

Título: SUBSTRATE-ENHANCED AND SUBSURFACE INFRARED NEAR-FIELD SPECTROSCOPY OF ORGANIC LAYERS

Nombre: Mester, Lars

Universidad: Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Departamento: Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y Tecnología

Fecha de lectura: 18/01/2021

Programa de doctorado: Programa de Doctorado en Física de Nanoestructuras y Materiales Avanzados/Physics of Nanostructures and Advanced Materials por la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Dirección:

> **Director:** JOSÉ MARÍA PITARKE DE LA TORRE

> **Director:** RAINER HILLENBRAND

Tribunal:

> **presidente:** NEREA ZABALA UNZALU

> **secretario:** JAVIER FRANCISCO GARCÍA DE ABAJO

> **vocal:** THOMAS TAUBNER

Descriptor:

> MOLECULAS ORGANICAS

> ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

> MICROSCOPIA OPTICA

El fichero de tesis ya ha sido incorporado al sistema

> <http://hdl.handle.net/10810/50786>

Localización: REPOSITORIO INSTITUCIONAL E.H.U./U.P.V.

Resumen: La nano-espectroscopía infrarroja, basada en espectroscopía de transformada de Fourier de campo cercano (nano-FTIR), es una herramienta potente que permite la identificación química de materiales con una resolución espacial nanométrica. Sin embargo, hay muchas preguntas abiertas y desafíos relacionados con la técnica nano-FTIR. Por un lado, detectar una capa molecular de espesor nanométrico depositada sobre un sustrato estándar utilizado en espectroscopía infrarroja (como CaF₂) es complicado debido a las débiles señales de nano-FTIR. Por otro lado, la capacidad de la utilización de la técnica nano-FTIR para analizar materiales subsuperficiales es un terreno que ha sido poco explorado. En esta tesis se demuestra, en primer lugar, que hay un aumento significativo en la señal al colocar la capa molecular sobre sustratos altamente reflectantes como el silicio o el oro. Además, se observa que hay un aumento en la señal al explotar el mecanismo de acoplamiento entre la punta y los polaritones del sustrato, y por iluminar la punta con polaritones de superficie. El aumento en la señal es alrededor de dos órdenes de magnitud sobre un sustrato de cuarzo fonón-polaritónico, en comparación a la señal obtenida sobre el sustrato de CaF₂. En segundo lugar, se

presenta la espectroscopía nano-FTIR de capas orgánicas subsuperficiales, en la que se observa que los espectros nano-FTIR de capas superficiales delgadas difieren de los espectros de las capas subsuperficiales del mismo material orgánico. Asimismo, se estudia la correlación de las diferentes características de los picos obtenidos por nano-FTIR, y se establece una metodología simple y robusta capaz de distinguir capas superficiales de capas subsuperficiales. Los resultados obtenidos son fundamentalmente importantes para impulsar la espectroscopía nano-FTIR hacia la detección rutinaria de monocapas y moléculas individuales y, además, para la interpretación de los espectros nano-FTIR de muestras multicapa, en particular para evitar que los cambios en los picos espectrales inducidos por la geometría se expliquen mediante efectos químicos.---

Infrared nanospectroscopy based on Fourier transform infrared near-field spectroscopy (nano-FTIR) is an emerging nanoanalytical tool with large application potential for label-free chemical characterization of organic and inorganic composite surfaces. However, there are many open questions and challenges related to nano-FTIR. On the one hand, the detection of thin organic layers is still challenged by weak nano-FTIR signals, when the organic layer is placed on standard substrates such as CaF₂. On the other hand, the potential capability of nano-FTIR for subsurface material analysis is still largely unexplored terrain. In this thesis, it is first demonstrated that a significant enhancement of the nano-FTIR signal from a thin organic layer is obtained by placing the organic layer on highly reflecting substrates such as silicon or gold. An even further signal enhancement is demonstrated by exploiting polariton-resonant tip-substrate coupling and surface polariton illumination of the nano-FTIR probing tip. A signal enhancement of up to nearly two orders of magnitude is achieved on a polaritonic quartz substrate, as compared to the standard IR substrate CaF₂. Secondly, it is demonstrated that nano-FTIR spectroscopy of subsurface organic layers is possible, revealing that nano-FTIR spectra from thin surface layers differ from that of subsurface layers of the same material. Furthermore, various peak characteristics are studied and a simple and robust method for distinguishing surface from subsurface layers is established, without the need of theoretical modelling. The obtained results are critically important for boosting the sensitivity of nano-FTIR to ultra-thin organic layers and for interpreting nano-FTIR spectra of multilayer samples, particularly to avoid that geometry-induced spectral peak shifts are explained by chemical effects.