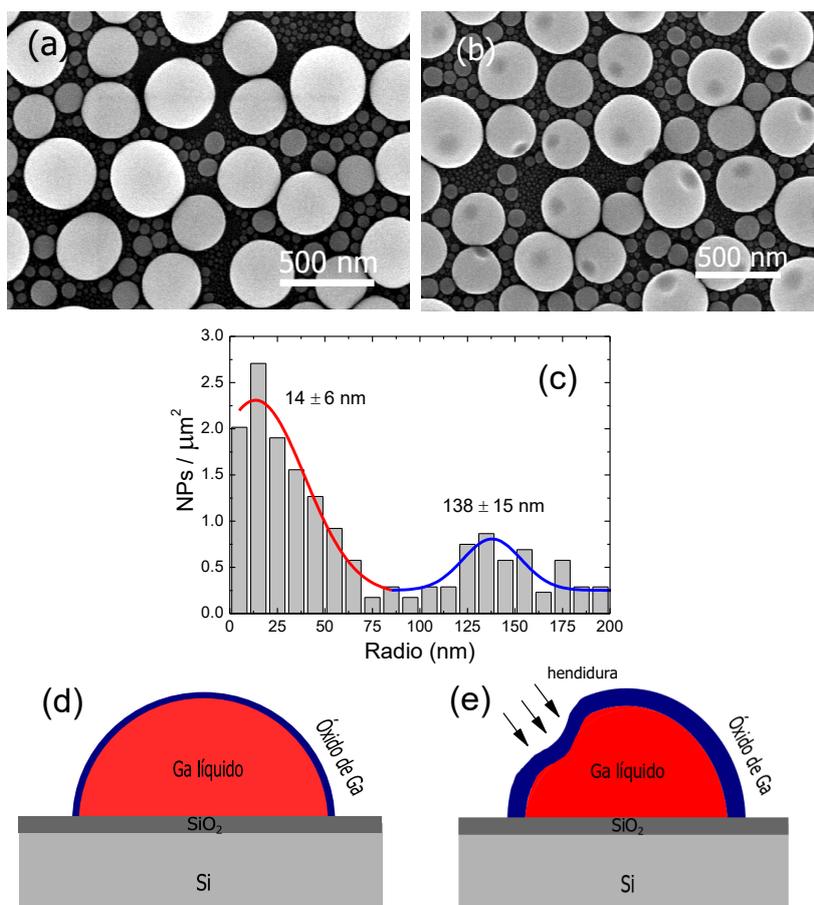


Figura 3.2: Imágenes de SEM de la muestra crecida a partir de 340 mg de Ga (a) sin tratar y (b) con un recocido a 300 °C durante 15 min. (c) Histograma correspondiente a la imagen de (a). Esquema representativo de la estructura morfológica de una única NP (d) sin recocido y (e) con recocido a 300 °C 15 min.

Para entender su formación, es importante evaluar los cambios en la estructura interna de las NPs tras los recocidos. Como se explicó en el apartado 1.3 del Capítulo 1 de Introducción, las NPs constan de un núcleo de Ga líquido rodeado por una corteza de óxido de Ga amorfo que lo protege del exterior. Este escenario se representa en el esquema de la Figura 3.2 (d) y ha sido confirmado por TEM con anterioridad^[1]. Después de los tratamientos térmicos, el Ga líquido se oxida y el óxido de Ga nativo aumenta su espesor como veremos más adelante. Al templar las muestras, es decir, sacarlas y enfriarlas a temperatura ambiente, la corteza de óxido posiblemente se contrae hacia dentro gracias a la moldeabilidad del Ga líquido y se forman las hendiduras (Figura 3.2 (b)). Para comprobar esta hipótesis, se ha variado la velocidad de temple. Por una parte, se ha templado en N_2 líquido desde 300 °C y las imágenes de SEM contienen más cantidad

de hendiduras. Por otra parte, se ha ralentizado el temple manteniendo la muestra en el interior del horno mientras se enfría. En este caso, se observa muy poca cantidad de hendiduras. Por último, se ha introducido en N₂ líquido una muestra a RT, es decir, sin tratamiento térmico y no muestra ni una sola hendidura. Todos estos datos indican que las hendiduras sólo aparecen tras un tratamiento térmico y que un temple rápido aumenta la cantidad de estas.

No obstante, es importante puntualizar que el tipo de tratamiento térmico condiciona la aparición de las hendiduras. Después de un estudio detallado por SEM de todas las muestras de las dos series (no mostrado) se puede concluir que: a) las hendiduras aparecen en mayor medida para tratamientos a 300 °C y para tiempos de oxidación pequeños del orden de 15-30 min. b) Para tratamientos a baja temperatura como 150 °C o a largos tiempos como 1200 min, las hendiduras apenas aparecen. Esto puede ser debido a que las propiedades elásticas cambian con el espesor de las NPs. Esto se analizará en profundidad por AFM más adelante.

Con el objetivo de estudiar el potencial superficial de las NPs hemos realizado medidas con la técnica KPFM descrita en el Capítulo 2 de Técnicas y Métodos. Las imágenes de KPFM de la muestra sin recocido y con recocido de la Figura 3.2 se representa en la Figura 3.3 (a) y (b), respectivamente. En la muestra sin recocido, no se observan diferencias en el potencial a lo largo de la superficie de cada una de las NPs.

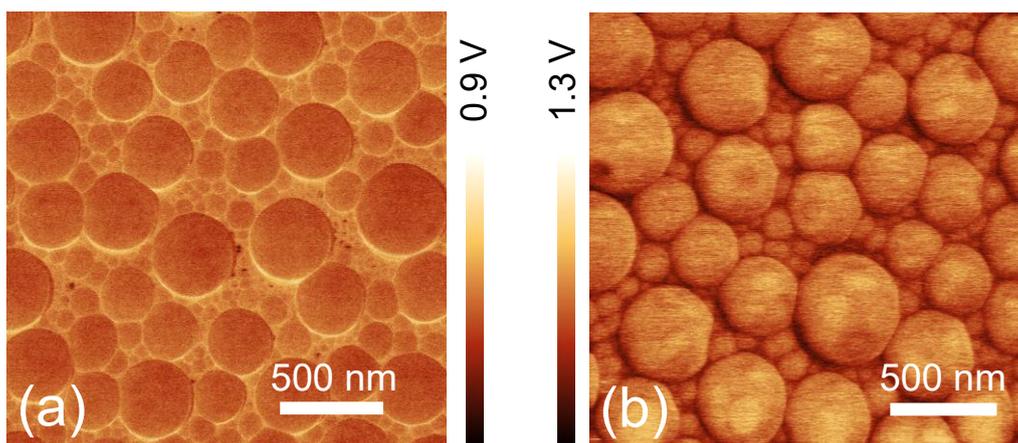


Figura 3.3: Medidas de KPFM de la muestra de 340 mg de Ga (a) sin tratamiento térmico y (b) con recocido 300 °C 15 min. Las barras de colores indican la señal de la diferencia de potencial.

Sin embargo, en la muestra recocida a 300 °C durante 15 min, aparte de las hendiduras, se observan zonas más claras (con mayor potencial) a lo largo de la superficie de una

única NP. Estas zonas de mayor contraste pueden ser debidas a cambios en el espesor del óxido o incluso en su estequiometría lo que puede implicar mayor posibilidad de aparición de las hendiduras.

3.3 Sintonización de la energía del plasmón

A continuación, se tratan los cambios ópticos producidos en las NPs tras los recocidos. Para ello, se ha medido por SE todas las muestras de las dos series. En la Figura 3.4 se representa la parte imaginaria de la constante pseudodieléctrica ($\langle \epsilon_2 \rangle$) en función de la longitud de onda para las muestras oxidadas de la serie A (a) y B (b). La muestra sin tratar térmicamente (línea negra) presenta una banda a 310 nm correspondiente al modo de resonancia transversal. El modo de resonancia longitudinal para esta masa de Ga se encuentra a mayores longitudes de onda que 826 nm (1.5 eV) en el IR, fuera del rango espectral del elipsómetro.

En la Figura 3.4 (a) se aprecia como para las muestras de la serie A (temperatura variable) el modo de resonancia transversal se desplaza a mayores longitudes de onda (hacia el rojo) a medida que la temperatura de recocido aumenta. Si fijamos la temperatura en 300 °C y variamos el tiempo de recocido (serie B), representado en la Figura 3.4 (b), obtenemos el mismo resultado, un desplazamiento de la longitud de onda del plasmón hacia el rojo. Además, para esta serie, se puede observar también una disminución progresiva de la intensidad que se explicará más adelante.

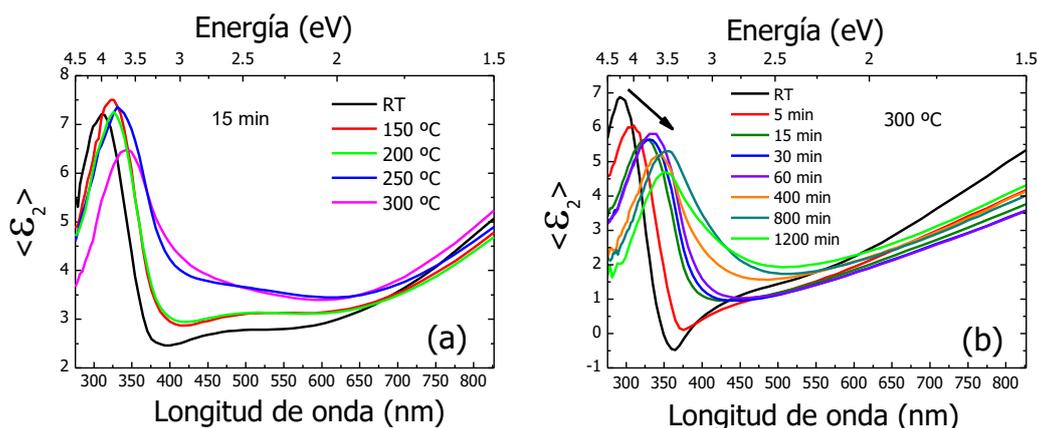


Figura 3.4: Constante pseudodieléctrica $\langle \epsilon_2 \rangle$ de las medidas elipsométricas de la serie de muestra de (a) temperatura y (b) tiempo variable en función de la longitud de onda y energía. La flecha en (b) indica el desplazamiento y la disminución progresiva de la intensidad al aumentar el tiempo de recocido.

Para temperaturas mayores, se pierde la resonancia plasmónica como consecuencia de la rotura de la estructura núcleo-corteza, hecho que se tratará en el siguiente capítulo.

La Figura 3.5 muestra el análisis cuantitativo del desplazamiento de la resonancia plasmónica en función de la temperatura (a) y del tiempo de recocido (b). Se observan dos tendencias completamente distintas para las dos series de muestras. Con la temperatura de recocido, el plasmón parece desplazarse exponencialmente mientras que con el tiempo de recocido crece muy deprisa y luego se atenúa dando lugar a una saturación. Desde un punto de vista aplicado, en ambas figuras se observa como la longitud del plasmón se puede sintonizar hacia el rojo de manera muy precisa. Las barras de error corresponden al paso del elipsómetro. El rango de sintonización ($\Delta\lambda$) es mayor en la serie B (60 nm) que en la A (35 nm).

Es bien sabido en la literatura que la energía a la cual oscilan los plasmones superficiales localizados es muy sensible a cambios en el medio dieléctrico^[2]. Si un material dieléctrico se localiza en las cercanías de un material plasmónico, aumenta el índice de refracción de las vecindades del metal y la energía de oscilación se reduce^[3]. El símil más utilizado es el oscilador armónico. Aumentar el índice de refracción es como reducir la constante del muelle y por tanto reducir la frecuencia de oscilación. En nuestro caso, la interpretación más lógica del desplazamiento de la resonancia es que al tratar las NPs con un recocido, el espesor de la corteza de óxido nativo (material dieléctrico) se incrementa, aumentando a su vez el índice de refracción del medio.

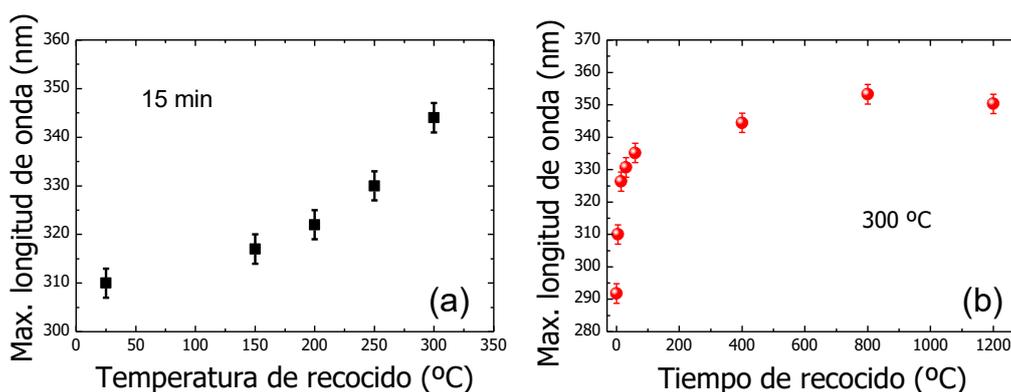


Figura 3.5: Desplazamiento de la longitud de onda de la resonancia plasmónica en función de (a) la temperatura y (b) el tiempo de recocido para las dos series de muestras.

En la Figura 3.5 (b) observamos un desplazamiento muy rápido y una saturación para tiempos largos. Esta puede ser debido a dos acontecimientos: o bien que el espesor del

óxido satura con el tiempo de recocido o bien que el espesor es tan grande que la resonancia plasmónica no es sensible a cambios en el espesor.

3.4 Aumento de la corteza de óxido tras los recocidos

Aunque las medidas por SE indican un efecto claro en la longitud de onda de la resonancia plasmónica tras los tratamientos térmicos, ésta no deja de ser una medida indirecta del crecimiento del espesor del óxido. Por ello, se han realizado caracterizaciones por XRD, XPS, TEM e indentaciones por AFM para tener medidas más directas del espesor de óxido.

La caracterización estructural por XRD a incidencia rasante se muestra en la Figura 3.6. Primeramente (a) se expone el espectro correspondiente a la muestra sin tratamiento térmico. Se aprecia una doble banda a 35° y 45° que corresponde al Ga líquido^[4]. Aunque un material no sólido no debería mostrar ninguna señal de cristalinidad, se ha demostrado que el Ga líquido está formado por moléculas de Ga_2 que se unen mediante un enlace metálico-covalente y que son el origen del espectro mostrado^[4]. De hecho, la doble banda se ajusta al espectro de la fase cristalina δ del Ga sólido ya que el orden de corto alcance que presenta el líquido corresponde a esta fase cristalina. Además, no se aprecia ningún pico además de esta doble banda lo que confirma que la corteza de óxido es amorfa.

La Figura 3.6 (b) muestra la dependencia de este espectro con la temperatura de recocido. Se incluye también el espectro correspondiente a la referencia de Si para su comparación y que presenta una banda y un pico a 55° que es un artefacto experimental. Se puede observar cómo la doble banda del Ga líquido disminuye su intensidad después de un recocido a 150°C durante 15 min debido a la reducción de la concentración de Ga líquido como consecuencia de la oxidación. Los espectros correspondientes a las muestras oxidadas a 300°C durante 15 y 1200 min, también incluidas en la Figura 3.6 (b), no muestran apenas diferencias en intensidad con respecto a la de 150°C . Sin embargo, el análisis por SE de la Figura 3.5 si mostraba cambios destacables lo que puede indicar que la técnica de XRD no es sensible a los pequeños cambios esperados en el espesor.

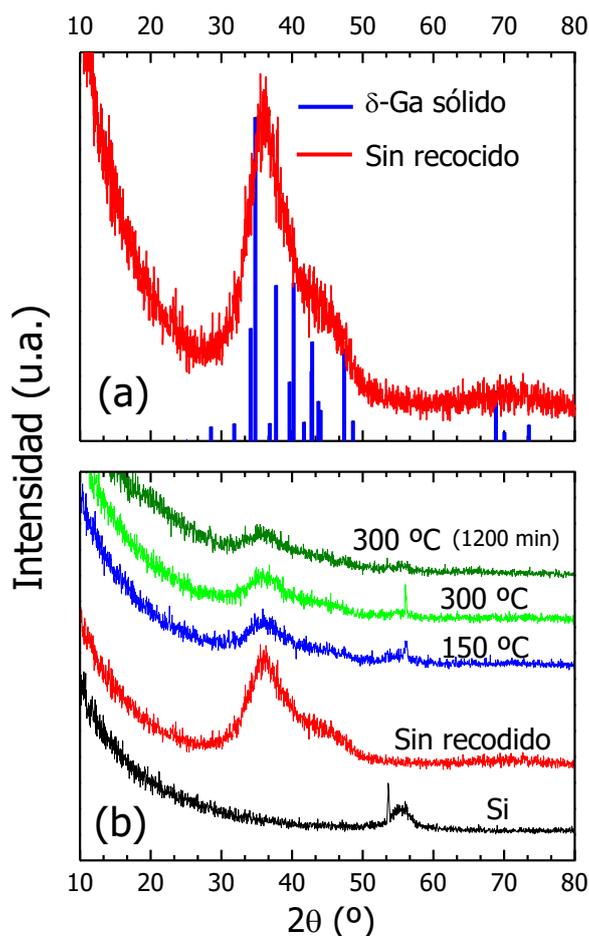


Figura 3.6: (a) Medidas de GIXRD de la muestra sin recocido junto a las principales líneas de difracción de la fase δ de Ga cristalino. (b) Comparación de los espectros de GIXRD de la muestra sin tratamiento y las muestras oxidadas a 150 °C 15 min, 300 °C 15 min y 300 °C 1200 min. El espectro del sustrato de Si también se muestra como referencia.

Para estudiar químicamente las muestras, se han medido las dos series por XPS mediante una colaboración con el Dr. Javier Palomares del ICMM. Además, se ha medido una muestra de referencia de Ga_2O_3 obtenida mediante una colaboración con el Dr. Emilio Nogales de la UCM. Ésta se preparó a partir de polvo que fue compactado en forma de disco de 7 mm de diámetro y espesor de 2 mm. Después, el disco fue recocido a 1200 °C durante 3h en condiciones atmosféricas para formar la fase cristalina β .

En el espectro completo de todas las muestras, se observaron los niveles electrónicos del Ga 2p, 3s, 3p y 3d. No obstante, se ha seleccionado el nivel 3d para el análisis químico detallado por ser el nivel con mayor profundidad de análisis. Éste se muestra en la Figura 3.7 (a) y (b) para las series de temperatura y tiempo, respectivamente. En ambos se aprecia dos grandes picos centrados en 18.7 y 21.4 eV correspondientes a emisiones electrónicas

del Ga en dos ambientes químicos distintos, metálico (Ga-Ga) y óxido (Ga-O), respectivamente y de acuerdo con la literatura^[5,6] y con la muestra de referencia que se incluye en la figura. Gracias al paso fino de energía utilizado (0.025 eV) se puede diferenciar el doblete del Ga metálico indicado en ambas figuras. La intensidad de este doblete, a medida que la temperatura de recocido aumenta (Figura 3.7 (a)), comienza a disminuir como ocurría en la caracterización por XRD (Figura 3.6 (b)). Esta tendencia también tiene lugar con el tiempo de recocido donde el doblete metálico termina desapareciendo para 400 min (Figura 3.7 (b)).

En el recuadro de la parte superior derecha de la Figura 3.7 (b), se ha representado el cociente entre las áreas de las dos bandas principales Ga-Ga y Ga-O para las muestras de la serie B. Para hallar las áreas se ha utilizado el programa CasaXPS^[7] utilizando el método de Shirley para la substracción del fondo. El doblete metálico ha sido ajustado con dos funciones gaussianas-lorentzianas centradas en 18.4 y 18.9 eV respetando la relación entre áreas^[8]. La suma de estas dos áreas ha sido dividida por el área de la banda Ga-O también ajustada con una función gaussiana-lorentziana. Este proceso se ha repetido para todas las muestras de la serie B. La tendencia indica que el área de la señal del Ga metálico decrece muy rápidamente con el tiempo de recocido hasta desaparecer. Se ha añadido una curva a modo de guía para el ojo. La tendencia obtenida recuerda a lo observado en el análisis de esta serie de muestras por SE en la Figura 3.5 (b). Esto puede indicar que la saturación observada por SE sea debida a una saturación del espesor de óxido y no a una pérdida de sensibilidad plasmónica al aumento del espesor. El ajuste fino de los espectros se realizará en la siguiente sección.

Es importante recalcar que la desaparición de la señal metálica para 400 y 1200 min no implica que no exista Ga metálico en el interior de las NPs, sino que el óxido tiene demasiado espesor para recibir señal de los electrones del núcleo metálico. De hecho, la Figura 3.4 (b) de SE muestra una resonancia plasmónica clara para estas dos muestras evidenciando la existencia remanente de Ga metal. Para este nivel 3d, la profundidad de escape de los electrones es de 8-9 nm que corresponde a tres veces la distancia del recorrido libre medio inelástico de los electrones de acuerdo con la literatura^[6]. Por consiguiente, las muestras oxidadas durante 400-1200 min deben de tener un espesor de óxido de al menos 8-9 nm.

Este tipo de razonamiento también se ha utilizado con el nivel electrónico 2p para la serie B. Para este nivel, la sensibilidad superficial es mayor y la profundidad de análisis

es de sólo 4 nm aproximadamente. En este caso, la muestra oxidada durante 30 min ya no presenta ninguna banda a 18.5 eV correspondiente al doblete metálico (no se muestra). Por lo tanto, oxidaciones a 300 °C y tiempos mayores de 30 min implican espesores de óxidos mayores que 4 nm.

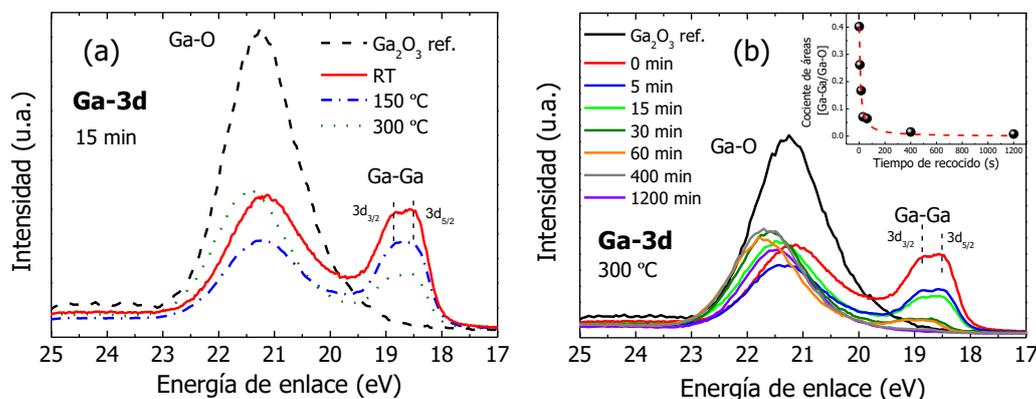


Figura 3.7: Espectros de XPS del nivel 3d de Ga para la serie de muestras de (a) temperatura variable y (b) tiempo variable. El espectro de la muestra de referencia de Ga_2O_3 se incluye en ambas figuras. El recuadro de (b) corresponde al análisis cuantitativo de la relación entre el área del doblete de Ga y el pico correspondiente al óxido.

Para tener una medida directa del espesor del óxido se decidió realizar medidas del TEM mediante una colaboración con la Dra. María de la Mata de la Universidad de Cádiz. Se realizaron medidas de transmisión de electrones de la muestra sin tratamiento y las tratadas térmicamente a 300 °C durante 15 y 1200 min. Una imagen de una única NP tomada tras la preparación de la muestra sin tratamiento se presenta en la Figura 3.8. Se puede observar un núcleo líquido y el óxido que recubre uniformemente actuando como corteza. Además, se ha realizado una caracterización por EELS que te permite realizar mapas de la distribución de elementos. Se han realizado mapas de O y Ga en zonas específicas en un total de diez NPs de distinto tamaño con el objetivo de estimar el espesor de óxido de la corteza. El valor promedio obtenido es de 2.5 nm que se encuentra dentro del rango (1-3 nm) reportado en la literatura^[1,9]. La Figura 3.8 (b) y (c) representa los mapas de EELS del recuadro blanco de (a) donde se puede observar el espesor de 2.5 nm de óxido representativo de todas las medidas tomadas.

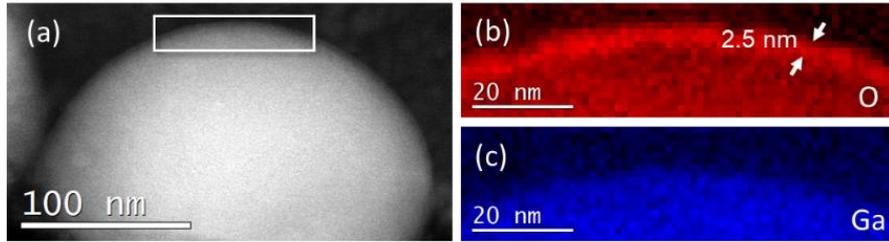


Figura 3.8: (a) Imagen de TEM de una NP aislada de la muestra sin recocido. (b) y (c) representan los mapas de O y Ga respectivamente realizados mediante EELS del recuadro blanco de (a).

En la Figura 3.9 (a) se representa un zoom entre dos NPs de diámetro parecido perteneciente a la muestra oxidada a 300 °C durante 15 min. Además, se ha analizado la muestra mediante EELS en (b) y (c) correspondientes a los mapas de Ga y O, respectivamente, de la zona recuadrada en blanco en (a). De la imagen de (b) se puede estimar el espesor del óxido para este caso que es igual a 8 nm. De esta manera se ha procedido para hasta un total de diez NPs de distinto diámetro. Se ha obtenido una media de 8 nm de espesor lo que significa que el crecimiento del óxido es independiente del tamaño de las NPs. Además, este valor del espesor de óxido concuerda con lo discutido por XPS anteriormente.

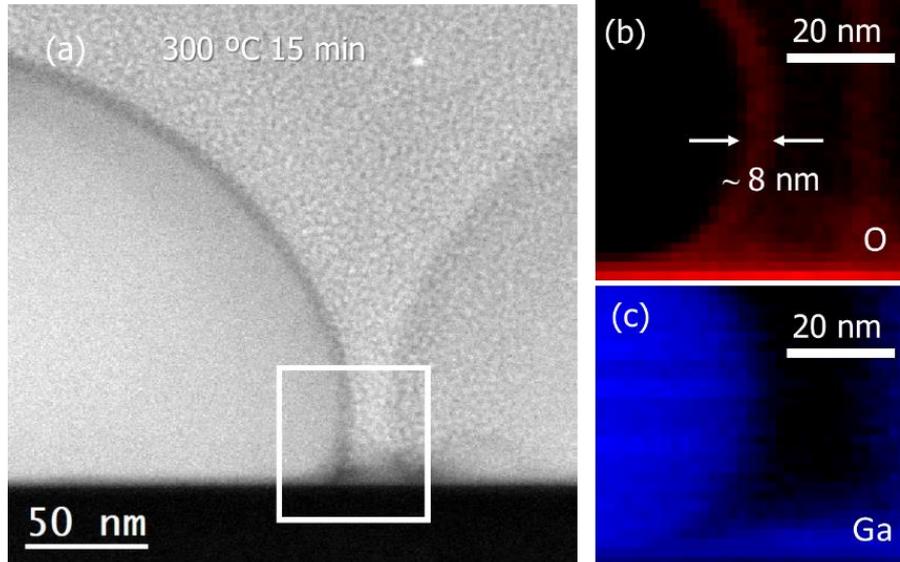


Figura 3.9: (a) Imagen de TEM del espacio entre dos NPs de diámetro parecido de la muestra con recocido a 300 °C durante 15 min. (b) y (c) representan los mapas de O y Ga respectivamente realizados mediante EELS del recuadro blanco de (a).

Para el caso de la muestra recocida a 300 °C durante 1200 min, la imagen de TEM de la Figura 3.10 (a) muestra dos NPs de tamaño parecido con un espesor de óxido claramente aumentado. El espesor promedio estimado a partir de NPs de distinto tamaño

es en este caso igual a 12.5 nm como se representa en la Figura 3.10 (b) de la zona recuadrada en (a). Este dato concuerda con la estimación por XPS de la Figura 3.7 (b).

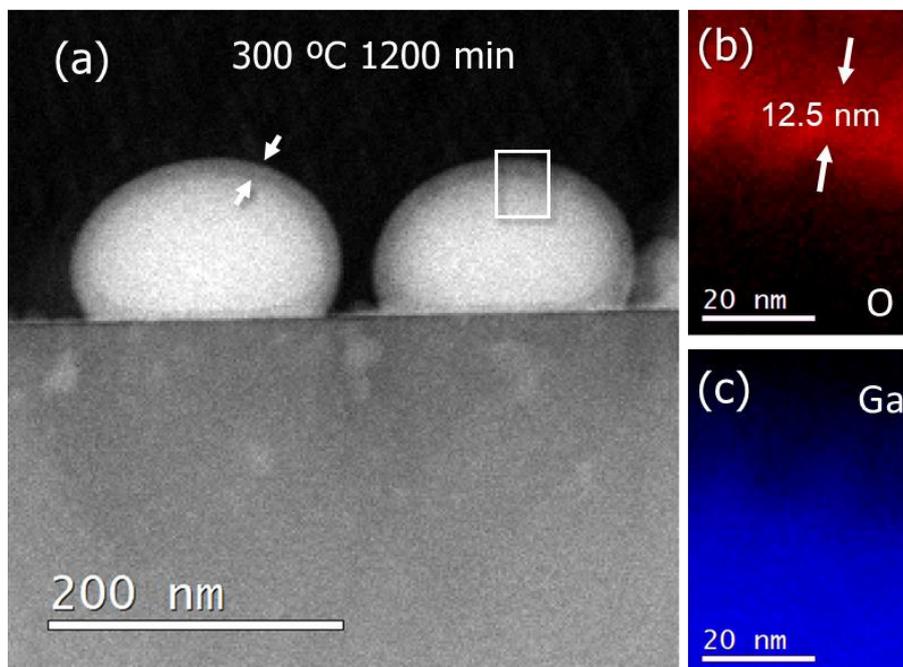


Figura 3.10: (a) Imagen de TEM de dos NPs de diámetro parecido de la muestra con recocido a 300 °C durante 1200 min. (b) y (c) representan los mapas de O y Ga respectivamente realizados mediante EELS del recuadro blanco de (a). Las flechas blancas en (a) indican el espesor de óxido.

3.4.1 Existencia de subóxidos nativos

En este apartado se ha realizado un estudio químico detallado de las muestras tratadas térmicamente. Para ello, se han medido algunas muestras por XPS con un paso más fino (0.010 eV) y por tanto mayor resolución. Los espectros han sido ajustados mediante el programa XPSpeak 41.

La Figura 3.11 (a) muestra el espectro correspondiente a la muestra sin tratar térmicamente (línea continua negra) a un ángulo de emisión normal a la superficie de la muestra (0°), donde de nuevo se aprecia el doblete metálico alrededor de 18.5 eV proveniente del Ga metálico del núcleo de las NPs y otro pico principal a 21.5 eV correspondiente a los electrones de los átomos de Ga en la corteza de óxido. Estos picos, en realidad se refieren a Ga con su valencia 0 y +3, respectivamente como se reporta en la literatura^[5]. Además, se encuentra un pico a mayores energías de enlace (24 eV) debido al O 2s. Sin embargo, si ajustamos todo el espectro con solo 5 picos (dos dobletes y el O) gaussianos-lorentzianos (60%) obtenemos un $\chi^2 = 6$. El factor χ indica la bondad del

ajuste. Este valor tan alto indica un mal ajuste y sugiere que son necesarios más picos para un ajuste adecuado.

Por tanto, proponemos dos dobletes adicionales que sugerirían la presencia de dos subóxidos. Estos corresponderían a los estados de oxidación +1 (subóxido 1) que daría lugar al compuesto químico GaO y estado de oxidación +2 (subóxido 2) y que daría lugar a la especie Ga₂O. Estos, aunque en menor concentración que el óxido principal, también se hallarían en la corteza del núcleo como consecuencia de su formación espontánea. El ajuste incluyendo estos dos dobletes adicionales se presenta debajo del espectro experimental de la Figura 3.11 (a). Los dobletes 5/2 y 3/2 se indican con línea continua y discontinua respectivamente para cada par de picos. En este caso, el ajuste resulta en un $\chi^2=0.34$. Para la realización del ajuste, varias consideraciones se han tenido en cuenta: i) La relación entre áreas de cada doblete se ha restringido a 2/3. ii) La anchura a media altura (FWHM) de cada doblete ha sido mantenida constante y aumenta a medida que el estado de oxidación es mayor. iii) La separación espín-orbita ha sido mantenida constante e igual a 0.45 eV para todos los dobletes. iv) A la función gaussiana-lorentziana del doblete metálico se le ha añadido un factor de asimetría igual a 0.077 para cumplir la teoría Doniach-Sunjc que tiene en cuenta la interacción de los electrones con la banda de conducción al salir de la muestra^[10].

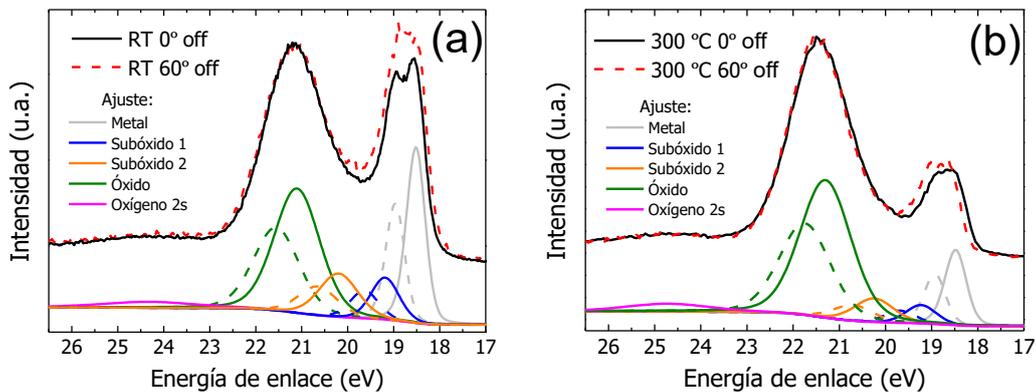


Figura 3.11: (a) Espectro de XPS del nivel 3d de Ga de la muestra sin tratamiento térmico con un ajuste en base a tres dobletes Ga-O, otro doblete Ga-Ga y un singlete correspondiente al oxígeno. Subóxido 1, 2 y óxido se refiere a Ga₂O, GaO y Ga₂O₃, respectivamente. También se incluye de esta misma muestra el espectro para un ángulo de emisión de los electrones de 60°. (b) Mismo escenario que en (a) pero para la muestra oxidada 300 °C 15 min.

Los resultados del ajuste incluyendo todas estas consideraciones se presentan en la Tabla 1. Además, se ha añadido el porcentaje de área con respecto a la total de cada uno

de los dobletes. Aunque la contribución mayoritaria proviene del óxido principal (45.77 %), la presencia de los subóxidos es esencial para el ajuste del espectro. La presencia de estos subóxidos había sido reportada previamente en capas delgadas de GaAs^[11-13] pero nunca antes en NPs de Ga.

La misma muestra sin tratar térmicamente se ha medido con un ángulo de emisión de los electrones menor (60°) con el objetivo de tener una menor profundidad de análisis y por tanto mayor sensibilidad superficial y así obtener más información de la corteza de óxido. El espectro se incluye en la Figura 3.11 (a) con línea roja discontinua. Se puede apreciar como la zona de baja energía de enlace aumenta su intensidad mientras que la intensidad de la zona correspondiente al óxido principal se mantiene constante. Este aumento no puede ser debido a una mayor señal metálica del Ga ya que la profundidad de análisis es menor y solo se puede explicar en términos de mayor señal del subóxido 1 (Ga₂O). La necesidad del subóxido 2 (GaO) se puede apreciar por el incremento de la intensidad en la región del valle alrededor de 20 eV.

Tabla 1:

Tipo de pico	Energía de enlace del pico 5/2 (eV)	FWHM (eV)	Relación de áreas muestra RT (%)	Relación de áreas muestra 300 °C 15 min (%)
Metal	18.53	0.47	27.89	15.96
Subóxido 1 (Ga₂O)	19.20	0.72	9.59	5.28
Subóxido 2 (GaO)	20.20	0.99	13.84	8.76
Oxido (Ga₂O₃)	21.13	1.20	45.77	66.30

Por último, en la Figura 3.11 (b) se presentan las medidas para 0 y 60° de la muestra recocida a 300 °C durante 15 min y el correspondiente ajuste para 0°. Como ya indicamos en la Figura 3.7 (a), la intensidad de la parte metálica disminuye como consecuencia de la oxidación y del incremento del espesor de óxido. El cálculo de la relación de áreas de cada compuesto se incluye en la última columna de la Tabla 1. El porcentaje de metal respecto al área total se reduce aproximadamente a la mitad al tratar la muestra térmicamente. Además, el porcentaje de subóxidos se reduce mientras que el del óxido principal aumenta. Esto sugiere que el tratamiento térmico promueve un crecimiento de óxido de mejor calidad en términos de estequiometría. De hecho, la medida a 60° (línea

roja discontinua) no muestra un aumento de la zona donde se localizan los subóxidos como ocurría con la muestra sin recocido.

Por tanto, se ha demostrado por primera vez en NPs la presencia de subóxidos dentro de la corteza mediante el ajuste detallado con XPSpeak 41 y mediante medidas a distintos ángulos. Las intercaras son comúnmente conocidas como regiones con presencia de enlaces rotos o no saturados lo que suele producir la formación de bajos estados de oxidación. En nuestro caso, en la intercara más baja, núcleo de Ga-óxido, la corteza de óxido sólido debe acomodarse y crecer sobre el Ga líquido probablemente causando la formación de subóxidos además del crecimiento del óxido principal estequiométrico. Además, se ha demostrado que el tratamiento térmico disminuye el porcentaje de subóxidos en la corteza.

3.4.2 Cambio de las propiedades elásticas

En este apartado se estudian las propiedades mecánicas de las NPs. Desde un punto de vista mecánico, la estructura núcleo-corteza es particularmente interesante ya que las propiedades conjuntas pueden presentar especiales características.

En el apartado 3.2 ya se vio un comportamiento peculiar de esta estructura mediante la formación de las hendiduras. Para su formación, es indispensable unas ciertas propiedades elásticas del óxido. Sin embargo, para tratamientos a baja temperatura y a 300 °C pero tiempos largos no se apreciaban apenas hendiduras. Esto puede indicar que las propiedades elásticas pueden ser función del espesor del óxido.

Para intentar estudiar el comportamiento mecánico de las NPs y así las propiedades del óxido, se han realizado indentaciones con AFM mediante una colaboración con el Dr. Vázquez del ICMM. Estos experimentos se asemejan a los ensayos de indentación instrumentada que se utilizan para materiales en volumen solo que en la nanoescala. La mayor diferencia es que la medición del desplazamiento y la fuerza aplicada se realiza *in-situ* mediante los cambios en ciertos parámetros del fleje o *cantilever*.

En los experimentos de AFM, se han trabajado con dos muestras con diferencias notables de tamaño de óxido: la no tratada térmicamente que asignaremos como RT y la recocida a 300 °C durante 1200 min. Recordamos que éstas poseen un espesor de óxido promedio de 2.5 y 12.5 nm como vimos en la Figura 3.8 y Figura 3.10, respectivamente.

A continuación, se describe el procedimiento de tratamiento de datos de donde se obtienen curvas de fuerza-desplazamiento. Tras los ensayos de indentación el software monitoriza los cambios producidos en la punta de AFM. Estos cambios son la deflexión vertical del fleje en unidades de voltaje y el desplazamiento absoluto en vertical del fleje (eje z). Así, se puede formar la gráfica deflexión-desplazamiento que se ilustra en la Figura 3.12 (a). Se ha escogido un caso arbitrario para un experimento de indentación de una NP de 100 nm de diámetro de la muestra de RT. Se observa un régimen de aproximación (negro) y otro de retracción de la punta (rojo). En el de aproximación se encuentra la interacción de la punta con la NP, que es la región de interés y por ello se elimina la parte de retracción. También se elimina de esta curva la parte plana de aproximación donde la punta no tiene interacción con la muestra al encontrarse muy lejos de ésta. El siguiente paso es convertir la deflexión de V a nm. Para ello, utilizamos (al igual que en la literatura^[14]) un ensayo de indentación sobre un sustrato de referencia, en este caso zafiro. En este ensayo, como la punta no indenta el zafiro todo el movimiento de la punta hacia la muestra se debe traducir en una deflexión vertical equivalente de la punta. Así, la pendiente de este experimento nos transforma V a nm. Entonces, dividimos la deflexión en V de la Figura 3.12 (a) por este valor y obtenemos nm como se representa en la Figura 3.12 (b) junto al experimento en zafiro que tiene pendiente uno al dividirse por sí misma. El siguiente paso es la obtención de la deformación o indentación (δ) propiamente dicha que es la diferencia entre el desplazamiento en el eje z y la deflexión del fleje como se indica en la Figura 3.12 (b). Así, se forma la gráfica deflexión- δ como se observa en la Figura 3.12 (c). Solo quedaría transformar la deflexión en fuerza multiplicando por la constante de elasticidad de la punta ($F=k \cdot \text{deflexión}$) para poder obtener la curva F- δ .

Antes, nos gustaría explicar mediante el análisis de la Figura 3.12 (c) los diferentes regímenes que hemos observado en la mayoría de las curvas de indentación de NPs. La primera etapa y más interesante desde nuestro punto de vista es el contacto con la corteza de óxido de la NP. En los primeros nm (10-15 nm) el fleje se deforma de forma lineal con una cierta pendiente que en principio se debe únicamente a las propiedades mecánicas de la corteza. Después, se observa en una segunda etapa un aumento de la pendiente de la curva hasta 37 nm aproximadamente. La deformación obtenida en esta etapa no puede ser debida solo al óxido ya que se supera con creces su espesor. Por tanto, lo más lógico sería atribuir esta pendiente a las propiedades conjuntas núcleo-corteza. El aumento de la

pendiente significa que la estructura resiste más, es decir, es necesaria más fuerza para producir la misma deformación. No obstante, la pendiente de esta región II puede disminuir como veremos más adelante. Tras esta región II se produce un descenso abrupto de la fuerza y un aumento de la indentación. Este suceso solo puede ser debido a la ruptura de la corteza de óxido. Tras la ruptura, la punta de AFM se desplaza sin oposición por parte del Ga líquido como se muestra en la baja pendiente de la región III. Después de indentar alrededor de unos 110 nm en total, la curva presenta en una última región una pendiente muy alta correspondiente al sustrato de Si. Por tanto, la gráfica se podría resumir en cuatro regiones atendiendo a la interacción de la punta con: I) la corteza de óxido, II) el conjunto núcleo-corteza, III) el Ga líquido del núcleo y IV) el sustrato de Si. Si atendemos a la elasticidad-plasticidad del experimento, entendemos que la región I corresponde al régimen elástico mientras que después de la ruptura (región III) el régimen es plástico, se han producido deformaciones irreversibles. La región II es la transición entre elasticidad y plasticidad. En realidad, de las diferentes regiones se pueden extraer diferentes propiedades, sin embargo, como nuestro objetivo es la obtención de las propiedades del óxido, más adelante nos focalizaremos en la pendiente de la primera región que concierne los primeros nm de indentación.

En la Figura 3.12 (d) se presenta la curva $F-\delta$ para el caso analizado en (c) y para un ensayo de indentación representativo de una NP de 80 nm de la muestra recocida a 300 °C durante 1200 min (línea roja). Si comparamos ambas curvas de indentación se observan dos grandes diferencias. La primera es que la pendiente de la región I (primeros nm) para la muestra recocida (línea roja) es mayor que para la muestra sin tratamiento (línea negra). Esto sugiere que la muestra recocida presenta mayor resistencia que la de RT, hecho que analizaremos más adelante. La segunda diferencia es que en la muestra recocida la pendiente en la región II es menor que en la región I contrariamente a lo que ocurre para la muestra sin recocido. Esto quiere decir que en la muestra recocida la corteza resiste más que el conjunto núcleo-corteza, sin embargo, en la muestra sin recocido la corteza presenta peores propiedades elásticas que la del conjunto núcleo-corteza.

En la literatura, el fenómeno físico que rige la región II ha sido tratado con respecto a la región I. Si la pendiente de la región II disminuye con respecto a la I se atribuye a un fenómeno de pandeo o *buckling*^[14]. Por el contrario, si la pendiente de la región II es mayor se entiende que es el núcleo el que opone más resistencia a la punta y no se produce pandeo. En la literatura, estos dos comportamientos se asignan dependiendo del estado

del núcleo. Si el núcleo está hueco, la pendiente de la región II es menor que en la región I mientras que si el núcleo contiene un líquido, la pendiente aumenta. Este aumento se debe a la incompresibilidad del núcleo que implica una conservación del volumen. En nuestro caso, no hemos hallado resultados concluyentes para la región II. En ocasiones hemos encontrado pendientes mayores y en otras menores independientemente del radio de la NP o el espesor de óxido. Aunque son necesarias más investigaciones, creemos que la localización del punto de contacto de la punta con la NP juega un papel importante.

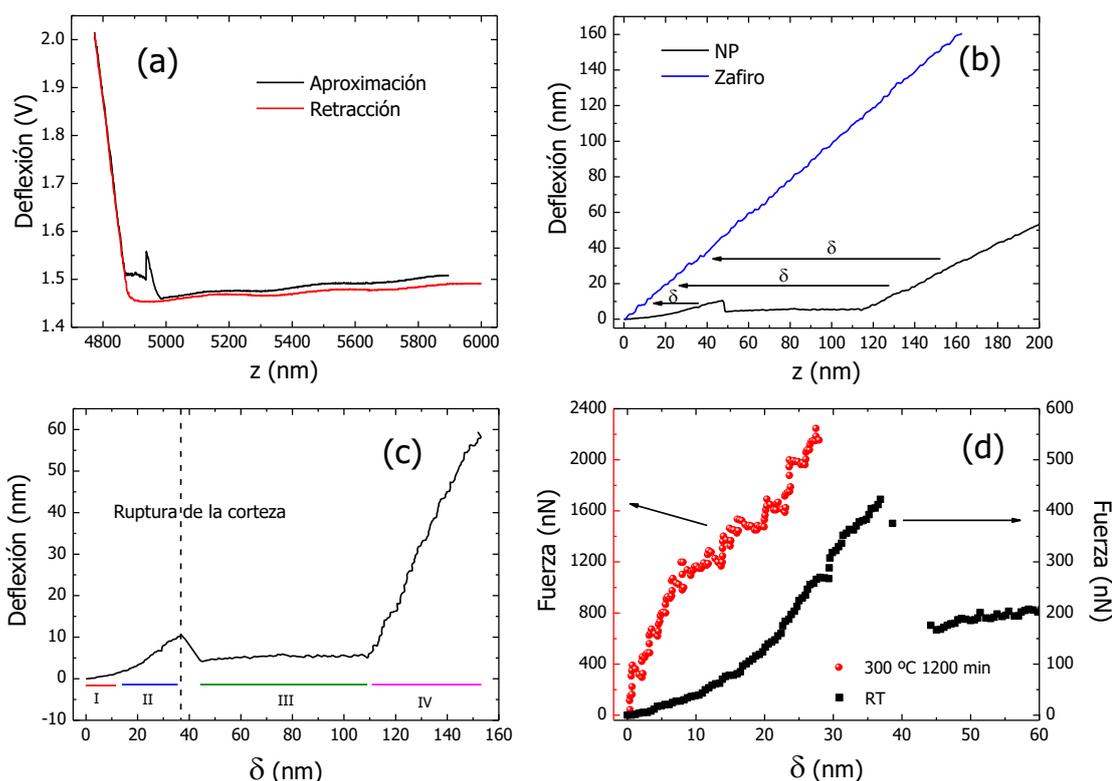


Figura 3.12: Tratamiento de los datos experimentales para un ensayo de indentación de AFM de una NP de 100 nm de diámetro de la muestra de RT. (a) Deflexión del fleje en voltios en función del desplazamiento vertical. (b) Deflexión del fleje corregida en nm por un ensayo de indentación sobre zafiro. Las líneas horizontales indican como la indentación (δ) se obtiene como la diferencia entre z y deflexión. (c) Deflexión en función de δ donde se observan cuatro regiones diferentes. (d) Fuerza obtenida a partir de la constante de fuerza de la punta de AFM en función de δ para la NP a RT y otra de 80 nm recocida a 300 °C durante 1200 min.

Desde nuestro punto de vista, la región I despierta más interés ya que comprende las propiedades del óxido. En la literatura^[15], queda claro que esta región es ajustable con una función lineal que relaciona la F y la δ mediante la constante efectiva del muelle (k_{eff}) comúnmente conocida como ley de Hooke tal que:

$$F = k_{eff} \cdot \delta \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Esta relación es válida para la hipótesis de perturbaciones pequeñas^[14]. Para el caso de estructuras núcleo corteza, esta hipótesis implica que la deformación debe ser del orden del espesor de la corteza. Por ello, para los dos casos de la Figura 3.12 (d), se ha ajustado linealmente la región I hasta un máximo de δ de 9-10 nm. Del ajuste lineal se obtiene una k_{eff} de $4.1 \pm 0.2 \text{ nN} \cdot \text{nm}^{-1}$ para la muestra a RT mientras que para la muestra recocida una k_{eff} de $127 \pm 5 \text{ nN} \cdot \text{nm}^{-1}$. A pesar de que para los dos casos el radio de la NP analizada es similar (80 y 100 nm), la k_{eff} es 30 veces mayor para la NP con recocido. *A priori*, cabe pensar que la razón sea el mayor espesor de óxido que tiene la NP recocida (12.5 nm) en comparación con la NP a RT (2.5 nm).

Es importante mencionar que las dos muestras han sido caracterizadas con dos puntas diferentes. La razón es que consideramos que la k_{eff} de la punta debe ser del mismo orden o mayor que la k_{eff} hallada. Es decir, la punta no debería ser más blanda que el objeto a analizar ya que si no se pueden infravalorar los valores obtenidos. Por ello, se ha escogido puntas denominadas “fesp” cuya k_{eff} es de 2-5 N/m para la muestra de RT y puntas denominadas “tap” cuya k_{eff} es de $\sim 200 \text{ N/m}$ para la muestra recocida. Estos valores son del orden de las k_{eff} halladas para los dos casos de la Figura 3.12 (d). Ambos tipos de puntas tienen el mismo radio nominal de 8 nm.

Si prestamos atención a la literatura, Reissner^[16,17] desarrolló un modelo para explicar el comportamiento de estructuras núcleo-corteza bajo condiciones de carga puntuales. Este modelo ha sido demostrado válido para explicar experimentos de indentación por AFM en este tipo de estructuras^[14]. Este modelo se basa en la teoría de corteza fina en la que el espesor de ésta no puede ser mayor que el 10% del radio de la NP^[14]. El resultado más significativo del modelo es la dependencia de la k_{eff} con el radio de la NP tal que:

$$k_{eff} = \frac{2 \cdot E}{\sqrt{3(1-\sigma^2)}} \cdot \frac{d^2}{R} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Dónde E es el módulo elástico, d el espesor de la corteza, σ el coeficiente de Poisson y R el radio de la NP. Esta ecuación confirma lo observado en la Figura 3.12 (d), la k_{eff} es proporcional al espesor de óxido. Además de esta dependencia, se puede observar que el radio y la k_{eff} son inversamente proporcionales.

Es importante mencionar que la ecuación 3.2 ha sido desarrollada para estructuras núcleo-corteza siendo el núcleo compuesto por aire. Sin embargo, dado que el análisis de

este trabajo está enfocado a la región I que corresponde a las propiedades únicamente de la corteza, el estado del núcleo es indiferente y por tanto podemos tomar el modelo de la ecuación 3.2 para explicar nuestros experimentos.

Para confirmar la dependencia entre k_{eff} y R para nuestro caso, hemos realizado ensayos de indentación a NPs de distinto radio para las dos muestras, con y sin recocido. El análisis para cada experimento de cada NP se ha llevado a cabo con el mismo procedimiento descrito en la Figura 3.12. Los resultados de los ajustes lineales (k_{eff}) para cada NP analizada en función del radio de la NP se ilustran en la Figura 3.13 (a) para la muestra de RT (puntos negros) y la recocida (puntos rojos). Para la muestra de RT, las indentaciones se han realizado con tres puntas “fesp” diferentes con k_{eff} muy parecidas indicadas en la gráfica con cuadrados, estrellas y círculos. Para la muestra recocida, las indentaciones se han realizado con dos puntas “tap” diferentes (triángulos hacia la derecha o hacia la izquierda) con k_{eff} también similar.

Para cada muestra, se observan mayores valores de k_{eff} para NPs pequeñas que para NPs grandes. La escala del eje “y” se ha representado en logarítmica para una mejor apreciación de los datos. Esta tendencia confirma que las NPs pequeñas que tienen menor relación de espesor corteza-núcleo tienen mejores propiedades elásticas y concuerdan con la proporcionalidad inversa expuesta en la ecuación 3.2. Es importante mencionar que el espesor de óxido para cada muestra es independiente del radio de la NP como se demostró en la parte de TEM de la Figura 3.8, 3.9 y 3.10.

Además, si comparamos entre muestras se puede observar que la muestra recocida presenta valores de k_{eff} mayores que la muestra sin tratar para todos los tamaños de NP como se anticipó con los casos representativos de la Figura 3.12 (d). De hecho, la k_{eff} entre ambas muestras debería ser proporcional al cociente entre espesores de óxido al cuadrado según la ecuación 3.2 para un radio de NP dado y si consideramos E y σ constantes. De las imágenes de TEM de la Figura 3.8 y 3.10 se conocen estos espesores que son de 2.5 y 12.5 nm dando un cociente entre cuadrados de 25. Si calculamos el cociente entre k_{eff} para las dos muestras en la Figura 3.13 (a) se obtiene un valor promedio de 45 siendo este mayor que 25. Esto significa que la k_{eff} mayor obtenida experimentalmente para las muestras recocidas no sólo se debe a un mayor espesor de óxido sino también a algún factor más. La ecuación 3.2 indica que solo un aumento de E

o una disminución de σ puede ser la causa de esa contribución adicional para la obtención de una k_{eff} mayor.

En la literatura se han reportado algunos trabajos dónde el E de nanomateriales es muy dependiente de las dimensiones de estos. Especialmente en nanohilos, dónde en algunos casos el E se incrementa con el diámetro^[18] mientras que en otros disminuye con el diámetro^[19,20]. Sin embargo, el σ no parece ser un parámetro muy sensible a cambios de dimensión en la nanoscala. Sólo hemos encontrado un artículo^[21] dónde analizan nanohilos de Ni y de Ag y sólo para el último caso se observa un menor valor del σ para el nanomaterial en comparación con el material en volumen.

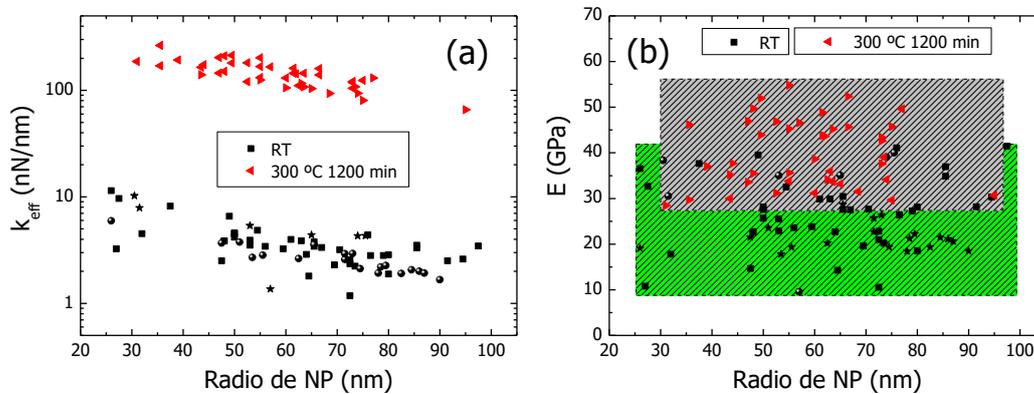


Figura 3.13: (a) Constante de fuerza en función del radio de la NP para una muestra sin tratamiento térmico (puntos negros) y otra recocida a 300 °C durante 1200 min (puntos rojos). (b) Módulo elástico extraído de las medidas en (a) y la ecuación 3.2. La distinta geometría de los puntos para cada muestra indica una punta de AFM diferente con constante de fuerza parecida.

Por tanto, parece probable que un mayor E para el caso del óxido de las NPs con recocido sea la causa del valor tan alto obtenido en la k_{eff} . Para comprobarlo, se ha despejado E en la ecuación 3.2 y calculado para cada experimento de indentación. En el cálculo se ha tomado la k_{eff} hallada experimentalmente, el espesor de óxido de las medidas de TEM y el σ igual a 0.47 según la literatura para el Ga_2O_3 ^[22]. Los valores obtenidos se presentan en la Figura 3.13 (b) para las dos muestras analizadas en función del radio de la NP. Se observa una gran dispersión de datos y ninguna tendencia con el radio de la NP lo que indica que el E es independiente de este factor, hecho lógico ya que es una propiedad intrínseca del óxido. Sin embargo, entre muestras si se observa un cambio en el valor promedio de la dispersión. Para la muestra de RT ($d=2.5$ nm) se obtiene un valor promedio de E de 26 ± 7.7 GPa mientras que para la muestra recocida ($d=12.5$ nm) se obtiene un E de 40 ± 7.4 GPa.

Aunque es necesaria una investigación más extensa con diferentes espesores de óxido, los datos obtenidos a partir de las dos muestras indican que el E aumenta con el espesor de óxido. No obstante, ambos se encuentran lejos del valor para el material en volumen que es de 232 GPa^[23].

Esta diferencia de resistencia entre espesores de óxido distinto puede ser la causa de la formación de las hendiduras en la discusión del apartado 3.2.

3.5 Propiedades ópticas a partir de simulaciones con DDA

Con el fin de estudiar teóricamente el comportamiento de la resonancia plasmónica en una estructura núcleo-corteza, se han realizado simulaciones con el método DDA explicado en el apartado 2.3 del Capítulo 2 Técnicas y métodos.

El procedimiento para generar las estructuras ha sido a partir del programa de Matlab DDSCAT Convert: A Target Generation Tool^[24]. Primero se generan esferas núcleo-corteza y se cortan por la mitad para obtener semiesferas. Después se generan prismas con dimensiones específicas que actuarán de sustrato. Por último, se juntan estas dos estructuras mediante OriginPro 8 para formar la geometría final como se explica en la guía desarrollada en el Apéndice A.

El radio de la semiesfera ha sido seleccionado igual a 60 nm por corresponder al radio medio del histograma de la Figura 3.2 (b). El espesor de óxido se ha variado desde 0 a 30 nm manteniendo constante el radio exterior. Un sustrato de Si de 140×140×40 nm³ se ha añadido debajo de la semiesfera. La dirección del campo eléctrico (\vec{E}) ha sido mantenida paralela al eje corto de la semiesfera con el fin de excitar el modo de resonancia transversal. La distancia interdipolar ha sido fijada en 2 nm que dan lugar a estructuras de más de 100.000 dipolos.

En cuanto a los resultados de la simulación, el análisis se ha focalizado en la Q_{ext} . Ésta tiene en cuenta tanto la dispersión como la absorción y como el objetivo es observar similitudes con la parte experimental, representamos la Q_{ext} que se asemeja más a la constante pseudodieléctrica ($\langle \epsilon_2 \rangle$) medida por SE.

La Q_{ext} derivada de la estructura mencionada para los distintos espesores de óxido se representa en la Figura 3.14 (a). El modo de resonancia transversal para la NP sin óxido (línea continua negra) se localiza en 270 nm (4.6 eV). También se observa un pico a 390 nm debido al sustrato de Si y una banda a 600 nm que corresponde al modo de resonancia

longitudinal (esto se ha verificado vía representación del campo cercano explicado más adelante). Este modo longitudinal se excita de manera secundaria y no intencionada debido a la dispersión de la luz cuando interacciona con la estructura y por ello su intensidad es tan baja. El modo transversal se desplaza a mayores longitudes de onda, menores energías, a medida que el espesor de óxido aumenta. Asimismo, se reduce su intensidad a causa de una atenuación de la señal por parte del óxido. De hecho, para espesores mayores de 20-30 nm, la señal del plasmón (banda a ~350 nm) es inferior a la del sustrato (pico en 390 nm). Estos dos comportamientos, desplazamiento y atenuación, concuerdan con lo observado en los experimentos por SE en la Figura 3.4. Es importante puntualizar que el desplazamiento de la resonancia es una consecuencia de dos contribuciones: un desplazamiento hacia el azul debido a la reducción del tamaño del núcleo y un corrimiento hacia el rojo debido a la diferencia entre constantes dieléctricas^[3] entre Ga y Ga₂O₃. Así, el efecto del espesor del óxido domina el comportamiento de la resonancia plasmónica que en conjunto se desplaza hacia el rojo.

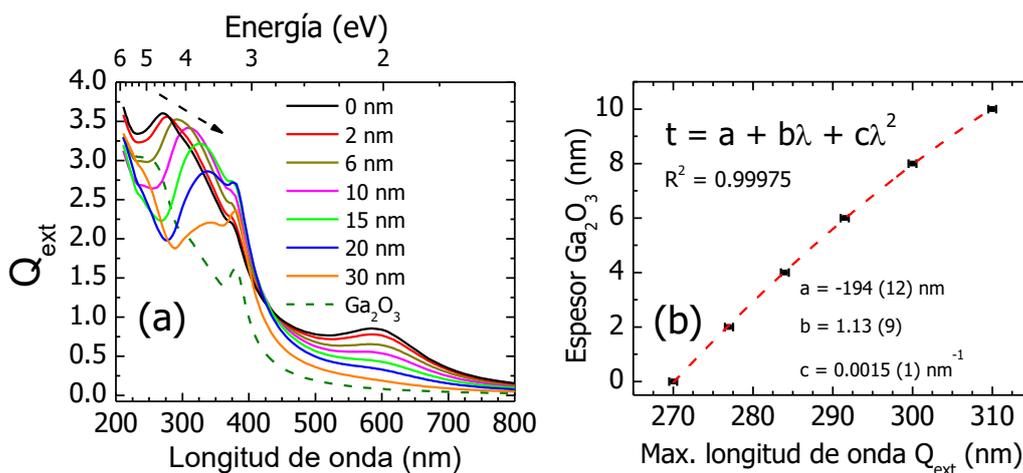


Figura 3.14: (a) Q_{ext} de una estructura núcleo-corteza de Ga-Ga₂O₃ de 60 nm de r_{ext} con diferentes espesores de óxido sobre un sustrato de Si de $140 \times 140 \times 40 \text{ nm}^3$. (b) Análisis cuantitativo de (a) del desplazamiento de la longitud de onda de la resonancia y su correspondiente ajuste con una función polinómica.

La Figura 3.14 (b) representa de manera cuantitativa el desplazamiento de la resonancia plasmónica en función del espesor del Ga₂O₃. La relación entre los dos parámetros se ha ajustado con una función polinómica de 2º orden dando un $R^2=0.9998$. Este ajuste se utilizará más adelante para estimar el espesor del óxido aumentado en la parte experimental tras los recocidos.

Del mismo modo, se han realizado diferentes simulaciones para estudiar el efecto de las dimensiones del sustrato y de la distancia interdipolar utilizada. Debido a que el modo de resonancia analizado es el transversal, la longitud y anchura del sustrato no deberían ser factores influyentes ya que espacialmente se sitúan lejos. Por el contrario, el espesor del sustrato sí podría influir. En las simulaciones (no mostradas), el espesor se ha variado desde 20 a 80 nm y la longitud y anchura se ha aumentado simultáneamente desde 140 hasta 200 nm. Además, la distancia interdipolar utilizada en la simulación se ha variado para comprobar que este factor no juega un papel importante en la posición del plasmón y que las simulaciones de la Figura 3.14 son realistas.

La Tabla 2 resume las dimensiones del sustrato simulado, la distancia interdipolar, el número de dipolos derivado de esa estructura y la posición del plasmón resultante de todas las simulaciones realizadas para una semiesfera de 60 nm de radio sin óxido:

Tabla 2:

Dimensiones del sustrato (nm)	Distancia interdipolar	Nº de dipolos	Max. longitud del plasmon en Q_{ext} (nm)
140×140×40	2	158771	270
160×160×40	2	195732	270
180×180×40	2	231852	270
200×200×40	2	272172	269
140×140×20	2	113402	271
140×140×60	2	214222	269
140×140×80	2	264632	269
140×140×40	2.5	85019	270
140×140×40	3	48255	270

El principal resultado observable de estos test en la Q_{ext} (no se muestran) es un cambio de intensidades entre la resonancia plasmónica y el pico a 390 nm correspondiente al sustrato. La longitud de onda de la resonancia transversal no varía apenas con las dimensiones del sustrato ni con la distancia interdipolar como indica la Tabla 2. Por consiguiente, un sustrato de 140×140×40 nm representa un buen compromiso ya que mayores dimensiones implican mayor número de dipolos y por tanto mayor tiempo computacional.

En general, el análisis de la Q_{ext} en función del espesor de óxido nos muestra que la longitud de onda del plasmón se puede desplazar significativamente incluso para espesores pequeños de óxido. Por ejemplo, un aumento de espesor de 10 nm de la corteza de óxido implica un desplazamiento de 40 nm en la resonancia. Este desplazamiento es del mismo orden que lo reportado para NPs de Al rodeadas de Al_2O_3 ^[25]. Sin embargo, para NPs de Ag con corteza de Ag_2O y la misma relación de volumen entre óxido y metal, se obtiene un desplazamiento de sólo 25 nm^[26]. Lo que es más notable es el efecto de la intensidad del plasmón. Mientras que, en nuestro caso, ésta sólo se reduce un 5% para un aumento de 10 nm de óxido, la intensidad del plasmón de las NPs de Ag lo hace en un 40%. La explicación se encuentra en las constantes dieléctricas de cada óxido. El Ag_2O tiene, en comparación con el Ga_2O_3 , un coeficiente de extinción (k) mayor^[27] lo que produce una mayor atenuación de la resonancia debido a una mayor disipación de las ondas evanescentes plasmónicas a través del óxido. Además, si comparamos el Ga con otros metales plasmónicos en la región UV, se ha demostrado que el tándem Ga- Ga_2O_3 presenta la mayor sensibilidad en términos de desplazamiento del plasmón^[3]. Dadas estas ventajas, queda demostrado teóricamente que un aumento del espesor de óxido es una buena estrategia para sintonizar la resonancia plasmónica en estructuras núcleo-corteza de Ga- Ga_2O_3 . Esto valida los experimentos realizados en el apartado 3.3.

Una vez estudiadas las consecuencias del incremento de óxido en el régimen de campo lejano mediante sus eficiencias ópticas, se han estudiado en un régimen de campo cercano mediante el análisis del campo eléctrico en las vecindades de las NPs. Para ello se ha representado con el programa Mayavi Visualizer el campo eléctrico aumentado de las NPs sobre Si de la serie correspondiente a la Figura 3.14. En la Figura 3.15 se muestra para espesores de óxido (t) de 0, 2, 10, 20 y 30 nm. También para una NP compuesta totalmente de Ga_2O_3 ($t=60$ nm). El campo eléctrico se ha evaluado donde la curva Q_{ext} es máxima y se indica para cada caso en la misma figura como λ . Se puede observar para cada caso, dos lóbulos (encima de la NP y debajo del sustrato de Si) con mayor intensidad de campo eléctrico correspondientes a la resonancia plasmónica dipolar transversal. La intensidad del campo eléctrico ($|\vec{E}|$) con respecto al campo incidente ($|\vec{E}_0|$) varía entre 0 y 7 para el caso de $t=0$ nm como indica la leyenda. El máximo de este valor disminuye con el espesor del óxido en la parte superior de las NPs como se puede observar en la Figura 3.15 y concuerda con la disminución de la intensidad del plasmón en la Figura 3.14. Sin embargo, para un espesor de 10 nm de óxido, el lóbulo superior no disminuye

significativamente el valor del campo eléctrico. De hecho, el Ga, entre los materiales UV, es el que menos sufre atenuación de su campo cercano en relación al óxido formado^[3].

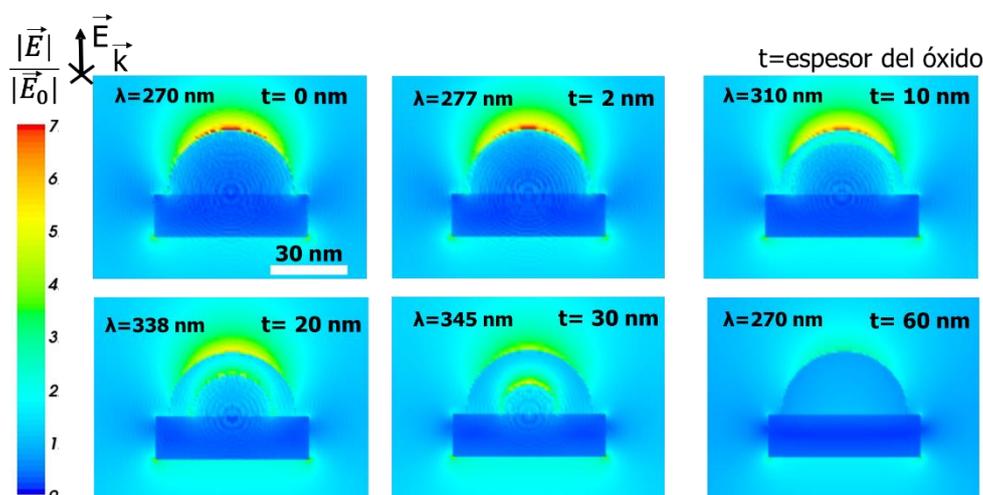


Figura 3.15: Distribución del campo eléctrico local para una NP núcleo-corteza de Ga-Ga₂O₃ de 60 nm de r_{ext} con diferentes espesores de óxido sobre un sustrato de Si de $140 \times 140 \times 40 \text{ nm}^3$. La longitud de onda de evaluación del campo eléctrico corresponde al máximo de la Q_{ext} .

3.6 Estimación del espesor del óxido a partir del DDA y modelos cinéticos de crecimiento

Una vez que hemos demostrado que la resonancia plasmónica se puede sintonizar con tratamientos térmicos y que este comportamiento se reproduce bien con simulaciones con espesor variable de óxido, podemos combinar experimento y simulación para estimar el aumento de óxido tras los recocidos. Esta estrategia ya se ha utilizado para estimar el espesor de capas de Ag₂O a partir de resonancias plasmónicas superficiales medidas por reflectividad óptica^[28].

Para ello, se ha tomado la ley en la Figura 3.14 (b) como relación entre espesor de óxido y desplazamiento de la longitud de onda de la resonancia plasmónica. Hemos sustituido en esta función los desplazamientos de la resonancia obtenidas en la parte experimental (Figura 3.5) y hallado el espesor de óxido resultante. Esto se ha realizado para la serie A y B que se muestran en la Figura 3.16 (a) y (b) respectivamente.

Para la serie A el espesor se incrementa no linealmente con la temperatura de recocido hasta alrededor de 5 nm. Ya que el tiempo de oxidación se ha mantenido constante para esta serie, el espesor debe seguir la misma función que la constante de velocidad de reacción con la temperatura. Ésta es, una función de tipo Arrhenius que se representa en

la Figura 3.16 (a) como una guía para el ojo. Esta tendencia indica que el proceso está activado térmicamente. En el recuadro de la Figura 3.16 (a) se muestra la representación de Arrhenius. La energía de activación resultante del ajuste es igual a 183.7 meV. Este valor es bajo probablemente debido a la alta difusividad de los iones de oxígeno en el Ga_2O_3 ^[29].

El espesor estimado para la serie B (tiempo variable y una temperatura de recocido igual a 300°C) se muestra en la Figura 3.16 (b). El espesor, en este caso, crece muy rápidamente con el tiempo y después se mantiene constante. Esta tendencia se asemeja a la obtenida a la obtenida en el recuadro de la Figura 3.7 (b) del análisis por XPS. De hecho, por esta técnica habíamos estimado un espesor de óxido mayor de 4 nm y de 9 nm para oxidaciones a tiempos mayores de 30 y 400 min respectivamente. Esta predicción se cumple en la Figura 3.16 (b) donde para 30 min (tercer punto) se estima un espesor de 7 nm y para 400 min (penúltimo punto) se estima un espesor de 9 nm. Asimismo, los resultados de TEM concuerdan también con estas estimaciones.

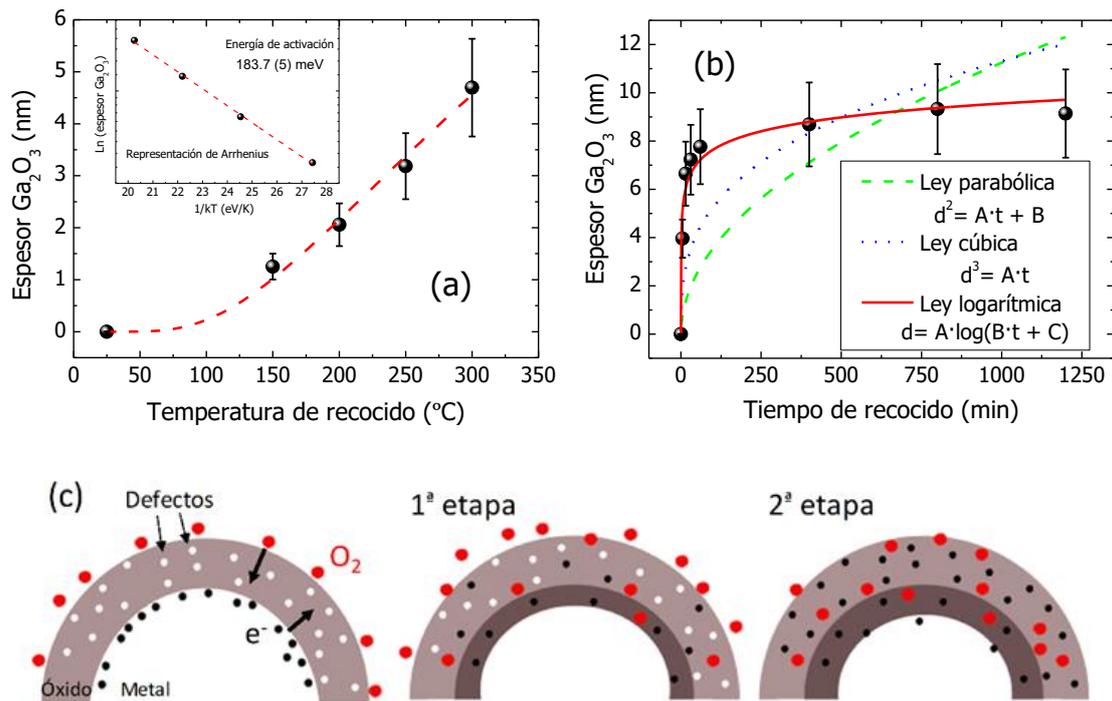


Figura 3.16: Estimación del espesor de la corteza de Ga_2O_3 para la serie de (a) temperatura y (b) tiempo variable obtenida de la combinación de las simulaciones con los resultados experimentales. Se indica una guía para el ojo en (a). El recuadro corresponde a una representación de Arrhenius. Los puntos en (b) han sido ajustados a leyes parabólica, cúbica y logarítmica. (c) Esquema del mecanismo de oxidación para la ley logarítmica.

La cinética del crecimiento de un óxido metálico con la temperatura y el tiempo está bien estudiada en la literatura^[30]. Los modelos más reconocidos por la comunidad científica son el lineal, parabólico, cúbico y logarítmico. Muy brevemente, el modelo lineal describe bien oxidaciones de metales ultraligeros como el K y Na, donde el óxido formado es poroso, no protector y crece rápidamente con el tiempo de oxidación. Las leyes parabólica (atribuida a Tammann-Pilling-Bedworth) y cúbica se observan más comúnmente en metales pesados como el Fe, Cu y Ni a regímenes de altas temperaturas donde el crecimiento se rige por la difusión de iones a través del óxido^[31,32]. Por último, el modelo logarítmico sólo ocurre a bajas temperaturas. Fue descubierto por Evans^[33] y posteriormente explicado por Uhlig^[34], y describe también adecuadamente las oxidaciones de metales pesados como Fe, Zn y Ti pero a baja temperatura donde el crecimiento del óxido satura con el tiempo de oxidación^[35,36]. Este modelo está basado en la formación de una región de carga espacial debido al alineamiento de los niveles de Fermi del metal y el óxido semiconductor de la unión.

Estos tres modelos han sido ajustados a los puntos de la Figura 3.16 (b). Claramente, la ley logarítmica presenta el mejor ajuste. Se pueden distinguir dos etapas claras que corresponden a la formación de dos tipos de regiones de carga espacial de acuerdo con el modelo de Uhlig. En la primera, la oxidación ocurre muy rápidamente y la región de carga espacial se va llenando de electrones que se atrapan en cualquier impureza o defecto disponible en el óxido. En la segunda etapa, la región de carga espacial comienza a tener menos sitios disponibles donde los electrones puedan moverse y el espesor del óxido satura. La Figura 3.16 (c) ejemplariza el modelo logarítmico donde el punto de partida es un núcleo metálico de Ga lleno de electrones (círculos negros) debajo de su óxido nativo con vacantes o defectos (círculos blancos). En la primera etapa los electrones de Ga se mueven por vacantes a través del óxido hasta que alcanzan la intercara óxido-aire donde ionizan átomos de oxígeno (círculos rojos). Estos iones se difunden a través del óxido hasta que alcanzan la intercara óxido-metal donde reaccionan con los átomos de Ga para formar más óxido. En la segunda etapa se acaban los sitios disponibles en el óxido para el movimiento de los electrones, no se ionizan más átomos de oxígeno y por consiguiente el óxido deja de aumentar su espesor. El factor limitante del proceso son las vacantes en el óxido. Así, aunque el mecanismo no cambia en la segunda etapa, la velocidad de crecimiento decae con el tiempo dando lugar a una ley logarítmica.

Hay que mencionar que los modelos mencionados anteriormente fueron desarrollados para capas delgadas y materiales en volumen y no para nanomateriales. En la nanoescala es esperable observar efectos de tamaño. Aunque hay algunos estudios experimentales de oxidación de NPs, hoy en día no hay una teoría que relacione la cinética de oxidación entre las dos escalas. La razón principal es la falta de constantes y parámetros que pueden cambiar drásticamente con el tamaño de las NPs como pueden ser: energía de activación, constantes de difusión, parámetros de red, funciones de trabajo etc.

Sin embargo, varios trabajos han reportado que los argumentos para explicar la cinética de crecimiento de una capa delgada de óxido son también válidos para una nanoestructura^[37]. De hecho, se explican dentro de la teoría de Cabrera y Mott que incluye la ley logarítmica^[30]. En nuestro caso, no hemos encontrado en la literatura ningún estudio que trate la cinética de oxidación de capas delgadas de Ga/Ga_xO_y. Por tanto, son necesarias más investigaciones para poder comparar ambos escenarios.

3.7 Aumento de la estabilidad óptica en solución

En el siguiente apartado se realizará una funcionalización de las NPs. Esto, se lleva a cabo por inmersión en un solvente. Por ello, es primordial estudiar primeramente la estabilidad óptica de las NPs en el solvente utilizado ya que la resonancia plasmónica será el método óptico de transducción de la funcionalización. De esta manera, se han sumergido las muestras con y sin tratamiento en el solvente (etanol) durante 5 h y medida antes y después la posición de la resonancia por SE. El tratamiento térmico corresponde a 300 °C durante 400 min que conlleva un espesor de óxido estimado de 9 nm según la Figura 3.16. La masa escogida de Ga es de 340 mg igual que la mostrada en la Figura 3.2.

La Figura 3.17 muestra los espectros por SE de ambas muestras antes y después de la inmersión en etanol. Se puede observar cómo el máximo de la resonancia de la muestra sin tratamiento (línea roja) sufre un desplazamiento hacia el rojo de 50 meV mientras que la muestra oxidada (línea azul) no se desplaza tras la inmersión en etanol. Este experimento se ha repetido hasta un total de tres ocasiones y la única diferencia ha sido que el desplazamiento de la muestra sin oxidar no es constante y varía entre 25 y 75 meV. Dado que el método para verificar la funcionalización será ver cambios producidos en la resonancia plasmónica, es deseable que el solvente no produzca desplazamiento que puedan enmascarar o solapar cambios producidos por la biomolécula. Desde este punto

de vista, las muestras tratadas térmicamente ofrecen *a priori* una ventaja por su mayor estabilidad.

Además de en etanol, este experimento de comparación se ha realizado en inmersión en H₂O destilada (no se muestra). Los resultados son los mismos: se produce un desplazamiento de la resonancia plasmónica de la muestra sin oxidar, esta vez de 130 meV. De igual manera que con etanol, en las muestras oxidadas no se observa ningún desplazamiento. Dados estos resultados se puede decir que el recocido mejora la estabilidad óptica de la resonancia plasmónica a inmersión en etanol y H₂O que son dos de los solventes más utilizados en las funcionalizaciones químicas de superficies.

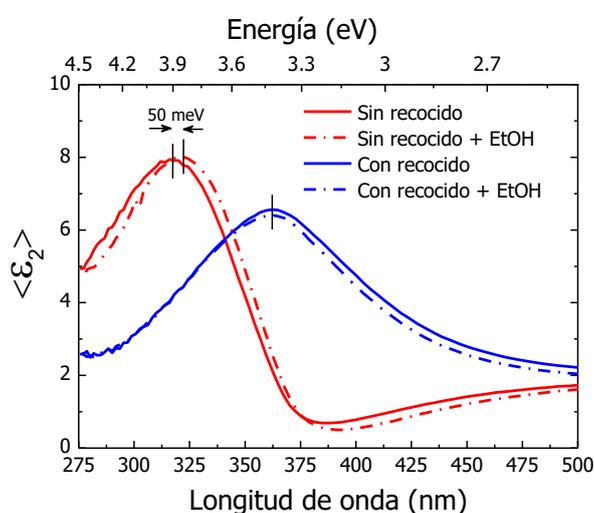


Figura 3.17: Constante pseudodieléctrica $\langle \epsilon_2 \rangle$ obtenida de las medidas por SE de las muestra sin y con recocido de 300 °C durante 400 min antes y después de una inmersión durante 5h en etanol.

3.8 Aumento de la sensibilidad en la funcionalización

En este último apartado se ha estudiado la funcionalización de las NPs con una monocapa autoensamblada (SAM, de sus siglas en inglés self-assembly monolayer). Esta etapa es esencial cuando las NPs necesitan de un enlace específico para poder funcionalizarlas a otra especie como puede ser un anticuerpo o un agente reconocedor. También se conocen en la literatura como cadenas de inmovilización. En dos de los trabajos anteriores en el grupo de investigación^{[38],[39]} se trabajó con ácido 3,3'-ditiodipropionico di(hidroxysuccinamida ester) comúnmente conocido como DTSP. Esta SAM se enlaza a las NPs de Ga mediante su enlace tiol (-SH) como a la mayoría de los metales^[40] y acaba en un grupo amino (-NH₂) que es utilizado posteriormente para anclar selectivamente otras moléculas. Su anclaje se verificó por espectroscopía infrarroja de

transformada de Fourier (FTIR) de manera directa y por SE de manera indirecta como se explicará más adelante.

Esta afinidad del S al Ga también se ha aprovechado en esta sección para funcionalizar con la molécula 6-Mercapto-1-hexanol (MCH) que está compuesta por un grupo tiol, 6 carbonos y un grupo alcohol (OH) en la otra terminación. La funcionalización se ha realizado mediante una colaboración con María Briones, estudiante de doctorado del departamento de Química Analítica.

Aunque esta cadena es típicamente utilizada en biosensores por su función estabilizadora^[39,41] debido a su carácter bloqueador de interacciones entre cadenas, también se han reportado algunos otros biosensores actuando como SAM^[42,43]. La mayor ventaja de esta molécula es que permite una buena transferencia de carga debido a su corta longitud (seis carbonos) al contrario que otras cadenas más largas que por otra parte aportan mayor estabilidad.

Para comprobar que la funcionalización se ha realizado adecuadamente, hemos utilizado la SE en unas condiciones específicas conocidas como reversal of polarization handedness (RPH) en la cual la constante pseudodieléctrica es muy sensible a cambios en el medio circundante de las NPs^[39]. Para encontrar esas condiciones, se ha variado el ángulo del elipsómetro desde 40 hasta 70° para las muestras sin y con tratamiento térmico (mismo que en la sección anterior 300 °C durante 400 min). El objetivo es encontrar una caída abrupta en el máximo de la resonancia. Ésta se consigue cuando la diferencia de fase (Δ) es aproximadamente 180° debido al retardo entre la componente s y la componente p del haz reflejado cerca de la energía de resonancia. Esta Δ igual a 180 °C deriva en una $\langle \epsilon_2 \rangle$ con un máximo y un mínimo como se muestra en la Figura 3.18 (a) para las NPs con recocido. Se puede observar que este fenómeno ocurre para ángulos cercanos 45°. Por tanto, para la muestra estudiada se seleccionó un ángulo de incidencia de 45° (condición RPH), para el que la amplitud pico-pico era máxima. El análisis de la muestra sin recocido da lugar a un máximo de la amplitud pico-pico a 52.5° eligiéndose este ángulo de incidencia para los experimentos de funcionalización.

Con el objetivo de ilustrar el procedimiento de tratamiento de datos en la transducción, se muestra en la Figura 3.18 (b) el cambio producido por una concentración arbitraria (5 mM) de MCH en la condición RPH de la muestra recocida. Tras la incubación con la biomolécula, se reduce la amplitud pico a pico y cambia la pendiente máxima de la curva.

Se ha utilizado este último parámetro como seguimiento de la evolución de la SE con la concentración de MCH. Para ello, se ha realizado: (i) la derivada del espectro de la muestra funcionalizada, (ii) encontrado su máximo mediante un ajuste gaussiano y (iii) hallada la diferencia con respecto al máximo de la derivada de la muestra sin tratar.

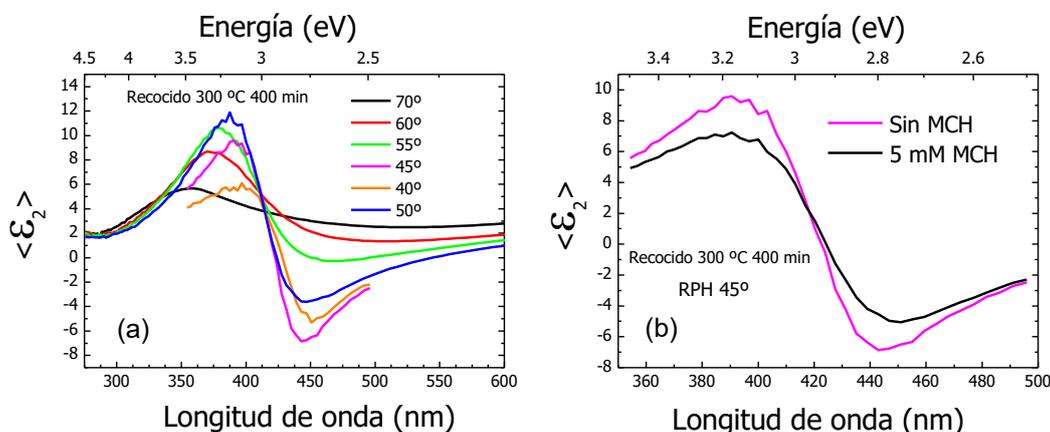


Figura 3.18: (a) Constante pseudodieléctrica medida por SE para diferentes ángulos para la muestra oxidada a 300 °C durante 400 min. (b) Espectro de SE a 45° de esta misma muestra sin funcionalizar y con 5 mM de MCH incubado durante 5h.

La diferencia entre máximos de la derivada de la muestra con y sin funcionalización ($\delta\theta$) se ha hallado para concentraciones de MCH desde 0.5 mM hasta 100 mM. Los resultados de este procedimiento aplicado a la muestra sin tratar térmicamente se representan en la Figura 3.19 (a) y se comparan con los resultados de la muestra recocidas representados en (b). Para las muestras sin tratar no se observa ninguna tendencia de $\delta\theta$ con la concentración de MCH. De hecho, se observan valores negativos de $\delta\theta$ debido a que el cambio de pendiente que produce el solvente es mayor que el producido por la biomolécula. Para el caso de las muestras con recocido, el solvente no produce cambios en la pendiente y se puede observar una tendencia clara de $\delta\theta$ con la concentración de MCH. En una primera etapa, a medida que la concentración de MCH crece, $\delta\theta$ aumenta hasta que para ~20 mM de biomolécula, este alcanza un *plateau* en una segunda etapa. Esta tendencia sigue el modelo de absorción de moléculas en una superficie desarrollado por Langmuir y que indica la formación de monocapas^[44]. La saturación indica que no quedan NPs con enlaces disponibles y, aunque se siga aumentando la concentración de MCH, la señal plasmónica no se desplazará más porque el medio dieléctrico de alrededor de las NPs no cambia. La gráfica ha sido ajustada con la función isoterma de Langmuir:

$$\delta\theta = \frac{\delta\theta_{\max} \cdot K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (3.1)$$

Donde $\delta\theta_{\max}$, K_L y c son el desplazamiento máximo de la derivada, la constante de Langmuir y la concentración de MCH, respectivamente. El buen ajuste de la curva nos lleva a confirmar que la SAM se ha formado adecuadamente y que la concentración óptima es de 20 mM. La Figura 3.19 (c) ilustra la formación de la SAM. En la primera etapa quedan enlaces disponibles mientras que en la segunda etapa las cadenas de MCH forman una monocapa alrededor de las NPs. La ilustración no está representada a escala 1:1 ya que las NPs tienen diámetros de pocos cientos de nm mientras que las moléculas tienen longitudes de pocos nm.

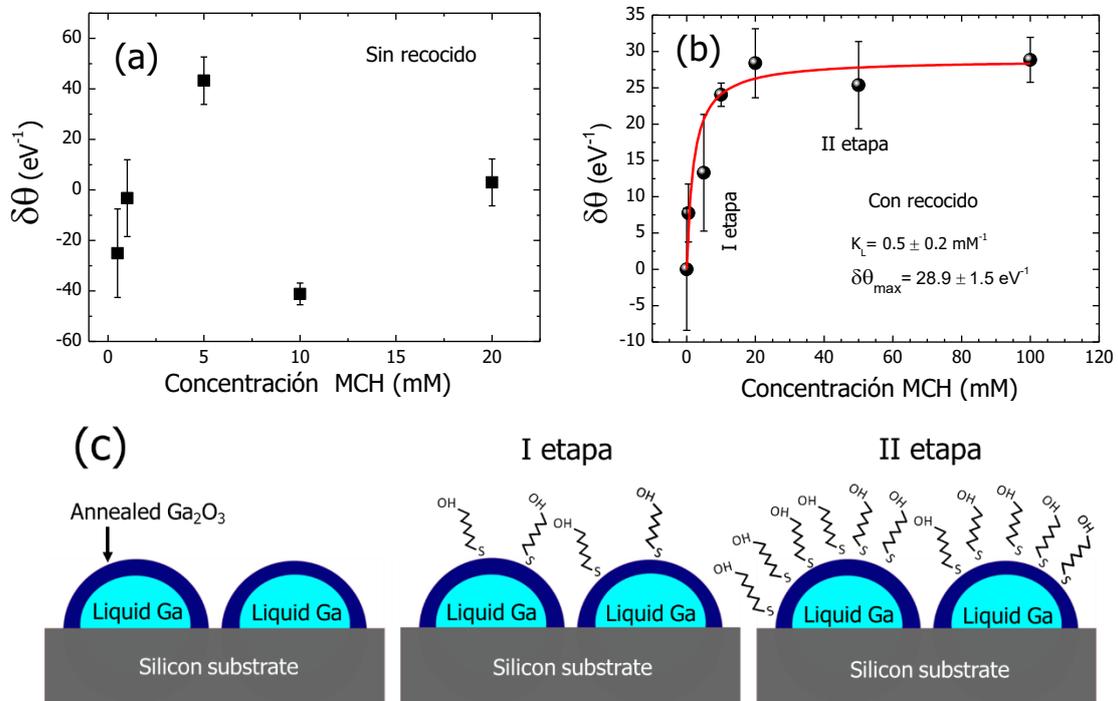


Figura 3.19: Desplazamiento de la máxima derivada de $\langle \epsilon_2 \rangle$ en la condición RPH después de la funcionalización con MCH para diferentes concentraciones para las muestras (a) sin y (b) con tratamiento térmico previo. La línea roja en (b) corresponde al ajuste con la isoterma de Langmuir.

Es importante puntualizar que en los anteriores trabajos del grupo^[38], se había optimizado la concentración de un anticuerpo también con la isoterma de Langmuir. Sin embargo, en esa ocasión no se halló ninguna tendencia entre el desplazamiento de la resonancia y la concentración de la SAM (DTSP). La explicación más razonable es que, al trabajar con muestras sin tratar térmicamente, los cambios producidos por el DTSP

debieron de ser del mismo orden o menores que los causados por el solvente. En otras palabras, el solvente enmascaraba los cambios producidos por el anclaje de la SAM.

Por consiguiente, en esta sección se ha conseguido detectar por primera vez por este método la formación de una SAM gracias a la estabilidad óptica extra que proporciona a la resonancia los tratamientos térmicos.

3.9 Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado mediante diferentes técnicas químicas, morfológicas, estructurales y composicionales como el espesor del óxido de estructuras corteza-núcleo se puede incrementar de una manera muy controlada mediante tratamientos térmicos variando tanto la temperatura como el tiempo de recocido.

Además, se ha mostrado como la longitud de onda del plasmón de la resonancia plasmónica transversal se puede sintonizar también de una manera muy precisa hasta decenas de nm debido al incremento del óxido y sin demasiada atenuación de la intensidad.

Se ha reportado por primera vez la existencia de subóxidos en la corteza de NPs de Ga y demostrado que un recocido a baja temperatura produce un crecimiento del óxido más estequiométrico.

Asimismo, se han estudiado las propiedades mecánicas bajo ensayos de indentación mediante AFM de donde se han extraído las constantes elásticas de la estructura núcleo-corteza de NPs de distinto tamaño. Además, a partir de un modelo bien reportado en la literatura se ha hallado el módulo elástico del óxido de las muestras sin recocido y tratadas térmicamente siendo este último mayor que el primero.

Se han realizado simulaciones con el método DDA que corroboran lo obtenido en la parte experimental y ambas se han combinado para estimar el crecimiento de óxido en las NPs. Se han estudiado los modelos cinéticos que pueden ser aplicados al crecimiento de óxido con el tiempo de recocido, concluyendo que la ley logarítmica es la que se ajusta mejor.

Por último, se han funcionalizado las NPs oxidadas y sin oxidar con una SAM consiguiendo detectar la formación de la monocapa por primera vez mediante SE en su

condición de RPH solo para las muestras oxidadas gracias a la mejora de la estabilidad óptica en inmersión que proporciona el recocido previo.

3.10 Referencias

- 1 Losurdo, M., Suvorova, A., Rubanov, S., Hingerl, K., Brown, A. S., Thermally stable coexistence of liquid and solid phases in gallium nanoparticles, *Nat Mater* 2016, **15**, 995-1002.
- 2 García, M. A., Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications, *J. Appl. Phys.* 2012, **45**, 389501.
- 3 Gutierrez, Y., Ortiz, D., Sanz, J. M., Saiz, J. M., Gonzalez, F., Everitt, H. O., Moreno, F., How an oxide shell affects the ultraviolet plasmonic behavior of Ga, Mg, and Al nanostructures, *Opt. Express* 2016, **24**, 20621-20631.
- 4 Yarema, M., Wörle, M., Rossell, M. D., Erni, R., Caputo, R., Protesescu, L., Kravchyk, K. V., Dirin, D. N., Lienau, K., von Rohr, F., Schilling, A., Nachttegaal, M., Kovalenko, M. V., Monodisperse Colloidal Gallium Nanoparticles: Synthesis, Low Temperature Crystallization, Surface Plasmon Resonance and Li-Ion Storage, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 12422-12430.
- 5 Carli, R., Bianchi, C. L., XPS analysis of gallium oxides, *Appl. Surf. Sci.* 1994, **74**, 99-102.
- 6 Surdu-Bob, C. C., Saied, S. O., Sullivan, J. L., An X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxides of GaAs, *Appl. Surf. Sci.* 2001, **183**, 126-136.
- 7 Fairley, N., CASAXPS: Spectrum Processing Software for XPS, AES and SIMS (Version 2. 3. 14), *CASA Software Ltd.* 2006,
- 8 Higashiyama, K., Kono, S., Kinoshita, T., Miyahara, T., Kato, H., Ohsawa, H., Enta, Y., Maeda, F., Yaegashi, Y., Surface core-level shifts of the $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga surface, *Surface Science Letters* 1987, **186**, 568-574.
- 9 Knight, M. W., Coenen, T., Yang, Y., Brenny, B. J. M., Losurdo, M., Brown, A. S., Everitt, H. O., Polman, A., Gallium Plasmonics: Deep Subwavelength Spectroscopic Imaging of Single and Interacting Gallium Nanoparticles, *ACS Nano* 2015, **9**, 2049-2060.
- 10 Widstrand, S. M., Magnusson, K. O., Johansson, L. S. O., Moons, E., Gurnett, M., Oshima, M., Core-Level Photoemission From Stoichiometric GaN(0001)- 1×1 , *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 2014, **10**, e1.

- 11 Gocalinska, A., Rubini, S., Pelucchi, E., Native oxides formation and surface wettability of epitaxial III–V materials: The case of InP and GaAs, *Appl. Surf. Sci.* 2016, **383**, 19-27.
- 12 Ballutaud, D., Debiemme-Chouvy, C., Etcheberry, A., de Mierry, P., Svob, L., Reactivity of III–V and II–VI semiconductors toward hydrogen: surface modification and evolution in air, *Appl. Surf. Sci.* 1995, **84**, 187-192.
- 13 Palomares, F. J., Alonso, M., Jiménez, I., Avila, J., Sacedón, J. L., Soria, F., Electron-beam-induced reactions at O₂/GaAs(100) interfaces, *Surf. Sci.* 2001, **482-485**, 121-127.
- 14 Fery, A., Weinkamer, R., Mechanical properties of micro- and nanocapsules: Single-capsule measurements, *Polymer* 2007, **48**, 7221-7235.
- 15 Zoldesi, C. I., Ivanovska, I. L., Quilliet, C., Wuite, G. J. L., Imhof, A., Elastic properties of hollow colloidal particles, *Physical Review E* 2008, **78**, 051401.
- 16 Reissner, E., Stresses and Small Displacements of Shallow Spherical Shells. I, *Journal of Mathematics and Physics* 1946, **25**, 80-85.
- 17 Reissner, E., Stresses and Small Displacements of Shallow Spherical Shells. II, *Journal of Mathematics and Physics* 1946, **25**, 279-300.
- 18 Ma, L., Wang, J., Zhao, J., Wang, G., Anisotropy in stability and Young's modulus of hydrogenated silicon nanowires, *Chemical Physics Letters* 2008, **452**, 183-187.
- 19 Cuenot, S., Frétiigny, C., Demoustier-Champagne, S., Nysten, B., Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy, *Physical Review B* 2004, **69**, 165410.
- 20 Zhu, Y., Qin, Q., Xu, F., Fan, F., Ding, Y., Zhang, T., Wiley, B. J., Wang, Z. L., Size effects on elasticity, yielding, and fracture of silver nanowires: In situ experiments, *Physical Review B* 2012, **85**, 045443.
- 21 McCarthy, E. K., Bellew, A. T., Sader, J. E., Boland, J. J., Poisson's ratio of individual metal nanowires, *Nature Communications* 2014, **5**, 4336.
- 22 <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1132>.
- 23 Nikolaev, V. I., Maslov, V., Stepanov, S. I., Pechnikov, A. I., Krymov, V., Nikitina, I. P., Guzilova, L. I., Bougrov, V. E., Romanov, A. E., Growth and characterization of β -Ga₂O₃ crystals, *Journal of Crystal Growth* 2017, **457**, 132-136.

- 24 Feser, J., Sobh, A. N. *DDSCAT Convert: A Target Generation Tool*, <https://nanohub.org/resources/ddaconvert>, 2016).
- 25 Ziashahabi, A., Poursalehi, R., The Effects of Surface Oxidation and Interparticle Coupling on Surface Plasmon Resonance Properties of Aluminum Nanoparticles as a UV Plasmonic Material, *Procedia Materials Science* 2015, **11**, 434-437.
- 26 Kuzma, A., Weis, M., Flickyngerova, S., Jakabovic, J., Satka, A., Dobrocka, E., Chlpik, J., Cirak, J., Donoval, M., Telek, P., Uherek, F., Donoval, D., Influence of surface oxidation on plasmon resonance in monolayer of gold and silver nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 2012, **112**, 103531.
- 27 Pettersson, L. A. A., Snyder, P. G., Preparation and characterization of oxidized silver thin films, *Thin Solid Films* 1995, **270**, 69-72.
- 28 Jesica, M. J. S., Lucía, B. S., Daniel, C. S., Fabián, A. V., Determination of nanometric Ag₂O film thickness by surface plasmon resonance and optical waveguide mode coupling techniques, *Journal of Optics* 2010, **12**, 045002.
- 29 Zinkevich, M., Aldinger, F., Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System, *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, **87**, 683-691.
- 30 Mott, N. C. a. N. F., Theory of the Oxidation of Metals, *Rep. Prog. Phys.* 1949, **12**,
- 31 N. B. Pilling, R. E. B., The Oxidation of Metals at High Temperatures, *J. Inst. Met.* 1923, **29**, 529-591.
- 32 Morris, L. A. *The Oxidation Properties of Iron-Nickel Alloys in Carbon Dioxide-Carbon Monoxide Atmospheres at 1000°C*, McMaster University, (1965).
- 33 Evans, U. R., Recent work on corrosion and oxidation, *Journal of the Chemical Society* 1946, 207-214.
- 34 Uhlig, H. H., Initial Oxidation Rate of Metals and the Logarithmic Equation, *Acta Metallurgica* 1956, **4**, 541-554.
- 35 Waber, J. T., Sturdy, G. E., Wise, E. N., The Logarithmic Growth Law for the Oxidation of Titanium, *Journal of the American Chemical Society* 1953, **75**, 2269-2270.
- 36 Uhlig, V. O. N. a. H. H., Logarithmic Oxidation Kinetics of Zinc, *Journal of Electrochemical Society* 1965, **112**, 1181-1185.
- 37 Chernavskii, P. A., Peskov, N. V., Mugtasimov, A. V., Lunin, V. V., Oxidation of metal nanoparticles: Experiment and model, *Russian Journal of Physical Chemistry B* 2007, **1**, 394-411.

- 38 Marín, A. G., Hernández, M. J., Ruiz, E., Abad, J. M., Lorenzo, E., Piqueras, J., Pau, J. L., Immunosensing platform based on gallium nanoparticle arrays on silicon substrates, *Biosens. Bioelectron.* 2015, **74**, 1069-1075.
- 39 Marín, A. G., Mendiola, T. G., Bernabeu, C. N., Hernández, M. J., Piqueras, J., Pau, J. L., Pariente, F., Lorenzo, E., Gallium plasmonic nanoparticles for label-free DNA and single nucleotide polymorphism sensing, *Nanoscale* 2016, **8**, 9842-9851.
- 40 Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., Whitesides, G. M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chemical Reviews* 2005, **105**, 1103-1170.
- 41 Steel, A. B., Levicky, R. L., Herne, T. M., Tarlov, M. J., Immobilization of Nucleic Acids at Solid Surfaces: Effect of Oligonucleotide Length on Layer Assembly, *Biophysical Journal* 2000, **79**, 975-981.
- 42 Phares, N., White, R. J., Plaxco, K. W., Improving the Stability and Sensing of Electrochemical Biosensors by Employing Trithiol-Anchoring Groups in a Six-Carbon Self-Assembled Monolayer, *Analytical Chemistry* 2009, **81**, 1095-1100.
- 43 Toh, H. S., Batchelor-McAuley, C., Tschulik, K., Compton, R. G., Chemical interactions between silver nanoparticles and thiols: a comparison of mercaptohexanol against cysteine, *Science China Chemistry* 2014, **57**, 1199-1210.
- 44 Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* 1918, **40**, 1361-1403.

Capítulo 4

Estabilidad térmica de la estructura núcleo-corteza

Como se anticipó en el anterior capítulo existe una temperatura límite para la cual se podían efectuar tratamientos térmicos sin romper la estructura núcleo-corteza. Para temperaturas mayores se produce la rotura de las NPs, se pierde la esfericidad y por tanto sus propiedades plasmónicas. Sin embargo, varias preguntas quedan abiertas como: ¿por qué rompen las NPs?, ¿influye el tamaño de las NPs en la ruptura? y, a efectos prácticos, ¿qué consecuencias tiene esta ruptura en las aplicaciones de las NPs de Ga?

En este capítulo se estudiará en profundidad el mecanismo de rotura para un caso particular dónde el tamaño de las NPs es suficientemente grande para poder caracterizarlas con técnicas como SEM, SE, XRD, CL y EDX. Asimismo, se analizará cómo depende la temperatura de ruptura de la estructura núcleo-corteza con el tamaño de las NPs. Es decir, se realizarán recocidos en un rango amplio de temperaturas a NPs de diferentes tamaños con el objetivo de analizar por SEM y SE cuándo se produce su ruptura. Por último, se estudiarán las consecuencias de esta dependencia en la sintonizabilidad de la resonancia plasmónica por SE de la misma manera que en el capítulo anterior se llevó a cabo para un único tamaño de NP.

4.1 Ruptura de nanopartículas de gran tamaño

En esta primera sección se trabajará con la misma masa de Ga que en el anterior capítulo de 340 mg de Ga cuya caracterización por SEM e histograma se representan en la Figura 3.2. La razón de trabajar con esta masa es que el tamaño de las NPs es lo suficientemente grande para visualizar cambios morfológicos de manera clara.

Se han realizado tratamientos térmicos a estas muestras durante 15 min a temperaturas de 450, 600 y 900 °C en el horno de la Figura 3.1 (a) del capítulo anterior con las mismas condiciones de presión y flujo de gases. La caracterización por SEM de estas muestras se presenta en la Figura 4.1. Se puede observar como la mayoría de las NPs han perdido su integridad para todas las temperaturas. De hecho, se aprecia como para 450 °C todas las

NPs grandes han perdido la esfericidad, pero algunas de las pequeñas permanecen intactas, hecho que abarcaremos en la siguiente sección.

A partir de las tres imágenes de SEM se puede describir el proceso de ruptura en función de la temperatura: En (a), a 450 °C, la corteza rompe por un punto por el cual el Ga líquido parece expulsarse hacia afuera como si de un volcán se tratase. En (b), a 600 °C, el Ga líquido del interior sigue saliendo hacia afuera, se expande y parece formar una capa con granos cristalinos encima de la corteza de óxido de Ga. Como veremos más adelante, esta capa, debido a las altas temperaturas, es Ga₂O₃ cristalino. A 900 °C (c), el núcleo de la mayor parte de las NPs parece haberse vaciado completamente de Ga líquido. Además, se obtienen nanohilos marcados en la imagen con recuadros blancos, como consecuencia de la alta temperatura del recocido^[1].

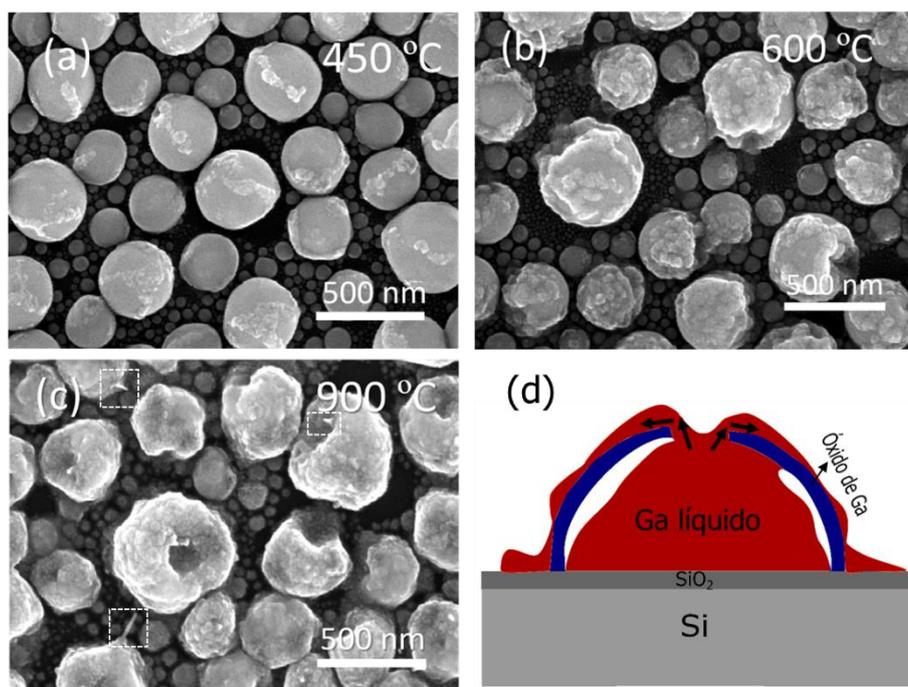


Figura 4.1: Imágenes de SEM de las NPs evaporadas a partir de 340 mg de Ga y tratadas térmicamente durante 15 min a (a) 450 °C, (b) 600 °C y (c) 900 °C. Los recuadros en blanco en (c) indican la formación de nanohilos. (d) Ilustración del proceso de ruptura de una NP aislada.

Se han realizado medidas mediante XRD con el objetivo de estudiar la cristalinidad después de los tratamientos térmicos. En la Figura 4.2 (a) se presentan las medidas para la muestra sin recocido y las tratadas térmicamente a 450, 600 y 900 °C además de las direcciones cristalográficas principales de la fase cristalina β del Ga₂O₃. El espectro de la muestra sin recocido consta de la típica doble banda debido al Ga líquido^[2] como se

explicó en el Capítulo 3 sección 3.4. Ésta, al producirse la ruptura de la estructura núcleo-corteza (450 °C), desaparece completamente dando lugar a la aparición de la fase cristalina β del Ga_2O_3 . Así, queda demostrado que el Ga líquido se oxida y forma una fase cristalina cuando se eyecta del núcleo. Su formación cristalina y no amorfa como ocurre con el óxido nativo seguramente sea debido a la alta temperatura. El flujo de O_2 suministrado en el horno no juega un papel esencial en la formación cristalina ya que al realizarse una oxidación a 450 °C sin flujo también se obtuvo la fase cristalina β . De hecho, termodinámicamente, la formación de Ga_2O_3 es muy favorable incluso a bajas presiones de O_2 debido a la alta solubilidad de este elemento en el Ga líquido^[3] y a la baja entalpía de formación ($-1089.1 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[4]. A mayores temperaturas (600 y 900 °C) también se obtiene la fase cristalina β como se aprecia en la Figura 4.2 (a). Es interesante destacar el aumento de la intensidad del pico en la dirección (002) a 900 °C probablemente evidenciando el crecimiento cristalino de los nanohilos de la Figura 4.1 (c) a lo largo del eje “z”.

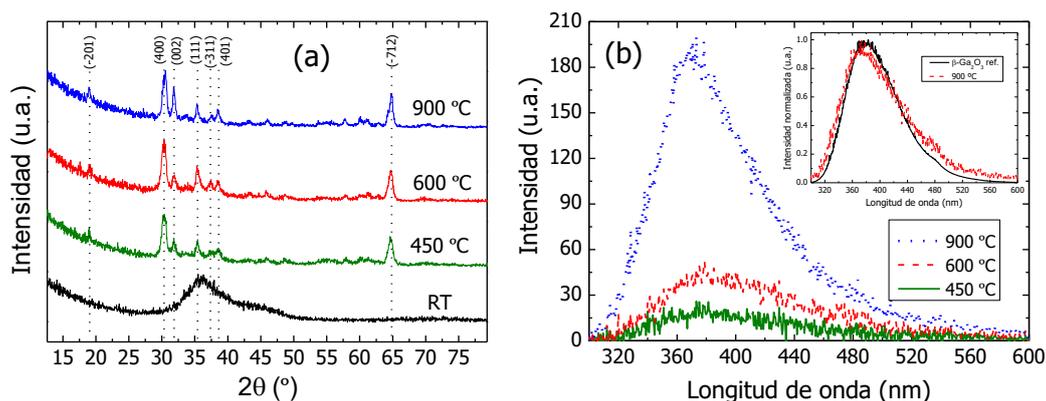


Figura 4.2: (a) Medidas de GIXRD de las NPs sin recocido (RT) y con recocido a 450, 600 y 900 °C. Se representan las principales direcciones cristalográficas del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con líneas verticales punteadas. (b) Medidas de CL de las muestras recocidas a 450, 600 y 900 °C. El recuadro superior derecho representa el espectro de CL de la muestra recocida a 900 °C junto a la muestra de referencia de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Adicionalmente se han realizado medidas por CL y EDX acopladas a un microscopio SEM como se explica en el Capítulo 2 de Técnicas y Métodos gracias a la colaboración con el Dr. Emilio Nogales de la UCM. Las medidas de CL de las muestras tratadas térmicamente a 450, 600 y 900 °C se presentan en la Figura 4.2 (b). Se puede observar una banda de emisión centrada en 380 nm a partir de 450 °C cuya intensidad es proporcional a la temperatura y por tanto a la concentración de Ga_2O_3 que es expulsado del núcleo al romperse la estructura. De hecho esta emisión se debe a la banda de defectos

causada por las transiciones entre excitones y las parejas donores-aceptores en Ga_2O_3 ^[5]. Es importante mencionar que a temperaturas inferiores a la ruptura de la estructura núcleo-corteza, no se observa ninguna banda de CL. En el recuadro superior derecho de la Figura 4.2 (b) se representa el espectro de la muestra a 900 °C y la muestra de referencia de Ga_2O_3 , ambos normalizados. No se aprecian diferencias significativas entre ambos espectros lo que demuestra de nuevo el carácter cristalino del óxido a partir de las NPs.

En la Figura 4.3 se muestran los resultados de EDX de las muestras anteriores además de la muestra sin tratar y la recocida a 300 °C durante 15 min. En los espectros generales no se observa ninguna señal aparte de Ga y O lo que confirma que ningún otro elemento interfiere en el proceso. En la Figura 4.3 (a) se representa el pico O-K y Ga-L de todas las muestras. Antes de la ruptura (RT y 300 °C) se puede apreciar como la señal de O-K es baja, mientras que para las demás muestras (450°-900 °C) cuya corteza de óxido ha roto, la señal es alta. El ratio entre la señal de Ga-L y O-K en función de la temperatura de recocido se representa en la Figura 4.3 (b). Este ratio disminuye con la temperatura de recocido como consecuencia de la incorporación de átomos de O a las NPs. Hay una caída abrupta de este ratio cuando se produce la ruptura de la estructura núcleo-corteza entre 300-450°C indicado con una línea discontinua vertical.

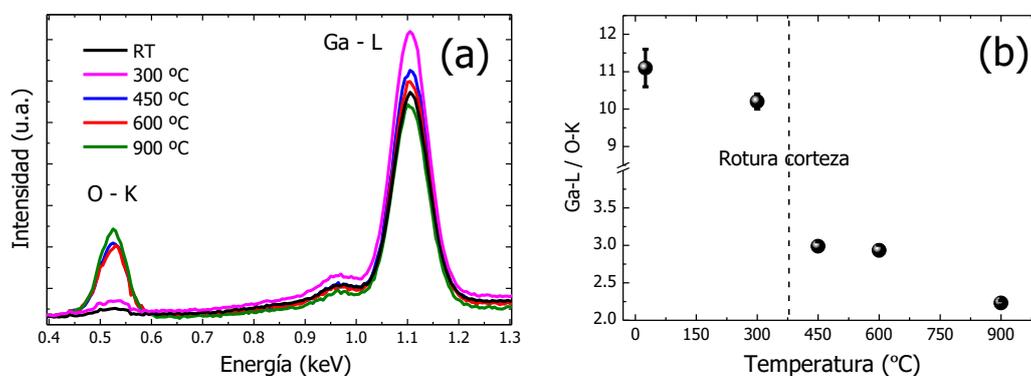


Figura 4.3: (a) Medida de EDX de diferentes muestras tratadas térmicamente dónde se observan los picos O-K y Ga-L. (b) Relación de intensidades del pico Ga-L y O-K en función de la temperatura. La línea vertical discontinua representa la temperatura a la cual se produce la ruptura de las NPs.

La ruptura de la estructura núcleo-corteza se puede explicar bajo diferentes factores. Por una parte, el incremento de la presión de vapor que sufre el Ga líquido como consecuencia del aumento de la temperatura. Específicamente, un aumento de temperatura de RT a 450 °C produce un aumento de presión de vapor 10^{-8} a 10^{-4} torr^[6]. Por otra parte se debe de tener en cuenta el coeficiente de expansión térmica de los dos

materiales: el Ga líquido y el Ga₂O₃. A RT hay una diferencia de dos órdenes de magnitud entre los coeficientes de ambos materiales^[7]. Teóricamente y de acuerdo con la fórmula $\Delta V/V_0 = \alpha \cdot \Delta T$, un aumento de temperatura de 400 °C daría lugar a un incremento de volumen del 5% del Ga líquido. Sin embargo, para el caso del Ga₂O₃ solo se obtiene una expansión volumétrica del 0.2%.

Por consiguiente, creemos que los dos factores que juegan un papel importante en la ruptura son el aumento de presión de vapor del Ga líquido y su expansión térmica. Éstos, junto a la baja expansión térmica del Ga₂O₃, probablemente causen una restricción que produzca tensiones que finalmente deriven en una fisura o cráter de la corteza de Ga₂O₃. Una vez producida la ruptura, el Ga líquido es eyectado del núcleo hacia afuera por la alta presión del núcleo. La Figura 4.1 (d) muestra una ilustración del proceso de ruptura y erupción del Ga líquido a través del cráter formado.

Estos resultados sugieren una posible aplicación del proceso: convertir NPs plasmónicas de Ga en NPs de óxido transparente conductor. Por ello, la misma masa de 340 mg se ha depositado sobre cuarzo por su alta transparencia en la región VIS. Se han realizado recocidos a diferentes temperaturas durante 15 min de manera similar a la serie de muestras sobre Si. El Ga₂O₃ es considerado un semiconductor transparente^[8] debido a que tiene un ancho de banda prohibida de 4.85 eV (256 nm) y una conductividad aceptable si es dopado tipo n mediante el control del O en su crecimiento^[9]. Por tanto, si producimos una transformación de Ga líquido a Ga₂O₃ el color de las muestras cambiará de opaco a transparente. La Figura 4.4 muestra una fotografía de las muestras sobre cuarzo tratadas a diferentes temperaturas.

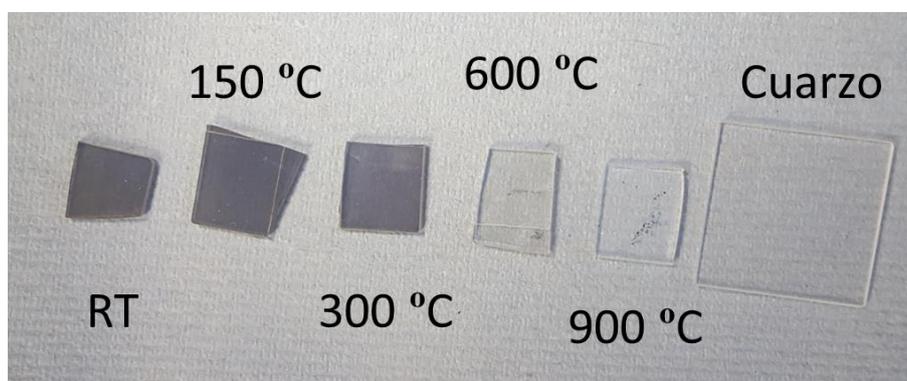


Figura 4.4: Fotografía de las muestras de la serie de recocidos a diferentes temperaturas durante 15 min utilizando sustratos de cuarzo.

Se puede observar como entre 300 y 600 °C hay un cambio abrupto de color debido a la rotura de las NPs y formación del óxido. También se aprecia como la muestra tratada térmicamente a 600 °C tiene una tonalidad oscura en comparación con la de 900 °C indicando que existe Ga líquido remanente probablemente de NPs pequeñas sin romper como observábamos en la Figura 4.1. A 900 °C se obtiene la misma transparencia que para cuarzo evidenciando la ruptura de todas las NPs.

4.2 Estudio de la temperatura de ruptura en función del tamaño de las nanopartículas

Una vez explicado el mecanismo de ruptura para un caso particular y suponiendo que este mecanismo no cambia con el tamaño de las NPs, hemos estudiado la relación entre la temperatura de ruptura y el tamaño de las NPs. En el estudio del mecanismo de ruptura de la Figura 4.1 (a) se observaba como todas las NPs grandes se rompían pero muchas pequeñas que rodeaban las grandes no perdían su esfericidad. Esto es un indicador claro de que las pequeñas tienen una mayor estabilidad con la temperatura.

Para comprobarlo se ha realizado un estudio detallado por SEM de muestras con NPs de distintos tamaños recocidas en un rango amplio de temperaturas. Para ello se han depositado sobre Si masas de Ga de 30, 75 y 120 mg que dan lugar a NPs con radios de 11 ± 4 , 30 ± 9 y 47 ± 14 nm obtenidos del segundo modo de tamaños de su histograma respectivo (no mostrados).

En la Figura 4.5 se representan las imágenes de SEM para las tres masas de Ga antes de la ruptura (M1) y después de la ruptura (M2) donde M puede ser a, b o c dependiendo de la masa. Para la masa de 30 mg (11 nm de radio de NP) se observa que a 800 °C (Figura 4.5 (a1)) ninguna NP está rota, mientras que a 900 °C (a2) la mayoría de las NPs han perdido su esfericidad y presentan textura en la superficie debido a los granos cristalinos que forma el Ga líquido al transformarse en Ga_2O_3 (similar a la Figura 4.1). Por tanto, para este caso, establecemos que las NPs de 11 nm de radio tienen una temperatura de ruptura de 850 ± 50 °C. De la misma manera se puede apreciar en (b) y (c) como las NPs de 30 y 47 nm de radio tienen una temperatura de ruptura de 650 ± 50 y 488 ± 38 °C respectivamente.

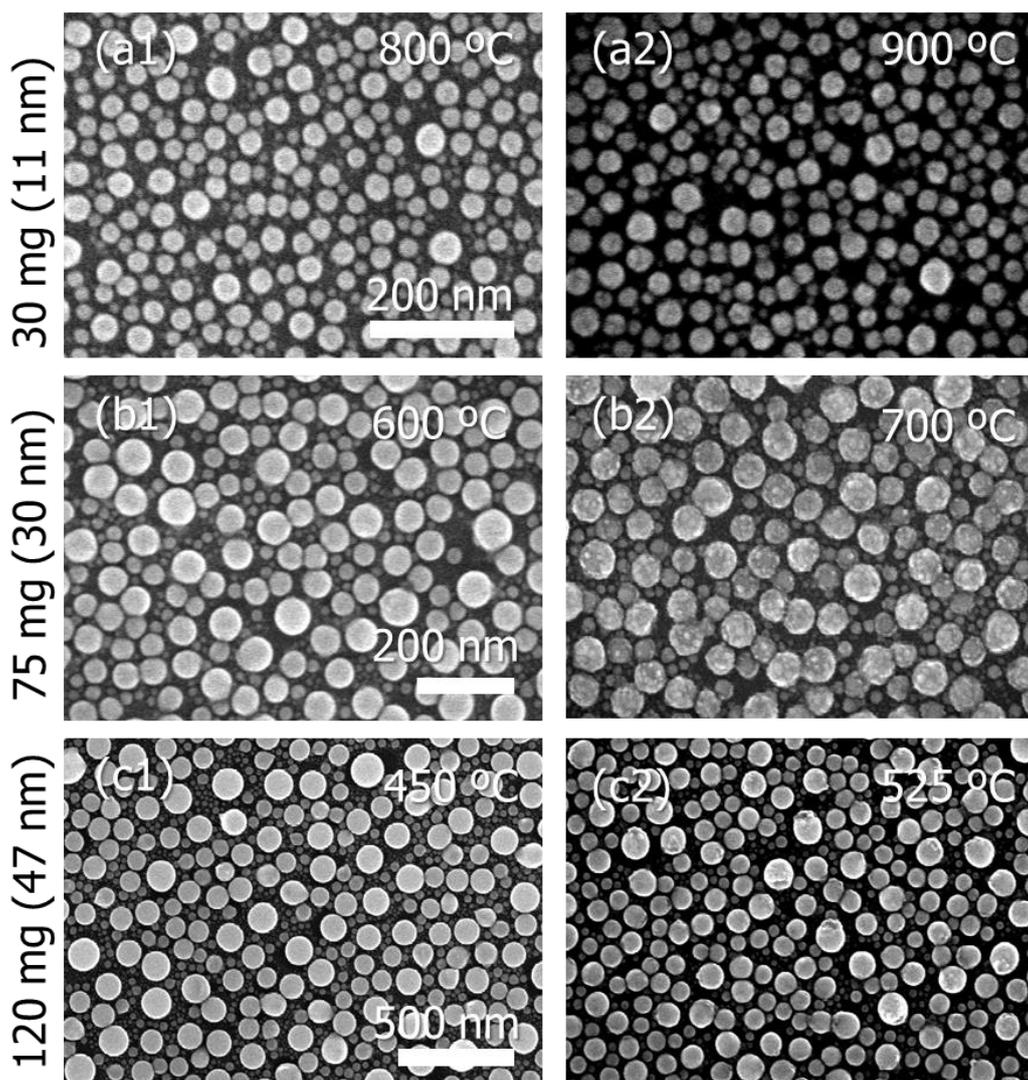


Figura 4.5: Imágenes de SEM de muestras evaporadas con diferentes masas de Ga a una temperatura antes de la ruptura (a1, b1 y c1) y después de la ruptura (a2, b2 y c2).

La temperatura de ruptura hallada por medio de las imágenes de SEM de la Figura 4.5 se ha representado en función del radio de las NPs en la Figura 4.6. Se ha añadido en esta figura también la muestra del análisis de la Figura 4.1 correspondiente a la masa de 340 mg (138 ± 15 nm de radio de NP). Claramente la temperatura de ruptura es mayor cuanto menor es el radio de las NPs, lo que confirma la mayor estabilidad de las NPs pequeñas frente a las grandes. La razón para esto puede residir en la relación de espesor de óxido frente a la cantidad de Ga en el núcleo. Como se demostró en la sección 3.4 del Capítulo 3, el espesor de óxido medido por TEM crece independientemente del tamaño de las NPs. Por tanto, dada una temperatura de recocido, el espesor de óxido de una NP grande y pequeña será el mismo mientras que su cantidad de Ga en el núcleo no. Por tanto, la relación (espesor)/(cantidad de Ga) será más pequeña en la NP grande posiblemente

provocando una ruptura temprana de la corteza de óxido. En otras palabras, atribuimos la mayor estabilidad térmica de las NPs pequeñas a la mayor relación superficie-volumen.

El cambio de una propiedad como la temperatura de ruptura a medida que reducimos el tamaño de la NP no es un caso aislado. Es bien sabido en la literatura que algunas propiedades de superficie como la temperatura de fusión, la constante de velocidad de reacción y magnitudes mecánicas pueden cambiar drásticamente en la nanoescala^[10]. Se les denomina magnitudes superficie-dependientes y tienen aplicaciones diversas. En nuestro caso, la mayor temperatura de ruptura tiene la ventaja de permitirnos trabajar con NPs pequeñas de Ga a altas temperaturas gracias a su mayor estabilidad óptica (verificado por elipsometría) derivada de una mayor estabilidad térmica.

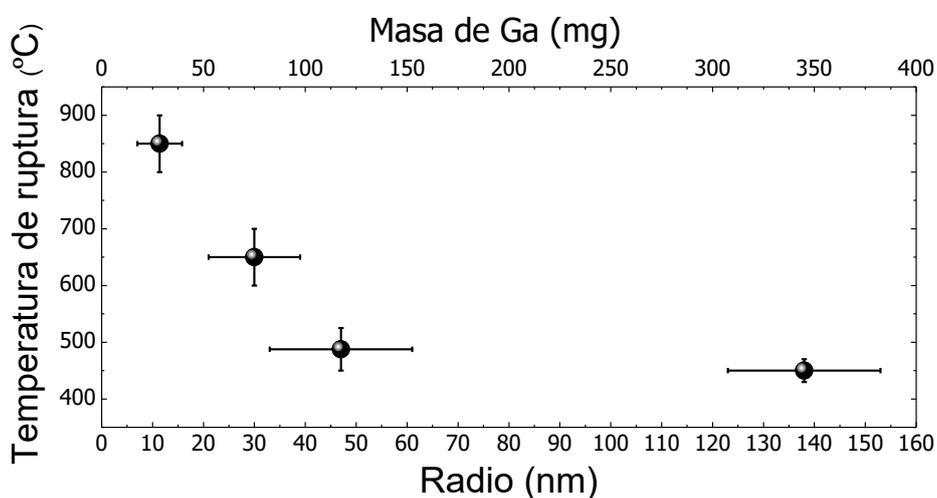


Figura 4.6: Temperatura de ruptura de la estructura núcleo-corteza evaluada por las imágenes de SEM en función del radio de las NPs a partir del histograma respectivo. En el eje superior “X” se representa la masa de Ga correspondiente.

4.3 Oxidación completa de nanopartículas pequeñas sin ruptura

Hasta ahora se ha identificado la temperatura de ruptura de las NPs mediante SEM de una manera sencilla. No obstante, resulta lógico pensar que esta ruptura de la estructura núcleo-corteza tenga repercusiones en las medidas ópticas. Para comprobarlo se representa en la Figura 4.7 (a) las medidas de SE de la pseudoconstante imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ en función de la longitud de onda y energía para la serie de recocidos a diferente temperatura de las muestras con las NPs más pequeñas (11 nm). Se puede observar como la banda de absorción longitudinal a 400 nm correspondiente a la resonancia plasmónica

localizada sólo sufre una pequeña atenuación con la temperatura hasta 800 °C de recocido debido probablemente al aumento de espesor de óxido y por tanto atenuación de la señal plasmónica. Esto también ocurría en la Figura 3.4 del Capítulo 3 para recocidos a NPs de mayor tamaño a menor temperatura. Por otra parte, a 900 °C la banda plasmónica desaparece. Curiosamente la imagen correspondiente de SEM para esta temperatura (Figura 4.5 (a2)) muestra como las NPs han roto. Al romperse pierden su esfericidad y los plasmones dejan de estar localizados y consecuentemente se pierde la absorción de las NPs. Por tanto, aunque la SE es una medida indirecta de la ruptura mediante la desaparición de la resonancia, es otra opción para su reconocimiento y es compatible con la caracterización por SEM.

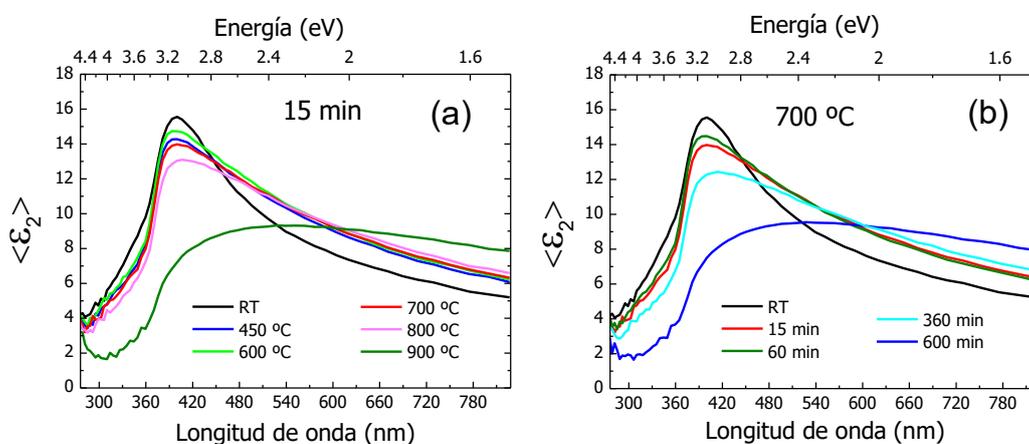


Figura 4.7: Constante pseudodieléctrica $\langle \epsilon_2 \rangle$ de las medidas de SE para las muestras de 30 mg de masa de Ga (11 nm de radio de NP) tratadas térmicamente a (a) diferentes temperaturas a 15 min y (b) diferentes tiempos a 700 °C.

Llegados a este punto, decidimos estudiar los límites de operación de las NPs con la temperatura. Para ello, hemos tratado térmicamente las NPs a una alta temperatura fija y hemos variado el tiempo de recocido. Tras muchos experimentos y caracterizaciones por SEM y SE observamos que las NPs podían romper, no solo por la elevada temperatura sino también por el tiempo de recocido. Por ejemplo, la ruptura de las NPs de 30 nm de radio (75 mg) se produce para 700 °C y no para 600 °C durante 15 min como se mostró en la Figura 4.5. Sin embargo, para 600 °C y 60 min también se produce la pérdida de la resonancia por SE y la rotura (por SEM). Por tanto, si se quisiese trabajar con NPs de Ga a alta temperatura sería oportuno realizar un mapa en tres dimensiones con las tres variables descritas: temperatura de ruptura, tiempo de ruptura y radio de NPs.

Solo para un caso particular hemos encontrado discrepancias entre las técnicas de SE y SEM, el cual se describe a continuación. Hemos realizado recocidos a las NPs más pequeñas (11 nm) a diferentes tiempos y a una temperatura de 700 °C. Esta temperatura está lo suficientemente lejos de la temperatura de ruptura (850 ± 50 °C) pero es suficientemente alta para provocar una alta difusión y por tanto crecimiento de óxido. Las medidas de SE se presentan en la Figura 4.7 (b). Se puede observar cómo, para un recocido superior a 360 min, se pierde la resonancia plasmónica de manera muy similar a como ocurría para 900 °C y 15 min (Figura 4.7 (a)). Las imágenes de SEM para 360 y 600 min de recocido se muestran en la Figura 4.8 (a) y (b) respectivamente. Claramente las NPs no han roto a 600 min de recocido a pesar de la pérdida de la resonancia por SE. Dadas las evidencias que nos dan estas dos técnicas debemos asumir que las NPs están totalmente oxidadas a 700 °C tras 600 min. Esta afirmación no resulta ilógica si consideramos que las NPs miden de altura promedio 22 nm y para 300 °C y 400 min ya obteníamos un aumento de óxido de 8-9 nm en la sección 3.4 del Capítulo 3.

Es importante resaltar que la transformación total de Ga líquido a Ga₂O₃ solo se puede llevar a cabo con las NPs más pequeñas ya que no se rompen para largos tiempos a altas temperaturas.

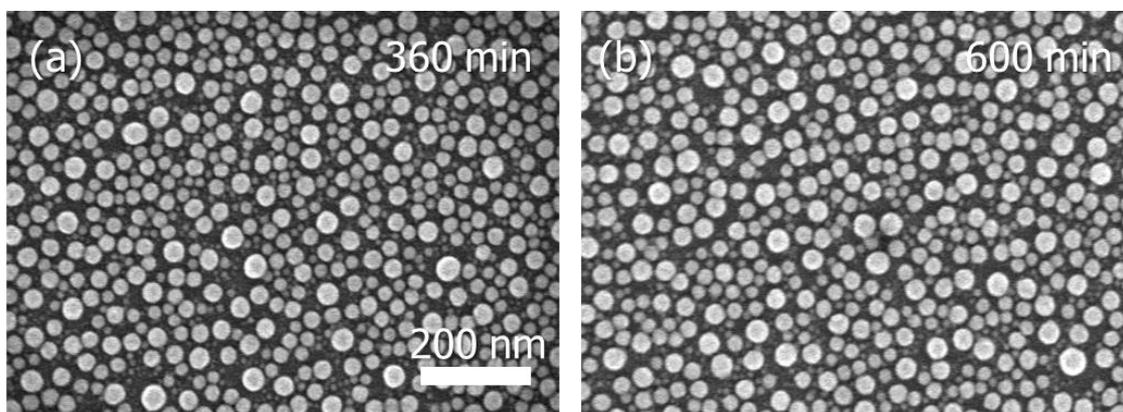


Figura 4.8: Imágenes de SEM de las muestras de 30 mg de masa de Ga (11 nm de radio de NP) tratadas térmicamente a 700 °C durante (a) 360 min y (b) 600 min. Ninguna de las imágenes muestra la ruptura de las NPs a pesar de la pérdida de la resonancia plasmónica a 600 min de recocido lo que sugiere tu total oxidación.

4.4 Mejora de la sintonizabilidad

Desde un punto de vista práctico, una mayor estabilidad térmica permite tratamientos térmicos a mayores temperaturas lo que significa una mayor difusión y por tanto, *a priori*,

una mayor sintonizabilidad de la resonancia plasmónica a partir del crecimiento del óxido. Para demostrarlo nos hemos enfocado en la resonancia plasmónica transversal localizada en el rango detectable de nuestro elipsómetro. Como se ha comentado anteriormente, este modo de resonancia transversal ha sido utilizado anteriormente en el grupo de laboratorio para la detección de dos biomoléculas diferentes, glutatión^[11] y ADN^[12].

Con el objetivo de estudiar cómo cambia la sintonizabilidad con la temperatura de recocido, se han realizado recocidos a 200 y 400 °C durante diferentes tiempos a las NPs de la evaporación de 340 mg (138 nm de radio). En el capítulo anterior se realizaron sólo para 300 °C. Como ejemplo, la Figura 4.9 (a) muestra las medidas de SE de los recocidos a 400 °C para tiempo de recocido variable. Se puede observar el típico desplazamiento hacia el rojo explicado en la sección 3.3 del Capítulo 3 y una gran atenuación debido al crecimiento de óxido. Para 60 min, la resonancia desaparece como consecuencia de la ruptura de las NPs también evidenciado por SEM (no se muestra).

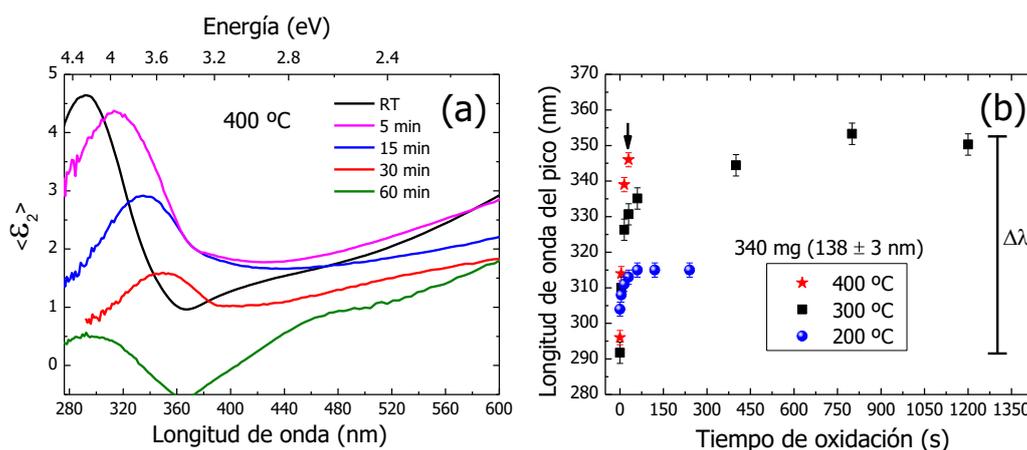


Figura 4.9: (a) Constante pseudodieléctrica $\langle \epsilon_2 \rangle$ de las medidas de SE de la muestra de 340 mg de masa de Ga recocida a 400 °C durante diferentes tiempos. (b) Desplazamiento de la longitud de onda de la resonancia plasmónica transversal en función del tiempo de recocido para las muestras de 340 mg de masa de Ga a una temperatura de 200, 300 y 400 °C. El rango máximo de sintonizabilidad se denota como $\Delta\lambda$. La flecha indica el máximo tiempo de recocido antes de la ruptura de las NPs.

El desplazamiento de la longitud de onda de la resonancia en función del tiempo de oxidación se representa en la Figura 4.9 (b) junto con la serie de muestras recocidas a 200 y 300 °C. Se puede observar como el máximo desplazamiento de la resonancia (sintonizabilidad), denotado como $\Delta\lambda$, que se puede conseguir para recocidos a 200 °C (esferas azules) es de 11 ± 2 nm mientras que para 300 °C (cuadrados negros) se puede desplazar hasta 62 ± 2 nm. Este valor es mayor para 300 °C porque el crecimiento del óxido

es un proceso térmicamente activado, como se demostró en la sección 3.6 del Capítulo 3 mediante un comportamiento de tipo Arrhenius. En el caso de los recocidos a 400 °C (estrellas rojas), sólo se pueden realizar oxidaciones hasta 30 min antes de que produzca la rotura. En este escenario, la temperatura (400 °C) está demasiado cerca a la temperatura de ruptura (450 °C).

Para cubrir un mayor rango de sintonizabilidad, se han llevado a cabo oxidaciones a 400 °C durante diferentes tiempos a muestras con NPs de menor y mayor tamaño que las NPs de 138 nm de radio de la Figura 4.9. Concretamente a NPs radio de 47 ± 2 , 92 ± 3 , y 180 ± 6 nm. El análisis del desplazamiento de la resonancia para cada serie de muestras se presenta en la Figura 4.10. La flecha indica la ruptura de las NPs y por tanto la desaparición de la resonancia. Se obtiene hasta una $\Delta\lambda = 113$ nm para el caso de las NPs de 47 nm de radio (esferas negras) después de tratamientos durante 100 min. Para NPs de radio mayor, la corteza de óxido rompe a menor tiempo y $\Delta\lambda$ se reduce. En particular, las NPs de 92 (estrellas rojas) y 180 nm (cuadrados azules) de radio muestran una máxima $\Delta\lambda$ de 47 y 50 nm, respectivamente. Estos valores son mucho menores que lo obtenido con el tamaño menor de NP, lo que demuestra que una reducción en el tamaño de la NP no implica sólo una mayor estabilidad térmica, sino también un mayor rango de sintonizabilidad en la resonancia plasmónica.

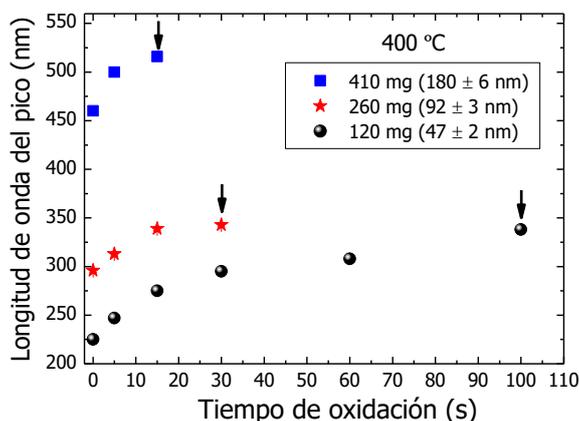


Figura 4.10: Desplazamiento de la longitud de onda de la resonancia plasmónica transversal en función del tiempo de recocido para muestras evaporadas con distinta masa de Ga a una temperatura 400 °C. La flecha indica el máximo tiempo de recocido antes de la ruptura de las NPs.

Desafortunadamente, no podemos estudiar la máxima $\Delta\lambda$ que se obtendría en NPs de menor tamaño que 47 nm ya que su modo de resonancia transversal se sitúa a mayores energías que 6.2 eV (200 nm) que es el límite del equipo de SE del CMAM. No obstante,

esperaríamos un mayor rango de sintonizabilidad ya que su estabilidad térmica es mayor: hasta 850 °C durante 15 min para NPs de 11 nm de radio como se demostró en la Figura 4.6.

Por último, es importante mencionar una potencial aplicación de los tratamientos térmicos a alta temperatura. Mediante estos tratamientos se puede modificar el ratio entre Ga y Ga₂O₃ modificando a su vez la permitividad efectiva de las NPs. Estas NPs a su vez se pueden tratar como una capa efectiva mediante la teoría de Maxwell-Garnett y por tanto ser una potencial aplicación en la optimización de dispositivos optoelectrónicos como células fotovoltaicas o fotodetectores.

4.5 Conclusiones

En resumen, en este capítulo se ha estudiado la estabilidad térmica de la estructura núcleo-corteza de las NPs de Ga en un amplio rango de temperaturas y tamaño de NPs mediante SE, SEM, XRD, CL y EDX.

Primeramente, se ha investigado el mecanismo de ruptura de la estructura núcleo-corteza para un caso particular concluyendo que el aumento de la presión de vapor y la expansión térmica son las principales causas.

Además, mediante el análisis de la temperatura de ruptura en función del tamaño de las NPs se ha demostrado que las NPs pequeñas resisten más la temperatura. Se ha analizado el umbral de ruptura de las NPs y conseguido hasta 850 °C para el caso del menor tamaño de NP.

Asimismo, hemos explorado los límites de la ruptura no sólo con la temperatura sino también con el tiempo de recocido, lo que nos ha llevado a conseguir la oxidación completa de las NPs más pequeñas conservando su esfericidad e integridad.

Finalmente, hemos aprovechado la mayor estabilidad óptica derivada de una mayor estabilidad térmica de las NPs pequeñas para demostrar que el rango de sintonizabilidad de la resonancia plasmónica se puede ampliar significativamente posibilitando su uso a altas temperaturas.

4.6 Referencias

- 1 Prokes, S. M., Carlos, W. E., Glembocki, O. J. Growth and characterization of single crystal Ga₂O₃ nanowires and nano-ribbons for sensing applications in *Proceedings of the SPIE*. **6008** 2005.
- 2 Yarema, M., Wörle, M., Rossell, M. D., Erni, R., Caputo, R., Protesescu, L., Kravchyk, K. V., Dirin, D. N., Lienau, K., von Rohr, F., Schilling, A., Nachttegaal, M., Kovalenko, M. V., Monodisperse Colloidal Gallium Nanoparticles: Synthesis, Low Temperature Crystallization, Surface Plasmon Resonance and Li-Ion Storage, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 12422-12430.
- 3 Zinkevich, M., Aldinger, F., Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System, *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, **87**, 683-691.
- 4 Group, T. a. F. 2013 *Handbook of chemistry and Physics* (CRC).
- 5 Alonso-Orts, M., Sánchez, A. M., Hindmarsh, S. A., López, I., Nogales, E., Piqueras, J., Méndez, B., Shape Engineering Driven by Selective Growth of SnO₂ on Doped Ga₂O₃ Nanowires, *Nano Lett.* 2017, **17**, 515-522.
- 6 Richard, E. H., Dean, A. K. 1969 *Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements* (RCA Laboratories).
- 7 Villora, E. G., Shimamura, K., Ujiie, T., Aoki, K., Electrical conductivity and lattice expansion of β-Ga₂O₃ below room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 2008, **92**, 202118.
- 8 Orita, M., Ohta, H., Hirano, M., Hosono, H., Deep-ultraviolet transparent conductive β-Ga₂O₃ thin films, *Applied Physics Letters* 2000, **77**, 4166-4168.
- 9 S. I. Stepanov, V. I. N., V. E. Bougrov, and A. E. Romanov Gallium Oxide: Properties and Applications - a Review, *Reviews on Advanced Materials Science* 2016, **44**, 63-86.
- 10 Bhushan, B. 2010 *Handbook of Nanotechnology* (Springer).
- 11 Marín, A. G., Hernández, M. J., Ruiz, E., Abad, J. M., Lorenzo, E., Piqueras, J., Pau, J. L., Immunosensing platform based on gallium nanoparticle arrays on silicon substrates, *Biosens. Bioelectron.* 2015, **74**, 1069-1075.
- 12 Marín, A. G., Mendiola, T. G., Bernabeu, C. N., Hernández, M. J., Piqueras, J., Pau, J. L., Pariente, F., Lorenzo, E., Gallium plasmonic nanoparticles for label-free DNA and single nucleotide polymorphism sensing, *Nanoscale* 2016, **8**, 9842-9851.

Capítulo 5

Nanopartículas esféricas ordenadas con distribuciones uniformes

En los anteriores capítulos se han utilizado NPs de Ga sobre Si que presentan distribuciones de tamaño típicamente bimodales. Como se ha demostrado anteriormente, estas distribuciones dan lugar a bandas de absorción plasmónica anchas en el espectro electromagnético debido a la no uniformidad de tamaños. A priori, un ordenamiento de las NPs podría conseguir resonancias más estrechas e intensas. Un aspecto importante a tener en cuenta es la disposición de una NP con respecto a las demás y la distancia entre estas ya que los campos eléctricos de NPs vecinas se pueden acoplar y jugar un papel importante en la señal plasmónica global^[1]. En este capítulo, se describe el ordenamiento de las NPs y sus consecuencias mediante la utilización de un material nanoestructurado como el Al obtenido a partir de su anodización y ataque químico del óxido de Al que servirá de sustrato.

5.1 Preparación de sustratos nanoestructurados de aluminio

Como hemos visto en los dos anteriores capítulos, la coalescencia es el fenómeno físico que gobierna la formación autoensamblada de las NPs de Ga sobre Si. Aunque no se ha mostrado, sobre otros sustratos como vidrio, cuarzo, zafiro, GaAs, óxido de cinc (ZnO), grafito y óxido de cinc y aluminio también se forman distribuciones bimodales debido al mecanismo de coalescencia. La única diferencia entre estos sustratos es el mojado de la NP, es decir, el ángulo de contacto^[2]. Dependiendo de la tensión superficial se pueden obtener ángulos desde $<90^\circ$ para ZnO^[3] hasta 120° para las NPs sobre grafito.

Uno de los enfoques utilizados por nuestro grupo para poder controlar la coalescencia ha sido la nanoestructuración del sustrato. Mediante ondulaciones a lo largo de una dirección concreta de sustratos de Cu/grafeno^[4] y de Si se ha conseguido alinear las NPs siguiendo el patrón del sustrato. Sin embargo, pese a la obtención de un alineamiento claro, se mantiene la distribución bimodal de tamaños. Por tanto, es necesaria un sustrato

con una mayor restricción espacial para poder inhibir la coalescencia y así conseguir distribuciones más uniformes.

El óxido de aluminio anodizado (AAO) o comúnmente conocido como membrana de alúmina es un material con posibilidad de estructuración nanométrica muy utilizado gracias a su fácil fabricación, bajo coste, y alta reproducibilidad del proceso^[5,6]. Estas ventajas le convierten en un sustrato idóneo para el ordenamiento de otros materiales con multitud de aplicaciones como almacenamiento de energía, metamateriales, sensores y especialmente materiales magnéticos^[7,8]. Muchos de estos materiales adoptan, bajo ciertas condiciones, geometría de nanohilos dentro de los poros de longitud micrométrica del sustrato de alúmina^[6].

Brevemente, la membrana se forma por anodización química, método *top-down*, de un sustrato de aluminio que se oxida de una forma auto-organizada. Aunque los mecanismos de la formación de la membrana nanoporosa son aún debate de la comunidad científica^[9], se cree que la estructurada formada es resultado de la competición de dos reacciones simultáneas: la formación y disolución del óxido. El esquema de la Figura 5.1 (a) representa la típica estructura obtenida tras la anodización: cilindros hexagonales con poros concéntricos en su interior. Las condiciones de la anodización como son los ácidos empleados, temperatura, tiempo y voltaje, entre otros, definen las dimensiones del patrón. Además, la estructura de Al resultante debajo del óxido (Figura 5.1 (b)), también mantiene una nanoestructuración con la misma periodicidad y una profundidad de poro más pequeña. Este patrón del Al ha sido utilizado en la literatura para el ordenamiento autoensamblado de NPs de Ag^[10]. Con este mismo propósito, ha servido de sustrato en esta tesis doctoral para las NPs de Ga.

En este trabajo, la preparación de los sustratos nanoestructurados se ha hecho en colaboración con el Dr. Manuel Vázquez y la Dra. Cristina Bran del ICM. Experimentalmente, se ha partido de discos de Al (99.999% de pureza) de 0.5 mm de espesor y 25 mm de diámetro que han sido anodizados durante 24 h en un electrolito de ácido oxálico (0.3M) a un voltaje constante de 40 V y una temperatura de 3 °C. Se obtiene una membrana nanoporosa con poros de 80 nm de diámetro y 105 nm de distancia entre poros dispuestos en una red hexagonal como muestra la imagen de SEM de la Figura 5.1 (c). Para conseguir un patrón nanoestructurado sobre el aluminio subyacente, la membrana se retira mediante un ataque químico selectivo en una disolución de óxido de cromo (0.18M) y ácido fosfórico (0.72M) durante 24 h. Este ácido disuelve

selectivamente el óxido sin reaccionar con el metal. El resultado es un patrón de Al nanoestructurado correspondiente a la imagen de SEM de la Figura 5.1 (d). Se puede observar como el sustrato presenta pozos con orden hexagonal y la misma periodicidad generada en la alumina.

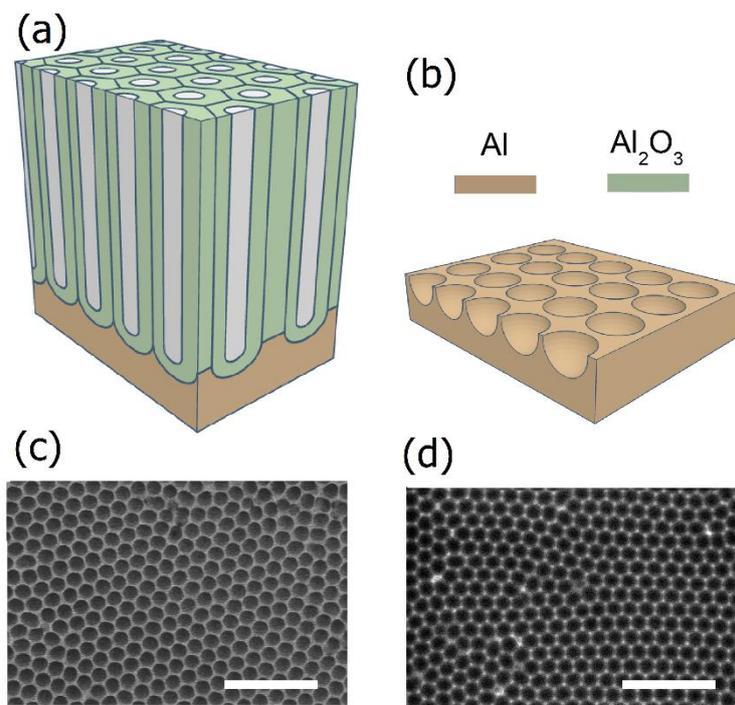


Figura 5.1: (a) Esquema de la membrana de AAO. (b) Esquema del sustrato de Al nanoestructurado tras la retirada del óxido. Imágenes de SEM de la membrana con (c) y sin óxido (d), respectivamente. La barra de escala corresponde a 500 nm.

5.2 Formación de nanopartículas esféricas ordenadas

Los sustratos preparados de esta manera pueden utilizarse directamente para el depósito de NPs por evaporación térmica. No obstante, puesto que el tamaño de las NPs depende proporcionalmente de la masa evaporada, es preciso adecuar esta masa al diámetro de los pozos producidos en el sustrato. Para una masa pequeña, varias NPs se podrán encontrar dentro de un mismo pozo mientras que, a mayor masa, estas se agruparán para formar una mayor NP hasta que esta sea del tamaño del pozo del patrón como se representa en la Figura 5.2.

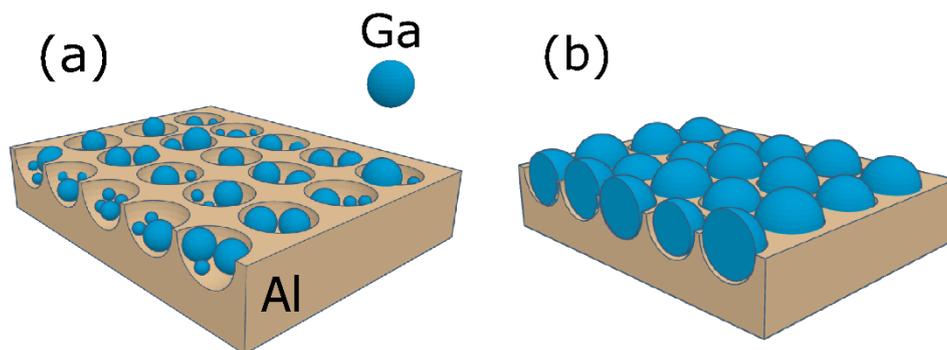


Figura 5.2: Esquema de la formación de las NPs de Ga sobre el sustrato de Al nanoestructurado para dos tamaños diferentes.

Con el objetivo de adaptar el tamaño de las NPs con el de los pozos de la plantilla, se han depositado masas de Ga de 23, 35, 46, 72, 89 y 112 mg sobre una misma plantilla y un Si de referencia. Se han caracterizado morfológicamente mediante SEM. La Figura 5.3 muestra tres casos representativos, 23, 72 y 89 mg de Ga sobre Si en la columna de la izquierda (a-c) y sobre Al nanoestructurado en la de la derecha (d-f). Sobre Si, se observa una distribución poco uniforme de tamaños, mostrando dispersión de los mismos cuanto mayor es la masa utilizada. Por el contrario, en el caso del Al, la convexidad del patrón limita la difusión superficial de los adátomos de Ga que llegan durante el crecimiento. Como consecuencia, el proceso de coalescencia ocurre dentro de los pozos incluso para masas pequeñas como 23 mg (Figura 5.3 (d)).

Para 72 mg de Ga, se forman NPs del mismo tamaño que los pozos (87 ± 2 nm de diámetro según el histograma que no se muestra) dando una distribución unimodal. Además, se reproduce el patrón hexagonal de la plantilla. Si nos fijamos en su masa homóloga sobre Si (Figura 5.3 (b)) podemos apreciar como empeora la distribución de tamaños, ya que sobre Si encontramos NPs de todos los diámetros desde 10 hasta 150 nm.

Para masas mayores que 112 mg, la cantidad de Ga que llega sobre la muestra de Al nanoestructurado excede el tamaño del pozo y se forman dímeros e incluso trímeros debido a la coalescencia de dos o tres NPs adyacentes (Figura 5.3 (f)). Todos estos casos serán analizados en términos de resonancia plasmónica más adelante.

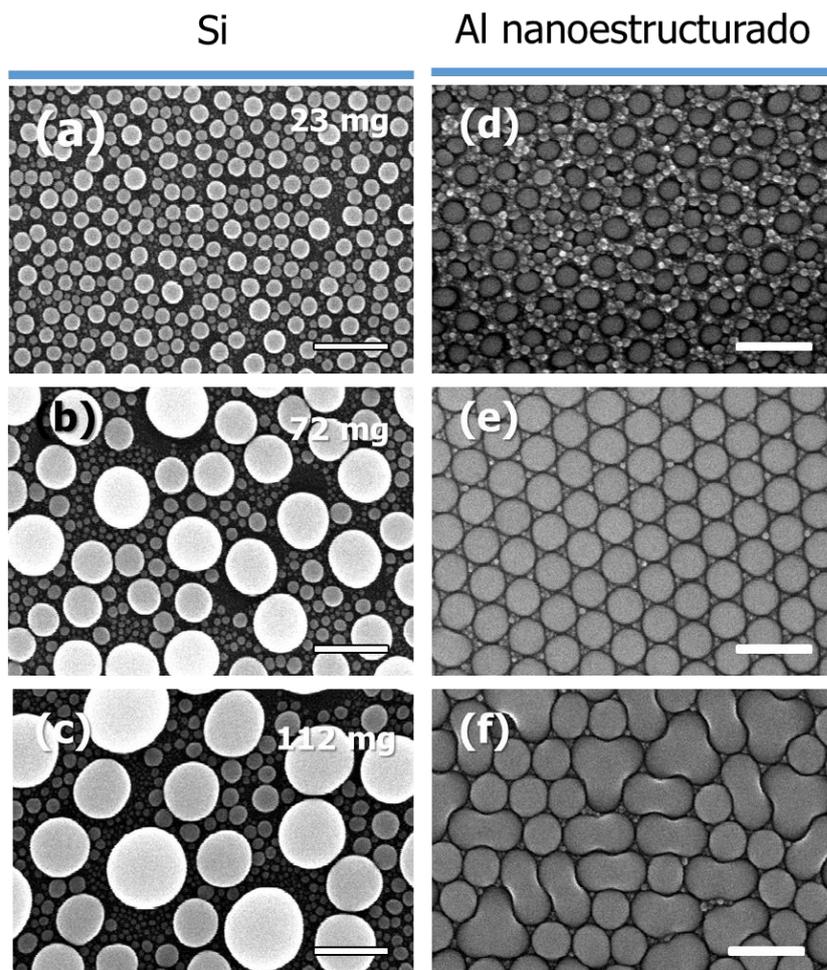


Figura 5.3: Imágenes de SEM de 23, 72 y 112 mg de Ga depositadas sobre Si (a-c) y sobre el sustrato de Al nanoestructurado (d-f). La barra de escala corresponde a 200 nm.

Un aspecto a tener en cuenta debido a la nanoestructuración de la plantilla de Al es la geometría de las NPs. Se espera obtener una geometría de tipo esférico sobre los sustratos de Al debido a la profundidad limitada que tienen estos. Para verificarlo, se ha caracterizado por AFM la profundidad del pozo del sustrato de Al que se representa en la Figura 5.4 (a). Estas medidas se han realizado en colaboración con el Dr. Luis Vázquez del ICM. Se han llevado a cabo diez perfiles de profundidad en diferentes pozos como se indica en la imagen topográfica de AFM de la Figura 5.4 (a). El resultado es una profundidad media de 39 ± 1.8 nm. Este valor es muy similar al radio obtenido (43.5 nm) en la imagen de SEM de la Figura 5.3 (e) correspondiente a 72 mg de Ga donde el tamaño de las NPs se ajustan mejor al sustrato.

De hecho, se ha medido la topografía de esta muestra por AFM con el objetivo de estimar la altura de las NPs (Figura 5.4 (b)). Se representa encima de la Figura 5.4 (a) con el fin de solapar ambos perfiles e intentar reconstruir la geometría formada. Como para

el caso anterior, se han realizado diez perfiles que se indican en la imagen topográfica de AFM del interior. Se obtiene una altura media de 14 ± 3.4 nm que es bastante inferior a la profundidad obtenida del pozo.

Para resumir, la NP de Ga resultante que mejor se ajusta al patrón tendría un diámetro en el plano de 87 nm, obtenido a partir del histograma de la imagen de SEM, y un diámetro de fuera del plano de 53 nm obtenido a partir de la suma de las medidas de AFM de profundidad de pozo (39 nm) y altura de las NPs (14 nm). Hemos asumido que la NP de Ga se adapta a la profundidad del pozo dado su estado líquido.

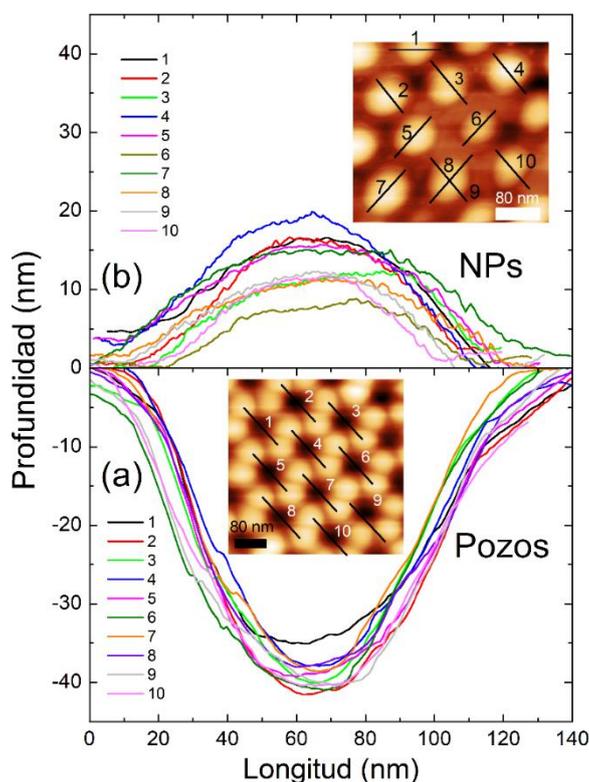


Figura 5.4: (a) Perfiles de profundidad realizados por AFM de diez pozos distintos del sustrato nanoestructurado de Al. (b) Perfiles de altura por AFM de diez NPs de Ga sobre este sustrato. Los pozos y NPs elegidas para los perfiles se indican en las respectivas imágenes de topografía.

Por comparación con nuestro sustrato tradicional, sobre Si se obtienen típicamente NPs semiesféricas^[2] debido a la tensión superficial entre el sustrato y el Ga. Esta geometría se muestra en la sección transversal de la imagen de SEM de la Figura 5.5 (a). Sin embargo, sobre el Al nanoestructurado, como hemos estimado en la Figura 5.4, se obtienen geometrías más esféricas (Figura 5.5 (b)).

La geometría tiene directas consecuencias en la resonancia plasmónica^[11]. Sobre Si, se esperan encontrar dos modos de resonancia (longitudinal y transversal)^[12] separados varios eV debido a los dos distintos ejes geométricos como se muestra en el esquema de la Figura 5.5 (a) tal y como se explicó en el apartado 1.3 del Capítulo 1. Por el contrario, sobre Al, se espera, a priori, una menor separación en energía de los modos de oscilación plasmónica en la NP debido a la mayor simetría de los ejes como se muestra en la Figura 5.5 (b).

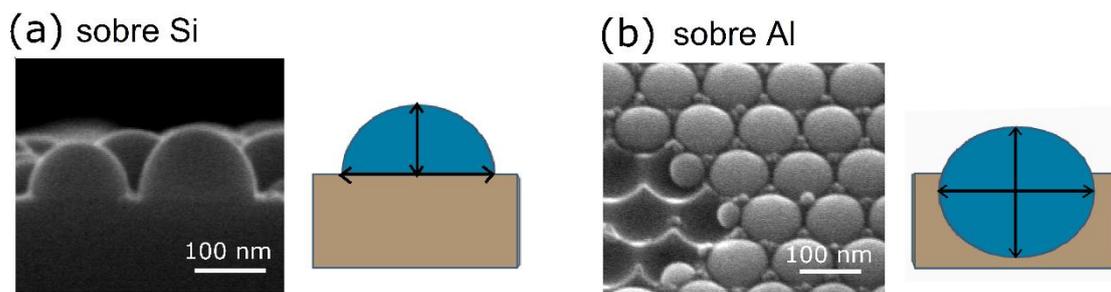


Figura 5.5: (a) Imagen de sección transversal de NPs de Ga sobre Si y su correspondiente esquema indicando dos modos de resonancia diferentes. (b) Imagen inclinada de SEM de NPs de Ga sobre el sustrato de Al nanoestructurado y su correspondiente esquema con una menor separación entre modos.

5.3 Mejora de las propiedades plasmónicas en el visible

Las constantes pseudodieléctricas de las muestras de las dos series, sobre Si y sobre Al nanoestructurado, han sido analizadas por SE y la parte imaginaria ($\langle \epsilon_2 \rangle$) se muestra en la Figura 5.6 (a) y (b), respectivamente. Sobre Si, se puede observar como la resonancia plasmónica longitudinal localizada alrededor de 400 nm para la muestra de 23 mg se desplaza hacia menores energías al aumentar la masa como consecuencia del aumento del tamaño de las NPs. Para masas mayores de 46 mg, aparece dentro del rango espectral la resonancia plasmónica transversal alrededor de 200-300 nm que concuerda con lo esperado según la sección transversal de la Figura 5.5 (a). Sobre Al nanoestructurado (Figura 5.6 (b)), las bandas de absorción asociadas a las resonancias plasmónicas son considerablemente más intensas y menos anchas evidenciando la mejora. Además, se puede observar como el desplazamiento del plasmón sobre el Al es menor que sobre el Si debido a la restricción del tamaño en los pozos.

El espectro correspondiente al sustrato de Al nanoestructurado sin NPs también ha sido añadido en la Figura 5.6 (b). Ésta muestra una banda alrededor de 825 nm correspondiente a la única transición interbanda perceptible experimentalmente en $\langle \epsilon_2 \rangle$

para el Al^[13]. Esta ocurre en las vecindades de K en la zona de Brillouin^[14] y su intensidad depende del tamaño de grano^[15]. El espectro del Al pulido previo a la anodización, aunque no se incluye, también ha sido medido y solo muestra mayor intensidad en la banda a 825 nm. Esto indica que esa banda es característica intrínseca del Al como material y queda descartado cualquier comportamiento plasmónico por parte del Al.

El espectro de la muestra de 112 mg presenta una banda a mayores longitudes de onda en el IR (1425 nm) que debe corresponder a una estructura de mayor tamaño que las NPs que se ajustan al tamaño del patrón. De acuerdo con la Figura 5.3 (f) de SEM, los dímeros y trímeros formados son probablemente los causantes de esa banda. También es importante añadir que no se observa, para ninguna de las masas sobre Al, ninguna banda plasmónica a bajas energías correspondiente al modo transversal como ocurría sobre Si. Esto corrobora la geometría de tipo esférico de las NPs en este tipo de sustrato nanoestructurado.

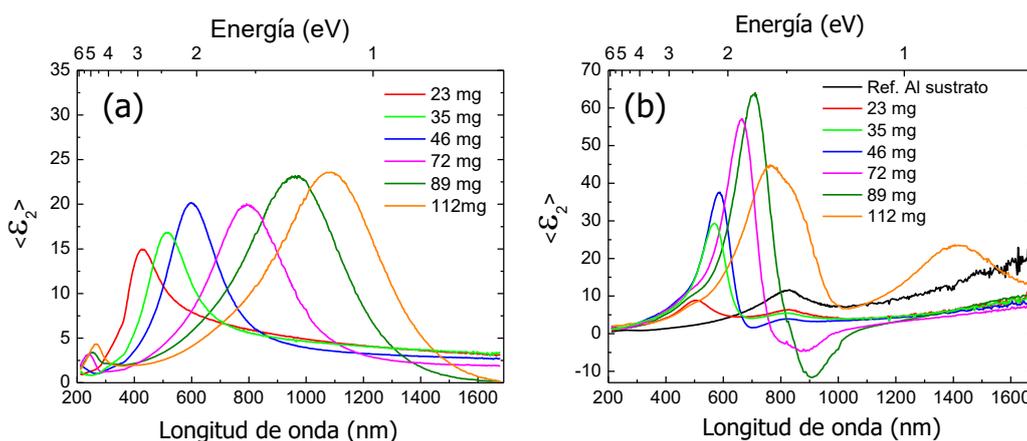


Figura 5.6: Medidas elipsométricas de $\langle \epsilon_2 \rangle$ para distintas masas de Ga sobre Si (a) y sobre Al nanoestructurado (b). Como referencia se incluye la medida de la muestra de Al nanoestructurado. Notar que el eje en (b) es el doble que en (a).

Desde un punto de vista práctico para el biosensado^[16,17], los dos parámetros más importantes de la SE son la intensidad y la FWHM. Los valores de estos dos parámetros para los dos tipos de muestras se representan en la Figura 5.7 en función de la longitud de onda de la resonancia plasmónica principal. La FWHM se ha calculado a partir de los espectros normalizados.

En cuanto a la máxima intensidad del plasmón (Figura 5.7 (a)) se puede observar que para las NPs sobre Si (cuadrados rojos) existe una ligera tendencia a aumentar,

probablemente debido a un aumento de la dispersión al aumentar el tamaño de las NPs^[18]. Sin embargo, para las NPs sobre Al (esferas azules), las intensidades son mayores (hasta 3 veces) y presenta un máximo que corresponde a la muestra cuyas NPs se ajustan al tamaño del pozo. Esto nos lleva a explicar el aumento de la intensidad de acuerdo a la distribución de tamaños. Cuanto más unimodal sea la distribución, más NPs tienen su resonancia a la misma energía y, por tanto, mayor es la intensidad global de la medida. Además, como veremos en la siguiente sección, la distancia entre NPs también puede jugar un papel importante y ésta se puede regular con el sustrato nanoestructurado. Por otra parte, el análisis de la FWHM de la Figura 5.7 (b) muestra también como las NPs sobre Al nanoestructurado mejoran esta propiedad disminuyéndola hasta un 38% en el mejor de los casos para una longitud de onda entre 600-700 nm.

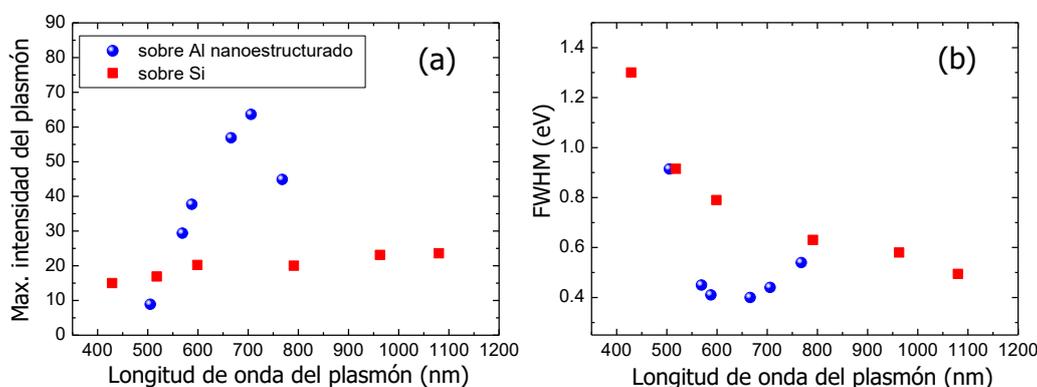


Figura 5.7: Análisis cuantitativo de la máxima intensidad del plasmón (a) y de la FWHM (b) en función de la longitud de onda correspondiente al máximo del plasmón para ambos sustratos.

5.4 Origen de la banda plasmónica en estructuras ordenadas

Hasta ahora, hemos explicado el desplazamiento de la resonancia plasmónica hacia el IR en términos de tamaño de NP. Sin embargo, cuando se trata de estructuras ordenadas como se obtienen con el Al nanoestructurado hay dos factores más que se deben tener en cuenta y que pueden jugar un papel importante en la posición de la resonancia. Uno es la distancia entre NPs y otro es el ordenamiento a corto alcance de éstas.

Para intentar estudiar el aporte de estos dos factores a la señal plasmónica global se han realizado simulaciones de NPs esféricas con el método de DDA explicado en el apartado 2.3 del Capítulo 2. No se ha incluido sustrato de Al en ninguna de las

simulaciones ya que su efecto se explicó en el Capítulo 2 e implicaría mayor tiempo computacional.

Como primera aproximación, se ha simulado una única NP de 40 nm de radio y 2 nm de óxido que representaría el caso óptimo del apartado anterior dónde la NP encaja con el tamaño del pozo. En la Figura 5.8 (a) se pueden observar las eficiencias de extinción, dispersión y absorción resultante de este sistema cuyo máximo se encuentra alrededor de 250-270 nm. Al ser la NP simétrica en todos los ejes, la dirección del campo eléctrico es indiferente para este caso. A pesar de que la Q_{abs} es la menos intensa, a partir de ahora, se representará este parámetro por ser el más relacionado con el campo cercano^[18,19]. La razón es que, como veremos más adelante, el campo cercano será el parámetro que nos mostrará el acoplamiento entre dos NPs. Si nos fijamos en la máxima longitud de onda (250-270 nm) y comparamos con los resultados obtenidos en la elipsometría (<500 nm), observamos una gran diferencia. Si incluyésemos un sustrato de Al, la diferencia sería aún significativa, aunque menor.

El campo cercano de la NP esférica de 40 nm evaluado en 286 nm (máximo de la Q_{abs}) está representado en la Figura 5.8 (b). La intensidad del campo ($|\vec{E}|$) con respecto al campo incidente ($|\vec{E}_0|$) resulta aumentado hasta 5 veces debido a la interacción de la onda incidente electromagnética con los electrones libres del Ga líquido metálico. Se producen dos zonas de mayor intensidad alrededor de la NP en la dirección del campo eléctrico cuya intensidad decrece muy rápidamente con la distancia a la NP.

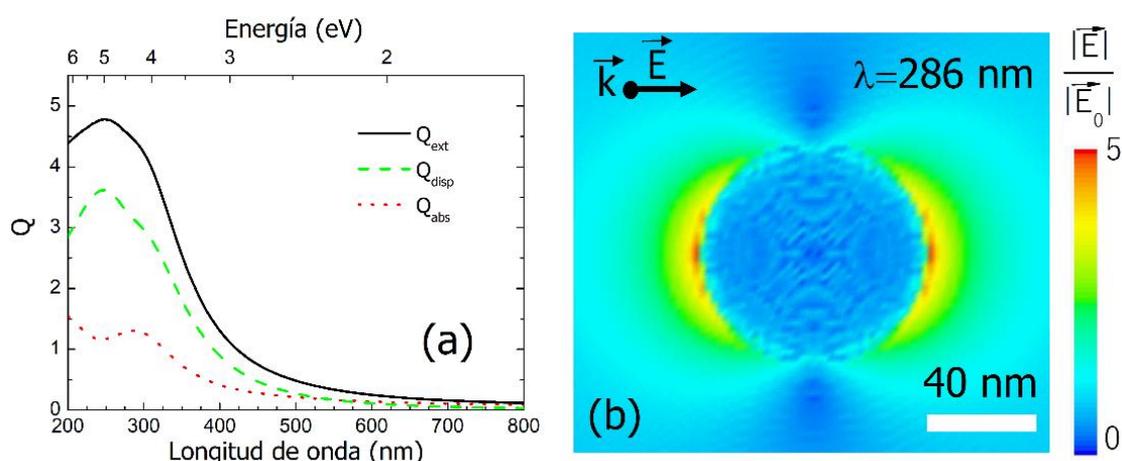


Figura 5.8: (a) Eficiencias ópticas correspondientes a la simulación de una NP esférica núcleo-corteza de 38 nm de radio interior en función de la longitud de onda. (b) Cálculo de campo cercano para 286 nm correspondiente al máximo de la eficiencia de absorción.

El segundo escenario simulado han sido 2 NPs esféricas de Ga con el mismo tamaño a diferentes distancias con el objetivo de observar si se produce acoplamiento entre las zonas calientes de NPs adyacentes. Este acoplamiento no es más que la interacción electromagnética de los modos localizados cuando dos o más estructuras plasmónicas, en este caso NPs, están suficientemente cerca^[20] como se explicó en el apartado 1.3 del Capítulo 1 de Introducción.

El análisis de la Q_{abs} para distintas distancias se muestra en la Figura 5.9 además del espectro de una única NP. En este caso, la dirección del campo eléctrico coincide con el eje en el cual las NPs están alineadas. El máximo de absorción se desplaza a mayores longitudes de onda y aumenta su intensidad a medida que las NPs se acercan. La mayor longitud de onda obtenida corresponde a una distancia entre NPs de 2 nm y es de 394 nm. Esta, aunque sigue siendo menor que la longitud de onda obtenida en la parte experimental (>500 nm), se acerca más que la resonancia de una única NP lo que sugiere que un sistema de 2 NPs representa mejor el espectro obtenido experimentalmente.

En el espectro de la Figura 5.9 aparece una banda más intensa a mayores energías correspondiente a una resonancia de mayor orden, cuyo origen es probablemente cuadrupolar. En la literatura se han reportado muchos estudios demostrando la dependencia del desplazamiento del plasmón con la distancia entre NPs^[21,22] aunque ninguno de ellos con NPs de Ga. Sin embargo, se ha demostrado que el causante del acoplamiento es el aumento del campo cercano^[23] como veremos a continuación.

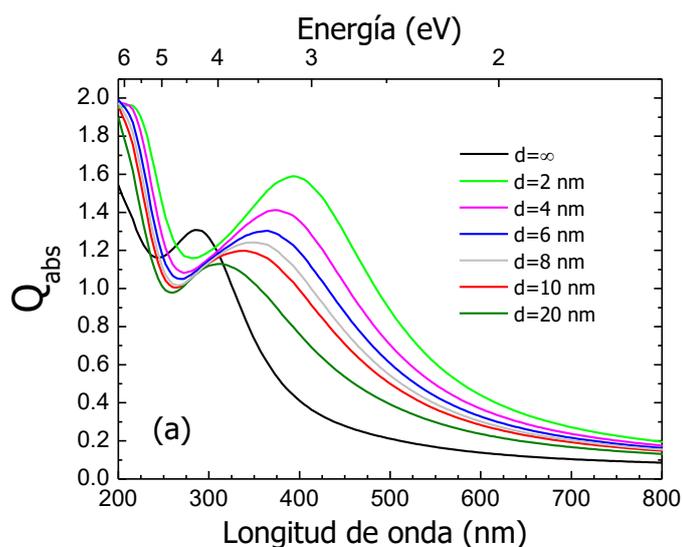


Figura 5.9: Simulación de la eficiencia de absorción (Q_{abs}) para dos NPs de Ga esféricas a distancia desde 2 a 20 nm. La distancia ∞ corresponde a una única NP.

El análisis del campo cercano en el máximo de la Q_{abs} para todos los casos anteriores se muestra en la Figura 5.10. A 2 nm de distancia entre NPs se obtiene un valor máximo de campo eléctrico 5 veces mayor que lo obtenido para una única NP (Figura 5.8 (b)) según se indica en la leyenda. A medida que se aumenta la distancia entre NPs, el valor máximo del campo cercano va disminuyendo progresivamente como se puede observar en la atenuación de la señal en el mapa (escala de colores) de la Figura 5.10 en la región entre NPs. En otras palabras, el acoplamiento es menor cuanto más lejos estén las NPs, lo que se traduce en un menor desplazamiento del plasmón. También se ha calculado el campo cercano de la resonancia a 212 nm para una $d=2\text{nm}$ cuyo máximo $\frac{|\vec{E}|}{|E_0|}$ es igual a 11, menor que el de la resonancia principal (26). Esto confirma el carácter multipolar de esa banda.

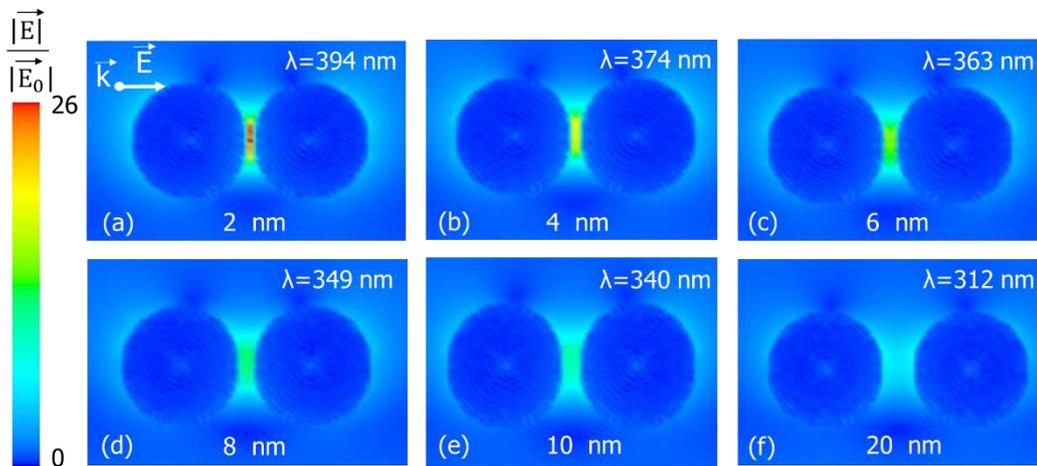


Figura 5.10: Cálculos de campo cercano de dos NPs de Ga esféricas a distancia desde 2 a 20 nm (a-f).

Por último y una vez estudiado el factor de la distancia entre dos NPs, se ha simulado un sistema más próximo a la situación real que consta de 3 NPs con la misma disposición que la imagen de SEM de la Figura 5.3 (e). El objetivo es descartar otras posibles resonancias debidas al orden.

En el espectro de Q_{abs} (Figura 5.11 (a)) no se observan nuevas características aparte de una disminución de la intensidad global del plasmón posiblemente por el aumento del número de dipolos al añadir otra NP. Además, el análisis del campo cercano (Figura 5.11 (b)) no muestra otras zonas de alta intensidad aparte de los espacios entre NPs adyacentes. Las 2 zonas calientes de la NP superior indica un campo eléctrico menor que la región entre las 2 NPs inferiores. Esto es debido a que el campo eléctrico sólo excita este modo con su componente horizontal.

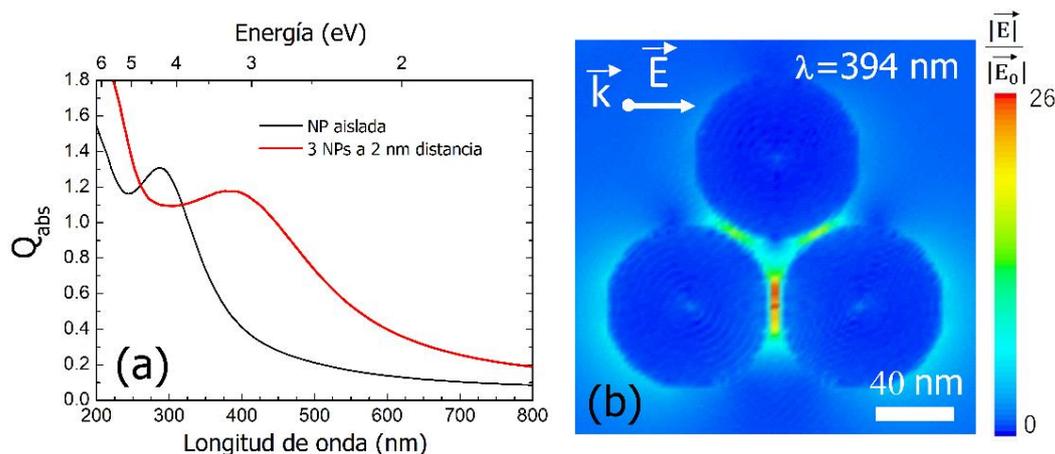


Figura 5.11: Q_{abs} (a) y campo cercano (b) de tres NPs esféricas de Ga a 2 nm de distancia. El espectro correspondiente a una única NP de Ga está también incluido en (a).

En todas las Q_{abs} de las simulaciones de dos o más NPs, se puede observar como el plasmón perteneciente al acoplo entre NPs (394 nm) prevalece sobre el plasmón perteneciente a una única NP (286 nm). Además, en los cálculos de campo cercano de dos o más NPs se aprecia cómo la intensidad de campo eléctrico de la región entre NPs es mayor que cuando la NP está aislada. Estos datos sugieren que el acoplo entre NPs podría ser el causante de la banda plasmónica que observamos por SE. De hecho, en la Figura 5.7 (a) se observa cómo la intensidad de la $\langle \epsilon_2 \rangle$ para las NPs sobre Al aumenta drásticamente con la masa de Ga a pesar de que en todas las muestras la distribución es prácticamente unimodal. Esto parece descartar que la uniformidad de tamaños sea la causa principal de la mejora. De acuerdo con las simulaciones, la razón podría ser, por tanto, que las NPs están cada vez más cerca unas de otras y el acoplo es mayor aumentando la intensidad plasmónica de la banda, como ocurre también en la simulación.

De hecho, en la literatura, se ha demostrado como las zonas de alta intensidad entre NPs son más eficientes para la detección de moléculas mediante SERS que los modos localizados de NPs aisladas^[24]. Por ello es especialmente importante ordenar las NPs para así poder controlar la distancia entre NPs.

Para confirmar que la resonancia plasmónica de los experimentos del anterior apartado es debida al acoplamiento entre modos localizados se puede estudiar el desplazamiento del plasmón en función de la distancia entre dos NPs. De acuerdo a la literatura^[21], el desplazamiento de la longitud de onda del plasmón ($\Delta\lambda$) con respecto a la longitud de onda de una NP aislada (λ_0) debe seguir una ley exponencial decreciente con la distancia entre las NPs (d). Es decir, el plasmón se desplaza muy rápidamente a medida que las

NPs se acercan como consecuencia del acoplamiento. Además, esta ley se cumple independientemente del diámetro (D) de la NP por lo que se puede escribir como:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = A \cdot \left(\frac{-d/D}{\tau} \right) \quad (5.1)$$

Dónde “A” es un parámetro que indica la amplitud y depende del material, medio dieléctrico y forma de las NPs mientras que τ representa la velocidad de decaimiento, no depende de los anteriores factores^[21] y es también adimensional.

En la Figura 5.12 se representa $\Delta\lambda/\lambda_0$ para la serie de masas de 23,35, 46, 72, 89 y 112 mg de Ga sobre Al nanoestructurado de la Figura 5.6 (b) en función de d , calculado a partir de las respectivas imágenes de SEM. Se ha normalizado este valor por el diámetro (D) de cada par de NPs para suprimir la contribución al desplazamiento del plasmón debido al aumento del tamaño de las NPs. En nuestro caso se ha asumido $\lambda_0=505$ nm que corresponde a la masa de 23 mg ya que sus NPs están a una distancia de 42 nm considerándolas aisladas. Según la simulación de una única NP de la Figura 5.8, a esta distancia el campo eléctrico está prácticamente atenuado lo que justifica esta aproximación.

Tras realizar el ajuste, se puede observar en la Figura 5.12 como el desplazamiento del plasmón normalizado disminuye exponencialmente con la distancia de las NPs y τ coincide con el valor obtenido por diferentes autores^[21,25,26]. Lo que nos lleva a sugerir que el acoplamiento entre modos localizados es el causante del desplazamiento de la resonancia y, por consiguiente, del aumento de su intensidad.

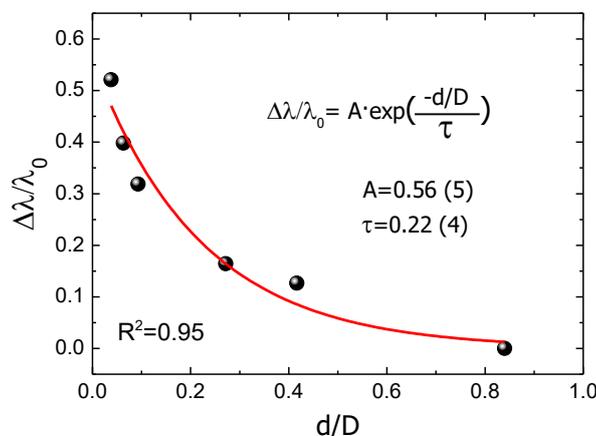


Figura 5.12: Cálculo del desplazamiento del plasmón normalizado en función de la distancia entre NPs normalizado por su respectivo tamaño correspondiente al estudio experimental de la serie de masas de Ga sobre el sustrato de Al nanoestructurado. El ajuste exponencial decreciente se indica en la figura.

5.5 Mejora de las propiedades plasmónicas en el ultravioleta e infrarrojo

En el estudio precedente hemos demostrado que las NPs pueden ser ordenadas, que sus propiedades plasmónicas mejoran y hemos investigado el origen de la banda plasmónica obtenida experimentalmente. Sin embargo, el estudio ha quedado limitado a un tamaño muy específico de NPs cuyo plasmón se localiza en la región VIS (600-700 nm).

En este apartado, con el fin de extender el plasmón a otras zonas del espectro, se va a aprovechar una de las mayores ventajas de la AAO: su versatilidad. Cambiando las condiciones de la anodización, se pueden variar parámetros como la distancia entre poros, y el tamaño del poro^[27] y por consiguiente, el tamaño de la NP depositada posteriormente. Como primera aproximación, hemos variado el tipo de ácido para crear un Al nanoestructurado con pozos con menor diámetro con el objetivo de depositar NPs de Ga más pequeñas cuyo plasmón quede localizado en la región UV.

Concretamente se ha llevado a cabo el mismo procedimiento descrito en el apartado 5.1 pero utilizando ácido sulfúrico (2.15M) en vez de oxálico que tiene un ritmo de oxidación menor. El tiempo de anodización fue de 16 h a un voltaje constante de 20 V y una temperatura entre 0 y 1 °C. Tras el proceso, el óxido se retira mediante un ataque químico en una solución acuosa de trióxido de cromo y ácido fosfórico, 0.18 y 0.72M respectivamente. El tamaño de pozo obtenido es de alrededor de 30 nm caracterizado por SEM (no se muestra). Tras la retirada del óxido mediante ataque químico para obtener el Al nanoestructurado, se han depositado masas de Ga de 17, 20, 23, 26, 30, 36 y 45 mg sobre este sustrato y sobre otro de Si como referencia.

La caracterización por SEM de las muestras sobre Si y Al nanoestructurado de 3 masas representativas se muestran en la Figura 5.13 de la misma manera que se hizo en la Figura 5.3. Se puede observar como sobre Al nanoestructurado los mejores resultados se obtienen con la masa de 26 mg (Figura 5.13 (e)) ya que la distribución es unimodal y apenas se aprecian NPs más pequeñas alrededor de las principales. Esto indica que no hay espacio entre pozos y por tanto el tamaño de la NP está bien ajustado. Si comparamos esta masa con su homóloga sobre Si (Figura 5.13 (b)), se aprecia claramente que la distribución de tamaños es mucho menor sobre el Al nanoestructurado lo que, a priori, implicaría mejores propiedades plasmónicas.

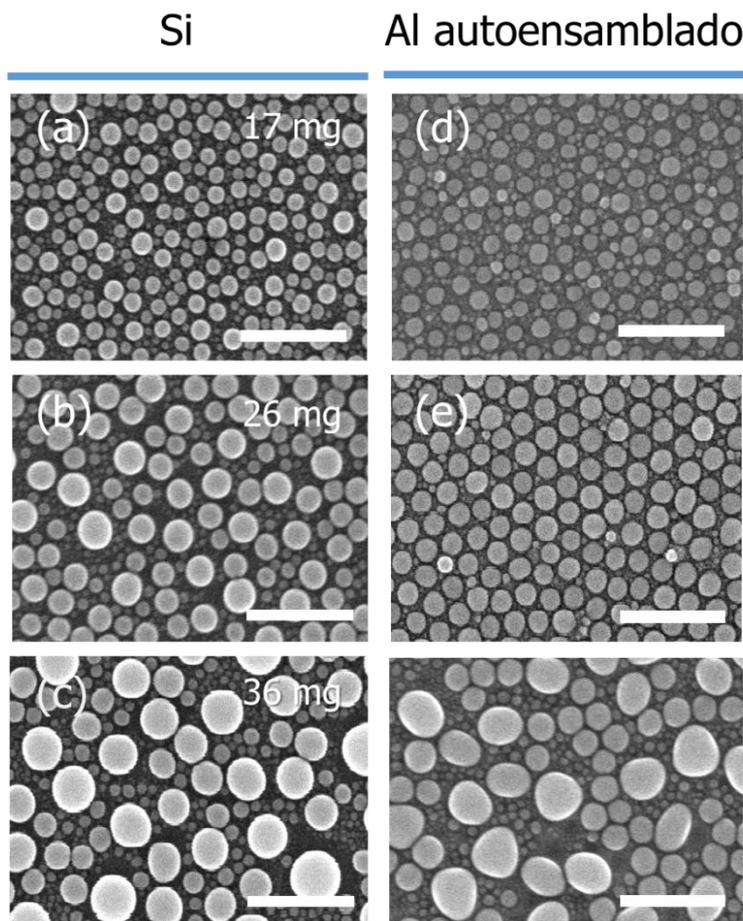


Figura 5.13: Imágenes de SEM de 17, 26 y 36 mg de Ga depositadas sobre Si (a-c) y sobre el sustrato de Al nanoestructurado de 30 nm de poro (d-f). La barra de escala corresponde a 200 nm.

Para masas de Ga menores que 26 mg, las NPs no ajustan bien el tamaño de los pozos y dejan espacio dónde NPs más pequeñas se depositan (Figura 5.13 (d)). Para masas mayores que 26 mg, las NPs se solapan y forman estructuras entre ellas, como se ejemplariza en la Figura 5.13 (f) con 36 mg de Ga sobre el Al nanoestructurado.

En cuanto a las propiedades plasmónicas de esta serie de muestras, en la Figura 5.14 (a) y (b) se representa las medidas por SE sobre Si y Al nanoestructurado, respectivamente. Debido a la restricción de la coalescencia de las NPs de Ga por parte del Al nanoestructurado, la posición del plasmón se limita a una región del espectro entre 330 y 400 nm cumpliendo el objetivo de localizarlo en el UV. Sin embargo, sobre Si, para la misma serie de masas el plasmón se extiende desde 400 hasta 620 nm. En la Figura 5.14 (b) se puede observar como, sobre Al nanoestructurado, la masa de 26 mg muestra la mayor intensidad, demostrando de nuevo la correlación entre el ajuste del patrón del sustrato y las propiedades plasmónicas. Las muestras de 36 y 45 mg que sobrepasan el

tamaño del pozo muestran resonancias plasmónicas de mayor orden correspondiente a las estructuras formadas por la coalescencia entre NPs.

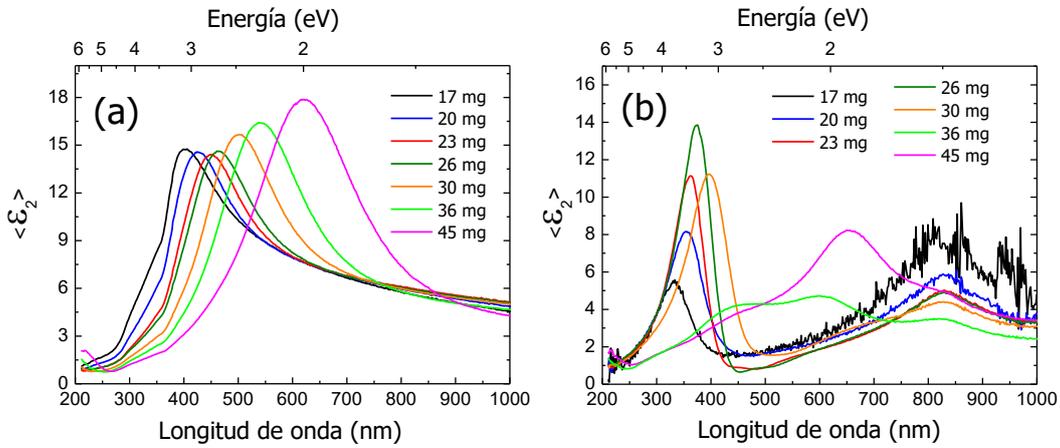


Figura 5.14: Medidas elipsométricas de $\langle \epsilon_2 \rangle$ de la serie de masas de Ga sobre Si (a) y sobre Al nanoestructurado de 30 nm de poro (b).

El análisis cuantitativo de las medidas anteriores de SE se muestra en la Figura 5.15. Curiosamente, y a pesar de que sobre Al nanoestructurado las NPs están más ordenadas, la máxima intensidad del plasmón sobre este sustrato (esferas azules) es menor que sobre Si (cuadrados rojos). Esto ocurría de manera contraria en el caso del sustrato nanoestructurado de 80 nm de pozo de la Figura 5.7 donde sobre Al se obtenían mayores intensidades. La razón puede ser que las NPs son demasiado pequeñas, no absorben lo suficiente y la contribución del sustrato sobre la intensidad total es mayor. Además, es importante añadir que el ángulo de medida de SE (70°) está optimizado para el Si como se explica en la sección 2.2.2.1 del Capítulo 2.

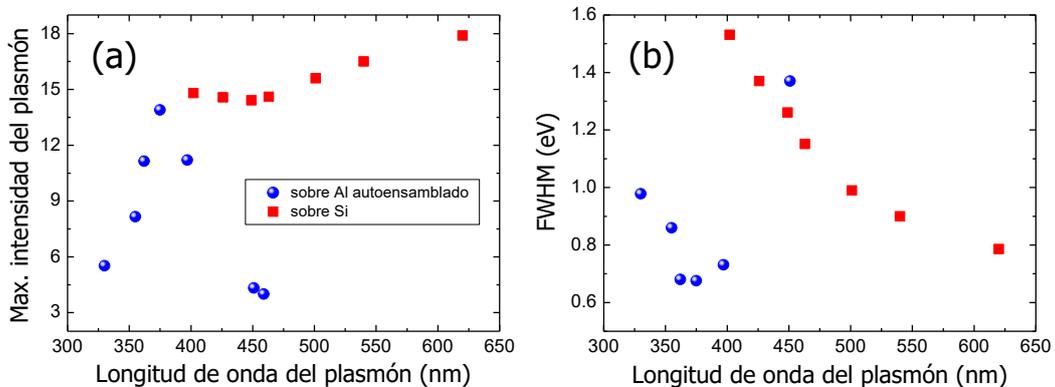


Figura 5.15: Análisis cuantitativo de la máxima intensidad del plasmón (a) y de la FWHM (b) en función de la longitud de onda correspondiente al máximo del plasmón para ambos sustratos.

En cuanto al análisis de la FWHM, sí se observa una mejora con el Al nanoestructurado debido a la distribución de tamaños más unimodal a pesar de localizarse a menores longitudes de onda.

Por último, se han fabricado sustratos de Al nanoestructurado con tamaño de pozo mayor que 80 nm con la intención de depositar NPs de mayor tamaño y así localizar la resonancia plasmónica en la región IR del espectro. El método de fabricación ha sido por anodización en una solución acuosa de ácido oxálico (0.3M) con un 5% de etanol y una temperatura constante de 0°. En un principio, se aplica durante 900 s un voltaje de 80 V para crear una capa protectora de óxido de Al que evite la ruptura posterior^[28]. Una vez creada, el voltaje se incrementa hasta 130 V a una velocidad de 0.08 V/s y se mantiene constante durante 3600 s. Después de la anodización y retirada del óxido por el mismo procedimiento que los anteriores tamaños de pozo, se obtienen pozos con orden hexagonal de 300 nm de diámetro caracterizados por SEM (no se muestra). En este punto, se depositaron masas de Ga de 150, 170, 200, 250 y 310 mg sobre este sustrato y sobre Si como muestra de referencia. Todas estas muestras se caracterizaron por SEM y SE.

Como ocurría en los casos de tamaño de pozo de 20 y 80 nm, desde un punto de vista morfológico, las NPs de Ga coalescen dentro de los pozos y forman NPs ordenadas. La masa óptima, en la cual las NPs mejor ajustan el patrón del sustrato, corresponde a 250 mg y se representa en la Figura 5.16 (a). Se puede observar, de nuevo, una distribución unimodal en contraposición a lo obtenido sobre Si. No se muestran las demás masas ni sobre Al ni sobre Si para evitar repetición de resultados muy similares a los ya mostrados anteriormente.

En cuanto a las propiedades plasmónicas, la Figura 5.16 (b) muestra las medidas de SE de la serie de masas sobre el Al nanoestructurado. Se puede observar para 150 mg una banda intensa en 1170 nm (IR) que se desplaza hacia mayores longitudes de onda y aumenta su intensidad a medida que la masa de Ga aumenta. Esto es consecuencia del aumento del tamaño de las NPs y del mayor acoplamiento como se demostró en la sección 5.4. Para 310 mg de Ga, la banda se encuentra a menores energías que el rango espectral analizado. Aparte de esta banda principal en el IR, para cada una de las muestras, aparece una banda menos intensa localizada en el UV-VIS, entre 300 y 460 nm, que probablemente corresponda a un modo de resonancia transversal como ocurría sobre Si en la Figura 5.6. Esto implica la pérdida de la esfericidad por parte de las NPs. Además, tanto para la resonancia longitudinal como para la transversal, aparece una banda-hombro

a menos energías indicada con flechas para la masa de 250 mg. Ésta probablemente tenga carácter cuadrupolar debido a que los tamaños de las NPs son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz.

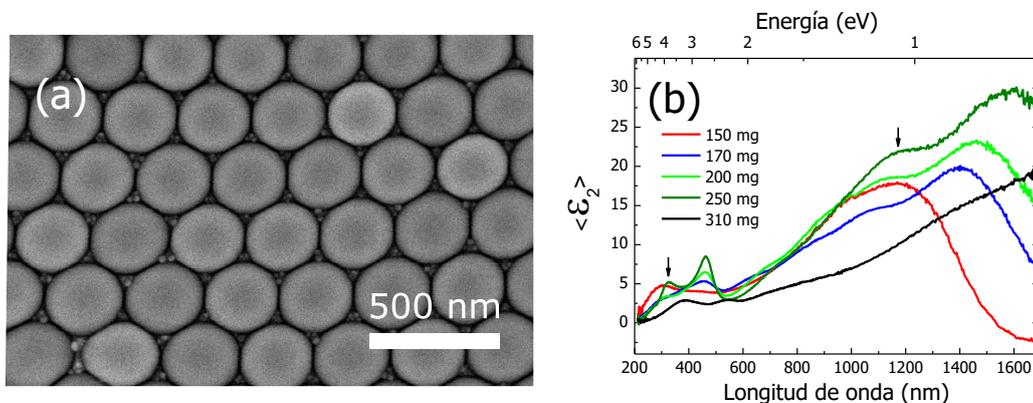


Figura 5.16: (a) Imagen de SEM de 250 mg de Ga sobre sustrato nanoestructurado de Al de 300 nm de pozo. (b) Medidas por SE de la serie de masas de Ga sobre Al nanoestructurado.

5.6 Resumen de la mejora plasmónica

Para terminar este capítulo, se han comparado las medidas de SE con respecto al Si considerando las potenciales aplicaciones. Desde un punto de vista del biosensado, en las medidas de SE resulta interesante una resonancia plasmónica muy intensa y lo más estrecha posible. El cociente de estos dos parámetros, intensidad y FWHM, se representa en la Figura 5.17 en función de la longitud de onda de la resonancia plasmónica para la serie sobre Si (cuadrados negros) y sobre Al nanoestructurado de 30 (esferas azules), 80 (esferas rojas) y 300 nm (esferas verdes) de tamaño de pozo. Para el caso de 300 nm de tamaño de poro, la FWHM se ha calculado a partir de la resonancia longitudinal del espectro normalizado y ajustado con dos funciones gaussianas para diferenciar el modo dipolar del cuadrupolar. Se ha añadido una guía para el ojo en los puntos sobre Si para indicar su carácter lineal.

Es interesante observar como en la Figura 5.17, este cociente es mayor en las NPs sobre Al nanoestructurado que sobre Si. En los rangos 350-400, 525-800 y 1160-1600 nm, sólo con estos tres tamaños de poro, se obtiene un cociente entre intensidad y FWHM mayor que lo obtenido sobre Si. Cabe destacar que este rango se podría ampliar a todo el espectro con tamaños de poro apropiados simplemente cambiando las condiciones de anodización de la membrana.

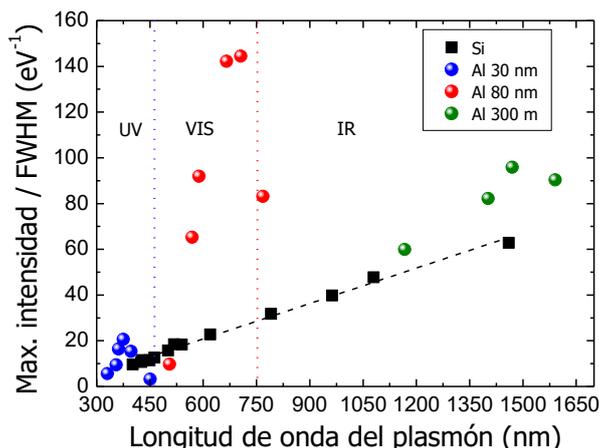


Figura 5.17: Máxima intensidad de la resonancia dividida por la FWHM en función de la longitud de onda de la resonancia plasmónica para la serie de masas de Ga sobre Si (cuadrados negros) y sobre los sustratos de Al nanoestructurado de 30 (esferas azules), 80 (esferas rojas) y 300 nm de poro (esferas verdes).

5.7 Conclusiones

En este capítulo se ha fabricado un material nanoestructurado como la alúmina nanoporosa, cuyo método de obtención es fácil, barato y reproducible, mediante anodizaciones en unas condiciones de temperatura, voltaje y concentraciones de ácido específicas. Se ha retirado el óxido de Al presente mediante ataque químico para obtener un sustrato de Al nanoestructurado más idóneo para el depósito de NPs.

Se ha evaporado un rango de masas de Ga extensa para ajustar el tamaño de las NPs con el patrón del sustrato de Al. Mediante este proceso, se ha conseguido ordenar hexagonalmente las NPs dando una distribución unimodal de 80 nm de diámetro cuya resonancia plasmónica se encuentra alrededor de 700 nm. Además, gracias a la geometría del sustrato de Al nanoestructurado, la geometría de las NPs ha resultado esférica al contrario de las semiesféricas normalmente obtenidas sobre otros sustratos como Si. Se han analizado las propiedades plasmónicas mediante SE de las NPs sobre Al nanoestructurado y comparado con NPs sobre Si obteniendo una mejora clara de la intensidad del plasmón y de su FWHM para el caso del Al.

Paralelamente, se han simulado mediante DDA NPs esféricas de 40 nm de radio con el objetivo de analizar el campo cercano en las vecindades de estas. Este análisis sugiere que la banda plasmónica puede ser debida al acoplo de las resonancias plasmónicas entre NPs y no a la resonancia de una única NP. Esto ha sido confirmado experimentalmente

mediante la ley exponencial que cumple el desplazamiento del plasmón con respecto a la distancia entre NPs de acuerdo con la literatura.

Por último, se han fabricado sustratos de Al nanoestructurado con un tamaño de pozo de 30 y 300 nm mediante anodización con ácido sulfúrico y oxálico, respectivamente, con el objetivo de ordenar NPs de Ga con menor y mayor diámetro y así localizar el plasmón a mayores y menores energías. Se ha optimizado el tamaño de las NPs para los dos casos y conseguido localizar la resonancia en el UV e IR. Este método, basado en tres pasos, anodización, retirada del óxido y depósito de Ga, permite producir NPs de Ga de tipo esférico, ordenadas y bajo un patrón hexagonal de cualquier tamaño mejorando las prestaciones plasmónicas que presentan sobre Si.

5.8 Referencias

- 1 Chen, X., Ciraci, C., Smith, D. R., Oh, S.-H., Nanogap-Enhanced Infrared Spectroscopy with Template-Stripped Wafer-Scale Arrays of Buried Plasmonic Cavities, *Nano Lett.* 2015, **15**, 107-113.
- 2 Losurdo, M., Suvorova, A., Rubanov, S., Hingerl, K., Brown, A. S., Thermally stable coexistence of liquid and solid phases in gallium nanoparticles, *Nat Mater* 2016, **15**, 995-1002.
- 3 Wu, P. C., Losurdo, M., Kim, T.-H., Giangregorio, M., Bruno, G., Everitt, H. O., Brown, A. S., Plasmonic Gallium Nanoparticles on Polar Semiconductors: Interplay between Nanoparticle Wetting, Localized Surface Plasmon Dynamics, and Interface Charge, *Langmuir* 2009, **25**, 924-930.
- 4 Pau, J. L., García-Marín, A., Hernández, M. J., Lorenzo, E., Piqueras, J., Optical biosensing platforms based on Ga-graphene plasmonic structures on Cu, quartz and SiO₂/Si substrates, *Physica Status Solidi (b)* 2016, **253**, 664-670.
- 5 Masuda, H., Fukuda, K., Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, *Science* 1995, **268**, 1466-1468.
- 6 Wen, L., Xu, R., Mi, Y., Lei, Y., Multiple nanostructures based on anodized aluminium oxide templates, *Nat. Nanotechnol.* 2016, **12**, 244.
- 7 Sousa, C. T., Leitao, D. C., Proenca, M. P., Ventura, J., Pereira, A. M., Araujo, J. P., Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications, *Appl. Phys. Rev.* 2014, **1**, 031102.

- 8 Bran, C., Palmero, E. M., Zi-An, L., Real, R. P. d., Spasova, M., Farle, M., Vázquez, M., Correlation between structure and magnetic properties in Cox Fe100-x nanowires: the roles of composition and wire diameter, *J. Phys. D: Applied Physics* 2015, **48**, 145304.
- 9 Buczko, P. T. a. Z. 2015 *Electroplating of Nanostructures. Chapter 4: Aluminum Anodic Oxide AAO as a Template for Formation of Metal Nanostructures* (IntechOpen).
- 10 Zhiqiang, Z., Dan, T., Liwei, L., Yin, W., Qingwei, Z., Shaoqiang, S., Die, H., Bing, H., Mingliang, J., Xianyu, A., Runze, Z., Xingsen, G., Xubing, L., Guofu, Z., Stephan, S., Zhang, Z., Junming, L., Highly reproducible surface-enhanced Raman scattering substrate for detection of phenolic pollutants, *Nanotechnology* 2016, **27**, 455301.
- 11 Albella, P., Garcia-Cueto, B., González, F., Moreno, F., Wu, P. C., Kim, T.-H., Brown, A., Yang, Y., Everitt, H. O., Videen, G., Shape Matters: Plasmonic Nanoparticle Shape Enhances Interaction with Dielectric Substrate, *Nano Lett.* 2011, **11**, 3531-3537.
- 12 Wu, P. C., Kim, T.-H., Brown, A. S., Losurdo, M., Bruno, G., Everitt, H. O., Real-time plasmon resonance tuning of liquid Ga nanoparticles by in situ spectroscopic ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 103119.
- 13 Diest, K., Liberman, V., Lennon, D. M., Welander, P. B., Rothschild, M., Aluminum plasmonics: optimization of plasmonic properties using liquid-prism-coupled ellipsometry, *Opt. Express* 2013, **21**, 28638-28650.
- 14 Ehrenreich, H., Philipp, H. R., Segall, B., Optical Properties of Aluminum, *Physical Review* 1963, **132**, 1918-1928.
- 15 Niklasson, G. A., Aspnes, D. E., Craighead, H. G., Grain-size effects in the parallel-band absorption spectrum of aluminum, *Physical Review B* 1986, **33**, 5363-5367.
- 16 Marín, A. G., Hernández, M. J., Ruiz, E., Abad, J. M., Lorenzo, E., Piqueras, J., Pau, J. L., Immunosensing platform based on gallium nanoparticle arrays on silicon substrates, *Biosens. Bioelectron.* 2015, **74**, 1069-1075.
- 17 Marín, A. G., Mendiola, T. G., Bernabeu, C. N., Hernández, M. J., Piqueras, J., Pau, J. L., Pariente, F., Lorenzo, E., Gallium plasmonic nanoparticles for label-free DNA and single nucleotide polymorphism sensing, *Nanoscale* 2016, **8**, 9842-9851.

- 18 Gutierrez, Y., Ortiz, D., Sanz, J. M., Saiz, J. M., Gonzalez, F., Everitt, H. O., Moreno, F., How an oxide shell affects the ultraviolet plasmonic behavior of Ga, Mg, and Al nanostructures, *Opt. Express* 2016, **24**, 20621-20631.
- 19 McMahon, J. M., Schatz, G. C., Gray, S. K., Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, **15**, 5415-5423.
- 20 Maier, S. A. 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York:Springer Science & Business Media).
- 21 Jain, P. K., Huang, W., El-Sayed, M. A., On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation, *Nano Letters* 2007, **7**, 2080-2088.
- 22 Maier, S. A., Brongersma, M. L., Kik, P. G., Atwater, H. A., Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy, *Physical Review B* 2002, **65**, 193408.
- 23 Krenn, J. R., Salerno, M., Felidj, N., Lamprecht, B., Schider, G., Leitner, A., Aussenegg, F. R., Weeber, J. C., Dereux, A., Goudonnet, J. P., Light field propagation by metal micro- and nanostructures, *Journal of Microscopy* 2001, **202**, 122-128.
- 24 Xu, H., Aizpurua, J., Käll, M., Apell, P., Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering, *Physical Review E* 2000, **62**, 4318-4324.
- 25 Wei, Q. H., Su, K. H., Durant, S., Zhang, X., Plasmon Resonance of Finite One-Dimensional Au Nanoparticle Chains, *Nano Letters* 2004, **4**, 1067-1071.
- 26 Reinhard, B. M., Siu, M., Agarwal, H., Alivisatos, A. P., Liphardt, J., Calibration of Dynamic Molecular Rulers Based on Plasmon Coupling between Gold Nanoparticles, *Nano Letters* 2005, **5**, 2246-2252.
- 27 D, L., A, S. 2015 *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications* (The University of Adelaide, Adelaide, Australia:Springer).
- 28 Santos, A., Montero-Moreno, J. M., Bachmann, J., Nielsch, K., Formentín, P., Ferré-Borrull, J., Pallarès, J., Marsal, L. F., Understanding Pore Rearrangement during Mild to Hard Transition in Bilayered Porous Anodic Alumina Membranes, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2011, **3**, 1925-1932.

Capítulo 6

Hibridación de MoS₂ con nanopartículas de galio

En los capítulos precedentes se ha estudiado con detalle la sintonizabilidad de la resonancia plasmónica, la estabilidad y la ordenación de las NPs de Ga. En este, se busca investigar los híbridos formados a partir de NPs de Ga y un material 2D como el MoS₂ con el objetivo de mejorar sus propiedades ópticas.

Como se explicó en la sección 1.4 del Capítulo 1 de Introducción, el MoS₂ es un semiconductor calcogenuro que tiene una transición de banda prohibida directa, en contraposición al grafeno^[1], cuando se presenta en monocapa^[2], además de otras excelentes propiedades como alta movilidad y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, en este estado tiene una sección eficaz de absorción y una eficiencia cuántica interna bajas lo que se traduce en una PL también baja^[3]. En consecuencia, en la literatura se ha marcado como desafío el aumento de la PL mediante diversos métodos que se describirán más adelante.

Por ello, mediante la combinación de este material con las NPs de Ga se pretende crear un híbrido cuyas propiedades ópticas mejoren (en comparación con el MoS₂ sin NPs) gracias a la excitación de los plasmones localizados del Ga por parte del campo electromagnético de la luz. Para ello, se depositarán NPs sobre MoS₂ de una manera selectiva y se analizarán las propiedades ópticas mediante SE, PL y Raman, además de su morfología mediante SEM. Una vez demostrada la mejora en la PL se estudiará el papel de la energía de la resonancia plasmónica mediante la variación del tamaño de las NPs. Finalmente se realizarán simulaciones y medidas con diferentes láseres con el objetivo de justificar el origen de la mejora.

6.1 Depósito de NPs de Ga

Las monocapas de MoS₂ utilizadas en este trabajo se han depositado mediante CVD sobre un sustrato de zafiro como se explicó en la sección 2.1.2 del Capítulo 2 de Técnicas y Métodos. Estos depósitos se realizaron durante la estancia de doctorado en la

Universidad de Alabama (EEUU) bajo la supervisión del Prof. Kung. El resultado de estos crecimientos son copos de MoS₂ de tamaños de 5-10 a 40 μm normalmente con espesor de monocapa (0.65 nm) de forma triangular, que tratan de juntarse para formar una capa continua como se presenta en la imagen de la vista superior de SEM de la Figura 6.1 (a).

Después del crecimiento de varias muestras de este material se procedió al depósito de las NPs de Ga por evaporación térmica de distintas masas. Éste se realizó de una manera selectiva cubriendo la mitad de la muestra con una tira de Si que actuaba como máscara con el fin de obtener una intercara bien definida entre las regiones con y sin NPs de Ga, como se presenta de nuevo en la parte superior de la Figura 6.1 (a). En esta intercara se sitúan algunos copos que son el objetivo de este capítulo. Parte de estos copos estarán recubiertos con NPs mientras que otra parte no lo estarán lo que facilita la comparación de las propiedades ópticas en un mismo copo. Esto evita que podamos tener falsos resultados debido a que las propiedades entre copos sean distintas y hace el estudio más reproducible y sin ambigüedades. Un copo localizado en esta región se muestra en la Figura 6.1 (b) donde la parte mitad superior del copo está recubierto con NPs.

Un aspecto interesante que observamos en la caracterización por SEM de todas las muestras es el alineamiento de las NPs de Ga en las intercaras. Tanto en la intercara zafiro-MoS₂ como en la intercara entre dos copos, como se muestra en la Figura 6.1 (c) recuadrado en blanco y rojo respectivamente. Aunque este fenómeno no ha sido objeto de estudio detallado, cabe pensar que el alineamiento esté inducido por los cambios de altura y la existencia de enlaces insaturados esperados en ambas intercaras. El cambio de altura en la intercara zafiro-MoS₂ es en este caso de 0.65 nm que es la altura de la monocapa de MoS₂ (comprobado mediante caracterización por AFM por parte del grupo del Prof. Kung).

La Figura 6.1 (d) muestra el radio de las NPs obtenido de los histogramas de las imágenes de SEM para cada una de las masas de Ga evaporadas. Concretamente las masas seleccionadas van desde 24 hasta 410 mg que dan lugar a NPs con radio desde 15 hasta casi 200 nm. Las barras de error corresponden a la desviación típica obtenida en los ajustes gaussianos de los histogramas respectivos.

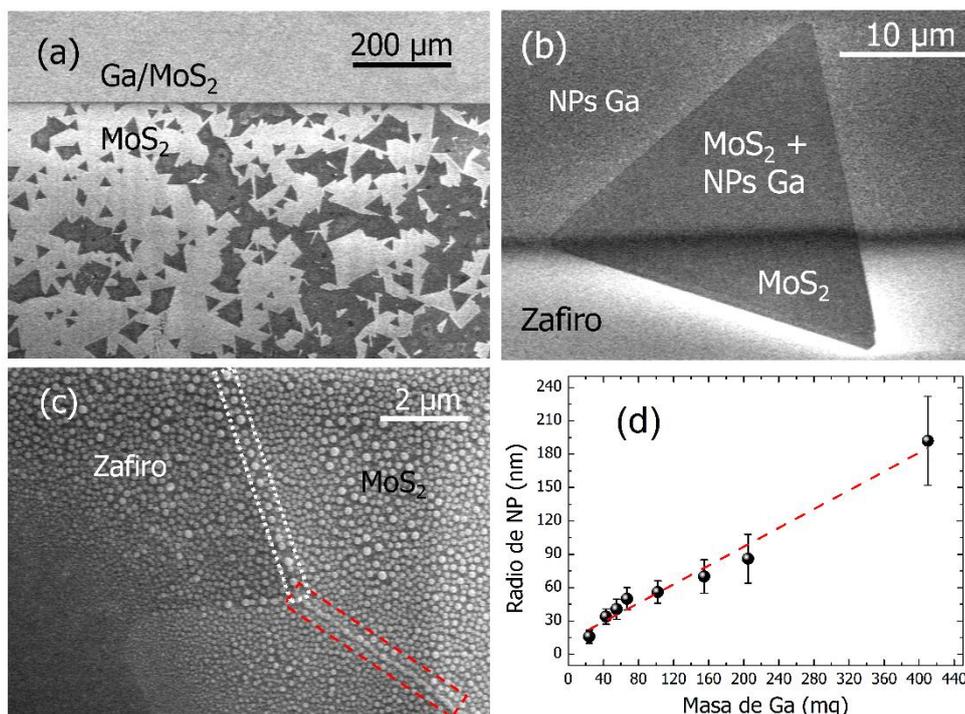


Figura 6.1: (a, b y c) Imágenes de vista superior de SEM de copos de MoS₂ con NPs de Ga de radio 41 ± 9 nm. (a) Baja magnificación para observar la intercara entre ambos materiales. (b) Copo localizado en la intercara y cubierto parcialmente por NPs. (c) Alta magnificación para observar el alineamiento de las NPs. (d) Evolución del radio de la NPs resultante del histograma de las imágenes de SEM para todas las masas de Ga en la serie de muestras bajo estudio.

6.2 Propiedades ópticas tras la hibridación

Una vez descritas las masas evaporadas y analizada su morfología, en esta sección prestaremos atención a las propiedades ópticas de las muestras hibridadas. Primeramente, en la Figura 6.2 se muestran las medidas de SE de todas las muestras tras el depósito de las NPs de Ga y una muestra de referencia de MoS₂ sin NPs. Esta última sólo muestra bandas de baja intensidad probablemente debidas a interferencias por múltiples reflexiones entre las intercaras del sustrato de zafiro. Cuando las NPs son depositadas, una banda de absorción emerge debida a la resonancia plasmónica longitudinal localizada como se ha explicado en los anteriores capítulos. Esta señal domina frente a la del sustrato y se desplaza hacia mayores longitudes de onda cuando la masa de Ga aumenta. Esto indica que el mecanismo de coalescencia por el cual las NPs crecen y por tanto la sintonización de la resonancia se reproduce sobre MoS₂ de igual manera que sobre Si. Las bandas alrededor de 350 nm para las masas de 155 (línea rosa) y 205 mg (línea gris) corresponden a la resonancia transversal y no han sido analizadas en este capítulo debido a la baja interacción que cabe esperar entre el campo eléctrico de la resonancia y el

material 2D (observar la localización del dipolo en la Figura 3.15). La muestra de 55 mg de Ga se ha suprimido de la Figura 6.2 para una mejor visualización de la serie. La muestra de 410 mg se ha descartado del estudio ya que su resonancia se situaba a mayores longitudes de onda que el límite espectral del elipsómetro.

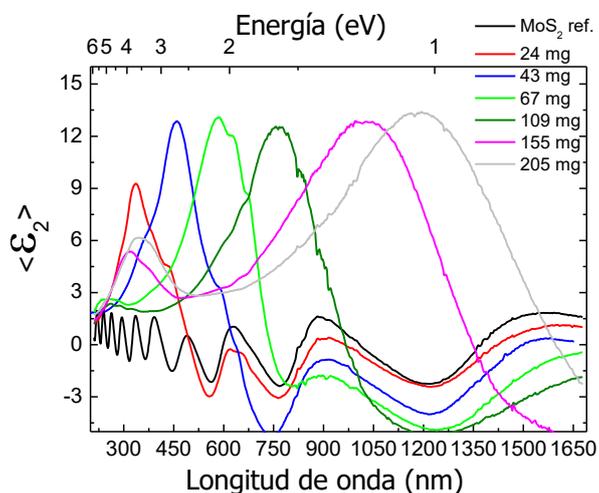


Figura 6.2: Constante pseudodieléctrica $\langle \epsilon_2 \rangle$ de las medidas elipsométricas de la serie de masas de Ga sobre MoS₂. Se incluye la medida de la muestra de MoS₂ sobre zafiro como referencia.

En la Figura 6.3 (a) y (b) se muestra la caracterización por PL y Raman, respectivamente, de la muestra de Ga de 55 mg (41 nm de radio de NP) con el objetivo de familiarizarnos con ambas técnicas. La longitud de onda de excitación del láser es de 532 nm y 132 mW de potencia.

Para el caso del espectro de PL (Figura 6.3 (a)), se observa una banda (línea continua negra) para la muestra de referencia de MoS₂ que surge del acoplamiento espín-orbita de los electrones de la banda de valencia en el punto de simetría K correspondiente a la transición de banda prohibida directa^[4]. El ajuste fino de este espectro se ilustra en el recuadro interior. Se puede apreciar que el espectro es en realidad una doble banda correspondiente a la transición A a mayores longitudes de onda y la transición B a menores longitudes de onda. A su vez la transición A se puede dividir en dos: un trión (línea roja) y un excitón (línea verde) mientras que la transición B es un excitón (línea azul) de acuerdo con la literatura^[5]. La alta intensidad de la transición A en comparación con la B es un indicador del carácter de monocapa de la muestra. Además, la caída brusca a longitudes de onda mayores de 680 nm indica la ausencia de una banda prohibida indirecta^[4]. El pico estrecho alrededor de 693 nm pertenece al sustrato de zafiro^[6].

El hecho más destacable de la Figura 6.3 es que para el espectro perteneciente a la zona del copo con NPs de Ga (puntos rojos) la intensidad de la banda principal aumenta con respecto a la medida en el mismo copo pero en la zona sin NPs de Ga. Concretamente se incrementa de 250 a 2320, lo que corresponde a un factor de mejora (EF de sus siglas en inglés, enhancement factor) de 9 si hacemos el cociente entre ambas intensidades. Esta mejora de la PL se conoce en la literatura como SEF causada por el acoplamiento entre ambos materiales. Ambos espectros se han normalizado y calculado la FWHM a partir de un ajuste con una función gaussiana. La FWHM se reduce de 28.3 a 25.7 nm o desde 124.1 a 112 meV cuando se depositan las NPs.

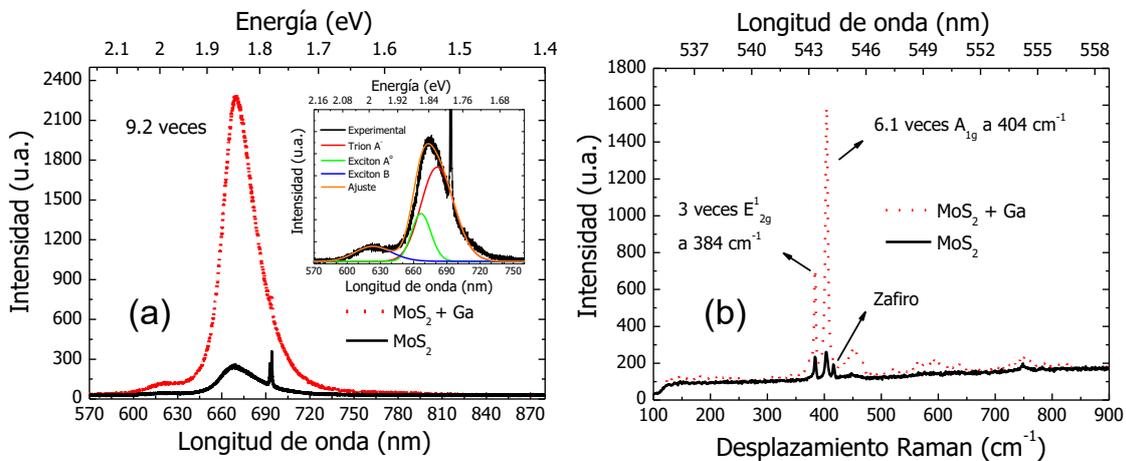


Figura 6.3: Medida de (a) PL y (b) Raman de un copo de MoS₂ sin y con NPs de Ga como caso representativo para observar la mejora de la intensidad en ambos casos. El ajuste fino con dos excitones y un trión del espectro de referencia de la PL se muestra en el recuadro de (a). La longitud de onda de excitación es de 532 nm.

Para el caso de la caracterización por Raman (Figura 6.3 (b)) se pueden observar para el espectro de referencia de MoS₂ (línea continua negra) dos picos localizados a 384 y 404 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones fonónicas E_{2g}¹ y A_{1g}, respectivamente^[7]. La diferencia en cm⁻¹ entre ambos picos es una herramienta habitual para determinar el número de monocapas que contiene el copo de MoS₂^[6,8]. Como ocurre en nuestro caso, una monocapa se caracteriza por tener una diferencia entre picos de 20 cm⁻¹. El pico a 415 cm⁻¹ se debe a la señal Raman del zafiro^[9,10]. En la región del copo con NPs de Ga (espectro con puntos rojos), la intensidad de ambos picos aumenta con respecto a la intensidad del espectro sin NPs. En concreto, se incrementa de 262 a 1600 para el pico E_{2g}¹ y de 240 a 720 para el A_{1g} lo que corresponde a un EF de 6.1 y 3 respectivamente. El aumento de la señal Raman por parte de un agente externo, en este caso un material

plasmónico, es una técnica muy utilizada para la detección de todo tipo de analitos a muy baja concentración a partir de la amplificación de los campos electromagnéticos generados por las resonancias plasmónicas de metales^[11] y se conoce en la literatura como SERS.

Para observar de una manera más clara el aumento de la intensidad en la zona con NPs, hemos realizado mapas de intensidad de la PL en un copo distinto al de la Figura 6.3 localizado en la intercara de las NPs de Ga. Este mapa se ha realizado con un láser de 488 nm y una potencia de 5 mW mediante una colaboración con la Dra. Alicia de Andrés del ICMM. La Figura 6.4 (a) representa una imagen de microscopio óptico del copo seleccionado donde la mitad superior contiene NPs de Ga. El mapa se presenta en la Figura 6.4 (b).

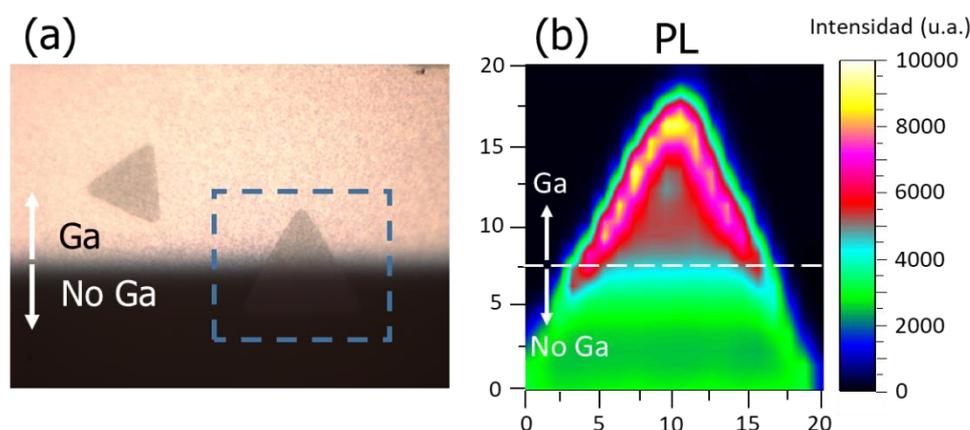


Figura 6.4: (a) Imagen de microscopio de un copo localizado en la intercara Ga/MoS₂-MoS₂. El recuadro azul indica la región del mapa representado en (b). El mapa presenta la intensidad integrada del pico de PL para cada punto con un paso de 1 μm en una región total de 20 \times 20 μm .

El mapa muestra la intensidad integrada del pico de PL para cada punto con un paso de 1 μm en una región total de 20 \times 20 μm . Se puede observar un claro aumento de la intensidad (color magenta) en la zona con NPs de Ga con intensidades entre 6000 y 10000. Para la zona sin Ga se observan intensidad entre 2500 y 3500. Estas variaciones en intensidades en ambas zonas se estudiarán en la siguiente sección. Por tanto, para este copo, dependiendo del punto de medida seleccionado se puede obtener un EF entre 2 y 4.

6.3 Influencia de la posición de la resonancia plasmónica

Una vez que hemos estudiado la dependencia de la posición de la resonancia con la masa de Ga (Figura 6.2) y demostrado la existencia de fenómenos SEF y SERS (Figura

6.3 a y b) para un caso representativo, a continuación, se va a proceder a estudiar el papel de la resonancia plasmónica en la mejora de la PL y el Raman a partir de la variación del tamaño de la NP. Para ello se ha realizado el siguiente procedimiento: se han caracterizado por ambas técnicas todas las muestras del estudio con diferente masa de Ga en al menos cinco copos para cada masa. Se ha medido en copos localizados en la intercara Ga/MoS₂ para así comparar el valor máximo de la intensidad en la parte sin y con Ga. Se ha calculado el EF como el cociente entre intensidades para cada copo y, por último, hallado el valor medio para cada muestra correspondiente a una única masa de Ga.

En la Figura 6.5 (a) se representa este valor promedio para las medidas de PL en función de la longitud de onda de la resonancia debida a cada masa de Ga extraída de la Figura 6.2. Las barras de error corresponden a la desviación típica de cada serie. La línea de puntos verde vertical indica la longitud de onda del láser (532 nm). Se puede observar como para todas las muestras se obtiene un EF mayor que uno. No obstante, sólo dos muestras manifiestan un EF promedio de cinco. Curiosamente, estas muestras poseen su posición de la resonancia plasmónica en 493 y 552 nm muy próximos a la posición del láser. Esto sugiere que la mejora de la PL es mayor cuando la longitud de la resonancia es próxima a la del láser. En otras palabras, el EF se optimiza cuando se produce la sintonización de la longitud de onda del láser y de la resonancia plasmónica (LSPR). El hecho de que para longitudes de resonancia plasmónica lejanas al láser también se obtenga un $EF > 1$ se tratará en detalle en la siguiente sección.

Simultáneamente al análisis de la PL, el mismo procedimiento se ha realizado para la caracterización por Raman para los mismos copos. Los resultados del estudio se muestran en la Figura 6.5 (b). De nuevo el EF se ha calculado a partir del cociente entre intensidades de la zona con y sin Ga. En este caso, el valor promedio se ha analizado para los picos a 384 cm⁻¹ (vibración fonónica A_{1g}) y 404 cm⁻¹ (vibración E_{2g}¹). Los resultados muestran que el pico a 404 cm⁻¹ aumenta su intensidad más que el pico a 384 cm⁻¹ como ya observamos en la Figura 6.3 (b) y que ambos picos siguen la misma tendencia con la posición de la resonancia. Sin embargo, ninguna de las muestras manifiesta un EF significativamente mayor que las demás y por tanto debemos asumir que la mejora de la señal Raman, aunque existe, es indiferente a la longitud de onda de la resonancia plasmónica. Esto contrasta con el comportamiento observado en el análisis de la PL en la

Figura 6.5 (a) y sugiere que el mecanismo físico detrás de la mejora es diferente para esta ocasión, aspecto que se tratará en la siguiente sección.

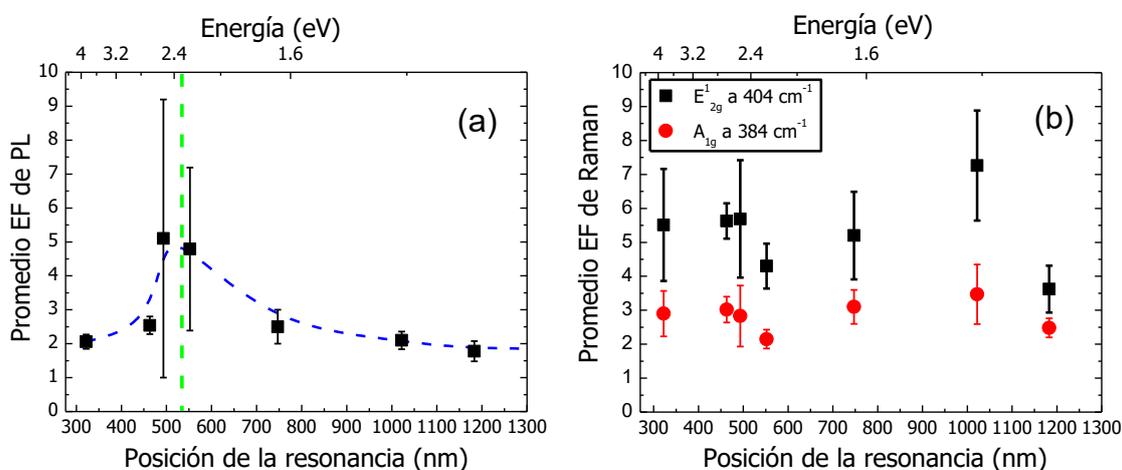


Figura 6.5: (a) EF promedio del pico de PL de MoS₂ en función de la longitud de onda de la resonancia plasmónica de las NPs de Ga de cada muestra. (b) EF promedio de los dos picos principales de Raman del MoS₂ en función de la longitud de onda de la resonancia. El promedio es el resultado de al menos cinco medidas en copos diferentes. La línea vertical verde indica la posición del láser. Las barras de error corresponden a la desviación típica de las diferentes medidas para cada muestra.

A pesar de que el promedio obtenido en la Figura 6.5 (a) es mayor para las dos muestras cuya resonancia plasmónica se sintoniza con el láser, las barras de error son considerablemente grandes. En otros trabajos similares, pero con NPs de Au, también se han obtenido discrepancias altas cuando se compara el EF entre diferentes copos^[12]. Para comprobar de dónde proceden estas variaciones se han realizado mapas de PL en copos lejos de la intercara Ga/MoS₂ de la muestra de 43 mg de Ga (resonancia plasmónica en 463 nm). La Figura 6.6 (a) muestra una imagen representativa de microscopio y su correspondiente mapa de intensidad de un copo sin NPs de Ga. La región escogida corresponde a mapas de 15×15 μm y un paso de medida de 1 μm. Se pueden observar variaciones de intensidad en el interior del copo además de un incremento cerca de los bordes. De hecho, las variaciones de intensidad pueden ser de hasta el 20% entre el interior (color naranja) y los bordes (amarillo intenso). Este comportamiento ha sido previamente estudiado y reportado en la literatura^[5]. La causa se justifica típicamente con defectos estructurales como vacantes que derivan en una transferencia de carga inhomogénea a través del copo. En un copo totalmente cubierto por NPs de Ga (Figura 6.6 (b)), las variaciones de intensidad son aún mayores debidas al efecto plasmónico y pueden alcanzar hasta un 50% entre el interior y los bordes. Estas inhomogeneidades de

intensidad en los copos indican que la selección del punto de medida es crucial cuando se comparan regiones dentro de un mismo copo y es seguramente la razón de las barras de error de la Figura 6.5 (a).

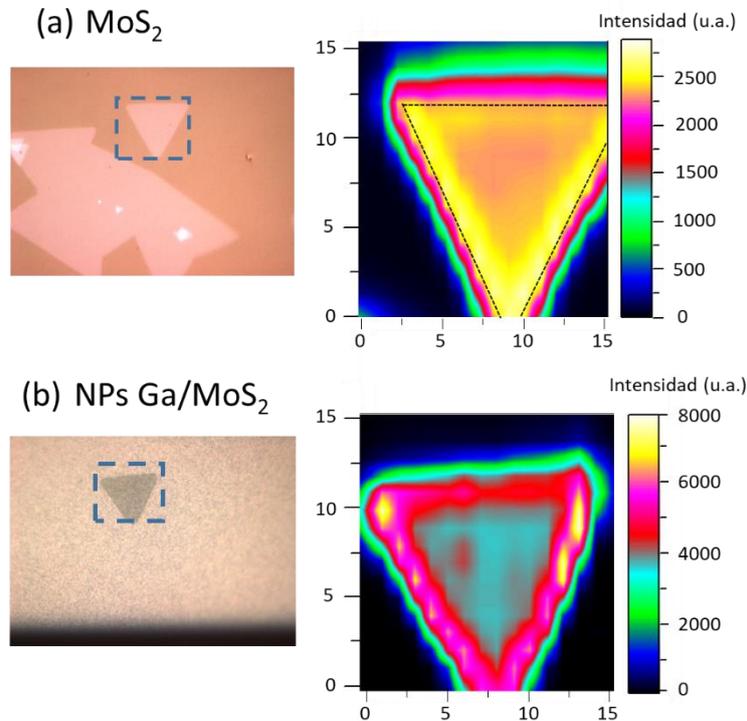


Figura 6.6: Imágenes de microscopio óptico de un copo (a) sin NPs de Ga y otro (b) con NPs de Ga y su correspondiente mapa de intensidad integrada de pico de PL de la zona recuadrada en azul. Es importante notar las variaciones en intensidad de los mapas.

6.4 Origen de la mejora

En este apartado se tratará de explicar los aspectos físicos detrás de la mejora obtenida por PL y Raman. En la Figura 6.5 (a) se muestra la dependencia de la mejora de la PL con la longitud de onda de la resonancia. En esta gráfica se observan dos escenarios muy diferentes. Uno donde se obtiene un EF promedio de 5 y corresponde al caso donde la resonancia coincide con la posición del láser y otro donde se obtiene un EF promedio de 2 en el cual la resonancia se encuentra a una longitud de onda distinta que la del láser.

Como se describe en el artículo de Wei Gao et al.^[13], la mejora o EF de la PL es proporcional a la eficiencia de recolección (η), al ritmo de excitación (γ_{ex}) y al rendimiento cuántico (QY) de la muestra con el material plasmónico dividido por sus respectivos valores sin el material plasmónico (η_0 , γ_{ex}^0 , y QY_0):

$$EF = \frac{\eta}{\eta_0} \frac{\gamma}{\gamma_{ex}^0} \frac{QY}{QY_0} \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

La eficiencia de recolección es la relación entre la potencia de radiación recolectada y la potencia de radiación total. El segundo término está relacionado con el ratio del campo eléctrico $\left(\frac{|E^2|}{|E_0^2|}\right)$ a la longitud de onda del láser, mientras que el último término se corresponde como una propiedad intrínseca del MoS₂ que mide la proporción entre los ritmos de decaimiento radiativos y no radiativos. El segundo término, el ritmo de excitación, se puede controlar con un material plasmónico como el Ga, que puede actuar como un amplificador óptico nanométrico para incrementar la absorción fotónica y la generación de pares electrón-hueco en el MoS₂. Sin embargo, otros métodos de aumento de la PL como tratamientos químicos^[14,15], espaciado polimérico^[16] o ingeniería de defectos^[17] sólo pueden alterar el último factor, ya que no modifica el campo eléctrico adyacente. Además de aumentar el segundo término de la Ecuación 6.1, un material plasmónico, a su vez, puede aumentar el último factor^[13], también conocido como incremento de la eficiencia cuántica interna lo que implica un aumento del ritmo de emisión espontánea^[6].

Bajo esta fórmula, se intenta explicar los resultados obtenidos en la PL de la Figura 6.5 (a). Se puede observar un fondo >1 para todos los puntos de la gráfica, es decir, para todas las muestras del estudio. En otras palabras, la PL aumenta su intensidad por el simple hecho de depositar NPs de Ga independientemente de su resonancia plasmónica y por tanto de si el campo eléctrico es aumentado o no (esto solo ocurre cuando el láser se sintoniza con la resonancia). Por tanto, este fondo >1 sólo puede explicarse mediante un aumento del tercer término (QY) de la Ecuación 6.1, es decir un aumento del rendimiento cuántico. Sin embargo, sólo cuando la longitud de onda del láser coincide con la resonancia plasmónica, se aumenta el campo eléctrico de las vecindades de las NPs, esto afecta al MoS₂ y aumenta el ritmo de excitación (γ), segundo término de la Ecuación 1, dando lugar a un mayor aumento del EF y así obteniendo valores promedio de 5 en la PL (Figura 6.5 (a)). Por consiguiente, atribuimos esta última prominente mejora de la intensidad de la PL a la resonancia plasmónica de las NPs de Ga.

Sin embargo, la pregunta queda abierta, ¿por qué aumenta el QY y así la PL cuando la resonancia de las NPs de Ga no está sintonizada con el láser? Aunque en la literatura no queda claro por qué aumenta la PL con métodos sin material plasmónico, se especula que

varios factores pueden jugar un papel importante. Estos son la deformación, la generación de defectos puntuales y la transferencia de carga. Aunque queda mucho trabajo por realizar, cabe la posibilidad que las NPs de Ga modifiquen alguno de estos factores al ser depositadas sobre el MoS₂ y así aumenten la PL.

En cuanto al análisis por Raman (Figura 6.5 (b)), la Ecuación 6.1 no es aplicable. Sin embargo, cabe pensar que el aumento de su intensidad pueda ser debido a un aumento del rendimiento cuántico (QY). Este término de la fórmula anterior es independiente del campo eléctrico al igual que la técnica Raman que sólo concierne fonones. Esto concuerda con la independencia del EF con la posición del plasmón.

Con el objetivo de demostrar que el campo eléctrico es aumentado por las NPs de Ga, hemos realizado simulaciones con el método de DDA, explicado en el apartado 2.3 del Capítulo 2 de Técnicas y métodos. Se han simulado dos escenarios: un sustrato de zafiro de 40×100×100 nm con una monocapa de MoS₂ encima, y el mismo sistema, pero con una semiesfera de Ga de 40 nm de radio y 2 nm de espesor de óxido nativo encima del copo de MoS₂. Este radio es comparable con el caso representativo de la imagen de SEM de la Figura 6.1 (b) que es de 41 nm debido a la evaporación de 55 mg de Ga.

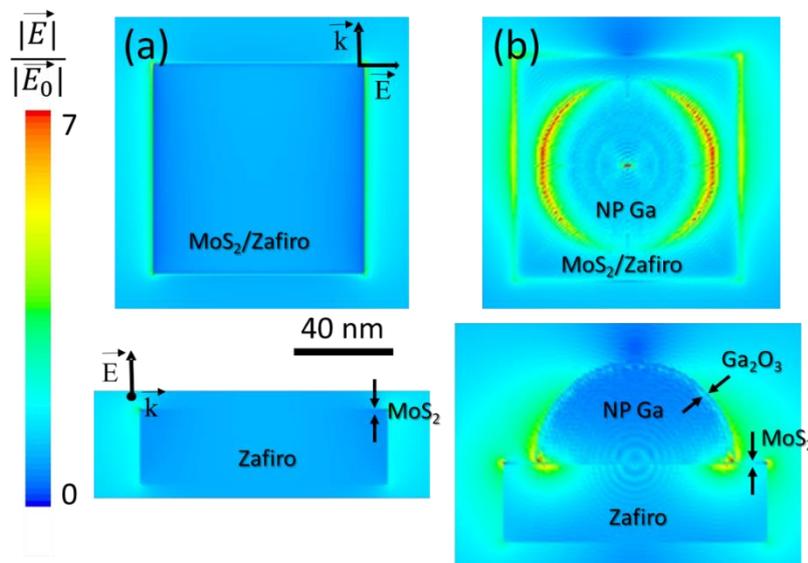


Figura 6.7: Simulación por DDA de la distribución de la intensidad del campo cercano para dos escenarios: (a) MoS₂/zafiro y (b) NP de Ga/MoS₂/zafiro. La primera fila presenta una vista superior mientras que la segunda una vista lateral. La leyenda indica la mejora del campo eléctrico.

Como resultado de la simulación, se ha evaluado el campo eléctrico (\vec{E}) con respecto al incidente (\vec{E}_0) para 532 nm, que es la longitud de onda del láser para la parte

experimental de la anterior sección. La Figura 6.7 muestra el cálculo de la distribución espacial de la intensidad de campo eléctrico en una vista superior (primera fila) y de una vista lateral (segunda fila).

Mientras que para el sistema MoS₂/zafiro (Figura 6.7 (a)) no se observan cambios de intensidad de campo eléctrico reseñables, el sistema Ga/MoS₂/zafiro (Figura 6.7 (b)) muestra como el campo eléctrico es aumentado en las vecindades de la NP mostrando dos zonas “calientes” o de alta intensidad debidas a la resonancia longitudinal de la NP. Además, esta zona “caliente” incluye al espesor de MoS₂, lo que garantiza que este último material pueda beneficiarse de la resonancia del Ga. Gracias a eso, el acoplamiento puede tener lugar, lo que explicaría el aumento de la PL.

Otra prueba clara que obtuvimos durante la caracterización de la PL y que esclarece de nuevo el acoplamiento plasmónico como causa de la mejora es el análisis detallado de la posición del pico de PL en un mismo copo y no de la intensidad como se presentaba en el mapa de la Figura 6.4 (b). Este mapa se muestra en la Figura 6.8. Para realizar este mapa, se ajusta la banda de PL con una función gaussiana para hallar la longitud de onda de su máximo. Se puede observar como para la zona sin NPs de Ga (mitad inferior) el pico de PL está centrado en 676 nm mientras que para la zona con NPs (mitad superior), este pico se desplaza unos 2-3 nm hacia el rojo. Este desplazamiento se puede entender considerando las funciones de trabajo (ϕ) del Ga y del MoS₂ en monocapa que son de 4.25 y 4.7 eV respectivamente^[14,18]. Si consideramos una unión Ga-MoS₂, la función de trabajo más baja del Ga implica movimiento de electrones desde el Ga al MoS₂ derivando en un dopaje tipo n. En la literatura^[5], este dopaje en una unión Ag-MoS₂ ($\phi_{Ag}=4.3$ eV) se ha atribuido a un descenso de la intensidad relativa del excitón A⁰ a bajas longitudes de onda del pico de PL y por tanto una mayor contribución del trión A⁻ a mayores longitudes de onda (ver el recuadro de la Figura 6.3 (a)). Esto causa un pequeño corrimiento hacia el rojo de la señal global de la PL. Considerando la analogía entre este trabajo y el nuestro y la parecida ϕ entre el Ga y la Ag, analizamos el corrimiento que se observa en el mapa de la Figura 6.8 de la misma manera que en la referencia. Esta inyección de electrones hacia el MoS₂ por parte del Ga implica que hay transferencia de carga entre ambos materiales evidenciando de nuevo el acoplamiento plasmónico.

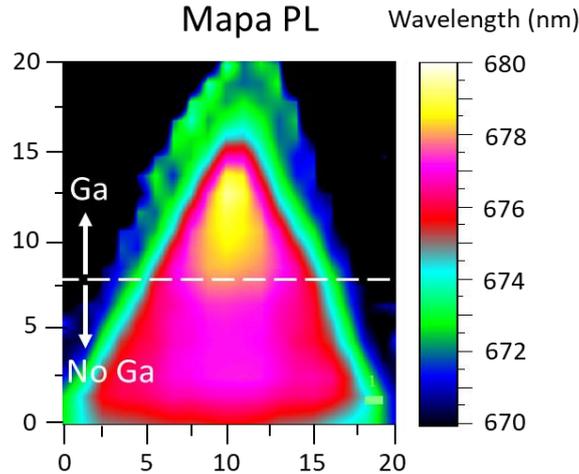


Figura 6.8: Mapa de la longitud de onda del pico de PL de MoS₂ para un copo parcialmente cubierto con NPs de Ga. La imagen de microscopio correspondiente se presenta en la Figura 6.4 (a).

Como última confirmación del origen de la mejora, hemos realizado medidas de PL en el mismo copo, pero con láseres con diferentes longitudes de onda. Este procedimiento ha sido utilizado previamente para confirmar que la mejora de PL está relacionada con la resonancia plasmónica^[12]. La Figura 6.9 (a) muestra las imágenes de microscopio del copo escogido y la región de medida indicada con recuadros de línea discontinua. La muestra seleccionada corresponde a una evaporación de 43 mg de Ga cuya resonancia plasmónica se localiza en 463 nm como se puede observar en la Figura 6.9 (b) de SE junto a líneas verticales que representan los tres láseres utilizados de 445, 532 y 660 nm. Se esperaría el mayor EF para el láser azul (445 nm) ya que la longitud de onda es la más cercana a la resonancia de acuerdo con la teoría expuesta anteriormente mediante la Ecuación 6.1. La Figura 6.9 (c), (d) y (e) ilustra los espectros de PL para los distintos láseres. Como se indica en las figuras, se obtiene un EF de 2.6 para los láseres de 532 y 660 nm mientras que para el láser de 445 nm se obtiene un EF de 6.7 veces. Por tanto, estos datos concuerdan de manera satisfactoria con la teoría y remarca el papel de la resonancia plasmónica como la causa de la prominente mejora de la PL.

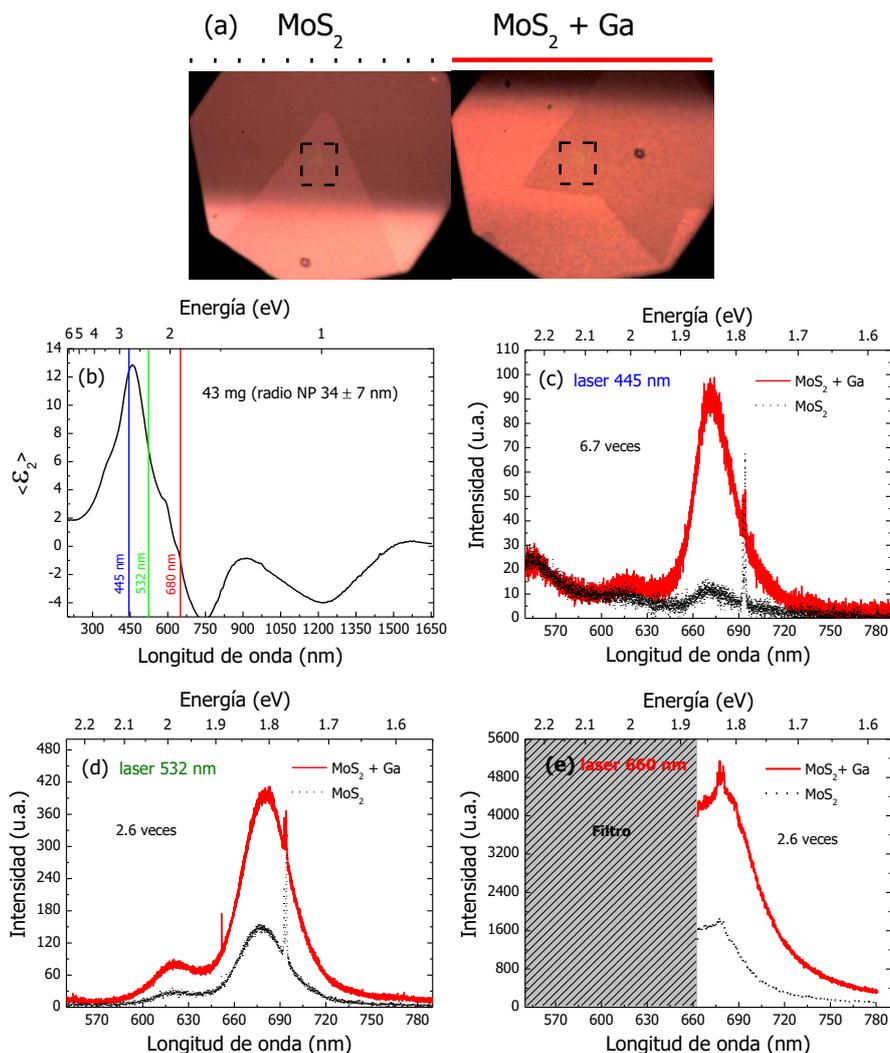


Figura 6.9: (a) Imagen de microscopio de un copo de MoS₂ sin (izquierda) y con NPs de Ga (derecha). Los recuadros negros indican el punto de medida de la PL. (b) Constante pseudodieléctrica $\langle \epsilon_2 \rangle$ de la medida elipsométrica de la muestra de MoS₂ con NPs de Ga correspondiente a una evaporación de 43 mg donde se observa en 463 nm el máximo de su resonancia plasmónica. Los tres láseres de medida se representan con líneas verticales. (c, d y e) Muestran los espectros de PL del copo de (a) para las medidas con el láser de 445, 532 y 660 nm respectivamente. El EF para cada medida se indica en cada gráfica.

Para finalizar es importante poner en contexto los resultados obtenidos en este capítulo debido a su originalidad. Focalizándonos en los artículos de la literatura que muestran mejora de la PL, hasta ahora sólo se ha trabajado con Au y Ag y bajo dos escenarios: el material plasmónico encima del MoS₂ y el material plasmónico debajo. Un crecimiento del material plasmónico debajo del MoS₂ ha dado lugar de manera general a aumentos de la PL de mayor grado. La causa parece ser que la PL puede ser atenuada por el material plasmónico si se deposita encima. De hecho, la densidad de NPs se puede optimizar para disminuir esta atenuación^[6]. Desafortunadamente, en nuestro caso la densidad de NPs no

es un factor controlable en las evaporaciones térmicas por lo que los resultados en este trabajo son mejorables.

También se han utilizado distintos métodos de depósito del material plasmónico o bien físico^[19-21] o bien químico^[4,6,13]. Sin embargo, en todos estos casos no se han obtenido mejores resultados con un método de depósito u otro, pero sí se han conseguido distribuciones de mayor uniformidad mediante depósito físico.

Comparando nuestros resultados con los de la literatura bajo las mismas condiciones (método físico y material plasmónico encima), los valores de EF en la PL de este trabajo están en el mismo orden. Sólo un trabajo muestra un valor de EF=12.5 (mayor que nuestro valor promedio de EF) pero se trata de NPs de Ag depositadas de manera muy controlada por litografía^[19]. Es importante resaltar que el Ga es un material que pertenece a los llamados “metales pobres” que en principio tienen peores propiedades plasmónicas que el Au y la Ag y por ello tienen mayor valor los resultados obtenidos en este capítulo.

La mejora de la fluorescencia podría tener aplicaciones directas en cualquier dispositivo optoelectrónico que conlleve esta característica como elemento clave como pueden ser diodos emisores de luz^[22,23], fotodetectores^[24], biosensores^[25] etc.

6.5 Conclusiones

En este capítulo, se ha demostrado que la PL de monocapas de MoS₂ se puede mejorar mediante el depósito de NPs semiesféricas de Ga. Bajo nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se utiliza un metal para este propósito diferente a Au y Ag. De hecho, los valores obtenidos de mejora de PL son del mismo orden que los reportados en la literatura para un escenario de material plasmónico encima del material 2D.

Además, se ha investigado el origen de esta mejora mediante simulaciones con DDA, medidas de PL con diferentes láseres y mapas de PL concluyendo que: el simple depósito de las NPs aumenta el rendimiento cuántico del MoS₂ dando un EF>1 independientemente del depósito de Ga y que este EF se puede optimizar hasta valores promedio de 5 si se sintoniza la excitación láser con la resonancia plasmónica del Ga.

Este trabajo ofrece un nuevo método para mejorar la interacción luz-materia en MoS₂ mediante el depósito en un único paso de NPs de Ga de una manera económica, simple y

rápida y escalable a largas cantidades mediante evaporación térmica. Además, este trabajo marca el camino a seguir para el uso de otros metales “pobres” como Al, In, Mg o Rh en la mejora de las propiedades de dispositivos optoelectrónicos.

6.6 Referencias

- 1 Jiang, J.-W., Graphene versus MoS₂: A short review, *Front. Phys.* 2015, *10*, 287-302.
- 2 Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C.-Y., Galli, G., Wang, F., Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂, *Nano Lett.* 2010, *10*, 1271-1275.
- 3 Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., Heinz, T. F., Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor, *Phys. Rev. Lett.* 2010, *105*, 136805.
- 4 Sobhani, A., Lauchner, A., Najmaei, S., Ayala-Orozco, C., Wen, F., Lou, J., Halas, N. J., Enhancing the photocurrent and photoluminescence of single crystal monolayer MoS₂ with resonant plasmonic nanoshells, *Appl. Phys. Lett.* 2014, *104*, 031112.
- 5 Su, W., Kumar, N., Mignuzzi, S., Crain, J., Roy, D., Nanoscale mapping of excitonic processes in single-layer MoS₂ using tip-enhanced photoluminescence microscopy, *Nanoscale* 2016, *8*, 10564-10569.
- 6 Lee, K. C. J., Chen, Y.-H., Lin, H.-Y., Cheng, C.-C., Chen, P.-Y., Wu, T.-Y., Shih, M.-H., Wei, K.-H., Li, L.-J., Chang, C.-W., Plasmonic Gold Nanorods Coverage Influence on Enhancement of the Photoluminescence of Two-Dimensional MoS₂ Monolayer, *Sci. Rep.* 2015, *5*, 16374.
- 7 Li, H., Zhang, Q., Yap, C. C. R., Tay, B. K., Edwin, T. H. T., Olivier, A., Baillargeat, D., From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering, *Adv. Funct. Mater.* 2012, *22*, 1385-1390.
- 8 Lee, C., Yan, H., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hone, J., Ryu, S., Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂, *ACS Nano* 2010, *4*, 2695-2700.
- 9 Liu, K.-K., Zhang, W., Lee, Y.-H., Lin, Y.-C., Chang, M.-T., Su, C.-Y., Chang, C.-S., Li, H., Shi, Y., Zhang, H., Lai, C.-S., Li, L.-J., Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates, *Nano Lett.* 2012, *12*, 1538-1544.
- 10 Kadleíková, M., Breza, J., Veselý, M., Raman spectra of synthetic sapphire, *Microelectron. J.* 2001, *32*, 955-958.

- 11 Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A.-I., Ringe, E., Van Duyne, R. P., SERS: Materials, applications, and the future, *Materials Today* 2012, *15*, 16-25.
- 12 Zeng, Y., Li, X., Chen, W., Liao, J., Lou, J., Chen, Q., Highly Enhanced Photoluminescence of Monolayer MoS₂ with Self-Assembled Au Nanoparticle Arrays, *Adv. Mater. Interfaces* 2017, *4*, 1700739.
- 13 Gao, W., Lee, Y. H., Jiang, R., Wang, J., Liu, T., Ling, X. Y., Localized and Continuous Tuning of Monolayer MoS₂ Photoluminescence Using a Single Shape-Controlled Ag Nanoantenna, *Adv. Mater.* 2016, *28*, 701-706.
- 14 Mouri, S., Miyauchi, Y., Matsuda, K., Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS₂ via Chemical Doping, *Nano Letters* 2013, *13*, 5944-5948.
- 15 Hu, P., Ye, J., He, X., Du, K., Zhang, K. K., Wang, X., Xiong, Q., Liu, Z., Jiang, H., Kloc, C., Control of Radiative Exciton Recombination by Charge Transfer Induced Surface Dipoles in MoS₂ and WS₂ Monolayers, *Scientific Reports* 2016, *6*, 24105.
- 16 Joo, P., Jo, K., Ahn, G., Voiry, D., Jeong, H. Y., Ryu, S., Chhowalla, M., Kim, B.-S., Functional Polyelectrolyte Nanospaced MoS₂ Multilayers for Enhanced Photoluminescence, *Nano Letters* 2014, *14*, 6456-6462.
- 17 Zhong, L., Bruno, R. C., Ethan, K., Ruitao, L., Rahul, R., Humberto, T., Marcos, A. P., Mauricio, T., Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *2D Materials* 2016, *3*, 022002.
- 18 Speight, J. 2004 *Lange's Handbook of Chemistry* (Boston:McGraw-Hill Professional).
- 19 Butun, S., Tongay, S., Aydin, K., Enhanced Light Emission from Large-Area Monolayer MoS₂ Using Plasmonic Nanodisc Arrays, *Nano Lett.* 2015, *15*, 2700-2704.
- 20 Yan, J., Ma, C., Liu, P., Yang, G., Plasmon-Induced Energy Transfer and Photoluminescence Manipulation in MoS₂ with a Different Number of Layers, *ACS Photonics* 2017, *4*, 1092-1100.
- 21 Yu, Y., Ji, Z., Zu, S., Du, B., Kang, Y., Li, Z., Zhou, Z., Shi, K., Fang, Z., Ultrafast Plasmonic Hot Electron Transfer in Au Nanoantenna/MoS₂ Heterostructures, *Adv. Funct. Mater.* 2016, *26*, 6394-6401.
- 22 Li, P., Yuan, K., Lin, D.-Y., Xu, X., Wang, Y., Wan, Y., Yu, H., Zhang, K., Ye, Y., Dai, L., A mixed-dimensional light-emitting diode based on a p-MoS₂ nanosheet and an n-CdSe nanowire, *Nanoscale* 2017, *9*, 18175-18179.

- 23 Withers, F., Del Pozo-Zamudio, O., Mishchenko, A., Rooney, A. P., Gholinia, A., Watanabe, K., Taniguchi, T., Haigh, S. J., Geim, A. K., Tartakovskii, A. I., Novoselov, K. S., Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures, *Nature Materials* 2015, 14, 301.
- 24 Lopez-Sanchez, O., Lembke, D., Kayci, M., Radenovic, A., Kis, A., Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂, *Nat. Nanotechnol.* 2013, 8, 497.
- 25 Gu, W., Yan, Y., Zhang, C., Ding, C., Xian, Y., One-Step Synthesis of Water-Soluble MoS₂ Quantum Dots via a Hydrothermal Method as a Fluorescent Probe for Hyaluronidase Detection, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 8, 11272-11279.

Capítulo 7

Conclusiones y trabajo futuro

7.1 Conclusiones

A continuación, se van a recapitular las conclusiones más relevantes a las que se han llegado sobre la mejora de las propiedades de las NPs de Ga y sus aplicaciones.

Modificación y control de estructuras núcleo-corteza en nanopartículas de galio

En este capítulo se han realizado satisfactoriamente tratamientos térmicos a baja temperatura (≤ 300 °C) a las NPs de Ga en un horno de CVD. Debido a estos recocidos, se ha producido un incremento del espesor de óxido que se ha comprobado mediante técnicas como XRD, XPS, SE y TEM.

Debido a este crecimiento se ha demostrado mediante medidas de SE que la longitud de onda de la resonancia plasmónica transversal de las NPs se puede sintonizar hacia el rojo de manera muy controlada varias decenas de nm sin demasiada atenuación de su intensidad. Esto permite, después de una cierta evaporación, ajustar la posición de la resonancia según interese.

Se ha modelado el incremento de espesor de Ga_2O_3 en una estructura núcleo-corteza como la observada en la parte experimental mediante simulaciones con DDA. En estas simulaciones se ha observado un corrimiento de la longitud de onda de la resonancia hacia el rojo de manera muy similar a los resultados de SE. Simulaciones y medidas por SE se han combinado para estimar el crecimiento de óxido debido a los recocidos. Los resultados de espesor obtenidos mediante esta combinación concuerdan con las medidas por TEM. Además, se han investigado las posibles cinéticas que pueden gobernar el crecimiento de óxido con el tiempo de recocido siendo la ley logarítmica la que mejor ajusta los resultados obtenidos.

Además de evidenciar el aumento del óxido, el ajuste fino de las medidas por XPS nos ha permitido extraer la estequiometría del óxido nativo mostrando en este por primera vez la presencia de estados de oxidación +1 y +2 en sistemas de NPs. Asimismo, se ha

demostrado que los recocidos disminuyen estos estados de oxidación +1 y +2 y que favorecen una estructura más esquiométrica (Ga_2O_3).

También en este capítulo se han estudiado las propiedades mecánicas de las NPs de Ga antes y después de los recocidos mediante indentaciones con AFM. Los resultados muestran que las constantes de fuerza de las estructuras núcleo-corteza son inversamente proporcionales al radio de la NP para un espesor de óxido dado. Es decir, las NPs pequeñas resisten mayor fuerza que las grandes. Además, se ha hallado que para un radio de NP dado la constante de fuerza es proporcional al espesor de óxido.

Finalmente, se ha funcionalizado las NPs de Ga sin y con recocido con una capa autoensamblada de MCH y comprobado por SE mediante la condición de RPH. Los resultados obtenidos muestran una mayor sensibilidad para las muestras recocidas seguramente debido a la mayor estabilidad bajo inmersión en solvente que presentan las NPs tras los tratamientos térmicos.

Estabilidad térmica de la estructura núcleo-corteza

En este capítulo se ha investigado la estabilidad térmica de NPs de Ga de distinto tamaño desde un punto de vista estructural mediante tratamientos térmicos a alta temperatura ($>300\text{ °C}$) por diferentes técnicas como SEM, SE, XRD, CL y EDX. Se ha hallado una dependencia de la temperatura de ruptura de la estructura núcleo-corteza con el radio de la NP siendo las pequeñas las que más resisten sin romperse.

Se ha estudiado el mecanismo de ruptura para un tamaño de NP grande mediante SEM concluyendo que la presión de vapor del líquido del núcleo, conjuntamente con la expansión térmica, son las principales causas de la ruptura de la estructura.

Además, se han realizado tratamientos térmicos con temperatura fija y tiempo variable para explorar los límites de la ruptura debido a este último parámetro. Con este procedimiento se ha conseguido oxidar completamente las NPs más pequeñas debido a su alta resistencia a la alta temperatura.

Por último, se ha evaluado la sintonizabilidad de la resonancia plasmónica de las NPs a altas temperaturas viéndose ésta incrementada en las NPs más pequeñas debido a la mayor estabilidad térmica que poseen.

Nanopartículas esféricas ordenadas con distribuciones uniformes

En el Capítulo 5 se ha conseguido ordenar hexagonalmente NPs de Ga de 80 nm de diámetro gracias al uso de un sustrato nanoestructurado de Al dando lugar a una resonancia plasmónica en la región VIS. Estos sustratos han sido fabricados satisfactoriamente mediante anodización de una oblea de Al para formar una membrana nanoporosa del Al_2O_3 y posterior retirada del óxido mediante ataque químico dando lugar a pozos de Al nanométricos.

Se han depositado distintas masas de Ga para optimizar el tamaño de las NPs y que así se ajusten al patrón del sustrato. La comparación de la profundidad del pozo y la altura de las NPs medidos por AFM sugieren que las NPs tienen geometría de tipo esférico al contrario que las NPs semiesféricas obtenidas sobre cualquier otro sustrato utilizado anteriormente en la literatura.

Las medidas por SE de la resonancia plasmónica para la serie de masas de Ga sobre el Al nanoestructurado muestra que la intensidad y el FWHM mejoran con respecto a las NPs depositadas sobre el sustrato convencional de Si.

Simultáneamente se han llevado a cabo simulaciones con DDA de NPs esféricas de tamaño, distancia y disposición similar a los mejores resultados obtenidos en la parte experimental. Estas simulaciones sugieren que la banda plasmónica resultante de esa distribución se debe al acoplamiento entre NPs. Este hecho ha sido corroborado experimentalmente mediante la ley exponencial que cumple el desplazamiento del plasmón con respecto a la distancia entre NPs de acuerdo con la literatura.

Por último, se han fabricado sustratos de Al nanoestructurado con un tamaño de pozo menor y otro mayor. Se han depositado diferentes masas de Ga para optimizar el tamaño en ambos sustratos y caracterizado por SE. El resultado más significativo en ambos escenarios es que se ha conseguido localizar la resonancia plasmónica en el UV para el tamaño de pozo pequeño y en el IR para el tamaño grande. Esto demuestra que simplemente variando el tamaño del pozo se puede localizar la resonancia plasmónica en la región UV-VIS-IR.

Es importante destacar que, mediante tres pasos que son anodización, retirada del óxido y depósito de Ga se resuelven dos grandes problemas tecnológicos que estaban presentes en el crecimiento de NPs hasta ahora: la obtención de distribuciones unimodales

de tamaño y la geometría esférica de las NPs. Ambas características implican un control del acoplamiento plasmónico que deriva en una mejora de las propiedades plasmónicas.

Hibridación de MoS₂ con nanopartículas de galio

En este último capítulo de resultados se ha conseguido hibridar satisfactoriamente las NPs de Ga con un material 2D como el MoS₂. El resultado de este híbrido es la mejora de la intensidad de la PL de monocapas de MoS₂.

Se ha realizado un estudio detallado de la influencia del tamaño de las NPs y por tanto de la posición de la resonancia plasmónica en la mejora de la PL. Los resultados indican que se obtiene un factor de mejora de aproximadamente dos indiferentemente de la posición de la resonancia, pero sólo se obtiene un valor de cinco cuando la longitud de onda de la resonancia queda sintonizada con la longitud de onda de excitación del láser.

Además, se han llevado a cabo simulaciones con DDA, mapas de PL y medidas de PL con diferentes láseres para concluir que el factor de mejora optimizado se debe efectivamente a la resonancia plasmónica de las NPs.

Este capítulo presenta por primera vez un método de mejora de la PL de un material 2D con un metal diferente a Au y Ag siendo los valores obtenidos de factor de mejora de PL similares a los obtenidos en la literatura para un escenario de material plasmónico encima del material 2D. El método es simple, rápido, económico y escalable a grandes cantidades mediante evaporación térmica en un único paso.

7.2 Trabajo futuro

En este apartado se tratará de proponer nuevas ideas y líneas de investigación que puedan dar continuidad al esfuerzo ya realizado, y que por falta de tiempo o de medios no han podido materializarse.

Respecto a la estructura núcleo-corteza lo más interesante a realizar sería el desarrollo de un biosensor a partir de NPs tratadas térmicamente y comparar con los biosensores desarrollados ya en el grupo de trabajo. En el último apartado del Capítulo 3 ya se demostró cómo las NPs recocidas presentaban tal sensibilidad que se pudo por primera vez detectar el anclaje de una capa autoensamblada. Esta capa suele ser el primer paso para el desarrollo del biosensor. Por tanto, se espera que esta sensibilidad se traslade a la

detección del analito final y se puedan mejorar algunas características del biosensor final como el rango de operación o el límite de detección.

Además, en este capítulo, por falta de tiempo, no se ha podido analizar en profundidad las diferentes etapas de los ensayos de indentación sobre NPs. De éstas se podrían extraer propiedades como la absorción de energía por parte del núcleo líquido mediante el análisis de la histéresis de las curvas $F-\delta$, la dureza del óxido de Ga mediante la medida de la huella de la indentación o incluso estimar el módulo elástico para espesores de óxido mucho mayores como las NPs totalmente oxidadas del Capítulo 4.

También durante la tesis se ha planteado la posibilidad de realizar los tratamientos térmicos en atmósfera diferente a O_2 como por ejemplo con N_2 . Sería atractivo poder comparar entre ambos recocidos y explorar si es posible oxidar por completo NPs de mayor tamaño cambiando o combinando el gas oxidante.

Siguiendo con la estructura núcleo-corteza, sería interesante seguir realizando experimentos de estabilidad de las NPs para mejorar la aplicabilidad de estas en la industria. Algo que no se ha realizado en profundidad hasta ahora con NPs de Ga es un estudio detallado de su estabilidad química en medio ácido o básico. Sería interesante realizar tratamientos por inmersión en solvente con un pH regulable y poder cuantificar el ataque al óxido o al líquido del núcleo mediante técnicas como SEM y SE de manera similar al procedimiento del Capítulo 4.

Como se ha anticipado en el apartado de conclusiones, el ordenamiento de las NPs es desde un punto de vista tecnológico de los temas más interesantes de la tesis ya que mediante el Al nanoestructurado se unifican los tamaños y se obtienen NPs esféricas. Por tanto, cualquier experimento reportado hasta ahora con NPs de Ga es potencialmente interesante de realizar con NPs esféricas ordenadas. Sin embargo, creemos que dos aplicaciones se verían muy beneficiadas por esta nueva disposición y geometría de las NPs. La primera sería el SERS. Este está basado en el aumento de la señal de un analito debido a los campos eléctricos que se forman en las vecindades de las NPs. Por ello, si las NPs están ordenadas y muy cercanas, los campos eléctricos formados serán mucho mayores debido al acoplamiento entre NPs lo que posiblemente dará lugar a un mayor aumento de la señal Raman del analito. La segunda aplicación es el biosensado por transducción óptica. Éste se basa en el cambio de pendiente o de la intensidad de la

resonancia plasmónica medida por SE. Por ello, si la intensidad es más alta como es el caso de las NPs ordenadas, se espera que el rendimiento del biosensor sea mayor.

Otro experimento que no se ha realizado durante esta tesis por falta de tiempo es el depósito de Ga sobre la membrana nanoporosa y no sobre el Al nanoestructurado. Este método ha sido utilizado en la literatura comúnmente para depositar nanohilos ordenados por lo que esperaríamos un crecimiento similar y permitiría ahorrar un paso del proceso.

Por último, el tema de la hibridación que, aunque muestra unos valores de factor de mejora del orden de la literatura, son mejorables. La idea sería localizar las NPs de Ga debajo del MoS₂ y no encima como se presenta en el Capítulo 6. Para ello, se utilizaría el método empleado en la literatura conocido como PMMA que se basa en una serie de procedimientos químicos por los cuales las monocapas de MoS₂ se pueden trasplantar a otro sustrato. El otro sustrato estaría compuesto de NPs de Ga o aún mejor las depositadas sobre sustrato de Al que están ordenadas y su rendimiento plasmónico es mayor. Otro experimento atractivo de realizar sería medir las propiedades eléctricas de una monocapa de MoS₂ parcialmente cubierta con NPs con el objetivo de observar si las características I-V mejoran debido al depósito de Ga. Además, queda abierta la posibilidad de utilizar las propiedades plasmónicas del Ga para la mejora de otros materiales 2D como el fosforeno, el antimoneno, etc.

Conclusions and future work

7.3 Conclusions

In this section, we are going to summarize the main conclusions along the thesis.

Modification of core-shell gallium nanoparticles

In this chapter, we have performed thermal treatments of the Ga NPs at low temperatures (≤ 300 °C) in order to increase its oxide shell thickness. The resulting samples have been characterized by different techniques such as XRD, XPS, SE and TEM.

As a consequence of the oxide thickness increase the transversal plasmonic resonance mode can be redshifted in a very accuracy way several nanometers without severe attenuation of its intensity. This novelty method allows us to tune the wavelength of the plasmonic resonance in order to tailor it to a specific application.

This experimental behaviour has been theoretically modelled through simulations with DDA. These simulations show a similar redshift of the plasmonic resonance when oxide thickness increases. Thus, both experimental and simulations have been combined in order to estimate the Ga_2O_3 thickness increase of the annealing processes. The results are in agreement with the TEM measurements. Moreover, we have investigated the kinetics theories that can govern the oxide increase with time. The oxide growth follows the physical model represented by a logarithmic law.

The detailed study of the XPS measurements has shown Ga oxidation states of +1 and +2 in the oxide shell for the first time in Ga NP platforms. Moreover, the analysis of the annealed sample revealed that the thermal processes produce a more stoichiometric oxide (Ga_2O_3).

Additionally in this chapter, we have investigated the mechanical properties of the Ga NPs before and after the annealing processes by performing indentations with an AFM. The results show that the small NPs have a higher force constant than the bigger ones and that the force constant highly increases with the oxide thickness. Furthermore, we have estimated an elastic modulus for two different oxide thicknesses.

Finally, the as-deposited and annealed Ga NPs have been functionalized with a self-assembly monolayer. The formation of the monolayer has been tested by SE in the RPH condition only for the annealed sample and not for the as-deposited one probably due to the improved stability to solvent immersion provided by the thermal treatments.

Thermal stability of the core-shell structure

In this chapter, the thermal stability of the Ga NPs has been studied in a wide range of temperatures and for different NP radius. The integrity of the core-shell structure has been tested directly by SEM and indirectly by SE. The main result is that the smallest NPs have a higher breakdown temperature than the bigger NPs.

The rupture mechanism has been studied in detail by SEM. As a result of the analysis of physical parameters and SEM observations, it is concluded that the causes of the NP breakdown are the high liquid vapour pressure and the thermal expansion of the core.

Furthermore, we have explored the operation limits of the Ga NPs at high temperatures as a function of the annealing time. Under this procedure, we have achieved the total oxidation of the smallest NPs thanks to its high breakdown temperature.

Lastly, we have evaluated the optical performance of the Ga NPs at high temperatures. The results show that the plasmonic resonance of the smallest NPs can be tuned to longer wavelengths due to the higher thermal stability.

Ordered spherical nanoparticles with uniform distributions

In Chapter 5, the Ga NPs have been hexagonally ordered by using nanostructured Al templates. These templates have been fabricated by two steps: anodization of an Al substrate and later removal of the Al_2O_3 formed by chemical etching. The result is a template with nanometric pits with dimensions that depend on the anodization parameters.

We have fabricated three different templates with pit diameters of 30, 80 and 220 nm approximately. Then, the Ga NPs have been evaporated atop these templates with different masses in order to best fit the template pattern. The results are NPs perfectly ordered in a hexagonal arrangement with uniform distributions. The AFM measurements show that the profile of the height and the depth are comparable suggesting that the NP

geometry is spherical-like contrary to the hemispherical geometry commonly shown in other substrates.

Regarding the optical properties measured by SE, the plasmon resonance of the Ga NPs is located in the UV, VIS and IR region for the smallest, medium and biggest template diameter, respectively covering a wide range of the electromagnetic spectrum. Furthermore, the intensity and FWHM are improved in the case of the Al template in comparison with these factors on Si substrate.

Simultaneously, DDA simulations have been carried out of spherical NPs with similar size, distance and arrangement to the best results obtained in the experimental work. These simulations suggest that the plasmonic band of this scenario is due to the plasmonic coupling between NPs. This fact has been corroborated experimentally by the exponential law that follows the plasmon shift respect to the distance between NPs in agreement with the literature.

The work solves two technological challenges regarding the NPs growth until now: the formation of unimodal distributed NPs instead of bimodal and the spherical geometry. Both characteristics imply a control of the plasmonic coupling that results in an improvement of the plasmonic properties.

Hybridization of gallium nanoparticles with MoS₂

In this last chapter, we have successfully achieved a hybrid of Ga NPs and a 2D material such as the MoS₂. The main result of this work is the enhancement of the PL intensity of the MoS₂ monolayer. We have performed a detailed study of the influence of the plasmon resonance position on the PL enhancement factor. The results show two main features: firstly, the simple deposition of Ga NPs enhances the PL intensity by two-fold and secondly that the enhancement factor can be optimized to five only when the plasmon resonance wavelength is tuned with the excitation wavelength.

Additionally, we have carried out DDA simulations, PL maps and PL measurements with different laser wavelengths in order to conclude that the optimized enhancement factor is due to the plasmonic resonance of the Ga NPs.

As far as we concerned this is the first time that the PL of MoS₂ is enhanced with a different plasmonic material than Au or Ag. Furthermore, the enhancement factor values are in the same order of literature for the scenario of the plasmonic material atop the 2D

material. This work presents a simple, cost-effective and facile method to improve the PL in a single step by thermal evaporation.

7.4 Future work

The aim of this section is to propose ideas and research lines that can be performed in the future regarding the Ga NPs and its applications.

If one takes in account the results obtained in the last section of the chapter 3 the more logical idea would be to continue the development of a biosensor based on NPs previously annealed. We think that the better sensing properties of the annealed NPs demonstrated in the chapter 3 for the self-assembly monolayer (MCH) can lead to an improvement of the performance of the biosensor such as a lowest detection limit.

Besides, in the same chapter, we could not finished the analysis of the AFM indentations because of lack of time and they are promising. Some aspects have not been studied such as energy absorption by the Ga core, hardness of the shell or an estimation of the elastic modulus of a totally oxidized NP.

Regarding the chapter 4, we would like to spread out the stability studies not only to the thermal but also to the chemical ones. A possible experiment could be to perform chemical etchings to the Ga NPs in a solvent with a variable pH and investigate the morphological changes in the core-shell structure by SEM and SE similarly to the chapter 4. These experiments would strengthen the applicability of Ga NPs to the industry.

If we pay attention to the chapter 5, the results demonstrated there clearly pave the way to the production of the ordered Ga NPs for the future since the plasmonic properties are highly enhanced. There are two specific applications that can take advantage of this improvement. The first one is SERS and the second is biosensing. Both are related to the electric field near the vicinities of the NPs and the uniform size distribution guarantees the plasmonic coupling that lead to strong hot-spots between NPs. So, we expect a higher performance of both applications with ordered Ga NPs instead of bimodal distributed NPs.

Another experiment that we could not carry out because of lack of time is an evaporation of Ga on the Al oxide nanoporous membrane instead of on the nanostructured Al. In the literature, this approach has been used to grow nanowires thus we expect something similar.

For the chapter 6, the research line for the future is to improve the enhancement factor of the PL for the MoS₂. A possible procedure would be to place the Ga NPs below and not atop the MoS₂. It can be performed by the PMMA method used in the literature in which the flakes are translated to another substrate by chemical treatments. Moreover, another appealing experiment would be to measure and compare the electrical properties (I-V curves) of a flake partially covered with Ga NPs.

Furthermore, the Ga NPs could be also used to improve the optoelectronic properties of other 2D materials such as antimonene, fosforene etc.

Apéndice A: Guía DDSCAT 7.3.0.

Este apartado tiene el objetivo de ilustrar algunos aspectos útiles en forma de guía para la realización de simulaciones con el programa DDSCAT 7.3.0.

Tras la descarga del programa de manera gratuita, éste se compila en un terminal tipo MinGW como se recoge en el manual. De la instalación se crea una carpeta llamada *examples_exp* dónde se deben colocar todos los archivos de entrada necesarios para ejecutar la simulación. Como se anticipó en el apartado 2.3 éstos son: los ejecutables, los archivos *.par* que son las instrucciones de la simulación, el archivo de forma que contiene la geometría y las constantes dieléctricas de los materiales.

Los ejecutables son tres, el archivo *ddscat.exe* que sirve para ejecutar la simulación, el archivo *ddpostprocess.exe* que sirve para calcular el campo eléctrico cercano y el archivo *vtrconvert.exe* que sirve para convertir los archivos con terminación *.out* a *.pvd* y así poder representar las estructuras obtenidas con programas de simulación en 3D. Todos estos archivos se ejecutan en un terminal o consola tipo MinGW.

El archivo de forma es un archivo *.txt* que contiene los puntos en coordenadas *x, y, z* que componen la geometría de la estructura. En esta tesis este archivo ha sido creado con un programa interactivo de Matlab (referencia [13] del Capítulo 2) dónde se puede escoger la geometría deseada como esferas, prismas, conos, discos etc. En este programa se seleccionan las dimensiones y la distancia interdipolar. Para crear semiesferas se ha creado una esfera y eliminado la mitad de sus dipolos mediante OriginPro 8. Posteriormente, con este mismo programa se ha añadido un sustrato debajo con geometría de prisma también creado con el programa de Matlab.

En cuanto a los archivos *.par* son dos: el archivo *ddscat.par* y el archivo *ddpostprocess.par* que contienen las instrucciones y parámetros importantes de la simulación principal y del campo eléctrico cercano, respectivamente. A continuación, se describen los parámetros modificables más importantes del archivo *ddscat.par*:

```
0 0 'nombrdelarchivodeforma.txt' -----Nombre del archivo de forma contenido en la misma carpeta
2 = NCOMP = number of dielectric materials-----Nº de materiales
'Ga'-----Nombre del archivo con las constantes del material 1
'Si'-----Nombre del archivo con las constantes del material 2
0 = NRFLD----- Si pones 1 calcula el campo cercano
```

```

0.5  0.5      0.5      0.5      0.5      0.5-----Extensión volumétrica del cálculo del campo
1e-05 = TOL-----Error que puede cometer para pasar a la siguiente iteración
3000 = MXITER-----Máximas iteraciones que puede hacer el programa si no consigue el error anterior
0.4  0.8      201      'LIN' = wavelengths-----Rango de longitud de onda de la luz incidente en µm. Mínimo,
máximo, cuántas y de qué manera (lineal, logarítmico, inversa)
1      = NAMBIENT-----Índice de refracción del medio
0.0777138      0.0777138 1      'LIN' = eff. radii-----Radio equivalente al de una esfera
(0,0) (1,0) (0,0) = Polarization state e01 (k along x axis)-----Dirección del campo eléctrico
1 = IORTH-----Poner 1 si se quiere excitar con campo eléctrico y 2 también con campo magnético

```

Al ejecutar el archivo *ddscat.exe*, la consola calcula las eficiencias ópticas para cada longitud de onda indicada en el archivo *ddscat.par*. Cuando termina de calcular la última, la simulación acaba y se crea un archivo llamado *qtable* que es un archivo tipo *.txt* donde se recogen las eficiencias para cada longitud de onda. Si estas eficiencias se representan con un programa tipo OriginPro 8 se obtienen espectros del tipo de la Figura 2.9 (a).

Tras la primera iteración de la primera longitud de onda el programa también crea un archivo denominado *target.out* que recoge la geometría de la estructura. Para visualizarlo hace falta ejecutar en la consola el archivo *vtrconvert.exe* de la siguiente manera:

```
vtrconvert target.out nombredelarchivo
```

Así se crea un archivo *nombredelarchivo.pvd* cuya extensión es compatible con programas de visualización 3D como por ejemplo Paraview que ha sido el utilizado en esta tesis. Un ejemplo de una geometría de una simulación de esta tesis representada con este programa se presenta en la Figura 2.9 (b).

Para el cálculo del campo eléctrico cercano, es recomendable realizarlo para la longitud de onda donde la absorción es máxima y no para un rango amplio de longitudes de onda. Para calcularlo se debe ejecutar de nuevo el *ddscat.exe* pero seleccionando 1 en el apartado de campo cercano del archivo *ddscat.par*. Entonces el programa produce un archivo con terminación *.pol1* que contiene el cálculo del campo eléctrico. Para poder visualizarlo, es necesario ejecutar el *ddpostprocess.exe*. En el archivo *ddpostprocess.par* se puede seleccionar si se quiere evaluar el campo cercano en todo el volumen o solo a lo largo de una línea.

Una vez ejecutado el *ddpostprocess.exe* y si se ha seleccionado el cálculo en todo el volumen, se genera un archivo *.vtr* que contiene los valores de campo cercano para todo el volumen. Se puede visualizar con varios programas, pero hemos escogido el MayaviVisualizer que presenta una interfaz bastante simple. Este programa te permite

cortar el volumen por un plano para poder observar el campo eléctrico entre muchas otras funciones. Un ejemplo del campo cercano se presenta en la Figura 2.10 (a).

Si se ha seleccionado calcular el campo eléctrico a lo largo de una línea, se genera un archivo *.txt* con los valores del módulo del campo eléctrico en función de las coordenadas. Si se representa con OriginPro 8 se pueden obtener perfiles de intensidad de campo eléctrico como el representado en la Figura 2.10 (a).

Apéndice B: Publicaciones y contribuciones a congresos

Publicaciones:

1. **S. Catalán-Gómez**, S. Garg, A. Redondo-Cubero, N. Gordillo, A. de Andrés, F. Nucciarelli, S. Kim², P. Kung², J. L. Pau, “*Photoluminescence enhancement of monolayer MoS₂ using plasmonic gallium nanoparticles*”, *Nanoscale Advances*, (in progress).
2. **S. Catalán-Gómez**, C. Bran, N. Gordillo, F. Nucciarelli, M. Vázquez, J. L. Pau, A. Redondo-Cubero, “*Self-assembly of highly ordered plasmonic gallium nanoparticles driven by nanopatterning*”, *Nano Futures* **2** (2018) 041001.
3. **S. Catalán-Gómez**, A. Redondo-Cubero, F. J. Palomares , L. Vázquez , E. Nogales, F. Nucciarelli, B. Méndez , N. Gordillo and J. L. Pau, “*Size-selective breaking of the core-shell structure of gallium nanoparticles*”, *Nanotechnology* **29** (2018) 355707.
4. **S. Catalán-Gómez**, A. Redondo-Cubero, F. J. Palomares, F. Nucciarelli and J. L. Pau, “*Tunable plasmonic resonance of gallium nanoparticles by thermal oxidation at low temperatures*”, *Nanotechnology* **28** (2017) 405705. (Cover of the issue)
5. **S. Catalán-Gómez**, M. Briones, A. Redondo-Cubero, F. J. Palomares, F. Nucciarelli, E. Lorenzo and J. L. Pau, “*The role of the oxide shell in the chemical functionalization of plasmonic gallium nanoparticles*”, *Proc. of SPIE* **10231** (2017)
6. F. Nucciarelli, I. Bravo, **S. Catalan-Gomez**, L. Vázquez, E. Lorenzo and J. L. Pau, “*High ultraviolet absorption in colloidal gallium nanoparticles prepared from thermal evaporation*”, *Nanomaterials* **7** (2017) 172.

Congresos y seminarios:

1. **S. Catalán-Gómez**, S. Garg, A. Redondo-Cubero, N. Gordillo, A. de Andrés, F. Nucciarelli, S. Kim, P. Kung and J. L. Pau “*Enhancement of the optical properties of monolayer MoS₂ via plasmonic gallium nanoparticles*”, 20th International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices, ICSNN 2018, Madrid, España, 23-27 Julio 2018, poster.

2. **S. Catalán-Gómez**, S. Garg, A. Redondo-Cubero, N. Gordillo, A. de Andrés, F. Nucciarelli, S. Kim, P. Kung and J. L. Pau, “*Plasmonic gallium nanoparticles for the photoluminescence enhancement of monolayer MoS₂*”, 13th International Conference of Advanced Nanomaterials, Aveiro, Portugal, 18-21 Julio 2018, presentación oral.
3. F. Nucciarelli, **S. Catalán-Gómez**, G. Tabares, J. L. Pau, “*Novel strategy for developing antireflective coating based on liquid metal*”, XX Young Researchers Meeting, Madrid, Dic 2017, presentación oral.
4. **S. Catalán-Gómez**, A. Redondo-Cubero, F. J. Palomares, F. Nucciarelli, N. Gordillo and J. L. Pau, “*Thermal stability of the core-shell structure of plasmonic gallium nanoparticles: the role of the oxidation*”, MRS Boston Fall Meeting and Exhibit, EEUU, 26 Nov-1 Dic 2017, poster.
5. N. Gordillo, A. Redondo-Cubero, **S. Catalán-Gómez**, F.J. Palomares, L. Vázquez, J.L. Pau, “*Spectrally-broad plasmonic absorption in core-shell Ga and In nanoparticle hybrids*”, MRS Boston Fall Meeting and Exhibit (Symposium EM03), EEUU, 26 Nov-1 Dic 2017, presentación oral.
6. **S. Catalán-Gómez**, M. Briones, A. Redondo-Cubero, F. Nucciarelli, F. J. Palomares, E. Lorenzo and J. L. Pau “*Control of plasmonic properties in thermally oxidized gallium nanoparticles for biosensing applications*”, Optics+Optoelectronics SPIE, Prague, Czech Republic, 24-27 Abril 2017, presentación oral.
7. **S. Catalán-Gómez**, F. Nucciarelli, A. Redondo-Cubero, F. J. Palomares, J. L. Pau, “*Tunable plasmonic resonance of Ga nanoparticles by thermal oxidation at low temperatures*” XIX Young Researchers Meeting, Instituto Nicolás Cabrera, Madrid, España, 15 Dic 2016, presentación oral.

Comunicado de prensa:

1. “*Nuevos diseños con nanopartículas de metales líquidos para biosensores plasmónicos*” 02 Feb. <https://www.madrimasd.org/notiweb/noticias/nuevos-disenos-nanoparticulas-metales-liquidos-biosensores-plasmonicos>