



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Desarrollo y caracterización de grafeno sobre sustratos
dieléctricos mediante PECVD para funcionalización
aplicada a biosensores fotónicos

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Biomédica

AUTOR/A: Bernat Montoya, Ignacio

Tutor/a: Martínez Abietar, Alejandro José

Cotutor/a: Gómez Hernández, Víctor Jesús

Cotutor/a: Pinilla Cienfuegos, Elena

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA BIOMÉDICA

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO SOBRE SUSTRATOS DIELÉCTRICOS MEDIANTE PECVD PARA FUNCIONALIZACIÓN APLICADA A BIOSENSORES FOTÓNICOS

AUTOR: IGNACIO BERNAT MONTOYA

TUTOR: ALEJANDRO JOSÉ MARTÍNEZ ABIETAR

COTUTORES: VÍCTOR JESÚS GÓMEZ HERNÁNDEZ
ELENA PINILLA CIENFUEGOS

Curso Académico: 2021-22

Agradecimientos

A los que han hecho posible este trabajo. A Alejandro por darme esta oportunidad hace un año y dirigir este maravilloso grupo, a Víctor por acogerme por primera vez en el NTC y guiarme en el proceso, a Elena por ser como una madre en esto de la investigación, y especialmente a Miguel, por convertirse en un mentor para mí, por ser ejemplo de entrega, constancia y paciencia, y por sus gestos conmigo, que nunca olvidaré.

A la gente que he descubierto en el camino hasta aquí. Pablo, Ale, Luís, Irene, Ana, Nerea, Eva, Lucía, Teresa, Lulu y Pablo. Por acompañarme en los momentos duros y por haber celebrado los bonitos.

A los que me apoyan incondicionalmente. A papá y mamá por nunca parar de enseñarme cosas, por ser la mayor fuente de amor y por abrirme el camino hasta aquí. A Vicente y Candela por ser mis hermanos, hermanos de los buenos, de los que se pelean siempre, se perdonan siempre y se lo pasan bien siempre. A Miriam por entrar en mi vida, por ser mi antítesis y la mejor compañía, la que nunca se va.

Resumen

El grafeno es un material bidimensional (2D) que presenta unas propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas únicas. Desde su obtención en 2004, el conocimiento sobre el grafeno ha ido en aumento y con ello el número de aplicaciones para el cuál se emplea. En concreto, el campo de la ingeniería biomédica ha encontrado en el grafeno un material biocompatible capaz de aumentar la respuesta de detección de moléculas mediante los biosensores fotónicos.

El objetivo del trabajo es desarrollar el proceso de obtención de grafeno mediante la técnica de depósito en fase vapor mejorada por plasma (PECVD) con el fin de sintetizar directamente grafeno sobre materiales dieléctricos (aislantes) a temperaturas relativamente bajas, lo que constituye uno de los retos actuales en la producción de grafeno. Posteriormente se funcionaliza su superficie con la molécula 1-pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester (PBASE), que servirá como elemento de unión entre el grafeno y biomoléculas de interés para el uso de grafeno en desarrollo de biosensores fotónicos.

La metodología empleada en este trabajo se basa en el planteamiento de distintos diseños de experimentos (DoE), con los que se pretende optimizar el proceso multifactorial que constituye el PECVD. Las variables del proceso son la temperatura, la presión, la potencia del plasma, el flujo de gases y el tiempo de depósito, mientras que las variables de control se extraen del espectro Raman de cada muestra a partir de un ajuste matemático del mismo. La validación del grafeno crecido con esos procesos se llevará a cabo con la funcionalización de su superficie con PBASE.

Este trabajo se engloba dentro del proyecto Crecimiento Selectivo de nAnosellos de GRAfeno para dispositivos fotónicos integraDOs (SAGRADO) y ha sido llevado a cabo dentro del grupo de trabajo Plasmonics and Optomechanics del NTC al que pertenecen los tutores de este trabajo.

Ignacio Bernat Montoya

igbermon@etsii.upv.es

Palabras clave: síntesis de grafeno, PECVD, funcionalización de grafeno, biosensores fotónicos, Diseño de Experimentos (DoE), sustratos dieléctricos, PBASE.

Resum

El grafeno és un material bidimensional (2D) que presenta unes propietats mecàniques, elèctriques i òptiques úniques. Des de la seua obtenció en 2004, el coneixement sobre el grafeno ha anat en augment i amb això el nombre d'aplicacions per al qual s'empra. En concret, el camp de l'enginyeria biomèdica ha trobat en el grafeno un material biocompatible capaç d'augmentar la resposta de detecció de molècules mitjançant biosensors fotònics.

L'objectiu del treball és desenvolupar el procés d'obtenció de grafeno mitjançant la tècnica de depòsit en fase vapor millorada per plasma (PECVD) amb la finalitat de sintetitzar directament grafeno sobre materials dielèctrics (aïllants) a temperatures relativament baixes, el qual constitueix un dels reptes actuals en la producció de grafeno. Posteriorment es funcionalitza la seua superfície amb la molècula 1-pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester (PBASE), que servirà com a element d'unió entre el grafeno i les biomolècules d'interès per a seua posterior ús en el desenvolupament de biosensors fotònics.

La metodologia ocupada en aquest treball es fonamenta en el plantejament de diferents dissenys d'experiments (DoE), amb els quals es pretén optimitzar el procés multifactorial que constitueix el PECVD. Les variables del procés són la temperatura, la pressió, la potència del plasma, el flux de gasos i el temps de depòsit, mentre que les variables de control s'extrauen de l'espectre Raman de cada mostra a partir d'un ajust matemàtic d'aquest. La validació del grafeno crescut amb aqueixos processos es durà a terme amb la funcionalització de la seua superfície amb PBASE.

Aquest treball s'engloba dins del projecte Crecimiento Selectivo de nAnosellos de GRAfeno para dispositivos fotónicos integraDOs (SAGRADO) i ha sigut dut a terme dins del grup de treball Plasmonics and Optomechanics del NTC al qual pertanyen els tutors d'aquest treball.

Ignacio Bernat Montoya

igbermon@etsii.upv.es

Paraules clau: síntesi de grafeno, PECVD, funcionalització de grafeno, biosensors fotònics, Disseny d'Experiments (DoE), substrats dielèctrics, PBASE.

Abstract

Graphene is a two-dimensional (2D) material that exhibits unique mechanical, electrical, and optical properties. Since it was obtained in 2004, knowledge about graphene has been increasing and with it the number of applications for which it is used. Specifically, the field of biomedical engineering has found in graphene a biocompatible material capable of increasing the detection response of molecules using photonic biosensors.

The objective of this work is to develop the process for obtaining graphene using the plasma-enhanced vapor phase deposition (PECVD) technique in order to directly synthesize graphene on dielectric materials (insulators) at relatively low temperatures, which constitutes one of the Current challenges in graphene production. Subsequently, its surface is functionalized with the molecule 1-pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester (PBASE), which will serve as a link between graphene and biomolecules of interest for the use of graphene in the development of photonic biosensors.

The methodology used in this work is based on the approach of different designs of experiments (DoE), with the aim to optimize the multifactorial process that constitutes PECVD. The process variables are temperature, pressure, plasma power, gas flow and deposition time, while the control variables are extracted from the Raman spectrum of each sample from a mathematical adjustment. The validation of the growth graphene with these methods will be carried out with the functionalization of its surface with PBASE molecule.

This work is included within the project “Crecimiento Selectivo de nAnosellos de GRAfeno para dispositivos fotónicos integraDOs (SAGRADO)” and has been carried out within the NTC Plasmonics and Optomechanics working group led by the tutors of this work.

Ignacio Bernat Montoya

igbermon@etsii.upv.es

Keywords: graphene synthesis, PECVD, Graphene functionalization, photonic biosensors, Design of Experiments (DoE), dielectric substrates, PBASE.

Índice de contenido

CAPÍTULO 1. Introducción	2
1.1 Grafeno	2
1.1.1 Estructura y propiedades	2
1.1.2 Técnicas de obtención	4
1.1.3 Técnicas de caracterización	11
1.2 Biosensores	13
1.2.1 Biosensores fotónicos basados en grafeno	13
1.2.2 Funcionalización del grafeno	14
1.3 Justificación y motivación	15
CAPÍTULO 2. Objetivos	16
2.1 Objetivo principal	16
2.2 Objetivos específicos	16
2.3 Plan de trabajo	16
CAPÍTULO 3. Materiales y métodos	18
3.1 Diseño de experimentos	18
3.2 Síntesis de grafeno	19
3.3 Preparación de los sustratos	20
3.4 Técnicas de caracterización	21
3.4.1 Espectroscopía Raman	21
3.4.2 Ángulo de contacto	23
3.5 Procesado en Python	24
3.6 Funcionalización de grafeno	25
CAPÍTULO 4. Resultados y discusión	27
4.1 Síntesis de grafeno sobre Zafiro	27
4.1.1 DoE para la influencia del plasma	27
4.1.2 DoE para la influencia de un ataque previo a la síntesis	33
4.1.3 Estudio de funcionalización	37
4.2 Síntesis de grafeno sobre SiO ₂ /Si	45
4.2.1 DoE para PECVD	45
CAPÍTULO 5. Conclusiones y líneas futuras	51
5.1 Conclusiones	51
5.2 Líneas futuras	52
CAPÍTULO 6. Bibliografía	53

Índice de figuras

Figura 1.1: A) Representación esquemática de la hibridación sp^2 y los enlaces característicos del grafeno. B) Estructura "en panal de abeja" del grafeno con una distancia de enlace σ de 1.42 Å.	2
Figura 1.2: Representación de las bandas electrónicas de distintos tipos de materiales, donde la banda inferior corresponde a la banda de valencia y la superior a la de conducción. Adaptado de [9].	3
Figura 1.3: Técnicas de obtención de grafeno clasificadas por enfoques. Adaptado de [12].	4
Figura 1.4: Esquematización del A) enfoque bottom-up para la síntesis de grafeno a partir de CH_4 y B) del enfoque top-down a partir de HOPG.	5
Figura 1.5: Diagrama esquemático de un reactor de CVD de pared fría. Adaptado de [15].	6
Figura 1.6: Diagrama esquemático de un reactor PECVD de pared fría. Adaptado de [15].	7
Figura 1.7: Subprocesos de la síntesis de grafeno mediante PECVD en función del tiempo y de la temperatura.	7
Figura 1.8: Esquematización del proceso de síntesis de grafeno en dos pasos: nucleación y crecimiento en borde. Adaptado de [16].	8
Figura 1.9: Relación esquemática entre el crecimiento y el etching del grafeno con la temperatura. Adaptado de [22].	9
Figura 1.10: Esquematización de la formación de una lámina monocristalina de grafeno a partir del crecimiento de borde/coalescencia de los núcleos. Adaptado de [16].	10
Figura 1.11: Representación bidimensional de los defectos puntuales: A) vacantes e intersticiales y B) sustitucionales. Adaptado de [26].	10
Figura 1.12: Información extraíble del espectro Raman. Adaptado de [29].	11
Figura 1.13: Espectro Raman de una monocapa de grafeno prístino en las que se han realizado defectos con un ataque de plasma, con la asignación de los picos Raman presentes. Adaptado de [30].	12
Figura 1.14: Representación de los diferentes tipos de funcionalización no-covalentes del grafeno. Adaptado de [37].	14
Figura 1.15: Estructura química de la molécula PBASE con sus grupos funcionales. Adaptado de [40].	15
Figura 3.1: Diagrama de flujo del proceso experimental del TFG.	18

Figura 3.2: Relación entre las variables de entrada (parámetros), las variables de salida (resultado de la caracterización) y el proceso de PECVD, según el Diseño de Experimentos (DoE).	19
Figura 3.3: Equipo Black Magic Pro 6-inch de AIXTRON INSTRUMENTS. Adaptado de [47].	20
Figura 3.4: Equipo de Raman alpha300 RA de WITec de las instalaciones del NTC.	21
Figura 3.5: Esquematación de los defectos puntuales (A) y defectos lineales (B). Adaptado de [48].	22
Figura 3.6: Espectro Raman comparativo entre grafeno de alta calidad y grafeno por PECVD.	23
Figura 3.7: Representación 2D de la interacción entre una gota y la superficie describiendo el equilibrio de tensiones de la Ecuación 3.3. Adaptado de [50].	23
Figura 3.8: Equipo de ángulo de contacto ramé-hart de las instalaciones del NTC.	24
Figura 3.9: Ejemplo del ajuste (rojo) realizado en Python con la medida original (verde) y las distintas distribuciones (azul).	25
Figura 4.1: Espectros Raman de las muestras sintetizadas a 50 W en el primer DoE con escala x4 en la representación del pico 2D.	28
Figura 4.2: Espectros Raman de las muestras sintetizadas a 100 W en el primer DoE con escala x4 en la representación del pico 2D.	29
Figura 4.3: Espectros Raman de las muestras sintetizadas a 150 W en el primer DoE con escala x4 en la representación del pico 2D.	29
Figura 4.4: Representación de I_{2D}/I_G respecto de I_D/I_G en función de la temperatura de crecimiento ($^{\circ}\text{C}$) y la potencia del plasma (W) para las muestras de la Tabla 4.2.	30
Figura 4.5: Representación de I_{2D}/I_G respecto de L_a en función de la temperatura de crecimiento ($^{\circ}\text{C}$) y la potencia del plasma (W) para las muestras de la Tabla 4.2.	31
Figura 4.6: Ajuste matemático (rojo) realizado en Python de la muestra sintetizada a 800°C y 50 W con la medida original (verde) y las distintas distribuciones (azul).	31
Figura 4.7: Representación de I_{2D}/I_G respecto de la temperatura de crecimiento ($^{\circ}\text{C}$) en función de la potencia del plasma (W) para las muestras de la Tabla 4.2.	32
Figura 4.8: Espectros Raman de las muestras sintetizadas con ataque previo de plasma a 80W durante 10 minutos en el segundo DoE con escala x4 en la representación del pico 2D.	34
Figura 4.9: Representación de I_{2D}/I_G respecto de L_a en función de la temperatura de crecimiento ($^{\circ}\text{C}$) y la presencia de ataque previo para las muestras de la Tabla 4.5.	35

Figura 4.10: Representación de I_{2D}/IG respecto de ID/IG en función de la temperatura de crecimiento ($^{\circ}C$) y la presencia de ataque previo para las muestras de la Tabla 4.5.	35
Figura 4.11: Espectros Raman de las muestras sintetizadas a 100 W y 800 $^{\circ}C$ con ataque y sin ataque previo a la superficie del zafiro.	36
Figura 4.12: Espectros Raman de las muestras empleadas en la funcionalización con escala x4 en la representación del pico 2D.	38
Figura 4.13: Representación de la posición del pico D de las muestras antes y después de la funcionalización en función de ID/IG .	39
Figura 4.14: Espectro Raman de la muestra 3 antes y después de la funcionalización con escala x4 en la representación del pico 2D.	39
Figura 4.15: Representación de la posición del pico G de las muestras antes y después de la funcionalización en función de ID/IG .	40
Figura 4.16: Espectro Raman de la muestra 4 antes y después de la funcionalización con escala x4 en la representación del pico 2D.	41
Figura 4.17: Representación de la posición del pico 2D de las muestras antes y después de la funcionalización en función de I_{2D}/IG .	42
Figura 4.18: Representación de la anchura del pico 2D (FWHM) de las muestras antes y después de la funcionalización en función de I_{2D}/IG .	42
Figura 4.19: Espectro Raman de la muestra 5 antes y después de la funcionalización con escala x4 en la representación del pico 2D.	43
Figura 4.20: Imagen de ángulo de contacto con las líneas de referencia para A) muestra 5 sin funcionalizar y B) muestra 5 funcionalizada.	43
Figura 4.21: Imagen de ángulo de contacto con las líneas de referencia para A) muestra 1 sin funcionalizar y B) muestra 1 funcionalizada.	44
Figura 4.22: Espectro Raman de la muestra 1 (negro) y 2 (azul).	46
Figura 4.23: Espectros Raman de las muestras detalladas en la Tabla 4.9.	47
Figura 4.24: Espectros Raman de las muestras con material 4, 5, 6 y 8.	48
Figura 4.25: Ajuste matemático (rojo) realizado en Python de la muestra 130 con la medida original (verde) y las distintas distribuciones (azul).	49
Figura 4.26: Representación de la relación ID/IG respecto del tiempo de crecimiento (segundos) en función de la potencia del plasma (W) y la presión (mbar).	49
Figura 4.27: Representación de la relación ID/IG respecto del flujo de H_2 (sccm) en función de la potencia del plasma (W) y la presión (mbar).	50

Índice de tablas

Tabla 2.1: Plan de trabajo del TFG con los objetivos específicos distribuidos semanalmente.	17
Tabla 4.1: Parámetros de síntesis del DoE para el estudio de la influencia del plasma junto con la temperatura en el proceso de PECVD.	27
Tabla 4.2: Resultados del primer DoE en función de la temperatura y la potencia de cada muestra.	30
Tabla 4.3: Parámetros de ataque del DoE para el estudio de la influencia de un ataque previo con plasma de H ₂ para PECVD.	33
Tabla 4.4: Parámetros de síntesis del DoE para el estudio de la influencia de un ataque previo con plasma de H ₂ para PECVD.	33
Tabla 4.5: Resultados del segundo DoE en función de la temperatura y la presencia de ataque previo.	34
Tabla 4.6: Parámetros de síntesis de las muestras seleccionadas para la funcionalización de grafeno con la molécula PBASE.	37
Tabla 4.7: Parámetros de síntesis de las primeras muestras sobre SiO ₂ /Si.	45
Tabla 4.8: Parámetros de síntesis del DoE para el estudio de la influencia de los parámetros de crecimiento en PECVD sobre SiO ₂ /Si.	46
Tabla 4.9: Desglose del DoE para PECVD sobre SiO ₂ /Si según la matriz L8 perteneciente al método de Taguchi para el estudio de parámetros.	47
Tabla 4.10: Resultados del DoE para la influencia de los parámetros de crecimiento en PECVD sobre SiO ₂ /Si.	48

DOCUMENTO I

Memoria

CAPÍTULO 1. Introducción

1.1 Grafeno

El grafeno es, por definición, un alótropo de carbono bidimensional (2D) con una estructura de red hexagonal en la que cada átomo de carbono presenta hibridación sp^2 [1]. Se conoce que el grafito está compuesto por capas de grafeno apiladas de manera adecuada, por lo que el grafeno también se puede definir como una única capa de grafito. Bajo esta definición es cómo se comienza a investigar la existencia del grafeno.

En el año 1947, Philip Wallace comienza a investigar las propiedades electrónicas de una única capa de grafito [2], pero no es hasta el 1987 que S. Mouras emplea el término “grafeno” para describir dicha capa de grafito [3]. Pese a los esfuerzos llevados a cabo por distintos científicos del siglo XX, la visión sobre los materiales 2D está condicionada por las afirmaciones hechas por Landau y Peierls en 1934, en las que sugieren que la estabilidad termodinámica de los materiales 2D está comprometida en condiciones de temperatura y presión ambientales, causando una descomposición de su estructura [4]. Además, el teorema de “Mermin-Wagner” establecido en 1966 sobre la ondulación de los cristales 2D, rechaza la posibilidad de una estructura bidimensional estable.

Pese al rechazo por parte de los físicos teóricos, aquellos dedicados a la experimentación sobre materiales no desestimaron la posibilidad de obtener un material 2D. Rodney Ruff y Philip Kim han sido dos científicos con gran relevancia en la obtención experimental de una capa de grafeno e incluso Philip Kim consiguió en el año 2004 obtener 10 capas de grafeno [5]. No obstante, los descubridores del grafeno son Andre Geim y Konstantin Novoselov en el año 2004, gracias a su método de exfoliación mecánica [6] que se explica en el apartado de Técnicas de obtención.

1.1.1 Estructura y propiedades

Como se aprecia en la *Figura 1.1.A*, los átomos de carbono en el grafeno presentan hibridación sp^2 , lo que permite que se formen enlaces covalentes de tipo σ entre los átomos vecinos [7]. Debido a esta configuración, los enlaces dan lugar a una red hexagonal plana de átomos de carbono que se denomina “en panal de abeja” como se observa en la *Figura 1.1.B*. La longitud del enlace σ es de 1.42 \AA (*Figura 1.1.B*) y éstos son los responsables de las excelentes propiedades mecánicas del grafeno [7].

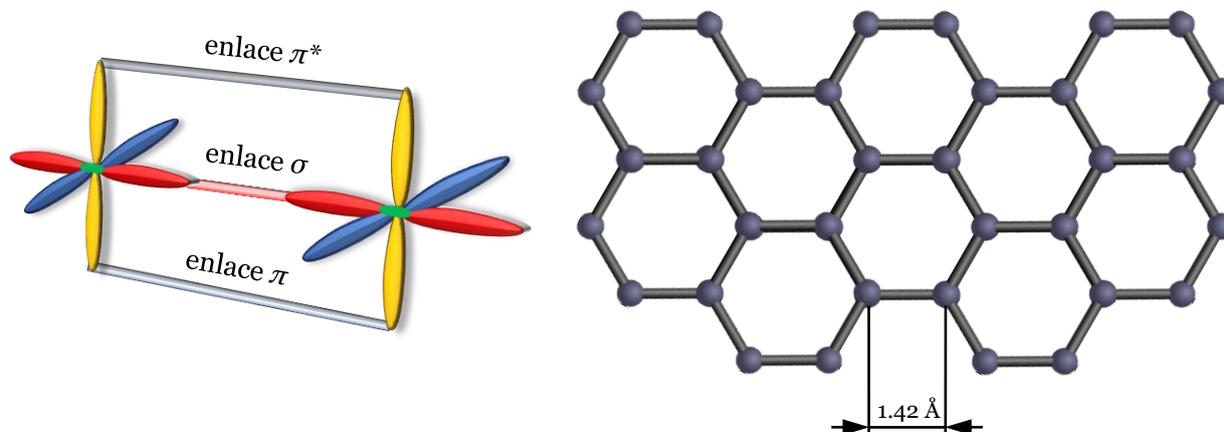


Figura 1.1: A) Representación esquemática de la hibridación sp^2 y los enlaces característicos del grafeno. B) Estructura "en panal de abeja" del grafeno con una distancia de enlace σ de 1.42 \AA .

Por otro lado, la hibridación sp^2 dispone un electrón deslocalizado y desemparejado en el orbital p que permite la formación de un nuevo enlace de manera perpendicular al panel de abeja [8]. Así pues, los electrones del orbital p de los átomos de carbono adyacentes forman un enlace π , que en última instancia forman una banda de energía π y una banda de energía π^* de orbitales p . La banda π , también denominada banda de valencia está formada por orbitales ocupados; mientras que la banda π^* denominada banda de conducción está formada por orbitales vacíos [8]. La naturaleza deslocalizada de los electrones de las bandas es el motivo detrás de las notables propiedades electrónicas del grafeno.

1.1.1.1 Propiedades electrónicas

La distinción entre materiales conductores, semiconductores y aislantes viene determinada por la disposición de sus bandas electrónicas y su banda prohibida, así como de la posición del nivel de Fermi (ϵ_F), definido como el nivel energético más alto ocupado [9]. Para entender por qué la conducción del grafeno es particularmente buena se ilustra en la *Figura 1.2* las bandas energéticas y ϵ_F respecto a las de otro tipo de materiales.

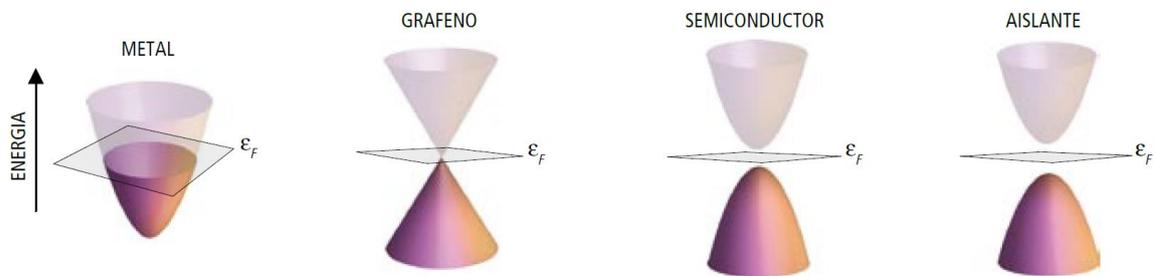


Figura 1.2: Representación de las bandas electrónicas de distintos tipos de materiales, donde la banda inferior corresponde a la banda de valencia y la superior a la de conducción. Adaptado de [9].

En los metales, la banda de valencia y la de conducción se solapan, mientras que en los aislantes hay una brecha (banda prohibida) demasiado grande que impide la transferencia de electrones entre las bandas. En los semiconductores la brecha energética es lo suficientemente pequeña para que sí pueda haber paso de electrones entre las bandas.

El grafeno por su parte presenta propiedades mixtas de metales y de semiconductores. Respecto a los metales comparten el gap cero (banda prohibida nula) entre la banda de valencia y la de conducción, no obstante, las bandas energéticas del grafeno contactan en un único punto denominado punto de Dirac, que coincide con la posición del nivel de Fermi [8]. El contacto entre el valle de la banda desocupada de menor energía (conducción) y la cima de la banda ocupada de mayor energía (valencia, nivel de Fermi), facilita el paso de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción [9].

En cuanto al parecido del grafeno con los semiconductores, la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula, ya que no hay solapamiento de bandas energéticas. Además, los portadores de carga pueden ser tanto electrones como huecos, es decir, se puede producir el paso de electrones desde la banda de conducción a la de valencia o un vaciado de electrones (huecos) en sentido contrario [9].

Por otro lado, la singularidad cónica del grafeno resalta frente a la estructura cuadrática del resto de materiales. Los fundamentos y las consecuencias de este fenómeno físico giran en torno a la dependencia de la energía de los electrones en función del momento de éstos *Ecuación 1.1*.

$$E(\vec{p}) = \pm v \cdot |\vec{p}|$$

Como consecuencia de la estructura cónica de sus bandas electrónicas, el transporte electrónico en el grafeno presenta dos propiedades muy particulares: el Efecto Hall Cuántico Fraccionario (EHCF) y características de partículas “relativistas”. No es objeto de este trabajo profundizar más sobre estos fenómenos complejos.

1.1.1.2 Propiedades ópticas

Debido a su estructura 2D, el grafeno es un material con una baja densidad planar de 0.77 mg/m² y con un grosor de 3.35 Å. Esto tiene como consecuencia una ultra alta transparencia, que se sitúa en el 97.7% y se mantiene desde el rango de luz visible hasta el ancho de banda de los THz. La absorbancia, definida como la relación entre la intensidad de la luz incidente y la intensidad de esa misma luz transmitida a través del material, es del 2.3% para el grafeno monocapa y aumenta en un 2.3% por cada capa de grafeno adicional [10]. Además, dicha absorción de luz puede saturar cuando la intensidad de la luz incidente sobrepasa un límite denominado fluencia de saturación. Este fenómeno es posible gracias al gap cero de las bandas energéticas y al amplio rango de absorción, y permite la aplicación del grafeno en aplicaciones de fotónica ultrarrápida [11].

1.1.2 Técnicas de obtención

Existen dos enfoques para la obtención de grafeno: top-down y bottom-up. En la *Figura 1.3* se esquematizan las técnicas más empleadas para cada enfoque, resaltando la exfoliación mecánica, el depósito químico en fase vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition) y el depósito químico en fase vapor (PECVD, Plasma-Enhanced CVD) en azul por ser las técnicas sobre las que se va a profundizar en el presente trabajo.

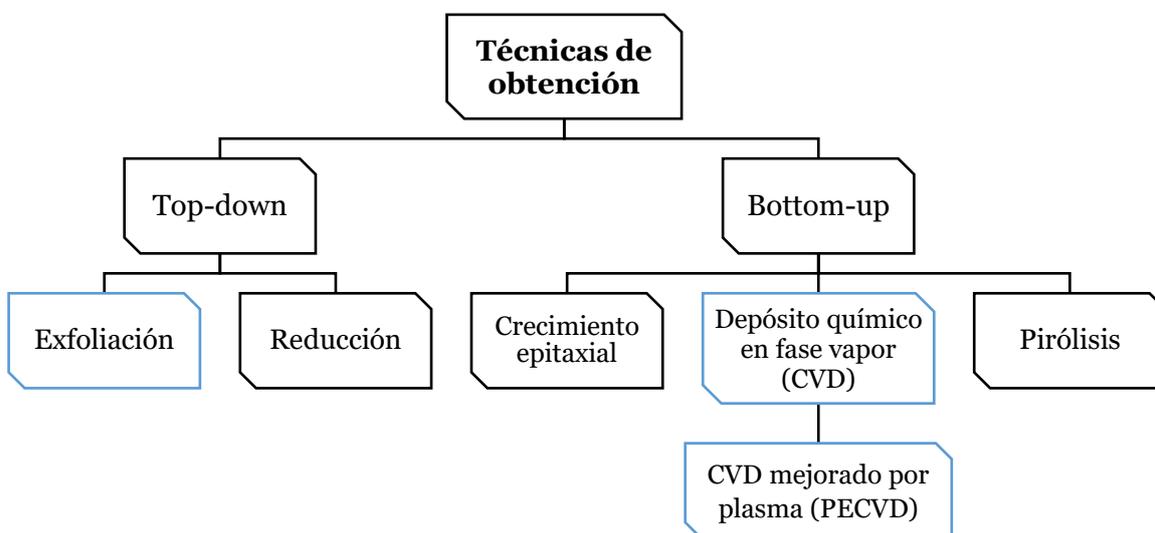


Figura 1.3: Técnicas de obtención de grafeno clasificadas por enfoques. Adaptado de [12].

El concepto top-down significa de “arriba hacia abajo”. Así pues, el enfoque top-down para la obtención de grafeno (*Figura 1.4.B*) consiste en aplicar un proceso físico o químico a un material de carbono, principalmente grafito y óxido de grafito, para obtener una o varias capas de grafeno [7]. Usando una analogía, se puede entender el grafito como un taco de folios y el grafeno como un único folio que se desea extraer del taco.

El método original para la obtención de grafeno se denomina técnica de Scotch tape, llevado a cabo por Andre Geim y Konstantin Novoselov, y consiste en la exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) mediante cinta adhesiva [6]. El proceso comienza con una muestra de HOPG sobre un sustrato de SiO₂/Si que se fija sobre una mesa. Dado que la fijación del sustrato sobre la mesa y del grafeno sobre el sustrato son más fuertes que los enlaces de van der Waals entre capas de grafeno, al aplicar una fuerza entre la cinta adhesiva y el grafeno se despega un número indeterminado de capas. Este proceso se repite hasta que únicamente se obtiene una monocapa de grafeno [12].

Este proceso y otros que existen para exfoliación mecánica o líquida (química), así como los procesos de reducción química, están elaborados en el ámbito científico investigador y no están aún desarrollados para la producción controlada en masa de grafeno. En la industria se requiere que el proceso sea controlable y reproducible en cuanto al tamaño y calidad de la muestra para diferentes sustratos [7]. Ante este escenario surgen las distintas técnicas de fabricación bottom-up (rama derecha de la *Figura 1.3*).

El concepto bottom-up significa de “abajo hacia arriba”. En este enfoque (*Figura 1.4.A*) se parte de especies de carbono precursoras que tras un proceso físico o químico se descomponen en radicales libres de carbono (C). Los radicales de carbono interactúan con un sustrato y/u otros radicales para formar una o varias capas ordenadas de grafeno [7]. Continuando con la analogía, los precursores de carbono pueden ser las fibras del papel y el grafeno es el folio conformado por las fibras.

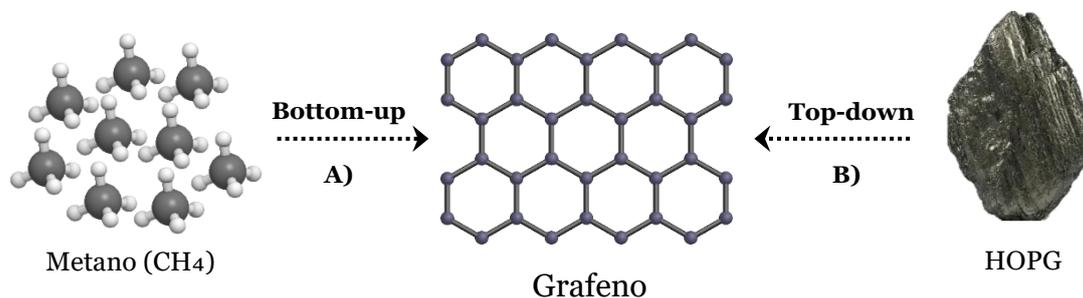


Figura 1.4: Esquematización del A) enfoque bottom-up para la síntesis de grafeno a partir de CH₄ y B) del enfoque top-down a partir de HOPG.

El CVD (Chemical Vapor Deposition) es la técnica más extendida para la síntesis o crecimiento de grafeno monocapa y bicapa [13]. Permite un proceso sencillo, escalable y controlable para la producción de grafeno de alta calidad sobre una alta variedad de sustratos. En esencia, es un proceso químico en el cual se emplean gases reactivos a altas temperaturas para el depósito de material sólido sobre la superficie de un sustrato dentro de un reactor (*Figura 1.5*). Actualmente se pueden conseguir áreas de grafeno policristalino a partir de CVD sobre sustratos de metales de transición [14]. Esto se debe a que los metales de transición tienen un efecto catalítico sobre la reacción de descomposición de las especies de carbono hacia radicales libres [13]. De esta manera se consigue reducir la temperatura del proceso hasta los 800-1000 °C [14].

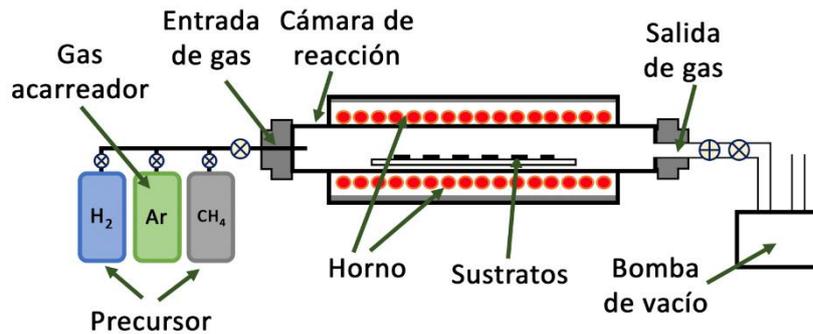


Figura 1.5: Diagrama esquemático de un reactor de CVD de pared fría. Adaptado de [15].

Pese a las ventajas que ofrece el CVD, para aplicaciones en electrónica y fotónica es necesaria la transferencia de grafeno desde el sustrato catalítico hacia un sustrato dieléctrico. Esto provoca contaminación y defectos estructurales que afectan al desempeño del grafeno en su aplicación. La solución inmediata es sintetizar el grafeno directamente sobre el sustrato donde se quieren procesar los dispositivos (sustratos de trabajo), eliminando el paso posterior de transferencia, no obstante, los sustratos de esta naturaleza carecen de efecto catalítico y precisan de un aporte de energía calorífica mayor que se traduce en temperaturas en torno a 1100-1650 °C. [14]

La síntesis no catalítica de grafeno conlleva un consumo de energía elevado debido a las altas temperaturas, lo cual encarece el proceso y dificulta que se pueda establecer a escala industrial [16]. Por este motivo es necesaria la búsqueda de alternativas para sintetizar un grafeno de alta calidad sobre sustratos dieléctricos a nivel industrial. En este sentido, la técnica PECVD es prometedora debido a que el plasma permite la ionización, excitación y disociación de las especies de carbono a temperaturas relativamente bajas, permitiendo una reducción de la temperatura del proceso [14].

1.1.2.1 PECVD

El reactor de PECVD está constituido por tres partes fundamentales [14] que incluyen la entrada de los gases, el generador de plasma y la cámara de vacío calefactora:

- Los gases empleados en el proceso de síntesis de grafeno se pueden dividir en tres grupos funcionales: los gases precursores que contienen carbono y aportan radicales libres (CH_4 , C_2H_4); los gases atacantes de carbono amorfo que permiten la obtención de un grafeno de alta calidad y sus derivados (H_2 , O_2); los gases dopantes que permiten modificar las propiedades electrónicas del grafeno sintetizado (N_2 , NH_3) [17].
- El generador de plasma depende principalmente del tipo de fuente de energía, distinguiendo entre plasma de microondas (MW, 2.45 GHz), plasma de radiofrecuencia (RF, 13.56MHz) y plasma de corriente continua (DC) [18].
- La cámara de vacío puede ser de pared fría o de pared caliente. Los de pared fría calientan directamente los sustratos favoreciendo las reacciones en la zona deseada y disminuyendo la energía consumida en el proceso. En cambio, los de pared caliente presentan mayor homogeneidad al calentar las camisas del reactor, pero con una cinética menos controlable y un mayor depósito de productos en las paredes del reactor [19].

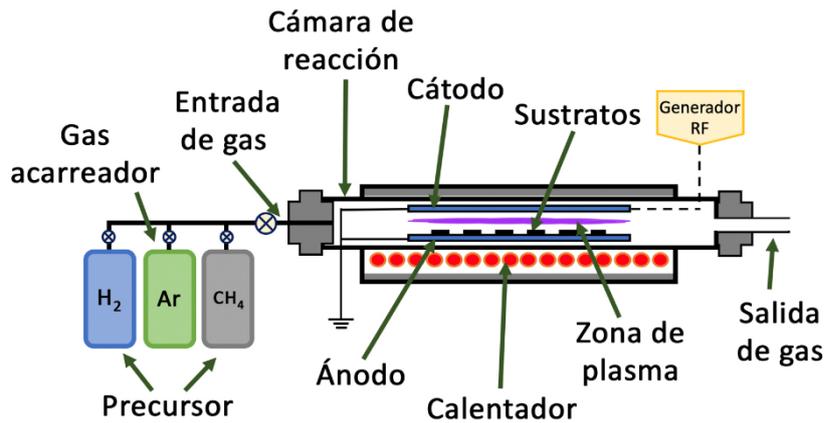


Figura 1.6: Diagrama esquemático de un reactor PECVD de pared fría. Adaptado de [15].

La disposición de las partes del reactor dentro del equipo puede variar, pero generalmente se tiene el generador de plasma y el sistema de gases fuera de la cámara y únicamente se dispone del ánodo, el cátodo y la entrada de gases dentro de la cámara como en la *Figura 1.6*. Pese a que las características difieran entre equipos de PECVD, el proceso de síntesis de grafeno es el mismo y se puede dividir en 5 subprocesos (*Figura 1.7*).

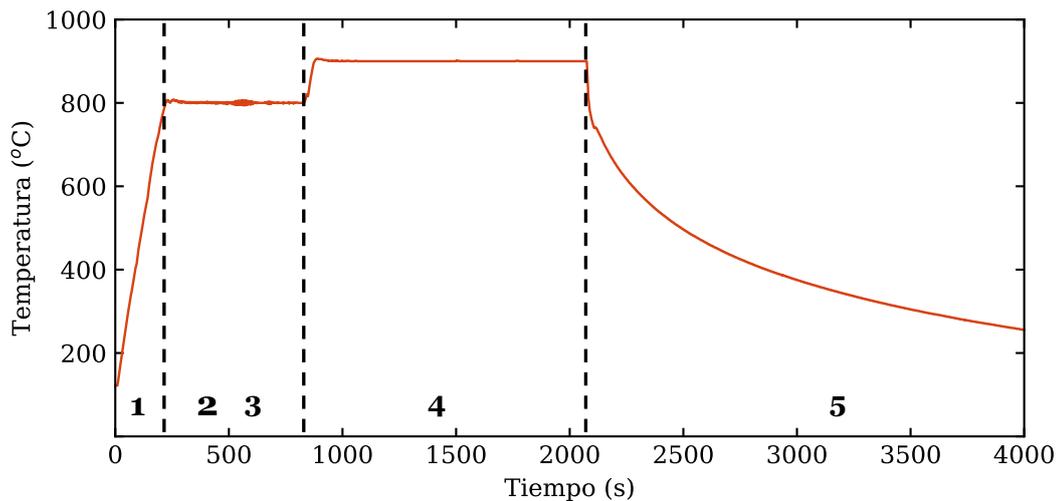


Figura 1.7: Subprocesos de la síntesis de grafeno mediante PECVD en función del tiempo y de la temperatura.

1. Acondicionamiento del reactor

En primer lugar, se establecen condiciones de vacío en la cámara del reactor con tal de eliminar gases no deseados que impidan la posterior síntesis de grafeno. A continuación, se procede a calentar la cámara hasta la temperatura deseada en una atmósfera inerte para evitar reacciones químicas indeseadas. Los calentadores aumentan la temperatura de la cámara controlando la potencia entregada, mientras se monitoriza en tiempo real mediante termopares en contacto directo con los calentadores.

2. Tratamientos superficiales previos

Este subproceso es opcional y su función es crear modificaciones en la superficie del sustrato que posibiliten una mejor síntesis posterior. Estos procesos pueden ser de naturaleza térmica,

aprovechando el acondicionamiento del reactor, con el objetivo de generar un cambio en la conformación microestructural del sustrato; o también puede emplearse el plasma con algunos de los gases disponibles para hacer un ataque superficial [20].

3. Encendido del plasma e introducción de gases

Un plasma es un gas eléctricamente neutro formado por electrones, iones y átomos y moléculas neutros en diferentes estados de excitación (sus electrones externos no tienen por qué estar en el estado de mínima energía) [21]. En el proceso de PECVD, la ionización de las moléculas gaseosas introducidas en la cámara se produce por medio de su interacción con los electrones de alta energía generados. Posteriormente, los iones de alta energía procedentes de la ionización reaccionan con los gases precursores, que finalmente se disocian y forman radicales libres de carbono. Estos radicales son más reactivos que las moléculas en su estado fundamental, lo que permite su agrupación y la formación de grafeno [14].

4. Síntesis de grafeno: nucleación y crecimiento

El proceso de síntesis comienza con los radicales activados cerca de la superficie. A partir de esto, se adsorben en la superficie del sustrato y se unen a otros radicales formando núcleos. La densidad de núcleos aumenta exponencialmente de la temperatura del proceso [22] y constituye un primer paso crucial para su posterior crecimiento.

Posteriormente a la nucleación de cristales de grafeno en la superficie, estos núcleos crecen lateralmente hasta que, finalmente, coalescen formando una capa continua de grafeno. Para conseguirlo se puede continuar con el proceso de nucleación hasta conseguir una densidad tan alta de núcleos que acaben coalesciendo y formando una única capa [14]; o se puede realizar un proceso de dos pasos (*Figura 1.8*) en el que el primero sea de nucleación y durante el segundo se favorezca la incorporación de nuevos átomos de carbono incidentes en los bordes de los granos de grafeno. Esto se consigue controlando las condiciones del proceso [22]. El crecimiento en dos pasos surge ante la necesidad de minimizar los defectos estructurales que se producen en el PECVD como consecuencia de la síntesis de grafenos sobre una superficie no catalítica [16].

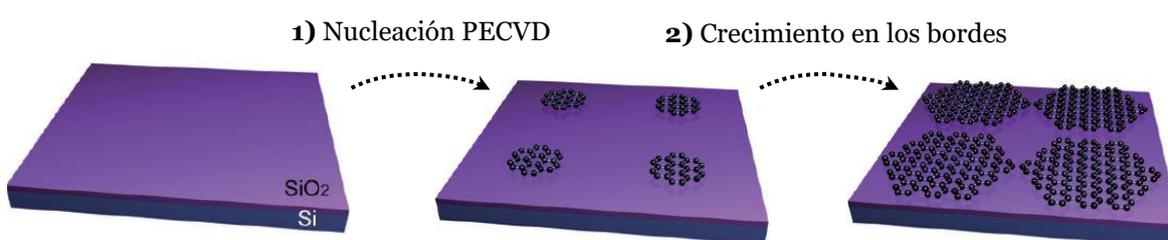
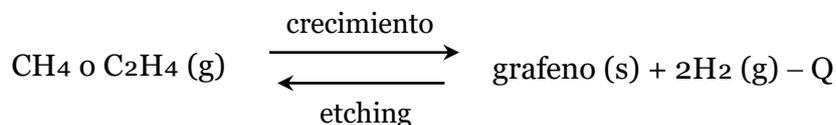


Figura 1.8: Esquematización del proceso de síntesis de grafeno en dos pasos: nucleación y crecimiento en borde. Adaptado de [16].

Para asegurarse un crecimiento adecuado, el borde debe estar “activo”, es decir, debe haber un átomo de carbono con capacidad para hibridar en sp^2 con otro átomo de carbono. Si en esa posición se coloca un átomo de hidrógeno, se forman hidrocarburos indeseados que finalizan el crecimiento en ese borde. En la literatura hay ejemplos [16], [22], que indican que el empleo de hidrógeno es clave para conseguir un crecimiento de borde óptimo, ya que posee la capacidad de atacar químicamente los bordes y, de este modo, activarlos [22]. Este proceso de ataque, o “etching” (como es conocido en inglés), consiste en un ataque químico superficial moderado

que, en el caso del grafeno, ataca los bordes inactivos con átomos de hidrógeno reactivos para que se unan a los átomos de hidrógeno no deseados en el borde y se forme una molécula de H₂ libre. Por lo tanto, en una atmósfera con átomos de hidrógeno y especies de carbono, ambos reactivos, existe una competición entre ellos por el ataque de los bordes con hidrógeno o el crecimiento por los bordes con carbono según la siguiente expresión [16]:



Según este equilibrio, un alto contenido de H₂ o una temperatura baja va a causar ataque en los bordes, mientras que un bajo contenido en H₂ o una temperatura elevada va a producir nucleación en el sustrato [16]. Entre esos dos procesos químicos, existe un equilibrio entre la temperatura y el contenido en H₂ que permite un crecimiento óptimo en el borde. Para un contenido en H₂ fijo, la dependencia con la temperatura se puede representar como ventanas de temperatura en las cuales ocurren los distintos procesos (*Figura 1.9*).

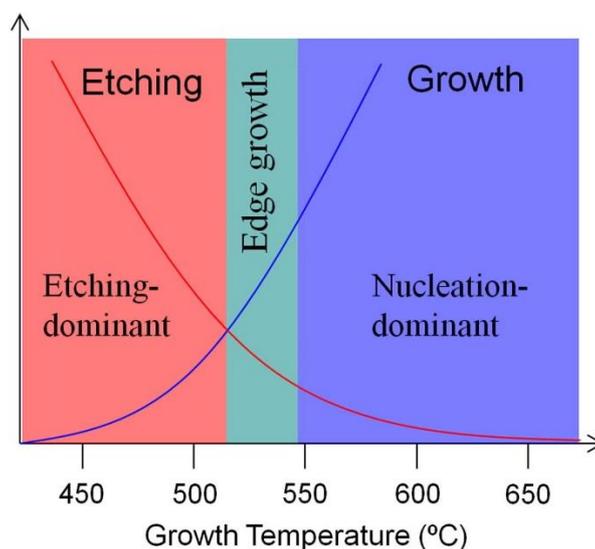


Figura 1.9: Relación esquemática entre el crecimiento y el etching del grafeno con la temperatura. Adaptado de [22].

5. Evacuación y enfriamiento

Previamente al enfriamiento de la cámara se lleva a cabo una evacuación de los gases presentes en la cámara con el objetivo de eliminar posibles reacciones químicas indeseadas, ya que se realizarían fuera de las condiciones establecidas durante el crecimiento. A continuación, se introducen gases inertes (Ar, N₂) para crear una atmósfera controlada durante el enfriamiento controlado de la cámara.

En resumen, la técnica PECVD constituye un método que permite la síntesis de grafeno sobre sustratos dieléctricos de forma escalable. Para ello se dispone de un reactor que permite controlar las variables del proceso: temperatura, presión, potencia del plasma, flujo de gases y tiempo de depósito. En la literatura hay múltiples ejemplos de síntesis de grafeno mediante PECVD [16], [23], [24], [25], en los que el proceso cumple con los requerimientos industriales de estabilidad y reproducibilidad, no obstante, el grafeno presenta un inconveniente común: un

tamaño de grano pequeño [25]. Los núcleos formados y posteriormente coalescidos no son capaces de formar una capa continua de grafeno en la superficie del sustrato debido al ataque perpendicular realizado por el plasma, por lo que la calidad del grafeno sintetizado en sustratos dieléctricos no alcanza la del grafeno catalítico [7]. El crecimiento lateral de los núcleos se ve limitado por los defectos que se forman en los bordes, para lo cual se hace un etching con H₂, no obstante, la propia incidencia de átomos altamente energéticos debidos al plasma genera nuevos defectos sobre los núcleos ya formados y no permite el crecimiento de un único cristal de grafeno (*Figura 1.10*).

3) Lámina monocristalina de grafeno

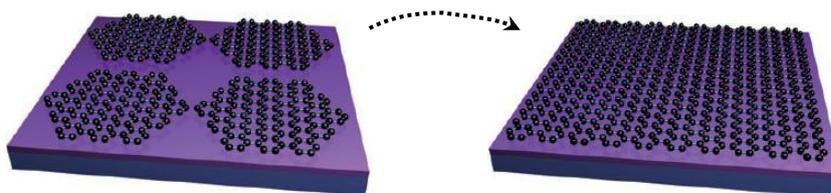


Figura 1.10: Esquemización de la formación de una lámina monocristalina de grafeno a partir del crecimiento de borde/coalescencia de los núcleos. Adaptado de [16].

Los defectos generados en la superficie del grafeno pueden ser vacantes, huecos presentes en la microestructura que se forman en cualquier estructura cristalina (*Figura 1.11.A*); intersticiales, átomos propios de la estructura que están en una posición impropia de la red (*Figura 1.11.A*); o sustitucionales, átomos que no pertenecen a la red cristalina, pero que ocupan un hueco propio de la red (*Figura 1.11.B*). Todos estos son defectos puntuales (atómicos) y se producen durante el proceso de PECVD, sin embargo, también existen defectos lineales (dislocaciones) en los que algunos átomos están desalineados respecto a la estructura cristalina del grafeno [26].

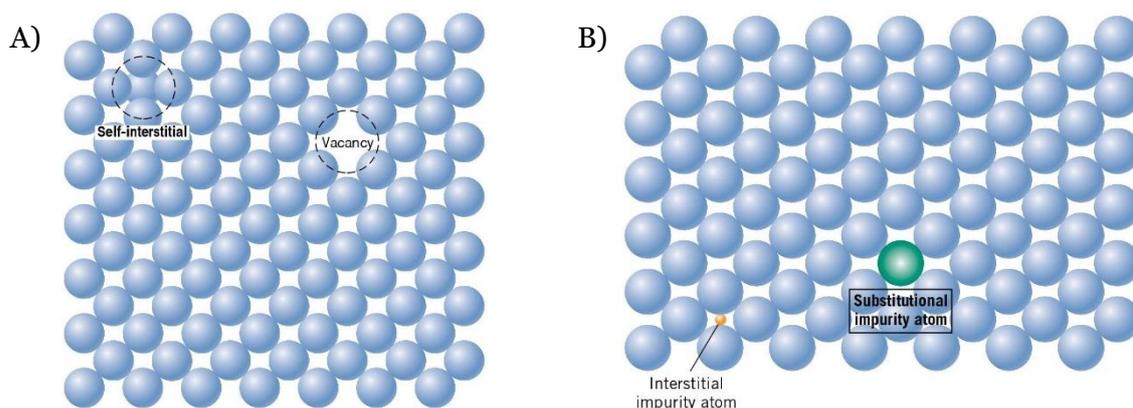


Figura 1.11: Representación bidimensional de los defectos puntuales: A) vacantes e intersticiales y B) sustitucionales. Adaptado de [26].

Los defectos que se producen en el grafeno sintetizado por PECVD disminuyen su calidad, por lo que se pone de manifiesto la necesidad de cuantificar dichos defectos. Las propiedades anteriormente explicadas que hacen del grafeno un material único se ven disminuidas ante la presencia de defectos estructurales, por lo que la técnica PECVD únicamente puede aportar un grafeno con propiedades electrónicas/ópticas limitadas. Esto es limitante para las aplicaciones en las que se emplee grafeno de PECVD, no pudiendo cumplir con los requisitos de los dispositivos fotovoltaicos o los FET (Field-Effect Transistor de sus siglas en inglés), entre otros

[14]. No obstante, el grafeno crecido por PECVD se puede usar en aplicaciones de sensado, concretamente en aplicaciones de biosensado donde su superficie extremadamente sensitiva juega un papel determinante en la sensibilidad del sensor. Esto resulta de gran relevancia en el campo de la Ingeniería Biomédica, ya que el grafeno de PECVD abre la posibilidad a la producción escalable de biosensores de bajo coste [14].

1.1.3 Técnicas de caracterización

La caracterización de las propiedades del grafeno, así como de sus defectos, es un proceso imprescindible para la determinación del resultado de la síntesis mediante PECVD. Una de las técnicas más extendida y más empleada en los estudios de grafeno es la espectroscopía Raman, ya que es una medida sencilla y no destructiva.

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva de detección y caracterización basada en la dispersión inelástica de la luz [27]. Para estudiar dicha dispersión se hace incidir un haz de luz monocromática con una frecuencia (ν) o longitud de onda (λ) conocida sobre la muestra y se analiza la interacción fotón-molécula que provoca la dispersión. Las moléculas que conforman la materia están sometidas a movimientos rotacionales y vibracionales con una frecuencia característica de su origen atómico y estructural. Durante la interacción fotón-molécula, la gran mayoría de fotones atraviesan la muestra debido a la diferencia de magnitud entre la energía del haz incidente y la energía de cambio de estado rotacional/vibracional, no obstante, 1 fotón de cada 10^{11} se dispersa [28]. Atendiendo al tipo de dispersión, se tienen 3 fenómenos:

- Dispersión Rayleigh: dispersión elástica en la que la luz dispersada no presenta cambios en la frecuencia ni en la longitud de onda.
- Dispersión Raman Stokes: dispersión inelástica en la que la molécula tiene un estado energético superior y emite un fotón de menor frecuencia que el incidente.
- Dispersión Raman Anti-Stokes: dispersión inelástica en la que la molécula tiene un estado energético inferior y emite un fotón de mayor frecuencia que el incidente.

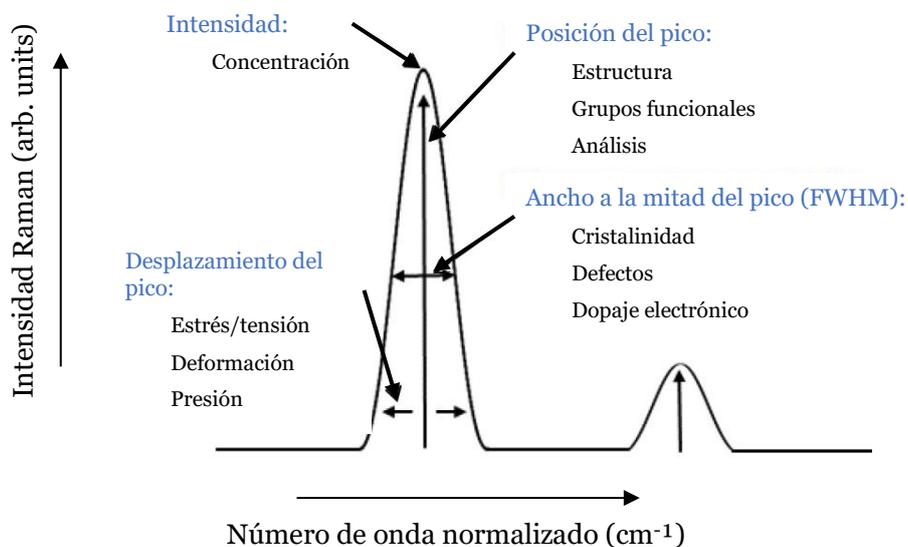


Figura 1.12: Información extraíble del espectro Raman. Adaptado de [29].

A partir de la dispersión Raman a distintas frecuencias se conforma el espectro Raman, que ofrece información sobre la vibración molecular de los enlaces químicos y la estructura cristalográfica del material. El espectro Raman (*Figura 1.12*) se representa en función del número de onda normalizado (*Ecuación 1.2*), que es proporcional a la frecuencia incidente e inversamente proporcional a la longitud de onda de la luz incidente.

$$v = \nu/c = 1/\lambda \quad \text{Ecuación 1.2}$$

La información que aporta el espectro Raman se representa en *Figura 1.12*. El espectro y sus características son únicas para cada material, por lo que el resultado es conocido.

1.1.3.1 Espectro Raman del grafeno

En lo que respecta al espectro Raman característico del grafeno, en la *Figura 1.13* se tienen los picos que potencialmente se pueden encontrar en una muestra [30]. Para el desarrollo de este trabajo es necesario conocer principalmente 4 picos:

- Pico D ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$): es una banda de segundo orden, ya que proviene de dos dispersiones: una inelástica y otra elástica causada por un defecto (borde) [30]. Aporta información de los defectos, ya que son necesarios para la presencia de esta banda.
- Pico G ($\sim 1583 \text{ cm}^{-1}$): proviene de la conformación sp^2 característica de los carbonos del grafeno [27] y es la única banda de primer orden en el espectro [30].
- Pico D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$): producido por un fenómeno de segundo orden dentro de la misma banda a partir de un defecto y una dispersión inelástica, presenta una intensidad menor que la del pico G. [31]
- Pico 2D ($\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$): es otra banda de segundo orden proveniente de dos eventos inelásticos próximos, por lo que siempre está presente al no necesitar de defectos para su aparición. [30]

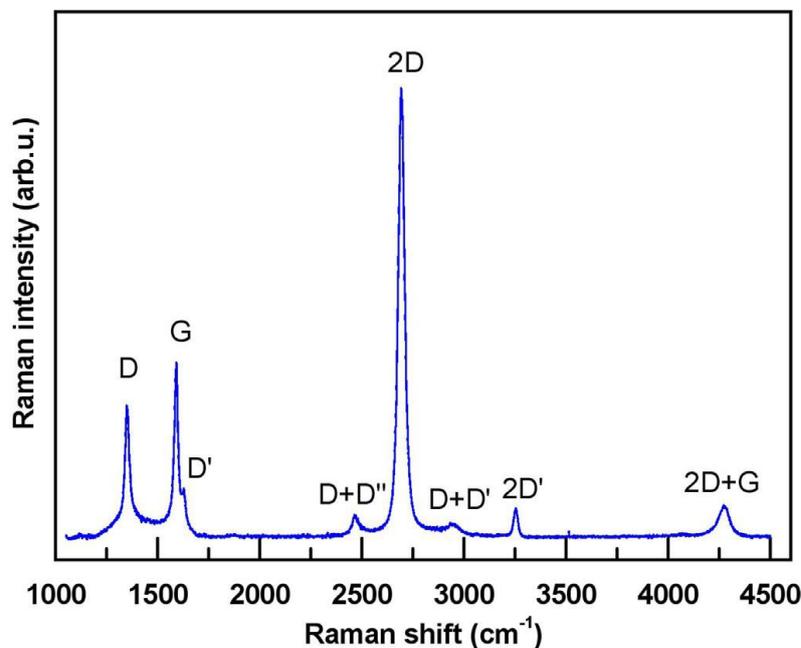


Figura 1.13: Espectro Raman de una monocapa de grafeno prístino en las que se han realizado defectos con un ataque de plasma, con la asignación de los picos Raman presentes. Adaptado de [30].

1.2 Biosensores

Las excelentes propiedades del grafeno descritas en el apartado Estructura y propiedades han llamado la atención de los científicos, dando lugar al continuo descubrimiento de aplicaciones en las que el grafeno mejora el funcionamiento de las tecnologías competidoras. En este caso destacamos el uso del grafeno para el sensado de moléculas (o biosensado), que se puede realizar a partir de diferentes técnicas: grafeno integrado en sensores ópticos, electrónicos o sensores electroquímicos [10], entre otros. Además, gracias a sus extraordinarias propiedades eléctricas y químicas es fácilmente funcionalizable, convirtiéndose en una alternativa atractiva para aplicaciones biomédicas. El grafeno funcionalizado para el desarrollo de biosensores para la detección de biomoléculas de interés tales como anticuerpos o patógenos, se presenta como una alternativa viable para el escalamiento de biosensores a nivel industrial [32].

Los sensores electroquímicos aprovechan las ventajas que ofrece el grafeno, tales como una alta sensibilidad o una transferencia rápida de electrones, para mejorar sus propiedades. Sin embargo, dado que solo pueden medir cambios en la corriente de la superficie del grafeno, estos sensores están restringidos espacial y temporalmente. Además, la corriente puede dañar el material biológico y tener un impacto en los resultados de la medición [10]. Ante este escenario, los sensores ópticos aportan soluciones a estos problemas, ya que presentan alta resolución espacial, un alto rango de detección, de sensibilidad, de precisión y la detección es rápida. De esta manera, no solo se puede cuantificar los analitos, sino que también se podrá detectar cambios en la estructura superficial del grafeno y su interacción con las biomoléculas [33].

1.2.1 Biosensores fotónicos basados en grafeno

Los sensores ópticos (o fotónicos) son aquellos que convierten los estímulos externos en una señal óptica que puede ser recogida y procesada. En el caso de biosensores, los estímulos externos (moléculas, células, DNA) son de naturaleza biológica. Los sensores fotónicos emplean luz (fotones) como medio de control de cambios en los estímulos externos, para lo cual emplean una serie de técnicas en las que el grafeno mejora la sensibilidad y la biocompatibilidad [34].

Las respuestas de los biosensores ópticos a la detección de biomoléculas pueden ser cambios en la absorbancia, fluorescencia, fosforescencia, quimioluminiscencia, reflectancia, dispersión de luz o índice de refracción, plasmón superficial en resonancia, fibra óptica, FRET, entre otros [33].

Una forma de sensar es mediante la Espectroscopía Raman mejorada en la superficie (SERS, Surface Enhancement Raman Spectroscopy). Al situar una molécula en una nanoestructura metálica, se amplifica la dispersión Raman debido al aumento de la sección transversal de Raman causado por un cambio en el entorno de la molécula y por otra parte al aumento del campo electromagnético causado por las excitaciones del fenómeno de Resonancia de Plasmón Superficial. Dado que el grafeno no es de naturaleza metálica, no se da el fenómeno electromagnético, por lo que se puede estudiar de manera específica el mecanismo químico en el fenómeno SERS [34].

El efecto del grafeno en el Raman mejorado se basa en la transferencia de cargas entre el grafeno y las moléculas depositadas, por lo que la mejora es de naturaleza química. Gracias al grafeno se han superado algunas limitaciones de los sustratos SERS tradicionales a través de una mayor estabilidad, sensibilidad y biocompatibilidad. Esto ha permitido que se apliquen en campos

como la detección de biomarcadores de ADN, nucleótidos o proteínas mediante sustratos SERS con grafeno. También se han empleado sustratos con grafeno en imagen médica, diagnóstico del cáncer, liberación de fármacos y quimioterapia [35], [36].

Otro tipo de sensado se realiza con fibra óptica y funciona a través de una señal luminosa emitida que entra una zona de sensado mediante fibra óptica, donde los parámetros de la señal cambian y se modulan las propiedades ópticas de la luz emitida. La señal luminosa se recoge en un detector óptico y se transforma en una señal legible. Así pues, la luz es el portador de información y la fibra óptica es el medio de transmisión. El grafeno se usa en combinación con la fibra óptica para obtener una mejora en su rendimiento dentro de la zona de sensado [10].

Comprender en detalle los fenómenos físicos detrás de la parte fotónica del sensado, ya sea mediante SERS o con fibra óptica, está fuera de los objetivos de este trabajo, por lo que no se va a profundizar. Lo que corresponde a la parte bioquímica del sensado sí que constituye uno de los objetivos de este trabajo, por lo que en el siguiente apartado se detallan los conceptos más relevantes sobre la funcionalización del grafeno.

1.2.2 Funcionalización del grafeno

La funcionalización de un material consiste en la modificación de su superficie para la mejora de alguna de sus propiedades. Típicamente se distingue entre funcionalización covalente y no-covalente del grafeno, donde las covalentes alteran la estructura nativa del grafeno modificando sus propiedades a cambio de una funcionalización más fuerte gracias a los enlaces covalentes que provocan la modificación; mientras que las no-covalentes modifican la superficie débilmente sin alterar las propiedades mediante enlaces de van der Waals [37].

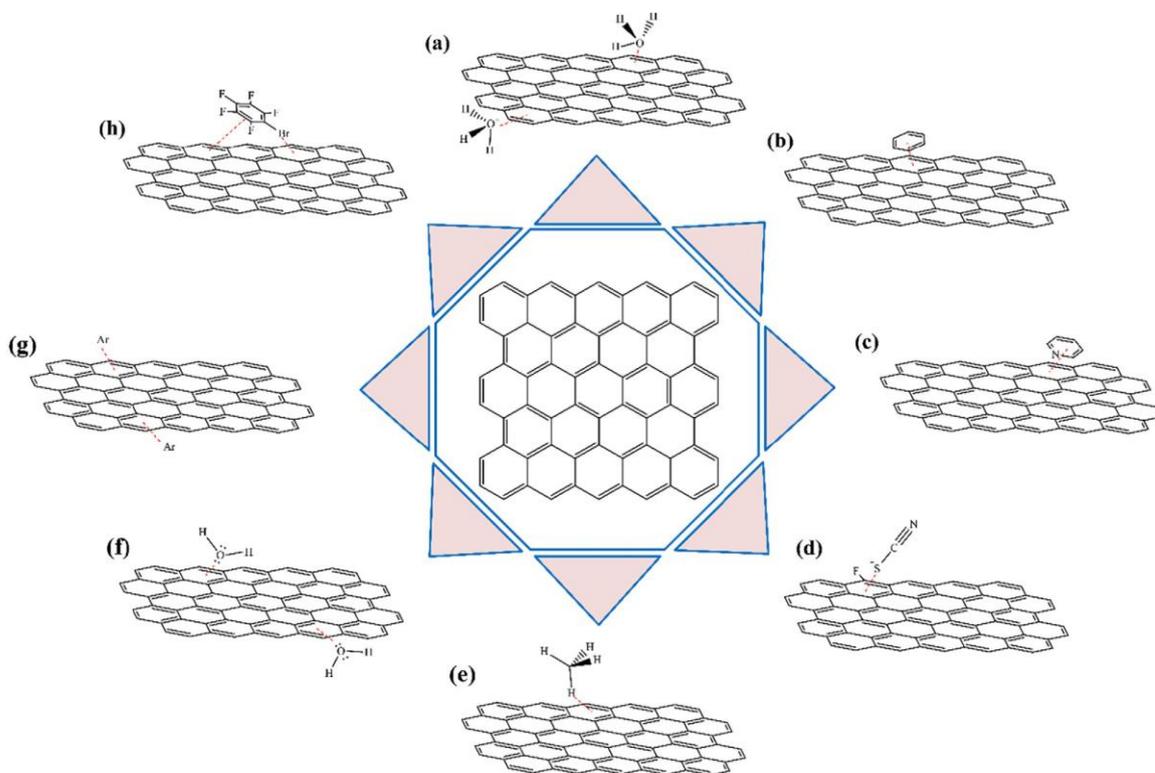


Figura 1.14: Representación de los diferentes tipos de funcionalización no-covalentes del grafeno. Adaptado de [37].

En el presente trabajo se va a llevar a cabo una funcionalización no-covalente con una interacción tipo π - π (caso (b) de la *Figura 1.14*) debido a la molécula empleada, el ácido 1-Pirenobutanoico N-hidrosuccinimidílico éster o PBASE. Para entender la unión entre el grafeno y la molécula PBASE hay que conocer la estructura química de ambos. El grafeno se puede entender como una molécula aromática infinita, mientras que el PBASE (*Figura 1.15*) tiene un grupo pireno y una cola con un éster reactivo. El concepto radica en que el PBASE actúe de ancla a partir de sus dos grupos funcionales: el grupo pireno establece un enlace de tipo π - π con el grafeno y el grupo éster queda libre para enlazar con otras moléculas como por ejemplo antígenos de una enfermedad [38], [39]. En enlace tipo π - π adapta una conformación paralela que es estable gracias a los 4 puntos de enlace del pireno.

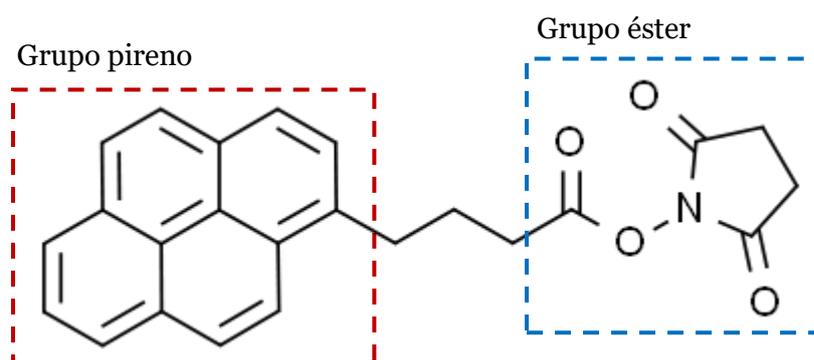


Figura 1.15: Estructura química de la molécula PBASE con sus grupos funcionales. Adaptado de [40].

1.3 Justificación y motivación

La aplicación de los conocimientos de la fotónica en el mundo de la ingeniería biomédica, la biofotónica, es un campo en pleno desarrollo con grandes expectativas. Al igual que otras herramientas de la ingeniería, la biofotónica pretende aportar soluciones a los retos que plantea la medicina y el cuerpo humano. Las técnicas de espectrometría Raman y de rayos infrarrojos (FT-IR) permiten hacer diagnóstico molecular, detección de tejido tumoral e identificación de resistencia a antibióticos [41]. Además, los fotones también tienen aplicaciones en dermatología y otras terapias como la fototerapia para el tratamiento del cáncer [42].

El grafeno permite abrir nuevas vías para el diagnóstico, pudiendo actuar como una mejora en el desempeño de técnicas de sensado ya existentes. Sin embargo, para el desarrollo de biosensores basados en grafeno a nivel comercial, es necesario crecer grafeno de calidad y en grandes superficies tanto metálicas como semiconductoras. Sin embargo, aún existen muchas dificultades tanto en las técnicas de crecimiento como de transferencia de grafeno, que han imposibilitado el uso extensivo del grafeno en el desarrollo de biosensores y otros dispositivos.

El presente trabajo pretende dar un paso más hacia el crecimiento de calidad de grafeno en sustratos dieléctricos ofreciendo una ruta de mejora del crecimiento de grafeno por la técnica de PECVD con el fin de desarrollar biosensores fotónicos para la detección de biomoléculas.

CAPÍTULO 2. Objetivos

2.1 Objetivo principal

Este trabajo se centra en la síntesis de grafeno sobre sustratos dieléctricos mediante la técnica PECVD para futuras aplicaciones en biosensores fotónicos. Así pues, el **objetivo principal** es la **optimización del proceso de síntesis de grafeno sobre zafiro y óxido de silicio y su funcionalización**. Para el estudio de la funcionalización se utilizará una molécula aromática (PBASE).

2.2 Objetivos específicos

Para cumplir el objetivo principal del trabajo, se disponen unos objetivos específicos, cuya consecución marca el avance del presente trabajo.

O1. Optimización del depósito de grafeno sobre Zafiro mediante PECVD.

- Establecimiento de las variables de estudio más relevantes y planificación mediante Diseño de Experimentos.
- Síntesis de las muestras en el reactor PECVD.

O2. Caracterización de grafeno depositado sobre Zafiro.

- Caracterización mediante espectroscopía Raman y Ángulo de Contacto
- Procesamiento de datos mediante Python para la obtención de variables de control
- Análisis de tendencias y conclusión del diseño de experimentos

O3. Funcionalización de grafeno sobre Zafiro con PBASE.

- Limpieza y preparación del material de laboratorio
- Funcionalización del grafeno con PBASE
- Análisis comparativo de caracterización de las muestras

O4. Optimización del depósito de grafeno sobre SiO₂/Si mediante PECVD.

- Establecimiento de las variables de estudio más relevantes y planificación mediante Diseño de Experimentos.
- Síntesis de las muestras en el reactor PECVD.

O5. Caracterización del grafeno depositado sobre SiO₂/Si.

- Caracterización mediante espectroscopía Raman y Ángulo de Contacto
- Procesamiento de datos mediante Python para la obtención de variables de control
- Análisis de tendencias y conclusión del diseño de experimentos

2.3 Plan de trabajo

Los objetivos específicos del trabajo se han distribuido durante la realización del trabajo según el plan de trabajo representado en la *Tabla 2.1*. Además, se ha tenido en cuenta 2 meses al finalizar el trabajo que corresponden a la redacción de esta memoria.

OBJETIVOS	OCTUBRE				NOVIEMBRE				DICIEMBRE				ENERO				FEBRERO				MARZO				ABRIL				MAYO				JUNIO			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
O1	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■																				
O2					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■																				
O3													■	■	■	■	■	■	■	■																
O4																					■	■	■	■	■	■	■	■								
O5																									■	■	■	■								
Redacción																													■	■	■	■	■	■	■	■

Tabla 2.1: Plan de trabajo del TFG con los objetivos específicos distribuidos semanalmente.

Como antecedentes a este trabajo se encuentran el Trabajo Final de Grado realizado en el NTC por los alumnos: Sofiya Zorina [43] que trata sobre el estudio de la funcionalización de grafeno con anticuerpos del SARS-CoV-2 para biosensores fotónicos ultra rápidos de COVID-19, en el que desarrolla la funcionalización de grafeno con PBASE; y Diego Safont Safont [44] en el que desarrolla y caracteriza capas de grafeno obtenidas por depósito químico en fase vapor (CVD).

La investigación llevada a cabo en este trabajo se enmarca en el proyecto nacional del Ministerio de Ciencia e Innovación SAGRADO (Crecimiento Selectivo de nAnosellos de GRAfeno para dispositivos fotónicos integraDOS), PID2020-118855RB-I00, liderado por el Prof. Javier Martí Sendra y el Dr. Víctor Jesús Gómez Hernández, cotutor de este trabajo. Se dispone de un presupuesto de 112.046 € distribuidos a lo largo de 2021, 2022 y 2023. Además, también se enmarca en el proyecto *Advanced Nano-Photonic Devices Based On Plasmonic Metamaterials* (CDEIGENT2020/009) financiado por la Generalitat Valenciana 264.873,5 € distribuidos a lo largo de 2020, 2021, 2022, 2023 y 2024, y el proyecto MOSAIC: Molecular Spin Nanophotonics (SEJIGENT/2021/039) liderado por la Dra. Elena Pinilla Cienfuegos, cotutora de este trabajo, financiado por la Generalitat Valenciana 320.000 € distribuidos a lo largo de 2021, 2022, 2023 2024 y 2025.

CAPÍTULO 3. Materiales y métodos

El desarrollo experimental del trabajo ha sido realizado dentro del grupo de Plasmonics and Optomechanics del NTC que es un grupo multidisciplinar de ingenieros y físicos. En particular, en la nueva línea de investigación, liderada por el Víctor Jesús Gómez Hernández, en torno al desarrollo de dispositivos fotónicos basados en silicio [45].

El procedimiento experimental se explica en la *Figura 3.1*. Comienza con un diseño de experimentos en el que se definen las condiciones que se van a aplicar sobre los parámetros del proceso (temperatura, presión, potencia del plasma, flujo de gases, tiempo) y el número de muestras necesarias para llevar a cabo un análisis estadísticamente significativo. Seguidamente, se realizan los experimentos en el PECVD para la obtención de muestras, variando los parámetros según el diseño hasta completar el número total de muestras. A partir ahí se entra en el proceso de caracterización, procesado y análisis, en el cual se emplean herramientas de hardware y software para obtener parámetros de control que permitan el establecimiento de tendencias a partir de los parámetros introducidos y los resultados obtenidos.

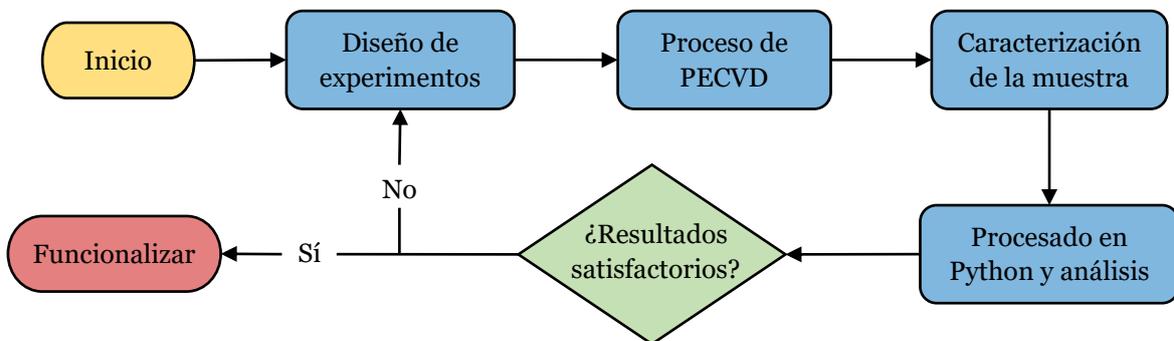


Figura 3.1: Diagrama de flujo del proceso experimental del TFG.

3.1 Diseño de experimentos

La determinación de los parámetros clave en procesos que cuentan con un gran número de grados de libertad es un paso necesario para optimizarlos [46]. El diseño de experimentos o Design of Experiments (DoE) por sus siglas en inglés, es una herramienta estadística simple y eficiente para la determinación del efecto de los múltiples factores, alternativamente denominados parámetros, grados de libertad o variables de entrada, involucrados en un proceso. También permite estudiar la influencia entre parámetros cuando éstos interaccionan dentro del proceso.

En este trabajo se dispone de unas variables de proceso denominadas parámetros (temperatura, presión, potencia del plasma, flujo de gases y tiempo de depósito) pertenecientes al proceso de PECVD. La función del DoE es confeccionar un estudio que permita analizar la influencia de dichos parámetros sobre la síntesis de grafeno, para lo que son necesarios parámetros de control (variables de control). Éstos se explican con mayor detalle en el apartado de Técnicas de caracterización y constituyen el elemento comparativo. El DoE debe concluir con una tendencia que represente la influencia del parámetro estudiado sobre el PECVD a partir de los datos de la caracterización.

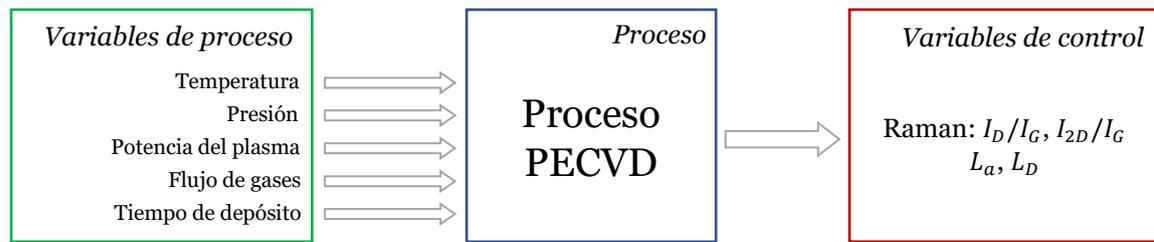


Figura 3.2: Relación entre las variables de entrada (parámetros), las variables de salida (resultado de la caracterización) y el proceso de PECVD, según el Diseño de Experimentos (DoE).

El funcionamiento de un DoE se esquematiza en la *Figura 3.2* y consiste en:

1. Determinar los parámetros del proceso con mayor influencia sobre las variables de control y atribuirles diferentes valores para poder estudiar su influencia a partir de repeticiones del proceso.
2. Fijar el valor del resto de parámetros en un único nivel con tal de que no afecten al resultado del proceso en sus distintas repeticiones.
3. Estudiar las variables de control en función de las variables de proceso y las tendencias que se den.

El número de repeticiones se atribuye al número de muestras en PECVD y se calcula como el número de niveles elevado al número de parámetros (N^p). Dependiendo del número de muestras que se pretenden hacer, se modifica el número de parámetros en el cálculo anterior. Si se necesita un DoE factorial completo, se mantienen los valores (N^p); para DoEs fraccionales se reduce el número de parámetros hasta un mínimo de 2 (N^{p-x}) y los que se han sustraído del cálculo (x) se expresan como combinación lineal de los 2 primeros (p).

Esta técnica es una alternativa respecto a la variación de un único parámetro cada vez o One-Factor-At-a-Time (OFAT) por sus siglas en inglés, que tal y como indica su nombre, trata de estudiar el efecto sobre las variables de análisis de cada parámetro por separado. De esta manera se puede conseguir un buen barrido de un parámetro, no obstante, si se pretende un estudio completo de los parámetros, realizar un OFAT conlleva un gran número de muestras y no permite el estudio de las interacciones entre parámetros.

Por ejemplo, un DoE de 3 parámetros con 2 niveles puede realizarse con 4 muestras, ya que el tercero puede expresarse como combinación lineal de los dos primeros. En un OFAT se deberían realizar 6 muestras (2 por cada parámetro) y además no se podría estudiar cómo interaccionan los parámetros en sus distintos niveles, ya que únicamente varía un parámetro y el resto están fijos. Por lo tanto, la ventaja del DoE no radica únicamente en la reducción del número de muestras, sino también en la influencia de la combinación entre los parámetros del proceso.

3.2 Síntesis de grafeno

La síntesis de grafeno mediante PECVD se realiza con el equipo Black Magic Pro 6-inch fabricado por la empresa AIXTRON NanoInstruments [47]. Está situado en las instalaciones de Sala Limpia del NTC y se trata de un reactor de CVD y de PECVD de nanomateriales basados en carbono. Es un reactor de pared fría que incluye un generador de plasma, sistema de entrada y evacuación de gases, y sistema de control con medidas de seguridad incorporadas (*Figura 3.3*).

En cuanto a las especificaciones del sistema:

- Calentadores: superior e inferior, 1200 °C de temperatura máxima, 300 °C/min rampa máxima de aumento de temperatura, 1 año de vida útil con uso estándar.
- Medidores de presión: manómetros Piranhi de cátodo frío y Piezo hasta un límite inferior de 10^{-5} mbar.
- Generador de plasma: de CC (Corriente Continua) con frecuencia variable (1-100 kHz), 800 V de tensión máxima, 1 kW de potencia y 2.5 A de corriente.
- Medidores de flujo de gases: 4 reguladores de caudal másico con válvulas de entrada de gas doble. 100 sccm para CH₄, 1000 sccm de H₂, 1000 sccm de N₂, 8000 sccm de Ar.



Figura 3.3: Equipo Black Magic Pro 6-inch de AIXTRON INSTRUMENTS. Adaptado de [47].

Para el funcionamiento del equipo se requiere de una “receta”, que consiste en una secuencia de pasos que indican al sistema el procedimiento a seguir durante el proceso. En esta se detallan las variaciones de la temperatura, la presión, la potencia del plasma y el flujo de gases a lo largo del tiempo del proceso. El sistema, previamente a la realización de los pasos incluidos en la receta, comprueba la redacción de esta, alertando de errores de lectura.

3.3 Preparación de los sustratos

Para la síntesis de grafeno es esencial disponer de sustratos en condiciones óptimas de limpieza, así como conocer de las propiedades del material, para así poder controlar su efecto sobre el proceso. En este trabajo se van a emplear Zafiro y SiO₂/Si como sustratos dieléctricos de interés con las siguientes especificaciones:

- Zafiro: Se cortan en cuadrados de 10 x 10 mm obleas de 4 pulgadas de zafiro c-plane de alta pureza con grado óptico 1 (PHOTONEXPORT Epi-Ready).
- SiO₂/Si: Se cortan en cuadrados de 30 x 30 mm obleas de 6 pulgadas de 300 nm de silicio sobre óxido de silicio de grado térmico (Silicon Quest International).

Independientemente del sustrato empleado, se les ha sometido al mismo proceso de limpieza. Primero, se sumergieron en una disolución piraña durante 10 minutos. La disolución piraña está compuesta por 9 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) con 3 ml de peróxido de hidrógeno (H₂O₂),

(proporción 3:1). Posteriormente se enjuagaron las muestras con agua desionizada, se secaron con N₂ y se introdujeron en un baño de ultrasonidos con acetona durante 5 minutos a temperatura ambiente (RT, Room Temperature). Por último, del baño con acetona pasaron a un segundo baño de ultrasonidos en alcohol isopropílico (IPA) a temperatura ambiente durante otros 5 minutos y se secaron con N₂.

Ante la falta de suministros de los reactivos de la disolución piraña, motivada por la crisis de suministros global y los eventos geopolíticos del año 2022, se optó por un plasma de oxígeno (O₂) a 400 W como sustitutivo. El resto del proceso se mantuvo idéntico, ya que lo que se busca con la disolución piraña/plasma de O₂ es aplicar una limpieza más agresiva, con una tasa de ataque superficial alta que haga una primera limpieza y los enjuagues con acetona e IPA en baño de ultrasonidos buscan retirar las partículas residuales.

3.4 Técnicas de caracterización

Con el fin de evaluar el resultado de las distintas muestras de un DoE, se deben establecer medidas experimentales que aporten información sobre el material que se ha depositado sobre el sustrato y permitan la comparación cualitativa entre muestras. Para conseguir esto, se ha empleado la espectroscopía Raman como técnica principal, así como la medición del ángulo de contacto en muestras funcionalizadas para la obtención de información complementaria.

3.4.1 Espectroscopía Raman

Para la medida de las muestras de este trabajo se emplea el espectrómetro *alpha300 RA* (Raman-AFM) de la marca *WITec* (Figura 3.4). Se trata de un sistema con microscopio óptico (MO) que presenta software de la marca *WITec* para el control de instrumentos, medidas y procesado de los datos obtenidos mediante la espectroscopía. Está dotado de un láser de 523 nm de longitud de onda (láser verde) que puede ser regulado en potencia desde los 0.1 mW hasta los 26 mW y otro láser de 630 nm de longitud de onda (láser rojo) que va desde 0.1 mW hasta 16 mW. La espectroscopía Raman no requiere de preparación previa de las muestras y no daña la superficie de estas. Las medidas del trabajo se realizan con el láser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) a 25 mW de potencia, adquiriendo 2 acumulaciones con 12 segundos de integración para cada medida.

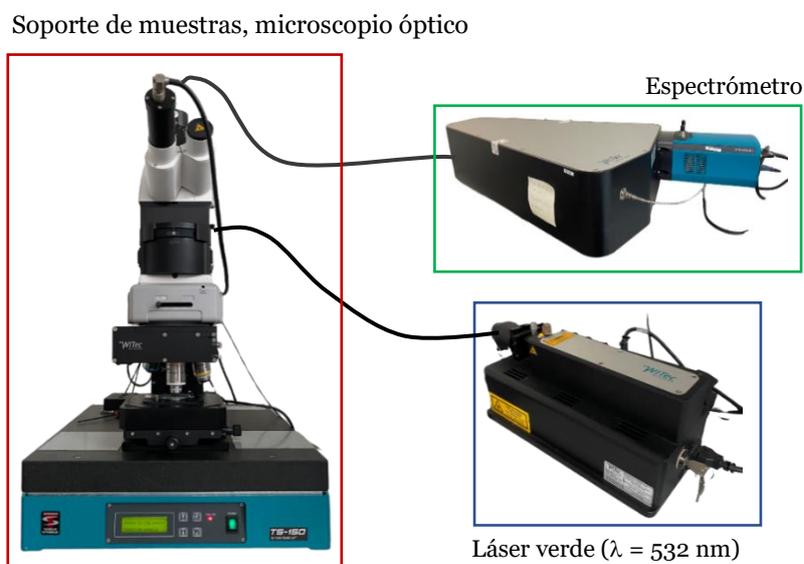


Figura 3.4: Equipo de Raman *alpha300 RA* de *WITec* de las instalaciones del NTC.

3.4.1.1 Espectro Raman del grafeno

La intensidad y la posición de los picos del espectro Raman están relacionados con la estructura cristalina del grafeno, por lo que un análisis profundo permite una mejor comprensión del material presente en la muestra. Para poder comparar entre muestras se establecen relaciones entre la intensidad de los picos descritos anteriormente:

- Relación I_D/I_G : es una medida de los defectos presentes en la muestra. En muestras de grafeno monocristalino la presencia de defectos es casi nula ($I_D/I_G \cong 0.1$), mientras que en las muestras sintetizadas mediante PECVD existe mayor número de defectos debido al plasma ($I_D/I_G \geq 0.8$). Para cálculos posteriores también interesa conocer A_D/A_G , que compara las áreas debajo de los picos D y G respectivamente [48].
- Relación I_{2D}/I_G : es una medida de la calidad de la muestra. En grafeno sin defectos, cuanto mayor sea la relación I_{2D}/I_G , mejor es la monocapa de grafeno ($I_{2D}/I_G \geq 2$). Para grafeno de varias capas y grafeno con defectos, el pico 2D no está tan bien definido y la relación disminuye en gran medida ($I_{2D}/I_G \leq 1$) [49].

Para aportar datos más precisos sobre los defectos presentes en el grafeno obtenido, se aplican ecuaciones que distinguen entre defectos puntuales (L_D , 0D) y defectos lineales (L_a , 1D) [48]. A través de L_D (Ecuación 3.1) se define la distancia media entre dos defectos más cercanos y mediante L_a (Ecuación 3.2) se caracteriza el tamaño medio del cristal en la muestra. Para muestras de grafeno sin defectos $L_D, L_a \rightarrow \infty$, ya que significa que no hay defectos y es una muestra monocristalina [48]. En la *Figura 3.5* se puede ver una representación de lo que constituyen los defectos puntuales (A) y lineales (B).

$$L_D = \sqrt{(4300/E_L^4)/(I_D/I_G)} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$L_a = (560/E_L^4)/(A_D/A_G) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

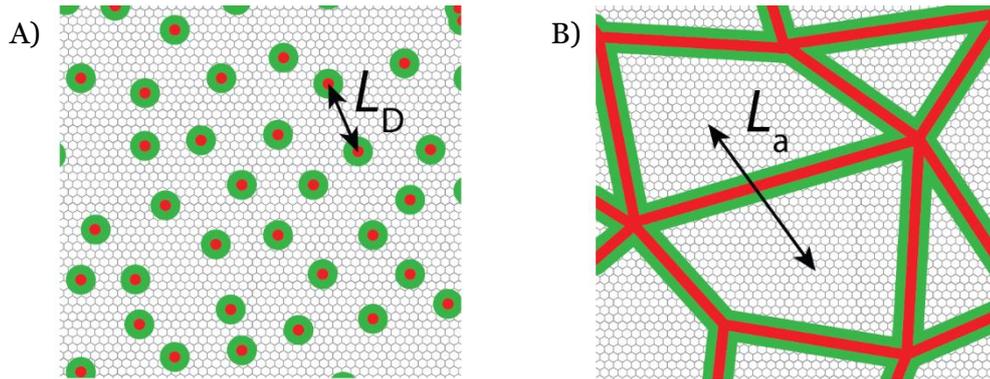


Figura 3.5: Esquemmatización de los defectos puntuales (A) y defectos lineales (B). Adaptado de [48].

En resumen, el espectro Raman de grafeno es diferente para cada muestra debido a las peculiaridades del sustrato o de la técnica de obtención empleada, entre otras cosas. Para cuantificar esas diferencias se emplean las relaciones y ecuaciones descritas en este apartado. Así pues, en la *Figura 3.6* se pueden apreciar las diferencias entre un grafeno de CVD transferido y un grafeno obtenido en un sustrato dieléctrico mediante PECVD.

La principal diferencia en los espectros Raman de la *Figura 3.6* son los defectos presentes en el grafeno sintetizado mediante la técnica PECVD, que producen la aparición del pico D' y D+D', y la intensificación del pico D, mientras que el grafeno prístino mantiene los defectos en un valor muy cercano a 0. A su vez, una mayor presencia de defectos implica imperfecciones en la estructura bidimensional del grafeno y esto se traduce en una disminución de la intensidad del pico 2D, que en grafeno prístino debe ser 4 veces mayor que el pico G, mientras que en este caso es 2 veces menor [49].

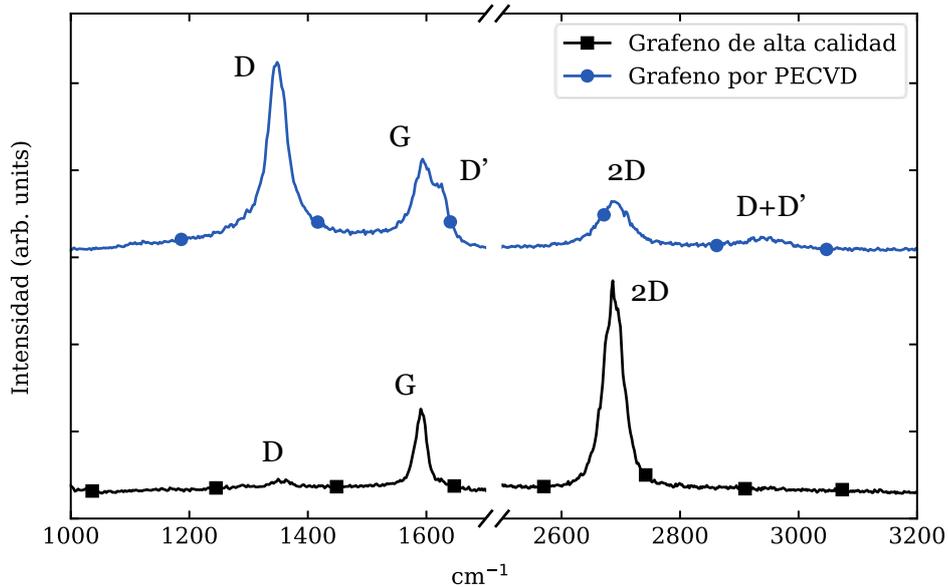


Figura 3.6: Espectro Raman comparativo entre grafeno de alta calidad y grafeno por PECVD.

3.4.2 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto se define como el ángulo que adquiere un líquido al entrar en contacto con un sólido. Este ángulo depende de las propiedades superficiales del sólido, de las propiedades del líquido y de las propiedades del aire alrededor según la *Ecuación 3.3*, donde γ_{SL} es la tensión entre el líquido y el sólido, γ es la tensión entre el líquido y el aire, γ_{SV} es la tensión entre el sólido y el aire, y θ es el ángulo de contacto (*Figura 3.7*).

$$\gamma_{SL} + \gamma \cos \theta = \gamma_{SV}$$

Ecuación 3.3

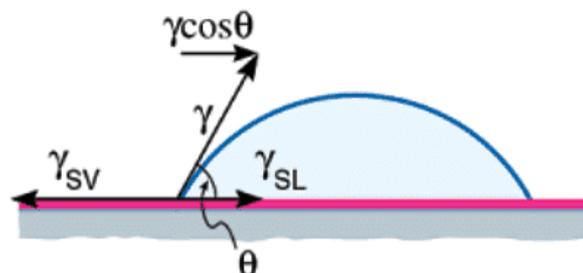


Figura 3.7: Representación 2D de la interacción entre una gota y la superficie describiendo el equilibrio de tensiones de la *Ecuación 3.3*. Adaptado de [50].

La obtención del ángulo de contacto permite distinguir entre mayor o menor afinidad del sólido por el líquido. Cuando se trata de ángulos inferiores a 90° se puede considerar una superficie

parcial o totalmente hidrófila, mientras que para ángulo mayores de 90° se trata de superficies hidrófobas.

El montaje del que se dispone en este trabajo se compone de un goniómetro, un soporte para las muestras y un dispensador automático conectado a una micropipeta (*Figura 3.8*). El soporte está hecho de forma manual, mientras que el goniómetro y el dispensador son de la marca *ramé-hart instrument company*, una empresa líder en instrumentos de la ciencia de superficies [51]. Además, el sistema de medición (goniómetro y dispensador) se controla mediante un programa denominado DROPIimage Software que incorpora todas las herramientas disponibles.

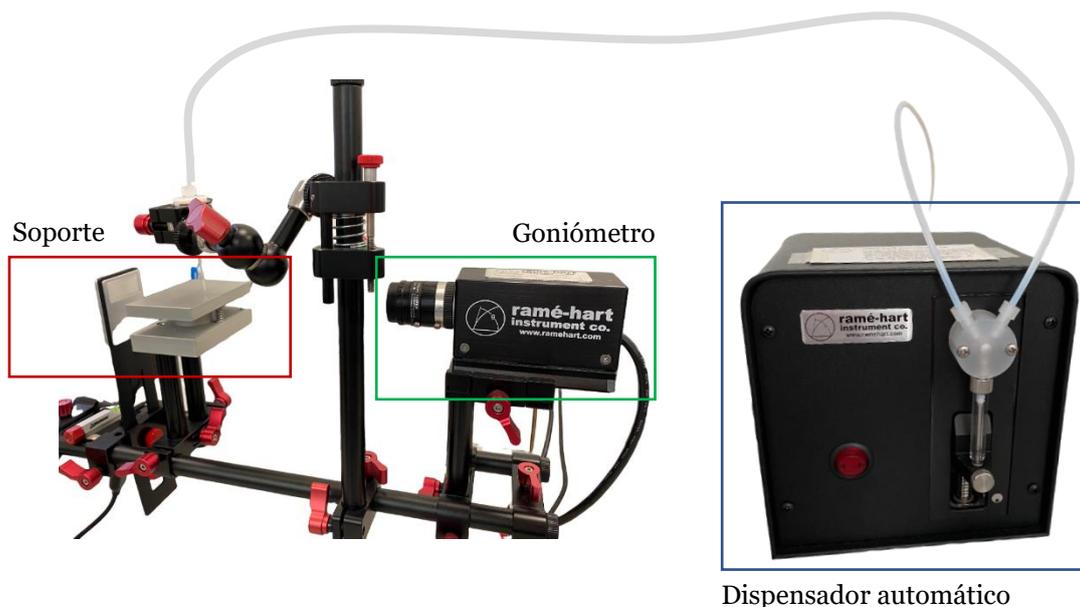


Figura 3.8: Equipo de ángulo de contacto ramé-hart de las instalaciones del NTC.

3.5 Procesado en Python

Para la obtención de la intensidad, la posición y otros parámetros derivados de la forma de los picos Raman se ha usado un ajuste estadístico a partir de un código en Python elaborado por Alberto Boscá Mojena [52]. El programa emplea el espectro Raman de cada muestra como datos de entrada y, a partir de unos valores iniciales, realiza iteraciones para ajustar el espectro con la función Lorentziana (*Ecuación 3.4*).

$$pico(i) = \frac{2amp(i)fwhm(i)}{\pi(4(x - pos(i))^2 + fwhm(i)^2)} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Para iniciar las iteraciones hay 7 picos ($i = 0$ hasta 6). Para cada pico están definidas la posición (pos), la amplitud (amp) y la anchura a media altura ($fwhm$), por lo que se tienen 7 valores iniciales para cada una de las 3 variables. A partir de ellos, se define la forma inicial de los picos del espectro Raman aplicando la *Ecuación 3.4* para cada uno de ellos. Con el primer ajuste realizado, el programa comienza un proceso de optimización automático que usa la forma inicial de las Lorentzianas y los datos del espectro original para ajustar los valores de posición, amplitud y anchura a media altura de cada pico.

La contribución de la componente vertical de cada Lorentziana se suma para obtener una única distribución que ajuste el espectro completo, pasando de tener 7 ajustes localizados para cada pico de interés a un ajuste global del espectro (*Figura 3.9*). Para reforzar la medida del ajuste se realizan una serie de procesos complementarios:

- Se hace un filtrado del fondo de la señal y del espectro que no interesa, reduciendo así la cantidad de datos que se procesan.
- Se fijan valores en 0 en puntos del espectro donde se conoce que no hay señal de grafeno, con tal de aportar más valores iniciales que faciliten el ajuste.

El resultado del ajuste es un conjunto de valores extraídos a partir del ajuste estadístico que aportan información cuantitativa de los distintos picos y permiten la comparación.

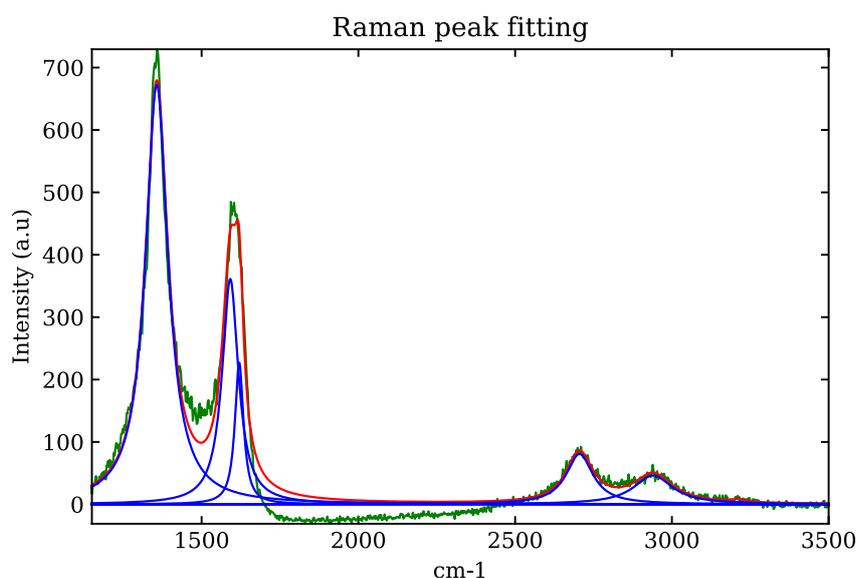


Figura 3.9: Ejemplo del ajuste (rojo) realizado en Python con la medida original (verde) y las distintas distribuciones (azul).

3.6 Funcionalización de grafeno

Para preparar la funcionalización del grafeno es necesario limpiar adecuadamente el material de laboratorio. Para ello se realiza una primera limpieza de los vasos de precipitado con agua y jabón, y se enjuagan con etanol para secarlos. A continuación se prepara una disolución piraña con los mismos componentes que la de limpieza de sustratos, pero en proporción 1:1 (40 ml de H_2SO_4 , 40 ml de H_2O_2) y se deja reposar durante 5 minutos dentro de los vasos. Por último, se desecha la disolución, se vierte agua desionizada y se introducen en un baño ultrasónicos durante 5 minutos para deshacerse de todos los residuos.

En cuanto a la disolución de PBASE para la funcionalización, se disuelven 30,8 mg de PBASE en 40 ml de etanol puro para obtener una concentración de 2 mM. Se introduce la mezcla en ultrasónicos durante 2 minutos para asegurarse que se disuelve el PBASE. Al terminar, se introducen las muestras que se pretenden funcionalizar dentro del vaso y se deja durante 1 hora, tras la cual se sacan las muestras y se secan con N_2 . El otro vaso de precipitados se usa para repetir el proceso en caso de que haya alguna contaminación producida por el empleo de químicos erróneos o por culpa de algún error humano en el primer intento.

Para analizar la funcionalización se van a cuantificar las diferencias en el espectro Raman de las muestras antes y después de funcionalizar. Para ello, se van a calcular la media, la desviación típica y el error absoluto de cada medida mediante las ecuaciones *Ecuación 3.5, 3.6, 3.7*.

$$\mu = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i , \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} , \quad e_a = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Ecuación 3.5, 3.6, 3.7}$$

CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

Los resultados se presentan divididos entre la síntesis de grafeno mediante PECVD sobre Zafiro y la síntesis sobre Óxido de Silicio/Silicio. Esto es debido al orden en que se realizaron los experimentos y por constituir la mayor diferencia entre experiencias realizadas durante mi estancia en el NTC.

4.1 Síntesis de grafeno sobre Zafiro

La síntesis de grafeno mediante PECVD tiene una complejidad elevada debido al número de parámetros que intervienen, como ya se ha expuesto en el Diseño de experimentos. El primer sustrato dieléctrico de interés en este trabajo es el Zafiro (Al_2O_3) debido a sus características como aislante y a la disponibilidad de zafiro monocristalino de alta calidad a bajo coste en tamaño de oblea gracias a su amplio uso en industrias como la de los diodos láser.

El zafiro es un material mecánicamente robusto y con un punto de fusión ($\sim 1750^\circ\text{C}$) muy por encima de las temperaturas de crecimiento, por lo que es térmicamente estable a dichas temperaturas. El grafeno sintetizado sobre zafiro se adhiere a su superficie mediante fuerzas de Van der Waals, lo que facilita la transferencia del zafiro hacia otro sustrato de interés

Primero se planificaron los DoEs con amplios rangos de los parámetros de síntesis para acotar las condiciones óptimas para la síntesis de grafeno. A posteriori se compararon los primeros resultados con el estado del arte y se introdujeron nuevas ideas a partir de las tendencias observadas en el análisis y su comparación con el estado del arte.

4.1.1 DoE para la influencia del plasma

Como se ha explicado en el apartado de Técnicas de obtención, la técnica de PECVD hace uso de un plasma para activar las especies gaseosas y de esa manera reducir la temperatura necesaria para que los procesos de nucleación, crecimiento y coalescencia ocurran. Así pues, en el proceso se introduce un parámetro sobre los que ya había (temperatura, presión, flujo de gases y tiempo de depósito) que va a influir directamente sobre el crecimiento e indirectamente sobre el resto de los parámetros. En diseño de experimentos esto se conoce como una interacción y estudiar cómo afectan es igual de importante que estudiar los parámetros individualmente [53].

Estudiar la influencia del plasma en el proceso de síntesis es un primer paso necesario para optimizar el proceso de PECVD. En la *Tabla 4.1* se dispone del planteamiento del DoE establecido para evaluar la influencia de la potencia del plasma y la temperatura del proceso. Tanto el aporte energético proveniente de los calentadores como la excitación del plasma son los causantes de la disociación de las especies precursoras de carbono en el PECVD, por lo que estudiarlas juntas permite una mejor comprensión de dicho proceso fisicoquímico.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Presión (mbar)	Potencia del plasma (W)	Flujo de gases (sccm)	Tiempo (min)
700/800/900	4	50/100/150	20 CH_4 , 100 H_2 100 N_2	20

Tabla 4.1: Parámetros de síntesis del DoE para el estudio de la influencia del plasma junto con la temperatura en el proceso de PECVD.

En este caso se ha optado por un DoE factorial completo con 2 variables con 3 niveles cada una, por lo que el número total de muestras es $3^2 = 9$. De esta manera, en un amplio rango de potencia y de temperatura, se va a poder estudiar al completo la interacción entre ambos, mientras que el resto de los parámetros van a permanecer fijos en valores que son conocidos y que permiten la síntesis de grafeno en nuestro reactor Black Magic.

4.1.1.1 Estudio de caracterización

Los resultados de la espectrometría Raman de este DoE se encuentran divididos en cuanto a la potencia del plasma y representados según la temperatura. En la *Figura 4.1* se tienen las muestras sintetizadas a 50 W en función de la temperatura de cada una. Se observan los picos D y G de las muestras a 700 y 800 °C bien definidos e incluso se puede distinguir el pico D' con una intensidad menor al lado de G en ambos casos. Por lo que respecta al pico 2D, en los 3 casos carece de la intensidad necesaria para estar bien definido. Pese a esto, se aprecia que hay una pequeña excitación en la posición del 2D en 700 y 800 °C, pudiendo afirmar que los parámetros introducidos en el proceso depositan material grafitico.

Para la muestra sintetizada a 900 °C y 50 W el espectro Raman no revela información que permita entender qué ha ocurrido en la superficie. Los picos D y G están presentes, pero con una intensidad mucho menor que las otras muestras crecidas a 50 W y además no presenta pico 2D, por lo que el material depositado no ha formado grafeno en la superficie del sustrato.

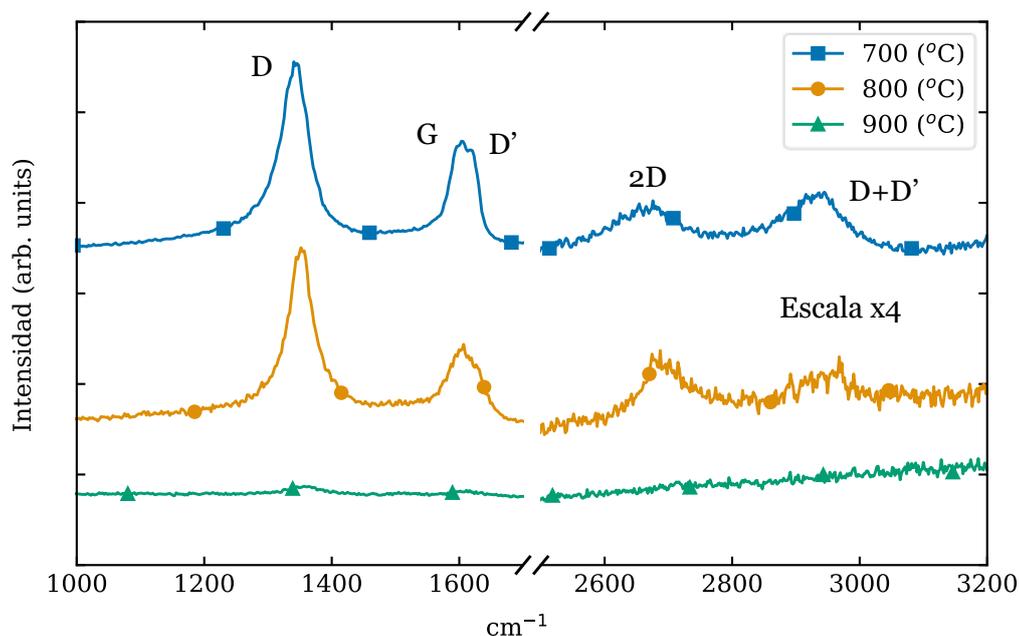


Figura 4.1: Espectros Raman de las muestras sintetizadas a 50 W en el primer DoE con escala x4 en la representación del pico 2D.

Las muestras sintetizadas a 100 W que se encuentran en la *Figura 4.2* presentan un espectro Raman con presencia de todos los picos de interés (D, G, D' y 2D) en todos los casos, especialmente en las muestras de 700 y 900 °C. Esto es una demostración de la mayor capacidad de activación que se consigue con los 100 W, ya que, en sustratos aislantes como el zafiro, las temperaturas de este DoE no son suficientes para promover la nucleación del carbono, haría falta temperaturas más elevadas y/o presiones más bajas.

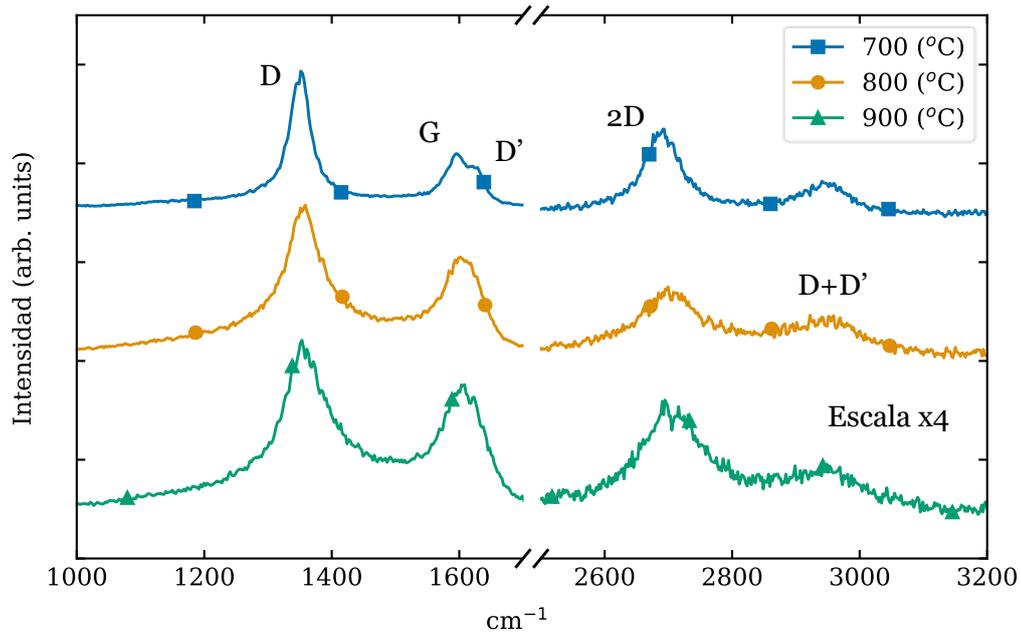


Figura 4.2: Espectros Raman de las muestras sintetizadas a 100 W en el primer DoE con escala x4 en la representación del pico 2D.

En contraposición al concepto de que aumentar la potencia de 50 a 100 W es favorable para la activación de las especies de carbono, las muestras a 150 W de la *Figura 4.3* no presentan mejora pese a que la potencia del plasma ha aumentado. Esto puede deberse a que el plasma juega un doble papel en la síntesis de grafeno. Por un lado, activa los precursores de carbono, lo cual ha quedado demostrado en las muestras anteriores (50 y 100 W); y, por otro lado, ataca superficialmente el sustrato y al grafeno, lo cual se estudia más a fondo en el siguiente DoE. En este caso, para una potencia de 150 W no se consigue mejorar la activación y posterior síntesis de grafeno, si no que se favorece el ataque superficial, disminuyendo así la calidad del grafeno.

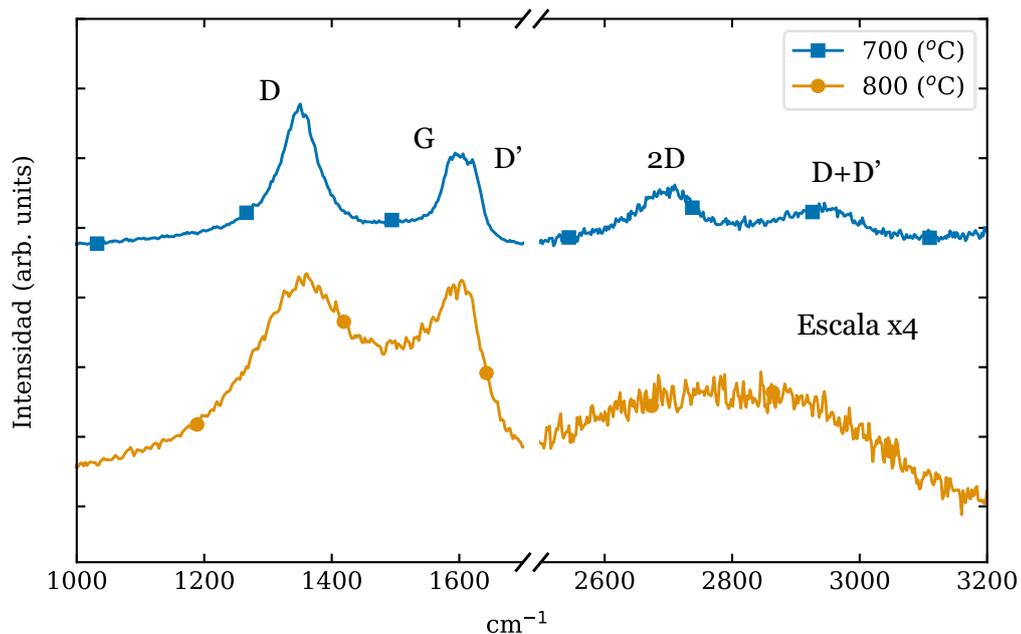


Figura 4.3: Espectros Raman de las muestras sintetizadas a 150 W en el primer DoE con escala x4 en la representación del pico 2D.

En resumen, este diseño de experimentos ha servido para hacer un barrido amplio de la potencia del plasma y la temperatura del sustrato, permitiendo comprender la contribución de cada parámetro sobre las relaciones I_D/I_G , I_{2D}/I_G y L_a . Para las combinaciones de 50W/900°C, 150W/800°C y 150W/900°C no se ha obtenido pico 2D, por lo que la calidad del grafeno no es suficiente. Para el resto de las muestras se estudian las relaciones I_D/I_G , I_{2D}/I_G y el parámetro de defectos L_a en la *Tabla 4.2*.

Potencia del plasma (W)	Temperatura (°C)	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	L_a (nm)
50	700	1,674	0,120	5,941
150	700	1,505	0,140	7,117
100	800	1,701	0,230	7.465
100	900	2,101	0,303	7.036
50	800	3.665	0,347	13,912
100	700	2,569	0,396	7.596

Tabla 4.2: Resultados del primer DoE en función de la temperatura y la potencia de cada muestra.

Entre las muestras se busca disminuir la relación I_D/I_G y maximizar la I_{2D}/I_G , ya que eso se traduce en una menor cantidad de defectos y una mayor calidad (*Figura 4.4*). El parámetro L_a (nm) caracteriza la densidad superficial de defectos de línea en la muestra y se desea maximizar su valor. Esto se traduce en un tamaño de cristal mayor y por lo tanto menor densidad de defectos lineales. En la *Figura 4.5* se representa L_a en el eje de abscisas e I_{2D}/I_G en el eje de ordenadas.

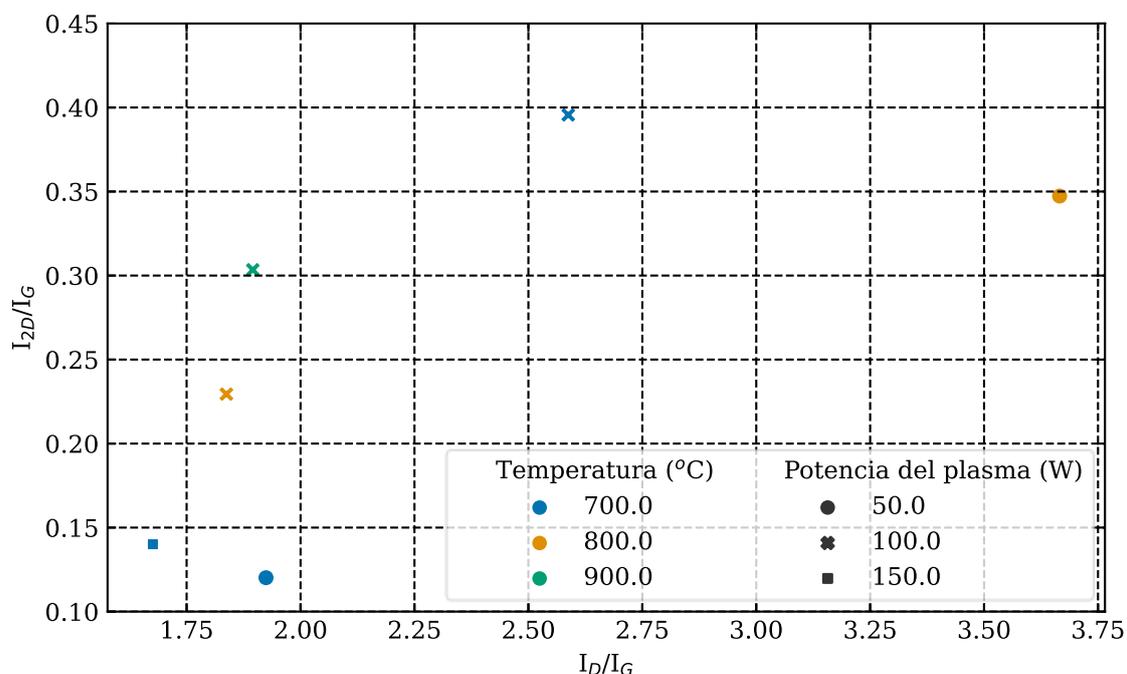


Figura 4.4: Representación de I_{2D}/I_G respecto de I_D/I_G en función de la temperatura de crecimiento (°C) y la potencia del plasma (W) para las muestras de la *Tabla 4.2*.

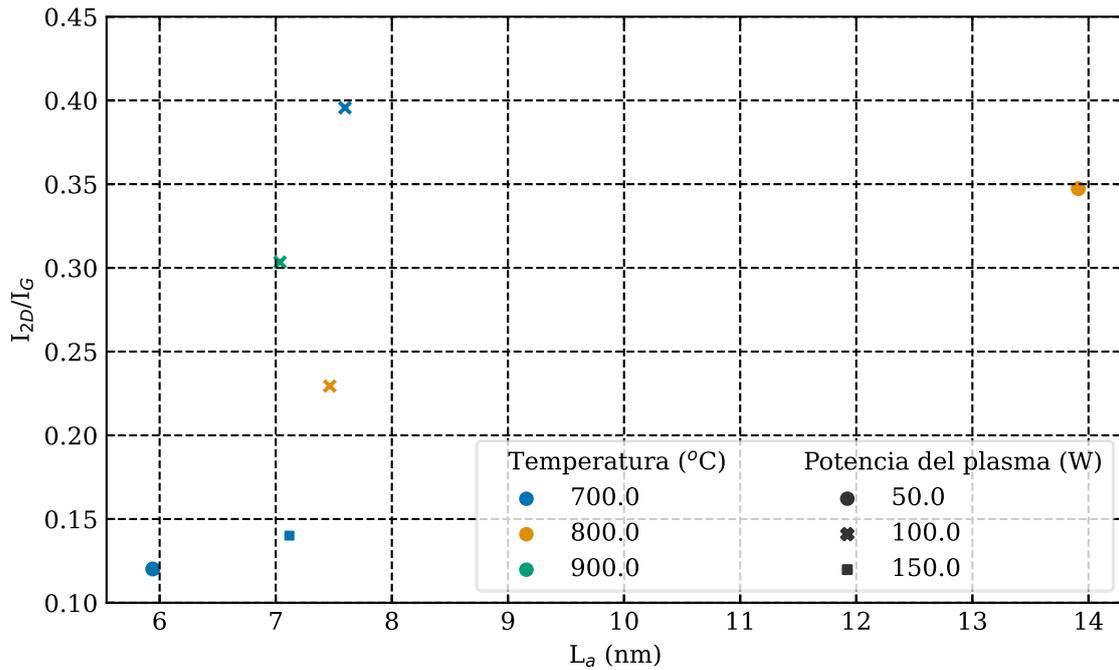


Figura 4.5: Representación de I_{2D}/I_G respecto de L_a en función de la temperatura de crecimiento (°C) y la potencia del plasma (W) para las muestras de la Tabla 4.2.

El dato de L_a y la relación I_D/I_G para la muestra de 800 °C y 50 W están muy alejados de los del resto de muestras y pese a no estar relacionados directamente, la muestra se destaca en ambos. Esto se debe a un ajuste impreciso en el pico G de algunos puntos por culpa de un desplazamiento a la derecha registrado como una mayor intensidad en el pico D' (Figura 4.6). Esto a su vez condiciona el área bajo el pico y afecta al valor de L_a , no obstante, para solventarlo se seleccionan solo los puntos con un ajuste adecuado y se obtiene $I_D/I_G = 2,587$ y $L_a = 10.756$ nm. El pico 2D está bien ajustado, por lo que se puede confirmar que el grafeno obtenido en esta muestra es el segundo mejor del presente DoE.

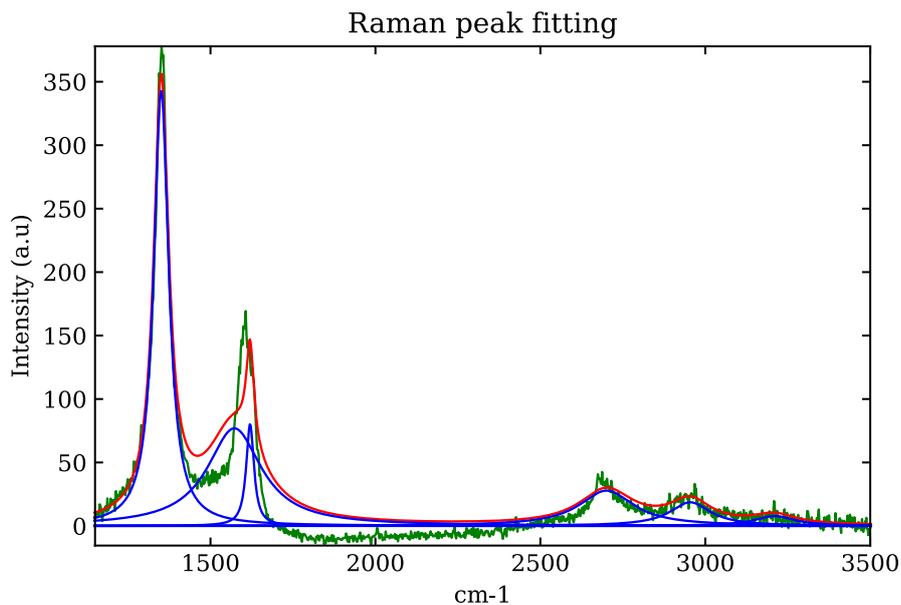


Figura 4.6: Ajuste matemático (rojo) realizado en Python de la muestra sintetizada a 800 °C y 50 W con la medida original (verde) y las distintas distribuciones (azul).

En la *Figura 4.7* se representa la relación I_{2D}/I_G de cada muestra en función de la temperatura haciendo distinción entre la potencia del plasma. De las muestras a 900 °C únicamente se ha elegido la de 100 W por la ausencia de pico 2D a 50 y 150 W, mientras que a 700 °C todas presentan un espectro Raman con los picos característicos del grafeno y a 800 °C se elimina del estudio la muestra de 150 W (*Tabla 4.2*). Si se desprecian las muestras de 700 °C a 50 y 150 W, las otras cuatro tienen un $I_{2D}/I_G > 0.2$, lo cual es inferior a los resultados de síntesis de grafeno sobre zafiro obtenidos en los estudios [20], [54] y [55], que muestran una relación $I_{2D}/I_G > 1.5$. No obstante, ninguno de los estudios emplea la técnica PECVD, puesto que recurren al CVD o al CVD a baja presión (LPCVD, Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Por lo tanto, teniendo en cuenta que las condiciones de temperatura y/o presión son más altas en dichos estudios, así como el momento en el que se encuentra la optimización de nuestro proceso, son unos primeros resultados prometedores.

De las cuatro mejores muestras, tres están sintetizadas a 100 W y dos de ellas son a 800 °C, por lo que tras el análisis realizado, se concluye que 100 W de potencia del plasma y 800 °C de temperatura son las condiciones más favorables para la síntesis de grafeno mediante PECVD, ya que son las que consiguen maximizar la relación I_{2D}/I_G y el parámetro L_a , y mantienen la relación I_D/I_G en valores inferiores a 2.5.

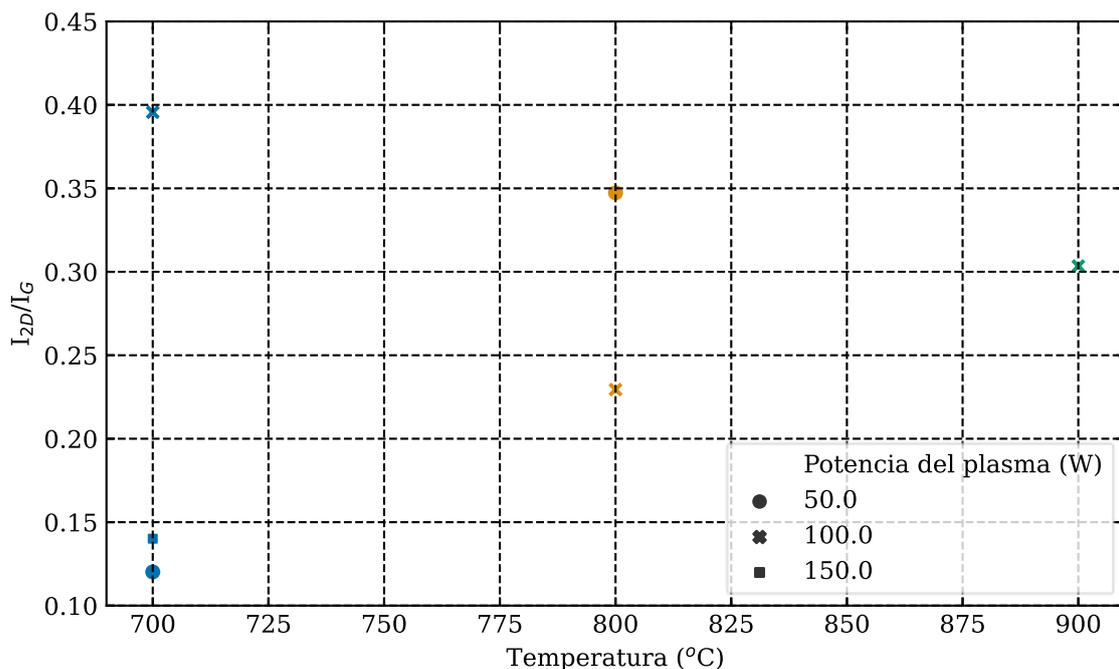


Figura 4.7: Representación de I_{2D}/I_G respecto de la temperatura de crecimiento (°C) en función de la potencia del plasma (W) para las muestras de la *Tabla 4.2*.

4.1.2 DoE para la influencia de un ataque previo a la síntesis

En el trabajo elaborado por Mishra y colaboradores [20] estudiaron la síntesis de grafeno sobre zafiro mediante CVD comparando los resultados de muestras con una reconstrucción superficial del zafiro previa al crecimiento respecto a muestras crecidas sobre zafiro prístino. El recocido empleado para la reconstrucción estaba hecho a 1180 °C, 750 mbar, en una atmosfera de H₂ durante 5 minutos. Concluyeron que el recocido previo favorecía la síntesis de un grafeno de mayor calidad que el que se obtenía sin el tratamiento previo.

En nuestro caso se dispone de un reactor de PECVD, por lo que el plasma puede ser empleado para realizar un ataque superficial previo a la síntesis de grafeno. Hay ejemplos en la literatura que han llevado a cabo ataques con H₂ [16] y que ha sido tomado como punto de partida para el planteamiento de este diseño de experimentos. En cuanto al diseño hay dos tipos de parámetros a tener en cuenta: los de ataque y los de síntesis. Los parámetros de ataque se basan en condiciones estables del reactor que, en ausencia de precursores de carbono, no generan una nucleación en la superficie. Conociendo que otros estudios sitúan la temperatura del recocido en 1000 °C, en este caso se opta por disminuir la temperatura a 800 °C y activar el plasma a una potencia 80 W en presencia de H₂ y N₂ (proporción 1:5) durante 10 minutos (*Tabla 4.3*).

Temperatura (°C)	Presión (mbar)	Potencia del plasma (W)	Flujo de gases (sccm)	Tiempo (min)
800	4	80	125 H ₂ 500 N ₂	10

Tabla 4.3: Parámetros de ataque del DoE para el estudio de la influencia de un ataque previo con plasma de H₂ para PECVD.

Los parámetros de la síntesis posterior al ataque se establecen a partir del conocimiento aprendido en el primer DoE sobre la influencia de la potencia del plasma y la temperatura en el proceso de PECVD. Así pues, se mantienen los rangos de temperatura para poder comparar entre las muestras ya obtenidas a 100 W en el primer DoE y las nuevas muestras obtenidas en este segundo DoE con ataque previo de plasma de H₂ según la *Tabla 4.4*.

Temperatura (°C)	Presión (mbar)	Potencia del plasma (W)	Flujo de gases (sccm)	Tiempo (min)
700/800/900	4	100	20 CH ₄ 100 H ₂ 100 N ₂	20

Tabla 4.4: Parámetros de síntesis del DoE para el estudio de la influencia de un ataque previo con plasma de H₂ para PECVD.

4.1.2.1 Estudio de caracterización

Las muestras sintetizadas con las condiciones de la *Tabla 4.4* sin ataque previo están en la *Figura 4.2*. De los resultados del primer DoE se concluyó que dichas muestras a 100 W habían sido las mejores, por lo que se reprodujeron con un ataque previo para comparar (*Figura 4.8*). Analizando de forma visual las muestras se puede observar una respuesta intensa en el pico 2D,

denotando un aumento de la calidad de las muestras. Además, también se aprecia una diferencia muy marcada entre el pico G y el pico D'. Esto puede significar una mayor presencia de defectos en la muestra, no obstante, también está acompañado de una gran respuesta de G, por lo que no se puede extraer ninguna conclusión de este aspecto.

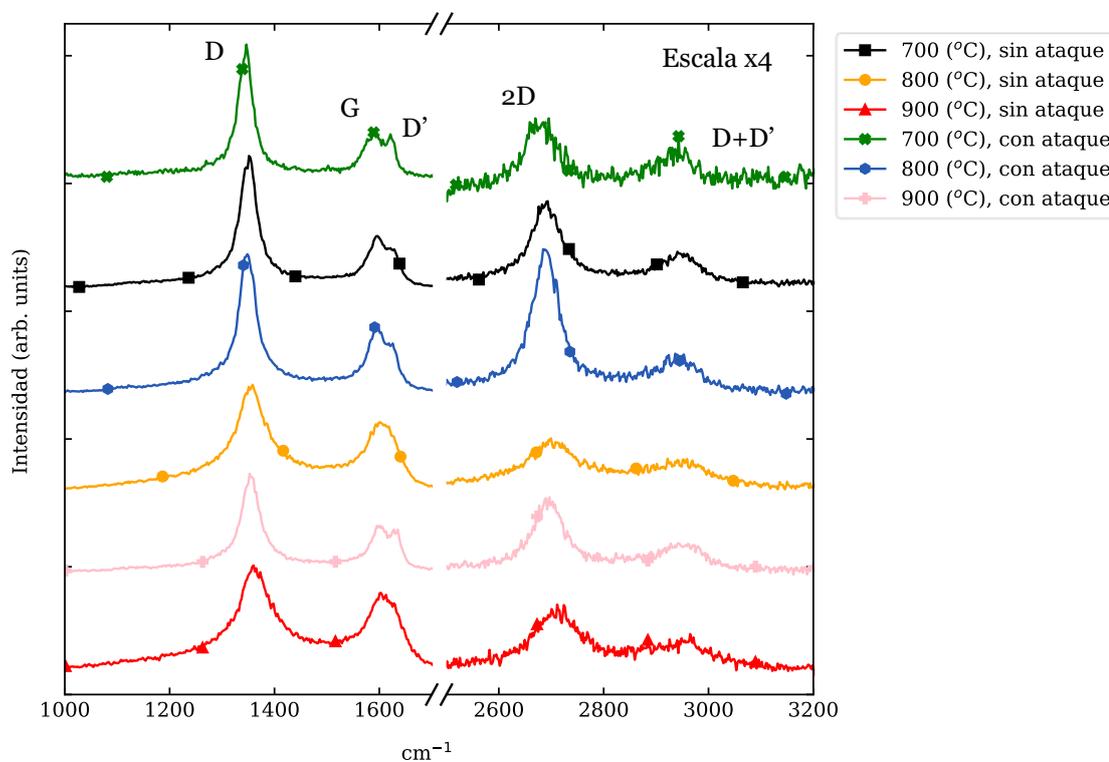


Figura 4.8: Espectros Raman de las muestras sintetizadas con ataque previo de plasma a 80W durante 10 minutos en el segundo DoE con escala x4 en la representación del pico 2D.

Los datos de todas las muestras se recogen en la *Tabla 4.5* y al igual que para el primer DoE, se representa la relación I_{2D}/I_G (calidad de las muestras) respecto de L_a (tamaño medio de cristal) en la *Figura 4.9*, en la que las muestras óptimas maximizan ambos valores. Analizando los datos, se observa un aumento de la calidad en todas las muestras con ataque previo respecto a las muestras sin ataque a la misma temperatura. Especialmente destaca la muestra con ataque a 800 °C, ya que supera con creces la calidad de las otras muestras ($I_{2D}/I_G = 0.568$). Por otro lado, la cantidad de defectos medida mediante I_D/I_G también aumenta (*Figura 4.10*), por lo que el grafeno que se ha depositado, pese a ser de mayor calidad, también cuenta con más defectos.

Temperatura (°C)	¿Ataque?	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	L_a (nm)
700	No	2.587	0.395	7.596
700	Sí	3,931	0.399	8.362
800	No	1.837	0,229	7.465
800	Sí	2.335	0.568	8.058
900	No	1.895	0.303	7.036
900	Sí	1.963	0.366	8.489

Tabla 4.5: Resultados del segundo DoE en función de la temperatura y la presencia de ataque previo.

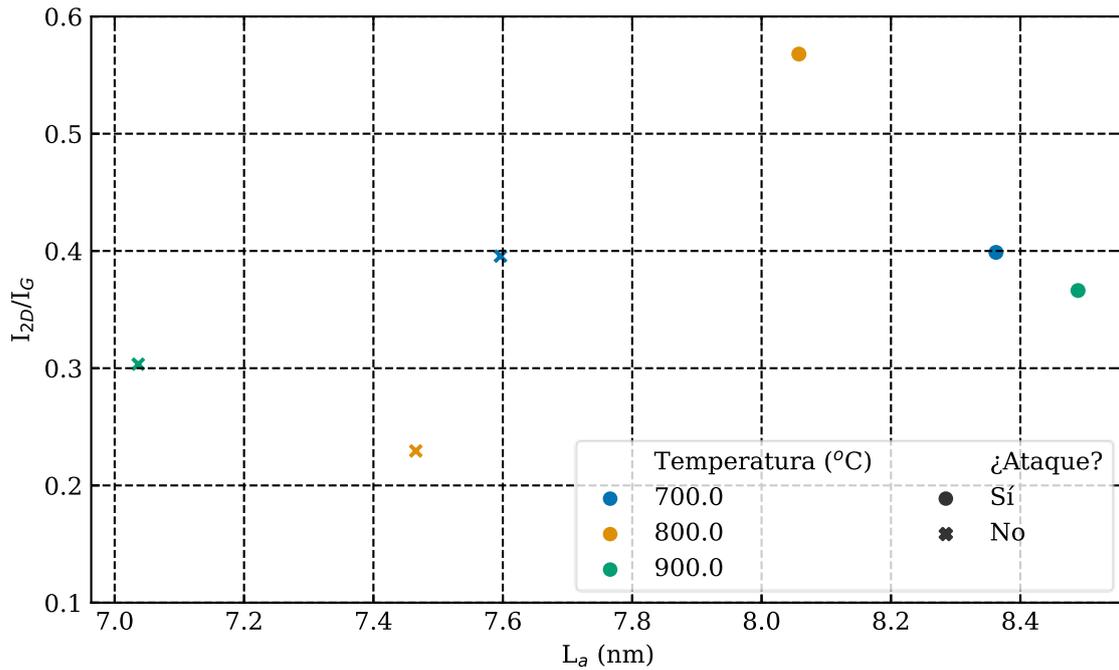


Figura 4.9: Representación de I_{2D}/I_G respecto de L_a en función de la temperatura de crecimiento (°C) y la presencia de ataque previo para las muestras de la Tabla 4.5.

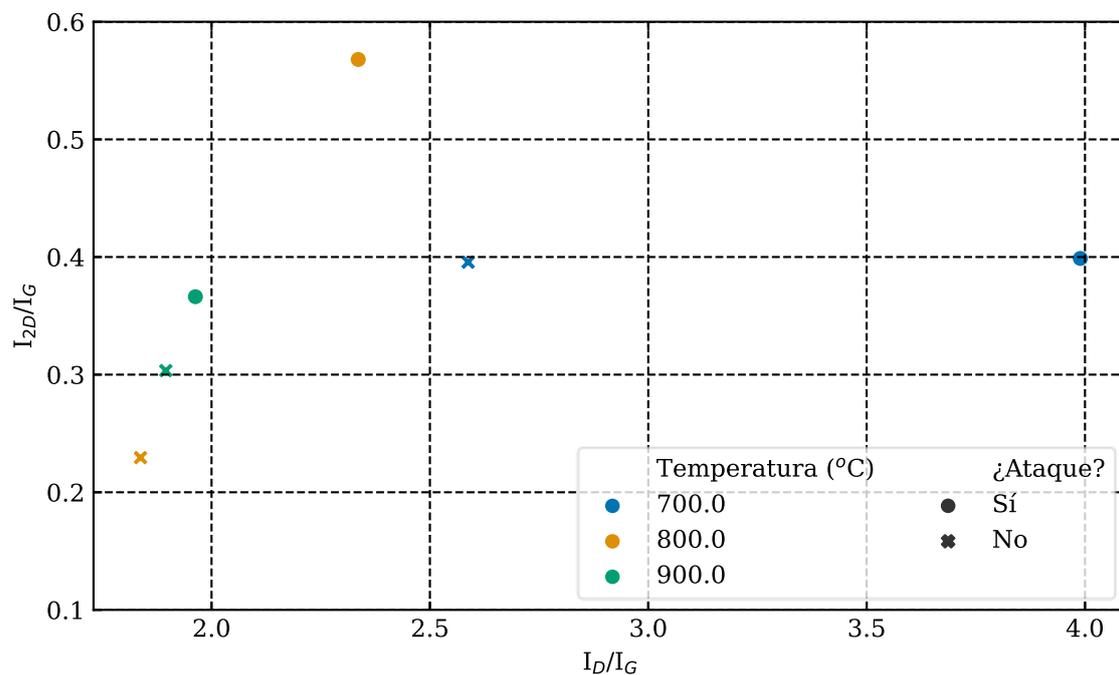


Figura 4.10: Representación de I_{2D}/I_G respecto de I_D/I_G en función de la temperatura de crecimiento (°C) y la presencia de ataque previo para las muestras de la Tabla 4.5.

El parámetro L_a aporta información complementaria sobre la densidad superficial de defectos lineales, de manera que cuanto mayor sea su valor, menor es la densidad superficial de defectos lineales de la muestra. Para las muestras con ataque previo, L_a es mayor en todos los casos, por lo que pese a un aumento de la relación I_D/I_G , los defectos presentes no han condicionado la calidad de la muestra que, como ya se ha indicado, ha aumentado. Para entender mejor por qué

ocurre esto, en la *Figura 4.11* se puede ver la diferencia en la anchura de los picos entre una muestra con ataque y otra sin ataque.

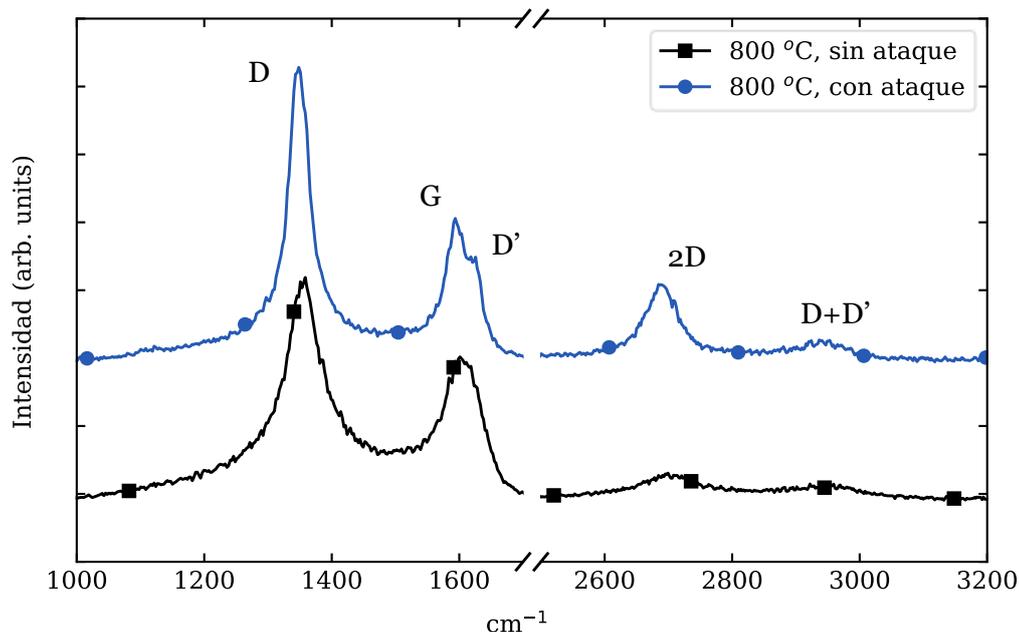


Figura 4.11: Espectros Raman de las muestras sintetizadas a 100 W y 800 °C con ataque y sin ataque previo a la superficie del zafiro.

Lo que se ha podido confirmar en este DoE es que cuando se ataca la superficie del zafiro, bajo las mismas condiciones de crecimiento, el grafeno puede nuclear y crecer mejor en la superficie que cuando no presenta ataque previo. Esto se puede deber a un aumento de la movilidad de los átomos de carbono en la superficie. En la síntesis sin ataque ya se podía conseguir la disociación y la nucleación de los átomos de carbono. En este caso lo que ha mejorado es la difusión de dichos átomos en la superficie. Esto se refleja en un aumento del 57% (148% en las muestras a 800 °C) en la relación I_{2D}/I_G y un aumento del 13% en el parámetro L_a .

4.1.3 Estudio de funcionalización

Para realizar y estudiar la funcionalización se siguen los siguientes pasos:

1. Seleccionar las muestras de interés.
2. Caracterizar las muestras mediante espectrometría Raman y Ángulo de Contacto.
3. Realizar el proceso de funcionalización explicado en [Materiales y métodos](#).
4. Caracterizar de nuevo las muestras para observar las diferencias.
5. Analizar las diferencias y comparar con estudios previos.

En este punto de la investigación, tras haber llevado a cabo varios diseños de experimentos, se dispone de muestras de grafeno sobre zafiro con la calidad suficiente para observar diferencias sutiles como las esperadas de la funcionalización. Así pues, los parámetros de síntesis de las muestras seleccionadas se muestran en la *Tabla 4.6* y los espectros Raman de las mismas se encuentran representados en la *Figura 4.12*. Los parámetros de las muestras son idénticos en tiempo de depósito y presión, y similares en temperatura, potencia y flujo de gases debido a que las muestras se seleccionaron en función del resultado obtenido en la espectroscopía Raman. Las que mejor relación I_{2D}/I_G presentaban y/o mayor presencia de pico D' tenían, fueron seleccionadas para la funcionalización por ser dos zonas de interés en el análisis del espectro Raman aplicado a la funcionalización.

N.º de muestra	Temperatura (°C)	Presión (mbar)	Potencia del plasma (W)	Flujo de gases (sccm)	Tiempo (min)	Ataque
1	900	4	100	20 CH ₄ , 100 H ₂ 100 N ₂	20	Sí
2	900	4	150	20 CH ₄ , 100 H ₂ 100 N ₂	20	No
3	800	4	100	20 CH ₄ , 100 H ₂ 180 N ₂	20	No
4	800	4	100	20 CH ₄ , 100 H ₂ 100 N ₂	20	No
5	800	4	100	20 CH ₄ , 100 H ₂ 300 N ₂	20	No
6	800	4	100	20 CH ₄ , 100 H ₂ 300 N ₂	20	Sí

Tabla 4.6: Parámetros de síntesis de las muestras seleccionadas para la funcionalización de grafeno con la molécula PBASE.

En primer lugar, se estudia la modificación de los picos característicos del grafeno (D, G y 2D) en Raman, ya que la adición del PBASE no solo produce una respuesta debida a sus propios enlaces, si no que la interacción también produce ligeras modificaciones en el espectro Raman del grafeno. Las medidas se realizan con un láser verde ($\lambda = 532$ nm) a 2 mW de potencia, adquiriendo 2 acumulaciones con 12 segundos de integración para cada medida, con un *grating*

$G_1 = 600 \text{ g/mm}$. Debido a las características del sistema, se debe asumir un error en la medida de la posición de 3 cm^{-1} . Para reducir el error inherente al equipo, se van a realizar 10 medidas en distintos puntos de la muestra, de manera que para el cálculo de las modificaciones en el espectro se tendrán 60 medidas para muestras sin funcionalizar y 60 puntos funcionalizadas.

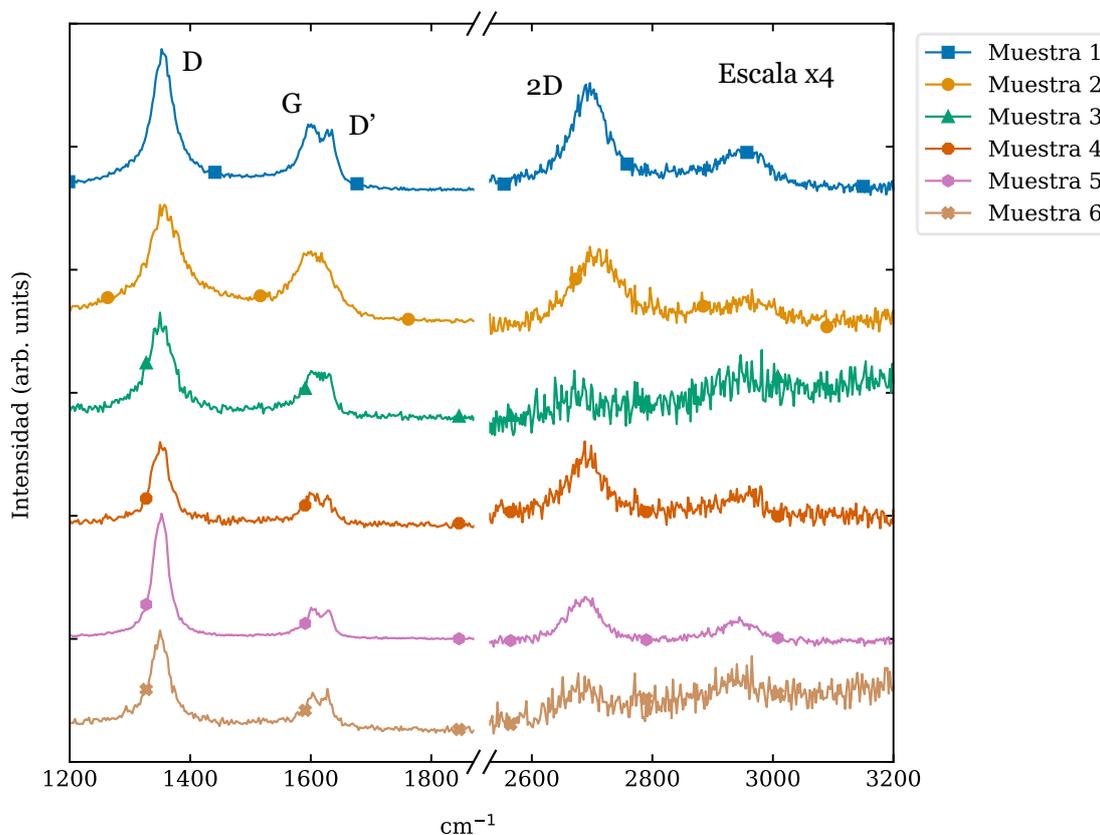


Figura 4.12: Espectros Raman de las muestras empleadas en la funcionalización con escala $\times 4$ en la representación del pico $2D$.

Para estudiar la posición se procesan los datos con el programa de Python empleado en los DoE anteriores, tanto de las muestras antes de la funcionalización e inmediatamente después. Para comparar el antes y el después, se etiquetan ambas como muestras independientes con los mismos parámetros de crecimiento, pero se añade un parámetro de funcionalización que es 0 para las muestras medidas antes del proceso y 1 para las mismas muestras funcionalizadas. Además, se añade un segundo número de muestra como parámetro extra que servirá para etiquetarlas como la misma muestra en la representación de las gráficas.

En primer lugar, se estudia la posición del pico D con la funcionalización (Figura 4.13). En 5 de las 6 muestras se produce un desplazamiento a la derecha (*blue shift*) de la posición, por lo que se puede asumir que hay una tendencia y por tanto es un proceso no aleatorio. Dado que las muestras están medidas en 10 puntos distribuidos en la muestra, podemos asumir que el desplazamiento no se debe a un proceso concreto de un punto. El *blue shift* del pico D es 2.3 cm^{-1} de media con una desviación estándar de 1.9 cm^{-1} y un error absoluto de $\pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$.

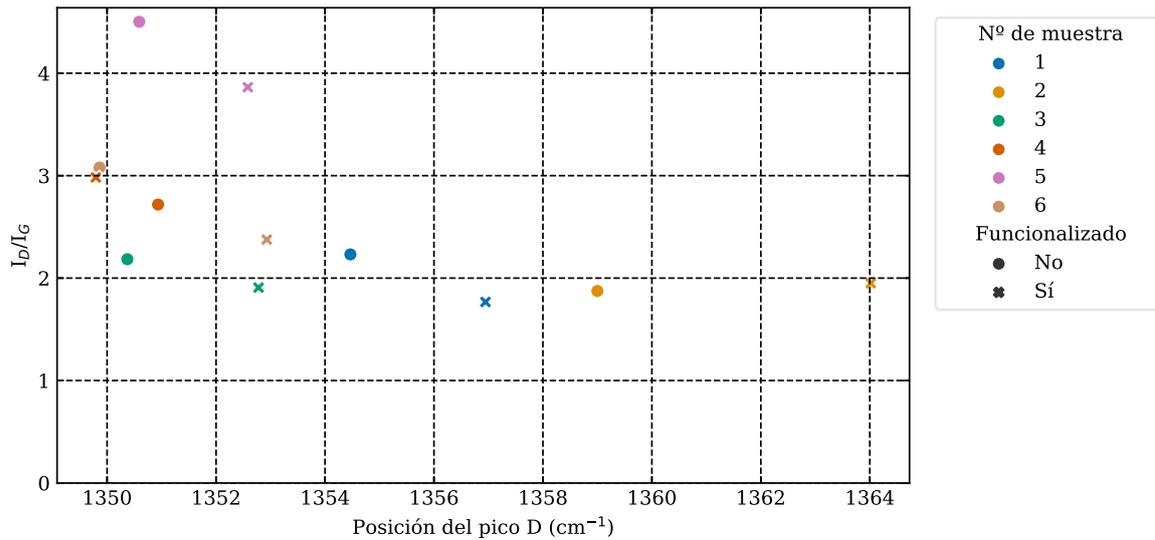


Figura 4.13: Representación de la posición del pico D de las muestras antes y después de la funcionalización en función de I_D/I_G .

En el grafeno crecido mediante PECVD los defectos siempre están presentes, tanto puntuales como lineales. La unión del PBASE al grafeno contribuye a sus defectos, por lo que el pico D sufre modificaciones tanto de la intensidad (Figura 4.14) como de la posición (Figura 4.13). La contribución del PBASE al pico D se une al aumento en la intensidad producido por la presencia de la molécula, fácilmente observable en la línea base de cada espectro de la Figura 4.14.

En futuras aplicaciones de biosensado que requieran la funcionalización del grafeno es positivo conseguir una reducción de la cantidad de defectos, ya que estos sirven como punto de unión para el PBASE, pero también dan lugar a uniones inespecíficas (desconocidas). Esto se traduce en último lugar como una reducción de la selectividad del biosensor, es decir, una menor capacidad para medir la molécula que se pretende medir.

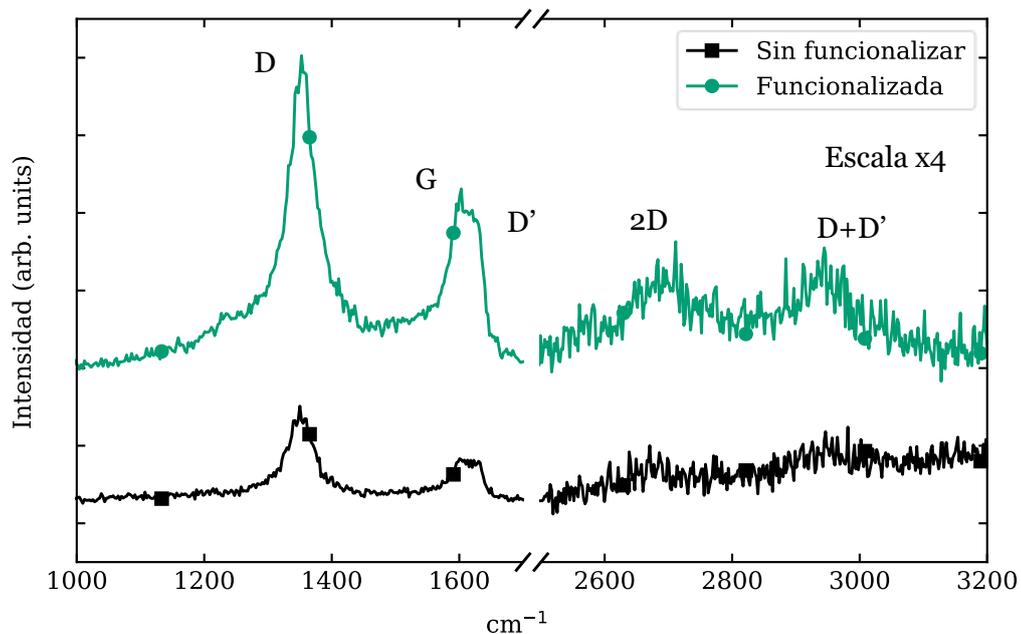


Figura 4.14: Espectro Raman de la muestra 3 antes y después de la funcionalización con escala x4 en la representación del pico 2D.

En segundo lugar, la posición del pico G también resulta interesante en este estudio, especialmente teniendo en cuenta que son muestras de grafeno por PECVD y cuenta con un ajuste estadístico. El pico G está situado en los 1580 cm^{-1} , mientras que el pico D' se encuentra en 1620 cm^{-1} , por lo que son muy cercanos y es complicado diferenciarlos mediante un ajuste cuando no están claramente definidos. El PBASE cuenta con un pico en 1620 cm^{-1} proveniente del grupo pireno que posee (Figura 1.15), por lo que cuando se encuentra presente el pico D', ambos suman su contribución para formar un pico más definido en posición y anchura. Esto no es sencillo de medir en el ajuste, ya que no es posible cuantificar una modificación en la posición del pico D' si previamente a la funcionalización no estaba presente. Con tal de no hacerlo solo visualmente, se puede cuantificar un desplazamiento en el pico G, que en presencia de un pico D' más ancho debido al PBASE, se debería ver desplazado hacia la izquierda (*red shift*).

En la Figura 4.15 se observa la confirmación de lo descrito en el párrafo anterior. El *red shift* del pico G es 5.5 cm^{-1} de media con una desviación estándar de 3.9 cm^{-1} y un error absoluto de $\pm 2.6\text{ cm}^{-1}$. Esto se puede demostrar visualmente a partir de la Figura 4.16, en la que se aprecia un cambio en la forma del espectro en torno a 1600 cm^{-1} . En muestras impolutas de grafeno se tendría un pico G definido, en el que tras la funcionalización aparece respuesta a su derecha debido a los defectos y a la molécula PBASE. Sin embargo, en la muestra 101 sin funcionalizar ya aparece ligeramente D', por lo que la funcionalización aumenta la separación de los picos en 1600 cm^{-1} gracias a una anchura mayor de D', por lo que registramos el desplazamiento de G.

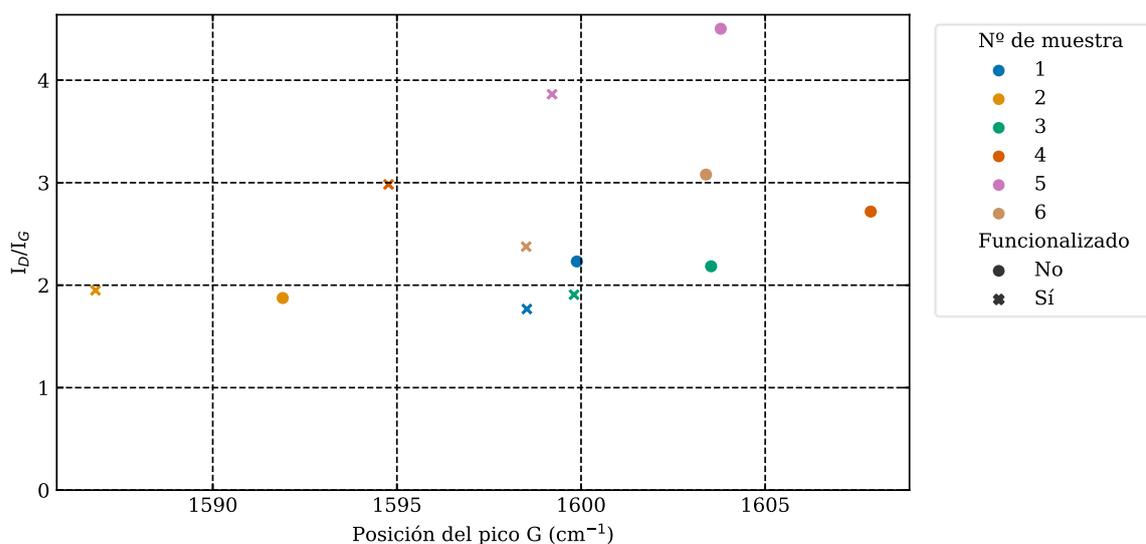


Figura 4.15: Representación de la posición del pico G de las muestras antes y después de la funcionalización en función de I_D/I_G .

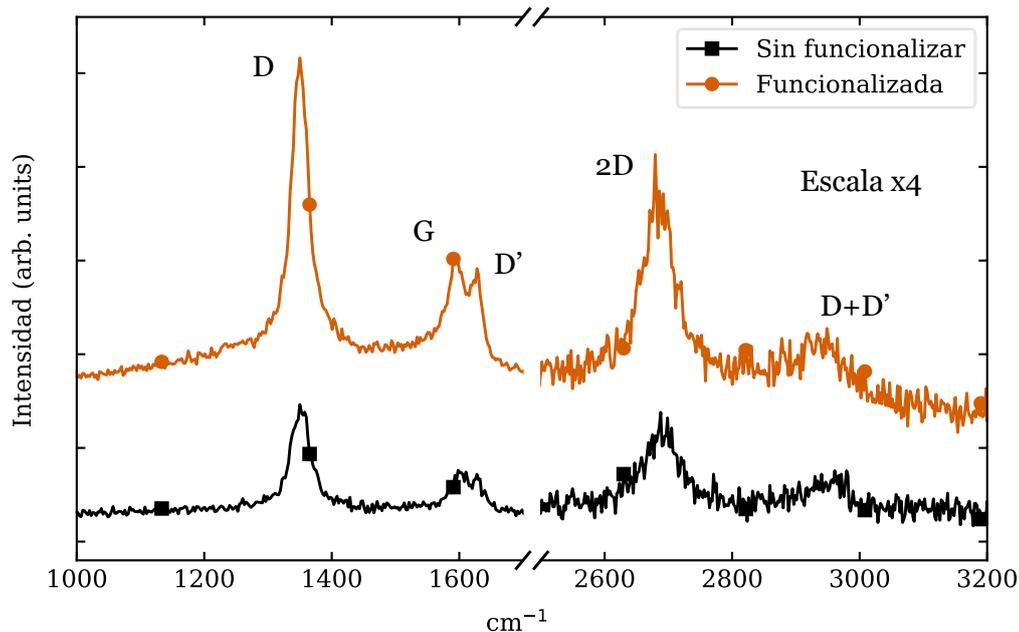


Figura 4.16: Espectro Raman de la muestra 4 antes y después de la funcionalización con escala x4 en la representación del pico 2D.

En tercer lugar, las características del pico 2D también se ven modificadas. Debido a la introducción de un grupo éster y nitrogenado con el PBASE, se produce un dopado electrónico del grafeno hacia el PBASE (*p-doping*) [56]. Esta modificación en las bandas electrónicas del grafeno afecta a la energía de los electrones y por tanto a los procesos de resonancia. Como consecuencia se produce un desplazamiento a la derecha del pico 2D, y también se puede ver un ensanchamiento. La presencia de defectos (pico D) disminuye la capacidad de resonancia por parte del pico 2D, por lo que la observación de cambios es menos precisa en nuestro caso.

El desplazamiento de la posición del pico 2D se observa en 5 de las 6 muestras (*Figura 4.17*), por lo que se confirma que es un proceso determinista. La medida del pico 2D en la muestra 6 está condicionada por el ajuste, por lo que es conveniente no tenerla en cuenta para el cálculo de las diferencias. El *blue shift* del pico 2D es 5.6 cm^{-1} de media con una desviación estándar de 9.6 cm^{-1} y un error absoluto de $\pm 18.4 \text{ cm}^{-1}$. Teniendo en cuenta la desviación típica, el error absoluto y la disparidad en los cambios de anchura del pico 2D (*Figura 4.18*), no se puede determinar con exactitud los cambios en el pico 2D. Se pone de manifiesto la necesidad de un aumento de la calidad del grafeno, es decir, una mayor intensidad y definición en cuanto a la posición del pico 2D, para poder establecer con precisión los cambios en dicho pico al igual que lo hacen en otros estudios [38], [56].

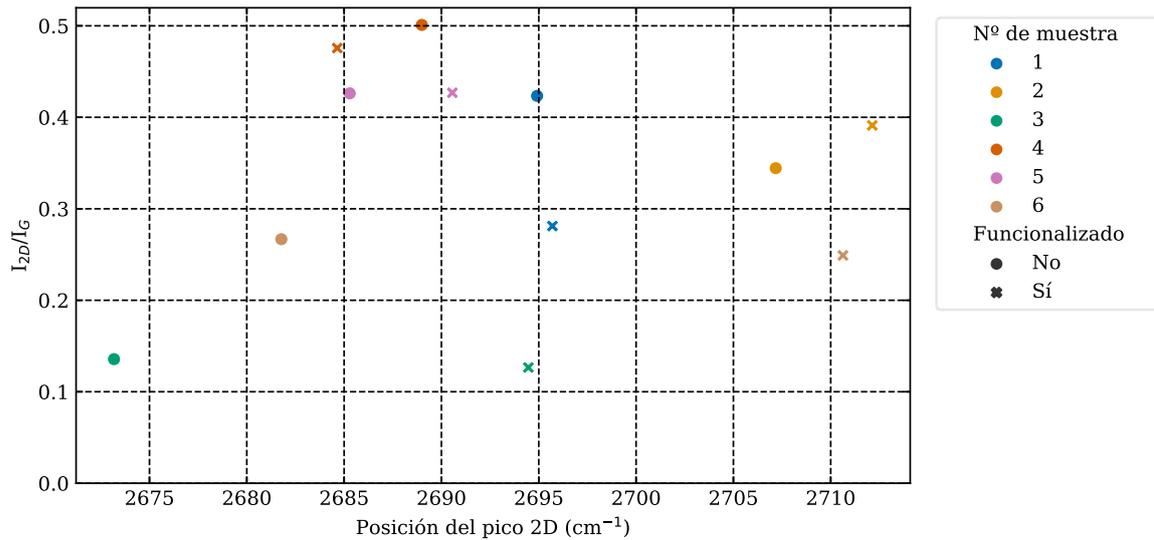


Figura 4.17: Representación de la posición del pico 2D de las muestras antes y después de la funcionalización en función de I_{2D}/I_G .

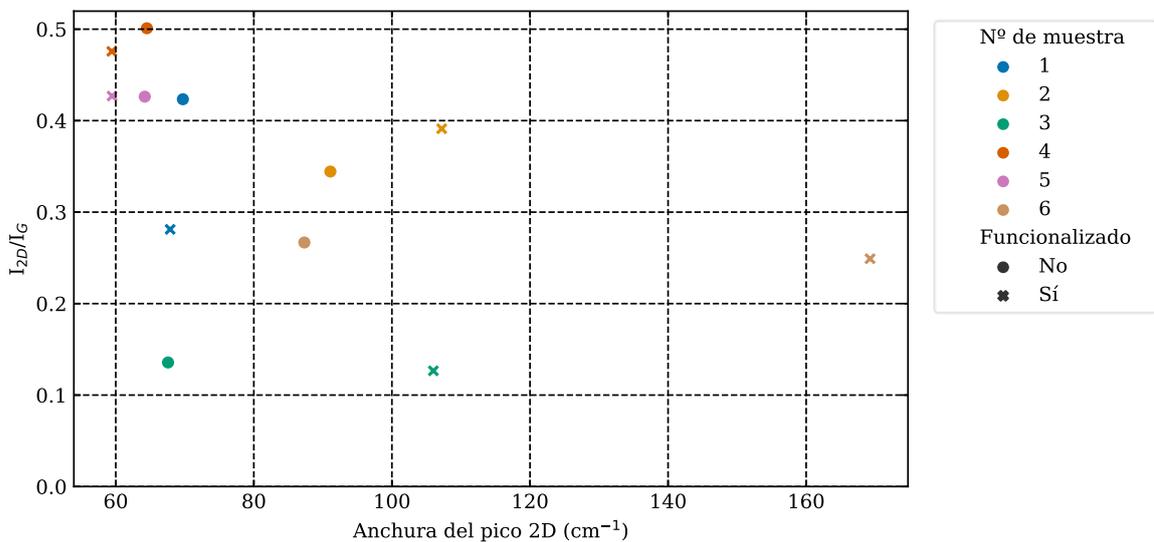


Figura 4.18: Representación de la anchura del pico 2D (FWHM) de las muestras antes y después de la funcionalización en función de I_{2D}/I_G .

Para finalizar con el análisis del espectro Raman, una cosa que el programa de Python no es capaz de medir por el hecho de estar pensado para un ajuste de los picos del grafeno: el pico característico de los enlaces C=C ($\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$). En la *Figura 4.19* se aprecia el pico descrito en la longitud de onda descrita, no obstante, no en todas las muestras se puede determinar su presencia claramente, ya que el ruido de la señal empeora la medida y no permite distinguir en el caso de intensidades bajas.

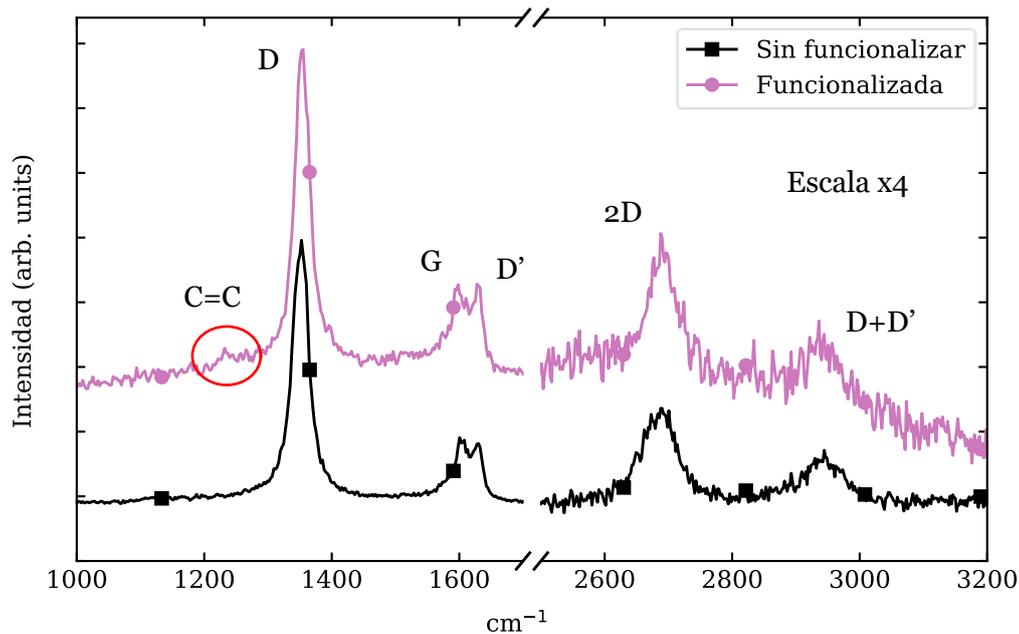


Figura 4.19: Espectro Raman de la muestra 5 antes y después de la funcionalización con escala $\times 4$ en la representación del pico 2D.

Por último, establecer una comparativa entre las medidas del ángulo de contacto antes y después de la funcionalización también permite ver diferencias entre una superficie no funcionalizada (ligeramente hidrófoba) y una superficie funcionalizada (hidrófila). La hidrofiliidad teórica del PBASE se debe al oxígeno presente en la cola reactiva y su capacidad para enlazar con los -OH del agua empleada en la técnica. Tanto en la *Figura 4.20* como en la *Figura 4.21* se observa una disminución del ángulo de contacto tras la funcionalización, confirmando el efecto que tienen los grupos oxígeno en la superficie. Independientemente de las consecuencias del cambio superficial generado, lo que se confirma es que sí que ha habido un cambio en la superficie del grafeno con motivo de la funcionalización. La disminución en el ángulo es aproximadamente de 20° , no obstante, un estudio más preciso es necesario para poder hacer dicha afirmación.

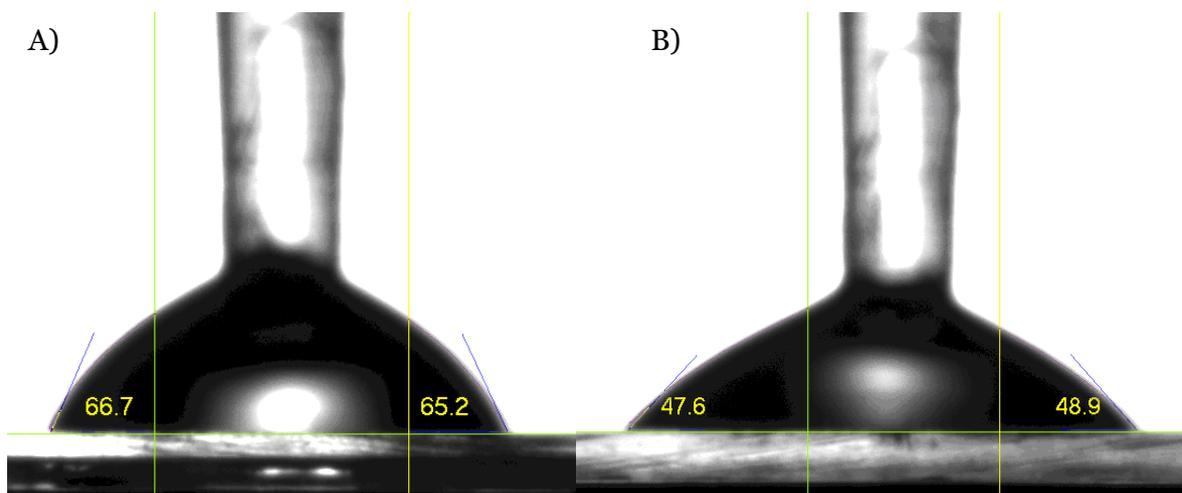


Figura 4.20: Imagen de ángulo de contacto con las líneas de referencia para A) muestra 5 sin funcionalizar y B) muestra 5 funcionalizada.

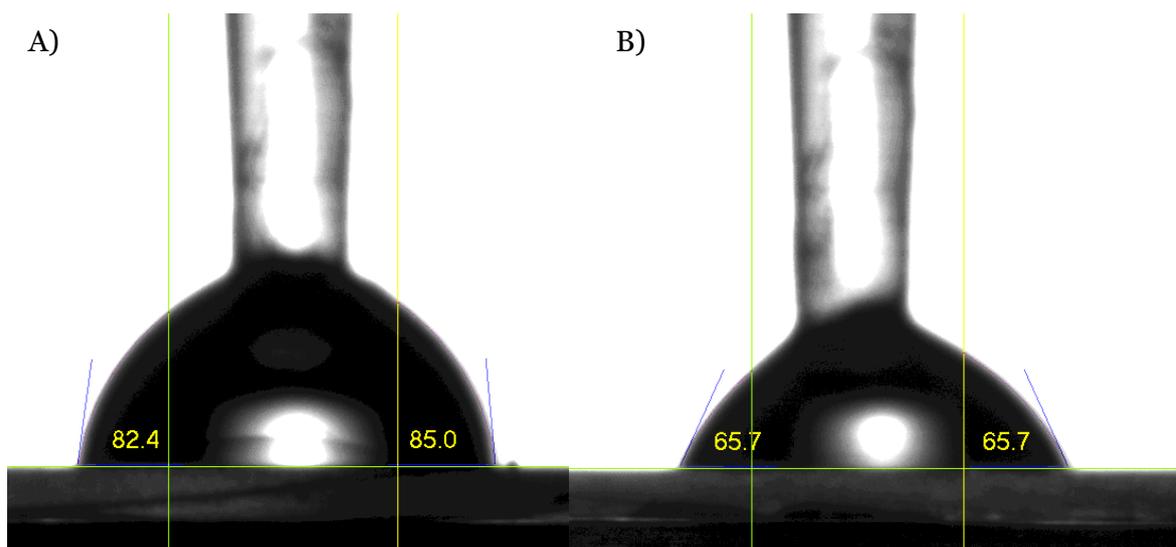


Figura 4.21: Imagen de ángulo de contacto con las líneas de referencia para A) muestra 1 sin funcionalizar y B) muestra 1 funcionalizada.

4.2 Síntesis de grafeno sobre SiO₂/Si

El Óxido de Silicio/Silicio (SiO₂/Si) es el segundo sustrato dieléctrico de interés de este trabajo, ya que el Silicio y los materiales basados en él son los materiales más utilizados en las industrias electrónica y fotónica. Se hace pues evidente la necesidad de encontrar un método de síntesis de grafeno sobre sustratos de SiO₂/Si que se pueda llevar a cabo a nivel industrial y que se pueda integrar en la fabricación de dispositivos fotónicos. En el caso de producción de grafeno sobre SiO₂/Si, la temperatura es un parámetro limitante debido al límite térmico de la desorción de SiO₂ de la superficie del sustrato. Para la técnica de CVD se necesita alcanzar los 1100 °C y esto produce inestabilidad en el proceso, por lo que el PECVD es un enfoque alternativo que permite la disminución de la temperatura y por ende la obtención de grafeno [25].

4.2.1 DoE para PECVD

Para el establecimiento del primer DoE sobre SiO₂/Si se recurrió a la literatura para encontrar otros estudios en los que hubieran hecho un primer acercamiento al crecimiento de grafeno por PECVD sobre SiO₂/Si y se aplicó ese conocimiento a nuestro proceso, ya que los parámetros influyen de distinta manera en cada reactor. Tras revisar los trabajos [16], [57] y [58], se procedió a investigar las condiciones óptimas de nuestro reactor Black Magic a partir de la introducción de unas primeras recetas con los parámetros de la *Tabla 4.7*.

Nº de muestra	Temperatura (°C)	Presión (mbar)	Potencia del plasma (W)	Flujo de gases (sccm)	Tiempo (min)
1	500	10	70	20 CH ₄	20
				200 H ₂	
				400 Ar	
2	500	10	70	20 CH ₄	60
				200 H ₂	
				400 Ar	

Tabla 4.7: Parámetros de síntesis de las primeras muestras sobre SiO₂/Si.

El espectro Raman de estas dos primeras muestras de grafeno sobre SiO₂/Si revelaron resultados muy prometedores (*Figura 4.22*) que hacían pensar que la optimización del proceso podía girar en torno a las primeras condiciones de la *Tabla 4.7*. Tras el ajuste estadístico, la cantidad de defectos encontrada en la muestra crecida durante 20 minutos estaba situada en $I_D/I_G = 2.38$, por lo que la presencia de defectos en la muestra era abundante. Pese a esto, el pico G se encontraba presente en la muestra y estaba bien definido, por lo que el material depositado se asemejaba al grafeno. Además, se podía apreciar una respuesta del pico 2D que, pese a ser pequeña en comparación con D y G, indicaba que se había conseguido depositar una monocapa de grafeno de forma parcial dentro de la muestra ($I_{2D}/I_G = 0.22$). En lo que respecta a la muestra de 60 minutos que se hizo posteriormente, se mejoraron los resultados obtenidos gracias al mayor tiempo de depósito, ya que el resto de los parámetros se mantuvieron fijos. Concretamente, se redujeron los defectos en la muestra ($I_D/I_G = 1.81$) y se aumentó la calidad del grafeno ($I_{2D}/I_G = 0.3$).

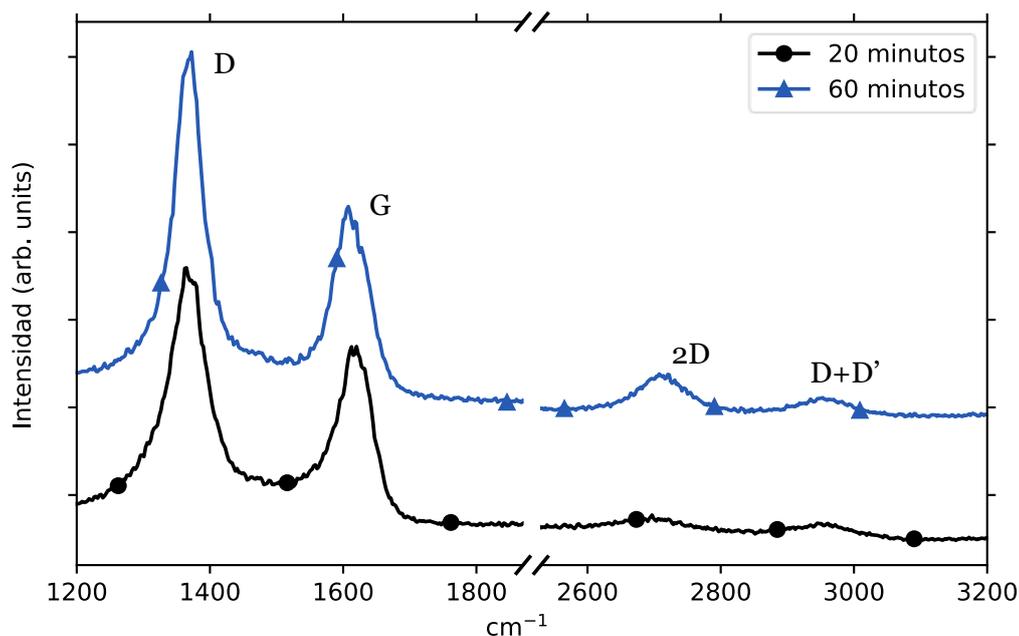


Figura 4.22: Espectro Raman de la muestra 1 (negro) y 2 (azul).

En torno a estos resultados se confeccionó el primer DoE de síntesis de grafeno sobre SiO₂/Si en el que se pretendía hacer un barrido de todos los parámetros para estudiar su influencia, así como la de las interacciones entre parámetros (*Tabla 4.8*). Para ello se confeccionó un DoE fraccional con el objetivo de reducir el número de muestras sin disminuir la eficacia del estudio.

Temperatura (°C)	Presión (mbar)	Potencia del plasma (W)	Flujo de gases (sccm)	Tiempo (min)
400/600	6/10	50/120	20 CH ₄ 100/300 H ₂ 400 Ar	60/180

Tabla 4.8: Parámetros de síntesis del DoE para el estudio de la influencia de los parámetros de crecimiento en PECVD sobre SiO₂/Si.

A partir de los datos de la *Tabla 4.8*, se tienen 5 parámetros con 2 niveles (+/-) cada uno, por lo que el número de combinaciones posibles es $2^5 = 32$. En el caso de querer estudiarlas todas, son necesarias 32 muestras de grafeno sobre SiO₂/Si, no obstante, diseñar un DoE fraccional permite reducir el número de muestras sin perder información significativa en los resultados. Para ello se elige un número de muestras que sea potencia de 2, generalmente $2^3 = 8$, lo que dejaría un DoE factorial completo para 3 parámetros. No obstante, dado que el número real de parámetros es 5 ($2^{5-2} = 8$), una solución puede ser mantener los 3 primeros parámetros independientes y expresar los 2 parámetros restantes como combinación lineal de 2 o más de los 3 parámetros independientes [59].

En este DoE se ha optado por usar el método de Taguchi que consiste en aplicar una matriz en la que las filas son el número de muestras y las columnas el número de parámetros. Para estudiar entre 4 y 7 parámetros se emplea la matriz L_8 . Dado que se dispone de 5 parámetros, las columnas de L_8 se reducen de 7 a 5 y a partir de ahí se analizan los resultados obtenidos [60].

N.º de muestra	Temperatura (°C)	Presión (mbar)	Potencia del plasma (W)	Flujo de gases (sccm)	Tiempo (min)
3	400 (-)	6 (-)	50 (-)	100 H ₂ (-)	60 (-)
4	600 (+)	10 (+)	50 (-)	100 H ₂ (-)	60 (-)
5	600 (+)	10 (+)	50 (-)	300 H ₂ (+)	180 (+)
6	600 (+)	10 (+)	120 (+)	300 H ₂ (+)	60 (-)
7	400 (-)	6 (-)	120 (+)	300 H ₂ (+)	60 (-)
8	600 (+)	6 (-)	120 (+)	100 H ₂ (-)	180 (+)
9	400 (-)	6 (-)	120 (+)	100 H ₂ (-)	180 (+)
10	400 (-)	10 (+)	50 (-)	300 H ₂ (+)	180 (+)

Tabla 4.9: Desglose del DoE para PECVD sobre SiO₂/Si según la matriz L₈ perteneciente al método de Taguchi para el estudio de parámetros.

4.2.1.1 Estudio de caracterización

La espectroscopía Raman reveló los resultados que se ilustran en la *Figura 4.23*. Los espectros distan mucho de los de la *Figura 4.22* y esto aporta una primera idea sobre que las condiciones de crecimiento distaban de las óptimas para la síntesis de grafeno sobre SiO₂/Si. La calidad de las muestras a simple vista es baja, ya que pese a que en algunos casos se intuye el pico G, en ningún caso se encuentra presente el pico 2D.

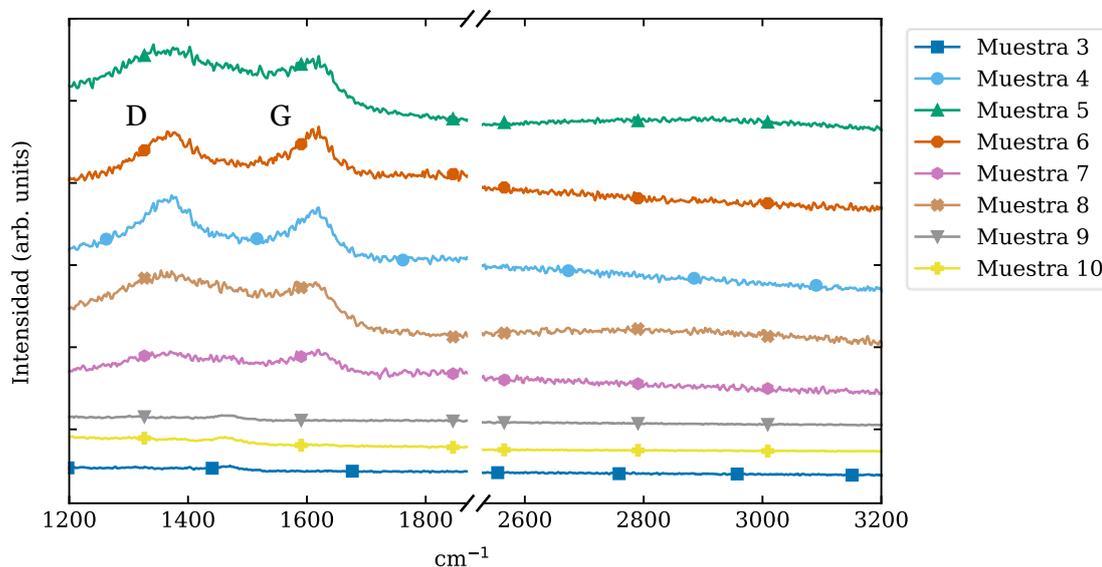


Figura 4.23: Espectros Raman de las muestras detalladas en la Tabla 4.9.

La baja calidad de las muestras representa un inconveniente para el análisis, ya que el ajuste matemático está condicionado por la presencia de los picos característicos del grafeno en el espectro Raman. La ausencia de estos provoca un sobreajuste estadístico (*Figura 4.25*) en el espectro de manera parcial o total, impidiendo que esas muestras se puedan usar. Esto se resuelve eliminándolas del análisis y asumiendo que las relaciones I_D/I_G e I_{2D}/I_G son 0.

Dada la ausencia de pico 2D, la relación I_{2D}/I_G no permite cuantificar la calidad de la muestra, ni tampoco comparar entre las distintas muestras y por ende tampoco sirve para estudiar los parámetros del estudio en esas muestras. Para ello se va a emplear la relación I_D/I_G y de ser posible, el parámetro de defectos L_a , no obstante, primero hay que eliminar del estudio las muestras que no presentan ningún resultado. Así pues, las muestras 3, 7, 9 y 10 deben ser eliminadas del estudio para que no arrojen resultados estadísticos no representativos, quedando únicamente las cuatro muestras de la *Tabla 4.10*.

N.º de muestra	Presión (mbar)	Potencia del plasma (W)	Flujo de gases (sccm)	Tiempo (min)	I_D/I_G	L_a (nm)
4	10 (+)	50 (-)	100 H ₂ (-)	60 (-)	1,634	2.60
5	10 (+)	50 (-)	300 H ₂ (+)	180 (+)	1,442	17.53
6	10 (+)	120 (+)	300 H ₂ (+)	60 (-)	1,002	6.73
8	6 (-)	120 (+)	100 H ₂ (-)	180 (+)	1,437	17.63

Tabla 4.10: Resultados del DoE para la influencia de los parámetros de crecimiento en PECVD sobre SiO₂/Si.

La primera conclusión que se puede extraer de la eliminación de las muestras es que todas estaban sintetizadas a 400 °C. Por lo tanto, se puede afirmar que, independientemente del resto de parámetros, los 400 °C no permiten la difusión de las especies de carbono y el resto de las condiciones del reactor no influyen en la síntesis de grafeno, ya que no se dispone de radicales libres de carbono que puedan nuclear. La única posibilidad de activar las especies de carbono sin la temperatura necesaria es la activación por plasma. Esto se puede comprobar en la muestra 7, donde la potencia del plasma era 120 W y el espectro obtenido muestra señal en la posición de D y G con una intensidad leve, pese a lo cual se ha eliminado del estudio. En la *Figura 4.24* se representan las muestras del estudio que permitían hacer un ajuste estadístico comparativo, a diferencia de las otras cuatro muestras.

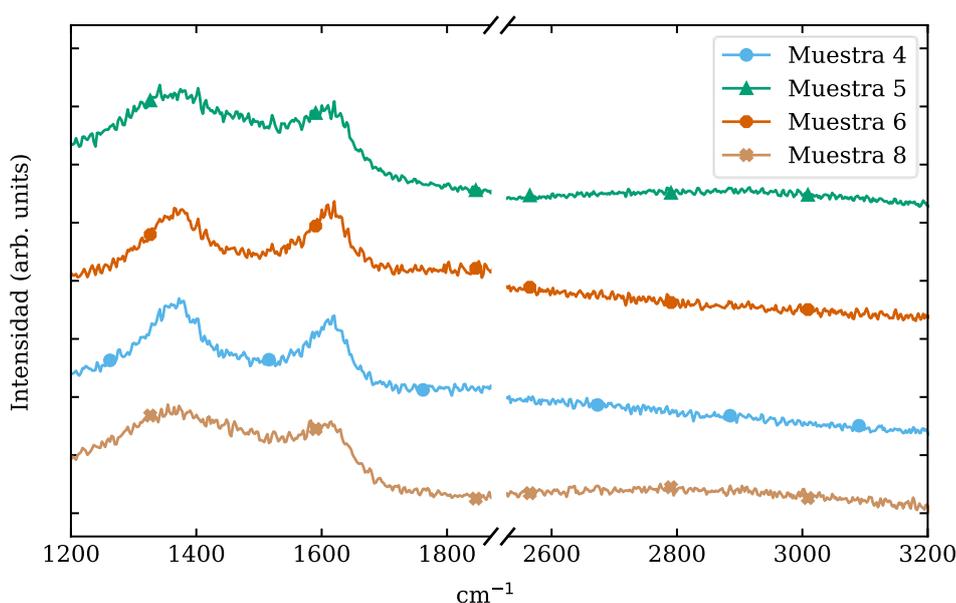


Figura 4.24: Espectros Raman de las muestras con material 4, 5, 6 y 8.

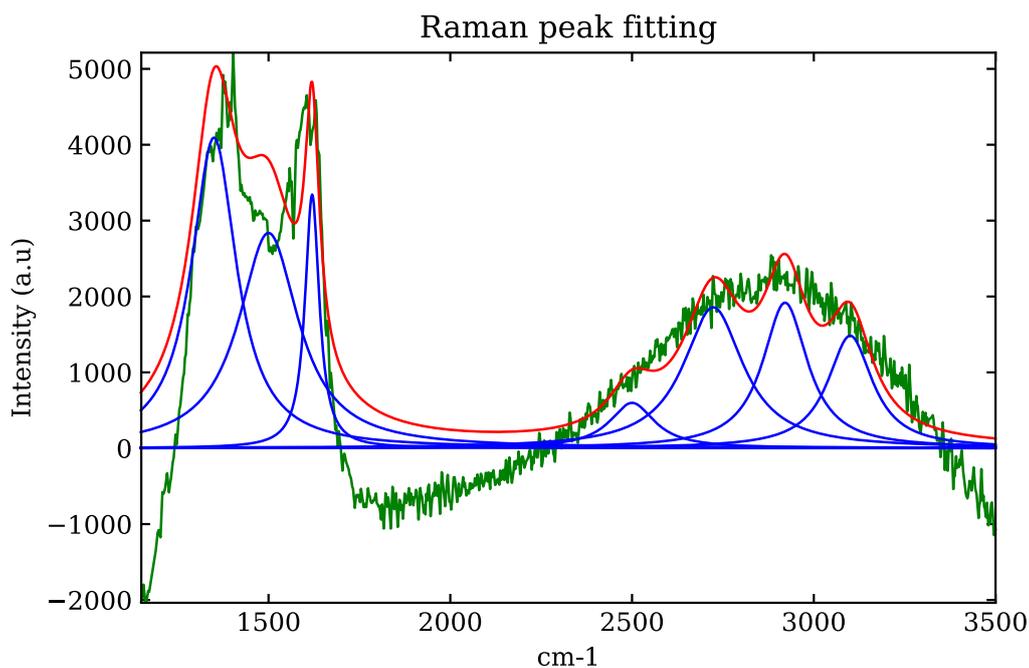


Figura 4.25: Ajuste matemático (rojo) realizado en Python de la muestra 130 con la medida original (verde) y las distintas distribuciones (azul).

Para poder establecer dicha comparación entre las muestras de la *Tabla 4.10* únicamente es posible emplear la relación I_D/I_G , ya que el parámetro L_a de las muestras 130, 131 y 133 es elevado teniendo en cuenta el espectro que presentan en la *Figura 4.24*. En la *Figura 4.25* se muestra el ajuste de la 130, donde se observa la dificultad que supone para el ajuste no tener un espectro Raman claramente definido. No es capaz de situar adecuadamente el pico G, por lo que lo confunde con D', mientras que para el pico 2D intenta ajustar los datos para que haya un pico 2D en la muestra, cuando la realidad de los datos es que no hay señal.

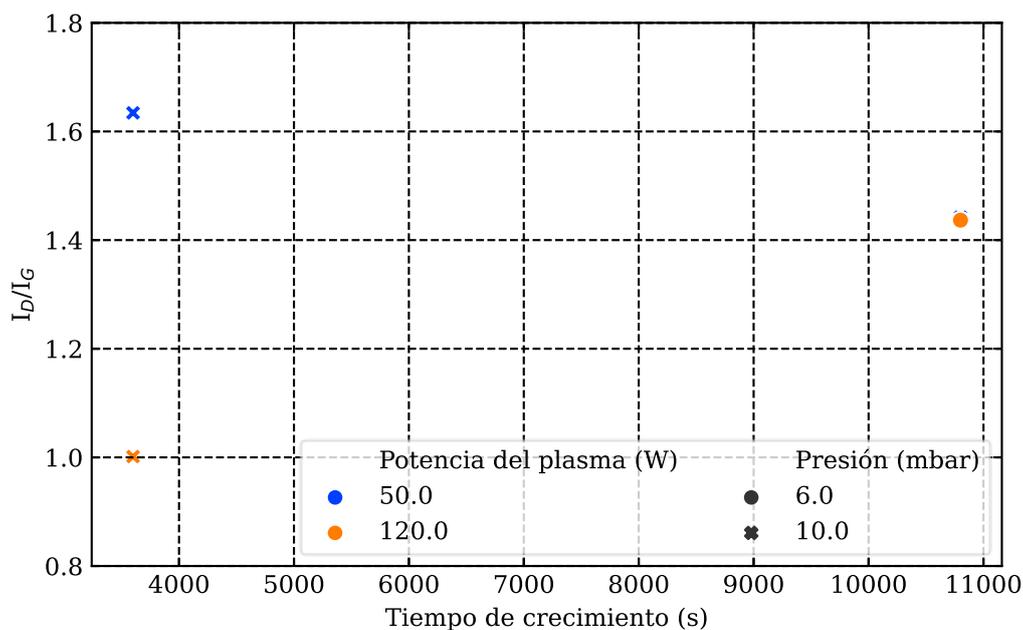


Figura 4.26: Representación de la relación I_D/I_G respecto del tiempo de crecimiento (segundos) en función de la potencia del plasma (W) y la presión (mbar).

De la *Figura 4.26* no se pueden extraer conclusiones sobre la influencia del tiempo de crecimiento, ya que con dos ejemplos para cada nivel no es suficiente. Pese a no poder esclarecer cómo afecta el tiempo, una posible hipótesis de que a mayor tiempo de crecimiento, mejores son los resultados, queda descartada, ya que no mejoran los resultados, para las condiciones de crecimiento establecidas en estos experimentos. Por otro lado, cabe destacar que las muestras sintetizadas durante 180 minutos son muy similares (*Figura 4.24*), lo que hace pensar que el aumento del tiempo de crecimiento limita la influencia del resto de parámetros y produce resultados únicamente influidos por el tiempo.

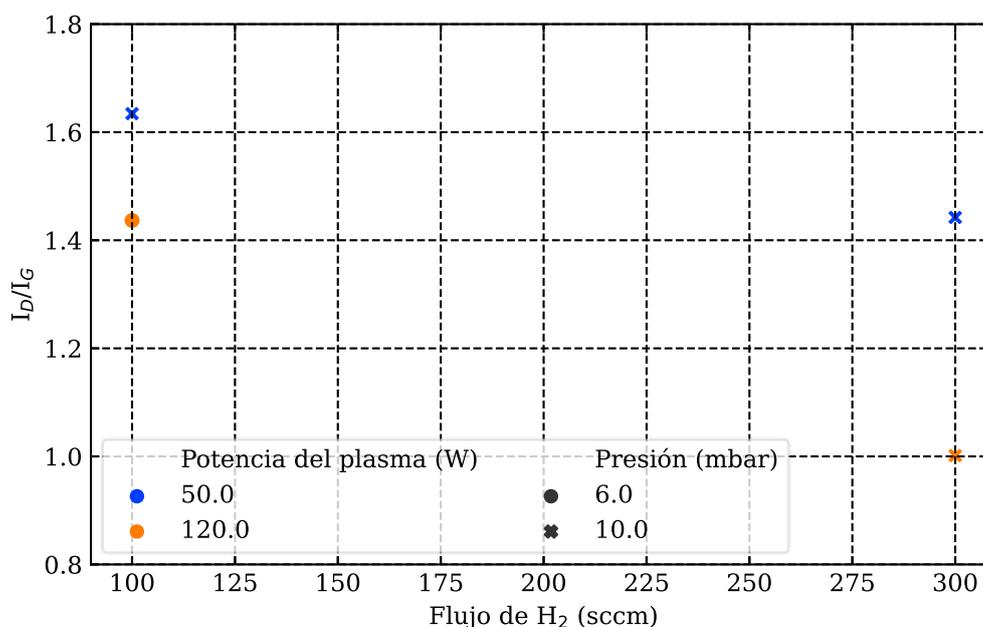


Figura 4.27: Representación de la relación I_D/I_G respecto del flujo de H₂ (sccm) en función de la potencia del plasma (W) y la presión (mbar).

Por otro lado, en la *Figura 4.27*, la influencia del flujo de H₂ en la relación I_D/I_G denota una preferencia hacia los 300 sccm. Pese a no ser muy evidente, esto puede deberse al equilibrio entre la temperatura y la cantidad de H₂ que permite realizar un etching de los bordes, una nucleación del sustrato o un crecimiento en borde idealmente [16]. Para una temperatura alta en el SiO₂/Si como es el caso de los 600 °C que favorece la nucleación, un contenido alto en hidrógeno favorece el etching, llegando al equilibrio para el crecimiento en borde. Pese a esta posibilidad, el resto de los parámetros no han permitido que se produzca la síntesis. Una potencia de plasma de 120 W ha resultado favorecer la síntesis frente a los 50 W, ya que al trabajar con temperaturas bajas, el plasma debe aportar energía suficiente a los átomos de carbono para disociarlos y promover su difusión en la superficie. Por lo que respecta a la presión del proceso, tres muestras están sintetizadas a 10 mbar, mientras que una a 6 mbar. Los resultados son dispares y no se puede determinar que influya en el proceso.

En resumen, no se ha podido reproducir la calidad de las muestras 126 y 127 a partir del DoE establecido. Esto se puede deber a un planteamiento excesivamente amplio, en el que las condiciones de síntesis se han alejado de las óptimas y el material depositado es nanografeno de muy baja calidad. Pese a esto, hay que resaltar la novedad de un estudio de este tipo en el ámbito del grafeno por PECVD, por lo que otros estudios con menos parámetros involucrados, pero acotados correctamente pueden dar resultados de gran impacto.

CAPÍTULO 5. Conclusiones y líneas futuras

5.1 Conclusiones

El grafeno es un material con unas propiedades mecánicas, químicas y de biocompatibilidad que lo hacen idóneo para su empleo en aplicaciones de biosensado. La funcionalización del grafeno permite la creación de una superficie hidrofílica que interaccione con moléculas y abra nuevas vías para la fabricación de biosensores más eficientes, económicos, biocompatibles y no contaminantes, con alta sensibilidad, selectividad, estabilidad y durabilidad [39]. Es por esto que en este trabajo se ha estudiado la síntesis de grafeno mediante la técnica PECVD sobre dos sustratos dieléctricos de interés, zafiro y óxido de silicio, en busca de un método de producción con una temperatura reducida respecto a los ya existentes, que posteriormente permita la funcionalización de su superficie.

En lo que respecta al proceso de optimización realizado para PECVD se puede concluir que es un proceso multifactorial que presenta una alta complejidad debido a la interacción de los distintos parámetros entre sí, así como por la dependencia con el sustrato. El continuo descubrimiento de nuevas tendencias en el grafeno sintetizado respecto a los parámetros del proceso nos ha conducido hacia una adaptación y un aprendizaje constante.

En primer lugar, el conocimiento obtenido en los primeros DoEs de la síntesis de grafeno sobre zafiro indica que la disociación, la difusión y la nucleación de las especies precursoras de carbono ocurre en la superficie del sustrato bajo una condiciones controladas de potencia del plasma y temperatura del proceso. Superar los 100 W de potencia favorece un ataque a la superficie en detrimento de la nucleación, mientras que la temperatura no supone un factor limitante, ya que por encima de los 700 °C es suficiente para promover la difusión de átomos de carbono. Con el objetivo de promover la nucleación en el zafiro se estableció un segundo DoE para estudiar la influencia en la calidad del grafeno de un ataque previo con plasma. Los resultados indican una mejora en todos los casos estudiados, mostrando un aumento del ~60% en la relación I_{2D}/I_G que caracteriza la calidad del grafeno sintetizado.

En segundo lugar, se ha conseguido realizar con éxito la funcionalización de grafeno sintetizado sobre zafiro con la molécula PBASE a partir de las muestras con los mejores resultados de I_{2D}/I_G . Además, se ha hecho un estudio estadísticamente significativo que recaba las diferencias entre el grafeno antes y después de la funcionalización, donde destacan la aparición de los picos Raman característicos de la molécula PBASE, la disminución del ángulo de contacto debido a la hidrofiliidad del PBASE y las modificaciones en el espectro Raman del grafeno debido a una transferencia de cargas entre el PBASE y el grafeno. Por lo tanto, queda establecido el primer paso hacia la aplicación del grafeno funcionalizado en un biosensor fotónico.

En tercer lugar, un primer acercamiento a la síntesis de grafeno sobre sustratos de SiO₂/Si ha permitido conseguir el depósito de nanografeno sobre su superficie. El DoE establecido para comprobar las condiciones de crecimiento no ha arrojado nuevas tendencias, ya que los valores escogidos para los parámetros se han alejado excesivamente de los límites dentro de los que la síntesis tiene lugar. Pese a esto, las muestras 1 y 2 sobre óxido de silicio fueron sintetizadas a 500 °C, lo que sitúa los resultados dentro del estado del arte [16], [22]. Esto implica que la optimización se encuentra más acotada y futuros estudios pueden conseguir unos resultados mejores que los presentados en este trabajo.

En resumen, el presente trabajo se encuentra en la frontera del conocimiento de la síntesis de grafeno sobre sustratos dieléctricos mediante PECVD. Si bien es cierto que la calidad del grafeno obtenido no alcanza los resultados que otros grupos consiguen mediante CVD [20], los medios son muy distintos y las posibilidades que ofrece el PECVD son prometedoras a nivel industrial para la síntesis de grafeno.

5.2 Líneas futuras

Dentro del propio estudio del TFG se han quedado en el horizonte ciertos objetivos por falta de tiempo debido al ritmo natural de la optimización. En primer lugar, de la síntesis de grafeno sobre zafiro se ha podido comprobar la nucleación superficial, conseguida a partir del estudio de temperatura, potencia del plasma y flujo de gases. No obstante, la coalescencia de esos núcleos todavía no se ha podido demostrar y para ello es clave un estudio en profundidad de la influencia de la presión y el tiempo de depósito. Esto confirmaría el éxito de un crecimiento en dos pasos del que ya se puede controlar la nucleación y falta la coalescencia.

Otro objetivo paralelo a la optimización completa del grafeno sobre zafiro ha sido la síntesis sobre nanoestructuras de silicio. Estas nanoestructuras consisten en unas matrices de pilares de silicio litografiados sobre unas muestras de SiO₂/Si que buscan producir efecto SERS combinado entre la propia estructura de los pilares y el grafeno depositado en ellos. Este es un paso más cerca de la aplicación del grafeno de PECVD en biosensado fotónico y es una línea de investigación con gran interés, ya que ejemplifica la gran ventaja de la técnica: depositar directamente grafeno sobre sustratos de interés sin necesidad de transferencia.

Por último, cabe resaltar que el plasma desempeña un doble papel en la síntesis de grafeno, aporta la energía para la disociación de las especies precursoras y también propicia el ataque a la superficie con las especies químicas. Por lo que ya se ha estudiado, hay un umbral a partir del cual el plasma no favorece el crecimiento, no obstante, el ataque superficial siempre está presente y por ende, los defectos siempre están presentes. Para evitarlo se puede emplear la técnica remote-PECVD (r-PECVD), que consiste en aislar la activación de las especies en una precámara y hacer que lleguen las especies ya activadas a la cámara donde se encuentra el sustrato [22].

CAPÍTULO 6. Bibliografía

- [1] Z. Zhen y H. Zhu, *Chapter 1. Structure and Properties of Graphene*. Elsevier Inc., 2018.
- [2] P. R. Wallace, «The band theory of graphite», *Physical Review*, vol. 71, n.º 9, pp. 622 – 634, 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.622.
- [3] S. Mouras, A. Hamm, D. Djurado, y J.-C. Cousseins, «Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides», *Revue de chimie minérale*, vol. 24, n.º 5, pp. 572-582, 1987.
- [4] A. K. Geim y K. S. Novoselov, «The rise of graphene», *Nature Materials*, vol. 6, n.º 3, pp. 183-191, 2007.
- [5] Y. Zhang, J. P. Small, W. V Pontius, y P. Kim, «Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices», *Applied Physics Letters*, vol. 86, n.º 7, p. 73104, 2005, doi: 10.1063/1.1862334.
- [6] K. S. Novoselov *et al.*, «Electric field effect in atomically thin carbon films», *science*, vol. 306, n.º 5696, pp. 666-669, 2004.
- [7] F. A. M. Kolahdouz y S. Larimian, «Graphene synthesis , characterization and its applications in nanophotonics , nanoelectronics , and nanosensing», *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, n.º 7, pp. 4347-4379, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-2725-9.
- [8] R. Aceituno, «Funcionalización covalente y selectiva de grafeno en ultra alto vacío .», 2018.
- [9] I. Y. Ciencia, «El grafeno, una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo, muestra propiedades electrónicas exóticas que revisten un gran interés para la investigación fundamental y el desarrollo de nuevos materiales», 2010.
- [10] Z. Li, W. Zhang, y F. Xing, «Graphene Optical Biosensors», pp. 24-28, 2019.
- [11] J. de la Fuente, «Properties Of Graphene», *Graphenea*. <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.YoIyZKhBw2x> (accedido may 05, 2022).
- [12] Y. Yan, F. Z. Nashath, S. Chen, S. Manickam, y S. S. Lim, «Synthesis of graphene : Potential carbon precursors and approaches», pp. 1284-1314, 2020.
- [13] Q. Shi *et al.*, «Substrate Developments for the Chemical Vapor Deposition Synthesis of Graphene», *Advanced Materials Interfaces*, vol. 7, n.º 7, 2020, doi: 10.1002/admi.201902024.
- [14] M. Li, D. Liu, D. Wei, X. Song, D. Wei, y A. T. S. Wee, «Controllable Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Related Applications», *Advanced Science*, vol. 3, n.º 11, pp. 1-23, 2016, doi: 10.1002/advs.201600003.
- [15] A. R. Ruiz Hernández *et al.*, «Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante la Técnica de Deposición Química de Vapores: Una revisión general», *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 24, pp. 1-10, 2021, doi: 10.22201/fesz.23958723e.2021.323.
- [16] D. Wei, Y. Lu, C. Han, T. Niu, W. Chen, y A. T. S. Wee, «Critical crystal growth of graphene on dielectric substrates at low temperature for electronic devices», *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 52, n.º 52, pp. 14121-14126, 2013, doi: 10.1002/anie.201306086.
- [17] T. O. Terasawa y K. Saiki, «Synthesis of nitrogen-doped graphene by plasma-enhanced chemical vapor deposition», *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, n.º 5 PART 1, 2012, doi: 10.1143/JJAP.51.055101.
- [18] Z. Bo, Y. Yang, J. Chen, K. Yu, J. Yan, y K. Cen, «Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets», *Nanoscale*, vol. 5, n.º 12, pp. 5180-5204, 2013, doi: 10.1039/c3nr33449j.
- [19] «Reactores de Pared Fría y de Pared Caliente», *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid*. https://www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd_pared.html (accedido may 21, 2022).

- [20] N. Mishra *et al.*, «Wafer-Scale Synthesis of Graphene on Sapphire: Toward Fab-Compatible Graphene», *Small*, vol. 15, n.º 50, pp. 1-8, 2019, doi: 10.1002/smll.201904906.
- [21] D. M. Mattox, «Plasmas and Plasma Enhanced CVD», *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, n.º Dc, pp. 61-86, 2018, doi: 10.1016/b978-0-12-813084-1.00003-0.
- [22] D. Liu *et al.*, «Two-step growth of graphene with separate controlling nucleation and edge growth directly on SiO₂ substrates», *Carbon*, vol. 72, pp. 387-392, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.02.030.
- [23] L. Zhang, Z. Shi, Y. Wang, R. Yang, D. Shi, y G. Zhang, «Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates», *Nano Research*, vol. 4, n.º 3, pp. 315-321, 2011, doi: 10.1007/s12274-010-0086-5.
- [24] B. Bekdüz, Y. Beckmann, J. Mischke, J. Twellmann, W. Mertin, y G. Bacher, «Graphene growth through a recrystallization process in plasma enhanced chemical vapor deposition», *Nanotechnology*, vol. 29, n.º 45, 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aadd74.
- [25] C. Backes *et al.*, «Production and processing of graphene and related materials», *2D Materials*, vol. 7, n.º 2, 2020, doi: 10.1088/2053-1583/ab1e0a.
- [26] J. William D. Callister y D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 2013.
- [27] Q. Chen y H. Zhu, *Structural characterizations of graphene*. Elsevier Inc., 2017.
- [28] H. G. M. Edwards, *Modern Raman spectroscopy—a practical approach*. Ewen Smith and Geoffrey Dent. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2005. Pp. 210. ISBN 0 471 49668 5 (cloth, hb); 0 471 49794 0 (pbk), vol. 36, n.º 8. 2005.
- [29] Z. Xu *et al.*, «Topic Review: Application of Raman Spectroscopy Characterization in Micro/Nano-Machining.», *Micromachines*, vol. 9, n.º 7, jul. 2018, doi: 10.3390/mi9070361.
- [30] M. Hulman, *Raman spectroscopy of graphene*, 2.^a ed. Elsevier Ltd., 2021.
- [31] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, y M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy in graphene», *Physics Reports*, vol. 473, n.º 5-6, pp. 51-87, 2009, doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [32] D. Mena, E. Acurio, R. Pachacama, y G. Tubón, «Revisión acerca de biosensores basados en grafeno para la detección del SARS-COV-2», vol. 1, 2021.
- [33] R. Urcuyo Solórzano, K. V. Cordero Solano, y D. A. Gonzalez Flores, «Perspectivas y aplicaciones reales del grafeno después de 16 años de su descubrimiento», *Revista Colombiana de Química*, vol. 50, n.º 1, pp. 51-85, 2021, doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v50n1.90134.
- [34] X. G. Gao, L. X. Cheng, W. S. Jiang, X. K. Li, y F. Xing, «Graphene and its Derivatives-Based Optical Sensors», *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, n.º February, pp. 1-13, 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.615164.
- [35] D. Cialla-May, X.-S. Zheng, K. Weber, y J. Popp, «Recent progress in surface-enhanced Raman spectroscopy for biological and biomedical applications: from cells to clinics», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n.º 13, pp. 3945-3961, 2017, doi: 10.1039/C7CS00172J.
- [36] H. Ilkhani, T. Hughes, J. Li, C. J. Zhong, y M. Hepel, «Nanostructured SERS-electrochemical biosensors for testing of anticancer drug interactions with DNA», *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 80, pp. 257-264, 2016, doi: 10.1016/j.bios.2016.01.068.
- [37] Y. B. Kumar, R. K. Rawal, y A. Thakur, *Reversible and irreversible functionalization of graphene*, 1.^a ed., vol. 21. Elsevier B.V., 2022.
- [38] G. Wu, X. Tang, M. Meyyappan, K. Wai, y C. Lai, «Doping effects of surface functionalization on graphene with aromatic molecule and organic solvents», *Applied Surface Science*, vol. 425, pp. 713-721, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.048.
- [39] D. Mudusu, K. R. Nandanapalli, S. Lee, y Y. B. Hahn, «Recent advances in graphene monolayers growth and their biological applications: A review», *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 283, p. 102225, 2020, doi: 10.1016/j.cis.2020.102225.
- [40] «1-Pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester», *Synchem*.

<https://www.synchem.de/product/1-pyrenebutyric-acid-n-hydroxysuccinimide-ester/> (accedido jun. 14, 2022).

- [41] A. Rütter *et al.*, «Application of Vibrational Spectroscopy and Imaging to Point-of-Care Medicine: A Review», vol. 72, pp. 52-84, 2019, doi: 10.1177/0003702818791939.Application.
- [42] J. L. Li y M. Gu, «Gold-nanoparticle-enhanced cancer photothermal therapy», *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 16, n.º 4, pp. 989-996, 2010, doi: 10.1109/JSTQE.2009.2030340.
- [43] S. Zorina, «Estudio de la funcionalización de grafeno con anticuerpos del SARS-CoV-2 para biosensores fotónicos ultra rápidos de Covid-19», Universitat Politècnica de València, 2021.
- [44] D. Safont, «Desarrollo y caracterización de capas de grafeno obtenidas por depósito químico en fase vapor (CVD)», Universitat Politècnica de València, 2021.
- [45] «Plasmonics and Optomechanics», *Nanophotonics Technology Center*. https://ntc.webs.upv.es/plasmonics_optomechanics/#link_tab-1565108771097-1 (accedido jun. 06, 2022).
- [46] U. Narula y C. M. Tan, «Qualitative analysis of growth parameters for PECVD based low temperature synthesis of graphene using design of experiments», *Frontiers in Materials*, vol. 5, n.º July, pp. 1-7, 2018, doi: 10.3389/fmats.2018.00043.
- [47] T. Webb y P. Dufeu, *Black Magic 6-inch*. 2011.
- [48] L. G. Cançado *et al.*, «Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials», *2D Materials*, vol. 4, n.º 2, 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa5e77.
- [49] A. C. Ferrari *et al.*, «Raman spectrum of graphene and graphene layers», *Physical Review Letters*, vol. 97, n.º 18, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [50] R. Tadmor, «Line energy and the relation between advancing, receding, and Young contact angles», *Langmuir*, vol. 20, n.º 18, pp. 7659-7664, 2004, doi: 10.1021/la049410h.
- [51] «ramé-hart instrument company». <http://www.ramehart.com/index.htm> (accedido jun. 14, 2022).
- [52] A. Boscá, «Development and characterization of graphene-based electronic devices», 2017.
- [53] W. J. DeCoursey, «Introduction to Design of Experiments», *Statistics and Probability for Engineering Applications*, pp. 272-293, 2003, doi: 10.1016/b978-075067618-2/50013-5.
- [54] Y. Ueda, T. Maruyama, y S. Naritsuka, «Effect of Growth Pressure on Graphene Direct Growth on an A-Plane Sapphire Substrate: Implications for Graphene-Based Electronic Devices», *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, n.º 1, pp. 343-351, 2021, doi: 10.1021/acsnm.0c02634.
- [55] H. J. Song *et al.*, «Large scale metal-free synthesis of graphene on sapphire and transfer-free device fabrication», *Nanoscale*, vol. 4, n.º 10, pp. 3050-3054, 2012, doi: 10.1039/c2nr30330b.
- [56] N. H. L. Nguyen, S. Kim, G. Lindemann, y V. Berry, «COVID-19 Spike Protein Induced Phononic Modification in Antibody-Coupled Graphene for Viral Detection Application», *ACS Nano*, vol. 15, n.º 7, pp. 11743-11752, 2021, doi: 10.1021/acsnano.1c02549.
- [57] S. Chugh, R. Mehta, N. Lu, F. D. Dios, M. J. Kim, y Z. Chen, «Comparison of graphene growth on arbitrary non-catalytic substrates using low-temperature PECVD», *Carbon*, vol. 93, pp. 393-399, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.05.035.
- [58] D. Wei *et al.*, «Low temperature critical growth of high quality nitrogen doped graphene on dielectrics by plasma-enhanced chemical vapor deposition», *ACS Nano*, vol. 9, n.º 1, pp. 164-171, 2015, doi: 10.1021/nn505214f.
- [59] G. E. P. Box, J. S. Hunter, y G. H. William, *Statistics for Experimenters*. 2005.
- [60] F. Naranjo Palacios, A. J. Rios Lira, Y. V. Pantoja Pacheco, y M. Tapia Esquivias, «Diseños ortogonales de Taguchi fraccionados», *Ingeniería Investigación y Tecnología*, vol. 21, n.º 2, pp. 1-12, 2020, doi: 10.22201/fi.25940732e.2020.21n2.011.

DOCUMENTO II

Presupuesto

1. Introducción

En el documento presupuesto se va a realizar una estimación del coste total del proyecto relativo al Trabajo Fin de Grado (TFG) “Desarrollo y caracterización de grafeno sobre sustratos dieléctricos mediante PECVD para funcionalización aplicada a biosensores fotónicos” que se realiza dentro del Grado en Ingeniería Biomédica. Se pretende reflejar el coste del proyecto teniendo en cuenta la mano de obra, los materiales y la maquinaria. Para la evaluación del estudio económico, es necesario tener en cuenta una serie de consideraciones y suposiciones que se indican a continuación.

En cuanto a la mano de obra requerida para la realización del proyecto se ha tenido en cuenta que es necesario un estudiante de Ingeniería Biomédica y un tutor supervisando el trabajo del alumno. Para el cálculo del coste de cada trabajador para la empresa se tiene en cuenta el sueldo base (bruto) y el coste de la Seguridad Social asociado a cada trabajador (~30%). Así pues se supone un salario base para el estudiante de 1100 €/mes y de 3400 €/mes para el tutor. Por lo que respecta al coste por horas, se tiene en cuenta que de los 365 días anuales se descuentan los sábados, los domingos, los festivos y las vacaciones (30 días). Quedando un total de 224 días laborables con una jornada de 8 horas se tienen 1.792 horas, esto equivale a un sueldo de 10,30 €/hora para el estudiante y de 30, 25 €/hora para el tutor.

Para la síntesis de grafeno se ha empleado como maquinaria el reactor de PECVD Black Magic de la Sala Limpia del NTC. Para la caracterización de las muestras de grafeno se han usado los siguientes equipos: espectrómetro alpha300 RA (Raman-AFM) de la marca WITec, el software de análisis Proyect 4.0 también de WITec, el goniómetro para ángulo de contacto de la marca ramé-hart instruments y su software IMAGEDrop Pro. De todos ellos se debe calcular el coste asociado en base a la amortización relacionado con el tiempo de uso. Para ello se considera una duración del proyecto de 10 meses y una vida útil de los equipos de 15 años, calculando la amortización siguiendo la Ecuación 1.1 según el número de horas.

$$Amortización = \frac{n^{\circ} \text{ horas} \cdot \text{Coste del equipo}}{\text{Vida útil}} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Con el objetivo de simplificar los cálculos se considera que los equipos de caracterización del NTC tienen un coste asociado de 45 €/hora y los equipos de Sala Limpia 90 €/hora.

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

Cuadro de mano de obra

Núm.	Código	Denominación de la mano de obra	Precio	Horas	Total
1	MO.TUT	Tutor del TFG	30,25	132,500 h	4.008,13
2	MO.IBE	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	250,500 h	2.705,40
Total mano de obra:					6.713,53

Tabla 2.1: Cuadro de precios de mano de obra

3. Cuadro de precios maquinaria

Cuadro de maquinaria

Núm.	Código	Denominación de la maquinaria	Precio	Horas	Total
1	MAQ.PECVD	Reactor de PECVD Black Magic	90,00	60,000	5.400,00
2	MAQ.SRAM	Software Proyect 4.0	45,00	37,000	1.665,00
3	MAQ.RAM	Medidas Espectrómetro alpha300 RA, WITec	45,00	50,000	2.250,00
4	MAQ.AC	Medidas Goniómetro ramé-hart	30,00	15,000	450,00
5	MAQ.SAC	Software DROImage Pro	30,00	7,000	210,00
6	MAQ.CAMP	Campana extractora de gases	5,00	12,000	60,00
Total maquinaria:					10.035,00

Tabla 3.1: Cuadro de precios de maquinaria

4. Cuadro de precios materiales

Cuadro de materiales

Núm.	Código	Denominación de los materiales	Precio	Cantidad	Total
1	MAT.PBASE	Bote de PBASE	266,98	2,000 u	533,96
2	MAT.SI	Oblea de silicio	250,00	0,500 u	125,00
3	MAT.ZAF	Obleas de zafiro	113,62	2,000 u	227,24
4	MAT.CH4	Gas metano	74,20	6,000 m ³	445,20
5	MAT.ET	Botella de etanol 98%	59,08	2,000 l	118,16

6	MAT.SB	Equipo de seguridad de Sala Blanca	38,00	3,000 u	114,00
7	MAT.BATA	Bata de laboratorio	15,00	2,000 u	30,00
8	MAT.AR	Gas argón	6,20	300,000 m ³	1.860,00
9	MAT.VAS	Vaso de precipitados	4,20	4,000 u	16,80
10	MAT.H2	Gas hidrógeno	1,50	900,000 m ³	1.350,00
11	MAT.N2	Gas nitrógeno	1,40	660,000 m ³	924,00
12	MAT.GUA	Guantes de laboratorio	0,22	16,000 u	3,52
13	MAT.WIND	Licencia Windows 10	0,00	2,000 u	0,00
14	MAT.OFF	Licencia Microsoft Office 365	0,00	3,000 u	0,00
					Total materiales: 5.747,88

Tabla 4.1: Cuadro de precios de materiales

5. Cuadro de precios unitarios

Cuadro de precios unitarios

Núm.	Designación	Importe	
		En cifra (Euros)	En letra (Euros)
1 DEFINICIÓN DEL PROYECTO			
1.1	u Reunión inicial con el tutor del TFG	82,10	OCHENTA Y DOS EUROS CON DIEZ CÉNTIMOS
1.2	u Reunión de planificación de trabajo	102,63	CIENTO DOS EUROS CON SESENTA Y TRES CÉNTIMOS
2 INVESTIGACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE			
2.1	u Investigación del estado del arte	518,50	QUINIENTOS DIECIOCHO EUROS CON CINCUENTA CÉNTIMOS
2.2	u Aprendizaje del manejo de programas	2.205,25	DOS MIL DOSCIENTOS CINCO EUROS CON VEINTICINCO CÉNTIMOS
3 DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO			
3.1	u Síntesis de grafeno mediante PECVD	12.087,44	DOCE MIL OCHENTA Y SIETE EUROS CON CUARENTA Y CUATRO CÉNTIMOS
3.2	u Funcionalización de grafeno	618,87	SEISCIENTOS DIECIOCHO EUROS CON OCHENTA Y SIETE CÉNTIMOS
3.3 Caracterización de muestras de grafeno			
3.3.1	u Caracterización de grafeno sin funcionalizar	3.780,25	TRES MIL SETECIENTOS OCHENTA EUROS CON VEINTICINCO CÉNTIMOS
3.3.2	u Caracterización de grafeno funcionalizado	1.100,00	MIL CIEN EUROS
4 REDACCIÓN Y DEFENSA DEL TFG			
4.1	u Redacción de los documentos	864,00	OCHOCIENTOS SESENTA Y CUATRO EUROS
4.2	u Revisión y corrección de los documentos	356,50	TRESCIENTOS CINCUENTA Y SEIS EUROS CON CINCUENTA CÉNTIMOS
4.3	u Preparación de la exposición oral	162,00	CIENTO SESENTA Y DOS EUROS

Tabla 5.1: Cuadro de precios unitarios

6. Cuadro de precios descompuestos

Cuadro de precios descompuestos

Núm. Código	Ud.	Descripción	Precio	Total
1 DEFINICIÓN DEL PROYECTO				
1.1	u	Reunión inicial con el tutor del TFG		
MO.IBE	2,000 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	21,60
MO.TUT	2,000 h	Tutor del TFG	30,25	60,50
Precio total por unidad				82,10
1.2	u	Reunión de planificación de trabajo		
MO.IBE	2,500 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	27,00
MO.TUT	2,500 h	Tutor del TFG	30,25	75,63
Precio total por unidad				102,63
2 INVESTIGACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE				
2.1	u	Investigación del estado del arte		
MO.IBE	20,000 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	216,00
MO.TUT	10,000 h	Tutor del TFG	30,25	302,50
Precio total por unidad				518,50
2.2	u	Aprendizaje del manejo de programas		
MO.IBE	30,000 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	324,00
MO.TUT	25,000 h	Tutor del TFG	30,25	756,25
MAQ.RAM	15,000 h	Medidas Espectrómetro alpha300 RA, WITec	45,00	675,00
MAQ.SRAM	2,000 h	Software Proyect 4.0	45,00	90,00
MAQ.AC	10,000 h	Medidas Goniómetro ramé-hart	30,00	300,00
MAQ.SAC	2,000 h	Software DROImage Pro	30,00	60,00
Precio total por unidad				2.205,25

Cuadro de precios descompuestos

Núm. Código	Ud.	Descripción	Precio	Total
3 DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DELGRAFENO				
3.1	u	Síntesis de grafeno mediante PECVD		
MAQ.PECVD	60,000 h	Reactor de PECVD Black Magic	90,00	5.400,00
MO.IBE	40,000 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	432,00
MO.TUT	40,000 h	Tutor del TFG	30,25	1.210,00
MAT.SB	3,000 u	Equipo de seguridad de Sala Blanca	38,00	114,00
MAT.ZAF	2,000 u	Oblea de zafiro	113,62	227,24
MAT.SI	0,500 u	Oblea de silicio	250,00	125,00
MAT.CH4	6,000 m ³	Gas metano	74,20	445,20
MAT.N2	660,000 m ³	Gas nitrógeno	1,40	924,00
MAT.H2	900,000 m ³	Gas hidrógeno	1,50	1.350,00
MAT.AR	300,000 m ³	Gas argón	6,20	1.860,00
Precio total por unidad				12.087,44
3.2	u	Funcionalización de grafeno		
MO.IBE	8,000 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	86,40
MO.TUT	5,000 h	Tutor del TFG	30,25	151,25
MAT.PBASE	1,000 u	Bote de PBASE	266,98	266,98
MAT.ET	1,000 l	Botella de etanol 98%	59,08	59,08
MAT.VAS	2,000 u	Vaso de precipitados	4,20	8,40
MAT.BATA	1,000 u	Bata de laboratorio	15,00	15,00
MAT.GUA	8,000 u	Guantes de laboratio	0,22	1,76
MAQ.CAMP	6,000 h	Campana extractora de gases	5,00	30,00
Precio total por unidad				618,87
3.3 Caracterización de muestras de grafeno				
3.3.1	u	Caracterización de grafeno sin funcionalizar		
MO.IBE	30,000	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	324,00

Cuadro de precios descompuestos

Núm. Código	Ud.	Descripción	Precio	Total
MO.TUT	25,000	Tutor del TFG	30,25	756,25
MAQ.RAM	30,000	Medidas Espectrómetro alpha300 RA, WITec	45,00	1.350,00
MAQ.SRAM	30,000	Software Proyect 4.0	45,00	1.350,00
Precio total por unidad				3.780,25
3.3.2	u	Caracterización de grafeno funcionalizado		
MO.IBE	10,000 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	108,00
MO.TUT	8,000 h	Tutor del TFG	30,25	242,00
MAQ.RAM	5,000 h	Medidas Espectrómetro alpha300 RA, WITec	45,00	225,00
MAQ.SRAM	5,000 h	Software Proyect 4.0	45,00	225,00
MAQ.AC	5,000 h	Medidas Goniómetro ramé-hart	30,00	150,00
MAQ.SAC	5,000 h	Software DROImage Pro	30,00	150,00
Precio total por unidad				1.100,00
4 REDACCIÓN Y DEFENSA DEL TFG				
4.1	u	Redacción de los documentos		
MO.IBE	80,000 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	864,00
Precio total por unidad				864,00
4.2	u	Revisión y corrección de los documentos		
MO.IBE	5,000 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	54,00
MO.TUT	10,000 h	Tutor del TFG	30,25	302,50
Precio total por unidad				356,50
4.3	u	Preparación de la exposición oral		
MO.IBE	15,000 h	Ingeniero Biomédico Estudiante	10,80	162,00
Precio total por unidad				162,00

Tabla 6.1: Cuadro de precios descompuestos

7. Presupuestos parciales

Núm.	Unidad	Descripción	Medición	Precio	Importe
1.1	u	Reunión inicial con el tutor del TFG	1,00	82,10	82,10
1.2	u	Reunión de planificación de trabajo	1,00	102,63	102,63
Total presupuesto parcial n°1 DEFINICIÓN DEL PROYECTO:					184,73

Tabla 7.1: Presupuestos parciales para el Capítulo 1

Núm.	Unidad	Descripción	Medición	Precio	Importe
2.1	u	Investigación del estado del arte	1,00	518,50	518,50
2.2	u	Aprendizaje del manejo de programas	1,00	2.205,25	2.205,25
Total presupuesto parcial n°2 INVESTIGACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE:					2.723,75

Tabla 7.2: Presupuestos parciales para el Capítulo 2

Núm.	Unidad	Descripción	Medición	Precio	Importe
3.1	u	Síntesis de grafeno mediante PECVD	1,00	12.087,44	12.087,44
3.2	u	Funcionalización de grafeno	2,00	618,87	1.237,74
3.3.1	u	Caracterización de grafeno sin funcionalizar	1,00	3.780,25	3.780,25
3.3.2	u	Caracterización de grafeno funcionalizado	1,00	1.100,00	1.100,00
Total presupuesto parcial n°3 DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO:					18.205,43

Tabla 7.3: Presupuestos parciales para el Capítulo 3

Núm.	Unidad	Descripción	Medición	Precio	Importe
4.1	u	Redacción de los documentos	1,00	864,00	864,00
4.2	u	Revisión y corrección de los documentos	1,00	356,50	356,50
4.3	u	Preparación de la exposición oral	1,00	162,00	162,00
Total presupuesto parcial n°4 REDACCIÓN Y DEFENSA DEL TFG:					1.382,50

Tabla 7.4: Presupuestos parciales para el Capítulo 4

8. Presupuesto total de ejecución por contrata

Capítulo	Importe
1 DEFINICIÓN DEL PROYECTO	184,73
2 INVESTIGACIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	2.723,75
3 DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO	18.205,43
4 REDACCIÓN Y DEFENSA DEL TFG	1.382,50
Presupuesto de ejecución material	22.496,41
13% de gastos generales	2.924,53
6% de beneficio industrial	1.349,78
Suma	26.770,72
21% IVA	5.621,85
Presupuesto de ejecución por contrata	32.392,57

Tabla 8.1: Presupuesto total de ejecución por contrata

Asciende el presupuesto de ejecución por contrata a la expresada cantidad de TREINTA Y DOS MIL TRESCIENTOS NOVENTA Y DOS EUROS CON CINCUENTA Y SIETE CÉNTIMOS.

Valencia, junio 2022

Ingeniero Biomédico

Ignacio Bernat Montoya