

Estela Baquedano Peralvarez

Fabricación y caracterización de
materiales nanoestructurados en
áreas extensas para aplicaciones
en dispositivos fotónicos

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Director/es
Postigo Resa, Pablo Aitor

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial –
SinObraDerivada (by-nc-nd): No se
permite un uso comercial de la obra
original ni la generación de obras
derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS EN ÁREAS EXTENSAS PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS FOTÓNICOS

Autor

Estela Baquedano Peralvarez

Director/es

Postigo Resa, Pablo Aitor

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2017

Tesis Doctoral

Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados en áreas extensas para aplicaciones en dispositivos fotónicos

Autor

Estela Baquedano Peralvarez

Director/es

Dr. Pablo Aitor Postigo Resa

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente

2017



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química y del Medioambiente

Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados en áreas extensas para aplicaciones en dispositivos fotónicos

Estela Baquedano Peralvarez

Tesis dirigida por:
Pablo Aitor Postigo Resa

Mayo 2017



INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID
(CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRÓNICA)

Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
Tres Cantos, Madrid

D. Pablo Aitor Postigo Résa, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) como director:

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada:

**Fabricación y caracterización de materiales
nanoestructurados en áreas extensas para aplicaciones en
dispositivos fotónicos**

realizada por D^a Estela Baquedano Peralvarez dentro del grupo de Dispositivos Nanofotónicos del Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CSIC) situado en Tres Cantos (Madrid), ha sido revisado y está en disposición de ser presentado para optar al título de Doctor en Ingeniería Química y del Medio Ambiente.

Y para que así conste, firma este certificado en Tres Cantos a 3 de Mayo de 2017.

Fdo.: Pablo Aitor Postigo Résa
Director del trabajo

*A mis padres y
hermana*

Agradecimientos

Como en cada final de una etapa, al echar la vista atrás, te das cuenta de toda la gente que te ha rodeado y que de una manera u otra ha contribuido a que seas la persona que ahora eres. Es gracias a esa gente que ahora me encuentro aquí, con una sonrisa, recordando momentos vividos con cada uno de ellos y pensando como poder poner por escrito tantas cosas que me gustaría decírles. Va a ser difícil resumirlo en unos agradecimientos pero se intentará.

En primer lugar quisiera agradecer al personal del Instituto de Microelectrónica de Madrid, dirección, personal administrativo, científicos... el haber hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral en las instalaciones del Instituto. Particularmente quisiera agradecer enormemente a mi director de Tesis Aitor el confiar en mí, y darme esta gran oportunidad sin la cual esto no hubiera sido posible. Por tener paciencia para explicarme tantas cosas que se me escapaban, y enseñarme tanto. Muchas gracias por todo Aitor. En segundo lugar quisiera dar las gracias a María U, ya que una gran parte de esta Tesis no hubiera sido posible sin su ayuda, y porque gracias a ella he conocido un nuevo campo que me ha llegado a apasionar y del que quisiera seguir aprendiendo todo lo posible. Además ha habido otras personas que han colaborado en diferentes partes de este trabajo como han sido José Llorens, Alejandro Herrero, José M. Guisan, Diego Megías, José A. Sánchez, Ramón Paniagua, Ramsés V. Martínez, Pablo Caño o Enrique Barrigón, sin su ayuda hubiera habido cosas imposibles de realizar.

Otras personas que han sido importantísimas para mí, tanto en lo profesional como en lo personal han sido Raquel, Patri y Carmen. Ellas me enseñaron a manejarme en la sala blanca como si fuera mi casa, gracias a ellas he podido sacar adelante mis experimentos, y no dudaban en echar una mano cuando era necesario, siempre con una sonrisa en la cara. Además no solo han sido buenas compañeras en el IMM sino que han sido y siguen siendo grandes amigas que están ahí siempre que hacen falta, ya sea para desahogarte en un día malo como para celebrar la más mínima tontería. Junto a ellas también quiero agradecer al resto técnicos del IMM (David, Lorena, Mónica y Marina) que aunque en menor medida, también han colaborado en parte de este trabajo.

Casi cinco años conviviendo día a día con las misma personas, dan para

mucho y por ello se terminan forjando amistades imposibles de romper. Entre ellos imposible no hablar de Oscar, que como predijo Penedo, de una manera u otra acabaremos juntos, y es que poco nos va a faltar para presentar a la vez, pero lo más importante ha sido todo el apoyo, paciencia y cariño que siempre me ha mostrado y que espero haber compensado al menos un poquito. Dani y Blanca han sido otros imprescindibles para mí, siempre dispuestos a ayudar en todo lo posible, y a dar los consejos necesarios para seguir adelante, poniendo la parte racional a mis locuras. A Edu por supuesto, una de las personas más buenas, inteligentes y alegres que he conocido, alguien excepcional del que no te cansas de tener cerca. Tampoco pueden faltar los compis de desayuno y comidas, Marina, Ana, Joaquín, Sandra, Sergio, Gopi y Marina L. que aunque habéis llegado más tarde y he tenido menos tiempo para conocerlos, es un lujo poder disfrutar cada día de vuestra compañía haciendo el día mucho más ameno y divertido. A Manuel, el auténtico crack, siempre alegrando el día nada más entrar por la puerta del IMM. A Jaime Andrés, mi compi de despacho, no sé qué hubiera hecho sin sus clases de endnote y origin. A Joselo, Lili, Marta, Villalobos, Benito, Llorens, Alberto, Sofía, Carol, Pedro, Andrés, Margarita y tanta otra gente que forma la familia del IMM.

Imposible tampoco olvidar a los que ya no están por el IMM pero que siempre estarán conmigo. A Marquiños, que me acogió como si me conociera de toda la vida nada más llegar a Madrid, y que pese a sus cabreos es imposible no querer, un amigo como pocos. Al último del clan gallego que me falta por nombrar, a Elias, el mojo original, que aunque coincidimos menos tiempo fue suficiente para darme cuenta de la maravillosa persona que es. Como no, a CrisVi, la niña del 105, ella sabe lo importante que es para mí, una amiga de por vida. A Elena y Merce, grandes compañeras y amigas, con las que queda mucho aun por vivir. A Etor, que este donde este, espero que llegue a mi Tesis. De PG no me olvidó pero no te digo nada :P (te dedicaré algo). A Piñera, Chris, Bego, Fran, Dani, Diana, Mercedes, Jero, Carmen M, Camelia... y a tantos otros que han pasado por aquí.

También tengo mucho que agradecer a Cinthia y Elena, ya que si decidí embarcarme en el mundo de la investigación fue gracias a ellas, a todos esos momentos en Carboquímica en que no dejaron de asombrarme con su pasión e ilusión.

A mis mañicos en Madrid, Jesús y Begos, por su apoyo incondicional,

porque son mi familia aquí, en Madrid, amigos de siempre y para siempre. Por supuesto a mis compañeros del cuadro de jotas de la casa de Aragón en Madrid, por traer un trocito de mi tierra a Madrid y dejarme compartir con ellos tantos escenarios y los que nos quedan.

A mis amigos de zgz, Lorena, Irene, Natalia, MJ, More, Vázquez, Pilar, Gemita, Ani, Isa, Jud... que pese a la distancia y no vernos muy a menudo, nunca faltan WhatsApp y llamadas de teléfono eternas.

Y por último quiero agradecer todo lo que he conseguido a mi familia, a mi hermana y cuñado, tíos, primas, abuelos, a Lunita, sin su apoyo hubiera sido imposible, y por supuesto a mis padres que siempre han estado ahí, haciéndome seguir hacia adelante, apoyándome incondicionalmente, confiando en mi más que yo misma y recordándome día a día lo que valgo. Lo que soy, es por vosotros.

ÍNDICE

RESUMEN	19
1 Introducción y objetivos	21
1.1 Introducción.....	22
1.2 Objetivos.....	24
1.3 Referencias	29
2 Antecedentes	33
2.1 Nanociencia	34
2.2 Nanotecnología.....	35
2.3 Nanofotónica	36
2.3.1 <i>Control nanométrico del flujo de luz</i>	36
2.3.1.1 Cristales fotónicos.....	39
2.3.1.1.1 Estructura de bandas	39
2.3.1.1.2 Parámetros de los cristales fotónico.....	40
2.3.1.1.3 Aplicaciones de los cristales fotónicos.....	41
2.3.1.2 Plasmones superficiales	42
2.3.1.2.1 Plasmones superficiales localizados	43
2.3.1.2.2 Plasmones superficiales propagantes.....	44
2.3.1.2.3 Aplicaciones de la plasmónica	44
2.4 Nanomateriales.....	46
2.4.1 <i>Clasificación</i>	47
2.4.1.1 Clasificación según procedencia	47
2.4.1.2 Clasificación según dimesiones.....	47
2.4.1.3 Clasificación según naturaleza química	48
2.4.2 <i>Propiedades</i>	50
2.4.2.1 Propiedades físicas.....	50
2.4.2.2 Propiedades ópticas.....	51

2.4.2.3	<i>Propiedades mecánicas</i>	51
2.4.2.4	<i>Propiedades químicas</i>	51
2.5	Método de nanofabricación de materiales nanoestructurados.....	52
2.5.1	<i>Limpieza del sustrato</i>	52
2.5.2	<i>Depósito de capa delgada</i>	54
2.5.3	<i>Creación del patrón</i>	54
2.5.4	<i>Proceso de grabado</i>	58
2.5.5	<i>Eliminación de máscara</i>	58
2.6	Aplicaciones de materiales nanoestructurados.....	59
2.6.1	<i>Energía solar</i>	59
2.6.2	<i>Sensores basados en cristales fotónicos</i>	62
2.6.3	<i>Sensores basados en resonancias de plasmones superficiales</i>	63
2.7	Contextualización de la Tesis Doctoral	65
2.7.1	<i>Vidrios solares</i>	65
2.7.2	<i>Cristales fotónicos 1D de silicio para detección óptica</i>	67
2.7.3	<i>Sensor de resonancia plasmónica basado en resonancias Fano</i>	69
2.8	Referencias	71

3 Métodos experimentales 89

3.1	Técnicas de fabricación.....	90
3.1.1	<i>Evaporadora por bombardeo de electrones</i>	90
3.1.2	<i>Depósito químico en fase de vapor enriquecido por plasma (PECVD)</i>	91
3.1.3	<i>Litografía blanda</i>	92
3.1.3.1	Fabricación del sello.....	93
3.1.3.2	Impresión del sello	94
3.1.4	<i>Litografía coloidal</i>	95
3.1.5	<i>Ataque por iones reactivos (RIE)</i>	96

3.1.5.1	Ataque para SiO _x	96
3.1.5.2	Ataque para PMMA	97
3.1.5.3	Ataque para Si	97
3.1.5.4	Ataque para Au	97
3.1.5.5	Ataque para vidrio	98
3.2	Técnicas de caracterización	98
3.2.1	<i>Microscopio electrónico de barrido (SEM)</i>	98
3.2.2	<i>Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)</i>	99
3.2.3	<i>Elipsómetro</i>	101
3.2.4	<i>Esfera integradora</i>	101
3.2.5	<i>Ángulo de contacto</i>	103
3.2.6	<i>Simulador solar</i>	104
3.3	Referencias	106
4	Fabricación de bajo coste mediante litografía blanda de nanoestructuras de silicio en área extensa para superficies fotónicas hidrófobas e hidrófilas	109
4.1	Introducción.....	110
4.2	Proceso de fabricación.....	112
4.3	Resultados.....	114
4.3.1	<i>Caracterización superficial</i>	114
4.3.1.1	Nanoestructuras 1D	114
4.3.1.2	Nanoestructuras 2D	120
4.3.2	<i>Mojabilidad</i>	122
4.3.3	<i>Medidas ópticas</i>	128
4.4	Conclusiones	130
4.5	Referencias	132
5	Diseño de vidrios nanoestructurados hidrófobos y anti-reflectantes para células solares.	137

5.1	Introducción.....	138
5.2	Proceso de fabricación.....	140
5.3	Resultados vidrios solares.....	142
5.3.1	<i>Medidas ópticas</i>	142
5.3.1.1	Nanoestructuras ordenadas 1D	142
5.3.1.2	Nanoestructuras desordenadas 2D	146
5.3.1.3	Nanoestructuras ordenadas 2D en una y dos caras del vidrio	150
5.3.2	<i>Simulador solar</i>	153
5.3.3	<i>Mojabilidad</i>	155
5.4	Resultados pantallas de vidrios nanoestructurados.....	156
5.5	Conclusiones	160
5.6	Referencias	162
6	Sensor nanoplasmónico de área extensa, bajo coste, respuesta rápida y alta sensibilidad basado en resonancias Fano.	165
6.1	Introducción.....	166
6.2	Diseño y análisis numérico	172
6.3	Demostración experimental	177
6.4	Resultados.....	179
6.5	Conclusiones	183
6.6	Referencias	185
7	Resumen, conclusiones y trabajo futuro	189
7.1	Resumen	190
7.2	Conclusiones	193
7.2.1	<i>Fabricación de bajo coste mediante litografía blanda de nanoestructuras de silicio en área extensa para superficies fotónicas hidrófobas e hidrófilas.....</i>	193

7.2.2	<i>Diseño de vidrios nanoestructurados hidrófobos y anti-reflectantes para células solares.</i>	195
7.2.3	<i>Sensor nanoplasmónico de área extensa, bajo coste, respuesta rápida y alta sensibilidad basado en resonancias Fano.</i>	197
7.3	Trabajo futuro	198
ANEXO I: Micro-Nano estructuras metálicas con pérdidas para aplicaciones térmicas solares		201
ANEXO II: Cristales dopados ultra-delgados para aplicaciones solares.....		205
ANEXO III: Cálculo de la respuesta integrada en función de la intensidad relativa y del tiempo y la sensibilidad y tiempo de respuesta de SPR. Programa Matlab.....		209
ANEXO IV: Funcionalización de vidrio para inmovilización de proteínas.....		217
ANEXO V: Fabricación de nanoestructuras de PMMA con escamas de WS₂ para aplicaciones en nanofotónica		221
Lista de publicaciones.....		229

RESUMEN

En esta Tesis se han desarrollado diversos procesos para la fabricación de materiales nanoestructurados. En todos ellos se ha partido del uso de litografía blanda o coloidal para obtener áreas extensas y disminuir el coste del proceso.

En primer lugar se desarrolló y optimizó un proceso para crear nanoestructuras en silicio mediante litografía blanda y ataque reactivo de iones (RIE). Con este proceso se obtuvieron nanocintas de silicio en área extensa y con una relación de aspecto > 1. Se observó que las propiedades hidrófobas o hidrófilas del silicio pueden ser adaptables según la necesidad, variando un único parámetro en el proceso de fabricación (la potencia) y también se obtuvo en las medidas de reflectividad un pico en la longitud de onda 280 nm en el cual absorben ciertos péptidos y aminoácidos. Este pico, que ya aparece en el silicio, es espectralmente más estrecho en el silicio nanoestructurado lo que le confiere unas propiedades más favorables para la detección óptica.

En segundo lugar, se estudió la influencia de la forma, ordenamiento y tamaño de nanoestructuras sobre las propiedades ópticas del vidrio. Se llevó a cabo un análisis exhaustivo de la variación en la transmisión y en la dispersión de la luz. También se simuló como afectarían a la eficiencia de una célula solar el uso de estos vidrios nanoestructurados junto con el estudio de sus propiedades hidrófobas e hidrófilas. Mediante este procesado se consiguió un aumento de la hidrofobicidad para ciertos tipos de nanoestructuras mejorando de esta formas las propiedades de autolimpiado del vidrio y para otros tipos de nanoestructuras se aumentó la hidrofilicidad y por lo tanto su capacidad para evitar la formación de vaho, propiedades clave en paneles solares, sin perder la eficiencia de la transmisión de la luz, como demostraron las medidas sobre células solares realizadas en el simulador solar.

Finalmente se utilizó la nanoestructuración de área extensa y de bajo coste para fabricar un sensor óptico de resonancia plasmónica superficial. El sensor consta de una red formada por nanohilos de Au con anchuras menores de 400 nm y 20 nm de espesor sobre vidrio. La caracterización del sensor demostró

un límite de detección dentro del estado del arte y un tiempo de detección rápido (1 s) en comparación con otros dispositivos similares. El área extensa y la elevada homogeneidad del sensor permiten que pueda ser usado mediante un sistema óptico simple y portátil.

Capítulo 1

1 Introducción y objetivos

1.1 Introducción

1.2 Objetivos

1.3 Referencias

1.1 Introducción

El presente trabajo se encuentra enmarcado dentro de los proyectos de investigación financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad (TEC2014-54449-C3-3-R) y (PCIN-2013-179) cuyos objetivos globales son: el desarrollo de nanoestructuras fotónicas basadas en polímeros y biomateriales mediante tecnologías de bajo coste, y el diseño, fabricación y caracterización de nanoestructuras fotónicas para vidrio solar ultradelgado. Con este trabajo, se pretende avanzar en la fabricación de materiales fotónicos nanoestructurados de bajo coste y área extensa, de manera que puedan ser utilizados para diferentes aplicaciones fotónicas gracias a las propiedades particulares que ofrecen este tipo de materiales nanoestructurados.

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Microelectrónica de Madrid, dentro del Grupo de Dispositivos Nanofotónicos (NANOPOD). El objetivo del grupo NANOPOD consiste en utilizar el campo emergente de la Nanofotónica (fotónica en la nanoscala) para desarrollar nuevas aplicaciones, materiales y dispositivos que puedan abordar los problemas sociales y tecnológicos actuales en los ámbitos de las telecomunicaciones ópticas, la energía y aplicaciones biomédicas. Más específicamente, los objetivos perseguidos en el grupo de investigación son:

- Diseño, fabricación y caracterización de dispositivos fotónicos que hacen uso de nanoestructuras fotónicas (como cristales fotónicos) para mejorar su rendimiento o para ser utilizados en nuevas aplicaciones.
- Desarrollo de técnicas de simulación de estructuras nanofotónica, aplicación de herramientas de simulación de diferencias finitas en el dominio de tiempo (FDTD).
- Desarrollo y uso de técnicas de nanofabricación y caracterización de dispositivos nanofotónicos (*top-down* y *bottom-up*).
- Aplicaciones de dispositivos fotónicos en:
 - o Tecnologías de la información y las comunicaciones: nanoemisores láser, fotodetectores de alta velocidad, dispositivos para comunicaciones ópticas basadas en ópticas cuántica. Integración de emisores de luz con fotónica y electrónica sobre silicio.
 - o Energía: células solares, diodos emisores de luz y diodos láser.
 - o Aplicaciones biomédicas: desarrollo de nanobiochips para la detección de ADN y moléculas individuales (proteínas) usando

detección óptica.

La memoria presentada podría enmarcarse dentro de la línea de investigación de diseño, fabricación y caracterización de dispositivos fotónicos, basados en nanoestructuras para aplicaciones energéticas y de detección óptica.

En este contexto, la búsqueda de nuevos materiales nanoestructurados con propiedades diferentes ya sean físicas, químicas, mecánicas... a las que el mismo material en mayores dimensiones puede ofrecer [1-5], ha dado lugar a un nuevo campo de estudio, la nanociencia. La nanociencia puede definirse como la ciencia que estudia los fenómenos, propiedades y la manipulación de materiales en la nanoescala ($1\text{ mm} = 10^6\text{ nm}$). La aplicación de la nanociencia a la obtención de dispositivos y sistema que mediante la manipulación controlada de nanopartículas fabrica dispositivos o sistemas con propiedades y características nuevas o mejoradas es lo que llamamos nanotecnología [6].

Aunque en los últimos años los avances en nanotecnología han crecido exponencialmente [7], un reto importante está siendo el desarrollo de tecnologías de bajo coste que permitan la fabricación de estos materiales nanoestructurados en áreas extensas, lo que queda patente en la gran cantidad de trabajos al respecto [8-13]. El uso de estos materiales para lograr grandes beneficios económicos y sociales en campos tan diversos como alimentación, construcción, óptica, energía... [6] pasa por la introducción en el mercado a precios competitivos de este tipo de materiales. Por ello, es importante desarrollar nuevos procesos de fabricación para la obtención de dispositivos y sistemas, de alta calidad y con propiedades específicas para cada aplicación, mediante tecnologías *low-cost* en vistas a su futura industrialización. Debido a ello, en esta Tesis se hará un gran hincapié en el desarrollo de procesos de fabricación basados en técnicas *low-cost* para disminuir el coste del producto final.

Dentro de la gran cantidad de nuevas propiedades que ofrecen los materiales nanoestructurados, la capacidad para procesar ondas de luz y ondas de electrones, así como el estudio de los efectos ópticos que se producen de la interacción de la luz en estos materiales, ha dado lugar a lo que conocemos como nanofotónica. La luz, interactúa con estructuras que tienen menores dimensiones que la longitud de onda de trabajo, lo que permite controlar y manipular estos efectos ópticos modificando el tamaño, la forma

o los materiales que conforman el material nanoestructurado [14]. Esta capacidad de controlar las propiedades ópticas de los materiales abre nuevas vías para la mejora o fabricación de nuevos materiales utilizados en dispositivos y sistemas ópticos [15-18]. Entre estos sistemas ópticos destacan las células solares. El uso de materiales nanoestructurados que mejoren las propiedades ópticas podría dar lugar a un aumento en la eficiencia de la celda para obtener más energía [19-22]. Además, estas nanoestructuras podrían dotar al material de otras propiedades como hidrofobicidad o hidrofilicidad, lo que aumentaría la capacidad de autolimpiado o antivaho de la celda y por lo tanto la vida útil de la misma [23-27]. Parte de este trabajo se ha dedicado al desarrollo de un proceso para la fabricación de nanoestructuras en materiales que puedan aportar estas mejoras a las celulas solares y que además pueda llevarse a cabo de una manera simple, barata y en áreas extensas.

Otra aplicación fundamental de materiales nanoestructurados con propiedades ópticas específicas es la fabricación de sensores ópticos [28-37]. Estas nanoestructuras dotan a los materiales de unas propiedades ópticas muy concretas y muy sensibles a cambios en el medio que los rodea facilitando la detección por variación de estas propiedades. Esta capacidad de detección en tiempo real y sin necesidad de marcaje provoca que el desarrollo de sensores ópticos de alta resolución y respuesta rápida, basados en nanoestructuras fabricadas mediante procesos de bajo coste y en área extensas para obtener sensores desechables, portátiles y que no necesiten potentes microscopios ni sistemas ópticos complejos para la realización de las medidas ópticas, sea clave para poder ser usados en países en vías de desarrollo o bajo condiciones en las que el acceso a la alta tecnología sea limitado. Una gran parte de esta Tesis se centra en la obtención de sensores ópticos que cumplan con estos requisitos.

1.2 Objetivos

El objetivo de esta Tesis Doctoral consistirá en desarrollar una serie de procesos de fabricación de materiales nanoestructurados con propiedades ópticas concretas y el estudio del comportamiento de estos materiales en aplicaciones fotónicas específicas. Más específicamente los objetivos de esta Tesis fueron:

- Desarrollo y puesta a punto de varios procesos de fabricación de

materiales nanoestructurados. Estos procesos estarán basados en el uso de técnicas litográficas de bajo coste (litografía blanda y litografía coloidal) y que permitan la fabricación de áreas extensas. Uno de los objetivos de esta Tesis es abordar uno de los mayores inconvenientes que tiene el uso de la litografía blanda. Nanoestructuras con alta relación de aspecto son esenciales en una amplia variedad de campos como fotónica y nanofotónica [38] microfluídica [39] sistemas microelectromecánicos [40] e incluso en bioaplicaciones como separación de ADN [41]. Desafortunadamente, debido al bajo módulo de Young del material utilizado para la fabricación de los sellos, normalmente polidimetilsiloxano (PDMS), la relación de aspecto de las nanoestructuras que pueden ser conseguidas mediante este método es limitada [12]. Cuando la relación de aspecto es demasiado alta o demasiado baja, las nanoestructuras del sello de PDMS tienden a deformarse y produce defectos en el área grabada debido a la presión ejercida en el sello durante el proceso de grabado [12, 13, 42]. Esto hace que sea necesario un procesado posterior compuesto por varias etapas complejas hasta llegar a conseguir nanoestructuras con alta relación de aspecto [43] lo que aumenta el coste del proceso y disminuye el control en la reproducibilidad, dada una mayor complejidad del mismo. Por este motivo se desarrollará un proceso de fabricación simple y de bajo coste mediante la optimización del proceso por plasma de iones reactivos, del inglés “*reactive ion etching*” (RIE) para transferir el patrón deseado al silicio. Utilizando este proceso podemos obtener nanohilos y nanoestructuras 2D en áreas extensas y bajo coste, con una relación de aspecto mayor que 1, usando como molde para la obtención del sello de PDMS un simple disco DVD o Blu-ray. Además del desarrollo del proceso de fabricación, se hará un estudio exhaustivo de cómo afecta la relación de aspecto de las nanoestructuras fabricadas a las propiedades ópticas, ya que modificaciones en la nanoscalas de la superficie pueden ser usadas para controlar la distribución y la propagación de la luz, algo clave en una gran cantidad de componentes para sistemas ópticos, así como en detección [44]. De la misma manera se hará un estudio de las propiedades de mojabilidad del silicio nanoestructurado, ya que la variación de la relación de aspecto de las nanoestructuras también permite ajustar las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas del material [45].

- Estudio de la modificación de las propiedades ópticas producidas por la fabricación de nanoestructuras en vidrio solares. Para ello se estudiará la influencia de la forma, dimensiones y ordenamiento de estas nanoestructuras. Se fabricarán y caracterizarán vidrios con las nanoestructuras desarrolladas anteriormente para el estudio de la influencia de estas nanoestructuras en las propiedades ópticas y de mojabilidad del material. El encontrar un material multifuncional con buenas propiedades ópticas e hidrófobas o hidrófilas es crucial para ciertas aplicaciones como la recolección de energía (células solares) y el funcionamiento de instrumentación óptica en climas extremos o condiciones de humedad en las que la eficiencia y longevidad de los dispositivos se puedan ver comprometidos [27, 46]. Por ello, este trabajo estará basado en la fabricación de vidrios nanoestructurados mediante el uso de técnicas litográficas, tanto litografía blanda como litografía coloidal con el objetivo de conseguir vidrios con buenas propiedades ópticas (alta transmisión) y que a su vez tengan propiedades hidrófobas o hidrófilas para mejorar su capacidad de autolimpieza o impedir la formación de vaho.
- Aplicación de los procesos anteriores para la fabricación de un sensor de resonancia plasmónica de bajo coste y área extensa así como del cálculo de sus propiedades (resolución temporal, resolución espacial, sensibilidad, resolución de detección). Este sensor se basará en la aparición de resonancias Fano en el espectro visible. La resonancia Fano aparece debido a la interferencia entre los plasmones localizados de estructuras metálicas y la difracción de la luz [47]. Este tipo de sensores destaca por la sensibilidad de las resonancias a los cambios en el índice de refracción del medio que rodea a las estructuras metálicas [32]. La principal motivación de este biosensor es la necesidad de biosensores baratos y portátiles que puedan ser fácilmente manejables, sin la necesidad de potentes microscopios y que facilite el diagnóstico en países en vías de desarrollo o en zonas con un limitado acceso a grandes tecnologías.

El desarrollo del presente trabajo planteado es descrito ampliamente en la presente memoria tal y como se expone a continuación:

En el Capítulo 2 se pondrá en contexto el trabajo realizado en esta Tesis. Se explicarán en detalle los materiales nanoestructurados, definición, tipos,

clasificación, métodos de producción y aplicaciones. Dentro de las aplicaciones se hará un especial hincapié en las aplicaciones estudiadas en este trabajo.

Las técnicas de fabricación utilizadas para el desarrollo de los procesos de fabricación, así como las condiciones de operación usadas en cada técnica serán ampliamente descritas en el Capítulo 3. En este capítulo también se detallarán las técnicas empleadas en la caracterización y análisis de los materiales fabricados.

El Capítulo 4 describirá el desarrollo del proceso de fabricación llevado a cabo para la obtención de nanoestructuras de silicio 1D y 2D en área extensa mediante el uso de técnicas de bajo coste. También se realizará un estudio de la influencia de las dimensiones de las nanoestructuras fabricadas en las propiedades ópticas del silicio así como de su influencia en las propiedades hidrófobas e hidrófilas del material.

Durante el Capítulo 5 se hará un estudio exhaustivo de la influencia de la forma, tamaño y ordenamiento de las nanoestructuras fabricadas sobre vidrios ultradelgados en las propiedades ópticas del material. También se llevará a cabo el análisis del comportamiento de estos vidrios nanoestructurados en una célula solar y se realizará un estudio de las propiedades hidrófobas que presentan estos materiales.

Durante el Capítulo 6 se desarrollará un proceso para la fabricación de un sensor de resonancia plasmónica (SPR) basado en resonancias Fano. Igualmente se hará un estudio teórico y experimental exhaustivo para entender y determinar las principales características del sensor desarrollado.

Finalmente, en el Capítulo 7 se resumirá brevemente el trabajo realizado y se expondrán las conclusiones más relevantes extraídas de este trabajo, también se propondrán una serie de trabajos futuros para la continuación de esta investigación.

Como complemento a los capítulos expuestos, se han incluido cuatro anexos: el Anexo I describirá el proceso de fabricación de nanoestructuras metálicas para aplicaciones térmicas solares. El Anexo II mostrará la influencia de nanoestructuras en cristales dopados ultradelgados para aplicaciones solares. El Anexo III mostrará el programa Matlab elaborado para el análisis del sensor SPR. El Anexo IV explicará el protocolo seguido para la

funcionalización del vidrio del sensor SPR. Y por último, el Anexo V detallará la fabricación de nanoestructuras de PMMA con escamas de SW₂ para aplicaciones en nanofotónica.

1.3 Referencias

1. J. M. Camacho and A. Oliva, "Morphology and electrical resistivity of metallic nanostructures," *Microelectronics Journal* **36**, 555-558 (2005).
2. D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, "Nanoscale thermal transport," *Journal of Applied Physics* **93**, 793-818 (2003).
3. Y. Y. Hu and W. M. Huang, "Elastic and elastic-plastic analysis of multilayer thin films:Closed-form solutions," *Journal of Applied Physics* **96**, 4154-4160 (2004).
4. D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, "Magnetic properties of nanostructured materials," *Chemistry of materials* **8**, 1770-1783 (1996).
5. H. Borchert, Y. V. Frolova, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V. I. Zaikovskii, E. M. Moroz, S. N. Trukhan, and V. P. Ivanov, "Electronic and chemical properties of nanostructured cerium dioxide doped with praseodymium," *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 5728-5738 (2005).
6. M. Fulekar, *Nanotechnology: importance and applications* (IK International Pvt Ltd, 2010).
7. M. C. Roco, "The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years," (Springer, 2011).
8. C.-J. Ting, M.-C. Huang, H.-Y. Tsai, C.-P. Chou, and C.-C. Fu, "Low cost fabrication of the large-area anti-reflection films from polymer by nanoimprint/hot-embossing technology," *Nanotechnology* **19**, 205301 (2008).
9. S. Cataldo, J. Zhao, F. Neubrech, B. Frank, C. Zhang, P. V. Braun, and H. Giessen, "Hole-mask colloidal nanolithography for large-area low-cost metamaterials and antenna-assisted surface-enhanced infrared absorption substrates," *ACS nano* **6**, 979-985 (2011).
10. S. Y. Chou and P. R. Krauss, "Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput," *Microelectronic Engineering* **35**, 237-240 (1997).
11. M. S. Schmidt, J. Hübner, and A. Boisen, "Large area fabrication of leaning silicon nanopillars for surface enhanced Raman spectroscopy," *Advanced Materials* **24**(2012).
12. Y. Y. Huang, W. Zhou, K. Hsia, E. Menard, J.-U. Park, J. A. Rogers, and

- A. G. Alleyne, "Stamp collapse in soft lithography," *Langmuir* **21**, 8058-8068 (2005).
13. Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography," *Annual Review of Materials Science* **28**, 153-184 (1998).
 14. K. Ohtaka, "Energy band of photons and low-energy photon diffraction," *Physical Review B* **19**, 5057 (1979).
 15. E. Yablonovitch, "Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics," *Physical review letters* **58**, 2059 (1987).
 16. S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices," *Physical review letters* **58**, 2486 (1987).
 17. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic crystals: molding the flow of light* (Princeton university press, 2011).
 18. Y. Ohtera, H. Ohkubo, K. Miura, T. Sato, T. Kawashima, and S. Kawakami, "Waveguide and guided-wave devices consisting of heterostructured photonic crystals," *Optical engineering* **43**, 1022-1029 (2004).
 19. C. Battaglia, C.-M. Hsu, K. Söderström, J. Escarre, F.-J. Haug, M. Charrière, M. Boccard, M. Despeisse, D. T. Alexander, and M. Cantoni, "Light trapping in solar cells: can periodic beat random?," *ACS nano* **6**, 2790-2797 (2012).
 20. V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, M. C. v. Lare, R. E. Schropp, H. A. Atwater, and A. Polman, "Optimized spatial correlations for broadband light trapping nanopatterns in high efficiency ultrathin film a-Si: H solar cells," *Nano letters* **11**, 4239-4245 (2011).
 21. I. Prieto, B. Galiana, P. A. Postigo, C. Algora, L. Martínez, and I. Rey-Stolle, "Enhanced quantum efficiency of Ge solar cells by a two-dimensional photonic crystal nanostructured surface," *Applied Physics Letters* **94**, 191102 (2009).
 22. S. Zanotto, M. Liscidini, and L. C. Andreani, "Light trapping regimes in thin-film silicon solar cells with a photonic pattern," *Optics Express* **18**, 4260-4272 (2010).
 23. K. Koch, B. Bhushan, Y. C. Jung, and W. Barthlott, "Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion," *Soft Matter* **5**, 1386-1393 (2009).

24. Y. Zheng, X. Gao, and L. Jiang, "Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings," *Soft Matter* **3**, 178-182 (2007).
25. L. K. Verma, M. Sahuja, J. Son, A. Danner, H. Yang, H. Zeng, and C. Bhatia, "Self-cleaning and antireflective packaging glass for solar modules," *Renewable Energy* **36**, 2489-2493 (2011).
26. K. M. Wisdom, J. A. Watson, X. Qu, F. Liu, G. S. Watson, and C.-H. Chen, "Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 7992-7997 (2013).
27. J. Zhu, C.-M. Hsu, Z. Yu, S. Fan, and Y. Cui, "Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning," *Nano letters* **10**, 1979-1984 (2009).
28. D. Dorfner, T. Hürlimann, T. Zabel, L. H. Frandsen, G. Abstreiter, and J. Finley, "Silicon photonic crystal nanostructures for refractive index sensing," *Applied Physics Letters* **93**, 181103 (2008).
29. Y. He, C. Fan, and S.-T. Lee, "Silicon nanostructures for bioapplications," *Nano Today* **5**, 282-295 (2010).
30. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species," *Science* **293**, 1289-1292 (2001).
31. Z. Li, Y. Chen, X. Li, T. Kamins, K. Nauka, and R. S. Williams, "Sequence-specific label-free DNA sensors based on silicon nanowires," *Nano letters* **4**, 245-247 (2004).
32. J. Homola and M. Piliarik, "Surface plasmon resonance (SPR) sensors," in *Surface plasmon resonance based sensors* (Springer, 2006), pp. 45-67.
33. A. G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, and K. L. Kavanagh, "Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films," *Langmuir* **20**, 4813-4815 (2004).
34. K.-L. Lee, P.-W. Chen, S.-H. Wu, J.-B. Huang, S.-Y. Yang, and P.-K. Wei, "Enhancing surface plasmon detection using template-stripped gold nanoslits arrays on plastic films," *ACS Nano* **6**, 2931-2939 (2012).
35. S. H. Wu, K. L. Lee, A. Chiou, X. Cheng, and P. K. Wei, "Optofluidic Platform for Real-Time Monitoring of Live Cell Secretory Activities Using Fano Resonance in Gold Nanoslits," *Small* **9**, 3532-3540 (2013).

36. B. Zeng, Y. Gao, and F. J. Bartoli, "Rapid and highly sensitive detection using Fano resonances in ultrathin plasmonic nanogratings," *Applied Physics Letters* **105**, 161106 (2014).
37. C. Valsecchi and A. G. Brolo, "Periodic metallic nanostructures as plasmonic chemical sensors," *Langmuir* **29**, 5638-5649 (2013).
38. A. Lenert, D. M. Bierman, Y. Nam, W. R. Chan, I. Celanović, M. Soljačić, and E. N. Wang, "A nanophotonic solar thermophotovoltaic device," *Nature nanotechnology* **9**, 126-130 (2014).
39. A. Grimes, D. N. Breslauer, M. Long, J. Pegan, L. P. Lee, and M. Khine, "Shrinky-Dink microfluidics: rapid generation of deep and rounded patterns," *Lab on a Chip* **8**, 170-172 (2008).
40. H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, J. Brugger, P. Vettiger, and P. Renaud, "High-aspect-ratio, ultrathick, negative-tone near-UV photoresist and its applications for MEMS," *Sensors and Actuators A: Physical* **64**, 33-39 (1998).
41. P. C. Simpson, D. Roach, A. T. Woolley, T. Thorsen, R. Johnston, G. F. Sensabaugh, and R. A. Mathies, "High-throughput genetic analysis using microfabricated 96-sample capillary array electrophoresis microplates," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **95**, 2256-2261 (1998).
42. W. Zhi-Hao, L. Wen, Z. Qiang, W. Lei, Z. Yan-Li, and X. Zhi-Mou, "Enhanced Depth of Lift-off Pattern Defined with Soft Mold Ultraviolet Nanoimprint by Multi-Layer Masks," *Chinese Physics Letters* **31**, 088102 (2014).
43. N. Kooy, K. Mohamed, L. T. Pin, and O. S. Guan, "A review of roll-to-roll nanoimprint lithography," *Nanoscale Research Letters* **9**, 1 (2014).
44. F. Flory, L. Escoubas, and G. Berginc, "Optical properties of nanostructured materials: a review," *Journal of Nanophotonics* **5**(2011).
45. K.-C. Park, H. J. Choi, C.-H. Chang, R. E. Cohen, G. H. McKinley, and G. Barbastathis, "Nanotextured silica surfaces with robust superhydrophobicity and omnidirectional broadband supertransmissivity," *ACS Nano* **6**, 3789-3799 (2012).
46. W. L. Min, B. Jiang, and P. Jiang, "Bioinspired Self-Cleaning Antireflection Coatings," *Advanced Materials* **20**, 3914-3918 (2008).
47. B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong, "The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials," *Nature Materials* **9**, 707-715 (2010)

Capítulo 2

2 Antecedentes

2.1 Nanociencia

2.2 Nanotecnología

2.3 Nanofotónica

2.4 Nanomateriales

2.5 Método de nanofabricación de materiales
nanoestructurados

2.6 Aplicaciones de los materiales
nanoestructurados

2.7 Contextualización de la Tesis Doctoral

2.8 Referencias

2.1 Nanociencia

Años después de la aparición en 1947 del primer transistor de la mano de los Laboratorios Bell, surge en 1959 el primer transistor plano en Fairchild [1]. Hasta entonces los transistores se ensamblaban en circuitos eléctricos. Sin embargo, el transistor plano supuso un cambio de mentalidad al intentar insertar sobre una placa de material semiconductor los distintos componentes electrónicos en una sola pieza llamada circuito integrado o chip. A partir de ese momento surge lo que se conoce como miniaturización [2], esto es la tendencia a fabricar componentes cada vez más pequeños y juntos entre sí para conseguir un número mayor de éstos, en un espacio cada vez más reducido. En 1965 Gordon E. Moore, predijo que el número de transistores en un circuito integrado sería duplicado cada año [3] y 50 años después esta tendencia se sigue cumpliendo (figura 2. 1).

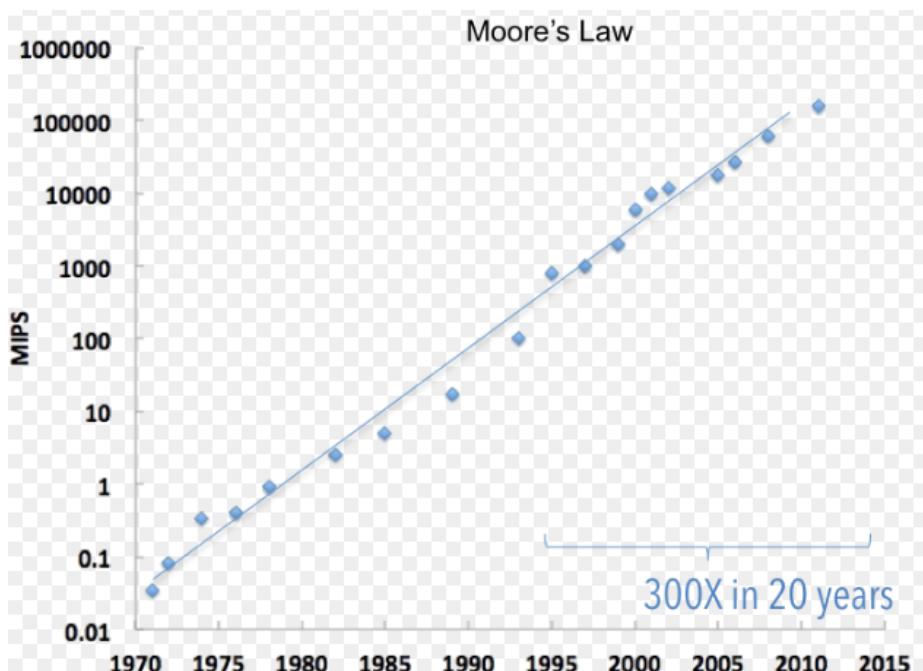


Figura 2. 1 Número de transistores de algunos de los procesadores sacados al mercado en los últimos años [4].

Esto fue el comienzo para el surgimiento de toda una nueva ciencia llamada nanociencia, la cual ha ido evolucionando debido principalmente a la disminución de las dimensiones de los componentes que pueden fabricarse. La nanociencia se puede definir como la ciencia que estudia los fenómenos, las propiedades y la manipulación de la materia a escala nanométrica ($1\text{ mm} = 10^6\text{ nm}$), generalmente comprendida entre $0.1 - 100\text{ nm}$ (figura 2. 2).

Esta ciencia trata de entender que pasa a escalas nanométricas en los materiales, ya que el comportamiento de sus propiedades difiere de las

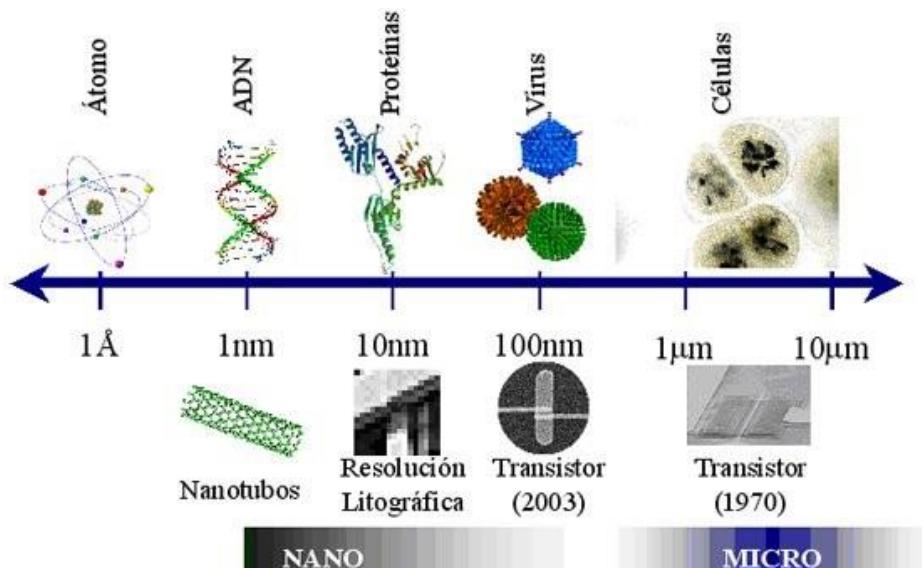


Figura 2. 2 Escala de Dimensiones [5]

manifestadas en los mismos materiales a mayores dimensiones [6-10]. Esto es debido a que en *bulk* estas propiedades vienen dadas por efectos de volumen mientras que a escalas nanométricas, estas propiedades están determinadas por efectos de superficie. Por tanto, la nanociencia abarca grandes áreas del conocimiento como: la física y la química cuántica, la ciencia de los materiales y la biología molecular. Es, por tanto, una ciencia interdisciplinaria y su objeto de estudio son los nanomateriales.

2.2 Nanotecnología

Desde que en 1959 Richard Feynman impartiera la conferencia titulada

“There’s Plenty of Room at the bottom” el concepto de nanotecnología quedó establecido [11]. En ella plantea un proceso por el que se podrían manipular átomos y moléculas individuales. Sería necesario emplear herramientas de precisión para construir y operar con otro conjunto de herramientas de menores dimensiones, y así llegar a la nanoescala. Sin embargo, no fue hasta la década de los 80 cuando la nanotecnología tuvo un gran impulso debido a dos importantes desarrollos: el inicio de la ciencia de los clusters y la invención del microscopio de efecto túnel por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer [12]. Estos desarrollos fueron seguidos por el descubrimientos de los fullerenos por Harry Kroto, Richard Smalley, y Robert Curl en 1985 [13] y los nanotubos de carbono en 1991 [14].

En general, se puede definir la nanotecnología como la ciencia aplicada o ingeniería que se ocupa de la fabricación de materiales nanoestructurados. Estos son materiales que presentan un tamaño inferior a 100 nm en al menos una de sus dimensiones. El objetivo de la nanotecnología es el ensamblado controlado de nanopartículas ($< 100 \text{ nm}$) que produzcan, a macroescala, objetos y productos nanoestructurados de propiedades diferentes y mejoradas, ya que sus propiedades no solo dependerán de su composición, sino también de su tamaño y su forma. Esta diferencia en sus propiedades es el motivo de que la fabricación de este tipo de materiales tenga una gran importancia, ya que abre un mundo nuevo de posibilidades en múltiples campos de la actividad humana (figura 2. 3) como las energías renovables o la cosmética [15].

2.3 Nanofotónica

La nanofotónica es una rama de la nanotecnología que se ocupa de la fabricación de materiales nanoestructurados que procesan ondas de luz y ondas de electrones [16] así como del estudio de los efectos ópticos que se producen de la interacción de la luz en estos materiales y beneficia a la biología, la química y a la ingeniería. La luz, interactúa con estructuras que tienen menores dimensiones que la longitud de onda de trabajo, esto nos permite controlar y manipular estos efectos ópticos modificando el tamaño, la forma o los materiales que conforman el material nanoestructurado.

2.3.1 Control nanométrico del flujo de luz

Algunos de los avances más notables de la nanofotónica han sido gracias

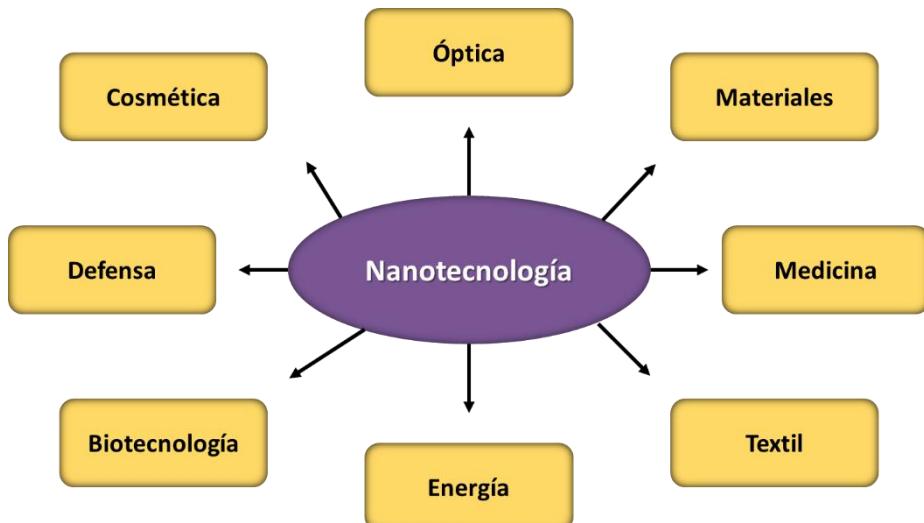


Figura 2. 3 Áreas de innovación de la nanotecnología.

a los metamateriales. Éstos, son materiales artificiales que presentan propiedades electromagnéticas peculiares, las cuales no son debidas a su composición sino al diseño de su estructura. Más estrictamente se podría considerar un metamaterial a aquél que constituye una estructura periódica con la máxima dimensión menor que la longitud de onda de trabajo [17]. De esta manera, la estructura podría considerarse como una molécula y propiedades como la permitividad y la permeabilidad [18-22] e incluso índice de refracción [23-27], podrían ser modificadas al igual que ocurre con las moléculas.

El índice de refracción, el cual puede ser definido como el cambio del ángulo de la dirección de propagación de la luz cuando atraviesa una superficie, es una de esas propiedades especiales sobre la cual se han producido grandes avances, como la posibilidad de crear materiales con índice de refracción negativo como puede observarse en la figura 2. 4.

Son numerosos los trabajos basados en estas propiedades excepcionales, sobre todo desde que se mostró como estos materiales podrían ser utilizados para crear lentes perfectas o superlentes que permitirían obtener imágenes con una resolución muy superior gracias a poder resolver detalles muy inferiores a la longitud de onda formando imágenes con una precisión superior, conseguida al poder resolver detalles inferiores a media longitud de onda [25, 29-31], o para lograr la invisibilidad [32-35], por ejemplo mediante

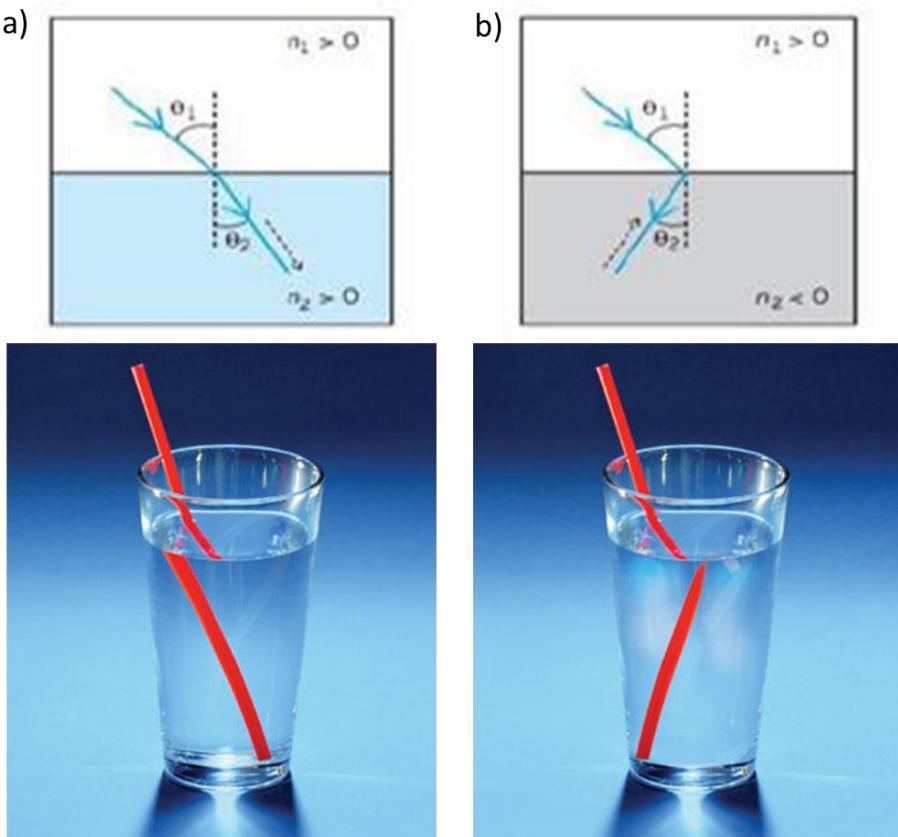


Figura 2.4 a) Representación de cómo se vería un objeto en un medio con índice de refracción positiva y b) de cómo se vería el mismo objeto en un medio con índice de refracción negativa [28].

la creación de materiales con el mismo índice de refracción que el aire.

Otro gran avance que se puede conseguir con este tipo de materiales es la modificación de la velocidad de propagación de luz, ya que la velocidad está altamente relacionada con el índice de refracción del medio que atraviesa y con la dispersión de la luz [36-38]. Esto se consigue mediante el control del flujo de luz a escalas nanométricas mucho menores que la longitud de onda de trabajo creando la ilusión de medios continuos, aunque se han descubierto efectos similares en materiales con estructuras mayores.

Los grandes retos perseguidos por la nanofotónica nombrados anteriormente, vienen de la mano de pequeños logros. Dentro de éstos, la fabricación y el uso para una gran cantidad de aplicaciones fotónicas de

materiales nanoestructurados con una periodicidad constante en el índice de refracción, llamados cristales fotónicos [39], o la propiedad óptica que presentar los metales para que en ciertas condiciones la luz pueda viajar por superficies metálicas sin alejarse de ellas, dando lugar a los plasmones superficiales [40], están siendo factores claves para acercarnos cada vez más a la consecución de los grandes avances que nos puede ofrecer la nanofotónica.

2.3.1.1 Cristales fotónicos

Un cristal fotónico es un medio formado por estructuras cuyo índice de refracción muestra una periodicidad en al menos una de sus dimensiones y una periodicidad (parámetro de red) del orden de la longitud de onda de operación. En estos materiales, los fotones se comportan de manera análoga a los electrones en un cristal sólido. Los cristales fotónicos se clasifican en unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales en función del número de dimensiones en que se presente esa periodicidad del índice de refracción (figura 2. 5).

2.3.1.1.1 Estructura de bandas

Esta ordenación espacial de distintos índices de refracción, da lugar a una estructura de bandas permitidas y prohibidas para los fotones, totalmente análoga a la estructura de bandas para los electrones en sólidos ordenados. La periodicidad y espesor de los materiales con distinto índice de refracción están directamente relacionados con las longitudes de onda permitidas o prohibidas. Un cristal fotónico con una banda prohibida permite reflejar la luz por completo sin ninguna absorción, o guiarla a través de defectos. A partir de

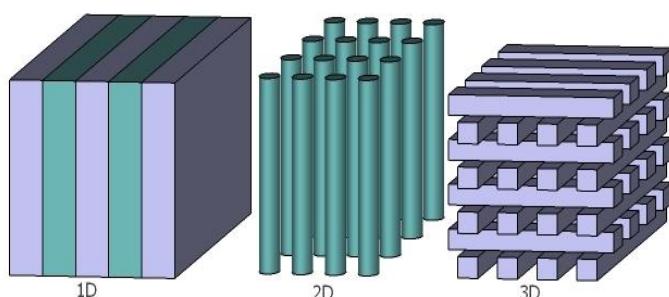


Figura 2. 5 Representación de cristales fotónicos de 1, 2 y 3 dimensiones.

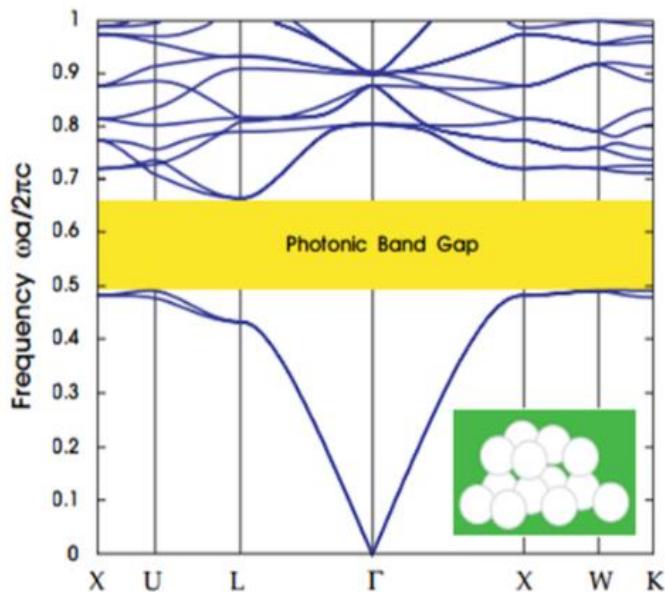


Figura 2.6 Estructura de bandas de una matriz de esferas de aire dentro de un material dieléctrico.

aquí se desarrolla la ingeniería de bandas, cuya consecuencia inmediata es una reflectividad diferente, más compleja conforme más compleja sea la estructura del cristal fotónico. En este contexto, se han conseguido guías de luz, que permiten cambiar la dirección de propagación en distancias tan pequeñas como una micra [41]. La figura 2.6 muestra la estructura de bandas de una matriz de esferas de aire dentro de un material dieléctrico [39].

2.3.1.1.2 Parámetros de los cristales fotónico

Los parámetros que definen un cristal fotónico y que determinan sus propiedades ópticas son los siguientes:

- *Parámetro o constante de red*: deber ser de la longitud de onda de trabajo.
- *Estructura cristalina*: La geometría que presentan los elementos de difracción utilizados con los que modulamos los índices de difracción. Líneas, cilindros, esferas, pirámides...
- *Contraste de índices*: Los índices de refracción de los materiales que componen el cristal. Cuando mayor sea la diferencia entre ellos, más acusadas serán las propiedades ópticas.
- *Topología*: Se refiere a la forma en la que organizamos los centros

dispersores (zona con mayor índice de refracción). Si estos se encuentran unidos formando una red, es lo que se conoce como topología tipo *Network*. Si al contrario estos se encuentran aislados rodeados de las zonas con menor índice, forman una topología tipo *Cermet*.

- *Factor de llenado:* Es lo que se conoce como el cociente entre el volumen que ocupa el material con mayor índice de refracción y el volumen total.

Pequeños cambios de estas condiciones pueden provocar grandes cambios en las propiedades ópticas de los cristales fotónicos. Esto hace que por diferentes combinaciones de estos parámetros sea posible la obtención de multitud de estructuras con diferentes propiedades ópticas.

2.3.1.1.3 Aplicaciones de los cristales fotónicos

Este tipo de estructuras periódicas se encuentran con frecuencia en elementos de la naturaleza como las alas de las mariposas [42], las plumas de un pavo real [43] o los caparazones de algunos escarabajos [44] (figura 2. 7). Los colores vivos que presentan estos elementos no son debidos a pigmentos sino a la difracción de luz en estas nanoestructuras naturales. A parte de dotar de coloración, son muchas las propiedades que ofrecen este tipo de nanoestructuras naturales como una alta hidrofobicidad o antirreflectividad [47-50].

Dentro del campo de la nanofotónica, la importancia de los cristales fotónicos es palpable en la gran cantidad de trabajos y publicaciones que han ido creciendo de forma exponencial desde que en 1987 E. Yablonovitch et al

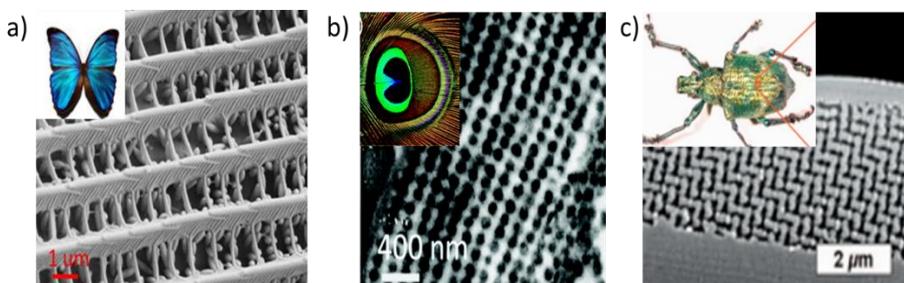


Figura 2. 7 Cristales fotónicos presentes en la naturaleza. a) Nanoestructuras presentes en las alas de mariposas. b) Nanoestructuras presentes en las plumas de los pavos reales, c) Nanoestructuras presentes en el caparazón de escarabajos.

[45] y S. John et al [46] propusieron la aplicación de las "bandas fotónicas prohibidas" en materiales ordenados según su índice de refracción como medio para inhibir la emisión de luz espontánea que ocurre en materiales semiconductores y como método para el estudio de los fenómenos de localización de la luz en estos materiales, respectivamente.

Aunque inicialmente, el interés por estos materiales se concentró en la capacidad de inhibir la emisión de la luz, lo que suponía una característica ideal para la creación de láseres con bajas perdidas, pronto se empezó a ver su capacidad en otros campos debido a la posibilidad del guiado de la luz introduciendo defectos en las nanoestructuras ordenadas [47] como en las fibras ópticas y amplificadores [48]. Otro tipo de dispositivos como lentes y colimadores [49] o convertidores del tamaño del haz [50], se basan en el efecto conocido como superprisma [51]. Este se produce por la dispersión de la luz en el interior de un cristal fotónico, la cual es diferente a la dispersión producida en un cristal convencional. Otra aplicación más novedosa de este tipo de materiales es la combinación de las propiedades físicas y químicas del material junto con las propiedades ópticas ofrecidas por la nanoestructura. Esto ofrece la posibilidad de crear nuevos dispositivos optoelectrónicos [52], sensores [53] o papeles y tintas fotónicos [54].

2.3.1.2 *Plasmones superficiales*

En la última década, e impulsado por el fuerte desarrollo de la nanotecnología, ha aumentado el interés en el estudio de las propiedades ópticas de nanoestructuras metálicas y nanopartículas por su capacidad para controlar y manipular la luz. Esto constituye un campo denominado como plasmónica, cuyo nombre es debido a que el principal responsable de las propiedades singulares de las nanoestructuras metálicas es la excitación de resonancias de plasmón de superficie. Estas resonancias plasmónicas se analizaron a mediados del siglo pasado y se comprobaron sus fascinantes efectos superficiales. Hoy en día han recuperado su atracción ya que ofrecen una manera de superar el límite de difracción de la luz y permiten un camino hacia la óptica de dimensiones menores que la longitud de onda [55].

Los plasmones son oscilaciones resonantes de las cargas libres en los plasmas. Desde una perspectiva electromagnética, los metales se describen como plasmas compuestos de iones positivos fijos y electrones móviles libres de conducción. Este comportamiento da como resultado las permitividades

relativas negativas (o constante dieléctrica, ϵ) que caracterizan a los metales en su interacción con la luz [56, 57]. Los plasmones de superficie son plasmones confinados en la superficie de un metal y que forma ondas electromagnéticas cuando interactúan con la luz [40]. Los modos plasmónicos de superficie pueden existir en una amplia variedad de estructuras metálicas, tales como superficies individuales, películas delgadas, nanopartículas, cilindros, etc. Pueden clasificarse en dos modos principales: los plasmones de superficie localizados, también llamados plasmones de partículas, que son los sostenidos por nanopartículas, y los plasmones de superficie propagantes, que son aquellos soportados por interfaces planas. Ambos serán explicados en detalle más adelante.

Los plasmones de superficie son capaces de confinar el campo electromagnético (es decir, la luz, cuando se trata de frecuencias ópticas) en volúmenes pequeños, en la nanoscala, más allá del límite de difracción, lo que los hace adecuados para el desarrollo de dispositivos nanofotónicos [55, 58, 59]. Este fuerte confinamiento puede resultar en enormes mejoras en el campo cercano, aumentando la interacción de la luz con moléculas ubicados allí o anulando la luz a la nanoscala. El campo cercano presenta un comportamiento similar al de las ondas sobre la superficie del agua durante su avance o en presencia de algún objeto que las perturbe. Este campo puede ser perturbado por el llamado campo evanescente, incapaz de propagar energía, y por tanto inmune al conocido principio de conservación al que otros campos propagantes están sometidos. Los plasmones de superficie son un claro ejemplo de campo evanescente, pues son excitaciones de electrones de conducción, similares a las de un plasma, que al no propagar energía en dirección perpendicular a la superficie están condenadas a vivir en sus inmediaciones [60]. Los plasmones de superficie también son muy sensibles a las propiedades ópticas (índice de refracción) de los medios dieléctricos que rodean el metal, por lo tanto, la detección es una de las aplicaciones principales y más establecidas [61, 62].

2.3.1.2.1 Plasmones superficiales localizados

La excitación de plasmones de superficie localizados en nanopartículas de metal les hace adquirir diferentes colores dependiendo de su tamaño, forma, material constitutivo y entorno. Cuando la luz ilumina una partícula metálica, el campo eléctrico oscilante asociado (E_0) ejerce una fuerza sobre los electrones móviles de la banda de conducción y los desplaza, generando

cargas en las superficies opuestas de la partícula e induciendo un momento dipolar (figura 2. 8). La atracción de las cargas también produce una fuerza de restauración sobre los electrones desplazados. Como resultado, tenemos un oscilador de electrones caracterizado por una frecuencia de resonancia que depende de la fuerza de restauración y la masa del electrón [57, 63, 64]. Este

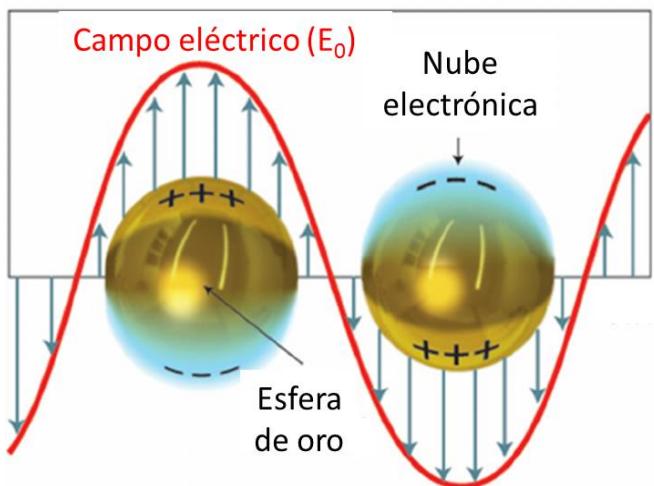


Figura 2. 8 Representación esquemática de plasmon localizado superficial en nanopartícula de Au.

oscilador de resonancia de electrones es el plasmón de superficie localizado.

2.3.1.2.2 Plasmones superficiales propagantes

Los plasmones de superficie también pueden existir en interfaces planas. En este caso se conocen como plasmones de superficie propagantes. En este tipo de plasmones superficiales, las oscilaciones electrónicas colectivas están acopladas a un fotón. Para los plasmones superficiales propagantes, el plasmón de superficie no está localizado, sino que consiste en una onda electromagnética que se propaga a lo largo de la interfaz y se desintegra exponencialmente a través de ella [55, 57, 63, 65, 66] (figura 2. 9).

2.3.1.2.3 Aplicaciones de la plasmónica

Las diferentes propiedades de los plasmones de superficie (principalmente la alta sensibilidad a las propiedades ópticas del medio ambiente, la mejora del campo cercano y el fuerte confinamiento de la luz) han dado lugar a una amplia gama de aplicaciones, la mayoría de las cuales se pueden agrupar en

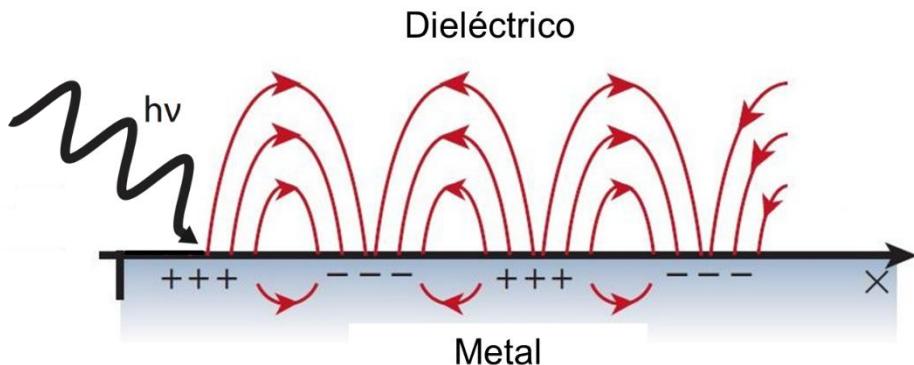


Figura 2. 9 Representación esquemática de una onda de densidad electrónica propagándose en el interfaz plano dieléctrico-metal. Plasmón de superficie propagante.

dos áreas principales: Métodos de biodetección y tecnologías de procesamiento de información (telecomunicaciones).

La categoría de técnicas de detección y biodetección incluye algunas las aplicaciones plasmónicas más desarrolladas. Por un lado, y basándose en los plasmones de superficie propagantes y en la dependencia del vector de onda con el índice de refracción de los medios dieléctricos adyacentes, como se ha expuesto anteriormente, los sensores de resonancia de plasmón superficial (figura 2.10) han sido ampliamente implementados y comercializados [62]. Este tipo de sensores se ha aplicado en muchos contextos y la investigación está todavía en curso hacia el desarrollo de nuevos sensores de mayor sensibilidad. El uso de los plasmones superficiales localizados y la dependencia de la posición de resonancia en función de las propiedades ambientales dentro del campo de sensores y biosensores es más reciente pero está ganando importancia [61, 67-70], y uno de los ejemplos más exitosos es la comercialización de pruebas de embarazo a base de nanopartículas de oro.

Dentro de la categoría de las telecomunicaciones, el alto confinamiento proporcionado por los plasmones superficiales, los convierte en candidatos muy atractivos para el desarrollo de dispositivos fotónicos miniaturizados [55, 58], convirtiéndose en una promesa para construir circuitos electrónicos trabajando a la velocidad de la luz y con un consumo reducido. En la última década se ha dedicado mucho tiempo a la implementación de guías de ondas plasmónicas, así como al análisis de la configuración más adecuada en términos de bajas pérdidas y alto confinamiento [59, 72-79], siendo guías de

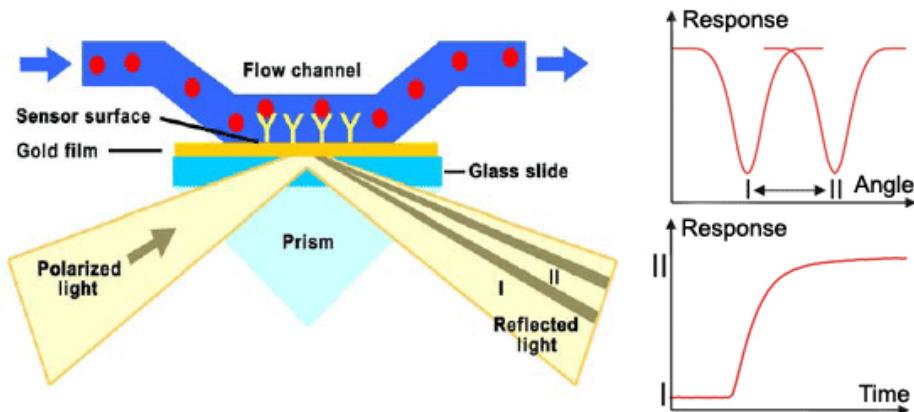


Figura 2. 10 Esquema representativo de un sensor de resonancia plasmónica superficial [71].

ondas de canales grabados [73] y cargas dieléctricas [80] las arquitecturas más favorables. Basándose en ellos, no sólo se pueden obtener guías de ondas lineales sino configuraciones más complejas tales como acopladores, divisores o resonadores. El progreso completo de circuitos plasmónicos también implica otros componentes, tales como detectores [81-83], fuentes emisoras [84-86] incluyendo láseres [87, 88] o moduladores [89, 90]. El acoplamiento de nanoantenas plasmónicas a láseres convencionales [91] o fotodetectores [92] ofrece una nueva forma de mejorar su rendimiento, reducir su tamaño o dar forma al haz de luz que origina. Además del procesamiento de información, los plasmones de superficie tienen también potencial en el campo del almacenamiento de información, donde pueden ayudar a aumentar la densidad de almacenamiento a través de un proceso llamado grabación magnética asistida térmicamente [93, 94] o en holografía [95].

Los plasmones superficiales también desempeñan papeles relevantes en otros campos, como el desarrollo de metamateriales para la refracción negativa e invisibilidad [23], la mejora de la eficiencia de las células solares [96], o pinzas ópticas [97], revelando la fuerte versatilidad de las nanoestructuras metálicas y prediciendo un futuro brillante para ellos.

2.4 Nanomateriales

Los nanomateriales son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. Aunque no hay un acuerdo acerca del tamaño máximo o mínimo de un nanomaterial,

normalmente su tamaño se restringe de 1 a 100 nm, situando su tamaño entre la microescala (1 μm) y la escala atómica (≈ 0.2 nm) [98].

Gran parte de las propiedades de los materiales dependen del comportamiento de los electrones que se mueven en ellos y como están ordenados sus átomos. En un nanomaterial, el movimiento de los electrones está limitado por la dimensiones del material. Además la proporción de átomos en la superficie respecto al interior del material, es mayor que en los materiales de mayor tamaño. Por lo que si se reducen las dimensiones, se modifican las propiedades permitiendo fabricar materiales con las propiedades que se deseen [98].

2.4.1 Clasificación

Hay diversas maneras de clasificar los nanomateriales. Entre ellas destacan la clasificación según su procedencia, sus dimensiones o su naturaleza química.

2.4.1.1 Clasificación según procedencia

Según la procedencia de los nanomateriales se pueden clasificar como [99]:

- Naturales: Producidos por árboles, volcanes, espumas marinas, plantas...
- Incidentales: Producidos por la combustión en vehículos, procesos industriales o en procesos de combustión.
- Artificiales: producidos por diversos procesos de fabricación [100]:
 - *Top-down*: (de arriba hacia abajo) son procesos de fabricación en los que se parte de piezas grandes y se reduce su tamaño hasta la nanoescala con diferentes procesos de grabado y corte.
 - *Bottom-up*: (de abajo hacia arriba) en este caso se parte de partículas pequeñas como átomos y moléculas y se van uniendo para formar estructuras cada vez de mayor tamaño.

2.4.1.2 Clasificación según dimesiones

Los nanomateriales se presentan en una amplia variedad de formas: esférica, cilíndrica, elipsoidal, tubular... El poder controlar la morfología es muy importante cuando se buscan unas propiedades concretas, sobretodo en aplicaciones ópticas y en la fabricación de dispositivos magnéticos.

Las dimensiones de los nanomateriales son muy variables y de gran influencia en sus propiedades. Según sus dimensiones, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro grandes grupos [99]:

- Cero dimensional (0 D): Son materiales con sus tres dimensiones menores de 100 nm. Son lo que llamamos nanopartículas. Entre ellas encontramos los fullerenos, partículas coloidales, puntos cuánticos, nanoclusters, algunos virus y proteínas, átomos y moléculas, nanopartículas de Au y Ag...
- Unidimensionales (1 D): Son materiales con dos de sus dimensiones menores de 100 nm. Entre ellos encontramos nanocables, nanotubos, nanofibras, nanoantenas, fibras poliméricas...
- Bidimensionales (2 D): Son materiales con una de sus dimensiones menor de 100 nm. Son monocapas, nanorecubrimientos, superficies con espesor menor de 100 nm...
- Tridimensionales (3 D): Son lo que no tienen ninguna de sus dimensiones menores de 100 nm. Estos son los materiales nanoestructurados, polícrstales, nanobolas, nanobobinas...

La figura 2. 11 muestra un esquema representativo de la clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones.

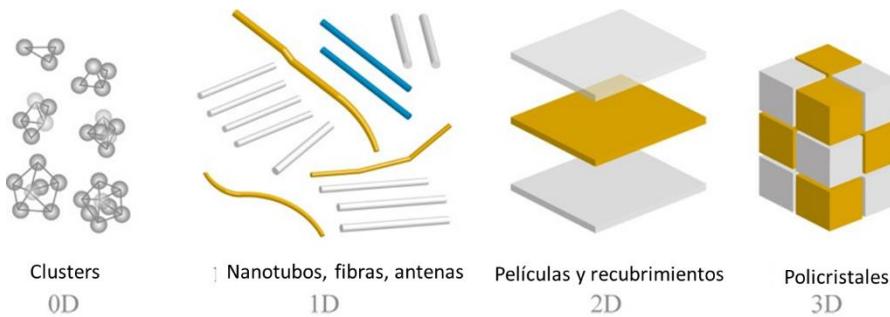


Figura 2.11 Representación esquemática de la clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones [101].

2.4.1.3 Clasificación según naturaleza química

Atendiendo a la naturaleza del nanomaterial, la Agencia de Medio Ambiente (EPA) de EEUU ha clasificado a los nanomateriales en cuatro grandes grupos [98]:

- Basados en carbono: Son materiales cuyo componente principal es el carbono. Suelen adoptar diferentes formas como esferas huecas, elipsoides o tubos. Ofrecen gran cantidad de aplicaciones como el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes y diferentes aplicaciones electrónicas. En este grupo desatacan los fullerenos, los nanotubos de carbono o el grafeno (figura 2. 12).

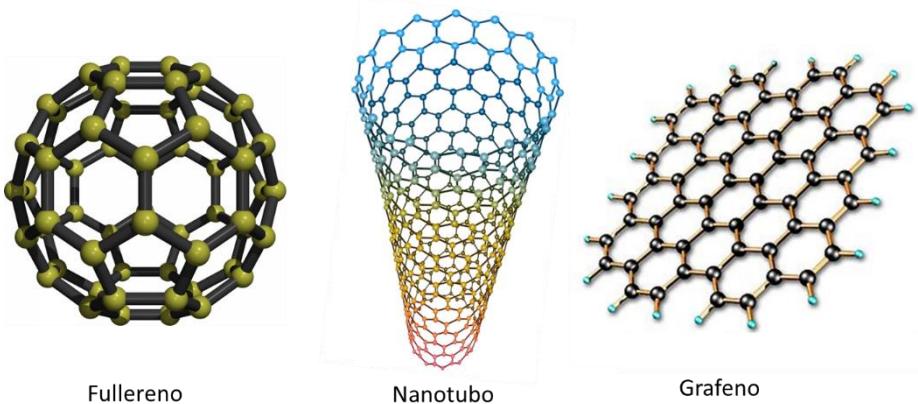


Figura 2. 12 Estructuras de fullereno C₆₀ [102], nanotubo de carbono [103] y grafeno [104].

- Basados en metales: En este grupo encontramos los puntos cuánticos o “átomos artificiales”, los cuales son nanoestructuras semiconductoras que confinan el movimiento de los electrones en las tres direcciones espectrales, nanopartículas de oro y plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio.
- Dendrimeros: Son polímeros de dimensiones nanométricas construidos a partir de unidades ramificadas. Los dendrimeros crecen hacia fuera a partir de un núcleo llamado generación cero (G 0) (figura 2. 13). La superficie de estos materiales cuenta con extremos de cadena que se pueden usar para desempeñar diferentes funciones específicas, como por ejemplo en catálisis. Además las cavidades interiores permiten albergar otras moléculas haciéndolos útiles en farmacología.
- Compuestos: Los nanomateriales compuestos están formados por la combinación de nanopartículas con otras nanopartículas o con

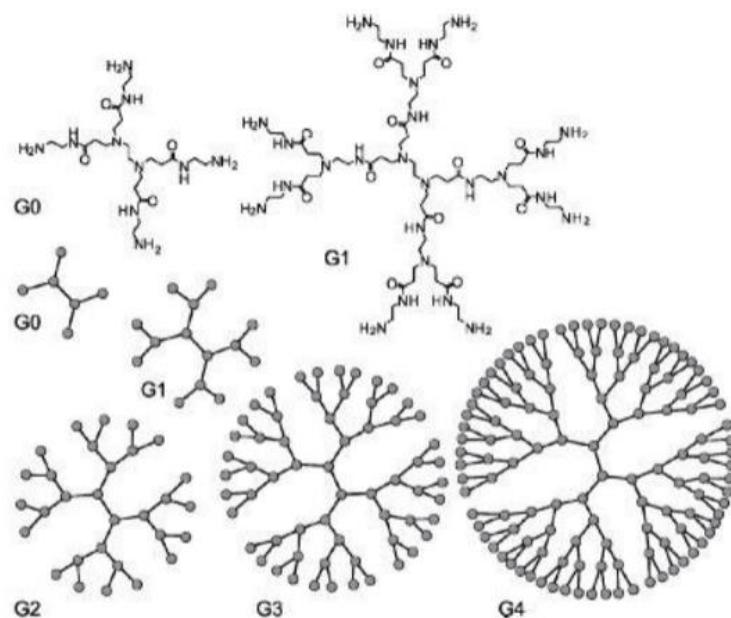


Figura 2. 13 Representación del crecimiento de un dendrimero desde el núcleo llamado generación cero hasta la cuarta generación [105].

materiales de mayor tamaño.

2.4.2 Propiedades

Como se ha comentado anteriormente, las propiedades de los materiales a tamaño macrométrico, son propiedades fijas, que vienen determinadas por efectos de volumen, como la composición del material, mientras que a escala nanométrica, estas propiedades vienen determinadas por efectos de superficie que varían según su forma y su tamaño.

Los factores que determinan las propiedades peculiares que caracterizan a los nanomateriales son el propio tamaño nanométrico, la mayor área superficial relativa, el efecto de confinamiento cuántico, la forma, la composición química y la química de las superficies y las interfas. A continuación se nombran algunas de las propiedades que muestran los nanomateriales en comparación con materiales de mayor tamaño.

2.4.2.1 Propiedades físicas

Entre las propiedades físicas diferentes que muestran estos materiales, destaca la disminución del punto de fusión. Esta disminución es debida al

aumento del área superficial y al mayor número de átomos presentes en la superficie. Los átomos en la superficie necesitan menos energía que los átomos en el interior para moverse, por lo que se necesita menos energía para vencer las fuerzas de atracción intermoleculares [106, 107].

2.4.2.2 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de algunos nanomateriales basados en metales como Au o Ag y los semiconductores vienes determinadas por la interacción de los plasmones superficiales con las ondas electromagnéticas incidentes (luz natural o láser). Cuando una luz blanca incide con una nanopartícula que absorbe alguna longitud de onda, ésta cambiará el color con la que la percibe el ojo humano y el color de la luz que se transmite. Un ejemplo de este cambio de color lo podemos encontrar en las vidrieras de las catedrales, cuyo color depende del tamaño, la forma o el metal de la nanopartícula contenida en el vidrio [108, 109]. Otras propiedades ópticas que ofrecen este tipo de nanoestructuras son el superparamagnetismo [110, 111], fotoluminiscencia [112-114], o superconducividad [115, 116].

2.4.2.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas cambian con el tamaño. A dimensiones nanométricas cambia la estructura atómica de los nanocristales, éstos se hacen más resistentes y adquieren propiedades mecánicas mejoradas, se incrementa la dureza y la resistencia [117, 118]. Otra propiedad que se ve mejorada en los nanomateriales es la ductilidad, es decir, la capacidad de deformación del material antes de la rotura, debido a que la estructura carece prácticamente de defectos, llegando a alcanzar prácticamente la máxima resistencia teórica del material [117, 119, 120]. Otras propiedades mecánicas que se muestran superiores en estos nanomateriales son la resistencia a la corrosión [121-123], a la fatiga [124, 125] o el módulo de elasticidad [126-129].

2.4.2.4 Propiedades químicas

Las nanopartículas o nanomateriales presentan propiedades químicas muy importantes sobre todo en catálisis. Debido al aumento de la superficie específica y el número de átomos en la superficie, presentan una alta reactividad química en la superficie. Al modificarse la forma cristalina, adoptando formas poliédricas, se aumenta el número de bordes y esquinas, esto aumenta su solubilidad y la capacidad de absorción [130]. Por ejemplo,

nanopartículas del TiO₂ son ampliamente utilizadas en aplicaciones medioambientales [131, 132].

2.5 Método de nanofabricación de materiales nanoestructurados

En esta Tesis nos centraremos en la fabricación de materiales nanoestructurados basados en metales y materiales compuestos, éstos son, como ya hemos visto anteriormente, materiales tridimensionales fabricados artificialmente, en nuestro caso utilizando técnicas *top-down*.

Hoy en día, para la fabricación de materiales nanoestructurados se suelen llevar a cabo una serie de etapas las cuales son mostradas en la figura 2. 14. Dentro de estas etapas la creación del patrón y el proceso de grabado son aquellas que más importancia tienen y de las que más va a depender la calidad del resultado final. Estas etapas serán explicadas con detalle a continuación así como la variedad de técnicas posibles para llevarlas a cabo.

2.5.1 Limpieza del sustrato

La importancia de la limpieza antes de comenzar el proceso de fabricación es entendible debido al pequeño tamaño de las nanoestructuras que se van a fabricar. Cualquier impureza externa podría causar grandes defectos en las

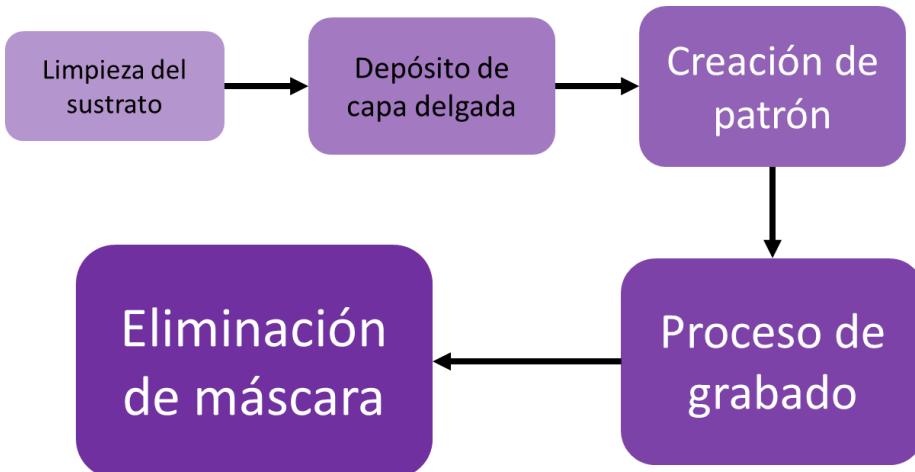


Figura 2.14 Diagrama de flujo de nanofabricación de materiales nanoestructurados.

nanoestructuras. La técnica de limpieza variará según el material utilizado. Sin embargo, cuando los materiales de trabajo son materiales inorgánicos lo más habitual es la limpieza mediante plasma para eliminar toda materia orgánica que pudiera estar presente en el sustrato. Este es un método ampliamente utilizado por su efectividad y seguridad para preparar una superficie delicada.

La limpieza se realiza por efectos físicos mediante bombardeo con iones, o en ocasiones mediante reacción química del gas del plasma con las impurezas presentes en la superficie del material. Estas impurezas son transformadas en gas y se aspiran fuera de la cámara donde tiene lugar la limpieza. Esta técnica de limpieza por plasma ofrece unos resultados de eliminación de las impurezas mucho mejores que otras técnicas convencionales como puede ser la limpieza mediante disolventes, además al evitar baños químicos, se evitan riesgos de contaminación cruzada.

La figura 2. 15 muestra un esquema de la limpieza mediante plasma. Esta limpieza consta de diferentes fases. Primero, la luz ultravioleta generada en el plasma rompe y levanta la mayor parte de los adhesivos orgánicos y los contaminantes superficiales. Las partículas reaccionan químicamente con los iones del plasma de oxígeno, produciendo otras moléculas como agua y dióxido de carbono, que son extraídas mediante vacío de la cámara. Cuando utilizamos plasmas que no contienen oxígeno, por ejemplo para limpiar metales oxidables, las partículas son extraídas directamente de la cámara para

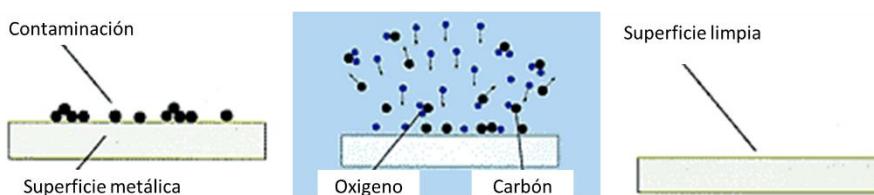


Figura 2. 15 Representación de la limpieza de la superficie del sustrato mediante plasma de oxígeno [133].

evitar la redeposición del material [133].

Los plasmas que se suelen utilizar para la limpieza de sustratos son:

- Plasma de Argón (Ar). Se suele utilizar para la limpieza de metales.

Estos son fácilmente oxidables como plata o cobre.

- Plasma de Oxígeno (O_2). Es el más efectivo para la eliminación de compuestos orgánicos como grasas y aceites, y es muy efectivo como desinfectante.
- Plasma de Hidrógeno (H_2). Se suele utilizar para la eliminación de óxidos superficiales debido a las propiedades reductoras del plasma generado.

2.5.2 Depósito de capa delgada

En general, el primer paso del proceso consiste en la deposición de una capa de óxido, normalmente SiO_x . Esta capa tiene la doble función de proteger la superficie del sustrato de impurezas y sirve de máscara dura para el posterior proceso de grabado. Dos de las técnicas más comunes para obtener esta capa delgada de óxido suelen ser la oxidación térmica, o el depósito de capas de óxido asistido por plasma.

La oxidación térmica, es un proceso que tiene lugar en un horno de difusión a alta temperatura. La capa protectora de SiO_x se forma en atmósferas que contienen oxígeno (O_2) (oxidación seca) u oxígeno combinado con vapor de agua (H_2O) (oxidación húmeda). La temperatura del horno varía de 800 a 1.300 °C. También pueden añadirse compuestos de cloro en forma de cloruro de hidrógeno (HCl) que ayuden a controlar las impurezas no deseadas [134].

El depósito de capas mediante plasma permite obtener películas delgadas de una gran variedad de materiales que se depositan sobre un sustrato. Para ello se suministra energía eléctrica a una mezcla de gases en condiciones de bajo vacío lo que genera el plasma. Los componentes de este plasma reaccionan con el sustrato obteniendo como resultado el depósito de una superficial de gran uniformidad y calidad sobre el sustrato [135].

2.5.3 Creación del patrón

En el proceso de nanofabricación, la creación de patrón se realiza mediante litografía. Esta técnica fue inventada por Alois Senefelder en 1798 como una herramienta de impresión. Seneferder se dio cuenta de que la tinta adsorbida por una piedra caliza (piedra litográfica) en la que se había dibujado una imagen, podía ser utilizada para transferir la imagen a un papel presionando la piedra caliza contra el papel. Desde entonces, la técnica ha evolucionado drásticamente. Con el desarrollo de los chips y su creciente complejidad, el

requisito de técnicas para crear estructuras cada vez más pequeñas y de mayor calidad llevan a la industria y al mundo académico a invertir un esfuerzo intensivo en el desarrollo de técnicas litográficas. Sin embargo, aunque esta técnica permite la nanoestructuración de sustratos a niveles nanométricos, la disminución de las dimensiones va unida a un gran aumento de los costes y una reducción del tamaño de los sustratos [136]. Esta investigación ha dado lugar a diversas técnicas litográficas para conseguir la disminución del tamaño de los motivos del patrón.

- Fotolitografía: Este proceso consiste en depositar sobre el material a grabar una fotorresina, la cual puede ser positiva o negativa, sobre ésta se coloca una placa llamada máscara que contiene dibujado el patrón con los motivos que se quieren grabar con un material que impide el paso de la luz sobre la zona dibujada, normalmente Cr o Mo. A continuación el material con la fotorresina se expone a una luz UV a través de la máscara. De este modo, en las zonas donde la máscara deja pasar la luz, se modifica la solubilidad de la fotorresina. Finalmente el material se introduce en un revelador el cual disuelve las zonas que han absorbido la luz en el caso de resinas positivas o las que no han absorbido la luz si la resina es negativa. El resultado obtenido en la fotorresina podrá ser transferido al material en el siguiente proceso de grabado (figura 2. 16).
- Litografía por haz de electrones (e-beam): Esta técnica utiliza un haz de electrones que imprime el patrón deseado sobre la resina. En la resina sobre la que han sido bombardeados los electrones, se produce una modificación de sus propiedades. El material será introducido a continuación en el revelador. Este tipo de litografía no necesita máscara. Sin embargo a pesar de que la calidad es muy buena, es un proceso muy lento lo que limita las dimensiones del patrón que es posible obtener [138].
- Litografía por rayos X: En esta técnica una resina es expuesta a un haz de rayos X a través de una máscara de igual modo que en fotolitografía. El uso de una longitud de onda más pequeña permite una mayor resolución y por lo tanto menores dimensiones en los patrones. El mayor inconveniente es que las máscaras de este tipo de litografía son difíciles de fabricar y además los rayos X puede dañar las partes activas de los dispositivos [139].

- Litografía por haz de iones (FIB): Es una técnica similar a la litografía por haz de electrones pero en vez de un haz de electrones utiliza un haz de iones. El patrón puede ser impreso directamente en el material, sin la necesidad de resina. El haz de iones hace un barrido sobre la

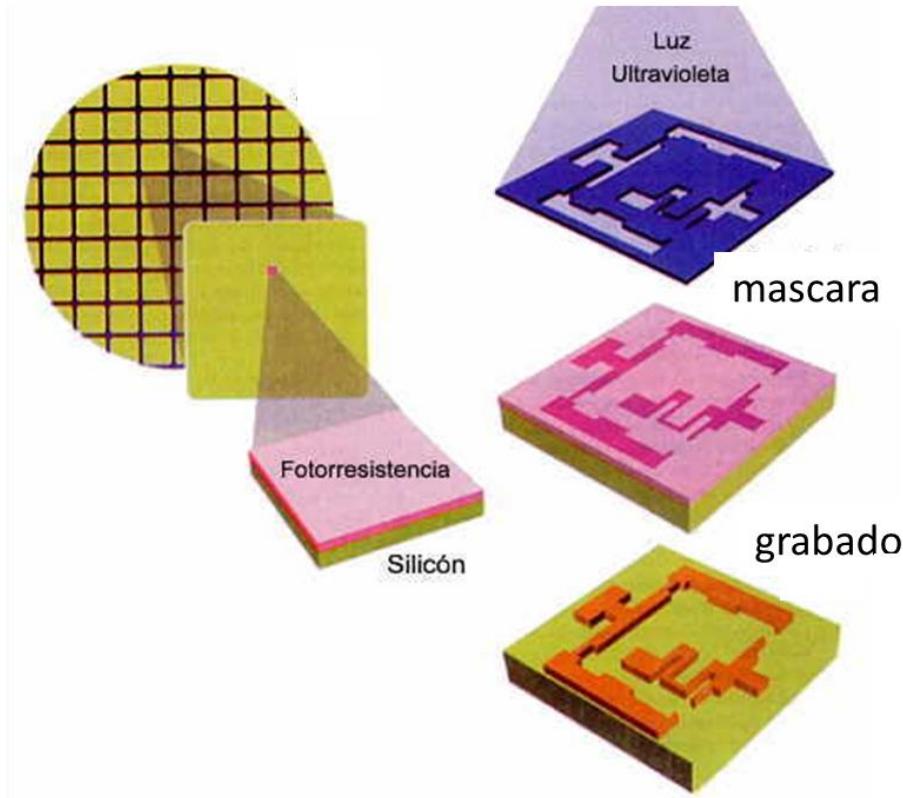


Figura 2. 16 Esquema de fotolitografía con resina positiva [137].

superficie del sustrato con los iones focalizados [140] .

- Litografía de escaneo por sonda: Está técnica utiliza las interacciones de las sondas de los microscopios de efecto túnel o de fuerzas atómicas con la superficie para dibujar directamente sobre la superficie del material el patrón deseado. Lo más habitual es mediante oxidación [141].
- Litografía de nanoimpresión (NIL): La litografía por nanoimpresión utiliza la fuerza mecánica para impresionar un patrón a escala nanométrica y es capaz de conseguir características mucho mas pequeñas que la litografía óptica. Utiliza un molde para imprimir

directamente, ejerciendo presión sobre el molde, el patrón es impreso sobre una película polimérica que es curada posteriormente térmicamente o por UV obteniendo una estructura con la forma inversa que el molde inicial (figura 2. 17).

- Litografía blanda (soft lithography): Es una variante de la técnica de nanoimpresión en la que se utiliza un molde elastomérico para la impresión del patrón en la resina. El uso de este molde elastomérico, normalmente PDMS, tiene la gran ventaja de poder ser impreso en superficies curvas, cosa imposible cuando se utilizan moldes rígidos. Esta Tesis está basada en esta técnica litográfica debido a su bajo coste y la posibilidad de fabricación de áreas extensas. Será explicada con más detalle en el Capítulo 3 de esta memoria.
- Litografía por interferencia laser: Este tipo de litografía utiliza la coherencia de la luz láser para grabar el patrón que se forma entre dos haces cuando interfieren en una película de fotorresina [143].
- Litografía coloidal: Esta técnica litográfica consiste en cubrir la superficie del material a grabar con una disolución que contenga una dispersión coloidal, normalmente esferas de poliestireno, que hagan de máscara para el futuro proceso de grabado [144]. Esta técnica será utilizada en este trabajo para la fabricación de estructuras 2D desordenadas. Será explicada con más detalle en el Capítulo 3 de esta memoria.

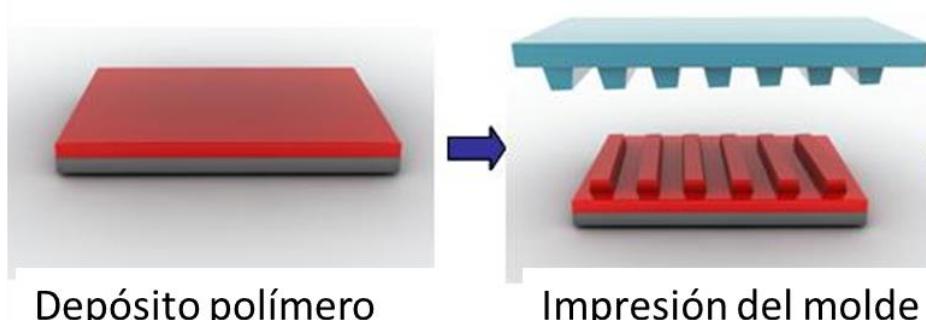


Figura 2.17 Representación esquemática de litografía de nanoimpresión [142].

2.5.4 Proceso de grabado

Las primeras transferencias de las estructuras dibujadas en resinas al material se realizaban mediante ataques húmedos, para ello las muestras se sumergían en una disolución que atacaba isotrópicamente el material de interés pero no a la resina que hacia la vez de máscara. No es hasta los años 70 cuando se empieza introducir el grabado en seco. Con esta técnica la superficie de un sólido es atacada por un compuesto en fase gas físicamente por bombardeo de iones, químicamente por reacción de los iones del compuesto con el sólido o por combinación de ambas. Este tipo de grabado es más direccional y permite un mayor control del proceso. Hay diversas técnicas de grabado en seco, dos de las más comunes son explicadas a continuación [100, 145].

- Grabado por haz de iones reactivos (RIBE): En esta técnica los iones de un plasma son acelerados proporcionando un haz de iones que incide perpendicularmente sobre la muestra arrancando el material superficial de manera muy direccional. La muestra está separada del plasma por una rejilla que sirve para extraer un haz dirigido de iones hacia la muestra.
- Grabado por iones reactivos (RIE): En esta técnica el grabado se produce por bombardeo iónico de los iones contenidos en un plasma. El plasma reacciona física y químicamente con la superficie del material retirando una parte del material o sustancias depositadas en él. El plasma es generado a baja presión por uno o más campos eléctricos o magnéticos. A diferencia del grabado RIBE, el plasma está en contacto directo con la muestra lo que la hace una técnica algo menos direccional que el RIBE. Esta técnica será explicada con más detalle en el Capítulo 3 de esta memoria.

2.5.5 Eliminación de máscara

Finalmente el último paso del proceso de nanofabricación habitual es la eliminación de la máscara. Este proceso dependerá del tipo de máscara utilizada. A continuación se explicará el proceso utilizado para la eliminación de las máscaras utilizadas en este trabajo.

- Resina: Cuando la máscara utilizada es resina, se suelen realizar dos pasos. El primero es introducir la muestra en un baño de acetona caliente ($\approx 30^\circ \text{ C}$), a continuación se realiza una limpieza con plasma de

oxígeno igual al utilizado para la preparación del sustrato al comienzo del proceso de nanofabricación para eliminar todos los restos orgánicos.

- Esferas de poliestireno: Este tipo de máscara es el utilizado para llevar a cabo la litografía coloidal. En este caso para “soltar” las esferas de la muestra introducimos ésta en un baño de ultrasonidos con agua Milli-Q durante 20 min.
- Máscara dura de SiO_x: Para eliminar esta máscara es necesario un ataque seco de CHF₃. Este ataque es llevado a cabo en un sistema RIE. Los parámetros utilizados para este ataque serán explicados en el Capítulo 3 de esta memoria.

2.6 Aplicaciones de materiales nanoestructurados

Son cuantiosas las aplicaciones que ofrecen este tipo de nanoestructuras. Varias de estas aplicaciones se han nombrado anteriormente, sin embargo en este apartado nos centraremos en las aplicaciones que van a ser objeto de estudio durante esta memoria.

2.6.1 Energía solar

La energía solar es a menudo vista como la energía renovable más prometedora debido a la cantidad de irradiación solar disponible para su generación (figura 2. 18) [146]. En solo 90 minutos, la Tierra recibe suficiente energía del sol como para proporcionar energía a toda la Tierra durante un año [147]. La primera célula solar fue patentada por Chapin, Fuller y Pearson en 1954 [148] y desde el año 2000 la energía solar ha tenido un crecimiento exponencial [146].

Este crecimiento de la energía solar se debe en gran medida a la reducción de los costes, pasando a ser un competidor real para otras fuentes de energía no renovables. A pesar de ello el coste de energía solar es todavía bastante alto en comparación con el precio de los combustibles fósiles o la energía nuclear. Por lo tanto, la industria de la energía solar y el mercado necesita nuevas innovaciones para reducir el coste. Las investigaciones llevadas a cabo para conseguir este objetivo se centran principalmente en (i) aumentar la eficiencia del dispositivo solar, (ii) reducir los costes del Balance del Sistema (BOS) que son el resto de componentes de sistema solar, a parte del módulo, como el acumulador electroquímico, unidad de control, cableado... etc., y (iii)

minimizando el costo de módulo solar.

Las propiedades de los materiales del módulo fotovoltaico son de gran importancia para asegurar una óptima captura de luz y vida útil del módulo,

Estimación de Potencial técnico de las Tecnologías de energía renovable

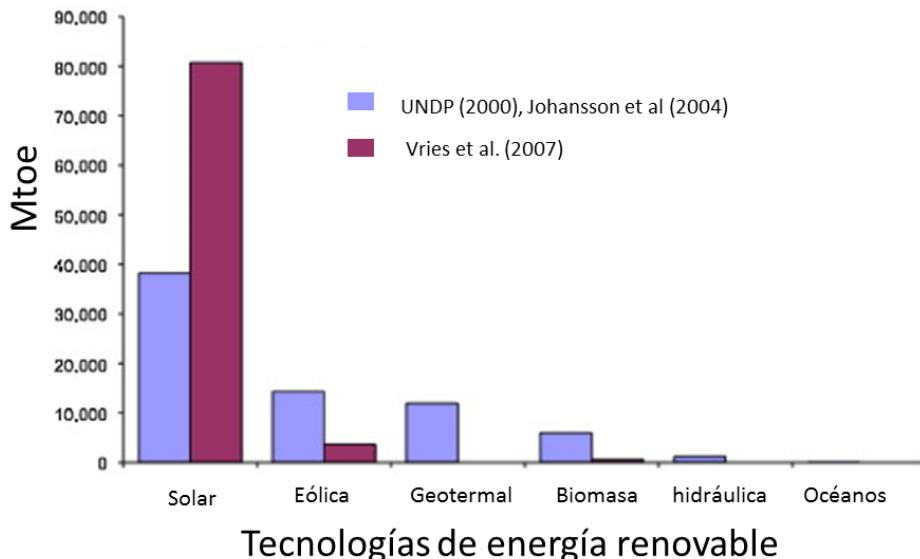


Figura 2. 18 Potencial técnico de las tecnologías de energía renovable en Mtoe (equivalente a lo que rinde una tonelada de petróleo) [146].

así como la reducción de los costes. El vidrio de cubierta constituye aproximadamente el 25% de los módulos de película delgada de silicio (Si) [149] y aproximadamente el 10-15% de los módulos de Si cristalinos [150]. De esta manera la mejora del vidrio de la cubierta se convierte en algo esencial para reducir los costes. En este contexto aparecen dos medios de actuación sobre el vidrio para reducir los costes. El primero sería la reducción de los costes en la fabricación del vidrio y el segundo un aumento en la transmisión de la luz solar a través del vidrio, ya que un aumento del 5 % en la transmitancia solar podría dar como resultado una mejora de hasta un 10 % en la eficiencia del módulo solar [151].

Los cristales solares actuales transmiten alrededor del 90 % de la luz incidente debido a pérdidas de absorción y reflexión, a menos que se recubra con algún revestimiento, entonces es posible alcanzar transmisiones > 98 %. Los revestimientos típicos suelen ser películas porosas SiO_2 , Si_2N_3 o MgF_2

[152]. Sin embargo, estos revestimientos no suelen tener una alta hidrofobicidad lo que les otorgaría la capacidad de autolimpieza, y por lo tanto necesitan de un mantenimiento. Los revestimientos autolimpiantes son una manera de obtener un mantenimiento reducido. Uno de los más utilizado para obtener superficies autolimpiantes es el TiO_2 [153, 154], sin embargo estos revestimientos tienen un índice de refracción mayor que el vidrio del sustrato lo que aumenta la reflectividad. La tecnología de superficie autolimpiante se relaciona a menudo con el efecto de la flor de loto [155], donde el ángulo de contacto del agua es esencial (figura 2. 19).

La nanoestructuración de los vidrios solares se presenta como una buena opción para mejorar tanto la trasmisión de la luz solar como la capacidad de autolimpieza o impedir la formación de vaho. Numerosos estudios centran su atención en conseguir estructuras similares a las que encontramos en la flor de loto, con el fin de obtener materiales con las mismas propiedades de

Efecto loto

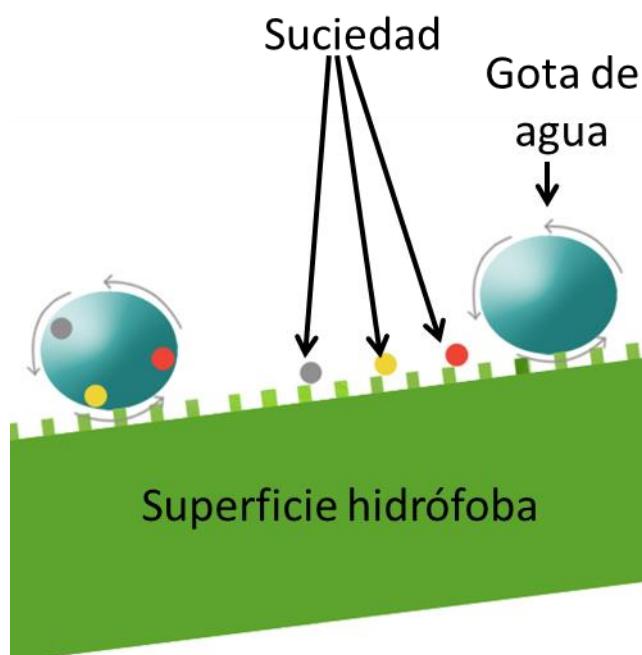


Figura 2. 19 Representación efecto loto. La gota de agua rueda sobre la superficie hidrófoba y recoge la suciedad dejando limpia la superficie [156].

autolimpieza. Al alterar la rugosidad de la superficie a escala nanométrica es posible hacer superficies hidrófilas [157, 158] que impidan la formación de vaho o hidrofóbicas [159, 160] con efecto de autolimpieza. Además esta nanoestructuración de la superficie del vidrio puede mejorar las propiedades antirreflectantes del vidrio [161, 162]. Esta mejora de los vidrios solares evitaría la necesidad de recubrimientos reduciendo los costes del módulo solar y aumentando la eficiencia de la célula.

2.6.2 Sensores basados en cristales fotónicos

En los años 90, gracias al grupo del Prof. Manz [163], surge el concepto de laboratorio en un chip o *Lab-on-chip*. Este concepto describe a sistemas de pequeño tamaño que integran elementos que permiten realizar diversas etapas de un análisis químico, como el muestreo, pretratamiento, transporte, reacción y/o detección del analito. Basándose en las técnicas de la industria de circuitos integrados, estos sistemas eran inicialmente fabricados en silicio o vidrio pero a finales de los 90 se empezaron a utilizar diferentes materiales y técnicas de fabricación, lo que permitía fabricar materiales más baratos y versátiles como los polímeros [164]. Esto sirvió para lograr que su utilización se ampliara a campos como la biología, la química o la medicina [165].

Actualmente, la mayor parte de los sistemas *lab-on-chip* requieren de instrumentación externa voluminosa y cara, lo que limita su utilización fuera del laboratorio y solo algunos integran todos los elementos para un análisis químico completo [166]. Un ejemplo es el i-STAT analyzer, este sistema comercial, fabricado modularmente para aplicaciones biomédicas no utiliza tecnología de microsensores ni microfluidica. El concepto modular simplifica la fabricación de sistemas *lab-on-chip* pero los hace menos robustos, fiables y duraderos. Por lo que la obtención de sistemas monolíticos [167, 168] o híbridos [169, 170] es la mejor alternativa a estos sistemas modulares. La integración de plataformas sensoras fabricadas mediante tecnologías de nanofabricación en sistemas *lab-on-chip* en un sustrato para la detección de analitos de interés biomédico en ambientes variables es de gran importancia, debido a la posibilidad de obtener sistemas de bajo coste, autónomos, simples, robustos y fiables que podrían ser usados en diferentes ámbitos de aplicación.

En este sentido, los cristales fotónicos presentan un gran potencial para la detección óptica ya que ofrecen un fuerte confinamiento de la luz en

volúmenes muy pequeños permitiendo la detección de diferentes especies en dimensiones nanométricas [171]. Sin embargo, para la aplicación de estos sistemas de detección basados en cristales fotónicos, hay dos problemas principales que deben ser resueltos: i) el coste de la fabricación de los cristales fotónicos, normalmente mediante técnicas de nanofabricación avanzada como litografía por haz de electrones, lo que limita su producción a nivel industrial y ii) el tamaño microscópico de estos dispositivos, ya que debido a su pequeño tamaño, es difícil el uso de los dispositivos como espectrómetros o detectores para la obtención de la respuesta del sensor.

Una solución a estos problemas podría ser el uso de técnicas litográficas de bajo coste y que a la vez permitieran la fabricación de áreas extensas. Esto permitiría que los costes de producción fueran comercialmente competitivos y que al tratarse de dispositivos de tamaños manejables (cm^2), facilitaría el uso de técnicas de detección simples, lo que a la vez permitiría su uso fuera del laboratorio.

2.6.3 Sensores basados en resonancias de plasmones superficiales

Durante las últimas décadas se ha producido un notable aumento de la investigación y desarrollo para fabricación de sensores ópticos para medir concentraciones de sustancias químicas y biológicas. Los primeros sensores químicos se basaban en cambios de los espectros de absorción de la luz para medir concentraciones de sustancias químicas [172]. Desde ese momento se empezaron a desarrollar sensores utilizando diferentes métodos ópticos como elipsometría, espectroscopia o interferometría. Estos sensores se basan en la medida del índice de refracción, la absorbancia o las propiedades de fluorescencia de las sustancias a detectar[173-176].

En 1982 el uso de sensores de resonancia de plasmones superficiales fue demostrado por Nylander y Liedberg [177]. A partir de ahí, el número de publicaciones relacionadas con aplicaciones de estos sensores para la exploración de interacción biomoleculares empezó a crecer rápidamente [178].

El fenómeno de la difracción anómala en las redes de difracción debido a la excitación de los plasmones de superficie fue descrito por Wood a principio del siglo 20 [179]. Años después, se demostró la excitación óptica de los plasmones superficiales por el método de reflexión total [180, 181] y desde

entonces, los plasmones de superficie han sido estudiados intensamente.

La resonancia de estos plasmones de superficie es una oscilación de densidad de carga que puede existir en la interfase de dos medios con constantes dieléctricas de signos opuestos, por ejemplo, un metal y un dieléctrico. Esta onda está asociada con una onda electromagnética, cuyos vectores de campo alcanzan sus máximos en la interfase y se desintegran evanescientemente en ambos medios [178].

Los sensores basados en las resonancias de los plasmones de superficie se basan en que cambios en la cantidad de analito a determinar se traducen en cambios del índice refracción y este cambio del índice de refracción puede ser determinado examinando las resonancias del plasmón de superficie. Pequeños cambios del índice refracción producen un desplazamiento de la longitud de onda a la que aparece esta resonancia permitiendo identificar la cantidad de analito [67].

Actualmente la mayor parte de los esfuerzos están centrados en la consecución de una mayor sensibilidad de los sensores [53, 182-184]. La sensibilidad de este tipo de sensores se suele calcular como el desplazamiento de la resonancia en la longitud de onda en función del índice de refracción. La sensibilidad del sensor será mayor cuanto mayor sea el desplazamiento de la resonancia (figura 2. 20).

Una posibilidad para aumentar esta sensibilidad es el uso sensores compuestos por una red periódica. Esta red periódica va a dar a lugar a resonancias de difracción de luz debidas al cambio periódico del índice de difracción de la estructura del sensor. Estas resonancias pueden acoplarse a las resonancias de plasmón de superficies dando lugar a resonancias más estrechas llamadas resonancias Fano [53, 186, 187] dando lugar a un aumento de la sensibilidad al ser posible detectar cambios más pequeños en la longitud de onda a la que aparece la resonancia.

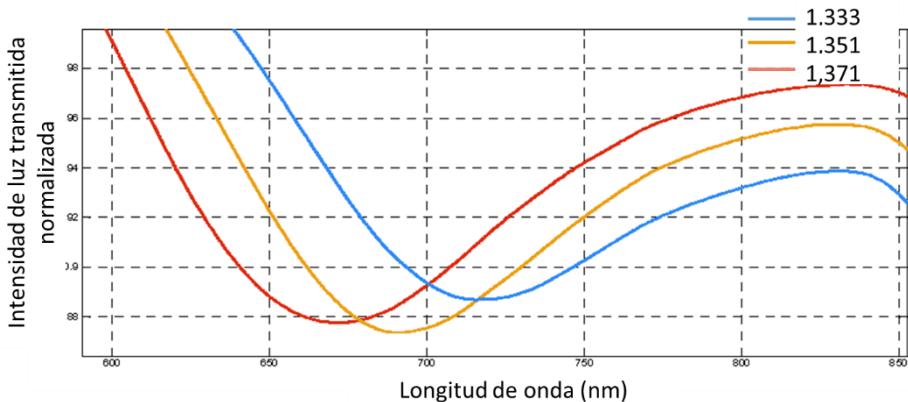


Figura 2.20 Intensidad de luz transmitida normalizada como función de una función de la longitud de onda[185]

2.7 Contextualización de la Tesis Doctoral

Tras la revisión bibliográfica y estado del arte de la nanofotónica en general, y de los materiales nanoestructurados en concreto, es sencillo contextualizar el trabajo llevado a cabo en esta Tesis Doctoral y comprender la importancia e impacto que puede llegar a tener.

Este trabajo se ha centrado en tres aplicaciones en los que los materiales nanoestructurados pueden proporcionar nuevos avances y mejoras en los existentes. Estas aplicaciones han sido la mejora de las propiedades de vidrios solares, la fabricación de sensores de silicio basados en cristales fotónicos 1D, y fabricación de sensores de resonancia plasmónica basados en resonancias Fano. Además, estos objetivos están siempre enfocados a la reducción del coste del proceso y la obtención de áreas extensas y homogéneas. A continuación se contextualizará con más detalle cada una de las aplicaciones estudiadas en esta memoria.

2.7.1 Vidrios solares

Las células solares de alta eficiencia requieren de una alta absorción de la luz solar incidente. En las células comerciales de Si mono y multi-cristalinas basadas en obleas de células solares, la absorción se mejora de forma rutinaria por texturización de la superficie, típicamente con formas de pirámide de unos micrómetros de tamaño, que aumentan la dispersión de la luz en la célula, y por un revestimiento antirreflectivo de nitruro de silicio [188, 189]. Este

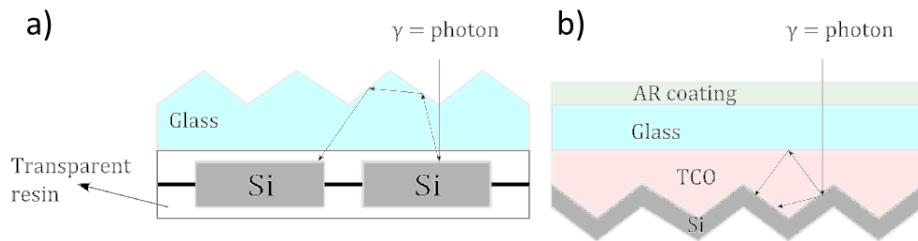


Figura 2.21 Descripción esquemática de las técnicas de captura de luz de a) módulos monocristalinos Si y b) módulos fotovoltaicos de capa fina [192].

enfoque no es práctico para las células solares de silicio de película delgada, en las que el espesor de la capa absorbente es del orden de 1-3 μm e incluso menor. En estas células, la absorción se mejora mediante ingeniería de texturado de la superficie del material utilizado como sustrato o del vidrio solar (figura 2.21), que mejora tanto la dispersión de luz en la capa fina absorbente como el efecto antirreflectante en las intercaras en un amplio intervalo de longitudes de onda y ángulos de incidencia [190, 191]. Las propiedades antirreflectantes se originan a partir de un cambio gradual en el índice de refracción efectivo en las intercaras texturadas con tamaños de textura donde la característica más pequeña corresponde aproximadamente a la longitud de onda de la luz incidente [192].

Los métodos más comunes para la creación de intercaras texturadas para las células solares de película delgada utilizan la deposición de óxido de zinc texturado dopado con boro (ZnO:B) mediante deposición química en fase vapor a baja presión (LPCVD) o el ataque químico de ZnO (AZO) en películas delgadas utilizando una solución de ácido clorhídrico diluido ($\text{HCl:H}_2\text{O}$) [193, 194]. Estas técnicas de texturado de superficie generan características sub-micrométricas y son a la vez escalables y de bajo coste económico, lo que las hace atractivas para su aplicación comercial. Sin embargo, estos enfoques proporcionan un control limitado en el tamaño de la característica y de la geometría de la textura nanométrica y suelen dar lugar a un texturado de la superficie que no está totalmente optimizado para la retención de la luz. Con este objetivo se han explorado diferentes estrategias de manejo de la luz, incluyendo la introducción de nanopartículas plasmónicas [195, 196], nanoestructuras fotónicas ordenadas [197, 198] y desordenadas [188-191]. Estos estudios muestran que aunque las nanoestructuras fotónicas ordenadas

pueden proporcionar una mejora de la absorción significativa en células solares de capa delgada, esto se limita a menudo a intervalos de longitud de onda relativamente estrechos [199]. También es conocido que una mejora de la absorción de banda ancha requiere estructuras fotónicas con una cierta cantidad de desorden. Por esta razón, las intercaras desordenadas [200-202] siendo intrínsecamente dispersoras de banda ancha, son particularmente prometedoras. Sin embargo, la descripción de una forma realista de su topografía es complicada, lo que hace que el estudio y la optimización de la luz que atrapa sea una tarea complicada.

En este trabajo se aplicarán métodos similares para fabricar intercaras rugosas de vidrio solar. En particular, nos centraremos en vidrio solar ultrafino, con el objetivo de lograr el límite de transmisión mediante una nanoestructuración con una rugosidad optimizada. Se realizarán análisis de las propiedades ópticas de las intercaras para obtener información de reflexión, transmisión y captura de luz. Además, paralelamente se analizarán las propiedades de autolimpieza o antivaho que ofrecen las superficies nanoestructuradas. La eficiencia operativa y el tiempo de vida del módulo fotovoltaico se verían incrementados tanto por un efecto de autolimpieza o antivaho, así como por la mejora en la antirreflectividad que supone una superficie especialmente diseñada para conseguir una alta transmisión óptica. Además estos diseños de superficies multifuncionales también podrían encontrar utilidad práctica en objetos comunes como gafas protectoras, parabrisas o pantallas de teléfonos móviles.

Para crear la textura en la nanoescala y con una geometría controlada se han explorado dos técnicas de fabricación, litografía blanda y litografía coloidal. La litografía blanda es capaz de producir patrones de alta calidad mejorando el atrapamiento de la luz en células solares de película delgada y su aplicación a grandes superficies es factible si se utiliza un molde o sello adecuado. En este proyecto combinaremos las dos técnicas más sencillas y menos costosas, la litografía blanda por un lado, para conseguir nanoestructuras ordenadas, y la litografía coloidal, para conseguir nanoestructuras desordenadas.

2.7.2 Cristales fotónicos 1D de silicio para detección óptica.

Los cristales fotónicos presentan grandes propiedades para detección óptica debido a su alto confinamiento de la luz, esto queda reflejado en la gran

cantidad de publicaciones que se basan en estos sistemas para biodetección [203-206]. Sin embargo el uso de esta tecnología está limitado por el alto coste de su fabricación y por el pequeño tamaño que presentan estos dispositivos de dimensiones nanométricas. En este sentido, el uso de técnicas litográficas de bajo coste y que permiten la fabricación de áreas extensas surge como una opción prometedora que podría resolver estos problemas. En concreto la litografía blanda o *soft lithography* [207] permite la reproducción a muy bajo coste (prácticamente la fabricación del molde original del que se obtendrán los sellos con los motivos deseados) en áreas extensas, de cm^2 , utilizando sellos y materiales basados en polímeros biocompatibles como PDMS y PMMA. Además, gracias a la obtención de áreas nanoestructuradas macroscópicas se pueden obtener numerosas muestras para su prueba directa en dispositivos sensores evitando la interconexión de nanoestructuras con el exterior.

Aunque la litografía blanda podría suponer la solución a los problemas que presentan el uso de los cristales fotónicos como sensores, este tipo de litografía presenta el gran inconveniente de no poder obtener una relación de aspecto de las nanoestructuras elevada. Esto se debe al bajo módulo de Young del PDMS, utilizado para la fabricación de los sellos elastoméricos. Cuando las nanoestructuras del sello son demasiado altas o demasiado bajas el sello tiende a deformarse bajo presión, tal y como se muestra en la figura 2. 22. Esta deformación, da lugar a que las nanoestructuras obtenidas en la resina, contengan defectos que se irán arrastrando en las sucesivas etapas de grabado.

Parte de este trabajo se centrará en la obtención de cristales fotónicos 1D y 2D en Si, mediante litografía blanda, con propiedades ópticas para detección. Se hará especial hincapié en la obtención de nanoestructuras con relaciones de aspecto mayores de 1. Para ello se hará un estudio exhaustivo de la etapa de grabado, en concreto de la potencia RIE, para obtener la mayor relación de aspecto posible en la fabricación de las nanoestructuras. También se estudiarán las propiedades ópticas de estas nanoestructuras, la influencia de la relación de aspecto en estas propiedades y su posible aplicación como detectores ópticos.

Paralelamente, se llevará a cabo un estudio de las propiedades hidrófobas e hidrófilas de las nanoestructuras en función de su relación de aspecto. Para

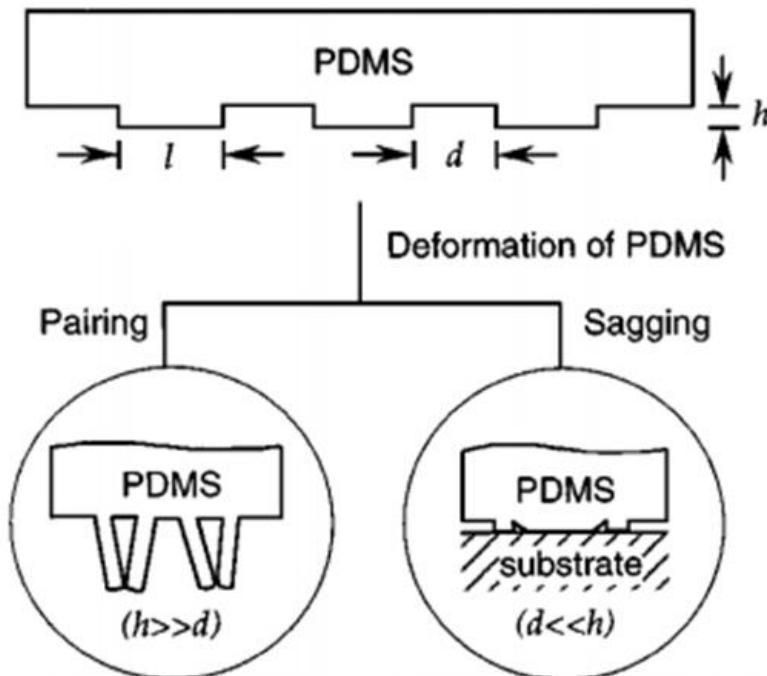


Figura 2.22 Deformación del sello de PDMS en litografía blanda [207].

ello se analizarán sus propiedades de acuerdo a modelos de Wenzel o Cassie-Baxter [208, 209] y se llevarán a cabo medidas del ángulo de contacto en estos materiales nanoestructurados. Estos resultados nos proporcionarán información sobre la capacidad de autolimpieza de estos materiales nanoestructurados.

2.7.3 Sensor de resonancia plasmónica basado en resonancias Fano.

Las resonancias Fano fueron descubiertas por Ugo Fano en 1961 [210]. Estas resonancias Fano se diferenciaban de las resonancias lorentzianas en que exhibían una forma asimétrica. Estas resonancias surgen de la interferencia constructiva y destructiva de una resonancia estrecha y discreta con una resonancia amplia continua (figura 2.23).

En las estructuras metálicas periódicas, es decir, cristales fotónicos metálicos, las resonancias Fano son abundantes. Por ejemplo, una serie de nanocintas de Au colocados en una guía de onda exhibe una resonancia de

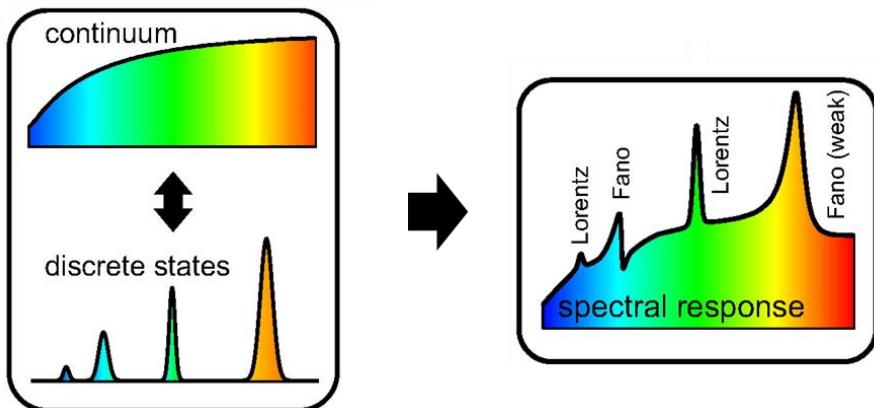


Figura 2.23 Ilustración del proceso de acoplamiento de un estado continuo amplio con diferentes estados discretos dando como resultado una respuesta espectral compleja incluyendo Lorentzianas simétricas y diferentes formas de Fano asimétricas [211].

Fano en extinción en la polarización eléctrica transversal (TE). El modo de guía de ondas estrecho interfiere con un continuo de estados de vacío. En la polarización magnética transversal (TM), la luz incidente puede excitar un plasmón de partículas a través de los nanocintas de Au, que puede interferir destructivamente con la estrecha resonancia de guía de ondas. La luz en la guía de ondas interfiere destructivamente con la luz reemitida de la partícula plasmón [186]. La aplicación más directa de estos medios resonantes Fano está en el desarrollo de sensores químicos o biológicos. La introducción de una capa de moléculas en el entorno inmediato de una estructura Fano resonante puede inducir un cambiopectral inesperadamente grande en la frecuencia de resonancia.

En este trabajo llevaremos a cabo el estudio numérico y experimental de un sensor de resonancia plasmónica basado en resonancias Fano. Este sensor estará formado por una matriz de nanocintas de Au con un espesor de 20 nm sobre un sustrato de vidrio. La fabricación se llevará a cabo mediante litografía blanda, de manera que se trate de un sensor de bajo coste y de área extensa. Con esto, se pretende obtener un sensor de resonancia plasmónica superficial con alta sensibilidad, portátil y fácilmente manejable, que no necesite de una gran tecnología para su uso, y al ser obtenido con un coste bajo que también pudiese ser desecharable.

2.8 Referencias

1. R. N. Noyce, "Semiconductor device-and-lead structure," (Google Patents, 1961).
2. D. C. Brock and G. E. Moore, *Understanding Moore's law: four decades of innovation* (Chemical Heritage Foundation, 2006).
3. G. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", Electronics, vol. 38, no. 8, (1965).
4. N. company, "On moore's law and snail's law" (2015), retrieved <https://qnovo.com/>.
5. A. Onteniente, "Preparándonos para la Nanotecnología. Impacto en calidad y metrología." (2009), retrieved <http://www.measurecontrol.com>.
6. J. M. Camacho and A. Oliva, "Morphology and electrical resistivity of metallic nanostructures," Microelectronics Journal **36**, 555-558 (2005).
7. Y. Y. Hu and W. M. Huang, "Elastic and elastic-plastic analysis of multilayer thin films:Closed-form solutions," Journal of Applied Physics **96**, 4154-4160 (2004).
8. D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, "Magnetic properties of nanostructured materials," Chemistry of materials **8**, 1770-1783 (1996).
9. D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, "Nanoscale thermal transport," Journal of Applied Physics **93**, 793-818 (2003).
10. K. Koch, B. Bhushan, Y. C. Jung, and W. Barthlott, "Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion," Soft Matter **5**, 1386-1393 (2009).
11. R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," Engineering and science **23**, 22-36 (1960).
12. G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy," IBM Journal of research and development **44**, 279 (2000).
13. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C₆₀: buckminsterfullerene," nature **318**, 162-163 (1985).
14. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," Nature **354**, 56-58 (1991).

15. M. Fulekar, *Nanotechnology: importance and applications* (IK International Pvt Ltd, 2010).
16. K. Ohtaka, "Energy band of photons and low-energy photon diffraction," *Physical Review B* **19**, 5057 (1979).
17. N. Engheta and R. W. Ziolkowski, *Metamaterials: physics and engineering explorations* (John Wiley & Sons, 2006).
18. D. R. Smith, D. Vier, N. Kroll, and S. Schultz, "Direct calculation of permeability and permittivity for a left-handed metamaterial," *Applied Physics Letters* **77**, 2246-2248 (2000).
19. G. Lovat, P. Burghignoli, F. Capolino, D. R. Jackson, and D. R. Wilton, "Analysis of directive radiation from a line source in a metamaterial slab with low permittivity," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **54**, 1017-1030 (2006).
20. N. Engheta, "An idea for thin subwavelength cavity resonators using metamaterials with negative permittivity and permeability," *IEEE Antennas and wireless propagation letters* **1**, 10-13 (2002).
21. I. S. Nefedov and S. A. Tretyakov, "Photonic band gap structure containing metamaterial with negative permittivity and permeability," *Physical Review E* **66**, 036611 (2002).
22. S. F. Mahmoud, "A new miniaturized annular ring patch resonator partially loaded by a metamaterial ring with negative permeability and permittivity," *IEEE Antennas and wireless propagation letters* **3**, 19-22 (2004).
23. J. Valentine, S. Zhang, T. Zentgraf, E. Ulin-Avila, D. A. Genov, G. Bartal, and X. Zhang, "Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index," *nature* **455**, 376-379 (2008).
24. A. Grbic and G. V. Eleftheriades, "Experimental verification of backward-wave radiation from a negative refractive index metamaterial," *Journal of Applied Physics* **92**, 5930-5935 (2002).
25. D. R. Smith, J. B. Pendry, and M. C. Wiltshire, "Metamaterials and negative refractive index," *Science* **305**, 788-792 (2004).
26. M. Choi, S. H. Lee, Y. Kim, S. B. Kang, J. Shin, M. H. Kwak, K.-Y. Kang, Y.-H. Lee, N. Park, and B. Min, "A terahertz metamaterial with unnaturally high refractive index," *nature* **470**, 369-373 (2011).
27. S. Zhang, Y.-S. Park, J. Li, X. Lu, W. Zhang, and X. Zhang, "Negative

refractive index in chiral metamaterials," *Physical review letters* **102**, 023901 (2009).

28. O. Hess, "Optics: farewell to flatland," *nature* **455**, 299-300 (2008).
29. J. B. Pendry, "Negative refraction makes a perfect lens," *Physical review letters* **85**, 3966 (2000).
30. N. Garcia and M. Nieto-Vesperinas, "Left-handed materials do not make a perfect lens," *Physical review letters* **88**, 207403 (2002).
31. H. Chen, C. T. Chan, and P. Sheng, "Transformation optics and metamaterials," *Nature materials* **9**, 387-396 (2010).
32. J. Lee, M. Seo, J. Sohn, Y. Ahn, D. Kim, S. Jeoung, C. Lienau, and Q.-H. Park, "Invisible plasmonic meta-materials through impedance matching to vacuum," *Optics express* **13**, 10681-10687 (2005).
33. F. Zolla, S. Guenneau, A. Nicolet, and J. Pendry, "Electromagnetic analysis of cylindrical invisibility cloaks and the mirage effect," *Optics letters* **32**, 1069-1071 (2007).
34. A. J. Danner, "Visualizing invisibility: metamaterials-based optical devices in natural environments," *Optics express* **18**, 3332-3337 (2010).
35. U. Leonhardt, "Optical metamaterials: Invisibility cup," *Nature photonics* **1**, 207-208 (2007).
36. L. V. Hau, S. E. Harris, Z. Dutton, and C. H. Behroozi, "Light speed reduction to 17 metres per second in an ultracold atomic gas," *nature* **397**, 594-598 (1999).
37. Y. A. Vlasov, M. O'boyle, H. F. Hamann, and S. J. McNab, "Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides," *nature* **438**, 65-69 (2005).
38. V. R. Almeida, C. A. Barrios, R. R. Panepucci, and M. Lipson, "All-optical control of light on a silicon chip," *nature* **431**, 1081-1084 (2004).
39. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic crystals: molding the flow of light* (Princeton university press, 2011).
40. F. J. G. Vidal and L. M. Moreno, "Plasmones superficiales," *Investigación y ciencia*, 67 (2008).
41. A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, and J. P. Mondia, "Large-scale synthesis of

a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres," *nature* **405**, 437-440 (2000).

42. J. Rothchild, "Masters of Light: The Science Behind Nature's Brightest Colors" (2014), retrieved <http://www.yalescientific.org>.

43. S. Yoshioka and S. Kinoshita, "Effect of macroscopic structure in iridescent color of the peacock feathers," *FORMA-TOKYO-* **17**, 169-181 (2002).

44. J. T. Arriola, "CRISTALES FOTÓNICOS: FUNCIONAMIENTO Y APLICACIONES" (2015), retrieved <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com>.

45. E. Yablonovitch, "Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics," *Physical review letters* **58**, 2059 (1987).

46. S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices," *Physical review letters* **58**, 2486 (1987).

47. Y. Ohtera, H. Ohkubo, K. Miura, T. Sato, T. Kawashima, and S. Kawakami, "Waveguide and guided-wave devices consisting of heterostructured photonic crystals," *Optical engineering* **43**, 1022-1029 (2004).

48. P. Roy, P. Leproux, S. Février, D. Pagnoux, J.-L. Auguste, J.-M. Blondy, S. Hilaire, L. Lavoute, R. Jamier, and A. Desfarges-Berthelemot, "Photonic crystal fibres for lasers and amplifiers," *Comptes Rendus Physique* **7**, 224-232 (2006).

49. H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami, "Self-collimating phenomena in photonic crystals," *Applied Physics Letters* **74**, 1212-1214 (1999).

50. H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, T. Sato, and S. Kawakami, "Photonic-crystal spot-size converter," *Applied Physics Letters* **76**, 268-270 (2000).

51. H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and S. Kawakami, "Superprism phenomena in photonic crystals," *Physical Review B* **58**, R10096 (1998).

52. E. C. Nelson, N. L. Dias, K. P. Bassett, S. N. Dunham, V. Verma, M. Miyake, P. Wiltzius, J. A. Rogers, J. J. Coleman, X. Li, and P. V. Braun, "Epitaxial growth of three-dimensionally architectured optoelectronic devices," *Nature Material* **10**, 676-681 (2011).

53. B. Zeng, Y. Gao, and F. J. Bartoli, "Rapid and highly sensitive detection using Fano resonances in ultrathin plasmonic nanogratings," *Applied Physics Letters* **105**, 161106 (2014).
54. H. Fudouzi and Y. Xia, "Photonic papers and inks: color writing with colorless materials," *Advanced Materials* **15**, 892-896 (2003).
55. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature* **424**, 824-830 (2003).
56. C. Kittel and D. F. Holcomb, "Introduction to solid state physics," *American Journal of Physics* **35**, 547-548 (1967).
57. W. A. Murray and W. L. Barnes, "Plasmonic materials," *Advanced Materials* (Weinheim, Germany) **19**, 3771-3782 (2007).
58. E. Ozbay, "Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions," *Science* **311**, 189-193 (2006).
59. D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi, "Plasmonics beyond the diffraction limit," *Nature photonics* **4**, 83-91 (2010).
60. F. J. G. de Abajo, "Nanofotónica: control de la luz a escalas nanométricas."
61. J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature Materials* **7**, 442-453 (2008).
62. J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species," *Chemical Reviews* **108**, 462-493 (2008).
63. M. I. Stockman, "Nanoplasmonics: The physics behind the applications," *Physics Today* **64**, 39-44 (2011).
64. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase* **107**, 668-677 (2003).
65. H. Raether, *Surface plasmons on smooth surfaces* (Springer, 1988).
66. A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov, "Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **5**, S16 (2003).
67. A. D. McFarland and R. P. Van Duyne, "Single silver nanoparticles as

real-time optical sensors with zeptomole sensitivity," *Nano letters* **3**, 1057-1062 (2003).

68. C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, and A. P. Alivisatos, "A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles," *Nature biotechnology* **23**, 741-745 (2005).

69. S. S. Acimovic, M. P. Kreuzer, M. U. González, and R. Quidant, "Plasmon near-field coupling in metal dimers as a step toward single-molecule sensing," *ACS nano* **3**, 1231-1237 (2009).

70. M. A. Otte, B. Sepulveda, W. Ni, J. P. Juste, L. M. Liz-Marzán, and L. M. Lechuga, "Identification of the optimal spectral region for plasmonic and nanoplasmonic sensing," *ACS nano* **4**, 349-357 (2009).

71. "binding studies - SPR" (2010), retrieved <https://2010.igem.org/>.

72. J.-C. Weeber, J. Krenn, A. Dereux, B. Lamprecht, Y. Lacroute, and J. Goudonnet, "Near-field observation of surface plasmon polariton propagation on thin metal stripes," *Physical review B* **64**, 045411 (2001).

73. S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, and T. W. Ebbesen, "Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators," *nature* **440**, 508-511 (2006).

74. E. Moreno, S. G. Rodrigo, S. I. Bozhevolnyi, L. Martín-Moreno, and F. Garcia-Vidal, "Guiding and focusing of electromagnetic fields with wedge plasmon polaritons," *Physical review letters* **100**, 023901 (2008).

75. A. Hohenau, J. R. Krenn, A. L. Stepanov, A. Drezet, H. Ditlbacher, B. Steinberger, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, "Dielectric optical elements for surface plasmons," *Optics letters* **30**, 893-895 (2005).

76. B. Steinberger, A. Hohenau, H. Ditlbacher, A. Stepanov, A. Drezet, F. Aussenegg, A. Leitner, and J. Krenn, "Dielectric stripes on gold as surface plasmon waveguides," *Applied Physics Letters* **88**, 094104 (2006).

77. R. Charbonneau, P. Berini, E. Berolo, and E. Lisicka-Shrzek, "Experimental observation of plasmon–polariton waves supported by a thin metal film of finite width," *Optics letters* **25**, 844-846 (2000).

78. J. Dionne, L. Sweatlock, H. Atwater, and A. Polman, "Plasmon slot waveguides: Towards chip-scale propagation with subwavelength-scale localization," *Physical review B* **73**, 035407 (2006).

79. A. Boltasseva, T. Nikolajsen, K. Leosson, K. Kjaer, M. S. Larsen, and S.

- I. Bozhevolnyi, "Integrated optical components utilizing long-range surface plasmon polaritons," *Journal of Lightwave technology* **23**, 413 (2005).
80. T. Holmgård, Z. Chen, S. I. Bozhevolnyi, L. Markey, and A. Dereux, "Dielectric-loaded plasmonic waveguide-ring resonators," *Optics express* **17**, 2968-2975 (2009).
81. H. Ditlbacher, F. Aussenegg, J. Krenn, B. Lamprecht, G. Jakopic, and G. Leising, "Organic diodes as monolithically integrated surface plasmon polariton detectors," *Applied Physics Letters* **89**, 161101 (2006).
82. J.-C. Weeber, K. Hassan, A. Bouhelier, G. Colas-des-Francs, J. Arocas, L. Markey, and A. Dereux, "Thermo-electric detection of waveguided surface plasmon propagation," *Applied Physics Letters* **99**, 031113 (2011).
83. A. L. Falk, F. H. Koppens, L. Y. Chun, K. Kang, N. de Leon Snapp, A. V. Akimov, M.-H. Jo, M. D. Lukin, and H. Park, "Near-field electrical detection of optical plasmons and single-plasmon sources," *Nature Physics* **5**, 475-479 (2009).
84. D. Koller, A. Hohenau, H. Ditlbacher, N. Galler, F. Reil, F. Aussenegg, A. Leitner, E. List, and J. Krenn, "Organic plasmon-emitting diode," *Nature photonics* **2**, 684-687 (2008).
85. A. Akimov, A. Mukherjee, C. Yu, D. Chang, A. Zibrov, P. Hemmer, H. Park, and M. Lukin, "Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots," *nature* **450**, 402-406 (2007).
86. R. J. Walters, R. V. van Loon, I. Brunets, J. Schmitz, and A. Polman, "A silicon-based electrical source of surface plasmon polaritons," *Nature materials* **9**, 21-25 (2010).
87. M. Noginov, G. Zhu, A. Belgrave, R. Bakker, V. Shalaev, E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner, "Demonstration of a spaser-based nanolaser," *nature* **460**, 1110-1112 (2009).
88. R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, and X. Zhang, "Plasmon lasers at deep subwavelength scale," *nature* **461**, 629-632 (2009).
89. J. A. Dionne, K. Diest, L. A. Sweatlock, and H. A. Atwater, "PlasMOStor: a metal–oxide–Si field effect plasmonic modulator," *Nano letters* **9**, 897-902 (2009).
90. W. Cai, J. S. White, and M. L. Brongersma, "Compact, high-speed and power-efficient electrooptic plasmonic modulators," *Nano letters* **9**, 4403-

4411 (2009).

91. N. Yu, R. Blanchard, J. Fan, Q. J. Wang, C. Pflügl, L. Diehl, T. Edamura, S. Furuta, M. Yamanishi, and H. Kan, "Plasmonics for laser beam shaping," IEEE Transactions on Nanotechnology **9**, 11-29 (2010).
92. L. Tang, S. E. Kocabas, S. Latif, A. K. Okyay, D.-S. Ly-Gagnon, K. C. Saraswat, and D. A. Miller, "Nanometre-scale germanium photodetector enhanced by a near-infrared dipole antenna," Nature photonics **2**, 226-229 (2008).
93. W. Challener, C. Peng, A. Itagi, D. Karns, W. Peng, Y. Peng, X. Yang, X. Zhu, N. Gokemeijer, and Y.-T. Hsia, "Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer," Nature photonics **3**, 220-224 (2009).
94. B. C. Stipe, T. C. Strand, C. C. Poon, H. Balamane, T. D. Boone, J. A. Katine, J.-L. Li, V. Rawat, H. Nemoto, and A. Hirotsune, "Magnetic recording at 1.5 Pb m⁻² using an integrated plasmonic antenna," Nature photonics **4**, 484-488 (2010).
95. M. Ozaki, J.-i. Kato, and S. Kawata, "Surface-plasmon holography with white-light illumination," Science **332**, 218-220 (2011).
96. H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," Nature materials **9**, 205-213 (2010).
97. M. Righini, A. S. Zelenina, C. Girard, and R. Quidant, "Parallel and selective trapping in a patterned plasmonic landscape," Nature Physics **3**, 477-480 (2007).
98. F. Díaz, "Introducción a los Nano materiales," Departamento de Ingeniería, Laboratorio de Tecnología de Materiales: Cuatitlan, Izcalli (2012).
99. L. Cornejo, "nuevos materiales" (2015), retrieved <http://nuevastecnologiasymateriales.com>.
100. M. J. Madou, *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization* (CRC Press, 2002).
101. A. Gusev, "Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies (Fizmatlit, Moscow, 2005)," Google Scholar, 166.
102. L. Galani, "Ingestao de molecula bola pode dobrar sua longevidade" (2012), retrieved <http://hypescience.com>.

103. J. A. Pascual, "La memoria de nanotubos NRAM cambia los Gigas por los Teras," (2015).
104. G. F&C, "Grafeno, el material del futuro" (2011), retrieved <http://protestantedigital.com>.
105. Mady, "Dendrimeros" (2012), retrieved <https://lacomunidadadelaciencia.wordpress.com/>.
106. C. Wronski, "The size dependence of the melting point of small particles of tin," British Journal of Applied Physics **18**, 1731 (1967).
107. A. Marikani, *Engineering Physics* (PHI Learning Pvt. Ltd., 2013).
108. P. Colombari, "The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from bronze age to present times in lustre pottery and glass: solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure," in *Journal of Nano Research*, (Trans Tech Publ, 2009), 109-132.
109. Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, and A. Fujishima, "Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles," Nature materials **2**, 29-31 (2003).
110. J. K. Oh and J. M. Park, "Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: design, preparation, and biomedical application," Progress in Polymer Science **36**, 168-189 (2011).
111. B. Li, H. Cao, J. Shao, M. Qu, and J. H. Warner, "Superparamagnetic Fe₃O₄ nanocrystals graphene composites for energy storage devices," Journal of Materials Chemistry **21**, 5069-5075 (2011).
112. J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, and S. Jiazhong, "Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity," Solar Energy Materials and Solar Cells **90**, 1773-1787 (2006).
113. B. Wang, J. Iqbal, X. Shan, G. Huang, H. Fu, R. Yu, and D. Yu, "Effects of Cr-doping on the photoluminescence and ferromagnetism at room temperature in ZnO nanomaterials prepared by soft chemistry route," Materials Chemistry and Physics **113**, 103-106 (2009).
114. P.-C. Hsu, Z.-Y. Shih, C.-H. Lee, and H.-T. Chang, "Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots," Green Chemistry **14**, 917-920 (2012).
115. X. Zhang and J. Dai, "Fabrication and magnetic behaviour of

- superconductor nanowire arrays," *Nanotechnology* **15**, 1166 (2004).
116. C.-z. Li, S.-b. Liu, X.-k. Kong, B.-r. Bian, and X.-y. Zhang, "Tunable photonic bandgap in a one-dimensional superconducting-dielectric superlattice," *Applied optics* **50**, 2370-2375 (2011).
117. C. Bréchignac, P. Houdy, and M. Lahmani, *Nanomaterials and nanochemistry* (Springer Science & Business Media, 2008).
118. R. Andrievski, "Nanostructured superhard films as typical nanomaterials," *Surface and Coatings Technology* **201**, 6112-6116 (2007).
119. I. Ovid'ko, "Review on the fracture processes in nanocrystalline materials," *Journal of materials science* **42**, 1694-1708 (2007).
120. I. Ovid'ko and A. Sheinerman, "Enhanced ductility of nanomaterials through optimization of grain boundary sliding and diffusion processes," *Acta Materialia* **57**, 2217-2228 (2009).
121. V. S. Saji and J. Thomas, "Nanomaterials for corrosion control," *Curr Sci* **92**, 51-55 (2007).
122. B. Szczygieł and M. Kołodziej, "Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance," *Electrochimica Acta* **50**, 4188-4195 (2005).
123. V. S. Saji and R. Cook, *Corrosion protection and control using nanomaterials* (Elsevier, 2012).
124. K. Lu, "Making strong nanomaterials ductile with gradients," *Science* **345**, 1455-1456 (2014).
125. R. Valiev, "Materials science: nanomaterial advantage," *nature* **419**, 887-889 (2002).
126. C. Sun and H. Zhang, "Size-dependent elastic moduli of platelike nanomaterials," *Journal of Applied Physics* **93**, 1212-1218 (2003).
127. S. Cuenot, C. Frétigny, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten, "Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy," *Physical review B* **69**, 165410 (2004).
128. E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, "Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes," *Science* **277**, 1971-1975 (1997).
129. G. Wang and X. Li, "Size dependency of the elastic modulus of ZnO nanowires: Surface stress effect," *Applied Physics Letters* **91**, 231912 (2007).

130. C. N. R. Rao, A. Müller, and A. K. Cheetham, *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications* (John Wiley & Sons, 2006).
131. X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications," *Chemical reviews* **107**, 2891-2959 (2007).
132. V. Stone, B. Nowack, A. Baun, N. van den Brink, F. von der Kammer, M. Dusinska, R. Handy, S. Hankin, M. Hassellöv, and E. Joner, "Nanomaterials for environmental studies: classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterisation," *Science of the Total Environment* **408**, 1745-1754 (2010).
133. "Limpieza de superficies por plasma", retrieved <http://www.plasma-procesos.com>.
134. M. E. Williams, M. E. Williams, D. G. Baldwin, J. R. Rubin, A. Gerami, A. Gerami, A. Gerami, J. R. Rubin, M. E. Williams, and D. V. Lassiter, "MICROELECTRÓNICA Y SEMICONDUCTORES INDUSTRIAS MANUFACTURERAS."
135. "Depósito asistido por plasma (PECVD)", retrieved <http://www.grupoalava.com>.
136. D. Wouters and U. S. Schubert, "Nanolithography and Nanochemistry: Probe-Related Patterning Techniques and Chemical Modification for Nanometer-Sized Devices," *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 2480-2495 (2004).
137. J. Mullins, "Circuitos integrados" (2001), retrieved <http://www.creeses.cl>.
138. R. Pease, "Electron beam lithography," *Contemporary Physics* **22**, 265-290 (1981).
139. A. Heuberger, "X-ray lithography," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* **6**, 107-121 (1988).
140. F. Watt, A. Bettoli, J. Van Kan, E. Teo, and M. Breese, "Ion beam lithography and nanofabrication: a review," *International Journal of Nanoscience* **4**, 269-286 (2005).
141. A. A. Tseng, A. Notargiacomo, and T. Chen, "Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing*,

Measurement, and Phenomena **23**, 877-894 (2005).

142. N. a. nanomanufacturing, "De litografía paralela a reproducción continua roll to roll", retrieved <http://www.nanotypos.com>.

143. C. Lu and R. Lipson, "Interference lithography: a powerful tool for fabricating periodic structures," *Laser & Photonics Reviews* **4**, 568-580 (2010).

144. S. M. Yang, S. G. Jang, D. G. Choi, S. Kim, and H. K. Yu, "Nanomachining by colloidal lithography," *small* **2**, 458-475 (2006).

145. I. C. Santos, "Desarrollo de Nuevos Procesos de Fabricación de Nanoestructuras para Aplicaciones Ópticas Avanzadas basados en Litografía por Interferencia Láser," (Universidad Pública de Navarra, 2015).

146. G. R. Timilsina, L. Kurdgelashvili, and P. A. Narbel, "Solar energy: Markets, economics and policies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 449-465 (2012).

147. I. E. A. (IEA), " Solar Energy Perspectives," (2011).

148. D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "Solar energy converting apparatus," (Google Patents, 1957).

149. K. Burrows and V. Fthenakis, "Glass needs for a growing photovoltaics industry," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **132**, 455-459 (2015).

150. D. M. Powell, M. T. Winkler, H. Choi, C. B. Simmons, D. B. Needleman, and T. Buonassisi, "Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs," *Energy & Environmental Science* **5**, 5874-5883 (2012).

151. G. J. Jorgensen, S. Brunold, M. Koehl, P. Nostell, H. Oversloot, and A. Roos, "Durability testing of antireflection coatings for solar applications," in *SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation*, (International Society for Optics and Photonics, 1999), 66-76.

152. J. Deubener, G. Helsch, A. Moiseev, and H. Bornhöft, "Glasses for solar energy conversion systems," *Journal of the European Ceramic Society* **29**, 1203-1210 (2009).

153. M. Verita, F. Geotti-Bianchini, R. Falcone, G. Zangiacomi, A. Chabas, T. Lombardo, S. Daveau, P. Ausset, H. Cachier, and K. Oikonomou, "Analysis of self-cleaning and float glass: a comparative study of pollution on the glass surfaces under real life conditions," *Glass technology* **48**, 183-190 (2007).

154. N. Mellott, C. Durucan, C. Pantano, and M. Guglielmi, "Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: photocatalytic performance and chemical durability," *Thin Solid Films* **502**, 112-120 (2006).
155. W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta* **202**, 1-8 (1997).
156. "El efecto Loto y su uso en la industria", retrieved <http://www.plantarteentuoasis.com>.
157. J. Son, S. Kundu, L. K. Verma, M. Sahuja, A. J. Danner, C. S. Bhatia, and H. Yang, "A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **98**, 46-51 (2012).
158. S.-H. Lin, Y.-N. Wu, Y.-C. Lin, and Y.-M. Yang, "Design and fabrication of antireflective nanoparticulate thin films with superhydrophilic self-cleaning properties on glass substrate," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **42**, 852-859 (2011).
159. C. Yang, U. Tartaglino, and B. Persson, "Influence of surface roughness on superhydrophobicity," *Physical review letters* **97**, 116103 (2006).
160. X. Tian, T. Verho, and R. H. Ras, "Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications," *Science* **352**, 142-143 (2016).
161. L. K. Verma, M. Sahuja, J. Son, A. Danner, H. Yang, H. Zeng, and C. Bhatia, "Self-cleaning and antireflective packaging glass for solar modules," *Renewable Energy* **36**, 2489-2493 (2011).
162. M. L. Brongersma, Y. Cui, and S. Fan, "Light management for photovoltaics using high-index nanostructures," *Nature materials* **13**, 451-460 (2014).
163. A. Manz, N. Graber, and H. Widmer, "Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing," *Sensors and actuators B: Chemical* **1**, 244-248 (1990).
164. D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. Schueller, and G. M. Whitesides, "Rapid prototyping of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane)," *Analytical Chemistry-Washington CD-* **70**, 4974-4984 (1998).
165. M. L. Kovarik, D. M. Ornoff, A. T. Melvin, N. C. Dobes, Y. Wang, A. J. Dickinson, P. C. Gach, P. K. Shah, and N. L. Allbritton, "Micro total analysis systems: fundamental advances and applications in the laboratory, clinic, and

field," *Analytical chemistry* **85**, 451 (2013).

166. P. Neužil, C. Campos, C. Wong, J. Soon, J. Reboud, and A. Manz, "From chip-in-a-lab to lab-on-a-chip: towards a single handheld electronic system for multiple application-specific lab-on-a-chip (ASLOC)," *Lab on a Chip* **14**, 2168-2176 (2014).

167. K. Misiakos, S. E. Kakabakos, P. S. Petrou, and H. H. Ruf, "A monolithic silicon optoelectronic transducer as a real-time affinity biosensor," *Analytical chemistry* **76**, 1366-1373 (2004).

168. B. Y. Hin, R. Sethi, and C. Lowe, "Multi-analyte microelectronic biosensors," *Sensors and actuators B: Chemical* **1**, 550-554 (1990).

169. A. A. Yanik, M. Huang, O. Kamohara, A. Artar, T. W. Geisbert, J. H. Connor, and H. Altug, "An Optofluidic-nanoplasmonic biosensor for direct detection of live viruses from biological media," *Nano letters* **10**, 4962 (2010).

170. A. A. Yanik, M. Huang, A. Artar, T.-Y. Chang, and H. Altug, "Integrated nanoplasmonic-nanofluidic biosensors with targeted delivery of analytes," *Applied Physics Letters* **96**, 021101 (2010).

171. S. Zlatanovic, L. W. Mirkarimi, M. M. Sigalas, M. A. Bynum, E. Chow, K. M. Robotti, G. W. Burr, S. Esener, and A. Grot, "Photonic crystal microcavity sensor for ultracompact monitoring of reaction kinetics and protein concentration," *Sensors and actuators B: Chemical* **141**, 13-19 (2009).

172. D. Lübbbers and N. Opitz, "Die pCO₂-/pO₂-Optode: Eine neue p CO₂- bzw. pO₂-Meßsonde zur Messung des pCO₂ oder pO₂ von Gasen und Flüssigkeiten/The pCO₂-/pO₂-Optode: A New Probe for Measurement of pCO₂ or pO₂ in Fluids and Gases," *Zeitschrift Für Naturforschung C* **30**, 532-533 (1975).

173. O. S. Wolfbeis, *Fiber optic chemical sensors and biosensors* (CRC, 1991), Vol. 1.

174. A. Brecht and G. Gauglitz, "Optical probes and transducers," *Biosensors and Bioelectronics* **10**, 923-936 (1995).

175. G. Gauglitz, "Opto-Chemical and Opto-Immuno Sensors," *Sensors update* **1**, 1-48 (1996).

176. G. Boisdé and A. Harmer, *Chemical and biochemical sensing with optical fibers and waveguides* (Artech House Publishers, 1996).

177. C. Nylander, B. Liedberg, and T. Lind, "Gas detection by means of

- surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators* **3**, 79-88 (1982).
178. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sensors and Actuators B: Chemical* **54**, 3-15 (1999).
179. R. W. Wood, "On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum," *Proceedings of the Physical Society of London* **18**, 269 (1902).
180. E. Kretschmann and H. Raether, "Notizen: radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light," *Zeitschrift für Naturforschung A* **23**, 2135-2136 (1968).
181. A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Physik* **216**, 398-410 (1968).
182. A. M. Shrivastav and B. D. Gupta, "SPR and Molecular Imprinting-Based Fiber-Optic Melamine Sensor With High Sensitivity and Low Limit of Detection," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **22**, 172-178 (2016).
183. Y. Wang, C. Zhang, Y. Zhang, H. Fang, C. Min, S. Zhu, and X.-C. Yuan, "Investigation of phase SPR biosensor for efficient targeted drug screening with high sensitivity and stability," *Sensors and actuators B: Chemical* **209**, 313-322 (2015).
184. Z. Chen, L. Cui, X. Song, L. Yu, and J. Xiao, "High sensitivity plasmonic sensing based on Fano interference in a rectangular ring waveguide," *Optics Communications* **340**, 1-4 (2015).
185. N. Cennamo and L. Zeni, "Bio and chemical sensors based on surface plasmon resonance in a plastic optical fiber," in *Optical Sensors-New Developments and Practical Applications* (InTech, 2014).
186. B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong, "The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials," *Nature materials* **9**, 707-715 (2010).
187. F. López-Tejeira, R. Paniagua-Domínguez, and J. A. Sánchez-Gil, "High-performance nanosensors based on plasmonic Fano-like interference: probing refractive index with individual nanorice and nanobelts," *ACS Nano* **6**, 8989-8996 (2012).
188. D. Macdonald, A. Cuevas, M. J. Kerr, C. Samundsett, D. Ruby, S. Winderbaum, and A. Leo, "Texturing industrial multicrystalline silicon solar

cells," *Solar Energy* **76**, 277-283 (2004).

189. P. Panek, M. Lipiński, and J. Dutkiewicz, "Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells," *Journal of materials science* **40**, 1459-1463 (2005).

190. Y.-F. Huang, S. Chattopadhyay, Y.-J. Jen, C.-Y. Peng, T.-A. Liu, Y.-K. Hsu, C.-L. Pan, H.-C. Lo, C.-H. Hsu, and Y.-H. Chang, "Improved broadband and quasi-unidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures," *Nature nanotechnology* **2**, 770-774 (2007).

191. W. Zhou, M. Tao, L. Chen, and H. Yang, "Microstructured surface design for omnidirectional antireflection coatings on solar cells," *Journal of Applied Physics* **102**, 103105 (2007).

192. P. Lalanne and G. M. Morris, "Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light," *Nanotechnology* **8**, 53 (1997).

193. S. Faÿ, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, and A. Shah, "Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-induced morphological changes," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **86**, 385-397 (2005).

194. M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, and M. Wuttig, "The effect of front ZnO: Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells," *Journal of Applied Physics* **101**, 074903 (2007).

195. H. Tan, R. Santbergen, A. H. Smets, and M. Zeman, "Plasmonic light trapping in thin-film silicon solar cells with improved self-assembled silver nanoparticles," *Nano letters* **12**, 4070-4076 (2012).

196. S. Morawiec, M. J. Mendes, S. Mirabella, F. Simone, F. Priolo, and I. Crupi, "Self-assembled silver nanoparticles for plasmon-enhanced solar cell back reflectors: correlation between structural and optical properties," *Nanotechnology* **24**, 265601 (2013).

197. A. Bozzola, M. Liscidini, and L. C. Andreani, "Photonic light-trapping versus Lambertian limits in thin film silicon solar cells with 1D and 2D periodic patterns," *Optics express* **20**, A224-A244 (2012).

198. J. Buencuerpo, L. E. Munioz-Camuniez, M. L. Dotor, and P. A. Postigo, "Optical absorption enhancement in a hybrid system photonic crystal-thin substrate for photovoltaic applications," *Optics express* **20**, A452-A464 (2012).

199. Z. Yu, A. Raman, and S. Fan, "Fundamental limit of light trapping in grating structures," *Optics express* **18**, A366-A380 (2010).
200. I. Simonsen, "Optics of surface disordered systems," *The European Physical Journal Special Topics* **181**, 1-103 (2010).
201. S. Fahr, T. Kirchartz, C. Rockstuhl, and F. Lederer, "Approaching the Lambertian limit in randomly textured thin-film solar cells," *Optics express* **19**, A865-A874 (2011).
202. K. Jäger, M. Fischer, R. Van Swaaij, and M. Zeman, "A scattering model for nano-textured interfaces and its application in opto-electrical simulations of thin-film silicon solar cells," *Journal of Applied Physics* **111**, 083108 (2012).
203. P. Alivisatos, "The use of nanocrystals in biological detection," *Nature biotechnology* **22**, 47-52 (2004).
204. M. M. Orosco, C. Pacholski, G. M. Miskelly, and M. J. Sailor, "Protein-Coated Porous-Silicon Photonic Crystals for Amplified Optical Detection of Protease Activity," *Advanced materials* **18**, 1393-1396 (2006).
205. M. Lee and P. M. Fauchet, "Two-dimensional silicon photonic crystal based biosensing platform for protein detection," *Optics express* **15**, 4530-4535 (2007).
206. M. Li, F. He, Q. Liao, J. Liu, L. Xu, L. Jiang, Y. Song, S. Wang, and D. Zhu, "Ultrasensitive DNA detection using photonic crystals," *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 7258-7262 (2008).
207. Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography," *Annual Review of Materials Science* **28**, 153-184 (1998).
208. R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Industrial & Engineering Chemistry* **28**, 988-994 (1936).
209. A. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday Society* **40**, 546-551 (1944).
210. U. Fano, "Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts," *Physical Review* **124**, 1866-1878 (1961).
211. N. Verellen, F. López-Tejeira, R. Paniagua-Domínguez, D. Vercruyse, D. Denkova, L. Lagae, P. Van Dorpe, V. V. Moshchalkov, and J. A. Sánchez-Gil, "Mode parity-controlled Fano-and Lorentz-like line shapes arising in plasmonic nanorods," *Nano Letters* **14**, 2322-2329 (2014).

Capítulo 3

3 Métodos experimentales

3.1 Técnicas de fabricación

3.2. Técnicas de caracterización

3.3 Referencias

En este capítulo se hará una descripción de las técnicas y procedimientos utilizados en esta Tesis, comenzando por las distintas técnicas de micro y nanofabricación y finalizando con las diferentes técnicas de caracterización usadas tanto para las propiedades físicas como ópticas estudiadas a lo largo de esta Tesis.

3.1 Técnicas de fabricación

Para la fabricación de los materiales nanoestructurados se han desarrollado diversos procesos en función del material utilizado como sustrato y en vista a la aplicación que se le va a dar. A continuación se detallan las técnicas usadas para llevar a cabo la fabricación de estos materiales.

3.1.1 Evaporadora por bombardeo de electrones

La tecnología del alto vacío ha permitido desarrollar la técnica de evaporación de metales como oro, plata, cobre y aluminio entre otros, sobre diferentes substratos en una atmósfera de muy baja presión [1]. Las películas delgadas obtenidas mediante esta técnica, se pueden usar como materiales de recubrimiento y tienen múltiples usos en la industria y la investigación [2]. Esta técnica está basada en el calentamiento producido por el bombardeo de un haz de electrones de alta energía sobre el material a depositar. El haz de electrones es generado mediante un cañón de electrones, el cual utiliza la emisión termoiónica de electrones producida por un filamento incandescente (cátodo). Los electrones emitidos, en forma de corriente eléctrica, son acelerados hacia un ánodo mediante una diferencia de potencial muy elevada (kilovoltios). El ánodo puede ser el propio crisol o un disco perforado situado en sus proximidades (cañones auto - acelerados). A menudo se incluye un campo magnético para curvar la trayectoria de los electrones, situando el cañón de electrones por debajo de la línea de evaporación.

Debido a la posibilidad de focalización de los electrones es posible obtener un calentamiento muy localizado (puntual) sobre el material a evaporar, y con una alta densidad de potencia de evaporación (varios kW). Esto permite un control de la velocidad de evaporación, desde valores bajos hasta muy altos y, sobre todo, la posibilidad de depositar metales de alto punto de fusión como W, Ta, etc. El hecho de tener el crisol refrigerado evita problemas de contaminación producida por el calentamiento y la desgasificación de las paredes de la cámara de vacío. En la figura 3. 1 se da un esquema del equipo de evaporación por bombardeo de electrones utilizado en el laboratorio.

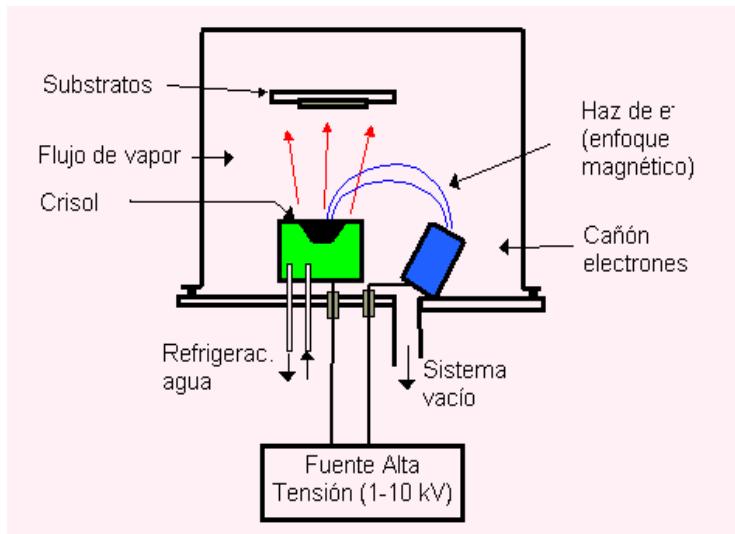


Figura 3. 1 Esquema de evaporadora por bombardeo de electrones.

En este trabajo, esta técnica ha sido utilizada para depositar películas delgadas de 20 nm de Au sobre vidrio. Para ello el vidrio se sitúa en una plataforma enfrentada perpendicularmente al blanco, de tal manera que el vapor incida sobre la muestra con un ángulo cercano a 90 °. En nuestro caso los valores de trabajo han sido: 8 kV, $3 \cdot 10^{-7}$ mbar, 45 mA, velocidad = 0.1 nm/s

3.1.2 Depósito químico en fase de vapor enriquecido por plasma (PECVD)

El PECVD usa energía eléctrica (radio-frecuencia) para generar un plasma en el cual la energía es transferida a una mezcla de gases. Este plasma transforma los gases en una mezcla de radicales reactivos, iones, átomos neutros y en otras especies excitadas. Estos átomos y radicales interaccionan con el sustrato y dependiendo de la naturaleza de estas interacciones, tanto un proceso de ataque como de depósito puede ocurrir en el sustrato [3]. Dado que la formación de las especies reactivas de la fase gas ocurre por colisión en la fase gas, el sustrato puede mantenerse a baja temperatura. Por lo tanto la formación de películas delgadas sobre un sustrato puede ser posible a bajas temperaturas, algo imposible con el proceso de CVD convencional lo que convierte esta técnica en una excelente alternativa para depositar una amplia variedad de películas delgadas a menor temperatura que la utilizada en reactores CVD sin perder la calidad de la película [4]. Por ejemplo, una película de SiO_x de alta calidad puede ser depositada a 300-350 °C mientras que

utilizando CVD la temperatura requerida sería de entre 650-850 °C para producir una película de calidad similar. Esta es la mayor ventaja del PECVD pero además permite la fabricación de películas con buena adhesión, baja densidad de agujeros, buena cobertura de escalones y alta uniformidad. La figura 3. 2 muestra un esquema del PECVD utilizado en el laboratorio.

En este trabajo, la técnica PECVD se ha utilizado para depositar películas delgadas de SiO_x sobre diferentes sustratos. Estas películas delgadas van a ser utilizadas como máscara dura para los posteriores ataques de grabado. Para ello se ha utilizado una mezcla de N₂O (1400 sccm) y SiH₄ (2%)/N₂ (400 sccm), una temperatura de 300°C y una velocidad de depósito = 30 nm/min.

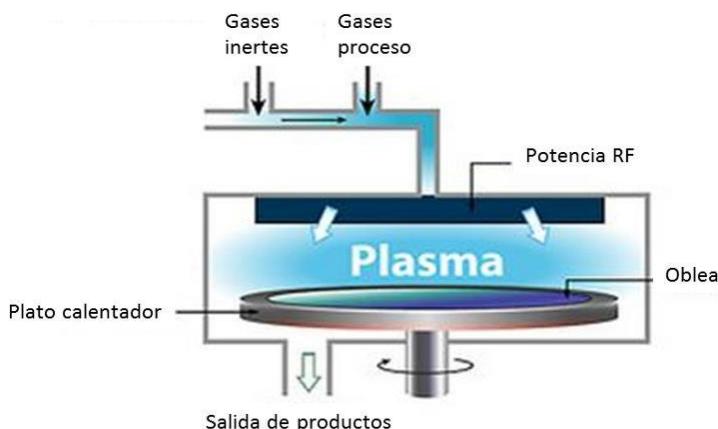


Figura 3. 2 Esquema de equipo PECVD.

3.1.3 Litografía blanda

Gran parte de la nanofabricación comercial tiene lugar en la industria de semiconductores. Esencialmente todos los circuitos integrados se fabrican mediante una combinación de litografía por haz de electrones (EBL), que genera información en forma de características sobre las fotomáscaras y fotolitografía, que reproduce esa información [5]. Estas técnicas son conocidas como las técnicas convencionales de nanofabricación y no es probable que sean reemplazadas en el futuro cercano. Sin embargo, son muchas las circunstancias fuera de la microelectrónica donde las técnicas convencionales son caras, no están disponibles o son imposibles de aplicar. Además, estos procesos de fabricación de la microelectrónica se limitan al modelado de materiales resistentes en sustratos planos y rígidos y son a menudo incompatibles con las tecnologías emergentes que implican materiales no

convencionales y blandos [6, 7]. Hay diversas áreas de la nanociencia que demandan nuevos enfoques para la nanofabricación como son las nuevas aplicaciones en química [8], biología [9], medicina [10], catálisis [11], plasmónica [12] y materiales para conversión y almacenamiento de energía [13] en las que el bajo coste y la adaptación a los recursos disponibles (como en investigación académica o dispositivos para escenarios de escasos recursos) es el gran objetivo. En este sentido, la litografía blanda representa una alternativa a las técnicas convencionales de nanofabricación. Esta técnica proporciona un método conveniente, efectivo y de bajo coste para la fabricación y desarrollo de micro- y nanofabricación [14, 15]. En la litografía blanda, un sello elastomérico con un patrón de estructuras en relieve en su superficie es usado para generar patrones y estructuras con tamaños desde 30 nm a 100 µm [14].

3.1.3.1 *Fabricación del sello*

Para la fabricación del sello se utilizan diferentes moldes con el patrón que se desea transferir al sustrato. Si estos moldes son de Si, será necesario funcionalizar la superficie con clorotrimetilsilano (TMCS). Para ello se añade una gota de TMCS sobre un vidrio de reloj situado al lado del molde y se cubren ambas con una placa Petri hasta que la gota de TMCS se evapora por completo. Una vez que tenemos preparados los moldes se cubren con polidimetilsiloxano (PDMS) comercial Sylgard 184 de Dow Corning hasta tener una capa de PDMS de alrededor de 5 mm. A continuación se introduce durante 50 minutos en un horno a 90°C. La figura 3. 3 muestra un sello de PDMS en el cual se ha utilizado como molde para su fabricación un DVD. Cuando el periodo del patrón que se va a imprimir es pequeño (menor de 400 nm) el PDMS no puede penetrar bien en los motivos del molde debido a su alta viscosidad. Por ello, para motivos de bajo periodo utilizaremos una fina capa de h-PDMS (hard-PDMS) de unos 40-50 µm soportado sobre la capa flexible de PDMS (5 mm). La preparación del h-PDMS consiste en mezclar en una vaso 1.7 g de vinil-PDMS-prepolímero, 9 µl de catalizador de platino (platinum diviniltretamethildisiloxano) y una gota de modulador (2,4,6,8- tetrametil-tetravinilciclotetrasiloxano) con una pipeta Pasteur de vidrio y agitar bien con la ayuda de una espátula. En otro vaso se pesan 0.5 g de agente curante (hidrosilano prepolímero) y con ayuda de una pipeta de plástico se añade a la otra mezcla agitando durante unos 30 s con la misma pipeta. A continuación con la misma pipeta se añade la mezcla sobre el molde intentando cubrir toda la superficie y se centrifuga a 5000 rpm durante 60 s. Una vez que se ha



Figura 3. 3 Imagen de un sello de PDMS fabricado usando como molde un DVD.

centrifugado la resina sobre el molde, se introduce en un horno a 90 °C durante 8 min tras los cuales se cubre rápidamente, antes de que se termine de curar, con PDMS y se introduce nuevamente en el horno a 90 °C durante 50 min.

3.1.3.2 Impresión del sello

La figura 3. 4 (a) muestra un esquema del proceso de impresión del sello. Para imprimir el sello en el sustrato deseado, se usa una resina formada por un 5 % de polimetilmetacrilato (PMMA) 996K en gamma-butirolactona (GBL). El proceso consiste en añadir con ayuda de una micropipeta, una gota de resina sobre el sustrato y colocar el sello de PDMS con el patrón que queremos imprimir sobre el sustrato con la resina. La cantidad de resina utilizada depende del tamaño de la muestra, por ejemplo, para una muestra de 1×1 cm utilizaremos 5 μl de resina. A continuación con dos portas de vidrio se hará un “sándwich” y con un clip sujetapapeles se sujetara el montaje y se consigue ejercer la presión necesaria para conseguir la impresión del sello. Por último, el montaje será introducido en un desecador y se hace vacío durante 3 h, para conseguir curar la resina mediante la eliminación del disolvente. En la figura 3. 4 (b) y (c) se muestra una imagen del montaje y del aspecto de la muestra tras el proceso respectivamente.

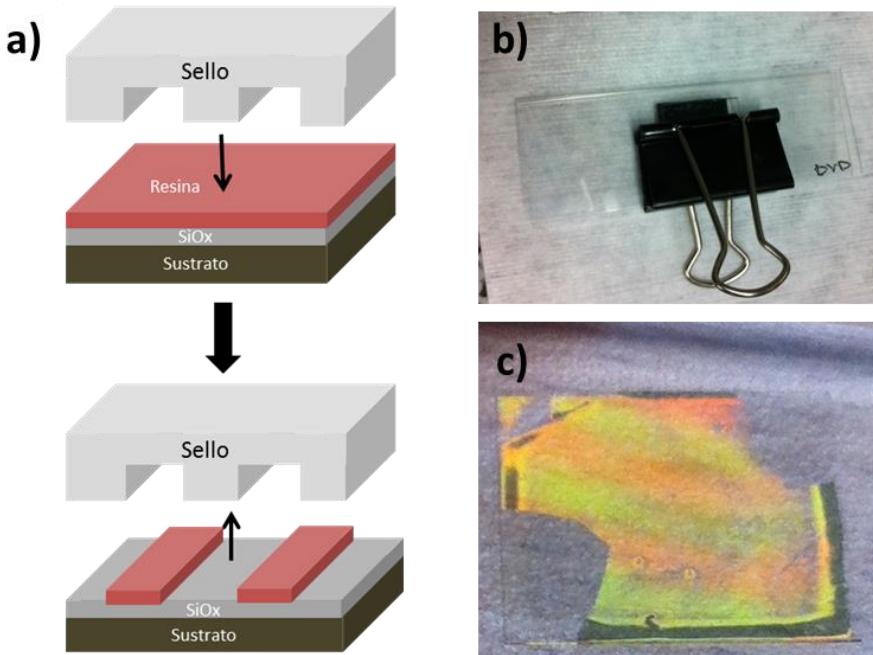


Figura 3. 4 a) Ilustración esquemática de la impresión de un sello mediante litografía blanda. b) Imagen del montaje experimental. c) Aspecto de muestra de Au tras el proceso de litografía blanda.

3.1.4 Litografía coloidal

La litografía coloidal resulta muy atractiva para su uso en la nanofabricación de superficies. Debido a la habilidad de las partículas coloidales para organizarse puede ser utilizado para producir estructuras más o menos ordenadas, con un gran número de motivos y cubriendo superficies extensas [16]. El control de las nanoestructuras es esencial en las actividades en curso para hacer superficies bioactivas funcionales [17]. Lo más común es utilizar disoluciones con nanoesferas de poliestireno (PS), de manera que se depositen sobre un sustrato y que sirvan de máscara para futuros ataques del sustrato, consiguiendo de esta manera estructuras sobre la superficie del sustrato. Variando la concentración y el tamaño de las nanoesferas es posible controlar la monocapa de nanoesferas depositada [16].

La litografía coloidal se lleva a cabo en dos etapas. La primera consiste en cubrir la superficie del sustrato con un polielectrolito, en este caso utilizaremos poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) al 2% [18], para ello con ayuda de una micropipeta se cubre la superficie del sustrato y a

continuación se centrifuga a 100 rpm durante 60 s, tras los cuales se limpia con agua Milli-Q para eliminar el polielectrolito sobrante. La segunda etapa consiste en cubrir la superficie del sustrato que ha sido cubierta con PDDA con la disolución que contiene las partículas de PS y de la misma manera que con el PDDA con ayuda de una micropipeta se recubre la superficie y se centrifuga a 100 rpm durante 60 s. Finalmente se introduce en un baño con agua desionizada para eliminar las partículas sobrantes.

3.1.5 Ataque por iones reactivos (RIE)

Es un proceso de grabado direccional mediante plasma, el cual permite eliminar material mediante bombardeo iónico. La principal ventaja de esta técnica es que el proceso se lleva a cabo en una cámara de vacío y da lugar a un grabado vertical. El grabado horizontal se reduce al mínimo con el fin de obtener esquinas limpias y precisas así como paredes verticales [19]. El plasma es producido en el sistema mediante la aplicación de un fuerte campo electromagnético de radiofrecuencia, generalmente de 13.56 MHz. El plasma da lugar a la formación de radicales libres de los gases que se encuentran en la cámara. El plato sobre el que se colocan las muestras está cargado negativamente y debido a una diferencia de voltaje los iones positivos se dirigen hacia el plato que contiene las muestras golpeándolas y produciendo el grabado. Las condiciones de grabado en un sistema RIE son ajustables en muchos niveles según el flujo de gas, la presión y los ajustes de potencia de la radiofrecuencia. La figura 3. 5 muestra un esquema del equipo de RIE utilizado en el laboratorio.

El equipo utilizado a lo largo de esta Tesis doctoral fue el Plasmalab 80 Plus RIE-ICP 65 de Oxford Instruments. Este equipo además cuenta con un plasma acoplado inductivamente (ICP). El ICP es un tipo de fuente de plasma en el que la energía es alimentada por corrientes eléctricas que se producen por inducción electromagnética, es decir, por campos magnéticos variables en el tiempo [20, 21]. El uso de este tipo de plasma acoplado consigue aumentar la densidad de iones dando lugar a una mayor selectividad y verticalidad entre otras ventajas [3]. A lo largo de este trabajo, esta técnica ha sido utilizada para el ataque de los diferentes materiales de trabajo. Cada ataque fue optimizado hasta conseguir el objetivo perseguido.

3.1.5.1 Ataque para SiO_x

Para el ataque de SiO_x se utilizará un plasma CHF₃ con los siguientes

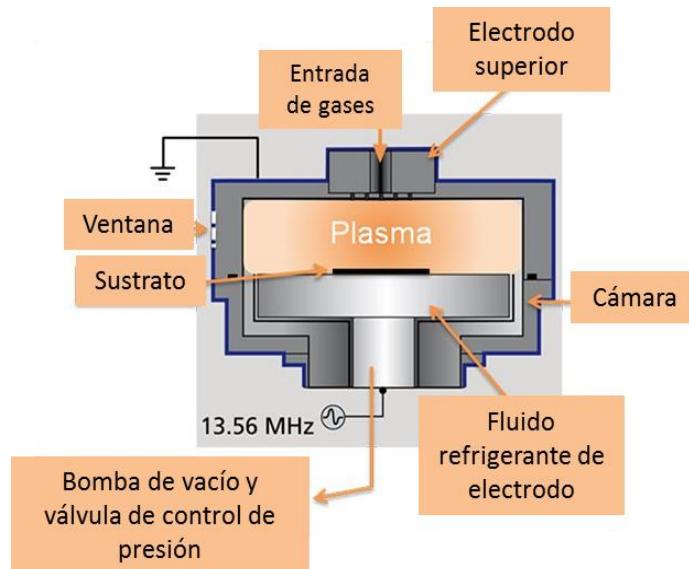


Figura 3. 5. Esquema equipo RIE.

parámetros: gas CHF₃, flujo 25.0 sccm, presión del plasma 20.0 mTorr, potencia de radiofrecuencia 200 W. La velocidad de ataque obtenida por calibración del plasma es de 10 nm/min.

3.1.5.2 Ataque para PMMA

Para el ataque de PMMA se utilizará un plasma de O₂ con los siguientes parámetros: gas O₂, flujo 10.0 sccm, presión del plasma 10 mTorr, potencia de radiofrecuencia 15 W, potencia ICP 200 W.

3.1.5.3 Ataque para Si

Para el ataque de Si se utilizará un plasma de SF₆ con los siguientes parámetros: gases SF₆ y O₂, flujo 12.0 sccm y 3 sccm respectivamente, presión del plasma 90 mTorr, la potencia de radiofrecuencia y su influencia en este ataque será estudiada en el Capítulo 4 de esta Tesis.

3.1.5.4 Ataque para Au

Para el ataque de Au se utilizará un plasma de Ar con los siguientes parámetros: gas Ar, flujo 25.0 sccm, presión del plasma 10 mTorr, potencia de radiofrecuencia 200 W y potencia de ICP 200 W. La velocidad de ataque obtenida por calibración del plasma es de 20 nm/min.

3.1.5.5 Ataque para vidrio

Para el ataque del vidrio se utilizará un plasma CHF₃ con los siguientes parámetros: gas CHF₃, flujo 25.0 sccm, presión del plasma 20.0 mTorr, potencia de radiofrecuencia 200 W. La velocidad de ataque obtenida por calibración del plasma es de 20 nm/min.

3.2 Técnicas de caracterización

El desarrollo de procesos de nanofabricación requiere de unas técnicas de caracterización sofisticadas las cuales son detalladas a continuación.

3.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra debe ser conductora o estar recubierta con una capa muy fina que le otorgue propiedades conductoras. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas

- Electrones retrodispersados: Son aquellos electrones de alta energía provenientes del haz primario que son dispersados hacia atrás al chocar elásticamente contra la muestra.
- Electrones secundarios: son aquellos electrones que son generados durante una ionización producida por otra radiación (primaria). Típicamente son electrones de baja energía (< 50 eV) provenientes de la capa electrónica más cercana al núcleo y de la cual han sido arrancados por procesos de choque inelástico del haz de electrones primarios.

Además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas, el microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos:

- Detector de electrones secundarios: (SEI – Secondary Electron Image) con los que obtenemos las imágenes de alta resolución.
- Detector de electrones retrodispersados: (BEI – Backscattered Electron Image) Con menor resolución de imagen pero mayor contraste para obtener

la topografía de la superficie.

– Detector de energía dispersiva: (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

El equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado en esta Tesis fue un FEI VEROIS 460 como el mostrado en la figura 3. 6.



Figura 3. 6 Imagen de microscopio electrónico de barrido FEI VEROIS 460.

3.2.2 Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)

La Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) se ha convertido en una herramienta básica de la nanotecnología desde 1986 [22]. Principalmente es utilizada para la caracterización de la morfología superficial con resolución nanométrica o incluso atómica. Esta técnica topográfica consiste en escanear la superficie de la muestra con una punta de tamaño nanométrico, situada en el ápice de una micropalanca, manteniendo una distancia fija punta-muestra. Para ello, en la mayoría de los equipos comerciales, un haz láser se refleja desde la palanca a un fotodiodo de cuatro segmentos. La topografía de la superficie se obtiene a partir de las variaciones de deflexión de la palanca, que combinadas con un sistema de retroalimentación y control, permiten

mantener una distancia constante de la superficie de la muestra a la punta. Estas variaciones verticales son detectadas por el fotodiodo utilizando la señal diferencial entre las partes superior e inferior del fotodiodo de cuatro segmentos, mientras que las variaciones laterales son detectadas por la diferencia entre las partes izquierda y derecha del fotodiodo (figura 3. 7).

El AFM puede funcionar en modo de contacto (estático) o en varios modos (dinámicos) en los que se hace vibrar la palanca. En el modo dinámico, la palanca es accionada para oscilar cerca de su frecuencia de resonancia fundamental. La amplitud de la oscilación, la fase y la frecuencia de resonancia varían por la interacción punta-superficie de la muestra; Las variaciones de la oscilación con respecto a la oscilación de referencia externa proporcionan información sobre diferentes propiedades de la muestra. En este trabajo se operó con la modulación de la amplitud [23] o modo “tapping”, aunque también puede operar con la modulación de la frecuencia [24] donde el sistema de retroalimentación mantiene constante la frecuencia de resonancia.

En el modo de amplitud un piezoelectrónico montado en el soporte de la palanca mueve la palanca para oscilar cerca de su frecuencia de resonancia. La amplitud de esta oscilación es usualmente de 10 a 100 nm. La amplitud de la oscilación disminuye a medida que la punta se acerca a la superficie de la muestra debido a las fuerzas de interacción (fuerzas de van der Waals, fuerzas

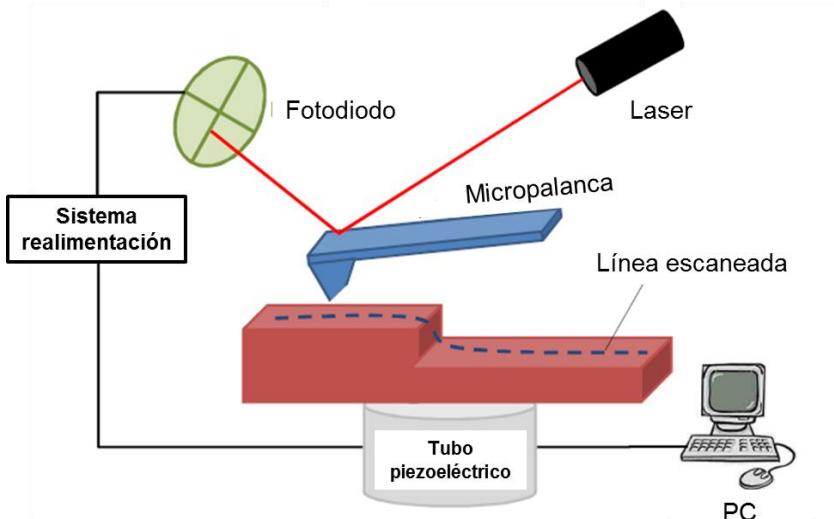


Figura 3. 7 Esquema de microscopio de fuerzas atómicas AFM.

electrostáticas, etc.) con la punta de la palanca. Otro tubo piezoeléctrico, en el que la muestra está montada o en el que el soporte de la punta está montado, cambia la distancia de la muestra a la punta para controlar la amplitud del punto de referencia cuando se escanea sobre la superficie de la muestra. Finalmente, se logra una medición de la morfología de las muestras mediante la obtención de imágenes de las variaciones piezoeléctricas de altura.

Las imágenes AFM de esta Tesis se realizaron en el microscopio VeecoTM Dimension ICON with Scan Asyst.

3.2.3 Elipsómetro

La elipsometría espectroscópica (SE) es una técnica de caracterización rápida, no destructiva y potente para la determinación de las constantes ópticas de los materiales. Comparada con otras técnicas para obtener información de las propiedades ópticas, la principal ventaja es que no requiere preparación de la muestra para realizar las medidas (contactos óhmicos, aceite de inmersión,...).

La SE se basa en el estudio de las variaciones para el estado de polarización de la luz reflejada de la muestra en comparación con la de la luz incidente [25, 26]. A partir de estas mediciones es posible obtener información del índice de refracción de un material teniendo en cuenta su grosor, rugosidad, anisotropía, etc.

Las medidas de elipsometría fueron llevadas a cabo con un M200FI J.A, Woollam co.TM como el que se muestra en la figura 3.8. Este elipsómetro permite la obtención de medidas de transmisión y reflexión en las polarizaciones r_p y r_s desde 200 hasta 1800 nm de longitud de onda y con ángulos de incidencia desde 0 a 75 °.

3.2.4 Esfera integradora

La esfera integradora es un elemento empleado en óptica para sumar todo el flujo radiante reflejado o radiado por una muestra sin importar la dirección hacia donde refleja o radia. Consiste en un cuerpo esférico con un interior hueco pintado de blanco, con pequeñas aberturas respecto de su tamaño. Las esferas pueden tener pocos cm de diámetro, cuando se las utiliza para medir

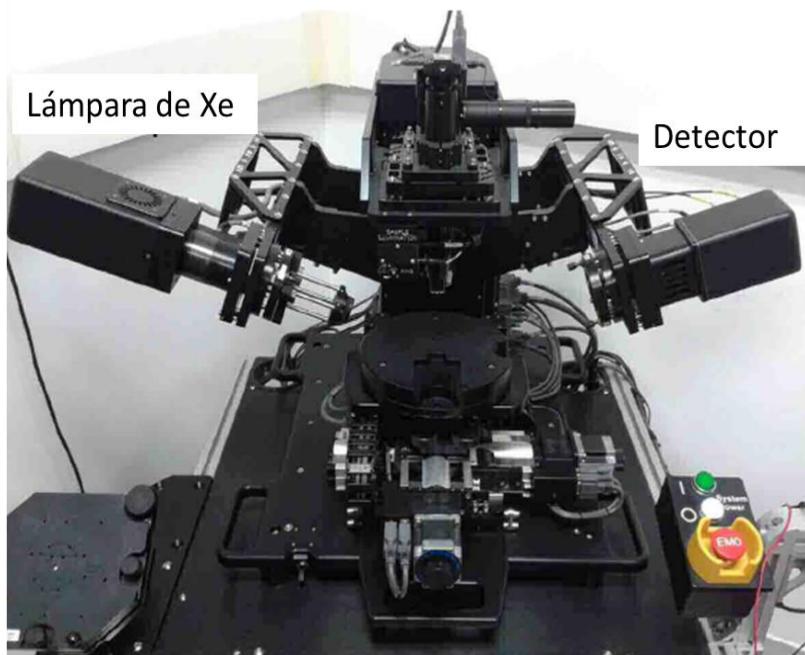


Figura 3. 8 Elipsómetro M200FI J.A, Woollam co™.

el factor de reflectancia de una muestra, o varios metros, cuando se la emplea para medir el flujo luminoso de lámparas o artefactos de iluminación [27, 28].

En este trabajo las medidas fueron llevadas a cabo por el servicio técnico del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC) utilizando el equipo Perkin Elmer Lambda 950, con esfera integradora y URA. Este espectrofotómetro trabaja en un intervalo de longitudes de onda entre 190-2600 nm y viene equipado con diferentes modos de medida: transmisión/absorción, esfera integradora para reflectancia difusa de 150 mm externa, por lo cual las muestras no necesitan trocearse y pueden analizarse muestras grandes, y el URA, dispositivo que permite medir reflectancia especular absoluta en un intervalo de ángulos de incidencia de 8 a 70°. Se pueden analizar todo tipo de muestras realizando espectros en los modos descritos y además determinar coloración, índice de blancura, emisión, transmisión luminosa, etc. La figura 3.9 muestra un esquema de la esfera integradora.

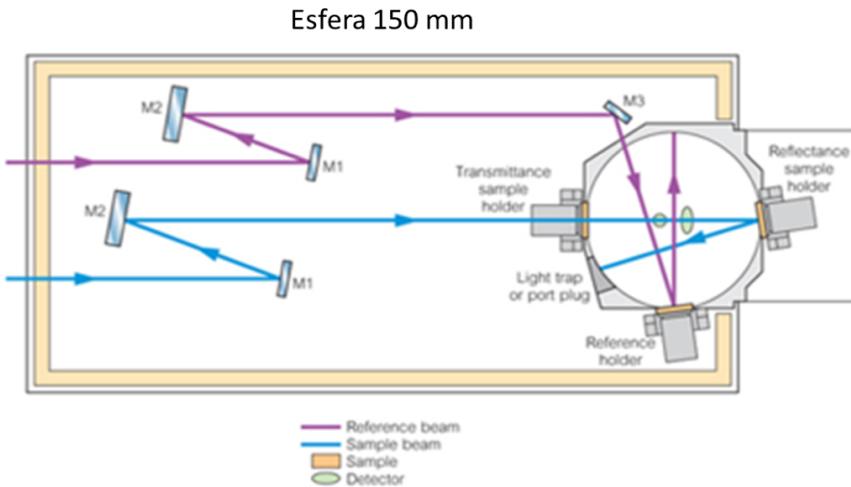


Figura 3.9 Esquema de la esfera integradora.

3.2.5 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90°, teniendo como resultado que el líquido moja la superficie. La variación de ángulo de contacto proporciona información de la hidrofobicidad o hidrofilicidad de la superficie del material con la que el líquido entra en contacto. Las superficies más hidrófilas suelen tener ángulos entre 0° y 30°. Mientras que si el ángulo de contacto es mayor que 90°, podemos considerar que se trata de una superficie hidrófoba [29].

En este trabajo las medidas de ángulo de contacto fueron llevadas a cabo por el servicio técnico del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSC) en un equipo EasyDrop standard de KRÜS. El equipo permite la medición del ángulo de contacto de líquidos y suspensiones sobre todo tipo de superficies, el cálculo de la tensión superficial de líquidos por el método de la gota y la determinación de la energía superficial de sólidos. El software del equipo permite aplicar diferentes modelos para la determinación de cada parámetro en función del intervalo de medida. Asimismo, dispone de una base de datos

con las propiedades principales de un gran número de líquidos para la determinación de la energía superficial.

3.2.6 Simulador solar

Un simulador solar o sol artificial es un dispositivo que proporciona una iluminación que se aproxima a la iluminación natural de la luz del sol. Este dispositivo proporciona una instalación de pruebas usado para células solares, pantallas solares, plásticos y otros materiales a nivel de laboratorio.

Las medidas realizadas en esta Tesis se llevaron a cabo en el Instituto de Energía Solar (IES) en el simulador solar mostrado en la figura 3. 10. La lámpara simula el espectro solar para AM1.5D (Air Mass – 1.5 atm (terrestre) – directo (sin dispersiones)). Las medidas fueron realizadas utilizando 4 contactos, dos para voltaje y dos para corriente (dos miden, dos inyectan). Se realizaron barridos de voltaje midiendo la corriente para obtener la curva I-V (intensidad-voltaje). De las curvas I-V extraemos V_{oc} (open-circuit voltage –voltaje cuando la corriente es cero), el I_{sc} (short-circuit current – corriente cuando el voltaje es cero) y FF (fill factor – ratio entre la máxima potencia de la célula solar entre el producto de V_{oc} y I_{sc} ; gráficamente es el porcentaje que tiene el cuadrilátero

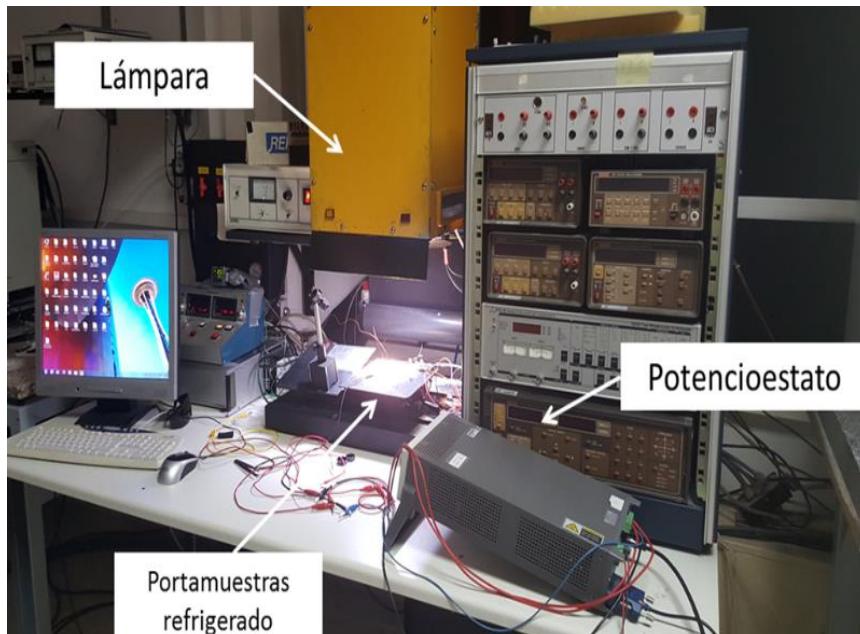


Figura 3. 10 Simulador solar IM1.5D.

de mayor área que se puede hacer dentro de la curva I-V con respecto al cuadrilátero que forma el productor $I_{sc} \times V_{oc}$). La eficiencia (η) es el cociente entre la energía generada ($I_{sc} \times V_{oc} \times FF$) y la energía que llega desde el sol, que es el producto de la potencia (G) de la lámpara (generalmente 1 sol = 1000 W/m²) y el área (figura 3. 11).

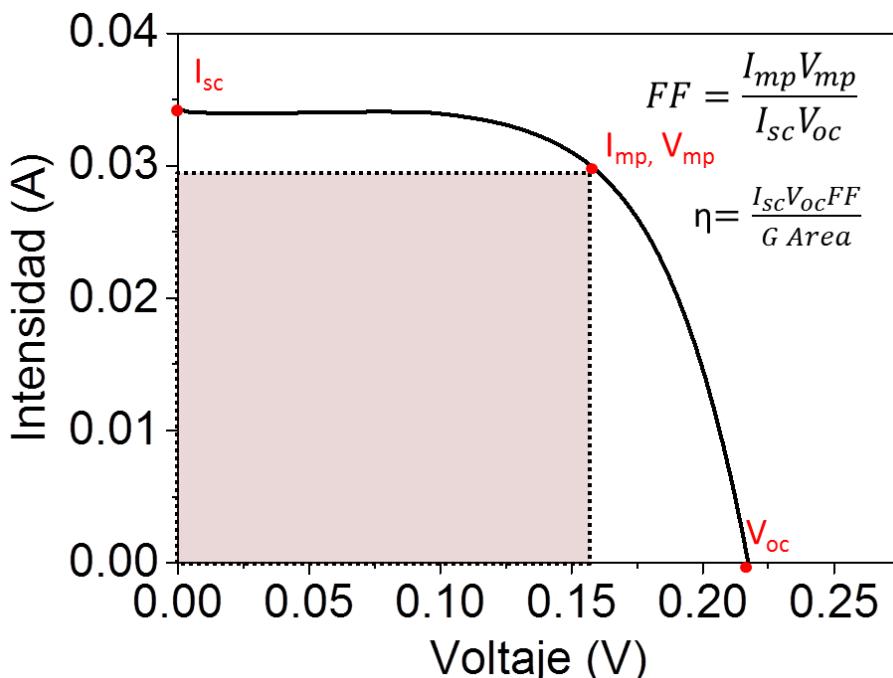


Figura 3. 11 Gráfico de la curva I-V. Se muestran los puntos de corriente de cortocircuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el punto de potencia máxima (V_{mp}, I_{mp}) y los cálculos necesarios para el cálculo de FF y η .

3.3 Referencias

1. A. Juárez, M. Hernández, R. Hernández, and R. Puente, "Un sistema ad hoc para la evaporación de metales," Laboratorio de Ciencias Aplicadas, Facultad de Ciencias UAP & Taller Mecánico IF-UNAM. *Superficies y Vació* **8**, 99-103 (1999).
2. L. E. Talavera and M. Fariás, *El vacío y sus aplicaciones* (SEP, Subsecretaría de Educación Superior e Investigación Científica, 1995).
3. "Oxford Instruments plc", retrieved <https://www.oxford-instruments.com/>.
4. M. Alayo, I. Pereyra, and M. Carreno, "Thick SiO x N y and SiO 2 films obtained by PECVD technique at low temperatures," *Thin Solid Films* **332**, 40-45 (1998).
5. C. G. Willson and B. J. Roman, "The future of lithography: SEMATECH Litho Forum 2008," *ACS Nano* **2**, 1323-1328 (2008).
6. E. Menard, M. A. Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D. J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon, and J. A. Rogers, "Micro-and nanopatterning techniques for organic electronic and optoelectronic systems," *Chemical Reviews* **107**, 1117-1160 (2007).
7. D. H. Kim and J. A. Rogers, "Stretchable electronics: materials strategies and devices," *Advanced Materials* **20**, 4887-4892 (2008).
8. M. Yun, N. V. Myung, R. P. Vasquez, C. Lee, E. Menke, and R. M. Penner, "Electrochemically grown wires for individually addressable sensor arrays," *Nano Letters* **4**, 419-422 (2004).
9. K. Ramanathan, M. A. Bangar, M. Yun, W. Chen, N. V. Myung, and A. Mulchandani, "Bioaffinity sensing using biologically functionalized conducting-polymer nanowire," *Journal of the American Chemical Society* **127**, 496-497 (2005).
10. S. E. Gratton, S. S. Williams, M. E. Napier, P. D. Pohlhaus, Z. Zhou, K. B. Wiles, B. W. Maynor, C. Shen, T. Olafsen, and E. T. Samulski, "The pursuit of a scalable nanofabrication platform for use in material and life science applications," *Accounts of Chemical Research* **41**, 1685-1695 (2008).
11. H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Bartea, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, and D. A. Dixon, "Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities," *Chemical Reviews* **101**, 953-996 (2001).

12. B. J. Wiley, D. J. Lipomi, J. Bao, F. Capasso, and G. M. Whitesides, "Fabrication of surface plasmon resonators by nanoskiving single-crystalline gold microplates," *Nano Letters* **8**, 3023-3028 (2008).
13. E. J. Moniz, *Nanotechnology for the energy challenge* (John Wiley & Sons, 2010).
14. Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography," *Annual Review of Materials Science* **28**, 153-184 (1998).
15. D. Lipomi, R. Martinez, L. Cademartiri, and G. Whitesides, "7.11: Soft Lithographic Approaches to Nanofabrication," *Polymimer Science a Comprehensive Referece* **10**, 211-231 (2012).
16. P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold, and B. Kasemo, "Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **214**, 23-36 (2003).
17. B. Kasemo, "Biological surface science," *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **3**, 451-459 (1998).
18. H. Y. Feng, F. Luo, D. Meneses-Rodríguez, G. Armelles, and A. Cebollada, "From disk to ring: Aspect ratio control of the magnetoplasmonic response in Au/Co/Au nanostructures fabricated by hole-mask colloidal lithography," *Applied Physics Letters* **106**, 083105 (2015).
19. H. Jansen, H. Gardeniers, M. de Boer, M. Elwenspoek, and J. Fluitman, "A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology," *Journal of Micromechanics and Microengineering* **6**, 14 (1996).
20. T. Standaert, M. Schaepkens, N. Rueger, P. Sebel, G. Oehrlein, and J. Cook, "High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16**, 239-249 (1998).
21. A. Montaser, *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (John Wiley & Sons, 1998).
22. G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
23. Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, "Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale," *Journal of Applied Physics* **61**, 4723-4729 (1987).

24. T. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity," *Journal of Applied Physics* **69**, 668-673 (1991).
25. M. Schubert, "Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems," *Physical Review B* **53**, 4265 (1996).
26. M. Schubert, T. E. Tiwald, and J. A. Woollam, "Explicit solutions for the optical properties of arbitrary magneto-optic materials in generalized ellipsometry," *Applied Optics* **38**, 177-187 (1999).
27. J. A. Jacquez and H. F. Kuppenheim, "Theory of the integrating sphere," *JOSA* **45**, 460-470 (1955).
28. D. G. Goebel, "Generalized integrating-sphere theory," *Applied Optics* **6**, 125-128 (1967).
29. K. L. Mittal, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Volume 6 (CRC Press, 2009).

Capítulo 4

4 Fabricación de bajo coste mediante litografía blanda de nanoestructuras de silicio en área extensa para superficies fotónicas hidrófobas e hidrófilas

4.1 Introducción

4.2 Proceso de fabricación

4.3 Resultados

4.4 Conclusiones

4.5 Referencias

4.1 Introducción

El concepto *lab-on-chip* el cual describe a sistemas de pequeño tamaño que integran elementos que permiten realizar diversas etapas de análisis químico en un mismo dispositivo surge en los años 90 en el grupo del Prof. Manz. [1]. Actualmente, la mayor parte de los sistemas *lab-on-chip* requieren de instrumentación externa voluminosa y cara, lo que limita su utilización fuera del laboratorio [2]. Por este motivo hay un gran interés en la obtención de estos sistemas mediante técnicas de bajo coste y que además sean autónomos, simples, robustos y fiables y que podrían ser usados en diferentes ámbitos de aplicación.

Dentro de estos sistemas *lab-on-chip*, los cristales fotónicos presentan un gran potencial para la detección óptica ya que ofrecen un fuerte confinamiento de la luz en volúmenes muy pequeños permitiendo las detección de diferentes especies en dimensiones nanométricas [3]. Sin embargo, para la aplicación de estos sistemas de detección basados en cristales fotónicos, hay dos problemas principales que deben ser resueltos: i) el coste de la fabricación de los cristales fotónicos, normalmente mediante técnicas de nanofabricación avanzada como litografía por haz de electrones, lo que limita su producción a nivel industrial y ii) el tamaño microscópico de estos dispositivos, ya que debido a su pequeño tamaño, es difícil el uso de los dispositivos como espectrómetros o detectores para la obtención de la respuesta del sensor.

Una solución a estos problemas podría ser el uso de técnicas litográficas de bajo coste y que a la vez permitieran la fabricación de áreas extensas. Esto permitiría que sus costes de producción fueran comercialmente competitivos y que al tratarse de dispositivos de tamaños manejables (cm^2), facilitaría el uso de técnicas de detección simples, lo que a la vez permitiría su uso fuera del laboratorio.

En este sentido la búsqueda de materiales que puedan ofrecer unas propiedades ópticas específicas para su aplicación en detección de analitos concretos en sistemas *lab-on-chip* de bajo coste y que además posean una superficie hidrófoba o hidrófila que puedan aportar resistencia a la corrosión o a la contaminación se ha convertido en los últimos años en un reto de la nanofabricación [4-6]. Este interés es principalmente debido, por un lado, a la capacidad de poder configurar a voluntad las propiedades ópticas de los

materiales dando lugar, por ejemplo, a un aumento de la eficiencia en células solares [4, 7-9], o a la obtención de espectros con resonancias de absorción de la luz a longitudes onda concretas, que puedan ser interesantes para la detección de ciertos analitos [10-13]. Y por otro lado, debido al interés del control de la propiedades de mojabilidad de una amplia variedad de superficies mediante la manipulación de sus propiedades físicas y /o químicas a nivel de la nanoscalas ya que son múltiples sus aplicaciones [14]. Superficies hidrófilas con ángulos de contacto de casi 0° han sido utilizadas con gran éxito como cobertura transparente antivaho y con propiedades de autolimpieza, mientras que superficies hidrofóbicas pueden evitar contaminación y erosión [4, 15, 16]. Tanto las propiedades de mojabilidad como las propiedades ópticas de los materiales, han demostrado una fuerte dependencia con la estructura superficial de los materiales. Modificaciones en las estructuras de una superficie a nivel nanométrico pueden ser usadas para controlar la distribución y propagación de la luz, lo que permite el desarrollo de una amplia gama de componentes ópticos [17] al igual que la modificación de la superficie mediante el uso de períodos específicos, la relación de aspecto y el material usado permite el ajuste de la mojabilidad desde un material hidrófilo a uno hidrófobo [5, 18]. Para la fabricación de materiales con superficies nanoestructuradas que puedan dotar al material de unas propiedades concretas, se suelen utilizar las técnicas principales de la nanofabricación: litografía por haz de electrones (e-beam lithography) [19] o litografía por haz de iones focalizados (FIB) [20]. Aunque el uso de estas técnicas supone la obtención de un grabado de alta calidad, el elevado coste que supone al proceso de fabricación junto con la limitación en el tamaño del área grabada, hace que la búsqueda de técnicas para la obtención de materiales nanoestructurados a precios competitivos y en grandes áreas se haya convertido en un tema de gran importancia, lo que queda patente en la gran cantidad de trabajos publicados sobre ello [21-24]. Dentro de este contexto, la litografía blanda (soft lithography) se presenta como una alternativa de bajo coste a la litografía convencional [25], y ha demostrado ser un método poderoso para generar grabados reproducibles con tamaños desde 30 nm a 100 µm [26] utilizando sellos elastoméricos fabricados habitualmente con polidimetilsiloxano (PDMS). Desafortunadamente, el bajo módulo de Young de este tipo de materiales (PDMS, h-PDMS, PTFE, etc.) limita la relación de aspecto de las nanoestructuras que pueden ser conseguidas utilizando este tipo de litografía [27]. Cuando la relación de aspecto es demasiado alta o

demasiado baja, las nanoestructuras del sello de PDMS tienden a deformarse y a producir defectos en el área grabada debido a la presión ejercida en el sello durante el proceso [26-28]. Esto hace que sea necesario un procesado posterior compuesto por varias etapas complejas hasta llegar a conseguir nanoestructuras en silicio (Si) con una relación de aspecto > 1 [29]. Esta etapa adicional aumenta el coste total del proceso y también su complejidad, disminuyendo así el control de la reproducibilidad. Para conseguir esta relación de aspecto mayor, se han desarrollado diversos métodos. Algunos de ellos usan una triple capa, una primera de resina donde se realiza la litografía blanda, por encima de una lámina delgada, típicamente de SiO_x . El patrón obtenido de la litografía es transferido a la que actuará de máscara dura para conseguir el patrón en una segunda capa gruesa de resina por debajo del SiO_x [28, 30], permitiendo obtener nanoestructuras con relación de aspecto mayor en la capa gruesa de resina y que posteriormente deberán ser transferidas mediante diferentes ataques al Si [25]. La transferencia del patrón al Si suele llevarse a cabo mediante ataque por plasma de iones. Éste ataque reactivo de iones (RIE), es un conocido método que permite conseguir nanoestructuras de Si con altas relaciones de aspecto usando una mezcla de diversos gases [28, 31-33]. Normalmente para la obtención de nanoestructuras con alta relación de aspecto se suelen utilizar procesos RIE complejos como RIE-profundo (DRIE) [34] o RIE con plasma acoplado inductivamente (ICP-RIE) [35] pero no están tan extendidos como el RIE convencional, como justificación de una premisa de un coste mínimo.

Por todo ello en este capítulo se ha desarrollado un proceso de fabricación para obtener nanoestructuras de Si de bajo coste y en área extensa basado en litografía blanda (sin la utilización de una segunda capa de resina), y dos ataques de plasma mediante RIE convencional. El estudio de las propiedades de mojabilidad demostró la posibilidad de adecuar la hidrofilicidad e hidrofobicidad de estos materiales simplemente variando la relación de aspecto en el proceso de fabricación. Además, estos materiales presentan una resonancia en el espectro de reflectividad en las longitudes de ondas entre 270 y 280 nm, lo que les hace adecuados para la detección de ciertos péptidos y aminoácidos que absorben a esa longitud de onda.

4.2 Proceso de fabricación

La figura 4. 1 (a) muestra el proceso de fabricación. Primero, una capa

delgada de SiO_x ~14 nm es depositada a 300 °C mediante un sistema de depósito químico en fase de vapor enriquecido por plasma (PECVD) sobre una oblea de Si de 3 pulgadas para hacer de máscara dura. A continuación, para la fabricación de los sellos elastoméricos se usaron los siguientes moldes: i) un disco versátil digital (DVD) con un grabado lineal de 775 nm de periodo, 400 nm de ancho de línea y 150 nm de profundidad. Para obtener el sello de DVD se utilizó una capa de unos 5 mm de Sylgar 184 PDMS (Down Corning Corp, MI). ii) un disco blu-ray (BR) con un grabado lineal de 325 nm de periodo, 200 nm de ancho de línea y 25 nm de profundidad. Para obtener el sello de BR se utilizó un composite formado por una capa dura de h-PMDs (de unos 30-40 μm de espesor) soportado sobre una capa flexible (unos 5 mm) de PDMS comercial Sylgard 184 PDMS [36] iii) Para la fabricación de nanoestructuras 2D (nanopilares) sobre Si se utilizó un molde con nanopilares de 150 nm de diámetro y un periodo de 400 nm de Si del que se obtuvo el molde de PDMS. Para transferir estos grabados sobre el sustrato de SiO_x/Si se utilizaron 5 μl de resina (5% PMMA 996k in gamma-butirolactona (GBL)) añadido con un micropipeta. La resina es cubierta con el sello de PDMS y presionada mediante una pinza sujeta papel entre dos portas de microscopio de vidrio. La resina es curada bajo vacío durante 3 horas. La figura 4. 1 (b) y (c) muestran las imágenes de AFM de las estructuras 1D obtenidas en el PMMA para las muestras fabricadas con DVD (DVD-PDMS) y las muestras fabricadas con Blu-ray (BR-hPDMS). La profundidad de las nanoestructuras obtenidas mediante el sello de DVD fue de 50 nm mientras que usando el sello de BR se obtuvo una profundidad de 14 nm. A continuación, tiene lugar el primer ataque RIE que consiste en la transferencia de las nanoestructuras de la resina a la capa delgada (14 nm) de SiO_x . Para ello se utilizaron las siguientes condiciones: CHF_3 25.0 sccm, presión de la cámara 20.0 mTorr, potencia RIE 50W, temperatura de la oblea 30 °C. El tiempo de ataque fue de 1 min. Este es un parámetro clave ya que si se atacara menos tiempo del necesario quedarían restos de SiO_x entre los nanohilos, que imposibilitaría el paso posterior. Por último, para transferir las nanoestructuras de la capa de SiO_x al Si se llevó a cabo un segundo ataque RIE con las siguientes condiciones: SF_6/O_2 12.0/3.0 sccm, presión de la cámara 90.0 mTorr, temperatura de la oblea 30°C, tiempo de ataque 1 min y se realizó un estudio de la influencia de la potencia RIE durante el ataque de SF_6/O_2 para la trasferencia de las nanoestructuras de la capa de SiO_x a la oblea de Si. Aumentando la potencia, se producen más

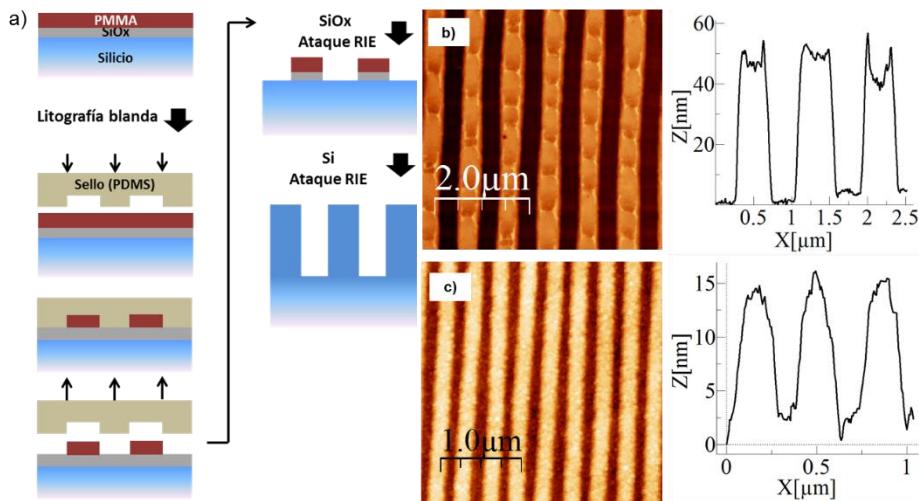


Figura 4. 1 a) Esquema del proceso de fabricación. b) imagen AFM de las nanoestructuras 1D obtenidas mediante litografía blanda usando un DVD como molde. c) Imagen AFM de las nanoestructuras 1D obtenidas mediante litografía blanda usando un BR como molde.

especies reactivas, lo que afecta a la velocidad de ataque, la anchura de línea y la rugosidad de los nanohilos.

4.3 Resultados

4.3.1 Caracterización superficial

4.3.1.1 Nanoestructuras 1D

La figura 4. 2 muestra las imágenes AFM de las nanoestructuras 1D obtenidas tras el ataque. Diez diferentes potencias fueron usadas desde 10 W hasta 100 W. Cada proceso fue llevado a cabo tres veces para verificar su reproducibilidad.

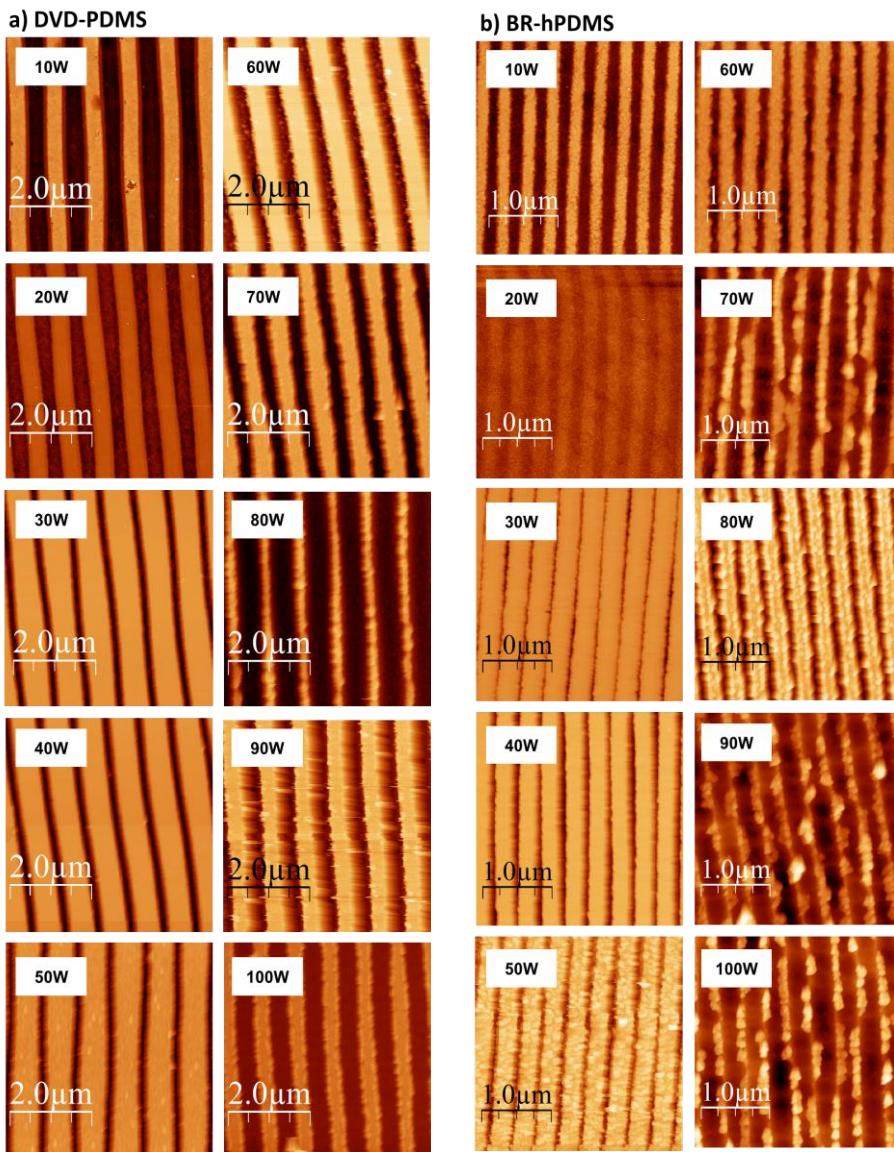


Figura 4.2 Imágenes AFM tras el ataque RIE con plasma SF_6/O_2 para diferentes potencia de RIE. Las imágenes de la izquierda corresponden a las muestras DVD-PDMS mientras que las imágenes de la derecha corresponden a las muestras BR-hPDMS.

Las tablas 4. 1 y 4. 2 muestran los resultados para las muestras DVD-PDMS y BR-hPDMS respectivamente. Los resultados mostrados son la media de los experimentos realizados para cada potencia.

Tabla 4.1 Resultados obtenidos en las muestras DVD-PDMS para las diferentes potencias RIE estudiadas.

Potencia (w)	Rugosidad (nm)	Ancho de línea (nm)	Profundidad (nm)	Selectividad SiO _x :Si	Relación de aspecto
10	2.1 ± 0.4	380 ± 0.2	26.5 ± 3.9	1.8 ± 0.82	0.07 ± 0.01
20	8 ± 4	440 ± 0.4	80 ± 5.7	5.7 ± 2.6	0.18 ± 0.08
30	24.5 ± 0.5	607 ± 0.2	275 ± 0.5	19.6 ± 4.5	0.45 ± 0.01
40	35 ± 10	615 ± 15	312 ± 19	22.2 ± 3.6	0.51 ± 0.15
50	40 ± 5	656 ± 0.6	403 ± 15.6	28.7 ± 6.6	0.61 ± 0.02
60	45 ± 15	478 ± 64	297 ± 21.9	21.2 ± 7.1	0.62 ± 0.03
70	57.5 ± 22.5	426 ± 8.1	460 ± 9.8	32.8 ± 8.5	1.08 ± 0.002
80	50 ± 5	368 ± 18	440 ± 41	31.4 ± 8.3	1.19 ± 0.09
90	87.5 ± 2.5	410 ± 82	432 ± 38	30.8 ± 7.1	1.05 ± 0.01
100	65 ± 2.5	368 ± 63	391 ± 59	27.9 ± 6.4	1.06 ± 0.01

Tabla 4. 2 Resultados obtenidos en las muestras BR-hPDMS para las diferentes potencias RIE estudiadas.

Potencia (w)	Rugosidad (nm)	Ancho de línea (nm)	Profundidad (nm)	Selectividad SiO _x :Si	Relación de aspecto
10	2.5 ± 0.5	172 ± 24	5.96 ± 2.29	0.42 ± 0.32	0.03 ± 0.01
20	2.5 ± 0.5	190 ± 13	2.52 ± 0.3	0.18 ± 0.04	0.01 ± 0.002
30	25.5 ± 5.5	299 ± 18	40 ± 0.5	2.85 ± 0.65	0.13 ± 0.01
40	60 ± 10	225 ± 55	62 ± 16.3	4.42 ± 0.6	0.27 ± 0.02
50	45 ± 5	269 ± 16	140 ± 6.8	10 ± 2.3	0.52 ± 0.02
60	53 ± 7	190 ± 36	236 ± 10.5	16.85 ± 3.8	1.24 ± 0.03
70	47.5 ± 2.5	142 ± 8	225 ± 26.3	16.07 ± 3.7	1.58 ± 0.02
80	55 ± 5	201 ± 29	266 ± 8.9	19 ± 5.4	1.32 ± 0.2
90	50 ± 5	119 ± 19	154 ± 37.2	11 ± 2.5	1.29 ± 0.1
100	53.5 ± 3.5	127 ± 24	204 ± 52.4	16.57 ± 3.3	1.61 ± 0.3

Una cuestión importante a analizar es la cantidad de rugosidad introducida por el proceso RIE. A partir de nuestros resultados (figura 4. 3), podemos concluir que existe un valor de potencia que actúa como umbral. Para potencias inferiores a 30 W, la rugosidad es casi insignificante (< 10 nm). Sin embargo, para valores más altos, la rugosidad aumenta alcanzando valores del mismo orden de magnitud que la profundidad real de las ranuras del grabado. En general, esperamos un valor de aproximadamente 50 nm para potencias mayores de 40 W, aunque se han observado valores mucho más altos. Estos valores podrían ser reducidos aumentando el flujo de O₂ en el ataque de plasma, pero también disminuiría la velocidad del proceso dando lugar a relaciones de aspecto menores.

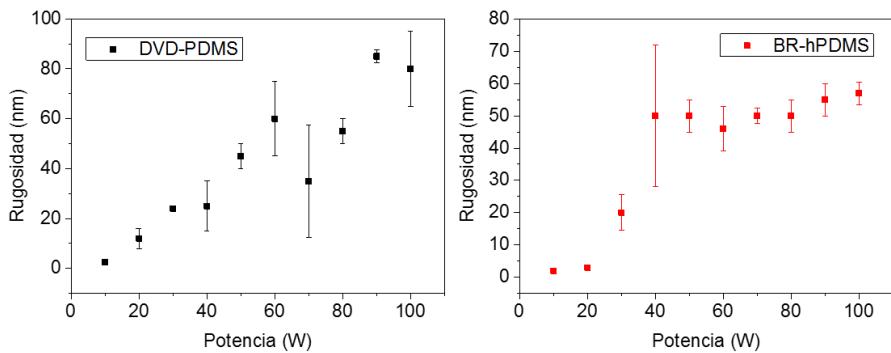


Figura 4. 3 Dependencia de la rugosidad superficial para las muestras DVD-PDMS y BR-hPDMS con la potencia RIE.

La figura 4. 4 muestra la influencia de la potencia RIE en el ancho de línea, la profundidad, la selectividad y la relación de aspecto en las nanoestructuras 1D para las muestras DVD-PDMS y las muestras BR-hPDMS. La figura 4. 4 (a) muestra un incremento en el ancho de línea (medido a mitad de altura) cuando la potencia es menor de 70 W para las muestras DVD-PDMS. Para potencias mayores el ancho de línea se mantiene con respecto al ancho original previo al proceso RIE. En el caso de las muestras BR-hPDMS, el cambio en el ancho de línea es menos abrupto. La obtención de estas líneas más anchas de lo esperado puede ser debido a que a bajas potencias, los iones presentes en el plasma, no adquieren la suficiente velocidad para golpear y arrancar el material, esto produce que el ataque no sea isótropo y no se obtengan paredes verticales. La figura 4. 4 (b) muestra la variación de la profundidad obtenida en las nanoestructuras 1D según la potencia utilizada. Conforme la potencia RIE aumenta, la profundidad de los nanohilos aumenta para ambos tipos de muestra. La máxima profundidad conseguida para las muestras DVD-PDMS fue 460 ± 9.8 nm a 70 W. Para la muestra BR-hPDMS la máxima profundidad fue 266 ± 8.9 nm a 80 W. A partir de estas potencias, la profundidad comienza a descender. Esto es atribuido a la desaparición de la película delgada de SiO_x . Una vez consumida esta película de sacrificio, los iones comienzan a atacar la parte superior de las nanoestructuras protegidas hasta ahora. Esto provoca que deje de aumentar la profundidad e incluso descienda al ser más rápido el ataque de los iones en la parte superior de las nanoestructuras que entre las líneas. Además las nanoestructuras obtenidas una vez consumida esta película de SiO_x muestran gran cantidad de defectos

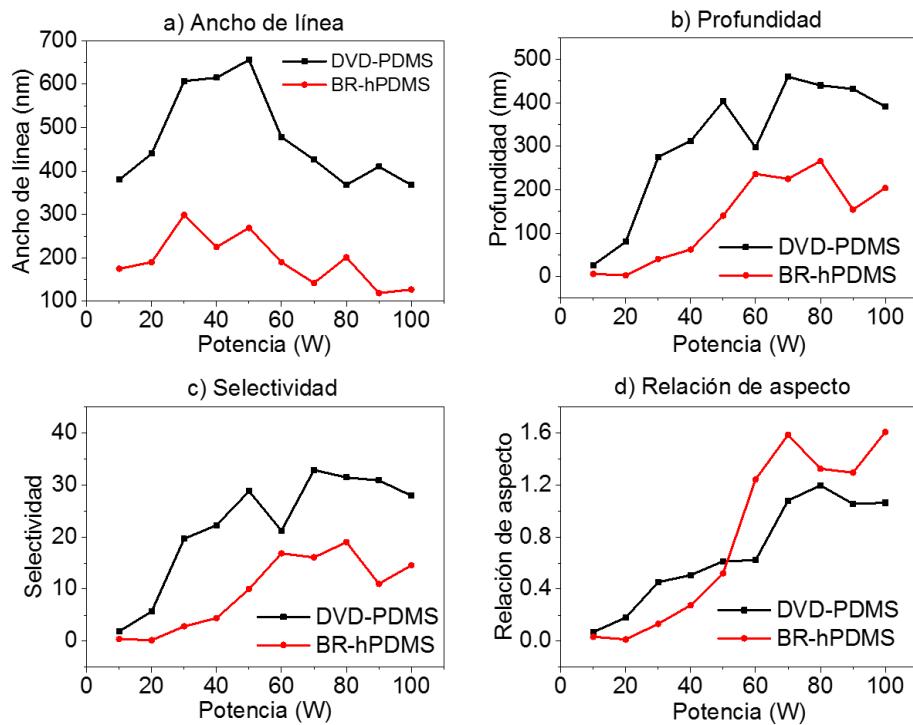


Figura 4.4 a) Variación del ancho de línea en función de la potencia RIE en el ataque de plasma SF_6/O_2 . b) Variación de la profundidad obtenida para los nanohilos en función de la potencia RIE. c) Variación de la selectividad ($SiO_x:Si$) en función de la potencia RIE. d) Relación de aspecto de los nanohilos obtenidos en función de la potencia RIE.

como se observa en las imágenes AFM de figura 4.2. La figura 4.4 (c) muestra la selectividad ($SiO_x:Si$) del ataque de SF_6/O_2 para los diferentes valores de potencia. La mayor selectividad obtenida para las muestras DVD-PDMS fue de 1:32.8 para 70 W. Para las muestras BR-hPDMS, la máxima selectividad conseguida fue 1:19 con 80 W. La figura 4.4 (d) muestra la relación de aspecto calculada como la profundidad de la línea entre el ancho de línea de las nanoestructuras 1D. Para las muestras DVD-PDMS, la mayor relación de aspecto fue 1.19 ± 0.09 obtenida con 80 W mientras que para las muestras BR-hPDMS la mayor relación de aspecto fue de 1.58 ± 0.02 a 70 W. Por lo que este proceso de bajo coste nos ha permitido la obtención de nanoestructuras 1D con relaciones de aspecto mayores que 1.

4.3.1.2 Nanoestructuras 2D

Se estudiaron cinco potencias RIE diferentes para la transferencia de los nanopilares al Si. En este caso el experimento fue llevado a cabo una única vez. La figura 4. 5 muestra una imagen SEM de los nanopilares obtenidos. En estas imágenes se observa una variación del diámetro obtenido en los nanopilares, esto puede ser debido a una presión desuniforme en el proceso de litografía blanda o a defectos en la fabricación del molde de PDMS. Esto pone de manifiesto la importancia de llevar a cabo correctamente cada paso del proceso, ya que el mínimo error en una de las etapas del proceso de fabricación puede dar lugar a la aparición de defectos en las nanoestructuras finales. Por otra parte, el perfil de las nanoestructuras muestra que al comienzo del ataque se obtienen nanopilares con un diámetro y a continuación este diámetro se amplia. Esto puede ser debido a la creación de residuos y a acumulaciones de carga en puntos de la superficie que atraigan a los iones hacia esas zonas variando las condiciones de la cámara previas al

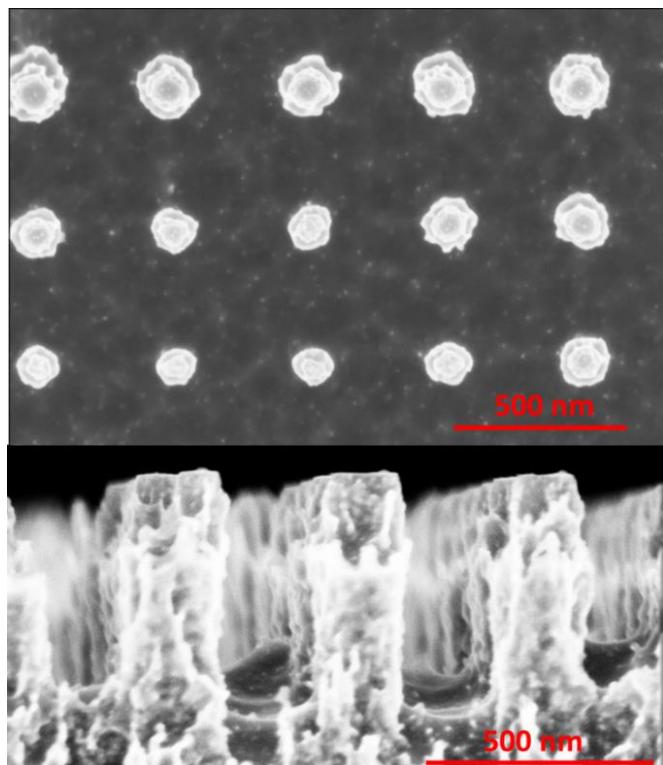


Figura 4. 5 Imágenes SEM de nanopilares fabricados utilizando 70 W de potencia.

ataque y dando lugar a estas desigualdades en el ataque. Esto podría ser evitado sustituyendo el ataque de un minuto por varios ataques cortos, por ejemplo, 5 ataques de 20 s cada uno, recuperando entre cada uno las condiciones previas al ataque, es decir, evacuando los residuos y evitando la acumulación de carga.

La figura 4. 6 muestra la representación gráfica de los resultados obtenidos en la caracterización superficial de los nanopilares obtenidos para las cuatro potencias estudiadas (60, 70, 80, 90 y 100 W). Los valores exactos son mostrados en la tabla 4. 3.

La figura 4. 6 (a) muestra la relación entre la profundidad y la potencia RIE. Se observa como la máxima profundidad de 535 nm es obtenida para una potencia de 70 W. A partir de este valor, al igual que ocurre en las

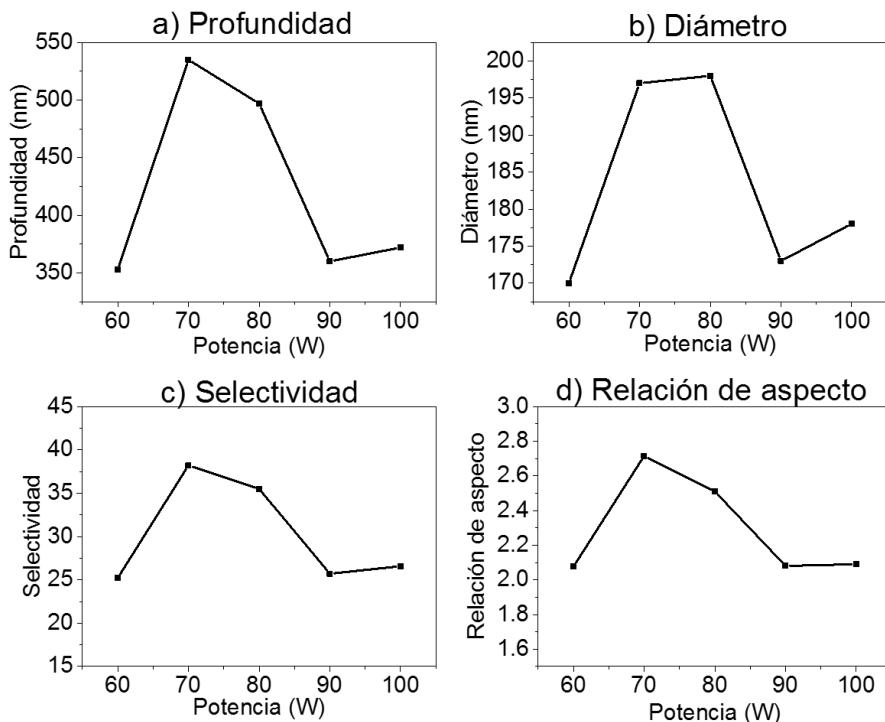


Figura 4. 6 a) Variación de la profundidad en función de la potencia RIE en el ataque con SF_6/O_2 para nanopilares. b) Variación del diámetro de los nanopilares en función de la potencia RIE. c) Variación de la selectividad $SiO_x:Si$ en función de la potencia RIE. d) Relación de aspecto de los nanopilares en función de la potencia RIE.

nanoestructuras 1D, la profundidad deja de aumentar y comienza a disminuir. Esto se debe al consumo de la película delgada de SiO_x. Al desaparecer esta máscara dura, los iones del plasma comienzan a golpear la parte superior de las nanoestructuras protegidas hasta ahora. Para los iones es más fácil golpear esta parte superior que introducirse entre las nanoestructuras. Esto da lugar a un ataque más rápido en la parte superior que en la parte inferior. La figura 4. 6 (b) muestra un incremento del diámetro de los nanopilares cuando las potencias utilizadas son de 70 y 80 W, esto puede ser atribuido a la acumulación de carga produciendo una variación de la velocidad de ataque. La mayor selectividad SiO_x:Si fue 1:38.2 a 70 W (figura 4. 6 (c)). Por último la figura 4. 6 (d) muestra la relación de aspecto de las nanoestructuras fabricadas calculada como la profundidad entre el diámetro de los nanopilares. La mayor relación de aspecto obtenida fue de 2.71 para una potencia de 70 W, mostrando ser un proceso óptimo para la fabricación de nanoestructuras 2D en Si, de bajo coste y en área extensa.

Tabla 4. 3 Resultados obtenidos en la fabricación de nanopilares para las diferentes potencias RIE.

Potencia (w)	Diámetro (nm)	Profundidad (nm)	Selectividad SiO _x :Si	Relación de aspecto
60	170	353	25.5	2.07
70	197	535	38.2	2.71
80	198	497	35.5	2.51
90	173	360	25.7	2.08
100	178	372	26.5	2.09

4.3.2 Mojabilidad

Se han estudiado las propiedades hidrófobas e hidrófilas de las nanoestructuras 1D de Si fabricadas con el proceso desarrollado en este capítulo para el estudio de la influencia de la relación de aspecto en las condiciones de autolimpieza de este sustrato.

Hay dos modelos principales que intentan explicar la mojabilidad de las superficies texturizadas (figura 4. 7). El modelo Wenzel [37] que describe como

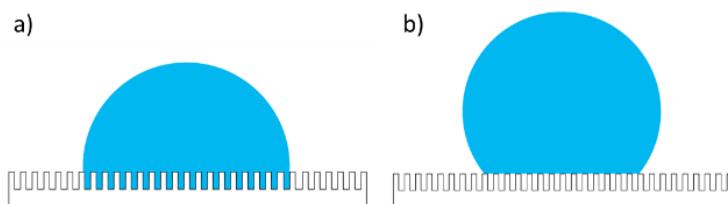


Figura 4. 7 a) Modelo Wenzel. **b)** Modelo Cassie-Baxter

las gotas mojan completamente la superficie texturizada y el modelo Cassie-Baxter [38] que describe como las gotas de agua residen parcialmente en la textura sólida y parte en unas bolsas de aire atrapadas dentro de la textura microscópica de la superficie. El estado Cassie-Baxter sería el deseado para la obtención de superficies con condiciones de autolimpieza, haciendo al material impermeable y por lo tanto dando lugar a gotas que rueden por la superficie de un plano inclinado, asemejando el efecto loto.

Altas relaciones de aspecto ($>>1$), la densidad, la escala de longitud geométrica y la topografía de la textura superficial, desempeñan papeles fundamentales en la creación de superficies hidrófobas que presenten interfaces robustos de Cassie-Baxter y que puedan resistir el mojado [39-41]. Diversos estudios han demostrado que patrones de nanoestructuras con alta densidad muestran una hidrofobicidad con una fuerte resistencia frente a la transición al estado Wenzel [5, 40, 42].

Para el estudio de las propiedades de mojabilidad de las nanoestructuras 1D de Si fabricadas nos basaremos en la medida del ángulo de contacto. Para ello una gota de agua de $0.5 \mu\text{l}$ es depositada sobre la superficie de las muestras tal como se ve en las figuras 4. 8 (a) y (b). La figura 4. 8 (c) muestra el ángulo de contacto obtenido para cada potencia RIE utilizada. En el caso de las muestras DVD-PDMS el mayor ángulo de contacto obtenido fue de 96.2° cuando se utiliza una potencia RIE de 30 W , y el menor ángulo de contacto obtenido fue de 8.1° con una potencia de 50 W . En el caso de las muestras BR-hPDMS el mayor ángulo obtenido fue de 36.1° con una potencia de 100 W mientras que el menor fue de 10.5° utilizando 50 W . Se puede observar como las muestras DVD-PDMS presenta una mayor hidrofobicidad cuando se usan potencias bajas ($< 50 \text{ W}$) mientras que para las muestras BR-hPDMS es cuando se usan potencias alta ($> 70 \text{ W}$) cuando se obtienen muestras más hidrofóbicas. Sin embargo, en ambos casos cuando se usa una potencia de

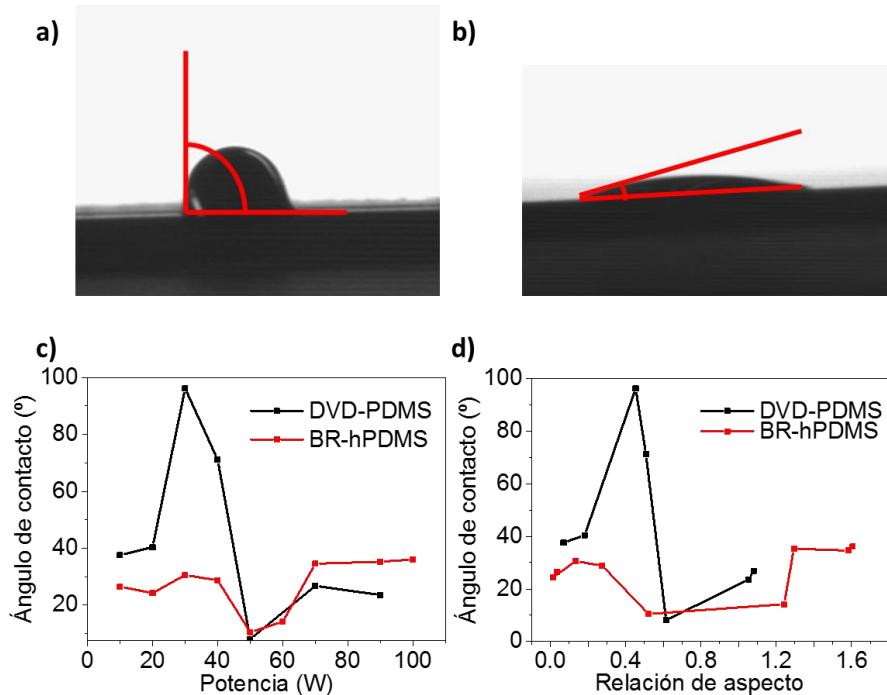


Figura 4.8 a) Imagen del ángulo de contacto de una gota de 0.5 μl de agua sobre la muestra DVD-PDMS fabricada utilizando 30 W de potencia RIE. b) Imagen del ángulo de contacto de la muestra DVD-PDMS fabricada utilizando 50 W de potencia RIE. c) Variación del ángulo de contacto en función de la potencia RIE utilizada. d) Variación del ángulo de contacto en función de la relación de aspecto.

50 W obtenemos muestras altamente hidrófilas. En la figura 4.8 (d) se muestra la influencia de la relación de aspecto con el ángulo de contacto. En las muestras DVD-PDMS obtenemos la mayor hidrofobicidad para una relación de aspecto de 0.45 y en las muestras BR-hPDMS con una relación de aspecto de 1.6.

Para discernir el estado de mojabilidad en el que se encuentran la muestra fabricadas (Wenzel, Cassie-Baxter o en estado de transición entre los dos) se calculó el ángulo crítico (θ_{cri}) que separa un estado de otro. El ángulo crítico fue calculado usando la siguiente ecuación: $\cos\theta_{cri} = \frac{f-1}{r-f}$ donde f es la fracción de la interfase sólido/líquido y r es el factor de rugosidad. El factor de rugosidad es definido como la superficie actual entre la superficie geométrica. Lo cual es una medida de como una superficie rugosa afecta a una superficie homogénea. El factor de rugosidad se puede obtener desde los parámetros

geométricos obtenidos en los perfiles de las medidas de AFM. Las tablas 4. 4 y 4. 5 muestran el ángulo crítico obtenido para las muestras DVD-PDMS y BR-hPDMS respectivamente y las dimensiones geométricas (figura 4. 9) usadas para su cálculo.

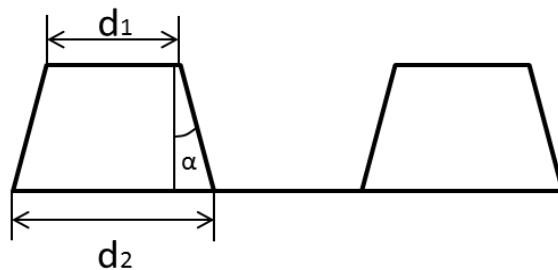


Figura 4. 9 Esquema de las dimensiones geométricas usadas para el cálculo de estado de mojabilidad y del ángulo crítico.

Tabla 4. 4 Dimensiones de muestras DVD-PDMS.

Potencia (W)	α ($^{\circ}$)	d_1	d_2	r	f	Θ_{cri}
100	11.9	240	473	2.84	-	-
90	19.81	310	711	2.94	0.51	101
80	12.96	300	593	3.06	-	-
70	14.81	368	700	3.09	0.48	100
60	14.6	293	740	2.34	-	-
50	34.99	289	652	2.81	0.54	101
40	29.44	464	622	2.49	0.39	106
30	62.7	450	755	2.24	0.35	109
20	87.25	415	657	1.44	0.75	111
10	80.72	388	644	1.35	0.79	111

Tabla 4. 5 Dimensiones de muestras BR-hPDMS.

Potencia (W)	α ($^{\circ}$)	d_1	d_2	r	f	θ_{cri}
100	11.9	71	151	3.09	0.46	101
90	19.81	50	161	2.66	0.52	102
80	12.96	108	245	4.41	-	-
70	14.81	63	182	3.56	0.42	100
60	14.6	179	302	3.64	0.44	99
50	34.99	197	295	1.75	0.75	104
40	29.44	152	267	2.09	0.63	104
30	62.7	187	342	1.61	0.55	114
20	87.25	157	262	1.32	0.85	107
10	80.72	138	211	1.23	0.88	109

El modelo Wenzel solo es válido entre el θ_{cri} y $\pi/2$. Si comparamos nuestros resultados experimentales de ángulo de contacto con el θ_{cri} (figura 4. 10) podemos confirmar que nuestras muestras se encuentran en el estado Wenzel.

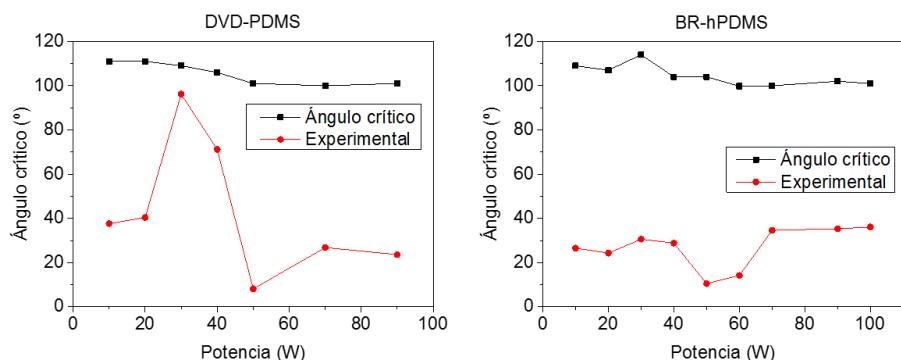


Figura 4. 10 Ángulo crítico y ángulo experimental frente a la potencia RIE utilizada para las muestras DVD-PDMS y BR-hPDMS.

El modelo de Wenzel describe un régimen de mojado homogéneo y es definido por la siguiente ecuación para el ángulo de contacto en una superficie rugosa: $\cos \theta^* = r \cos \theta$, donde $\cos \theta^*$ es el Ángulo de contacto aparente que corresponde al estado de equilibrio y r es el factor de rugosidad. El θ es el ángulo de contacto de Young definido para una superficie ideal, en este caso el ángulo de contacto de una gota sobre una superficie lisa de Si, este ángulo tiene un valor de 20 °.

La Tabla 4. 6 muestra los ángulos de contacto experimentales y de Wenzel obtenidos para las muestras DVD-PDMS y BR-hPDMS.

Tabla 4. 6 Ángulos de contacto Wenzel y experimentales

Potencia (w)	Wenzel model (°)		Experimental (°)	
	DVD-PDMS	BR-hPDMS	DVD-PDMS	BR-hPDMS
100	70.97	72.54	-	36.1
90	71.63	70.12	23.6	35.3
80	72.36	77.87	-	-
70	72.54	74.87	26.8	34.6
60	67	75.28	-	14.2
50	70.73	58.06	8.1	10.5
40	68.1	63.89	71.2	28.8
30	65.79	55.24	96.2	30.6
20	49.8	43.36	40.4	24.3
10	46.52	41.41	37.6	26.5

La figura 4. 11 muestra la representación gráfica de los ángulos de Wenzel calculados junto con los ángulos de contacto obtenidos experimentalmente para las muestras DVD-PDMS y BR-hPDMS. Se puede observar como en el caso de las muestras DVD-PDMS hay algunos puntos que coinciden bien con el ángulo de Wenzel (10 ,20 y 40W) mientras que el resto difieren más de lo esperado. Hay que tener en cuenta que el ángulo de Wenzel está calculado

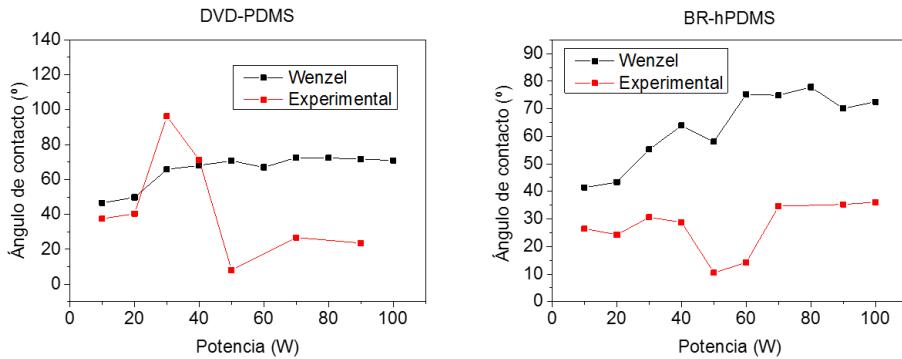


Figura 4. 11 Ángulos de contacto Wenzel y experimentales.

suponiendo superficies ideales, sin tener en cuenta los defectos de fabricación. En el caso de las muestras BR-hPDMS aunque los ángulos experimentales son más bajos que los ángulos de Wenzel calculados sí que se observa que siguen la misma tendencia.

El encontrarnos en este estado de Wenzel indica que a pesar de haber conseguido aumentar el ángulo de contacto de la superficie de Si mediante su nanoestructuración, no llegamos a obtener el efecto loto deseado que nos proporcionaría la capacidad de autolimpieza buscada. El alcance del estado Cassie-Baxter, podría ser logrado con nanoestructuras de mayor relación de aspecto o mediante variación de la configuración de las nanoestructuras.

4.3.3 Medidas ópticas

Se realizaron medidas de reflectividad de las nanoestructuras 1D de Si en las polarizaciones s y p. Las figuras 3. 10(a) y (b) muestran la reflectividad en la polarización s para las muestras DVD-PDMS y BR-hPDMS (la polarización p muestra menor intensidad para ambos tipos de muestras). Las medidas fueron realizadas usando un elipsómetro UV-visible (J.A Woolam M-2000FI) y fueron tomadas con un ángulo de 45 °. Las figuras 3. 10(c) y (d) muestran las simulaciones ópticas desarrolladas para la reflectividad de la superficie con nanoestructuras 1D. La reflectividad de los diferentes patrones de difracciones han sido simulados mediante el método Fourier Modal [43]. Cada estructura es definida por un periodo, un factor de relleno o ancho de línea y profundidad de la ranura de acuerdo a los valores de las tablas 4.1 y 4.2. El índice de refracción del Si fue obtenido de Green and Keevers [44].

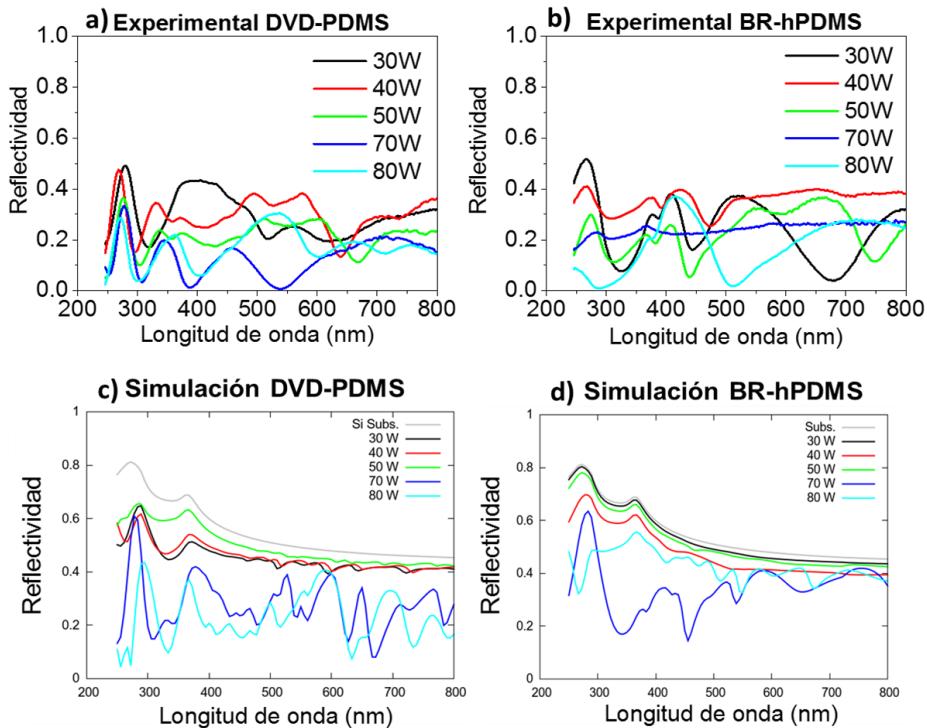


Figura 4.12 a) Reflectividad experimental muestras DVD-PDMS. b) Reflectividad experimental muestras BR-hPDMS. c) Reflectividad teórica muestras DVD-PDMS. d) Reflectividad teórica muestras BR-hPDMS. c)-d) Gáficas cedidas por cortesía del Dr. José M. Llorens.

Para ambos tipos de muestra obtenemos altas oscilaciones en la reflectividad con valores máximos que rondan el 50 % de reflectividad. Tanto en las simulaciones como en los espectros experimentales se muestra un pico en la reflectividad a 280 nm, la cual es una longitud de onda muy característica para la detección y cuantificación de péptidos y aminoácidos mediante absorción óptica [45]. El Si muestra un máximo en la reflectividad entorno a esa longitud de onda, sin embargo, el pico del Si es ancho. Las simulaciones muestran que las nanoestructuras producen un efecto que estrecha el pico en comparación con el sustrato de Si, esto también se observa en las medidas experimentales. Este estrechamiento ayuda a aislar o filtrar otras longitudes de onda que podrían molestar en la detección óptica por absorbancia u otros métodos. Además, los resultados muestran que este pico a 280 nm aparece en todas las superficies con nanoestructuras 1D lo que indica su robustez ante cambios de la superficie. El resto de picos que aparecen se deben básicamente

a la periodicidad de la superficie. Mostrando para ambos tipos de muestras la mayor reflectividad para las muestras fabricadas con 30 W de potencia RIE.

Estas estructuras también han sido estudiadas para aplicaciones solares térmicas. Tras la adición de una capa delgada de Ni sobre ellas y han mostrado una banda ancha de absorción razonablemente buena (ANEXO I).

4.4 Conclusiones

Para la fabricación de estas nanoestructuras sobre Si, se ha desarrollado un proceso consistente en la deposición de una película delgada de SiO_x sobre Si de alrededor de 14 nm para hacer de máscara dura. Sobre la cual se realiza la litografía blanda. A continuación se lleva a cabo el grabado de las nanoestructuras. Primero se realiza un ataque RIE mediante plasma de CHF_3 para transferir las nanoestructuras de la resina a la película delgada de SiO_x y por último se realiza otro ataque RIE con plasma de SF_6 y O_2 para transferir las nanoestructuras sobre el sustrato de Si.

Se ha utilizado la técnica de litografía blanda que además de tratarse de una técnica de bajo coste, permite la obtención de áreas extensas (cm^2). Para solventar el problema de esta técnica que impide la obtención de nanoestructuras con elevada relación de aspecto, se llevó a cabo un estudio de la potencia utilizada en el proceso de grabado mediante RIE del sustrato, es decir del ataque mediante plasma de SF_6 y O_2 . Se evaluaron diez potencias diferentes con el objetivo de encontrar aquella más adecuada para la obtención de la mayor relación de aspecto y con la mejor calidad posible de las nanoestructuras fabricadas en Si. Se fabricaron dos tipos nanoestructuras 1D con dimensiones diferentes. Estas dimensiones fueron obtenidas utilizando como molde para la fabricación de los sellos de PDMS necesarios para la litografía blanda un disco DVD y un disco BR. Para la obtención de nanoestructuras 2D sobre Si se siguió el mismo proceso y se evaluaron cinco potencias RIE diferentes.

Los resultados de la caracterización superficial mediante AFM de las nanoestructuras fabricadas mostraron que para el caso de nanoestructuras 1D fabricadas a partir de un molde de DVD la potencia RIE con la cual obtenemos la mayor relación de aspecto es 80 W, dando lugar a una relación de aspecto de 1.19 ± 0.09 . Para las nanoestructuras fabricadas a partir de un molde de BR, la mayor relación de aspecto obtenida con este proceso fue de 1.58 ± 0.02 .

con una potencia de 70 W. En el caso de las nanoestructuras 2D, la relación de aspecto obtenida fue mayor que en las estructuras 1D. En este caso, la mayor relación de aspecto obtenida fue de 2.71 utilizando 70 W de potencia RIE.

Se estudiaron las propiedades hidrófobas e hidrófilas de las nanoestructuras 1D de Si fabricadas. Las medidas del ángulo de contacto de una gota de agua sobre las nanoestructuras mostraron que estas propiedades puedes ser tuneadas a voluntad variando la relación de aspecto de las nanoestructuras de Si. En el caso de las nanoestructuras fabricadas a partir de un DVD obtenemos la mayor superficie hidrófoba cuando las nanoestructuras tienen una relación de aspecto de 0.45 dando lugar a un ángulo de contacto de 96.2° mientras que cuando la relación de aspecto es de 0.61 el ángulo de contacto obtenido es de 8.1° dando lugar a una superficie hidrófila. En el caso de las nanoestructuras fabricadas a partir de un BR el mayor ángulo de contacto obtenido fue de 36.1 para una relación de aspecto de 1.6 mientras que la superficie más hidrófila correspondiente a un ángulo de contacto de 10.5° fue obtenida con una relación de aspecto de 0.52.

Por último, el estudio teórico de las propiedades ópticas de las nanoestructuras de Si fabricadas, mostró para todas las relaciones de aspecto obtenidas una resonancia estrecha en el espectro de reflexión para una longitud de onda entre 270-280 nm. Esta resonancia es obtenida en el Si sin nanoestruclar, sin embargo en el Si nanoestruclarado esta resonancia es más estrecha. La obtención de esta resonancia a esas longitudes de onda y su estrechamiento hacen de estas nanoestructuras unas posibles candidatas para detección y cuantificación de ciertos péptidos y aminoácidos que muestran absorción de la luz a esta longitud de onda.

4.5 Referencias

1. A. Manz, N. Gruber, and H. Widmer, "Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing," *Sensors and actuators B: Chemical* **1**, 244-248 (1990).
2. P. Neužil, C. Campos, C. Wong, J. Soon, J. Reboud, and A. Manz, "From chip-in-a-lab to lab-on-a-chip: towards a single handheld electronic system for multiple application-specific lab-on-a-chip (ASLOC)," *Lab on a Chip* **14**, 2168-2176 (2014).
3. S. Zlatanovic, L. W. Mirkarimi, M. M. Sigalas, M. A. Bynum, E. Chow, K. M. Robotti, G. W. Burr, S. Esener, and A. Grot, "Photonic crystal microcavity sensor for ultracompact monitoring of reaction kinetics and protein concentration," *Sensors and actuators B: Chemical* **141**, 13-19 (2009).
4. J. Zhu, C.-M. Hsu, Z. Yu, S. Fan, and Y. Cui, "Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning," *Nano letters* **10**, 1979-1984 (2009).
5. K.-C. Park, H. J. Choi, C.-H. Chang, R. E. Cohen, G. H. McKinley, and G. Barbastathis, "Nanotextured silica surfaces with robust superhydrophobicity and omnidirectional broadband supertransmissivity," *ACS Nano* **6**, 3789-3799 (2012).
6. F. Xia and L. Jiang, "Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials," *Advanced Materials* **20**, 2842-2858 (2008).
7. N. Yamada, T. Ijiro, E. Okamoto, K. Hayashi, and H. Masuda, "Characterization of antireflection moth-eye film on crystalline silicon photovoltaic module," *Optics Express* **19**, A118-A125 (2011).
8. T.-G. Chen, P. Yu, Y.-L. Tsai, C.-H. Shen, J.-M. Shieh, M.-A. Tsai, and H.-C. Kuo, "Nano-patterned glass substrates with different aspect ratios for enhanced light harvesting in a-Si:H thin film solar cells," *Optics Express* **20**, A412-A417 (2012).
9. F.-J. Haug and C. Ballif, "Light management in thin film silicon solar cells," *Energy & Environmental Science* **8**, 824-837 (2015).
10. D. Dorfner, T. Hürlimann, T. Zabel, L. H. Frandsen, G. Abstreiter, and J. Finley, "Silicon photonic crystal nanostructures for refractive index sensing," *Applied Physics Letters* **93**, 181103 (2008).
11. V. Kravets, F. Schedin, A. Kabashin, and A. Grigorenko, "Sensitivity of

- collective plasmon modes of gold nanoresonators to local environment," Optics Letters **35**, 956-958 (2010).
12. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species," Science **293**, 1289-1292 (2001).
13. Z. Li, Y. Chen, X. Li, T. Kamins, K. Nauka, and R. S. Williams, "Sequence-specific label-free DNA sensors based on silicon nanowires," Nano letters **4**, 245-247 (2004).
14. X. Hou, Y. Hu, A. Grinthal, M. Khan, and J. Aizenberg, "Liquid-based gating mechanism with tunable multiphase selectivity and antifouling behaviour," Nature **519**, 70-73 (2015).
15. Y. Zhang, Y. Chen, L. Shi, J. Li, and Z. Guo, "Recent progress of double-structural and functional materials with special wettability," Journal of Materials Chemistry **22**, 799-815 (2012).
16. W. L. Min, B. Jiang, and P. Jiang, "Bioinspired Self-Cleaning Antireflection Coatings," Advanced Materials **20**, 3914-3918 (2008).
17. F. Flory, L. Escoubas, and G. Berginc, "Optical properties of nanostructured materials: a review," Journal of Nanophotonics **5**(2011).
18. T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, "Bioinspired surfaces with special wettability," Accounts of Chemical Research **38**, 644-652 (2005).
19. Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, and C. M. Lieber, "Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks," Science **291**, 630-633 (2001).
20. I. Utke, S. Moshkalev, and P. Russell, *Nanofabrication using focused ion and electron beams: principles and applications* (Oxford University Press, 2012).
21. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," Applied Physics Letters **67**, 3114-3116 (1995).
22. H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, N. LaBianca, P. Renaud, and P. Vettiger, "SU-8: a low-cost negative resist for MEMS," Journal of Micromechanics and Microengineering **7**, 121 (1997).
23. J. Zhao, C. Zhang, P. V. Braun, and H. Giessen, "Large-Area Low-Cost Plasmonic Nanostructures in the NIR for Fano Resonant Sensing," Advanced Materials **24**(2012).

24. Q. Chen, G. Hubbard, P. A. Shields, C. Liu, D. W. Allsopp, W. N. Wang, and S. Abbott, "Broadband moth-eye antireflection coatings fabricated by low-cost nanoimprinting," *Applied Physics Letters* **94**, 263118 (2009).
25. A. Santos, M. Deen, and L. Marsal, "Low-cost fabrication technologies for nanostructures: state-of-the-art and potential," *Nanotechnology* **26**, 042001 (2015).
26. Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography," *Annual Review of Materials Science* **28**, 153-184 (1998).
27. Y. Y. Huang, W. Zhou, K. Hsia, E. Menard, J.-U. Park, J. A. Rogers, and A. G. Alleyne, "Stamp collapse in soft lithography," *Langmuir* **21**, 8058-8068 (2005).
28. W. Zhi-Hao, L. Wen, Z. Qiang, W. Lei, Z. Yan-Li, and X. Zhi-Mou, "Enhanced Depth of Lift-off Pattern Defined with Soft Mold Ultraviolet Nanoimprint by Multi-Layer Masks," *Chinese Physics Letters* **31**, 088102 (2014).
29. N. Kooy, K. Mohamed, L. T. Pin, and O. S. Guan, "A review of roll-to-roll nanoimprint lithography," *Nanoscale Research Letters* **9**, 1 (2014).
30. N. Alayo, A. Conde-Rubio, J. Bausells, X. Borrisé, A. Labarta, X. Batlle, and F. Pérez-Murano, "Nanoparticles with tunable shape and composition fabricated by nanoimprint lithography," *Nanotechnology* **26**, 445302 (2015).
31. Y. Inomata, K. Fukui, and K. Shirasawa, "Surface texturing of large area multicrystalline silicon solar cells using reactive ion etching method," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **48**, 237-242 (1997).
32. L. Tezani, R. Pessoa, H. Maciel, and G. Petraconi, "Chemistry studies of SF₆/CF₄, SF₆/O₂ and CF₄/O₂ gas phase during hollow cathode reactive ion etching plasma," *Vacuum* **106**, 64-68 (2014).
33. A. Picard, G. Turban, and B. Grolleau, "Plasma diagnostics of a SF₆ radiofrequency discharge used for the etching of silicon," *Journal of Physics D: Applied Physics* **19**, 991 (1986).
34. F. Marty, L. Rousseau, B. Saadany, B. Mercier, O. Français, Y. Mita, and T. Bourouina, "Advanced etching of silicon based on deep reactive ion etching for silicon high aspect ratio microstructures and three-dimensional micro-and nanostructures," *Microelectronics Journal* **36**, 673-677 (2005).
35. M. M. Mirza, H. Zhou, P. Velha, X. Li, K. E. Docherty, A. Samarelli, G. Ternent, and D. J. Paul, "Nanofabrication of high aspect ratio (~ 50: 1) sub-10

- nm silicon nanowires using inductively coupled plasma etching," *Journal of Vacuum Science & Technology B* **30**, 06FF02 (2012).
36. D. Qin, Y. Xia, and G. M. Whitesides, "Soft lithography for micro-and nanoscale patterning," *Nature protocols* **5**, 491-502 (2010).
37. R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Industrial & Engineering Chemistry* **28**, 988-994 (1936).
38. A. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday Society* **40**, 546-551 (1944).
39. B. Bhushan, Y. C. Jung, and K. Koch, "Micro-, nano-and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **367**, 1631-1672 (2009).
40. K. K. Lau, J. Bico, K. B. Teo, M. Chhowalla, G. A. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley, and K. K. Gleason, "Superhydrophobic carbon nanotube forests," *Nano Letters* **3**, 1701-1705 (2003).
41. A. Tuteja, W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, "Robust omniphobic surfaces," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**, 18200-18205 (2008).
42. C. Journet, S. Moulinet, C. Ybert, S. T. Purcell, and L. Bocquet, "Contact angle measurements on superhydrophobic carbon nanotube forests: effect of fluid pressure," *EPL (Europhysics Letters)* **71**, 104 (2005).
43. V. Liu and S. Fan, "S 4: A free electromagnetic solver for layered periodic structures," *Computer Physics Communications* **183**, 2233-2244 (2012).
44. M. A. Green and M. J. Keevers, "Optical properties of intrinsic silicon at 300 K," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **3**, 189-192 (1995).
45. J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy* (Springer Science & Business Media, 2013).

Capítulo 5

5 Diseño de vidrios nanoestructurados hidrófobos y anti-reflectantes para células solares.

5.1 Introducción

5.2 Proceso de fabricación

5.3 Resultados

5.4 Conclusiones

5.5 Referencias

5.1 Introducción

La energía solar se considera una de las energías renovables más prometedoras debido principalmente a la cantidad de irradiación solar disponible para la obtención de la energía [1]. En los últimos años, la energía solar ha experimentado un gran crecimiento debido principalmente a la reducción de los costes, que le ha permitido pasar a ser una energía comercialmente competitiva frente a energías no renovables. Sin embargo, el precio de la energía solar aun es bastante alto comparado con los combustibles fósiles o la energía nuclear.

La figura 5.1 muestra un esquema de las partes de un panel solar. Actualmente las investigaciones llevadas a cabo para la mejora de las células solares y la reducción de su coste se centra principalmente en el aumento de la eficiencia del dispositivo solar, en la reducción de los costes del Balance del Sistema, es decir, del resto de componentes del sistema solar aparte del módulo, y la minimización del coste del módulo solar.

ELEMENTOS DE UN PANEL FOTOVOLTAICO

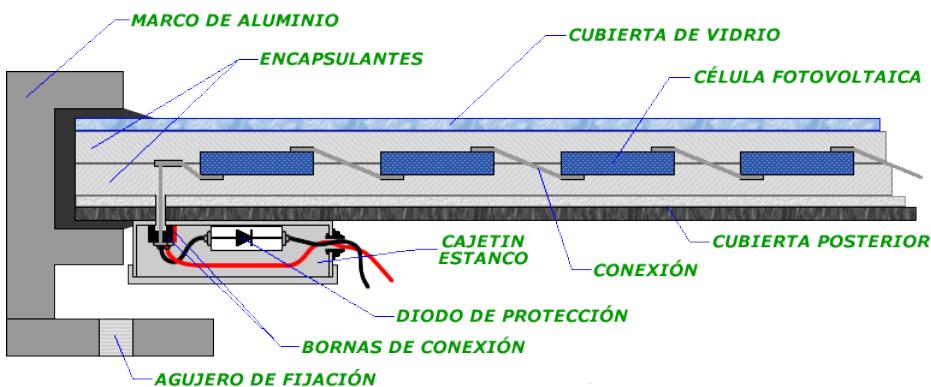


Figura 5.1 Elementos de un panel fotovoltaico [2].

El vidrio de cubierta constituye aproximadamente el 25% de los módulos de película delgada de Si [3] y aproximadamente el 10-15% de los módulos de Si cristalinos [4]. De esta manera la mejora del vidrio de la cubierta se convierte en algo esencial para reducir los costes. Para conseguir esta mejora se puede actuar en la reducción de los costes de fabricación y en el aumento de la transmisión de la luz a través del vidrio solar ya que un aumento de la transmisión puede dar como resultado un aumento de la eficiencia del módulo

[5].

La nanoestructuración de los vidrios solares , se presenta como una buena opción para mejorar tanto la trasmisión de la luz solar [6, 7] como para reducir los costes de fabricación. Además la nanoestructuración podría al mismo tiempo aumentar la capacidad de autolimpieza o de antivaho. Al alterar la rugosidad de la superficie a escala nanométrica es posible hacer superficies hidrófilas, que impide la formación de vaho [8, 9] o hidrófobas que mejoran la capacidad de autolimpieza (efecto loto) [10, 11]. Por lo tanto, con esta nanoestructuración del vidrio, podríamos obtener vidrios solares con alta transmisión de la luz [12-16] y con capacidad de autolimpieza [17, 18] y antivaho [19, 20], reduciendo gastos de mantenimiento y aumentando la vida útil de las células solares.

Para la obtención de materiales multifuncionales que cumplan con los requisitos deseados en una célula solar, antirreflectividad y autolimpieza, se han llevado a cabo diversos estudios intentando imitar las nanoestructuras que nos podemos encontramos en elementos de la naturaleza como las hojas

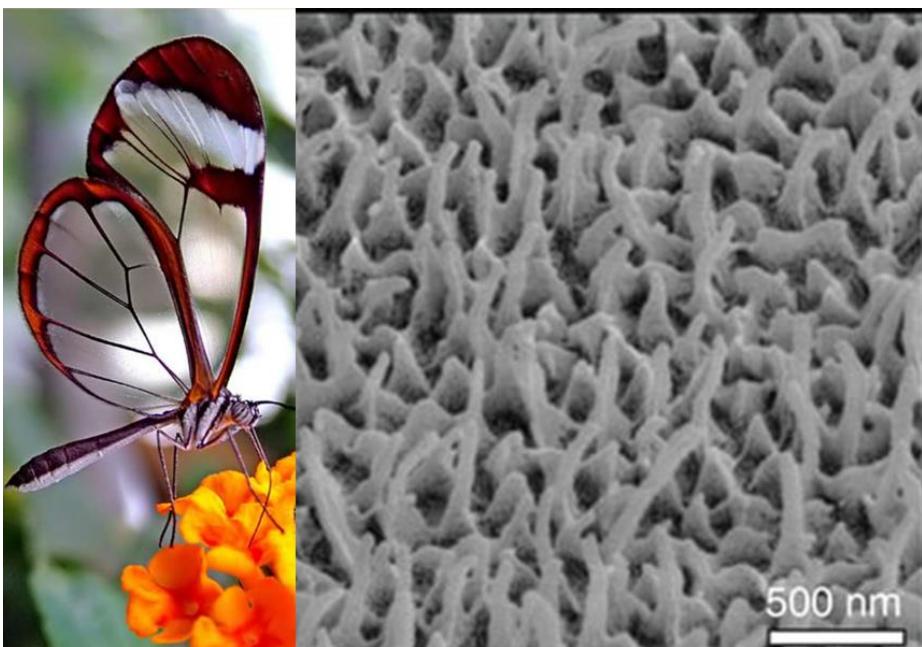


Figura 5. 2 Mariposa de cristal o Greta Oto, junto con imagen SEM de las nanoestructuras presentes en las alas.

de loto [21], los ojos de las polillas [22] o las alas de la mariposa de cristal (figura 5.2) que aportan propiedades excepcionales de antirreflexión y autolimpieza [23].

Para la fabricación de estos materiales, se han desarrollado varios métodos como grabado químico húmedo con ácido fluorhídrico, grabado con plasma a través de una máscara metálica nanoestructurada o abrasión por chorro de arena (del inglés “*sand blasting*”) [18, 24-26].

En ese capítulo se hará un estudio exhaustivo de las propiedades ópticas que ofrecen diferentes configuraciones de la nanoestructuras en vidrios solares. En particular, nos centraremos en vidrio solar ultra-fino, con el objetivo de lograr el límite de transmisión mediante una nanoestructuración con una rugosidad optimizada. Para crear estas nanoestructuras, nos basaremos en dos técnicas litográficas. La litografía blanda para la creación de nanoestructuras ordenadas 1D y 2D y la litografía coloidal para crear nanoestructuras 2D desordenadas. La utilización de estas técnicas sencillas y de coste reducido, nos permitirá, además, la reducción del coste de la fabricación, otro de los puntos de actuación para la mejora de los módulos solares, tal como se ha comentado anteriormente. Aparte del estudio de las propiedades ópticas de cada uno de los vidrios nanoestructurados fabricados, también se estudiará su comportamiento en un simulador solar. De esta manera podremos obtener datos de la mejora o no de la eficiencia de la célula solar al utilizar estos vidrios. Por último, se estudiará la influencia de la nanoestructuración para la mejora de la capacidad autolimpiante o antivaho de los vidrios solares.

Estos diseños de vidrios con superficies multifuncionales también podrían encontrar utilidad práctica en objetos comunes como gafas protectoras, parabrisas o pantallas de teléfonos móviles. Por este motivo, paralelamente, se han realizado medidas de estos vidrios nanoestructurados para su uso como pantallas de teléfonos móviles.

5.2 Proceso de fabricación

Para el estudio de la influencia en las propiedades ópticas y de mojabilidad de la forma, tamaño y disposición de las nanoestructuras en el vidrio se desarrollaron dos procesos diferentes de fabricación, uno para las estructuras ordenadas y otro para las desordenadas.

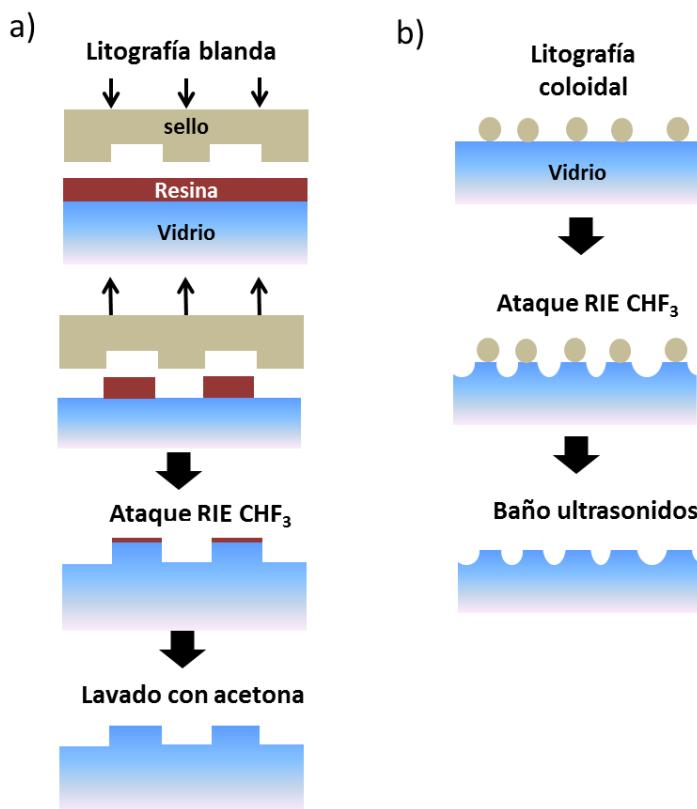


Figura 5. 3 Esquema proceso de fabricación. a) muestras ordenadas. b) muestras desordenadas

La figura 5.3 (a) muestra el proceso de fabricación usado para crear nanoestructuras ordenadas en vidrio, tanto para nanocintas como para nanoestructuras 2D. Este proceso se basa en la utilización de litografía blanda [27]. Para la obtención de los sellos de PDMS con nanocintas se utilizaron como moldes un Compact Disc (CD) con un patrón lineal de 1600 nm de periodo y 600 nm de ancho de línea, un Disco Digital Versátil (DVD) con una patrón lineal de 775 nm de periodo y un ancho de línea de 400 nm y un Blue-ray con un patrón lineal con un periodo de 325 nm y un ancho de línea de 200 nm. Para la obtención del sello de PDMS para las nanoestructuras ordenadas 2D se utilizó un molde de silicio con pilares de 400 nm de periodo y 170 nm de diámetro. Para la realización de la litografía blanda se añadió una gota de 5 μl de resina (5% de PMMA 996k en gamma-butirolactona (GBL) sobre un vidrio (cobre de microscopio Menzel-Gläser, 18 × 18 mm, 130 a 160 μm de grosor) con ayuda de una micropipeta. La resina fue cubierta por el sello de PDMS fabricado y se presionó entre dos portas de microscopio con la ayuda de unas

pinzas sujeta papeles. La resina fue curada en vacío durante 3 horas. Todo el procedimiento es extremadamente fácil y barato y permite la fabricación de grandes áreas, en nuestro caso con un tamaño de alrededor del tamaño de vidrio utilizado 18×18 mm. Para la transferencia de las nanoestructuras al vidrio se utilizó un proceso RIE con las siguientes condiciones: CHF_3 25.0 sccm, presión del plasma 20.0 mTorr, potencia RIE 200 W y tiempo de ataque 10 min. Finalmente para eliminar los posibles restos de resina sobre el vidrio las muestras fueron lavadas con acetona.

La figura 5. 3 (b) muestra el proceso de fabricación utilizado para la obtención de vidrios con nanoestructuras desordenadas. Primeramente se llevó a cabo una litografía coloidal que al igual que la litografía blanda permite la obtención de áreas extensas. Para esta litografía se utilizó una solución comercial de nanopartículas de poliestireno (PS) que harán de máscara. La concentración de la solución de partículas utilizada fue de 2%, y los tamaños de las partículas fueron 124, 202 y 1024 nm. A continuación se llevó a cabo un ataque RIE con las siguientes condiciones: CHF_3 25.0 sccm, presión del plasma 20.0 mTorr, potencia RIE 200 W y tiempo de ataque 10 min. Por último, para eliminar las nanopartículas de PS, las muestras fueron introducidas en un baño de ultrasonidos con agua milli-Q.

5.3 Resultados vidrios solares

5.3.1 Medidas ópticas

5.3.1.1 Nanoestructuras ordenadas 1D

Se realizó un estudio de la influencia en las propiedades ópticas del vidrio nanoestructurado con estructuras ordenadas 1D de diferentes períodos. Los períodos obtenidos tras el proceso de grabado en vidrio fueron 307, 753 y 1583 nm a los que denominaremos BR, DVD y CD respectivamente. La variación de estos períodos respecto al periodo de los moldes usados para la obtención del sello de PDMS es debido a la presión ejercida durante la impresión del sello en la resina. Las figuras 5. 4 (a), (b) y (c) muestran la imagen AFM con sus respectivos perfiles para cada muestra. La profundidad obtenida de las nanoestructuras tras la trasferencia al vidrio fue de entre 15 y 25 nm, la baja profundidad obtenida es debida a que los sellos obtenido a partir de CD, DVD y BR, tienen una profundidad baja, ≈ 100 nm para CD y DVD y ≈ 30 nm en el caso de BR, esta profundidad es reducida durante la impresión del sello a la resina debido a la presión ejercida. La baja profundidad de las estructuras

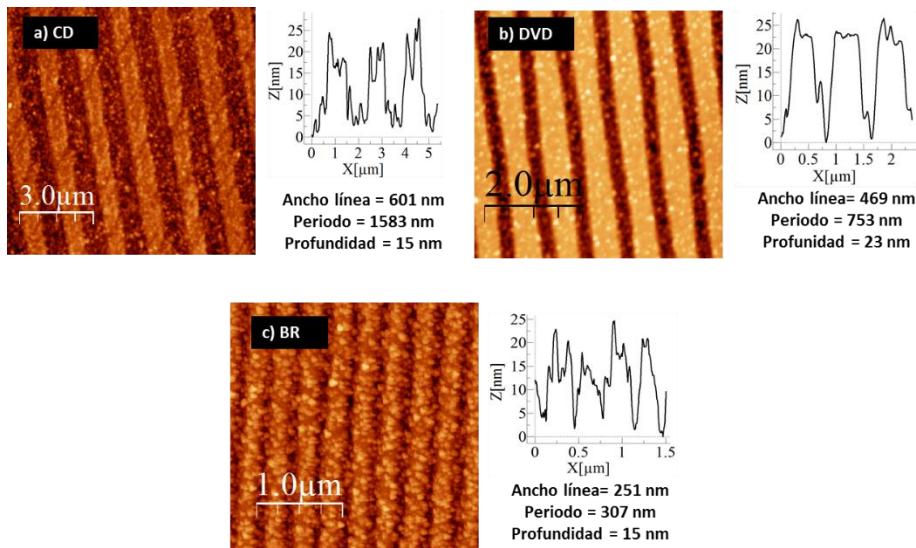


Figura 5.4 Imágenes AFM de la morfología superficial de nanoestructuras ordenadas 1D. a-b-c) Imágenes AFM de los distintos períodos estudiados, CD, DVD y BR respectivamente.

impresas en la resina limita la obtención de estructuras con mayor profundidad en el vidrio. Esta profundidad podría ser aumentada utilizando una máscara dura de sacrificio (como ha sido explicado en el Capítulo 4) pero implicaría un aumento del coste del proceso por lo que se optó por realizar el ataque del vidrio directamente tras la impresión del sello en la resina.

La figura 5.5 muestra la transmisión directa (T) frente a la longitud de onda para los diferentes períodos estudiados y para el sustrato de vidrio sin nanoestructuras que tomamos como referencia (sustr.). La medida de la transmisión directa fue realizada en esfera integradora con una incidencia de 8° . La gráfica de los espectros de transmisión, muestra que para todos los casos la T aumenta conforme nos desplazamos hacia el infrarrojo. Además se observa como para todos los vidrios nanoestructurados se consigue una ligera mejora de la T con respecto al de referencia, siendo esta mejora más notable a longitudes de onda cortas llegando a alcanzar una T de un 0.5 % mayor que la de referencia en la muestra DVD. En cuanto a que periodo favorece más este aumento de T , se observa que no hay una gran diferencia entre uno y otro, aun así se puede decir que el periodo DVD correspondiente a 753 nm es el que consigue la mayor mejora de T . Pero en vista a estos resultados no se puede confirmar que el tamaño del periodo de estas nanoestructuras tenga una gran influencia en la T , sino que la mejora de la T viene dada por el simple

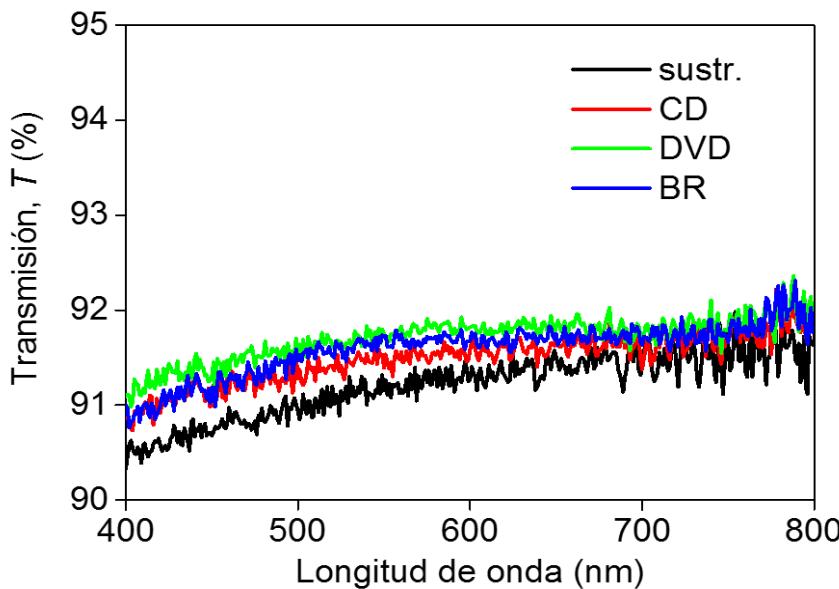


Figura 5. 5 Transmisión directa de vidrios con nanoestructuras 1D ordenadas

hecho de contener estas nanoestructuras 1D ordenadas que provocan la obtención de un índice de refracción efectivo (entre el índice del aire y del vidrio) que facilita el paso de la luz en la intercara vidrio-aire y por lo tanto mejora la T .

Las medidas de reflectividad obtenidas para las muestras periódicas 1D de diferentes períodos junto a la de referencia, fue llevada a cabo en esfera integradora y URA (*universal reflectance accessory*) con incidencia de 8° . Las medidas de la reflectividad total (difusa + directa) fueron realizadas en esfera integradora. La primera medida llevada a cabo fue realizada para medir el error del equipo, realizando una medida de reflectividad total sin ninguna muestra. Este error obtenido, fue restado a los espectros obtenidos para cada una de la muestra y para el sustrato de referencia. La reflectividad total obtenida restando el error experimental (R_T) es mostrada en la figura 5. 6 (a). Las medidas de la R_T , muestra una disminución de la R_T para todas los vidrios nanoestructurados a bajas longitudes de onda, este se corresponde perfectamente con el aumento de la T obtenida para las muestras nanoestructuradas 1D ordenadas a bajas longitudes de onda. Sin embargo conforme avanzamos hacia longitudes de onda mayores solo la R_T del DVD permanece por debajo de la R_T . Conforme nos desplazamos hacia el infrarrojo,

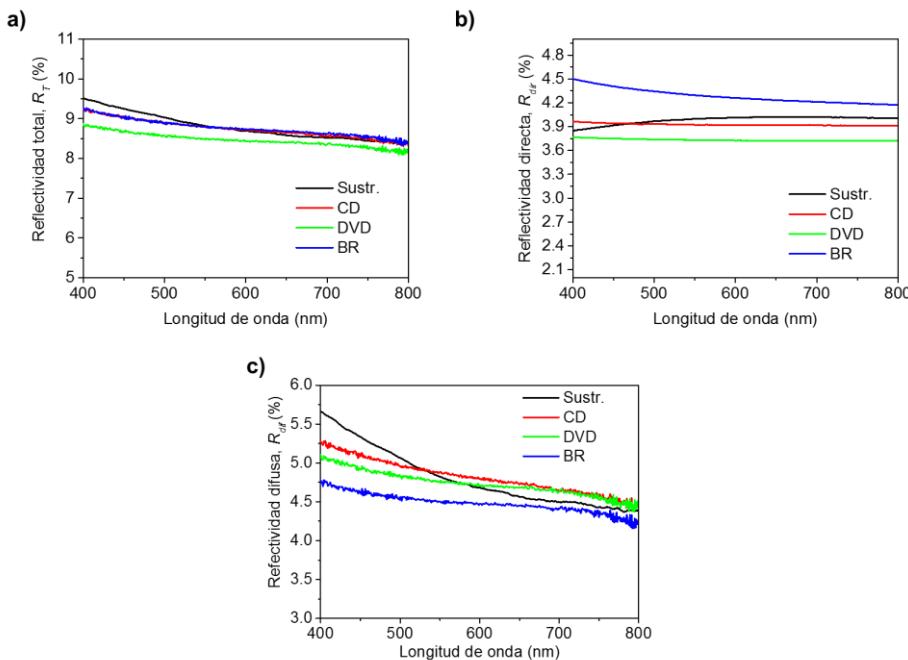


Figura 5.6. Reflectividades de muestras nanoestructuradas 1D ordenadas. a) Reflectividad total. b) Reflectividad directa. c) Reflectividad difusa.

la disminución de R_T es menor, siendo mayor para las muestras CD y BR que llegan a obtener una R_T del orden de la de referencia a partir de los 600 nm, por otra parte, la muestra DVD se mantiene por debajo de este valor en todo el espectro visible. Para saber a qué es debido este aumento de reflectividad en las muestras nanoestructuradas, se llevó a cabo la medida de la reflectividad directa en URA con una incidencia de 8 °. Para el análisis de estos datos, al igual que en el caso de la R_T se determinó el error experimental y se restó a los espectros obtenidos. Además, los datos obtenidos fueron corregidos de acuerdo a la ley de Fresnel para láminas de vidrio delgado [28]. Este modelo tiene en cuenta la multi-reflexión para capas de vidrio fino. De esta manera, la reflectividad directa (R_{dir}) mostrada en la figura 5.6 (b) se corresponde a: $R_{dir} = (R_{medida}/(2-R_{medida}))$, donde R_{medida} es la reflectividad obtenida en el URA una vez restado el error. En esta gráfica, se observa como la R_{dir} de las muestras nanoestructuradas disminuye conforme aumenta la longitud de onda. En los espectros obtenidos se observa como en el caso de BR la R_{dir} es mayor que la de referencia a lo largo de todo el espectro visible, mientras que para las muestras DVD y CD, obtenemos una R_{dir} menor que la muestra de referencia, para todo el espectro en el caso del DVD y a partir de

475 nm en el caso del CD. Esto indica que en el caso del BR gran parte de la R_T es debida a la R_{dir} . Sin embargo esto no ocurre en el caso de las muestras, cuyo aumento de la R_T va a ser debido a la dispersión de la luz. La figura 5. 6 (c) muestra la R_{dif} calculada como la $R_T - R_{dir}$. En esta gráfica se observa como la R_{dif} disminuye conforme nos movemos hacia longitudes de onda altas en todos los casos. Aquí podemos observar más claramente como en el caso del BR la dispersión de la luz producida en estas nanoestructuras es menor que la de referencia y por lo tanto la R_T está más influenciada por la R_{dir} que por la R_{dif} . En cambio en el caso de las muestras CD y DVD la R_{dif} es más significativa que la R_{dir} . Sin embargo la suma de las dos las reflectividades directas y difusas, no supera la suma de las del vidrio en ningún rango del espectro, lo que explica que sea esta muestra la que nos dé los mejores valores de T .

5.3.1.2 Nanoestructuras desordenadas 2D

Se realizó un estudio similar para las nanoestructuras 2D desordenadas. Las figura 5. 7 (a), (b) y (c) muestra las imágenes SEM de las nanoestructuras obtenidas en el vidrio. Para la obtención de nanoestructuras con diferentes diámetros se utilizaron nanopartículas de poliestireno en el proceso de litografía coloidal con diferentes tamaños. Estas nanopartículas son utilizadas como máscara durante el grabado del vidrio para obtener nanoestructuras 2D desordenadas con diferentes diámetros. El tamaño de las partículas utilizadas en este estudio fueron de 124, 202 y 1024 nm y se las denominó D = 124, D = 202 y D = 1024, respectivamente. La profundidad de las nanoestructuras después del ataque RIE fue ≈ 200 nm. En la figura 5. 7 (a), correspondiente a la muestra D = 124, no observamos unas nanoestructuras definidas, esto es debido a que en la litografía coloidal las partículas con este tamaño tienden a apilarse en varias capas dando lugar, tras el ataque RIE, a la rugosidad observada en la imagen SEM. En cambio, cuando las partículas son de mayor tamaño (figura 5. 7 (b) y (c)), estas son distribuidas sobre la superficie de forma aleatoria formando una monocapa.

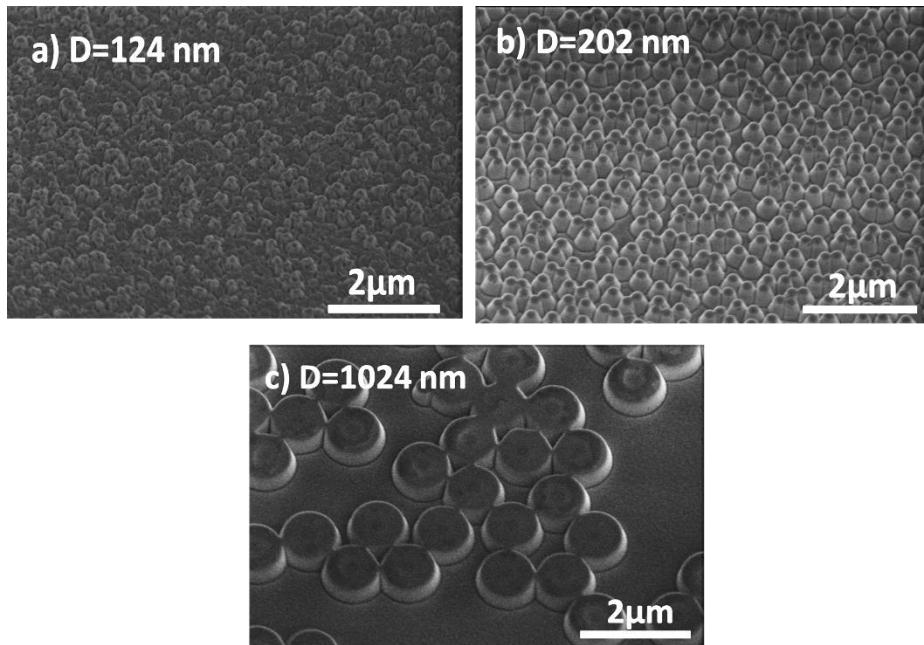


Figura 5. 7 Morfología superficial de las nanoestructuras desordenadas 2D.
a) Nanoestructuras fabricadas con nanopartículas de PS de 124 nm. b)
Nanoestructuras fabricadas con nanopartículas de PS de 202 nm.
c) Nanoestructuras fabricadas con nanopartículas de PS de 1024 nm

La figura 5. 8 muestra la transmisión directa, T , medida frente a la longitud de onda para los diferentes tamaños de diámetro de las nanoestructuras desordenadas 2D y el sustrato de vidrio tomado como referencia. En este caso, se observa como para ninguna de las nanoestructuras y ninguna longitud de

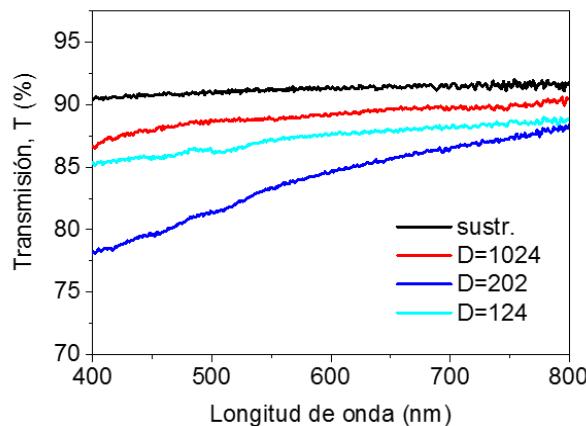


Figura 5. 8 Transmisión directa de nanoestructuras 2D
desordenadas.

onda, conseguimos una mejora de la T de referencia. También se puede ver como el uso de nanoestructuras de menor tamaño desfavorece la T de los vidrios. Siendo la T de las nanoestructuras D=1024 la que más se approxima a la de referencia. Para la muestra D=124, correspondiente a una superficie rugosa, la T obtenida también disminuye, aunque no tanto como para la muestra D=202. También se puede ver como al igual que en el caso de las nanoestructuras 1D, la T aumenta conforme nos movemos hacia longitudes onda alta, mientras que a bajas longitudes de onda, la diferencia entre la T de referencia y la de las muestras nanoestructuradas es mucho mayor.

Al igual que para las nanoestructuras 1D, se llevaron a cabo medidas de reflectividad. La figura 5.9 (a) muestra los espectros obtenidos de R_T de estas nanoestructuras 2D desordenadas. En esta gráfica se puede observar como las muestras, sobretodo en el caso de la muestra D = 1024 y más aún en la muestra D = 202, tienen una alta R_T para bajas longitudes de onda que va disminuyendo conforme se avanza hacia longitudes de onda más alta, llegando incluso a obtener una R_T por debajo de la R_T del sustrato de referencia

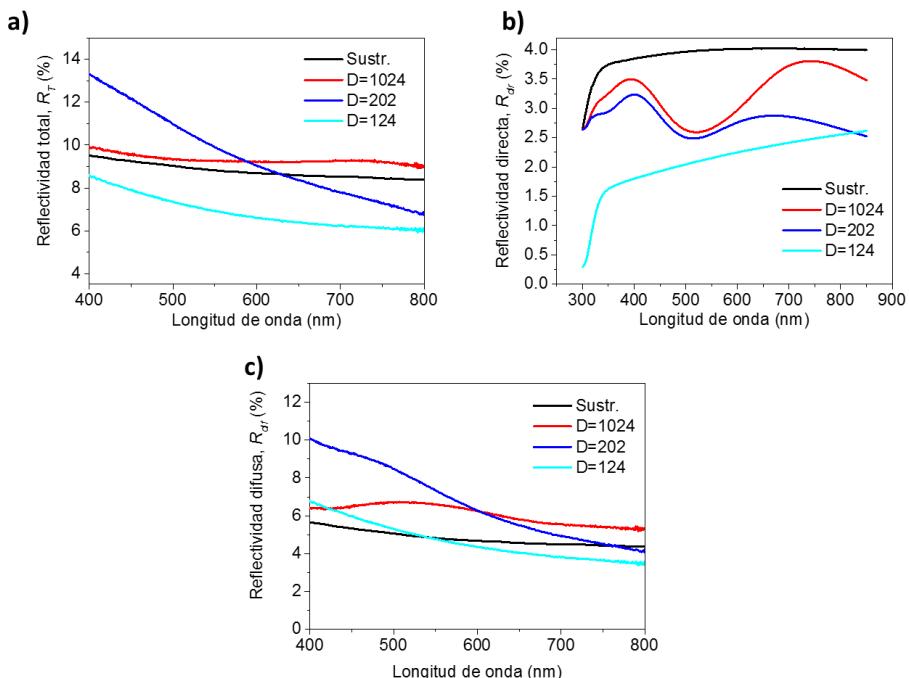


Figura 5.9 Medidas ópticas para nanoestructuras desordenadas 2D.
a) Reflectividad total. b) Reflectividad directa. c) Reflectividad difusa.

en el caso de la muestra $D = 202$. Estos resultados, siguen la tendencia de la T obtenida pero los valores no coinciden, ya que la suma de T y R_T debería ser 100. Esta diferencia, es debida a que tenemos absorción. En la figura 5. 10 se observa una imagen AFM de la muestra $D=1024$. En ella se puede ver como sobre las nanoestructuras tenemos restos de poliestireno de las partículas utilizadas para llevar a cabo la litografía coloidal. Estos restos absorben luz, lo que explica el porqué de que la suma de T y R_T no es 100.

Para saber cuánta de la R_T es debida a la dispersión de la luz se llevaron a cabo medidas de la R_{dir} . Los espectros obtenidos son mostrados en la figura 5. 9 (b). Esta medida muestra como la nanoestructuración de la superficie de los vidrios da lugar a un R_{dir} menor que el sustrato de referencia. Además, observamos en el caso de las muestras $D=1024$ y $D=202$ como esta R_{dir} , muestra unas oscilaciones dando lugar a rangos de longitudes onda con valores mínimos de R_{dir} , en concreto en el rango entre 450 y 550 nm mostrando una disminución de entorno a un 1.5 % en comparación con el sustrato de referencia. Para la muestra $D=124$ obtenemos un espectro totalmente diferente a los anteriores, esto lo podemos atribuir a la diferencia de las nanoestructuras, ya que en esta muestra, como se comentó anteriormente, no tenemos unas estructuras 2D definidas sino una gran rugosidad superficial. A pesar de ello, es esta muestra, la que presenta el

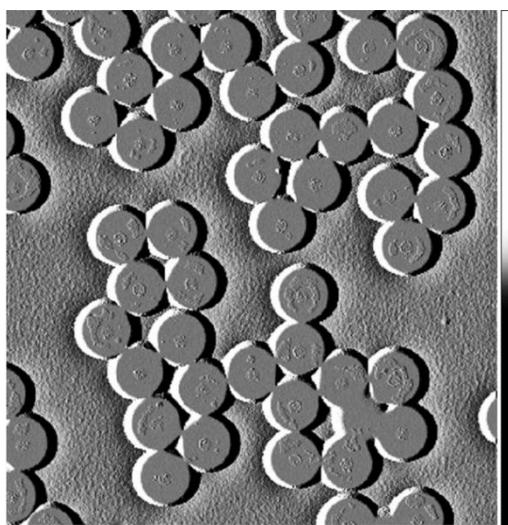


Figura 5. 10. Imagen AFM del vidrio nanoestructurado $D=1024$

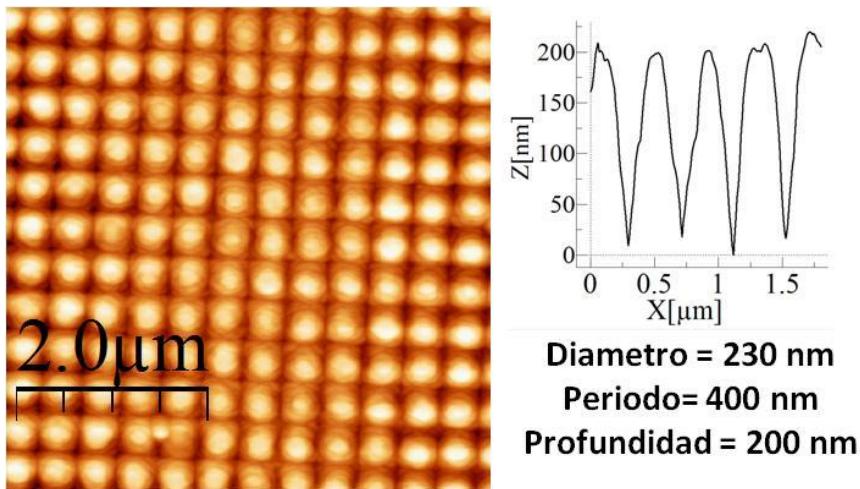
mejor resultado, obteniendo una R_{dir} muy por debajo del de referencia, $\approx 2.5\%$ menos. Sin embargo, los buenos resultados obtenidos de R_{dir} , quieren decir que tenemos unas muestras con dispersión de la luz elevada a bajas longitudes de onda. La figura 5. 9 (c) muestra los espectros R_{dif} obtenidos de la resta de la $R_T - R_{dir}$. En estos espectros podemos observar cómo a pesar de obtener un R_{dif} por encima del de referencia en las longitudes de onda cortas, cuando nos movemos hacia longitudes de onda alta, esta R_{dif} disminuye, llegando a ser menor que la R_{dif} de referencia.

Los resultados obtenidos de reflectividad demuestran que esta nanoestructuración desordenada favorece la dispersión de la luz, que a pesar de no ser lo ideal para vidrios solares, podría ser útil para otras aplicaciones como el aumento de la intensidad de la luz en pantallas de teléfonos móviles o tabletas electrónicas.

Este tipo de nanoestructuras también fueron fabricadas sobre vidrios dopados. Los resultados obtenidos, mostraron un aumento en la transmisión respecto al mismo vidrio dopado sin nanoestructurar en el espectro visible, los resultados obtenidos son mostrados en el ANEXO II.

5.3.1.3 Nanoestructuras ordenadas 2D en una y dos caras del vidrio

Por otra parte, para observar el efecto del ordenamiento de las nanoestructuras, se estudiaron las propiedades ópticas de una muestra con nanoestructuras 2D ordenadas por una única cara del vidrio a la que denominaremos Periódica1C y otra con las mismas nanoestructuras pero esta vez por las dos caras del vidrio. La figura 5. 11 muestra la imagen AFM obtenida de las nanoestructuras junto con el perfil. Tras la litografía blanda y la transferencia de las nanoestructuras al vidrio mediante RIE, se obtuvieron unas nanoestructuras con un diámetro de ≈ 230 nm y un periodo de ≈ 400 nm así como una profundidad de ≈ 200 nm. La diferencia en la profundidad con respecto a las nanoestructuras 1D (figura 5. 4) a pesar de utilizar el mismo proceso de fabricación, es debido a que en este caso, el molde utilizado para la fabricación del sello de PDMS muestra unas nanoestructuras con mayor profundidad, dando lugar a unas estructuras en la resina de ≈ 250 nm, mientras que en las nanoestructuras 1D, las estructuras



obtenidas en la resina eran de ≈ 50 nm.

La figura 5. 12 muestra la transmisión T obtenida para este tipo de nanoestructuras 2D ordenadas. En esta gráfica se observa como para ambas muestras, a longitudes onda superiores a 600 nm conseguimos un aumento de la T respecto al sustrato de referencia. En concreto, llegamos a alcanzar una T de $\approx 99\%$ frente al $\approx 92\%$ del sustrato referencia en el caso de las muestra nanoestructurada por ambas caras, con lo que conseguimos una mejora de un 7 %. También se observa como si nos movemos hacia longitudes

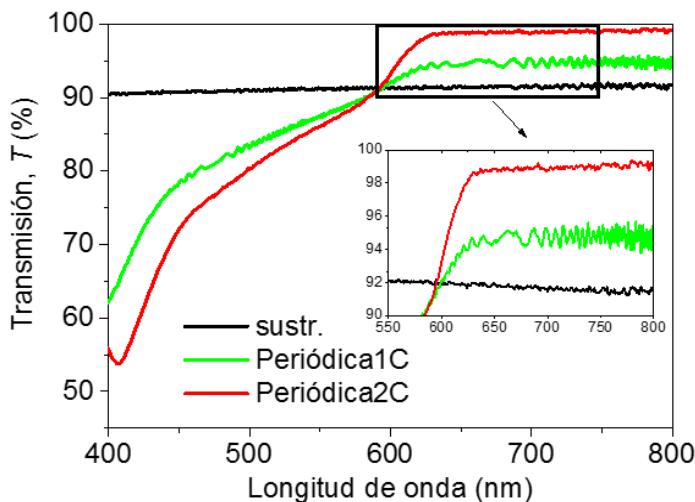


Figura 5. 12 Medida de transmisión directa de nanoestructuras 2D ordenadas

de onda bajas, se produce una rápida caída de la transmisión. Esto podría atribuirse a la reflexión interna que se produce en tipo de nanoestructuras periódicas [29] y la cual es disminuida cuando ambas intercaras del vidrio (aire-vidrio-aire), muestran un índice de refracción efectivo.

Al igual que con las anteriores nanoestructuras, se llevaron a cabo medidas de reflectividad para la muestras con nanoestructuras en las dos caras del vidrio, ya que es la que mejor resultado presenta. La figura 5. 13 (a) muestra el espectro de R_T obtenido para esta muestra con nanoestructuras 2D ordenadas frente al sustrato de referencia. En esta gráfica se observa como a longitudes de onda por debajo de 600 nm, este tipo de nanoestructuras muestran una alta reflectividad, sin embargo para longitudes de onda mayores, obtenemos reflectividades de $\approx 6\%$ menos que en el sustrato de referencia. Esto coincide con el aumento de T obtenido para esas longitudes de onda. La figura 5. 13 (b) muestra la R_{dir} obtenida para estas nanoestructuras. En esta gráfica se observa como la reflectividad directa es mayor para longitudes de onda cortas, sin embargo, solo a longitudes de onda entre 400 y 500 nm, la R_{dir} obtenida es mayor que la del sustrato, esto nos indica, como es mostrado en la figura 5. 13 (c) que la disminución que hemos

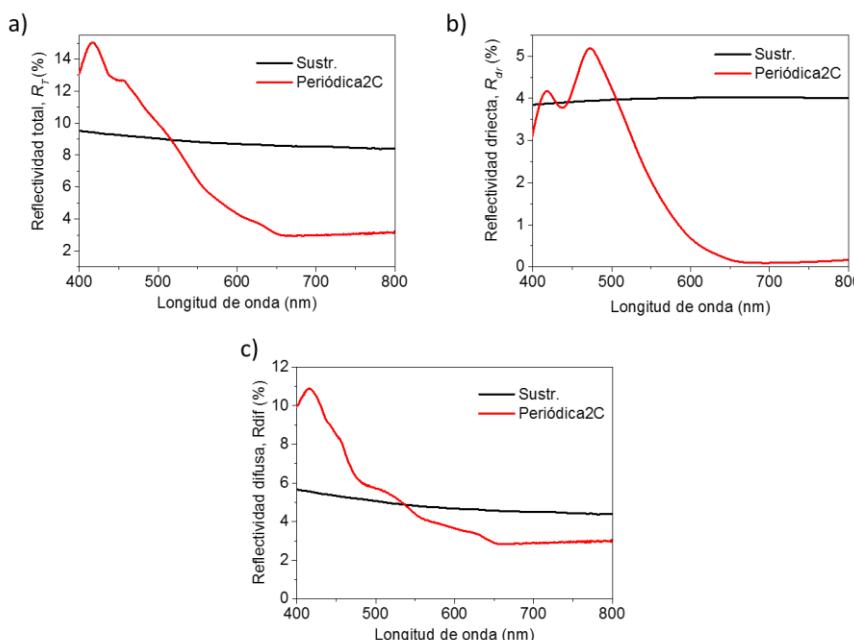


Figura 5. 13 Medidas ópticas para nanoestructuras ordenadas 2D. a) Reflectividad total. b) Reflectividad directa. c) Reflectividad difusa.

observado en la T es debida principalmente a una gran reflectividad difusa en estas muestras por debajo de 600 nm de longitud de onda.

5.3.2 Simulador solar

Para estudiar el comportamiento de los vidrios nanoestructurados en una célula solar se utilizó un simulador solar. Las medidas fueron realizadas colocando el vidrio sobre una célula solar la cual es iluminada por una lámpara, simulando el espectro solar, AM1.5D. La célula utilizada es una célula de una unión de la aleación SiGeSn del grupo IV de 1 cm^2 . La figura 5. 14 muestra las curvas I-V (Intensidad-Voltaje) obtenidas para cada uno de los vidrios nanoestructurados así como el vidrio sustrato de referencia y la curva I-V de la célula solar sin vidrio. La gráfica muestra como los valores I-V con vidrios disminuyen respecto a los valores I-V de la célula solar sin ningún vidrio. Este comportamiento era de esperar ya que en el momento en que añades una película sobre la célula la luz no llega directa y hay pérdidas producidas por la reflectividad de los vidrios. Sin embargo, en la gráfica la diferencia entre el vidrio de referencia y los vidrios nanoestructurados así como entre ellos, no se aprecia con claridad. Para poder comparar el comportamiento de cada uno

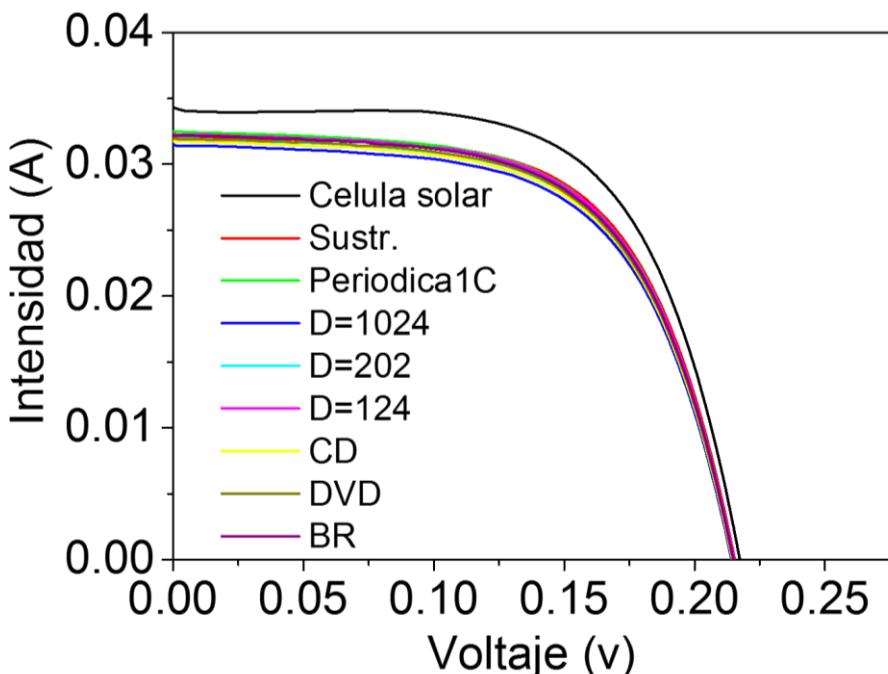


Figura 5. 14 Curvas I-V de los vidrios nanoestructurados junto con vidrio sustrato de referencia y célula solar sin vidrio.

de los vidrios se calculó el factor de forma “del inglés *fill factor*” $FF = (I_{mp} \times V_{mp}) / (I_{sc} \times V_{oc})$ donde FF es el fill factor, I_{mp} y V_{mp} es la intensidad y el voltaje en el punto de potencia máxima, I_{sc} es la intensidad en corto circuito, cuando el voltaje es cero, y V_{oc} es el volteje en circuito abierto, cuando la intensidad es cero. También fue calculada la eficiencia (η) que obtendría el modulo solar formado por el vidrio y la célula como $\eta = (I_{sc} \times V_{oc} \times FF) / (G \times \text{Área})$ donde G es la potencia de la lámpara, este caso 1 sol y Área es el área de la célula solar, en nuestro caso 1cm^2 (ver Capítulo 2, sección simulador solar). La Tabla 5. 1 muestra los resultados para cada uno de los vidrios y la célula solar a partir de los datos obtenidos de la curva I-V.

Tabla 5. 1 Resultados I_{sc} y V_{oc} obtenidos a partir de la curva I-V. Fill factor y eficiencia.

Muestra	I_{oc} (mA)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Célula solar	34.3	217.4	63.4	4.73
Sustr.	32	215.4	62.9	4.33
CD	31.8	214.6	61.5	4.20
DVD	32	214.8	61.6	4.23
BR	32.3	214.9	61.5	4.27
Periódica1C	32.5	215.2	61.5	4.30
D=1024	31.5	214.2	61.3	4.14
D=202	32	214.8	61.5	4.23
D=124	32.3	215.2	61.8	4.30

Los datos obtenidos de FF y η indican que los vidrios nanoestructurados que presenta un mejor comportamiento como vidrio solar son la muestra Periódica 1C y la muestra D=124. En ambos casos la eficiencia obtenida fue de 4.30 % muy similar al sustrato de referencia de 4.33 % de eficiencia. Estas

muestras que presentan la mayor eficiencia, también son aquellas que presentaban una menor reflectividad para longitudes de onda altas > 600 nm. Cabe destacar que la eficiencia no mejora sustancialmente aunque la transmisión si lo hace. Para que exista una clara mejora en la eficiencia de la célula la mejora de la transmisión debe tener lugar en las longitudes de onda en las que la célula solar absorbe de manera más eficiente. Generalmente, y para células solares como la utilizada, de silicio cristalino, estas longitudes de onda están en el rango entre de longitudes de onda relativamente cortas (400 – 600 nm) y nuestros vidrios mejoran en longitudes de onda algo superiores.

5.3.3 Mojabilidad

Una propiedad importante de los vidrios usados en células solares es la mojabilidad del material [6, 17, 30]. Para saber el efecto que pueden tener estas nanoestructuras en la mojabilidad se han llevado a cabo medidas de ángulo de contacto. Cuanto mayor sea el ángulo de contacto del material mayor será la hidrofobicidad y por lo tanto la capacidad de auto-limpiado de estos materiales. De igual manera, cuanto mayor sea la hidrofilicidad, mayor será la capacidad del material para impedir la formación de vaho. Para realizar estas medidas se dejó caer una gota de 0.5 μl con ayuda de un aguja inyectora y se midió el ángulo de la gota resultante sobre los vidrios. La figura 5.15 muestra los ángulos de contacto obtenidos para los diferentes vidrios nanoestructurados así como del vidrio de referencia. La línea roja de puntos marca el ángulo de contacto del vidrio de referencia para una visión rápida del aumento o disminución de la hidrofobicidad del material. En la gráfica se observa que tanto las nanoestructuras ordenadas 1D (a excepción del BR) y la ordenada 2D son capaces de aumentar la hidrofobicidad del material, obteniendo unos valores de 91.3° para DVD y 77.2° para Periódica1C, mientras que el vidrio de referencia nos da un valor de 63.4° . En cambio con las nanoestructuras desordenadas 2D obtenemos una disminución del ángulo de contacto, consiguiendo ángulos entre 45° y 30° . Estos resultados muestran claramente que la fabricación de nanoestructuras ordenadas produce un aumento en la hidrofobicidad, mejorando la capacidad de auto-limpieza del material y que la fabricación de nanoestructuras desordenadas aumenta la hidrofilicidad mejorando la capacidad de evitar la formación de vaho en los vidrios.

Por lo tanto podemos concluir que se ha conseguido añadir a voluntad, mediante la selección del nanopatrón adecuado, propiedades de mojabilidad

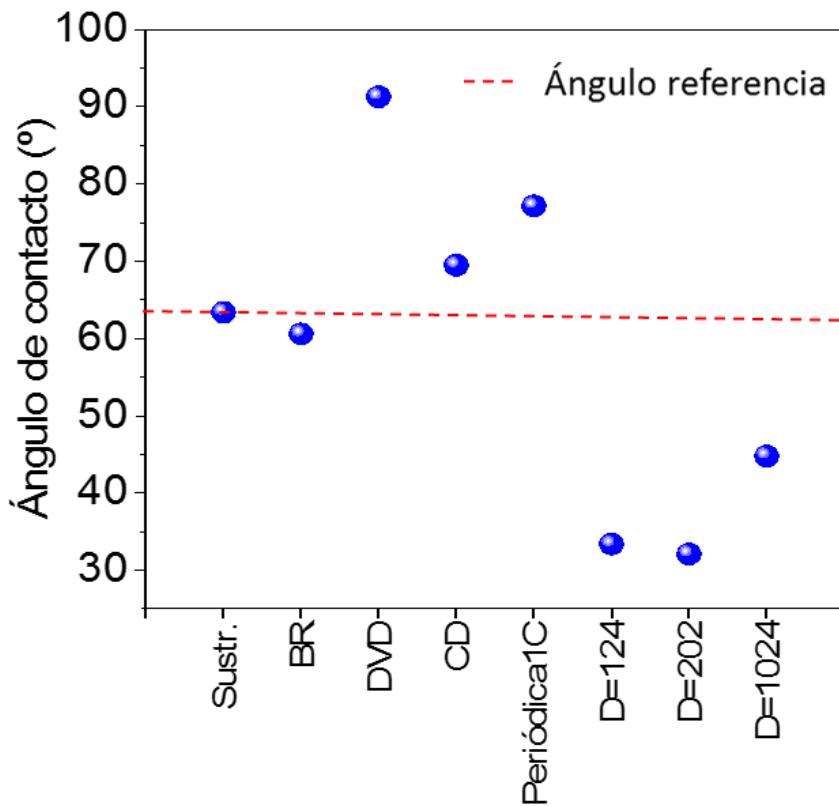


Figura 5. 15 Ángulos de contacto de vidrios nanoestructurados y vidrio de referencia.

(hidrófobas o hidrófilas) sin disminuir la eficiencia de la célula solar. Esto es importante para confinar la célula solar en vidrios que puedan tener propiedades de autolimpieza (hidrófobas) o de antivaho (hidrófilas).

5.4 Resultados pantallas de vidrios nanoestructurados

Como ya se nombró en la introducción, estos vidrios nanoestructurados podrían tener aplicaciones en otros campos fuera de la energía solar. Por ello se realizaron medidas de la intensidad lumínica de estos vidrios nanoestructurados sobre la pantalla de un teléfono móvil con protector de vidrio templado. La intensidad lumínica se define como la cantidad de flujo luminoso que emite una fuente por unidad de ángulo sólido.

Para la realización de las medidas, se colocaron los vidrios sobre la pantalla de un iphone 4 con el correspondiente protector de vidrio templado. Para evitar tener una capa de aire entre el protector y nuestros vidrios se añadió

una gota de aceite óptico entre ambos. Las medidas fueron realizadas utilizando un microscopio Olympus BX51. La intensidad de la luz se recogió a través de un objetivo de 2x y se acopló a una fibra óptica de 1 mm de diámetro de núcleo conectada a un espectrómetro portátil (Ocean Optics USB4000). Durante las medidas, la pantalla del teléfono estuvo encendida y la opción de brillo de la pantalla del teléfono se mantuvo al máximo permitido. El spot del microscopio fue colocado en una zona de la pantalla en la que teníamos el color blanco. La figura 5. 16 muestra los espectros de intensidad obtenidos para el teléfono sin ningún vidrio sobre el protector de vidrio templado de la pantalla (sin vidrio), para el teléfono con el vidrio sin nanoestructuras que tomamos como referencia (sustr.), y para cada uno de los vidrios nanoestructurados fabricados. En los espectros obtenidos colocando el spot en una zona blanca de la pantalla, podemos ver claramente cómo se distinguen los picos correspondiente al azul ($\lambda = 450$ nm) al verde ($\lambda = 550$ nm) y al rojo ($\lambda = 600$ nm). Esto nos permite comprobar que la intensidad de luz detectada corresponde al teléfono y no a otra fuente de luz. Sin embargo esta gráfica no nos permite comprobar la mejora o no de la intensidad lumínica.

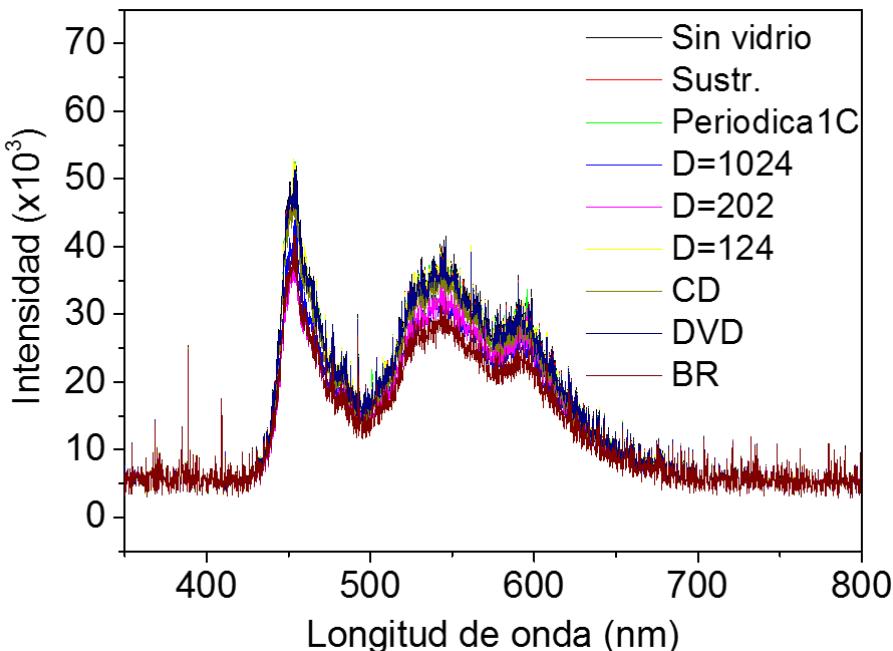


Figura 5. 16 Espectros de Intensidad lumínica obtenida del teléfono móvil con cada uno de los vidrios nanoestructurados, el vidrio de referencia y el teléfono sin ningún vidrio.

Para poder observar mejor el cambio, la figura 5. 17 muestra el cambio de Intensidad relativa en valor absoluto. Este cambio de intensidad fue calculado como $|I(\lambda) - I_0(\lambda)/I_0(\lambda)|$ donde $I(\lambda)$ es la intensidad obtenida para cada medida en cada longitud de onda y $I_0(\lambda)$ es la intensidad obtenida para la pantalla sin vidrio en cada longitud de onda. En esta gráfica, además del cambio de intensidad respecto al teléfono sin vidrios, podemos observar unas pequeñas oscilaciones. Estas oscilaciones, son comunes en medidas en las que colocamos un vidrio sobre otro, y por lo tanto nos encontramos con una capa de aire entre ambos, causante de este efecto. En nuestro caso se añadió el aceite óptico para evitar esta capa de aire entre el protector y los vidrios nanoestructurados, sin embargo no se pudo evitar la capa de aire entre la pantalla del teléfono y el protector de vidrio templado lo que causa que tengamos este efecto en nuestras medidas. A partir de estos cambios de intensidad relativa, se calculó la intensidad integrada para cada una de las muestras.

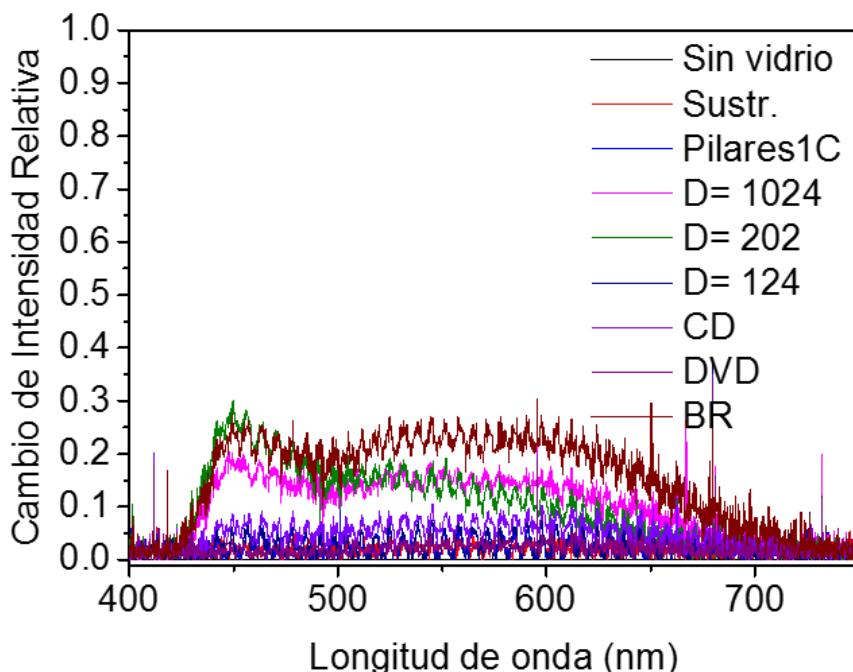


Figura 5. 17 Cambio de Intensidad relativa respecto al teléfono móvil sin vidrio.

La figura 5. 18 muestra la respuesta integrada para cada uno de los vidrios nanoestructurados y el vidrio de referencia. Para una rápida distinción de la mejora o no de la intensidad lumínica respecto de la intensidad lumínica de los vidrios nanoestructurados frente al de referencia, se dibujó en la gráfica la línea punteada de color magenta correspondiente al valor de intensidad integrada de referencia. En la imagen se aprecia claramente como la nanoestructuración de los vidrios aumenta la intensidad de la luz con respecto al vidrio sin nanoestructuras sea cual sea el tipo de nanoestructuras. Sin embargo, la intensidad integrada nos muestra como son aquellas nanoestructuras que presentan una alta dispersión de luz las que presentan la mayor intensidad integrada. En concreto las muestras D=1024 y D=202 presentan una intensidad integrada de ≈ 175 , también son estas muestras las que dieron la mayor R_{dif} para todo el espectro. Mientras que en el resto de las

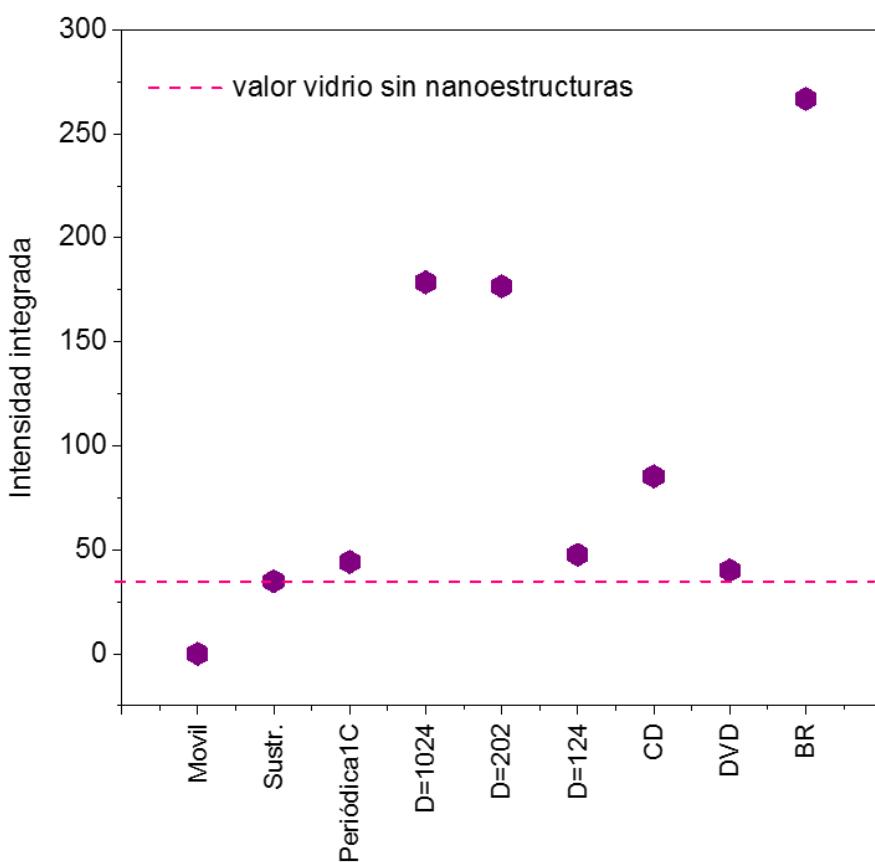


Figura 5. 18 Intensidad integrada de la Intensidad lumínica obtenida para las medidas de los vidrios sobre un teléfono móvil.

muestras, aunque muestra dispersión a longitudes onda bajas, cuando la longitud de onda aumenta, la dispersión disminuye, por lo que el efecto en la intensidad lumínica es menor. Llama la atención el valor de intensidad lumínica que presenta la muestra BR, ≈ 275 . Esta muestra, como se observó en las medidas de reflectividad, no presenta una R_{dif} alta que explique este aumento de intensidad lumínica. En esta muestra, estamos trabajando con longitudes onda por debajo de la longitud de onda de trabajo, lo que puede explicar que no siga el patrón de comportamiento que presentan el resto de las muestras. Sin embargo, para entender el comportamiento de esta muestra sería necesario un análisis teórico en profundidad así como un análisis teórico de los distintos efectos involucrados que se propone como un trabajo interesante a realizar en el futuro.

5.5 Conclusiones

Para estudiar la influencia de la forma, el tamaño y el ordenamiento de las nanoestructuras de vidrio se desarrollaron dos procesos para la fabricación de las diferentes nanoestructuras. El primero, basado en la técnica de litografía blanda, fue usado para la fabricación de nanoestructuras ordenadas, mientras que para la fabricación de nanoestructuras desordenadas se optó por la técnica de litografía coloidal. Ambas fueron realizadas directamente sobre el vidrio, sin el uso de máscara dura. Para la transferencia de las nanoestructuras al vidrio se realizó un ataque de plasma de CHF_3 en RIE.

El estudio de las propiedades ópticas de las diferentes nanoestructuras fabricadas en vidrio mostró, que en el caso de nanoestructuras 1D ordenadas se consigue una mejora de la transmisión respecto al vidrio sin nanoestructuras de $\approx 0.5\%$. Para las muestras con nanoestructuras 2D desordenadas de diferentes tamaños, no se consigue una mejora en la transmisión respecto al vidrio sin nanoestructuras y mostraron en el caso de las muestras con nanoestructuras de mayor tamaño una dispersión de la luz mayor que la de referencia a lo largo de todo el espectro visible. En el caso de nanoestructuras 2D ordenadas, se observa un incremento en la transmisión de una 2 % respecto al vidrios sin nanoestructuras cuando las nanoestructuras son fabricadas en una única cara, y que este incremento se puede mejorar hasta un 7.5 % fabricando las nanoestructuras por ambas caras del vidrio, consiguiendo un transmisión de un 99 % para longitudes de onda mayores de 600 nm, por debajo de estas longitudes de onda los espectro de transmisión

para ambos casos, muestra una caída que podría atribuirse a la reflexión interna del vidrio nanoestructurado.

La eficiencia que tendría una célula solar con estos vidrios nanoestructurados fue calculada a partir de las curvas I-V obtenidas en un simulador solar. En este caso, aunque las eficiencias calculadas son próximas a la obtenida con un vidrio sin nanoestructuras, en ningún caso superan este valor, siendo los vidrios que más se aproximan el vidrio con nanoestructuras ordenadas 2D y el vidrio con estructuras desordenadas 2D de diámetro 124 nm con un valor de 4.30 frente al 4.33 del vidrio sin nanoestructurar.

Se llevaron a cabo medida del ángulo de contacto de los vidrios. Las medidas mostraron varias configuraciones que mejoraron la hidrofobicidad del vidrio sin nanoestructuras y por lo tanto que podrían mejorar la capacidad de autolimpieza de la célula solar. Los mejores vidrios nanoestructurados para este propósito han demostrado ser el vidrio con nanoestructuras 1D de tamaño DVD mostrando un ángulo de contacto de 91.3 ° y el vidrio con nanoestructuras ordenadas 2D con ángulo de contacto de 77.2 ° frente al ángulo de 63.4 ° del vidrio sin nanoestructuras. Del mismo modo, se observó una mejora de la hidrofilicidad de las muestras con nanoestructuras 2D desordenadas lo que supondría una mejora de la capacidad de estos vidrios para evitar la formación de vaho.

Por último se realizaron medidas de la intensidad de la luz procedente de la pantalla de un teléfono móvil con los diferentes vidrios nanoestructurados. Estas medidas demostraron que la nanoestructuración favorece el aumento de la intensidad de la luz, y que este aumento es mayor conforme mayor es la dispersión de la luz a longitudes onda altas dentro del espectro visible. En el caso de las muestras nanoestructuradas 2D desordenadas de mayor tamaño de nanoestructuras ($D=1024$ y $D=202$) se obtuvo un gran aumento de la intensidad de la luz en comparación a la intensidad del vidrio sin nanoestructurar. La intensidad integrada de estas muestras fue de 175 frente al 35 del vidrio sin nanoestructurar. El aumento de la intensidad de la luz procedente de las pantallas de teléfonos móviles o tabletas, supondría la no necesidad de tener que poner la opción de brillo de la pantalla alta, lo que aumentaría la duración de la batería.

5.6 Referencias

1. G. R. Timilsina, L. Kurdgelashvili, and P. A. Narbel, "Solar energy: Markets, economics and policies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 449-465 (2012).
2. U. d. Jaen, "Componentes de panel fotovoltaico", retrieved https://www.ujaen.es/investiga/solar/07cursosolar/home_main_frame/04_componen/01_generador/01_basico/4_gene_01.htm.
3. K. Burrows and V. Fthenakis, "Glass needs for a growing photovoltaics industry," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **132**, 455-459 (2015).
4. D. M. Powell, M. T. Winkler, H. Choi, C. B. Simmons, D. B. Needleman, and T. Buonassisi, "Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs," *Energy & Environmental Science* **5**, 5874-5883 (2012).
5. G. J. Jorgensen, S. Brunold, M. Koehl, P. Nostell, H. Oversloot, and A. Roos, "Durability testing of antireflection coatings for solar applications," in *SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation*, (International Society for Optics and Photonics, 1999), 66-76.
6. L. K. Verma, M. Sahuja, J. Son, A. Danner, H. Yang, H. Zeng, and C. Bhatia, "Self-cleaning and antireflective packaging glass for solar modules," *Renewable Energy* **36**, 2489-2493 (2011).
7. M. L. Brongersma, Y. Cui, and S. Fan, "Light management for photovoltaics using high-index nanostructures," *Nature materials* **13**, 451-460 (2014).
8. J. Son, S. Kundu, L. K. Verma, M. Sahuja, A. J. Danner, C. S. Bhatia, and H. Yang, "A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **98**, 46-51 (2012).
9. S.-H. Lin, Y.-N. Wu, Y.-C. Lin, and Y.-M. Yang, "Design and fabrication of antireflective nanoparticulate thin films with superhydrophilic self-cleaning properties on glass substrate," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **42**, 852-859 (2011).
10. C. Yang, U. Tartaglino, and B. Persson, "Influence of surface roughness on superhydrophobicity," *Physical review letters* **97**, 116103 (2006).
11. X. Tian, T. Verho, and R. H. Ras, "Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications," *Science* **352**, 142-143 (2016).

12. D. Y. Lee, D. H. Lee, S. G. Lee, and K. Cho, "Hierarchical gecko-inspired nanohairs with a high aspect ratio induced by nanoyielding," *Soft Matter* **8**, 4905-4910 (2012).
13. C.-H. Sun, P. Jiang, and B. Jiang, "Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon," *Applied Physics Letters* **92**, 061112 (2008).
14. Y.-F. Huang, S. Chattopadhyay, Y.-J. Jen, C.-Y. Peng, T.-A. Liu, Y.-K. Hsu, C.-L. Pan, H.-C. Lo, C.-H. Hsu, and Y.-H. Chang, "Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures," *Nature nanotechnology* **2**, 770-774 (2007).
15. T.-G. Chen, P. Yu, Y.-L. Tsai, C.-H. Shen, J.-M. Shieh, M.-A. Tsai, and H.-C. Kuo, "Nano-patterned glass superstrates with different aspect ratios for enhanced light harvesting in a-Si: H thin film solar cells," *Optics express* **20**, A412-A417 (2012).
16. S. A. Boden and D. M. Bagnall, "Optimization of moth-eye antireflection schemes for silicon solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **18**, 195-203 (2010).
17. K.-C. Park, H. J. Choi, C.-H. Chang, R. E. Cohen, G. H. McKinley, and G. Barbastathis, "Nanotextured silica surfaces with robust superhydrophobicity and omnidirectional broadband supertransmissivity," *ACS nano* **6**, 3789-3799 (2012).
18. S. Q. Hussain, N. Balaji, S. Kim, S. Ahn, H. Park, A. H. T. Le, J. Kang, J. Yi, and A. Razaq, "Plasma Textured Glass Surface Morphologies for Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells-A review," *Transactions on Electrical and Electronic Materials* **17**, 98-103 (2016).
19. X. Gao, X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang, and L. Jiang, "The Dry-Style Antifogging Properties of Mosquito Compound Eyes and Artificial Analogues Prepared by Soft Lithography," *Advanced Materials* **19**, 2213-2217 (2007).
20. E. Yu, S.-C. Kim, H. J. Lee, K. H. Oh, and M.-W. Moon, "Extreme wettability of nanostructured glass fabricated by non-lithographic, anisotropic etching," *Scientific reports* **5**, 9362 (2015).
21. K. Koch, B. Bhushan, Y. C. Jung, and W. Barthlott, "Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion," *Soft Matter* **5**, 1386-1393 (2009).
22. S. Ji, K. Song, T. B. Nguyen, N. Kim, and H. Lim, "Optimal moth eye

nanostructure array on transparent glass towards broadband antireflection," ACS applied materials & interfaces **5**, 10731-10737 (2013).

23. R. H. Siddique, G. Gomard, and H. Hölscher, "The role of random nanostructures for the omnidirectional anti-reflection properties of the glasswing butterfly," Nature communications **6**(2015).
24. V. Jovanov, X. Xu, S. Shrestha, M. Schulte, J. Hüpkens, M. Zeman, and D. Knipp, "Influence of interface morphologies on amorphous silicon thin film solar cells prepared on randomly textured substrates," Solar Energy Materials and Solar Cells **112**, 182-189 (2013).
25. A. Tamang, A. Hongsingthong, P. Sichanugrist, V. Jovanov, M. Konagai, and D. Knipp, "Light-trapping and interface morphologies of amorphous silicon solar cells on multiscale surface textured substrates," IEEE Journal of Photovoltaics **4**, 16-21 (2014).
26. A. Feltrin, T. Meguro, E. Van Assche, T. Suezaki, M. Ichikawa, T. Kuchiyama, D. Adachi, O. Inaki, K. Yoshikawa, and G. Koizumi, "Advanced light trapping designs for high efficiency thin film silicon solar cells," Solar Energy Materials and Solar Cells **119**, 219-227 (2013).
27. Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography," Annual review of materials science **28**, 153-184 (1998).
28. H. A. Macleod, *Thin-film optical filters* (CRC Press, 2001).
29. Y. M. Song, H. J. Choi, J. S. Yu, and Y. T. Lee, "Design of highly transparent glasses with broadband antireflective subwavelength structures," Optics express **18**, 13063-13071 (2010).
30. J. Zhu, C.-M. Hsu, Z. Yu, S. Fan, and Y. Cui, "Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning," Nano letters **10**, 1979-1984 (2009).

Capítulo 6

6 Sensor nanoplasmónico de área extensa, bajo coste, respuesta rápida y alta sensibilidad basado en resonancias Fano.

6.1 Introducción

6.2 Diseño y análisis numérico

6.3 Demostración experimental

6.4 Resultados

6.5 Conclusiones

6.6 Referencias

6.1 Introducción

En la última década, e impulsado por el fuerte desarrollo de la nanotecnología, ha aumentado el interés en el estudio de las propiedades ópticas de nanoestructuras y nanopartículas metálicas y su capacidad para controlar y manipular la luz. Este estudio constituye el campo llamado plasmónica, cuyo nombre es debido al hecho de que el principal responsable de las propiedades singulares de las nanoestructuras metálicas es la excitación de los llamados plasmones de superficie (PSs). Los plasmones son, genéricamente, oscilaciones resonantes de las cargas libres en los plasmas. Desde una perspectiva electromagnética, los metales se describen como plasmas compuestos de iones positivos fijos y electrones libres. Este comportamiento da lugar a las permitividades relativas negativas (o constante dieléctrica, ϵ) que caracterizan a los metales en su interacción con la luz [1, 2]. Los plasmones de superficie son ondas electromagnéticas que involucran a los electrones libres presentes en el metal en una interfaz entre dos medios con permitividades con signo opuesto, típicamente un dieléctrico y un metal [2, 3]. Por lo tanto, la plasmónica es un subcampo de la nanoóptica, también llamada nanofotónica y más generalmente de la nanociencia y nanotecnología, que tiene como objetivo comprender y controlar la luz utilizando las resonancias del PS de las nanoestructuras metálicas. Un ejemplo de las propiedades ópticas debidas a la presencia de los PSs se muestra en la figura 6. 1. Se puede ver como una muestra de vidrio compuesta por partículas de Au muestra un color verde bajo iluminación difusa y ambiental y se convierte en un rojo brillante cuando la luz se transmite a través de ella. Este efecto óptico se debe a la excitación de las resonancias de SP en los nanocoloides de oro presentes en el vidrio. La copa *Lycurgus* (s. IV después de Cristo, Romano tardío, ubicada en el Museo Británico) mostrada en la figura 6. 1 es un ejemplo de como este efecto provocado por las resonancias de PS se encuentra en objetos fabricados siglos atrás.

Los modos PSs pueden existir en una amplia variedad de estructuras metálicas, tales como superficies individuales, películas delgadas, nanopartículas, cilindros, etc. Estos modos pueden clasificarse en dos modos principales: los plasmones de superficie localizados (LSP, *del inglés localized surface plasmons*), también llamados plasmones de partículas, que son los que ocurren en nanopartículas, y los polaritones de plasmón de superficie (SPPs, *de inglés surface plasmons polaritons*) que son aquellos que ocurren en

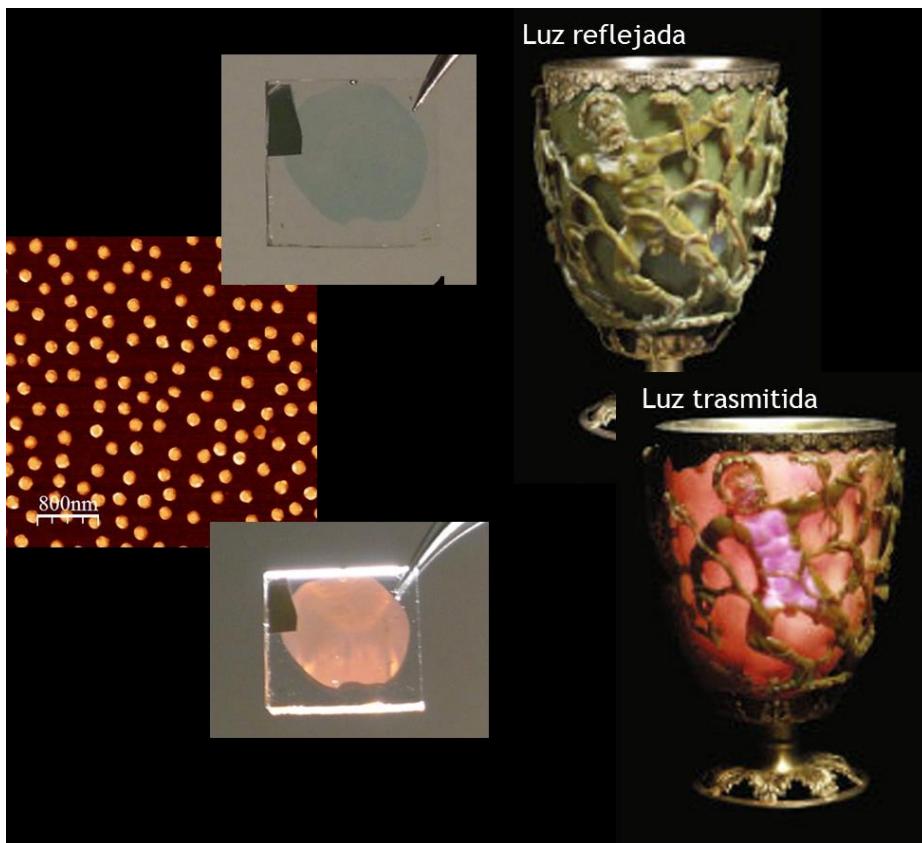


Figura 6.1 Cambio de color según la iluminación en una muestra de vidrio con partículas de Au y copa Lycurgus, la cual muestra el mismo efecto debido a la presencia de nanopartículas de Au en el vidrio.

intercaras planas. A continuación, se describirán con un poco más detalle los LSPs que son los plasmones que aparecerán en el sensor nanoplasmónico descrito en este trabajo. Cuando la luz ilumina una partícula metálica, el campo eléctrico oscilante asociado (E_0) ejerce una fuerza sobre los electrones móviles de la banda de conducción y los desplaza, generando cargas en superficies opuestas de la partícula e induciendo un momento dipolar (figura 6.2 (b)). La atracción de las cargas también produce una fuerza de restauración sobre los electrones desplazados. Como resultado, tenemos un oscilador de electrones caracterizado por una frecuencia de resonancia que depende de la fuerza de restauración y la masa del electrón [2, 4, 5]. La excitación de LSP en nanopartículas de metal les hace adquirir diferentes colores dependiendo de su tamaño, forma, material constitutivo y del entorno, ya que si la

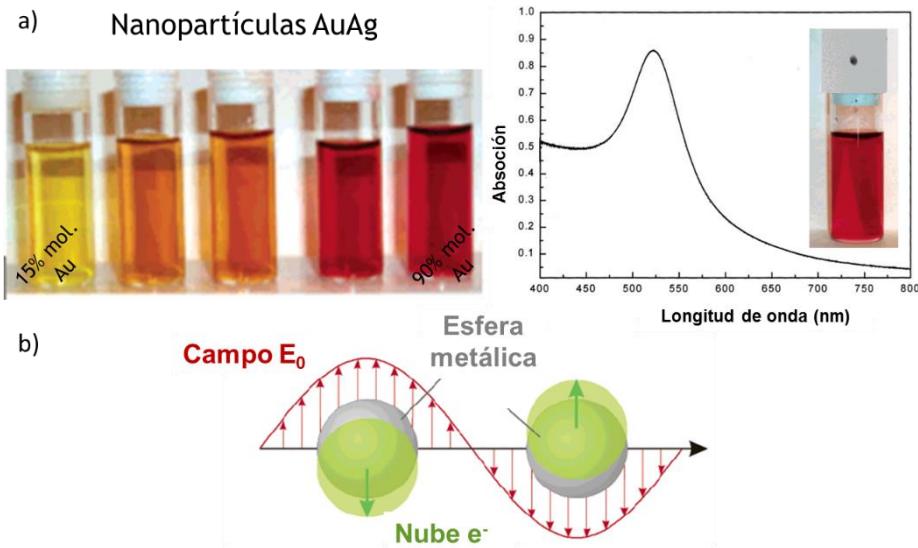


Figura 6.2 a) Disoluciones con diferente concentración de nanopartículas de AuAg junto a la resonancia del plasmon localizado de una de ellas [6]. b) Representación esquemática de la excitación del LSP producida por la luz [5].

nanopartícula está rodeada de un material dieléctrico, las cargas inducidas en el dieléctrico también generan una fuerza por lo que el entorno también influye en las resonancias (figura 6.2 (a)). De hecho, esta dependencia de la posición de la resonancia con el índice de refracción (IR) del entorno hace que los plasmones de superficie sean útiles en el desarrollo de sensores. Por ejemplo, en la figura 6.3 vemos como los picos de resonancia de nanopartículas se desplaza a lo longitudes de onda mayores conforme el IR aumenta.

La alta sensibilidad de las propiedades ópticas de los PS al que medio que los rodea, hacen que el uso de PS este muy extendido en detección. Los sensores basados en PS son ampliamente utilizados para la detección en tiempo real y sin necesidad de utilizar ningún tipo de marcaje (*del inglés label-free*) para una gran variedad de sustancias, especialmente para el análisis de interacciones bioespecíficas. Los sistemas iniciales, se basaban en películas metálicas continuas y en SPPs excitados a través de un prisma acoplador y han dado lugar a una bien conocida familia de sensores llamados sensores de resonancia plasmónica superficial (SPR), los cuales son comercializados por varias compañías [7]. En las últimas décadas, se han explotado configuraciones

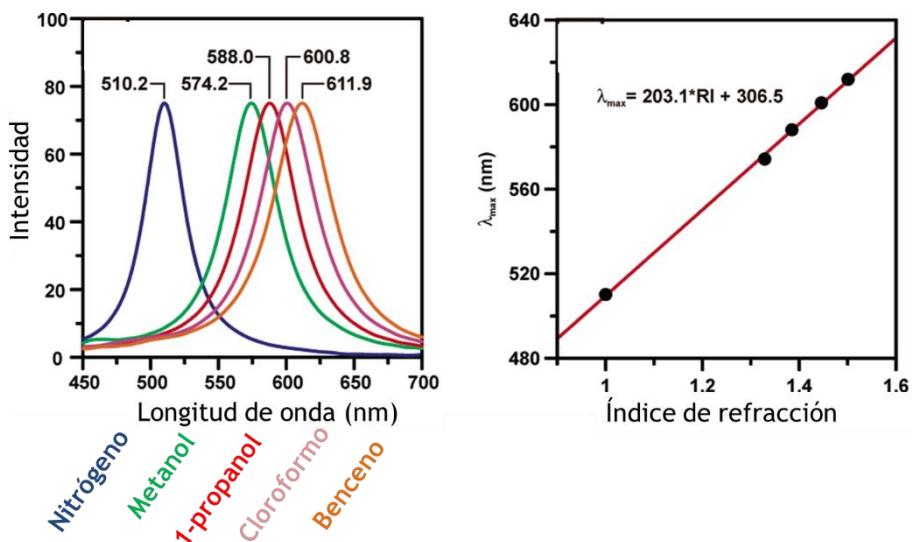


Figura 6.3 Desplazamiento del pico de resonancia en función del índice de refracción [8].

alternativas en búsqueda de un aumento de la sensibilidad y la obtención de límites de detección más bajos, así como la fabricación de dispositivos más flexibles y fáciles de usar. Por ejemplo, se han analizado películas metálicas perforadas con redes de nanoagujeros o nanohendiduras [9-14] mostrando una sensibilidad comparable a la obtenida en películas metálicas continuas, permitiendo la detección de cambios en el IR con una resolución de detección tan baja como 10^{-7} [15]. En algunos de estos sistemas [10, 12, 13] la obtención de esta resolución de detección tan baja se debe a la presencia de resonancias Fano, que son picos asimétricos resultantes de la interferencia entre una resonancia continua amplia y una resonancia discreta (figura 6.4) [16]. De hecho, las resonancias Fano son más estrecha que las resonancias discretas originales, lo que las hace mucho más interesantes para su uso en detección [16, 17]. Los sensores basados en plasmones superficiales localizados comenzaron a estudiarse más debido a que los LSPs tienen la ventaja de poder ser directamente excitados por iluminación externa sin la necesidad de ninguna técnica de acoplamiento adicional para partículas más pequeñas que la longitud de onda incidente. El conocimiento de la alta dependencia de los LSP con el tamaño y forma de la nanopartícula y el índice de refracción del medio que las rodea permite trabajar con ellos para mejorar la sensibilidad de este tipo de sensores [18]. Hasta ahora, varios trabajos han comparado el rendimiento de los sensores SPR basados en SPP y LSP estableciendo que cada

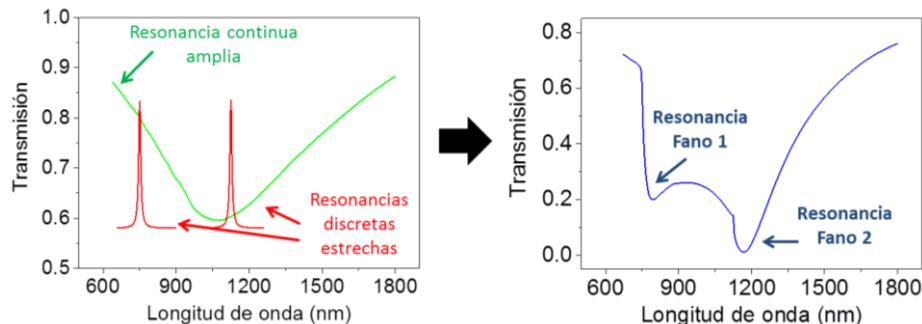


Figura 6.4 Resonancias Fano resultantes de la interferencia entre una resonancia continua amplia y dos resonancias discretas estrechas.

uno de ellos es competitivo en el régimen adecuado [19, 20]: los SPP ofrecen una alta sensibilidad para la detección en volumen (de inglés *bulk*) mientras que los basados en LSP son más adecuados para la detección en superficie. Las resonancias Fano también están presentes en sistemas de nanopartículas [16, 21-24], y han demostrado poseer capacidades muy prometedoras para su uso en detección [25]. En particular, se ha demostrado teóricamente que nanobarras metálicas individuales (figura 6. 5) presentan una interferencia Fano para los modos del plasmon localizado de paridad impar [22] con buenas propiedades para detección [17]. La figura 6. 5 muestra los modos del plasmon localizado posibles en este tipo de nanobarras. Para excitar estos modos longitudinales hay que iluminar las nanobarras con luz que tenga el campo eléctrico paralelo a su dimensión larga. Cuando el tamaño de la nanobarra es pequeño solo existe un modo, el modo dipolar o primer orden, con un máximo de campo en cada extremo. Sin embargo, si la nanobarra es mayor pueden ocurrir más modos con nodos intermedios, lo que da lugar a la aparición más resonancias [23]. Debido a la simetría de la luz incidente en incidencia normal, únicamente se pueden excitar los modos impares, por eso son los únicos representados en la figura 6. 5. Este tipo de modos Fano con buenas características sensoras también se han demostrado para el tipo de nanocintas fabricadas en esta Tesis cuando se trata de nanocintas individuales fabricadas en Au [16].

Otro punto importante para el desarrollo de sensores plasmónicos competitivos es el uso de técnicas de fabricación de bajo coste y que permitan la obtención de áreas extensas con el objetivo de conseguir grandes áreas de detección con un coste razonable, así como para evitar la necesidad de ópticas

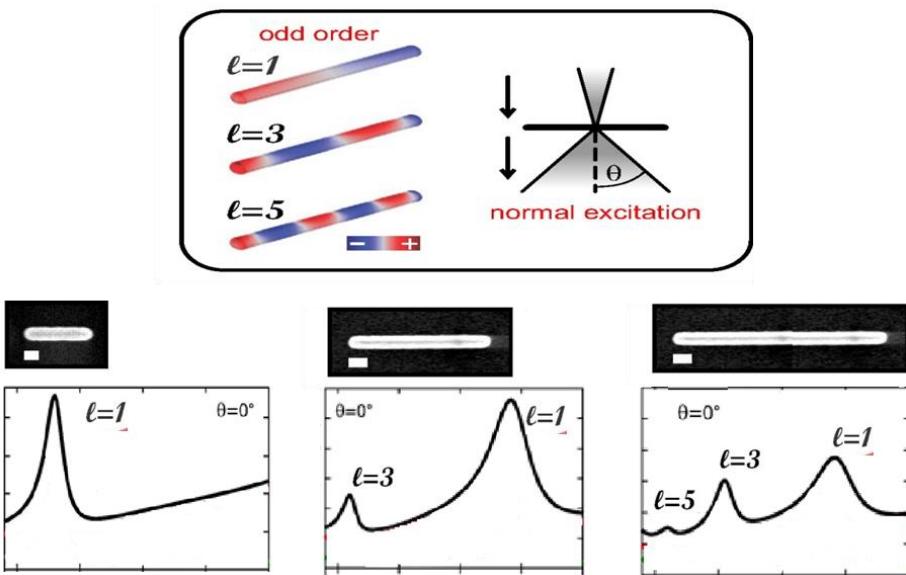


Figura 6.5 Representación de los modos de paridad impar que se obtendrían en nanohilos con incidencia de luz normal. En el nanohilo de menor tamaño solo hay espacio para que se produzca el primer modo, el llamado modo dipolar, mientras que si el nanohilo es de mayor tamaño hay espacio suficiente para la aparición de más modos [22].

complejas y microscopios de alta magnificación. Dentro de este contexto, la litografía blanda [26] es una opción interesante para conseguir la fabricación de redes de nanocintas de Au en vidrio de una manera simple. En este capítulo se presentará un sensor de área extensa ($1.8 \times 1.8 \text{ cm}^2$) y fácilmente manejable formado por una red de nanocintas de Au fabricadas mediante la técnica de bajo coste de litografía blanda. Se demostrará, teórica y experimentalmente, que la resonancia Fano correspondiente al modo de tercer orden de las nanocintas de Au posee buenas propiedades para la detección también en el caso de redes de nanocintas. El sensor fabricado ofrece una rápida resolución temporal de 1 s (una característica relevante para monitorizar la cinética de eventos de reconocimiento superficial) y una resolución de detección de 1.56×10^{-5} RIU (RIU del inglés *refractive index units*), este valor es comparable con el estado del arte en sensores nanoplasmónicos usando nanoredes de Au [13]. Además, aumentando el tamaño del sensor conseguimos una mejora en el dispositivo haciéndolo más manejable y portátil sin la necesidad de trabajar con potentes microscopios. Todo lo mencionado sugiere que este sensor constituye un buen candidato en biosensores para la detección de bajo coste, desecharable y portátil que podría

tener un importante impacto en el diagnóstico de enfermedades.

6.2 Diseño y análisis numérico

El uso de una única nanocinta metálica sobre un sustrato para detección ha sido analizado en la literatura [17]. Sin embargo, una red de nanocintas ofrece futuras ventajas como un aumento en la cantidad de señal y la no necesidad de microscopios de alta magnificación que serían necesarios para focalizar un única nanocinta. Por lo tanto, en primer lugar se han analizado numéricamente las propiedades ópticas de una red de nanocintas metálicas para identificar los modos presentes y caracterizar el resultado esperado en detección. Como elemento metálico para la fabricación de las nanocintas se ha elegido Au debido a su alta estabilidad química y a que los protocolos de funcionalización e inmovilización para la biodetección están firmemente establecidos [27].

Las simulaciones numéricas fueron desarrolladas por el Dr. José A. Sánchez Gil y el Dr. Ramón Paniagua Domínguez, del Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC). Para la simulaciones se usó el método de elementos finitos (FEM, Comsol Multiphysics). Se utilizó un dominio de simulación rectangular 2D conteniendo una única nanocinta centrada en la ventana de simulación para simular una única celda de la red (figura 6. 6). El rectángulo fue dividido en dos subdominios representando el sustrato (vidrio) y el superestrato (donde el índice de refracción se ha variado desde $n=1$ a $n=2$). La

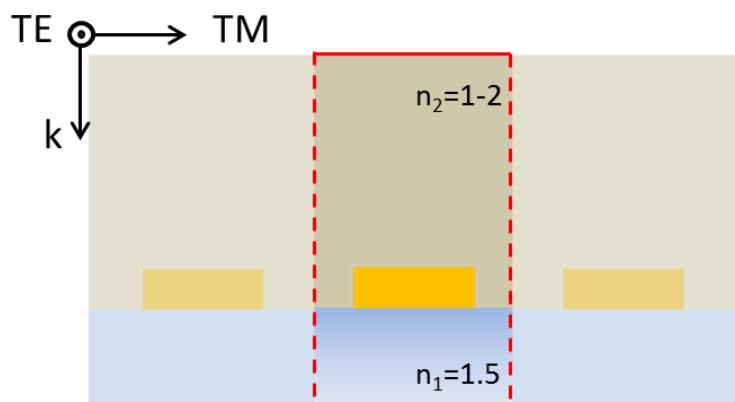


Figura 6. 6 Dominio de simulación para un único nanohilo (encuadrado en líneas rojas). Las líneas discontinuas indican los bordes de la celda unidad del sistema periódico.

periodicidad lateral fue implementada imponiendo condiciones de contorno de Bloch. El sistema es excitado desde la parte superior con un puerto en incidencia normal, que genera una onda plana polarizada TM, es decir, con el campo eléctrico paralelo al plano de simulación y a la anchura del nanohilo. Se utilizaron puertos adicionales en los límites superiores e inferiores para calcular las potencias reflejadas y transmitidas en las diferentes órdenes de difracción, incluida la reflexión especular y la transmisión directa. Las nanocintas de Au fueron modelados como rectángulos situados sobre el sustrato y cuyos parámetros fueron tomados de la referencia [28].

La figura 6. 7 muestra los resultados de las simulaciones numéricas FEM de la reflexión especular de una red de nanocintas de Au de 375 nm de ancho y 20 nm de espesor colocada sobre un sustrato de vidrio ($n = 1.5$) con una periodicidad de 750 nm; Se muestran varios espectros correspondientes a diferentes índices de refracción (IR) del medio circundante sobre el sustrato, en función de la energía (figura 6.7 (a)) y de la longitud de onda (figura 6.7 (b)). En el caso de una sola nanocinta y para estas dimensiones de intervalo espectral (figura 6.4), se esperan dos modos [17]: un modo dipolar amplio (resonancia $\lambda/2$) en el rango cercano al infrarrojo, y un pico más estrecho a energías superiores, correspondiente al modo de tercer orden (resonancia $3\lambda/2$). Sin embargo, se pueden identificar tres picos principales en el intervalo espectral utilizado para los cálculos en el caso de una red de nanocintas. Esto es debido a la interacción de las resonancias del plasmón con los órdenes de difracción de la red, que genera resonancias colectivas llamadas paralelas o transversales [29, 30]. De hecho, a longitudes de onda próximas a una anomalía de Rayleigh (RA), que corresponde a la transición de un orden evanescente a un orden de difracción propagativo en una red, los LSP (resonancias continuas de contorno) pueden acoplarse con las ondas difractadas (resonancias estrechas discretas) y dar lugar a resonancias Fano. La posición de la anomalía de Rayleigh, λ^{RA} , se puede obtener fácilmente mediante la condición de Bragg $n_{in}2\pi/\lambda^{RA}\sin\theta_{in} + m2\pi/P = n_{out}2\pi/\lambda^{RA}\sin\theta_{out}$, con n_{in} el IR del medio incidente, n_{out} el IR del medio de salida, θ_{in} el ángulo de incidencia, fijado a 0° , θ_{out} el ángulo de salida, fijado a 90° , m el orden de la red (generalmente 1) y P el periodo de la red de nanohilos. Esto resulta en $\lambda^{RA} = n_{out}P$.

En este caso, cuando la red está rodeada por un sustrato y un superestrato con diferentes valores de IR, se obtienen dos RA, una para la difracción de la

luz hacia el sustrato (vidrio) y la otra para la luz difractada hacia el superestrato (medio circundante). La posición de la primera RA se fija para

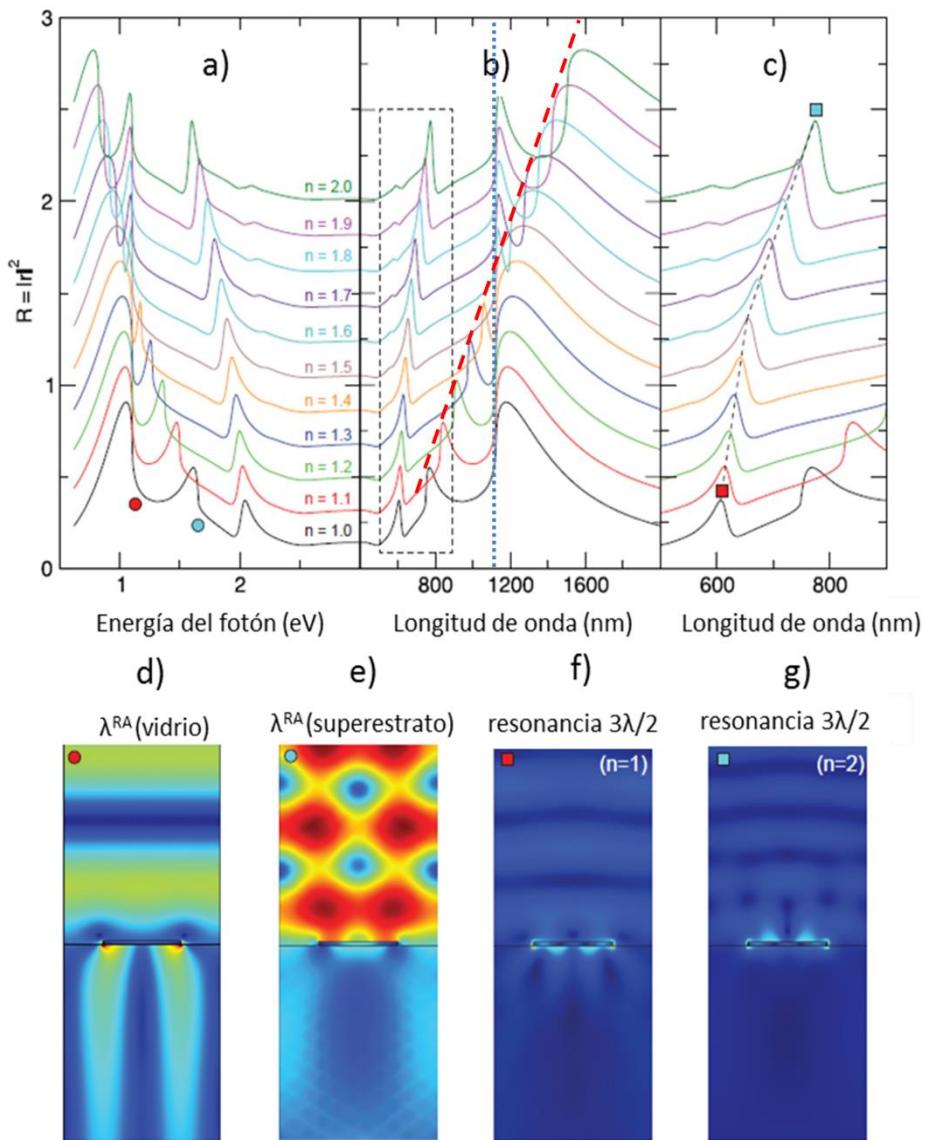


Figura 6.7 Reflexión especular obtenida mediante simulaciones numéricas FEM, a partir de una red de 750 nm de nanocintas de Au de 375 nm de ancho y 20 nm de espesor, colocada sobre un sustrato de vidrio ($n=1.5$) y con un medio circundante con una variación de RIE de $n=1.0$ a $n=2.0$. a) Reflexión en función de la energía. b) Reflexión en función de la longitud de onda. c) Imagen ampliada de la resonancia correspondiente a $3\lambda/2$. d)-g) Mapas de campo cercano, calculados en las posiciones espectrales y los valores de IR de los superestratos indicados por los símbolos correspondientes en los gráficos (a) y (c). Gráficas cedidas por el Dr. José A. Sánchez Gil y el Dr. Ramón Paniagua Domínguez.

$\lambda_{(glass)}^{Ra}$ = 1125 nm (figura 6. 7 (b) línea puntuada azul), mientras que la posición de la segunda RA evoluciona con el IR del superestrato de $\lambda_{(superestrato)}^{Ra}$ = 750 nm con n=1.0 a $\lambda_{(superestrato)}^{Ra}$ = 1500 nm con n=2 (figura 6. 7 (b) línea discontinua roja). Esto nos permite identificar en la figura 6. 7 el pico ancho situado alrededor de $\lambda \sim 1.1 \mu\text{m}$ ($\cong 1.13 \text{ eV}$) con la interacción del modo dipolar de la nanocinta con el orden de difracción del vidrio, mientras que el pico que cambia de $\lambda \sim 0.8 \mu\text{m}$ ($\cong 1.15 \text{ eV}$) a $\lambda \sim 1.5 \mu\text{m}$ ($\cong 0.83 \text{ eV}$) corresponde a la interacción del modo dipolar con la difracción del superestrato. Los mapas de campo cercano para n = 1 mostrados en las figuras 6. 7 (d) y (e) revelan el carácter dipolar de esas resonancias (se ven claramente los dos máximos en los extremos) y el acoplamiento a la RA indicada para cada caso, visible como una deslocalización del campo electromagnético próximo al medio indicado (vidrio o superstrato). El patrón de tablero de ajedrez que aparece en la figura 6. 7 (e) resulta de la interferencia entre los rayos difractados incidentes, reflejados y contrapropagantes [29]. La interferencia entre los picos de difracción estrechos y la amplia resonancia $\lambda/2$ origina que los picos tengan las formas asimétricas Fano que pueden observarse. Se puede observar como al aumentar el IR del superestrato, tanto el modo dipolar de fondo como el orden de difracción asociado se desplazan hacia el infrarrojo tal como se esperaba. Además, otra resonancia estrecha aparece en las energías más altas, resaltada en el cuadro de la figura 6. 7 (b) y ampliada en la figura 6. 7 (c). Esta resonancia puede atribuirse a la resonancia $3\lambda/2$ de una única nanocinta [22] confirmado también por el mapa de campo cercano mostrado en las figuras 6. 7 (f) y (g) donde podemos ver los cuatro máximos de campo eléctrico y los tres nodos que identifican esta resonancia. Se trata de un pico estrecho y que también se desplaza hacia el infrarrojo conforme el IR del medio circundante aumenta [17]. El perfil de tipo Fano de esta resonancia puede explicarse como la interferencia producida por el modo de tercer orden a través de un modelo de emisión de tipo antena simple, verificado experimentalmente para una única nanobarra [23]: es decir, tenemos una nanoantena que genera un fondo de "scattering" o difusión continuo con el que interfieren los modos localizados impares de la nanoantena.

Tanto la resonancia $3\lambda/2$ como el modo colectivo paralelo asociado con la difracción del superestrato muestran una resonancia Fano y una notable dependencia con el IR del superestrato, por lo que los dos podrían ser

considerados buenos candidatos para la detección. Sin embargo, en este trabajo se decidió estudiar la resonancia $3\lambda/2$ por dos razones principales: primero, debido a que esta resonancia se sitúa en el rango visible, lo que es más interesante en términos de detección de bajo coste, ya que la óptica y los detectores necesarios son generalmente más baratos y segundo, porque se sabe que el campo electromagnético asociado con las resonancias colectivas paralelas está muy extendido en la dirección vertical [29] (véanse las figuras 6. 7 (e) y (d)). Esto mejora la capacidad de estos modos para la detección en volumen, pero en principio disminuye su rendimiento en el caso de la detección en superficie [20].

La figura 6. 8 (a) muestra la transmisión de la resonancia $3\lambda/2$, en función de la longitud de onda. Vemos que la posición central del pico se desplaza conforme aumenta IR. Este desplazamiento se puede ajustar a una línea recta (figura 6. 8 (b)) con diferente pendiente dependiendo de si el IR es mayor o menor que el del sustrato. Para evaluar su rendimiento en detección se muestra en la tabla situada dentro de la figura 6. 8 (b) la magnitud S_λ (desplazamiento de la longitud de onda en nm por RIU) para ambas regiones (y también en general). Tal magnitud tiene un valor apreciable, pero no es un valor destacable por sí mismo. Sin embargo, la magnitud realmente relevante para la detección es la figura de mérito (FOM) definida como la sensibilidad de la resonancia del plasmón dividida por el ancho del pico medido a mitad de altura, FWHM. Esta magnitud es la que nos permite comparar distintas propuestas de sensores entre si ya que al relacionar el desplazamiento del pico de resonancia con la anchura del pico, nos indica como de fácil y preciso va a ser detectar los cambios. Dado que esta resonancia $3\lambda/2$ es estrecha, se obtienen FOMs notables, en el rango predicho por López-Tejeira et al. [17]. Se puede observar como el mejor rendimiento del sistema ocurre para IRs del superestrato mayores que el del sustrato. Esto se puede entender a partir de la distribución no homogénea del campo electromagnético dentro de una nanoestructura plasmónica depositada sobre un sustrato [31, 32], en comparación con la de un sistema plasmónico con una nanoestructura embebida en un medio homogéneo. El campo es más intenso en la intercara de la estructura plasmónica con el medio de mayor índice de refracción. Esto puede verse claramente comparando los mapas de campo cercano de las figuras 6. 7 (f) y (g). Por lo tanto el sistema será más sensible a modificaciones de las propiedades en el medio de mayor IR, que es el medio a analizar. De esta manera, si el sustrato tiene un IR mayor que el superestrato, la

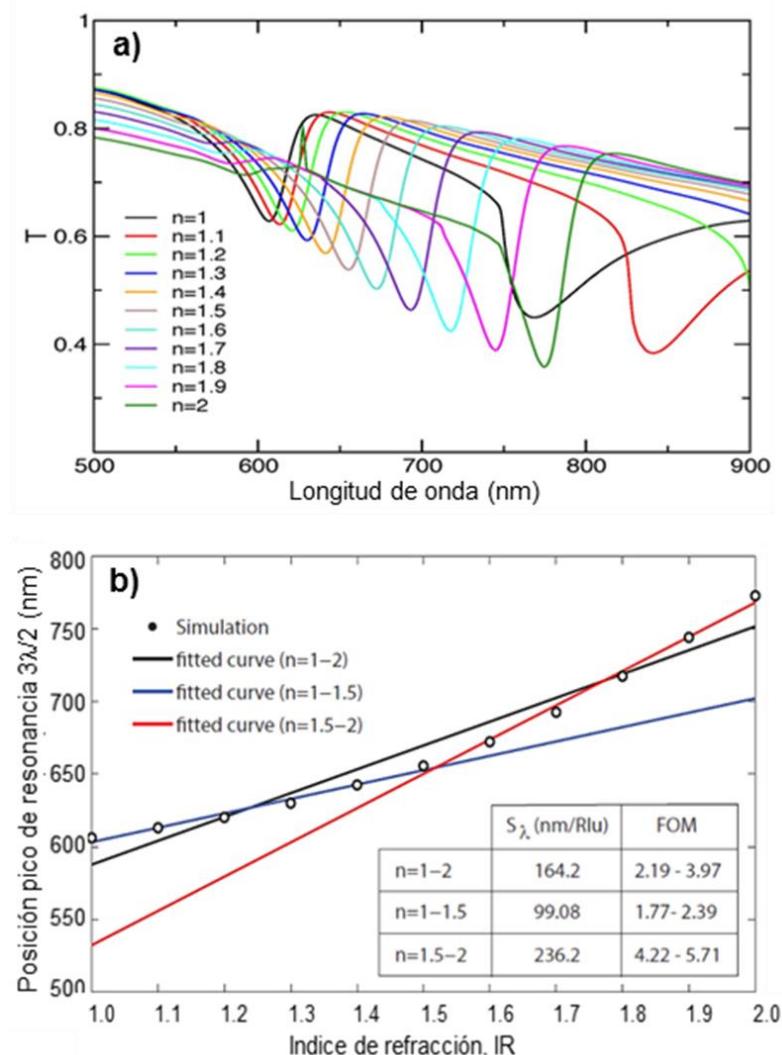


Figura 6.8 a) Transmisión especular, obtenida mediante simulaciones numéricas FEM, para una red de periodo 750 nm con nanohilos de Au de 375 nm de ancho y 20 nm de espesor, colocada sobre un sustrato de vidrio ($n=1.5$) y con un medio circundante de índice de refracción variable de $n=1.0$ a $n=2.0$. b) Resonancia en función del IR. Sensibilidad y Figura de mérito (FOM). Gráficas cedidas por el Dr. José A. Sánchez Gil y el Dr. Ramón Paniagua Domínguez.

sensibilidad sería menor que en el caso de que el superestrato tenga un IR mayor que el sustrato.

6.3 Demostración experimental

Las redes de nanocintas de Au se pueden obtener con técnicas de

fabricación de bajo coste en áreas extensas. La figura 6.9 (a) muestra el proceso de fabricación utilizado para nuestro sensor. En primer lugar, se depositó una película de 20 nm de Au de espesor mediante evaporación por bombardeo de electrones sobre un sustrato de vidrio (cubres de microscopio Menzel-Gläser, $18 \times 18 \text{ mm}^2$, 130 a 160 μm de grosor). A continuación, se depositaron 40 nm de SiO_x mediante PECVD para servir de máscara dura. Sobre esta máscara dura, se grabó mediante litografía blanda una red de nanocintas en resina [26], obteniendo en este caso una superficie grabada de alrededor de $1.8 \times 1.8 \text{ cm}^2$. A continuación para transferir el grabado a la película de SiO_x se llevó a cabo un ataque con plasma de CHF_3 en RIE tras lo cual se eliminaron los restos de resina introduciendo la muestra en un baño de acetona y se aplicó un plasma de O_2 en RIE para eliminar los posibles restos orgánicos en la muestra. Para transferir el grabado al Au se llevó a cabo un ataque de plasma de Ar en RIE. El Au puede ser atacado en RIE mediante pulverización catódica de Ar. Se trata de un proceso meramente físico [33] en el cual las partículas son arrancadas de un material sólido debido al bombardeo de partículas energéticas, iones de gas [34]. Finalmente se realizó un ataque de CHF_3 en RIE para eliminar los posibles restos de la máscara dura de SiO_x sobre las nanocintas de Au. Al final de la figura 6.9 (a) se muestra una imagen AFM del resultado obtenido. La figura 6.9 (b) muestra los espectros de transmisión medidos mediante un elipsómetro J.A Woollam M-2000FI y simulado para luz incidente normal en una red de nanocintas de Au de 20 nm de espesor, con un periodo de 780 nm y un ancho de línea de 355 nm, en aire. El punto de iluminación experimental tiene un diámetro de 2 mm. Como se puede observar, los picos de resonancia aparecen bien definidos, lo que indica la alta uniformidad de la muestra. Además, la concordancia entre el espectro experimental y simulado es bueno y nos permite identificar claramente la naturaleza de cada pico. La resonancia $3\lambda/2$ corresponde al pico situado alrededor de $\lambda \sim 600 \text{ nm}$. Los picos experimentales son más amplios que los calculados, lo que probablemente se debe a defectos locales de fabricación a

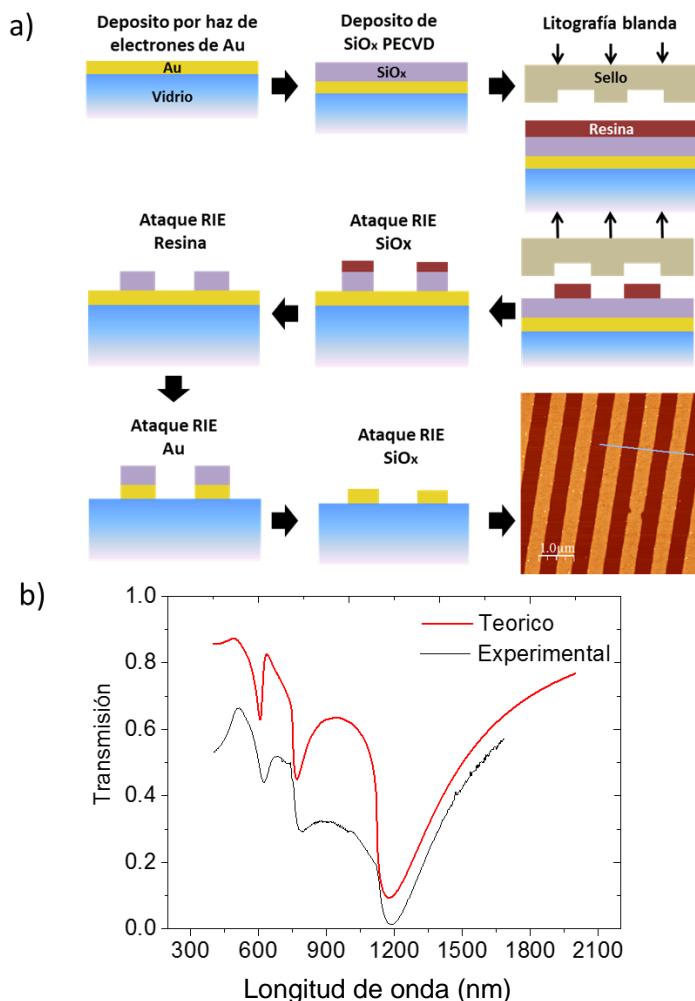


Figura 6. 9 a) Proceso de fabricación de nanosensores de Au e Imagen AFM de nanohilos de Au sobre vidrio. b) Transmisión óptica teórica y experimental de una red nanohilos de Au de 20 nm de espesor con un periodo de 750 nm y ancho de línea de 355 nm fabricado sobre vidrio.

lo largo de la red.

6.4 Resultados

Para medir la sensibilidad y la resolución de detección se utilizó un microscopio Olympus BX51. La luz de una lámpara halógena (100 W) pasa a través de un polarizador y se enfoca en la superficie del sensor con una lente condensadora con una apertura numérica muy baja (<0.1) para obtener una

incidencia cercana a la normal. La luz transmitida se recogió a través de un objetivo de 2x de baja apertura numérica (N.A. = 0.06) y se acopló a una fibra óptica de 1 mm de diámetro de núcleo conectada a un espectrómetro portátil (Ocean Optics USB4000). De esta manera, el área activa del sensor, el área desde la que se recoge la luz, corresponde a un spot con diámetro de 750 μm . El spot podría ser mucho mayor, pero para los propósitos de esta prueba inicial es suficiente. El sensor de Au está unido con pegamento óptico a un contenedor de plástico (Ibidi) con dos aperturas utilizadas para introducir el gas o líquido a detectar. La polarización de la luz incidente se mantiene perpendicular a las nanocintas de Au (TM). Para calibrar el sensor fabricado, se injectó una solución de agua con diferentes concentraciones de glicerol (0%, 3%, 6%, 9%, 12% y 15%). Cada concentración proporciona un IR diferente, desde agua (0%) con IR = 1.331 a glicerol 15% con IR = 1.355. El IR de cada concentración se calculó a partir de los valores tomados de la referencia [35]. La figura 6. 10 (a) muestra los espectros de transmisión para cada una de las soluciones. En ellos se puede observar como el pico se desplaza hacia el infrarrojo conforme aumenta el IR, tal y como se predijo en los resultados numéricos. La sensibilidad experimental obtenida resultante de este desplazamiento es $S \sim 150 \text{ nm/RIU}$, lo que concuerda bien con el valor obtenido teóricamente. Sin embargo, debido a que el ensanchamiento del pico experimental no es homogéneo, se reduce la precisión en la determinación de la posición del pico, degradando la resolución de detección del sensor si nos basamos únicamente en el cambio de la longitud de onda del pico. Por ello, para la determinación de la resolución de detección del sensor se utilizará otro método común y más eficiente para la detección en tiempo real usado para el análisis de datos multiespectrales [12, 13, 36]. Este método calcula la respuesta integrada (R) como: $R = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} (|I(\lambda) - I_0(\lambda_0)| / I_0(\lambda_0)) \times (\lambda_2 - \lambda_1) / N_\lambda \times 100\%$, donde λ_1 y λ_2 es el intervalo de longitudes de onda entre las cuales la intensidad relativa es integrada, $(I(\lambda) - I_0(\lambda_0)) / I_0(\lambda_0)$ la variación de la intensidadpectral de la solución en comparación con la del agua, normalizada a esta última y N_λ corresponde al número de longitudes de onda comprendidas dentro del intervalo de integración. Las longitudes de onda λ_1 y λ_2 que hemos usado son 650 y 750 nm respectivamente. Para llevar a cabo estos cálculos y obtener los valores para cada disolución de glicerol, se desarrolló un programa de Matlab el cual es mostrado en el ANEXO III. La figura 6. 10 (b) muestra el cambio relativo de intensidad para los diferentes valores de IR.

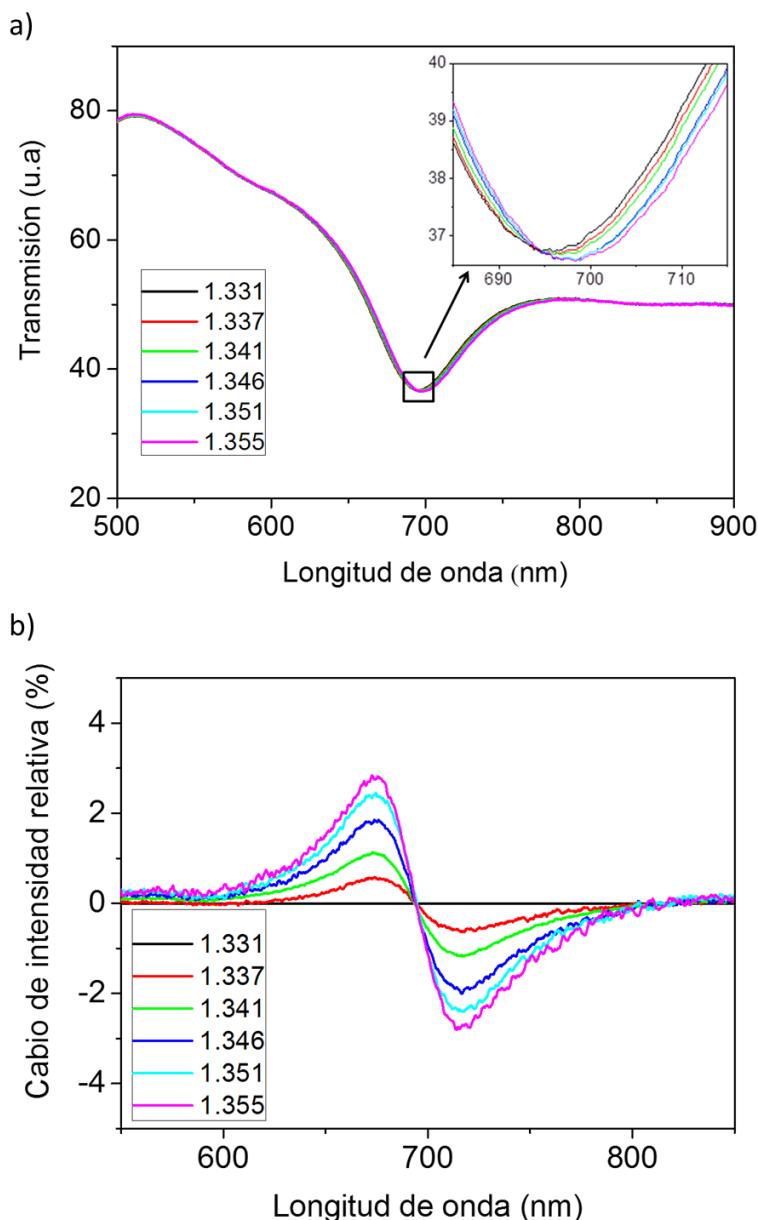


Figura 6. 10 a) Espectros de transmisión óptica del sensor para las soluciones preparadas con diferentes IR. b) Cambio relativo de intensidad para los diferentes IR.

La figura 6.11 (a) muestra los valores de la respuesta integrada R en función del IR así como la sensibilidad (S_R) del sensor calculada a partir de la pendiente de la recta. El valor de la sensibilidad obtenido fue

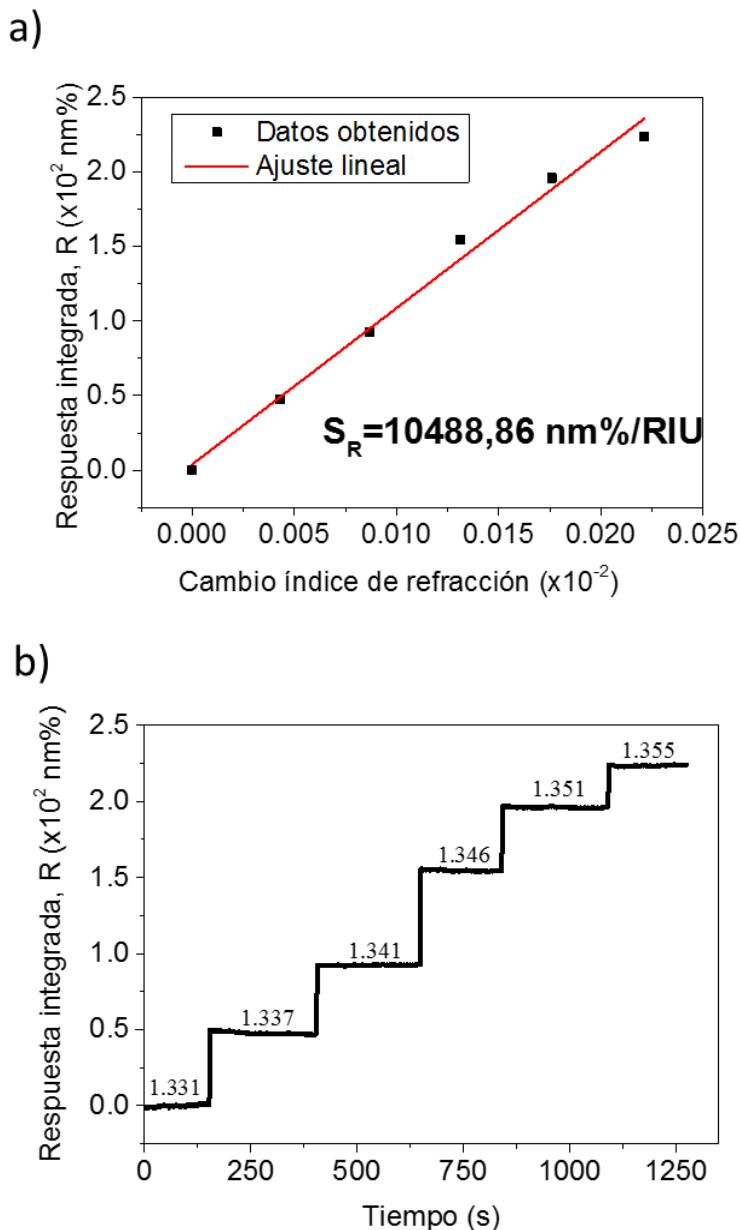


Figura 6. 11 a) Respuesta integrada del sensor para cada disolución en función de IR. La sensibilidad, S_R , se obtiene a partir de la pendiente del ajuste lineal.
b) Respuesta integrada del sensor para cada RI en función del tiempo.

$S_R = 1.05 \times 10^4 \% \times \text{nm}/\text{RIU}$. La figura 6. 11 (b) muestra la respuesta integrada R en función del tiempo. Usamos un promedio de $N = 200$ espectros con un

tiempo de integración de $\tau = 5$ ms para cada espectro. A partir de estas medidas es posible calcular el nivel de ruido de la señal y su desviación estándar $\sigma = 0.16\% \times nm$ tomando 15 punto de datos consecutivos. Con esto podemos calcular la resolución de detección de nuestro sensor como $\sigma/S_R = 1.56 \times 10^{-5}$ RIU. Este valor es comparable con el estado del arte de los sensores de nanocintas de Au. En trabajos recientes, otros autores han alcanzado valores de 1.93×10^{-5} RIU [11] y 3.74×10^{-5} RIU [37]. Sin embargo, mientras que en dichos trabajos la resolución temporal es 10 s [38] o incluso 30 s [11] nosotros alcanzamos una resolución temporal de 1 s, mejorando la resolución temporal un orden de magnitud. La resolución temporal se podría mejorar aún más utilizando un N más bajo, pero esto podría producir un incremento en el ruido de la señal obtenida [39]. A pesar de que la sensibilidad de nuestro sensor no es un valor récord, es posible una detección rápida en un amplio rango dinámico.

En resumen, el sensor fabricado posee ventajas para la detección sin necesidad de marcaje debido a su área extensa, lo que lo convierte en un sensor de fácil manejo y que no necesita sistemas ópticos complejos para la detección. El proceso de fabricación es de bajo coste, ya que se basa en la combinación de técnicas de litografía blanda y grabado por plasma, lo que lo hace adecuado para la producción en masa [40]. Con estas ventajas, nuestro nuevo sensor plasmónico de nanocintas de Au puede encontrar un uso práctico en aplicaciones que requieren una detección rápida, sensible, portátil y desecharable sin la necesidad de complicados dispositivos ópticos, lo que lo convierte en un buen candidato para su uso en países en vías de desarrollo o en lugares remotos.

6.5 Conclusiones

Para la fabricación del sensor SPR se depositó una película delgada de 20 nm de Au sobre un sustrato de vidrio. A continuación se depositó una película de SiO_x para hacer de máscara dura en los posteriores ataques. Sobre esta capa de SiO_x se realizó una litografía blanda utilizando un sello con una red de nanoestructuras 1D lineales. Esta red fue transferida a la máscara dura mediante un ataque con plasma de CHF_3 en RIE y posteriormente transferida al Au con un ataque de plasma de Ar en RIE.

El estudio teórico del sensor fabricado mostró un espectro con tres resonancias. Una resonancia fija a una longitud de onda de 1125 nm

correspondiente a la primera anomalía de Rayleigh del vidrio, otra resonancia correspondiente de la primera anomalía de Rayleigh del superestrato, esta evoluciona hacia al infrarrojo conforme aumenta el índice de refracción del superestrato y por último la resonancia correspondiente al modo de tercer orden $3\lambda/2$ del pasmón localizado. Esta resonancia estrecha de perfil tipo Fano que también se desplaza hacia el infrarrojo con el índice de refracción del sustrato, se explica como la interferencia producida por el modo de tercer orden del pasmón localizado con el fondo de *scattering* producido por la red periódica. Este pico fue el elegido para su estudio en detección.

La medida de la transmisión del sensor fabricado, mostró un espectro similar al simulado, con los picos de resonancia bien definidos, demostrando la uniformidad del proceso de fabricación.

Para la caracterización del sensor se utilizaron disoluciones de glicerol de diferentes concentraciones, lo que se traduce en superestratos con diferentes índices de refracción. Para la determinación de la sensibilidad del sensor se calculó la respuesta integrada del espectro obtenido para disolución de glicerol en función de la variación de índice de refracción de la disolución. El resultado mostró una alta sensibilidad de $1.05 \times 10^4 \times \text{nm} / \text{RIU}$, alcanzando una resolución de detección de $1.56 \times 10^{-5} \text{ RIU}$ con resolución temporal alta, de 1 s, y todo esto realizando la medida en una área efectiva de 0.75 mm de diámetro. El sensor puede funcionar satisfactoriamente con un haz de luz ancho, que en este trabajo se ha probado a 0,75 mm de diámetro. Esto ha sido posible gracias al área extensa del sensor, lo cual posibilita el uso del sensor mediante sistemas ópticos sencillos que no usen lentes de elevada magnificación.

La resolución de detección y la resolución temporal obtenida, junto con el sistema óptico simple necesario para las medidas gracias a grandes áreas efectivas para llevar a cabo las medidas, hacen de este sensor una opción muy prometedora para su uso como sensor desecharable y portátil.

6.6 Referencias

1. C. Kittel and D. F. Holcomb, "Introduction to solid state physics," American Journal of Physics **35**, 547-548 (1967).
2. W. A. Murray and W. L. Barnes, "Plasmonic materials," Advanced Materials (Weinheim, Germany) **19**, 3771-3782 (2007).
3. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," Nature **424**, 824-830 (2003).
4. M. I. Stockman, "Nanoplasmonics: The physics behind the applications," Physics Today **64**, 39-44 (2011).
5. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase **107**, 668-677 (2003).
6. L. M. Liz-Marzán, "Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles," Langmuir **22**, 32-41 (2006).
7. J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species," Chemical Reviews **108**, 462-493 (2008).
8. A. D. McFarland and R. P. Van Duyne, "Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity," Nano Letters **3**, 1057-1062 (2003).
9. A. G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, and K. L. Kavanagh, "Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films," Langmuir **20**, 4813-4815 (2004).
10. A. A. Yanik, A. E. Cetin, M. Huang, A. Artar, S. H. Mousavi, A. Khanikaev, J. H. Connor, G. Shvets, and H. Altug, "Seeing protein monolayers with naked eye through plasmonic Fano resonances," Proceedings of the National Academy of Sciences **108**, 11784-11789 (2011).
11. K.-L. Lee, P.-W. Chen, S.-H. Wu, J.-B. Huang, S.-Y. Yang, and P.-K. Wei, "Enhancing surface plasmon detection using template-stripped gold nanoslit arrays on plastic films," ACS Nano **6**, 2931-2939 (2012).
12. S. H. Wu, K. L. Lee, A. Chiou, X. Cheng, and P. K. Wei, "Optofluidic Platform for Real-Time Monitoring of Live Cell Secretory Activities Using Fano Resonance in Gold Nanoslits," Small **9**, 3532-3540 (2013).

13. B. Zeng, Y. Gao, and F. J. Bartoli, "Rapid and highly sensitive detection using Fano resonances in ultrathin plasmonic nanogratings," *Applied Physics Letters* **105**, 161106 (2014).
14. B. Caballero, A. García-Martín, and J. C. Cuevas, "Hybrid Magnetoplasmonic Crystals Boost the Performance of Nanohole Arrays as Plasmonic Sensors," *ACS Photonics* **3**, 203-208 (2016).
15. C. Valsecchi and A. G. Brolo, "Periodic metallic nanostructures as plasmonic chemical sensors," *Langmuir* **29**, 5638-5649 (2013).
16. B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong, "The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials," *Nature Materials* **9**, 707-715 (2010).
17. F. López-Tejeira, R. Paniagua-Domínguez, and J. A. Sánchez-Gil, "High-performance nanosensors based on plasmonic Fano-like interference: probing refractive index with individual nanorice and nanobelts," *ACS Nano* **6**, 8989-8996 (2012).
18. J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature Materials* **7**, 442-453 (2008).
19. M. Svedendahl, S. Chen, A. Dmitriev, and M. Kall, "Refractometric sensing using propagating versus localized surface plasmons: a direct comparison," *Nano Letters* **9**, 4428-4433 (2009).
20. M. A. Otte, B. Sepulveda, W. Ni, J. P. Juste, L. M. Liz-Marzán, and L. M. Lechuga, "Identification of the optimal spectral region for plasmonic and nanoplasmonic sensing," *ACS Nano* **4**, 349-357 (2009).
21. N. Verellen, Y. Sonnenaud, H. Sobhani, F. Hao, V. V. Moshchalkov, P. V. Dorpe, P. Nordlander, and S. A. Maier, "Fano resonances in individual coherent plasmonic nanocavities," *Nano Letters* **9**, 1663-1667 (2009).
22. F. López-Tejeira, R. Paniagua-Domínguez, R. Rodríguez-Oliveros, and J. Sánchez-Gil, "Fano-like interference of plasmon resonances at a single rod-shaped nanoantenna," *New Journal of Physics* **14**, 023035 (2012).
23. N. Verellen, F. López-Tejeira, R. Paniagua-Domínguez, D. Vercruyse, D. Denkova, L. Lagae, P. Van Dorpe, V. V. Moshchalkov, and J. A. Sánchez-Gil, "Mode parity-controlled Fano-and Lorentz-like line shapes arising in plasmonic nanorods," *Nano Letters* **14**, 2322-2329 (2014).
24. V. Giannini, Y. Francescato, H. Amrani, C. C. Phillips, and S. A. Maier,

"Fano resonances in nanoscale plasmonic systems: a parameter-free modeling approach," *Nano Letters* **11**, 2835-2840 (2011).

25. J. B. Lassiter, H. Sobhani, J. A. Fan, J. Kundu, F. Capasso, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Fano resonances in plasmonic nanoclusters: geometrical and chemical tunability," *Nano Letters* **10**, 3184-3189 (2010).
26. Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography," *Annual Review of Materials Science* **28**, 153-184 (1998).
27. C. Vericat, M. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. Salvarezza, "Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system," *Chemical Society Reviews* **39**, 1805-1834 (2010).
28. P. B. Johnson and R.-W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Physical Review B* **6**, 4370 (1972).
29. A. Vitrey, L. Aigouy, P. Prieto, J. M. García-Martín, and M. U. González, "Parallel collective resonances in arrays of gold nanorods," *Nano Letters* **14**, 2079-2085 (2014).
30. A. G. Nikitin, "Diffraction-induced subradiant transverse-magnetic lattice plasmon modes in metal nanoparticle arrays," *Applied Physics Letters* **104**, 061107 (2014).
31. M. A. Otte, M.-C. Estévez, L. G. Carrascosa, A. B. González-Guerrero, L. M. Lechuga, and B. Sepúlveda, "Improved biosensing capability with novel suspended nanodisks," *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 5344-5351 (2011).
32. D. Meneses-Rodríguez, E. Ferreiro-Vila, P. Prieto, J. Anguita, M. U. González, J. M. García-Martín, A. Cebollada, A. García-Martín, and G. Armelles, "Probing the electromagnetic field distribution within a metallic nanodisk," *Small* **7**, 3317-3323 (2011).
33. "Oxford instruments plc.", retrieved <http://www.oxfordplasma.de/process/sputetch.htm>.
34. R. Behrisch and K. Wittmaack, *Sputtering by particle bombardment* (Springer Berlin, 1981), Vol. 1.
35. L. Hoyt, "New table of the refractive index of pure glycerol at 20 C," *Industrial & Engineering Chemistry* **26**, 329-332 (1934).
36. M. E. Stewart, N. H. Mack, V. Malyarchuk, J. A. Soares, T.-W. Lee, S. K. Gray, R. G. Nuzzo, and J. A. Rogers, "Quantitative multispectral biosensing and 1D imaging using quasi-3D plasmonic crystals," *Proceedings of the National*

Academy of Sciences **103**, 17143-17148 (2006).

37. K.-L. Lee, J.-B. Huang, J.-W. Chang, S.-H. Wu, and P.-K. Wei, "Ultrasensitive biosensors using enhanced Fano resonances in capped gold nanoslit arrays," *Scientific Reports* **5**(2015).
38. Y. Gao, Q. Gan, Z. Xin, X. Cheng, and F. J. Bartoli, "Plasmonic Mach-Zehnder interferometer for ultrasensitive on-chip biosensing," *ACS Nano* **5**, 9836-9844 (2011).
39. M. Piliarik and J. Homola, "Surface plasmon resonance (SPR) sensors: approaching their limits?," *Optics Express* **17**, 16505-16517 (2009).
40. K. Yamanaka and M. Saito, "Nanoimprinted Plasmonic Biosensors and Biochips," in *Nanobiosensors and Nanobioanalyses* (Springer, 2015), pp. 71-80.

Capítulo 7

7 Resumen, conclusiones y trabajo futuro

7.1 Resumen

7.2 Conclusiones

7.3 Trabajo futuro

7.1 Resumen

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral ha sido el desarrollo de diversos procesos de nanofabricación para obtener materiales nanoestructurados de bajo coste y área extensa para diferentes aplicaciones fotónicas. Entre estas aplicaciones destacan el uso de estos materiales como vidrios solares y sensores. Para cumplir este objetivo se plantearon los siguientes objetivos más específicos:

- ❖ Desarrollo y puesta a punto de diversos procesos químicos y físicos de nanofabricación para la obtención de materiales nanoestructurados. Estos materiales han sido fabricados mediante técnicas de bajo coste y en área extensa. Esto aborda la problemática actual relacionada con la comercialización de estos materiales ya que pese a que se trata de materiales muy prometedores para aplicaciones energéticas o para detección, el alto precio que adquieren en el mercado no les permite ser competitivos frente a otras tecnologías. Por este motivo, todos los procesos de fabricación que han sido desarrollados en esta Tesis han estado centrados en la obtención de estos materiales nanoestructurados de la forma más barata posible y en áreas extensas, de más de 1 centímetro cuadrado y con potencial de cubrir decenas de centímetros cuadrados.
- ❖ Se ha estudiado la aplicabilidad de los materiales nanoestructurados con propiedades fotónicas mediante técnicas *low-cost* y en área extensas en energía solar y biodetección desarrollándose procesos de fabricación específicos para cada una de las aplicaciones. Para su aplicación en energía solar, nos hemos centrado en la mejora de los vidrios solares, tanto en el aumento de la eficiencia de las células solares como en la mejora de su capacidad de autolimpieza o antivaho. En biodetección, el material utilizado será Au para la fabricación de sensores de resonancias plasmónicas superficiales. Estos sensores estarán basados en resonancias Fano, lo que aumenta la sensibilidad del sensor y al estar fabricados en áreas extensas facilita su uso sin la necesidad de grandes tecnologías, haciendo de ellos una opción prometedora en países o regiones donde no es fácil el acceso a estas potentes tecnologías.

A continuación se describe de manera más concreta los pasos que han sido llevados a cabo para la consecución de estos objetivos.

- ✓ Lo primero que se ha abordado en este trabajo es uno de los mayores inconvenientes que tiene el uso de la técnica de litografía blanda. Esta técnica ha sido la elegida para llevar a cabo los procesos de nanofabricación que han sido realizados durante esta Tesis Doctoral. Se trata de una técnica litográfica *low-cost*, de muy fácil aplicación y que nos permite la obtención de áreas extensas con una alta calidad y uniformidad. El principal problema que presenta esta litografía es la obtención de nanoestructuras con altas relaciones de aspecto. Esto es debido a que el material utilizado para la fabricación de los sellos (PDMS) tiene bajo módulo de Young, por lo que si las nanoestructuras del sello son demasiado altas o demasiado bajas, al ejercer la presión necesaria para imprimir el sello, las nanoestructuras se deforman dando lugar a defectos en las nanoestructuras.

Para intentar solventar este inconveniente en nuestra fabricación, se ha actuado en la siguiente etapa del proceso de nanofabricación, en la etapa de grabado. Para ello se ha optimizado la potencia utilizada en el ataque reactivo de iones (RIE), para transferir las nanoestructuras sobre el sustrato, en este caso de silicio (Si) con la mayor relación de aspecto posible. Además, se ha analizado la posible aplicación de las nanoestructuras 1D de Si fabricadas con este proceso, como sensor óptico para la detección de ciertos péptidos y aminoácidos. Paralelamente se ha llevado a cabo un estudio del efecto de la relación de aspecto en las propiedades hidrófobas e hidrófilas de los materiales nanoestructurados de Si.

- ✓ Lo siguiente que se ha llevado a cabo ha sido un estudio de la posible aplicabilidad de materiales nanoestructurados para mejoras en el campo de la energía solar. Para ello se han desarrollado diversos procesos de nanofabricación para la obtención de vidrios nanoestructurados. La mejora de las propiedades ópticas de los vidrios solares, en concreto de la transmisión de la luz a través de ellos, puede dar lugar a un aumento de la eficiencia de la célula. Por este motivo se ha

realizado un estudio de la influencia de la forma, tamaño y ordenación de las nanoestructuras en las propiedades ópticas de vidrios nanoestructurados para su aplicación en células solares. Se han fabricado mediante litografía blanda, nanoestructuras 1D de diferentes períodos y nanoestructuras 2D ordenadas. Para la fabricación de nanoestructuras 2D desordenadas de diferentes diámetros se ha explorado también la técnica de litografía coloidal, ya que permite la obtención de nanopatrones desordenados y es una técnica de nanofabricación de bajo coste y aplicable a áreas grandes. Se han estudiado las propiedades ópticas de cada uno de los vidrios nanoestructurados fabricados (transmisión, reflexión, difracción) con el objetivo de determinar cuál es la mejor configuración para esta aplicación. Para una mejor comprobación de la posible mejora de estas nanoestructuras en la eficiencia de las células solares, se han realizado medidas de los vidrios solares en un simulador solar.

Como otra posible mejora que podrían aportar estos vidrios nanoestructurados a las células solares, se han estudiado las propiedades hidrófobas e hidrófilas de estos vidrios, ya que un aumento de la hidrofobicidad de las superficies podría aumentar la autolimpieza de las células solares así como un aumento de la hidrofilicidad podría aumentar su capacidad de antivaho, reduciendo su mantenimiento y aumentando su tiempo de vida.

Además de la aplicación de estos vidrios en energía solar, se ha estudiado su posible aplicabilidad en el ámbito de la mejora de la emisión de luz en pantallas planas iluminadas mediante LEDs, centrándonos en una posible mejora de las pantallas de teléfonos móviles.

- ✓ Por último, se ha llevado a cabo la fabricación y caracterización de un sensor óptico basado en resonancias plasmónicas superficiales (SPR). Para la fabricación de este sensor se utilizó la técnica de litografía blanda para obtener un sensor de bajo coste y área extensa. El sensor está constituido por una nanoestructura 1D de líneas de Au de 20 nm de espesor sobre vidrio. El funcionamiento del sensor se ha basado en la aparición de resonancias Fano en el espectro visible. Estas resonancias Fano son debidas a la

interferencia entre las resonancias de los plasmones localizados con las ordenes de difracción de la red de nanoestructuras de Au.

Para realizar este sensor, primeramente se ha llevado a cabo un estudio teórico de las resonancias obtenidas en el espectro visible. Esto ha servido para analizar y comprender las resonancias que han sido obtenidas en este dispositivo y determinar cuál de ellas es la más adecuada para la aplicación que se ha estudiado.

La fabricación del sensor utiliza los métodos desarrollados en el trabajo anteriormente mencionado. Para su caracterización se han utilizado disoluciones de glicerol con distintas concentraciones para obtener los espectros de cada una de ellas en el rango visible. A partir de estos datos se han calculado la sensibilidad, la resolución de detección y la resolución temporal del sensor fabricado.

7.2 Conclusiones

Las conclusiones específicas de cada apartado del estudio realizado se han expuesto en los Capítulos 4, 5 y 6. A continuación se recogen dichas conclusiones clasificadas según los principales temas estudiados, para facilitar el seguimiento y compresión del alcance del trabajo realizado.

7.2.1 Fabricación de bajo coste mediante litografía blanda de nanoestructuras de silicio en área extensa para superficies fotónicas hidrófobas e hidrófilas.

A continuación se enumeran las conclusiones más relevantes extraídas del trabajo realizado en este capítulo:

1. Se ha desarrollado un proceso para la fabricación de nanoestructuras sobre Si mediante litografía blanda. El proceso consiste en el depósito de una película delgada de SiO_x sobre Si de alrededor de 14 nm para hacer de máscara dura, sobre la cual se realiza la litografía blanda. A continuación se lleva a cabo el grabado de las nanoestructuras. Primero se realiza un ataque RIE mediante plasma de CHF_3 para transferir las nanoestructuras de la resina a la película delgada de SiO_x y por último se realiza otro ataque RIE con plasma de SF_6 y O_2 para transferir las nanoestructuras sobre el sustrato de Si.

2. Se ha solventado el problema de la obtención de nanoestructuras con elevada relación de aspecto mediante litografía blanda y ataque por RIE. Para ello se llevó a cabo un estudio de la potencia utilizada en el proceso de grabado del sustrato mediante RIE, es decir del ataque mediante plasma de SF₆ y O₂. Se evaluaron diez potencias diferentes con el objetivo de encontrar aquella más adecuada para la obtención de la mayor relación de aspecto y con la mejor calidad posible de las nanoestructuras fabricadas en Si. Se fabricaron nanoestructuras con 1D con dos dimensiones diferentes. Estas dimensiones fueron obtenidas utilizando como molde para la fabricación de los sellos PDMS necesarios para la litografía blanda un disco DVD y un disco BR. Para la obtención de nanoestructuras 2D sobre Si se siguió el mismo proceso y se evaluaron cinco potencias RIE diferentes.
3. Los resultados de la caracterización superficial mediante AFM de las nanoestructuras fabricadas mostraron que para el caso de las nanoestructuras 1D fabricadas a partir de un molde de DVD la potencia RIE con la cual obtenemos la mayor relación de aspecto es 80 W, dando lugar a una relación de aspecto de 1.19 ± 0.09 . Para las nanoestructuras fabricadas a partir de un molde de BR, la mayor relación de aspecto obtenida con este proceso fue de 1.58 ± 0.02 con una potencia de 70 W. En el caso de las nanoestructuras 2D, la relación de aspecto obtenida fue mayor que en las estructuras 1D. En este caso, la mayor relación de aspecto obtenida fue de 2.71 utilizando 70 W de potencia RIE.
4. El estudio teórico y las medidas experimentales de las propiedades ópticas de las nanoestructuras de Si fabricadas mostraron para todas las relaciones de aspecto obtenidas una resonancia estrecha en el espectro de reflexión para una longitud de onda entre 270-280 nm. Esta resonancia es obtenida en el Si sin nanoestructurar, sin embargo en el Si nanoestructurado esta resonancia es más estrecha. La obtención de esta resonancia a esas longitudes de onda y su estrechamiento hacen de estas nanoestructuras unas posibles candidatas para detección y cuantificación óptica de ciertos péptidos y aminoácidos que muestran absorción de la luz en los mismos rangos de longitud de onda.

5. Por último, se estudiaron las propiedades hidrófobas e hidrófilas de las nanoestructuras de Si fabricadas. Las medidas del ángulo de contacto de una gota de agua sobre las nanoestructuras mostraron que estas propiedades pueden ser tuneadas a voluntad variando la relación de aspecto de las nanoestructuras de Si. En el caso de las nanoestructuras fabricadas a partir de un DVD obtenemos la mayor superficie hidrófoba cuando las nanoestructuras tienen una relación de aspecto de 0.45 dando lugar a un ángulo de contacto de 96.2° mientras que cuando la relación de aspecto es de 0.61 el ángulo de contacto obtenido es de 8.1° dando lugar a una superficie hidrófila. En el caso de las nanoestructuras fabricadas a partir de un BR el mayor ángulo de contacto obtenido fue de 36.1° para una relación de aspecto de 1.6 mientras que la superficie más hidrófila correspondiente a un ángulo de contacto de 10.5° fue obtenida con una relación de aspecto de 0.52.

7.2.2 Diseño de vidrios nanoestructurados hidrófobos y anti-reflectantes para células solares.

En este capítulo se han extraído una serie de conclusiones que son enumeradas a continuación:

1. Para estudiar la influencia de la forma, el tamaño y el ordenamiento de las nanoestructuras de vidrio se desarrollaron dos procesos de fabricación para la realización de las diferentes nanoestructuras. El primero, basado en la técnica de litografía blanda, fue usado para la fabricación de nanoestructuras ordenadas, mientras que para la fabricación de nanoestructuras desordenadas se optó por la técnica de litografía coloidal. Ambas fueron realizadas directamente sobre el vidrio, sin el uso de máscara dura. Para la transferencia de las nanoestructuras al vidrio se realizó un ataque de plasma de CHF₃ en RIE.
2. El estudio de las propiedades ópticas de las diferentes nanoestructuras fabricadas en vidrio mostró, que en el caso de nanoestructuras 1D ordenadas se consigue una mejora de la transmisión respecto al vidrio sin nanoestructuras de $\approx 0.5\%$. Para las muestras con nanoestructuras 2D desordenadas de diferentes tamaños, no se consigue una mejora en la transmisión respecto al vidrio sin nanoestructuras y mostraron en

el caso de las muestras con nanoestructuras de mayor tamaño una dispersión de la luz mayor que la de referencia a lo largo de todo el espectro visible. En el caso de nanoestructuras 2D ordenadas, se observa un incremento en la transmisión de una 2 % respecto al vidrios sin nanoestructuras, cuando las nanoestructuras son fabricadas en una única cara, y que este incremento se puede mejorar hasta un 7.5 % fabricando las nanoestructuras por ambas caras del vidrio, consiguiendo un transmisión de un 99 % para longitudes de onda mayores de 600 nm, por debajo de estas longitudes de onda los espectro de transmisión para ambos casos, muestra una caída que podría atribuirse a la reflexión interna del vidrio nanoestructurado.

3. La eficiencia de una célula solar protegida con estos vidrios nanoestructurados fue medida a partir de las curvas I-V obtenidas en un simulador solar. En este caso, aunque las eficiencias medidas son próximas a la obtenida con un vidrio sin nanoestructuras, en ningún caso superan este valor, siendo los vidrios que más se aproximan el vidrio con nanoestructuras ordenadas 2D y el vidrio con estructuras desordenadas 2D de diámetro 124 nm con un valor de 4.30 frente al 4.33 del vidrio sin nanoestructurar.
4. Se llevó a cabo la medida del ángulo de contacto de los vidrios. En este caso sí que encontramos varias configuraciones que mejoran la hidrofobicidad del vidrio sin nanoestructuras y por lo tanto que podrían mejorar la capacidad de autolimpieza de la célula solar. Los mejores vidrios nanoestructurados para este propósito han demostrado ser el vidrio con nanoestructuras 1D de tamaño DVD mostrando un ángulo de contacto de 91.3° y el vidrio con nanoestructuras ordenadas 2D con ángulo de contacto de 77.2° frente al ángulo de 63.4° del vidrio sin nanoestructuras. Por otra parte, los vidrios con nanoestructuras 2D desordenadas, mostraron un aumento de las propiedades hidrofilias que mejoraría la capacidad de impedir la aparición de vaho sobre los vidrios.
5. En definitiva, se han logrado vidrios que presentan propiedades de mojabilidad muy diferentes (hidrófobas o hidrófilas) en función del tipo de nanopatrón utilizado. Cuando estos vidrios se utilizan para proteger una célula solar, la eficiencia apenas disminuye. Por ello este tipo de vidrios podrían ser usados como protectores de células solares con

propiedades de mojado seleccionables de acuerdo al tipo de nanopatrón elegido.

6. Por último se realizaron medidas de la intensidad de la luz procedente de la pantalla de un teléfono móvil con los diferentes vidrios nanoestructurados. Estas medidas demostraron que la nanoestructuración favorece el aumento de la intensidad de la luz, y que este aumento es mayor conforme mayor es la dispersión de la luz a longitudes onda altas dentro del espectro visible. En el caso de las muestras nanoestructuradas 2D desordenadas de mayor tamaño de nanoestructuras ($D=1024$ y $D=202$) se obtuvo un gran aumento de la intensidad de la luz en comparación a la intensidad del vidrio sin nanoestructurar. La intensidad integrada de estas muestras fue de 175 frente al 35 del vidrio sin nanoestructurar. El aumento de la intensidad de la luz procedente de las pantallas de teléfonos móviles o tabletas, supondría la no necesidad de tener que poner la opción de brillo de la pantalla alta, lo que aumentaría la duración de la batería.

7.2.3 Sensor nanoplasmónico de área extensa, bajo coste, respuesta rápida y alta sensibilidad basado en resonancias Fano.

Las conclusiones finales a las que se ha llegado en este capítulo han sido:

1. Para la fabricación del sensor SPR se depositó una película delgada de 20 nm de Au sobre un sustrato de vidrio. A continuación se depositó una película de SiO_x para hacer de máscara dura en los posteriores ataques. Sobre esta capa de SiO_x se realizó una litografía blanda utilizando un sello con una red de nanoestructuras 1D lineales. Esta red fue transferida a la máscara dura mediante un ataque con plasma de CHF_3 en RIE y posteriormente transferida al Au con un ataque de plasma de Ar en RIE.
2. El estudio teórico del sensor fabricado mostró un espectro con tres resonancias. Una resonancia fija a una longitud de onda de 1125 correspondiente a la primera anomalía de Rayleigh del vidrio, otra resonancia correspondiente de la primera anomalía de Rayleigh del superestrato, esta evoluciona hacia al infrarrojo conforme aumenta el índice de refracción del superestrato y por último la resonancia correspondiente al modo de tercer orden $3\lambda/2$ del pasmón localizado. Esta resonancia estrecha de perfil tipo Fano que también se desplaza

hacia el infrarrojo con el índice de refracción del sustrato, se explica como la interferencia producida por el modo de tercer orden del pasmón localizado con el fondo de *scattering* producido por la red periódica. Este pico fue el elegido para su estudio en detección.

3. La medida de la transmisión del sensor fabricado, mostró un espectro similar al simulado, con los picos de resonancia bien definidos, demostrando la uniformidad del proceso de fabricación.
4. Para la caracterización del sensor se utilizaron disoluciones de glicerol de diferentes concentraciones, lo que se traduce en superestratos con diferentes índices de refracción. Para la determinación de la sensibilidad del sensor se calculó la respuesta integrada del espectro obtenido para disolución de glicerol en función de la variación de índice de refracción de la disolución. El resultado mostró una alta sensibilidad de $1.05 \times 10^4 \times \text{nm} / \text{RIU}$, alcanzando una resolución de detección de $1.56 \times 10^{-5} \text{ RIU}$ con resolución temporal alta, de 1 s, y todo esto realizando la medida en una área efectiva de 0.75 mm de diámetro.
5. El sensor puede funcionar satisfactoriamente con un haz de luz ancho, que en este trabajo se ha probado a 0,75 mm de diámetro. Esto ha sido posible gracias al área extensa del sensor, lo cual posibilita el uso del sensor mediante sistemas ópticos sencillos que no usen lentes de elevada magnificación.
6. La resolución de detección y la resolución temporal obtenida, junto con el sistema óptico simple necesario para las medidas gracias a grandes áreas efectivas para llevar a cabo las medidas, hacen de este sensor una opción muy prometedora para su uso como sensor desechable y portátil.

7.3 Trabajo futuro

En base a los resultados obtenidos, se pueden plantear distintas líneas de investigación que pueden ser interesantes para estudiar en trabajos futuros como continuación de la presente Tesis Doctoral.

Los trabajos futuros que se proponen son los siguientes:

- Estudio de posibles configuraciones para alcanzar el estado Cassie-Baxter en nanoestructuras de Si y por lo tanto superficies con capacidad de autolimpieza. Para ella se propone:
 - Estudio de ángulos de contacto de nanoestructuras 2D con diferentes dimensiones.
 - Mejora del proceso de fabricación para la obtención de mayores relaciones de aspecto de nanoestructuras 1D y 2D y posterior medida del ángulo de contacto resultante.
- Aplicación de las nanoestructuras de Si como biodetectores *lab-on-chip*. Para ello se proponen los siguientes estudios:
 - Establecer protocolos de funcionalización de las nanoestructuras de Si para la detección de péptidos y aminoácidos. Caracterización del sensor mediante medidas ópticas de absorción de la luz.
 - Fabricación del sensor sustituyendo el sustrato de Si por materiales naturales como seda dopadas con enzimas selectivas del analito de interés proporcionando a las biomoléculas un ambiente fisiológico que aumente su tiempo de vida y su funcionalidad.
- Estudio en mayor profundidad de las posibles mejoras de los vidrios solares para obtener mayor eficiencia. Para ello se propone:
 - La fabricación de nanoestructuras 2D ordenadas de diferentes diámetros y periodos. El estudio de sus propiedades ópticas y determinación de la mejor configuración.
 - Nanoestructuración de ambas caras del vidrio con la mejor configuración obtenida en el estudio anterior.
 - Medidas en simulador solar para el cálculo de la eficiencia de células solares con el vidrio nanoestructurado por ambas caras.

- Estudio de la respuesta del sensor SPR de nanoestructuras de Au basado en resonancias Fano para la detección de proteínas mediante los siguientes estudios:
 - Funcionalización del vidrio utilizado como sustrato, determinación del protocolo de inmovilización de las proteínas, comprobación de la correcta inmovilización de las proteínas (Anexo IV).
 - Funcionalización del Au de la red nanoestructurada, determinación del protocolo de inmovilización de las proteínas, comprobación de la correcta inmovilización de las proteínas.
 - Medida de la respuesta del sensor tanto para la inmovilización de las proteínas en el vidrio como en el Au y determinación de la mejor opción.
 - Una vez elegido el método adecuado, caracterización del sensor. Determinación de sensibilidad, elaboración de rectas de calibrado para determinación de concentración del analito, estudios de reproducibilidad de las medidas.
- Además de los futuros trabajos nombrados anteriormente, se están llevando a cabo una serie de colaboraciones con la Dra. Sara Nuñez, el Dr. Javier Martín, con los Dres. José M. Guisán y Diego Megías, y finalmente con los Dres. Víctor Vega e Isaac Suarez mostradas en los ANEXOS I, II IV y V respectivamente.

ANEXO I: Micro-Nano estructuras metálicas con pérdidas para aplicaciones térmicas solares

La investigación sobre el control del calor en los dispositivos fotónicos ha sido alimentada por su posible aplicación en dispositivos de energía, principalmente en la energía solar [1-3]. En este entorno, la emisión termoiónica es una tecnología emergente donde los convertidores de energía convierten el calor directamente en electricidad. La estructura básica de un convertidor solar termoiónico consiste en un cátodo caliente separado de un ánodo más frío por un hueco en vacío. Los metales nobles son una excelente plataforma para aplicaciones plasmónicas, sin embargo tienen un rendimiento pobre a altas temperaturas con puntos de fusión cercanos a la temperatura de trabajo. Por lo tanto, el principal requisito de diseño para la viabilidad de un dispositivo integrado es trabajar con metales no convencionales con puntos de fusión más altos que los metales nobles, por ejemplo, níquel o molibdeno.

Ya se ha mostrado que las nanoestructuras periódicas de níquel son un buen candidato para excitar plasmones en el visible con alta atenuación de la luz acoplada en forma de absorciones de banda ancha [4, 5]. En este trabajo se pretende poder llevar a cabo su preparación en área extensa y a bajo coste. Para ello se ha utilizado el proceso de fabricación desarrollado en el Capítulo 4 basado en el uso de litografía blanda usando para ello moldes obtenidos a partir de DVDs y BRs comerciales y dos ataques RIE. Sobre la nanoestructuras obtenidas se depositó mediante evaporación por bombardeo de electrones 100 nm de Ni. Se obtuvieron muestras homogéneas con un área de 1 cm² las cuales se muestran en la figura A1. 1(a) y 1(b).

Las medidas de la respuesta óptica angular de las muestras así como las simulaciones de diferencias finitas en el dominio temporal (FDTD) junto con el estudio de los resultados obtenidos fueron realizadas por la Dr. Sara Nuñez, Universidad de Bristol.

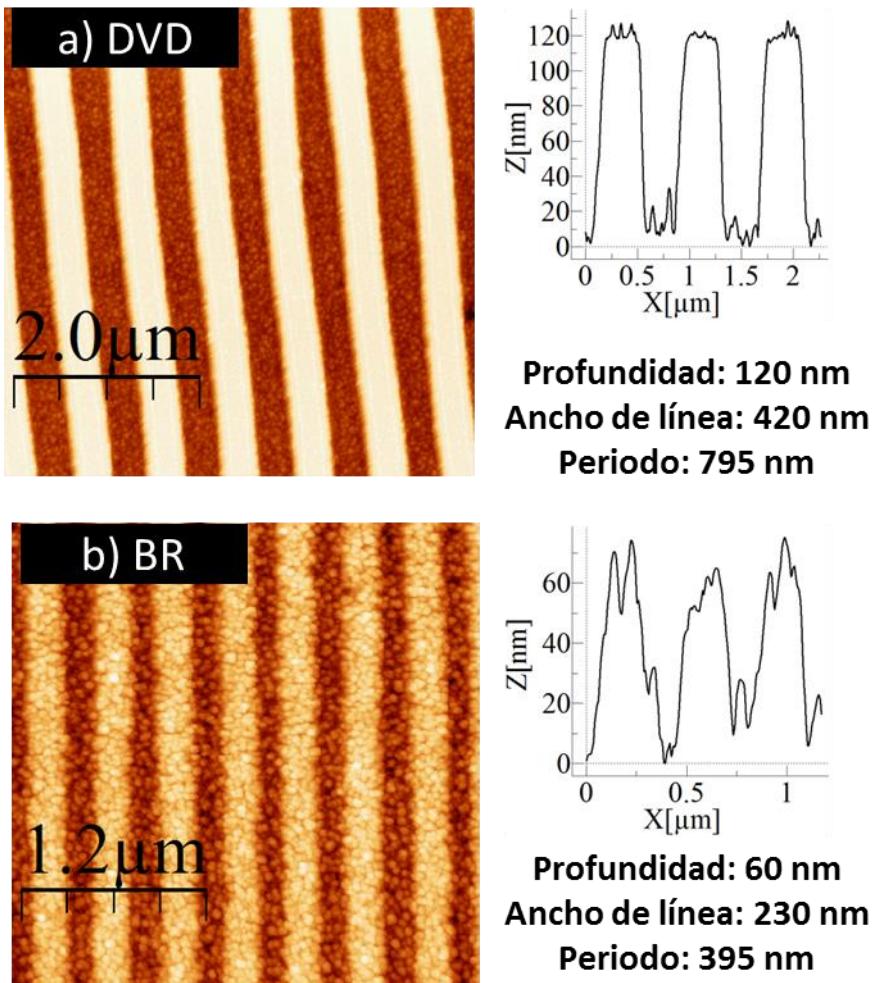


Figura AI. 1 Imágenes AFM de las nanoestructuras obtenidas tras el depósito de 100 nm de Ni. a) Dimensiones de las nanoestructuras obtenidas a partir de DVD y b) dimensiones de las nanoestructuras obtenidas a partir de BR.

Las figura AI. 2 muestra la respuesta óptica angular para las nanoestructuras DVD y BR realizada en un microscopio de Fourier.

Ambas muestras mostraron un incremento de la absorción en el rango visible. Sin embargo la muestra con periodo 395 nm muestra una respuesta de absorción que sigue la respuesta espectral del sol en ángulos más cortos por lo que esta geometría es una buena candidata como absorbedor solar para aplicaciones térmicas.

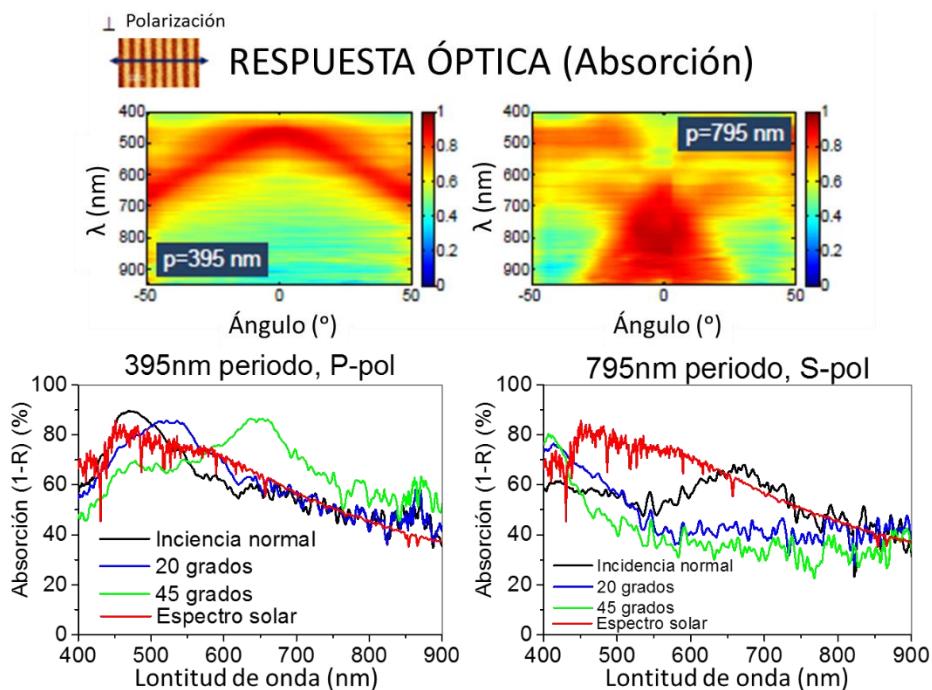


Figura Al. 2 Respuesta óptica angular medida para las nanoestructuras con dimensiones DVD y BR. Gráficas cedidas por cortesía de la Dra. Sara Nuñez.

REFERENCIAS

1. A. Lenert, D. M. Bierman, Y. Nam, W. R. Chan, I. Celanović, M. Soljačić, and E. N. Wang, "A nanophotonic solar thermophotovoltaic device," *Nature nanotechnology* **9**, 126-130 (2014).
2. K. A. Arpin, M. D. Losego, A. N. Cloud, H. Ning, J. Mallek, N. P. Sergeant, L. Zhu, Z. Yu, B. Kalanyan, and G. N. Parsons, "Three-dimensional self-assembled photonic crystals with high temperature stability for thermal emission modification," *Nature communications* **4**(2013).
3. A. Polman, "Solar steam nanobubbles," *ACS nano* **7**, 15-18 (2013).
4. N. Ahmad, J. Stokes, N. Fox, M. Teng, and M. Cryan, "Ultra-thin metal films for enhanced solar absorption," *Nano Energy* **1**, 777-782 (2012).
5. N. Ahmad, J. Stokes, and M. Cryan, "Solar absorbers using 1D and 2D periodic nanostructured nickel films," *Journal of Optics* **16**, 125003 (2014).

ANEXO II: Cristales dopados ultra-delgados para aplicaciones solares

El principal reto del mercado de la energía solar es la reducción del coste. El cristal que actúa de cubierta supone alrededor de un 30% del precio, lo que se traduce en una búsqueda de la mejora de sus propiedades. Un objetivo para ello es la mejora de vidrios vírgenes para su uso en módulos fotovoltaicos.

La composición del vidrio es esencial para todas las propiedades y mientras se mejora una propiedad otra puede descender. La optimización de la composición de vidrio y de las propiedades ópticas, mecánicas y químicas es una parte importante. La composición estándar del vidrio templado (usado normalmente en módulos fotovoltaicos) está optimizada para el proceso, pero no para las propiedades del producto. El efecto de diferentes composiciones se examinó en dos conjuntos de experimentos; (a) Al_2O_3 , B_2O_3 y (b) CaO , MgO , SrO , BaO , ZrO_2 , TiO_2 , ZnO y La_2O_3 . Las propiedades consideradas fueron; Dureza, módulo de elasticidad reducido, resistencia a la fractura por indentación (medida de la capacidad de resistencia a la fractura), resistencia química (ISO719 / P98), intemperismo y absorción / reflectancia UV-Vis. Las propiedades podrían ser modeladas en un DoE (Diseño de Experimento). Los resultados obtenidos son reflejados en la referencia [1].

Además de las propiedades anteriormente nombradas también se estudiaron las propiedades antirreflectantes que podrían ofrecer estos vidrios dopados mediante la estructuración superficial. La captura de luz mediante la realización de redes nanoestructuradas en el vidrio ha sido una ruta convencional para guiar la luz al material de la célula solar y por lo tanto aumentar la eficiencia. Mediante el uso de litografía coloidal y grabado del vidrio es posible crear nanoredes que actúan como trampa de luz, pero que también podrían cambiar el ángulo de contacto con el agua y por lo tanto potencialmente podría actuar como una superficie de autolimpieza. La figura AII. 1 muestra la imagen AFM de un vidrio dopado nanoestructurado mediante litografía coloidal y ataque RIE (explicado en Capítulo 5). En ella se ve una clara mejora de la transmisión de este tipo de vidrios dopados cuando se lleva a cabo la nanoestructuración de su superficie con un red de

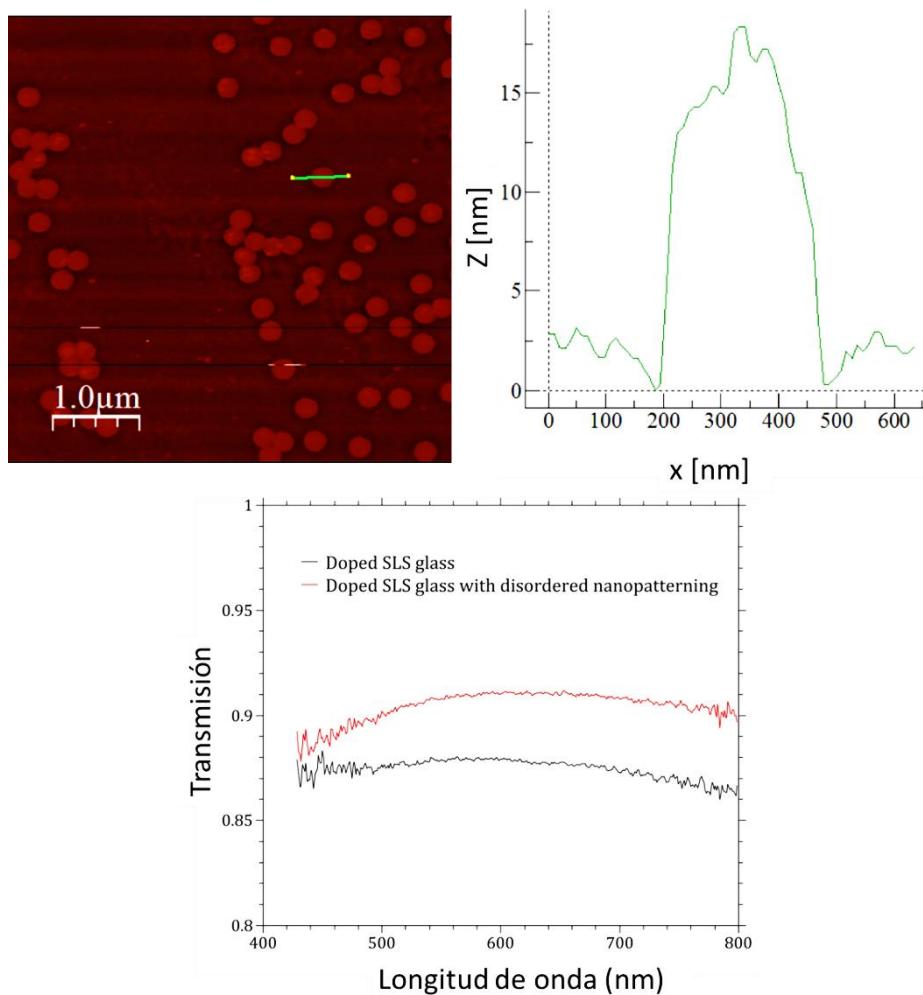


Figura All. 1 Imagen AFM y perfil de las nanoestructuras (arriba) y transmisión de la muestra antes y después de la nanoestrucción (abajo).

nanoestructuras 2D desordenadas.

REFERENCIAS

1. A. B, R. Orman, S. R. Johnson, I. Baistow, K. Lundstedt, P. Sundberg, E. Baquedano-Peralvarez, C. Stålhandske, A. Andersson, P. A. Postigo, J. Booth, P. A. Bingham, and S. Karlsson, "Towards Ultra Thin Glasses for Solar Energy Applications" (2016), retrieved https://www.researchgate.net/publication/305303441_Towards_Ultra-Thin_Glasses_for_Solar_Energy_Applications.

ANEXO III: Cálculo de la respuesta integrada en función de la intensidad relativa y del tiempo y la sensibilidad y tiempo de respuesta de SPR. Programa Matlab.

Para el cálculo de la respuesta integrada relativa al agua, el valor de la sensibilidad y la respuesta integrada en función del tiempo se desarrolló un programa en Matlab.

Para cada disolución de glicerol, se tomaron 400 espectros de trasmisión, los 200 primeros espectros correspondientes al agua y otros 200 correspondientes a la disolución.

Primero se realizó un pequeño programa para observar los 400 espectros y poder descartar aquellos espectros iniciales hasta que se alcanza la estabilidad del sistema como se muestra en la figura AIII. 1. Gracias a esto también podemos descartar los espectros correspondientes al aire que se obtiene en el momento de intercambiar el agua por la disolución de glicerol:

```
%Programa para ver los espectros y elegir los adecuados
clear; clc;
FolderSpectra =
'C:\Users\estela.baquedano\Desktop\WATERFINAL\' ;
NameFileSpectra = 'Gly_';
NumTotSpect = 200;
FirstSpect = 200;

spectra = zeros(3648,NumTotSpect);
for n=FirstSpect:(FirstSpect+NumTotSpect-1)
    spectralName =
strcat(FolderSpectra,NameFileSpectra,sprintf('%05d',n),'.txt');
    DataSpectra = dlmread(spectralName,'',[17 0 3664 1]);
    if n == FirstSpect
        wavelength = DataSpectra(:,1);
    end
    spectra(:,(n-FirstSpect+1)) = DataSpectra(:,2);
end
figure();hold on; ylim([0 100]); xlim([400 1000]);
for n = FirstSpect:(FirstSpect+NumTotSpect-1)
    plot(wavelength,spectra(:,n-FirstSpect+1));
end
```

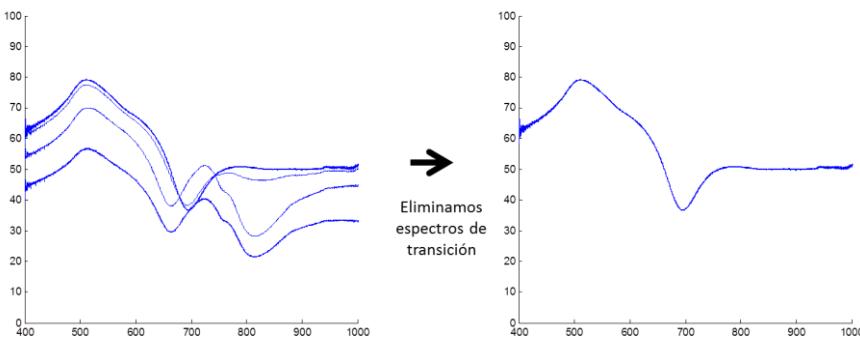


Figura AIII. 1 Espectros totales obtenidos en las medidas de transmisión de la disolución de agua y glicerol 3% y espectros restantes tras la eliminación de los espectros de transición hasta alcanzar la estabilidad del sistema.

Una vez descartados los espectros iniciales se desarrolló otro programa para obtener el espectro promedio de las medidas del agua de referencia y de la disolución de glicerol (figura AIII. 2). Aunque en estas gráficas aparecen los espectros correspondiente al aire que obtenemos en el intercambio del agua al glicerol, en el momento de indicar el número de espectros válidos para el agua y el número de espectros finales del glicerol los espectros de aire se descartan y por lo tanto no se tienen en cuenta en los cálculos. A continuación calculamos los espectros promedios normalizados al agua para la disolución (figura AIII. 3). Una vez obtenido los espectros normalizados calculamos la respuesta integrada en función del tiempo para cada espectro (figura AIII. 4), y por último calculamos la sensibilidad.

```
%Programa para analizar espectros de sensing y hacer las
integraciones
clear; clc;
FolderSpectra =
'C:\Users\estela.baquedano\Desktop\WATERFINAL\' ;
NameFileSpectra = 'Gly_';
NumTotSpect = 390;
FirstSpect = 10; %primer espectro valido para el agua
SpectRefWater = 113; %nº de espectros iniciales en agua
para referencia
SpectEstabGly = 178; %nº de espectros finales glicerol
estabilizado para valor sensibilidad
RangEspectIni = 1734; % fila de longitud de onda 650
RangEspectFin = 2152; % fila de longitud de onda 750

%Reservar matrices para los espectros directos y
normalizados
spectra = zeros(3648,NumTotSpect);
```

```
spectraNorm = zeros(3648,NumTotSpect);  
  
%Leer los ficheros de espectros y rellenar las matrices  
(pintamos los espectros en transmisión)  
for n=FirstSpect:(FirstSpect+NumTotSpect-1)  
    spectraName =  
strcat(FolderSpectra,NameFileSpectra,sprintf('%05d',n),'.  
txt');  
    DataSpectra = dlmread(spectraName,'',[17 0 3664 1]);  
    if n == FirstSpect  
        wavelength = DataSpectra(:,1);  
    end  
    spectra(:,(n-FirstSpect+1)) = DataSpectra(:,2);  
end  
figure(1);hold on; ylim([0 100]); xlim([400 1000]);  
for n = FirstSpect:(FirstSpect+NumTotSpect-1)  
    plot(wavelength,spectra(:,n-FirstSpect+1));  
end  
  
%Promedio del espectro de agua y el de glicerol  
AverageSpectraRefWater = zeros(3648,1);  
for n = FirstSpect:(FirstSpect+SpectRefWater-1)  
    AverageSpectraRefWater = AverageSpectraRefWater +  
spectra(:,(n-FirstSpect+1));  
end  
AverageSpectraRefWater =  
AverageSpectraRefWater/SpectRefWater;  
plot(wavelength,AverageSpectraRefWater,'r');  
  
AverageSpectraFinalGlyc = zeros(3648,1);  
for n = FirstSpect+NumTotSpect-  
SpectEstabGly:(FirstSpect+NumTotSpect-1)  
    AverageSpectraFinalGlyc = AverageSpectraFinalGlyc +  
spectra(:,(n-FirstSpect+1));  
end  
AverageSpectraFinalGlyc =  
AverageSpectraFinalGlyc/SpectEstabGly;  
plot(wavelength,AverageSpectraFinalGlyc,'g');  
  
%Normalizamos los espectros  
for n = FirstSpect:(FirstSpect+NumTotSpect-1)  
    %spectraNorm(:, (n-FirstSpect+1)) = abs((spectra(:, (n-  
FirstSpect+1))-  
AverageSpectraRefWater))*100./AverageSpectraRefWater;  
    spectraNorm(:, (n-FirstSpect+1)) = (spectra(:, (n-  
FirstSpect+1))-  
AverageSpectraRefWater)*100./AverageSpectraRefWater;  
end  
figure(2);hold on; ylim([-3 3]); xlim([400 1000]);
```

```

for n = FirstSpect:(FirstSpect+NumTotSpect-1)
    plot(wavelength,spectraNorm(:,n-FirstSpect+1), 'r');
end

```

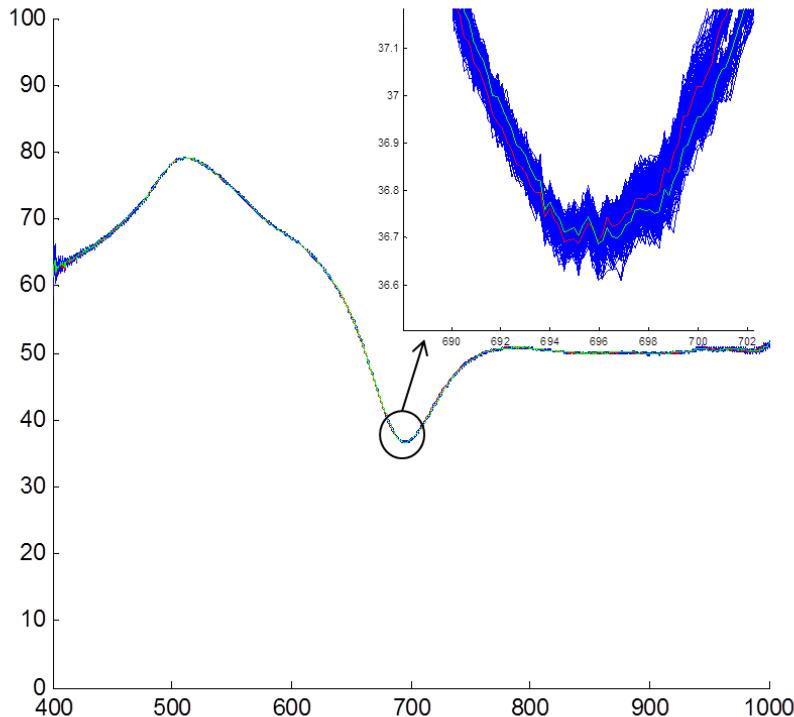


Figura AIII. 2 Espectros del agua de referencia y del glicerol 3%. En rojo el espectro promedio del agua y en verde el espectro promedio del glicerol 3%..

```

%Promedio del espectro normalizado de agua y el de
%glicerol
AverageSpectraRefWaterNorm = zeros(3648,1);
for n = FirstSpect:(FirstSpect+SpectRefWater-1)
    AverageSpectraRefWaterNorm =
    AverageSpectraRefWaterNorm + spectraNorm(:, (n-
    FirstSpect+1));
end
AverageSpectraRefWaterNorm =
AverageSpectraRefWaterNorm/SpectRefWater;
plot(wavelength,AverageSpectraRefWaterNorm, 'go-'');

AverageSpectraFinalGlycNorm = zeros(3648,1);
for n = FirstSpect+NumTotSpect-
SpectEstabGly:(FirstSpect+NumTotSpect-1)

```

```

AverageSpectraFinalGlycNorm =
AverageSpectraFinalGlycNorm + spectraNorm(:, (n-
FirstSpect+1));
end
AverageSpectraFinalGlycNorm =
AverageSpectraFinalGlycNorm/SpectEstabGly;
plot(wavelength,AverageSpectraFinalGlycNorm, 'bx-' );

```

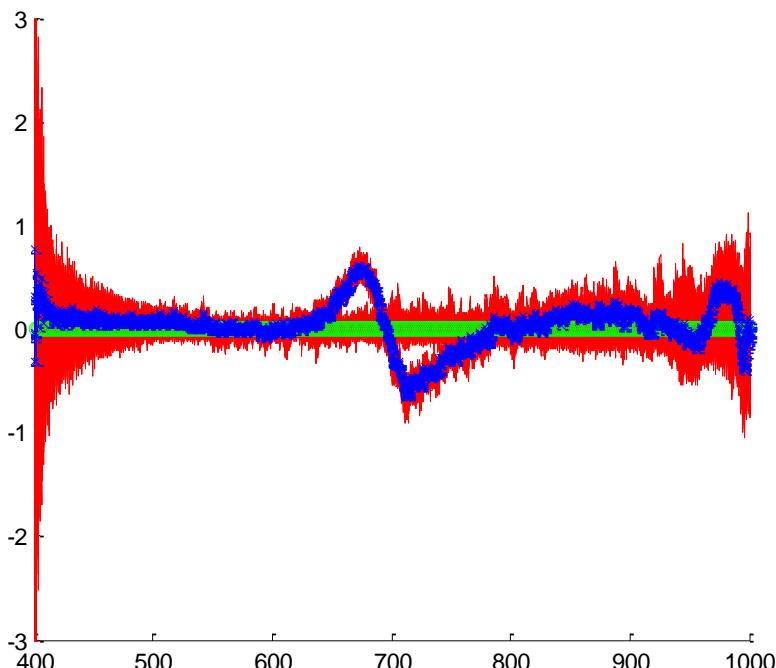


Figura AIII. 3 Espectros normalizados al agua. En verde espectro promedio normalizado del agua. En azul espectro promedio normalizado para glicerol 3 %.

```

%Integrar en el intervalo espectral del pico, primera
parte la referencia
%del agua sin valor absoluto y la del glicerol con valor
absoluto
IntspectraNorm = zeros(1,NumTotSpect);
for n = FirstSpect:(FirstSpect+SpectRefWater-1)
    for k = RangEspectIni:RangEspectFin
        %IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) =
        IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) + abs(spectraNorm(k, (n-
FirstSpect+1)));
        IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) =
        IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) + (spectraNorm(k, (n-
FirstSpect+1)));
    end

```

```

    IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) = IntspectraNorm((n-
FirstSpect+1)) / (RangEspectFin-
RangEspectIni+1) * (wavelength(RangEspectFin) -
wavelength(RangEspectIni));
end
for n =
(FirstSpect+SpectRefWater) : (FirstSpect+NumTotSpect-1)
    for k = RangEspectIni:RangEspectFin
        IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) =
IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) + abs(spectraNorm(k, (n-
FirstSpect+1)));
        %IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) =
IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) + (spectraNorm(k, (n-
FirstSpect+1)));
    end
    IntspectraNorm((n-FirstSpect+1)) = IntspectraNorm((n-
FirstSpect+1)) / (RangEspectFin-
RangEspectIni+1) * (wavelength(RangEspectFin) -
wavelength(RangEspectIni));
end
figure(3);
%time = 0:2:(NumTotSpect-1)*2;
%plot(time, IntspectraNorm, 'go');
plot(IntspectraNorm, 'bo');

```

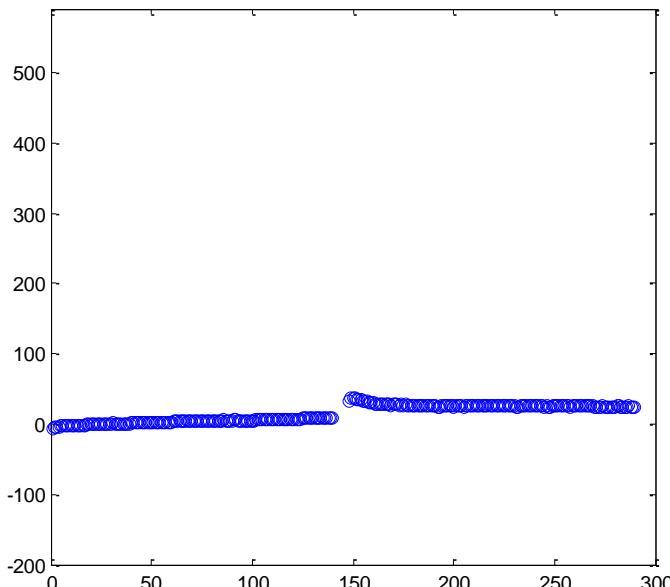


Figura AIII. 4 Respuesta integrada en función del tiempo para cada espectro del agua de referencia y de la disolución glicerol 3%.

%Calcular el valor final de detección para esta composición de glicerol

```

ValorFinalDeteccion=0;
for n = FirstSpect+NumTotSpect-
SpectEstabGly:(FirstSpect+NumTotSpect-1)
    ValorFinalDeteccion = ValorFinalDeteccion +
IntspectraNorm((n-FirstSpect+1));
end
ValorFinalDeteccion = ValorFinalDeteccion/SpectEstabGly;
fprintf('El valor promedio detectado es %f en el
intervalo espectral (%f,%f).\n',
ValorFinalDeteccion,wavelength(RangEspectIni),wavelength(
RangEspectFin));

%Guardar en fichero los datos que interesan
%Open file to save
FileSaveNameAveNoNorm =
strcat(FolderSpectra,NameFileSpectra,'AveSinNorm','.txt')
;
FileSaveNameAveNorm =
strcat(FolderSpectra,NameFileSpectra,'AveNorm','.txt');
FileSaveNameEvTemp =
strcat(FolderSpectra,NameFileSpectra,'EvTemp','.txt');
%Guardamos espectros promedio sin normalizar (los
primeros del agua, los
%últimos del glicerol)
fid = fopen(FileSaveNameAveNoNorm,'w');
fprintf(fid, 'Wavelength(nm)\t RefWater\t
GlycEstab\n');
SpectrSave =
[wavelength';AverageSpectraRefWater';AverageSpectraFinalG
lyc'];
fprintf(fid, '%12.6f %12.6f %12.6f\n', SpectrSave);
fclose(fid);

%Guardamos espectros promedio normalizados (los primeros
del agua, los
%últimos del glicerol)
fid = fopen(FileSaveNameAveNorm,'w');
fprintf(fid, 'Wavelength(nm)\t RefWaterNorm\t
GlycEstabNorm\n');
SpectrSaveNorm =
[wavelength';AverageSpectraRefWaterNorm';AverageSpectraFi
nalGlycNorm'];
fprintf(fid, '%12.6f %12.6f %12.6f\n', SpectrSaveNorm);
fclose(fid);

%Guardamos evolución temporal en intervalo espectral
elegido (el del pico)
fid = fopen(FileSaveNameEvTemp,'w');
fprintf(fid, 'Time(s)\t IntNorm\n');
time = 0:2:(NumTotSpect-1)*2;

```

ANEXO III

```
EvTempSave = [time;IntspectraNorm];  
fprintf(fid, '%12.6f %12.6f\n', EvTempSave);  
fclose(fid);
```

ANEXO IV: Funcionalización de vidrio para inmovilización de proteínas

Con el fin de continuar con el trabajo descrito en el Capítulo 6 de esta memoria, se ha desarrollado un protocolo para la funcionalización del sustrato de vidrio utilizado para la fabricación del sensor SPR.

La figura AIV. 1 muestra un esquema de la funcionalización de un sustrato de vidrio para la posterior inmovilización de la proteína.

Los pasos realizados para llevar a cabo esta funcionalización han sido los siguientes:

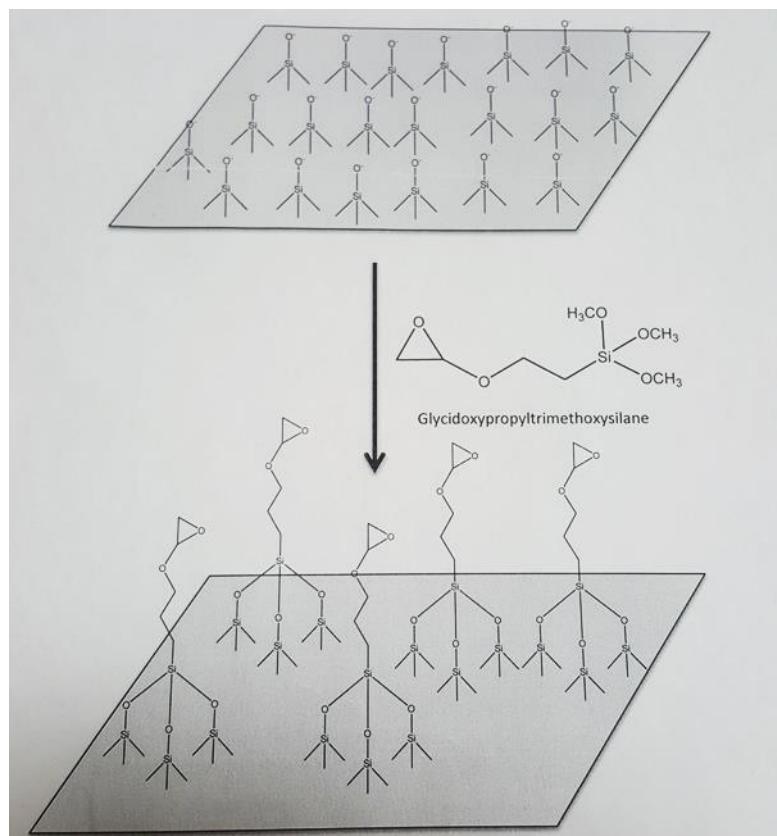


Figura AIV. 1 Funcionalización de una placa de vidrio con GPTMS

- Incubación del sensor en 5% de glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) en buffer 25 mM borato a pH 8.5 durante 5 h a 60 °C.
- Lavado con agua milli Q y acetona y dejar secar durante 30 min a 40 °C.
- Guardar en frío.

Para la inmovilización de la proteína, la cual es disuelta en una disolución tampón de pH = 7 de 20 mM de fosfato en agua milli Q, se cubre la superficie del sensor funcionalizado con la disolución que contiene la proteína con ayuda de una micropipeta y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

Hasta el momento se ha utilizado como proteína GFP del inglés *green fluorescent protein* o proteína verde fluorescente ya que nos permite fácilmente comprobar si la funcionalización se ha llevado a cabo mediante un microscopio confocal. La figura AIV. 2 muestra la imagen obtenida en un microscopio confocal. Esta imagen nos asegura que la funcionalización y posterior inmovilización de la proteína fluorescente ha tenido lugar. Además en el Zoom se observa claramente como la proteína fluorescente no se encuentra en toda la muestra sino en las líneas de vidrio.

Para estar seguros de que las líneas de fluorescencia observadas corresponden a la proteína GFP y no a la reflexión del láser se han tomado las

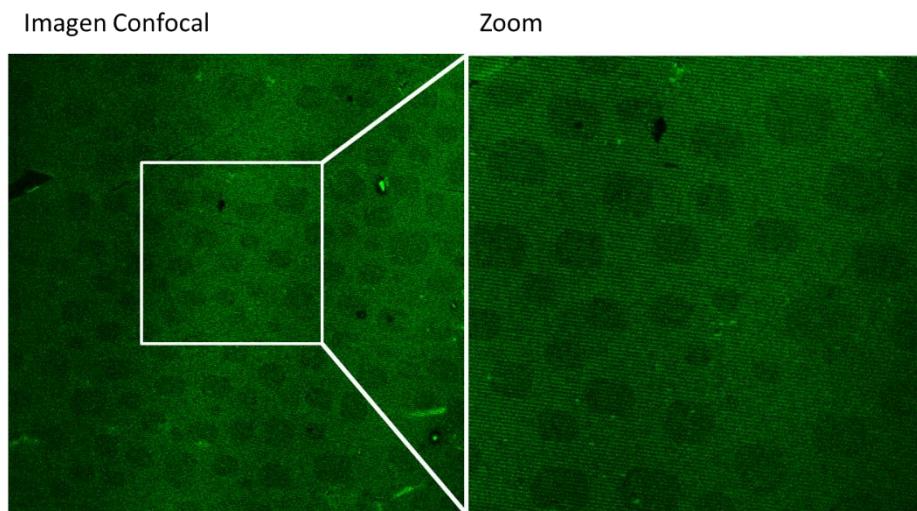


Figura AIV 2 Imagen obtenida de microscopía confocal del sensor tras la funcionalización del vidrio y posterior inmovilización de GFP.

medidas mostradas en la figura AIV. 3. La línea de perfil de intensidad tomada de la unión de la imagen de fluorescencia de GFP y la reflexión del láser muestra que los mínimos y máximos de intensidad son contrarios. Esto confirma que la fluorescencia observada es debida a la proteína GFP y no es un efecto de la reflexión del láser. Con esto podemos corroborar que el protocolo establecido para la funcionalización y posterior inmovilización de la proteína es adecuado para este tipo de sensores.

Este trabajo se está llevando a cabo en colaboración con Alejandro Herrando y el Dr. José M. Guisan del Instituto de Catálisis-CSIC y el Dr. Diego Megías del Centro Nacional de Investigaciones Oncológicas (CNIO).

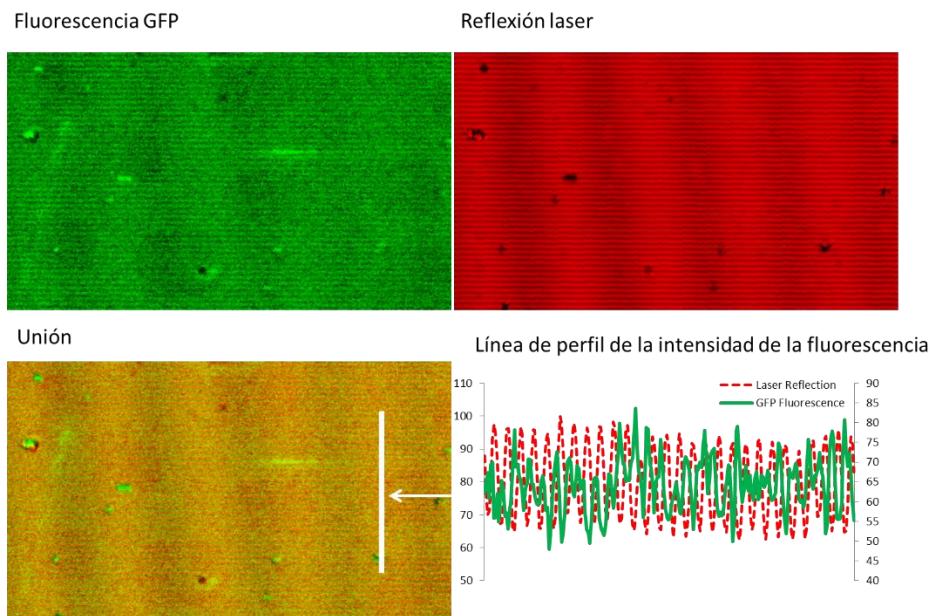


Figura AIV. 3 Imagen de fluorescencia de GFP, de la reflexión del láser, la unión de ambas y perfil de intensidad de fluorescencia de ambas.

ANEXO V: Fabricación de nanoestructuras de PMMA con escamas de WS₂ para aplicaciones en nanofotónica

La exfoliación en fase líquida se ha mostrado como un método exitoso para la producción de monocapas de dicalcogenuros de metales de transición [1]. Se trata de una técnica sencilla que permite obtener monocapas enriquecidas con una alta concentración de dispersión. Sin embargo, para producir dispositivos es conveniente pasar de muestras líquidas a sólidas. Con el fin de producir muestras secas, es necesario que esté presente una matriz que haga de soporte, para evitar que las dispersiones se reagrupen catastróficamente. Las escamas de WS₂ se exfoliaron en medio acuoso y el tamaño se seleccionó después de una centrifugación en cascada [2]. A continuación las dispersiones de WS₂ fueron transferidas a una resina compuesta de 5% de PMMA en GBL como un paso intermedio entre las dispersiones acuosas convencionales y las muestras secas. En la figura AV. 1 se muestra la caracterización de las propiedades ópticas de escamas de WS₂ disueltas en PMMA. La figura AV. 1 (a) nos indica que la transferencia de las escamas de WS₂ a la resina se llevó a cabo correctamente. La figura AV. 1 (b) muestra como la fotoluminiscencia (PL) aumenta conforme aumenta el número de etapas de la centrifugación. La

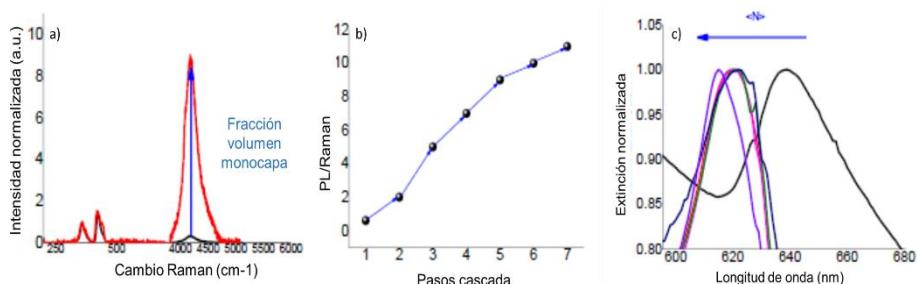


Figura AV. 1 Caracterización de las propiedades ópticas de escamas de WS₂ durante el proceso de disolución en PMMA. a) medida de la intensidad Raman normalizada al volumen de la monocapa. b) medida de PL para cada paso de la centrifugación en cascada. c) espectros de extinción normalizada en función de la longitud de onda para cada paso N de la cascada. Gráficas cedidas por cortesía del Dr. V. Vega.

figura AV. 1 (c) muestra el espectro de extinción normalizada de la disolución de escamas de WS₂ en PMMA. Este proceso junto con las medidas ópticas que se muestra a continuación fue llevado a cabo por el Dr. Víctor Vega, Jozef Stefan International Postgraduate School, Slovenia.

La fotoluminiscencia fue medida antes y después de la transferencia de las escamas de WS₂ a resina. La figura AV. 2 muestra que las propiedades ópticas de las escamas se mantienen una vez transferidas a la resina de PMMA.

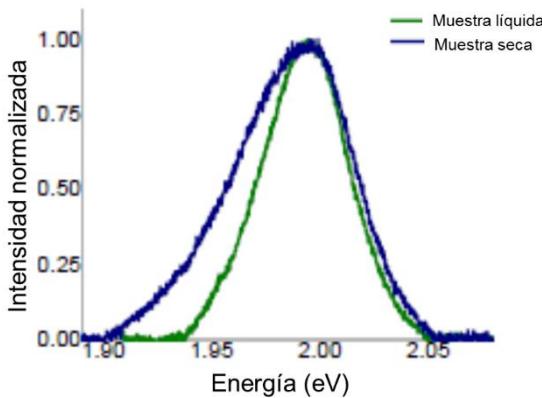


Figura AV. 2 PL de las escamas de WS₂ antes y después de la transferencia a la resina de PMMA. Grafica cedida por cortesía del Dr. V. Vega.

La técnica de litografía blanda [3] fue utilizada para obtener un patrón homogéneo en área grande. Para ello se utilizó como molde un DVD comercial del que se obtuvo un sello de PDMS. La litografía se llevó a cabo sobre dos sustratos de silicio con dos capas diferentes (SU8 y SiO₂). La figura AV. 3 muestra el esquema del procedimiento de litografía blanda y las imágenes AFM de los patrones obtenidos para ambos sustratos.

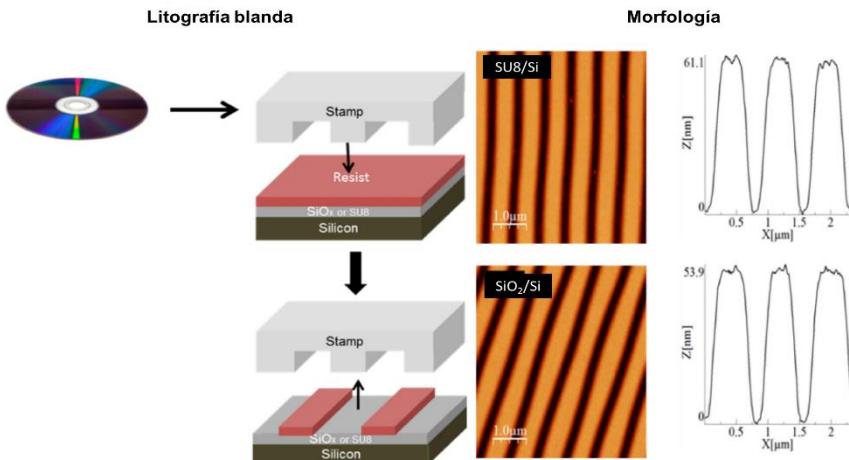


Figura AV. 3 Esquema del procedimiento de litografía blanda e imágenes AFM del patrón obtenido.

La PL también fue medida dentro y fuera del patrón obtenido mediante litografía blanda. La figura AV. 4 (a) muestra como el patrón obtenido sobre el sustrato de SiO₂ mantuvo las propiedades ópticas y su fotoluminiscencia se estrecha ligeramente. La figura AV. 4 (b) muestra como la intensidad de la luz

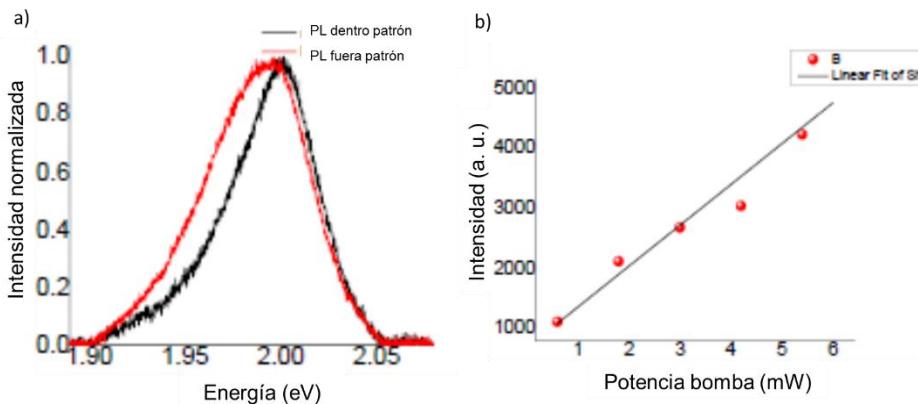


Figura AV. 4 a) Medida de PL dentro y fuera del patrón obtenido mediante litografía blanda sobre el sustrato de SiO₂. b) Intensidad de luz emitida en función de la potencia de excitación y ajuste lineal. Gráficas cedidas por cortesía de V. Vega

emitida se ajusta linealmente con la potencia de la excitación.

Con el objetivo de observar mayores diferencias en la emisión de PL, se exploró la fabricación de nanopatrones lineales con otros períodos y transferidos directamente sobre la capa de SiO_x . La figura AV. 5 muestra un esquema del proceso de fabricación. Para ello, en primer lugar se depositaron 120 nm de SiO_x sobre Si. A continuación se llevó a cabo una litografía blanda utilizando una resina de 5% de PMMA en GBL sin contener WS_2 . Para la litografía se utilizaron dos sellos lineales de 200 y 400 nm de periodo cada uno.

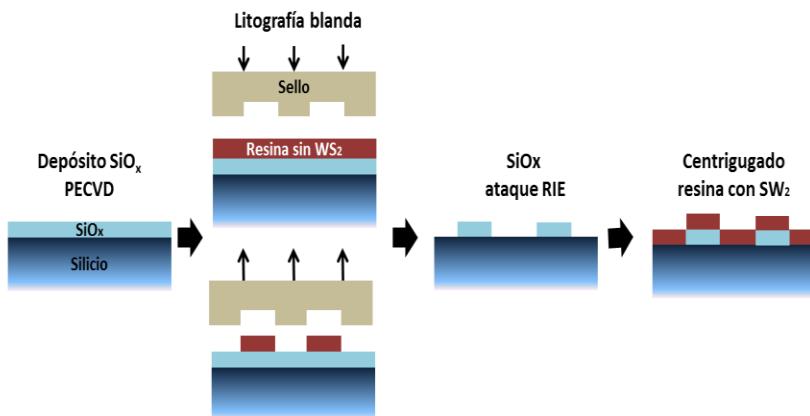


Figura AV. 5 Esquema proceso de fabricación de patrones con diferentes períodos transferidos sobre SiO_x y posterior centrifugado de resina con WS_2 .

Para la transferencia del patrón al SiO_x se realizó un ataque RIE de CHF_3 durante 10 min. Una vez obtenido el patrón en el SiO_x se centrifugó resina con WS_2 . Para ello el sustrato fue cubierto con ayuda de una micropipeta con la resina con escamas de WS_2 y se centrifugó a 3000 rpm durante 60 s. Finalmente fue curada en un horno a 90 ° durante 30 min. La figura AV. 6 muestra las imágenes AFM de las muestras obtenidas tras el centrifugado de la resina con escamas de WS_2 .

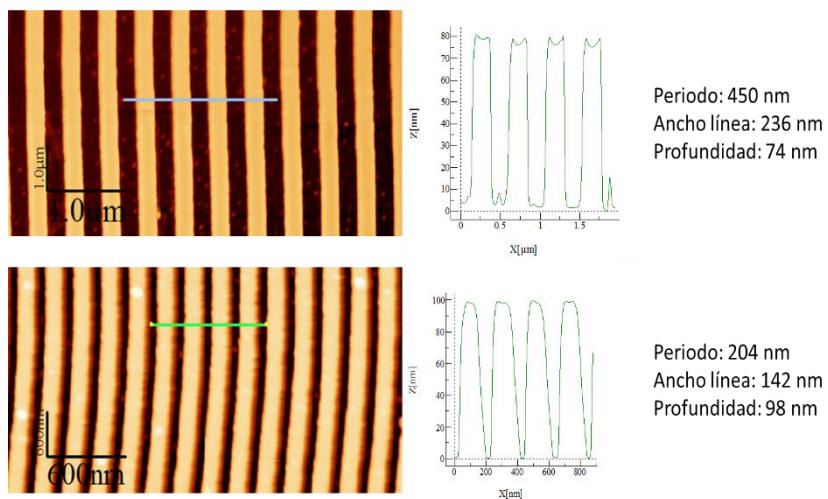


Figura AV. 6 Imágenes AFM resultantes de centrifugar la resina con escama de WS_2 sobre SiO_x con patrón.

La figura AV. 7 muestra las medidas de fotoluminiscencia para ambos períodos. Se observa con mayor claridad como la intensidad de fotoluminiscencia disminuye cuando el periodo es menor.

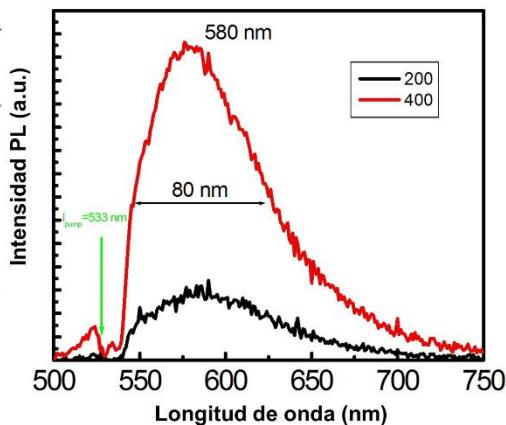


Figura AV. 7 Medida de fotoluminiscencia en función de la longitud de onda para la resina centrifugada sobre el patrón de 200 y 400 nm de periodo en SiO_x . Gráfica cedida por cortesía del Dr. Isaac Suarez, Instituto de Ciencias de los Materiales de la UVa, España.

Actualmente se está trabajando en la obtención de patrones 2D sobre sustratos de vidrio formados con PMMA y WS₂ en diferentes concentraciones. Para ello realizamos una litografía blanda sobre el sustrato de vidrio utilizando como resina la disolución compuesta por 5% de PMMA en GBL con las escamas de WS₂ y se utiliza un sello que da lugar a la formación de pilares con una periodicidad de 400 nm (figura AV. 8 (a)). A continuación para disminuir el tamaño del patrón obtenido se realiza un ataque RIE con los siguientes parámetros: flujo O₂ (50 sccm), presión plasma 10 mTorr, potencia RIE 50 W, tiempo 15 s, 4 ciclos. Tras este ataque obtenemos una disminución de la altura y la anchura de los pilares tal y como se muestra en la imagen AFM de la figura AV. 8 (b).

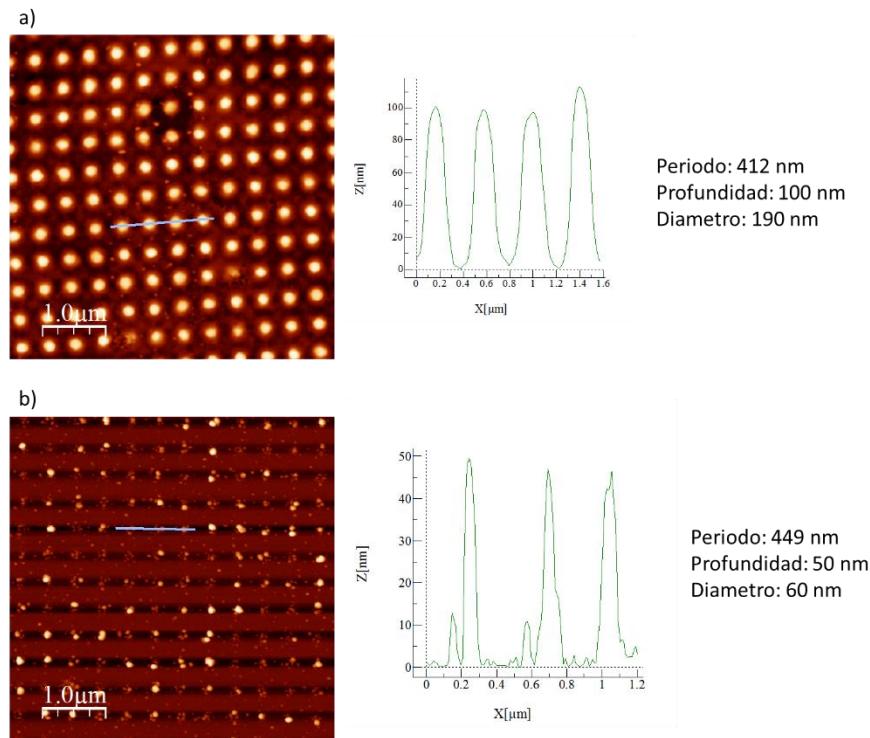


Figura AV. 8 a) imagen AFM del patrón resultante de la litografía blanda con resina compuesta por PMMA y WS₂. b) Imagen AFM de patrón obtenido tras el ataque RIE para la disminución del tamaño.

Estos ejemplos de nanofabricar de forma sencilla y en área extensa mediante litografía blanda demuestran que esta técnica posee un gran potencial para la fabricación de dispositivos nanofotónicos que utilicen nuevos materiales como disoluciones de monocapas de WS₂ en PMMA ya que se evita la reagrupación de las escamas de WS₂ obteniendo disoluciones ricas en este tipo de materiales que pueden incorporarse a dispositivos sobre sustratos rígidos o flexibles. Se observó que las propiedades de fotoluminiscencia se conservan durante el secado y el grabado del patrón y que pueden modularse en función del tipo de nano patrón grabado. Además se realizaron matrices de nanopuntos de disolución de WS₂ en PMMA con el objetivo de fabricar de forma sencilla y en área extendida nanopuntos que favorezcan la aparición de efectos de confinamiento cuántico que posibilitaría la emisión de fotones individuales.

REFERENCIAS

1. V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of layered materials," *Science* **340**, 1226419 (2013).
2. C. Backes, B. M. Szydłowska, A. Harvey, S. Yuan, V. Vega-Mayoral, B. R. Davies, P.-I. Zhao, D. Hanlon, E. J. Santos, and M. I. Katsnelson, "Production of highly monolayer enriched dispersions of liquid-exfoliated nanosheets by liquid cascade centrifugation," *ACS nano* **10**, 1589-1601 (2016).
3. Y. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography," *Annual review of materials science* **28**, 153-184 (1998).

Lista de publicaciones

Publicaciones

- P. Romero, P. Postigo, E. Baquedano, J. Martinez, A. Bosca, and R. G. de Villoria, "Controlled synthesis of nanocrystalline glass-like carbon thin films with tuneable electrical and optical properties," *Chemical Engineering Journal* **299**, 8-14 (2016).

Enviado

- E. Baquedano, M. U. Gonzalez, R. Paniagua-Dominguez, J. A. Sánchez-Gil, P. A. Postigo. A low-cost and large-size nanoplasmonic sensor based on Fano resonances with fast response and high sensitivity. *Optic express*
- Estela Baquedano, Ramses V. Martinez, José M. Llorens, and Pablo A. Postigo. Fabrication of high aspect ratio silicon nanowires and nanopillars by soft lithography for hydrophobic and hydrophilic photonic surfaces.

Congresos

- Estela Baquedano, Ramses V Martinez and Pablo Aitor Postigo. *Fabrication of high aspect ratio silicon nanowires and nanostructures by soft lithography*. CEN 2016. Conferencia española de nanofotónica. Valencia, Spain, 2016.
- Estela Baquedano, Victor Vega-Mayoral, Daniele Vella^{2,3}, Pablo Aitor Postigo¹ and Christoph Gadermaier^{2,3}. *Patterning photonic structures by soft lithography in WS₂ PMMA composite*. Flatlands beyond Graphene. Slovenia, 2016
- Nunez-Sanchez. S, Baquedano-Peralvarez. E, Pugh, J, Postigo. PA & Cryan. *M. Lossy Metallic Micro/Nano-Structures for Solar Thermal Applications*. ECIO 2016. 18th European Conference on Integrated Optics Poland, 2016.
- B. Allsopp, R. Orman, S. R. Johnson, I. Baistow, K. Lundstedt, P. Sundberg, E. Baquedano-Peralvarez, C. Stålhandske, A. Andersson, P. A. Postigo, J. Booth, P. A. Bingham and ,S. Karlsson. *Towards ultra-thin glasses for solar energy applications*. EUPVSEC 2016. European solar energy conference and exhibition. Munich, 2016.

Otras contribuciones

Publicaciones

- C. Alegre, E. Baquedano, M. Gálvez, R. Moliner, and M. Lázaro, "Tailoring carbon xerogels' properties to enhance catalytic activity of Pt catalysts towards methanol oxidation," International Journal of Hydrogen Energy **40**, 14736-14745 (2015).
- C. Alegre, M. E. Gálvez, E. Baquedano, R. Moliner, E. Pastor, and M. J. s. Lázaro, "Oxygen-functionalized highly mesoporous carbon xerogel based catalysts for direct methanol fuel cell anodes," The Journal of Physical Chemistry C **117**, 13045-13058 (2013).
- C. Alegre, D. Sebastián, E. Baquedano, M. E. Gálvez, R. Moliner, and M. J. Lázaro, "Tailoring synthesis conditions of carbon xerogels towards their utilization as Pt-catalyst supports for oxygen reduction reaction (ORR)," Catalysts **2**, 466-489 (2012).
- C. Alegre, M. Gálvez, E. Baquedano, E. Pastor, R. Moliner, and M. Lázaro, "Influence of support's oxygen functionalization on the activity of Pt/carbon xerogels catalysts for methanol electro-oxidation," International Journal of Hydrogen Energy **37**, 7180-7191 (2012).

Congresos:

- C. Alegre, E. Baquedano, M.E. Gálvez, R. Moliner, M.J. Lázaro. *Carbon xerogels obtained under different synthesis conditions as supports for DMFC electrocatalysts.* Carbon 2012. The Annual World Conference on Carbon. Krakow, Poland, 2012
- M. J. Lázaro, C. Alegre. E. Baquedano, M. E. Gálvez, R. Moliner. *Xerogeles de carbono dopados con nitrógeno como soporte de catalizadores para pilas de combustible de metanol directo.* XII Congreso Nacional de Materiales. Alicante, España, 2012.
- C. Alegre, M.E. Gálvez, E. Baquedano, M.J. Lázaro, R. Moliner. *Influencia del pH de síntesis en las propiedades texturales de xerogeles de carbono (CXs) como soportes de catalizadores para pilas de combustible de*

metanol directo. GEC 2011. X Reunión del Grupo Español del Carbón. Badajoz, España, 2011.

- C. Alegre, M.E. Gálvez, E. Baquedano, R.Moliner, M.J. Lázaro. *Estudio de la actividad catalítica de catalizadores de pt soportados sobre xerogel de carbono sintetizados bajo distintas condiciones de síntesis.* Secat 2011. Sociedad Española de Catálisis. Zaragoza, España, 2011.
- C. Alegre, M.E. Gálvez, E. Baquedano, R.Moliner, M.J. Lázaro. *Influence of support's oxygen functionalization on the activity of Pt/Carbon xerogels catalysts for methanol electro-oxidation.* Hyceltec 2011. III Iberian Symposium on Hydrogen Fuel Cells and Advanced Batteries. Zaragoza, Spain, 2011.