

## MEMORIA DE LAS ACTIVIDADES A DESARROLLAR POR EL CONTRATADO POSTDOCTORAL

Este documento presenta la propuesta de actividades a desarrollar por el contratado postdoctoral que contrataría la UCA para desarrollar su trabajo en el grupo de investigación MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA PARA LA INNOVACIÓN (INNANOMAT; ref. TEP-946), en caso de ser éste uno de los grupos de alta productividad seleccionado en la fase I de la convocatoria de CONTRATOS POSDOCTORALES ASOCIADOS A GRUPOS DE ALTO NIVEL PRODUCTIVO, aprobada por la Comisión de Investigación de la UCA el 10 de Marzo de 2016, en el marco de Programa de Fomento e Impulso de la Investigación y de la Transferencia (aprobado por el Consejo de Gobierno de 16 de diciembre de 2015 y publicado en el Suplemento 5 del BOUCA núm. 200).

Las actividades propuestas se enmarcan en varios proyectos y otras acciones de I+D+i lideradas por el IP del grupo de investigación INNANOMAT. Se listan a continuación estos proyectos y acciones que finalizan después de final de 2016:

1) **Título del proyecto:** "Dispositivos optoelectrónicos y fotónicos basados en nanomateriales avanzados: nanocaracterización y nanoprocesado". OPTONANO.

**Entidad financiadora:** MINECO. Proyecto de I+D+i del PROGRAMA ESTATAL DE I+D+i ORIENTADA A LOS RETOS DE LA SOCIEDAD.

Ref. TEC2014-53727-C2-2-R

**Duración:** 2015-17

**Investigador responsable:** Sergio I. Molina

**IMPORTE DEL PROYECTO:** 208.120 EUR (UCA).

2) **Título del proyecto:** "PROMIS: Postgraduate Research on Dilute Metamorphic Nanostructures and Metamaterials in Semiconductor Photonics"

**Entidad financiadora:** COMISIÓN EUROPEA, PROGRAMA H2020.

Call: H2020-MSCA-ITN-2014. Topic: MSCA-ITN-2014-ETN.

Action: MSCA-ITN-ETN. Proposal Number: SEP-210135800.

**Entidades participantes:** UCA, 9 socios adicionales, 7 empresas y otras entidades asociadas.

**Duración:** 2015-18

**Investigador responsable:** Sergio I. Molina

**IMPORTE (UCA) DEL PROYECTO:** 247.873 EUR

3) **Título del proyecto:** Fabricación de envases para el sector de la alimentación a partir de composites de XPS y de PET con propiedades mejoradas mediante termocoformado de alta eficiencia

**Entidad financiadora:** MINECO-CDTI. Proyecto INNTERCONECTA EFI-PACK.

**Duración:** 2 años Desde: 1/9/2015 Hasta: 31/8/2017

**Investigador responsable:** Sergio I. Molina

**IMPORTE (contratación UCA):** 48.400 EUR

4) **Título del proyecto:** Desarrollo de materiales y tecnología de fabricación aditiva para la producción de cabinas en el sector naval

**Entidad financiadora:** CEIMAR. I Convocatoria de Proyectos de Innovación Empresarial y Territorial. Fundación CEI.Mar.

**Duración:** 2016 - 2017

**Investigador responsable:** Sergio I. Molina

**IMPORTE (contratación UCA):** 60.000 EUR

Las actividades seleccionadas dentro de estos proyectos para que sean parte del trabajo que desarrollará el contratado postdoctoral persiguen la puesta en valor científico y tecnológico de dos tecnologías facilitadoras claves, según han sido clasificadas en el Programa Europeo Horizonte 2020, la Nanotecnología y la Fabricación Aditiva, aplicándolas a materiales avanzados para conseguir objetivos prioritarios de los programas regionales, nacionales y europeos, con especial énfasis en áreas de actividad de los Campus de Excelencia en los que participa la UCA.

Las actividades proyectadas en estos proyectos queda explicada de forma detallada en sus memorias correspondientes, por lo que hacemos referencia a los mismos. En este documento nos centramos en lo que la convocatoria pide, la presentación de las actividades propuestas para que sean realizadas por contratado postdoctoral. Para exponerlas, en primer lugar mencionamos los objetivos.

## OBJETIVOS

Además de los objetivos propios de la convocatoria, se persiguen varios objetivos científicos-tecnológicos relativos a los proyectos mencionados y de los trabajos que realizará y publicará el contratado postdoctoral.

Los objetivos principales son los siguientes:

- 1) Se pretende incorporar un contratado postdoctoral al grupo de investigación INNANOMAT, que ha sido calificado con el máximo nivel (nivel A) en la última evaluación realizada por la Junta de Andalucía, para aumentar los indicadores productivos de la UCA según los principales Rankings nacionales e internacionales.
- 2) La actividad del contratado postdoctoral en los proyectos indicados persigue que llegue a un nivel adecuado, que le permitirá conseguir financiación adicional a través de convocatorias competitivas nacionales o internacionales.
- 3) Contribuir a la consecución de los retos sociales definidos en los programas regionales, nacionales y europeos, principalmente en el ámbito de la energía y la sostenibilidad medioambiental, mediante la caracterización, desarrollo y fabricación de materiales, elementos y dispositivos con aplicación en iluminación, fotovoltaica, sensores, envasado inteligente y aplicaciones estructurales, en particular para el sector del transporte.

Los desarrollos propuestos se llevarán a cabo con varios tipos de materiales avanzados:

- materiales 2D
- haluros organometálicos
- puntos cuánticos
- nanopartículas y nanoestructuras metálicas con comportamiento plasmónico
- composites de base polimérica y metálica con propiedades térmicas, ópticas y

4) Generar y publicar conocimiento para innovar en sectores productivos de interés local, regional y nacional, entre los que destacan aquellos relacionados con los Campus de Excelencia en los que participa la UCA (CEIMAR y ceiA3), a través de la aplicación de dos tecnologías claves facilitadoras (Nanotecnología y Fabricación Aditiva) y los conocimientos en nanomateriales del grupo.

eléctricas mejoradas

- nanocomposites de base polimérica para aplicaciones estructurales y funcionales

## ACTIVIDADES PROPUESTAS

En el documento Anexo a esta memoria se adjunta la memoria del proyecto nacional OPTONANO en el cual se enmarcan parte de las actividades a desarrollar por el contratado postdoctoral. De forma natural, dado el contenido de este proyecto, estas actividades también contribuirán al desarrollo del proyecto europeo PROMIS. Las referencias a ambos proyectos se han detallado al inicio de este documento. El trabajo desarrollado en este contexto implicará el desarrollo de materiales nanocomposites de base polimérica que incorporan nanoaditivos. Estos desarrollos persiguen lograr nuevas propiedades que pongan en valor a los materiales desarrollados para contribuir al avance de tecnologías en iluminación y fotovoltaica, posibilitando menores costes de fabricación y ahorros energéticos.

Los desarrollos de nanomateriales mencionados permitirán, como de hecho ya está ocurriendo en esta línea de trabajo en el grupo INNANOMAT, generar nuevos métodos de procesado y fabricación de los materiales nanocomposites, para su aplicación en otros sectores. La segunda parte importante de las actividades propuestas para el contratado postdoctoral, en este sentido, se enfocan al desarrollo de soluciones basados en estos desarrollos para elaborar nuevos materiales nanocomposites de interés en los campos de actividad de los Campus de Excelencia CEIMAR y ceiA3, en los cuales el grupo INNANOMAT ya está desarrollando dos proyectos específicos.

En el caso del CEIMAR, el proyecto al que nos referimos es el proyecto 3D-CABINS, cuya financiación ha sido resuelta favorablemente en la I Convocatoria de Proyectos de Innovación Empresarial y Territorial, gestionada por la Fundación CEI.Mar. En colaboración con el sector naval de la provincia de Cádiz, se pretenden desarrollar los materiales y tecnología para la producción de cabinas habilitadas de buques mediante fabricación aditiva. El contratado postdoctoral contribuiría a la selección, investigación y desarrollo de materiales adecuados para la producción de cabinas mediante fabricación aditiva, y al desarrollo de la tecnología de extrusión e implementación de ésta en un equipo de fabricación aditiva para llevar a cabo la producción indicada. Esta actividad se engloba dentro del área de especialización de “Las Ingenierías y el Mar” del CEIMAR.

En lo que respecta al ceiA3, el proyecto que actualmente desarrollamos en un sector de su interés, es el proyecto Innogestiona EFI-PACK, realizado con empresas andaluzas del sector del plástico para envasado de alimentos. El contratado postdoctoral contribuiría a este proyecto y área de interés a través del desarrollo de nuevos materiales nanocomposites para su uso en fabricación de moldes de producción elaborados con matrices poliméricas.

Las actividades propuestas y su temporización se presentan en la Tabla I.

**Tabla I**

*Distribución temporal de actividades propuestas para el contratado postdoctoral*

TAREAS	AÑO 1	AÑO 2
I. Desarrollo y <u>nanoanálisis</u> de materiales para su integración en elementos y dispositivos fotovoltaicos. I.1. Capas de puntos cuánticos para células y <u>fotodetectores</u> . I.2. <u>Nanopartículas plasmónicas</u> para activar efectos <u>plasmónicos</u> en dispositivos fotovoltaicos. I.3. <u>Nanopartículas</u> metálicas en resinas para fabricación aditiva. I.4. Polímeros con puntos cuánticos para colectores solares.	..... ..... ..... .....	..... ..... ..... .....
II. Desarrollo y <u>nanoanálisis</u> de materiales para su integración en diodos emisores de luz. II.1. Capas de puntos cuánticos para diodos emisores de luz. II.2. Capas de haluros <u>organometálicos</u> en diodos emisores de luz.	..... .....	..... .....
III. Desarrollo, <u>nanoanálisis</u> y <u>nanoprocesado</u> de materiales y estructuras para su integración en dispositivos <u>fotónicos avanzados</u> . III.1. Capas de materiales 2D. III.2. <u>Nanocomposites</u> poliméricos con materiales 2D. III.3. Procesado mediante FIB con materiales 2D.	..... ..... .....	..... ..... .....
IV. Fabricación aditiva a <u>nanoescala</u> . IV.1. <u>Nanocomposites</u> con resinas fotosensibles para fabricación aditiva por polimerización de dos fotones. IV.2. Fabricación aditiva de dispositivos <u>fotónicos</u> y <u>plasmónicos</u> con resinas <u>nanocompuestas</u> .	..... .....	..... .....
V. Desarrollo de materiales compuestos y <u>prototipado</u> mediante fabricación aditiva. V.1. Para productos de interés en el Campus de Excelencia ceiA3 (productos para envasado alimenticio y otros producidos mediante <u>termoconformado</u> y moldeo por inyección). V.2. Para productos de interés en el Campus de Excelencia CEIMAR (productos de grandes dimensiones para el sector de la ingeniería marítima y naval: cabinas para habilitación y otros componentes de buques).	..... .....	..... .....
VI. Publicación de resultados en revistas de alto impacto y comunicación en foros especializados.	.....	.....
VII. Preparación y presentación de propuestas de proyectos de investigación en convocatorias competitivas (ERC-H2020, convocatorias nacionales con alto nivel competitivo u otras de alto nivel ajustadas al perfil del contratado postdoctoral).	...	.....

**ANEXO:**

**MEMORIA DEL PROYECTO NACIONAL OPTONANO, REF. TEC2014-53727-C2-2-R**

**Título del proyecto:** "Dispositivos optoelectrónicos y fotónicos basados en nanomateriales avanzados: nanocaracterización y nanoprocesado". OPTONANO.

**Entidad financiadora:** MINECO. Proyecto de I+D+i del PROGRAMA ESTATAL DE I+D+i ORIENTADA A LOS RETOS DE LA SOCIEDAD.  
Ref. TEC2014-53727-C2-2-R

**Duración:** 2015-17

**Investigador responsable:** Sergio I. Molina

**IMPORTE DEL PROYECTO:** 208.120 EUR (UCA).

**TÍTULO DEL PROYECTO:** Dispositivos optoelectrónicos y fotónicos basados en nanomateriales avanzados: nanocaracterización y nanoprocesado (OPTONANO)

## **RESUMEN DEL PROYECTO:**

El objetivo central del proyecto OPTONANO es contribuir a la consecución de diversos retos sociales, principalmente en el ámbito de la energía y la sostenibilidad medioambiental, mediante el desarrollo y fabricación de elementos, dispositivos y sensores optoelectrónicos y fotónicos. En el marco de este objetivo, los desarrollos propuestos se llevarán a cabo con varios tipos de nanomateriales avanzados, que han tenido recientemente un gran impacto en la comunidad internacional (destacamos los puntos cuánticos coloidales, semiconductores 2D y de tipo perovskita).

El plan de trabajo propuesto se estructura en torno a tres apartados: Fabricación de elementos y dispositivos para tecnología fotovoltaica (1) , para emisores de luz (2) y nuevos conceptos en fotónica/plasmónica para dispositivos y sensores (3). Respecto a los dos primeros apartados, el proyecto se concentrará en capas colectoras de luz, células solares y fotodetectores multi-unión, así como en el desarrollo de láseres y LEDs visible/NIR. El tercer apartado persigue la demostración de diversos conceptos de fabricación basados en fotónica y plasmónica. El éxito en la demostración de estos conceptos es relevante en el contexto de los retos perseguidos, en cuanto que permitirían disponer de tecnologías innovadoras protegidas en varios sectores estratégicos, entre los que destacan la energía y el medioambiente.

Se pretende también validar e implementar ciertas técnicas de deposición simples y de baja temperatura para formar capas con la calidad adecuada, para bajar los costes y aumentar la competitividad en la producción de los elementos, dispositivos y sensores en los sectores mencionados, contribuyendo así a alcanzar los retos sociales perseguidos.

El proyecto se realiza de forma coordinada entre dos equipos con una consolidada trayectoria científico-tecnológica, que conjuntamente aportan las tecnologías de fabricación y caracterización necesarias para acometer el plan de trabajo propuesto, con resultados previos comunicados en congresos y publicados. Además de su elevada productividad científico-tecnológica, ambos equipos han demostrado en la última década una marcada actividad en la generación de patentes, transferencia de su saber-hacer al sector productivo y capacidad emprendedora. Estos precedentes hacen prever que el conocimiento generado en el proyecto se traducirá de hecho en nuevos bienes y servicios para la mejora de los retos sociales perseguidos.



## PROPUESTA CIENTÍFICA

El presente proyecto se apoya en tres pilares básicos con una clara interrelación para conseguir varios tipos de elementos, dispositivos y sensores de interés para contribuir al logro los retos perseguidos.

- A. Nanomateriales semiconductores 2D e híbridos orgánico-inorgánico (puntos cuánticos y ligandos orgánicos para formar películas, compuestos  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl, I, Br}$ ), además de electrodos ZnO (y nanocolumnas), NiO y ZnO/grafeno.
- B. Procesado en fase húmeda: Electrodeposición, spray-CVD, spin-coating, DrBlading.
- C. Modelización de nanoestructuras fotónicas/plasmónicas y nuevos conceptos.

Los equipos de investigación del presente proyecto coordinado tienen una gran experiencia en semiconductores de baja dimensionalidad (desde pozos hasta puntos cuánticos), bien desde el punto de vista óptico/eléctrico (subproyecto 1) como estructural (subproyecto 2), y su correlación, que son el fundamento de aplicaciones y dispositivos en los campos de la fotónica integrada y la fotovoltaica, así como en otros nanomateriales (nanopartículas metálicas y polímeros multifuncionales). Así, son de destacar 5 de 8 tesis doctorales del equipo del subproyecto 1 leídas desde 2011 en estos temas de investigación, así como otras dos en su fase final, una sobre tecnología de fabricación de nanopartículas y formación de capas con éstas, y la segunda sobre fabricación y caracterización de capas de ZnO (y nanohilos de este material) y NiO por sol-gel. A estas tesis doctorales que tienen que ver con tecnología de materiales y sus aplicaciones hemos de añadir otras 3 tesis doctorales en teoría y modelización de estructuras y dispositivos fotónicos desde 2010. Finalmente, destacar varias tesis doctorales en curso de investigadores en formación y en el equipo de trabajo (ver apartado B.1), cuyos temas de investigación tienen que ver con algunos de los objetivos del subproyecto 1: 1) síntesis de puntos cuánticos de PbS y  $\text{Ag}_2\text{S}$ , preparación de capas y dispositivos, y su caracterización, 2) preparación de semiconductores 2D y estudio de sus propiedades electrónicas y ópticas, 3) amplificación de luz guiada a través de plasmones-polaritones superficiales, 4) estudios de la cinética de la saturación en células fotovoltaicas de silicio amorfo (a-Si) y posterior mejora en los procesos de estabilización inicial debido a la exposición a la radiación solar (LID) y 5) conformado de haces y formación superresolvente de imágenes con metasuperficies plasmónicas. De estos trabajos de tesis doctorales y otros de posdocs del subproyecto 1 en torno a los temas experimentales señalados de tecnología de nanomateriales, se han publicado unos 60 trabajos desde 2008 en revistas internacionales y 6 patentes, además de otros 50 trabajos y 1 patente en temas teóricos de óptica, fotónica y plasmónica. El equipo del subproyecto 2 tiene una amplia experiencia en métodos de caracterización estructural, composicional y tomográfica mediante haces de electrones con resoluciones espaciales desde la nanométrica a la atómica, así como en el nanoprocesado mediante haces de iones. Esta experiencia está avalada por más de 70 publicaciones indexadas en JCR en los últimos 5 años, así como por patentes y otra propiedad intelectual protegida, en estas metodologías; más recientemente está llevando a cabo procesado de materiales para fabricación aditiva con nanocomposites, lo que se contempla en el presente proyecto en colaboración con el equipo 1. El equipo 2 ha dirigido 6 tesis doctorales en los últimos cinco años y otras 7 en vías de realización para las mismas temáticas indicadas, estrechamente relacionadas con el presente proyecto.

Ambos equipos de investigación (y de trabajo) han hecho una fuerte apuesta por este proyecto a nivel del personal involucrado. Así, el subproyecto 1 (UV), aporta 18 investigadores, 6 de plantilla (con dedicación única al proyecto, 4 de la UV, 1 de la UPV y 1 de la UA), 6 doctores (2 de Intenanomat SL, 2 actualmente en la UV con contrato en vigor hasta 31/10 y 31/12/2014, 1 en la UPV con contrato en vigor hasta 31/12/2015, 1 de la Heriot-Watt, quien participará en algunas tareas de fabricación) y 6 no-doctores (2 con su tesis finalizada o casi, y 4 con su tesis en una fase inicial). Se espera que todos estos investigadores puedan continuar a través de contratos en el marco de diversos proyectos (regionales y europeos, ya solicitados o a solicitar a corto plazo, así como un proyecto solicitado de la modalidad 3 en la presente convocatoria por el Dr. Suárez) y con el presente proyecto (dos años de contrato de investigador



senior y dos de investigador junior). Por otra parte, el subproyecto 2 (UCA) aporta 14 investigadores, de los cuales 8 son doctores (todos, excepto uno, con dedicación única al proyecto), y el resto corresponden a un responsable de proyectos de un centro tecnológico y 5 investigadores en formación; estos investigadores pertenecen a la UCA, a las áreas de materiales, nanotecnología y computación, y otros son externos expertos en fabricación aditiva y polímeros.

### **C2.1. Estado del arte y resultados previos**

#### **NANOMATERIALES Y FORMACIÓN DE CAPAS (Pilares A y B)**

En este apartado se resume el estado del arte de los nanomateriales base de este proyecto. En todos los casos disponemos de resultados ya publicados o resultados preliminares pendientes de publicación, como se indicará o mostrará en este apartado o en el C2.3.2. Los nanomateriales base se sintetizarán (puntos cuánticos (QDs) coloidales), o se obtendrán de sus soluciones precursoras (haluros organometálicos), o se prepararán por exfoliación micro-mecánica o unión anódica (semiconductores 2D y grafeno).

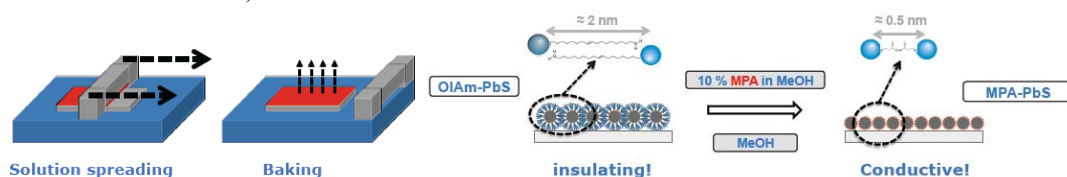
##### **AB.1. Puntos cuánticos (QDs) coloidales, capas y dispositivos basados en ellos**

La Óptica integrada (y compatible con Si, eventualmente) está en continua investigación de nuevos materiales capaces de proveer nuevas y más eficientes funciones ópticas. Para ello, la utilización de QDs coloidales formando capas compactas, polímeros transparentes y “*nanocomposites*” formados por ambos materiales, presentan aproximaciones muy interesantes. La utilización de polímeros como matriz permitiría la implementación de nuevos dispositivos fotónicos, debido a las facilidades tecnológicas que ofrecen los polímeros, como, por ejemplo, el poder depositarse en capas sobre una gran variedad de sustratos o el presentar propiedades litográficas (PMMA y SU8, principalmente). Asimismo, este tipo de materiales es especialmente útil para la implementación de guías de onda, ya que poseen unas bajas pérdidas de propagación en un gran rango de longitudes de onda (usualmente entre 400 nm hasta el infrarrojo), y un índice de refracción relativamente alto ( $n \sim 1.5-1.6$ ). Así, es posible realizar materiales activos basados en polímeros conteniendo QDs coloidales, como hemos demostrado en los últimos dos años y medio [1-5]. Los QDs coloidales presentan una emisión con un alto rendimiento cuántico a temperatura ambiente (10 – 90 %) [6], y se puede conseguir una gran gama de longitudes de onda de emisión sin más que controlar su tamaño o variar el material (CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, ...). Con los QDs hemos desarrollado *nanocomposites* de base polimérica (PMMA y SU8, por sus propiedades litográficas) para fabricación de guías de onda planas y lineales [1-5]; la luz guiada se puede además utilizar como sensor de temperatura [7], pero también como colectores solares fotoluminiscentes por guiado de luz [8], como proponemos en el presente proyecto. La ventaja de estas aproximaciones es la simplicidad de las técnicas de deposición que se pueden usar (*spin-* y *dip-coating*, *spray*, *Dr.Blading*, ...) y que el procesado del dispositivo se realiza en un solo paso. Su inconveniente es el contenido máximo de QDs en el polímero para permitir el guiado del haz de bombeo y el efecto de reabsorción de la luz emitida por los propios QDs [2]. Para superar estas limitaciones habría que utilizar QDs con una separación importante entre su longitud de onda de emisión y la longitud de onda asociada a su borde de absorción, lo que se puede conseguir con una estructura de tipo núcleo-corteza (core-shell), en la que la corteza tiene un volumen mucho mayor que el núcleo (donde se produce la emisión) y el borde de absorción lo determina el material que configura la corteza [8]. Otra limitación a superar es la dispersión homogénea de los QDs en el polímero. En esta línea se cuenta con la colaboración del grupo de síntesis de QDs núcleo/multi-corteza del Prof. Celso de Mello-Donaga (Universidad de Utrecht, Holanda). Por otra parte, dentro el marco del proyecto europeo NAVOLCHI hemos fabricado estructuras fotónicas expuestas sobre capas de oro con el fin de incrementar significativamente la longitud de propagación del polaritón de plasmón superficial que se propaga en la interfase dieléctrico-metal [9]. Este tema de trabajo es complejo, pero de gran interés, tanto en longitudes de onda del visible como del infrarrojo próximo, por sus aplicaciones potenciales en dispositivos para telecomunicaciones,

arquitecturas para sensores de alta sensibilidad y microscopía de alta resolución espacial (por debajo de la longitud de onda utilizada), entre las más importantes.

Otro de los temas tecnológicos en el que llevamos trabajando durante los últimos dos años es la preparación de películas delgadas de QDs coloidales o “sólidos de QDs” (de PbS y CdTe, por ahora), que serían tanto más conductoras cuanto menor fuese la distancia de separación entre los QDs debido a acoplamiento electrónico entre ellos [10]; con este tipo de tecnología se ha demostrado la fabricación de fotodetectores eficientes [11], además de células solares [12]. Durante este tiempo se ha optimizado la síntesis para obtener QDs de PbS (y otros) de tamaño y estabilidad adecuados, así como un tipo de QDs sin Pb, el Ag<sub>2</sub>S [16]; el segundo paso del proceso es el intercambio de los ligandos en síntesis de los QDs (oleato), que aseguran su estabilidad en disolución coloidal, por otros más cortos, como el MPA (ácido 3-mercaptopropiónico), para definir una conductividad apreciable en la capa [14]. Hasta la fecha hemos obtenido capas conductoras ( $\rho \approx 10^5 \Omega\text{cm}$ , una concentración de huecos superior a  $10^{15} \text{cm}^{-3}$  y una movilidad de éstos inferior a  $0.06 \text{cm}^2/\text{Vs}$ , estos últimos valores estimados de medidas de efecto Hall) relativamente estables en aire varias semanas, las cuáles se obtienen por el método “capa-a-capa”, que se basa en el intercambio del ligando largo que pasiva la superficie de los QDs coloidales (durante su síntesis) por un ligando más corto durante el proceso de deposición por spin-coating y, más recientemente, por Dr. Blade (ver ilustración del proceso capa a capa en Figura 1 -panel superior-). En las series de diodos fabricados con capas de QDs depositadas por Dr. Blade, se logra multiplicar, respecto a lo obtenido en series de diodos fabricados con capas depositadas por spin-coating, por un factor 10 los parámetros electro-ópticos (fotocorriente y tensión en circuito abierto superiores a  $1 \text{mA}/\text{cm}^2$  y a  $100 \text{mV}$  bajo iluminación a  $1550 \text{nm}$ ), siendo la responsividad de  $0.16 \text{A}/\text{W}$  para el máximo de absorción excitónica (sobre  $1600 \text{nm}$ ) Al mismo tiempo, es de destacar una fotocorriente máxima alcanzada de unos  $16 \text{mA}/\text{cm}^2$  (del orden de los valores máximos reportados en la literatura [12]) y tensiones en circuito abierto de hasta  $220 \text{mV}$ , bajo iluminación AM1 (figura 1/abajo). La eficiencia como célula solar estaría cercana al 1%, si bien es un valor mejorable si usáramos una arquitectura de célula solar más idónea [12-15]. (resultados comunicados oralmente en la 8ª Conf. "QDss 2014", 11-16 mayo, Pisa, Italia).

Una extensión avanzada de los conceptos de fotodiodo y fotoconductor es su combinación con efectos plasmónicos. De esta forma, se pueden incorporar nanopartículas metálicas para favorecer la captura de luz (como alternativa a una capa antireflectante, que es difícil de implementar en el estado actual de la tecnología) [17]. Para el caso exclusivo de los dispositivos fotoconductores se podría implementar una separación nanométrica entre electrodos, diseñados éstos como una nanoantena plasmónica [18]. Esta arquitectura tiene la ventaja de una enorme concentración de la luz incidente, tanto mayor cuanto menor sea la separación entre electrodos, pero los inconvenientes de su complejidad tecnológica, pues conlleva un área activa muy pequeña y una capacidad reducida de acoplamiento lateral de luz para óptica integrada. Una alternativa nuestra a este nanodispositivo sería el desarrollo de un fotoconductor con electrodos separados una distancia nanométrica, pero formando una guía plasmónica micrométrica metal-aislante-metal [19]. Este concepto, según nuestras simulaciones, permitiría detectar luz por incidencia vertical y lateral y tener una mayor área de captura de luz que el anterior (nanoantena de unas decenas de nm).



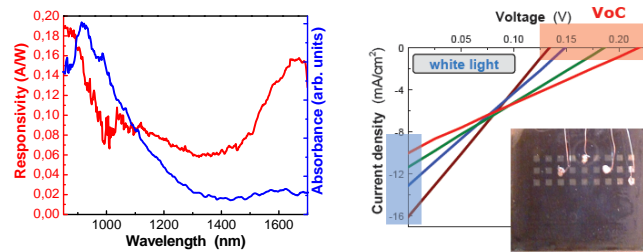


Figura 1

Por último, también es posible fabricar estructuras LED basados en QDs coloidales, lo que se ha conseguido con éxito usando varias arquitecturas y con una eficiencia presente muy cercana a la de los OLED [20]. La arquitectura QD-LED ha evolucionado a partir de estructuras de dos capas de polímero encerrando la capa de QDs a arquitecturas híbridas con inyectores de electrones/huecos de tipo inorgánico/orgánico, encerrando la capa de QDs, como la estructura ilustrada en la figura 2 (panel izquierdo). Recientemente se han reportado eficiencias cuánticas externas (EQE) de 1.7-1.8-0.22% para QD-LEDs en el rojo-verde-azul con valores de luminancia de 31.000-68.000-4.200 cd/m<sup>2</sup>, respectivamente, que son los valores más altos publicados para estos dispositivos [21], sin bien QD-VISION (empresa spin-off del MIT) llega a EQE = 18 % cerca del máximo teórico (20 %) usando un refinamiento de la estructura híbrida [22], la cual será punto de partida del presente proyecto para comparar con los resultados previos ya obtenidos en colaboración con el grupo del Dr. Henk Bolink (ICMOL, U. Valencia). La capa de QDs se ha depositado con la ilustrada en la Figura 1 (panel superior), pero usando QDs de tipo núcleo-corteza CdSe/ZnS emitiendo en torno a 600 nm con una eficiencia cuántica de un 37% en disolución coloidal y 25 % una vez formada la capa; ésta se deposita sobre ITO/PEDOT (actuando en este caso como inyector de huecos) y sobre ella un electrodo Be/Ag (inyector de electrones), una estructura test con la que se obtenía electroluminiscencia (panel derecho de la Figura 2).

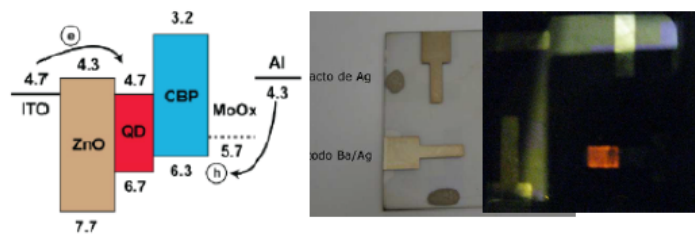


Figura 2

- [1] I. Suárez et al., *Photoluminescence wave-guiding in CdSe and CdTe QDs-PMMA nanocomposite films*, Nanotechnology 22, 435202 (2011).
- [2] H. Gordillo et al., *Polymer/QDs nanocomposites for wave-guiding applications*, Journal of Nanomaterials, Vol. 2012, Article ID 960201 (doi:10.1155/2012/960201), 1-9 (2012).
- [3] H. Gordillo et al., *Color tuning and white light by dispersing CdSe, CdTe and CdS in PMMA nanocomposite waveguides*, IEEE Photon. J. 5, 2201412 (12 pgs) (2013).
- [4] H. Gordillo et al., *Quantum-dot double layer polymer waveguides by evanescent light coupling*, IEEE/OSA J. of Lightwave Technol. 31, 2515-2525 (2013).
- [5] I. Suárez et al., *Efficient excitation of photoluminescence in a two-dimensional waveguide consisting of a QD-polymer heterostructure*, Optics Letters 39, 4692-4695 (2014).
- [6] V. I. Klimov, Los Alamos Science 28, 214 (2003).
- [7] A. Bueno et al., *Temperature sensor based on colloidal Quantum Dots - PMMA nanocomposite waveguides*, IEEE Sensors Journal 12, 3069-74 (2012).
- [8] F. Meinardi et al., Nature Photonics 8, 392-399 (2014).
- [9] S. Maier, *Plasmonics. Fundamentals and Applications*, Springer (2007).
- [10] J. Tang et al, Nature Materials 10, 765-771 (2011).

- [11] G. Konstantatos and E.H. Sargent, *Nature Nanotechnology* **5**, 391 (2010).  
[12] J. Tang et al., *Adv. Mater.* **22**, 1398 (2010); J. A. Chang et al., *Nano Lett.* **10**, 2609 (2010).  
[16] P. Jiang et al., *Chem. Mater.* **24**, 3–5 (2012).  
[17] F. Pelayo García de Arquer et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 043101 (2012).  
[18] M. C. Hegg and L. Y. Lin, *Opt. Exp.* **15**, 17163-17170 (2007).  
[19] L. Liu, Z. Han, and S. He, *Opt. Express* **13**, 6645–6650 (2005).  
[20] Y. Shirasaki et al., *Nature Photon.* **7**, 13 (2013); G. J. Supran et al., *MRS Bull.* **38**, 703 (2013).  
[21] L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, and P.H. Holloway, *Nat. Photonics* **5**, 543–548 (2011).  
[22] B.S. Mashford et al., *Nat. Photonics* **7**, 407 (2013).

## AB.2. Grafeno y Semiconductores 2D

Las dificultades encontradas para abrir un gap entre la banda de valencia y conducción del grafeno [1] -esto es, que adquiera propiedades semiconductoras- sin que las extraordinarias propiedades del grafeno semimetálico se vean mermadas [2], constituyen un obstáculo importante para la realización de transistores de efecto de campo y uniones funcionales para optoelectrónica sobre la base de materiales estrictamente bidimensionales (2D). Estos hechos han impulsado, en parte, un aumento del interés por parte de la comunidad científica sobre otros verdaderos semiconductores 2D basados en calcogenuros [3]. Estructuralmente, estos materiales se caracterizan por la existencia de interacciones débiles de tipo van der Waals entre capas, mientras que los átomos en las capas están unidos por enlaces de tipo covalente o iónico. Por la configuración estructural de estos calcogenuros, se ha conseguido aislar, mediante técnicas de exfoliación micromecánica -similares a las utilizadas para obtener grafeno- [4] u otras técnicas [5], muestras semiconductoras de una única o pocas capas atómicas de espesor. Entre estos semiconductores, los primeros materiales estudiados han sido los dicalcogenuros formados con Mo y W ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , y  $\text{WSe}_2$ ). Las capas 2D obtenidas han resultado poseer propiedades ópticas que difieren de las que posee el material volumínico de partida. De hecho, los dicalcogenuros de Mo y W son semiconductores de banda prohibida indirecta, mientras que sus capas 2D la tienen de tipo directo y presentan una intensa señal de fotoluminiscencia [6]. Estas características distintivas han permitido la fabricación de transistores de efecto de campo de alto rendimiento [4] y fotodetectores [7]. Por ejemplo, la estructura electrónica multivalle de una sola capa de  $\text{MoS}_2$  permite la ocupación selectiva de los valles degenerados por bombeo óptico utilizando luz polarizada circularmente [8], que se puede explotar para dispositivos vallerónicos y espintrónicos. Por otra parte, su naturaleza 2D (alta relación superficie/volumen) ha propiciado la aplicación de transistores basados en capas 2D de  $\text{MoS}_2$  como biosensores de pH [9]. Con estos antecedentes, no es sorprendente que la investigación en semiconductores 2D comenzara a extenderse a otros calcogenuros, como GaSe e InSe, sobre los que apenas hay publicados unos pocos trabajos. El GaSe y el InSe son semiconductores de banda prohibida directa con valores de  $\sim 2.05$  y  $\sim 1.25$  eV a temperatura ambiente [10 y 11], respectivamente. El InSe es un material atractivo por la posibilidad de preparar capas delgadas con alta calidad [12] y su aplicación en baterías de Litio [13] y células solares (con un máximo de eficiencia publicado del 11%) [14]. El GaSe ha sido el primer material reportado como obtenido en forma 2D, cuyo frente de absorción óptico podría llegar al UV cuando para un espesor de una monocapa [15]. Las primeras aplicaciones potenciales de GaSe e InSe 2D parecen seguir el camino trazado por otros calcogenuros, habiéndose utilizado con éxito como fotodetectores con una capacidad de respuesta y eficiencia cuántica excepcionales [16] e incluso con propiedades mecánicas destacables (alta flexibilidad) [17], así como transistores de efecto de campo de alto rendimiento [18]. La obtención reportada de capas 2D de InSe es muy reciente, en el que se evidencia la influencia del espesor de la capa de InSe en las propiedades del material, produciéndose un corrimiento al azul de 0.2 eV para el borde de absorción [19]. Nuestro trabajo reciente en este material refuerza estos resultados a través de medidas de microfotoluminiscencia y cálculos precisos de estructura de bandas [20], ver figura 3.

Más allá del campo de la ciencia básica, el fin último de la obtención de materiales 2D formados por planos atómicos aislados está dirigido a la posterior fabricación de heteroestructuras



combinando grafeno y otros materiales 2D para concebir nuevos dispositivos de propiedades todavía por descubrir. Para ello es fundamental la manipulación de láminas 2D, o bien su transferencia a un sustrato determinado (o su deposición directa, lo que es más complicado). El método más usado hasta la fecha es la exfoliación micro-mecánica, como en grafeno, por su gran la calidad y uniformidad de las capas, aunque sus dimensiones no suele ser mayor de unas decenas de micras. Recientemente, se ha reportado un método, conocido como unión anódica (*anodic bonding*) que permite preparar muestras de grafeno de alta calidad y de gran tamaño [21]. Este método está inspirado en la técnica utilizada para la unión de Si a un sustrato de Pyrex, mediante la cual, aplicando una diferencia potencial del orden del kV a una interfaz caliente de Pyrex/Si se favorece la ligadura entre los materiales en contacto a través de la formación de enlaces químicos en la interfase [22]. Este método ha sido aplicado con éxito no solo en grafeno, sino también en otros materiales 2D como el MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, GaSe y GaS [23], obteniéndose muestras de área mucho más extensa que por exfoliación micromecánica. También se ha utilizado recientemente la dispersión directa de semiconductores 2D (y otros materiales) por ultrasonidos en disolventes comunes [24], método que se puede explotar para la preparación de heteroestructuras basadas en dos o más semiconductores 2D (+ grafeno, eventualmente).

-----

- [1] F. Wang, *et al.*, Nano Lett. 13, 4827 (2013). [2] K. S. Novoselov, *et al.*, Science 306, 666 (2004).  
 [3] Q. H. Wang *et al.*, Nature Nanotech. 7, 699 (2012); A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature 499, 419 (2013).  
 [4] Y. Zhang *et al.*, Nano Lett. 12, 1136 (2012); D. Braga *et al.*, Nano Lett. 12, 5218 (2012).  
 [5] K. K. Liu, *et al.*, Nano Lett. 12, 1538 (2012); A.L. Elias, *et al.*, ACS Nano 7, 5235 (2013).  
 [6] S. Tongay, *et al.*, Nano Lett. 12, 5576-5580 (2012).  
 [7] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis, Nature Nanotech. 8, 497 (2013).  
 [8] K. F. Mak *et al.*, Nature Nanotech. 7, 494 (2012); H. Zeng *et al.*, Nature Nanotech. 7, 490 (2012).  
 [9] D. Sarkar, *et al.*, ACS Nano 8, 3992 (2014).  
 [10] M. Gauthier *et al.*, Phys. Rev. B 40, 3837 (1989). [11] J. Camassel *et al.*, Phys. Rev. B 17, 4718 (1978).  
 [12] J. F. Sanchez-Royo, *et al.*, J. Appl. Phys. 90, 2818-2823 (2001).  
 [13] C. Julien and M. Balkanski, Appl. Surf. Sci. 48-49, 1-11 (1991).  
 [14] J. Martinez-Pastor, A. Segura, J. L. Valdes, and A. Chevy, J. Appl. Phys. 62, 1477-1483 (1987).  
 [15] D. V. Rybkovskiy, Phys. Rev. B 84, 085314 (2011). [16] S. Lei *et al.*, ACS Nano 8, 1263 (2014).  
 [17] S.R. Tamalampud, Nano Lett. 14, 2800 (2014). [18] D. J. Late, *et al.*, Adv. Mater. 24, 3549 (2012).  
 [19] G. W. Mudd, *et al.*, Adv. Mater. 25, 5714-5718 (2013).  
 [20] J. F. Sánchez-Royo *et al.*, *Electronic structure, optical properties and lattice dynamics in atomically thin Indium Selenide flakes*, Nano Research, DOI: 10.1007/s12274-014-0516-x, online (2014).  
 [21] A. Shukla, *et al.*, Solid State Comm. 149, 718 (2009).  
 [22] G. Wallis & D. Pomerantz, J. Appl. Phys. 40, 3946 (1969). [23] K. Gacem *et al.*, Nanotech. 23, 505709 (2012).  
 [24] J. N. Coleman, *et al.*, Science 331, 568 (2011).

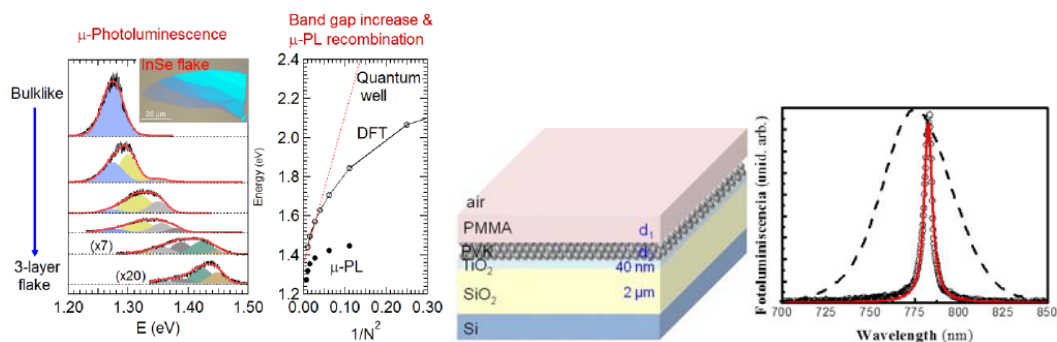


Figura 3

### AB.3. Perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= Cl, I, Br)

Los haluros organometálicos del tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X = Cl, Br, I), también conocidos como perovskitas (por su fase cúbica, si bien a temperatura ambiente no lo son), han abierto grandes expectativas en los últimos dos años por su excepcional rendimiento como capas absorbentes en células solares [1], pues tan solo con capas de un espesor de unos 300 nm se pueden conseguir rendimientos y tensiones en circuito superiores al 15 % y a 1 V, respectivamente. Estos haluros organometálicos exhiben ciertas propiedades electrónicas y ópticas de gran interés para la tecnología optoelectrónica, si bien han sido poco estudiadas hasta la fecha. Así, la estructura de bandas del  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  se ha calculado para su fase tetragonal (fase ferroeléctrica) a temperatura ambiente, por “Density Functional Analysis” [2], corroborando que las masas efectivas de electrones y huecos ( $0.23m_0$  y  $0.29m_0$ , respectivamente) son muy similares y pequeñas [3], resultado que es consistente con algunos de los resultados experimentales y con la propiedad de transporte ambipolar en este material. Su transición óptica fundamental, típicamente observada sobre 1.57 eV, está asociada al punto R de la primera zona de Brillouin, mientras que la siguiente transición se sitúa en el punto M a unos 2.5 eV. Por otra parte, desde el punto de vista de la dependencia espectral coeficiente de absorción se puede decir que [4]: i) posee un borde de absorción abrupto con valores igual o superiores al de otros semiconductores de gap directo, pero cristalinos; ii) para  $E < E_g$  se observa una cola de Urbach, variación exponencial con una energía característica  $\approx 15$  meV, que indicaría un grado de desorden estructural tan bajo como el del GaAs monocristalino (los materiales energía de Urbach pequeña dan lugar a los valores más bajos de  $E_g/q - V_{OC}$  en células solares); iii) la cola de absorción exponencial de Urbach se puede medir hasta más de cuatro décadas, lo que sugiere una concentración de niveles profundos no detectable ópticamente. En este tipo de perovskitas se puede concluir que los defectos puntuales que aparecen son más superficiales (probablemente debido a su escasa interacción con los orbitales orgánicos) que en otros semiconductores con banda prohibida similar y que las fronteras de grano (se ha trabajado en capas policristalinas) tampoco generan estados localizados en su banda prohibida, por lo que se puede decir que sus propiedades ópticas y eléctricas son muy similares a las de un monocristal semiconductor de gran pureza. Otra de sus propiedades ópticas de interés tiene que ver con su baja constante dieléctrica a frecuencias ópticas en la fase tetragonal (por encima de 162 K), que da lugar a una energía de enlace excitónica del orden de 5 meV [5], lo que explicaría una alta proporción de pares-electrón hueco en comparación a la población de excitones en equilibrio térmico a 300 K [6]. Además existe ya alguna publicación muy reciente relativa al altísimo rendimiento de su emisión óptica ( $> 70$  %) [7], que estaría asociada a la recombinación de portadores (no excitónica) a potencias de excitación suficientemente elevada. Esta alta eficiencia cuántica hace que se pueda observar emisión estimulada en láminas de perovskita depositada sobre una estructura de espejos de Bragg (formando una microcavidad vertical con una capa de Au por encima de la perovskita) [7], lo que hace prever un inminente despegue de trabajos de investigación relativos a sus aplicaciones en fotónica, como las que proponemos abordar en el presente proyecto. En este sentido, ya acaba de aparecer la primera publicación relativa a LEDs basados en estas perovskitas híbridas con emisión en tres longitudes de onda, siendo máxima para el infrarrojo usando  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  con  $13.2 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2}$  a una densidad de corriente de  $363 \text{ mA cm}^{-2}$ , con eficiencias cuánticas externas e internas de 0.76 y 3.4 %, respectivamente [8]. La arquitectura usada no es todavía óptima, pero es previsible una gran mejora en trabajos ulteriores.

Por nuestra parte, cabe destacar que ya hemos conseguido amplificación en guías ópticas de lámina delgada de tipo bicapa perovskita/PMMA sobre Si/SiO<sub>2</sub>, en donde la capa de polímero superior permite el guiado del bombeo óptico a 405/533 nm, así como de la fotoluminiscencia de la perovskita (con una tasa de pérdidas despreciable en comparación a la capa de PMMA), como se muestra en la figura 3 (en el panel central se presenta un esquema de la estructura fotónica y en el panel derecho los espectros de fotoluminiscencia espontánea y señal amplificada) en la que observamos amplificación en torno a 780 nm (círculos y ajuste

Lorentziano en línea roja), muy cerca del máximo de emisión espontánea (línea discontinua), con una anchura de línea de 5-10 meV para potencias de bombeo por encima de la umbral, en torno a 0.3  $\mu$ J, ambos valores muy similares a los obtenidos en la Ref. 7 (en estructuras de reflectores de Bragg para emisión vertical). Este trabajo preliminar está muy avanzado (se han determinado los espesores óptimos de perovskita y PMMA para dar lugar al máximo de amplificación y las figuras de mérito del dispositivo). Si a las propiedades ópticas y aplicaciones previstas señaladas arriba, añadimos que este tipo de perovskitas deformadas (fase tetragonal) son materiales ferroeléctricos (polarización permanente compatible con una deformación del cristal) [13], podemos prever más aplicaciones de interés en el campo de la conversión de energía (efecto piezoeléctrico superpuesto al fotovoltaico), la fotónica integrada (moduladores ópticos) lineal y no-lineal (nuevos tipos de dispositivos), por lo que las propiedades ópticas y electro-ópticas lineales y no-lineales más básicas será también uno de los ejes de los objetivos específicos (aplicaciones) planteados para estos materiales.

-----

- [1] I. Chung et al., *Nature* 485, 486 (2012); M.M. Lee et al., *Science* 338, 643 (2012); J. Burschka et al., *Nature* 499, 316 (2013); M.Z. Liu et al., *Nature* 501, 395 (2013); G.C. Xing et al., *Science* 342, 344 (2013).  
[2] G. Giorgi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 4213 (2013). [3] J. Feng & B. Xiao, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1278 (2014).  
[4] S. De Wolf et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1035 (2014).  
[5] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan, *J. Phys. Chem. C* 118, 11566 (2014).  
[6] T. J. Savenije et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2189 (2014).  
[7] F. Deschler et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1421 (2014).  
[8] Zhi-Kuang Tan et al., *Nature Nanotech.* 9, 687 (2014). [9] C. C. Stoumpos et al., *Inorg. Chem.* 52, 9019 (2013).

#### AB.4. Electroodos basados en óxidos nanoestructurados y grafeno

Desde el “redescubrimiento” del ZnO a finales de los 90, es difícil pensar en un semiconductor que haya dado lugar a dominios de investigación tan diversos y rápidamente crecientes, particularmente en forma de nanohilos, que se pueden conseguir por métodos de crecimiento muy diversos, así como diferentes aplicaciones, como nanoláseres [1], sensores químicos [2] y células solares [3]. El control preciso de los puntos de nucleación permite la posibilidad de preparar matrices ordenadas de nanohilos [4], lo que permitiría su aplicación para pantallas LED y memorias. Las capas delgadas (o capas para nucleación de nanohilos) y nanohilos de ZnO se pueden preparar por una gran variedad de métodos, siendo la electrodeposición [5] y sol-gel [6] los que se seguirán en el presente proyecto; las capas delgadas también se podrían formar por vía húmeda a través de disoluciones coloidales de nanopartículas de ZnO. Con estos métodos se pueden realizar superficies extensas con una distribución desordenada de nanohilos o bien usar técnicas de impresión por inyección para realizar patrones de dimensiones nanométricas o abrir ventanas en un sustrato usando litografía UV o de haz de electrones previo a la deposición química/electroquímica de los electrodos. De esta forma se podrían definir dispositivos micrométricos o, en el límite, nanohilos aislados, así como matrices ordenadas, dependiendo de la aplicación: electrodos de gran superficie activa para optoelectrónica (dispositivos fotovoltaicos y emisores), separación de agua, fotocatalisis y sensores, entre otras. Nuestro equipo ya ha realizado diferentes estudios sobre ZnO [7-9] para mejorar el posterior funcionamiento de los distintos dispositivos, así como producir tratamientos de recocido en diferentes atmosferas e introducir dopantes (In, Ga y Al) para controlar las características eléctricas. Estas técnicas también se podrían aplicar para otros óxidos (NiO, por ejemplo). Una derivación de gran interés dentro de esta línea es el crecimiento de nanohilos de ZnO directamente sobre un electrodo de grafeno, que podría conducir a electrodos transparentes con mejor conductividad eléctrica y mejor emisión de campo y propiedades capacitivas [10]. Una derivación de gran interés dentro de esta línea es el crecimiento de nanohilos de ZnO directamente sobre un electrodo de grafeno, que podría conducir a electrodos transparentes con



mejor conductividad eléctrica y mejor emisión de campo y propiedades capacitivas [10,11]. La deposición electroforética (EPD) se emplea para fabricar la película grafeno sobre el vidrio a partir de dispersiones acuosas de óxido de grafito exfoliado (GO) aislante [12]. Este método se prefiere a otros tales como deposición química de vapor [13], puesto que requieren procesos complicados y bastante tiempo para transferir al grafeno sobre los sustratos más deseables, y la deposición uniforme sobre grandes áreas pueden ser complicada por EPD. La propiedad más atractiva de GO es su contenido de grupos que contienen oxígeno. Aunque se han realizado numerosos esfuerzos para eliminar estos grupos con el fin de recuperar la estructura conjugada, la meta final todavía está lejos, por lo tanto, esto hace que la reducción de GO sea un tema clave. Es posible estudiar el efecto de la reducción mediante EPD de materiales GO (GO reducida se denota con RGO) con diferentes contenidos de oxígeno funcionalizado sobre las propiedades de la película depositada, la cual se utilizará en futuras aplicaciones. Entre los métodos de fabricación de nanoestructuras de ZnO, el enfoque de deposición electroquímica se ha convertido en popular gracias a sus ventajas, incluyendo simplicidad, bajo costo, y el rápido crecimiento a baja temperatura [9,14]. Además, el depósito de RGO por electroforesis puede ser un método de gran impacto por su sencillez y la posibilidad de incrementar el control del crecimiento de las nanocolumnas de ZnO sobre [11].

- 
- [1] M.H. Huang et al., Science 292,1897(2001). [2] Q.Wan et al., Appl. Phys. Lett. 84, 3654 (2004).  
[3] N. Lau et al., Nature Materials 4, 455 (2005). [4] M.J. Zheng et al. Chemical Physics Letters 363, 123 (2002).  
[5] M. Izaki, J. Electrochem. Soc. 146, 4517 (1999). [6] M.H. Mamat et al., Materials Letters 64, 1211 (2010).  
[7] M.A. Hernández-Fenollosa et al., Role of precursors on morphology and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis, Thin Solid Films 16, 1622 (2008).  
[8] M.D. Tolosa, J. Orozco, L.C. Damonte, M.A. Hernández-Fenollosa, ZnO Nanostructured Layers Processing with Morphology Control by Pulsed Electrodeposition. J. Electrochem. Soc. 158, 452 (2011).  
[9] M.D. Tolosa, L. C. Damonte, H. Brine, H. J. Bolink and M. A. Hernández-Fenollosa, Nucleant layer effect on nanocolumnar ZnO films grown by electrodeposition, Nanoscale Res. Lett. 8, 135 (2013).  
[10] J.O. Hwang et al., J. Mater. Chem. 21 (2011) 3432–3437.  
[11] M.D. Tolosa, D. Pullini, D. Busquets, M. Alajami, M.A. Hernandez-Fenollosa, A. Pruna, , Electrosynthesis of ZnO on transparent electrochemically-deposited graphene electrodes for optoelectronic devices, Enviado.  
[12] R. Ishikawa et al., Journal of Physics: Conference Series 352, 012003 (2012).  
[13] S. Bae et al., Nature Nanotechnology 5, 574 (2010). [14] D. Pullini et al., J. Electrochem. Soc. 159 E45 (2012).

### **MODELIZACIÓN DE ESTRUCTURAS FOTÓNICAS/PLASMÓNICAS (pilar C)**

Este es el pilar teórico del proyecto y será de especial relevancia para las tareas 3.1-3.3, pues se basa en imaginar y desarrollar nuevos conceptos y estructuras fotónicas y/o plasmónicas, que se puedan llevar a la práctica usando nuestros nanomateriales y capacidades de fabricación (o a través de nuestros colaboradores más cercanos: Dr. José Marqués Hueso en la Universidad Heriot Watt, quien participa en el equipo de trabajo del subproyecto 1, el Dr. Gilhem Almuneau del LAAS de Toulouse y el Dr. Aitor Postigo del Instituto de Microelectrónica de Madrid), así como dar soporte en estructuras más convencionales, cuando así se requiera. Una de las herramientas principales para desarrollar conceptos fotónicos/plasmónicos será la resolución de las Ecs. de Maxwell por diferencias finitas usando el paquete de software COMSOL, para luego realizar un diseño apropiado que se habrá de pasar a fabricación, teniendo en cuenta materiales y parámetros realistas. Las nanoestructuras metálicas se pueden fabricar a partir del grabado nanométrico de un polímero previo a la deposición de una capa metálica (método lift-off), o bien usando nuestro método de recrecimiento metálico sobre un patrón desarrollado por litografía (haz de electrones, con la generación simultánea de nanopartículas metálicas) con nuestros nanocomposite metal-polímero que actuaría de semilla [1]. La interacción entre estos

patrones metálicos y la luz conduce a la oscilación colectiva de la densidad de carga electrónica localizada en la superficie de metal, conocida como resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR). La energía de estos plasmones depende del tamaño, geometría y composición (Al, Ag, Au) de las nanoestructuras, así como del medio dieléctrico que los rodea y se diseñan para sensores ópticos [ver nuestras Refs. 2 y otras en su interior], entre otras aplicaciones. Las propiedades ópticas de las nanoestructuras metálicas se pueden modelizar en la mayor parte de los casos mediante el uso de métodos numéricos, tales como la aproximación de dipolos discretos, elementos finitos o diferencias finitas en el dominio del tiempo [4]. De esta manera, se han desarrollado estructuras periódicas de nanoestructuras metálicas usando nanovarillas como elemento antena, que posteriormente se han fabricado con nuestro método de recrecimiento (ver en Figura 4 un patrón periódico de nanorectángulos de unas  $15 \times 30 \text{ nm}^2$  grabado por e-Beam Lithography con una resina con precursor de Ag y detalle de su posterior recrecimiento) [1]. Como se comentó en el apartado AB.1, los conceptos plasmónicos también pueden conducir a la mejora de fotodetectores y células solares, bien por captura de luz usando nanopartículas que la dispersan, bien por concentración del campo electromagnético en una nano-guía metal-dieléctrico-metal.

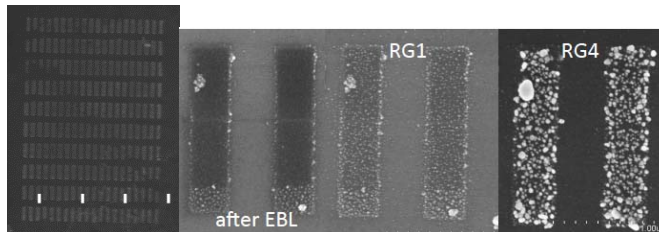


Figura 4

Por otra parte, alta intensidad que puede alcanzar el campo electromagnético de un SPP (plasmón polaritón de superficie) en las cercanías de un metal determina de forma natural la posibilidad de que se evidencien efectos no lineales. Si la interfase en la que se propaga el SPP está formada por un metal y un dieléctrico con no linealidad Kerr, la propia propagación del SPP se modifica a lo largo de la superficie como consecuencia de la no linealidad del dieléctrico. Se sabe que la constante de propagación del SPP pasa a ser dependiente de su propia amplitud, esto es, soluciones SPP propagantes conocidas como *plasmones no lineales* [5]. En el contexto de nanoestructuras plasmónicas, en las que el confinamiento electromagnético ocurre a escala nanométrica, es incluso más natural esperar una gran variedad de efectos no lineales. El ámbito de la *plasmónica no lineal* es amplio y contempla múltiples efectos, estructuras y materiales [6]. Una de las características definitorias de los SPP es la peculiaridad de su excitación, que requiere de mecanismos adicionales mediante prismas por reflexión total frustrada, redes de Bragg y otras (siempre mecanismos de acoplamiento lineales). Recientemente, hemos propuesto un mecanismo de excitación de SPPs basado exclusivamente en efectos no lineales [7]. Este mecanismo se fundamenta en un nuevo concepto de excitación resonante no lineal que puede aparecer en estructuras Metal/Dieléctrico/Kerr (MDK), denominado soliplasmón. El soliplasmón es un estado ligado formado por un SPP que se propaga en la interfase Metal/Dieléctrico acoplado resonantemente a un solitón espacial que se propaga en el medio Kerr en paralelo a la interfase metálica y presenta intrínsecamente una naturaleza distinta a otros medios de excitación previos basados en acoplamientos lineales. El nuevo concepto de excitación no lineal mediante soliplasmones se espera que permita grados de control del SPP novedosos aún por explorar. El concepto de soliplasmón se ha validado por resolución directa numérica de las ecs. de Maxwell no lineales [8] y utilizando un método variacional [9].

[1] R. Abarques et al., *Proc. SPIE 8682*, Advances in Resist Materials and Processing Technology XXX, 86820X (8 pgs) (2013). Método patentado (ver Cvitaes).

- [2] R. Abargues et al., *Plasmonic optical sensors printed from Ag-PVA nanoinks*, J. Mater. Chem. C (Materials for optical and electronic devices) **2**, 908-915 (2014); R. Gradess et al., *Localized Surface Plasmon Resonance sensor based on Ag-PVA nanocomposite thin films*, J. Materials Chemistry **19**, 9233 - 9240 (2009).
- [4] R. Esteban et al., Nature Comm. **3**, 1 (2012). [5] G. I. Stegeman et al., J. Appl. Phys. **58**, 2453 (1985).
- [6] M. Kauranen & A. V. Zayats, *Nonlinear plasmonics*, Nature Photon **6**, 737-748 (2012).
- [7] K.Y. Bliokh, Y.P. Bliokh & A. Ferrando, *Resonant plasmon-soliton interaction*, Phys. Rev. A **79**, 041803 (2009).
- [8] A. Ferrando et al., *Variational theory of soliplasmon resonances*, J. Opt. Soc. Am. B **30**, 2507 (2013).
- [9] C.Milián et al., *Soliton-plasmon resonances as Maxwell nonlinear bound states*, Opt.Lett.**37**, 4221(2012).

## **C2.2. Objetivos generales y específicos del proyecto coordinado**

El **objetivo central** del proyecto OPTONANO es:

"Contribuir a la consecución de diversos retos sociales, principalmente en el ámbito de la energía y la sostenibilidad medioambiental, mediante el desarrollo y fabricación de elementos y dispositivos optoelectrónicos, así como conceptos fotónicos/plasmónicos que, aplicados sobre ciertos materiales, puedan dar servir como base para futuros dispositivos optoelectrónicos y sensores. En el marco de este objetivo, los desarrollos propuestos se llevarán a cabo con varios tipos de nanomateriales avanzados, que han tenido recientemente un gran impacto en la comunidad internacional (destacamos los puntos cuánticos coloidales, semiconductores 2D y haluros organometálicos). En el apartado C3 se describen con más detalle los retos en los que se enmarcan los resultados esperados, así como las tecnologías facilitadoras usadas".

Los **objetivos específicos** del proyecto coordinado los podemos agrupar en tres bloques principales, siendo el bloque 1 de carácter más aplicado y definido, porque buena parte de las hipótesis de partida ya se han validado (apartado AB1) a través de los resultados preliminares disponibles, si bien se proponen otras líneas de mejora (electrodos en apartado AB4); en el bloque 2 se dispone de algunos resultados preliminares sobre una estructura de emisión vertical y de LED basados en puntos cuánticos, pero nuestra experiencia en este último tema (LEDs) es más limitado y nuestra meta será, partiendo de la arquitectura más simple e idónea, mejorar los procesos y la reproducibilidad de los dispositivos, antes de hacer cambios sustanciales en su arquitectura. El bloque 3 es el de carácter más básico, pero cuyos resultados serían mucho más novedosos y de mayor impacto científico-técnico, pues contiene los estudios más básicos sobre (i) los haluros organometálicos (propiedades ópticas lineales y no lineales), así como su posible aplicación como medio de ganancia en nuevos tipos de dispositivos plasmónicos, (ii) los semiconductores 2D (deposición por unión anódica, propiedades ópticas y electro-ópticas, heteroestructuras) y acoplamiento de luz en el plano a través de estructuras fotónicas. Finalmente, el último objetivo de este tercer bloque contiene el estudio teórico para la definición de algunos tipos de metasuperficies, así como su implementación tecnológica, de interés para sensores, entre otras aplicaciones.

En resumen la consecución de los objetivos específicos lleva al desarrollo de los siguientes elementos, dispositivos, sensores y conceptos:

- 1. Fabricación de elementos y dispositivos para tecnología fotovoltaica.**
  - 1.1. Células solares y fotodetectores multi-unión con capas de puntos cuánticos.
  - 1.2. Efectos plasmónicos en dispositivos fotovoltaicos.
  - 1.3. Colectores solares basados en puntos cuánticos dispersados en polímero.
- 2. Elementos y Dispositivos emisores de luz visible/NIR.**
  - 2.1. Láseres basados en estructuras de emisión vertical (bombeo óptico).
  - 2.2. LEDs basados en capas de puntos cuánticos (y perovskitas).
- 3. Nuevos conceptos en fotónica/plasmónica para dispositivos y sensores.**
  - 3.1. Propiedades ópticas básicas de los haluros organometálicos: dispositivos plasmónicos.
  - 3.2. Fotónica basada en semiconductores 2D.
  - 3.3. Metasuperficies basadas en nanoestructuras metálicas.

Estos objetivos identificarán también cada grupo de tareas propuestas para alcanzarlos, según se recogen en el apartado siguiente.

Dentro del contexto de los objetivos general y específicos del proyectos, los objetivos específicos de cada subproyecto son los siguientes:

#### **Objetivos específicos del subproyecto 1:**

- Contribuir a la consecución de los Retos marcados en el proyecto coordinado, mediante la aplicación de metodologías de procesado húmedo (spin-coating, DrBlade, Spray-CVD, Electrodeposición) para la formación de capas de óxidos, puntos cuánticos y de haluros organometálicos, como base para la fabricación de los dispositivos propuestos en los objetivos 1-2. *Será responsable el IP del subproyecto.*

- Desarrollo de nuevas metodologías de procesado de semiconductores 2D (unión anódica, intercalación iónica) para la obtención de láminas de tamaños superiores a los obtenidos mediante exfoliación mecánica y heteroestructuras de dos o más tipos de semiconductores 2D (o grafeno), como base para elaborar pruebas de concepto de dispositivos fotónicos (láseres de emisión vertical y estructuras de cristal fotónico) y electro-ópticos (fotodetectores). *Será responsable el co-IP: Juan F. Sánchez Royo.*

- Definición de nuevos conceptos en plasmónica que conduzcan a nuevos sistemas/dispositivos de interrogación por luz, como las metasuperficies metálicas o la generación de soliplasmones (se intentará validar con los haluros organometálicos), así como elaborar interfaces fotónicas/plasmónicas para acoplar/extraer luz de los semiconductores 2D. *Será responsable el co-IP: Juan F. Sánchez Royo.*

- Contribuir al conocimiento de las propiedades ópticas de los nanomateriales activos propuestos en este proyecto (QDs aislados, semiconductores 2D y haluros organometálicos) mediante el uso de técnicas de micro-espectroscopía óptica avanzada (confocal y de campo cercano) para obtener información a escala micro y nano. *Será responsable el IP del subproyecto.*

#### **Objetivos específicos del subproyecto 2:**

- Contribuir a la consecución de los Retos marcados en el proyecto coordinado, mediante la aplicación de metodologías de caracterización y procesado a nanoescala y en algunos casos a escala atómica, de haces de electrones e iones, desarrolladas por el equipo investigador en la última década, con relevante impacto científico-tecnológico y éxito internacional en la transferencia de resultados. *Será responsable el IP del subproyecto.*

- Generar conocimiento y metodologías avanzadas de caracterización, procesado y fabricación para los nanomateriales, elementos, dispositivos y sensores objeto del presente proyecto, para su transferencia al mercado en forma de patentes y empresas de base tecnológica. *Será responsable el IP del subproyecto.*

### **C2.3. Plan de trabajo, metodología e implementación**

#### **C2.3.1. Metodologías, infraestructuras, personal**

##### Subproyecto 1

Juan P. Martínez Pastor (JPMP, dispositivos, caracterización óptica-eléctrica), Juan Francisco Sánchez Royo (JFSR, XPS, Semiconductores 2D), Mari Ángeles Hernández Fenollosa (MAHF, Sputtering, PECVD, Electrodeposición, ZnO y ZnO/grafeno), Albert Ferrando Cogollos (AFC, Soliplasmón), Carlos Zapata Rodríguez (CZR, Ondas de Superficie y Metasuperficies), Juan José Miret Marí (JJMM, OS y Metasuperficies), Vadlimir Chyrvony (VC, Plasmónica, captura de luz y colectores fluorescentes), Rafael Abargues López (RAL, polímeros multifuncionales para litografía y colectores fluorescentes), Pedro Javier Rodríguez Cantó (PJRC, puntos cuánticos y capas), Isaac Suárez Álvarez (ISA, guiado de luz y amplificación), Guillermo Muñoz Matutano (GMM, micro-espectroscopía óptica), José Marqués Hueso (JMH, litografía con haz de electrones), Mauro Brotons Gisbert (MBG, caracterización grafeno y semiconductores 2D), Alberto Maulu (AM, síntesis puntos cuánticos, capas y fotodetectores/células), Mattia Signoreto (MS, guiado plasmónico de luz).



Las líneas metodológicas principales e hipótesis de partida sobre preparación de capas y dispositivos se han bosquejado en el apartado 2.1, aunque en el caso teórico se han particularizado en las tareas correspondientes (sección siguiente). Los aspectos metodológicos más concretos o técnicas de trabajo se listan abajo, asociado a la infraestructura y equipamiento propio del equipo de investigación, al que hay que añadir el acceso al Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de nuestra universidad, así como las colaboraciones más importantes y definidas para el proyecto, relativas a fabricación de dispositivos y que se han señalado arriba (UJI-Castellón, LAAS-Toulouse, U. Heriot Watt, IMM-Madrid). Además, JPMP ha participado en la solicitud de una red de excelencia liderada por el Prof. Bisquert de la UJI y en la que participa también el grupo del Dr. G. Konstantatos del ICFO, experto en células solares y fotodetectores basados en capas de puntos cuánticos, con quien se espera intercambiar información en esta línea en los próximos años. Por otra parte, el Prof. C. Zapata le ha sido concedido un proyecto Explora (para todo el 2015) con el que el equipo teórico del presente proyecto podrá empezar ya a trabajar en algunas estructuras basadas en Ondas de Superficie con las que discutir su implementación experimental.

#### TÉCNICAS DE FABRICACIÓN

- SPUTTERING UHV y EVAPORADOR térmico (Sala gris), para deposición de metales (Au, Al, Ag, Cr,...), semiconductores/aislantes (ZnS, LiF) y óxidos (SiO<sub>2</sub>, ITO, ZnO).
- EQUIPOS DE FABRICACIÓN (Sala gris): Litografía e-beam Raith50 para obleas de 3", dos Alineadoras para fotolitografía UV (MJB4 y MJB3 Süss-Microtec), Spinner Süss-Microtec, banco químico, DrBlade, Cámara de guantes. Estas técnicas se usarán para preparar capas de puntos cuánticos y de polímeros/resinas multifuncionales y patronado para los dispositivos a desarrollar en el proyecto.
- LABORATORIO DE QUÍMICA para síntesis de nanopartículas metálicas y semiconductoras (puntos cuánticos), así como su dispersión en polímeros y resinas litográficas multifuncionales (banco químico propio y laboratorio I+D empresa spin-off Intenanomat SL).
- Equipo RTP (RAPID THERMAL PROCESSOR hasta 1200°C) y SprayCVD AnnealSys (Sala gris), para deposición de capas (se usará para el caso de los haluros organometálicos).
- Equipo PECVD hasta 450 °C (Sala gris) con precursores líquidos, para deposición de capas SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>.
- Equipo de ELECTRO-DEPOSICIÓN (en Univ. Politécnica de Valencia, UPV), potenciostato de la casa AUTOLAB, model PGSTAT 302N, para deposición de capas y nanohilos de ZnO.
- Equipo PECVD (en UPV) con gases precursores parcialmente ionizados (SiH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>) para el crecimiento de capas nanoestructuradas de Si.

#### CARACTERIZACIÓN

- XPS: sistema ESCALAB210 (presión de trabajo a 10<sup>-10</sup> mbar) de VG scientific, con fuente de rayos-X de doble ánodo Mg/Al, lámpara UV y analizador hemisférico, además de un cañón de Ar para limpieza de la superficie de la muestra, cañón de evaporación de metales. Se realizará espectroscopia de fotoemisión de la superficie de las capas preparadas con los nanomateriales del proyecto.
- TÉCNICA DE MICRO-ESPECTROSCOPIA ÓPTICA CONFOCAL (4-300K) bajo excitación láser (Ti:zafiro 700-1000 nm, He-Ne y varios láseres de diodo a 405, 635, 780, 810, 980 nm) y detección multicanal: 350-1050 nm (dos Si-CCD de bajo ruido, Andor) y 900-1650 nm (PDA de InGaAs de 512 pixels, Andor). Cada detector multicanal tiene su propio espectrógrafo (doble de 300 mm de focal y simple de 500 mm de focal, respectivamente, ambos de la casa Acton-Research). Esta técnica se usará para el análisis de las propiedades ópticas de puntos cuánticos a nivel aislado, de los semiconductores 2D, de las capas de haluros organometálicos y microcristales aislados de éstos, de las estructuras fotónicas basadas en éstos y de la reflectividad/transmisión de los píxeles de algunas metasuperficies.
- FOTOLUMINISCENCIA RESUELTA EN TIEMPO con resolución de hasta 10 ps (dependiendo del detector). Longitudes de onda para excitación pulsada: 405-780-830-940 nm (láseres de diodo pulsados con anchuras de algunas decenas de ps), 700-1000 nm (Ti:zafiro

Coherent Mira 900D), 1100-1550 nm (OPO bombeado por Ti:zafiro pulsado a 800 nm). Sistema de detección multicanal: 400-1200 nm Streak Camera (cátodo S1 enfriado). Sistema de detección monocanal: Fotodiodos de avalancha en modo Geiger con más de 80 % de eficiencia cuántica en el rango 400-1050 nm, APD de InGaAs con 15 % de eficiencia cuántica en 1000-1650 nm y PMT extendido con 3 % de eficiencia cuántica (1000-1600 nm); estos detectores se usan para conteo de fotones con una tarjeta TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting), con el que podemos conseguir resolver tiempos de vida del orden de unos 100 ps. Estas técnicas se pueden usar a través de un sistema de excitación/colección estándar o bien a través del microscopio confocal, por lo que es la herramienta complementaria para el análisis de la dinámica de recombinación en las capas preparadas, así como determinar su origen microscópico.

- **TÉCNICA DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE BARRIDO EN CAMPO CERCANO (SNOM).** Este microscopio consta de una mesa de desplazamiento piezoeléctrica XYZ y su electrónica de control para movimiento inercial (5 mm) y continuo (10  $\mu$ m), de la casa Attocube GmbH, un cabezal que contiene el sensor de fuerza lateral (Attocube GmbH) basado en una horquilla de cuarzo que sujeta la punta de fibra óptica y una electrónica de control de aproximación y barrido (tipo AFM, casa Nanotec SL). La técnica, combinada con los sistemas de excitación/detección listados arriba servirían para completar el análisis óptico realizado con microscopía confocal en capas de haluros organometálicos (y microcristales aislados de éstos), principalmente.
- **MONTAJES EXPERIMENTALES** de microfotónica para la caracterización óptica de dispositivos fotónicos/plasmónicos, donde se dispone de un sistema basado en un microscopio invertido con mesa piezoeléctrica y otro de caracterización de luz guiada con desplazadores micrométricos y piezoeléctricos, con un láser sintonizable 1470-1540 nm, varios láseres de diodo y gas a diferentes longitudes de onda (405-533-598-628 nm) y un láser pulsado sub-ns Nd:YAG a 20 kHz (+cristal doblador).
- **TÉCNICAS ÓPTICAS ESTÁNDAR:** varios sistemas compactos de Ocean, un sistema compacto de reflectometría UV-VIS de Ocean Optics, Fotoluminiscencia en retrodispersión 20-350 K, así como un sistema modular para medidas ópticas con esfera integradora de 8" y para caracterización de Fotocorriente/Fotovoltaje para el rango 400-1700 nm con fotodiodos de Si y Ge calibrados (para estimación de Responsividad). This laboratory includes a Solar simulator with I-V sytem (Keithley 2400) and a monochromator for spectral photocurrent and Internal Quantum Efficiency measurements.
- **TÉCNICAS COMUNES** en UV y UPV: AFM and electro-AFM, Difracción de rayos X, FTIR y SEM, que serán las técnicas más usadas para la caracterización de los nanomateriales propuestos.
- **SINCROTRÓN:** JFSR tiene una amplia experiencia en líneas de haz para fotoemisión (Soleil, MaxLab), que se podrán usar para completar la caracterización electrónica en superficie de las capas preparadas.

**CÁLCULO:** 3 ESTACIONES DE TRABAJO en las que se ha validado el uso de COMSOL en diferentes casos prácticos.

#### Subproyecto 2

Sergio I. Molina (SIM, IP-UCA) , Miriam Herrera (MH, FIB, 3D-TEM/STEM, EDX) , David Sales (DS, AC-HRTEM, AC-STEM-HAADF, EELS), Pedro L. Galindo (PLG, SIMULACIONES AC-HRTEM), Joaquín Pizarro (JP, SIMULACIONES ACSTEM-HAADF), David Hernández (DH, AC-HREM, APT), M. Paz Guerrero (MPG, STRAIN-3D, SIMULACIONES AC-HREM), Matteo Gatto (MG, FA), Jesús Hernández (JF, FIB, 3D-TEM), Francisco J. Delgado (FJD, PREPARACIÓN MUESTRAS, FIB), Guillermo Gárcena (GB, SIMULACIONES AC-HREM), Bernardo M. Núñez (BMN, SIMULACIONES ESTRUCTURAS), Francisco J. Navas (FJN, ENSAYOS), José J. Relinque (JJR, SÍNTESIS, 2PP), Instituto KIT (2PP).

El equipo-UCA empleará ocho grupos de metodologías para abordar las distintas tareas asignadas, y que tienen que ver con la aplicación de métodos convencionales y de alta resolución de microscopía electrónica para la caracterización estructural, composicional y tomográfica de los nanomateriales implicados en el proyecto, bien en su estado original, tras su procesado en forma de capas y su integración como elementos o dispositivos completos.

1) Uso e interpretación de las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en contraste de difracción, Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM) en modos de imagen TEM (HRTEM) y STEM (HR-STEM), Difracción de Electrones de Área Seleccionada (SAED), Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Haces de Iones Focalizados (FIB) para preparación de muestras e imagen con electrones generados, Tomografía Electrónica y STEM con detección de electrones de alto ángulo en campo oscuro (HAADF). Todas estas técnicas, así como las simulaciones necesarias para su interpretación, se llevarán a cabo con los medios descritos más abajo, perteneciente al Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT) y de la División de Microscopía Electrónica (DME) del Servicio Central de Ciencia y Tecnología (SCCYT) de la UCA.

2) Ensayos estándar para la medida de las propiedades mecánicas (esfuerzo-deformación, impacto IZOD), eléctricas y térmicas (conductividad térmica, Calorimetría de Barrido Diferencial y Termogravimetría) de polímeros y nanocomposites de base polimérica desarrollados en el proyecto. Estas medidas se realizarán con equipamiento del Instituto IMEYMAT, así como del Centro Tecnológico ANDALTEC, con el que mantiene un acuerdo de colaboración, además de participar el Ingeniero F. J. Navas en el equipo de trabajo.

3) Implementación de métodos avanzados de Microscopía Electrónica con Aberración esférica Corregida (AC), con resolución sub-Å, que hacen posible la obtención de imágenes con contrastes de átomos resueltos individualmente. La interpretación de estas medidas, aplicadas a los semiconductores 2D y a las diversas nanoestructuras que constituyen los nanomateriales desarrollados en el proyecto, se realizará con el superordenador de la UCA y de los expertos del equipo investigador (Prof. Galindo y Dr. Pizarro). Las medidas experimentales se realizarán utilizando el nuevo microscopio de aberración corregida TITAN FEI Cube, que estará en funcionamiento a lo largo de todo el proyecto en la UCA.

4) En algunos casos seleccionados estas medidas se complementarán con análisis de tomografía de sonda atómica (APT), que permiten conocer átomo-a-átomo la estructura 3D de un material, así como con medidas conseguidas mediante el análisis de series focales de imágenes HAADF-STEM con resolución atómica. Las medidas APT se realizarán en colaboración con el Dr. David Hernández, del equipo de trabajo, que es investigador del Grupo GPM, experto mundial en esta técnica, de la Universidad de Rouen.

5) Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones de Baja Pérdida (LL-EELS), para el mapeado de plasmones superficiales asociados a nanoestructuras metálicas. Estas medidas se realizarán en los mismos equipos indicados en el punto anterior, con la ayuda en especial del monocromador instalado en el nuevo microscopio TITAN FEI Cube.

6) Medidas de tensiones 3D con resolución sub-nanométrica a partir de series focales de imágenes AC-HAADF-STEM. El equipo de trabajo cuenta con la Dra. M<sup>a</sup> Paz Guerrero, experta en esta técnica, recientemente desarrollada, con la colaboración de los especialistas en computación del equipo investigador (Drs. Galindo y Pizarro).

7) Nanoprocesado mediante FIB de estructuras metálicas para la fabricación de nanoestructuras plasmónicas. Estos trabajos los dirigirá la Dra. Herrera del equipo investigador con la colaboración de otros investigadores del equipo de trabajo.

8) Nanofabricación aditiva mediante polimerización de dos fotones para la fabricación de varios elementos de dispositivos y sensores definidos en el proyecto. Se realizará con el equipamiento del Laser-litography Group del Instituto de Tecnología de Karlsruhe (KIT), Alemania, liderado por el Dr. Klaus Bade. Se ha incorporado un experto en fabricación aditiva, el Dr. Matteo Gatto



(con quien se están preparando propuestas europeas), al equipo de trabajo, para apoyar esta tarea.

El equipo investigador ha registrado recientemente patentes en el área de la producción de materiales para fabricación aditiva y está implicado en colaboraciones empresariales que utilizan estas técnicas de fabricación. Cabe destacar que en el presente año 2014 se ha concedido un proyecto EXPLORA TECNOLOGÍA, titulado MEDEA, en el que participan tres miembros del equipo investigador (Dres. Molina, Galindo y Sales) que se basa en la aplicación innovadora de técnicas de fabricación aditiva a nanoescala, combinada con materiales 2D y nanoprocesado mediante haces de electrones e iones focalizados. El equipo UCA (subproyecto 2) desarrollará este proyecto con los medios materiales e infraestructuras que le proporciona el Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT) de la Universidad de Cádiz. El IP de este subproyecto ha sido el Coordinador de la propuesta de creación y Director interino de este Instituto, recientemente creado y que agrupa 90 investigadores de 10 grupos de investigación. Este equipamiento se completa con el aportado desde la División de Microscopía Electrónica de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la UCA. Este Instituto y División, ambos ubicados en el centro en el que se desarrollará el subproyecto UCA, la Facultad de Ciencias, aportan conjuntamente equipamiento científico-tecnológico (estructural, espectroscópico, eléctrico, electrónico, magnético, termofísico, termoquímico, mecánico, informático, etc.), entre el cual destacan seis microscopios electrónicos, un equipo de haces de iones focalizados (cuyo responsable es el IP del subproyecto 2) y un equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, con una inversión acumulada en torno a los 20 M€. En cuanto a equipamiento singular, debemos destacar la concesión en el bienio 2014-15, y la próxima instalación en la Universidad de Cádiz, de un microscopio electrónico FEI TITAN CUBE de altas prestaciones de alrededor de 3 M€, único a nivel nacional, herramienta de gran valor para el análisis de los materiales propuestos en el presente proyecto, como se describió arriba. En paralelo a este equipo singular es importante destacar la ampliación del superordenador de la UCA, que ofrece un potencial de cálculo de 20 TFlops y que está instalado en el mismo Campus en el que se desarrollará este proyecto, el de Puerto Real. El equipo UCA integra al responsable científico de la configuración y puesta en marcha de este equipo, el Prof. Pedro Galindo, que ha liderado también, junto con el IP del subproyecto 2, el desarrollo de metodologías para el análisis a escala atómica de materiales, con gran impacto en la comunidad científica y empresarial tecnológica internacional. Es de destacar que el Prof. Galindo ha sido co-autor en 2014 de un artículo en la prestigiosa revista Nature Physics, seleccionado además para su portada. A todo ello se suma el acceso que tiene el equipo investigador a las mejores instalaciones de análisis con haces de electrones, en particular a través de la red europea ESTEEM2. El IP del subproyecto 2 también viene realizando en los últimos tres años un esfuerzo para dotar a la UCA de técnicas de fabricación aditiva, lo cual se ha traducido en la creación de un Laboratorio de Materiales y Fabricación Aditiva, que funciona bajo su responsabilidad. El equipamiento de este laboratorio actualmente permite trabajar con estas técnicas aplicadas a plásticos, resinas y nanocomposites; en este sentido, cabe indicar el registro de una patente por parte de miembros del equipo investigador para la preparación de nanocomposites de matriz polimérica, que ya ha dado lugar a productos acabados listos para su comercialización. En relación con las necesidades del presente proyecto, este equipo se complementa, por una parte, con las facilidades de nanoprocesado que proporciona el equipo de haces de iones focalizados del Instituto IMEYMAT, que el equipo investigador ha utilizado ampliamente en la última década, con varias patentes generadas también gracias a su aplicación, y por otra, con la colaboración iniciada con el Dr. Klaus Bade, Director del Laser-lithography Group del Instituto de Tecnología de Karlsruhe, Alemania, que permitirá el uso de su equipamiento de Nanofabricación Aditiva mediante polimerización de dos fotones (equipo Photonics Professional GT de Nanoscribe) para fabricar dispositivos en este proyecto a partir de polímeros y resinas fotosensibles con resoluciones del orden de 100 nm.

### C.2.3.2. Plan de Trabajo y Cronograma

#### 1. Fabricación de elementos y dispositivos para Tecnología Fotovoltaica.

##### 1.1. Células solares y fotodetectores multi-unión con capas de puntos cuánticos.

1.1.1. Preparación de capas simples y multi-capas de QDs (PbS y CdTe, principalmente) sobre vidrio. Caracterización óptica y electro-óptica (fotoconductividad). Caracterización estructural de alta resolución para la investigación de la interfase QD-ligando-QD y de la interfase entre capas de QDs. Las medidas se completarán con medidas de EELS y EDX (subproyecto 2), para aportar información elemental analítica y química (enlaces formados) adicional.

1.1.2. Dispositivos fotovoltaicos basados en capas simples y multicapas de QDs. La arquitectura preliminar para optimizar la estabilidad de las capas sería la utilizada hasta ahora (ITO/PDOT/QD-solid/Ag), que da unos resultados razonables para la fotocorriente, pero no tanto para Voc debido al electrodo de Ag. Para ello, se trabajará en el intercambio de ligando de tipo inorgánico (Br) en capas de PbS, Ag<sub>2</sub>S y CdTe, para luego comenzar con multicapas. La caracterización óptica y electro-óptica de las capas y los dispositivos se correlacionará con medidas de XPS, EELS y EDX, con los resultados de la caracterización estructural de alta resolución, cuyo objetivo es la investigación de las interfases.

1.1.3. Electrodo para fotodetectores y células basados en capas de ZnO y NiO.

Nos proponemos ampliar el estudio fundamental de la influencia que los parámetros que determinan el crecimiento de capas porosas de óxidos metálicos poseen sobre el dispositivo final. Se prepararán capas de ZnO mesoporosas depositadas por electrodeposición (ED), tanto sobre capas elaboradas por nosotros mediante *Sputtering* o *Spray Pyrolysis*, como directamente sobre sustratos comerciales de ITO. El NiO es un óxido de interés, que se comporta como semiconductor de tipo-p y, por tanto, por su alta función de trabajo, se podría usar como ánodo transparente para dispositivos fotovoltaicos (modificando la arquitectura) y, sobretodo, para emisores de tecnología OLED (en nuestro caso lo aplicaríamos para dispositivos QD-LED), por ejemplo. Durante el último año se han conseguido capas capas por sol-gel de gran calidad óptica, si bien su resistividad eléctrica es todavía elevada, de ahí que se continuará esta línea, usando los mismos precursores líquidos, pero con la técnica de Electrodeposición para la formación de capas. Las capas producidas en función de diferentes condiciones de preparación se estudiarán óptica y eléctricamente, correlacionando estas propiedades con los resultados de la caracterización estructural básica (CTEM, SAED, EDX y EELS básico), completada con microscopía electrónica de alta resolución, siendo el tamaño y cristalinidad de los granos, así como su frontera, los puntos más importantes a estudiar (subproyecto 2).

1.1.4 Capas de ZnO y ZnO/grafeno con estructura columnar.

Se propone crear capas delgadas nanocolumnares de ZnO con dopantes metálicos (Al, Ga), sobre los sustratos de interés (vidrios, principalmente), utilizando como técnicas la electrodeposición (ED) sobre capas semilla de ZnO depositadas por *Sputtering* y ED utilizando semillas de ZnO nanocristalino, buscando una distribución con densidad y distribución uniforme. Se pretende fabricar y caracterizar distintos dispositivos recubriendo las estructuras nanocolumnares con los nanomateriales del proyecto, así como mejorar la captación de electrones y su transporte hasta el electrodo de la célula mediante un control preciso del dopante metálico introducido en la nanocolumna. Nos proponemos la síntesis del grafeno / estructuras híbridas de ZnO. En paralelo a estas capas de ZnO-columnar también se pretende avanzar en la preparación de grandes áreas de películas de grafeno como electrodos conductores transparentes por deposición electroforética sobre sustrato de vidrio aislante, sobre las que posteriormente crecer nanocolumnas de ZnO; tanto las películas de grafeno como las nanocolumnas de ZnO podrían obtenerse en un solo paso durante la deposición electroquímica. La electrodeposición de ZnO será evaluada como una función del modo de deposición (potenciostático, galvanostático y el modo de corriente pulsada) sobre electrodos de grafeno con diferente estequiometría. Mejorar las interfases a nivel nanoscópico entre las capas semiconductoras de origen orgánico e inorgánico con los electrodos metálicos también será una tarea importante, de ahí que las

condiciones de preparación y las medidas eléctricas y ópticas de capas mixtas ZnO(columnar)-nanomaterial se habrán de correlacionar con los resultados obtenidos de la caracterización estructural y analítica por microscopia electrónica de alta resolución, EELS y EDX en estos electrodos complejos, así como en el electrodos sobre los que se ha depositado el nanomaterial activo de interés (QDs, principalmente).

## 1.2. Efectos plasmónicos en dispositivos fotovoltaicos.

### 1.2.1. Capas de nanopartículas dieléctricas y metálicas para captura de luz.

La realización práctica de esta sencilla idea de usar nanopartículas (NPs) metálicas como elementos de dispersión de luz no lo ha sido tanto a nivel de laboratorio, pudiendo encontrar en literatura intentos de cierto éxito como casos negativos. El reto continúa estando vigente y, habida cuenta de nuestro trabajo en los últimos tres años, por lo que proponemos una aproximación más flexible, consistente en la deposición húmeda de NPs metálicas o dieléctricas en forma coloidal sobre la superficie posterior de las células solares, esto es, actuando como un retro-reflector difuso en la célula solar. La metodología consiste en preparar la superficie de distintos sustratos para la adherencia y dispersión adecuada de las nanopartículas y deposición por DrBlading, pues uno de los factores que limitará su calidad “difusora” será la aglomeración de las NPs. Posteriormente se analizarán la morfología (SEM) y propiedades ópticas de las capas (reflectancia y transmisión difusas con esfera integradora). Es importante la correlación de estas propiedades con el estudio estructural de alta resolución para la investigación de la interfase de las nanopartículas depositadas con la superficie de los sustratos y dispositivos (subproyecto 2). Se dispone de resultados preliminares positivos en la formación de capas de NPs de TiO<sub>2</sub> y Ag de unos 200 nm de diámetro sobre células solares, debiendo incidir en los tratamientos del sustrato para mejorar la dispersión homogénea de nanopartículas y su adherencia.

### 1.2.2. Capas retro-difusoras sobre células solares y fotodetectores.

Esta tarea se realizará sobre células solares fabricadas por el grupo del Dr. Lars Korte (Institute for Silicon Photovoltaics, Helmholtz Center Berlin) con los que hemos venido colaborando durante los últimos dos años en temas similares (en el marco del proyecto europeo NANOPV). También se ha solicitado un proyecto en Retos H2020 que incluye esta misma línea de trabajo, en el que también participa este mismo grupo. Los resultados obtenidos se correlacionarán con los de la tarea anterior.

### 1.2.3. Efectos plasmónicos en dispositivos fotovoltaicos y fotoconductores.

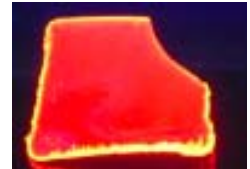
En este caso buscamos el efecto de resonancia de plasmón superficial localizado (LSPR) en NPs metálicas pequeñas, que producirá un fuerte incremento del campo eléctrico local de la NP en su entorno más inmediato (como se ha podido observar por imágenes de EELS tomadas por investigadores del subproyecto 1) [J. Am. Chem. Soc. 132, 10903 (2010)] inducirá un aumento proporcional en la absorción del material base de la célula, por ende, un beneficio en las aplicaciones fotoactivas del dispositivo. Este efecto se puede evidenciar y ser más beneficioso si la LSPR se encuentra por debajo de la banda prohibida del semiconductor de la célula, de tal forma que el alto campo eléctrico alrededor de la NP resultaría en la producción de electrones “calientes”, que superarían la barrera “local” metal-semiconductor y darían lugar a un incremento de la fotocorriente, como se ha demostrado recientemente en una célula de silicio [J. Appl. Phys. 113, 144501 (2013)]. Este efecto se probará sobre células solares fabricadas por el grupo del Dr. Lars Korte, así como en fotodetectores y células producidas con capas de puntos cuánticos. En lugar de nanopartículas metálicas con LSPR en la región adecuada de longitudes de onda, también se podrían realizar nanoestructuras metálicas a la carta mediante métodos de fabricación aditivos a nanoescala usando materiales nanocomposites de matriz resina con nanopartículas metálicas o precursores para alcanzar el objetivo propuesto (subproyecto 2). Este tipo de estrategia resultará de mayor interés para la realización de fotodetectores plasmónicos de tipo nano-gap (nanoantena) o de tipo nanoguía. El uso de FIB para estos dispositivos podría dar lugar a gaps más pequeños ( $\approx 10$  nm), como el que se ha propuesto recientemente [Nano Lett. 12,

5740–5743 (2012).], en los que cabría únicamente una fila de puntos cuánticos, incrementando la rapidez del dispositivo.

### 1.3. Colectores solares basados en puntos cuánticos dispersados en polímero.

#### 1.3.1. Preparación de láminas de polímero conteniendo QDs por síntesis in-situ.

Como se comentó en el apartado AB1, los factores que limitan la aplicabilidad de los QDs en colectores fotoluminiscentes de guiado son: i) la reabsorción de luz por el propio QD, ii) su eficiencia cuántica interna, iii) la dispersión de luz durante el guiado debido a su aglomeración y iv) su foto-estabilidad. En lo que concierne a los QDs habrá que utilizarlos de tipo núcleo/multi-corteza para aplicaciones reales (objeto del proyecto H2020 presentado). En esta tarea nos concentraremos principalmente en conseguir una distribución homogénea de los QDs en el interior de la lámina polimérica (colector plano) a fabricar, como base para el guiado de luz. Para ello, ya tenemos comprobado que el PLMA (solución que contiene los monómeros, y, por tanto, se consigue una polimerización in-situ alrededor de los QDs) da resultados preliminares aceptables (ver foto al margen), aunque falta realizar la caracterización de la fotoluminiscencia guiada, absorción y pérdidas, así como una caracterización estructural para obtener información estadística de la aglomeración subyacente y las interfases polímero-ligando-QD (subproyecto 2).



#### 1.3.2. Estudio y mejora de la foto-estabilidad de colectores solares fotoluminiscentes.

Se estudiará el efecto de irradiación UV sobre la foto-estabilidad de la luz guiada, como factor limitante en condiciones de trabajo reales. Para evitar la foto-degradación se estudiará la incorporación de copolímeros fluorinados, por la mayor fuerza de los enlaces C-F en comparación a los enlaces C-H. El estudio se completará con la caracterización estructural de alta resolución para la investigación de la interfase polímero-ligando-QD.

## 2. Elementos y Dispositivos emisores de luz visible/NIR.

### 2.1. Láseres basados en estructuras de emisión vertical (bombeo óptico).

Las estructuras base con las que hemos realizado pruebas preliminares se hicieron depositando una capa de QDs enterrada entre sendas estructuras DBR de espesor  $\lambda/4n$  de ZnS/LiF fabricadas por evaporación, donde la capa central de ZnS tenía un espesor  $\lambda/2n$  para producir un modo permitido en el gap fotónico de la estructura (microcavidad). Se partirá de esta estructura para estudiar las condiciones de amplificación bajo bombeo óptico pulsado (en onda continua no se llega a observar), usando tanto capas de QDs, como láminas de semiconductores 2D y capas de haluros organometálicos. También se realizarán otras estructuras DBR basadas en capas alternas de SiNx/SiOx por medio de PECVD (con los precursores líquidos de estos materiales). La caracterización óptica se basará en medida de la luz emitida en función de la potencia de bombeo, en onda continua y régimen pulsado, así como la evolución del tiempo de decaimiento de aquella; esta caracterización en función de la temperatura también resultará de gran interés, para determinar el parámetro de temperatura de la estructura láser (que determina la evolución de la potencia umbral de láser con T). Las medidas se acompañarán de una modelización de las estructuras para conseguir su optimización, así como de una caracterización estructural de alta resolución de la sección transversal de los dispositivos (subproyecto 2), sobretodo en la zona de la interfase ZnS/QDs/ZnS (o SiO2/QDs o SiNx/QDs), pues la planaridad de ésta (y la no reactividad con el material, que es importante en el caso de LiF/QDs) determinará la eficiencia del dispositivo.

### 2.2. LEDs basados en capas de puntos cuánticos (y perovskitas).

#### 2.2.1. Concepto básico de QD-LED.

Se usará una arquitectura simple para realizar los primeros estudios con los que definir la mejora de la capa activa de QDs, esto es, la ya utilizada en nuestros resultados previos (ver



apartado AB.1). El estudio de los dispositivos se basará en la caracterización de la fotoluminiscencia y rendimiento cuántico de las capas, medidas I(V) y electroluminiscencia del dispositivo, así como caracterización estructural y analítica de alta resolución (sección transversal) por parte del equipo del Suproyecto 2.

2.2.2. Arquitectura inorgánica para un QD-LED. Investigación sobre el uso de nuestras capas de ZnO y NiO (tarea 1.1.3) para conseguir una mejora en la robustez y estabilidad de los QD-LEDs. Eventualmente, se podrían usar otros semiconductores (ZnS, Si amorfo o policristalino) para configurar una arquitectura de tipo inorgánico (heteroestructuras P-N). Se llevará a cabo la caracterización de la fotoluminiscencia, caracterización I(V) y electroluminiscencia del dispositivo y caracterización estructural y analítica de alta resolución (sección transversal), en el subproyecto 2. Se correlacionarán los resultados con las condiciones de preparación para definir su optimización.

2.2.3. Definición de un dispositivo LED basados en haluros órgano-metálicos.

Durante la primera mitad del proyecto se colaborará con el Prof. Iván Mora (UJI), sobre la base de la arquitectura ya publicada (similar a la de células solares), que fabricará este grupo, en su caracterización óptica y electro-óptica para mejorar el efecto de las capas de bloqueo de electrones y huecos y optimizar las propiedades eléctricas y ópticas de la capa activa. Durante la segunda mitad del proyecto se probarán arquitecturas similares a las usadas en las capas de QDs. El tipo de capas de haluros organometálicos preparados en nuestro equipo se describen en la tarea 3.1.1 (la técnica más probable sería Spray-CVD, pues con Dr Blading no se consiguen capas continuas para espesores pequeños). Al igual que en los apartados anteriores, se correlacionarán los resultados de la caracterización electro-óptica con la caracterización estructural de alta resolución (sección transversal), y con las condiciones de preparación para definir su optimización.

### 3. Nuevos conceptos en fotónica/plasmónica para dispositivos y sensores.

#### 3.1. Propiedades ópticas básicas de los haluros organometálicos: dispositivos plasmónicos.

3.1.1. Capas delgadas de haluros organometálicos por procesado húmedo.

Hasta ahora hemos estudiado capas de haluros organometálicos de fórmula  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  entre 100 y 450 nm de espesor depositadas sobre sustratos Si/SiO<sub>2</sub>, aunque ha habido que incorporar una capa intermedia de TiO<sub>2</sub> (40 nm) para asegurar una correcta adherencia, por *spin-coating* (preparadas en la unidad del Prof. Ivan Mora, de la UJI). El trabajo inicial será resolver el problema de la adherencia de la capa de PVK sobre sustratos de vidrios borosilicato o cuarzo para obtener depósitos uniformes, lo que se podría conseguir tratando la superficie con ozono o funcionalizándola adecuadamente (como hacemos con la deposición de NPs). Una vez conseguido este paso se seguirá trabajando con *spin-coating* para grosos intermedios (con 100 nm se forman islas, lo que también estaría ligado a la interacción del precursor del material con el sustrato) y, más probablemente, por spray-CVD, con objeto de obtener capas finas y uniformes a bajas temperaturas. Se ha probado también la técnica *Dr.Blading*, la cual produce capas bastante bastante uniformes, pero más gruesas que con *spin-coating*. En esta tarea se realizará una caracterización básica de SEM y TEM transversal (subproyecto 2), así como medidas de transmitancia óptica y fotoluminiscencia (y resuelta en tiempo) para correlacionar la calidad óptica obtenida con la estructural y las condiciones de preparación de las capas. En el estudio estructural será importante investigar con más detalle la estructura microscópica de los granos, composicional (EDX y EELS) y cristalina (SAED y HRTEM), a efectos de completar la investigación a desarrollar la tarea siguiente 3.1.3.

3.1.3. Propiedades ópticas lineales y no-lineales de haluros organometálicos

Investigación detallada de las propiedades ópticas básicas del material: absorción y fotoluminiscencia (en onda continua y resuelta en tiempo) en función de la potencia y longitud

de onda de excitación para temperatura por debajo y por encima de las dos transiciones de fase (ortorrómbica-tetragonal a 162 K y tetragonal-cúbica en torno a 330 K). El cambio del halógeno (I por Cl o Br) introduce cambios significativos en la transición óptica fundamental, lo que también se investigará en las capas preparadas. También se puede cambiar el tamaño de grano de la capa desde nanométrico hasta micrométrico, lo que permitiría también investigar la fotoluminiscencia por microscopia confocal (SNOM posteriormente) en función de la polarización a las temperaturas características, que se podría comparar con un estudio similar sobre macrocristales (tamaño por debajo de 1mm de tamaño, que se pueden obtener a partir de la disolución con los precursores). Posteriormente, se preparará la técnica Z-Scan para medir el efecto Kerr (validándola en un material con no linealidad conocida, como el  $\text{LiNbO}_3$ ) en capas depositadas sobre vidrio con distintos espesores.

#### 3.1.4. Definición de un dispositivo soliplasmón

En esta tarea se pretende generalizar las herramientas ya usadas al caso en el que se añada ganancia (aplicada a un dieléctrico no lineal) al sistema. Desde el punto de vista teórico se ha visto que la estructura tipo soliplasmón permite, bajo circunstancias apropiadas, el control del flujo de energía desde el solitón en el medio Kerr al SPP de manera que se consiguen compensar parcialmente las pérdidas intrínsecas del SPP [1]. Si en ausencia de cualquier tipo de ganancia, el solitón actúa como un buen “inyector” de energía al SPP aumentando significativamente su longitud de propagación, cabe esperar que la adición de ganancia en el medio Kerr permita optimizar considerablemente dicho mecanismo. Desde el punto de vista experimental se sabe que medios compuestos dopados con puntos cuánticos, como los que se incluyen en la presente propuesta, presentan un alto nivel tanto de ganancia óptica como de respuesta no lineal a la propagación del campo óptico, por lo que será el primer material test para el estudio teórico y diseño-fabricación de un dispositivo soliplasmón óptico durante la primera mitad del proyecto [2]. Los haluros organometálicos que se estudiarán en este proyecto son medios ferroeléctricos y, por tanto, sus propiedades ópticas no lineales deben ser notables (Ref. 13 del apartado AB.3 y resultados propios en tarea 3.1.3), por lo que se investigará teóricamente su implementación en un dispositivo soliplasmón durante la segunda mitad del proyecto. Una fase posterior del análisis teórico consistirá en la determinación de los parámetros ópticos y estructurales más adecuados para la mejor compensación de las pérdidas del SPP. Las herramientas de modelado y simulación se irán adaptando en un proceso de retroalimentación con los resultados experimentales teniendo en cuenta las características ópticas novedosas de los materiales considerados.

### 3.2. Fotónica basada en semiconductores 2D.

3.2.1. Optimizar el proceso de obtención y manipulación de nanomateriales bidimensionales (grafeno,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , GaSe e InSe) por exfoliación micro-mecánica. Obtener capas bidimensionales semiconductoras (de espesor atómico o de unos pocos nanómetros) dopadas tipo n o p mediante la evaporación directa en ultra-alto vacío de metales de transición (Fe,Co,Zn,Pt). Caracterización de las nano-láminas preparadas mediante TEM de alta resolución (subproyecto 2) y técnicas de micro-espectroscopia óptica confocal. Las medidas de caracterización a escala atómica se realizarán al mínimo voltaje que permite resolución atómica (60 kV en el equipo TITAN Cube FEI-UCA, con posibilidad de bajar a 30 kV).

3.2.2. Desarrollo de la técnica de enlazado anódico para la obtención de capas extensas de materiales 2D sobre sustratos convencionales ( $\text{Si/SiO}_2$ ) y sustratos transparentes (por su interés para la realización de dispositivos fotónicos y acoplar luz por diferentes métodos). Caracterización de las nano-láminas preparadas mediante TEM de alta resolución (subproyecto 2) y técnicas de micro-espectroscopia óptica confocal.

3.2.3. Preparación y caracterización óptica y eléctrica de heteroestructuras.

Combinando dos o más materiales 2D (grafeno y semiconductor, o dos semiconductores de gap distinto, principalmente), para lo que habrá que preparar nano-láminas semiconductoras en disolución por intercalación y sonificación. Caracterización de las nano-láminas preparadas

mediante TEM de alta resolución (subproyecto 2) y técnicas de micro-espectroscopia óptica confocal.

3.2.4. Integración de semiconductores 2D con estructuras fotónicas y plasmónicas para estudiar sus propiedades emisoras, así como posibles aplicaciones como sensores. Uso de FIB (subproyecto 2) para definir estructuras de cristal fotónico en el propio semiconductor 2D. Es importante contemplar el diseño teórico de las estructuras, así como el acoplamiento de luz (tarea 3.2.6).

3.2.5. Acoplamiento de luz en semiconductores 2D, para lo que se pueden utilizar nuevos conceptos de ondas de superficie (OS). En particular, existe un tipo muy especial de OS que aparece en la interfase entre un medio ópticamente isótropo y un material birrefringente, el cual fue predicho en 1988 [D'yakonov, M. I. 1988. Sov. Phys. JETP 67:714–716.]. A diferencia de los plasmones de superficie, estas OS híbridas no decaen por efectos disipativos, revelando un importante potencial en aplicaciones en óptica integrada como sensado y guiado a nanoescala [C. J. Zapata-Rodríguez *et al.*, “Propagation of dyakonon wave-packets at the boundary of metallodielectric lattices” IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. 19, 4601408 (2013); O. Takayama *et al.*, Nat. Nanotech. 9, 419–424 (2014).]. En esta tarea realizaremos un estudio teórico-experimental sistemático de las propiedades de metasuperficies semiconductoras anisótropas donde se estimule la excitación de dyakonones. Dado su carácter altamente selectivo y poco dispersivo de los materiales a usar, se espera poder diseñar estructuras integrando semiconductores 2D con este tipo de estrategia, así como sensores ultrasensibles con una respuesta plana dentro de un gran ancho de banda.

### 3.3. Metasuperficies basadas en nanoestructuras metálicas

Recientemente se ha podido observar un interés creciente en el desarrollo de dispositivos ópticos a nanoescala basados en OSs con aplicaciones potenciales para almacenamiento de datos, formación de imágenes y componentes para pantallas. La función general de estos últimos dispositivos ópticos se resume en la modificación del frente de onda de la luz mediante la alteración de su fase, amplitud, polarización y/o espectro de potencia, de una manera predeterminada y no gradual como en los componentes ópticos clásicos. Así, se pueden introducir cambios abruptos de fase en la escala de la longitud de onda. La disposición de nanodifusores ópticos resonantes aparecerá formando ciertas estructuras matriciales [Science 334, 333 (2011)] verificando que el espesor de la matriz y la separación de estos difusores sea inferior a la longitud de onda; es decir, la matriz forma una metasuperficie. Los difusores ópticos pueden ser nanopartículas, nanocavidades, antenas ópticas o resonadores dieléctricos, esto es, el tipo de materiales y nanoestructuras contemplado en este proyecto. Este enfoque puede llevar al diseño y la demostración de nuevos dispositivos plasmónicos ultraplano (secuenciadores de fase para reflejar y refractar la luz en direcciones arbitrarias, transformadores perfectos de ondas propagantes a ondas de superficie, lentes y axicones ultraplano, ...). Cuando la modulación de la señal luminosa incluye su espectro de potencia, es posible la fabricación de metasuperficies que exhiben resonancias plasmónicas para aplicaciones tan relevantes como hologramas y filtros de color [Science 332, 218 (2011), Nat. Nanotechnol. 7, 557 (2012)].

#### 3.3.1. Metasuperficies basadas en nanoestructuras metálicas.

Se desarrollarán distribuciones periódicas resonadores bimetalicos dispuestos sobre nanocolumnas que logran impresiones a color, disponiendo de una completa paleta de colores. Cada píxel definirá un color, determinado por la periodicidad de las estructuras y la morfología de la nanoestructura resonante. Se dispone de resultados previos de una metasuperficie de estas características fabricada con nanocolumnas de 80 nm de altura usando una resina negativa y una metalización posterior (15 nm de plata y 5 nm de oro), aunque se hizo sin modelización por lo que no cubrían una gama completa de colores. Se fabricarán (subproyecto 2) y caracterizarán por microscopía óptica (subproyecto 1) estructuras optimizadas según la actividad teórica de modelado ya desarrollada, así como otras propuestas, tanto en reflexión como en transmisión.

#### 3.3.2. Estructuras plasmónicas periódicas (2D y 3D) para sensores y manejo de luz.



Un primer tipo de estructura será la disposición periódica de paralelepípedos (de unos 20-30 nm de altura) generados horizontalmente mediante litografía de haz de electrones más recrecimiento (figura 5) sobre sustratos de vidrio. Un segundo tipo de estructuras a fabricar (las más simple en 3D) sería la disposición ordenada de nanocilindros, usando tecnologías aditivas 3D (subproyecto 2) [Int. J. Adv. Manuf. Technol. 67, 1721 (2013)]. Una vez controlada la técnica con un tipo adecuado de resina (en la que integrar los precursores de las NPs metálicas, subproyecto 1) se contemplarán estructuras 3D más complicadas. En la fabricación se utilizará la técnica de fabricación aditiva a nanoescala que utiliza polimerización de dos fotones, en las instalaciones del Instituto KIT con los expertos mencionados en el apartado de metodologías. Esta técnica permite fabricar capa a capa, con una resolución del orden 100 nm, patrones de forma arbitraria, utilizando materiales tales como el SU-8 yOrmocomp; en el proyecto se explorarán nuevas formulaciones obtenidas a partir de éstas modificándolas como nanocomposites. Se trabajará con una configuración reciente de esta tecnología, que logra velocidades de producción cien veces mayores que las convencionales, utilizando espejos galvanométricos y piezo-control vertical del movimiento de la plataforma de fabricación.

## PLAN DE TRABAJO - TEMPORIZACIÓN

TAREA	MESES
<b>1. ... Tecnología Fotovoltaica.</b>	1-36
<b>1.1. Células solares y fotodetectores con capas de QDs.</b>	1-36
1.1.1. Preparación de capas simples y multi-capas de QDs	1-24
1.1.2. Dispositivos fotovoltaicos (fotodetectores y células)	1-36
1.1.3. Electrodo basado en capas de ZnO y NiO	1-36
1.1.4. Capas de ZnO y ZnO/grafeno con estructura columnar	1-36
<b>1.2. Efectos plasmónicos en dispositivos fotovoltaicos</b>	1-36
1.2.1. Capas de nanopartículas para captura de luz	1-18
1.2.2. Capas retro-difusoras sobre células solares	19-36
1.2.3. Efectos plasmónicos en dispositivos fotovoltaicos	13-36
<b>1.3. Colectores solares QDs en polímero.</b>	1-36
1.3.1. Láminas de polímero con QDs por síntesis in-situ.	1-18
1.3.2. Foto-estabilidad de colectores solares fotoluminiscentes.	19-36
<b>2. Dispositivos emisores de luz visible/NIR</b>	1-36
<b>2.1. Láseres basados en estructuras de emisión vertical</b>	1-36
<b>2.2. LEDs basados en capas de QDs</b>	1-36
2.2.1. Concepto básico de QD-LED.	1-18
2.2.2. Arquitectura inorgánica para un QD-LED	19-36
2.2.3. Definición de un dispositivo LED basado en haluros órgano-metálicos.	1-36
<b>3. Nuevos conceptos en fotónica/plasmónica</b>	1-36
<b>3.1. Haluros organometálicos: propiedades y dispositivos</b>	1-36
3.1.1. Capas delgadas de haluros organometálicos	1-24
3.1.2. Propiedades ópticas lineales y no-lineales	1-36
3.1.3. Definición de un dispositivo soliplasmón	1-36
<b>3.2. Fotónica basada en semiconductores 2D</b>	1-36
3.2.1. Obtención y manipulación de nanomateriales 2D	1-18
3.2.2. Desarrollo de la técnica de enlazado anódico	1-24
3.2.3. Preparación y caracterización de heteroestructuras.	19-36
3.2.4. Integración de semiconductores 2D con estructuras fotónicas	10-36
3.2.5. Acoplamiento de luz en semiconductores 2D	1-36
<b>3.3. Metasuperficies basadas en nanoestructuras metálicas</b>	1-36
3.3.1. Análisis teórico y fabricación	1-36
3.3.2. Estructuras plasmónicas periódicas (2D y 3D) para sensores y manejo de luz	1-36

## IMPACTO ESPERADO DE LOS RESULTADOS

### 1) Líneas de trabajo en la **frontera del conocimiento**:

Se prevé el logro de avances significativos en tecnologías emergentes y de vanguardia, tanto a nivel de materiales avanzados (semiconductores 2D, híbridos orgánico-inorgánico de tipo “puntos cuánticos” y perovskita), en los conceptos teóricos para usar éstos en dispositivos (ondas de superficie de tipo plasmón-polaritón y Dyakonov), y en las tecnologías de caracterización y fabricación de los materiales y dispositivos (utilización de microscopías electrónicas de aberración corregida de última generación y técnicas de nanofabricación aditiva aplicada a nuevos nanomateriales).

2) Aplicación y desarrollo de **tecnologías facilitadoras** de la ESTRATEGIA ESPAÑOLA en CIENCIA Y TECNOLOGÍA. El proyecto plantea la consecución de avances significativos en :

2.1) Uso de (**nano**)**materiales avanzados**, que han sido citados en el subapartado anterior.

2.2) Implementación de **técnicas de deposición y fabricación** de estos nanomateriales y de los dispositivos basados en ellos, que se caracterizan por ser simples, aplicados en áreas extensas, económicos y consumen poca energía o “**verdes**” (procesos a temperatura ambiente o por debajo de 100°C en la mayoría de los pasos de éstos),

2.3) **Nanotecnologías** para alterar las propiedades de los materiales y definir algunos de los dispositivos y sistemas propuestos, así como

2.4) Nuevos conceptos **fotónicos** para acoplar, capturar y extraer luz de dispositivos basados en los materiales propuestos, que determinen su aplicación o mejoren los dispositivos propuestos.

3- Generación de conocimiento y desarrollos tecnológicos que contribuyen a la consecución de varios **RETOS SOCIALES** prioritarios para España y para el Programa Europeo H2020:

3.1. **ENERGÍA SEGURA, LIMPIA Y EFICIENTE**. Este será el reto principal al que contribuirá el proyecto, principalmente a través de la línea de actuación de “**nuevos conocimientos y tecnologías**”, en lo que tiene que ver con nuestras propuestas de elementos y dispositivos para Tecnología Fotovoltaica, pero sin dejar de lado los estudios más básicos (pilar de futuros desarrollos) asociados a las propiedades ópticas, eléctricas y electrónicas de los nanomateriales base para tales elementos y dispositivos, así como los conceptos de Fotónica que permitirán proponer nuevas formas de manejar y controlar la luz para futuros dispositivos más eficientes. También se contribuye a la línea de actuación de “**reducir el consumo de energía**”, a través de nuestra propuesta de uso de procesos tecnológicos a “bajas temperaturas”, y de futuros dispositivos LED basados en los materiales y procesos propuestos (después de eliminar los elementos pesados de las formulaciones químicas actuales por otros como In, Ga, Sn, Bi, ...), que permitirían un consumo tan bajo como los actuales LEDs azules de GaN, pero con una complejidad tecnológica y menor coste, así como un menor consumo de energía necesaria para su fabricación.

3.2. **ACCIÓN POR EL CLIMA, MEDIO AMBIENTE, EFICIENCIA DE LOS RECURSOS Y MATERIAS PRIMAS**. Los materiales y procesos tecnológicos propuestos implicarán una reducción importantísima de materias primas (por el uso de nanomateriales y nanotecnologías), así como un menor consumo de energía necesaria para su fabricación, como se señaló arriba, lo que tiene que ver con la línea de actuación en este reto de “**posibilitar la transición hacia una economía y una sociedad verdes a través de la ecoinnovación**”.

3.3. **SEGURIDAD, PROTECCIÓN Y DEFENSA, Y OTROS RETOS**. Algunos de los conceptos de fotónica/plasmónica propuestos en el presente proyecto y los dispositivos/sistemas que desarrollemos sobre su base serán de especial relevancia para el desarrollo de dispositivos ópticos para tecnologías basadas en imagen o sensores químicos/bioquímicos basados en ellos

de carácter específico o no específico. Estos dispositivos serán de especial relevancia para seguridad-protección-defensa, pero también para el campo de la *Bio-medicina*.

#### **Plan de difusión e internacionalización**

- Publicaciones en revistas científicas: Adv. Energy Mater., Nano Letters, ACS Nano, Adv. Opt. Mater., Phys. Rev. Lett., Phys. Rev. A/B, Appl. Phys. Lett., Nanotechnology, Optics Express, Optics Letters, J. Mater. Chem. C, J. Phys. Chem. C, IEEE J. (photonics/optical).
- Participación en congresos y otros foros, especialmente internacionales, relacionados con los campos de aplicaciones a las que dan respuesta los elementos, dispositivos y sensores fabricados en el proyecto (SPIE Conferences, IEEE Photov. Specialists Conf.), con los materiales desarrollados y procesados (MRS Conference, European Congress on Adv. Mater. and Proc. -EUROMAT-), Int. Conf. on Quantum Dots, así como con las metodologías utilizadas (TNT-Nanotechnology, EMC, Int. Conf. on AM) y con el mercado e impacto socioeconómico de los resultados obtenidos y técnicas desarrolladas (Ferias-Nanofabricación y Nanotecnología, EuroNanoForum).
- Notas de prensas emitidas desde las universidades de los dos subproyectos.
- Invitación a las empresas interesadas a asistir a las reuniones anuales de trabajo (formato workshop) y reuniones específicas de las empresas colaboradoras con los IPs de los equipos de investigación, para identificar los resultados susceptibles de explotación.
- Se incorporará un apartado referente al proyecto OPTONANO en las páginas web de cada subproyecto (líneas de trabajo, publicaciones, enlaces a la página web del otro equipo).

#### **Transferencia de resultados**

- Tecnología de los puntos cuánticos semiconductores: Se identifica como la más cercana a obtener resultados explotables a corto-medio plazo, como ha quedado confirmado por las empresas ya existentes en el mercado (QD-Vision Inc., por ejemplo, que ha permitido las primeras televisiones de Sony en el mercado que contienen puntos cuánticos). El mercado potencial es muy amplio: pantallas de retroiluminación LED, pantallas con LEDs RGB y para iluminación y tecnología fotovoltaica.
  - Elementos para tecnología fotovoltaica: colectores solares fluorescentes de puntos cuánticos, capas retro-difusoras de nanopartículas metálicas y dieléctricas, capas de nanopartículas metálicas para incremento de eficiencia por debajo de la banda prohibida del semiconductor base. Los dos últimos tipos de resultados serían de especial relevancia para células solares de capas delgadas.
  - Capas nanoestructuradas (y nanohilos) de ZnO: Se identifican como potencialmente explotables. Por sí solas hemos demostrado recientemente su gran eficiencia en procesos de fotocatalisis y también podría servir para dispositivos de generación de hidrógeno, además de ser de gran interés para el mercado fotovoltaico. Nuestra diferenciación: uso de técnicas de área extensa y de baja temperatura; combinación propuesta con grafeno.
  - Las perovskitas para fotónica (incluyendo láseres por bombeo óptico): Línea de investigación y aplicación de gran potencial para el mercado de las telecomunicaciones y los sensores ópticos por su integración con tecnología de silicio y otros sustratos.
  - Nanoestructuras y metasuperficies plasmónicas: Gran potencial para el mercado de los sensores ópticos, por su integración con tecnología de silicio y otros sustratos.
- El conocimiento generado se pretende registrar vía patente, siempre que sea posible, antes de su publicación en artículos Q1-JCR y de su comunicación en foros especializados. Dado el carácter de los desarrollos perseguidos es muy probable que las patentes registradas se sometan a procesos de negociación para su explotación internacional, así como a su inclusión en planes de

negocio de EBTs que surjan de este mismo proyecto. Además de los procesos tecnológicos de fabricación de dispositivos, la invención de nuevos nanomateriales y tecnologías de procesado de capas para energía e iluminación supone otro activo para la generación de nuevos bienes para el mercado.

El proyecto está apoyado por seis empresas, dos centros tecnológicos y un centro de I+D. Se incorporan investigadores en el “equipo de trabajo” de la empresa Spin-off Intenanomat SL (síntesis de puntos cuánticos para desarrollo de dispositivos, formación de doctorandos en estas síntesis -A. Maulu ya desarrolla labores de síntesis de PbS-) y del centro tecnológico Andaltec (desarrollo y ensayos de polímeros fotosensibles). En el caso de Intenanomat, la demostración del uso de los nanomateriales objeto del proyecto le servirá para introducirse en un futuro en el mercado internacional (tecnología fotovoltaica y LED), donde se espera un despegue importante en los próximos años para las tecnologías propuestas; así mismo promoverá “Joint Ventures” junto con el equipo de investigación del presente proyecto y otras empresas que lo apoyan.