



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIERÍA  
INDUSTRIAL VALENCIA

**TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA BIOMÉDICA**

# **DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE SISTRATOS SERS CON NANOESTRUCTURAS DE SILICIO**

AUTOR: IGNACIO GONZÁLEZ LLÁCER

TUTOR: ALEJANDRO MARTÍNEZ ABIÉTAR

COTUTORA: ELENA PINILLA CIENFUEGOS

**Curso Académico: 2019-20**

## AGRADECIMIENTOS

*“A mi madre, mi padre y mi hermano por su apoyo incondicional. Y, en especial, a mi cotutora Elena Pinilla Cienfuegos por su esfuerzo y dedicación para la consecución de este trabajo”.*

## RESUMEN

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica molecular basada en la dispersión inelástica de la luz con la materia (efecto Raman) para obtener información sobre la composición o las características de un material de forma rápida y segura. Sin embargo, las señales Raman son inherentemente débiles, especialmente en las moléculas orgánicas. Como solución a esta limitación, surge una técnica conocida como SERS (siglas derivadas del inglés: *Surface Enhancement Raman Spectroscopy*). Esta técnica logra una mejora de la señal Raman utilizando sustratos con nanoestructuras que producen una intensificación del campo electromagnético local.

Desde el descubrimiento de la técnica SERS, se han utilizado principalmente materiales metálicos, como el Oro (Au) o la Plata (Ag), para la fabricación de las nanoestructuras. No obstante, actualmente existen diferentes líneas de investigación que prueban la capacidad de alcanzar el efecto SERS utilizando nanoestructuras de silicio. Este tipo de nanoestructuras supondrían una serie de ventajas con respecto a las metálicas como la reducción del calentamiento de los sustratos y del efecto *quenching* de fluorescencia, así como una reducción de los costes de producción.

Este trabajo consiste en el diseño de nanoestructuras de silicio para la fabricación de sustratos SERS. Su efectividad se comprobará a través de la deposición nanoláminas de disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ) sobre los sustratos (nanofabricados en las instalaciones del Centro de Nanotecnología de la UPV (NTC)) y su análisis con la espectroscopia Raman disponible en el NTC. La caracterización de los sustratos fabricados se realizará con técnicas de microscopia tales como microscopia óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerzas atómicas (AFM), todas disponibles en el NTC.

**Palabras clave:** Espectroscopia Raman, efecto SERS, nanoestructuras de silicio, Disulfuro de Molibdeno.

## RESUM

La espectroscòpia Raman és una tècnica espectroscòpica molecular que basada en la dispersió inelàstica de la llum amb la matèria (efecte Raman) per obtindrà informació sobre la composició o les característiques d'un material de forma ràpida i segura. Però, les senyals Raman són inherentment dèbils, especialment en les molècules orgàniques. Com a solució a aquesta limitació, sorgix una tècnica coneguda com SERS (sigles derivades de l'anglès: *Surface Enhancement Raman Spectroscopy*). Esta tècnica aconseguix una millora de la senyal Raman utilitzant sustrats amb nanoestructures que produïxen una intensificació del camp electromagnètic local.

Des del descobriment de la tècnica SERS, s'han utilitzat principalment materials metàl·lics, com l'or (Au) o la plata (Ag), per a la fabricació de les nanoestructures. No obstant, actualment existixen diferents línies d'investigació que proven la capacitat d'aconseguir l'efecte SERS utilitzant nanoestructures de silici. Este tipus de nanoestructura suposarien una sèrie d'avantatges respecte a les metàl·liques, com la reducció del calfament dels sustrats y de l'efecte *quenching* de fluorescència, així com una reducció dels costos de producció.

Aquest treball consistix en el disseny de nanoestructures de silici per a la fabricació de sustrats SERS. La seua efectivitat es comprovarà mitjançant la deposició de nanolàmines de disulfur de molibdè ( $MoS_2$ ) sobre els sustrats (nanofabricats en les instal·lacions de Centre de Nanotecnologia de la UPV (NTC)) i el seu anàlisi amb l'espectrometria Raman disponible al NTC. La caracterització dels sustrats es realitzarà amb tècniques de microscòpia tals com microscòpia òptica, microscòpia de rastreig (SEM) i microscòpia de força atòmica (AFM), totes disponibles al NTC.

**Paraules clau:** Espectroscòpia Raman, efecte SERS-, nanofabricació, nanoestructures de silici, Disulfur de Molibdè ( $MoS_2$ ).

## ABSTRACT

Raman spectroscopy is a molecular spectroscopic technique that uses the interaction of light with matter (Raman effect) to obtain information on the composition or characteristics of a material quickly and safely. However, Raman signals are inherently weak, especially in organic molecules. As a solution for this limitation, a technique known as SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) emerges. This technique achieves an enhancement of the Raman signal using substrates with nanostructures that produce an intensification of the local electromagnetic field.

Since the discovery of the SERS technique, metallic materials, such as gold (Au) or silver (Ag), have been used mainly for the manufacture of nanostructures. However, there are currently different lines of research that prove the ability to achieve the SERS effect using silicon nanostructures. This kind of nanostructures would have a series of advantages over metallic ones, such as the reduction of the heating of the substrates and the quenching effect of fluorescence, as well as a reduction in production costs.

This work consists of the design of silicon nanostructures for the manufacture of SERS substrates. Its effectiveness will be verified through the deposition of molybdenum disulfide ( $MoS_2$ ) nanosheets on the substrates (nanomanufactured in the NTC facilities) and the analysis with Raman spectroscopy available at the NTC. The characterization of the fabricated substrates will be done with microscopy techniques such as optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), all of them available at the NTC.

**Key words:** Raman spectroscopy, SERS effect, nanomanufacturing, silicon nanostructures, Molybdenum Disulfide

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman: Dispersión de Rayleigh, Dispersión Raman Stokes y Dispersión Raman Anti-Stokes (Xu et al., 2018).....	16
<b>Figura 2.</b> Imagen ilustrativa de los tipos de dispersión Raman. (Andrews & Andrews, 2014) .....	16
<b>Figura 3.</b> La información típica de los espectros Raman y la información del material correspondiente. (Xu et al., 2018) .....	17
<b>Figura 4.</b> Imagen ilustrativa del mecanismo de LSPR. (Haynes et al., 2005).....	19
<b>Figura 5.</b> El momento dipolar toroidal está asociado con el campo magnético circulante M acompañado de la distribución de la corriente poloidal eléctrica. Dado que la simetría de los patrones de radiación de los modos dipolo eléctrico P y T toroidal son similares, pueden interferir destructivamente y conducir a una cancelación total de la dispersión en el campo lejano con una excitación de campo cercano distinta de cero.....	20
<b>Figura 6.</b> Esquema de una monocapa de $MoS_2$ con vistas frontal y laterales.....	21
<b>Figura 7. a)</b> Picos característicos del $MoS_2$ en el espectro Raman. <b>b)</b> Espectros Raman de muestras de $MoS_2$ con varios espesores. Las líneas discontinuas indican la posición de los picos $E2g1$ y $A1g$ . (Li et al., 2012) <b>c)</b> Resumen de las posiciones de los picos $E2g1$ y $A1g$ en función del número de capas, utilizando distintas longitudes de onda. Se ha resaltado en naranja la línea de láser (532 nm) utilizada en este trabajo. (Li et al., 2012).....	22
<b>Figura 8.</b> Diagrama del proceso de litografiado en obleas SOI con resina positiva y con resina negativa. ....	25
<b>Figura 9.</b> Fotografía del vial de una suspensión de una muestra de CE- $MoS_2$ con esquema de las nanoláminas exfoliadas.....	27
<b>Figura 10. a)</b> Esquema de la funcionalización de las monocapas exfoliadas de $MoS_2$ con las moléculas de IPTES. <b>b)</b> Imagen de TEM de una de las monocapas funcionalizadas y análisis espectroscópico EDAX que confirma la presencia del IPTES en la superficie de las capas.....	27
<b>Figura 11. a)</b> Imagen de topografía de AFM ( $1 \mu m \times 1 \mu m$ ) y el perfil correspondiente <b>(b)</b> de la una altura de capa de $\approx 1 \text{ nm}$ .....	28

<b>Figura 12.</b> Esquema de la técnica de Drop casting para la deposición de nanoláminas en los sustratos .....	28
<b>Figura 13.</b> Esquema propuesto para las medidas de <i>Z-Scan</i> de las láminas de $MoS_2$ en suspensión... 29	29
<b>Figura 14.</b> Esquema 3D del montaje experimental para las medidas de <i>Z-Scan</i> de las láminas de $MoS_2$ en suspensión..... 30	30
<b>Figura 15.</b> Fotografías tomadas en el NTC del montaje del set-up para las medidas de <i>Z-Scan</i> . .... 31	31
<b>Figura 16.</b> Mapas de la intensidad de campo eléctrico y magnético en el plano XZ obtenidos en CST 32	32
<b>Figura 17.</b> Mapas de la intensidad de campo eléctrico y magnético en el plano YZ obtenidos en CST 33	33
<b>Figura 18.</b> Esquema del diseño de los nanodímeros y sus dimensiones. .... 33	33
<b>Figura 19.</b> Esquema de la distribución de las matrices de nanodímeros en cada sustrato. .... 34	34
<b>Figura 20.</b> Fotografía de los 4 sustratos fabricados con su numeración..... 34	34
<b>Figura 21. a)</b> Imagen SEM de los nanodímeros en el sustrato 1. <b>b)</b> Imagen SEM ampliada de uno de los nanodímeros con las medidas obtenidas..... 35	35
<b>Figura 22. a)</b> Imagen de MO con magnificación 50x del cuadrado 2 del sustrato 1. <b>b)</b> Imagen de MO con magnificación 100x del cuadrado 2 del sustrato 1..... 36	36
<b>Figura 23. a)</b> Imagen de MO del cuadrado 2 del sustrato 3. <b>b)</b> Imagen de MO del cuadrado 1 del sustrato 3 (menor calidad). .... 36	36
<b>Figura 24. a)</b> Imagen de topografía AFM del sustrato1. Tamaño: $5 \mu m \times 5 \mu m$ . <b>b)</b> Perfil de la altura de dos dímeros señalados en la imagen de topografía a)..... 37	37
<b>Figura 25.</b> Imagen AFM en 3D de la topografía del sustrato 1. Tamaño: $15 \mu m \times 15 \mu m$ ..... 38	38
<b>Figura 26.</b> Esquema de la posición de los espectros realizados respecto a los nanodímeros. .... 38	38
<b>Figura 27.</b> Imagen de MO con la posición de cada espectro marcada: Espectro 1 (rojo), Espectro 2 (azul), Espectro 3 (verde). .... 39	39

<b>Figura 28.</b> Gráfica con los 3 espectros registrados en el cuadrado 2 del sustrato 3. ....	40
<b>Figura 29. a)</b> Gráfico de la relación entre el desplazamiento del pico del <i>c-Si</i> y la temperatura. (Hart et al., 1970) <b>b)</b> Gráfico que indica la dirección del desplazamiento del pico del <i>c-Si</i> según el tipo de estrés aplicado. (Skrikar & Spearing, 2003) .....	41
<b>Figura 30.</b> Imágenes Raman ( $52 \times 52 \mu m$ ) de la variación de la intensidad de los picos a $510 \text{ cm}^{-1}$ , $521 \text{ cm}^{-1}$ , $300 \text{ cm}^{-1}$ y $950 \text{ cm}^{-1}$ en el cuadrado 2 del sustrato 3. ....	43
<b>Figura 31.</b> Imágenes Raman ( $52 \times 52 \mu m$ ) de la variación de la intensidad de los picos a $510 \text{ cm}^{-1}$ , $521 \text{ cm}^{-1}$ , $300 \text{ cm}^{-1}$ y $950 \text{ cm}^{-1}$ en el cuadrado 1 del sustrato 3. ....	44
<b>Figura 32. a)</b> Imagen de AFM de la topografía en el cuadrado 2 del sustrato 1 ( $30 \mu m \times 10 \mu m$ ). <b>b)</b> Imagen de AFM de la diferencia de fase en el cuadrado 2 del sustrato 1 ( $30 \mu m \times 10 \mu m$ ). ....	46
<b>Figura 33.</b> Imagen de MO con la posición de los 4 espectros realizados en el cuadrado 2 del sustrato 1. ....	47
<b>Figura 34.</b> Gráfica con los 4 espectros registrados: Espectro 1 (verde), Espectro 2 (azul), Espectro 3 (negro), Espectro 4 (rojo). Se señalan los picos Raman más significativos. ....	48
<b>Figura 35. a)</b> Gráfico con los dos espectros obtenidos. <b>b)</b> Desdoblamiento del pico $E_{g1}^2$ en función del estrés (Conley et al., 2013).....	49
<b>Figura 36.</b> Imagen de MO del cuadrado 2 del sustrato 1 con el tamaño y posición de la imagen Raman. ....	50
<b>Figura 37.</b> Imágenes Raman de la variación de intensidad de los picos característicos. ....	50
<b>Figura 38. a)</b> Gráfico de la variación de la transmitancia normalizada del $MoS_2$ . (Zhou et al., 2015) <b>b)</b> Resultados obtenidos con las medidas de Z-Scan en cada una de las 3 muestras. ....	52

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Cronología del trabajo. Las semanas 11 y 14 (en rosa) se corresponden con días festivos. ...	13
<b>Tabla 2.</b> Especificaciones del láser pulsado utilizado para las medidas de <i>Z-Scan</i> .....	30
<b>Tabla 3.</b> Características de adquisición de los espectros Raman.....	39
<b>Tabla 4.</b> Características de adquisición de los espectros Raman.....	47
<b>Tabla 5.</b> Concentración de las muestras utilizadas para las medidas de <i>Z-Scan</i> . .....	52
<b>Tabla 6.</b> Especificaciones del láser pulsado utilizado para las medidas de <i>Z-Scan</i> . .....	52
<b>Tabla 7.</b> Coeficiente de absorción lineal $\alpha_0$ calculado para cada muestra.....	53

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

## DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

## ÍNDICE DE LA MEMORIA

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	12
<b>1.1. OBJETIVO Y METODOLOGÍA</b> .....	13
<b>1.2. ANTECEDENTES</b> .....	15
<b>1.2.1. Espectroscopia Raman</b> .....	15
<b>1.2.2. Espectroscopia Raman intensificada por superficie (SERS)</b> .....	18
<b>1.2.2.1. SERS con estructuras plasmónicas</b> .....	18
<b>1.2.2.2. SERS con estructuras no plasmónicas</b> .....	19
<b>1.2.3. Disulfuro de Molibdeno (<math>MoS_2</math>)</b> .....	21
<b>CAPÍTULO 2. MATERIAL Y MÉTODOS</b> .....	24
<b>2.1. FABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS</b> .....	24
<b>2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS SERS</b> .....	26
<b>2.3. FABRICACIÓN Y MÉTODOS DE DEPOSICIÓN DEL <math>MoS_2</math></b> .....	27
<b>2.4. MEDIDAS DE Z-SCAN</b> .....	29
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	32
<b>3.1. DISEÑO, SIMULACIÓN Y FABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS</b> .....	32
<b>3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FUNCIONAL DE LOS SUSTRATOS SERS</b> .....	35
<b>3.2.1. Caracterización estructural de los sustratos SERS</b> .....	35
<b>3.2.2. Caracterización funcional de los sustratos SERS</b> .....	38
<b>3.3. MEDIDAS DE SERS CON <math>MoS_2</math></b> .....	46
<b>3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DEL <math>MoS_2</math></b> .....	52
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</b> .....	54
<b>CAPÍTULO 5. LÍNEAS FUTURAS</b> .....	56
<b>CAPÍTULO 6. REFERENCIAS</b> .....	58

## ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

<b>1. OBJETIVO</b> .....	62
<b>2. PRESUPUESTO DESGLOSADO</b> .....	62
<b>2.1. Coste de recursos informáticos y software</b> .....	62
<b>2.2. Coste de material de laboratorio</b> .....	62
<b>2.3. Coste de personal</b> .....	64
<b>3. PRESUPUESTO TOTAL DEL TRABAJO</b> .....	65

# MEMORIA

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

La espectroscopia Raman es una técnica de espectroscopia molecular que utiliza la interacción de la luz (concretamente en la dispersión inelástica de luz monocromática) con la materia para obtener información sobre la composición o las características de un material en pocos segundos. Este tipo de espectroscopia es una técnica de alta resolución que proporciona un espectro característico de las vibraciones específicas de una molécula, aportando su “huella molecular” y permitiendo su identificación. Sin embargo, las señales Raman son inherentemente débiles, especialmente cuando se utiliza la excitación de la luz visible y, por lo tanto, hay un bajo número de fotones dispersos disponibles para la detección. (Smith & Dent, 2004)

Un método conocido para amplificar las señales Raman débiles es emplear la dispersión Raman de superficie mejorada (SERS, siglas derivadas del inglés: *Surface Enhancement Raman Spectroscopy*). Usualmente en SERS se utilizan sustratos con superficies metálicas rugosas a nanoescala típicamente hechas de Oro (Au) o Plata (Ag). La excitación láser de estas nanoestructuras metálicas impulsa de manera resonante las cargas superficiales creando un campo de luz altamente localizado (plasmónico). (Haynes et al., 2005) Cuando una molécula se absorbe o se encuentra cerca del campo mejorado en la superficie SERS, se puede observar una gran intensificación en la señal Raman. La señal de Raman amplificada es varios órdenes de magnitud mayor que la dispersión Raman normal, lo que permite detectar bajas concentraciones de moléculas o del material a detectar ( $10^{-11}$ ) sin la necesidad de un marcado por fluorescencia. Este efecto es lo que se conoce como dispersión Raman de resonancia de superficie mejorada (SERS). No obstante, el uso de nanoestructuras plasmónicas tiene algunos inconvenientes como grandes pérdidas por calentamiento o procesos de *quenching* por fluorescencia no radiativa.

En este trabajo se propone el diseño y uso de sustratos con nanoestructuras dieléctricas de silicio como alternativa a las estructuras plasmónicas. Las nanoestructuras dieléctricas producen un calentamiento ultrabajo en contraste con las típicas nanoestructuras plasmónicas de oro cuando se iluminan en su longitud de onda de resonancia, por ejemplo, y también permiten una fluorescencia mejorada en la superficie evitando los efectos de *quenching* de fluorescencia observados para estructuras metálicas.

La posibilidad de tener materiales no plasmónicos que intensifiquen el campo electromagnético sin pérdidas indeseables constituye un paso importante en la nanofotónica. Se espera que los resultados abran nuevas perspectivas para el diseño y fabricación de nanoestructuras fotónicas con posibles aplicaciones en sectores como el biomédico, el de las telecomunicaciones o en el desarrollo de nuevos láseres Raman. Concretamente, en el campo de la biomedicina, este tipo de sustrato puede ser de especial interés para diferentes áreas, como el desarrollo de biosensores más económicos y fáciles de miniaturizar o técnicas de análisis espectral enfocadas en el diagnóstico y detección de moléculas orgánicas.

### 1.1. OBJETIVO Y METODOLOGÍA

Este trabajo centra su estudio en el diseño, fabricación y la caracterización de sustratos no plasmónicos para espectroscopia Raman superficial mejorada de alta respuesta y menor coste.

El **objetivo** de esta investigación es estudiar la viabilidad y funcionalidad de sustratos SERS no plasmónicos mediante el diseño, fabricación y caracterización de sustratos con nanoestructuras dieléctricas de silicio como alternativa a los sustratos SERS plasmónicos convencionales de nanoestructuras metálicas, con la finalidad de obtener sustratos SERS eficientes y más económicos.

Para ello se deberán alcanzar los siguientes **objetivos específicos**:

**O1:** Diseño de los sustratos SERS no plasmónicos.

**O2:** Fabricación de los sustratos SERS de silicio.

**O3:** Análisis estructural y funcional de los sustratos. Estudios de calidad.

**O4:** Funcionalidad SERS: caracterización y validación de la eficiencia de los sustratos SERS mediante la deposición de nanoláminas de disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ).

**Cronología estimada** para la consecución de este trabajo (Tabla 1):

*TIEMPO TOTAL = 5 meses y 2 semanas (de enero a junio de 2020)*

- **O1:** Diseño de los sustratos SERS no plasmónicos: 1 semana
- **O2:** Fabricación de los sustratos SERS de silicio: 1 semana
- **O3:** Análisis estructural y funcional de los sustratos. Estudios de calidad: 2 meses
  - Formación para el manejo del Raman y microscopio óptico: 2 semanas
  - Formación para el manejo del AFM: 2 semanas
  - Adquisición de medidas experimentales de microscopía y espectroscopia para la caracterización morfológica y estudios de calidad: 2 semanas
  - Análisis de la funcionalidad de los sustratos. Medidas experimentales de espectroscopía Raman: 2 semanas
- **O4:** Caracterización y validación de la eficiencia de los sustratos SERS mediante la deposición de nanoláminas de disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ). 2 meses
  - Preparación de sustratos SERS con nanoláminas de  $MoS_2$ : 1 semana
  - Medidas experimentales de espectroscopía Raman: 2 semanas
  - Montaje de *set-up* óptico experimental para medidas de *Z-Scan*: 2 semanas
  - Medidas de propiedades ópticas no lineales de las nanoláminas de  $MoS_2$  funcionalizadas y sin funcionalizar: 3 semanas
- Análisis de los resultados, preparación de la memoria y corrección: 1 mes

MESES	ENERO				FEBRERO				MARZO				ABRIL				MAYO				JUNIO			
SEMANAS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
<b>O1</b>	█																							
<b>O2</b>		█																						
<b>O3</b>			█	█	█	█	█	█	█	█														
<b>O4</b>											█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			
<b>Memoria</b>																					█	█	█	█

Tabla 1. Cronología del trabajo. Las semanas 11 y 14 (en rosa) se corresponden con días festivos.

A lo largo de esos 5 meses y 2 semanas se repartirán las 350 horas de trabajo para realizar todas las tareas en las fechas señaladas teniendo en cuenta que aún hay clases y laboratorios y fechas de vacaciones y festivos.

Para llevar a cabo la consecución de los objetivos específicos mencionados se fabricaron los sustratos en la sala limpia del NTC acorde con las simulaciones realizadas con el software CST, se utilizaron equipos de caracterización tales como Microscopía Óptica (MO), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Espectroscopia Micro-Raman situados en las instalaciones del NTC tal y como se detalla en el apartado de Materiales y Métodos de la presente memoria. Además, para la validación de los sustratos SERS no plasmónicos, se utilizaron nanoláminas de un material bidimensional de alto interés en la industria Óptica y Nanofotónica, el disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ), proporcionado por el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la Universidad de Valencia. En esta línea y como complemento a la validación de los sustratos SERS no plasmónicos con la utilización de  $MoS_2$  como analito, se hará un estudio complementario de las propiedades ópticas no-lineales (NLO) de nanoláminas de  $MoS_2$  exfoliadas químicamente y protegidas con dos tipos de moléculas: funcionalizadas con moléculas de IPTES y recubiertas con PVP. Para la caracterización óptica de dicho material, se utilizó un *set-up* óptico para medidas de propiedades NLO de *Z-Scan* que se montó específicamente para el presente estudio. Los resultados obtenidos en este trabajo se discutirán en el apartado de Resultados y Discusión, así como las líneas futuras de investigación en este campo y se extraerán las conclusiones más relevantes del trabajo.

La investigación realizada en este trabajo de fin de grado está enmarcada en un proyecto europeo: Proyecto THOR (*TeraHertz detection enabled by mOleculaR optomechanics*), H2020-FETOPEN-2018-2019-2020-01, EU <http://www.h2020thor.eu/> liderado por el tutor del presente TFG, el Prof. Alejandro Martínez Abiétar, que cuenta con un presupuesto de más de 3M €. Este proyecto involucra a siete grupos de investigación de España, Holanda, Reino Unido, Francia y Suiza de gran prestigio internacional.

**\*INCIDENCIA DE LA EMERGENCIA POR COVID-19 EN ESTE TRABAJO**

Debido a la situación de emergencia sanitaria por la COVID-19, la cronología estimada para este trabajo de fin de grado se vio severamente afectada. Las primeras semanas de diseño y fabricación de los sustratos no se vieron alteradas, así como las primeras semanas de formación en las distintas técnicas experimentales de caracterización. Pero debido al confinamiento y al cierre total de las instalaciones de la UPV, el resto de las etapas del trabajo se vieron pospuestas inevitablemente. Esto provocó que el resto de los objetivos se tuvieran que completar en un periodo de tiempo mucho menor al previsto. Como consecuencia se hicieron menos medidas experimentales de las deseadas. No obstante, se ha realizado un gran esfuerzo por cumplir con todos los objetivos y hacer un análisis lo más completo posible dadas las circunstancias. El proyecto no se ha completado del todo, como se detalla en el apartado de líneas futuras de la presente memoria. Sin embargo, los resultados obtenidos son muy prometedores y esta línea de investigación sigue vigente en la actualidad en el NTC.

Se encuentra ya en preparación un manuscrito de un artículo con los resultados obtenidos en esta investigación para su publicación en una revista de alto impacto en el campo de la Nanofotónica y Biofotónica.

## 1.2. ANTECEDENTES

### 1.2.1. Espectroscopia Raman

En el año 1928, el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman describió el efecto inelástico de la dispersión de la luz al interactuar con la materia, conocido actualmente como efecto Raman. (Gardiner, 1989) Este efecto físico está basado en los cambios de frecuencia en la luz respecto a una luz incidente al ser dispersada por un material y permite el estudio de las rotaciones y vibraciones moleculares, originando así una nueva técnica de análisis espectral denominada espectroscopia Raman. Una técnica fotónica de alta resolución, capaz de proporcionar rápidamente información química y estructural de la mayoría de los compuestos orgánicos e inorgánicos, sin necesidad de una preparación previa de la muestra a analizar y sin causar alteraciones o daños en su superficie.

En la espectroscopia Raman, las muestras son irradiadas mediante un haz de luz monocromática, es decir, con una frecuencia  $\nu_0$  concreta. Cuando la luz interactúa con la muestra, los fotones que conforman el haz pueden ser absorbidos, dispersados o atravesar el material sin interactuar con él, según la energía que presenten ( $E = h \cdot \nu_0$ , siendo  $h$  la constante de Planck). La mayor parte de la luz dispersada no presenta variaciones respecto a la frecuencia inicial  $\nu_0$  (conocida como dispersión Rayleigh) y no aporta información para la caracterización composicional del material. Sin embargo, una pequeña fracción de dicha luz (en torno a 1 de cada  $10^6$ - $10^8$  fotones) sí presenta variaciones respecto a la frecuencia inicial, dispersándose con unas nuevas frecuencias  $\nu = \nu_0 \pm \nu_r$  que pueden ser detectadas. (Smith & Dent, 2004) Estas nuevas frecuencias  $+\nu_r$  y  $-\nu_r$ , se conocen como frecuencias Raman y son características de la naturaleza química del material e independientes de la frecuencia inicial de la luz incidente.

Estas variaciones espectrales propias del efecto Raman son equivalentes a variaciones energéticas, concretamente a variaciones en la energía molecular correspondiente a cada tipo de enlace químico, la cual depende de los movimientos vibracionales y rotacionales a los que están sometidos los iones y átomos. De forma que al incidir un fotón de energía  $E = h \cdot \nu_0$  sobre una molécula, la eleva transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior inestable, que abandona rápidamente volviendo a un estado energético estable emitiendo un fotón, cuya frecuencia dependerá del salto energético producido. Si el fotón dispersado presenta una frecuencia menor a la del incidente ( $\nu = \nu_0 - \nu_r$ ) se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, quedando finalmente la molécula en un nivel energético superior al inicial (dispersión Raman Stokes). Por el contrario, si el fotón dispersado presenta una frecuencia superior a la del incidente ( $\nu = \nu_0 + \nu_r$ ), la transferencia energética viene dada por la molécula al fotón, al encontrarse la molécula inicialmente en un estado de mayor energía y tras el choque retornar a su estado vibracional fundamental (dispersión Raman anti-Stokes).

Sin embargo, a temperatura ambiente la probabilidad de producirse la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la anti-Stokes, del orden de 100 veces superior. Es por ello, por lo que generalmente se suele trabajar cuantificando únicamente la dispersión Raman Stokes. En la Figura 1, extraída del estudio de Xu *et al.*, (2018) se representa un esquema más detallado sobre los efectos de dispersión de la luz comentados.

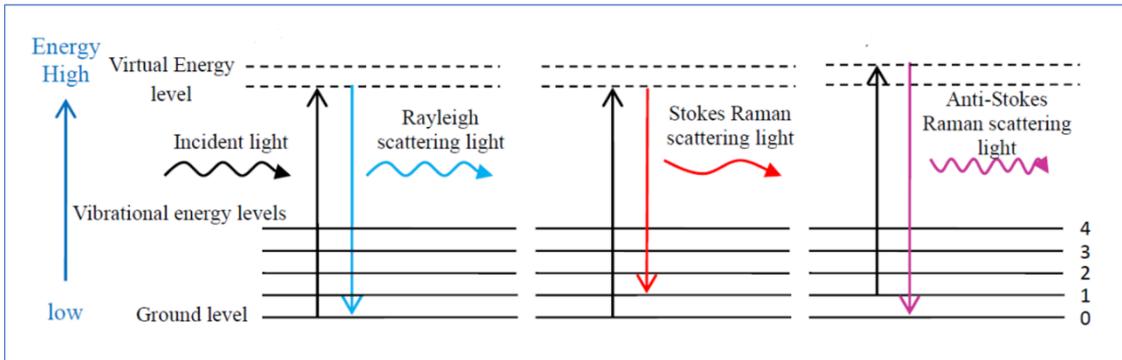


Figura 1. Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman: Dispersión de Rayleigh, Dispersión Raman Stokes y Dispersión Raman Anti-Stokes (Xu et al., 2018)

En la Figura 2, se representa un ejemplo de espectro Raman, formado por una banda central correspondiente a la dispersión Rayleigh y dos conjuntos de bandas menores correspondientes a la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes. En el eje de abscisas se representa la diferencia en número de onda entre la frecuencia incidente y la dispersada. En el eje de ordenadas se representa la cuantificación de fotones a cada uno de dichas variaciones de frecuencia. (Andrews & Andrews, 2014) Finalmente, en la Figura 3 se muestra la información típica de los espectros Raman y la información del material correspondiente. (Xu et al., 2018)

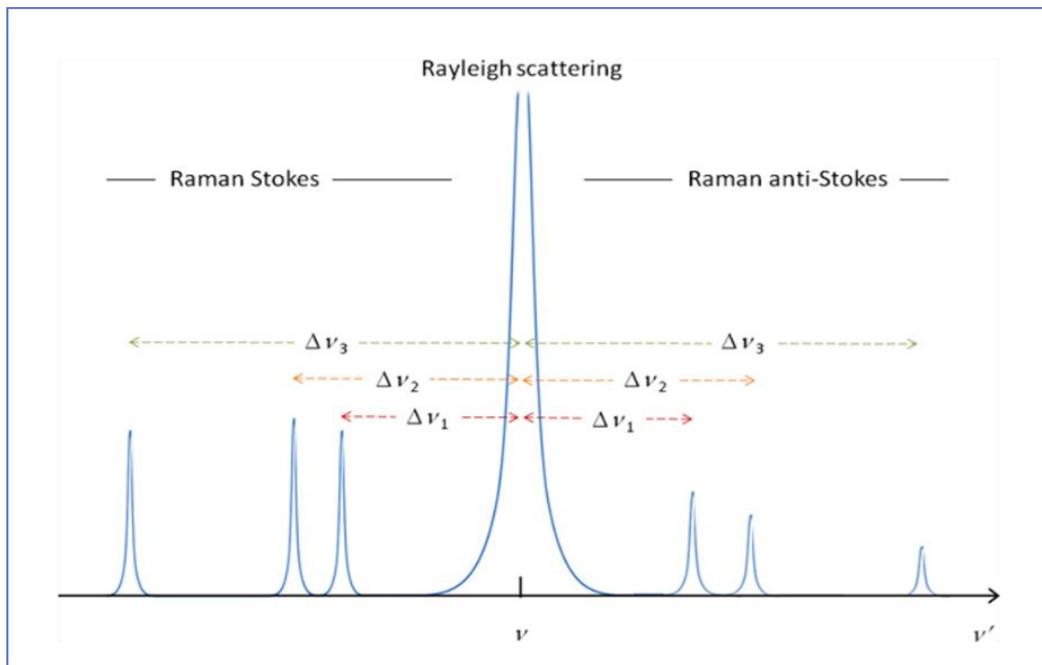


Figura 2. Imagen ilustrativa de los tipos de dispersión Raman. (Andrews & Andrews, 2014)

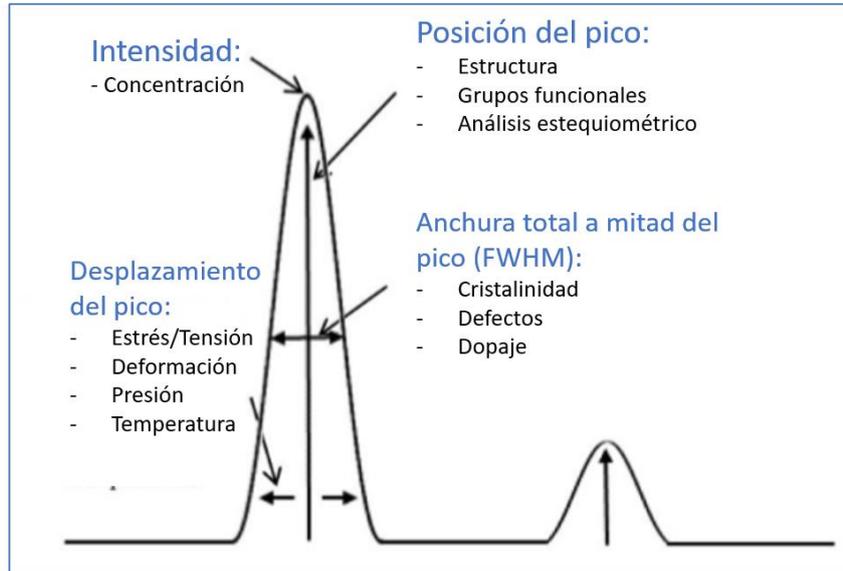


Figura 3. La información típica de los espectros Raman y la información del material correspondiente. (Xu et al., 2018)

En conclusión, debido a la naturaleza de los enlaces químicos y la estructura poliatómica de cada material, cada uno presenta un conjunto de frecuencias Raman  $\nu_r$  propio o característico que permite su identificación con una elevada especificidad. Es decir, mediante la espectroscopia Raman es posible detectar los distintos elementos o componentes químicos presentes en un material a partir de la cuantificación de fotones dispersados según el cambio de frecuencia que presentan respecto a la frecuencia inicial. Esta técnica se ha utilizado ampliamente en diversas áreas, como la ciencia de los materiales, la industria química, la biodetección, la arqueología, la vigilancia del medio ambiente, etc. (Xu et al., 2018)

### 1.2.2. Espectroscopía Raman intensificada por superficie (SERS)

Debido a la reducida fracción de fotones que experimentan la dispersión inelástica, el efecto Raman es un proceso que, de manera espontánea, genera una señal débil y poco eficiente. Es por ello por lo que se precisa del uso de fuentes de excitación láser que proporcionen una luz intensa, altamente monocromática y coherente. Sin embargo, en numerosas ocasiones debido a la baja concentración de analitos en la muestra o su reducido tamaño, resulta muy complicado obtener una señal lo suficientemente intensa como para identificarlos. Además, gran parte de los compuestos o moléculas orgánicas son más sensibles a la intensidad del haz y, por lo tanto, aumentar la potencia del láser para mejorar la señal podría afectar a la integridad de la muestra.

En el año 1977, Jeanmaire and Van Duyne demostraron que la magnitud de la señal de dispersión Raman podía mejorarse ampliamente colocando la muestra sobre un sustrato rugoso compuesto por un metal noble, dando lugar a una nueva técnica conocida como SERS (*Surface Enhancement Raman Spectroscopy*). (Jeanmaire & Duyne, 1977) Desde entonces, se han desarrollado gran cantidad de investigaciones teóricas y experimentales con la finalidad de describir dicho fenómeno. (García-Leis, 2015; Haynes et al., 2005; Schatz et al., 2002)

#### 1.2.2.1. SERS con estructuras plasmónicas

Actualmente, se conoce que la técnica SERS, en comparación con la espectroscopía Raman convencional, requiere adicionalmente la presencia de nanoestructuras metálicas como un componente integral, con la posibilidad de lograr una intensificación de la señal en un factor de hasta  $\sim 10^6$ . No obstante, esta intensificación presenta una gran dependencia con la naturaleza del metal empleado, su morfología superficial y la naturaleza del analito a estudiar, junto con otras variables experimentales como la concentración de la muestra o la longitud de onda utilizada para irradiar. (Schatz et al., 2002)

En cuanto a las explicaciones teóricas, a pesar de existir un gran número de mecanismos propuestos, se acepta que el fenómeno SERS con estructuras plasmónicas es debido principalmente a un mecanismo de intensificación electromagnética (EM). Este mecanismo debe estar siempre presente y su efecto es el más significativo, no obstante, también existe otro mecanismo químico o de transferencia de carga (TC) que puede o no participar. El mecanismo EM implica únicamente a las nanoestructuras metálicas y los fotones, cuya interacción (si se cumplen ciertas condiciones) puede dar lugar a la oscilación colectiva de los electrones de conducción del metal. Este fenómeno es conocido como Resonancia de Plasmón Superficial Local o LSPR, en inglés, y genera campos eléctricos locales muy intensos sobre la superficie metálica, representado de forma gráfica en la Figura 4. La mejora de la señal SERS viene dada cuando las moléculas o analitos están confinadas en estos campos electromagnéticos locales. (Schatz et al., 2002)

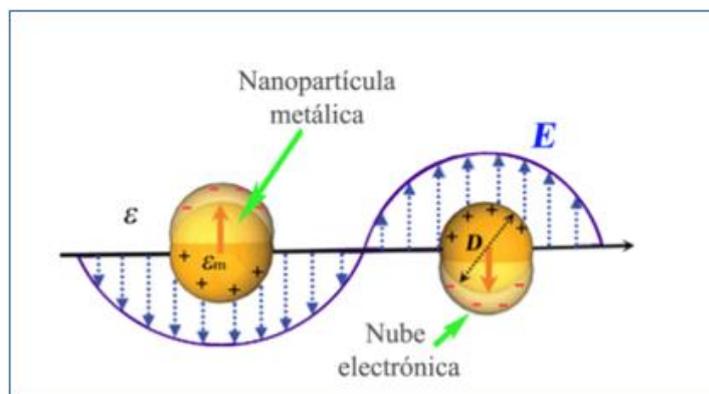


Figura 4. Imagen ilustrativa del mecanismo de LSPR. (Haynes et al., 2005)

### 1.2.2.2. SERS con estructuras no plasmónicas

Durante décadas, las nanopartículas o nanoestructuras metálicas han sido consideradas como el mejor recurso para la fabricación de sustratos SERS debido a la mejora de la dispersión Raman que se obtiene por la creación de plasmones de superficie. Sin embargo, los avances en el estudio de estructuras fotónicas dieléctricas con un elevado índice de refracción, como el silicio, abren las puertas hacia un nuevo campo de investigación en nanodispositivos resonantes totalmente dieléctricos y con una fuerte mejora del campo electromagnético. (Dmitriev et al., 2016) Cabe destacar que el mecanismo físico detrás de dicha mejora del campo en las nanoestructuras dieléctricas y las metálicas es esencialmente diferente.

En las nanoestructuras metálicas, como se explica en el apartado anterior, la interacción con la luz es capaz de generar plasmones de superficie, incrementando así el campo electromagnético cercano a la superficie. En cambio, en las nanoestructuras dieléctricas de tamaño inferior a la longitud de onda incidente, la interacción con la luz puede generar intensas corrientes de desplazamiento que dan lugar a un campo electromagnético altamente concentrado en el interior del material. Este efecto produce distribuciones internas del campo eléctrico que, para frecuencias resonantes, conducen a respuestas dipolares eléctricas y/o magnéticas. Utilizando una iluminación de onda plana, estas respuestas dipolares pueden ser explicadas según la teoría de Mie. (Bohren & Huffman, 1998) El dipolo magnético corresponde a la resonancia de Mie de menor energía (resonancia dipolar magnética) que, físicamente, ocurre cuando el campo eléctrico dentro de la nanoestructura crea un circuito circular de corriente alterna que imita el comportamiento de un dipolo magnético. En la segunda resonancia de Mie de energía más baja (la resonancia eléctrica), el campo de despolarización en la nanoestructura oscila resonante al campo incidente, creando una distribución de campo eléctrico dipolar alrededor de la estructura. (Albella et al., 2013; Yang & Bozhevolnyi, 2019)

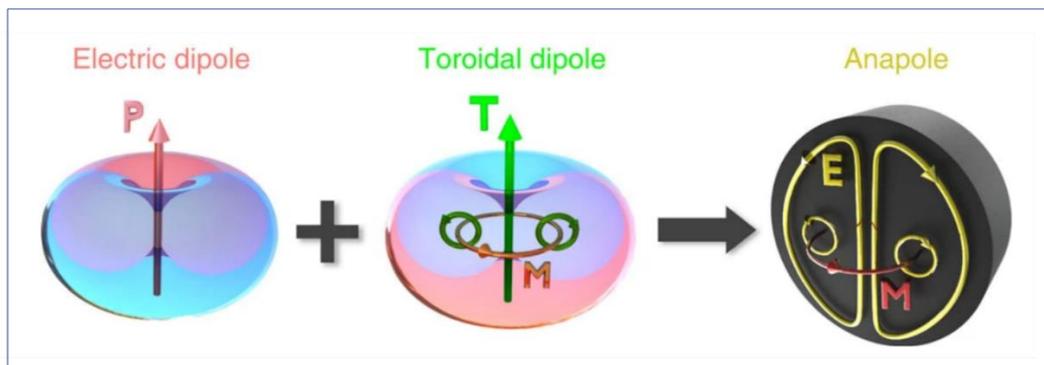


Figura 5. El momento dipolar toroidal está asociado con el campo magnético circulante  $M$  acompañado de la distribución de la corriente poloidal eléctrica. Dado que la simetría de los patrones de radiación de los modos dipolo eléctrico  $P$  y  $T$  toroidal son similares, pueden interferir destructivamente y conducir a una cancelación total de la dispersión en el campo lejano con una excitación de campo cercano distinta de cero. (Yang & Bozhevolnyi, 2019)

A medida que la frecuencia de la luz incidente aumenta, pueden aparecer una serie de resonancias de orden superior (multipolares), como la resonancia magnética cuadrupolar o el momento dipolar toroidal. La interacción entre las resonancias dipolares eléctricas y magnéticas, puede generar un estado electromagnético no radiante conocido como anapolo (Figura 5). El caso más simple de un anapolo puede entenderse como la superposición de un dipolo eléctrico y un momento dipolar toroidal. Los patrones de radiación idénticos de los dos dipolos dan lugar a una interferencia destructiva en el campo lejano y generan el comportamiento no radiante característico del anapolo. Sin embargo, en este tipo de nanoestructuras dieléctricas, la existencia de estados anapolares no solo genera la supresión de la radiación de campo lejano, sino que produce también mejoras en la energía de campo cercano, debido al confinamiento del campo eléctrico en el interior de las nanoestructuras. (Miroshnichenko et al., 2015)

En las nanoestructuras dieléctricas, el efecto anapolar puede alcanzarse utilizando diferentes configuraciones estructurales, aunque en la mayoría de los estudios relacionados, lo más común es el uso de nanoesferas o nanodiscos de silicio. (Albella et al., 2013; Bakker et al., 2015; Yang & Bozhevolnyi, 2019) Puede optarse por una disposición individual de las nanoestructuras, aunque estudios como el de Albella et al., (2013) o Bakker et al., (2015) prueban que utilizando una disposición en parejas o dímeros de las nanoestructuras, las distribuciones del campo eléctrico de cada una pueden interactuar, distorsionar y producir nuevas características espectrales en el espacio de separación entre ellas, como un confinamiento del campo eléctrico más intenso. (Albella et al., 2013; Yang & Bozhevolnyi, 2019)

**La utilización de nanoestructuras de silicio permite un uso más general del número de compuestos orgánicos** que pueden ser utilizados como muestra para un sustrato SERS, puesto que anteriormente estaban limitados a aquellas familias portadoras de grupos funcionales con gran afinidad hacia el oro o la plata. Además, **se reduce el coste de producción** de los sustratos puesto que el silicio es un material más económico que metales como el Oro o la Plata. (Rodríguez et al., 2014) En cuanto a características ópticas, a pesar de proporcionar una mejora de campo menos intensa que las nanoestructuras plasmónicas, las nanoestructuras dieléctricas ofrecen una serie de mejoras como la **ausencia de quenching de la emisión radiativa y una elevada eficiencia cuántica**. (Bakker et al., 2015)

### 1.2.3. Disulfuro de Molibdeno ( $MoS_2$ )

Desde el descubrimiento del grafeno en 2004 por los científicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov, el estudio de los materiales bidimensionales (2D) cristalinos y las extraordinarias propiedades que éstos pueden presentar se ha convertido en un campo de investigación de gran interés para la comunidad científica. (Novoselov et al., 2004) Entre este conjunto de materiales 2D prometedores, se encuentra el **Disulfuro de Molibdeno ( $MoS_2$ )**, un material semiconductor perteneciente a la familia de los Dicalcogenuros Metálicos de Transición (TMDC) que posee atractivas características electrónicas, ópticas y elásticas en común con el grafeno. Tanto el grafeno como los TMDCs, poseen una estructura laminar que permite que sean exfoliados por varias técnicas (la exfoliación por vía húmeda es la que se usará en este proyecto), pudiéndose obtener láminas de espesor atómico. (Coleman et al., 2011) Además, las propiedades de estos materiales estratificados serán dependientes del número de capas. La posibilidad de obtener monocapas o *films* de capas finas de estos materiales con interesantes propiedades ópticas (entre otras muchas) los convierte en **potenciales candidatos para aplicaciones en fotónica y nanofotónica** que comparados con los tradicionales materiales fotónicos 3D como el arseniuro de galio ( $GaAs$ ) y el silicio ( $Si$ ), exhiben prometedoras propiedades que pueden competir, incluso mejorar dichas aplicaciones.

En previsión la potencialidad de estos nuevos materiales para su integración en dispositivos fotónicos queda patente la necesidad de hacer un estudio sistemático y profundo de las propiedades ópticas de estos nuevos materiales.

Una monocapa de  $MoS_2$ , como se muestra en la Figura 6, está compuesta por una capa de  $Mo$  intercalada por dos capas de  $S$ . Los átomos constituyentes de cada capa están unidos mediante enlaces químicos covalentes, mientras que las capas se apilan entre sí a través de fuerzas débiles de van der Waals. Cuando el material está compuesto por una única capa, los electrones solo pueden moverse libremente en dos dimensiones, dando como resultado excelentes características como el rendimiento de transmisión de electrones o propiedades ópticas y térmicas. (Wang et al., 2020) Concretamente, la estructura de banda electrónica del  $MoS_2$  depende en gran medida del número de capas presentes en el material. De forma que la estructura de banda puede transformarse gradualmente de banda prohibida (*bandgap*) indirecta a directa según disminuye su grosor de multicapas a monocapa, mejorando sus propiedades eléctricas.

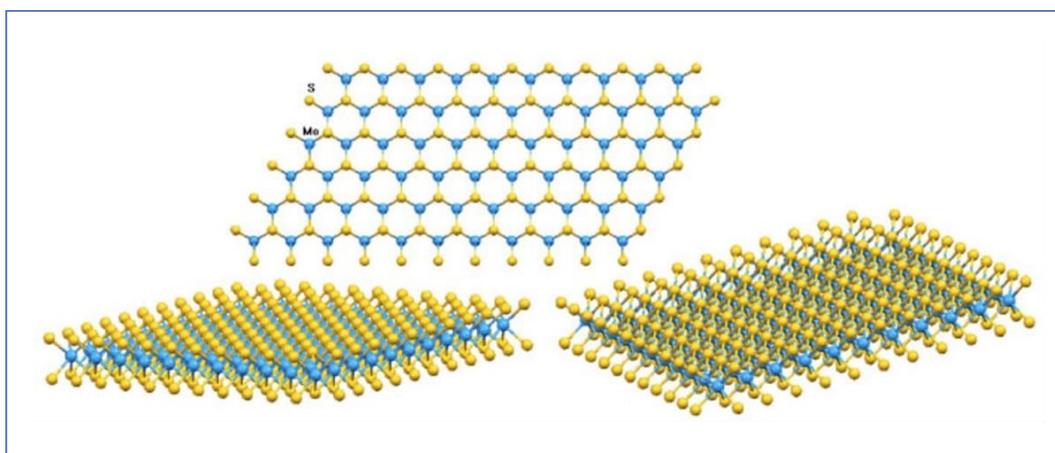


Figura 6. Esquema de una monocapa de  $MoS_2$  con vistas frontal y laterales.

La dependencia existente entre las propiedades del  $MoS_2$  y el número de capas que componen el material, es el principal motivo por el que se ha convertido en uno de los materiales 2D más prometedores para las **aplicaciones optoelectrónicas**. (Yim et al., 2014) Por ello, en los últimos años se han desarrollado diferentes estudios y técnicas para la caracterización del  $MoS_2$  ultrafino y el análisis de sus propiedades.

Por ejemplo, según los reportes de Yim et al., (2014) y Li et al., (2012) es posible conocer el número de capas presentes en una muestra de  $MoS_2$  mediante espectroscopia Raman. Como se observa en la Figura 7a, el  $MoS_2$  presenta principalmente dos modos o picos característicos en su espectro Raman a  $385.14\text{ cm}^{-1}$  y a  $408.47\text{ cm}^{-1}$  conocidos como  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$ , respectivamente. El primer pico corresponde a la vibración opuesta de dos átomos de S con respecto al átomo de Mo, mientras que el segundo está asociado con la vibración fuera del plano solo de los átomos de S en direcciones opuestas. En la Figura 7b, extraída de la referencia de Li et al., (2012) se aprecia un desplazamiento de los picos del espectro en función del número de capas presentes en el material. De forma que, según aumenta el grosor de la muestra, la posición del pico  $E_{2g}^1$  se desplaza hacia la izquierda (se reduce el número de onda) y la del pico  $A_{1g}$  se desplaza hacia la derecha (se incrementa el número de onda). Y así, se puede obtener una tabla de referencia (Figura 7c) que relaciona la posición de cada uno de los picos con el número de capas a diferentes longitudes de onda de excitación.

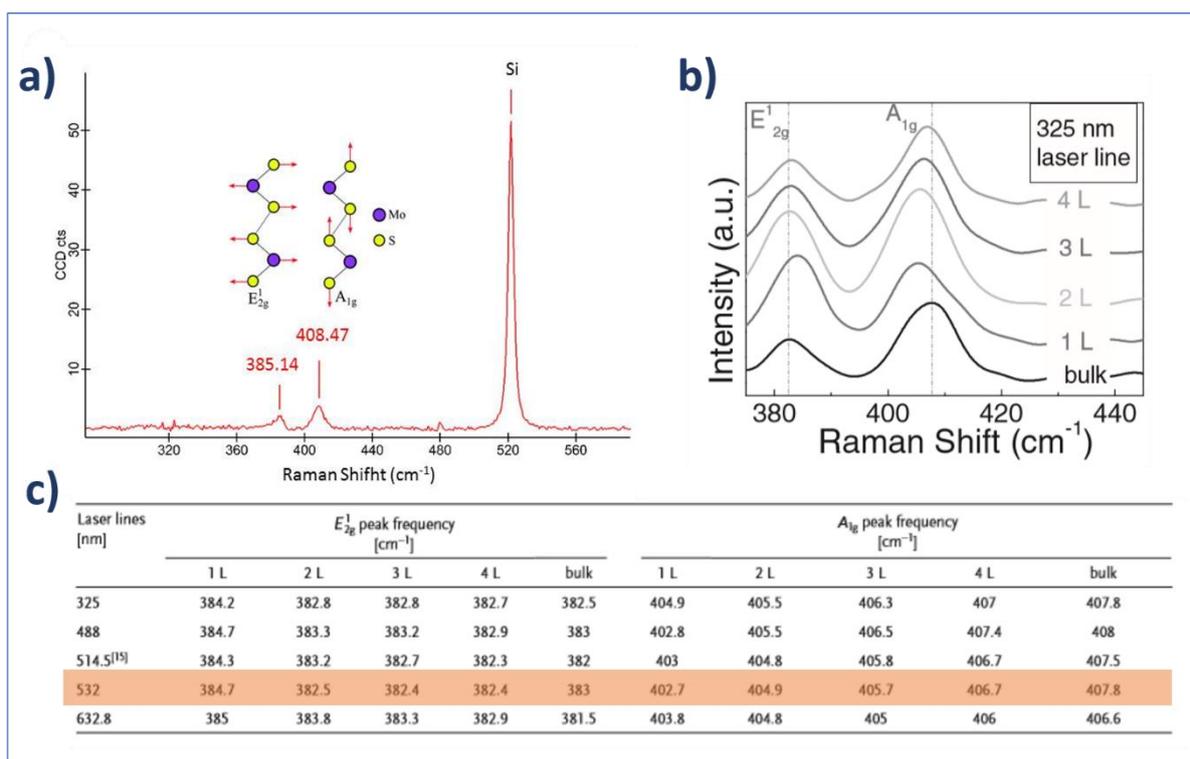


Figura 7. a) Picos característicos del  $MoS_2$  en el espectro Raman. b) Espectros Raman de muestras de  $MoS_2$  con varios espesores. Las líneas discontinuas indican la posición de los picos  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$ . (Li et al., 2012) c) Resumen de las posiciones de los picos  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  en función del número de capas, utilizando distintas longitudes de onda. Se ha resaltado en naranja la línea de láser (532 nm) utilizada en este trabajo. (Li et al., 2012)

Sin embargo, debido al reducido tamaño de los cristales del  $MoS_2$  y su espesor al ser exfoliado, puede resultar considerablemente complicado visualizar con claridad los picos  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  o los posibles desplazamientos que experimentan en función del grosor. Además, es bien conocido que las capas de espesores menores se dañan o destruyen a altas potencias de iluminación del láser Raman. Sería deseable pues, encontrar una técnica que permitiera una rápida y fácil caracterización del  $MoS_2$  sin que éste resultara dañado en el proceso. **El uso de sustratos SERS para la caracterización de este material es una de las propuestas más prometedoras en este aspecto.**

La posibilidad de obtener monocapas o películas de capas delgadas de  $MoS_2$  con interesantes propiedades ópticas y ópticas no lineales (NLO) (entre muchas otras) lo convierten en un posible candidato para su integración en dispositivos nanofotónicos como moduladores ópticos o láseres de fibra tipo *mode-locked*. Sin embargo, una de las mayores desventajas de los materiales 2D para este tipo de aplicaciones es el daño inducido por el propio láser que puede surgir de los efectos térmicos. (Currie et al., 2011) Una posible ruta para superar esta limitación podría ser el uso de una capa protectora que aisle el material 2D para prevenir o al menos para reducir este daño. (Yu et al., 2017)

## CAPÍTULO 2. MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1. FABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS

En el Centro de Tecnología Nanofotónica (NTC), desde que un dispositivo es diseñado, simulado y parametrizado hasta que es caracterizado en el laboratorio, pasa por una serie de etapas. En primer lugar, se realiza un diseño teórico de la estructura mediante herramientas de simulación basadas en métodos para la simulación de estructuras ópticas como el método BPM (*Beam Propagation Method*). A continuación, se lleva a cabo el proceso tecnológico de nanofabricación, tomando como elemento base una oblea SOI (de las siglas en inglés: *Silicon on Insulator*). Y, finalmente, se realiza la inspección y caracterización del dispositivo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscope*) para detectar posibles imperfecciones y medir el tamaño de las estructuras.

En el proceso tecnológico de nanofabricación, se realizaron los siguientes pasos:

- **Limpieza de la oblea:** se parte de una oblea virgen cuyo tamaño puede adaptarse a las características de la estructura diseñada y se limpia mediante plasma de oxígeno o con agua a presión para garantizar que la oblea esté libre de humedad y contaminantes.
- **Deposición de la resina (*Spin Coating*):** para transferir el diseño realizado a la oblea se hace uso de resinas que al ser irradiadas cambian sus propiedades, haciéndose más o menos solubles a un posterior ataque químico. Según el tipo de resina utilizada, se debe utilizar una máscara con un diseño o el diseño inverso puesto que tras la irradiación únicamente prevalecerá la parte no irradiada (resina positiva) o la que es irradiada (resina negativa). Para su deposición, se utiliza la técnica *Spin Coating*, que consiste en depositar la resina en el centro de la oblea y hacerla girar rápidamente hasta que la mezcla se distribuya en forma de una fina capa homogénea de aproximadamente 100nm.
- **Exposición:** existen varios métodos para grabar el diseño sobre la oblea: la litografía óptica, la impresión por contacto y la litografía por haz de electrones (EBeam). La más utilizada en el NTC es la litografía por haz de electrones, en la cual se utiliza un haz de electrones focalizados con una elevada resolución espacial para irradiar la resina, que se endurecerá o emblandecerá según el tipo y únicamente en aquellas zonas en las que la máscara utilizada deje pasar los electrones. Normalmente, para esta técnica se utiliza el Polimetilmetacrilato (PMMA) como resina positiva y el FOX-12 (HSQ, *Hydrogen silsesquioxane*) como resina negativa.
- **Revelado:** consiste en eliminar la resina que es soluble o menos resistente tras la exposición, en el caso de la resina positiva es más soluble la parte expuesta y de modo contrario en la resina negativa. Para el PMMA, se utiliza MIBK+Isopropílico como revelador y para el FOX-12 (o HSQ) se utiliza peróxido de potasio (KOH).
- **Ataque:** este proceso consiste en eliminar el silicio de la oblea que no está protegido por la resina tras el revelado. En este tipo de ataques denominados RIEICP (“Reactive Ion Etching with Inductived Coupling Plasma Source”), la estructura es atacada con un plasma de diferentes gases.

- **Eliminación de la resina:** en este último paso, la resina que ha sido utilizada como máscara o protección durante el proceso de ataque será eliminada, dejando al descubierto la estructura fabricada final. Por último, se realiza una limpieza de la oblea para dejarla en las mejores condiciones posibles para su posterior caracterización e inspección.

En la Figura 8 se muestra un diagrama completo del proceso general de fabricación de las muestras.

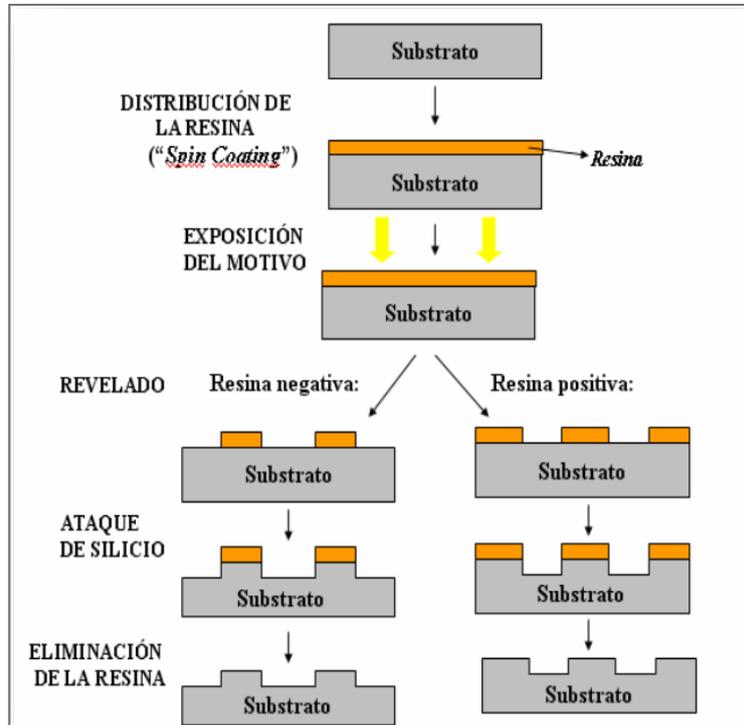


Figura 8. Diagrama del proceso de litografiado en obleas SOI con resina positiva y con resina negativa.

En este trabajo el proceso de fabricación se llevó a cabo por el personal técnico especializado del NTC liderado por el Dr. Amadeu Griol, responsable de los procesos de nanofabricación de los dispositivos fotónicos en las instalaciones del NTC. En este caso se parte de una oblea SOI cuyo espesor se rebaja con RIE-ICP a  $140\text{ nm}$  y después se sigue con el proceso de nanolitografía. Se utilizó litografía por haz de electrones (E-Beam) sobre  $100\text{ nm}$  de resina HSQ (resina negativa), que se revela con el revelador TMAH. Una vez revelado, se obtiene la muestra con la forma de los nanodímetros con el ancho y separación deseados. A continuación, se pasa al ataque de la oblea realizado con el equipo RIE-ICP que utiliza gases fluorados. De esta manera se obtienen las muestras finales de los nanodímetros con la altura deseada en el sustrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Se repiten varios motivos en la misma oblea para obtener varias muestras (4 muestras con 4 motivos o matrices de nanodímetros en cada una) y finalmente se cortan la oblea según el número de muestras.

## 2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS SERS

A continuación, se enumeran las técnicas de caracterización morfológica de los sustratos SERS no plasmónicos fabricados en la sala limpia del NTC, utilizadas en este trabajo:

**Medidas de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM):** Las imágenes SEM se tomaron con un sistema que consiste en un microscopio electrónico de barrido (SEM) integrado en EBeam marca Raith con hardware para realizar exposiciones litográficas de haz de electrones. La columna SEM tiene una cámara de vacío que contiene la platina X-Y-Z de alta precisión. Todo está contenido dentro de paredes insonorizadas para minimizar las vibraciones. El SEM es un sistema LEO 1520 con una columna Gemini. La tensión de aceleración se puede configurar de 200 V a 30 kV. La columna está equipada con una fuente de electrones de emisión de campo Schottky. Tiene una caja de control del escenario X-Y-Z con la que el operador puede mover manualmente el escenario.

**Medidas de microscopía óptica (MO):** Microscopio Zeiss integrado en el sistema de espectroscopia Raman (*Raman/AFM alpha300 RA, Witec*). Las medidas se efectuaron en campo claro y con varias magnificaciones (10x, 20x, 50x y 100x).

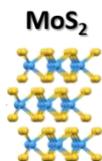
**Medidas de Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM):** *Raman/AFM alpha300 RA, Witec*. EL AFM está integrado en el sistema de espectroscopia Raman permitiendo realizar una caracterización de la muestra en la misma localización tanto de espectroscopia Raman como de microscopía AFM. Las medidas de AFM tanto de las nanoláminas de MoS<sub>2</sub> como de los sustratos SERS se realizaron en el modo de medida *Tapping Mode* en distintos tamaños de barrido, dependiendo de la muestra. Este modo de medida es no invasivo con lo que se garantiza que las muestras no son dañadas durante las medidas. Estas medidas dan como resultado imágenes 3D de topografía de las muestras con resolución nanométrica. Se utilizaron puntas de silicio de la marca *Nanosensors* con frecuencia de resonancia  $f_r \approx 300 \text{ KHz}$  y constante de fuerza  $K \approx 40 \text{ N/m}$ .

**Medidas de espectroscopia Raman:** Para la caracterización espectroscópica de los sustratos SERS sin y con analito (nanoláminas exfoliadas de MoS<sub>2</sub>) se utilizó un espectroscopio *Raman/AFM alpha300 RA* de la marca *Witec* con iluminación de 532 nm (láser verde).

Imágenes espectrales Raman de alta resolución (aumento de la lente 100x, longitud de onda del láser 532 nm, rejilla 600 l / mm, resolución espectral 1 cm<sup>-1</sup> por píxel CCD, resolución lateral  $\approx 250 \text{ nm}$ , resolución axial (confocal)  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) fueron realizadas en distintas zonas de los sustratos SERS. En cada punto de la medida de la imagen se recoge un espectro Raman y, por lo tanto, en una sola imagen Raman, múltiples picos característicos del sustrato pueden adquirirse y ser representados en distintas imágenes.

### 2.3. FABRICACIÓN Y MÉTODOS DE DEPOSICIÓN DEL $MoS_2$

El proceso de fabricación de las nanoláminas de  $MoS_2$ , utilizadas como analito para los sustratos SERS desarrollados, fue llevado a cabo por el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la Universidad de Valencia como una colaboración para este proyecto.



La técnica utilizada para la obtención de estructuras de  $MoS_2$  de espesor atómico se denomina exfoliación química (CE, del inglés *Chemical Exfoliation*), realizada mediante la intercalación del polvo con *n*-butil-litio, el cual debilita la interacción entre capas, permitiendo su separación mediante sonicación en  $H_2O$ . (Joensen et al., 1986)

Figura 9. Fotografía del vial de una suspensión de una muestra de ce- $MoS_2$  con esquema de las nanoláminas exfoliadas.

Además, el ICMol también se encargó del proceso de funcionalización de las nanoláminas de  $MoS_2$  para la posterior caracterización de las propiedades ópticas no lineales de las nanoláminas. El proceso realizado es el siguiente:

$MoS_2$  funcionalizado con (*propil*)trimetoxisilano (IPTES- $MoS_2$ ): se pone en contacto una disolución acuosa de  $MoS_2$  exfoliado con una disolución etanólica de 3-(*iodopropil*)trimetoxisilano. Tras un 1 día de reacción, la suspensión es lavada mediante varios ciclos de centrifugación y redispersada en *etanol*. (Voiry et al., 2015) En la Figura 10, se muestra el resultado del proceso de funcionalización de las nanoláminas ejemplificado con la molécula de IPTES y caracterización de las mismas llevada a cabo en el ICMOL

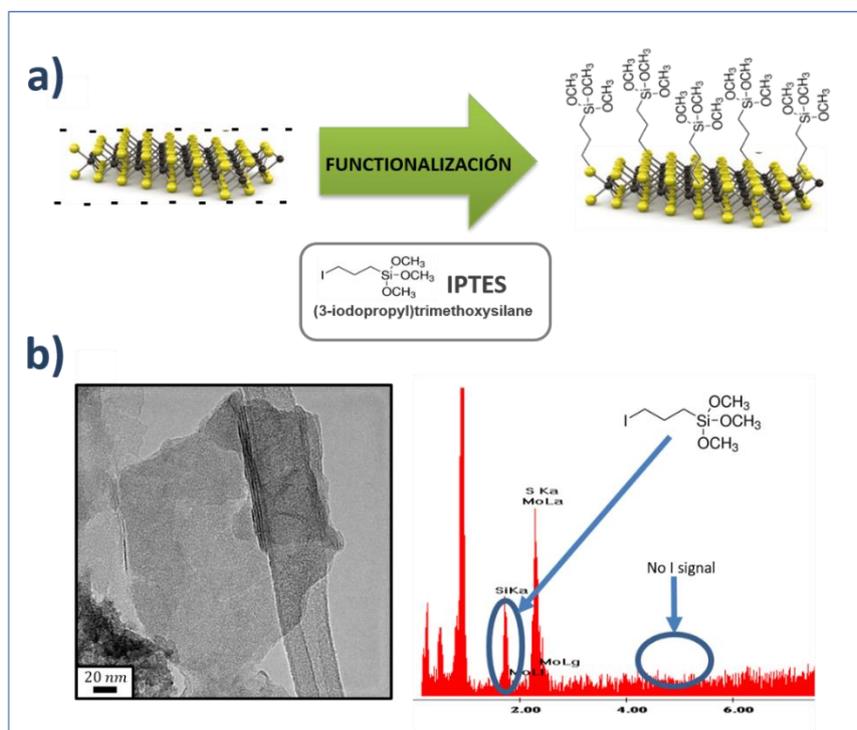


Figura 10. a) Esquema de la funcionalización de las monocapas exfoliadas de  $MoS_2$  con las moléculas de IPTES. b) Imagen de TEM de una de las monocapas funcionalizadas y análisis espectroscópico EDAX que confirma la presencia del IPTES en la superficie de las capas.

- $MoS_2$  funcionalizado con *polivipirrolidona* (PVP- $MoS_2$ ): el PVP es un polímero que permite aumentar la estabilidad coloidal de coloides en suspensión. El recubrimiento de  $MoS_2$  con PVP se produce mediante la resuspensión de  $MoS_2$  exfoliado en una disolución acuosa de PVP.

A continuación, se muestra dos imágenes (Figura 11) obtenidas por el ICMol para el análisis de las nanoláminas de  $CE-MoS_2$  tras su fabricación. Concretamente se muestra un gráfico (b) que representa el perfil de la altura de una de las nanoláminas en función de un trazo que aparece marcado en la (a). La altura registrada se encuentra en torno a los  $1\text{ nm}$  con lo que se confirma que el proceso de exfoliación es efectivo y se obtienen monocapas del  $MoS_2$ .

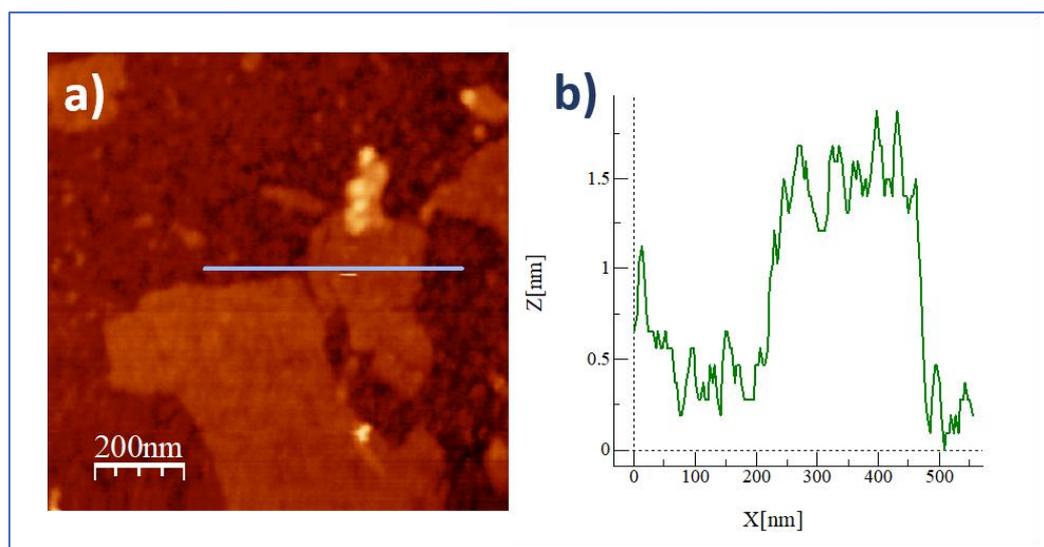


Figura 11. a) Imagen de topografía de AFM ( $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ) y el perfil correspondiente (b) de la una altura de capa de  $\approx 1\text{ nm}$ .

Para la deposición de las nanoláminas de  $MoS_2$  sobre los sustratos SERS para su posterior análisis espectral, se utilizó la técnica de *Drop casting* (Figura 12). Esta técnica consiste en la deposición de una gota de la suspensión de las nanoláminas en agua sobre el sustrato utilizando una jeringuilla y dejándola reposar durante 2 minutos. Tras este periodo de tiempo, el sustrato se limpia con agua y se seca con nitrógeno a presión.

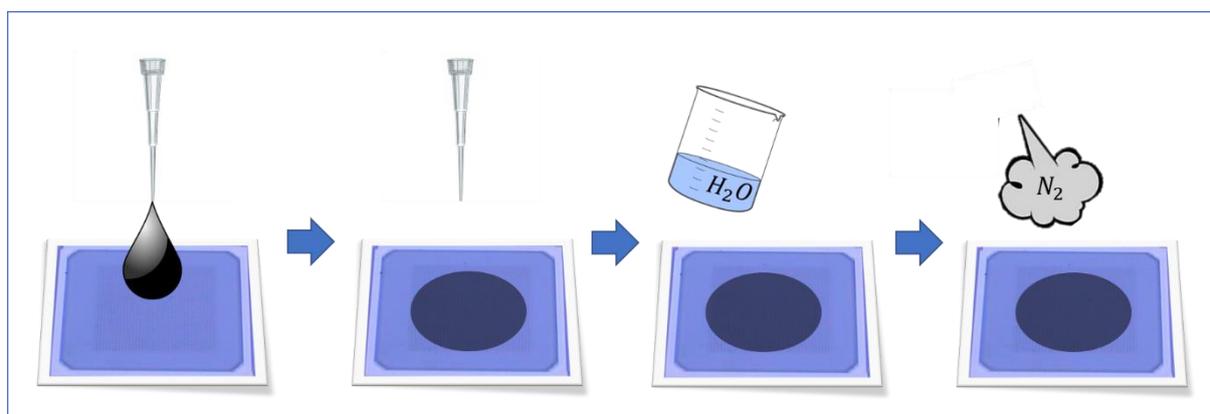


Figura 12. Esquema de la técnica de *Drop casting* para la deposición de nanoláminas en los sustratos

## 2.4. MEDIDAS DE Z-SCAN

La técnica Z-Scan es un método utilizado con mucha frecuencia para determinar el índice de refracción no-lineal en ciertos materiales. Esta técnica fue desarrollada por *Sheik-Bahae et al., (1990)* y se basa en el principio de distorsión espacial que sufre un haz láser al momento de atravesar un material con propiedades ópticas no-lineales. Una de las principales características de la técnica es que permite estimar la magnitud y el signo del índice de refracción no-lineal a través de una relación simple entre la variación de la transmitancia normalizada observada y la diferencia de fase inducida en el material debido al tercer orden de la susceptibilidad  $\chi(3)$ , sin necesidad de cálculos matemáticos complejos.

En la técnica Z-Scan se mide la potencia transmitida a través de una abertura de radio  $r$ . Supongamos un haz láser focalizado, el cual atraviesa un material con propiedades ópticas no lineales. Supongamos que la muestra se desplaza a lo largo del eje de propagación del haz (eje Z). Este desplazamiento de la muestra alrededor del eje focal genera una variación en la intensidad sobre el material. Este cambio de intensidades genera en el material una respuesta no-lineal de tercer orden conocido como efecto Kerr óptico. (Figura 13)

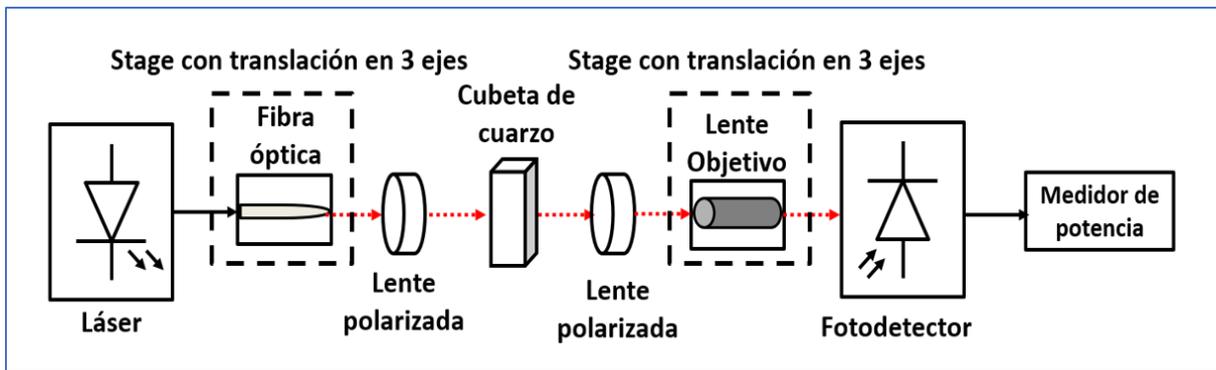


Figura 13. Esquema propuesto para las medidas de Z-Scan de las láminas de  $\text{MoS}_2$  en suspensión.

Para eliminar los efectos lineales presente en la muestra, la potencia medida es dividida por la potencia del láser en un punto muy distante del foco, esta cantidad se conoce como transmitancia normalizada y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$T(z) = \frac{P(z)}{P(\infty)}$$

Para comprender como es el funcionamiento de la técnica Z-Scan, consideremos un material que posee índice de refracción no-lineal positivo ( $n_2 > 0$ ). En un principio la muestra se encuentra en un punto distante del foco. En ese punto no se logran ver los efectos no-lineales debido a que la intensidad es baja, a medida que la muestra se mueve hacia el foco de la lente, la intensidad que incide sobre ella incrementa, generando un aumento en el efecto de auto deslocalización. Este fenómeno conlleva a que la muestra se comporte como una lente divergente. Este efecto inducido sobre la muestra hace que el haz se disperse, por lo tanto, la señal en el fotodetector disminuye. Cuando la muestra pasa justo sobre el foco, los efectos no-lineales son mínimos y a medida que la muestra se aleja del foco aumentan los efectos no-lineales de nuevo. Después del foco la muestra presenta un comportamiento totalmente distinto, ahora actúa como una lente convergente y esto se debe al efecto de auto focalización. Este efecto inducido en la muestra hace que el haz se comprima más por lo tanto aumenta

la señal en el fotodetector. Si se mueve la muestra muy lejos del foco, su comportamiento sería de manera lineal. Para una muestra con índice de refracción no-lineal negativo ( $n_2 < 0$ ) ocurre un proceso similar, a medida que se acerca al foco actúa como una lente divergente y después del foco actúa como lente convergente.

Se llevó a cabo un montaje experimental de la técnica cuyo esquema 3D se muestra en la Figura 14. Esquema 3D del montaje experimental para las medidas de Z-Scan de las láminas de  $MoS_2$  en suspensión.. El set-up consta de un láser pulsado operando a  $1550\text{ nm}$  (Tabla 2), un sistema de desplazamiento en tres ejes donde se monta la fibra de haz láser, dos lentes convergentes, una cubeta de cuarzo donde se deposita la muestra, un fotodetector montado en otro sistema de desplazamiento de 3 ejes y un medidor de potencia donde se tomarán las medidas de transmitancia. Las lentes están montadas en un rail con un sistema de desplazamiento en el eje Z manual (eje del haz láser).

Láser pulsado Calmar Optcom (Femtosecond pulsed laser)	
Longitud de onda: $1550\text{ nm}$	Corriente: $80\text{ mA}$
Ancho espectral: $2.8\text{ nm}$	Anchura de pulso: $1.2\text{ ps}$
Potencia de salida: $4\text{ mW}$	

Tabla 2. Especificaciones del láser pulsado utilizado para las medidas de Z-Scan

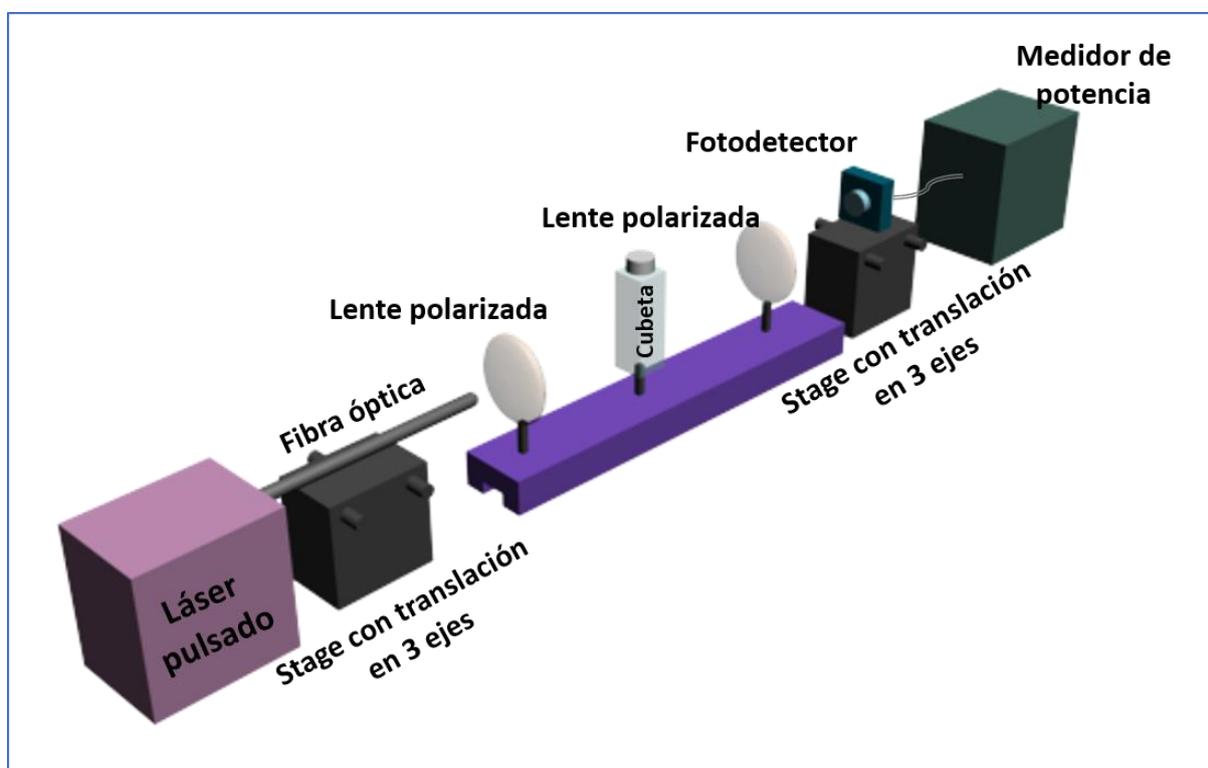


Figura 14. Esquema 3D del montaje experimental para las medidas de Z-Scan de las láminas de  $MoS_2$  en suspensión.

El haz láser pasa por la primera lente e incide sobre la cubeta con la muestra a estudiar. La cubeta se encuentra sobre un sistema de desplazamiento, el cual se moverá en la misma dirección de la propagación del haz láser (Z). A medida que la muestra se mueve en la dirección de propagación sufre un pequeño cambio en la intensidad que incide sobre la muestra, esto es debido a la lente. Parte de la radiación recibida por la muestra es transmitida la cual llegará a la otra lente, que será recogida por el fotodetector. La señal que llega al medidor de potencia es representada en función de la posición de la muestra con respecto al foco de la lente, la cual se llamará curva de transmisión. En la Figura 15, se muestran dos fotografías del set-up montado para medidas de Z-Scan. Este *set-up* óptico permite calcular el coeficiente de absorción lineal,  $\alpha$ , y el coeficiente de absorción no lineal (NLA),  $\beta$ , de la muestra, a partir de los datos experimentales recogidos. (Dehghani et al., 2011)

Para facilitar el alineamiento de los elementos ópticos del sistema se utilizó un láser rojo (puntero con salida a fibra de 650 nm). Posteriormente se cambió la fibra al láser pulsado IR (1550 nm) y se hizo el último ajuste optimizando la señal del fotodetector.

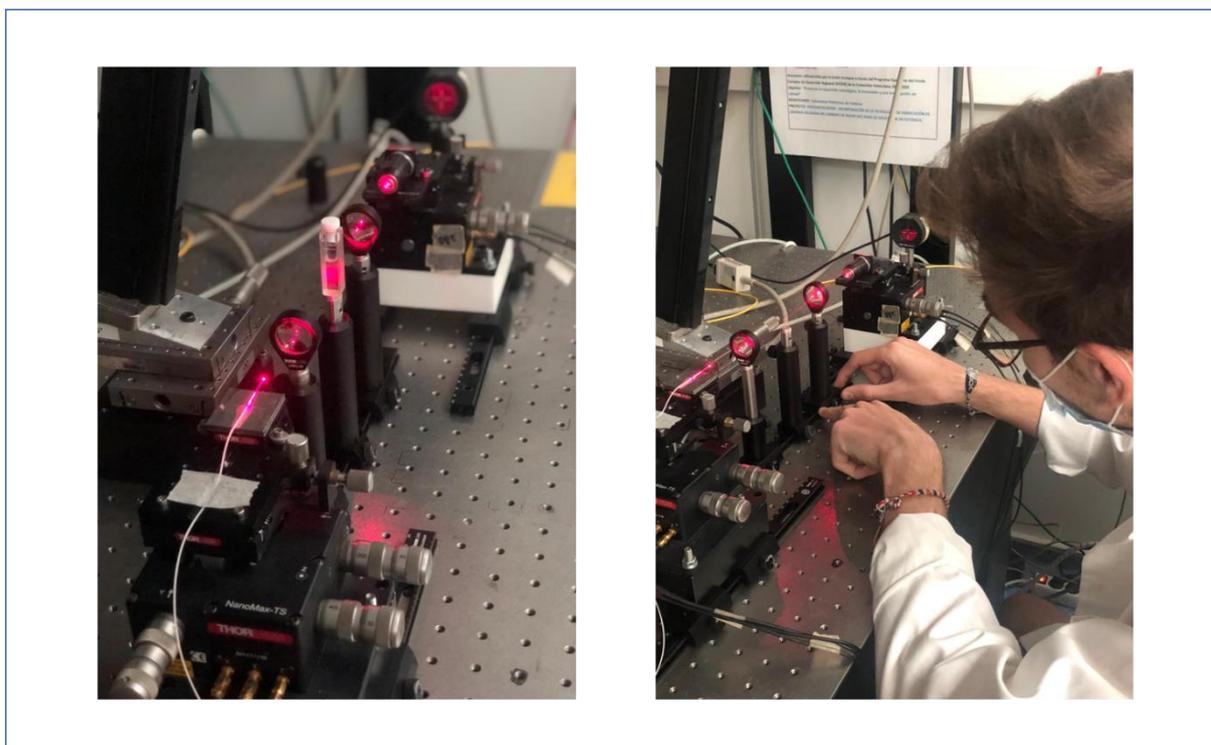


Figura 15. Fotografías tomadas en el NTC del montaje del set-up para las medidas de Z-Scan.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. DISEÑO, SIMULACIÓN Y FABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS

Este apartado se corresponde con los objetivos específicos números 1 y 2:

**O1:** Diseño de los sustratos SERS no plasmónicos.

**O2:** Fabricación de los sustratos SERS de silicio.

Para el diseño de los **sustratos SERS con nanoestructuras de silicio**, se optó por una **configuración en forma de nanodiscos, con una disposición en dímeros sobre una estructura estratificada**. Cada uno de los dímeros está formado por dos nanodiscos o nanocilindros de *Si*, litografiados sobre una doble capa formada por *SiO<sub>2</sub>* térmico y *Si* cristalino, respectivamente. Se recurre a una disposición en dímeros y no individual de los nanodiscos con la finalidad de lograr un mayor efecto de concentración del campo eléctrico en el espacio de separación entre los discos o gap, tal y como se describe en los estudios de *Albella et al., (2013)* y *Bakker et al., (2015)*.

Previamente a la fabricación de los sustratos SERS, se llevó a cabo una **simulación** para su diseño y optimización mediante el simulador electromagnético *CST Microwave Studio*. Se estudió la respuesta de nanodímeros con distintas dimensiones, para dos configuraciones básicas: luz polarizada paralela al eje del dímero (luz polarizada en X) y luz polarizada perpendicular al eje del dímero (luz polarizada en Y). Se iluminó con una onda plana polarizada linealmente desde el campo lejano, por encima de la muestra y se utilizaron monitores de campo para observar los campos a través y alrededor del dímero. Tras varias pruebas de simulación, se logró alcanzar el máximo confinamiento del campo eléctrico (para una longitud de onda de  $532\text{ nm}$ ) utilizando las siguientes dimensiones:  $130\text{ nm}$  de diámetro,  $138\text{ nm}$  de altura y una distancia entre discos o *gap* de  $30\text{ nm}$ . A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la simulación con las dimensiones mencionadas, en los que se representan la intensidad del campo eléctrico en el eje X y la intensidad del campo magnético en el eje Y vistas en el plano XZ (Figura 16) y en el plano YZ (Figura 17).

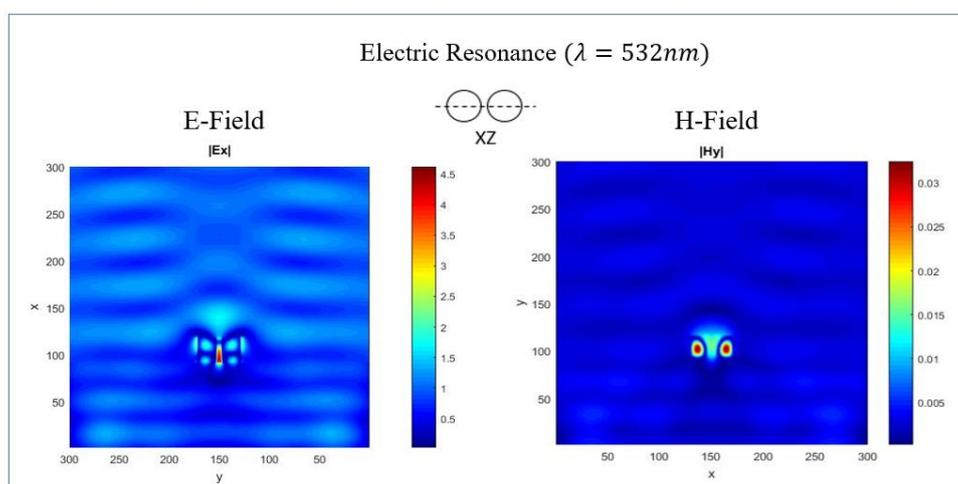


Figura 16. Mapas de la intensidad de campo eléctrico y magnético en el plano XZ obtenidos en CST.

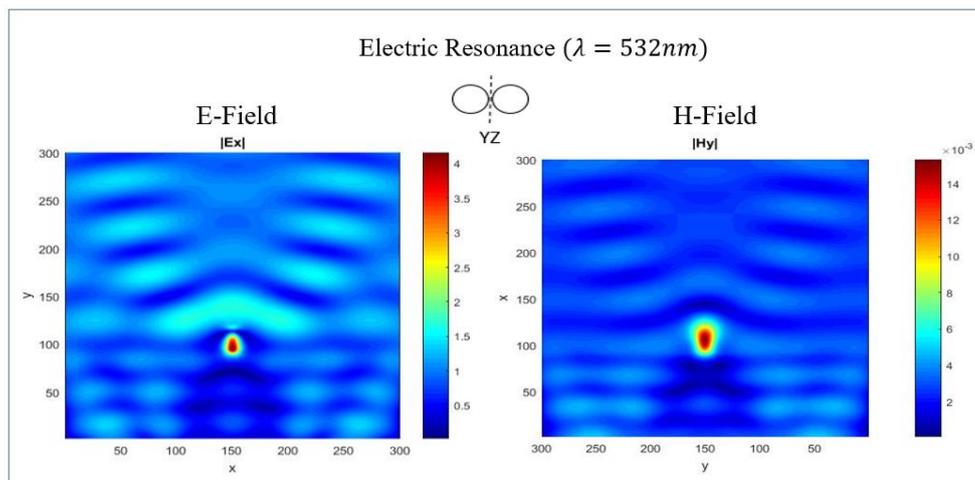


Figura 17. Mapas de la intensidad de campo eléctrico y magnético en el plano YZ obtenidos en CST

En ambos mapas puede apreciarse un confinamiento del campo eléctrico en la zona intermedia de los nanodiscos o gap, concretamente en el eje X (longitudinal a los nanodiscos). De esta manera, se comprueba que las dimensiones de los dímeros son adecuadas para alcanzar las resonancias anapolares y lograr que el campo eléctrico E se máximo en el plano (Ex) en la zona del *gap*, condición necesaria para un sustrato SERS.

En la Figura 18, se representa el **diseño** de las muestras con un esquema de la configuración básica de la estructura de un dímero, así como las dimensiones finales establecidas para la fabricación:

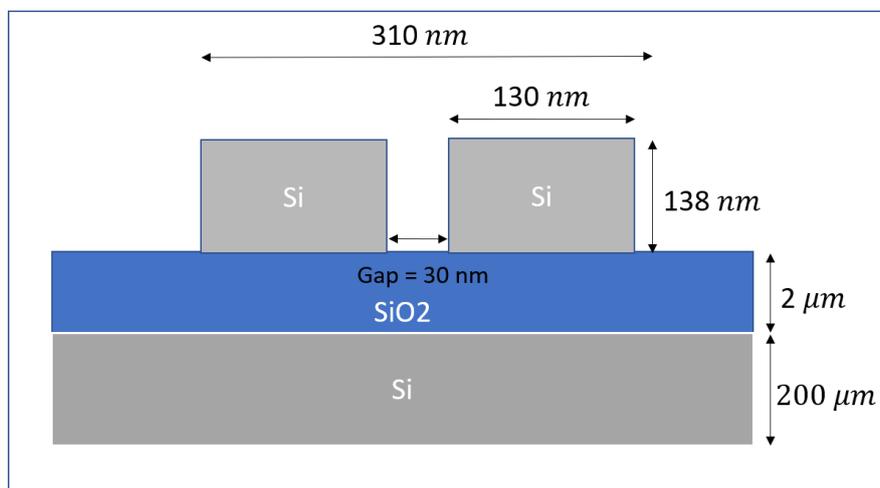


Figura 18. Esquema del diseño de los nanodímeros y sus dimensiones.

A su vez, los dímeros se organizaron en cuadrados o matrices de  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  similares a una matriz, formada por  $38 \times 38$  dímeros en cada fila y columna, con una separación de  $1000 \text{ nm}$  entre dímeros. Cada sustrato fabricado contiene cuatro cuadrados con las características comentadas anteriormente. En la siguiente figura se representa dicha distribución:

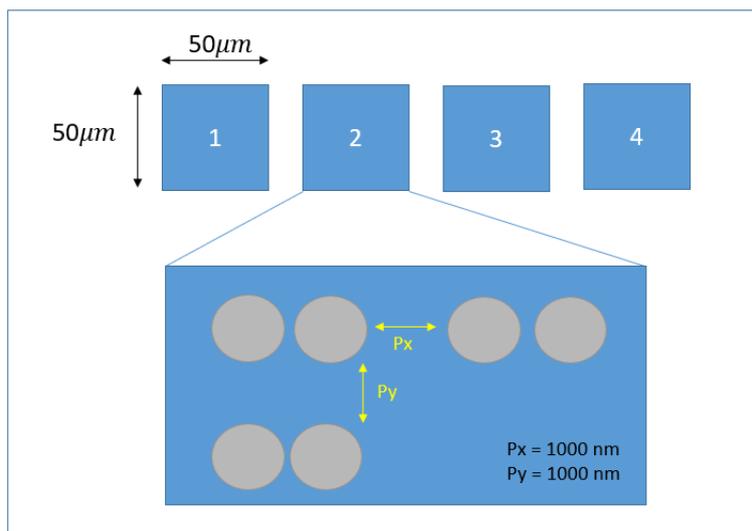


Figura 19. Esquema de la distribución de las matrices de nanodímeros en cada sustrato.

Para este trabajo, se **diseñaron y fabricaron cuatro sustratos iguales**, cada uno situado en una pequeña porción de oblea y conteniendo cada uno cuatro matrices de nanodímeros separadas entre sí, como se comenta en el párrafo anterior. Como guía, se asignó a cada sustrato una numeración del 1 al 4 y dentro de cada uno, se numeró del mismo modo cada estructura cuadrangular de izquierda a derecha, como se observa en la Figura 20.

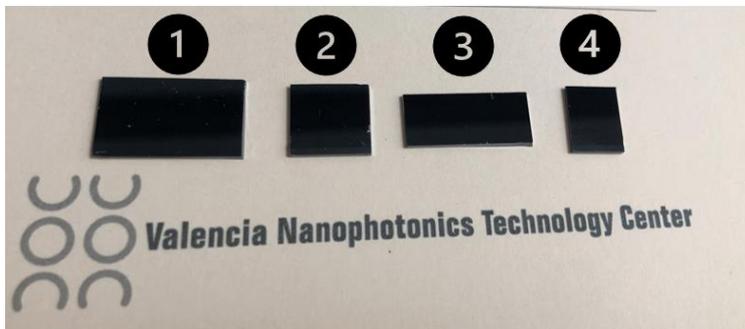


Figura 20. Fotografía de los 4 sustratos fabricados con su numeración.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FUNCIONAL DE LOS SUSTRATOS SERS

Este apartado se corresponde con el objetivo específico número 3:

**O3:** Análisis estructural y funcional de los sustratos. Estudios de calidad.

#### 3.2.1. Caracterización estructural de los sustratos SERS

##### *Microscopio Electrónico de Barrido*

Tras el proceso de fabricación, las muestras son examinadas mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Esta técnica permite obtener imágenes con un elevado nivel de resolución espacial, logrando analizar y medir la dimensión de los sustratos y evaluar la calidad de la fabricación.

En la Figura 21, aparecen dos imágenes de SEM obtenidas en las instalaciones del NTC, tras el proceso de fabricación de los sustratos. En la primera de ellas (a), se observa la disposición ordenada de los nanodímeros, pudiéndose distinguir cada uno de los nanodímeros de Si. En la Figura 21b, se observa un nanodímero individualmente, incluyendo las medidas registradas del diámetro de uno de los nanodiscos ( $124.2\text{ nm}$ ) y de la distancia de separación entre ellos ( $43.36\text{ nm}$ ). Se comprueba así, que existe un cierto error de fabricación con respecto a las dimensiones establecidas en las simulaciones comentadas anteriormente (diámetro:  $130\text{ nm}$ , gap:  $30\text{ nm}$ ). Durante el análisis funcional de los nanodiscos, realizado más adelante, se comprobará el posible efecto que puedan inducir estos defectos en el funcionamiento del sustrato.

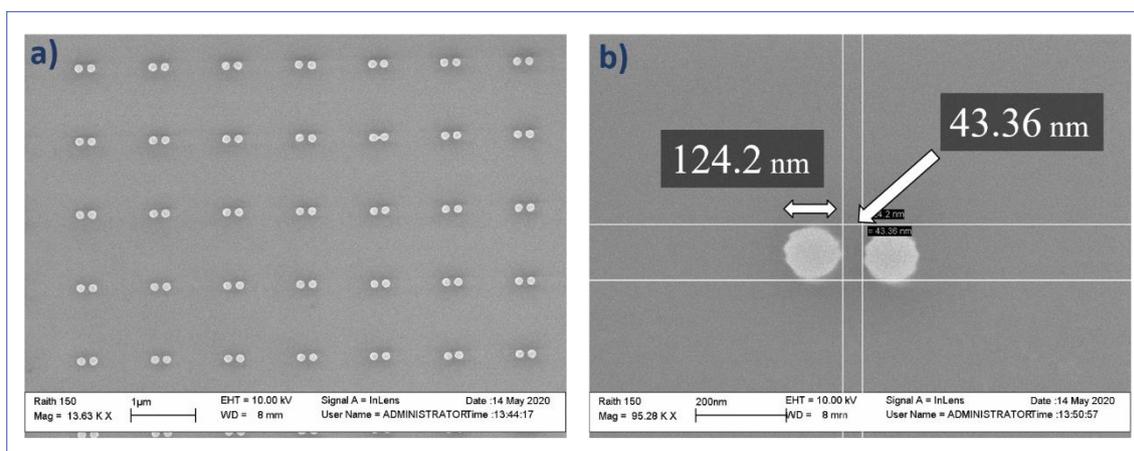


Figura 21. a) Imagen SEM de los nanodímeros en el sustrato 1. b) Imagen SEM ampliada de uno de los nanodímeros con las medidas obtenidas.

A continuación, se realizó un análisis de los sustratos utilizando el Microscopio Óptico (MO), junto con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) para obtener más información y un mayor detalle de la distribución de los sustratos a diferentes escalas.

##### *Microscopio Óptico*

Tras varias pruebas de enfoque con el Microscopio Óptico, a cada una de las distintas escalas de magnificación disponibles, se comprobó que los nanodímeros podían distinguirse, así como su distribución matricial en cada cuadrado. No obstante, debido a que llegamos a los límites de resolución del microscopio debido al tamaño nanométrico de los discos, cada dímero se observa como un único

punto. La capa de  $2\ \mu\text{m}$  que está justamente debajo de los dímeros es de  $\text{SiO}_2$ , que es transparente en el rango visible, de manera que, para visualizarlos correctamente, es necesario enfocar el microscopio a la altura de la superficie de los nanodímeros hasta lograr identificarlos como “puntos brillantes”.

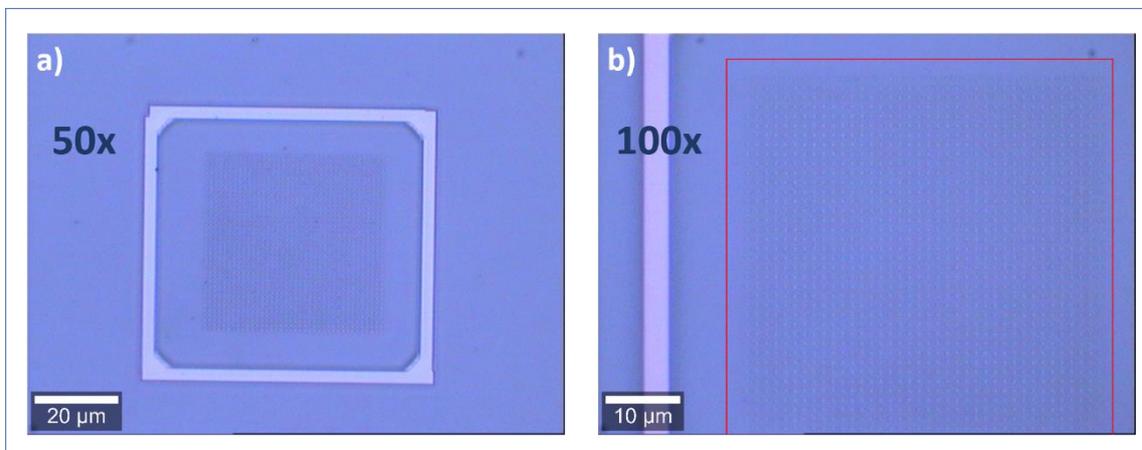


Figura 22. a) Imagen de MO con magnificación 50x del cuadrado 2 del sustrato 1. b) Imagen de MO con magnificación 100x del cuadrado 2 del sustrato 1

En la Figura 22, se muestran dos imágenes obtenidas con el MO, en la cuales se observa el Cuadrado 2 del Sustrato 1 con la matriz de nanodiscos en su interior, con una magnificación de 50x, y esa misma matriz con una magnificación de 100x. Se puede observar también cómo se visualizan los nanodímeros al enfocarse correctamente, como se ha comentado anteriormente.

Asimismo, se comprobó que en ciertos sustratos el número de nanodiscos que se lograban enfocar correctamente era menor. Y en otros, la diferencia de alturas entre los nanodiscos originaba distintas posibilidades de enfoque, dificultando el análisis. Estos sustratos fueron considerados de menor calidad o con mayor tasa de defectos de fabricación. A continuación, en la Figura 23, aparecen dos imágenes comparativas entre un sustrato con los nanodímeros de mayor calidad (Figura 23a) y uno de menor calidad (Figura 23b). Se puede apreciar una clara diferencia entre el número de “puntos brillantes” presente en el primer sustrato y en el segundo, donde se observan principalmente “puntos oscuros”.

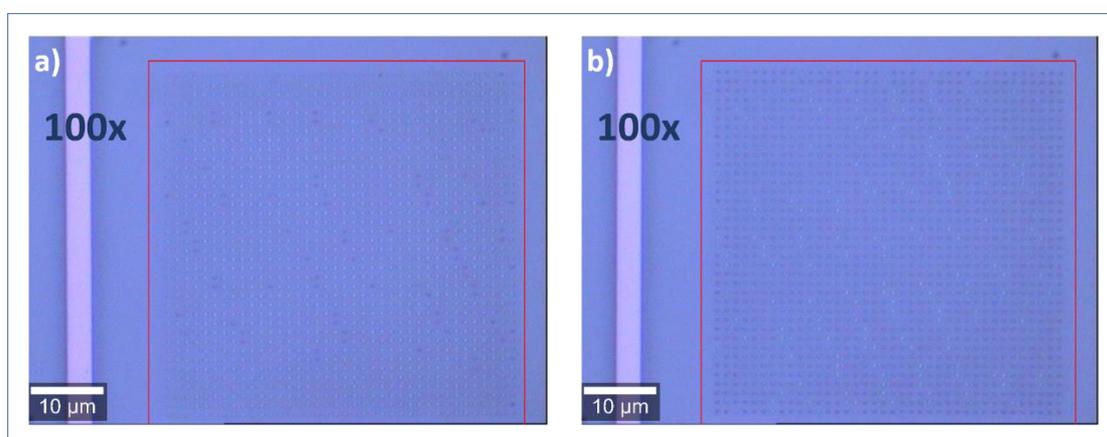


Figura 23. a) Imagen de MO del cuadrado 2 del sustrato 3. b) Imagen de MO del cuadrado 1 del sustrato 3 (menor calidad).

### Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

Finalmente, utilizando el AFM se analizó más detalladamente la topografía de los sustratos gracias a la resolución del microscopio y la posibilidad de medir la altura de los nanodiscos y obtener imágenes 3D.

A continuación, en la Figura 24a, se muestra una imagen de la topografía registrada en el interior de la estructura matricial de los nanodímeros. En la imagen aparece también representado un perfil que contiene dos de los nanodímeros observados. En la Figura 24b, se muestra el perfil de la altura en Z medida correspondiente a la línea azul en la imagen de topografía. Se observa un valor de la altura de los nanodiscos de unos 180 nm, superior a la altura establecida en las simulaciones (138 nm). Además, en la gráfica se observa el efecto de convolución de la punta. (Canet-Ferrer et al., 2014) Este efecto, intrínseco de esta medida, se produce siempre que los nano-motivos que se caracterizan sean de tamaños y separación inferiores al tamaño de la punta del AFM (literalmente la punta “no cabe” entre los discos). De esta manera en el perfil mostrado no pueden apreciarse los nanodiscos individualmente y aparecen, en cambio, unidos entre sí en cada dímero sin una separación total entre ellos. También se observa una ligera distorsión en la forma de los discos, que no muestran la forma circular. Esto probablemente se deba a una ligera deformación de la punta del AFM durante el barrido.

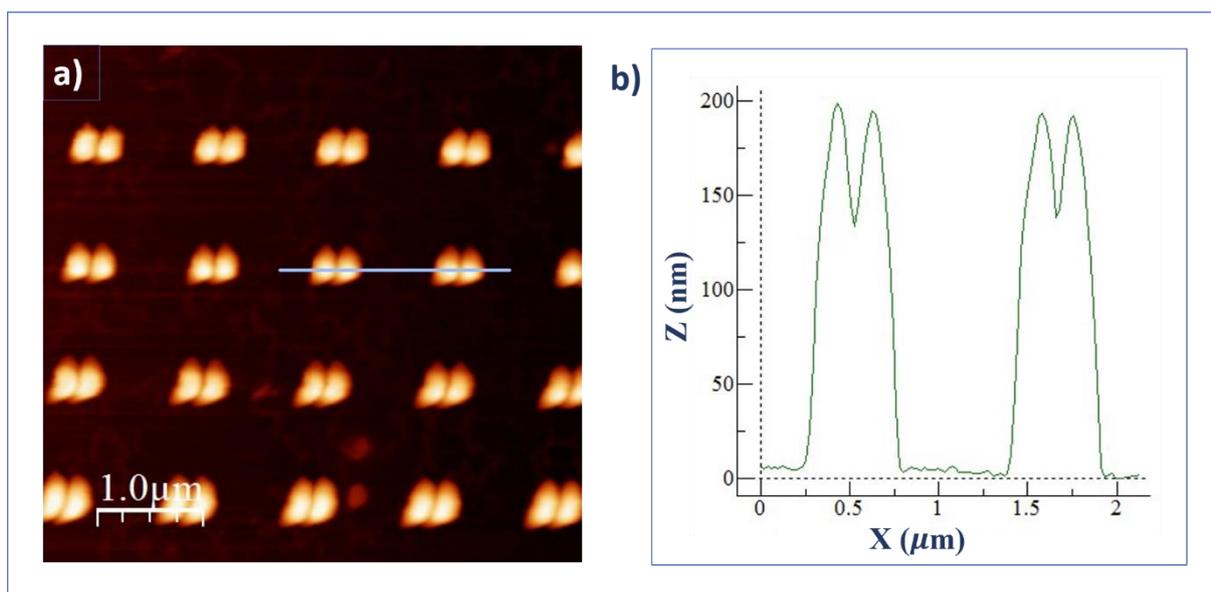


Figura 24. a) Imagen de topografía AFM del sustrato1. Tamaño:  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ . b) Perfil de la altura de dos dímeros señalados en la imagen de topografía a).

Por último, se muestra una imagen 3D (Figura 25) del relieve registrado por el AFM en uno de los sustratos, apreciándose de nuevo el efecto de convolución de la punta. No obstante, se puede distinguir fácilmente cada una de las estructuras y su correcta distribución matricial.

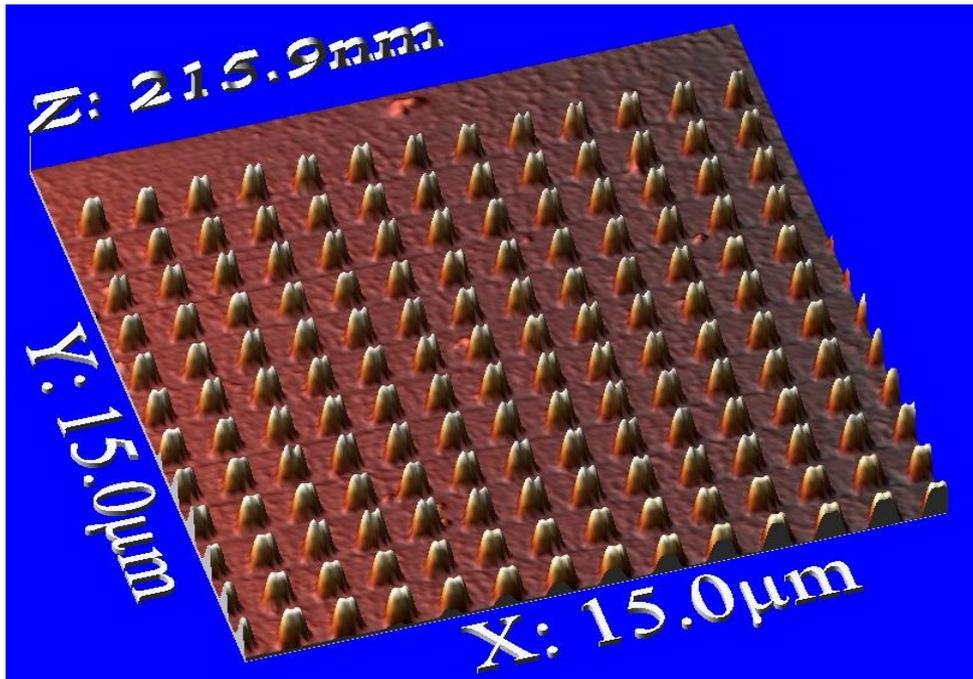


Figura 25. Imagen AFM en 3D de la topografía del sustrato 1. Tamaño: 15 µm x 15 µm

### 3.2.2. Caracterización funcional de los sustratos SERS

Tras la caracterización estructural de los sustratos SERS, se llevó a cabo la caracterización funcional de los mismos. Es decir, comprobar el correcto funcionamiento de los nanodímetros como mecanismo intensificador de la señal Raman. Primeramente, se analizaron aquellos sustratos cuyos nanodímetros presentaban mejores condiciones al ser observados con el microscopio óptico. Como se comenta en el apartado de caracterización estructural de los sustratos, se pueden considerar de mejor calidad aquellos dímeros que muestran menos defectos y tengan el mismo enfoque.

#### **Análisis espectral Raman**

Previamente a la exposición de los resultados y su discusión, resulta conveniente recordar la estructura estratificada de los sustratos descrita en el apartado de diseño, formada por una primera capa de *c-Si*, una capa de óxido de silicio ( $SiO_2$ ) y finalmente una última capa de *c-Si* atacada químicamente para obtener la configuración de los nanodiscos.



Figura 26. Esquema de la posición de los espectros realizados respecto a los nanodímetros.

En primer lugar, se espera obtener una señal similar entre los espectros 1, 2 y 3. Los espectros 2 y 3, mucho más similares en intensidad puesto que las capas del sustrato son las mismas ( $SiO_2$  y  $c-Si$ ) y están a la misma profundidad. Y en cuanto al espectro 1, puede esperarse la obtención de un pico del  $c-Si$  (en  $521\text{ cm}^{-1}$ ) más intenso debido a la presencia de una capa adicional de este material que constituye los nanodiscos.

Se realizó un análisis espectral, utilizando el espectroscopio Raman para comparar la señal obtenida en distintos puntos de interés en el cuadrado 2 del sustrato 3. En la Figura 26, se muestra una representación de la posición de cada espectro y en la Figura 27, tomada con el microscopio óptico, se observa la posición concreta sobre el sustrato de cada uno de los espectros:

- Espectro 1 (color rojo): situado sobre una de las filas de nanodímetros.
- Espectro 2 (color azul): situado entre dos filas de nanodímetros.
- Espectro 3 (color verde): situado en la parte externa a la matriz de nanodímetros.

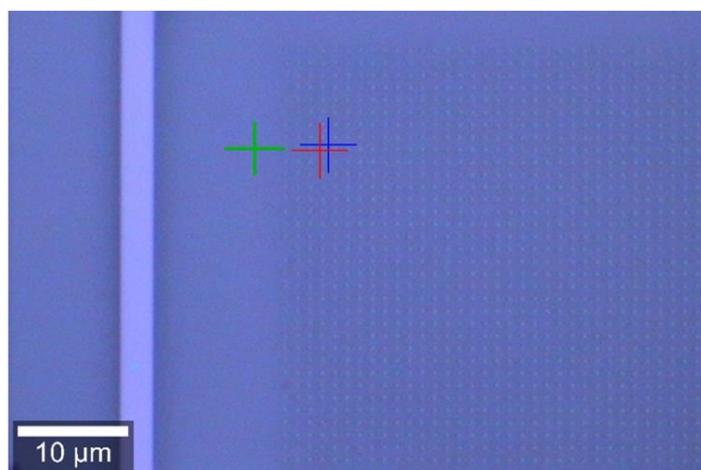


Figura 27. Imagen de MO con la posición de cada espectro marcada: Espectro 1 (rojo), Espectro 2 (azul), Espectro 3 (verde).

En este caso se realizó una imagen Raman de tamaño  $40\ \mu m \times 40\ \mu m$ ,  $160 \times 160$  puntos, de la que se extrajeron 3 espectros con las mismas especificaciones (Tabla 3) en tres puntos de interés:

Longitud de onda: $532.25\text{ nm}$	Tiempo de integración: $0.03615\text{ s}$
Potencia láser: $5\text{ mW}$	Grating: $600\text{ g/mm}$

Tabla 3. Características de adquisición de los espectros Raman.

Observando los resultados, representados en la Figura 28, se pueden apreciar diferencias significativas entre el espectro 1 y los espectros 2 y 3. En primer lugar, los espectros 2 y 3 presentan una enorme similitud (como se esperaba) y ambos presentan un pico situado a  $521\text{ cm}^{-1}$  que se corresponde con el silicio cristalino. No obstante, el espectro 1 presenta una mayor amplitud de señal y tres picos característicos situados en torno a  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $510\text{ cm}^{-1}$  y el último bastante más ancho, centrado a  $950\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, el pico característico del  $c-Si$  no se observa.

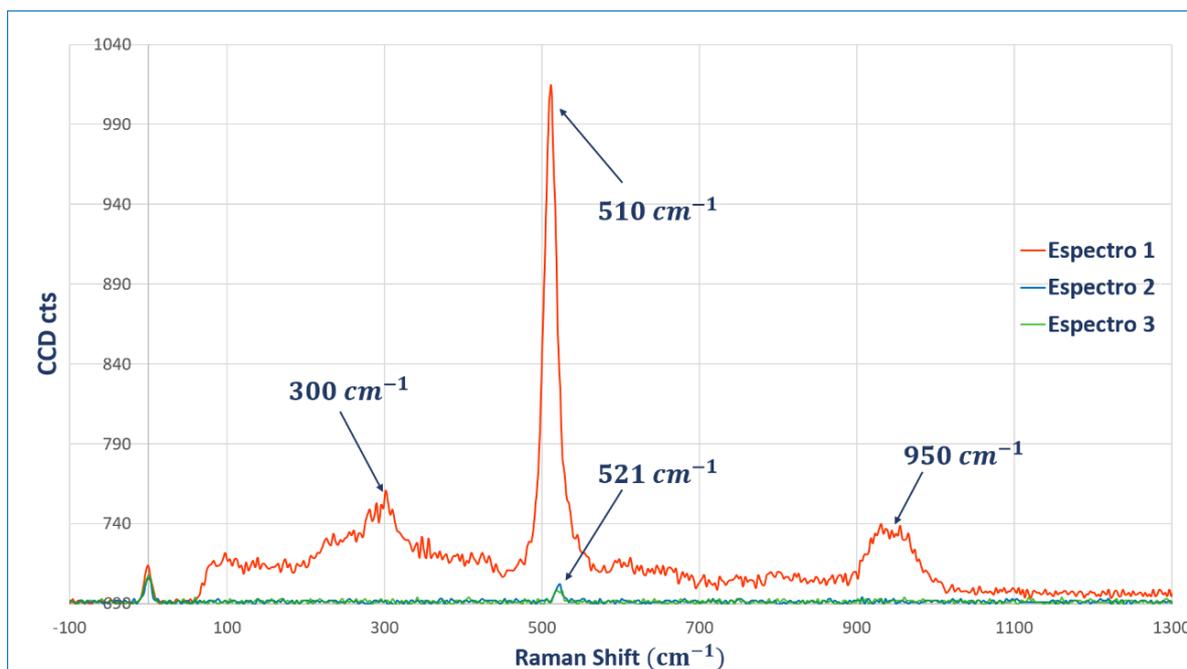


Figura 28. Gráfica con los 3 espectros registrados en el cuadrado 2 del sustrato 3.

El silicio es un material ampliamente estudiado y analizado mediante técnicas espectroscópicas y se conoce que uno de sus principales modos o picos en la señal Raman se sitúa en torno a  $520\text{ cm}^{-1}$  que se corresponde con el pico característico del silicio cristalino (*c-Si*). (Chequer et al., 2013; Jia et al., 2017; Naka et al., 2015) De forma que el pico detectado en los espectros 2 y 3, indica la presencia de *c-Si*, componente principal de la primera capa del sustrato. Debido a que se trata de la capa más profunda y que el spot del láser está enfocado a la altura de la superficie de los nanodímetros, es justificable que se obtenga un pico con una amplitud muy reducida.

En cuanto a los picos presentes en el espectro 1, destaca principalmente el pico detectado en torno a  $510\text{ cm}^{-1}$ , mucho más ancho e intenso que el pico observado de los espectros anteriores. Los nanodiscos se componen principalmente de *c-Si*, sin embargo, el pico detectado se encuentra desplazado  $10\text{ cm}^{-1}$  hacia la izquierda respecto al pico característico del *c-Si*.

La aparición de este inesperado pico puede deberse a tres factores o a una combinación de estos:

- Temperatura: según el estudio de *Hart et al., (1970)* existe una relación entre el desplazamiento del pico del *c-Si* y la temperatura, de forma que a medida que aumenta la temperatura el pico se desplaza hacia la izquierda, como puede observarse en el gráfico extraído del estudio representado en la Figura 29a. De forma que es posible que el calentamiento que induce el haz láser en los nanodiscos sea el causante del desplazamiento observado. No obstante, la potencia del láser utilizada para los espectros es de  $5\text{ mW}$ , una potencia bastante débil para no causar un calentamiento excesivo de los sustratos, lo que resta validez a la hipótesis planteada, aunque no es descartable. Para descartar o corroborar esta hipótesis, se realizarán medidas a distintas potencias del láser de manera que se podrá comprobar si efectivamente, el desplazamiento de este pico se debe a un calentamiento local de los nanodiscos.
- Estrés: Otro estudio, realizado por *Srikanth & Spearing, (2003)* explica que, debido a factores de estrés, concretamente a la tracción, puede producirse un desplazamiento hacia la izquierda en el pico del *c-*

*Si* (Figura 29b). Pero este tipo de factor únicamente justifica desplazamientos de unos pocos  $cm^{-1}$ , por lo tanto, es poco probable que sea la única causa del desplazamiento del pico en discusión. No se puede descartar no obstante que algo de estrés por la fabricación de la nanoestructura pueda haber y este estrés contribuya al desplazamiento del pico. Para comprobar este efecto se fabricarán otras muestras con distintos tamaños de disco y se observará si este desplazamiento es dependiente de la nanofabricación de los motivos.

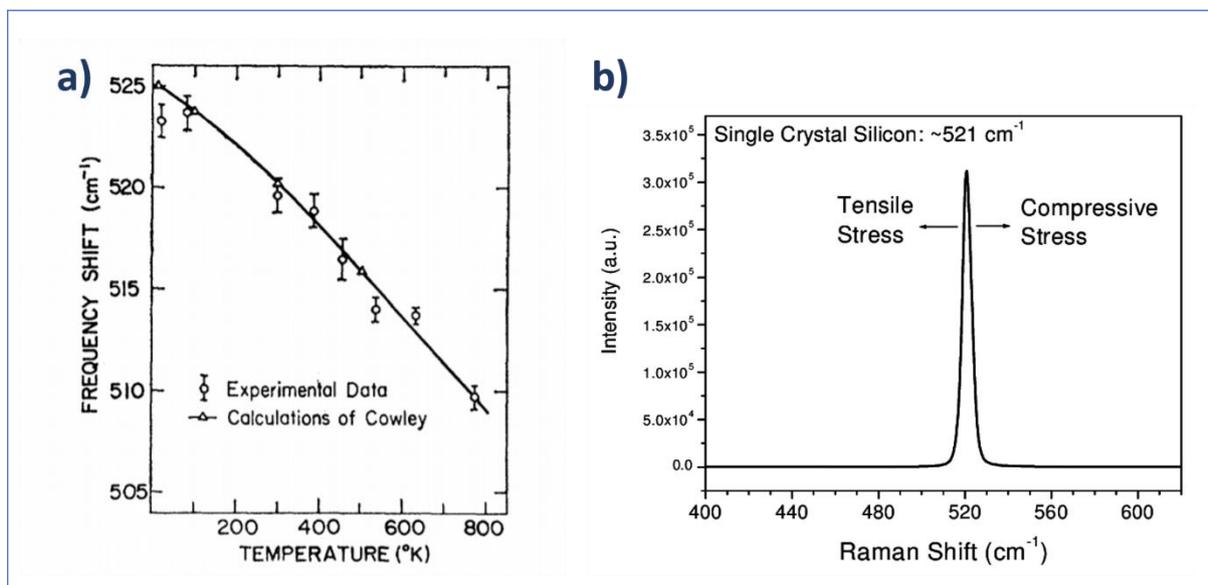


Figura 29. a) Gráfico de la relación entre el desplazamiento del pico del *c-Si* y la temperatura. (Hart et al., 1970) b) Gráfico que indica la dirección del desplazamiento del pico del *c-Si* según el tipo de estrés aplicado. (Srikanth & Spearing, 2003)

- Amorficidad: Finalmente, según un estudio acerca de la cristalinidad de nanocristales de *Si* cuyas dimensiones son comparables a la de los nanodiscos utilizados en este trabajo, se puede justificar la presencia de un pico Raman entre  $500-510 cm^{-1}$  debido a la distribución estructural de los nanocristales. (Jia et al., 2017) En dicho estudio, los nanocristales consisten en un núcleo de *c-Si* rodeado por una cubierta de fases cristalinas con formas irregulares que pasan gradualmente a fases amorfas de *Si*. Aplicando esta teoría a los resultados obtenidos, podemos interpretar que, quizás debido a la técnica de fabricación, los nanodiscos pueden presentar una estructura similar a la de los nanocristales del estudio mencionado. De forma que su composición no constaría únicamente de *c-Si*, sino que la presencia de fases amorfas del *Si* (*a-Si*) e irregularidades en la superficie de los nanodiscos darían lugar al desplazamiento observado en el pico del *c-Si* hasta los  $510 cm^{-1}$ . De manera que se estaría revelando gracias a esta técnica, la verdadera forma de los nanodiscos: Discos de *c-Si* rodeados de una capa más amorfa de pequeños nanocristales de *Si*. Esto puede comprobarse haciendo medidas de Raman a distintas longitudes de onda donde el efecto SERS no debiera producirse para nanodímetros de estos tamaños, específicamente diseñados para que el confinamiento del campo eléctrico se de con una iluminación de 532 nm.

Respecto al pico detectado a  $300 cm^{-1}$ , el estudio de Jia et al., (2017) mencionado anteriormente, comenta que la presencia de *a-Si* introduce en el rango inferior de la señal una "joroba" amplia que

incluye el modo de vibración acústica longitudinal (LA) del *Si*, situado exactamente a  $300\text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman.

Para explicar el pico restante, situado en torno a  $950\text{ cm}^{-1}$ , se recurre a dos estudios relacionados con el análisis espectral y las propiedades del óxido de silicio. Ambos estudios coinciden en la presencia de un modo vibracional intrínseco del óxido de Si en torno a los  $1060\text{ cm}^{-1}$ . Este modo, es denominado como óptico transversal (TO) y resulta de las vibraciones asimétricas de los enlaces entre dos átomos de silicio y uno de oxígeno (*Si-O-Si*). Además, según el primer estudio, en algunas de sus muestras se observaba un pico situado a  $960\text{ cm}^{-1}$  debido a modos vibracionales del *SiO<sub>4</sub>*. De esta forma, se plantea una posible hipótesis, según la cual, se puede relacionar el pico detectado a  $950\text{ cm}^{-1}$  en el espectro 1 con la presencia de la capa de óxido de silicio situada entre de los nanodiscos y la capa de *c-Si*.

Finalmente, cabe destacar que la amplia diferencia de amplitud entre los espectros analizados y la aparición de nuevos picos (indetectables en los espectros 2 y 3), suponen un primer indicio para confirmar el funcionamiento de la estructura como sustrato SERS, con un incremento en la amplitud de la señal de un 10% aproximadamente. De tal manera que los nanodímeros amplificarían su propia señal Raman, permitiendo detectar las fases de *α-Si* irregulares de su superficie y el *SiO<sub>2</sub>* presente en la capa inferior o incluso la capa de óxido de silicio nativo presente en las nanoestructuras de silicio. La capa de óxido de silicio nativo (de 1-2 nm de espesor) siempre está presente en cualquier superficie de silicio que se conserve en condiciones ambiente (con humedad). Esta capa normalmente por ser muy poco gruesa no se observa en los análisis de Raman convencionales (y tampoco en otras medidas espectroscópicas, es difícil de caracterizar). Por lo tanto, solamente un efecto SERS explicaría la aparición de picos característicos tan intensos de este óxido.

### **Imagen Raman**

El espectroscopio Raman, permite la opción de representar de forma gráfica la variación de la intensidad de cada uno de los picos en función de la posición. Es decir, se puede obtener una imagen compuesta por un número concreto espectros simples, como una matriz de espectros. De esta forma, es posible seleccionar la posición en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) del pico que se desea graficar, pintando con mayor intensidad aquellos puntos en los que la señal cuantificada sea más elevada. Esta técnica, permite también conocer la distribución espacial de cada uno de los componentes presentes en la muestra.

A continuación, se muestra un conjunto de imágenes obtenidas mediante esta técnica aplicada en el segundo cuadrado del sustrato 3. Se elige este cuadrado por la calidad que aparentan a priori sus nanodímeros, puesto que se pretende realizar un análisis de la calidad de la fabricación de los sustratos. En las imágenes se representa la variación de intensidad de cada uno de los picos característicos analizados en la gráfica anterior (Figura 30).

En primer lugar, resulta llamativa la facilidad con la que se puede distinguir la estructura matricial de los nanodímeros, principalmente en las imágenes de los picos  $510\text{ cm}^{-1}$  y  $521\text{ cm}^{-1}$ , asociados a la composición de los nanodiscos. Estas dos imágenes, presentan además la peculiaridad de aparentar cierta complementariedad, puesto que aquellos nanodímeros que aparecen más brillantes en una,

aparecen más oscuros en la otra y viceversa. En las otras dos imágenes, las del pico  $300\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$ , se comprueba que la señal también es más intensa sobre los nanodímetros, pudiéndose distinguir la estructura matricial, aunque no con tanta nitidez. Además, la de  $950\text{ cm}^{-1}$  presenta cierta similitud con la de  $521\text{ cm}^{-1}$  en cuanto a la distribución de los puntos más y menos intensos.

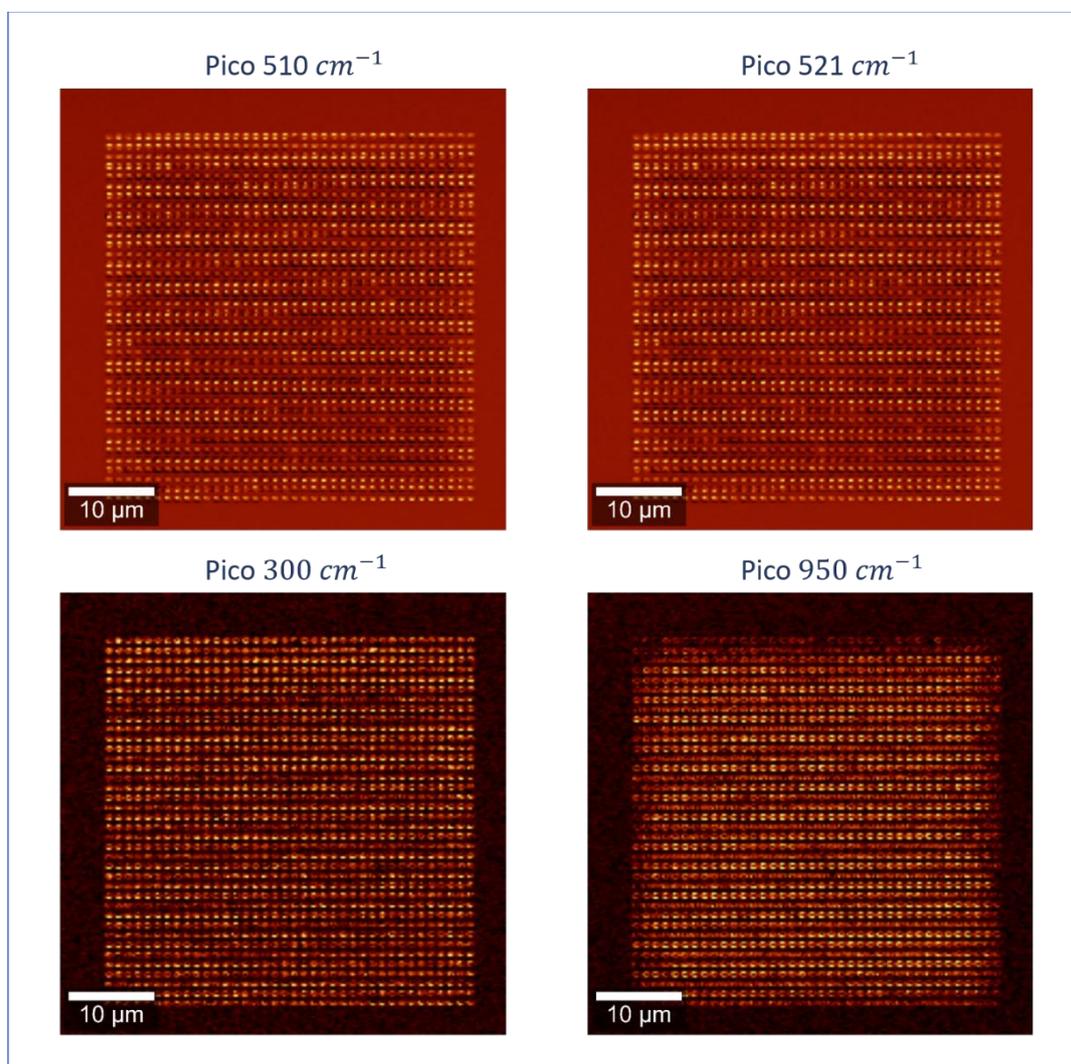


Figura 30. Imágenes Raman ( $52\mu\text{m} \times 52\mu\text{m}$ ) de la variación de la intensidad de los picos a  $510\text{ cm}^{-1}$ ,  $521\text{ cm}^{-1}$ ,  $300\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  en el cuadrado 2 del sustrato 3.

Siguiendo el mismo procedimiento, se analizó el primero de los cuadrados del sustrato 3, cuyos nanodímetros presentaban una menor calidad estructural, a vista del microscopio óptico. Las imágenes obtenidas de cada pico aparecen representadas en la Figura 31 y presentan grandes diferencias con respecto al cuadrado anterior.

La diferencia más significativa puede apreciarse en la imagen del pico a  $510\text{ cm}^{-1}$ , en este caso, la mayoría de nanodímetros se observan como puntos oscuros, lo que significa que para dicho pico la señal es muy reducida en los nanodiscos. En cambio, en la imagen del pico a  $521\text{ cm}^{-1}$  los nanodímetros aparecen como puntos muy brillantes y, por lo tanto, la señal del pico es muy intensa.

Respecto a las imágenes de los picos a  $300\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$ , presentan una menor resolución y un mayor ruido, dificultando la identificación de los nanodiscos. No obstante, en la imagen de  $950\text{ cm}^{-1}$  los nanodímeros se observan más fácilmente, incluyendo algunos puntos bastante brillantes.

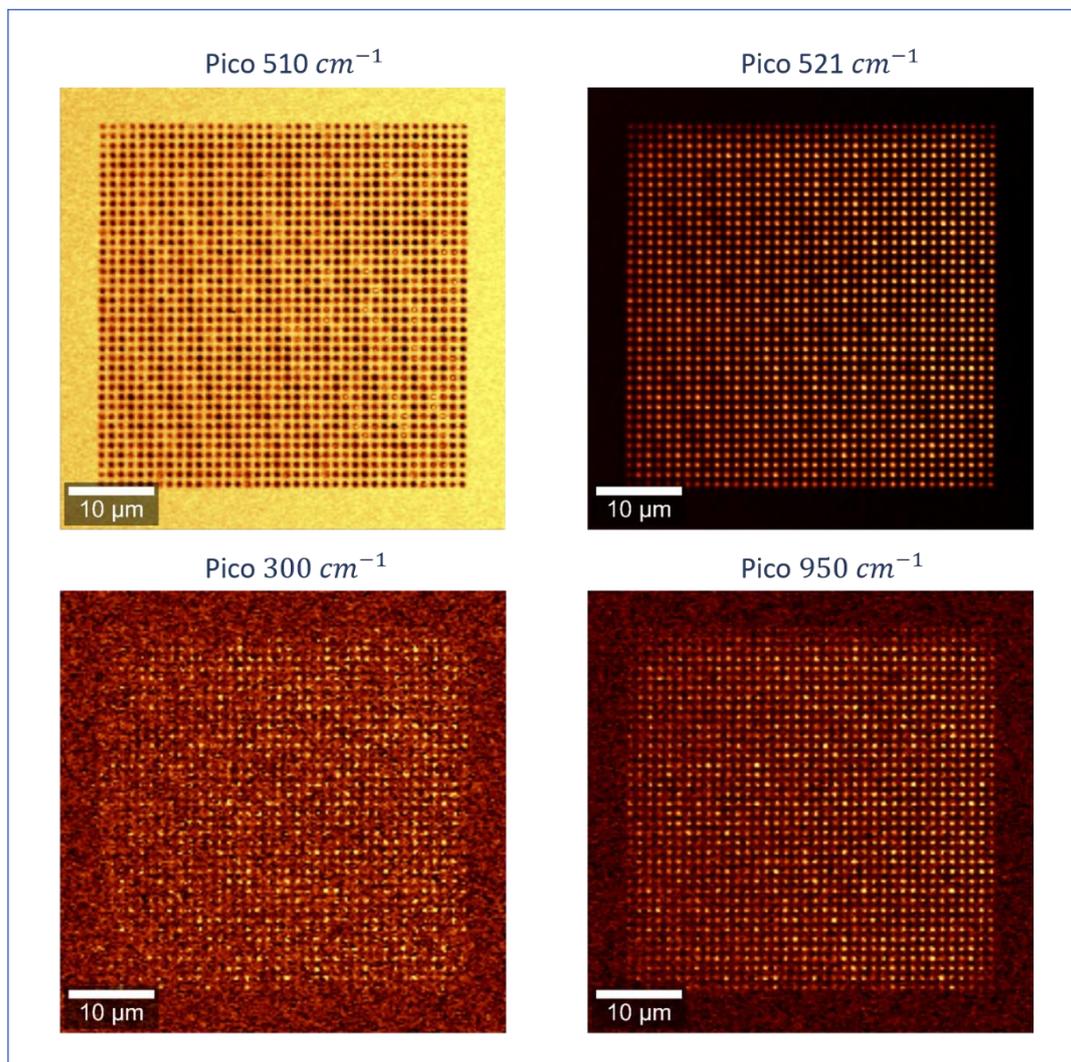


Figura 31. Imágenes Raman ( $52 \times 52 \mu\text{m}$ ) de la variación de la intensidad de los picos a  $510\text{ cm}^{-1}$ ,  $521\text{ cm}^{-1}$ ,  $300\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  en el cuadrado 1 del sustrato 3.

Estos resultados permiten establecer y corroborar ciertas deducciones, como que los picos que se detectan tienen su origen principalmente en los nanodiscos, puesto que corresponden con los puntos de las imágenes que aparecen representados con mayor intensidad. Es decir, la señal o pico característico de cada uno de los componentes presentes en los sustratos, es más intensa en las posiciones que existen nanodímeros.

Es posible, además, que los nanodímeros que aparecen más intensos en la imagen del pico a  $510\text{ cm}^{-1}$  o más oscuros en la de  $521\text{ cm}^{-1}$ , logren un efecto SERS más intenso o sean más aptos estructuralmente para lograr este efecto. Esta teoría se respalda principalmente en los resultados de

la Figura 31, cuyos nanodímeros producen un menor efecto de amplificación de señal y son observados como puntos totalmente oscuros en la imagen del pico a  $510\text{ cm}^{-1}$ . Tiene sentido que, si no se logra producir el efecto SERS o es muy sutil, la señal de las fases de a-Si en los nanodiscos sea difícil de detectar (o no genere un pico detectable) y que predomine la del c-Si, a  $521\text{ cm}^{-1}$  como ocurría en los espectros externos a los nanodímeros.

### 3.3. MEDIDAS DE SERS CON $MoS_2$

Este apartado se corresponde con el objetivo específico número 4:

**O4:** Funcionalidad SERS: caracterización y validación de la eficiencia de los sustratos SERS mediante la deposición de nanoláminas de disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ).

Con el objetivo de validar el correcto funcionamiento del sustrato SERS diseñado y obtener un mayor detalle de la capacidad de amplificación de la señal Raman, se analizó el sustrato 1 tras la deposición de las nanoláminas  $MoS_2$  en su superficie. El sustrato se preparó por la técnica de deposición *Drop Casting* como se explica en el apartado 2.3 Material y Métodos de la presente memoria.

Primero, se analizó el sustrato con el AFM (imágenes adquiridas en *Tapping Mode*, 256 x 256 puntos) para comprobar la presencia de nanoláminas de  $MoS_2$  depositadas en la superficie y, si las hubiera, conocer su posición con respecto a los nanodiscos. En la Figura 32, se representa una imagen de la topografía de la parte del sustrato analizada (a) y una imagen de la diferencia de fase (b) en la que se aparecen indicados dos cristales de  $MoS_2$  situados por encima de la matriz de nanodímeros. En la Figura 32b se señalan con flechas nanocristales adheridos a la muestra fuera de la matriz de los dímeros, ya que los depositados encima son poco distinguibles (sí se verán en las imágenes de Raman como se mostrará a continuación). Estos nanocristales señalados son de varias capas de espesor.

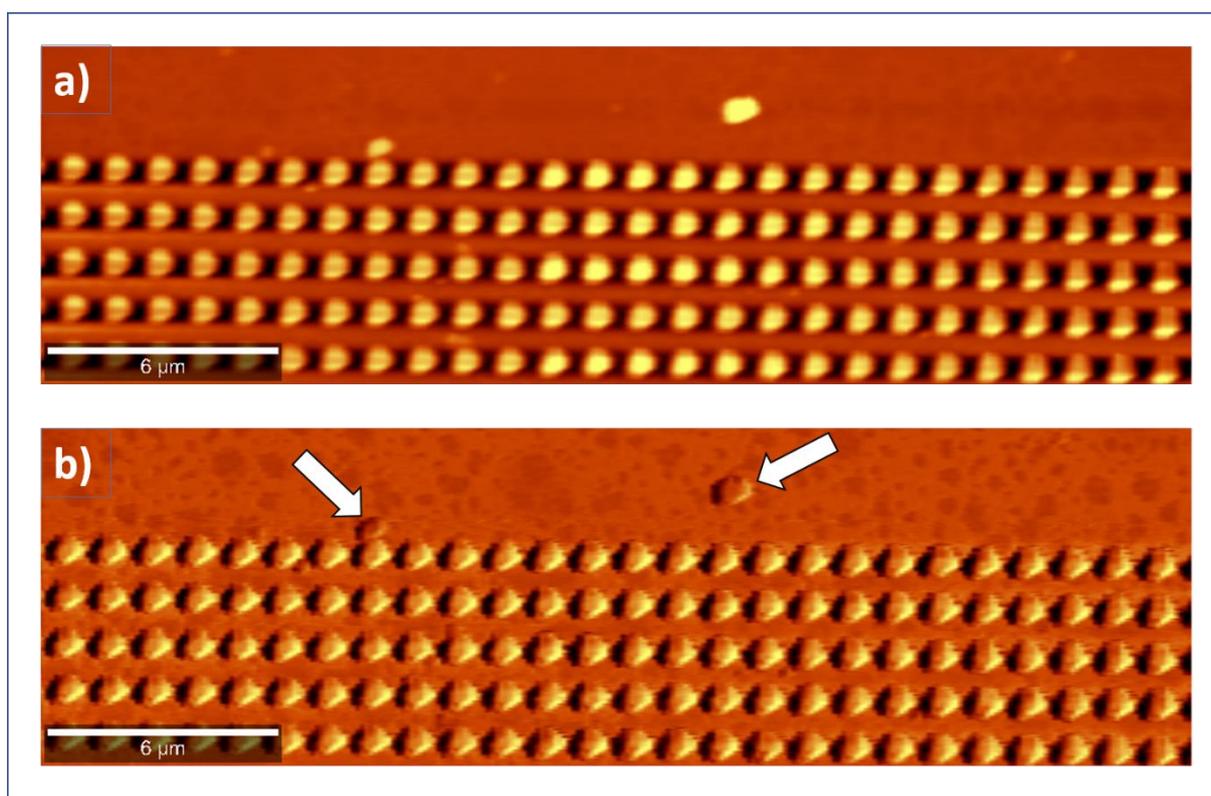


Figura 32. a) Imagen de AFM de la topografía en el cuadrado 2 del sustrato 1 ( $30 \mu m \times 10 \mu m$ ). b) Imagen de AFM de la diferencia de fase en el cuadrado 2 del sustrato 1 ( $30 \mu m \times 10 \mu m$ ).

### **Análisis espectral**

Una vez confirmada la presencia de  $MoS_2$  en la muestra, se realizó nuevamente un análisis espectral del sustrato mediante el espectroscopio Raman. En este caso se realizó una imagen de tamaño  $20 \mu m$  x  $15 \mu m$ ,  $80 \times 60$  puntos, de la que se extrajeron 4 espectros con las mismas especificaciones (Tabla 4.) en cuatro puntos de interés, en los que se consideraba la presencia de cristales de  $MoS_2$  indicados en la Figura 33:

<b>Longitud de onda:</b> 532.25 nm	<b>Tiempo de integración:</b> 0.03615 s
<b>Potencia láser:</b> 5 mW	<b>Grating:</b> 600 g/mm

Tabla 4. Características de adquisición de los espectros Raman.

- Espectro 1 (color verde): cristal  $MoS_2$  grande sobre los nanodímetros.
- Espectro 2 (color azul): cristal  $MoS_2$  pequeño sobre los nanodímetros.
- Espectro 3 (color negro): cristal  $MoS_2$  grande externo a los nanodímetros.
- Espectro 4 (color rojo): cristal  $MoS_2$  pequeño externo a los nanodímetros.

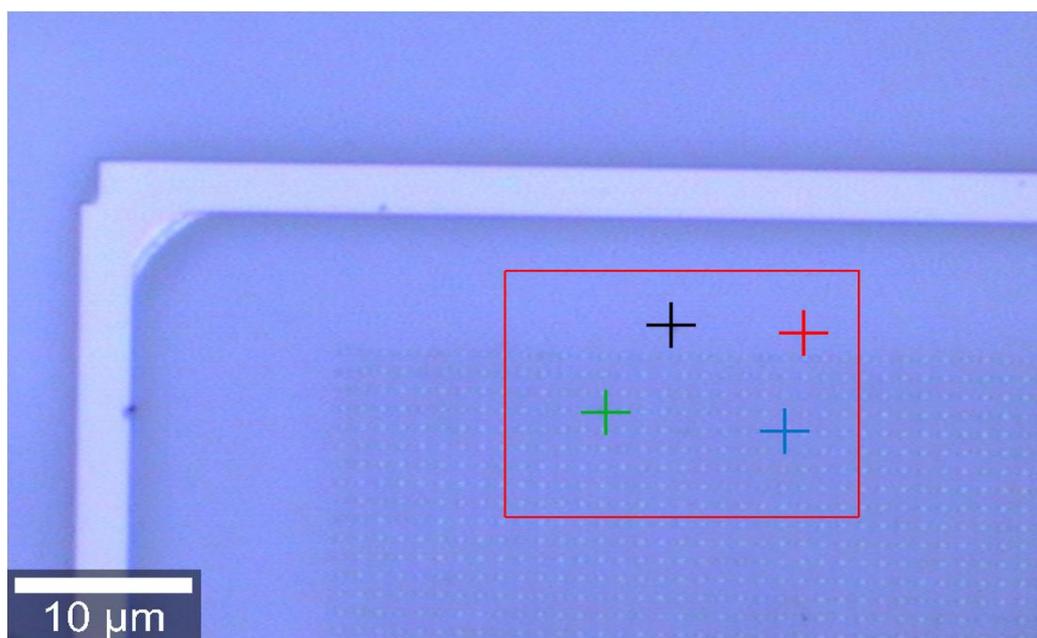


Figura 33. Imagen de MO con la posición de los 4 espectros realizados en el cuadrado 2 del sustrato 1.

Como resultado, se obtuvo la siguiente gráfica (Figura 34), en la que se representa la señal Raman registrada en cada espectro:

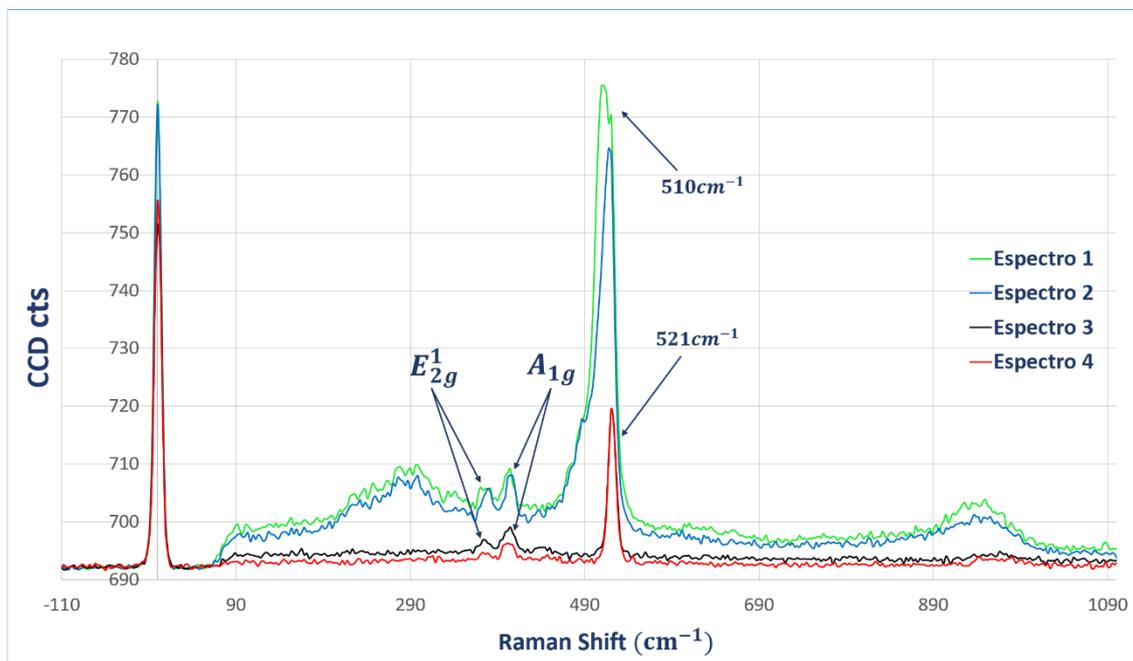


Figura 34. Gráfica con los 4 espectros registrados: Espectro 1 (verde), Espectro 2 (azul), Espectro 3 (negro), Espectro 4 (rojo). Se señalan los picos Raman más significativos.

En primer lugar, la característica más relevante en los cuatro espectros es la presencia de los dos picos o modos característicos del  $MoS_2$ , explicados con mayor detalle en el apartado de Antecedentes. Estos picos, indicados sobre la gráfica, reciben el nombre de  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}^1$ , respectivamente y en los espectros aparecen situados en torno a  $378\text{ cm}^{-1}$  y  $404\text{ cm}^{-1}$ . De esta manera, se confirma la presencia de  $MoS_2$  en cada uno de los puntos elegidos para realizar los espectros.

Resulta también de especial interés la comparación entre los espectros situados dentro y fuera de la matriz de nanodímetros. Mientras que en los espectros externos (3 y 4) los picos  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}^1$  del  $MoS_2$  se distinguen sutilmente, en los espectros en el interior de la matriz los picos presentan una amplitud superior, facilitando su identificación. Esta amplificación o mejora de la señal va en consonancia con los cambios que se habían detectado en los resultados anteriores sin la presencia de  $MoS_2$ , en los que se lograba un incremento global en la amplitud de la señal. Precisamente, estos cambios también se observan en los espectros 1 y 2, con la presencia de los picos a  $300\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  y el desplazamiento del pico del  $c\text{-Si}$ , de  $521\text{ cm}^{-1}$  a  $510\text{ cm}^{-1}$  o incluso un desdoblamiento del pico en el espectro 1.

Con tal de ofrecer una caracterización más detallada de las nanoláminas de  $MoS_2$ , se comparan las posiciones de los picos  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}^1$  de los espectros obtenidos con la tabla de referencia del estudio de *Li et al.*, (2012) (Figura 7c). Con una longitud de onda del haz laser de  $532\text{ nm}$ , si los picos están situados a  $382.5\text{ cm}^{-1}$  y  $404.9\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, se puede considerar que el espesor de las nanoláminas es de 2 capas.

Finalmente, se realizaron dos nuevos espectros utilizando las mismas especificaciones, pero situados en una nueva posición, con el propósito de obtener más información sobre la funcionalidad del

sustrato. En la Figura 35a, se muestra la gráfica obtenida con una vista ampliada sobre los picos característicos del  $MoS_2$  ( $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$ ).

- Espectro 1 (color azul): cristal  $MoS_2$  dentro de la matriz
- Espectro 2 (color rojo): cristal  $MoS_2$  fuera de la matriz

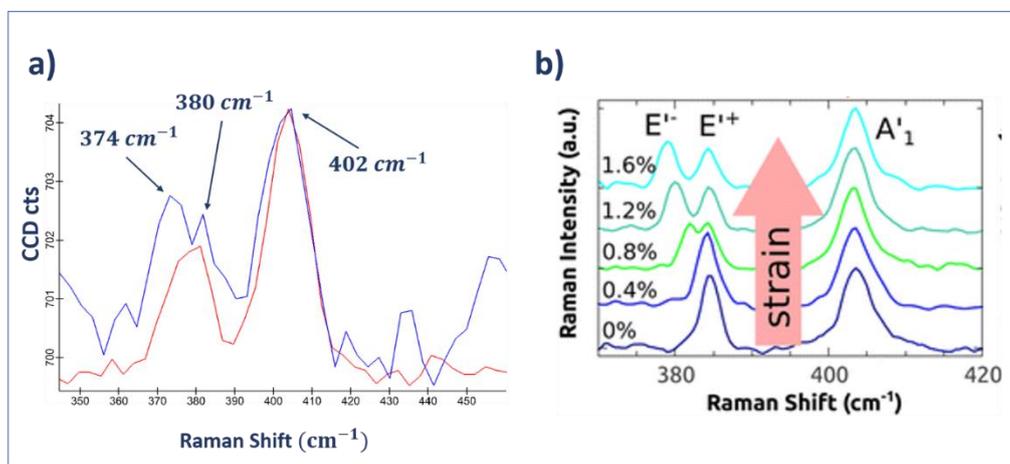


Figura 35. a) Gráfico con los dos espectros obtenidos. b) Desdoblamiento del pico  $E_{2g}^1$  en función del estrés (Conley et al., 2013)

En este caso, se obtuvo un resultado inesperado, puesto que en el espectro 1 aparece un desdoblamiento del pico  $E_{2g}^1$ , resultando en dos nuevos picos pequeños situados en torno a  $374\text{ cm}^{-1}$  y  $380\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, en el espectro 2 (situado fuera de los nanodímetros) no se aprecia tal desdoblamiento, aunque la amplitud de los picos del  $MoS_2$  en la señal es muy similar a los del espectro 1. Para dar explicación al desdoblamiento observado, se puede recurrir a un estudio acerca de los efectos del estrés en las propiedades de estructuras laminares de  $MoS_2$ . (Conley et al., 2013) En dicho estudio, se observó que a medida que se aumentaba el estrés aplicado, se observaba una separación progresiva entre los picos  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$ , junto con un desdoblamiento del pico  $E_{2g}^1$  (Figura 35b). De forma que este fenómeno observado en el espectro 1 puede ser debido a un factor de estrés sobre las nanolaminas al ser depositadas sobre los nanodímetros. Este efecto del estrés en monocapas de materiales bidimensionales ha sido muy recientemente publicado en una revista de alto impacto por Sortino et al., (2020) en una nanoestructura muy similar a la de este trabajo. Queda patente así que este tipo de caracterización está a la vanguardia de la investigación en materiales 2D.

No obstante, también cabe la posibilidad de tratarse de una superposición de nanolaminas de distintos grosores superpuestos entre sí, por lo que se tendrán que hacer más estudios para comprobarlo. Para ello se prepararán sustratos SERS con  $MoS_2$  depositado por *Spin Coating* donde se sabe que los copos se dispersan más y tienden a agregarse menos, mostrando una distribución más fiable de monocapas o bicapas del material sobre la superficie.

### Imagen Raman

Aplicando el mismo procedimiento que en la caracterización funcional de los sustratos, se obtuvieron una serie de imágenes utilizando el espectroscopio Raman en la posición indicada en la Figura 36, para analizar la capacidad de detección de las nanolaminas de  $MoS_2$  con el sustrato SERS.

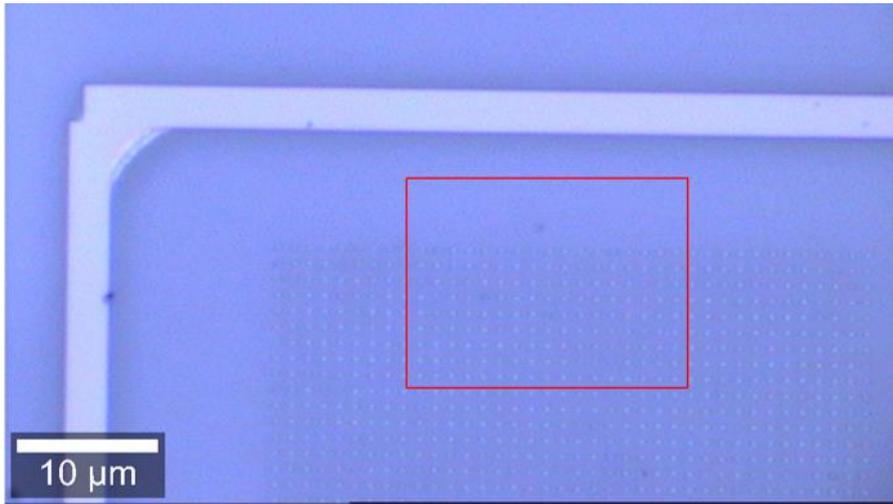


Figura 36. Imagen de MO del cuadrado 2 del sustrato 1 con el tamaño y posición de la imagen Raman.

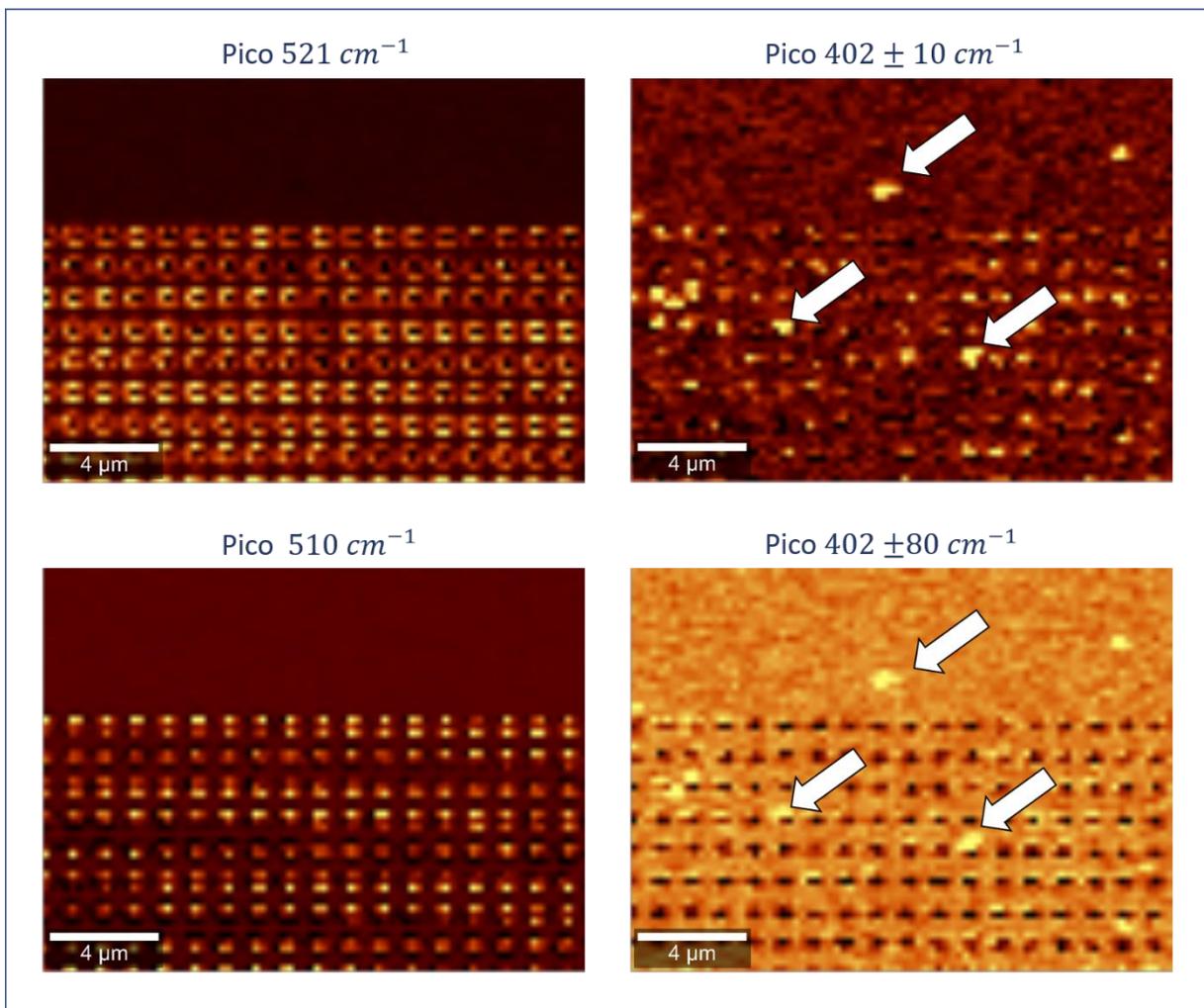


Figura 37. Imágenes Raman de la variación de intensidad de los picos característicos.

Como resultado, en la Figura 37 se muestra una imagen de la variación de la intensidad del pico  $521\text{ cm}^{-1}$  del *c-Si*, del pico a  $510\text{ cm}^{-1}$  y la del pico  $402\text{ cm}^{-1}$  con un margen de  $10\text{ cm}^{-1}$  y de  $80\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{MoS}_2$ . En las imágenes de los picos  $521\text{ cm}^{-1}$  y  $510\text{ cm}^{-1}$  los nanodímetros pueden ser distinguidos correctamente, del mismo modo que ocurría en las imágenes Raman del sustrato 3 (Figura 30). En cuanto a la segunda imagen, el resultado es más prometedor, puesto que aparecen gran cantidad de puntos intensos (más claros) en el interior de la matriz, indicando la presencia de  $\text{MoS}_2$ . También aparecen dos puntos brillantes en la zona externa de la matriz que coinciden con las posiciones elegidas para los espectros externos de la Figura 33, en las que se intuía que habían nanoláminas de  $\text{MoS}_2$ . Pero en comparación, la cantidad de puntos intensos sobre los nanodímetros es mucho mayor, lo que ofrece un indicio más de la capacidad del sustrato para amplificar la señal de elementos de grosor nanométrico (monocapas o bicapas).

Tras estos nuevos resultados, es posible confirmar con mayor certeza el funcionamiento de la estructura de nanodímetros como intensificador de la señal Raman. Según las deducciones extraídas con los resultados obtenidos, los nanodímetros tendrían la capacidad de amplificar la señal Raman de analitos con unas dimensiones muy reducidas y en una concentración relativamente baja, como es el caso de las nanoláminas de  $\text{MoS}_2$ . Pero, además, tendrían también la capacidad de amplificar la señal propia de sus elementos estructurales, como son el silicio y el óxido de silicio.

### 3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DEL $MoS_2$

A continuación, se discuten los resultados preliminares obtenidos mediante la técnica de Z-Scan para el análisis de las propiedades ópticas no lineales de las nanoláminas de  $MoS_2$ . Además, se estudia el efecto que supone en dichas propiedades el recubrimiento o funcionalización de las nanoláminas con moléculas o polímeros, utilizados como una capa de protección. Para la realización de las medidas, se utilizaron las siguientes muestras y especificaciones:

Funcionalización	Concentración
3-isocianatopropiltriethoxisilano (IPTES)	5 mM
polivinilpirrolidona (PVP)	14.8 mM
Ninguna CE – $MoS_2$	19 mM

Tabla 5. Concentración de las muestras utilizadas para las medidas de Z-Scan.

Láser pulsado Calmar Optcom (Femtosecond pulsed laser)	
Longitud de onda: 1550 nm	Corriente: 80 mA
Ancho espectral: 2.8 nm	Anchura de pulso: 1.2 ps
Potencia de salida: 4 mW	

Tabla 6. Especificaciones del láser pulsado utilizado para las medidas de Z-Scan.

En la Figura 38a, se muestra un gráfico extraído del estudio de Zhou et al., (2015) que representa la variación no lineal de la transmitancia normalizada del  $MoS_2$  según la distancia al foco. Seguidamente, en la Figura 38b se muestran los resultados preliminares obtenidos tras las medidas de transmitancia en las tres muestras preparadas.

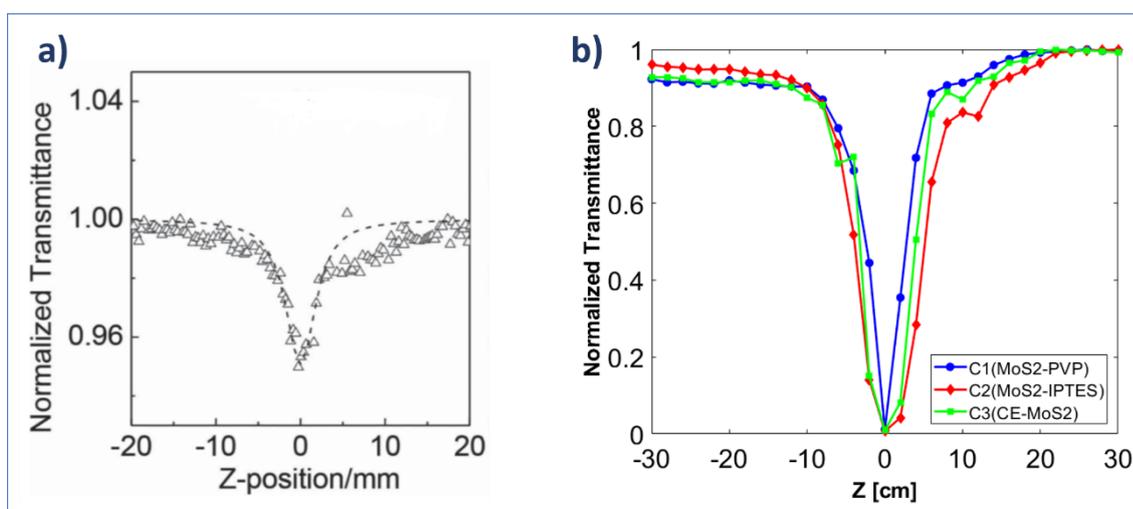


Figura 38. a) Gráfico de la variación de la transmitancia normalizada del  $MoS_2$ . (Zhou et al., 2015) b) Resultados obtenidos con las medidas de Z-Scan en cada una de las 3 muestras.

De las medidas experimentales de *Z-Scan* se puede obtener el coeficiente de absorción lineal de la muestra, definido como:  $\alpha_0 = \frac{1}{L} \cdot \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$ , donde  $L$  es la anchura de la muestra (1 cm, la anchura de la cubeta),  $P_0$  es la potencia de salida del láser y  $P$  la potencia transmitida. A continuación, se muestra la Tabla 7 con los valores de  $\alpha_0$  calculados con las medidas obtenidas en cada una de las muestras:

Funcionalización	Valor de $\alpha_0$ calculado
3-isocianatopropiltriethoxisilano (IPTES)	1.3709 cm <sup>-1</sup>
polivinilpirrolidona (PVP)	1.3418 cm <sup>-1</sup>
Ninguna CE – MoS <sub>2</sub>	1.3707 cm <sup>-1</sup>

Tabla 7. Coeficiente de absorción lineal  $\alpha_0$  calculado para cada muestra.

Los tres valores obtenidos son muy similares lo que significa que a pesar de que las nanoláminas de MoS<sub>2</sub> están recubiertas (con IPTES o PVP) siguen manteniendo las propiedades ópticas lineales.

El coeficiente de absorción no lineal,  $\beta$  (cm/W), se puede obtener a partir del ajuste de la gráfica de los datos obtenidos de la transmitancia normalizada frente al desplazamiento focal, cuya expresión es:

$$T_{norm}(z) = \frac{\ln(1 + q_0(z, t))}{q_0(z, t)}$$

donde  $q_0(z, t) = \frac{\beta_{eff} \cdot IO \cdot Leff}{(1 + z^2/z_0^2)}$ ,  $z_0 = \frac{k \cdot \omega_0^2}{2}$  es la longitud de difracción del haz láser,  $k = 2\pi/\lambda$  es el factor de onda,  $Leff = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}$  es la longitud efectiva de la muestra,  $IO = \frac{P_{in}}{\pi \cdot \omega_0^2}$  es la intensidad de iluminación incidente en el punto local de foco y  $P_{in}$  es la potencia incidente.

A pesar de no haber podido obtener suficientes medidas como para calcular el coeficiente no lineal  $\beta$ , observando los gráficos resultantes (Figura 38b) se puede interpretar que, aunque el MoS<sub>2</sub> esté recubierto con una molécula (IPTES) o con un polímero (PVP), se siguen manteniendo las propiedades ópticas no lineales pues las tres gráficas muestran la forma característica. Para completar totalmente la caracterización de las nanoláminas es necesario realizar un análisis de las propiedades ópticas mediante un ajuste de los valores obtenidos y el cálculo de los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$ . Esta es una de las líneas futuras del presente trabajo que se están llevando a cabo en la actualidad, así como medidas de *Z-Scan* en muestras de MoS<sub>2</sub> de los tres tipos depositadas en sustratos de vidrio.

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Tras el desarrollo del presente trabajo, se puede afirmar que se ha logrado la consecución de todos los objetivos específicos propuestos, aunque no se han logrado acabar en su totalidad debido a la emergencia por Covid-19 tal y como se explica en la introducción de la presente memoria.

A continuación, se extraen las principales conclusiones de cada objetivo específico del trabajo:

- **01:** Diseño de los sustratos SERS no plasmónicos, y 02: Fabricación de los sustratos SERS de silicio:

Los sustratos SERS fueron diseñados con CST siguiendo la literatura consultada y posteriormente fabricados con éxito tal y como se muestra en la extensa caracterización morfológica con distintas técnicas de microscopía.

- **03:** Análisis estructural y funcional de los sustratos. Estudios de calidad.

Se ha llevado una extensa y exhaustiva caracterización morfológica de las distintas muestras con diferentes técnicas de microscopía que revelan la existencia de defectos de fabricación que afectan tanto al diámetro y altura de los nanodiscos como a la separación entre ellos. En algunos sustratos estos defectos de fabricación son más acusados que en otros.

Aquellos sustratos con menor diferencia entre las alturas de los nanodímetros permiten ser enfocados con más facilidad, visualizándose como “puntos brillantes”, y son considerados de mayor calidad. En cambio, en los sustratos considerados de menor calidad los nanodímetros presentan distintas posibilidades de enfoque con el MO y se visualizan mayoritariamente como “puntos oscuros”. Se comprobó que estos sustratos no muestran un efecto SERS tan potente como en los que presentan menos defectos.

Tras la caracterización funcional llevada a cabo con espectroscopia Raman se concluye que los sustratos con menos defectos presentan una mayor funcionalidad y son capaces de amplificar su propia señal Raman, identificándose en su espectro Raman tres nuevos picos característicos situados a  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $510\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$ . El primer pico se correspondería con el modo de vibración acústica longitudinal (LA) del Si y el pico a  $950\text{ cm}^{-1}$  estaría relacionado con la capa de óxido de silicio situada por debajo de los nanodímetros o bien se debería a la finísima capa de óxido nativo que recubre los nanodiscos. Estos picos se ven amplificados por el efecto SERS del propio sustrato.

En cuanto al pico a  $510\text{ cm}^{-1}$ , existen diferentes hipótesis válidas para darle explicación, aunque la hipótesis más probable es que se deba a un desplazamiento del pico característico del silicio cristalino (componente principal de los nanodiscos). Este desplazamiento de los  $520\text{ cm}^{-1}$  a  $510\text{ cm}^{-1}$  estaría causado por la presencia de fases amorfas de Silicio e irregularidades en la superficie de los nanodiscos. Para corroborar esta hipótesis, o si es efectivamente causado por otros factores como se comenta en la discusión se tendrán que hacer varias pruebas en el futuro.

- **O4:** Caracterización y validación de la eficiencia de los sustratos SERS mediante la deposición de nanoláminas de disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ).

Los sustratos SERS desarrollados son capaces de detectar y amplificar la señal Raman de nanoláminas de disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ) de espesores nanométricos (bicapas) depositadas sobre los sustratos. El tamaño nanométrico de los analitos utilizados y la detección de los picos característicos del  $MoS_2$  ( $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$ ) con una amplitud muy superior en las nanoláminas situadas sobre los nanodímetros, permiten comprobar el nivel de sensibilidad de los sustratos y afirmar con mayor seguridad la funcionalidad de los sustratos para la técnica SERS.

Además, es posible detectar un desdoblamiento del pico  $E_{2g}^1$  en ciertos espectros de copos de  $MoS_2$  sobre los nanodímetros, posiblemente debido a un efecto de estrés en las nanoláminas. El estudio de los efectos del estrés en los materiales bidimensionales es de alto interés en la actualidad pues permite modular las propiedades de dichos materiales con un estímulo externo (el estrés mecánico). No obstante, se debe descartar la posibilidad de que el desdoblamiento se deba a una superposición de láminas de  $MoS_2$  causada por el método de deposición (Drop Casting).

Además de los objetivos específicos, en este trabajo se ha llevado a cabo con éxito un complejo montaje óptico para la caracterización de las propiedades ópticas no lineales (medidas de *Z-Scan*) de las nanoláminas de  $MoS_2$  funcionalizadas y sin funcionalizar.

Los resultados preliminares obtenidos de las medidas de *Z-Scan* para la caracterización de las propiedades ópticas del  $MoS_2$  indican, en primera instancia, que las nanoláminas de  $MoS_2$  son capaces de conservar sus propiedades ópticas no lineales a pesar de estar recubiertas por una molécula (IPTES) o un polímero (PVP). Sin embargo, es necesario realizar un análisis más profundo en un futuro, para obtener el cálculo exacto de los coeficientes de absorción lineal y no lineal, logrando así una caracterización más completa.

Por último, cabe destacar que, como consecuencia de este trabajo se encuentra ya en preparación un manuscrito de un artículo con los resultados obtenidos en esta investigación para su publicación en una revista de alto impacto en el campo de la Nanofotónica y Biofotónica.

## **CAPÍTULO 5. LÍNEAS FUTURAS**

A la vista de los resultados obtenidos, queda probado que es posible alcanzar una mejora de la señal Raman utilizando el sustrato SERS diseñado. A partir de este punto, se abre un amplio abanico de posibilidades de nuevas líneas de investigación, enfocadas tanto en el diseño de nuevas configuraciones como en lograr una caracterización más detallada de su funcionamiento. A continuación, se enumeran algunas de ellas:

- Es importante realizar las pruebas detalladas en el apartado de discusión para dilucidar si el efecto del desplazamiento del pico a  $510\text{ cm}^{-1}$  del silicio se debe al efecto del calentamiento local, estrés por fabricación de la muestra o amorficidad e irregularidad de los nanodiscos.
- El diseño elegido utiliza una disposición en dímeros de las nanodiscos de Si con la finalidad de lograr un mayor confinamiento del campo eléctrico en el espacio de separación o *gap*. Resultaría interesante el desarrollo de nuevos sustratos utilizando un diseño de los nanodiscos con una disposición individual. De esta manera, se podrían comparar los resultados de cada diseño y comprobar en cuál de los dos es más intenso el confinamiento del campo. Y, por lo tanto, conocer cuál de los dos es más apropiado para su implementación en la técnica SERS.
- Los nanodiscos fueron diseñados con unas dimensiones específicas para lograr la resonancia anapolar utilizando una longitud de onda incidente de 532nm. Sin embargo, podría estudiarse el comportamiento de los nanodímeros utilizando una gama más amplia de longitudes de onda y obtener así una caracterización más detallada de las propiedades ópticas de los nanodímeros. Además, cabe la posibilidad de desarrollar nuevos diseños, cada uno con las dimensiones adaptadas a una longitud de onda distinta y analizar el efecto SERS obtenido. De esta forma se podría establecer una guía que relacionara la longitud de onda incidente y las dimensiones de los nanodiscos con el coeficiente de mejora de señal que puede llegar a obtenerse.
- Un campo que se abre y que tiene un gran impacto en el estudio de los materiales 2D es el efecto del estrés sobre las capas producido en este tipo de nanodímeros bajo una iluminación que produzca un confinamiento del campo eléctrico en el plano. Se propone hacer más pruebas con muestras preparadas por *Spin Coating* y hacer un estudio exhaustivo.
- Con el objetivo de conocer con mayor detalle el nivel de eficiencia y sensibilidad de los sustratos fabricados, pueden desarrollarse una serie de pruebas utilizando nuevos analitos a distintas concentraciones. Por ejemplo, el APTES (3-aminopropiltrióxido de silano) es una molécula perteneciente a la familia de los amino silanos utilizada frecuentemente en el proceso de funcionalización de superficies en materiales como el óxido de silicio. Debido a su afinidad por este tipo de material y las dimensiones nano/micrométricas de sus moléculas, el APTES resulta

de especial interés como analito para el desarrollo de futuras pruebas de sensibilidad con los sustratos.

- Para llevar a cabo la caracterización completa de las propiedades ópticas no lineales de las nanoláminas de  $MoS_2$  es necesario el cálculo del coeficiente de absorbanza no lineal restante ( $\beta$ ). Para su cálculo experimental, debe realizarse un ajuste matemático de los valores experimentales obtenidos con las medidas de *Z-Scan*. Se propone también realizar dichas medidas en las muestras depositadas en sustrato de vidrio para comprobar la estabilidad de las nanoláminas depositadas en superficie y para comprobar si el recubrimiento con IPTES o PVP protege al  $MoS_2$  del daño producido por el láser.
- En cuanto al campo biomédico, este tipo de sustrato puede significar un avance para proceso de detección de moléculas orgánicas o biomarcadores. Como por ejemplo en el desarrollo de biosensores o técnicas de análisis espectral con biomoléculas. Particularmente, las biomoléculas son un tipo de muestra difícil de identificar mediante la espectroscopia Raman debido a la debilidad de su señal Raman. Por lo tanto, el desarrollo de sustratos SERS que ofrezcan una mayor sensibilidad y eficacia para la detección de biomoléculas puede ser de gran ayuda para este tipo de sector.

## **CAPÍTULO 6. REFERENCIAS**

1. *Albella, P., Poyli, M. A., Schmidt, M. K., Maier, S. A., Moreno, F., Sáenz, J. J., & Aizpurua, J. (2013). Low-loss electric and magnetic field-enhanced spectroscopy with subwavelength silicon dimers. Journal of Physical Chemistry C, 117(26), 13573–13584.*
2. *Andrews, D., & Andrews, D. (2014). Raman scattering and spectral interpretation. In Molecular Photophysics and Spectroscopy. Morgan & Claypool Publishers.*
3. *Bakker, R. M., Permyakov, D., Yu, Y. F., Markovich, D., Paniagua-Domínguez, R., Gonzaga, L., Samusev, A., Kivshar, Y., Lukyanchuk, B., & Kuznetsov, A. I. (2015). Magnetic and electric hotspots with silicon nanodimers. Nano Letters, 15(3), 2137–2142.*
4. *Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (1998). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. In Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley.*
5. *Canet-Ferrer, J., Coronado, E., Forment-Aliaga, A., & Pinilla-Cienfuegos, E. (2014). Correction of the tip convolution effects in the imaging of nanostructures studied through scanning force microscopy. Nanotechnology, 25(39).*
6. *Chequer, F. M. D., Gisele Augusto Rodrigues de Oliveira, Ferraz, E. R. A., Cardoso, J. C., Zanoni, M. V. B., & Oliveira, D. P. de. (2013). We are IntechOpen, the world's leading publisher of Open Access books Built by scientists, for scientists TOP 1%. Intech, i(tourism), 13.*
7. *Coleman, J. N., Lotya, M., O'Neill, A., Bergin, S. D., King, P. J., Khan, U., Young, K., Gaucher, A., De, S., Smith, R. J., Shvets, I. V., Arora, S. K., Stanton, G., Kim, H. Y., Lee, K., Kim, G. T., Duesberg, G. S., Hallam, T., Boland, J. J., ... Nicolosi, V. (2011). Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. Science, 331(6017), 568–571.*
8. *Conley, H. J., Wang, B., Ziegler, J. I., Haglund, R. F., Pantelides, S. T., & Bolotin, K. I. (2013). Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>. Nano Letters, 13(8), 3626–3630.*
9. *Currie, M., Caldwell, J. D., Bezares, F. J., Robinson, J., Anderson, T., Chun, H., & Tadjer, M. (2011). Quantifying pulsed laser induced damage to graphene. Applied Physics Letters, 99(21), 211909.*
10. *Dehghani, Z., Nazerdeylami, S., Saievar-Iranizad, E., & Majles Ara, M. H. (2011). Synthesis and investigation of nonlinear optical properties of semiconductor ZnS nanoparticles. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 72(9), 1008–1010.*
11. *Dmitriev, P. A., Baranov, D. G., Milichko, V. A., Makarov, S. V., Mukhin, I. S., Samusev, A. K., Krasnok, A. E., Belov, P. A., & Kivshar, Y. S. (2016). Resonant Raman scattering from silicon nanoparticles*

- enhanced by magnetic response. *Nanoscale*, 8(18), 9721–9726.
12. García-Leis, A. (2015). *Espectroscopía Raman intensificada por superficie de biomoléculas a través de nanopartículas plasmónicas ultrasensibles*. 3–137.
  13. Gardiner, D. J. (1989). *Introduction to Raman Scattering*. In *Practical Raman Spectroscopy* (pp. 1–12). Springer Berlin Heidelberg.
  14. Hart, T. R., Aggarwal, R. L., & Lax, B. (1970). *Temperature dependence of raman scattering in silicon*. *Physical Review B*, 1(2), 638–642.
  15. Haynes, C. L., McFarland, A. D., & Van Duyne, R. P. (2005). *Surface-enhanced: Raman spectroscopy*. *Analytical Chemistry*, 77(17).
  16. Jeanmaire, D. L., & Duyne, R. P. VAN. (1977). *Surface Raman Spectroelectrochemistry Part1. Heterocyclic*. *Journal Electroanal Chemistry*, 84, 1.
  17. Jia, X., Lin, Z., Zhang, T., Puthen-Veetil, B., Yang, T., Nomoto, K., Ding, J., Conibeer, G., & Perez-Wurfl, I. (2017). *Accurate analysis of the size distribution and crystallinity of boron doped Si nanocrystals: Via Raman and PL spectra*. *RSC Advances*, 7(54), 34244–34250.
  18. Joensen, P., Frindt, R. F., & Morrison, S. R. (1986). *Single-layer MoS<sub>2</sub>*. *Materials Research Bulletin*, 21(4), 457–461.
  19. Li, H., Zhang, Q., Yap, C. C. R., Tay, B. K., Edwin, T. H. T., Olivier, A., & Baillargeat, D. (2012). *From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman scattering*. *Advanced Functional Materials*, 22(7), 1385–1390.
  20. Miroshnichenko, A. E., Evlyukhin, A. B., Feng Yu, Y., Bakker, R. M., Chipouline, A., Kuznetsov, A. I., Luk, B., Chichkov, B. N., & Kivshar, Y. S. (2015). *ARTICLE Nonradiating anapole modes in dielectric nanoparticles*. *Nature Communications*.
  21. Naka, N., Kashiwagi, S., Nagai, Y., & Namazu, T. (2015). *Micro-Raman spectroscopic analysis of single crystal silicon microstructures for surface stress mapping*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(10).
  22. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). *Electric field in atomically thin carbon films*. *Science*, 306(5696), 666–669.
  23. Rodriguez, I., Shi, L., Lu, X., Korgel, B. A., Alvarez-Puebla, R. A., & Meseguer, F. (2014). *Silicon nanoparticles as Raman scattering enhancers*. *Nanoscale*, 6(11), 5666–5670.
  24. Schatz, G. C., Van Duyne, R. P., Chalmers, J. M., & Griffiths, P. R. (2002). *Electromagnetic*

*Mechanism of Surface-enhanced Spectroscopy Handbook of Vibrational Spectroscopy Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy Electromagnetic Mechanism of Surface-enhanced Spectroscopy.*

25. Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J., & Van Stryland, E. W. (1990). Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(4), 760–769.
26. Smith, E., & Dent, G. (2004). *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. In *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd.
27. Sortino, L., Brooks, M., Zotev, P. G., Genco, A., Cambiasso, J., Mignuzzi, S., Maier, S. A., Burkard, G., Sapienza, R., & Tartakovskii, A. I. (2020). Dielectric nano-antennas for strain engineering in atomically thin two-dimensional semiconductors. *ACS Photonics*.
28. Srikar, V. T., & Spearing, S. M. (2003). A critical review of microscale mechanical testing methods used in the design of microelectromechanical systems. *Experimental Mechanics*, 43(3), 238–247.
29. Voiry, D., Goswami, A., Kappera, R., Silva, C. D. C. C. E., Kaplan, D., Fujita, T., Chen, M., Asefa, T., & Chhowalla, M. (2015). Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering. *Nature Chemistry*, 7(1), 45–49.
30. Wang, J., Wang, X., Lei, J., Ma, M., Wang, C., Ge, Y., & Wei, Z. (2020). Recent advances in mode-locked fiber lasers based on two-dimensional materials. *Nanophotonics*, 9(8), 2315–2340.
31. Xu, Z., He, Z., Song, Y., Fu, X., Rommel, M., Luo, X., Hartmaier, A., Zhang, J., & Fang, F. (2018). Topic review: Application of raman spectroscopy characterization in micro/nano-machining. *Micromachines*, 9(7), 1–23.
32. Yang, Y., & Bozhevolnyi, S. I. (2019). Nonradiating anapole states in nanophotonics: From fundamentals to applications. *Nanotechnology*, 30(20).
33. Yim, C., O'Brien, M., McEvoy, N., Winters, S., Mirza, I., Lunney, J. G., & Duesberg, G. S. (2014). Investigation of the optical properties of MoS<sub>2</sub> thin films using spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 104(10).
34. Yu, S., Wu, X., Wang, Y., Guo, X., & Tong, L. (2017). 2D Materials for Optical Modulation: Challenges and Opportunities. In *Advanced Materials (Vol. 29, Issue 14)*. Wiley-VCH Verlag.
35. Zhou, K. G., Zhao, M., Chang, M. J., Wang, Q., Wu, X. Z., Song, Y., & Zhang, H. L. (2015). Size-dependent nonlinear optical properties of atomically thin transition metal dichalcogenide nanosheets. *Small*, 11(6), 694–701.

# PRESUPUESTO

## 1. OBJETIVO

El siguiente documento está destinado a reflejar una estimación de la inversión económica que supone el desarrollo de este proyecto de investigación para el diseño y caracterización de sustratos SERS con nanoestructuras de silicio.

A continuación, se detalla el presupuesto necesario para alcanzar los objetivos de este trabajo fin de grado expuestos en la memoria. En el cual se van a tener en cuenta los costes de personal (trabajo realizado por el personal implicado), gastos de software especializado y de material de laboratorio necesarios para la elaboración de la investigación.

## 2. PRESUPUESTO DESGLOSADO

### 2.1. Coste de recursos informáticos y software

Unidad	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio Total (€)
Ud.	CST Studio Suite Research Base Pack (Concurrent (Package))	1	1243,40	1243,40
Ud.	Licencia MATLAB® R2017a (UPV)	1	0,00	0,00
Ud.	Licencia Microsoft Office (UPV)	1	0,00	0,00
				<b>1.243,40 €</b>

### 2.2. Coste de material de laboratorio

#### 2.2.1. Materiales y nanofabricación de sustratos SERS no plasmónicos

\*Las siguientes tarifas incluyen en su coste el tiempo de trabajo de un técnico sénior.

Unidad	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio Total (€)
Ud.	Resist + litografía Ebeam + Resina HSQ < 5 horas (Raith)	1	500	500
Ud.	Revelado (Brewer)	1	80	80
Ud.	Ataque 220 SiO <sub>2</sub> hasta Silicio (RIE-ICP)	2	80	160
Ud.	Caracterización (SEM)	1	350	350
Ud.	Oblea SOI	1	350	350
				<b>1.440,00 €</b>

**2.2.2. Materiales y equipamiento para la preparación de sustratos SERS +  $MoS_2$** 

Unidad	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio Total (€)
L	Agua Mili Q	1	1,25	1,25
Ud.	Vial de cristal	3	1,64	4,92
h	Campana de extracción de gases + gas Nitrógeno	6	2,06	12,36
Ud.	Jeringuilla 5 ml	3	0,2	0,6
Ud.	Bata de laboratorio	2	15	30
Ud.	Guantes nitrilo	1x100	5,82	5,82
				<b>54,95 €</b>

**2.2.3. Materiales para la preparación de  $MoS_2$  y  $MoS_2$  funcionalizado (ICMOL/UV)**

\*Las siguientes tarifas incluyen en su coste el tiempo de trabajo de un estudiante de química, el uso de los equipamientos y material necesario en el ICMol (UV).

Unidad	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio Total (€)
Ud.	CE- $MoS_2$	1	541,7	541,7
Ud.	IPTES- $MoS_2$	1	611,9	611,9
Ud.	recubrimiento de CE- $MoS_2$ con PVP	1	545,2	545,2
				<b>1.698,80€</b>

**2.2.4. Materiales y equipamiento para *Set-up* óptico de Z-Scan**

Unidad	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio Total (€)
Ud.	Ordenador PC	1	799,00	799,00
Ud.	Lentes	2	31,23	31,23
Ud.	Láser pulsado	1	27000,00	27000,00
Ud.	3D-Stage (Single Mode Fiber Launch with Variable V-Groove Clamp, Metric)	3	1559,08	1559,08
Ud.	Porta lente (Lens Mount with Retaining Ring for Ø1" Optics, M4 Tap)	2	14,16	14,16
Ud.	Poste (Ø12.7 mm Optical Post, SS, M4 Setscrew, M6 Tap, L = 50 mm)	3	4,86	4,86
Ud.	Porta poste (Ø1/2" Post Holder)	3	8,59	8,59

Ud.	Mesa óptica (Nexus Optical Table)	1	18000,00	18000,00
Ud.	Objetivo Nikon	1	637,39	637,39
Ud.	Rail (Dovetail Optical Rail, 150 mm, Metric)	1	41,56	41,56
Ud.	fibra	1	7,00	7,00
Ud.	fotodetector ANDO	1	3000,00	3000,00
Ud.	láser para detección en fibra (rojo 650 nm)	1	15,00	15,00
Ud.	porta fibra	1	135,74	135,74
Ud.	Cubeta (Micro Cuvette with Stopper)	1	107,23	107,23
				<b>51.360,84 €</b>

### 2.2.5. Utilización de los equipos

Unidad	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio Total (€)
h	Medidas AFM (puntas incluidas)	10	45,00	450,00
h	Medidas de Raman	20	45,00	900,00
				<b>1.350,00 €</b>

### 2.3. Coste de personal

Para el cálculo del sueldo del personal implicado se han realizado las siguientes estimaciones:

- Sueldo estudiante ingeniero biomédico:

20.000€ al año + 30% SS = 26.000€ al año. Horas trabajadas al año 1800 horas (quitando vacaciones, festivos y fines de semana): 14,4 €/ hora

- Sueldo investigador tutor:

40.000€ al año + 30% SS = 52.000€ al año. Horas trabajadas al año 1800 horas (quitando vacaciones, festivos y fines de semana): 28,88 €/ hora

Unidad	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€)	Precio Total (€)
h	Ingeniero biomédico estudiante	350	14,40	5.040,00
h	Investigador superior tutor	100	28,88	2888,00
				<b>7.928,00 €</b>

### 3. PRESUPUESTO TOTAL DEL TRABAJO

Para obtener el presupuesto total del proyecto, se calcula el presupuesto de ejecución, que es la suma de los costes totales de personal, software y hardware necesarios en el proyecto. De esta forma, el presupuesto total del trabajo realizado asciende a un coste de **62.392,59 €**