



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIERÍA  
INDUSTRIAL VALENCIA

**TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA BIOMÉDICA**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE SUSTRATOS  
SERS BASADOS EN NANOANTENAS DE  
SILICIO PARA LA INTERACCIÓN RAMAN  
MEJORADA DE MATERIALES 2D Y  
MONOCAPAS DE MOLÉCULAS  
AUTOENSAMBLADAS**

AUTORA: LAURA BONILLA HERNÁNDEZ

TUTOR: ALEJANDRO JOSÉ MARTÍNEZ ABIETAR

COTUTORA: ELENA PINILLA CIENFUEGOS

**Curso Académico: 2020-21**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mi tutor el Prof. Alejandro José Martínez Abietar por ofrecerme la grandísima oportunidad de realizar este Trabajo de Fin de Grado en el NTC, así como por su ayuda e involucración en el proyecto.

También agradecer a mi cotutora la Dra. Elena Pinilla Cienfuegos, una científica ejemplar que, con su inestimable esfuerzo, paciencia, y dedicación me ha guiado y enseñado, siendo fundamental para la consecución de este trabajo. Me siento intensamente agradecida con todo el equipo con el que he trabajado, pues siempre han estado disponibles para ayudarme. Sin duda, ha sido un periodo de aprendizaje científico y personal.

Por último, agradecer a mi familia, mi pilar principal, por su constante apoyo y confianza. Gracias por haberme facilitado siempre el camino.

## RESUMEN

La nanofotónica resonante totalmente dieléctrica basada en resonancias de tipo Mie dipolares y multipolares ha surgido recientemente como un nuevo campo de investigación para el diseño de metadispositivos en la nanoescala. Nuevos tipos de sustratos no plasmónicos que pueden presentar dispersión Raman mejorada de superficie (SERS) son de particular interés para el estudio de las interacciones luz-materia de nuevos nanomateriales como los dicalcogenuros de metales de transición (TMD) gracias a su capacidad para producir puntos calientes localizados con menor absorción y efectos térmicos que en sus equivalentes plasmónicos. A continuación, presentamos un estudio teórico y experimental de diferentes diseños de sustratos SERS basados en nano resonadores de silicio con forma de disco. Su eficiencia y funcionamiento se prueban mediante la integración con TMD y monocapas autoensambladas (SAM) de moléculas químicamente compatibles con las nanoestructuras de silicio. En primer lugar, se estudia la mejora de la señal de dispersión Raman depositando mediante recubrimiento por rotación (*Spin Coating*), monocapas y copos finos de MoS<sub>2</sub> exfoliado químicamente sobre dos tipos de superficies dieléctricas nanopatronadas: 1-nanodiscos simples de silicio y 2-dímeros de discos de silicio con diferente separación entre ellos (*gaps*). Observamos factores de mejora de la dispersión Raman comparables a los reportados para TMD monocapa (exfoliados por vía seca) acoplados a nanoantenas dieléctricas. Se observan efectos adicionales en la dependencia de la polarización Raman y en la mejora de la señal de dispersión en el mismo tipo de nanoestructuras de silicio, funcionalizadas en este caso con aminopropiltriétoxosilano (APTES).

**Palabras clave:** Espectroscopía Raman, nanoestructuras de silicio, efecto SERS, disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>), moléculas autoensambladas, APTES, SAM.

## RESUM

La nanofotònica ressonant totalment dielèctrica basada en ressonàncies de tipus Mie dipolars i multipolars ha sorgit recentment com un nou camp d'investigació per al disseny de metadispositius en la nanoescala. Nous tipus de substrats no plasmònics que poden presentar dispersió Raman millorada de superfície (SERS) són de particular interès per a l'estudi de les interaccions llum-matèria de nous nanomaterials com els dicalcogenurs de metalls de transició (TMD) gràcies a la seua capacitat per a produir punts calents localitzats amb menor absorció i efectes tèrmics que en els seus equivalents plasmònics. A continuació, presentem un estudi teòric i experimental de diferents dissenys de substrats SERS basats en nano ressonadors de silici amb forma de disc. La seua eficiència i funcionament es proven mitjançant la integració amb TMD i monocapes autoassemblades (SAM) de molècules químicament compatibles amb les nanoestructures de silici. En primer lloc, s'estudia la millora del senyal de dispersió Raman depositant mitjançant recobriment per rotació (*Spin Coating*), monocapes i flocs fins de MoS<sub>2</sub> exfoliat químicament sobre dos tipus de superfícies dielèctriques nanopatronades: 1-nanodiscs simples de silici i 2-dímers de discs de silici amb diferent separació entre ells (gaps). Observem factors de millora de la dispersió Raman comparables als reportats per a TMD monocapa (exfoliats per via seca) acoblats a nanoantenes dielèctriques. S'observen efectes addicionals en la dependència de la polarització Raman i en la millora del senyal de dispersió en la mateixa mena de nanoestructures de silici, funcionalitzades en aquest cas amb aminopropiltriètoxilà (APTES).

**Paraules clau:** Espectroscòpia Raman, nanoestructures de silici, efecte SERS, disulfur de molibdè (MoS<sub>2</sub>), molècules autoassemblades, APTES, SAM.

## **ABSTRACT**

All-dielectric resonant nanophotonics based on dipolar and multipolar Mie-type resonances have recently emerged as a new research field for the design of nanoscale metadevices. New types of Surface Enhance Raman Scattering (SERS) non-plasmonic substrates are of particular interest for the study of light-matter interactions of novel nanomaterials such as transition metal dichalcogenides (TMDs) thanks to their ability to produce localized hot spots with lower absorption and thermal effects than in their plasmonic counterparts. Here, we present a theoretical and experimental study of different designs of SERS substrates based on silicon-disk nano resonators. Their efficiency and operation are tested by the integration with TMDs and self-assembled monolayers (SAMs) of molecules chemically compatible with the Silicon nanostructures. First, the Raman scattering signal enhancement is studied by depositing by spin coating, mono and few layers of chemically exfoliated MoS<sub>2</sub> onto two types of dielectric nanopatterned surfaces: 1- Silicon single nanodisks and 2- Silicon dimers with different gaps. We observe Raman enhancement factors comparable to those reported for dry exfoliated monolayer TMDs coupled to dielectric nano-antennas. Further effects are observed in the Raman polarization dependence and in the scattering signal enhancement of the same type of Silicon nanostructures now functionalized with aminopropyltriethoxysilane (APTES).

**Keywords:** Raman spectroscopy, silicon nanostructures, SERS effect, molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>), APTES SAM self-assembled molecules.

# ÍNDICE

## DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- DOCUMENTO MEMORIA
- DOCUMENTO PRESUPUESTO

## CONTENIDO DE LA MEMORIA

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	13
<b>1.1. OBJETIVOS</b> .....	14
<b>1.2. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL</b> .....	16
<b>1.2.1. Espectroscopía Raman</b> .....	16
<b>1.2.2. Espectroscopía Raman mejorada en la superficie (SERS)</b> .....	19
<b>1.2.3. Dicalcogenuros metálicos de transición atómicamente delgados (TMDC). Disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>)</b> .....	22
<b>1.2.4. APTES</b> .....	24
<b>CAPÍTULO 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA</b> .....	27
<b>2.1. PLAN DE TRABAJO</b> .....	27
<b>2.2. FABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS</b> .....	28
<b>2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	30
<b>2.4. FABRICACIÓN Y DEPOSICIÓN DEL MoS<sub>2</sub></b> .....	31
<b>2.5. LIMPIEZA DE SUSTRATOS</b> .....	33
<b>2.6. PREPARACIÓN DE SELF-ASSEMBLED MONOLAYER (SAM)</b> .....	33
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	34
<b>PARTE 1</b> .....	34
<b>1. DISEÑO TEÓRICO Y NANOFABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS</b> .....	34
<b>2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS</b> .....	36
<b>3. ESTUDIO DE LA VIABILIDAD FUNCIONAL CON MoS<sub>2</sub></b> .....	41
<b>PARTE 2</b> .....	46
<b>1. DISEÑO TEÓRICO Y NANOFABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS (2)</b> .....	46
<b>2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS (2)</b> .....	48
<b>3. ESTUDIO DE LA VIABILIDAD FUNCIONAL DE LOS SUSTRATOS SER (2) CON MoS<sub>2</sub></b> .....	48
<b>4. MEDIDAS DE ESTRÉS EN VARIAS CAPAS DE MoS<sub>2</sub></b> .....	55
<b>5. COMPARACIÓN FUNCIONAL DE LOS SUSTRATOS SERS 1 Y 2</b> .....	57

<b>PARTE 3</b> .....	<b>59</b>
<b>1. CARACTERIZACIÓN MUESTRA A.I</b> .....	<b>59</b>
<b>2. ESTUDIOS DE POLARIZACIÓN MUESTRA A.II</b> .....	<b>61</b>
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</b> .....	<b>65</b>
<b>CAPÍTULO 5. LÍNEAS FUTURAS</b> .....	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO 6. REFERENCIAS</b> .....	<b>68</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del proceso de dispersión Rayleigh y dispersión Raman. (a) Dispersión Rayleigh, (b) Dispersión Raman Stokes, (c) Dispersión Raman anti-Stokes. Imagen adaptada de (12).....	17
Figura 2. Información típica del espectro Raman. Imagen adaptada de (12). .....	18
Figura 3. Esquematación del espectro Raman. Imagen de (13) .....	18
Figura 4. Diagrama esquemático que ilustra un plasmón de superficie localizado. Imagen adaptada de (4) .....	19
Figura 5. Ilustración de una excitación anapolo. Imagen adaptada de (8) .....	21
Figura 6. Comparación de nanodímeros metálicos (plasmónicos) y dieléctricos. Imagen adaptada de (6) .....	22
Figura 7. a) Esquematación de un nanodímero con una monocapa de un material TMD ( $\text{MoS}_2$ ). Las zonas de mayor tensión están marcadas. Imagen adaptada de (24) b) Ilustración de un material TMD depositado sobre una nanoestructura de Si. Imagen de (5) .....	23
Figura 8. (a) Esquematación de una monocapa de $\text{MoS}_2$ . Imagen de (26) (b) Comparación de la intensidad Raman para distintos números de capas del $\text{MoS}_2$ . Longitud de onda del láser 523nm. Imagen adaptada de (23) (c) Resumen de las frecuencias pico de E12g y A1g con varias longitudes de onda de láser. "1 L", "2 L", "3 L" y "4 L" indican monocapa, bicapa, tricapa y cuatricapa, respectivamente. Imagen adaptada de (23). .....	24
Figura 9. Representación esquemática de los pasos para la inmovilización de biomoléculas empleando APTES en un sustrato de silicio. Imagen adaptada de (27). .....	25
Figura 10. (a) Modos de anclaje de la molécula de APTES en silicio. (b) Esquematación de los grupos funcionales de APTES SAM con sus correspondientes anclajes. ....	25
Figura 11. Grupo de investigación multidisciplinar para la consecución del presente trabajo. ....	27
Figura 12. Plan de trabajo. ....	28
Figura 13. Etapas genéricas en el proceso de nanofabricación con fotoresina positiva y negativa. Imagen de (29). .....	30
Figura 14. a) Fotografía de una suspensión de CE- $\text{MoS}_2$ con el esquema de las láminas químicamente exfoliadas. b) Ilustración de la técnica de Spin Coating. c) Imágenes 3D de topografía de AFM: 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ , con (arriba) y sin (abajo) $\text{MoS}_2$ . .....	32
Figura 15. Caracterización del grosor y dimensión media de las nanoláminas de $\text{MoS}_2$ exfoliadas químicamente y depositadas mediante sping coating. a) Imagen AFM. La línea indica la nanolámina de $\text{MoS}_2$ analizada. b) Perfil de dimensión de una nanolámina. c) Histograma de espesores de las nanoláminas. ....	32
Figura 16. Simulaciones CST para discos (arriba) y dímeros (abajo) de silicio con iluminación polarizada en X en campo cercano con una longitud de onda de 532 nm. ....	35
Figura 17. Esquema y dimensiones de los discos de silicio individuales (izquierda) y los dímeros de silicio (derecha) finales para la fabricación. ....	35



Figura 18. Disposición de las nanoestructuras en el sustrato en cada muestra. ....	36
Figura 19. Fotografía de las muestras fabricadas.....	36
Figura 20. Diseño de sustrato SERS. a) Esquema y dimensiones reales de los discos de silicio individuales (arriba) y los dímeros de silicio (abajo). b) Imágenes SEM de las nanoestructuras de Si nanopatrónadas. La barra de escala corresponde a 600 nm (arriba), 1 $\mu\text{m}$ (abajo). c) Imágenes AFM de discos de Si y dímeros de Si con los correspondientes perfiles de altura. ....	37
Figura 21. Imagen de Microscopía óptica en la que se muestra la punta del cantiléver del AFM. ....	37
Figura 22. Deconvolución típica del espectro Raman en la que se muestra la fase cristalina del silicio (c-Si) y las fases amorfas (a-Si). Imagen adaptada de (32). ....	38
Figura 23. Espectro Raman de silicio monocristalino sin estrés. Se indica el desplazamiento esperado del pico con esfuerzos de tracción y compresión uniaxiales. Imagen adaptada de (33). ....	39
Figura 24. Medidas en potencia en a) discos y b) dímeros. ....	40
Figura 25. Espectros Raman del estudio en potencia en discos de silicio.....	41
Figura 26. Simulaciones CST STUDIO SUITE teniendo en cuenta las dimensiones reales. La simulación respectiva a los discos se ha realizado en el centro de la superficie y en el caso de los dímeros a 5 nm por encima de la superficie. ....	42
Figura 27. Microscopía óptica de la matriz de discos (izquierda) y dímeros (derecha). ....	42
Figura 28. Caracterización de discos de silicio (arriba) y dímeros de silicio (abajo). a) Imagen de AFM 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ . Los círculos indican dónde se ha realizado la medida. b) Imagen Raman. Los círculos indican dónde se ha realizado la toma de medidas.....	43
Figura 29. Perfil de altura de los discos con $\text{MoS}_2$ depositado de una medida AFM.....	43
Figura 30. Espectro Raman con la intensidad de los dos picos característicos del $\text{MoS}_2$ : $E_{2g}^1$ ( $381\text{ cm}^{-1}$ ) y $A_{1g}$ ( $405\text{ cm}^{-1}$ ) y del pico del silicio cristalino: c-Si ( $521\text{ cm}^{-1}$ ), en el caso de discos (azul), dímeros (verde) y en silicio planar (rojo). ....	44
Figura 31. Esquemización de los problemas detectados en la Parte 1 del estudio experimental (naranja), junto con los cambios incorporados en la Parte 2 (verde) para tratar de solucionarlos. ....	45
Figura 32. Simulaciones CST de dímeros con distinto gap (30 nm – 50 nm – 80 nm – 100 nm). ....	46
Figura 33. Esquema y dimensiones de los discos de silicio individuales 2 (izquierda) y los dímeros de silicio 2 (derecha) finales para la fabricación. ....	47
Figura 34. a) Disposición de las nanoestructuras 2 en el sustrato. b) Disposición de los gaps en la matriz de dímeros.....	47
Figura 35. Fotografía de las nuevas muestras fabricadas tras haber sido divididas. ....	47
Figura 36. Diseño de sustrato SERS 2. a) Esquema y dimensiones de los discos de silicio individuales (arriba) y los dímeros de silicio (abajo). b) Imágenes SEM de las nanoestructuras de Si nanopatrónadas. La barra de escala corresponde a 600 nm (arriba), 1 $\mu\text{m}$ (abajo). c) Imágenes AFM de discos de Si y dímeros de Si con los correspondientes perfiles de altura. ....	48
Figura 37. Sección de las nanoestructuras con la que se realiza el estudio experimental de la viabilidad funcional de los sustratos SERS con $\text{MoS}_2$ depositado. ....	49

Figura 38. Caracterización estructural y funcional de los nanodiscos de silicio 2. a) Imagen de Microscopía óptica. Los círculos amarillos indican los discos de silicio en los cuales se realiza la caracterización. b) Imagen SEM en la que se muestra el copo de MoS <sub>2</sub> depositado sobre los discos de silicio. c) Imagen Raman del pico A <sub>1g</sub> situado en 405 cm <sup>-1</sup> . .....	49
Figura 39. a) Imagen de Microscopía óptica en la cual se indican las zonas a caracterizar mediante cruces rojas, verdes y azules. b) Imagen Raman del pico A <sub>1g</sub> (405 cm <sup>-1</sup> ) con puntos de colores indicando el lugar en el que se va a realizar Line Scan para su caracterización funcional. c) Espectro Raman del Line Scan de los tres puntos bajo estudio. Cada color corresponde con las marcar realizadas mediante cruces y puntos. ....	50
Figura 40. Caracterización estructural AFM. a) En la parte superior se muestran las imágenes AFM. Las líneas marcadas indican el lugar en el cual se han realizado los perfiles de altura correspondientes situados en la parte inferior. b) Imagen AFM ampliada con el correspondiente histograma el cual indica la altura media del copo (12 nm). ....	51
Figura 41. Imagen AFM 3D de topografía 5x5 μm .....	51
Figura 42. Imagen de Microscopía Óptica 100x con los dímeros de silicio a caracterizar señalados con diferentes recuadros de colores, indicando el gap correspondiente. *Los defectos que se observan en la matriz de dímeros fueron causados por accidente en una medida de caracterización, pero se ha comprobado que no influye en los resultados.....	52
Figura 43. Caracterización estructural y funcional de los nanodímeros de silicio 2. a) Imagen SEM. b) Imagen AFM. El recuadro discontinuo indica la ubicación en la cual se realizan las imágenes Raman inferiores. c) Imagen Raman del pico del c-Si en 521 cm <sup>-1</sup> . d) Imagen Raman del pico 405 cm <sup>-1</sup> del MoS <sub>2</sub> .....	52
Figura 44. Caracterización de los dímeros de silicio con diferentes gaps. a) Imagen SEM. b) Imagen Raman del pico del c-Si situado en 520 cm <sup>-1</sup> (izquierda) y del pico característico A <sub>1g</sub> del MoS <sub>2</sub> situado en 405 cm <sup>-1</sup> . ....	53
Figura 45. Espectro Raman comparativo de los distintos gaps de los nuevos dímeros de silicio fabricados.....	54
Figura 46. Espectro Raman del MoS <sub>2</sub> depositado sobre un dímero de gap 80 nm y en el sustrato planar de silicio.....	54
Figura 47. Relación entre el confinamiento del campo eléctrico (E) y la temperatura (T <sup>a</sup> ) para distintos gaps. ....	55
Figura 48. Espectro Raman en el que se muestra la relación proporcional entre el estrés al que se somete el MoS <sub>2</sub> y el desplazamiento del pico E <sup>1</sup> <sub>2g</sub> . Al alcanzar un cierto % de estrés, se observa el desdoblamiento del pico E <sup>1</sup> <sub>2g</sub> . Imagen adaptada de (35) .....	56
Figura 49. Esquemización del estrés a tracción (red shift) y a compresión (blue shift) del MoS <sub>2</sub> depositado sobre nanoestructuras. ....	56
Figura 50. Medidas de deformación del MoS <sub>2</sub> en discos (arriba) y dímeros (abajo) de silicio. a) Imágenes SEM. b) Espectro Raman correspondiente al MoS <sub>2</sub> marcado con flecha amarilla.....	57
Figura 51. Comparación de la señal Raman para nanoestructuras de silicio con aspect ratio 1.3 y 1.1 .....	58

Figura 52. Sección de las nanoestructuras con la que se realiza el estudio experimental de la viabilidad funcional de los sustratos SERS con APTES.....	59
Figura 53. Caracterización de los discos de silicio con APTES SAM 1 nm. Imagen de MO (arriba) y Raman (abajo). .....	60
Figura 54. Espectro Raman de APTES monocapa en nanoestructura y en sustrato de silicio planar. ...	60
Figura 55. Simulaciones CST para la formación de HOT SPOT en los dímeros con polarización en X (izquierda) y polarización Y, perpendicular al eje del dímero (derecha). .....	61
Figura 56. Caracterización estructural de los dímeros de silicio funcionalizados con 10 nm de aminopropiltrióxido de silano (APTES). a) Imagen de Microscopía Óptica (MO) 100x. b) Imagen de Topografía AFM.....	62
Figura 57. SERS en dímeros de silicio con 10 nm de APTES. a) Imágenes Raman del pico de c-Si y pico Bending mode de NH <sub>2</sub> . b) Dependencia de la polarización Raman y mejora de la señal de dispersión de dímeros de Si funcionalizados con 10 nm de aminopropiltrióxido de silano (APTES).....	63
Figura 58. Análisis comparativo de distintos gaps en dímeros de Si funcionalizados con 10 nm de aminopropiltrióxido de silano (APTES). a) Imagen Raman. b) Análisis espectral Raman para cada uno de los gaps. ....	63
Figura 59. Efecto térmico inducido por la potencia del láser en dímeros de silicio con polarización X. ....	64

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Cronograma de actividades. ....	15
Tabla 2: Frecuencias y asignaciones de banda para APTES SAM .....	26

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Número de onda. ....	17
Ecuación 2. Raman Shift. ....	18
Ecuación 3. Intensidad Raman .....	55





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

# MEMORIA DEL PROYECTO

Estudio experimental de sustratos SERS basados en nanoantenas de silicio para la interacción Raman mejorada de materiales 2D y monocapas de moléculas autoensambladas

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización fotónica que ofrece información química y estructural de gran parte de los compuestos orgánicos e inorgánicos, sin necesidad de preparación previa de la muestra (o muy poca). Se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre un sustrato y estudiar la dispersión inelástica de la luz como resultado de la interacción fotón-molécula. Dado que únicamente un fotón de cada  $10^{11}$  incidentes es dispersado, la señal Raman se considera inherentemente débil, sobre todo cuando se excita con luz visible (400-700 nm).<sup>1</sup>

Mediante la Espectroscopía Raman mejorada en la superficie conocida como SERS (siglas derivadas del inglés: *Surface Enhancement Raman Spectroscopy*), se aumenta de forma considerable la señal Raman de moléculas depositadas en el sustrato y es posible detectar bajas concentraciones que mediante la espectroscopía Raman convencional no era posible. La detección de moléculas con especificidad y sensibilidad molecular resulta de gran interés en campos como la medicina, biología, farmacia y química.<sup>2</sup> Las nanoestructuras metálicas han sido consideradas los sustratos por excelencia para conseguir la amplificación de la señal Raman mediante la técnica SERS, típicamente de plata (Ag), oro (Au) o cobre (Cu).<sup>3</sup> Al excitar las superficies de nanoestructuras metálicas tiene lugar el efecto de Resonancia de Plasmón Superficial Localizado (LSPR) en el cual se concentra el campo electromagnético en la superficie de tal forma que tiene lugar la amplificación de la señal Raman.<sup>4</sup> No obstante, estas nanoestructuras metálicas llamadas sustratos plasmónicos presentan una serie de limitaciones relacionadas con el efecto *quenching* de fluorescencia no radiativa y pérdidas por calentamiento.<sup>5</sup>

En los últimos años se ha estudiado el comportamiento resonante de nanoestructuras no plasmónicas, proporcionando una nueva ruta para conseguir un control eficiente de las componentes del campo eléctrico y magnético de la luz. Las nanoestructuras dieléctricas con un alto valor del índice de refracción han demostrado exhibir resonancias dipolar eléctrica y magnética que dan lugar a un campo electromagnético altamente concentrado en el interior del material.<sup>6</sup> Las resonancias Mie inducidas por la luz de partículas de alto índice de refracción generan fuertes campos electromagnéticos evanescentes (EM), lo que aumenta la señal Raman de las especies adheridas a las nanopartículas.<sup>7</sup> Por otra parte, las nanopartículas dieléctricas pueden experimentar un modo anapolar en el cual las componentes dipolar eléctrica y dipolar toroidal se cancelan generando un estado electromagnético no radiante. Cuando se cumple esta condición, el campo eléctrico se encuentra totalmente confinado en la nanopartícula dieléctrica. En esta situación, la concentración del campo eléctrico en la propia nanoestructura dieléctrica se puede aprovechar para hacer SERS de manera análoga a como se desarrolla en las nanoestructuras metálicas.<sup>8</sup> Las ventajas del uso de nanoestructuras no plasmónicas frente a las plasmónicas son que pueden reducir el efecto *quenching* y proporcionar una mayor eficiencia cuántica de emisores localizados que las estructuras plasmónicas.

En el presente trabajo se emplean nanodiscos y nanodímeros de silicio (pares de discos de silicio). Una primera parte consiste en el estudio del efecto SERS en las nanoestructuras de silicio depositando disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), analizando de esta manera el comportamiento resonante de los copos de  $\text{MoS}_2$  sobre los sustratos y la eficiencia de los mismos. Se sabe que los TMD (dicalcogenuros metálicos de transición), como el  $\text{MoS}_2$ , presentan propiedades ópticas interesantes al depositarse sobre nanoestructuras.<sup>9</sup> Posteriormente, se funcionaliza la superficie del silicio mediante monocapas autoensambladas de APTES, siendo uno de los pasos clave para producir biosensores en chip de mejor calidad, pues estas moléculas son frecuentemente utilizadas como paso intermedio para inmovilizar proteínas o biomarcadores sobre las superficies.<sup>10</sup> Los biosensores ópticos recientes se utilizan para análisis biomoleculares en nuevos sistemas bioanalíticos integrados en diagnóstico médico y atención de la salud, monitoreo del medio ambiente, control de productos alimenticios y su uso en la industria farmacéutica.<sup>11</sup>

### 1.1. OBJETIVOS

El presente trabajo se centra en el estudio y caracterización de sustratos dieléctricos (no plasmónicos) para la interacción Raman mejorada con menor coste y mayor viabilidad. El objetivo principal se centra en el desarrollo de nanoestructuras de silicio en diferentes formatos (discos y dímeros) con la finalidad de obtener una amplificación de la señal Raman mediante SERS. El estudio de la viabilidad y la eficiencia de los sustratos se probará mediante la deposición en las superficies de materiales bidimensionales ( $\text{MoS}_2$ ) y monocapas de moléculas autoensambladas (APTES).

Para lograr el objetivo del estudio, es necesario alcanzar una serie de objetivos específicos indicados a continuación (se incluye el tiempo estimado para la ejecución de cada objetivo).

- **O0:** Diseño teórico de los sustratos no plasmónicos: nanoestructuras de silicio 1.
- **O1:** Análisis estructural y funcional de las nanoestructuras de silicio 1: 1 mes y 3 semanas.
  - Aprendizaje para el manejo del espectrómetro Raman y Microscopio Óptico: 2 semanas.
  - Aprendizaje para el manejo del *Atomic Force Microscope* (AFM): 2 semanas.
  - Análisis estructural y funcional mediante simulaciones: 1 semana.
  - Caracterización estructural y funcional de la muestra mediante SEM, AFM, Microscopio Óptico (MO) y mediante medidas experimentales de espectroscopía Raman: 2 semanas.
- **O2:** Estudio de la viabilidad funcional de las nanoestructuras de silicio 1 mediante la deposición de láminas del compuesto inorgánico  $\text{MoS}_2$ : 2 meses.
  - Deposición del  $\text{MoS}_2$  sobre las nanoestructuras de silicio 1 (*Spin Coating*): 1 semana.
  - Caracterización estructural mediante AFM y MO: 3 semanas.
  - Medidas experimentales de espectroscopía Raman. Cuantificación del efecto SERS: 4 semanas.
- **O3:** Fabricación de nuevos sustratos no plasmónicos: nanoestructuras de silicio 2: 1 semana.
- **O4:** Análisis estructural y funcional de las nanoestructuras de silicio 2: 2 semanas.
  - Caracterización estructural y funcional de la muestra mediante SEM, AFM, MO y mediante medidas experimentales de espectroscopía Raman: 2 semanas.
- **O5:** Estudio de la viabilidad funcional de las nanoestructuras de silicio 2 mediante la deposición de láminas del compuesto inorgánico  $\text{MoS}_2$ : 1 mes y 1 semana.

- Deposición del MoS<sub>2</sub> sobre las nanoestructuras de silicio 2 (*Sping Coating*): 1 semana.
- Caracterización estructural mediante SEM, AFM y MO: 1 semanas.
- Medidas experimentales de espectroscopía Raman. Cuantificación del efecto SERS: 2 semanas.
- Medidas de estrés: 1 semana.
- **O6**: Estudio de optimización de los sustratos SERS: 1 semana.
- **O7**: Estudio de la viabilidad funcional de las nanoestructuras de silicio 2 tras la funcionalización de la superficie de silicio mediante APTES SAM: 1 mes y 1 semana.
  - Funcionalización del sustrato de silicio con APTES SAM: 1 semana.
  - Caracterización estructural y funcional de la muestra mediante SEM, AFM, Microscopio Óptico (MO) y mediante medidas experimentales de espectroscopía Raman: 4 semanas.
- **O8**: Estudio de la influencia de la polarización de las nanoestructuras de silicio 2 funcionalizadas con APTES SAM: 3 semanas.
- Análisis de los resultados / Preparación de la **memoria** y corrección: 1 mes.
- A continuación, en la Tabla 1 se muestra un cronograma del proyecto:

OBJETIVOS	OCTUBRE				NOVIEMBRE				DICIEMBRE				ENERO				FEBRERO				MARZO				ABRIL				MAYO				JUNIO			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
O1																																				
O2																																				
O3																																				
O4																																				
O5																																				
O6																																				
O7																																				
O8																																				
Memoria																																				

Tabla 1. Cronograma de actividades.

Como antecedentes se encuentra el Trabajo de Fin de Grado de Ignacio González Llácer, en el cual se realizó el diseño y fabricación de sustratos no plasmónicos con nanoestructuras dieléctricas de silicio como alternativa a los sustratos SERS plasmónicos convencionales de nanoestructuras metálicas. Por esta razón se considera el **Objetivo 0 (O0)**, diseño teórico de los primeros sustratos, ya que se parte del estudio realizado anteriormente. El presente trabajo trata de un estudio avanzado del diseño de los sustratos y se analiza su funcionamiento con una serie de novedades de especial interés. En primer lugar, se proponen nuevos diseños con distinta relación de aspecto tanto en discos como en dímeros. Por otra parte, se fabrican nanodímeros de silicio con distintos GAPS con el objetivo de encontrar la separación de los pares de discos óptima. Adicionalmente, se añaden estudios con otra molécula llamada APTES, a parte de los estudios que se realizan con disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>). Por último, tras el montaje de un analizador y un polarizador en el espectrómetro Raman, se realizan estudios sobre la influencia de la polarización en las nanoestructuras de silicio.

Para llevar a cabo las diferentes tareas necesarias para alcanzar los objetivos del trabajo, se emplean las instalaciones y dispositivos disponibles en el *I.U. de Tecnología Nanofotónica (NTC)*. En concreto, se hace uso del espectrómetro Raman, el Microscopio Óptico (MO), el Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) y el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), cuyas características se definen posteriormente en el apartado de Materiales y Metodología. Para estudiar la viabilidad de las nanoestructuras de silicio se emplean láminas ultrafinas de disulfuro de molibdeno proporcionado por el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la Universidad de Valencia. El MoS<sub>2</sub> es un material bidimensional de la familia de los dicalcogenuros de metales de transición atómicamente delgados



(TMD) que presenta propiedades ópticas y electrónicas de gran interés para aplicaciones nanofotónicas. Por otra parte, se emplean monocapas de moléculas autoensambladas de APTES para funcionalizar la superficie del silicio, siendo uno de los pasos claves para el desarrollo de biosensores ópticos con elevada especificidad y sensibilidad.

La investigación llevada a cabo en el presente trabajo se encuentra enmarcada como colaboración de una parte del proyecto europeo THOR (TeraHertz detection enabled by mOlecularR optomechanics), H2020-FETOPEN-2018-2019-2020-01, EU <https://h2020thor.eu/> liderado por el Prof. Alejandro José Martínez Abietar, tutor de este TFG. Este proyecto presenta un presupuesto de más de 3M € e involucra a siete grupos de investigación de gran prestigio de España, Holanda, Francia, Reino Unido y Suiza. Los resultados de la investigación del presente TFG han sido presentados en el congreso internacional "SPPM2021 Online Conference", donde hice una contribución tipo póster (<http://confstreaming.archivephantomsnet.net/SPPM2021/poster.php?m=805>) y serán presentados próximamente en la "Spanish Conference on Nanophotonics - CEN2021" en septiembre de 2021, Vigo. Durante la consecución del trabajo, me concedieron unas prácticas extracurriculares en el NTC de dos meses de duración, para continuar con el desarrollo de la investigación.

## 1.2. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL

### 1.2.1. Espectroscopía Raman

La dispersión inelástica de la luz fue observada experimentalmente por primera vez en el año 1928 por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman, por ello a este efecto se le atribuye el nombre de dispersión Raman.<sup>12</sup> La caracterización de la espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de una frecuencia  $\nu_0$  sobre un sustrato y estudiar la dispersión inelástica de la luz como resultado de la interacción fotón-molécula. El análisis de esta técnica ofrece información química y estructural de gran parte de los compuestos orgánicos e inorgánicos, sin necesidad de una preparación previa de la muestra.

La muestra está formada por átomos e iones enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, los cuales están sometidos a movimientos vibratorios/rotacionales. Estos movimientos se realizan a una determinada frecuencia dependiente de la masa de las partículas y del comportamiento dinámicos de los enlaces. Cada uno de los movimientos corresponde a un valor de energía molecular. Durante la interacción luz-muestra, la luz incidente interactúa con las moléculas y distorsiona la nube electrónica para formar un 'nivel virtual'. Dado que este 'nivel virtual' no es estable, los fotones son dispersados inmediatamente hacia otro estado relativamente estable.

Cuando los fotones inciden sobre una molécula con energía  $E=h \cdot \nu_0$  (siendo  $h$  la constante de Plank), mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales/rotacionales de esta, la mayor parte de los fotones atraviesan la muestra y solo una pequeña fracción son dispersados (1 fotón por cada  $10^{11}$  incidentes).<sup>1</sup> En el caso de que los fotones dispersados tras la interacción fotón-molécula regresen al estado inicial de energía, no hay transferencia de energía entre la luz incidente y la luz dispersada, no cambia ni la frecuencia ni la longitud de onda. Este proceso de choque elástico se conoce como dispersión Rayleigh. Sin embargo, cuando los fotones dispersados se encuentran en un nuevo nivel de energía diferente al nivel inicial, tiene lugar una transferencia de energía y por tanto un cambio en la frecuencia de la luz dispersada que proporciona información del modo vibracional del sistema. Este proceso de choque inelástico se conoce como dispersión Raman. El cambio frecuencial

es característico de la naturaleza química y del estado físico de la muestra e independiente de la radiación incidente.

La dispersión Raman puede ser clasificada en dos tipos, dispersión Raman Stokes y dispersión Raman anti-Stokes. En la dispersión Raman Stokes, la molécula adquiere un estado energético superior. Para regresar a un nivel relativamente estable, emite un fotón con una frecuencia menor que la frecuencia incidente,  $\nu_o - \nu_r$ . En la dispersión Raman anti-Stokes, la molécula adquiere un nivel energético menor y por ello la frecuencia del fotón dispersado es mayor que la frecuencia incidente,  $\nu_o + \nu_r$ . En ambos casos, la energía del fotón dispersado depende del salto energético que haya realizado la molécula. En la Figura 1, se representa el diagrama del proceso de dispersión Rayleigh y dispersión Raman. Cada material presenta un conjunto de valores  $\nu_r$  característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

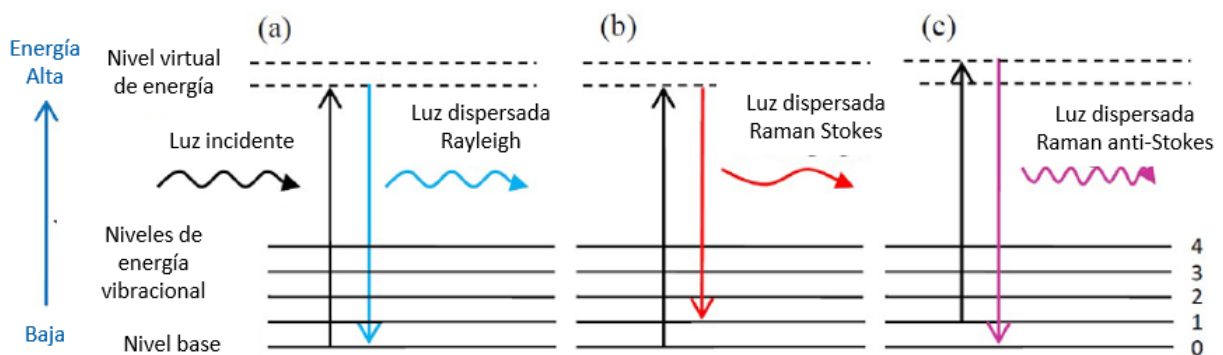


Figura 1. Diagrama del proceso de dispersión Rayleigh y dispersión Raman. (a) Dispersión Rayleigh, (b) Dispersión Raman Stokes, (c) Dispersión Raman anti-Stokes. Imagen adaptada de (12).

Los fenómenos de intensidad óptica dispersada son recogidos en el espectro Raman en función del número de onda normalizado. El número de onda normalizado,  $\nu$ , es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda de la luz incidente, que se expresa en  $cm^{-1}$ , como se observa en la Ecuación 1.

$$\nu = \nu/c = 1/\lambda$$

Ecuación 1. Número de onda.

El espectro Raman ofrece información relacionada con la vibración molecular y la estructura cristalográfica. La Figura 2 muestra la información típica del espectro Raman y la información del material correspondiente.

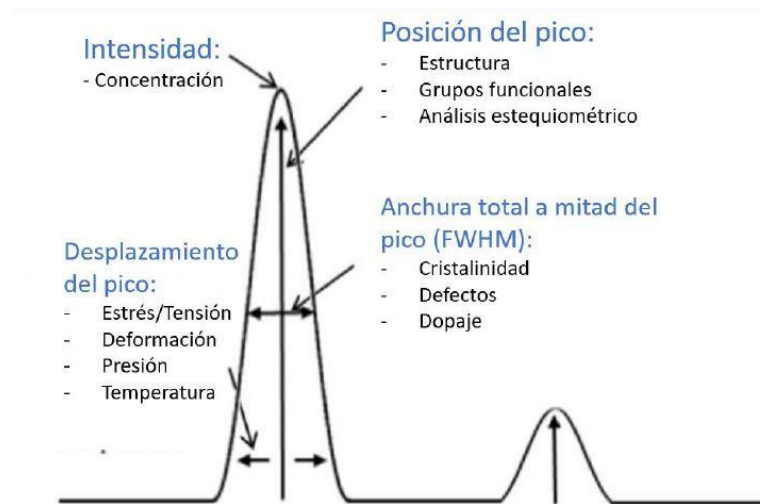


Figura 2. Información típica del espectro Raman. Imagen adaptada de (12).

El espectro Raman representa en el eje de abscisas la diferencia entre las frecuencias Raman y la frecuencia de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz, como se observa en la Ecuación 2.<sup>12</sup> El eje de ordenadas representa la intensidad de la señal Raman, proporcional al número de moléculas dispersadas. En el origen del eje se sitúa la banda Rayleigh ya que el desplazamiento de las frecuencias Raman es independiente de la frecuencia incidente.

$$\nu = (\nu_o - \nu_r)/c$$

Ecuación 2. Raman Shift.

A cada lado de la banda Rayleigh, se sitúan de forma simétrica las bandas correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes (ver Figura 3) Sin embargo, a temperatura ambiente según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann, el 99% de las moléculas se encuentran en el estado vibracional de menor energía.<sup>1</sup> Por tanto, la mayor parte de dispersiones Raman que se producen son de tipo Stokes, lo que se traduce en una intensidad 100 veces superior a la dispersión Raman anti-Stokes. Es por ello por lo que usualmente se trabaja midiendo únicamente el efecto Stokes.

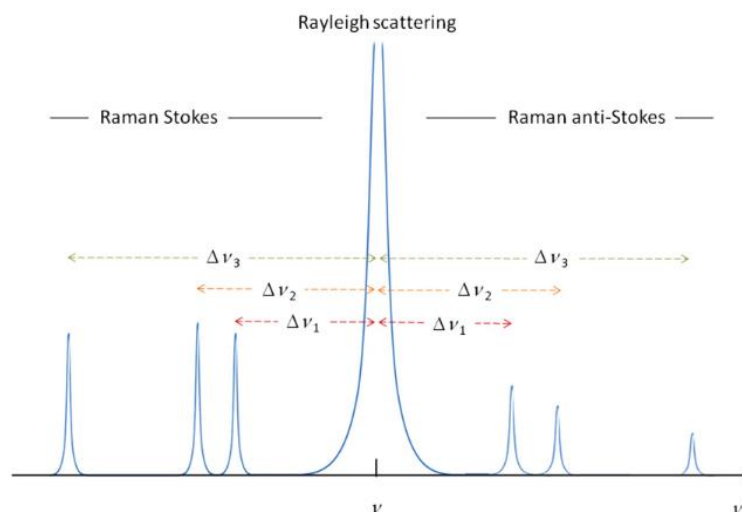


Figura 3. Esquematización del espectro Raman. Imagen de (13)

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material, se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede enmascarar las bandas Raman. En estas ocasiones, la sección transversal de la dispersión Raman es alrededor de 15 órdenes de magnitud inferior que la sección transversal de fluorescencia de moléculas eficientes. Además, dado que únicamente 1 fotón de cada  $10^{11}$  incidentes es dispersado, la señal Raman se considera inherentemente débil, sobre todo cuando se excita con luz visible.

### 1.2.2. Espectroscopía Raman mejorada en la superficie (SERS)

La Espectroscopía Raman mejorada en la superficie conocida como SERS (*Surface Enhancement Raman Spectroscopy*) es una técnica muy útil para aumentar de forma considerada la señal Raman de moléculas que han sido depositadas en determinados sustratos. Mediante el método SERS, es posible detectar bajas concentraciones de moléculas que mediante la Espectroscopía Raman convencional no era posible dado que la dispersión Raman es inherentemente débil. La detección de moléculas individuales con alta sensibilidad y especificidad molecular es de gran interés científico, particularmente en campos como la química, medicina, biología y farmacia.<sup>2</sup>

#### 1.2.2.1. SERS con sustratos plasmónicos

El efecto SERS ha sido observado en un gran número de moléculas absorbidas en metales con una variedad de morfologías y entornos físicos. La plata, el cobre y el oro han sido sin duda los sustratos SERS utilizados por excelencia. La mayor mejora se produce en superficies cuyas dimensiones se sitúan en la nanoescala (10-100 nm).<sup>3</sup> Al excitar las superficies de nanoestructuras metálicas con un láser, tiene lugar la Resonancia de Plasmón Superficial Local (LSPR, en inglés) que genera campos de luz altamente localizados en la superficie, llamados puntos calientes (Figura 4).<sup>4</sup> Cuando se sitúa una molécula en el campo cercano mejorado de nanoestructuras metálicas, se amplifica la dispersión Raman espontánea. La mejora se debe por una parte a la modificación de la sección transversal de Raman debido a un cambio en el entorno de la molécula, y por otra parte al aumento del campo electromagnético debido a las excitaciones de los plasmones superficiales localizados. Esto conduce a una mejora de los campos de luz incidentes y emitidos. La resonancia del plasmón muestra una fuerte dependencia de la frecuencia, mientras que el fenómeno puramente geométrico del confinamiento de las líneas de campo depende de las características metálicas de los sustratos plasmónicos.<sup>14</sup>

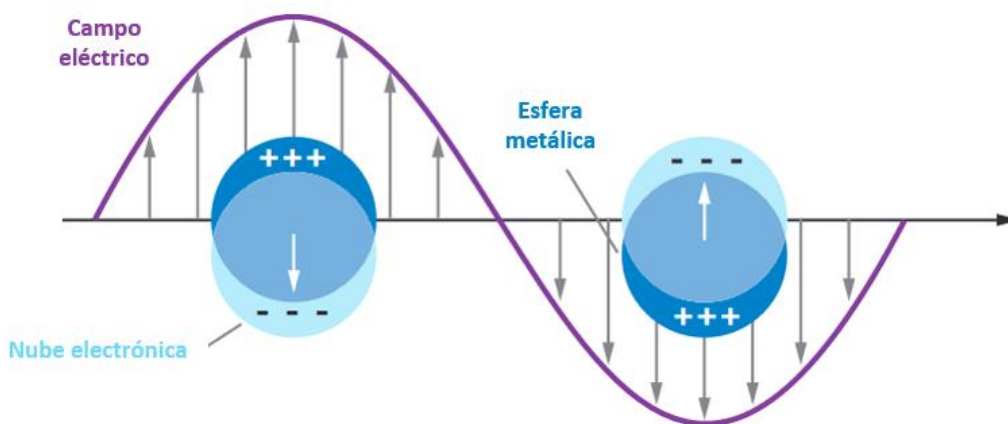


Figura 4. Diagrama esquemático que ilustra un plasmón de superficie localizado. Imagen adaptada de (4)

La intensa amplificación de la señal Raman de especies orgánicas en las proximidades de nanopartículas plasmónicas es ampliamente utilizada como técnica analítica versátil debido a su capacidad multiplex, posibilidad de teledetección y detección ultrasensible.<sup>15</sup> Existen numerosos estudios sobre la respuesta óptica extraordinaria de dicalcogenuros de metales de transición atómicamente delgados (TMDC) depositados en nanoestructuras plasmónicas. Como ejemplos de materiales 2D tipo TMDC, monocapas de MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> y WSe<sub>2</sub> son interesantes para dispositivos optoelectrónicos como fotodetectores y dispositivos emisores de luz.<sup>16</sup> Por ejemplo, estudios como el de Najmaei *et al.* (17), emplearon nanoestructuras de oro recubiertas de MoS<sub>2</sub> para medir la intensificación de la fotoluminiscencia obteniendo una mejora del 65%. En estudios como Wang *et al.* (18) estudian también la mejora de la fotoluminiscencia en estructuras plasmónicas de oro con la diferencia de utilizar monocapas de WSe<sub>2</sub> suspendidas.

Por tanto, la utilización de estructuras plasmónicas como sustratos SERS resulta de gran interés para el desarrollo de sensores y detectores. Sin embargo, la plasmónica está limitada por altas pérdidas en metales, calentamiento e incompatibilidad con los procesos de fabricación de semiconductores de óxido de metal complementario (CMOS), además del efecto *quenching* de fluorescencia no radiativa.<sup>5</sup>

#### 1.2.2.2. SERS con sustratos no plasmónicos

Las nanoestructuras metálicas son consideradas los sustratos por excelencia para conseguir la amplificación de la señal Raman mediante la técnica SERS, debido a la creación de plasmones superficiales localizados. Sin embargo, el estudio del comportamiento resonante de nanoestructuras no plasmónicas, proporciona una nueva ruta para conseguir un control eficiente del componente eléctrico y magnético de la luz. Los materiales dieléctricos nanoestructurados con un alto valor del índice de refracción han demostrado ser un conjunto de herramientas en el área de la nanofotónica muy útiles para el control de la luz en campo cercano.<sup>6</sup>

Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, la interacción de nanoestructuras metálicas con la luz genera plasmones de superficie resonantes que incrementan el campo electromagnético cercano a la superficie. Por otra parte, las nanoestructuras dieléctricas pueden exhibir un comportamiento de resonancia a ciertas frecuencias para las cuales la permitividad del objeto es negativa y la longitud de onda es superior a las dimensiones del objeto.<sup>19</sup> En estas condiciones, las nanopartículas dieléctricas han demostrado exhibir resonancias dipolar eléctrica y magnética que dan lugar a un campo electromagnético altamente concentrado en el interior del material. La teoría de la dispersión de Mie desarrollada para la iluminación de ondas planas describe la dispersión de la emisión de dipolos.<sup>20</sup> La resonancia magnética se origina a partir de corrientes de desplazamiento circular impulsadas por un campo eléctrico incidente, que induce un momento dipolar magnético perpendicular. Al igual que en el caso de las nanopartículas plasmónicas con dipolos eléctricos, el dipolo magnético inducido se puede utilizar para crear estructuras totalmente dieléctricas más complejas, como nanoantenas, metasuperficies y metamateriales.

Las nanopartículas dieléctricas pueden exhibir un modo anapolo, en el cual se genera un estado electromagnético no radiante. El modo anapolar puede verse como una composición de momentos dipolares eléctricos y toroidales. Representado de forma gráfica en la Figura 5, el momento dipolar toroidal está asociado con el campo magnético circulante (M) acompañado por la distribución de la corriente poloidal eléctrica. Dado que la simetría de los patrones de radiación de los modos dipolo

eléctrico (P) y toroidal (T) 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.<sup>8</sup> Por tanto, se consigue la superposición espectral de los modos dipolo toroidal y eléctrico a través de un ajuste de geometría, y una caída muy pronunciada en la dispersión del campo lejano acompañada de la distribución específica del campo cercano asociada con el modo anapolar.

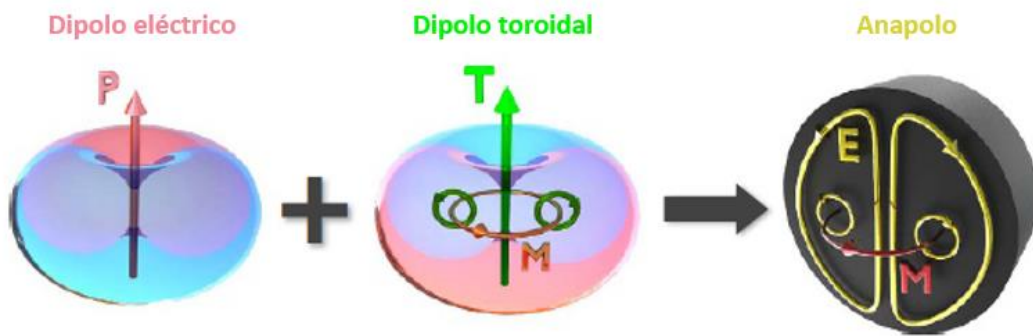


Figura 5. Ilustración de una excitación anapolo. Imagen adaptada de (8)

En el anapolo se produce, además, una concentración del campo eléctrico en la propia nanoestructura dieléctrica de manera que esa concentración de campo se puede aprovechar para hacer SERS de manera análoga a como se desarrolla en las nanoestructuras metálicas. Sin embargo, comparado con las nanoestructuras metálicas empleadas en sustratos plasmónicos, los campos cercanos en las nanoestructuras dieléctricas inmediatamente adyacentes a las partículas son menos intensos, pero pueden tener secciones transversales de dispersión de campo lejano más grandes. Como gran ventaja, las nanopartículas dieléctricas pueden reducir el efecto quenching y proporcionar una mayor eficiencia cuántica de emisores localizados que las estructuras plasmónicas.<sup>6</sup> Es sabido que el comportamiento resonante en partículas dieléctricas con altos índices de refracción permite la reproducción de muchos efectos resonantes de sublongitud de onda con una reducción de pérdidas disipativas y una gran mejora resonante de los campos cercanos tanto eléctricos como magnéticos.<sup>19,21</sup> Las resonancias Mie inducidas por la luz de partículas de alto índice de refracción generan fuertes campos electromagnéticos evanescentes (EM), lo que aumenta la señal Raman de las especies adheridas a las nanopartículas.<sup>15</sup>

El comportamiento resonante de nanoestructuras dieléctricas puede alcanzarse con diversas estructuras y materiales. Además de una sola nanopartícula, una estructura de nanodímeros (pares de nanopartículas) debería ofrecer no solo una mayor capacidad de sintonización y capacidad de ingeniería de los campos eléctricos y magnéticos mejorados, sino que también puede revelar la física de los puntos calientes y las distribuciones de campo cercano. La respuesta de un nanodímero se puede estudiar 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), como se ilustra en la Figura 6. Para partículas esféricas, en el caso del dímero plasmónico (metálico), se produce una resonancia acoplada y un punto caliente de campo eléctrico subsiguiente para la luz incidente polarizada a lo largo de su eje primario, pero no exhibe un fuerte acoplamiento para la luz ortogonal a su eje. En cambio, el nanodímero dieléctrico exhibe resonancias acopladas para la luz polarizada

incidente a lo largo tanto del eje principal como ortogonal. Cuando la luz incidente está polarizada en X, el dímero dieléctrico exhibe un acoplamiento de los dipolos eléctricos inducidos, mientras que para la luz polarizada en Y hay un acoplamiento entre los dipolos magnéticos.<sup>6</sup>

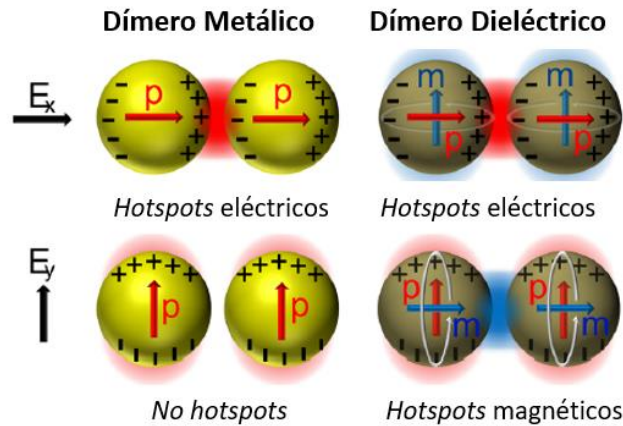


Figura 6. Comparación de nanodímeros metálicos (plasmónicos) y dieléctricos. Imagen adaptada de (6)

Las nanoestructuras de silicio muestran buenos resultados en las frecuencias del rango visible (400-700 nm). A priori, deberían presentar una mejora de campo más fuerte que los sustratos plasmónicos debido a las resonancias de Mie. Además, el silicio presenta varias ventajas sobre los metales nobles, incluidas bajas pérdidas en la región óptica, resonancias Mie de longitud de onda nítidas que dependen en gran medida del tamaño de partícula, química de superficie diferente y más versátil, biocompatibilidad, biodegradabilidad, y disminución en el precio de producción.<sup>15</sup>

Para probar el efecto de amplificación Raman, se utilizan bajas concentraciones de partículas adheridas (especies orgánicas) a las nanoestructuras. En los sustratos plasmónicos, el número de familias orgánicas que se pueden muestrear directamente con SERS se encuentra restringido a aquellas que porten grupos funcionales con alta afinidad por el oro y la plata. En cambio, el silicio presenta un mayor rango de especies orgánicas con las que se puede realizar SERS.

Estudios como el de Bakker *et al.*, (6) revelan el aumento de los campos eléctricos y magnéticos en nanoestructuras dieléctricas. Se evidencia la eficacia de los nanodímeros de silicio para alcanzar el efecto SERS. Además, otros estudios como el de Sortino *et al.*, (22) o Poumirol *et al.*, (5) prueban que las nanoantenas dieléctricas son una plataforma prometedora para la ingeniería del acoplamiento de la luz-materia en semiconductores bidimensionales ya que mejoran la señal de dispersión Raman.

### 1.2.3. Dicalcogenuros metálicos de transición atómicamente delgados (TMDC). Disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ )

Los materiales bidimensionales (2D) con atractivas propiedades mecánicas, estructurales, químicas, eléctricas y ópticas resultan de gran interés en el estudio de aplicaciones nanofotónicas.<sup>23</sup> Mediante el control de las distorsiones de la red en semiconductores, o la ingeniería de deformación, es posible adaptar sus propiedades electrónicas y ópticas. En concreto, la flexibilidad excepcional de los cristales bidimensionales (2D) atómicamente delgados supone un camino interesante para emplear la deformación mecánica con la finalidad de diseñar sus propiedades físicas. Entre los semiconductores 2D, la familia de los dicalcogenuros de metales de transición atómicamente delgados (TMDC) puede

soportar grandes niveles de tensión antes de que se produzcan daños irreversibles. Esta propiedad estructural permite el control de las propiedades ópticas y electrónicas de los TMDC, por ejemplo, depositándolos en superficies nanoestructuradas, donde se puede producir tensión dependiente de la posición a nanoescala. En base a estudios como los de Sortino *et al.*, (22,24), se sabe que las nanoestructuras dieléctricas interconectadas con TMDC muestran una mejora de la señal Raman. Las monocapas (ML) de materiales TMDC depositadas en resonadores dieléctricos tienen la capacidad de mejorar la tasa de emisión espontánea ya que tiene lugar por una parte las resonancias de Mie del sustrato dieléctrico y el efecto de tensión superficial de material semiconductor (Figura 7). Esto allana el camino para diseños más específicos de estructuras de nanoresonadores TMDC-Si para aplicaciones a temperatura ambiente.<sup>5</sup>

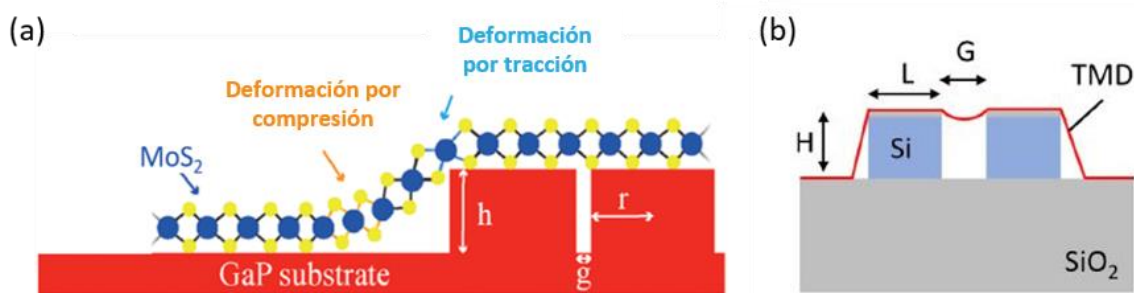


Figura 7. a) Esquemática de un nanodímero con una monocapa de un material TMD ( $\text{MoS}_2$ ). Las zonas de mayor tensión están marcadas. Imagen adaptada de (24) b) Ilustración de un material TMD depositado sobre una nanoestructura de Si. Imagen de (5)

Un ejemplo de TMDC es el disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ). El  $\text{MoS}_2$  presenta una estructura en capa de hexágonos que consisten en átomos de Mo y S unidos covalentemente. Un plano de átomos de Mo se intercala covalentemente entre dos planos de átomos de S en una disposición prismática trigonal, como puede observarse en la Figura 8a. El  $\text{MoS}_2$  en formato *bulk* (material masivo, multicapa), está formado por capas de S-Mo-S unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, y es un buen material semiconductor que puede emplearse para aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas. En los últimos años, se han obtenido con éxito laminillas ultrafinas de  $\text{MoS}_2$  utilizando diversos métodos, dando lugar a propiedades ópticas y electrónicas superiores que hacen que sea atractivo para aplicaciones optoelectrónicas de baja potencia.<sup>25</sup>

La espectroscopia Raman, una poderosa herramienta de caracterización no destructiva, se ha utilizado para estudiar diferentes estructuras cristalinas de  $\text{MoS}_2$ . Sin resonancia, el  $\text{MoS}_2$  *bulk* presenta cuatro modos activos Raman de primer orden a  $32 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{E}_{2g}$ ),  $286 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{E}_{1g}$ ),  $383 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{E}_{12g}$ ) y  $408 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}_{1g}$ ). El modo  $\text{E}_{2g}$  surge de la vibración de una capa S – Mo – S contra capas adyacentes. El modo  $\text{E}_{1g}$  está prohibido en experimentos de retrodispersión en plano basal. El modo  $\text{E}_{12g}$  en el plano resulta de la vibración opuesta de dos átomos S con respecto al átomo de Mo, mientras que el modo  $\text{A}_{1g}$  está asociado con la vibración fuera del plano de solo átomos S en direcciones opuestas.<sup>25</sup> En resonancia, se observan más picos Raman en el  $\text{MoS}_2$  *bulk* debido a los fuertes acoplamiento entre electrones y fonones. Respecto a las frecuencias de pico, intensidades y anchos de  $\text{E}_{12g}$  y  $\text{A}_{1g}$ , varían monótonamente con el número de capas de las láminas ultrafinas de  $\text{MoS}_2$ , y se pueden usar como características confiables para identificar el número de capas (Figura 8b,c).



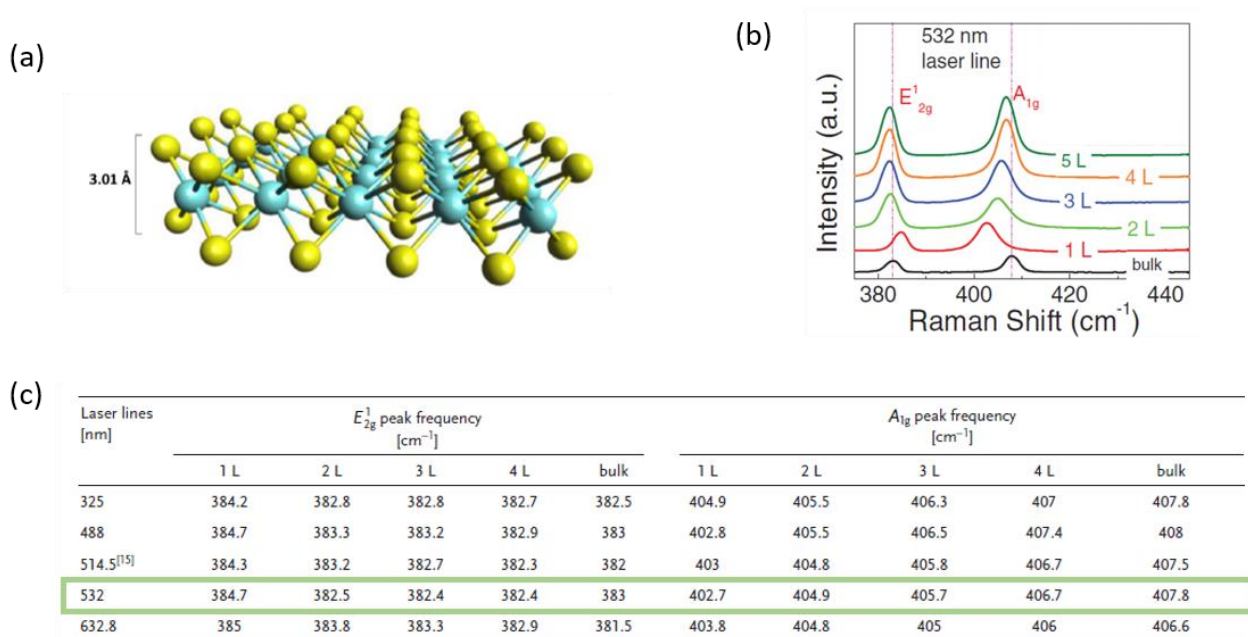


Figura 8. (a) Esquemización de una monocapa de MoS<sub>2</sub>. Imagen de (26) (b) Comparación de la intensidad Raman para distintos números de capas del MoS<sub>2</sub>. Longitud de onda del láser 523nm. Imagen adaptada de (25) (c) Resumen de las frecuencias pico de E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>1g</sub> con varias longitudes de onda de láser. “1 L”, “2 L”, “3 L” y “4 L” indican monocapa, bicapa, tricapa y cuatricapa, respectivamente. Imagen adaptada de (25).

#### 1.2.4. APTES

Los biosensores ópticos recientes se utilizan para análisis biomoleculares en nuevos sistemas bioanalíticos integrados en diagnóstico médico y atención de la salud, monitoreo del medio ambiente, control de productos alimenticios y su uso en la industria farmacéutica.<sup>11</sup> La investigación sobre biosensores ha experimentado un desarrollo notable en los últimos años, especialmente en biosensores ópticos sin etiquetas. Este tipo de biosensores no necesita marcadores radiactivos o fluorescentes para ser utilizados. El biosensor está constituido principalmente por el sistema de reconocimiento biológico y el elemento transductor. El sistema de reconocimiento biológico permite la identificación del analito a través de su sitio proporcionando un reconocimiento molecular selectivo. El elemento transductor es un dispositivo que convierte el evento molecular en una señal física medible. Hoy en día, hay un aumento continuo de estudios de investigación para encontrar nuevos métodos y dispositivos que proporcionen ensayos de detección fáciles, reproducibles y sensibles para reacciones biomoleculares.<sup>11</sup>

El silicio se ha utilizado en gran medida como material de sustrato para fabricar un gran número de biosensores. Sin embargo, cuando el silicio se expone al aire, se oxida espontáneamente y forma una capa de sílice amorfa, uniforme y homogénea generando una complejidad para la inmovilización de biomoléculas (proteínas, anticuerpos, etc.). Por lo tanto, se requiere una técnica apropiada para la modificación de la superficie del silicio antes de que pueda tener lugar la inmovilización de biomoléculas, siendo uno de los pasos clave para producir biosensores en chip de mejor calidad. Una limpieza y activación adecuada de la superficie del silicio es fundamental para su funcionalización. Existen diferentes métodos entre los cuales se encuentra la limpieza por piraña, el tratamiento con

plasma de oxígeno o el tratamiento con UV/ozono <sup>10</sup> (en el presente trabajo se utiliza el plasma de oxígeno para limpiar los sustratos) (Figura 9).

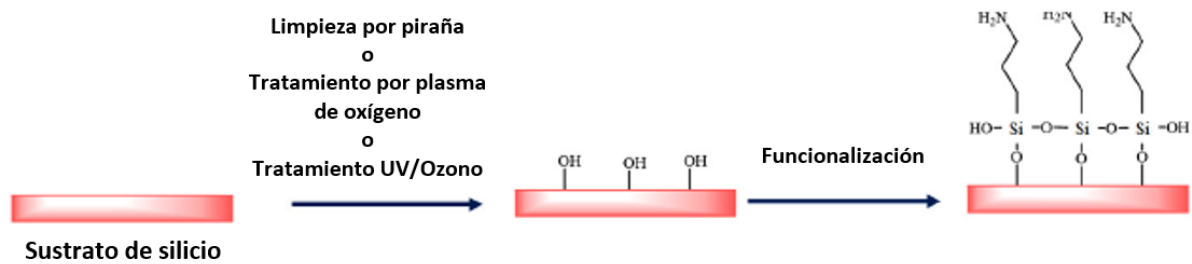


Figura 9. Representación esquemática de los pasos para la inmovilización de biomoléculas empleando APTES en un sustrato de silicio. Imagen adaptada de (27).

Se encuentran disponibles varias estrategias de modificación de superficies para el silicio, entre las cuales el empleo de (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES) presenta excelentes resultados. La fórmula química de APTES es  $C_9H_{23}NO_3Si$  con un peso molecular de 221,37 g/mol. El APTES se comercializa en suspensión en agua con densidad de 0,946 g/ml a 25° C.<sup>10</sup> Como se observa en la Figura 10a, existen diversos modos de anclaje de la molécula de APTES en silicio. El método de inmovilización covalente que utiliza capas autoensambladas de APTES (SAM, en inglés: *Self Assembled Monolayer*) sobre la superficie de silicio, es una técnica prometedora (Figura 10a,4). APTES SAM es la manera óptima para formar monocapas de APTES. El APTES es una molécula ampliamente conocida en química y física de superficies debido a su eficaz y estable anclaje al dióxido de silicio mediante el grupo silano (Si-O). Por otra parte, el grupo amina reactivo en el otro extremo resulta muy versátil para depositar posteriormente de manera controlada moléculas de interés, tales como nanopartículas u otras biomoléculas (ver Figura 10b). Mediante la funcionalización con APTES, se genera una capa muy estable que facilita la conjugación de biomoléculas con sustratos de silicio. Por ello, APTES se emplea ampliamente en la inmovilización de biomoléculas para desarrollar biosensores.

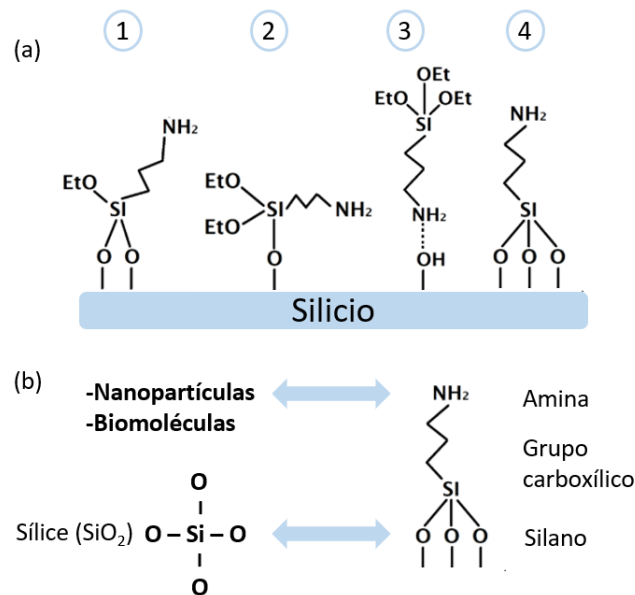


Figura 10. (a) Modos de anclaje de la molécula de APTES en silicio. (b) Esquemización de los grupos funcionales de APTES SAM con sus correspondientes anclajes.

En el estudio realizado en Gunda *et al.*, (10) se exploraron dos parámetros experimentales para el crecimiento de la capa de APTES: La concentración de APTES y el tiempo transcurrido. Las conclusiones que se obtuvieron sugieren que el espesor de la capa aumenta con el tiempo a una concentración fija de APTES. Por lo tanto, es importante optimizar la concentración y el tiempo para obtener una capa delgada y estable (es decir, una monocapa de APTES para bioensayos basados en sustrato). Además, el proceso de funcionalización mediante APTES es muy sensible a la presencia de agua. En presencia de agua, la capa de APTES sufre una oligomerización para formar una capa múltiple. Se sabe que las capas más gruesas tienen una estructura más frágil. Por ello, es importante obtener una capa uniforme y homogénea de APTES sobre el silicio.

La estructura interna de las monocapas autoensambladas (SAM) como el 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) fabricado con un sustrato de vidrio es difícil de caracterizar y analizar a nivel nanométrico debido a sus dimensiones y baja concentración. Por ello, es difícil comprobar si una superficie se ha funcionalizado correctamente con técnicas de espectro convencionales como por ejemplo Raman. Sin embargo, mediante sustratos SERS sería extremadamente interesante poder caracterizar una molécula como el APTES en monocapa o en capas de pocos nanómetros de espesor. En estudios como el de Sun *et al.*, (27) o Hiraoui *et al.*, (11) emplean espectroscopía Raman mejorada en superficie (SERS) en sustratos plasmónicos para estudiar la estructura molecular interna de APTES SAM.<sup>11,27</sup> Destacan una serie de modos vibratorios característicos con intensidad media-fuerte que coinciden en referencias como Sum *et al.*, (27), Hiraoui *et al.*, (11) y Sócrates (28). Las bandas en la región de 1580-1650  $\text{cm}^{-1}$  y 3160-3450  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al *Bending mode* de aminas primarias saturadas  $\text{NH}_2$  y al modo de vibración simétrico de aminas primarias  $\text{NH}_2$  en el espectro de fase condensado, respectivamente. Los picos de banda a 2820  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al *Stretching mode* del CH (N-CH)<sup>28</sup> (Tabla 2).

Frecuencia	Asignaciones	Referencia
1580-1650 $\text{cm}^{-1}$	<i>Bending mode</i> $\text{NH}_2$	(11) (27) (28)
3160-3450 $\text{cm}^{-1}$	Vibración simétrica $\text{NH}_2$	(28)
2820 $\text{cm}^{-1}$	<i>Stretching mode</i> CH (N-CH)	(28)

Tabla 2. Frecuencias y asignaciones de banda para APTES SAM

## CAPÍTULO 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

### 2.1. PLAN DE TRABAJO

El desarrollo experimental ha sido realizado de forma colaborativa mediante un grupo de investigación interdisciplinar formado por ingenieros de telecomunicación, físicos, ingenieros biomédicos, todos ellos del NTC, y químicos del ICMol (Figura 11).

El trabajo parte de la base de un estudio previo teórico de simulaciones con el objetivo de conocer y comprender el comportamiento de los sustratos que se fabrican. Sin embargo, al tratarse de un proceso en continua realimentación, se ha detectado la necesidad de introducir cambios gracias a la experiencia y conocimientos que se van adquiriendo durante los ensayos experimentales. Por ello, se han ido rehaciendo las simulaciones e incorporando cambios en el diseño de los sustratos con el objetivo de llegar a la meta final del trabajo, es decir, validar el funcionamiento de las nanoestructuras de silicio como sustratos SERS. Por esta razón, se ha decidido dividir el plan de trabajo en 3 secciones, cada una compuesta de distintos objetivos cuya superación ha permitido el desarrollo completo del estudio experimental, tratándose de un proceso iterativo y correlacionado (Figura 12).

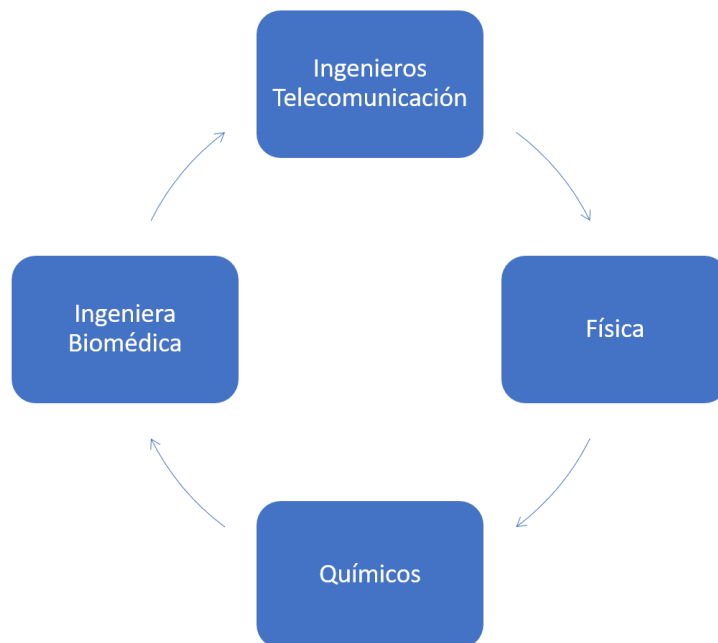


Figura 11. Grupo de investigación multidisciplinar para la consecución del presente trabajo.

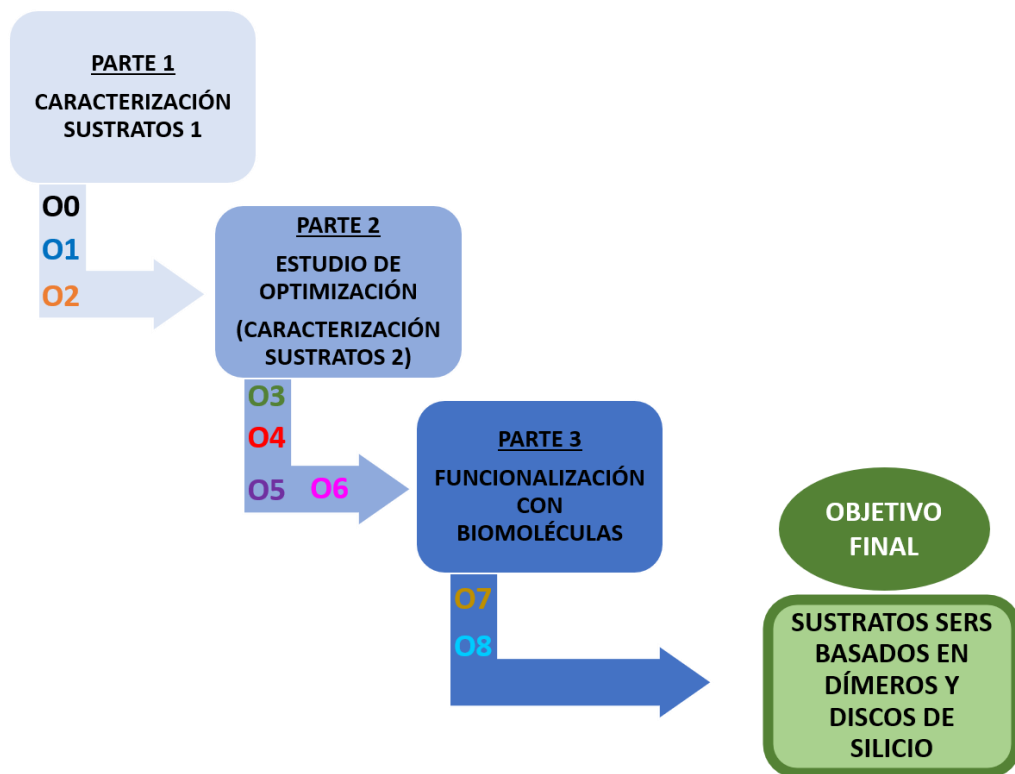


Figura 12. Plan de trabajo.

A continuación, se muestran los materiales y métodos utilizados.

## 2.2. FABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS

En el presente trabajo, el proceso de fabricación de las nanoestructuras de silicio se llevó a cabo por el personal técnico liderado por el Dr. Amadeu Griol, responsable de los procesos de nanofabricación, en las instalaciones del NTC. Desde que se diseña, simula y parametriza el dispositivo hasta que finalmente se caracteriza físicamente en el laboratorio, este debe pasar por una serie de etapas:

- **ETAPA 1: Diseño teórico de la estructura.** En esta etapa se diseña y caracteriza el dispositivo fotónico mediante herramientas de simulación de estructuras ópticas para encontrar los parámetros ideales que garanticen un funcionamiento óptimo. En nuestro caso se utilizan las simulaciones *CST STUDIO SUITE*.
- **ETAPA 2: Proceso tecnológico de nanofabricación.** Partiendo de los parámetros obtenidos de la estructura simulada, en esta etapa se procede al desarrollo del proceso tecnológico de nanofabricación del sustrato. Existen diversos pasos a seguir para conseguir las nanoestructuras, en nuestro caso discos y dímeros de silicio.
  1. **Limpieza de la oblea.** Se parte de una oblea SOI (siglas en inglés: *Silicon on Insulator*) cuyo tamaño puede adaptarse a las dimensiones requeridas del sustrato a diseñar. Es necesaria una limpieza adecuada de la oblea para que en el proceso de deposición de la resina no haya ningún error debido a contaminantes o humedad. Para ello, se realizan dos pasos: Primero se limpia la oblea con IPA (Alcohol isopropílico) y Acetona mediante el dispositivo *Coater EVG 101*, posteriormente se realiza un tratamiento de plasma de oxígeno a 400W durante un periodo entre 5 y 10 minutos haciendo uso de la máquina *Tepla PVA*.

- 2. Deposición de la resina por *Sping Coating*.** Tras la preparación de la oblea se procede a la deposición de la resina con la máquina *Coater EVG 101* utilizada anteriormente. La finalidad es obtener una superficie homogénea, constante y sin defectos empleando la técnica de *Spin Coating*. Existen dos tipos de resina:
- Las resinas positivas, cuyas zonas expuestas a la irradiación presentan enlaces químicos desactivados. Por ello, se expondrán aquellas zonas en las que se quiera acabar con el sustrato, es decir, las zonas expuestas desaparecerán con el paso posterior de revelado.
  - Las resinas negativas, en las cuales las zonas expuestas fortalecen los enlaces químicos. Por tanto, habrá que exponer aquellas zonas de la oblea donde el sustrato no sea atacado. Tras el paso posterior de revelado desaparecerán las zonas no expuestas.

En el presente trabajo se utiliza la resina positiva PMMA en la litografía ya que permite realizar diseños de menor tamaño de manera que se ajusta mejor a las exigencias.

- 3. Curado:** Tras depositar la resina en la oblea, se procede a separar el disolvente de la resina para mejorar la adhesión de la resina a la oblea. Para ello, se utiliza el aparato *Brewer Model 100CB*.
- 4. Exposición.** La exposición de la resina puede realizarse mediante 3 métodos: impresión por contacto, litografía óptica y litografía por haz de electrones (*EBeam*). En el presente trabajo se utiliza la litografía por haz de electrones, en la cual un haz de electrones focalizados irradia la resina. Para la exposición se utiliza el aparato *Raith 150*. Al irradiar una resina positiva, se deberá utilizar una máscara con el diseño deseado.
- 5. Revelado.** Este paso consiste en la eliminación de la resina mediante el mismo dispositivo que se utilizó en la fase de curado, el *Brewer 100CB*. Para facilitar la retirada de la fotoresina positiva, se añade IPA para que se haga aún más líquido. Como se emplea una resina positiva, se eliminará la parte expuesta tras el paso de exposición.
- 6. Ataque.** Se elimina el silicio de la oblea no protegido con la máscara tras el revelado. El dispositivo con el que se realiza el ataque se denomina *RIE/ICP (Reactive Ion Etching with Inductively Coupled Plasma Source)*.
- 7. Eliminación de la resina:** Este último paso consiste en la eliminación de la resina que ha sido utilizada como máscara durante el proceso de ataque, dejando al descubierto la estructura final fabricada.

La Figura 13 muestra una esquematización del proceso tecnológico de nanofabricación.

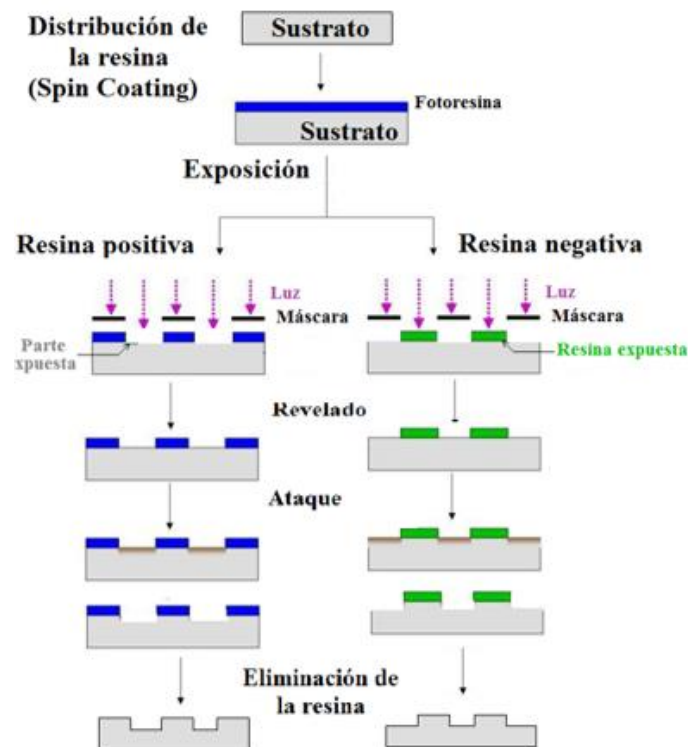


Figura 13. Etapas genéricas en el proceso de nanofabricación con fotoresina positiva y negativa. Imagen de (29).

- **ETAPA 3: Inspección y caracterización del dispositivo.** Tras la fabricación final de la nanoestructura se procede a la inspección para detectar y analizar posibles imperfecciones, así como medir el tamaño del dispositivo. Este análisis se puede realizar con el cañón de electrones *E-Beam*, el mismo utilizado en la fase de exposición, o bien con el SEM (*Scanning Electron Microscope*).

### 2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización superficial de los sustratos del presente trabajo se emplean una serie de técnicas las cuales se indican a continuación.

**Espectroscopía Raman:** El espectrómetro *alpha300 RA (Raman-AFM)* de la marca *WITec*, se utiliza para obtener información química y estructural de los sustratos SERS a caracterizar. Se trata de un sistema de nanoimágenes de alta calidad integrado con un microscopio óptico (MO). El espectrómetro presenta un software de *WITec* para el control de instrumentos, medidas, evaluación y procesamiento de datos obtenidos mediante las medidas de espectroscopía Raman. Consta de un láser con 523 nm de longitud de onda (luz verde) para irradiar las muestras situadas en un soporte piezoeléctrico. La potencia del láser se puede regular desde 0.1 mW hasta 26 mW valorando cómo puede afectar el efecto térmico a las muestras. Cuando se irradia el sustrato a caracterizar con luz verde, el espectrómetro recoge la dispersión inelástica Stokes, obteniendo los picos característicos del espectro Raman y sus correspondientes imágenes Raman tanto de los sustratos SERS como de los analitos depositados en ellos. La espectroscopía Raman no necesita preparación de la muestra y es una técnica mínimamente invasiva.

**Microscopía de fuerzas atómicas (AFM):** El AFM se encuentra incorporado en el espectrómetro *alpha300 RA (Raman-AFM)* de la marca *WITec*. Las medidas realizadas con el AFM ofrecen información de la altura de las nanoestructuras, así como de los materiales o biomoléculas depositados en ellas. La microscopía de fuerzas atómicas con la que se trabaja es la variante *Tapping Mode*, en la cual la punta del cantiléver está en contacto intermitente con la superficie al mismo tiempo que la recorre. Esta técnica evita las fuerzas de laterales y de fricción ya que la fuerza de presión es muy débil, por lo que se trata de una técnica de caracterización mínimamente invasiva.

**Microscopía Óptica (MO):** El MO utilizado de la marca *Zeiss* está integrado en el espectrómetro *alpha300 RA (Raman-AFM)* de *WITec*. Mediante las lentes de diferente aumento (x10, x20, x50, x100) se observa la superficie de los sustratos con distintas magnificaciones.

**Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):** El microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo *Zeiss Gemini 500* se emplea para obtener imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones (*EBeam*) mediante el aparato *Raith 150* para crear las imágenes, en vez de un haz de luz como en el caso de la espectroscopía Raman. El SEM se encuentra dentro de una sala con paredes insonorizadas para evitar las vibraciones.

#### 2.4. FABRICACIÓN Y DEPOSICIÓN DEL MoS<sub>2</sub>

Para estudiar la viabilidad funcional de las nanoestructuras de silicio, se depositan láminas del compuesto inorgánico MoS<sub>2</sub> el cual fue obtenido del Instituto de Ciencia Molecular de la UV, en colaboración con el grupo del profesor Eugenio Coronado (la exfoliación del MoS<sub>2</sub> se llevó a cabo íntegramente en las instalaciones del ICMol por parte del investigador Ramón Torres Cavanilles). El método de obtención de nanoláminas se basa en la exfoliación química del MoS<sub>2</sub>. En primer lugar, se cargó un reactor de autoclave de teflón con polvo comercial semicristalino de MoS<sub>2</sub> (320 mg, 2 mmol) y n-BuLi (5 mL, 1.6 M en hexano, 8 mmol, 4 eq) con bajos niveles de vapor de agua y oxígeno (<0,1 ppm). Posteriormente, la autoclave se selló herméticamente y se calentó durante 2 horas a 100 °C en un horno. Luego, la mezcla resultante se filtró bajo nitrógeno y se lavó rápidamente con hexano. Inmediatamente después de exponer el sólido al aire, se mezcló con agua Milli-Q desgasificada (15 mL) y se sonicó en baño de ultrasonidos durante 1 hora. La suspensión se dializó durante 16 h para obtener una suspensión con pH ligeramente inferior a 7. Posteriormente, el contenido de la membrana de diálisis se transfirió a un tubo de centrifuga. Esta mezcla se bañó en primer lugar durante 30 min para redispersar el sedimento y luego se centrifugó a 750 rpm durante 30 min para eliminar el material no exfoliado. El sobrenadante así obtenido se usó sin purificación adicional.<sup>30</sup>

Tras obtener el MoS<sub>2</sub> químicamente exfoliado, se procede a su deposición en las nanoestructuras de silicio mediante *Spin Coating* (este proceso lo llevé a cabo ya en las instalaciones del NTC). El *Spin Coating* es una técnica de deposición de una gota con nanoláminas de MoS<sub>2</sub> en suspensión sobre un sustrato que está girando a una velocidad determinada. En nuestro caso el sustrato es el sustrato de silicio nanolitografiado. La deposición se realiza haciendo uso de una jeringuilla, con las siguientes condiciones: 3000 rpm y 60 segundos en modo dinámico (se añade la disolución mientras que gira el sustrato). A continuación, se deja reposar aproximadamente 1 minuto. Posteriormente, se procede al lavado con agua Milli-Q del sustrato con las nanoláminas de MoS<sub>2</sub> ya depositadas. Por último, se seca con N<sub>2</sub> a presión. En la Figura 14 se muestra un esquema del aspecto del MoS<sub>2</sub> exfoliado químicamente, la técnica de *Spin Coating* y dos imágenes de AFM de nuestros sustratos dieléctricos con y sin monocapas de MoS<sub>2</sub>. El grosor medio de las nanoláminas depositadas es de 3,4 nm, aunque encontramos una dispersión de monocapas, bicapas, y copos más gruesos. La dimensión media oscila entre 300 y 500 nm (ver Figura 15).



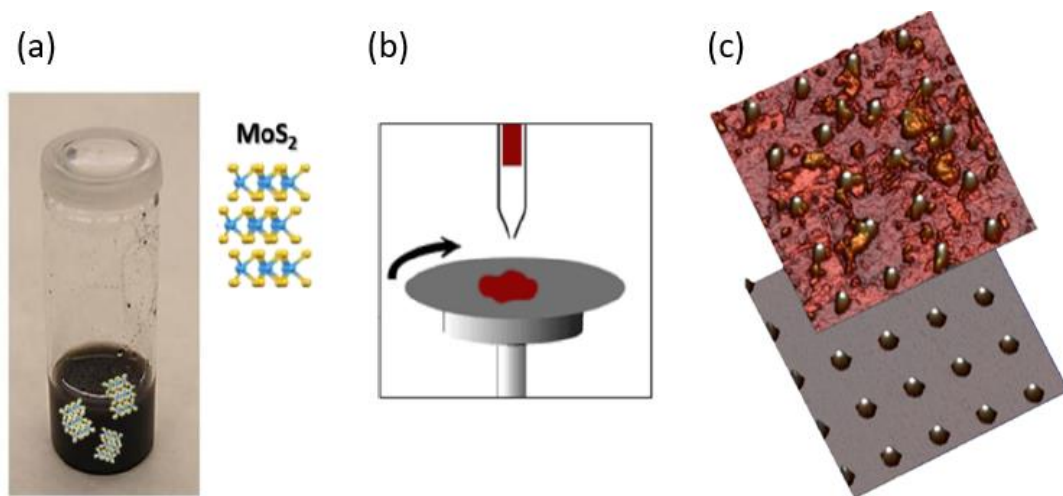


Figura 14. a) Fotografía de una suspensión de CE-MoS<sub>2</sub> con el esquema de las láminas químicamente exfoliadas. b) Ilustración de la técnica de Spin Coating. c) Imágenes 3D de topografía de AFM: 5 μm x 5 μm, con (arriba) y sin (abajo) MoS<sub>2</sub>.

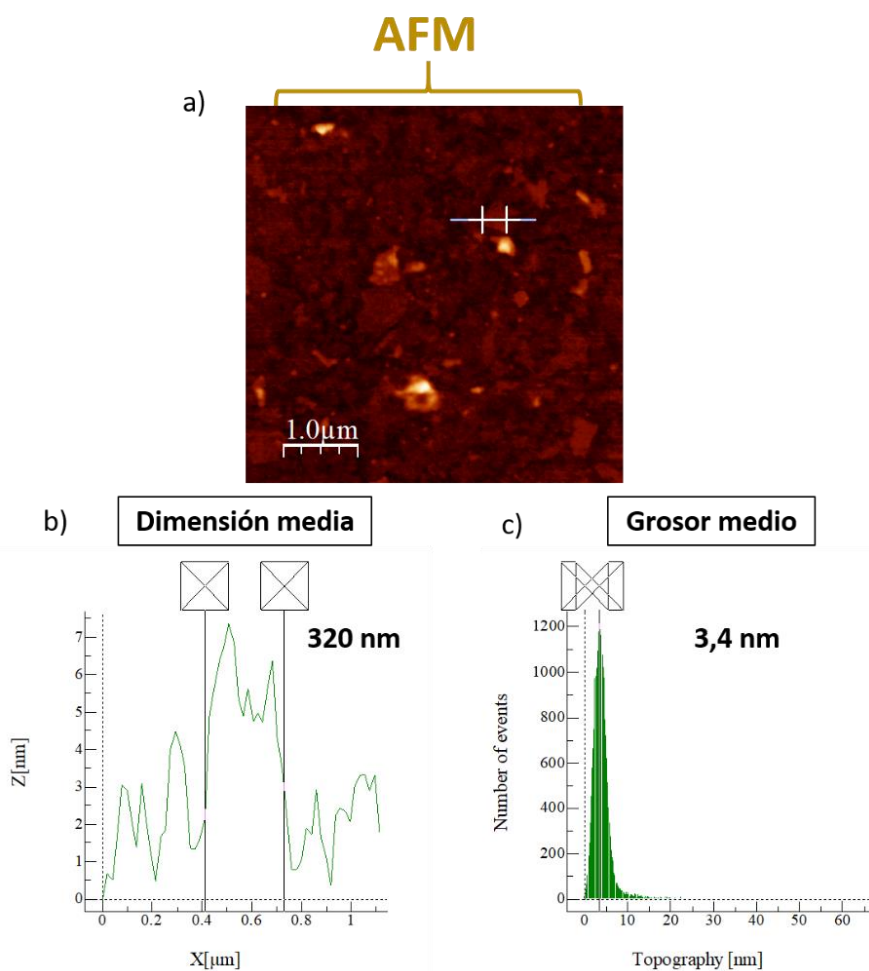


Figura 15. Caracterización del grosor y dimensión media de las nanoláminas de MoS<sub>2</sub> exfoliadas químicamente y depositadas mediante sping coating. a) Imagen AFM. La línea indica la nanolámina de MoS<sub>2</sub> analizada. b) Perfil de dimensión de una nanolámina. c) Histograma de espesores de las nanoláminas.

## 2.5. LIMPIEZA DE SUSTRATOS

La eficiencia y funcionamiento de las nanoestructuras de silicio también se prueban mediante la integración de monocapas autoensambladas (SAM) de moléculas químicamente compatibles con las nanoestructuras de silicio, como por ejemplo APTES.

Una adecuada limpieza y activación superficial de la superficie de silicio juega un papel crucial en la funcionalización con SAMs. Para ello, se realizó un tratamiento con plasma de oxígeno en el NTC de 10 minutos de duración a 100 sccm de O<sub>2</sub>, condiciones de vacío entre 1,5 y 1,7 mbar y 400 W de potencia del sustrato de silicio para controlar la activación del grupo OH en la superficie, lo que reduce la rugosidad de la superficie y mejora la formación de una capa homogénea. El plasma de oxígeno limpia la superficie eliminando las impurezas y los contaminantes orgánicos de la superficie del silicio mediante una reacción química con radicales de oxígeno altamente reactivos y la ablación por oxigenaciones energéticas. El tratamiento con plasma controla la hidrofilia de la superficie (hace que haya más grupos OH en la superficie) para mejorar el recubrimiento subsiguiente con grupos funcionales. A continuación, los sustratos de silicio se aclararon cuidadosamente con agua desionizada y se secaron bajo una corriente de nitrógeno gaseoso. Finalmente, los sustratos se secaron en un horno a 110 ° C durante 1 h para eliminar la humedad presente en la superficie.<sup>10</sup> (Nota: Es muy crítico deshidratar la superficie antes del paso de funcionalización para evitar la reacción de unión del silano con las moléculas de agua arrastradas, lo que crea una unión que en realidad está en la parte superior de la superficie hidratada).

## 2.6. PREPARACIÓN DE *SELF-ASSEMBLED MONOLAYER (SAM)*

Las moléculas y los disolventes de APTES (99%) se adquirieron de Aldrich y se utilizaron sin purificación previa. Una vez abierta la botella, se mantuvo siempre bajo atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar cualquier degradación. Las SAM de APTES se prepararon sumergiendo los sustratos en APTES 1 mM en etanol (absoluto, grado reactivo) durante 45 minutos, luego se enjuagaron con etanol. Finalmente, los sustratos se secaron cuidadosamente bajo corriente de N<sub>2</sub>.<sup>31</sup>

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tal y como se ha comentado en el [Capítulo de material y métodos](#), el plan de trabajo se divide en 3 secciones. Por ello, el [Capítulo de resultados y discusión](#) consta de 3 partes en las que se reflejan los objetivos específicos a abordar y su correlación entre ellos.

### PARTE 1

Esta primera parte experimental trata de abordar los siguientes objetivos:

**O0: Diseño** teórico de los sustratos dieléctricos: nanoestructuras de silicio.

**O1: Análisis** estructural y funcional de las nanoestructuras de silicio.

**O2:** Estudio de la **viabilidad** funcional de las nanoestructuras de silicio mediante la deposición de láminas del compuesto inorgánico MoS<sub>2</sub>.

#### **1. DISEÑO TEÓRICO Y NANOFABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS**

En la Etapa 1 de “Diseño teórico de la estructura” del proceso de fabricación de sustratos SERS, se diseñan nanoestructuras de silicio con dos configuraciones distintas: 1- discos de silicio individuales y 2- dímeros de silicio. Ambos formatos se sitúan sobre una oblea de SiO<sub>2</sub>. Para obtener las dimensiones ideales que garantizan un funcionamiento óptimo de los sustratos, se llevan a cabo simulaciones CST *STUDIO SUITE*, realizadas por la estudiante de tesis doctoral Evelyn Diaz Escobar. El simulador electromagnético estudia la respuesta óptica para distintas dimensiones de nanoestructuras tras incidir luz polarizada en X con una longitud de onda de 532 nm. Para ello, se ilumina con onda plana desde el campo cercano en el centro. Para observar el campo electromagnético generado en las nanoestructuras y alrededor de ellas, se utilizan monitores de campo que recogen la señal. Finalmente, tras diversas pruebas de simulación, se obtienen las dimensiones ideales para las cuales el confinamiento del **campo electromagnético es máximo**. Para los discos de silicio las dimensiones óptimas que se obtuvieron son: 130 nm de diámetro y 138 nm de altura. Respecto a los dímeros dichas dimensiones son: 130 nm de diámetro, 140 nm de altura y distancia entre discos (gap) de 30 nm. En la Figura 16 se muestran las simulaciones CST en el plano XY para discos y dímeros con las dimensiones indicadas anteriormente, donde el eje X corresponde al campo magnético y el eje Y representa la intensidad del campo eléctrico. La intensidad máxima (a.u) en un corte central en el plano XY, se alcanza en el caso de los discos en el centro de la superficie con un valor de 2,2 y en los dímeros entre el gap que separa los nanodiscos con un valor máximo de 3. Por tanto, en un principio el aumento de la señal Raman será mayor en los dímeros de silicio. La Figura 17 muestra un esquema de las dimensiones finales establecidas para fabricación.

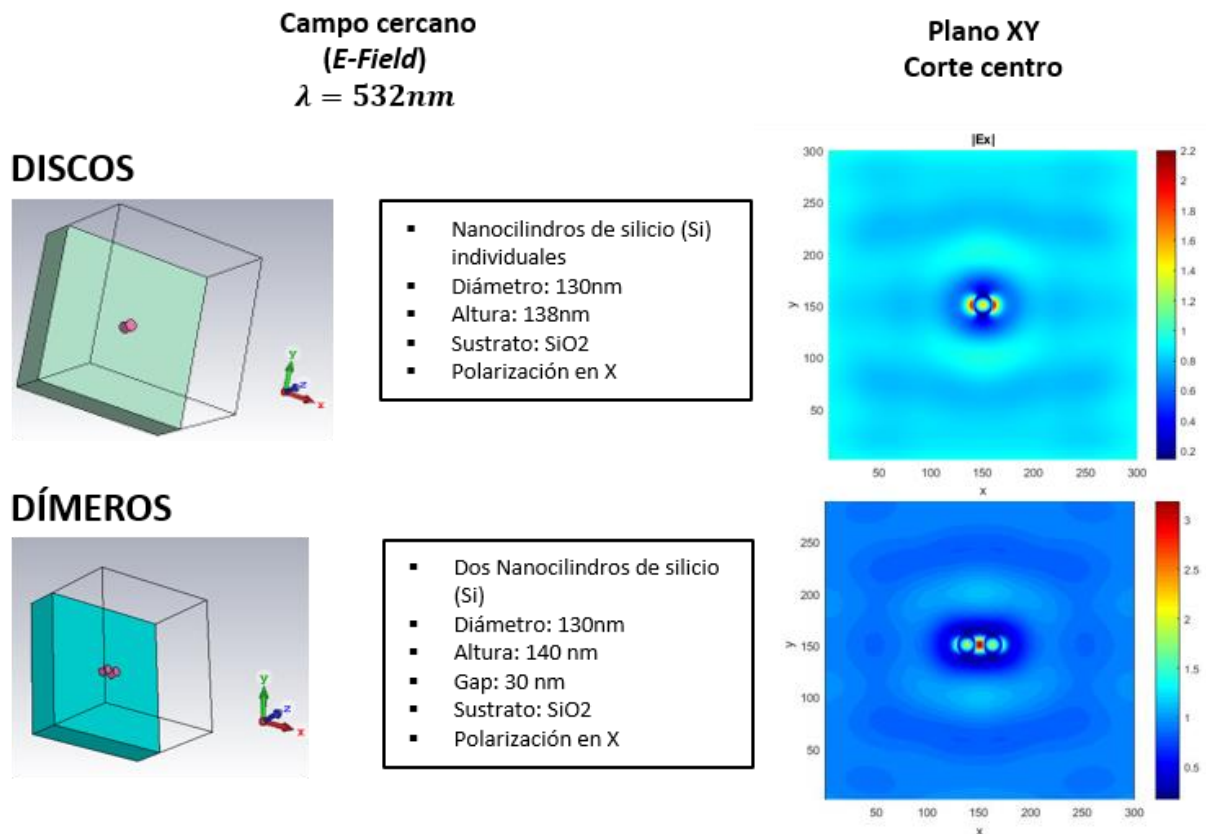


Figura 16. Simulaciones CST para discos (arriba) y dímeros (abajo) de silicio con iluminación polarizada en X en campo cercano con una longitud de onda de 532 nm.

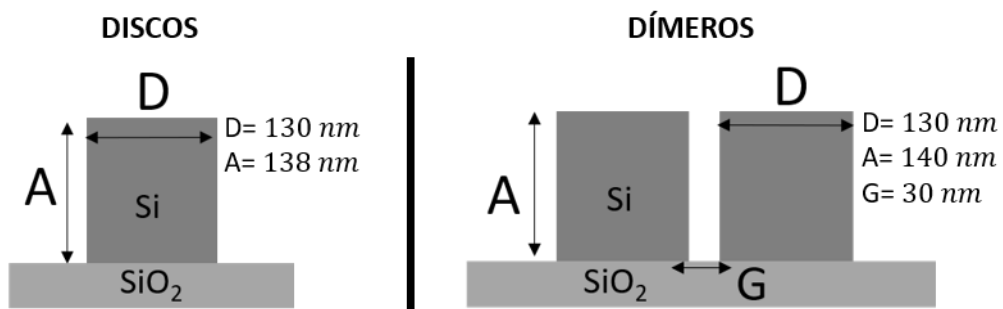


Figura 17. Esquema y dimensiones de los discos de silicio individuales (izquierda) y los dímeros de silicio (derecha) finales para la fabricación.

Respecto a la disposición de las nanoestructuras, los discos y dímeros se fabrican en muestras separadas. Cada sustrato consta de 4 matrices de dimensión  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  dentro de las cuales se sitúan las nanoestructuras de silicio (Figura 18). Las muestras fabricadas presentan dimensiones de unos pocos centímetros como se indica en la Figura 19.

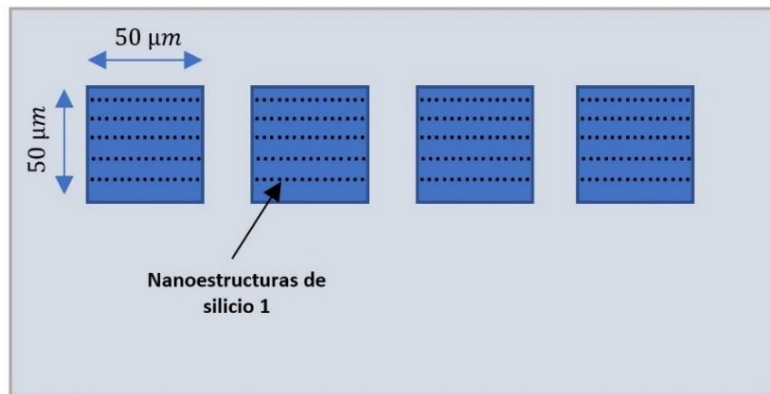


Figura 18. Disposición de las nanoestructuras en el sustrato en cada muestra.

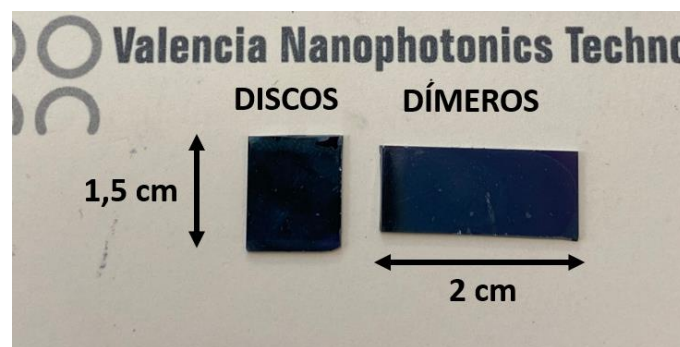


Figura 19. Fotografía de las muestras fabricadas.

## 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS

### 2.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

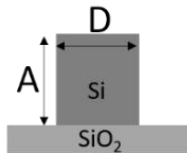
Tras el diseño teórico de las nanoestructuras donde se simulan los dímeros y discos de silicio, cuyas dimensiones teóricas se indican en el apartado anterior, se procede al proceso tecnológico de fabricación (Etapa 2). Tras la fabricación, en la Etapa 3 “Inspección y caracterización del dispositivo” se mide el tamaño de los sustratos fabricados mediante SEM (*Scanning Electron Microscope*) y AFM (*Atomic Force Microscope*), obteniendo unas dimensiones reales que difieren ligeramente de las teóricas debido a inexactitudes derivadas de los procesos de fabricación. Las dimensiones reales se deben tener presentes a la hora de calcular la relación de aspecto (R) para obtener las dimensiones óptimas de los sustratos SERS de silicio.

Como se ha comentado anteriormente, se emplea microscopía óptica de barrido (SEM) para calcular el diámetro de las nanoestructuras de silicio. Por otra parte, mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se obtiene la medida de la altura. En la Figura 20 se muestran las dimensiones reales de los sustratos SERS tras los cálculos realizados. Se trabaja con discos de silicio de  $140 \pm 5 \text{ nm}$  de diámetro y  $180 \pm 2 \text{ nm}$  de altura y con dímeros de silicio de  $124 \text{ nm}$  de diámetro,  $164 \pm 2 \text{ nm}$  de altura y  $43 \text{ nm}$  de gap. Tras la nanofabricación, se evidencia que las alturas de los discos y dímeros de silicio son diferentes. Este hecho puede deberse a que han sido fabricadas en distintas obleas de partida. Es importante considerar la diferencia de alturas en el análisis funcional de las nanoestructuras ya que puede influir en los resultados. Al observar que discos y dímeros no presentan la misma altura, se calcula la relación de aspecto ( $R=H/D$ ). Tanto discos como dímeros presentan una  $R=1,3$ .

Características de adquisición de las imágenes SEM: distancia de trabajo  $WD = 8mm$ , voltaje de alta tensión de electrones  $EHT = 10,00 kV$  y tensión de aceleración  $ESB Grid = 800V$ .

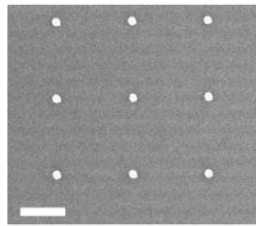
**Discos de silicio**

a)  $R = H/D$

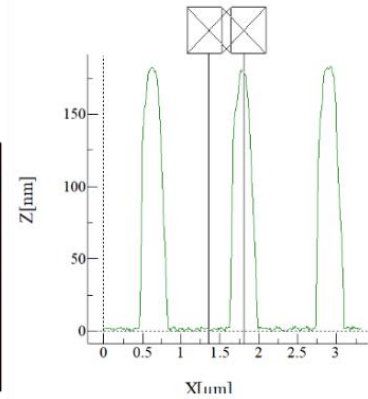
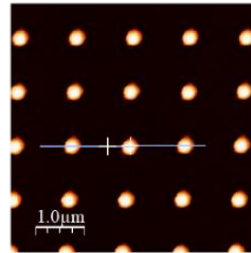


$D \approx 140 \pm 5 \text{ nm}$

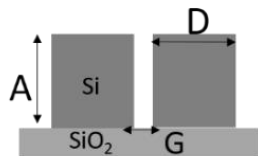
b)



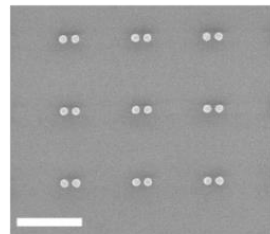
c)  $H \approx 180 \pm 2 \text{ nm}$



**Dímeros de silicio**



$D \approx 124 \text{ nm}$   $G \approx 43 \text{ nm}$



$H \approx 164 \pm 2 \text{ nm}$

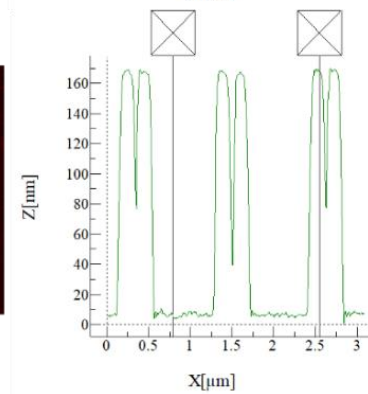
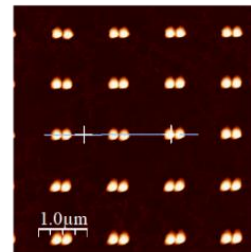


Figura 20. Diseño de sustrato SERS. a) Esquema y dimensiones reales de los discos de silicio individuales (arriba) y los dímeros de silicio (abajo). b) Imágenes SEM de las nanoestructuras de Si nanopatrónadas. La barra de escala corresponde a 600 nm (arriba), 1  $\mu\text{m}$  (abajo). c) Imágenes AFM de discos de Si y dímeros de Si con los correspondientes perfiles de altura.

En la Figura 21 se muestra una imagen de microscopía óptica donde se puede observar la punta del cantiléver del AFM con la cual se realizan las medidas y la muestra bajo estudio.

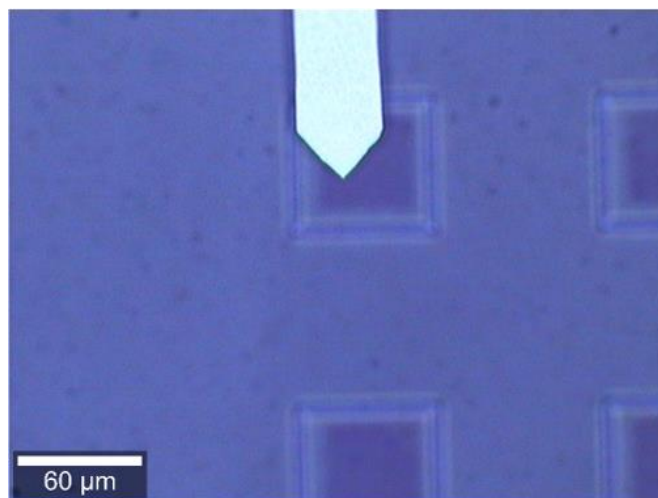


Figura 21. Imagen de Microscopía óptica en la que se muestra la punta del cantiléver del AFM.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL DE LOS SUSTRATOS SERS

La caracterización funcional consiste en el análisis espectral Raman de las nanoestructuras de silicio y la cuantificación del efecto SERS que producen. El primer paso consiste en conocer la potencia óptima de trabajo de los sustratos. Por ello, se realiza un estudio de medidas en potencia. Para comprender el comportamiento de los nanodiscos de silicio respecto a la potencia del láser, es importante conocer los picos Raman característicos y su significado. Los nanodiscos de silicio incrustados en una matriz amorfa, en nuestro caso  $\text{SiO}_2$ , tienden a tener una estructura de núcleo-capa, en la que el núcleo cristalino de silicio a nanoescala está rodeado por una capa exterior. En términos de espectroscopía Raman existe una fase cristalina del silicio (c-Si) en  $520 \text{ cm}^{-1}$  además de fases de silicio amorfo (a-Si) debidas a un exceso de Si que no se cristaliza después del proceso de recocido del material. El a-Si introduce amplias jorobas en la cola de bajo número de onda de los espectros medidos que incluyen: (i)  $300 \text{ cm}^{-1}$  fase del modo de vibración acústica longitudinal (LA); (ii)  $480 \text{ cm}^{-1}$  fase del modo de vibración óptica transversal (TO) (ver Figura 22).<sup>32</sup>

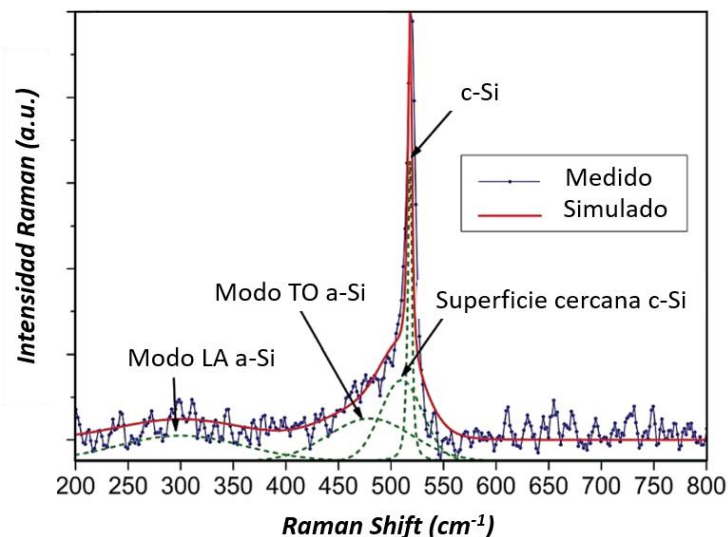


Figura 22. Deconvolución típica del espectro Raman en la que se muestra la fase cristalina del silicio (c-Si) y las fases amorfas (a-Si). Imagen adaptada de (32).

En nuestro caso, los discos son de Silicio cristalino, sin esa capa externa, por lo que en principio solamente deberíamos tener el pico en  $520 \text{ cm}^{-1}$  sin el pico de la fase amorfa. Para las pruebas en potencia, se comienza aplicando al láser del espectrómetro Raman con longitud de onda  $532 \text{ nm}$ , una potencia  $P = 0,5 \text{ mW}$ , luego se aumenta a  $1 \text{ mW}$  y finalmente hasta  $2 \text{ mW}$ . Al aumentar la potencia se observa un desplazamiento hacia la izquierda del pico del c-Si. Según la literatura, este desplazamiento puede explicarse en base a tres fenómenos o a una combinación de ellos:

1. Transición a fases amorfas de Si: El daño que se produce en los nanodiscos de Si consiste en una capa externa de fases cristalinas de tamaño fino cerca de la superficie con formas irregulares (inducidas por el láser), que transita gradualmente a fases amorfas de Si (a-Si) antes de alcanzar la matriz amorfa. La presencia de fases cristalinas cercanas a la superficie se manifiesta como un pico intermedio débil cerca de  $500\text{--}510 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman. La existencia de fases a-Si y estados cercanos a la superficie tienen influencias importantes en las propiedades ópticas y eléctricas del material.

2. Estrés: El estrés tanto a tracción como a compresión puede producir el desplazamiento del pico del c-Si, así lo indican estudios como el de Srikar & Spearing (33). La Figura 23 muestra el pico Raman en silicio monocristalino en ausencia de tensión, e indica la dirección de desplazamiento esperada para las tensiones a tracción y compresión.
3. Temperatura: El efecto térmico que produce el láser en las nanoestructuras puede producir un desplazamiento del c-Si. Estudios como el de Hart *et al.* (34) indican que existe una relación proporcional entre el desplazamiento del pico del c-Si y la temperatura.

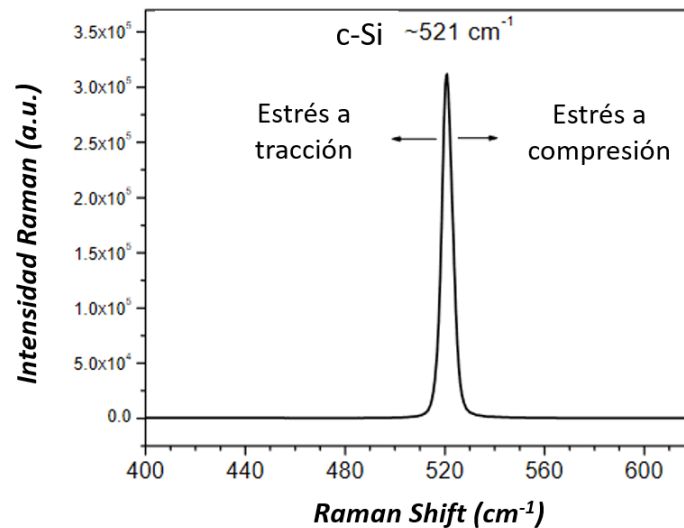


Figura 23. Espectro Raman de silicio monocristalino sin estrés. Se indica el desplazamiento esperado del pico con esfuerzos de tracción y compresión uniaxiales. Imagen adaptada de (33).

Los espectros Raman obtenidos de las pruebas en potencia de los sustratos se muestran en la Figura 24. Respecto a los discos de silicio, se observa un ligero desplazamiento hacia la izquierda del pico c-Si. Sin embargo, los dímeros experimentan un desplazamiento mayor del pico del c-Si además de un desdoblamiento de este. Por tanto, **los dímeros son más sensibles al aumento de la potencia del láser**. La hipótesis de partida explica el desplazamiento del c-Si como una consecuencia del efecto térmico que causa la potencia del láser, ya que en la mayoría de los casos el pico de c-Si se desplaza pocos  $cm^{-1}$ , y por tanto es poco probable que se formen fases cristalinas con formas irregulares cercanas a la superficie que estarían más cercanas al pico del silicio amorfo. Esta condición se debe tener en cuenta en la valoración del comportamiento de los dímeros respecto de los discos ya que puede influir en su funcionamiento. En posteriores apartados se realiza este estudio depositando materiales bidimensionales sobre las nanoestructuras.

Características de adquisición de las imágenes Raman:  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , magnificación  $100x$ ,  $5 \mu\text{m}$ , 150 puntos, tiempo de integración  $0,1s$ ,  $P = 0,1 \text{ mW} - 2 \text{ mW} - 5 \text{ mW}$ ,  $G = 1800 \text{ g/mm}$ .



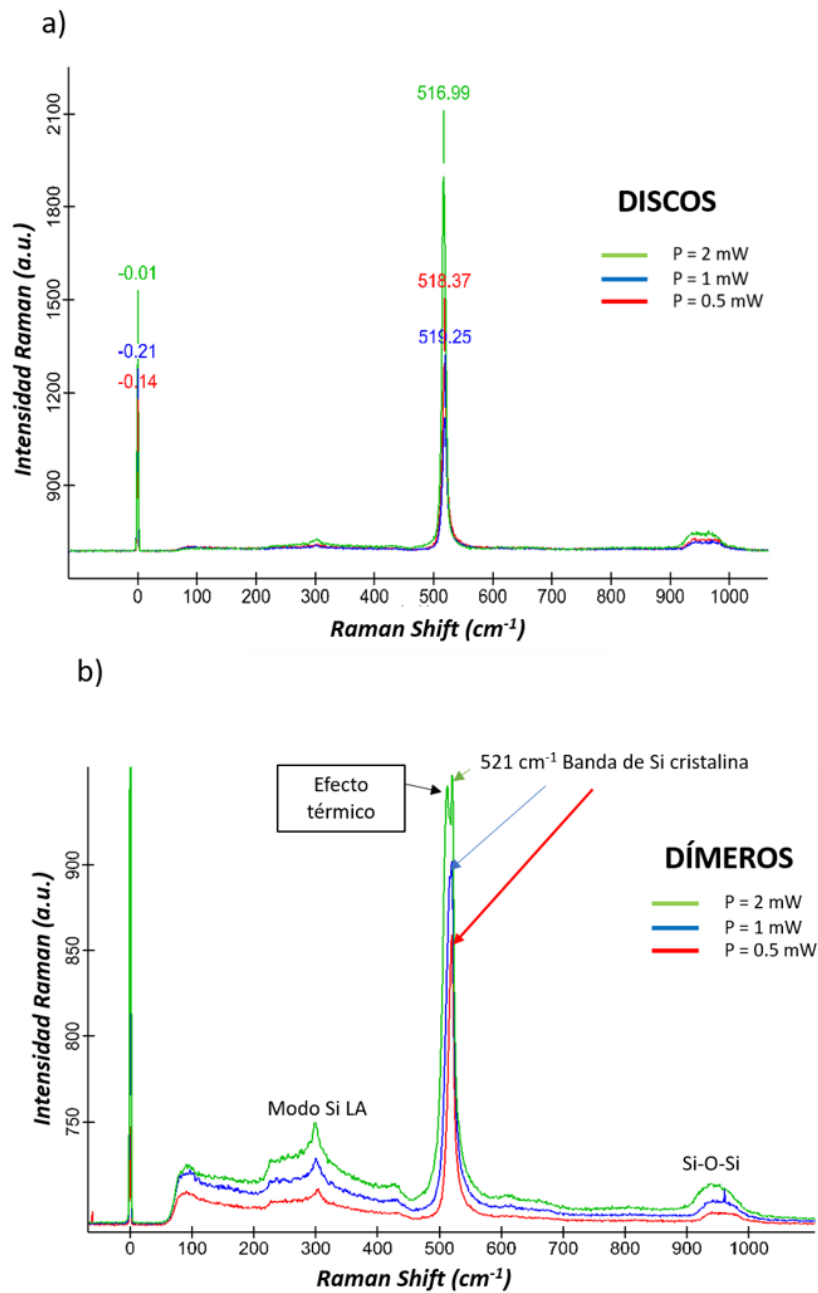


Figura 24. Medidas en potencia en a) discos y b) dímeros.

Se realiza un segundo estudio de medidas en potencia para observar si el desplazamiento del pico del c-Si es reversible que apoyaría la hipótesis de que se trata de un efecto térmico y no de creación de fases amorfas, que sería irreversible. Para ello, se incrementa progresivamente la potencia del láser desde P= 1 mW hasta P= 8 mW y posteriormente se retorna a una potencia de P=2 mW. En base a los resultados de los espectros Raman de la Figura 25, se demuestra que se trata de un proceso reversible, ya que el pico vuelve a su posición en 521cm<sup>-1</sup>. Por tanto, se reafirma nuestro planteamiento inicial que explicaba el desplazamiento del c-Si como consecuencia de los efectos térmicos inducidos por la potencia del láser. Estas medidas en potencia se han realizado en discos, en los cuales se observa un desplazamiento y desdoblamiento del pico c-Si significativo a partir de P = 8 mW.

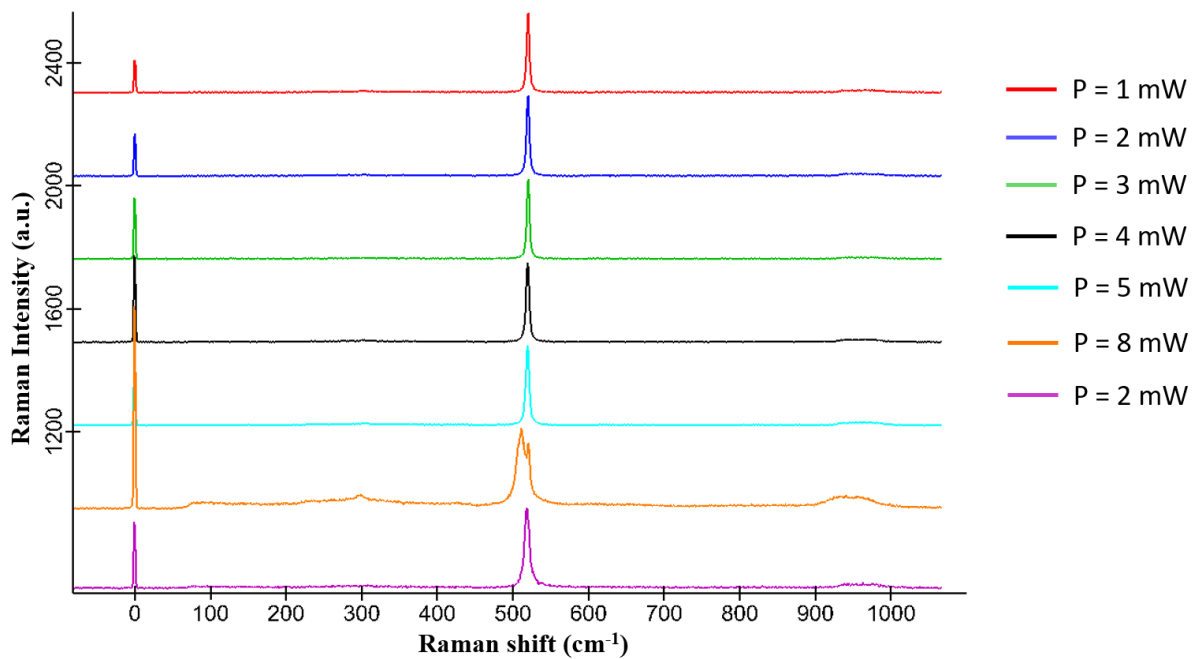


Figura 25. Espectros Raman del estudio en potencia en discos de silicio.

### 3. ESTUDIO DE LA VIABILIDAD FUNCIONAL CON MoS<sub>2</sub>

Para comprobar la funcionalidad de las nanoestructuras dieléctricas, y su efecto SERS, se ha depositado mediante recubrimiento por rotación (*Spin Coating*) MoS<sub>2</sub> exfoliado químicamente. Al exfoliar el MoS<sub>2</sub>, se obtiene principalmente monocapas o capas de espesor nanométrico. Dichas capas se dispersan sobre los sustratos SERS. En el caso de la deposición en dímeros, se ha comprobado que la mayor parte del MoS<sub>2</sub> no se deposita en el espacio entre los dímeros, es decir, en el gap, sino que se sitúa suspendido por encima de la nanoestructura. Este hecho, junto con las dimensiones reales que se obtienen tras el proceso de nanofabricación de las nanoestructuras, requiere que se rehagan las simulaciones CST para tener en cuenta el campo eléctrico confinado sobre los dímeros (dentro del gap) con discos de dimensiones ligeramente diferentes a las teóricas de partida. En las simulaciones de los dímeros, se simula el campo electromagnético 5 nm por encima del gap, representando la situación del *flake* o copo de MoS<sub>2</sub> ubicado encima. En la Figura 26, se muestran las nuevas simulaciones CST realizadas. Respecto a la intensidad del campo electromagnético, las simulaciones indican para un láser de longitud de onda 532 nm un aumento máximo de 1,8 y 1,6 en los discos y dímeros, respectivamente. Por tanto, al tener en cuenta que los copos de MoS<sub>2</sub> no se sitúan dentro sino encima del gap, el aumento de la señal Raman sería teóricamente mayor en discos de silicio que en los dímeros. La hipótesis de las simulaciones iniciales ha cambiado.

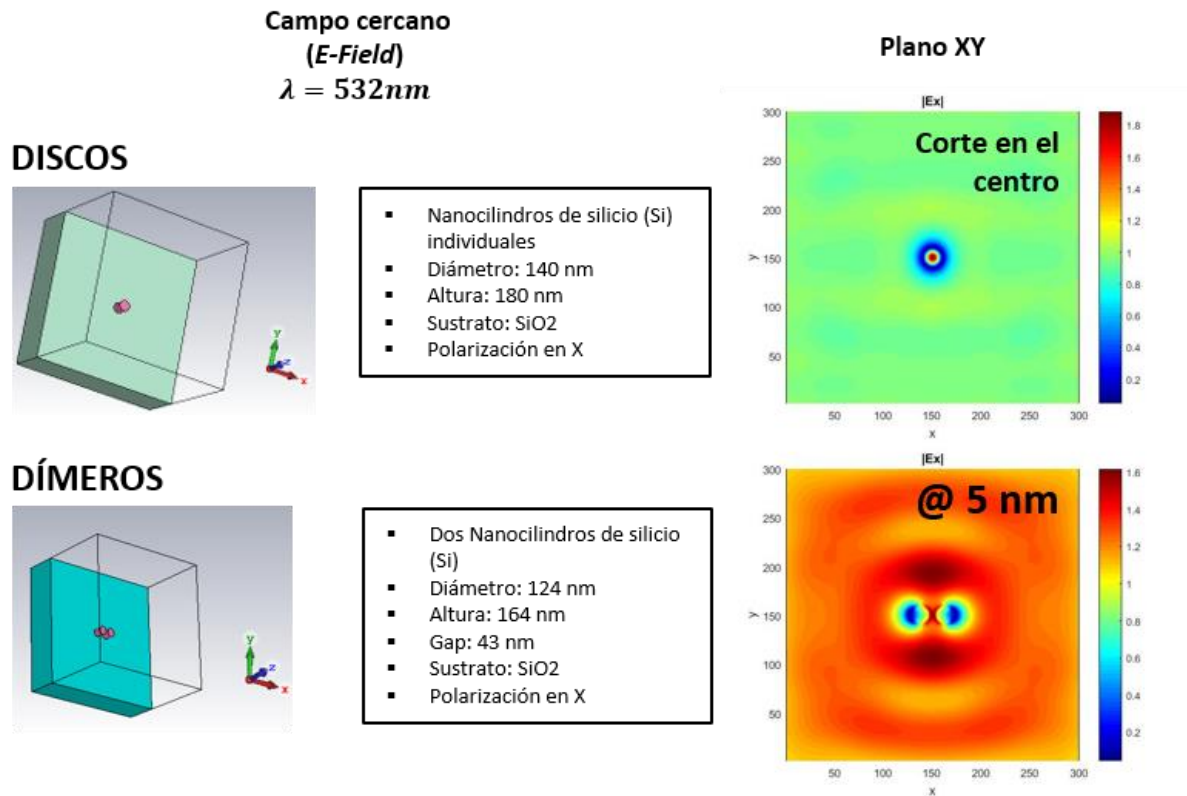


Figura 26. Simulaciones CST STUDIO SUITE teniendo en cuenta las dimensiones reales. La simulación respectiva a los discos se ha realizado en el centro de la superficie y en el caso de los dímeros a 5 nm por encima de la superficie.

En la Figura 27 se muestran las imágenes de microscopía óptica de discos y dímeros de silicio con MoS<sub>2</sub> químicamente exfoliado depositado con la técnica *Sping Coating*. Las nanoestructuras de silicio están ubicadas dentro de los recuadros en forma de matrices separadas de discos (izquierda) y dímeros (derecha).

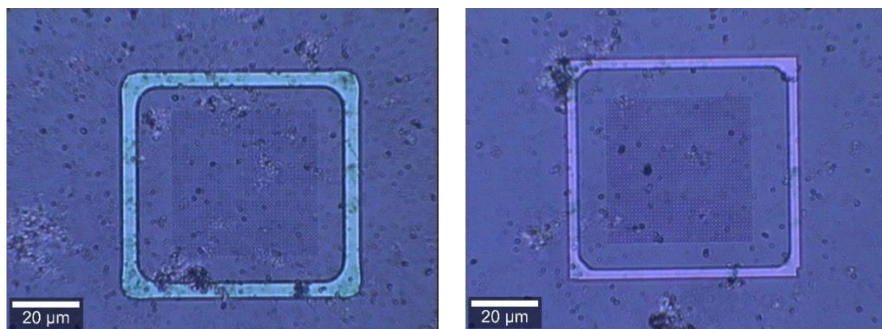


Figura 27. Microscopía óptica de la matriz de discos (izquierda) y dímeros (derecha).

Para caracterizar los sustratos, se realiza un análisis de una misma nanoestructura para obtener mediante AFM la altura media del MoS<sub>2</sub> y mediante Raman el aumento de la señal de las nanoláminas depositadas encima de los discos y dímeros (ver Figura 28). Para el estudio Raman se observan los dos picos típicos del MoS<sub>2</sub> correspondientes a los modos de vibración dentro y fuera del plano, ubicados alrededor de  $381\text{ cm}^{-1}$  y  $405\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, dependiendo del número de capas. Los resultados Raman indican un aumento de la señal del MoS<sub>2</sub> depositado en las nanoestructuras de silicio confirmando el efecto SERS.

Características de adquisición de las imágenes Raman:  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , magnificación  $100\times$ ,  $5 \mu\text{m}$ , 150 puntos, tiempo de integración  $0.1\text{s}$ ,  $P = 5\text{mW}$ ,  $G = 1800 \text{ g/mm}$ . La potencia seleccionada permite observar el  $\text{MoS}_2$  sin causar efectos térmicos considerables a las nanoestructuras.

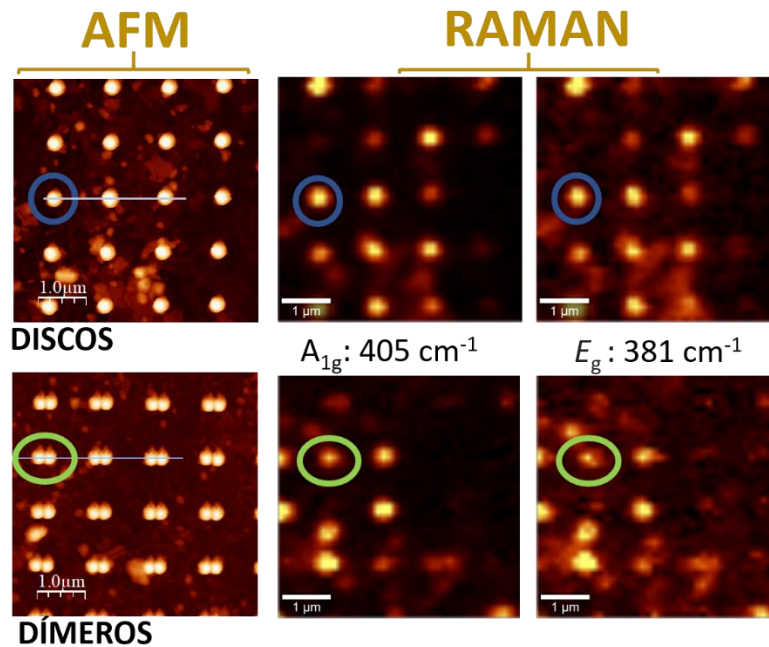


Figura 28. Caracterización de discos de silicio (arriba) y dímeros de silicio (abajo). a) Imagen de AFM  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ . Los círculos indican dónde se ha realizado la medida. b) Imagen Raman. Los círculos indican dónde se ha realizado la toma de medidas.

Desarrollando las medidas AFM realizadas, se calculan los perfiles de altura correspondientes para averiguar la altura media de los copos de  $\text{MoS}_2$  depositados (ver Figura 29). En el caso de los discos se obtiene un grosor medio entre  $1 - 5 \text{ nm}$ , y para los dímeros se obtuvo un resultado similar. Aunque en la topografía AFM la presencia de copos de  $\text{MoS}_2$  no sea del todo evidente debido a su pequeño espesor, el efecto SERS revela que los tres discos marcados están cubiertos con  $\text{MoS}_2$  ya que muestran una fuerte señal Raman.

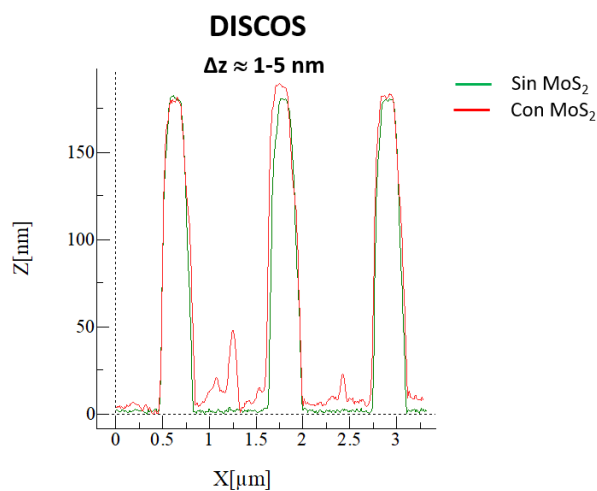


Figura 29. Perfil de altura de los discos con  $\text{MoS}_2$  depositado de una medida AFM.

Con el objetivo de **cuantificar la mejora de la señal Raman de nuestros sustratos SERS** y comparar qué formato de nanoestructuras funciona mejor, se localiza un copo de cuatro capas (4L) de espesor tanto en discos como en dímeros y se calcula el espectro Raman correspondiente (Figura 30). El espectro Raman muestra un mayor aumento de la señal Raman en los discos, es decir, presentan un comportamiento como sustratos SERS superior. En concreto, se experimenta una mejora Raman del **5250% en discos** y del **800% en dímeros**. De este modo se puede comprobar que la mejora SERS en los discos es superior que en los dímeros. Las simulaciones CST indicaban un mayor aumento del campo electromagnético en los discos que en los dímeros, en concreto un 20% superior (2 u.a. en discos frente a 1.6 u.a. en dímeros). Sin embargo, los resultados experimentales de Raman demuestran que el efecto SERS en los dímeros es alrededor de un 15% menor que en los discos. Esta diferencia se puede explicar teniendo en cuenta que en los dímeros el efecto térmico del láser sobre las nanoestructuras es mayor en los dímeros que en los discos para la misma potencia. Este efecto disminuye la eficiencia SERS de los dímeros.

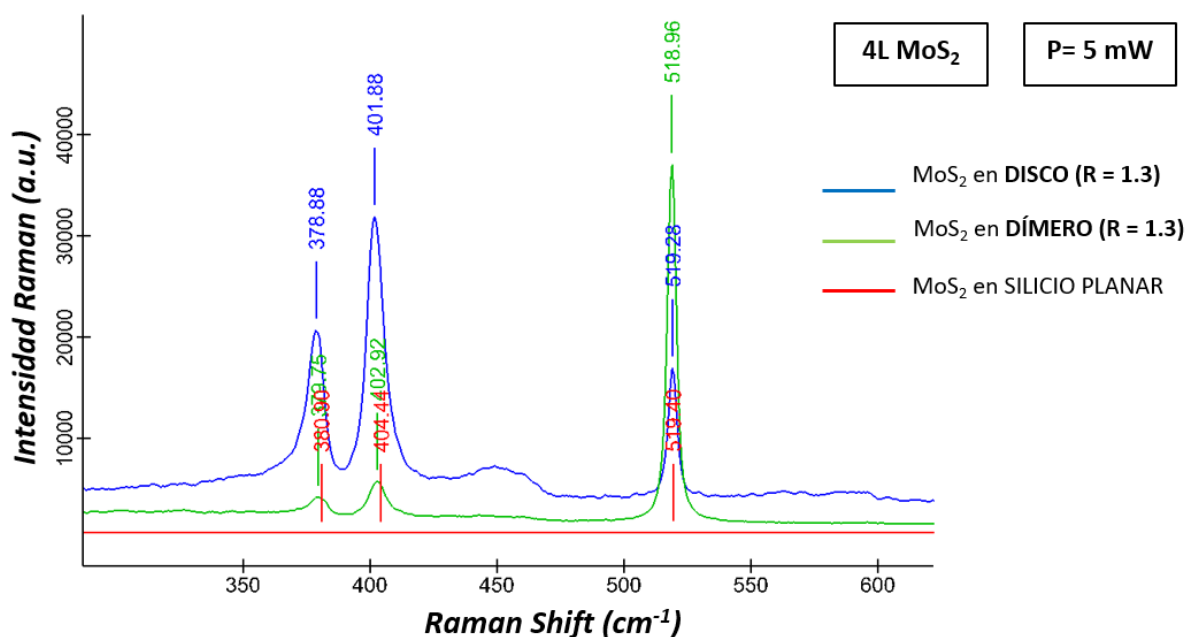


Figura 30. Espectro Raman con la intensidad de los dos picos característicos del MoS<sub>2</sub>: E<sub>12g</sub> (381 cm<sup>-1</sup>) y A<sub>1g</sub> (405 cm<sup>-1</sup>) y del pico del silicio cristalino: c-Si (521 cm<sup>-1</sup>), en el caso de discos (azul), dímeros (verde) y en silicio planar (rojo).

Durante el desarrollo del estudio experimental de esta primera parte, se han detectado varias variables importantes a tener en cuenta en la interpretación de los resultados experimentales. En primer lugar, las alturas reales de los discos y dímeros de silicio son diferentes de los teóricos, por lo tanto, aunque las nanoestructuras en discos y dímeros fabricados guardan la misma relación de aspecto, sería deseable comparar nanodiscos de misma altura y diámetro. Dado que los errores experimentales de alturas son debidos a que los dímeros y discos han sido fabricados en diferentes muestras, se decide nanofabricar ambas estructuras en la misma muestra para minimizar los errores inherentes de la fabricación. Por otra parte, se debe tener en cuenta que los efectos térmicos inducidos por la potencia del láser juegan un papel importante ya que sabemos que son más acusados en los dímeros que en los discos y este efecto no se tiene en cuenta, además, en las simulaciones CST. Por ello, se debe prestar especial atención a la potencia del láser utilizada y al desplazamiento del pico del c-Si. Finalmente, al depositar CE-MoS<sub>2</sub> en los dímeros de silicio, se comprueba que el material no se introduce dentro del gap, ubicación en la cual el campo electromagnético es máximo, sino que se queda suspendido entre

los discos. Este hecho explica que los discos presenten un comportamiento SERS superior. Por ello, se diseñan nuevos dímeros con distintos gaps con la finalidad de probar si existe una separación óptima donde el campo eléctrico se maximice y a su vez el MoS<sub>2</sub> quede dentro y experimente así un mayor efecto SERS. En la Figura 31 se recogen los problemas detectados de la Parte 1 y las posibles soluciones que se tratan de abordar en la Parte 2.



Figura 31. Esquematización de los problemas detectados en la Parte 1 del estudio experimental (naranja), junto con los cambios incorporados en la Parte 2 (verde) para tratar de solucionarlos.

## PARTE 2

Por tanto, la segunda parte experimental se centra en los siguientes objetivos:

- O3:** Diseño teórico y nanofabricación de nuevos sustratos de silicio: nanoestructuras de silicio 2.
- O4:** Análisis estructural y funcional de las nanoestructuras de silicio 2.
- O5:** Estudio de la **viabilidad** funcional de las nanoestructuras de silicio 2 mediante la deposición de láminas del compuesto inorgánico  $\text{MoS}_2$ .
- O6:** Estudio de **optimización** de los sustratos SERS

### 1. DISEÑO TEÓRICO Y NANOFABRICACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS (2)

Con la finalidad de abordar los problemas anteriormente comentados, se procede a diseñar nuevos sustratos de silicio los cuales serán nanofabricados en una misma muestra. La principal diferencia respecto a los sustratos SERS anteriores se basa en los dímeros, los cuales se diseñan con diferentes gaps. En base a las primeras simulaciones CST (ver Figura 16), las dimensiones teóricas de los discos se mantienen ( $130 \text{ nm}$  de diámetro y  $138 \text{ nm}$  de altura). En cuanto a los dímeros, se realizan nuevas simulaciones para distintos gaps con la finalidad de estudiar cómo cambia el confinamiento del campo electromagnético en función de la distancia entre discos en los dímeros. Las nuevas simulaciones CST de los dímeros se realizan con el mismo diámetro y altura que los discos para poder comparar el efecto *SERS* de los dos formatos de nanoestructuras: 1-discos de silicio individuales y 2- dímeros de silicio (ver Figura 32).

En base al estudio experimental de la primera parte en la que los copos de  $\text{MoS}_2$  no entraban en un gap de dimensión real  $43 \text{ nm}$ , lo más probable es que también ocurra lo mismo en los nuevos dímeros con gaps  $30 \text{ nm}$  y  $50 \text{ nm}$ , pues el tamaño medio de los copos es de  $300\text{-}500 \text{ nm}$ .

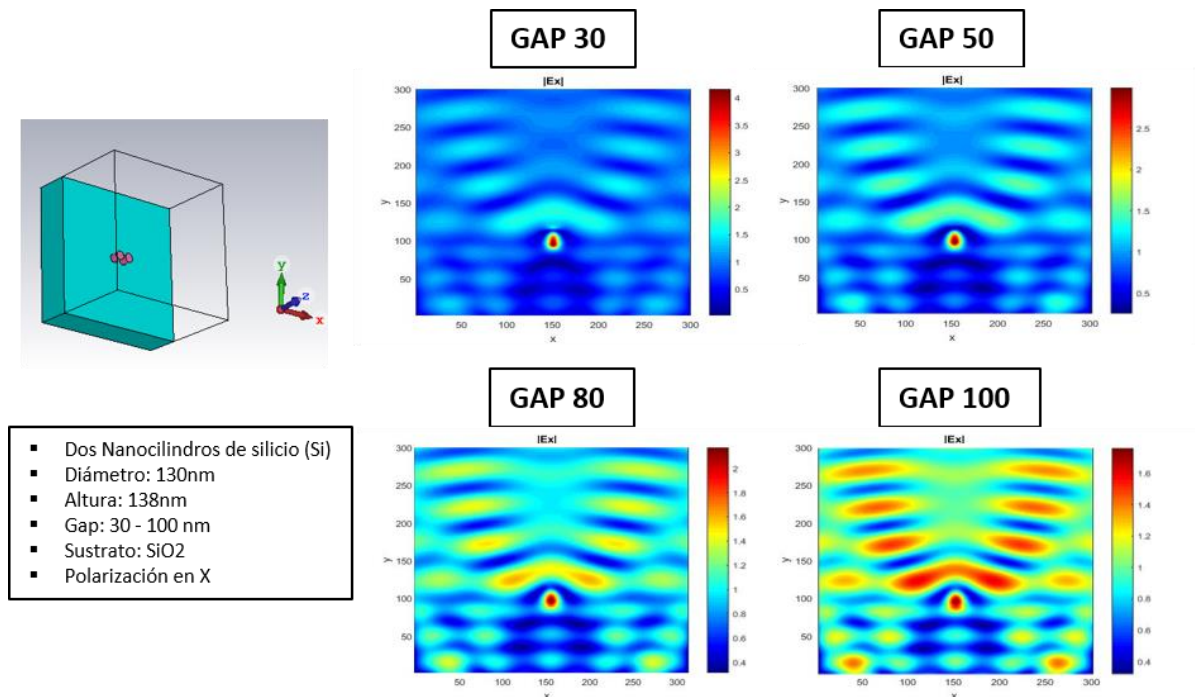


Figura 32. Simulaciones CST de dímeros con distinto gap ( $30 \text{ nm} - 50 \text{ nm} - 80 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$ ).

La Figura 33 muestra el esquema y dimensiones de los discos y dímeros de silicio. Respecto a la disposición de las matrices de nanoestructuras, se fabrican en una misma muestra matrices de discos y dímeros como se ha comentado anteriormente. En la Figura 34, se observa la disposición de los sustratos SERS. Las líneas discontinuas indican futuros cortes que se realizan a la muestra en los apartados de caracterización funcional (ver Figura 35). Respecto a la matriz de los dímeros de silicio, se organiza por pares de gap desde 100 nm hasta 30 nm.

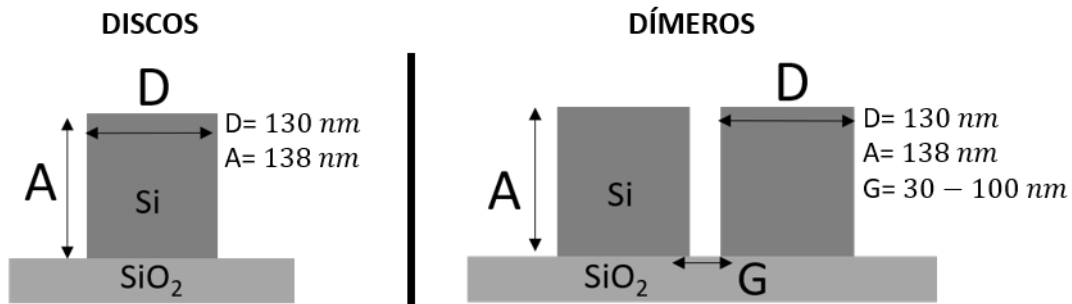


Figura 33. Esquema y dimensiones de los discos de silicio individuales 2 (izquierda) y los dímeros de silicio 2 (derecha) finales para la fabricación.

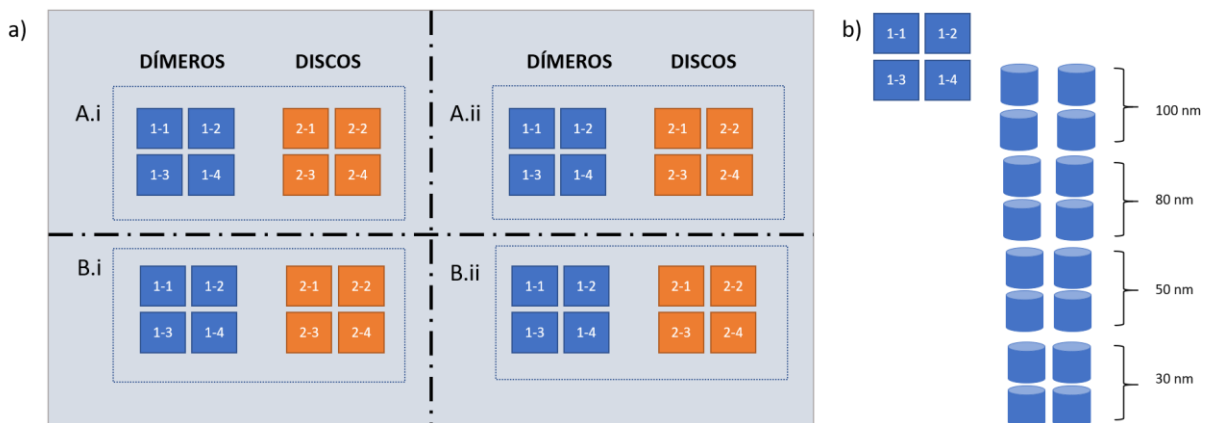


Figura 34. a) Disposición de las nanoestructuras 2 en el sustrato. b) Disposición de los gaps en la matriz de dímeros.

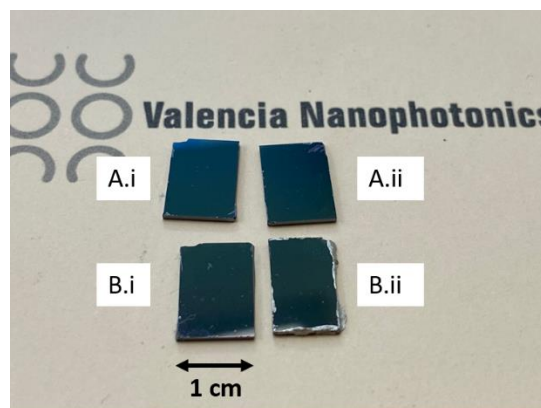


Figura 35. Fotografía de las nuevas muestras fabricadas tras haber sido divididas.



## 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS SERS (2)

Empleando las mismas técnicas de caracterización estructural de las primeras nanoestructuras, se obtienen las dimensiones reales con las que se trabaja en las nanoestructuras de silicio 2. En la Figura 36 se muestran las imágenes SEM y AFM obtenidas, así como los perfiles de altura correspondientes para los discos y dímeros de silicio. Los nuevos sustratos *SERS 2* a diferencia de los anteriores, presentan una relación de aspecto de  $R = 1,1$  y una altura de  $135 \text{ nm}$ . En el caso de los discos, se trabaja con un diámetro de  $126 \text{ nm}$ . Los discos de los dímeros presentan un diámetro de  $120 \text{ nm}$  y además han sido diseñados con distintos gaps ( $30 \text{ nm} - 50 \text{ nm} - 80 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$ ).

Características de adquisición de las imágenes SEM: distancia de trabajo  $WD = 8 \text{ mm}$ , voltaje de alta tensión de electrones  $EHT = 10,00 \text{ kV}$  y tensión de aceleración  $ESB \text{ Grid} = 800 \text{ V}$ .

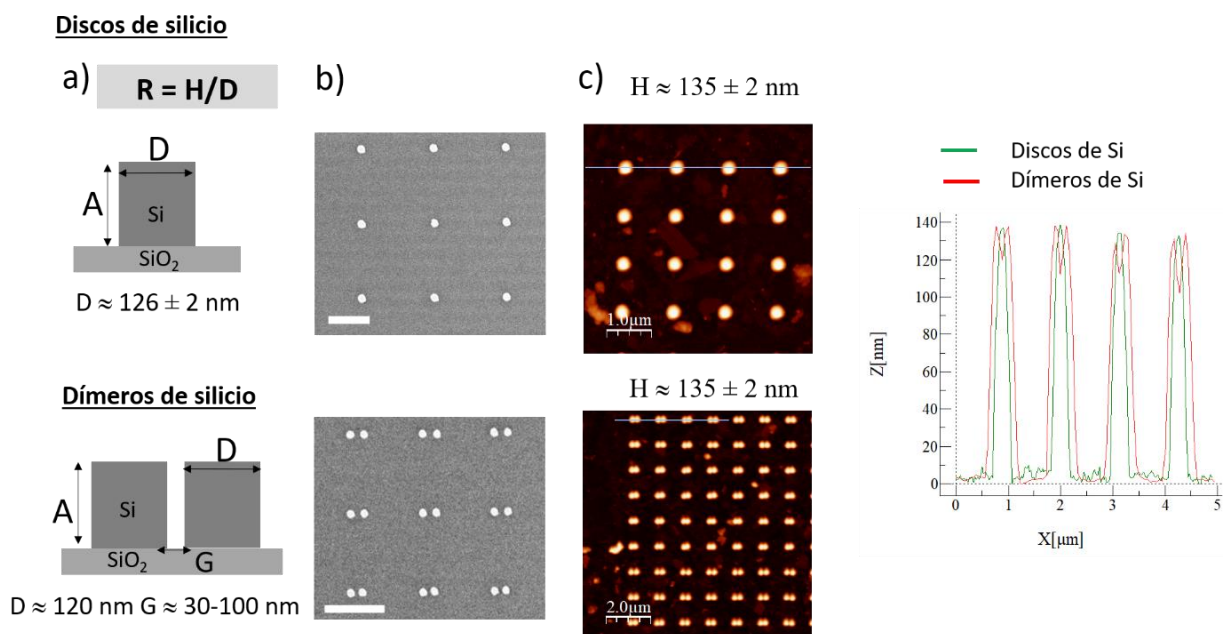


Figura 36. Diseño de sustrato *SERS 2*. a) Esquema y dimensiones de los discos de silicio individuales (arriba) y los dímeros de silicio (abajo). b) Imágenes SEM de las nanoestructuras de Si nanopatrónadas. La barra de escala corresponde a  $600 \text{ nm}$  (arriba),  $1 \mu\text{m}$  (abajo). c) Imágenes AFM de discos de Si y dímeros de Si con los correspondientes perfiles de altura.

## 3. ESTUDIO DE LA VIABILIDAD FUNCIONAL DE LOS SUSTRATOS SER (2) CON $\text{MoS}_2$

Con el mismo objetivo de comprobar el funcionamiento de los sustratos SERS, se deposita  $\text{MoS}_2$  químicamente exfoliado mediante *Sping Coating*. Se utilizan las mismas técnicas de caracterización (Raman, AFM y SEM). Previamente a la deposición de  $\text{MoS}_2$  se realiza un corte en la muestra ya que posteriormente, en la tercera parte del estudio experimental, se funcionalizan parte de los sustratos con moléculas pequeñas. Por tanto, esta sección de caracterización funcional de sustratos SERS con  $\text{MoS}_2$  se realizará en las submuestras B.i y B.ii (ver Figura 37).

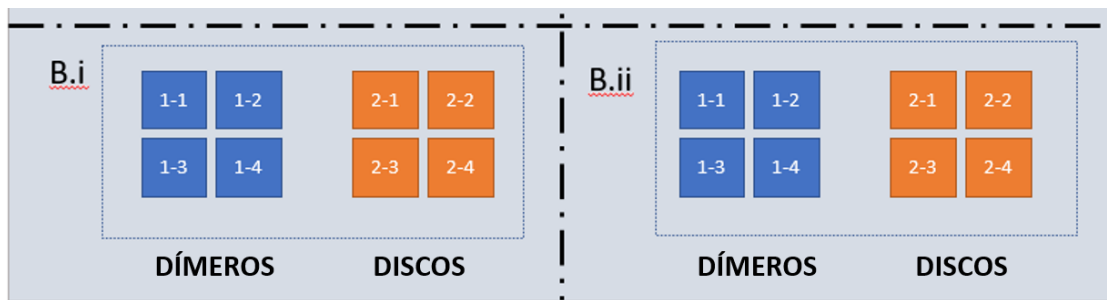


Figura 37. Sección de las nanoestructuras con la que se realiza el estudio experimental de la viabilidad funcional de los sustratos SERS con  $\text{MoS}_2$  depositado.

Dado que uno de los objetivos es calcular el gap con mejor comportamiento, se decide presentar primero las medidas de los discos y finalmente las medidas de los dímeros con distintos gaps.

### Discos individuales de silicio

En primer lugar, se procede al análisis de los discos. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se localiza un copo de  $\text{MoS}_2$  depositado en los nanodiscos de silicio y se procede a su caracterización. Mediante el MO Zeiss integrado en el espectrómetro Raman, se localiza con una magnificación de  $100\times$  la nanolámina bajo estudio. Posteriormente, se realiza para cada disco una imagen Raman.

Características de adquisición de las imágenes SEM: distancia de trabajo  $WD=2.1\text{mm}$ , con un voltaje de alta tensión de electrones  $EHT=1,00\text{ kV}$  y con una tensión de aceleración  $ESB\ Grid=800\text{V}$ .

Características de adquisición de las imágenes Raman:  $\lambda=532\text{ nm}$ , magnificación  $100\times$ ,  $9\ \mu\text{m}$ , 300 puntos, tiempo de integración  $0,1\text{s}$  y  $P=5\text{ mW}$ ,  $G=1800\text{ g/mm}$ .

En la Figura 38 se muestra la imagen de MO con los discos a caracterizar señalados y las imágenes SEM y Raman correspondientes. En la imagen Raman se observa que existe efecto SERS en los nanodiscos de silicio ya que la señal del pico característico  $A_{1g}$  situado en  $405\text{ cm}^{-1}$  es más intensa cuando el  $\text{MoS}_2$  se encuentra depositado sobre las nanoestructuras que si se encuentra sobre el sustrato planar de silicio **demostrando el comportamiento SERS de los discos**.

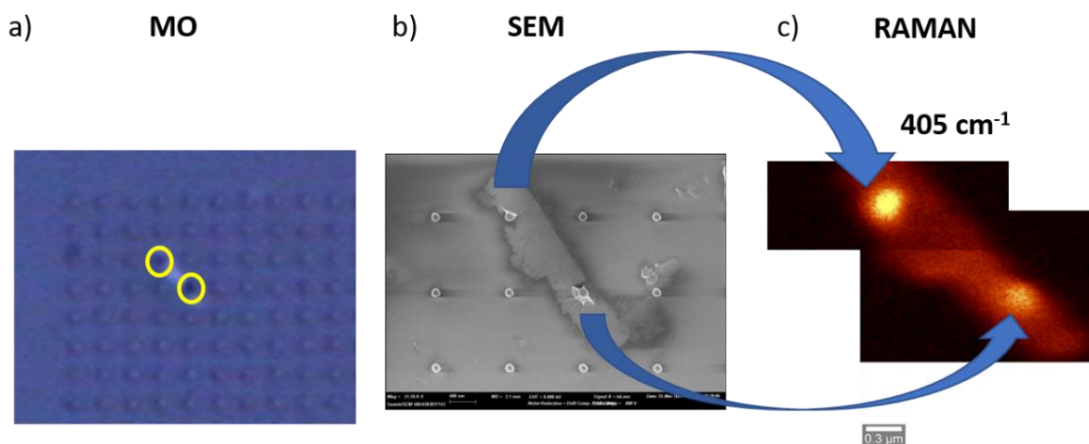


Figura 38. Caracterización estructural y funcional de los nanodiscos de silicio 2. a) Imagen de Microscopía óptica. Los círculos amarillos indican los discos de silicio en los cuales se realiza la caracterización. b) Imagen SEM en la que se muestra el copo de  $\text{MoS}_2$  depositado sobre los discos de silicio. c) Imagen Raman del pico  $A_{1g}$  situado en  $405\text{ cm}^{-1}$ .

Con la finalidad de cuantificar el efecto SERS, se realiza un análisis *Line Scan* (una línea de espectros puntuales) para calcular el espectro Raman a lo largo de toda la línea del copo de MoS<sub>2</sub> que abarca las dos nanoestructuras. En la Figura 39, el primer espectro indicado con el color rojo corresponde al MoS<sub>2</sub> situado en el disco de silicio de la parte superior. El espectro azul corresponde al MoS<sub>2</sub> sobre el sustrato planar, es decir, fuera de la nanoestructura. Por último, el espectro verde corresponde al MoS<sub>2</sub> situado en el disco de silicio de la parte inferior. Tras el análisis del espectro Raman obtenido, se concluye que hay efecto SERS en las nanoestructuras de silicio ya que existe un aumento de la señal Raman en los discos respecto al sustrato planar de silicio. En concreto, se experimenta una mejora Raman del **385%**.

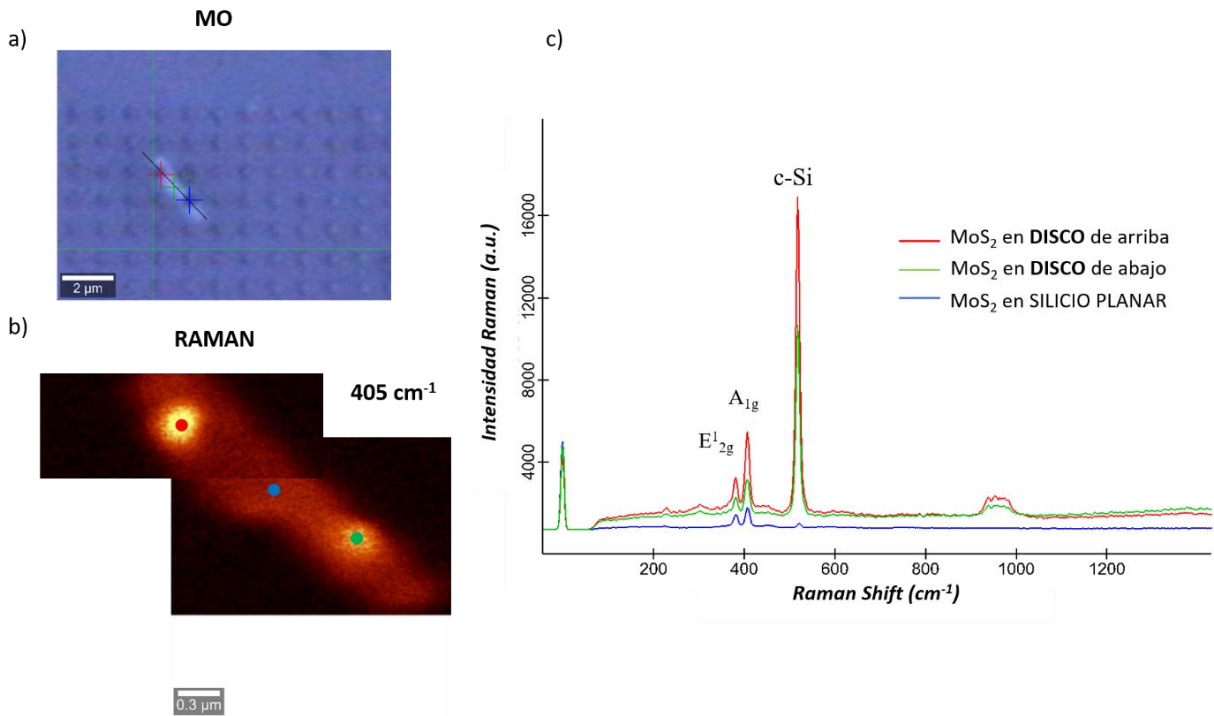


Figura 39. a) Imagen de Microscopía óptica en la cual se indican las zonas a caracterizar mediante cruces rojas, verdes y azules. b) Imagen Raman del pico A<sub>1g</sub> (405 cm<sup>-1</sup>) con puntos de colores indicando el lugar en el que se va a realizar Line Scan para su caracterización funcional. c) Espectro Raman del Line Scan de los tres puntos bajo estudio. Cada color corresponde con las marcas realizadas mediante cruces y puntos.

Por último, para completar el análisis de las nanoestructuras, se procede a la caracterización estructural mediante AFM con la finalidad de calcular el grosor medio de las nanoláminas de MoS<sub>2</sub>. En primer lugar, se realiza AFM sobre los discos de silicio caracterizados anteriormente mediante MO, SEM, y Raman. Posteriormente, se calculan los perfiles de altura para saber cuál es el grosor del copo depositado sobre los nanodiscos de silicio con AFM. Como se muestra en la Figura 40a, los perfiles de altura indican la presencia de MoS<sub>2</sub> depositado sobre los discos. Para saber la altura media del copo de MoS<sub>2</sub> con mayor precisión, se realiza un histograma de alturas de este. Los resultados indican que el grosor medio del MoS<sub>2</sub> es de aproximadamente 12 nm (ver Figura 40b). La Figura 41 muestra la Topografía 3D de los discos anteriormente caracterizados con MoS<sub>2</sub> depositado.

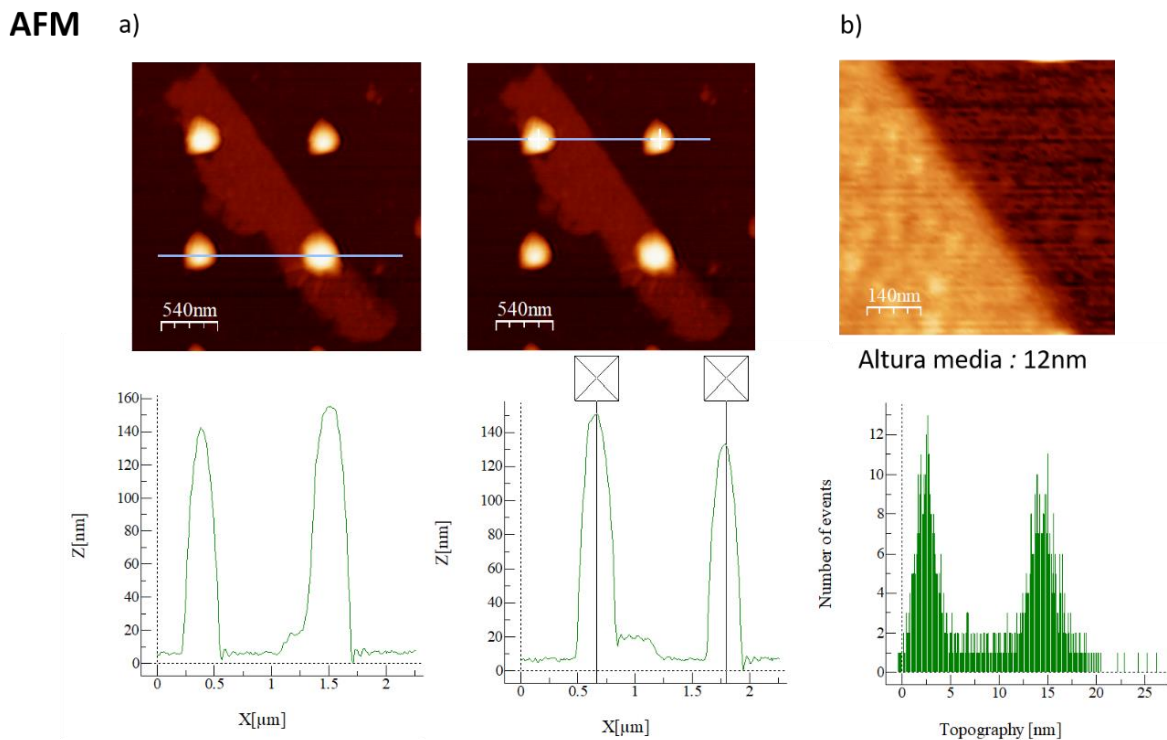


Figura 40. Caracterización estructural AFM. a) En la parte superior se muestran las imágenes AFM. Las líneas marcadas indican el lugar en el cual se han realizado los perfiles de altura correspondientes situados en la parte inferior. b) Imagen AFM ampliada con el correspondiente histograma el cual indica la altura media del copo (12 nm).

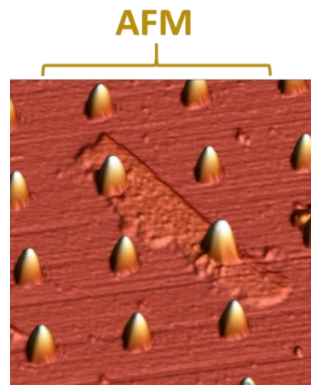


Figura 41. Imagen AFM 3D de topografía 5x5 μm

### Dímeros de silicio

Los dímeros de silicio han sido diseñados con diferentes dimensiones de gap (30 nm, 50 nm, 80 nm, 100 nm) con el objetivo de realizar un estudio que indique las dimensiones ideales para concentrar el campo electromagnético y por consiguiente optimizar el efecto SERS. En la Figura 42 se muestra una imagen de MO de una parte de la matriz de nanodímeros de silicio fabricada. Los recuadros de colores indican los dímeros y sus correspondientes gaps objeto de estudio. Antes de comenzar con el análisis de los gaps, en la Figura 43 se muestra una caracterización general de la matriz de dímeros mediante las técnicas de SEM, AFM y Raman. En las imágenes SEM y AFM se observa la presencia de MoS<sub>2</sub> distribuido en toda la matriz. Sin embargo, en la imagen Raman del pico en 405 cm<sup>-1</sup> del MoS<sub>2</sub>, se evidencia el aumento de la señal en determinados nanodímeros de silicio. Para

conocer el comportamiento de los dímeros en función del gap, se realiza un estudio individual para cada gap.

Características de adquisición de las imágenes SEM: distancia de trabajo  $WD = 2.1mm$ , voltaje de alta tensión de electrones  $EHT = 1,00 kV$  y tensión de aceleración  $ESB Grid = 800V$ .

Características de adquisición de las imágenes Raman:  $\lambda = 532 nm$ , magnificación  $100x$ ,  $9 \mu m$ , 300 puntos, tiempo de integración  $0,1s$  y  $P = 5 mW$ ,  $G = 1800 g/mm$ .

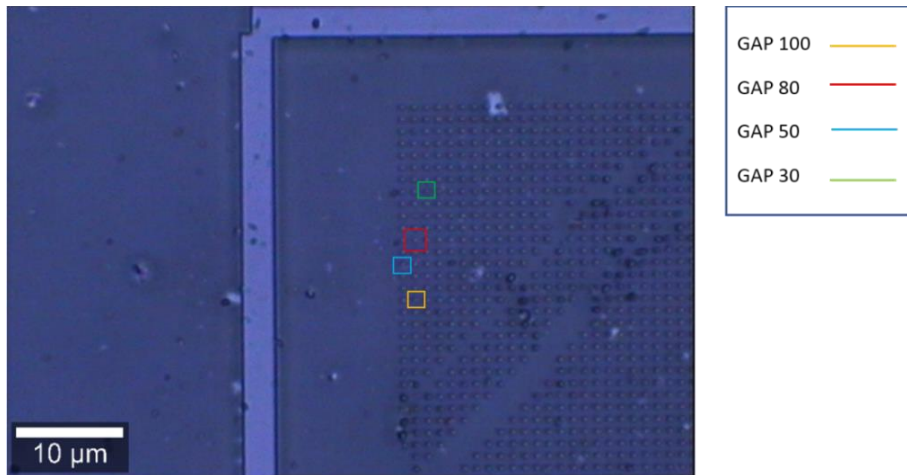


Figura 42. Imagen de Microscopía Óptica 100x con los dímeros de silicio a caracterizar señalados con diferentes recuadros de colores, indicando el gap correspondiente. \*Los defectos que se observan en la matriz de dímeros fueron causados por accidente en una medida de caracterización, pero se ha comprobado que no influye en los resultados.

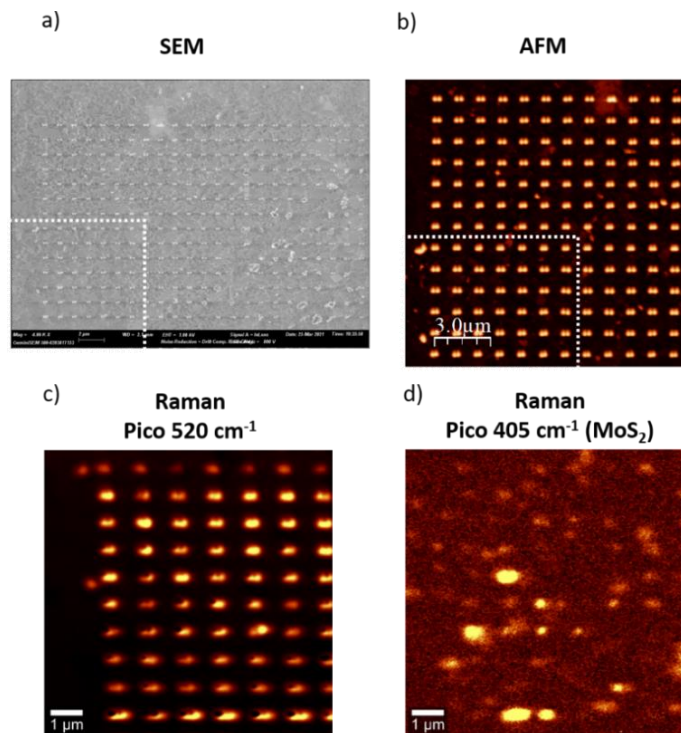


Figura 43. Caracterización estructural y funcional de los nanodímeros de silicio 2. a) Imagen SEM. b) Imagen AFM. El recuadro discontinuo indica la ubicación en la cual se realizan las imágenes Raman inferiores. c) Imagen Raman del pico del *c*-Si en  $521 cm^{-1}$ . d) Imagen Raman del pico  $405 cm^{-1}$  del  $MoS_2$ .

A continuación, se procede al análisis de la señal Raman de los gaps de los dímeros. La Figura 44 muestra las imágenes SEM y Raman para cada uno de los gaps. En las imágenes SEM se ve con claridad las nanoláminas de MoS<sub>2</sub> depositadas sobre los dímeros y alrededor del sustrato de silicio planar. Sin embargo, la señal Raman es más intensa cuando el material se sitúa encima de las nanoestructuras, afirmando la presencia del efecto SERS realizado por las nanoestructuras. Para cuantificar el aumento de la señal Raman, se realizan los espectros Raman correspondientes para cada gap (ver Figura 45). Observando los picos característicos del MoS<sub>2</sub> (E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>1g</sub>), los resultados indican que el gap de 80 nm presenta la mayor mejora de la señal Raman. Respecto al resto de gaps (30 nm, 50 nm, 100nm) no hay diferencias significativas. Se ha observado que el efecto de la temperatura es mayor para los dímeros de menor gap (30 y 50 nm). Este análisis se realiza comprobando cómo se desplaza (o incluso se desdobra) el pico del c-Si (520 cm<sup>-1</sup>). Sin embargo, sabemos por las simulaciones que, a medida que aumenta el gap, disminuye la intensidad del campo eléctrico confinado. La hipótesis de partida es que los dímeros de gap 80 nm concentran suficientemente el campo como para producir efecto SERS significativo, a la vez que el efecto de la temperatura disminuye con respecto a los dímeros de gaps más pequeños.

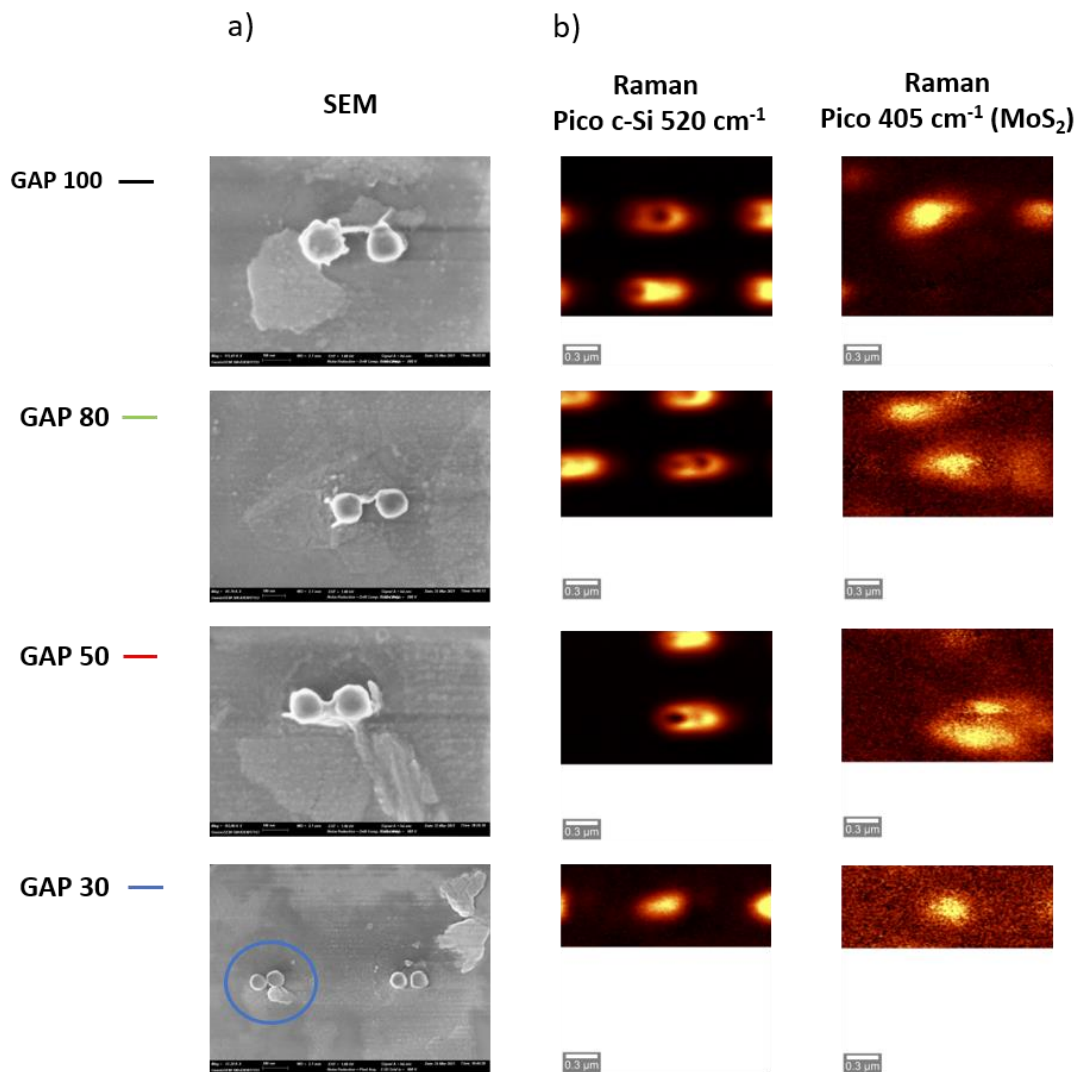


Figura 44. Caracterización de los dímeros de silicio con diferentes gaps. a) Imagen SEM. b) Imagen Raman del pico del c-Si situado en 520 cm<sup>-1</sup> (izquierda) y del pico característico A<sub>1g</sub> del MoS<sub>2</sub> situado en 405 cm<sup>-1</sup>.

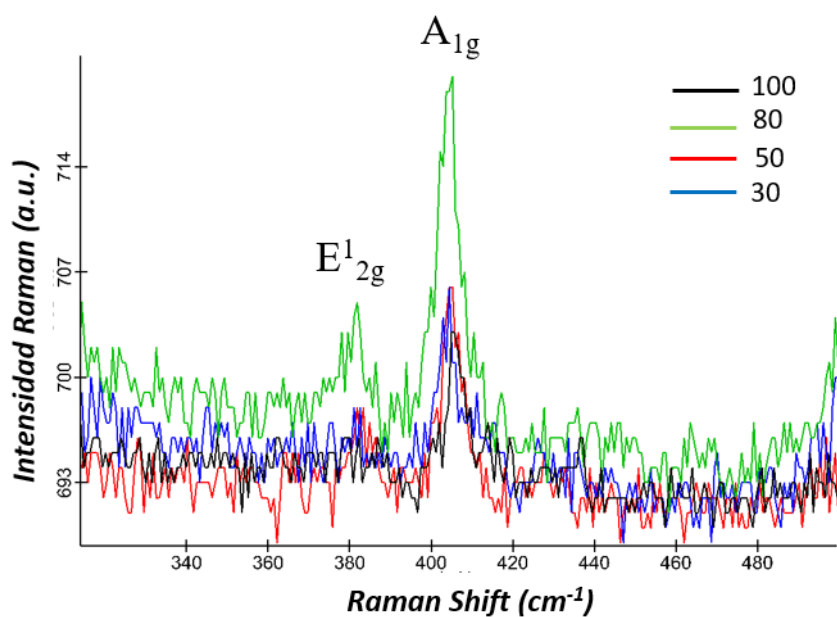


Figura 45. Espectro Raman comparativo de los distintos gaps de los nuevos dímeros de silicio fabricados.

Para calcular la mejora Raman del MoS<sub>2</sub>, se escoge un dímerno con gap 80, ya que es el que mejor comportamiento presenta, y se compara con el sustrato planar de silicio (Figura 46). La mejora SERS es del **105 %** en dímeros con gap 80 nm.

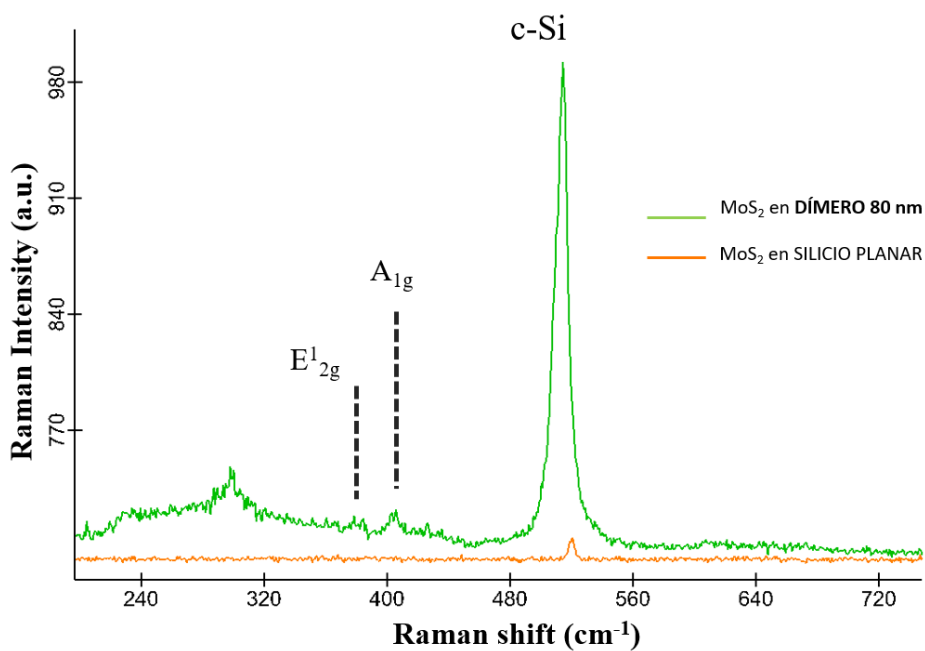


Figura 46. Espectro Raman del MoS<sub>2</sub> depositado sobre un dímerno de gap 80 nm y en el sustrato planar de silicio

A continuación, se procede a la explicación de los resultados obtenidos del estudio de caracterización de las nanoestructuras de silicio:

En base a la literatura, se sabe que la intensidad Raman es proporcional al módulo del campo eléctrico al cuadrado (ver Ecuación 3).<sup>14</sup> Por ello, se realizan las simulaciones CST, para estudiar de manera teórica el confinamiento del campo eléctrico en las nanoestructuras de silicio. Respecto a los dímeros, los resultados de las simulaciones indican que a menor gap mayor concentración del campo eléctrico. Sin embargo, de manera experimental no ocurre lo mismo. La explicación principal reside en el hecho de que tanto la ecuación de la intensidad como las simulaciones, no tienen en cuenta el efecto térmico inducido por la potencia del láser, que disminuye el efecto SERS. Los resultados parecen indicar que, a mayor confinamiento del campo, los efectos térmicos causados son más significativos. Este razonamiento indica por qué experimentalmente el gap de 80 nm presenta una mejora Raman superior al gap de 30 nm (Figura 47). Respecto a la comparación de discos y dímeros, se aplica el mismo razonamiento. Teóricamente, la concentración del campo eléctrico, y por consiguiente la intensidad de la señal Raman, es mayor en dímeros. Sin embargo, los efectos térmicos son mayores. Por ello, los discos presentan mejor comportamiento SERS.

$$I \propto |E|^2$$

Ecuación 3. Intensidad Raman

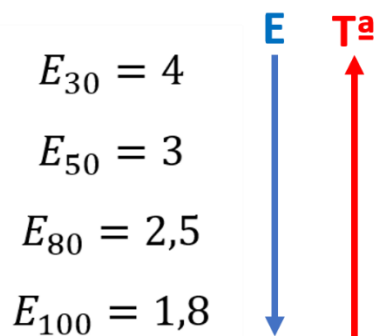


Figura 47. Relación entre el confinamiento del campo eléctrico (E) y la temperatura (Tª) para distintos gaps.

#### 4. MEDIDAS DE ESTRÉS EN VARIAS CAPAS DE MoS<sub>2</sub>

Se han calculado medidas de deformación en algunas capas de MoS<sub>2</sub>. Se sabe gracias a la literatura que las monocapas de materiales TMD (dicalcogenuros de metales de transición) pueden sufrir estrés cuando se depositan sobre nanoestructuras. El estrés se puede medir con Raman: la deformación por tracción provoca un desplazamiento *red shift* (hacia la izquierda) en los espectros Raman y la deformación por compresión produce un desplazamiento *blue shift* (hacia la derecha) en la señal Raman. En concreto, para MoS<sub>2</sub> se ha informado de que el pico E<sup>1</sup><sub>2g</sub> se puede dividir en dos picos debido a la tensión soportada (Figura 48). Cuando el pico E<sup>1</sup><sub>2g</sub> se desdobra en dos picos, al pico de la derecha se les denomina E<sup>+</sup> y al de la izquierda E<sup>-</sup>. El pico A<sub>1g</sub> también puede sufrir un ligero desplazamiento. En este caso se le denomina A<sup>'</sup><sub>1</sub>.<sup>35</sup>



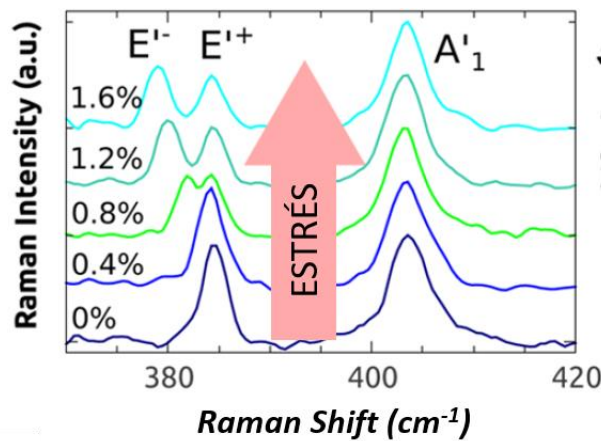


Figura 48. Espectro Raman en el que se muestra la relación proporcional entre el estrés al que se somete el MoS<sub>2</sub> y el desplazamiento del pico E<sup>1</sup><sub>2g</sub>. Al alcanzar un cierto % de estrés, se observa el desdoblamiento del pico E<sup>1</sup><sub>2g</sub>. Imagen adaptada de (35)

Para comprender cómo los TMDC pueden experimentar estrés a tracción y a compresión al ser depositados en nanoestructuras, se ha realizado una esquematización de dos posibles ubicaciones en la que el copo de MoS<sub>2</sub> sufre estrés (Figura 49). El estrés a tracción es probable que aparezca en los bordes de las nanoestructuras, por ejemplo. El estrés a compresión puede producirse en el gap de los dímeros ya que presiona el material.

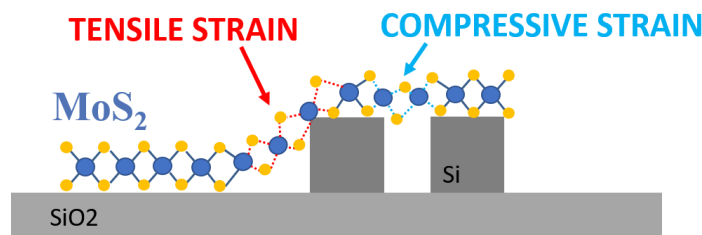


Figura 49. Esquematización del estrés a tracción (red shift) y a compresión (blue shift) del MoS<sub>2</sub> depositado sobre nanoestructuras.

De esta forma, se ha caracterizado el estrés sufrido por las capas finas de MoS<sub>2</sub> dispersas aleatoriamente en discos y dímeros, midiendo el desplazamiento *red shift* y *blue shift* del modo de vibración plano (E<sup>1</sup><sub>2g</sub>) del MoS<sub>2</sub> como se puede ver en las gráficas de la Figura 50. Para ello, se ha localizado mediante imagen SEM nanoestructuras con láminas de MoS<sub>2</sub> sobre ellas. Posteriormente, mediante espectroscopía Raman se han extraído los espectros para visualizar el desplazamiento del pico E<sup>1</sup><sub>2g</sub> del MoS<sub>2</sub> debido al estrés. Mediante deconvolución lorentziana, se ha calculado el desdoblamiento del pico E<sup>1</sup><sub>2g</sub>. Por tanto, tras este análisis se evidencia la presencia de estrés incluso en bicapas de MoS<sub>2</sub> depositado sobre las nanoestructuras. Es importante considerar la presencia de estrés ya que puede modificar las propiedades eléctricas y ópticas de este tipo de nanomateriales.

Características de adquisición de las imágenes Raman  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , magnificación 100x, 9  $\mu\text{m}$ , 300 puntos, tiempo de integración 0,1s y  $P = 5 \text{ mW}$ ,  $G = 1800 \text{ g/mm}$ .

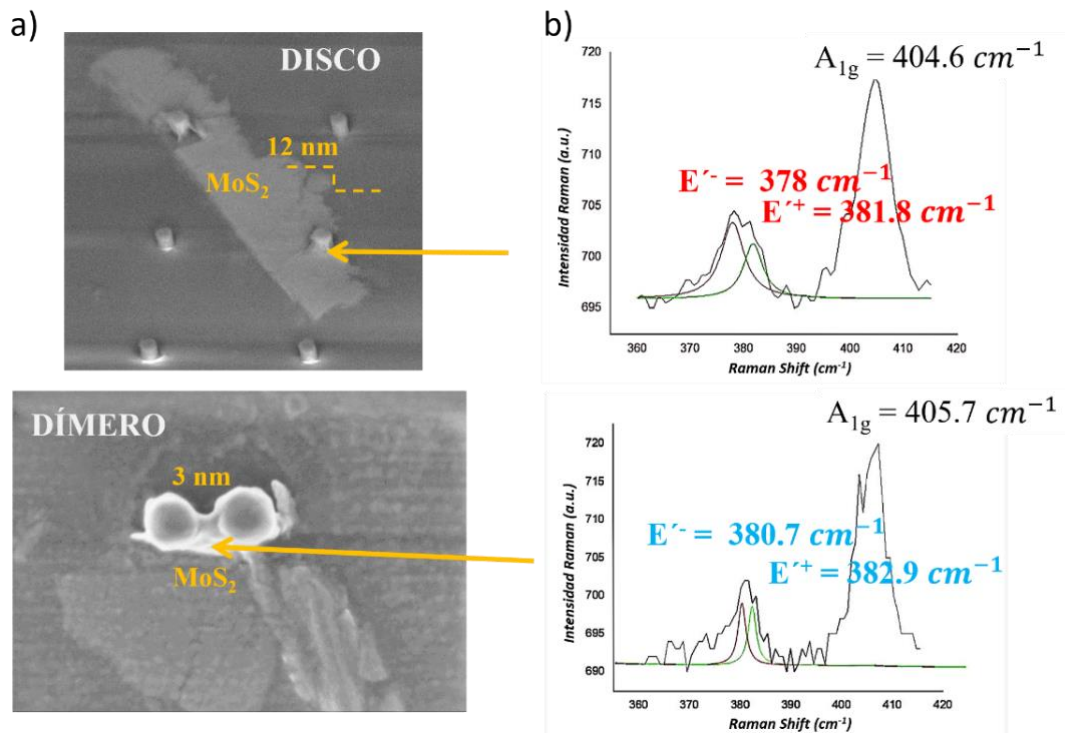


Figura 50. Medidas de deformación del MoS<sub>2</sub> en discos (arriba) y dímeros (abajo) de silicio. a) Imágenes SEM. b) Espectro Raman correspondiente al MoS<sub>2</sub> marcado con flecha amarilla.

## 5. COMPARACIÓN FUNCIONAL DE LOS SUSTRATOS SERS 1 Y 2

Por último, para concluir el desarrollo experimental de la segunda parte del plan de trabajo, se realiza un estudio de optimización de los sustratos SERS. Para ello, se comparan los primeros sustratos SERS de la Parte 1, los cuales presentan una relación de aspecto  $R = 1,3$ , con los nuevos sustratos fabricados de la Parte 2 con relación de aspecto  $R = 1,1$ .

Las medidas Raman realizadas presentan las mismas condiciones en ambos sustratos y se han realizado en copos de MoS<sub>2</sub> con 4L de espesor depositado en las nanoestructuras.

Características de adquisición de las imágenes Raman  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , magnificación  $100\times$ ,  $9 \mu\text{m}$ ,  $300 \text{ puntos}$ , tiempo de integración  $0,1\text{s}$  y  $P = 5 \text{ mW}$ ,  $G = 1800 \text{ g/mm}$ .

En la Figura 51 se muestran las medidas Raman experimentales para discos y dímeros con relaciones de aspecto de 1,1 y 1,3. Como se puede observar en los gráficos de dispersión Raman, los discos con relación de aspecto 1,3, es decir, los primeros sustratos fabricados en la Parte 1, presentan un rendimiento mucho mayor. Respecto los dímeros, las dos relaciones de aspecto experimentan resultados similares.

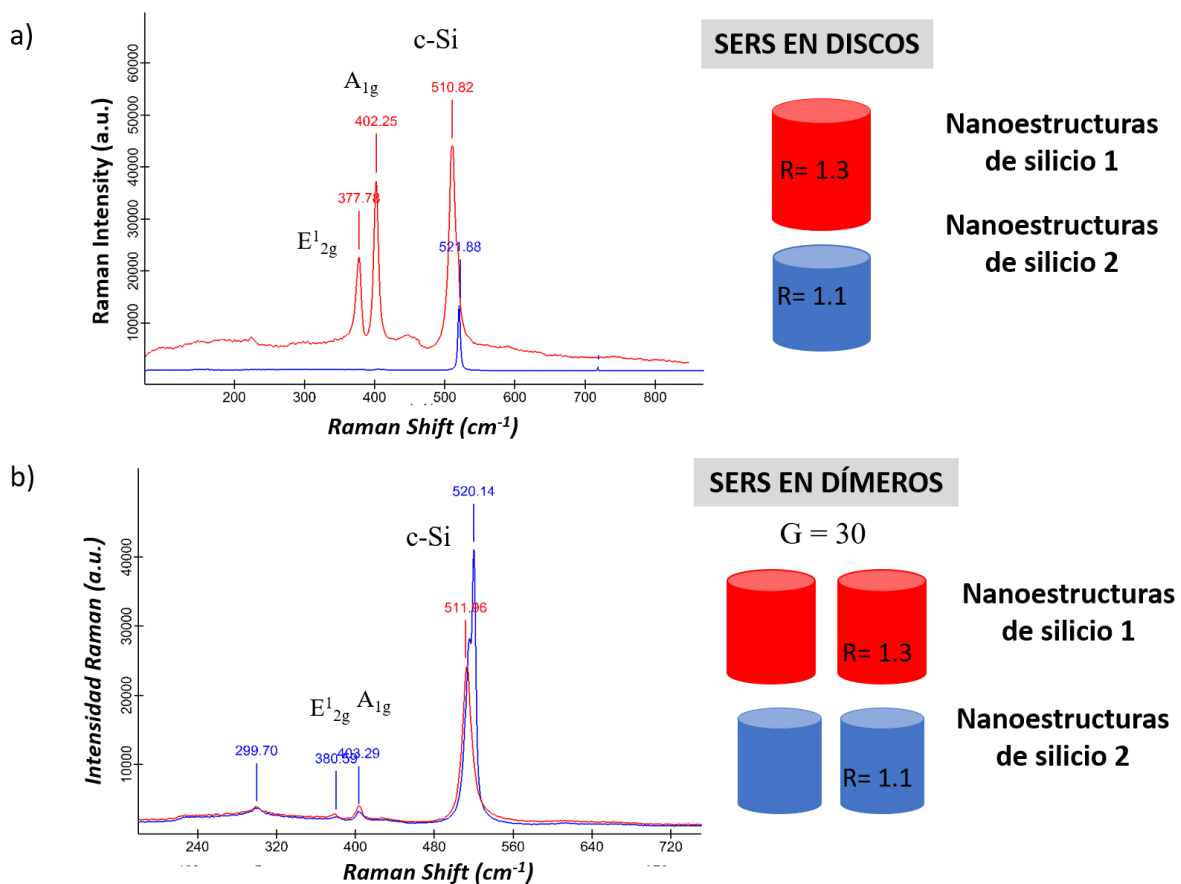


Figura 51. Comparación de la señal Raman para nanoestructuras de silicio con aspect ratio 1.3 y 1.1

### PARTE 3

La última parte del desarrollo experimental del presente trabajo presenta los siguientes objetivos:

**O7:** Estudio de la **viabilidad** funcional de las nanoestructuras de silicio 2 tras la funcionalización de la superficie de silicio mediante APTES SAM

**O8:** Estudio de la influencia de la **polarización** de las nanoestructuras de silicio 2 funcionalizadas con APTES SAM

En este estudio, se trabaja con las submuestras Ai y Aii en las cuales se mide la dependencia de la polarización Raman y la mejora de la señal Raman de las nanoestructuras de Si fabricadas en la Parte 2, a través de la funcionalización con moléculas pequeñas como APTES (ver Figura 52).

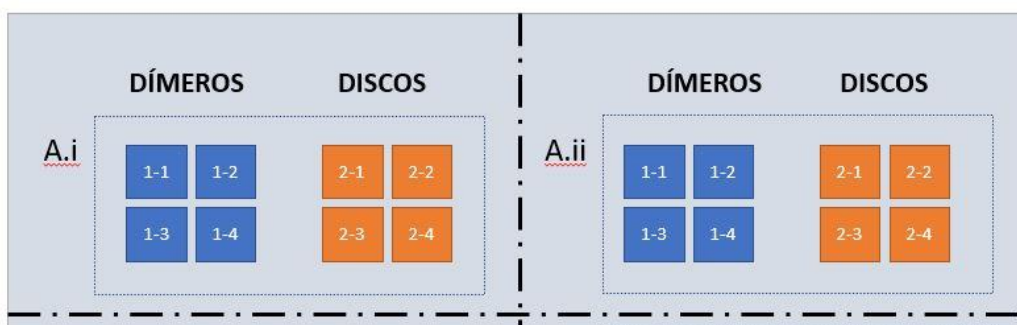


Figura 52. Sección de las nanoestructuras con la que se realiza el estudio experimental de la viabilidad funcional de los sustratos SERS con APTES.

Además, la muestra de la figura anterior fue dividida en dos para aplicarle diferentes condiciones previas a la deposición de APTES. La finalidad de aplicar distintas condiciones es estudiar cómo influye en la funcionalización de los sustratos:

- **Muestra A.i:** Tratamiento con plasma de oxígeno para la limpieza y activación de la superficie de silicio. Posteriormente se realiza la funcionalización con APTES SAM.
- **Muestra A.ii:** No se aplica el tratamiento de plasma de oxígeno, se realiza de forma directa la funcionalización con APTES SAM.

En primer lugar, se realiza la caracterización únicamente en los discos de silicio de la muestra A.i, ya que se ha comprobado que es el formato de nanoestructura que mejor comportamiento SERS presenta. Posteriormente, se lleva a cabo un estudio de polarización en los dímeros de la muestra A.ii.

#### 1. CARACTERIZACIÓN MUESTRA A.I

Para finalizar con la viabilidad funcional de las nanoestructuras, se procede a estudiar discos de silicio con APTES SAM. Al realizar el tratamiento con plasma de oxígeno se consiguen monocapas de APTES con 1 nm de grosor. Con estas características no se puede detectar APTES con espectroscopia Raman convencional en sustratos planares ya que presenta unas dimensiones demasiado pequeñas.

La Figura 53 muestra una imagen de microscopía óptica y las imágenes Raman del silicio y de los picos característicos de APTES. Los resultados indican que el APTES solo se detecta cuando se encuentra depositado sobre las nanoestructuras. Para cuantificar la mejora Raman, se analiza el espectro Raman de APTES en sustrato planar y APTES sobre los discos. Se obtiene una mejora SERS del **105%** (Figura

54). Por tanto, este estudio demuestra que los sustratos SERS basados en dímeros y discos de silicio consiguen aumentar la señal Raman de pequeñas biomoléculas como es el caso del APTES.

Características de adquisición de las imágenes Raman  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , magnificación  $100\times$ ,  $9 \mu\text{m}$ ,  $300 \text{ puntos}$ , tiempo de integración  $0,1\text{s}$  y  $P = 5 \text{ mW}$ ,  $G = 600 \text{ g/mm}$ .

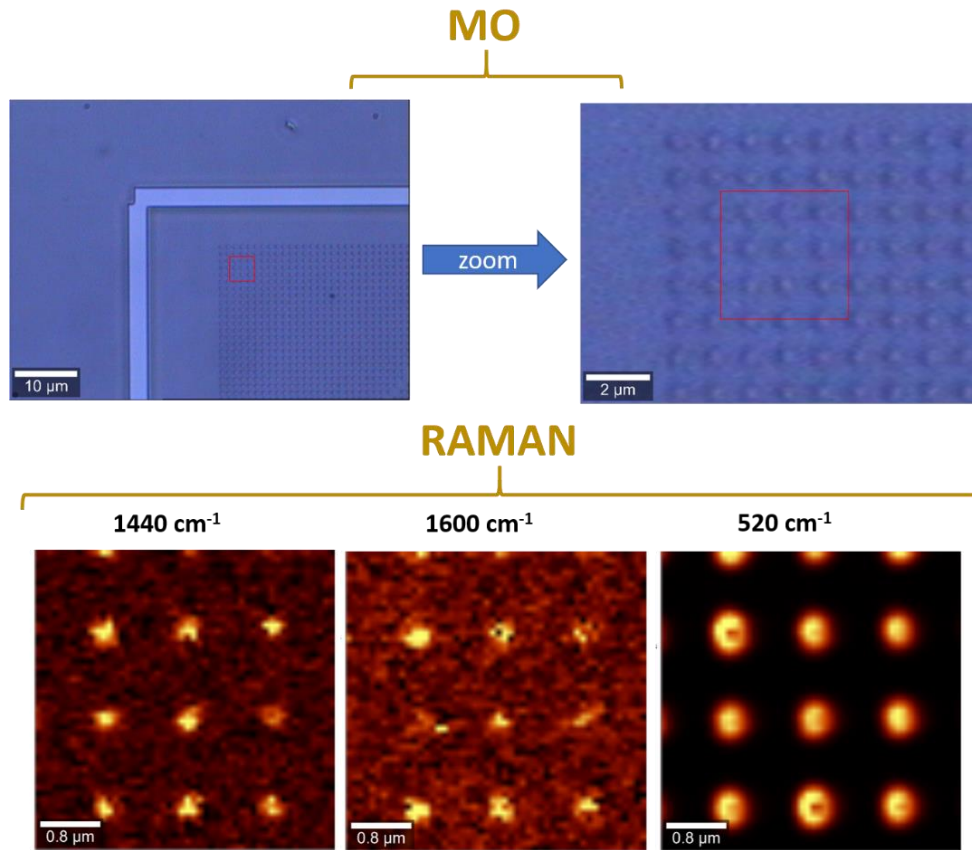


Figura 53. Caracterización de los discos de silicio con APTES SAM 1 nm. Imagen de MO (arriba) y Raman (abajo).

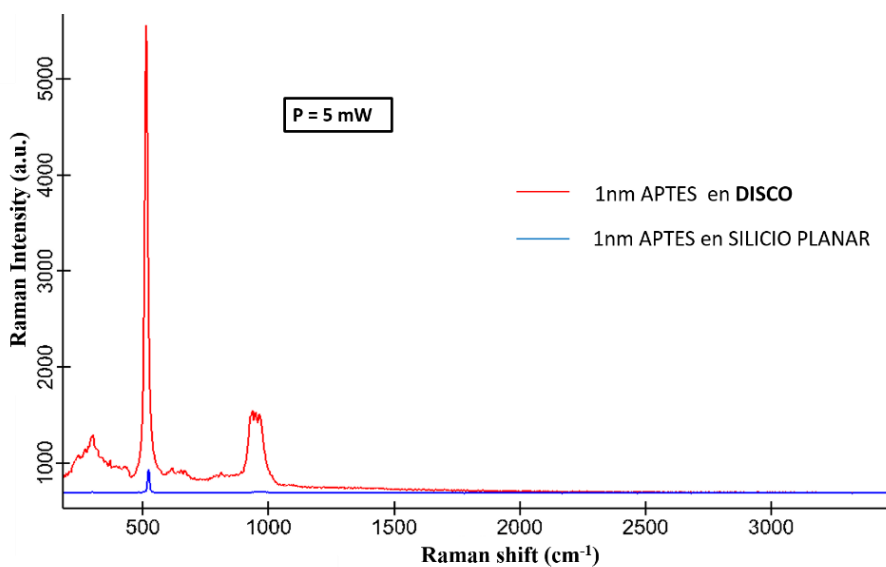


Figura 54. Espectro Raman de APTES monocapa en nanoestructura y en sustrato de silicio planar.

## 2. ESTUDIOS DE POLARIZACIÓN MUESTRA A.II

Para la realización del estudio de polarización de los dímeros de silicio, se procede a la instalación del *Kit de Polarización del microscopio WITec*.

Se llevan a cabo nuevas simulaciones CST para estudiar el confinamiento del campo electromagnético en función de la polarización. Se simulan dímeros de silicio con gap  $30\text{ nm}$  para observar la localización del *hot spot* o confinamiento del campo EM. En este caso, como las dimensiones del APTES son mucho más pequeñas que las de  $\text{MoS}_2$ , no hay duda de que se introduzca en el gap de  $30\text{ nm}$ , el cual presenta mayor confinamiento del campo, pero efectos térmicos más significativos. En la Figura 55 se muestra una comparación del comportamiento de los nanodímeros para luz polarizada en X y luz polarizada en Y. El campo electromagnético en X se concentra entre los nanodiscos de silicio con un valor máximo de aproximadamente 3,2. Sin embargo, en polarización Y el máximo confinamiento ocurre delante y detrás de los nanocilindros, y presenta un valor máximo alrededor de 1,8.

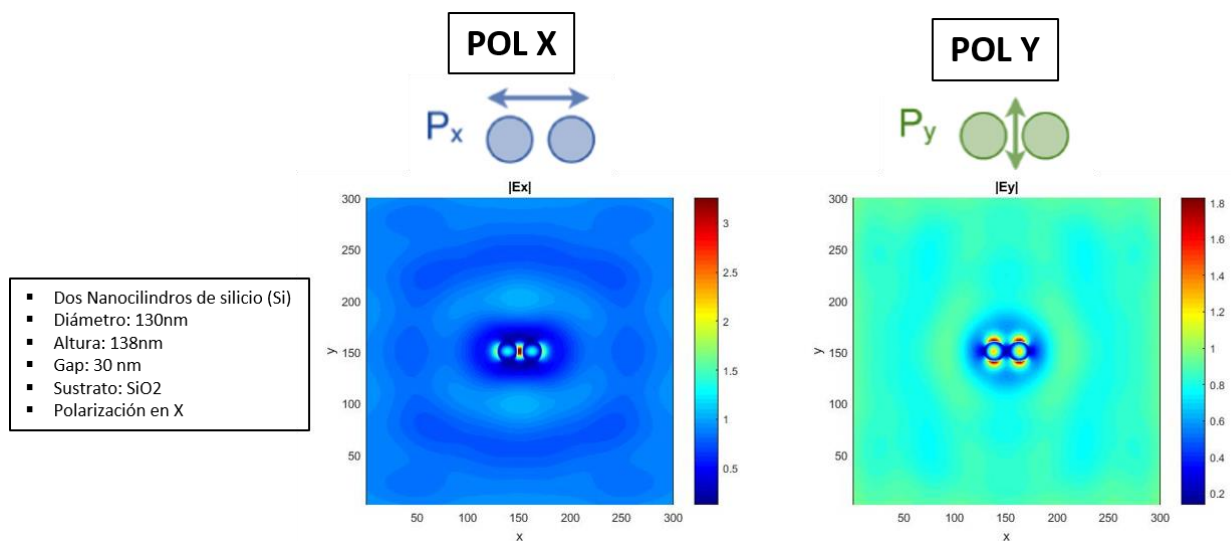


Figura 55. Simulaciones CST para la formación de HOT SPOT en los dímeros con polarización en X (izquierda) y polarización Y, perpendicular al eje del dímero (derecha).

Tras las simulaciones CST, se realiza la caracterización de los dímeros para cada polarización. Mediante MO se localiza una zona de la muestra que presente APTES. El recuadro rojo indica dónde se realizan las imágenes Raman posteriores y la línea discontinua indica el límite de la capa de APTES. Es posible observarlo puesto que, al no realizar el tratamiento previo de plasma, el APTES SAM se deposita en capas de  $10\text{ nm}$  de grosor perceptible en el MO. Mediante medidas AFM, también es posible observar las zonas que presentan APTES y se mide la altura de la capa depositada. (ver Figura 56)

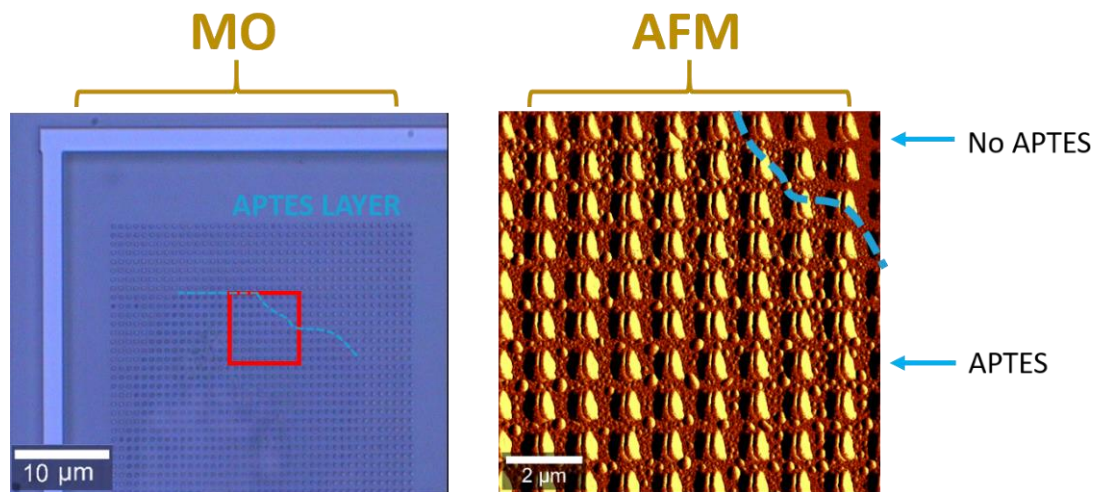


Figura 56. Caracterización estructural de los dímeros de silicio funcionalizados con 10 nm de aminopropiltriectoxisilano (APTES). a) Imagen de Microscopía Óptica (MO) 100x. b) Imagen de Topografía AFM

A continuación, se llevan a cabo las medidas Raman. Para analizar la existencia de efecto SERS, se deben estudiar los 3 picos característicos del APTES: A)  $1600\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al *Bending mode* de la Amina primaria ( $\text{NH}_2$ ). B)  $2900\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al *Stretching mode* del CH. C)  $3400\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración simétrica de  $\text{NH}_2$ . Sin embargo, se presta especial atención al pico de  $1600\text{ cm}^{-1}$  de la amina primaria, puesto que es el más representativo e intenso. En la Figura 57a se observan las imágenes Raman de dímeros de silicio con polarización X y polarización Y, las cuales indican un significativo aumento de la señal Raman del pico de  $1600\text{ cm}^{-1}$  con luz polarizada en X, en concordancia con las simulaciones CST.

Para completar el estudio sobre la influencia de la polarización, se realiza un análisis espectral comparativo de dímeros de gap  $80\text{ nm}$  funcionalizados con  $10\text{ nm}$  de APTES. Se compara el comportamiento para polarización en X, en Y, y respecto al sustrato planar. Los dímeros polarizados en X presentan una mejora de la señal mayor (ver Figura 57b). En concreto, se experimenta una mejora Raman del **115,1%**.

Características de adquisición de las imágenes Raman  $\lambda = 532\text{ nm}$ , magnificación 100x,  $9\text{ }\mu\text{m}$ , 300 puntos, tiempo de integración 0,1s y  $P = 2\text{ mW}$ ,  $G = 600\text{ g/mm}$ .

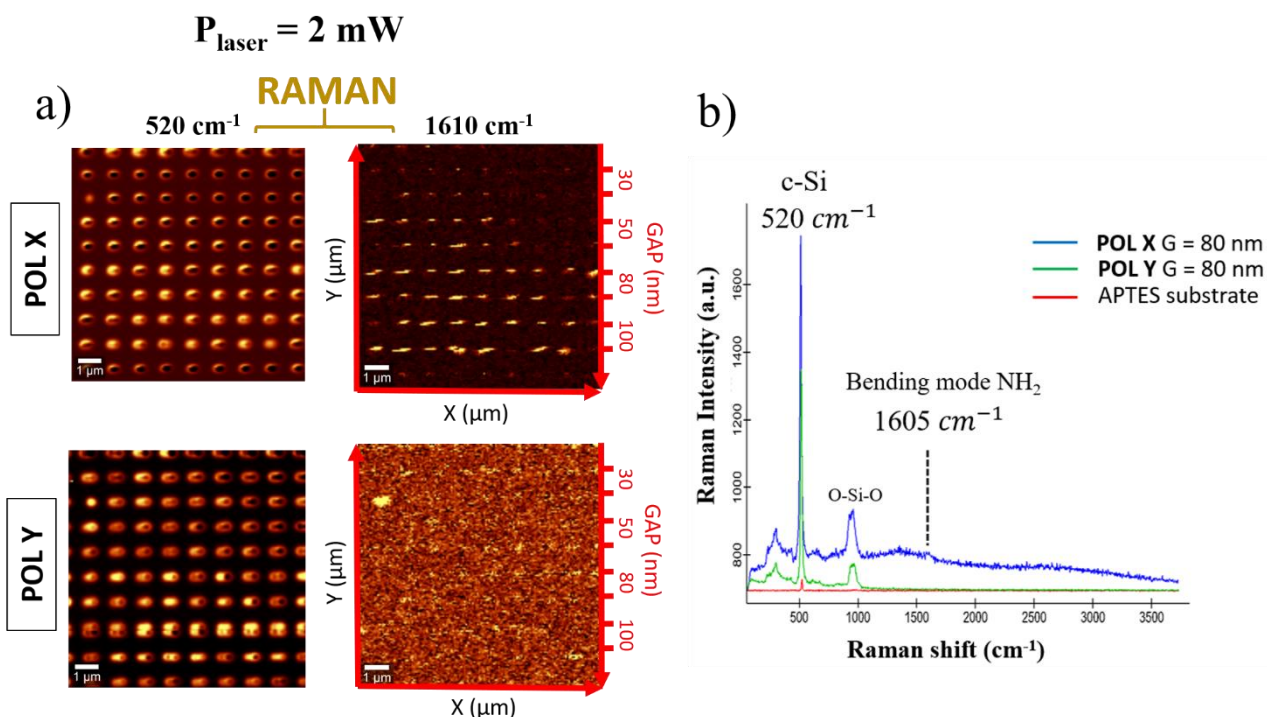


Figura 57. SERS en dímeros de silicio con 10 nm de APTES. a) Imágenes Raman del pico de c-Si y pico Bending mode de  $\text{NH}_2$ . b) Dependencia de la polarización Raman y mejora de la señal de dispersión de dímeros de Si funcionalizados con 10 nm de aminopropiltriétoxilano (APTES)

Por último, se realiza un análisis comparativo de gaps en polarización X, ya que es la polarización que mejor funciona. Seleccionando la segunda columna de dímeros, se compara el efecto SERS para cada uno de los gaps. En la Figura 58 se muestra la columna bajo análisis y los espectros correspondientes. Los resultados obtenidos indican que los dímeros con gap de 80 nm presentan el mejor comportamiento como sustrato SERS para aumentar la señal Raman del APTES. Hay que destacar que los dímeros con gap de 80 nm también son los óptimos para aumentar la señal Raman de  $\text{MoS}_2$ , de manera que se confirma la hipótesis de partida donde el efecto térmico juega un papel fundamental en el comportamiento de los dímeros.

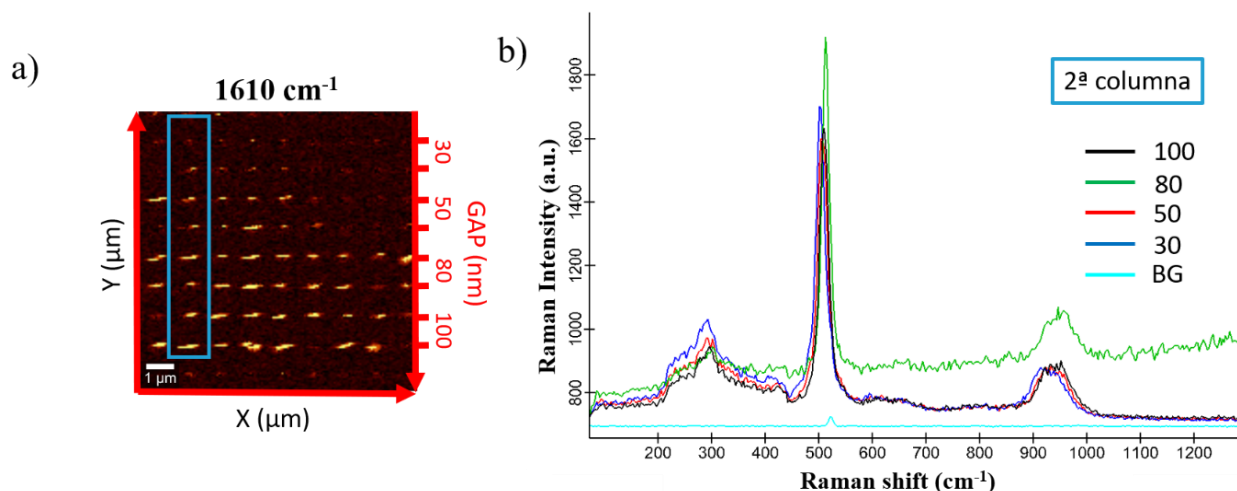


Figura 58. Análisis comparativo de distintos gaps en dímeros de Si funcionalizados con 10 nm de aminopropiltriétoxilano (APTES). a) Imagen Raman. b) Análisis espectral Raman para cada uno de los gaps.



Por último, en la Figura 59 se observa que el efecto térmico (punto negro que indica el desplazamiento del pico) es mayor conforme disminuye el gap, tal y como se ha comentado en las conclusiones de la Parte 2. Este comportamiento, explica que el gap de 80 nm sea el que experimente una mejora Raman mayor. Por otra parte, en las imágenes Raman de los diferentes picos del APTES se observa que, al disminuir el gap, disminuye la extensión de la señal Raman ya que el campo eléctrico está más localizado.

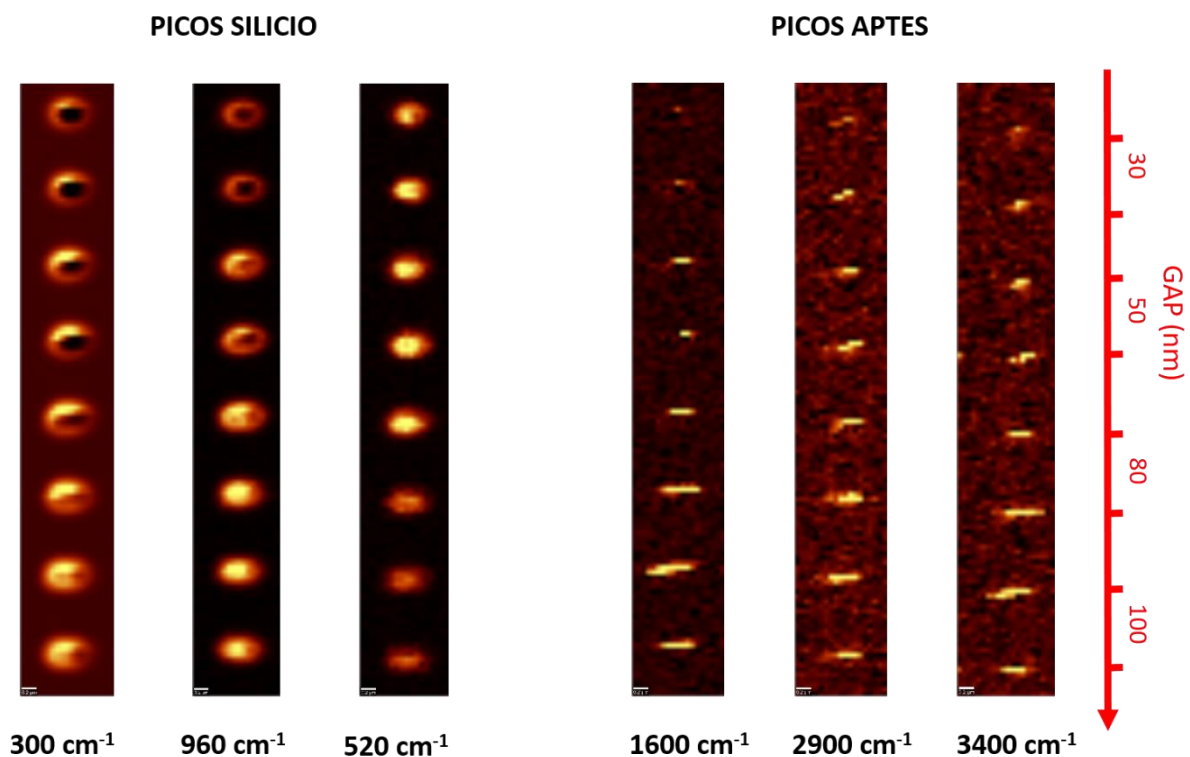


Figura 59. Efecto térmico inducido por la potencia del láser en dímeros de silicio con polarización X.

## **CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES**

A medida que se ha ido desarrollando el trabajo, se han ido extrayendo una serie de conclusiones:

Tras la consecución de la Parte 1, se ha demostrado que este tipo de sustratos dieléctricos SERS basados en discos y dímeros de silicio, tienen un alto rendimiento para aumentar la señal Raman de materiales bidimensionales, en concreto del MoS<sub>2</sub>. Adicionalmente, se comprueba que los discos y dímeros fabricados tienen dimensiones diferentes debido al proceso de fabricación, por lo que se procede a un nuevo proceso de fabricación de ambos formatos en una misma muestra. Particularmente, los discos presentan un comportamiento superior que los dímeros, al contrario de las hipótesis de partida basadas en las simulaciones con CST. La explicación se basa en que las capas de MoS<sub>2</sub> no se llegan a introducir en el gap puesto que presenta unas dimensiones demasiado pequeñas. Por ello, se diseñan nuevos dímeros con diferentes gaps. Por otra parte, gracias a los estudios realizados en potencia, se sabe que el láser puede generar efectos térmicos que modifican la funcionalidad de los sustratos, y que dichos efectos son más significativos en los dímeros y disminuyen el efecto SERS.

En el estudio experimental de la Parte 2, se ha demostrado que el gap óptimo de los dímeros para aumentar la señal Raman presenta una dimensión de 80 nm. La explicación se basa en el hecho de que, a menor gap, mayor concentración del campo eléctrico y por tanto mayor intensidad Raman. Sin embargo, también aumenta los efectos térmicos inducidos por la potencia de láser que disminuyen la señal SERS. El equilibrio entre concentración de campo y temperatura parece hallarse para los dímeros de gap 80 nm. El mismo razonamiento se aplica para explicar que los discos de silicio presenten un mejor comportamiento SERS, ya que como los efectos térmicos son menores en los discos que en los dímeros, éstos presentan mejor comportamiento SERS. Además, tras los cálculos realizados, se sabe que las nanoestructuras de silicio con una relación de aspecto de 1,3 presentan un mejor comportamiento como sustratos SERS. Para finalizar esta sección, se han realizado medidas de estrés en varias capas de MoS<sub>2</sub> demostrando que los TMDC sufren tensiones a tracción y/o compresión cuando se depositan encima de nanoestructuras, lo que puede resultar muy interesante para la modificación de las propiedades electrónicas y ópticas de estos materiales. En definitiva, esta segunda parte del estudio experimental demuestra que se puede caracterizar la mejora de la emisión de luz de pocas capas de MoS<sub>2</sub> químicamente exfoliado dispersadas sobre las nanoestructuras dieléctricas y detectar efectos de deformación inducida en las capas suspendidas de MoS<sub>2</sub> incluso para copos de varias capas de grosor (3-12 nm).

Por último, la Parte 3 del trabajo ha permitido demostrar que los sustratos dieléctricos basados en nanoestructuras de silicio son capaces de detectar incluso moléculas pequeñas como el aminopropiltriethoxisilano (APTES) que no son medibles al depositarse sobre sustratos planos. Por otra parte, los estudios de polarización indican que la mejora Raman es significativamente mayor cuando

se incide con luz polarizada en X, es decir, luz polarizada paralelamente al eje del dímero de silicio, coincidiendo con las simulaciones CST.

Finalmente, tras la consecución del presente trabajo, se ha conseguido demostrar que los sustratos SERS basados en dímeros y discos de silicio, son aptos para la mejora de la señal Raman con valores significativos. Es por ello por lo que existe viabilidad para desarrollar biosensores en chips basados en estas nanoestructuras, debido a su sencillez, bajo coste, fácil integración con otros componentes y posibilidad de identificar bajas concentraciones de prácticamente cualquier tipo de compuesto químico o biológico.

Existen múltiples aplicaciones de espectroscopía Raman en detección biológica. En la última década, la espectroscopía Raman ha demostrado ser una espectroscopía óptica no destructiva y sin etiquetas capaz de obtener imágenes de moléculas biológicas como herramienta analítica. En concreto, en el estudio realizado por Mario *et al.* (36) mediante espectroscopía Raman se ha conseguido mejorar la precisión diagnóstica del cáncer, ya que los espectros Raman pueden revelar una comprensión molecular profunda de los cambios bioquímicos en los tejidos cancerosos en comparación con los no cancerosos. Para su detección, se emplean sustratos SERS, entre los cuales se podrían utilizar las nanoestructuras de silicio desarrolladas en el presente trabajo a modo de biosensor desechable. Actualmente, existen muchas aplicaciones futuribles en las cuales se podría hacer uso de los sustratos SERS diseñados y caracterizados. Por ejemplo, en otro estudio realizado por Tunç *et al.* (37) se utiliza la especificidad de la espectroscopía Raman junto con sustratos SERS como plataforma para detectar moléculas antígeno-anticuerpo. Es por ello por lo que, la característica distintiva de las imágenes Raman empleando sustratos SERS para identificar compuestos biológicos con niveles tan bajos, es muy prometedora para utilizar esta técnica con fines de diagnóstico.

## **CAPÍTULO 5. LÍNEAS FUTURAS**

En base a los resultados obtenidos, existen nuevas líneas de investigación interesantes para desarrollar. En primer lugar, se deben llevar a cabo estudios de polarización en las nanoláminas de MoS<sub>2</sub> para observar el efecto de la orientación del mismo respecto de las nanoestructuras de silicio basadas en dímeros y discos de silicio. Con ello, se pretende estudiar qué orientación óptima del copo permite una mayor mejora de la señal Raman.

Para completar el estudio, sería conveniente analizar el efecto SERS en nanoláminas de materiales bidimensionales exfoliados por el método de *otch tape*, es decir, mediante exfoliación mecánica. Este método, a diferencia del utilizado en el presente trabajo (exfoliación química), utiliza cintas adhesivas sobre una superficie de material 2D que se pegan y despegan sucesivamente para obtener material de alta calidad estructural y tamaño de monocapa. Posteriormente, el material obtenido sería depositados mediante sellos poliméricos sobre las nanoestructuras de silicio para controlar la orientación de los copos depositados encima.

Finalmente, la línea final resultado del proceso de análisis de los sustratos SERS, sería la fabricación en masa de biosensores basados en chip de nanodímeros y nanodiscos de silicio. La fabricación de biosensores de alta especificidad, sensibilidad y calidad supone el objetivo final de todo el estudio.

## **CAPÍTULO 6. REFERENCIAS**

- 
- <sup>1</sup> Smith E, Dent G. Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach. In John Wiley & Sons, Ltd; 2004.
- <sup>2</sup> Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman LT, Itzkan I, Dasari RR, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys Rev Lett.* 1997;78(9):1667–70.
- <sup>3</sup> Campion A, Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering. *Chem Soc Rev.* 1998;27(4):241
- <sup>4</sup> Willets KA, Van Duyne RP. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu Rev Phys Chem.* 2007;58(1):267–97
- <sup>5</sup> Poumirol J-M, Paradisanos I, Shree S, Agez G, Marie X, Robert C, et al. Unveiling the optical emission channels of monolayer semiconductors coupled to silicon nanoantennas. *ACS Photonics.* 2020;7(11):3106–15.
- <sup>6</sup> Bakker RM, Permyakov D, Yu YF, Markovich D, Paniagua-Domínguez R, Gonzaga L, et al. Magnetic and electric hotspots with silicon nanodimers. *Nano Lett.* 2015;15(3):2137–42.
- <sup>7</sup> Staude I, Pertsch T, Kivshar YS. All-dielectric resonant meta-optics lightens up. *ACS Photonics.* 2019;6(4):802–14.
- <sup>8</sup> Miroshnichenko AE, Evlyukhin AB, Yu YF, Bakker RM, Chipouline A, Kuznetsov AI, et al. Nonradiating anapole modes in dielectric nanoparticles. *Nat Commun.* 2015;6(1):8069.
- <sup>9</sup> Mupparapu R, Bucher T, Staude I. Integration of two-dimensional transition metal dichalcogenides with Mie-resonant dielectric nanostructures. *Adv Phys X.* 2020;5(1):1734083.
- <sup>10</sup> Gunda NSK, Singh M, Norman L, Kaur K, Mitra SK. Optimization and characterization of biomolecule immobilization on silicon substrates using (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and glutaraldehyde linker. *Appl Surf Sci.* 2014;305:522–30.
- <sup>11</sup> Hiraoui M, Guendouz M, Lorrain N, Moadhen A, Haji L, Oueslati M. Spectroscopy studies of functionalized oxidized porous silicon surface for biosensing applications. *Mater Chem Phys.* 2011;128(1–2):151–6.
- <sup>12</sup> Xu Z, He Z, Song Y, Fu X, Rommel M, Luo X, et al. Topic review: Application of Raman spectroscopy characterization in micro/nano-machining. *Micromachines (Basel).* 2018;9(7):361.
- <sup>13</sup> Andrews D. Raman Spectroscopy scattering and spectral interpretation. In: *Molecular Photophysics and.* Morgan & Claypool Publishers; 2014.
- <sup>14</sup> Novotny L, Hecht B. Principles of nano-optics. 2nd ed. Cambridge, England: Cambridge University Press; 2012.

- <sup>15</sup> Rodríguez I, Shi L, Lu X, Korgel BA, Alvarez-Puebla RA, Meseguer F. Silicon nanoparticles as Raman scattering enhancers. *Nanoscale*. 2014;6(11):5666–70.
- <sup>16</sup> Kern J, Trügler A, Niehues I, Ewering J, Schmidt R, Schneider R, et al. Nanoantenna-enhanced light-matter interaction in atomically thin WS<sub>2</sub>. *ACS Photonics*. 2015;2(9):1260–5.
- <sup>17</sup> Najmaei S, Mlayah A, Arbouet A, Girard C, Léotin J, Lou J. Plasmonic pumping of excitonic photoluminescence in hybrid MoS<sub>2</sub>-Au nanostructures. *ACS Nano*. 2014;8(12):12682–9.
- <sup>18</sup> Wang Z, Dong Z, Gu Y, Chang Y-H, Zhang L, Li L-J, et al. Giant photoluminescence enhancement in tungsten-diselenide-gold plasmonic hybrid structures. *Nat Commun*. 2016;7(1):11283.
- <sup>19</sup> Fredkin DR, Mayergoyz ID. Resonant behavior of dielectric objects (electrostatic resonances). *Phys Rev Lett*. 2003;91(25):253902.
- <sup>20</sup> Cihan AF, Curto AG, Raza S, Kik PG, Brongersma ML. Silicon Mie resonators for highly directional light emission from monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nat Photonics*. 2018;12(5):284–90.
- <sup>21</sup> Kuznetsov AI, Miroshnichenko AE, Brongersma ML, Kivshar YS, Luk'yanchuk B. Optically resonant dielectric nanostructures. *Science*. 2016;354(6314):aag2472.
- <sup>22</sup> Sortino L, Zotev PG, Mignuzzi S, Cambiasso J, Schmidt D, Genco A, et al. Enhanced light-matter interaction in an atomically thin semiconductor coupled with dielectric nano-antennas. *Nat Commun*. 2019;10(1):5119.
- <sup>23</sup> García de Abajo FJ. Special issue “2D materials for nanophotonics.” *ACS Photonics*. 2017;4(12):2959–61.
- <sup>24</sup> Sortino L, Brooks M, Zotev PG, Genco A, Cambiasso J, Mignuzzi S, et al. Dielectric nanoantennas for strain engineering in atomically thin two-dimensional semiconductors. *ACS Photonics*. 2020
- <sup>25</sup> Li H, Zhang Q, Yap CCR, Tay BK, Edwin THT, Olivier A, et al. From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman scattering. *Adv Funct Mater*. 2012;22(7):1385–90.
- <sup>26</sup> Muehlethaler C, Considine CR, Menon V, Lin W-C, Lee Y-H, Lombardi JR. Ultrahigh Raman enhancement on monolayer MoS<sub>2</sub>. *ACS Photonics*. 2016;3(7):1164–9.
- <sup>27</sup> Sun Y, Yanagisawa M, Kunimoto M, Nakamura M, Homma T. Depth profiling of APTES self-assembled monolayers using surface-enhanced confocal Raman microspectroscopy. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2017;184:1–6.
- <sup>28</sup> Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. 3rd ed. Chichester, England: John Wiley & Sons; 2004.
- <sup>29</sup> Javier Martí Sendra. *Fabricación de nanoestructuras y nanomateriales*. Tema 3, 2016.
- <sup>30</sup> Morant-Giner M, Sanchis-Gual R, Romero J, Alberola A, García-Cruz L, Agouram S, et al. Prussian blue@MoS<sub>2</sub>Layer composites as highly efficient cathodes for sodium- and potassium-ion batteries. *Adv Funct Mater*. 2018;28(27):1706125.
- <sup>31</sup> Pinilla Cienfuegos E. *Characterization and processability of molecular-based magnetic nanoparticles and 2D crystals by scanning probe microscopy [Dra.]*. Universitat de València; 2014.

<sup>32</sup> Jia X, Lin Z, Zhang T, Puthen-Veetil B, Yang T, Nomoto K, et al. Accurate analysis of the size distribution and crystallinity of boron doped Si nanocrystals via Raman and PL spectra. *RSC Adv.* 2017;7(54):34244–50.

<sup>33</sup> Srikar VT, Spearing SM. A critical review of microscale mechanical testing methods used in the design of microelectromechanical systems. *Exp Mech.* 2003;43(3):238–47.

<sup>34</sup> Hart TR, Aggarwal RL, Lax B. Temperature dependence of Raman scattering in silicon. *Phys rev.* 1970;1(2):638–42.

<sup>35</sup> Conley HJ, Wang B, Ziegler JI, Haglund RF Jr, Pantelides ST, Bolotin KI. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* 2013;13(8):3626–30.

<sup>36</sup> D'Acunto M, Gaeta R, Capanna R, Franchi A. Contribution of Raman Spectroscopy to diagnosis and grading of chondrogenic tumors. *Sci Rep.* 2020;10(1):2155.

<sup>37</sup> Tunç İ, Susapto HH. Label-free detection of ovarian cancer antigen CA125 by surface enhanced Raman scattering. *J Nanosci Nanotechnol.* 2020;20(3):1358–65.







UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

# PRESUPUESTO DEL PROYECTO

Estudio experimental de sustratos SERS basados en nanoantenas de silicio para la interacción Raman mejorada de materiales 2D y monocapas de moléculas autoensambladas

# ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

## CONTENIDO DEL PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN.....	74
2. CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA.....	76
3. CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA.....	76
4. CUADRO DE PRECIOS MATERIALES.....	77
5. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS.....	78
6. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS.....	79
7. PRESUPUESTOS PARCIALES.....	84
7.1. DEFINICIÓN DEL PROYECTO.....	84
7.2. INVESTIGACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	84
7.3. DESARROLLO Y ANÁLISIS DE LOS SUSTRATOS.....	84
7.4. REDACCIÓN Y DEFENSA DEL TFG.....	85
8. PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN POR CONTRATA.....	85
9. COSTE DE UN BIOSENSOR EN CHIP BASADO EN NANOESTRUCTURAS DE SILICIO.....	86

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA.....	76
Tabla 2. CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA.....	76
Tabla 3. CUADRO DE PRECIOS MATERIALES.....	77
Tabla 4. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS.....	83
Tabla 5. PRESUPUESTOS PARCIALES (CAPÍTULO 1).....	84
Tabla 6. PRESUPUESTOS PARCIALES (CAPÍTULO 2).....	84
Tabla 7. PRESUPUESTOS PARCIALES (CAPÍTULO 3).....	84
Tabla 8. PRESUPUESTOS PARCIALES (CAPÍTULO 4).....	85
Tabla 9. PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN POR CONTRATA.....	85

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Cálculo del coste del trabajador para la empresa.....	74
Ecuación 2. Cálculo del coste de la Seguridad Social de un trabajador.....	74
Ecuación 3. Cálculo de la amortización.....	74

## 1. INTRODUCCIÓN

En el presente documento, se expone un análisis de la viabilidad económica para la ejecución del proyecto realizado. Se pretende reflejar el coste del proyecto teniendo en cuenta la mano de obra, materiales, y maquinaria. Para la evaluación del estudio económico, es necesario tener en cuenta una serie de consideraciones y suposiciones iniciales, las cuales se indican a continuación.

En primer lugar, la mano de obra requerida para la elaboración del presente trabajo consta de una estudiante de ingeniería biomédica y un tutor encargado de guiar y supervisar al estudiante mediante las pautas necesarias. Para el cálculo del coste del trabajador, se debe tener presente el convenio estipulado por la empresa, considerando que cada trabajador recibe dos pagas extra al año equivalentes cada una a un mes de salario base. La empresa debe pagar al mes por cada trabajador el sueldo base (bruto) y los costes asociados a la Seguridad Social que se calculan como porcentajes de las partidas salario base (Ecuación 1). La Seguridad Social incluye: 23,60% de contingencias comunes, 5,5% tipo general de desempleo para contrato indefinido, 0,20% de FOGASA (Fondo de Garantía Salarial) y 0,70% para formación profesional (Ecuación 2).

$$\text{Coste del trabajador} = \text{Sueldo bruto} + \text{Coste de la Seguridad Social}$$

*Ecuación 1. Cálculo del coste del trabajador para la empresa*

$$\text{Coste de la Seguridad Social}$$

$$= (\text{Sueldo bruto} \times 0,2360) + (\text{Sueldo bruto} \times 0,055) \\ + (\text{Sueldo bruto} \times 0,0020) + (\text{Sueldo bruto} \times 0,0070)$$

*Ecuación 2. Cálculo del coste de la Seguridad Social de un trabajador*

Se supone un salario base para el estudiante de 1100 €/mes y para el tutor 3500 €/mes. Mediante las ecuaciones anteriores se calcula el coste horario para ambos. En cuanto a las horas trabajadas, teniendo en cuenta que, de 365 días al año se descuentan sábados, domingos y festivos (-111 días) y las vacaciones que le corresponden al empleado (-30 días), queda un total de 224 días trabajados, que equivalen a 1792 horas considerando una jornada laboral de 8 horas. Por tanto, el coste horario del estudiante equivale a 10,80 €/hora y en el caso del tutor equivale a 34,38 €/hora.

En el caso particular de los equipos y maquinaria, sus costes se calculan en base a la amortización relacionada con el tiempo de utilización durante el desarrollo del proyecto. Este es el caso del espectrómetro *alpha300 RA (Raman-AFM)* de la marca *WITec* y del software utilizado para el análisis, llamado *Proyect 4.0* también de *WITec*, así como del ordenador utilizado para ello. El precio del hardware y software comentado se ha consultado en las páginas web de los fabricantes. Se considera una duración del proyecto equivalente a 8 meses. Para ello, se supone un período de vida útil de los equipos equivalente a 15 años y se calcula la amortización en base al número de horas que el estudiante los ha utilizado, siguiendo la fórmula de la Ecuación 3.

$$A = \frac{n \times C}{N}$$

*Ecuación 3. Cálculo de la amortización.*

Siendo:

- A = Amortización del equipo (€)
- n = Tiempo de amortización del equipo (horas)
- C = Coste de compra del equipo (€)
- N = Tiempo de vida útil

Sin embargo, para facilitar los cálculos del presupuesto, se ha indicado que, por lo general, todos los equipos del NTC tienen un precio de 45€/hora de uso.

Por último, partiendo de la suma de los Presupuestos Parciales, se obtiene el Presupuesto total de Ejecución Material al cual se le añade un 13% de gastos generales y un 6% de beneficio industrial. De esta manera se calcula el Presupuesto de Ejecución por Contrata. Finalmente, para obtener el presupuesto total, se añade el 21% de IVA correspondiente según la Agencia Tributaria.

## 2. CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA

Núm.	Código	Denominación de la mano de obra	Precio	Horas	Total
1	MO.Tut	Tutor TFG	34,38 €/h	201,50 h	6.927,57 €
2	MO.IBE	Ingeniero Biomédico estudiante	10,80 €/h	411,50 h	4.444,20 €
<b>Total mano de obra:</b>					<b>11.371,77 €</b>

Tabla 1. CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA

## 3. CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA

Núm.	Código	Denominación de la mano de obra	Precio	Cantidad	Total
1	EQ.Lit	Litografía: Raith 150	500,00 €/u	1,00 u	500,00 €
2	EQ.At	Ataque: RIEICP	90,00 €/u	2,00 u	180,00 €
3	EQ.R	Resina PMMA + Deposición de la resina (sping coating) con Coater EVG 101 y Tepla PVA + Curado y Revelado con Brewer Model	150,00 €/u	1,00 h	150,00 €
4	EQ.Raman	Espectrómetro alpha300 RA (Raman-AFM), WITec	45,00 €/h	204,00 h	9.180,00 €
5	EQ.SEM	Microscopio electrónico de barrido	45,00 €/h	3,00 h	135,00 €
6	EQ.Sof	Software Proyect 4.0, WITec	45,00 €/h	237,00 h	10.665,00 €
7	MAT.Sim	CST STUDIO SUITE	45,00 €/h	3,00 h	135,00 €
<b>Total maquinaria:</b>					<b>21.845,00 €</b>

Tabla 2. CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA

#### 4. CUADRO DE PRECIOS MATERIALES

Código	Denominación de la mano de obra	Precio	Cantidad	Total
MAT.Dis	Disulfuro de molibdeno	541,70 €/u	1,00 u	541,70 €
MAT.O	Oblea SOI 6"	250,00 €/u	1,00 u	250,00 €
MAT.Apt	APTES (3-Aminopropil) trimethoxysilano	44,50 €/u	1,00 u	44,50 €
MAT.Et	Etanol absoluto	28,80 €/L	1,00 L	28,80 €
MAT.B	Bata de laboratorio	15,00 €/u	1,00 u	15,00 €
MAT.G	Pack guantes nitrilo	5,82 €/u	1,00 u	5,82 €
MAT.Camp	Campana de extracción de gases	2,06 €/h	6,00 h	12,36 €
MAT.Cris	Vial de cristal	1,64 €/u	3,00 u	4,92 €
MAT.Ag	Agua Milli-Q	1,25 €/L	1,00 L	1,25 €
MAT.J	Jeringuilla 5 mL	0,20 €/u	4,00 u	0,80 €
MAT.Lic	Licencia Windows 10 (UPV)	0,00 €/u	1,00 u	0,00 €
MAT.Off	Licencia Microsoft Office	00,00 €/u	1,00 u	0,00 €
<b>Total materiales:</b>				<b>905,15 €</b>

Tabla 3. CUADRO DE PRECIOS MATERIALES

## 5. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS

Núm.	Designación	Importe	
		En cifra (euros)	En letra (euros)
<b>1. DEFINICIÓN DEL PROYECTO</b>			
1.1	u Reunión inicial con el tutor del TFG	67,77	SESENTA Y SIETE EUROS CON SETENTA Y SIETE CÉNTIMOS
1.2	u Reunión planificación actividades a realizar	90,36	NOVENTA EUROS CON TREINTA Y SEIS CÉNTIMOS
<b>2. INVESTIGACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE</b>			
2.1	u Investigación del estado del arte	1.119,60	MIL CIENTO DIECINUEVE EUROS CON SESENTA CÉNTIMOS
2.2	u Aprendizaje manejo de programas	585,90	QUINIENTOS OCHENTA Y CINCO EUROS CON NOVENTA CÉNTIMOS
<b>3. DESARROLLO Y ANÁLISIS DE LOS SUSTRATOS</b>			
3.1	u Diseño teórico de los sustratos	1.215,00	MIL DOSCIENTOS QUINCE EUROS
3.2	u Caracterización estructural y funcional	27.468,00	VEINTISIETEMIL CUATROCIENTOS SESENTA Y OCHO EUROS
3.3	u Funcionalización de superficies	881,05	OCHOCIENTOS OCHENTA Y UN EUROS CON CINCO CÉNTIMOS
3.4	u Procesado de datos	729,90	SETECIENTOS VEINTINUEVE EUROS CON NOVENTA CÉNTIMOS
3.5	u Interpretación de los resultados	270,54	DOSCIENTOS SETENTA EUROS CON CINCUENTA Y CUATRO CÉNTIMOS
<b>4. REDACCIÓN Y DEFENSA DEL TFG</b>			
4.1	u Redacción de los documentos	1.080,00	MIL OCHENTA EUROS
4.2	u Revisión de los documentos y corrección de errores	397,80	TRESCIENTOS NOVENTA Y SIETE EUROS CON OCHENTA CÉNTIMOS
4.3	u Preparación exposición	216,00	DOSCIENTOS DIECISEIS EUROS

Tabla 3. CUADRO DE PRECIOS UNITARIOS

## 6. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

### CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

Núm. Ud.	Código	Denominación			Total
<b>1 DEFINICIÓN DEL PROYECTO</b>					
1.1	u	<u>Reunión inicial con el tutor del TFG</u>			
		<i>(Mano de obra)</i>			
	MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	1,50 h	10,80 €/h	16,20 €
	MO.Tut	Tutor TFG	1,50 h	34,38 €/h	51,57 €
				Total	67,77€
1.2	u	<u>Reunión planificación actividades a realizar</u>			
		<i>(Mano de obra)</i>			
	MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	2,00 h	10,80 €/h	21,60 €
	MO.Tut	Tutor TFG	2,00 h	34,38€/h	68,76 €
				Total	90,36 €
<b>2 INVESTIGACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE</b>					
2.1	u	<u>Investigación del estado del arte</u>			
		<i>(Mano de obra)</i>			
	MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	40,00 h	10,80 €/h	432,00 €
	MO.Tut	Tutor TFG	20,00 h	34,38 €/h	687,60 €
		<i>(Materiales)</i>			
	MAT.Lic	Licencia Windows 10 (UPV)	1,00 u	0,00 €/u	0,00 €
	MAT.Off	Licencia Microsoft Office 365	1,00 u	0,00 €/u	0,00 €
				Total	1.119,60 €
2.2	u	<u>Aprendizaje manejo de programas</u>			
		<i>(Mano de obra)</i>			



### CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

Núm. Ud.	Código	Denominación			Total
	MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	5,00 h	10,80 €/h	54,00 €
	MO.Tut	Tutor TFG	5,00 h	34,38 €/h	171,90 €
		<i>(Maquinaria)</i>			
	EQ.Raman	Medidas Espectrómetro alpha300 RA (Raman-AFM), WITec	4,00 h	45,00 €/h	180,00 €
	EQ.Sof	Software Proyect 4.0, WITec (PC)	4,00 h	45,00 €/h	180,00 €
				Total	585,90 €

### 3 DESARROLLO Y ANÁLISIS DE LOS SUSTRATOS

3.1 u

#### Diseño teórico de los sustratos

*(Maquinaria)*

	EQ.At	Ataque: RIEICP	2,00 u	90,00 €/u	180,00 €
	EQ.R	Resina PMMA + Deposición de la resina (sping coating) con Coater EVG 101 y Tepla PVA + Curado y Revelado con Brewer Model	1,00 u	150,00 €/h	150,00 €
	EQ.Lit	Litografía: Raith 150	1,000 u	500,00 €/u	500,00 €
	MAT.Sim	CST STUDIO SUITE	3,000 h	45,00 €/h	135,00 €
		<i>(Materiales)</i>			
	MAT.O	Oblea SOI	1,000 u	250,00 €/u	250,00 €
				Total	1.215,00 €

3.2 u

#### Caracterización estructural y funcional

*(Mano de obra)*

	MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	220,00 h	10,80 €/h	2.376,00€
	MO.Tut	Tutor TFG	150,00 h	34,38 €/h	5.157,00 €

Estudio experimental de sustratos SERS basados en nanoantenas de silicio para la interacción Raman mejorada de materiales 2D y monocapas de moléculas autoensambladas

**CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS**

Núm. Ud.	Código	Denominación		Total
		<i>(Maquinaria)</i>		
	EQ.Raman	Medidas Espectrómetro alpha300 RA (Raman-AFM), WITec	220,00 h	45,00 €/h 9.900,00 €
	EQ.SEM	Medidas Microscopio electrónico de barrido	3,00 h	45,00 €/h 135,00 €
	EQ.Sof	Software Proyect 4.0, WITec (PC)	220,00 h	45,00 €/h 9.900,00 €
				Total 27.468,00€
3.3 u		<u>Funcionalización de superficies</u>		
		<i>(Mano de obra)</i>		
	MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	5,00 h	10,80 €/h 54,00 €
	MO.Tut	Tutor TFG	5,00 h	34,38 €/h 171,90 €
		<i>(Materiales)</i>		
	MAT.Ag	Agua Milli-Q	1,00 L	1,25 €/L 1,25 €
	MAT.Apt	APTES (3-Aminopropil) trimetoxisilano	1,00 u	44,50 €/u 44,50 €
	MAT.B	Bata de laboratorio	1,00 u	15,00 €/u 15,00 €
	MAT.Camp	Campana de extracción de gases	6,00 h	2,06 €/h 12,36 €
	MAT.Cris	Vial de cristal	3,00 u	1,64 €/u 4,92 €
	MAT.Dis	Disulfuro de molibdeno	1,00 u	541,70 €/u 541,70 €
	MAT.Et	Etanol absoluto	1,00 L	28,80 €/L 28,80 €
	MAT.G	Pack guantes nitrilo	1,00 u	5,82 €/u 5,82 €
	MAT.J	Jeringuilla 5 mL	4,00 u	0,20 €/u 0,80 €
				Total 881,05 €

#### CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

Núm.	Ud.	Código	Denominación		Total
3.4	u		<u>Procesado de datos</u>		
			<i>(Mano de obra)</i>		
		MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,00 h	10,80 €/h 108,00 €
		MO.Tut	Tutor TFG	5,00 h	34,38 €/h 171,90 €
			<i>(Maquinaria)</i>		
		EQ.Sof	Software Proyect 4.0, WITec (PC)	10,000 h	45,00 €/h 450,00 €
					Total 729,90 €
3.5	u		<u>Interpretación de los resultados</u>		
			<i>(Mano de obra)</i>		
		MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	3,00 h	10,80 €/h 32,40 €
		MO.Tut	Tutor TFG	3,00 h	34,38 €/h 103,14 €
			<i>(Maquinaria)</i>		
		EQ.Sof	Software Proyect 4.0, WITec (PC)	3,00 h	45,00 €/h 135,00 €
					Total 270,54 €

#### 4 REDCCIÓN Y DEFENSA DEL TFG

4.1	u		<u>Redacción de los documentos</u>		
			<i>(Mano de obra)</i>		
		MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	100,00 h	10,80 €/h 1.080,00 €
			<i>(Materiales)</i>		
		MAT.Lic	Licencia Windows 10 (UPV)	1,00 u	0,00 €/u 0,00 €
		MAT.Off	Licencia Microsoft Office 365	1,00 u	0,00 €/u 0,00 €

**CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS**

Núm.	Ud.	Código	Denominación		Total
					Total 1.080,00 €
4.2	u		<u>Revisión de los documentos y corrección de errores</u>		
			<i>(Mano de obra)</i>		
		MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	5,00 h	10,80 €/h 54,00 €
		MO.Tut	Tutor TFG	10,00 h	34,38 €/h 343,80 €
					Total 397,80 €
4.3	u		<u>Preparación exposición</u>		
			<i>(Mano de obra)</i>		
		MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	20,00 h	10,80 €/h 216,00 €
			<i>(Materiales)</i>		
		MAT.Off	Licencia Microsoft Office 365	1,00 u	0,00 €/u 0,00 €
					Total 216,00 €

Tabla 4. CUADRO DE PRECIOS DESCOMPUESTOS

## 7. PRESUPUESTOS PARCIALES

### 7.1. DEFINICIÓN DEL PROYECTO

Núm.	Ud.	Designación	Cantidad	Precio	Total
1.1	u	Reunión inicial con el tutor del TFG	1	67,77 €	67,77 €
1.2	u	Reunión planificación actividades a realizar	1	90,36 €	90,36 €
<b>Total presupuesto parcial nº1 DEFINICIÓN DEL PROYECTO:</b>					<b>158,13 €</b>

Tabla 5. PRESUPUESTOS PARCIALES (CAPÍTULO 1)

### 7.2. INVESTIGACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Núm.	Ud.	Designación	Cantidad	Precio	Total
2.1	u	Investigación del estado del arte	1	1.119,60 €	1.119,60 €
2.2	u	Aprendizaje manejo de programas	1	585,90 €	585,90 €
<b>Total presupuesto parcial nº2 INVESTIGACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE:</b>					<b>1705,50 €</b>

Tabla 6. PRESUPUESTOS PARCIALES (CAPÍTULO 2)

### 7.3. DESARROLLO Y ANÁLISIS DE LOS SUSTRATOS

Núm.	Ud.	Designación	Cantidad	Precio	Total
3.1	u	Diseño teórico de los sustratos	1	1.215,00 €	1.215,00 €
3.2	u	Caracterización estructural y funcional	1	27.468,00 €	27.468,00 €
3.3	u	Funcionalización de superficies	1	881,05 €	881,05 €
3.4	u	Procesado de datos	1	729,90 €	729,90 €
3.5	u	Interpretación de los resultados	1	270,54 €	270,54 €
<b>Total presupuesto parcial nº2 DESARROLLO Y ANÁLISIS DE LOS SUSTRATOS:</b>					<b>30.564,49 €</b>

Tabla 7. PRESUPUESTOS PARCIALES (CAPÍTULO 3)

#### 7.4. REDACCIÓN Y DEFENSA DEL TFG

Núm.	Ud.	Designación	Cantidad	Precio	Total
4.1	u	Redacción de los documentos	1	1.080,00 €	1.080,00 €
4.2	u	Revisión de los documentos y corrección de errores	1	397,80 €	397,80 €
4.3	u	Preparación exposición	1	216,00 €	216,00 €
<b>Total presupuesto parcial nº4 REDACCIÓN Y DEFENSA DEL TFG:</b>					<b>1.693,8 €</b>

Tabla 8. PRESUPUESTOS PARCIALES (CAPÍTULO 4)

## 8. PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN POR CONTRATA

Capítulo 1 Definición del Proyecto	158,13 €
Capítulo 2 Investigación del estado del arte	1.705,50 €
Capítulo 3 Desarrollo y análisis de los sustratos	30.564,49 €
Capítulo 4 Redcción y defensa del TFG	1.693,80 €
<b>Presupuesto de ejecución material</b>	<b>34.121,92 €</b>
13% de gastos generales	4.435,85 €
6% de beneficio industrial	2.047,32 €
<b>Suma</b>	<b>40.605,09 €</b>
21% IVA	8.527,07 €
<b>Presupuesto de ejecución por contrata</b>	<b>49.132,16 €</b>

Asciende el presupuesto de ejecución por contrata a la expresada cantidad de **CUARENTA Y NUEVE MIL CIENTO TREINTA Y DOS EUROS CON DIECISÉIS CÉNTIMOS**

Valencia NTC, junio 2021  
 Ingeniera Biomédica  
 Laura Bonilla Hernández

Tabla 9. PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN POR CONTRATA

## 9. COSTE DE UN BIOSENSOR EN CHIP BASADO EN NANOESTRUCTURAS DE SILICIO

En este apartado se realiza un cálculo estimativo del coste de un chip basado en nanoestructuras de silicio para análisis biomoleculares en nuevos sistemas bioanalíticos integrados en diagnóstico médico y atención de la salud, entre otras aplicaciones.

En particular, respecto al coste aproximado del proceso tecnológico de nanofabricación se deben tener en cuenta los siguientes precios:

- Oblea SOI de 150 mm de diámetro (6"): **250 €**
- Resina PMMA + Deposición de la resina (*spin coating*) con Coater EVG 101 y Tepla PVA + Curado y Revelado con Brewer Model 100CB: **150 € /oblea**
- Exposición por Ebeam: 500€ por hora. Para grabar una oblea entera se requieren varias horas, suponiendo un coste de aproximadamente de **3300 €**.
- Ataque con ICP-RIE: **90 € /oblea**

Por tanto, el coste de la nanofabricación de las nanoestructuras de silicio asciende a un precio de 3.790 €.

Partiendo de la base de que un chip presenta unas dimensiones aproximadas de  $3 \times 2 \text{ cm}^2$ , de una única oblea se pueden extraer  $150 \text{ mm} / 20 \text{ mm} = 7,5 \text{ chips}$ . En definitiva, el coste de un único chip sería  $3790 \text{ €} / 7,5 \text{ chips} = 505 \text{ €}$ . Se ha de tener en cuenta que, este coste, es una estimación de lo que costaría fabricar un chip en condiciones de laboratorio. Sin embargo, el coste de producción en masa de manera industrial disminuiría considerablemente, hasta un precio de menos de  $1 \text{ €} / \text{chip}$ .

