

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Máster

**Diseño de estructuras optimizadas
para intensificación del *scattering*
Raman en materiales dieléctricos
grabados mediante láser de
femtosegundo**

**(Design of optimised structures for Raman
Scattering intensification in dielectric
materials etched by femtosecond laser)**

Para acceder al Título de
*Máster Universitario en Ciencia e
Ingeniería de la Luz*

Autor: Celia Gómez Galdós

Directores: Luis Rodríguez Cobo
Pablo Roldán Varona

Septiembre-2022

Agradecimientos

Como no agradecer a mi familia que no solo han soportado mis tensiones del día a día al realizar este trabajo sino que son por los que soy lo que soy a día de hoy y he llegado hasta el punto que implica este trabajo.

Muchas gracias a todos los profesores e investigadores que han respondido a todas mis dudas para llevar a cabo este trabajo. Gracias al apoyo de mis dos directores, tanto a Luis Rodríguez Cobo como a Pablo Roldán Varona, con especial mención a Luis que ha realizado además las veces de *coach* en más de una ocasión.

Este trabajo aspira a ser la guinda del pastel que ha sido del *Máster de Ciencia e Ingeniería de la Luz*, del que ya me llevo el buen sabor de boca de los aprendizajes adquiridos y experiencias vividas. De todo ello también han sido ingredientes todos mis compañeros, en los que he encontrado ayuda y mucho compañerismo, un cariño que ha traspasado las aulas.

Confío en que ese apoyo (mútuo) se mantenga en futuros retos, ya que soy afortunada también de haber contado con los ánimos de amigos tanto del grado como del instituto para llegar a presentar este trabajo.

Finalmente, este TFM ha sido soportado por el proyecto PID2019-107270RB-C21 financiado por MCIN/10.13039/501100011033.

A todos, GRACIAS.

Resumen

Es posible conseguir la intensificación Raman mediante estructuras texturizadas, es decir, sustratos base con relieves que pueden ser tanto del mismo material como otro compuesto. En concreto se denominan SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) las superficies que intensifican los picos espectrales asociados con el *scattering* Raman. Tras estudiar los diseños precedentes publicados y los principios de esta tecnología se proponen algunos diseños que puedan ser fabricados mediante láser de femtosegundo y consigan una intensificación Raman, sobre sustratos dieléctricos (sílice fundida en el caso estudiado). Se trabaja para ello con la modelización del diseño para la simulación computacional mediante el programa *Lumerical FDTD*, que aplica precisamente el algoritmo *Finite-Time Domain-Difference*. Y se resuelve entre un grupo de 6 estructuras propuestas aquella que presenta mayor intensificación.

Palabras clave: *Raman, SERS, SERS dieléctrico, nanoestructura, FDTD, Lumerical.*

Abstract

Raman intensification can be achieved by means of textured surfaces, i.e. base substrate with reliefs that can be either by the same material or another composite. In particular, it is named SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) those surfaces that enhanced peaks due to Raman scattering. After an overview of previous published desingn and the physics principles of this thechnology, we propose some desings that could be manufactured by femntosecond laser and get Raman intensification, thus being candidates to dielectric SERS. To this end, the design is modelled for computational simulation using Lumerical FDTD software, which applies the Finite-Time Dommain-Difference algorithm. And it is solved among a grouo of 6 proposed structures the one with the highest intensification.

Key words: *Raman, SERS, dielectric SERS, nanostructure, FDTD, Lumerical.*

Índice general

Resumen / Abstract	IV
1. Introducción	1
1.1. Motivación.	3
1.2. Objetivos.	3
1.3. Organización de la memoria.	4
2. Principios base	5
2.1. Configuraciones SERS	5
2.1.1. Materiales habituales en SERS	5
2.1.2. Modelos habituales en las nanoestructuras	6
2.1.3. Otros requisitos del SERS.	7
2.2. Fundamentos teóricos.	8
2.2.1. Intensificación electromagnética.	8
2.2.2. Intensificación química.	9
2.3. Comparativas funcionales de SERS metálico y dieléctrico.	9
2.4. Conclusiones en relación a objetivos posteriores.	10
3. Estudios computacionales realizados.	11
3.1. Método de cálculo: Finite-Difference Time-Domain (FDTD).	11
3.2. Software empleado para la simulación: <i>Lumerical</i> [10].	12
3.2.1. Material	12
3.2.2. Fuente	13
3.2.3. Detector	13
3.2.4. Región de simulación	14
3.3. Estudios realizados	15
3.3.1. Diseños simulados	15
3.3.2. Estudios comparativos.	16
4. Resultados	17
5. Conclusiones	29
6. Futuras líneas	31
Apéndices	33
Apéndice I. Los mayores antecedentes del fenómeno SERS: la interacción Luz-materia en diferentes aproximaciones.	34
Apéndice II. <i>Scattering</i> Raman: fundamentos físicos.	37
Apéndice III. <i>Scattering</i> Raman, explicación matemática.	38
Apéndice IV. <i>Scattering</i> Raman: dispositivos de medida.	39
Apéndice V. <i>Script</i> con los modelos de simulación, <i>Lumerical</i>	42

Capítulo 1

Introducción

El *scattering* Raman es uno de los posibles efectos resultantes de la interacción luz-materia. En un estudio particular de este fenómeno, la especialidad de la espectroscopia Raman, el resultado es un espectro que se corresponde con la respuesta molecular del material que es interrogado con una fuente de luz. La interpretación de dicho espectro permite obtener informaciones sobre la composición y la concentración de los componentes, en definitiva, permite un análisis tanto cualitativo como cuantitativo del material que se pretenda analizar. Sin embargo, las señales correspondientes a este fenómeno en comparación con otros, también consecuencia de la interacción luz materia, son débiles y por tanto, en ocasiones quedan incluso enmascaradas. Por este motivo se trabajó en los comienzos de la espectroscopia Raman en la mejora del dispositivo de medida, poniendo el foco inicialmente en el uso de fuentes de luz y posteriormente en los detectores del sistema. Pero no se atendió con exhaustividad a la propia muestra, más allá de una preparación de la misma, como en cualquier otro sistema, para evitar errores en la medida. O bien, se llegaron a disponer de sistemas de lentes actuando como microscopio que focalizaran el haz incidente sobre la muestra a examinar, para poder trabajar con pequeñas cantidades de material objetivo.

Por lo tanto, la dirección restante en la que actuar sobre un sistema para mejorar la señal de las medidas Raman sería sobre la plataforma que alberga la propia muestra. Aunque este parece el paso natural su desarrollo apareció de manera fortuita, 1974 Fleischman *et al.* [1], realizaron análisis Raman de una muestra de *piridina* sobre un sustrato de plata rugoso. Los resultados presentaban una intensificación de los picos hasta entonces anómala. Este artículo abrió el camino en la investigación de la intensificación del *scattering* Raman, tanto hacia reproducciones del efecto como a la explicación del mismo. En un principio, los estudios llevaron a la plasmónica y a la generación de amplificación Raman. Aunque en la actualidad se reconocen varios fenómenos físicos capaces de contribuir en esta intensificación, en los comicios se consideró un efecto presente solo en metales sobre los que una nanoestructura daba lugar a plasmones superficiales localizados entre las geometrías nanométricas.

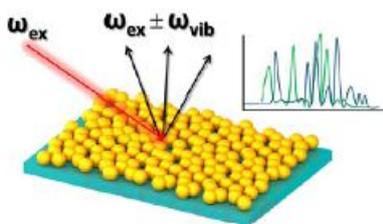


Figura 1.1: Ilustración sobre *scattering* Raman de moléculas sobre superficies con texturización mediante nanopartículas [2].

Este efecto se identificó mas tarde como SERS, siglas que se deben al desarrollo en inglés *Surface-Enhanced Raman Scattering*, de tal modo que definen superficies con algún tipo de rugosidad que intensifican la señal correspondiente al *scattering* Raman. Hay que destacar que el interés principal que suscitó el fenómeno se encuentra en el uso de estas superficies como sustrato para el estudio de composición de una muestra mediante análisis Raman. Por tanto, desde hace años, el estudio tanto del propio SERS como de otros temas relacionados, ha motivado la publicación de numerosos artículos (Figura 1.2) y la creación tanto de proyectos como de líneas de investigación. De hecho, de aquí parte la motivación del presente trabajo.

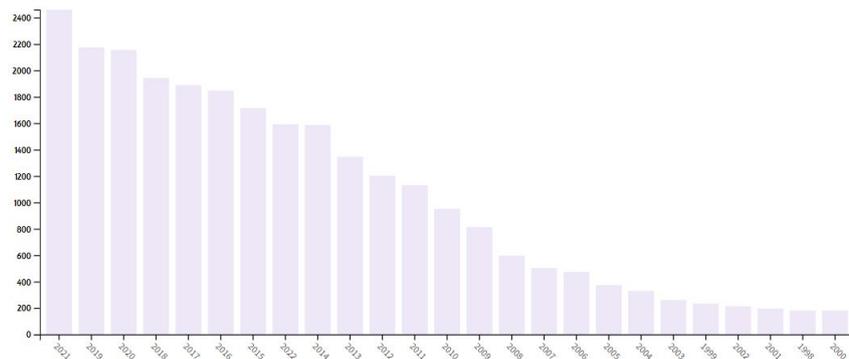


Figura 1.2: Publicaciones anuales realizadas con *topic* SERS. Resultado de la búsqueda realizada en la página de referencia científica *Web of Science* [3].

Esto hace posible que hagamos en las siguientes secciones una breve síntesis sobre los fundamentos teóricos, que han sido abordados desde diferentes perspectivas, y los resultados más representativos, tanto computacionales como experimentales y tanto teóricos como aplicados, obtenidos hasta la fecha. Puesto que no solo se ha pasado de 180 publicaciones relativas a SERS en 1998 a 2460 en 2021, sino que además a lo largo de los años dichas publicaciones han abordado numerosas categorías, como indica la Figura 1.3.

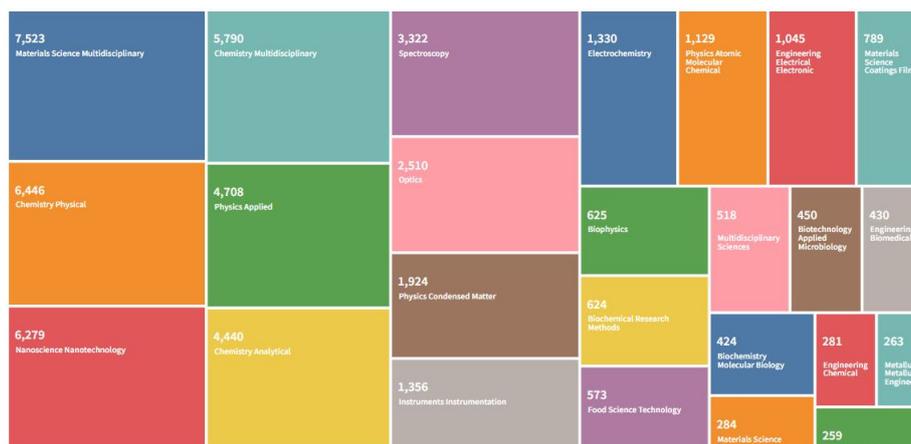


Figura 1.3: Categorías en las que se enmarcan las publicaciones resultantes de la búsqueda en *Web of Science* con *topic* SERS [3].

1.1. Motivación.

La posibilidad de interpretar el espectro Raman de una muestra para reconocer, tanto cualitativamente como cuantitativamente, la composición de la misma, permite en su aplicación a la biología emplearlo como técnica de búsqueda de biomarcadores. Se conocen como biomarcadores características biológicas, antropométricas, fisiológicas, etc., objetivamente mensurables, que sirven para identificar la presencia de alguna patología o dolencia, o bien una respuesta farmacológica para determinar el mejor tratamiento [4]. Habitualmente se trata de una sustancia cuya presencia en ciertas concentraciones indica la existencia de cierta enfermedad. De hecho, se procura disponer de valores umbral en la concentración de dichos elementos dentro de una muestra tales que se correspondan con la detección temprana de los desórdenes que reconocen. Por lo tanto, se requiere que los sistemas de medida de estos elementos posean la mayor precisión posible. A pesar de la debilidad del *scattering* Raman, la tecnología SERS ha pasado a hacer de este análisis una de las técnicas analíticas más sensibles en la actualidad. De hecho, incluso se han realizado publicaciones sobre la detección *single-molecule*.

Por otro lado, los SERS, a pesar de que por definición intensifican la señal Raman, en el caso de materiales metálicos se corre el riesgo tanto de modificar la naturaleza de la muestra e invalidar los resultados como de degradar el propio material de referencia y tenerlo que desechar, por no admitir usos posteriores con las debidas garantías de funcionamiento. Sin embargo, esto no ocurre con los materiales dieléctricos, que por lo general ni se degradan ni producen desnaturalización de la muestra.

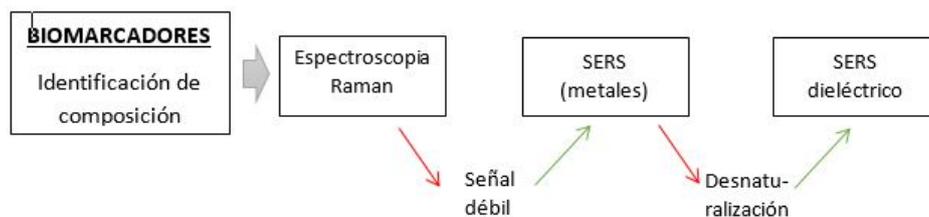


Figura 1.4: Línea de aplicación a la biología, atendiendo a los problemas (indicados en rojo) y aportando las soluciones (indicadas en verde).

Además, si a estas condiciones de preferencia de material dieléctrico se le une el hecho de disponer de una tecnología láser capaz de grabar sobre materiales dieléctricos geometrías micrométricas, con las que se puedan buscar diseños que hagan del material una superficie SERS el tema del trabajo aparece de manera cuasi-natural. Se trabaja, bajo las limitaciones de diseño del láser de femtosegundo disponible, creando estructuras que se estudian computacionalmente para ver si intensifican la señal Raman y pueden considerarse tipo SERS. La finalidad es que este sea el trabajo seminal que sirva para llevar a implementación los diseños con resultados computacionales favorables y para tomar dichos sustratos en medidas Raman de muestras biológicas.

1.2. Objetivos.

Los objetivos planteados se enmarcan en 3 perspectivas: la teórica, la experimental computacional y la experimental de laboratorio.

Perspectiva teórica. Revisión del estado del arte de la tecnología SERS, poniendo el foco en el caso dieléctrico. Se pretende tanto comprender y reflejar los fundamentos físicos que

producen la intensificación de la señal Raman como identificar los diseños empleados hasta ahora. Se llega a tomar una referencia principal.

Perspectiva experimental computacional .

- Simulación del diseño de referencia más conveniente según la literatura.
- Diseño de propuestas de geometrías que funcionen como SERS.
- Estudiar el comportamiento de los nuevos diseños.
- Comparar resultados entre los diseños.

Perspectiva experimental de laboratorio. En base a los resultados de las simulaciones disponer la estructura preferente para la posterior fabricación.

Las dos primeras perspectivas son sobre las que se encuentra la carga del trabajo, pero son esfuerzos orientados a ese objetivo final, se ahí que se tenga en consideración. El abordaje realizado al trabajo comienza por una fase de aprendizaje de la tecnología SERS y pasa posteriormente por los estudios computacionales, tanto de estructuras conocidas como de nuevas propuestas. En cualquier caso, esta fase ha requerido de un aprendizaje en segundo plano consistente en modelización de las situaciones, medidas computacionales y análisis de resultados.

1.3. Organización de la memoria.

Tras situar en este capítulo el contexto científico más general del tema del presente trabajo final de máster, incluyendo su motivación y los objetivos, se pasa a presentar un contexto más detallado del tema y los frutos del trabajo. Como observación general cabe destacar que aunque se generalice cuando sea necesario, entre metales y dieléctricos, se pone siempre el foco en el caso dieléctrico.

En el Capítulo 2 se resumen los fundamentos de la teoría subyacente del SERS, desde las causas fundamentales hasta algunos de los efectos electrónicos que explican el fenómeno de la intensificación. Se aportan las composiciones SERS más mencionadas en la literatura, tanto de metales como con dieléctricos, y se mencionan también algunas de las ventajas dieléctricas respecto al uso de materiales metálicos. Asentadas dichas bases se pasa en el siguiente Capítulo, 3, a presentar el método numérico empleado para las medidas computacionales, particularizar las condiciones de las simulaciones sobre el software empleado (*Lumerical*), y finalmente, determinar los diseños a valorar. Los estudios realizados, tanto en función de las estructuras como de las condiciones consideradas, se encuentran en el Capítulo 4. Se aportan en el Capítulo 5 las conclusiones del trabajo. Y a la vista del abanico de posibilidades encontradas, tanto en el uso de la simulación, como la sofisticación de la misma o la consideración de aplicaciones específicas, el diseño “a la carta”, se valora en el Capítulo 6 las posibles líneas futuras de continuación del trabajo.

Finalmente, añadir que se dispone como complemento, una relación de apéndices, que sirvan al lector que esté interesado, bien para establecer un contexto histórico científico, muy general, de la fotónica desde los conceptos y la aproximación más elementales que aquí se mencionan (Apéndice I) o bien para tener una referencia sobre el fenómeno de *scattering* Raman desde una perspectiva teórica global (Apéndice II), desde una perspectiva matemáticas más específica (Apéndice III) o bien desde el rango tecnológico (Apéndice IV). La inclusión del *script* creado para las simulaciones, Apéndice V, sirve para dar cuenta de la configuraciones tomadas en la simulación y puede servir como referencia específica para abordar algunas de las líneas futuras que quedarían planteadas a partir de este trabajo.

Capítulo 2

Principios base

Tras el estudio teórico-experimental, incluyendo estudios computacionales, de la comunidad científica en SERS se han llegado a identificar varios efectos que consiguen una intensificación del *scattering* Raman. Además, dichas contribuciones se han generalizado en dos grandes campos: electromagnético (Sección 2.2.1) y químico (Sección 2.2.2). En función de la configuración de la superficie, y también según la posible muestra que sobre ella se deposite, se dan unas contribuciones u otras. Por ese motivo en este capítulo se presentan tanto los fenómenos físicos que contribuyen a la intensificación (Sección 2.2), como las estructuras SERS habituales (Sección 2.1) y una comparativa entre los diseños con metales y los dieléctricos (Sección 2.3). Finalmente se cierra con las conclusiones obtenidas de esta parte de revisión teórica que se aplicarán a los diseños a analizar posteriormente (Sección 2.4).

2.1. Configuraciones SERS

La generación de elementos SERS se puede conseguir mediante metales, mediante dieléctricos o ambos, ya que la configuración de una estructura SERS es compuesta: un sustrato sobre el que hay nanopartículas o alguna nanoestructura. Por tanto existe variabilidad tanto en función de los materiales empleados, como de las morfologías y las dimensiones. Además, para conseguir dichas composiciones se han abordado distintas técnicas a lo largo de los años.

2.1.1. Materiales habituales en SERS

Todas las configuraciones son posibles. Es decir, teniendo en cuenta que tanto el sustrato como la nanoestructura pueden ser metálicos o dieléctricos:

1. Sustrato metálico con nanoestructura también metálica.
2. Sustrato metálico con nanoestructura dieléctrica.
3. Sustrato dieléctrico con nanoestructura metálica.
4. Sustrato y nanoestructura dieléctricos: *all-dielectric*.

Los materiales más estudiados, tanto a nivel teórico como experimental simulado y de laboratorio, han sido los metales. Las nanoestructuras metálicas, 1 y 3, mayormente se obtienen mediante la deposición de los “nanoelementos” sobre el sustrato. Aunque también se han realizado diseños mediante litografía, siendo esta técnica menos extendida.

Las limitaciones técnicas en cuanto al control de los procesos de síntesis de materiales dieléctricos en escalas nanométrica y micrométrica ha supuesto que durante mucho tiempo no se consideraran las configuraciones 2 y 4. Sin embargo, la combinación que se está volviendo

más común es la de semiconductor como sustrato y nanopartículas dieléctricas. De hecho, el caso 4 ha sido sobre el que más se ha tardado en trabajar pero actualmente existen grandes expectativas al respecto de las posibilidades que ofrece.

En particular, en dieléctricos los sustratos preferibles son SiO_2 , CaF_2 y Al_2O_3 con bajo grado de impurezas.



Figura 2.1: Esquema de las configuraciones 1 a 4 de izquierda a derecha. Las bases rectangulares representan el sustrato y las circunferencias la nanoestructura. En gris indicando material metálico y en azul para dieléctrico.

2.1.2. Modelos habituales en las nanoestructuras

Si bien es cierto que la mayoría de las superficies SERS construidas se configuran mediante nanopartículas sobre el sustrato. Especialmente en los principios de la tecnología y con el uso solamente de materiales metálicos. Sin embargo, existen ya estudios sobre nanoestructuras más complejas: cilindros, semiesferas, esferas, esferas con estructura interna *core/shell* (dónde es clave el hecho de disponer de gran diferencia de índice entre el núcleo y la corteza de la esfera) e incluso esferas que actúan como microlentes. Es importante destacar, que para todas ellas se han encontrado descripciones en las que los tamaños se restringen a la escala nanométrica. También se encuentran investigaciones en estructuras más sofisticadas como pueden ser los cristales fotónicos, metamateriales u otras arquitecturas que logren un confinamiento de la luz.

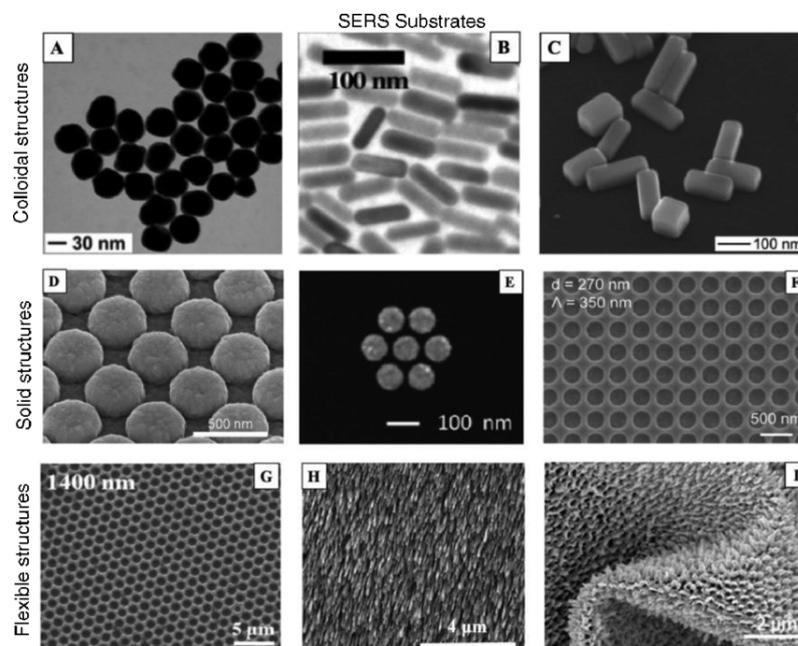


Figura 2.2: Estructuras nanométricas sobre el sustrato empleadas en el artículo para análisis biológico. Imagen obtenida de [7].

Sin embargo, en la revisión hecha en [6] de los materiales dieléctricos empleados para aplicaciones SERS no metálicas, dónde se encuentran las formas descritas anteriormente, cabe destacar que empleando sílice se ha trabajado con estructuras esféricas en la escala micrométrica. De hecho, se dan hasta 4 referencias al respecto. En una de las cuáles se emplean esferas de sílice entre $5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$ sobre sustrato de cuarzo. Mientras que en otro artículo se habla de que si se toman materiales de alto índice, como el silicio, sería posible emplear partículas entre $0,5 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$.

Por otro lado, se ha demostrado ya que la mayor concentración de estructuras sobre el sustrato, es decir, el menor espaciado posible, da lugar a mayores intensificaciones. Además, existe una dependencia de la respuesta con la posición del haz de excitación. Por ejemplo, se ha llegado a medir experimentalmente que si el haz láser de excitación se focaliza sobre el punto de contacto entre dos esferas se obtienen las mayores intensificaciones. Es más, hay estudios que muestran que la respuesta Raman de una muestra situada sobre un sustrato SERS es dependiente de la interacción con las caras cristalográficas.

2.1.3. Otros requisitos del SERS.

Hay que tener en cuenta, que al igual que en el *scattering* Raman convencional se buscaba mejorar la señal mediante la mejora de elementos del sistema de medida (Apéndice IV) también es en SERS un parámetro a tener en cuenta, tanto la utilización de fuentes de luz intensas, como su correcta focalización y una recolección eficiente de la señal respuesta.

Sin embargo, existe además un importante proceso de fabricación previo al uso de este dispositivo. Aunque ya se ha mencionado antes que la técnica más extendida ha sido hasta ahora la deposición, se reconocen al respecto 3 procesos fundamentales. Estos se pueden observar en la Figura 2.3, dónde se incluyen además algunas estructuras resultantes.

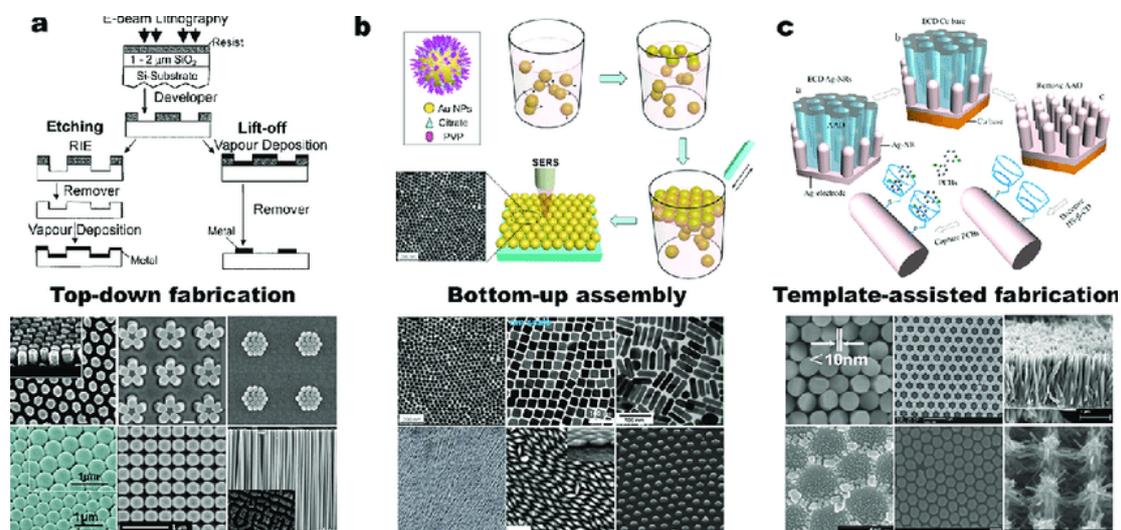


Figura 2.3: En la parte superior un esquema de cada una de las técnicas ((a), (b) y (c)) y en la inferior algunas estructuras resultantes de la aplicación de dicha técnica. (a) *Top-down fabrication*: grabado sobre material base. (b) *Bottom-up assembly*: deposición sobre material base. (c) *Template-assisted fabrication*: deposición con ayuda de plantilla de referencia. Imagen obtenida de [7].

2.2. Fundamentos teóricos.

La capacidad de intensificar el *scattering* Raman que consiguen las estructuras SERS es una propiedad que las caracteriza. Es por esto que se definió un parámetro que valorase este hecho. Se llamó *enhanced factor*, EF , es decir, factor de intensificación, en adelante. Este viene dado en términos del ratio entre el campo total (E) y el campo incidente (E_0), elevado además a la cuarta potencia: Ec. 2.1 [2].

$$EF = \left(\frac{E}{E_0} \right)^4. \quad (2.1)$$

Aunque los siguientes fenómenos se han encontrado solamente por su término en inglés: *electromagnetic enhanced* y *chemical enhanced*; se toma como traducción para la memoria *intensificación electromagnética* e *intensificación química*, respectivamente. Estos son, como ya se ha mencionado, los tipos de contribuciones que causan la intensificación en la señal Raman [6].

Es importante mencionar que la clasificación de estos efectos no es excluyente, es decir, puede ocurrir que para algunas superficies solamente haya intensificaciones tipo electromagnética y para otras las haya solamente químicas, sin embargo, existe la posibilidad de que se den algunos tipo de contribuciones pertenecientes a ambos tipos.

2.2.1. Intensificación electromagnética.

La presencia de plasmones superficiales, la óptica interferencial, la focalización por debajo de la longitud de onda, las resonancias superficiales y el confinamiento de luz son las contribuciones reconocidas que dan lugar a una intensificación Raman de tipo electromagnética.

La presencia de plasmones superficiales solamente tiene cabida sobre estructuras con composición metálica. Sin embargo, en el caso dieléctrico aparece equivalente en cuanto a la obtención de intensificación de la señal: los excitones. Particularmente en semiconductores la generación de pares electrón-hueco es un proceso habitual.

La focalización por debajo de la longitud de onda se consigue con el uso de microlentes, en ocasiones son propiamente nanoestructuras esféricas que concentran la luz aumentando la intensidad sobre el punto de focalización.

Por otro lado, una de las causas más sencillas que dan lugar a las contribuciones anteriores son las reflexiones totales. Mediante reflexiones totales que además sean atenuadas (*ATR*, *Attenuated Total Reflection*, en la literatura) el camino óptico de la luz en la superficie aumenta. De hecho, es preciso que el índice de refracción de la superficie SERS sea considerablemente mayor que el índice del medio subyacente, bien sea el aire o una muestra objeto de análisis Raman. Esta discrepancia tendría como consecuencia la disminución del ángulo crítico que a su vez disminuye la distancia de penetración del haz dentro del material SERS, haciendo posible la propagación de ondas evanescentes, gracias a las cuáles aumenta el camino óptico en la superficie. Además de la condición de contraste del índice de refracción, en caso de colocar sobre la superficie un material objetivo, será preciso imponer también al material SERS la condición de transparencia óptica. El material ha de evitar producir autofluorescencia y el solapamiento entre su propio espectro y el de la muestra objetivo.

Además del índice de refracción, que se debe destacar como parámetro fundamental, otras dependencias que existen para que se den en mayor o menor medida este tipo de contribuciones son la morfología y el tamaño de las estructuras superficiales. En algunos casos, la interacción local de la luz realiza una perturbación electromagnética en el material que da lugar a resonancias locales superficiales.

2.2.2. Intensificación química.

Los confinamientos, tanto de electrón como de fotón, y las transferencias de carga, tanto del sustrato a la muestra como de la muestra al sustrato, son las contribuciones que dan lugar a la intensificación Raman denominada química.

Hay que tener en cuenta que la aparición de estos efectos queda directamente ligada con la existencia de una muestra a analizar para la cuál la superficie SERS hace de sustrato base, motivo por el cual no se valoran estas contribuciones en los estudios aquí realizados. Aunque, en posibles líneas futuras de investigación que incluyan la aplicación de los diseños al análisis de muestras biológicas estos efectos pueden suponer un refinamiento interesante para la mejora del diseño. Por lo tanto se relacionan a continuación algunos modelos que tratan de describir teóricamente los comportamientos molécula/sustrato.

Las primeras explicaciones se realizaron en base al llamado *two-state-model* (modelo a dos estados) en el que se relaciona el factor de intensificación con el salto energético, también llamado *gap*, entre el mayor orbital molecular ocupado (*HOMO: Higher Occupied Molecular Orbital*) y el menor estado orbital desocupado (*LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Como resultado principal a destacar de esta teoría estaría el cálculo del factor de intensificación (EF, del inglés *Enhanced Factor*) en base a las frecuencias de resonancia de la molécula (ω_{mol}) y de resonancia de la transferencia de carga (ω_{TC}), asociada al salto energético mencionado. La relación encontrada, que se presenta en la Ecuación 2.2, depende de una constante de proporcionalidad, A .

$$EF = A \left(\frac{\omega_{mol}}{\omega_{TC}} \right)^4. \quad (2.2)$$

Por otros grupos se desarrolló una aproximación, en base a teoría de perturbaciones, que se reconoce como *unified resonance model*. En este caso, se obtenía una expresión más compleja conocida propiamente como *unified resonance*, en la que se valoran en forma de producto tres tipos de resonancias: entre la superficie y el plasmón, la resonancia por transferencia de carga y la resonancia molecular; de tal modo que se consideran acopladas.

Finalmente, mencionar en esta sección que estas teorías suponen dos aproximaciones distintas de la misma teoría general.

2.3. Comparativas funcionales de SERS metálico y dieléctrico.

La fuerte intensificación del campo electromagnético local que se consigue con SERS metálico dota al sistema de una sensibilidad de tal alto grado que se puede llegar a la detección de moléculas individuales. En contraposición, este mismo efecto puede inducir reacciones fotoquímicas, térmicas y/o fototérmicas que perturben o bien la muestra a analizar o bien la propia superficie o ambas. En cualquier caso, los resultados de la medida en cuestión quedarían invalidados y tal vez no sería posible volver a realizar una medida con dicho elemento SERS. Por lo tanto se pierde reproducibilidad en las medidas. De hecho, en el caso de analizar muestra biológicas las nanopartículas metálicas podrían alterar su naturaleza. Estos efectos se evitan mediante el diseño con dieléctricos, que permiten aumentar la sensibilidad Raman con una perturbación mínima, que no dañe la muestra ni el sistema.

Otras ventajas de los dieléctricos se encuentran en la fabricación. En comparación con los metales, los semiconductores, por ejemplo, están caracterizados por una gran variedad de parámetros que permiten adaptar el diseño. En definitiva, ponen a disposición más grados de libertad con los que trabajar.

La superficie de un dieléctrico puede modificarse mediante grupos funcionales, mientras que en metales es necesario trabajar con *tiols* (compuesto que contiene azufre) en muchas ocasiones [6].

2.4. Conclusiones en relación a objetivos posteriores.

Atendiendo a todo lo anterior se obtiene la siguiente relación de conclusiones para la decisión de la estructura a tomar de referencia de la literatura.

- Los fundamentos físicos del fenómeno SERS se explican por dos teorías: la electromagnética o el efecto químico. En el estudio de las superficies sin muestra las contribuciones sobre las que centrarse serán las asociadas a la intensificación tipo electromagnética.
- En aplicaciones a la biología es conveniente emplear SERS dieléctrico.
- El sílice es un material válido para una superficie SERS toda-dieléctrica con estructura superficial en la escala micrométrica.
- Por lo general, las geometrías preferentes son esferas. En particular, en SiO_2 en el rango de $5 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$ de diámetro.
- Las estructuras más compactas producen mayores factores de intensificación.
- Son preferentes los diseños periódicos.

Como consecuencia de todo el proceso de revisión de fundamentos y del estado del arte de la tecnología SERS se toma, como resultado de valorar todas estas conclusiones, como estructura de referencia la formada por una matriz de semiesferas de $10 \mu\text{m}$ de diámetro en contacto sin superposiciones. Construida sobre sílice.

Además, los conocimientos adquiridos sobre los mecanismos de intensificación Raman llevaron a la propuesta de diseños compuestos. Ya que, a partir del mecanismo de reflexiones totales entre nanoestructuras, surgió la idea de buscar un nuevo efecto en términos de modos de resonancia entre “microparedes”, empleando cubos, y con el objetivo de “suavizar” la estructura y minimizar la respuesta especular se le incorporaron pirámides de base coincidente con la de los cubos. Una segunda vuelta a esta idea llevó a una segunda propuesta, bajo las mismas premisas pero pasando a bases hexagonales, que son geometrías preferentes en la naturaleza por cuestiones precisamente de compacidad. Y finalmente, por aproximación al continuo y con el respecto de haberse empleado ya cilindros como nanoestructuras, se propuso el tercer diseño compuesto: cilindro y cono de bases coincidentes.

Se decide mantener algunas de las condiciones de las semiesferas tomadas de la literatura, tales como realizar estructuras periódicas partiendo de un elemento individual a replicar y búsqueda de máxima compacidad, ya que parecen razonables también para nuevos elementos. Por otro lado, estos diseños habrían de cumplir también con el límite de resolución del láser de femtosegundo para poder abordar su fabricación si resultara interesante. Por lo tanto, los nuevos diseños serán de dimensiones mínimas, $5 \mu\text{m}$ para cada elemento individual, e igualmente con el espaciado entre elementos.

Capítulo 3

Estudios computacionales realizados.

En este capítulo se presentan tanto los principios de la teoría relacionada con el método numérico empleado en la simulación (Sección 3.1), como el detalle de los diseños elaborados y sobre los que se ha aplicado simulación en diferentes condiciones tanto de excitación como de medida (Sección 3.3). Previamente se describen las condiciones empleadas en la simulación (Sección 3.2).

3.1. Método de cálculo: Finite-Difference Time-Domain (FDTD).

FDTD: Finite-Difference Time-Domain o método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo, es un método de cálculo empleado en la simulación electromagnética. El objetivo del método es la resolución de las ecuaciones de Maxwell diferenciales a través de aproximaciones numéricas. En concreto, las derivadas presentes en la ecuaciones originales, pasan a tratarse como diferencias, tanto en el dominio espacial como en el temporal.

Hay que tener en cuenta que el desarrollo de dichas ecuaciones en 1D, 2D o 3D supone una demultiplexación de las ecuaciones en las diferentes variables espaciales, lo cual aumentará el tiempo de computación. Sin embargo, habitualmente el método opera con la propuesta de solución para las ecuaciones en términos de los modos transversales eléctrico y magnético, lo que simplifica el sistema y permite una separación de variables que reduce los cálculos evitando iteraciones cruzadas.

Otra característica importante de este método es la consideración sobre el espacio de una malla de puntos que discretiza el espacio y determina las soluciones solo en dichos puntos como aproximación al continuo de soluciones que correspondería a una resolución analítica. Un factor clave para el uso óptimo del método es la determinación de una malla tal que los resultados sean una buena representación de la realidad y que el cálculo sea accesible, es decir, aunque el aumento de la densidad de puntos lleva a la simulación más precisa existe un punto a partir del cuál el gasto computacional, tanto en memoria como en tiempo de cálculo, que supone ese aumento no es sustancial como para asumir ese gasto extra.

Existen numerosas comparaciones entre la solución analítica, a través de la resolución de las ecuaciones de Maxwell propiamente, y la solución numérica a través del método FDTD, dando cuenta de la buena aproximación que supone. Aunque es importante tener en cuenta para ello que las aproximaciones realizadas en términos de discretización del espacio hay que determinar un límite razonable para dicha malla, ya que de lo contrario podrían obtenerse resultados con un sentido físico cuestionable. Se tomará en este trabajo como referencia el criterio de disponer al menos de 10 puntos por longitud de onda [8].

3.2. Software empleado para la simulación: *Lumerical* [10].

Los elementos considerados en el modelo de simulación se engloban en 4 grupos: material, fuente, detector y región de simulación. En el Apéndice V se encuentra el *script* que genera todas las configuraciones de estos elementos según se han considerado en *Lumerical*. Es importante tener en cuenta que para que los resultados sean óptimos, por tratarse de cálculos numéricos, es necesario que exista entre los elementos (finitos) al menos 2 puntos de la malla de separación. Sobre el *script* de referencia modificando algunas variables que aparecen en las primeras líneas se determinan tanto las estructuras, como las configuraciones de elementos según el análisis a realizar y otras condiciones a variar, como la longitud de onda de excitación. Este *script* se ha elaborado en el lenguaje propio de *Lumerical*.

3.2.1. Material

El material empleado es *fused silica*, también conocido como *F-silica*, que se corresponde con una variedad de SiO_2 . Las propiedades requeridas para la simulación sobre el material se restringen al índice de refracción. Los valores obtenidos en [9] se pasaron a la base de datos de *Lumerical* para que el programa aplicara las condiciones correctas. En concreto, el fichero con las medidas experimentales tomado de referencia es usado por el programa para elaborar una curva del índice de refracción en función de la longitud de onda y determinar así, por interpolación, el valor a tomar para los cálculos al incidir con cada una de las longitudes de onda.

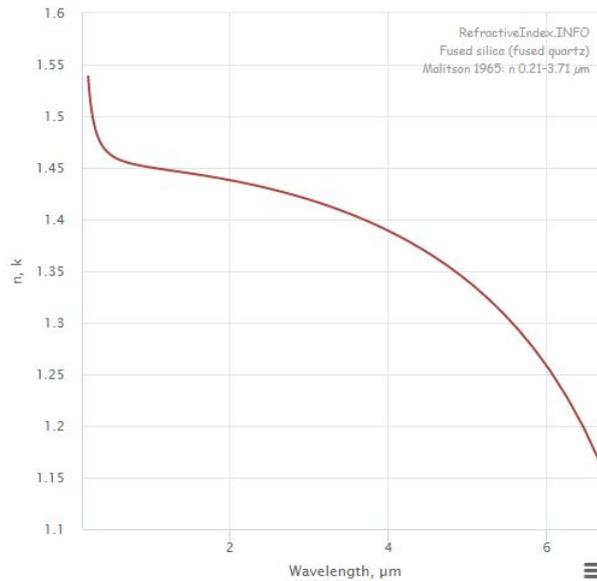


Figura 3.1: Gráfica $n(\lambda)$ para el material *fused SiO₂* [9].

El motivo de esta elección es el ajuste a la posible fabricación real, ya que este material es con el que se trabajará en el grabado mediante láser de femtosegundo que opera a 1030 nm.

Las dimensiones y la geometría del material depende de los diseños, estos pueden verse en la Sección 3.3.1. Aunque la referencia general ha sido una base plana de dimensiones $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ sobre la que se han colocado las diferentes microestructuras, con las dimensiones particulares que se detallan en la Sección 3.3.1.

3.2.2. Fuente

La fuente considerada es de onda plana. Es decir, se originan planos sucesivos de manera periódica con una distancia entre ellos correspondiente a la longitud de onda seleccionada. En concreto, *Lumerical* dispone de una fuente de onda plana a la que llama *TFSF*, *Total Field Scattered Field* [10], que por construcción distingue dos regiones dentro del propio espacio de simulación:

Total Field. Se denomina así la región en la que el campo es total, incidente y de *scattering*, y se corresponde con el interior de la estructura que se define como fuente.

Scattered Field. Se denomina así a la región en la que se detecta solamente el campo “escatereado” y se corresponde con la zona exterior de la *TFSF*.

La fuente se coloca en el centro del plano XY e irradia en incidencia normal. En la tercera dimensión que requiere esta fuente se toman tamaños tales que encierran la microestructura, penetran en la base $1 \mu m$ y se alejan de la microestructura $2 \mu m$. Se caracteriza como monocromática, para cumplir con la situación real del espectrómetro Raman disponible en el laboratorio, con longitudes de onda $\lambda_1 = 532 \text{ nm}$ o $\lambda_2 = 785 \text{ nm}$.

Aunque los primeros estudios se realizaron con una fuente “convencional” considerándola como “infinita”, tomando dimensiones en el plano XY superiores a las de la región de simulación en ese mismo plano. Posteriormente se cambió su naturaleza a finita, dotándola de dimensiones sobre el plano XY dentro de la región de simulación, pero estos resultados no se abordan finalmente en el análisis.

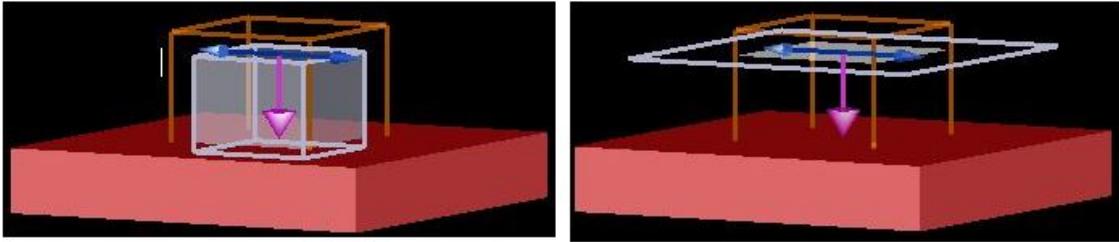


Figura 3.2: Fuentes empleadas: *TFSF*, a la izquierda, y onda plana, a la derecha. Sobre material plano de referencia.

3.2.3. Detector

Para las medidas realizadas se han valorado varias configuraciones de los monitores para emplearlos como detectores.

Se comienza tomando un monitor de potencia de dimensiones infinitas, recordando que esto hace referencia a que las dimensiones del monitor exceden la región de simulación. Que se coloca por encima de la fuente. Se emplea para el estudio tanto del campo cercano como del campo lejano de los diferentes diseños. Se analizan también el flujo de energía, calculando el vector de Poynting correspondiente a sus medidas, y la intensidad total, como el sumatorio de las intensidades de campo puntuales.

Se emplean dos monitores planos, finitos, perpendiculares a la base del diseño y en las direcciones de los ejes X e Y. Estos aportarán medidas de las secciones transversales del campo sobre la microestructura. Se emplean ambos para realizar un estudio propio de la intensificación.

Mencionar también que se dispone, además del script de diseño, uno para la recogida de datos y el cálculo del campo lejano y el vector de Poynting, ya que nuevamente en lenguaje de *Lumerical* hay disponibles funciones específicas para ello.

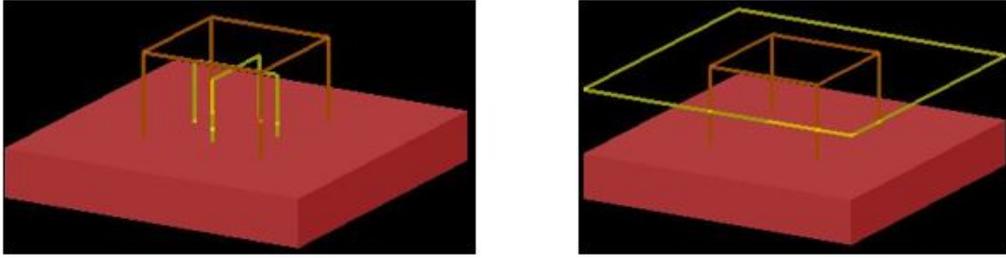


Figura 3.3: Monitores empleadas: par finitos perpendiculares, a la izquierda, e infinito, a la derecha. Sobre material plano de referencia.

3.2.4. Región de simulación

Este elemento es denominado en el software como *FDTD*. Hace referencia al objeto que delimita la región del espacio en la que se aplican las resoluciones para el cálculo del campo que se trataron al comienzo de este capítulo. Algunas de las propiedades que corresponde definirle, además de las dimensiones y situación, son las del paso mínimo de la malla sobre la que realiza la simulación y las condiciones de contorno.

En este caso se toman pasos de $0,05 \mu m$. Las condiciones de contorno son periódicas tanto en x como en y , ya que de este modo se considera la estructura repetida en estas direcciones. Aprovechando este fenómeno se restringe la región a una unidad fundamental de la microestructura. Mientras que en los extremos correspondientes a la dirección en z se consideran condiciones *PML*, *Perfect Matched Layer*, que hacen de la estructura un medio semiinfinito. Esta consideración es adecuada puesto que en la situación real las dimensiones en z son infinitas comparado con el tamaño de la microestructura superior. Además, el mallado definido ha de ser uniforme por ser el conveniente al emplear una fuente TFSF [10].

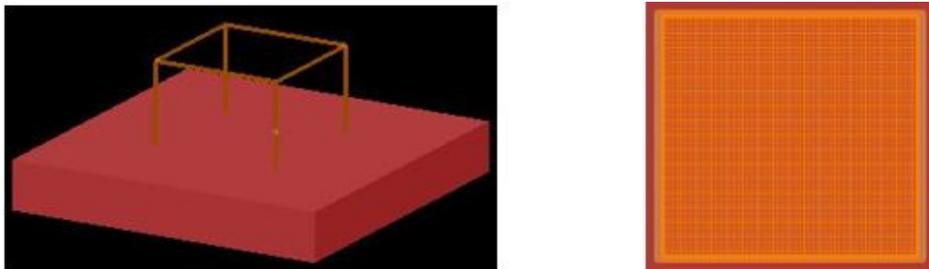


Figura 3.4: Región de simulación: “región FDTD”, a la izquierda, y mallado de la FDTD en el plano XY , a la derecha. Sobre material plano de referencia.

Con el objetivo de refinar la simulación para mejorar las medidas se añade una malla la mitad de fina que la intrínseca de la región de simulación. El gasto computacional extra que esto supone tiene sentido puesto que la malla se sitúa en las regiones donde el campo sufre mayores cambios o bien cambios más rápidos. Estas zonas son las más cercanas al cambio de medio. Por este motivo se sitúa la malla extra en torno a la microestructura.

3.3. Estudios realizados

Se abordan tanto las configuraciones valoradas como los parámetros valorados en las mismas.

3.3.1. Diseños simulados

Se han realizado simulaciones, con medidas y posterior análisis, de las estructuras que se presentan en las Figuras 3.5 a 3.10. Las imágenes se corresponde con las vistas de alzado, perfil y planta, habituales en el sistema diédrico convencional para describir la geometría de una estructura. Y una cuarta figura con la perspectiva de la estructura resultante en 3D, tomado de las imágenes en perspectiva de *Lumerical*. En cualquier caso, las superficies que se diseñan como candidatas a superficies SERS, se constituyen como una estructura base y una microestructura sobre ella. Las descripciones realizadas se refieren a las microestructuras propuestas, que se detallan a continuación distinguiéndose en 2 bloques. Aunque algo común en ambos casos, que se puede apreciar en las vistas de las estructuras ya que las perspectivas de alzado y perfil son iguales, y es que hay simetría también entre ejes en todos los diseños. Por lo tanto las microestructuras que se construyen como un elemento individual replicado en ciertas posiciones, dicha replica se realiza de forma equidistante en ambos ejes.

Diseños con semiesferas

El conjunto de Figuras 3.5 a 3.7 se corresponde con una estructura base completamente cubierta por semiesferas de diferentes características. En particular, las microestructuras de esta categoría quedan caracterizadas por el radio de la semiesfera, r , y la distancia entre centros de cada semiesfera con la siguiente, d . Hay que notar que los casos en los que $d = 2r$ es equivalente decir que las semiesferas se encuentran en contacto, el caso $d < 2r$ no se puede dar ya que no se valoran geometrías que requieran superposición de semiesferas y el caso $d > 2r$ se estudia en una estructura en concreto.

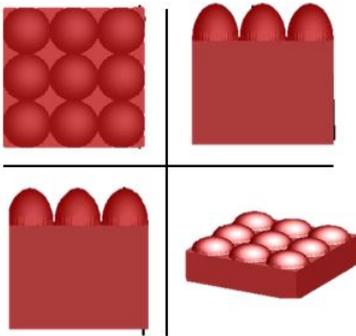


Figura 3.5: Representación en vistas de la estructura $S4$, semiesfera de $r = 2,5 \mu m$ con separación.

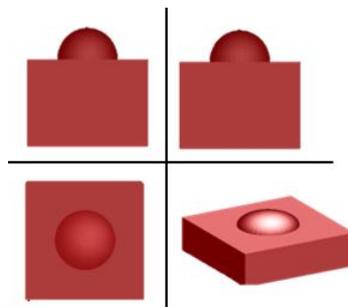


Figura 3.6: Representación en vistas de la estructura S , semiesfera de $r = 2,5 \mu m$ con separación.

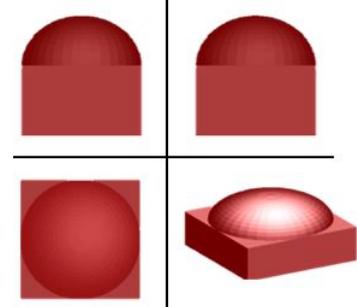


Figura 3.7: Representación en vistas de la estructura $S10$, semiesfera de $r = 5 \mu m$ sin separación.

Atendiendo a estas propiedades, y tomando la misma referencia base de $10 \mu m \times 10 \mu m$ se estudian las 3 estructuras con semiesferas etiquetadas como $S4$, S y $S10$.

- **S4:** semiesferas de $r = 2,5 \mu m$ y $d = 5,0 \mu m$, es decir, en contacto.
- **S:** semiesferas de $r = 2,5 \mu m$ y $d = 10,0 \mu m$, es decir, con $5,0 \mu m$ de distancia entre extremos de las esferas.
- **S10:** semiesferas de $r = 5 \mu m$ y $d = 10,0 \mu m$, es decir, en contacto.

Hay que hacer notar que, por facilidades gráficas, la Figura 3.5 se ha realizado sobre una base $15 \mu m \times 15 \mu m$, por lo que la región simulada se corresponde con el cuadrado central de tamaño $10 \mu m \times 10 \mu m$.

Diseños compuestos

Las geometrías tomadas, de nuevo, se constituyen como una reproducción periódica en ambas direcciones sobre el plano de sustrato base. En este caso el elemento que se replica está formado por dos elementos geométricos elementales, de ahí que se denominen como diseños compuestos. En este caso los parámetros que las definen son el tamaño de lado de la base (l) o el radio (r), según corresponda, y la distancia entre centros de cada estructura con sus vecinos (d). Para las composiciones se hacen coincidir las bases de los elementos que forman la estructura total y para las alturas se toma como criterio el mismo lado de la base, o el radio si fuese el caso. Las combinaciones tomadas son las siguientes, que se han etiquetado como C , CR y CC .

- **C**: pirámide de base cuadrada $l = 5,0 \mu m$ sobre cubo de las mismas dimensiones que la base y $d = 10,0 \mu m$.
- **CR**: pirámide de base hexagonal, $l = 5,0 \mu m$, sobre prisma de base coincidente y distanciada $d = 10,0 \mu m$.
- **CC**: cono de radio $r = 5,0 \mu m$ sobre cilindro con base coincidente y $d = 10,0 \mu m$.

Tal y como se aprecia, las dimensiones tomadas han sido las mismas, y es que objetivo es comparar como se comporta el campo con estas estructuras elementales en base a su morfología, en busca de la geometría más favorable para la intensificación.

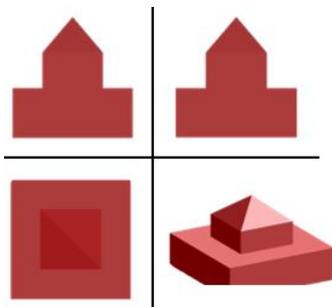


Figura 3.8: Representación en vistas de la estructura C , compuesta de cubo y pirámide acoplada.

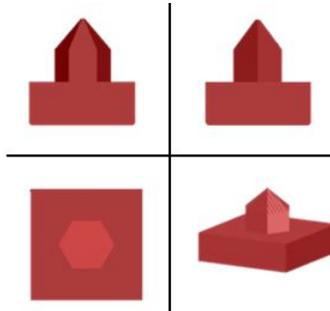


Figura 3.9: Representación en vistas de la estructura CR , compuesta de prisma hexagonal y pirámide acoplada.

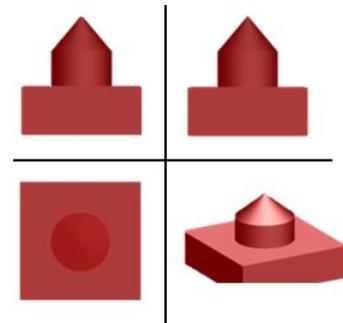


Figura 3.10: Representación en vistas de la estructura CC , compuesta de cilindro y cono acoplado.

3.3.2. Estudios comparativos.

Los estudios realizados abarcan todos los diseños anteriores bajo algunas condiciones comunes y uno de ellos en situaciones más específicas. En general, todos los diseños se han estudiado colocando el detector a $10 \mu m$ del extremo más cercano a la estructura y para ambas longitudes de onda de excitación. Las dimensiones de planta para la estructura se han trabajado sobre $10 \mu m \times 10 \mu m$ de forma general, pero se ha valorado con dimensiones $5 \mu m \times 5 \mu m$ y $15 \mu m \times 15 \mu m$ la estructura periódica de semiesferas de $r = 2,5 \mu m$ en contacto, S4.

Capítulo 4

Resultados

Según el modelo de simulación empleado, el cuál se describió en el capítulo anterior elemento por elemento, los resultados obtenidos puramente del estudio computacional se corresponden con los detectados por los monitores: un monitor infinito sobre la fuente y dos monitores finitos perpendiculares a la base por el centro de la semiestructura. Dichas medidas se corresponden con el campo cercano. Para el análisis se representan en imagen de color las medidas de campo cercano de los 3 monitores, para todas las estructuras. Y según el monitor se realizan algunos estudios más:

- Monitor infinito. Además de la imagen de campo cercano, se calculan valores de intensidad. Se decide tomar por un lado la suma de las contribuciones de todos los puntos y por otro lado la integración del vector de Poynting [11], que por definición da cuenta del flujo de energía de campo eléctrico. También se obtienen gráficas de campo lejano a través de la proyección que realiza el propio programa con una función para tal fin, `farfield3d`. Esta retorna la intensidad del campo eléctrico en campo lejano: $|E|^2$; a la distancia de 1 m [12].
- Monitores finitos transversales. En este caso se han empleado los resultados para tomar una medida con equivalente en estos estudios a EF (Ec. 2.1) como referencia de la intensificación de las estructuras: la cuarta potencia del campo eléctrico total [13]. Hay que recordar que empleando la fuente TFSF la región que encierra el objeto correspondiente a la fuente contiene el campo total y estos monitores se encuentran totalmente contenidos en esta región. Mencionar también que las medidas realizadas por monitores que traspasan los límites de esta fuente y se encuentra en ambas regiones no aportan medidas válidas, de hecho, incluso si se no se respeta el criterio de los dos puntos de malla de separación entre los límites de los monitores finitos y la fuente las medidas carecerían de validez [14]. Nuevamente se aportarán también los resultados del campo medido en imágenes de color, dando cuenta así de la Sección eficaz de scattering de las microestructuras [15].

Antes de presentar las medidas se detalla un poco más sobre estas características.

El campo total. Se toma la magnitud del cuadrado del campo eléctrico a todos los puntos que recoge el monitor infinito y se realiza un sumatorio. Es por tanto una referencia de acumulación de energía sobre el plano medido.

En adelante se denotará I y en ocasiones se hace referencia a ella como “intensidad” haciendo abuso del lenguaje ya que esta cantidad tiene las unidades de intensidad de campo eléctrico en el sistema internacional: W/m^2 .

Vector de Poynting. El monitor, por defecto, toma medidas del vector de Poynting correspondiente a la superficie que ocupa, de tal modo que un cálculo sencillo del flujo de energía es mediante la integración del vector de Poynting sobre la superficie.

Mencionar también, que por definición el vector de Poynting (Ec. 4.1) se podría obtener de las medidas del monitor siempre y cuando este recoja las medidas de campo eléctrico y campo magnético componente a componente.

$$\vec{P} = \vec{E} \times \vec{H}^*. \quad (4.1)$$

En cualquier caso el cálculo a realizar para el computo de la energía es la integración a lo largo de la superficie de la parte real del vector, que es la asociada a la conservación de la energía. Mientras que la parte imaginaria se relaciona con energía acumulada, que no se propaga. Además, el resultado presenta el factor 1/2 que se relaciona con un promediado temporal.

$$P = \frac{1}{2} \int_S \text{real}(\vec{P}) \cdot d\vec{S} \quad (4.2)$$

Por otro lado, una manera de tener una referencia de la energía “recogida” respecto de la “suministrada” es mediante la normalización del resultado respecto de la energía emitida por la fuente empleada, Ec. 4.3. Esto es fácilmente accesible desde el programa ya que dispone con una función `sourcepower`, que aporta el dato necesario para la normalización.

$$P_{norm} = \frac{\frac{1}{2} \int \text{real}(\vec{P}) \cdot d\vec{S}}{\frac{1}{2} \int \text{real}(\vec{P}_{fuente}) \cdot d\vec{S}} \quad (4.3)$$

Esta es la cantidad, adimensional, tomada para el análisis y en adelante se denotará P .

Campo lejano. La realidad física, que no admite trabajar en distancias micrométricas para el análisis de las muestras, hace conveniente el uso del campo lejano para el análisis.

Estos cálculos se han realizado mediante la función `farfield3d`, que realiza una proyección de los valores del campo eléctrico a 1 m.

Otro estudio interesante en términos del campo lejano es el obtenido de de restar la contribución del material sin microestructura, que se ha tomaría así como referencia.

Factor de intensificación relativo. Atendiendo a la definición de factor de intensificación es preciso tomar cuartas potencias del campo eléctrico, tanto total como incidente, para el ratio de que da cuenta de la capacidad de intensificación de la estructura. Sin embargo, en las medidas realizadas solamente se está en disposición del campo total, en el caso de los monitores finitos. Por este motivo se decide tomar como elemento de análisis lo que se ha denominado aquí *factor de intensificación relativo* el cuál se corresponde con la cuarta potencia del campo total. Esta cantidad sirve internamente en el trabajo para la comparación entre estructuras.

$$EF_r = E^4 \quad (4.4)$$

El tratamiento de los resultados en este caso se reduce a aplicar el cuadrado a las medidas de intensidad de campo eléctrico obtenidas.

Aunque no es la medida de referencia habitual en el ámbito SERS, es en cierto modo, equivalente y es válida para la comparación entre las simulaciones realizadas al considerarse el término del denominador del factor de intensificación común en todos los casos. La fuente tomada ha sido la misma y se le han impuesto la mismas condiciones, por lo que el campo incidente no habría de variar.

Se presentan los resultados directos de los monitores primero para todas las estructuras en el caso de la longitud de onda $\lambda = 785$ nm y posteriormente, tras su análisis, se hace lo propio cuando $\lambda = 532$ nm. Estos quedan recogidos en las Figuras 4.1 a 4.18 y desde la Figura 4.19 a la Figura 4.36. Se comienza aportando los patrones de intensidad obtenidos en el campo cercano.

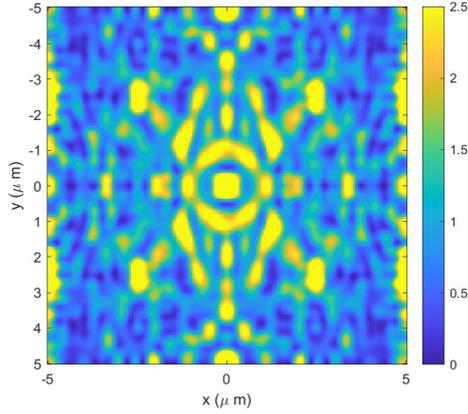


Figura 4.1: Campo cercano de la estructura de semiesfera de $r = 2,5\mu\text{m}$ y $5\mu\text{m}$ de separación entre centro.

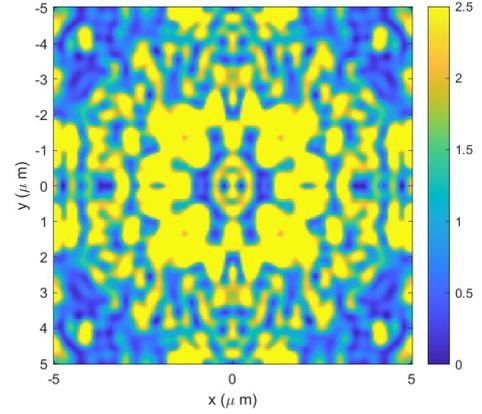


Figura 4.2: Campo cercano de la estructura de semiesfera de $r = 5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centros.

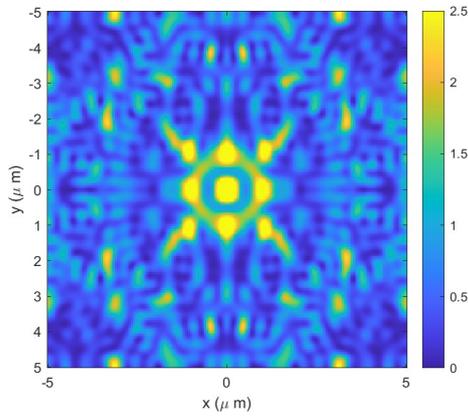


Figura 4.3: Campo cercano de la estructura de semiesfera de $r = 2,5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centro.

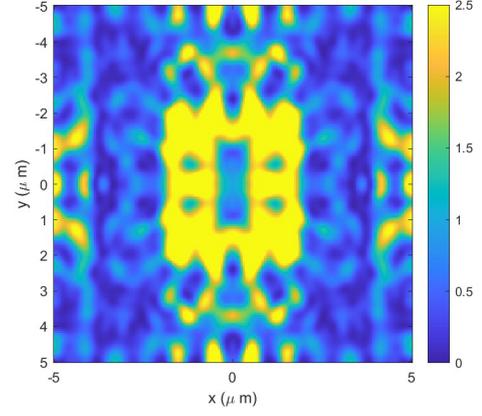


Figura 4.4: Campo cercano de la estructura compuesta de cubo y pirámide. Base de $l = 2,5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centros.

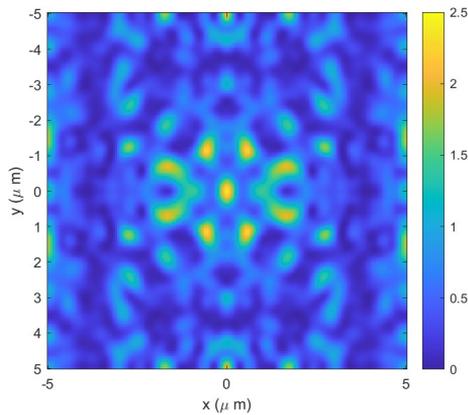


Figura 4.5: Campo cercano de la estructura compuesta de prisma y pirámide. Base de $l = 2,5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centros.

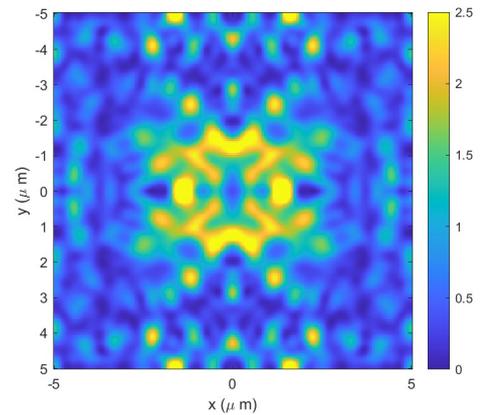


Figura 4.6: Campo cercano de la estructura compuesta de cilindro y cono. Base de $r = 2,5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centros.

Esta es la página que recoge las secciones transversales en el plano XZ .

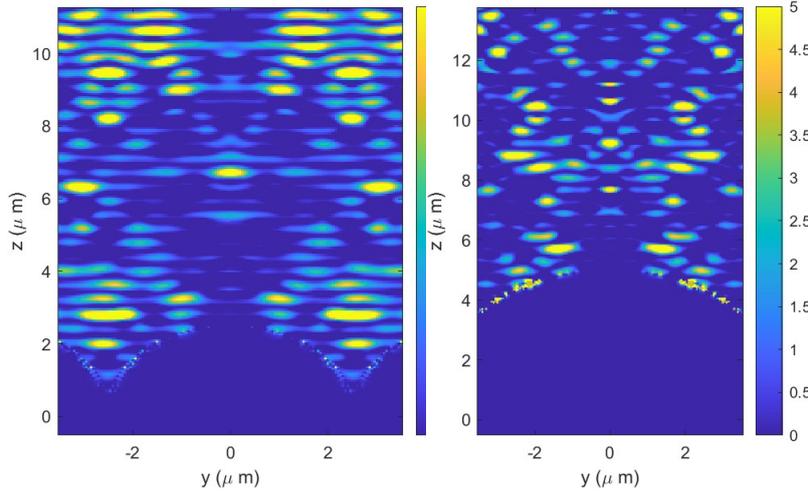


Figura 4.7: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura $S4$ (semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $d = 5\mu m$).

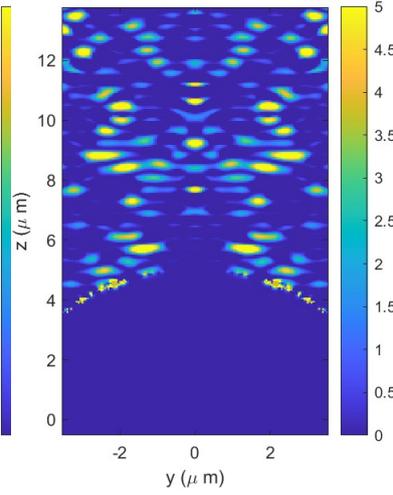


Figura 4.8: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura $S10$ (semiesfera de $r = 5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

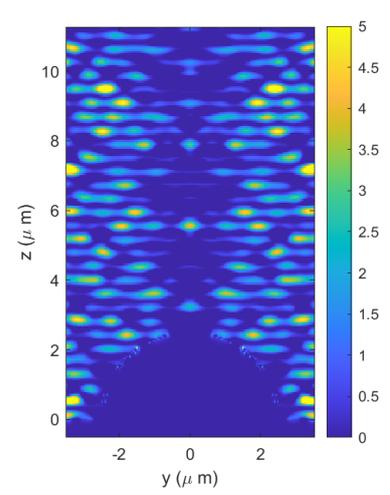


Figura 4.9: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura S (semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

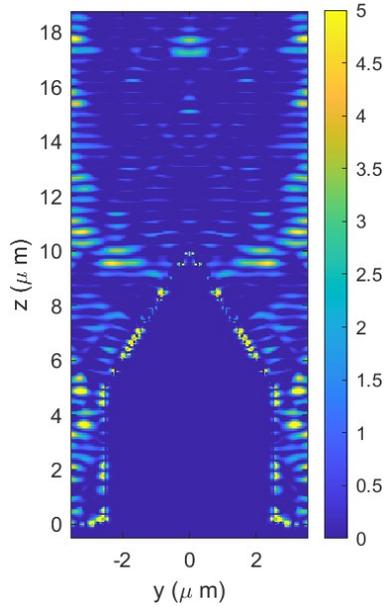


Figura 4.10: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura C (compuesta de cubo y pirámide, $l = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

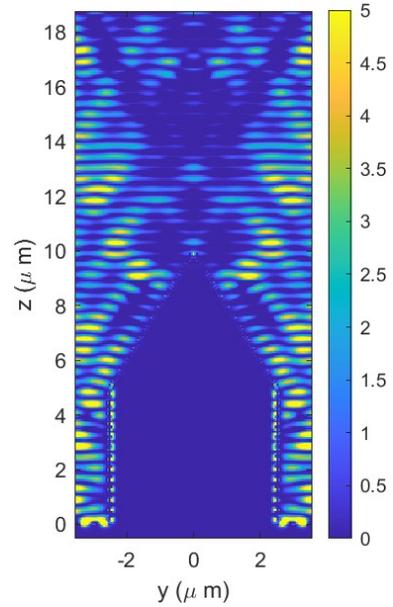


Figura 4.11: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura CR (compuesta de prisma y pirámide, $l = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

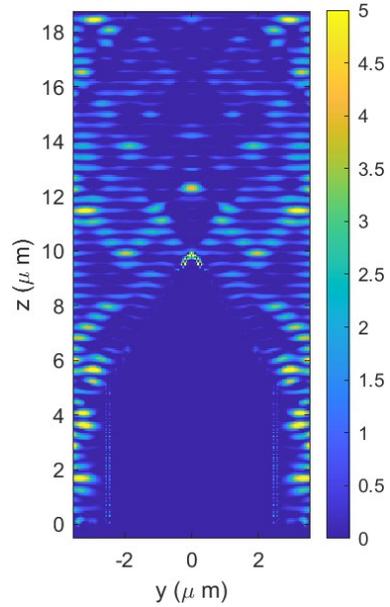


Figura 4.12: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura CC (compuesta de cilindro y cono, $r = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

Esta es la página que recoge las secciones transversales en el plano YZ .

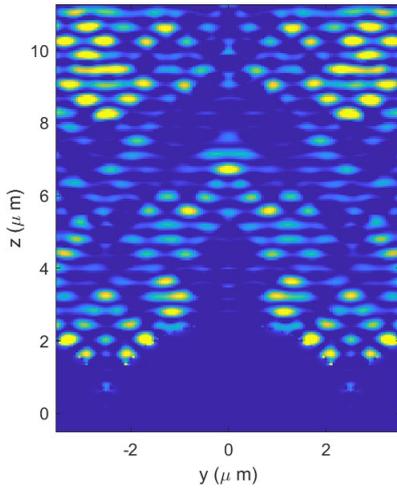


Figura 4.13: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura $S4$ (semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $d = 5\mu m$).

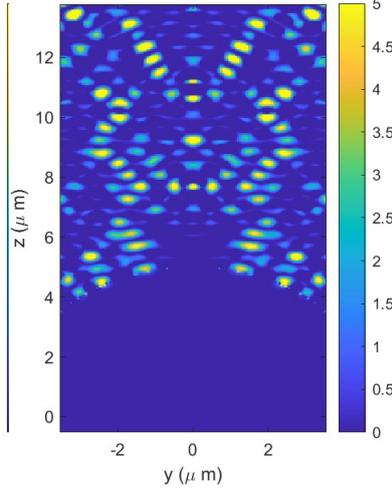


Figura 4.14: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura $S10$ (semiesfera de $r = 5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

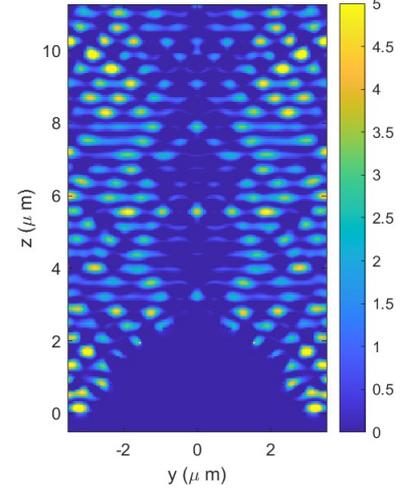


Figura 4.15: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura S (semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

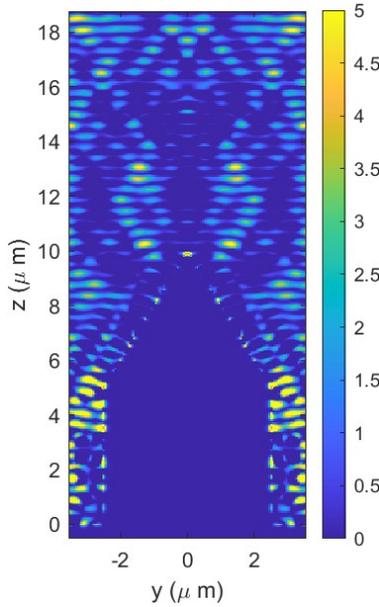


Figura 4.16: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura C (compuesta, de cubo y pirámide, $l = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

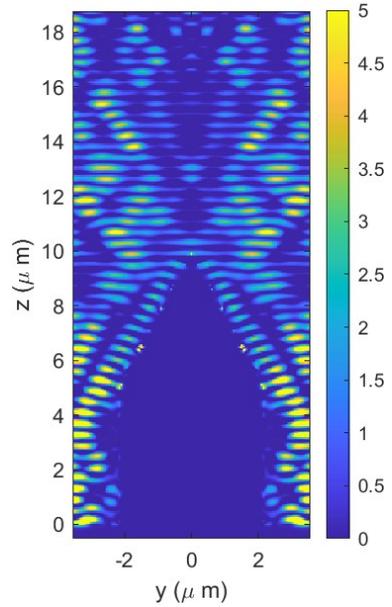


Figura 4.17: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura CR (compuesta, prisma y pirámide, $l = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

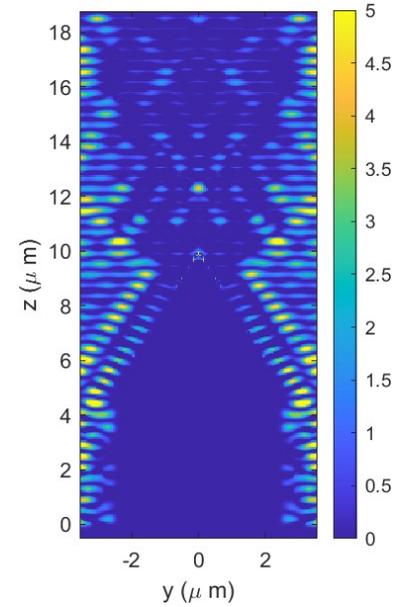


Figura 4.18: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura CC (compuesta de cilindro y cono, $r = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

En los sucesivos vienen otras 3 páginas en las que todas las figuras de la página se corresponden con la misma medida pero de las 6 estructuras estudiadas. En este caso con la excitación en $\lambda = 532$ nm. Tras la primera página con el campo cercano del monitor infinito se pasa a las secciones eficaces transversales, tanto en XZ como en YZ .

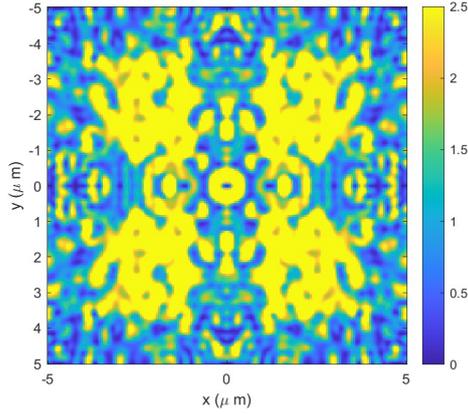


Figura 4.19: Campo cercano de la estructura de semiesfera de $r = 2,5\mu\text{m}$ y $5\mu\text{m}$ de separación entre centro.

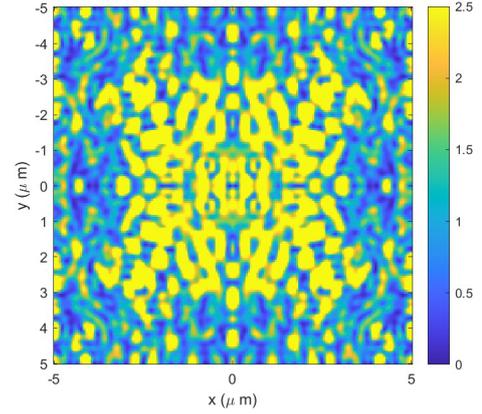


Figura 4.20: Campo cercano de la estructura de semiesfera de $r = 5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centros.

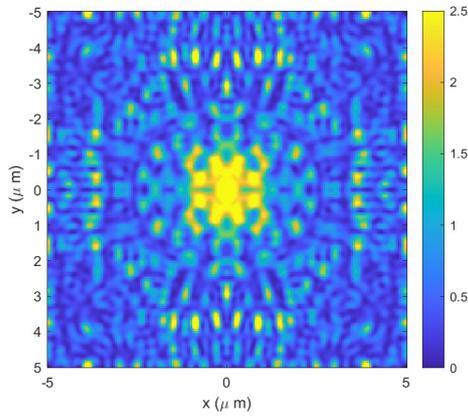


Figura 4.21: Campo cercano de la estructura de semiesfera de $r = 2,5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centro.

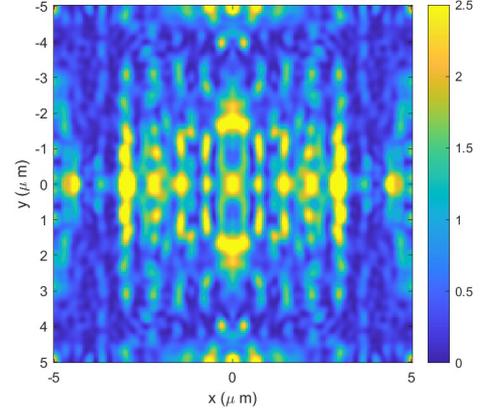


Figura 4.22: Campo cercano de la estructura compuesta de cubo y pirámide. Base de $l = 2,5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centros.

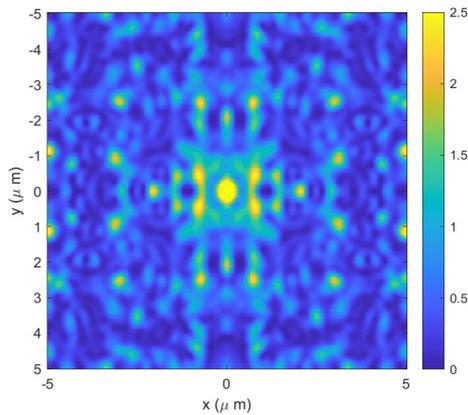


Figura 4.23: Campo cercano de la estructura compuesta de prisma y pirámide. Base de $l = 2,5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centros.

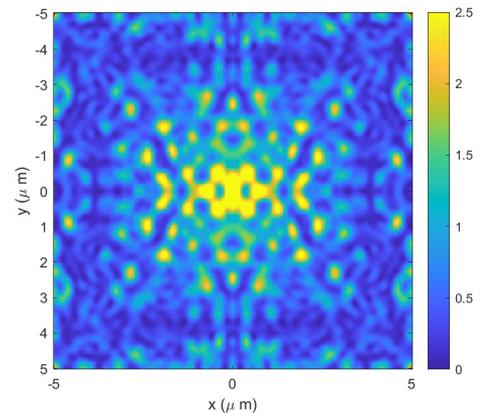


Figura 4.24: Campo cercano de la estructura compuesta de cilindro y cono. Base de $r = 2,5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ de separación entre centros.

Esta es la página que recoge las secciones transversales en el plano XZ .

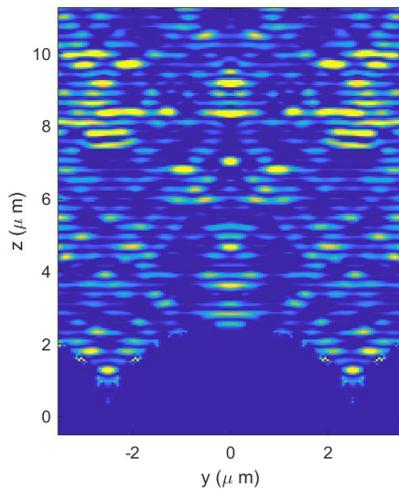


Figura 4.25: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura $S4$ (semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $d = 5\mu m$).

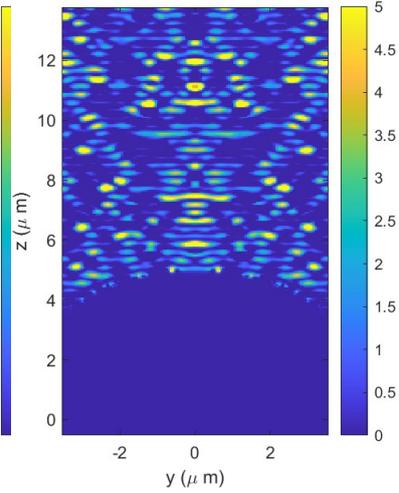


Figura 4.26: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura $S10$ (semiesfera de $r = 5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

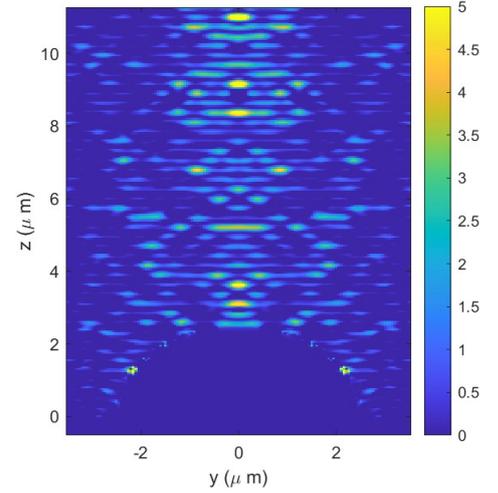


Figura 4.27: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura S (semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

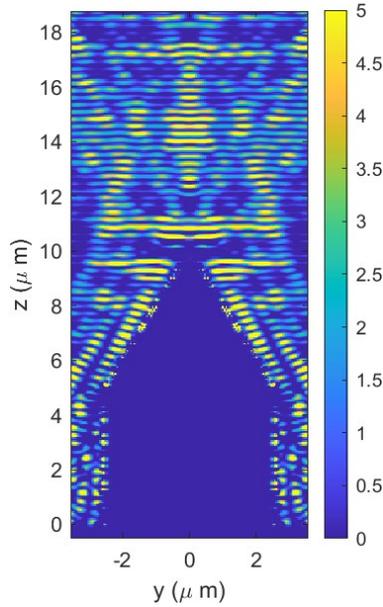


Figura 4.28: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura C (compuesta de cubo y pirámide, $l = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

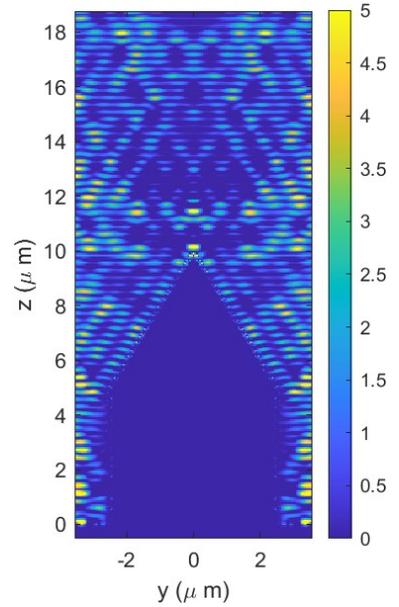


Figura 4.29: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura CR (compuesta de prisma y pirámide, $l = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

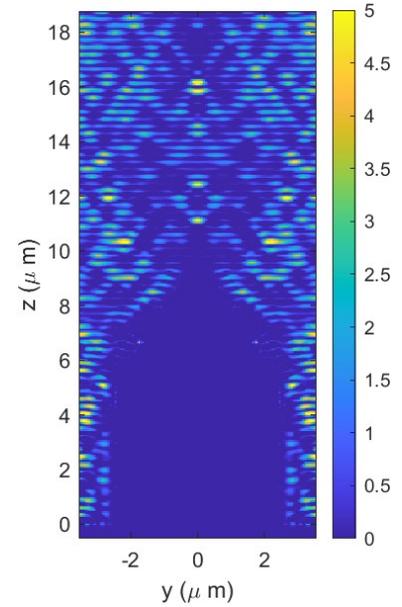


Figura 4.30: Sección eficaz en XZ de campo de la estructura CC (compuesta de cilindro y cono, $r = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

Esta es la página que recoge las secciones transversales en el plano YZ .

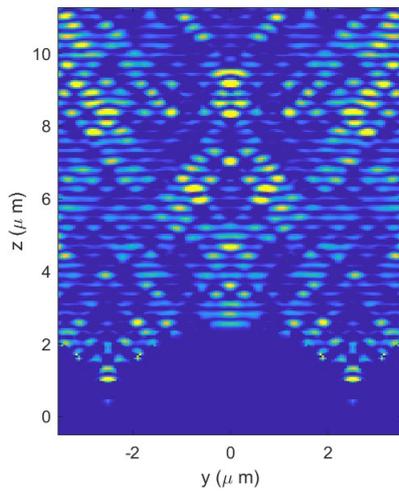


Figura 4.31: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura $S4$ (semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $d = 5\mu m$).

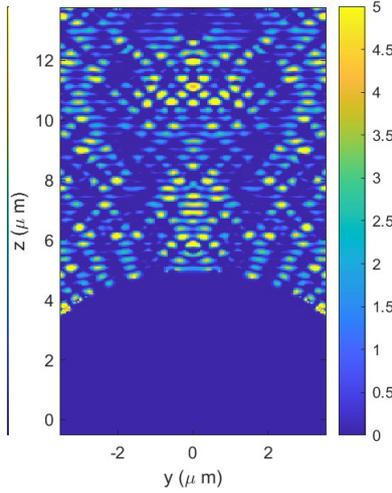


Figura 4.32: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura $S10$ (semiesfera de $r = 5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

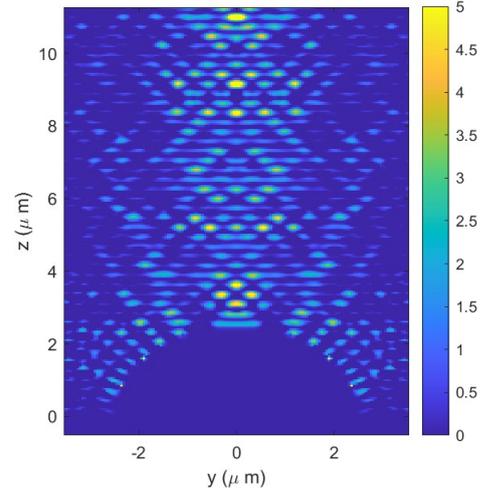


Figura 4.33: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura S (semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

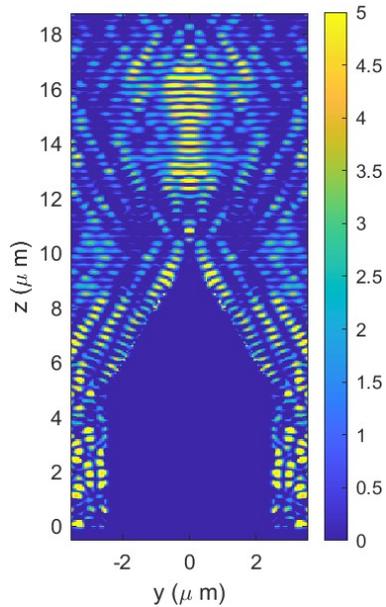


Figura 4.34: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura C (compuesta, de cubo y pirámide, $l = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

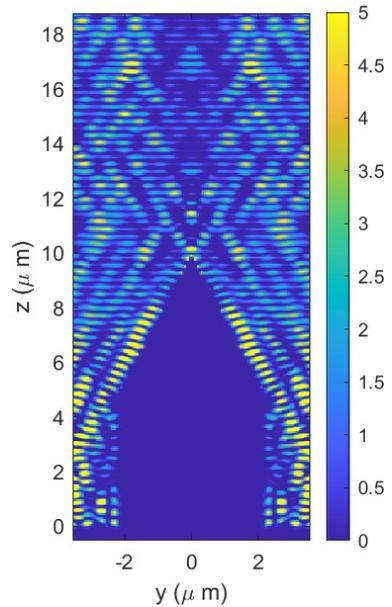


Figura 4.35: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura CR (compuesta, prisma y pirámide, $l = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

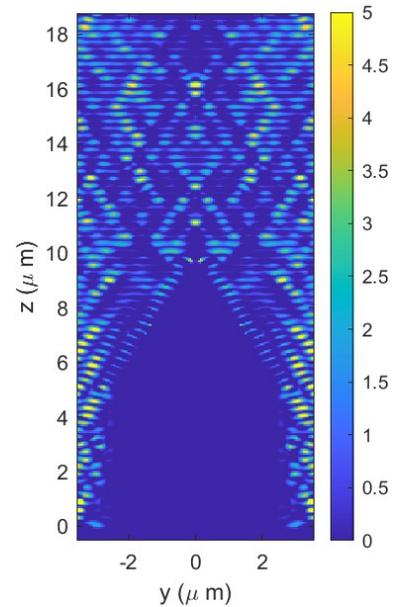


Figura 4.36: Sección eficaz en YZ de campo de la estructura CC (compuesta de cilindro y cono, $r = 2,5\mu m$ y $d = 10\mu m$).

Además, en este caso ($\lambda = 532 \text{ nm}$) se incluyen las gráficas, en coordenadas polares, de los resultados obtenidos en campo lejano, es decir, al proyectar el campo cercano que se representa en las Figuras 4.20 a 4.24 a $1m$.

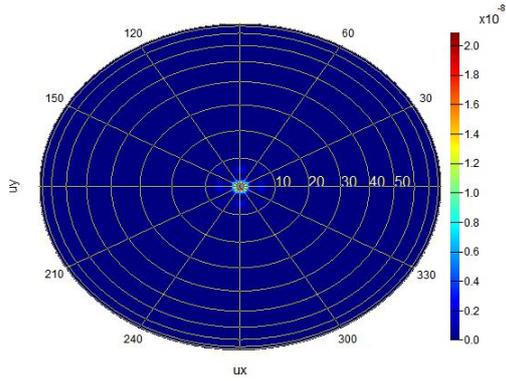


Figura 4.37: Campo lejano de la estructura de semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $5\mu m$ de separación entre centro.

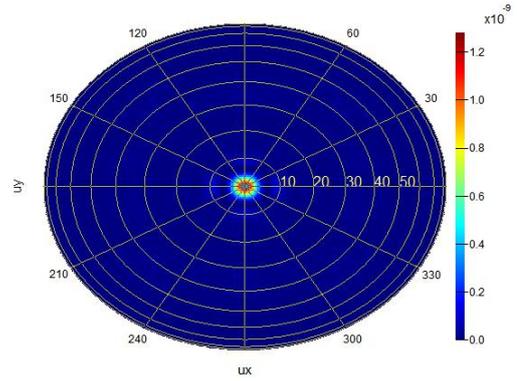


Figura 4.38: Campo lejano de la estructura de semiesfera de $r = 5\mu m$ y $10\mu m$ de separación entre centros.

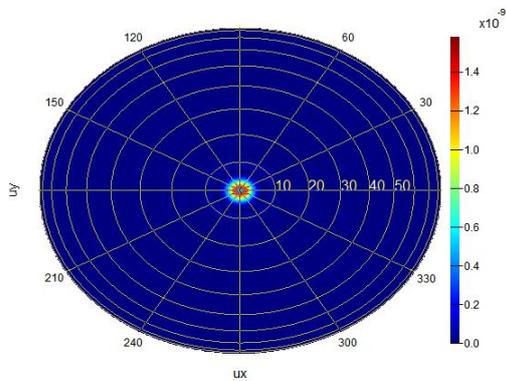


Figura 4.39: Campo lejano de la estructura de semiesfera de $r = 2,5\mu m$ y $10\mu m$ de separación entre centro.

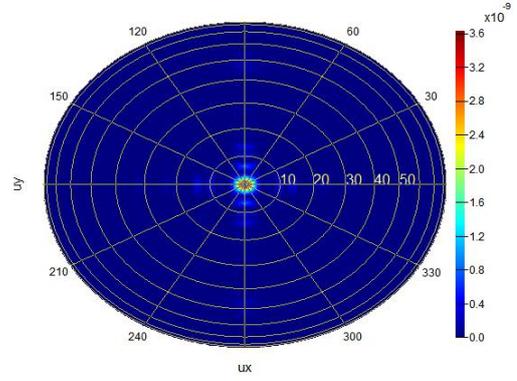


Figura 4.40: Campo lejano de la estructura compuesta de cubo y pirámide. Base de $l = 2,5\mu m$ y $10\mu m$ de separación entre centros.

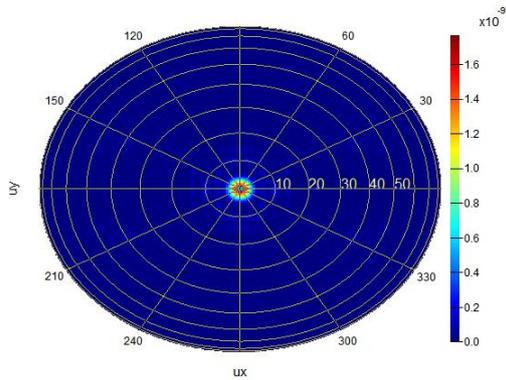


Figura 4.41: Campo lejano de la estructura compuesta de prisma y pirámide. Base de $l = 2,5\mu m$ y $10\mu m$ de separación entre centros.

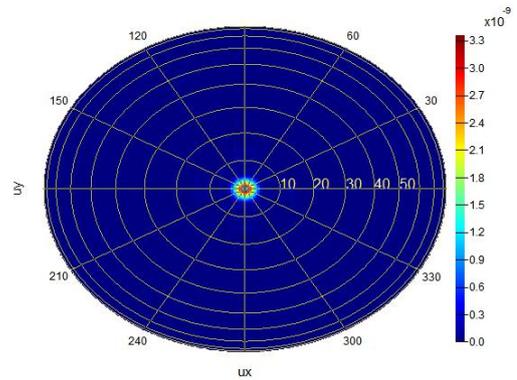


Figura 4.42: Campo lejano de la estructura compuesta de cilindro y cono. Base de $r = 2,5\mu m$ y $10\mu m$ de separación entre centros.

En una observación cualitativa de los resultados se encuentra que la geometría con las regiones de alta intensidad más grandes se encuentra en la estructura $S10$ (Figura 4.2) cuando se emplea excitación con $\lambda = 785$ nm, mientras que discernir esto a simple vista es más complicado cuando $\lambda = 532$ nm. En ese caso las semiesferas en contacto son las que presentan más regiones intensas pero entre ellas no queda claro. Por el contrario, los resultados más planos se encuentran al observar la el campo cercano de la geometría compuesta con prisma y pirámide, CR , en ambos casos de excitación.

Si se toma la comparativa de los diseños con semiesferas $S4$ y S , que tienen igual radio pero el primero con las estructuras en contacto y en el segundo caso espaciadas, parece ser que el campo se hace más intenso en el caso de la estructura más compacta. En buen acuerdo con lo encontrado en la literatura.

En el caso de comparar el diseño $S4$ con el $S10$, dónde las semiesferas se encuentran pegadas en ambos pero en el segundo caso tiene el doble de radio que el primero, en contra de lo esperado, el campo parece presentar más regiones de alta intensidad, pero no es una apreciación clara, por lo que serán necesarios los valores cualitativos para dilucidar una conclusión al respecto.

Para el análisis cuantitativo en la tabla 4.1 se presentan los resultados, cuando $\lambda = 785$ nm, de los valores I , P de todas las microestructuras, a las que se hace referencia por su etiqueta.

	S4	S10	S	C	CR	CC
$I(V/m)^2$	6816,60	11774,40	7906,66	9173,15	6693,56	823,63
P	1,49	1,02	0,63	1,28	0,63	1,09

Cuadro 4.1: Tabla con medidas de intensidad de las estructuras al excitar con $\lambda = 785$ nm.

A la vista de los valores de intensidad que recoge la tabla se encuentra que en campo cercano el mayor campo se recoge en la semiesfera de mayor tamaño: $S10$, con $r = 5,0 \mu m$ y $d = 10,0 \mu m$. Sin embargo, en términos del vector de Poynting la estructura más conveniente sería la tomada de referencia de la literatura: $S4$, con $r = 2,5 \mu m$ y $d = 5,0 \mu m$. Los números obtenidos concuerdan con las valoraciones que se han realizado en un análisis cualitativo de las Figuras 4.1 a 4.6, dónde se representan en imagen de color las medidas realizadas por el detector infinito en la simulación de cada estructura.

Por otro lado, tanto dónde se recogen las secciones transversales en el plano XZ , Figuras 4.9 a 4.12, como dónde se recogen las secciones transversales en el plano YZ , Figuras 4.15 a 4.18, se observan comportamiento similares entre las mismas estructuras. Y la valoración general de ambos estudios es similar. Entre las geometrías semiesféricas se encuentran los valores de campo máximos entre los elementos individuales, tal y como se esperaba. Aunque ya en propagación por el aire también se observan puntos de máximo campo.

En las geometrías compuestas, las cuáles se pueden entender como un camino de la geometría más discreta hacia la continua, se encuentra que en cualquier caso se consigue que haya puntos de alta intensidad en los espacios entre estructuras. Tal y como puede verse en las secciones transversales (Figura 4.7 a Figura 4.18 y Figura 4.25 a Figura 4.36). Sin embargo, la geometría que presenta mayor región de intensificación en este espacio es claramente la C , compuesta de cubo y pirámide.

Los otros valores numéricos empleados para el análisis cuantitativo de las secciones transversales de *scattering* son los denominados aquí factor de intensificación relativo. En este caso se presentan solamente los valores máximos de esta cifra para cada geometría. Para las simulaciones con excitación en $\lambda = 785$ nm en la Tabla 4.2 y en la Tabla 4.3 cuando $\lambda = 532$ nm. Sin embargo, hay que tener en cuenta que también hay que valorar la densidad de puntos máximos, que se comentó en el análisis de las imágenes de color.

	S4	S10	S	C	CR	CC
$EF_r(XZ)$	14,05	14,84	8,80	14,95	14,60	14,11
$EF_r(YZ)$	13,09	9,58	7,50	14,90	12,03	11,70

Cuadro 4.2: Valores máximos de factor de intensificación relativa obtenidos en ambos planos transversales, XZ e YZ, para todas las microestructuras cuando se excita con $\lambda = 785$ nm.

	S4	S10	S	C	CR	CC
$EF_r(XZ)$	13,32	14,05	10,73	14,84	14,72	10,58
$EF_r(YZ)$	12,59	14,40	9,92	14,95	14,72	10,52

Cuadro 4.3: Valores máximos de factor de intensificación relativa obtenidos en ambos planos transversales, XZ e YZ, para todas las microestructuras cuando se excita con $\lambda = 532$ nm.

A la vista de los valores de estas tablas se verifica además que el máximo de intensificación más alto lo presenta la estructura compuesta de cubo y pirámide, C , en ambas condiciones de simulación. Aunque para la segunda estructura con más intensificación depende de la excitación: si $\lambda = 785$ nm la semiesfera de $r = 0,5 \mu m$, $S10$, y si $\lambda = 532$ nm por delante de $S10$ estaría CR , la composición de prisma hexagonal y pirámide,

Por otra parte, comentar de forma general que no hay una gran perturbación, en términos de esta cifra relativa, entre las diferentes simulaciones según la excitación que se considera.

Por último, en relación a las cifras de estas tablas, mencionar que a pesar de la simetría en los ejes X e Y, que ya se ha mencionado, las diferencias entre planos se asocian a errores numéricos, ya que los valores calculados en la simulación del campo ambas secciones transversales presentaban algunos picos de alto campo en puntos aislados que fueron tratados como errores numéricos y su valor aproximado por el promedio de los puntos vecinos.

Finalmente, en cuanto al campo lejano, Figuras 4.37 a 4.42, nuevamente entre las estructuras semiesféricas $S4$ y $S10$ son preferentes, en el primer caso por mayor alcance mientras que en el segundo la señal más próxima es la más cercana. En la comparación entre las estructuras compuestas la mayor propagación se encuentra en la microestructura C , cubo y pirámide. De hecho, en este caso la señal también es la más intensa. A su vez entre estas dos categorías el patrón más extendido en la gráfica es la de la geometría C .

Estudio de periodicidad.

Teniendo en cuenta que para los diseños que se han estudiado se ha simulado, en la mayoría de los casos, una única unidad elemental del sistema periódico, se han realizado simulaciones de la estructura de referencia para diferentes unidades periódicas. Esto es, la geometría del diseño etiquetado como $S4$, que se corresponde con semiesferas de radio $r = 2,5\mu m$ en contacto, se ha simulado además de en una región de base $10x10\mu m$ en otras dos: de base $5x5\mu m$ y $15x15\mu m$; de tal forma que en el primer caso se restringe a la unidad elemental y el segundo alcanza a formar una matriz $3x3$ de microsemiesferas. Mientras que en la referencia tomada la simulación encerraba, además de la semiesfera central, 4 mitades en los lados de la región y 4 cuartos de semiesfera en las esquinas.

Este estudio se presenta a modo de validación de las condiciones de contorno periódicas impuestas en los bordes de los ejes x e y como simulación de una estructura mayor que se replica en estas direcciones respecto de aquella estructura que queda encerrada por la región de simulación.

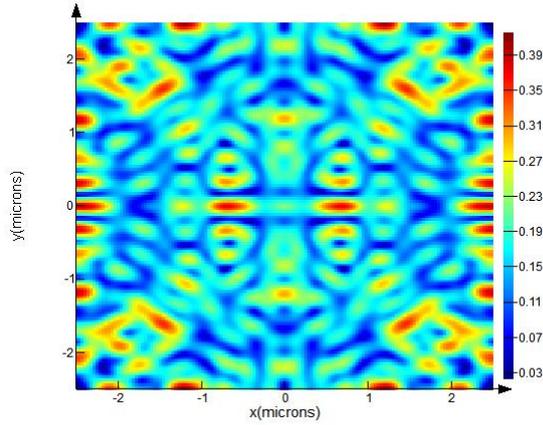


Figura 4.43: Campo cercano de la estructura $S4$ (semiesferas de $r = 2,5\mu m$ y $d = 5\mu m$) en región de base en $XY\ 5x5\ (\mu m)$.

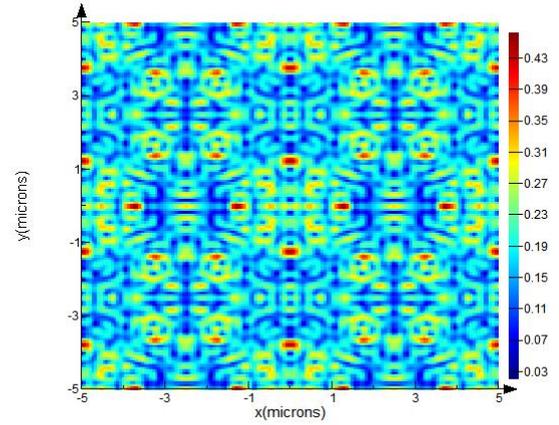


Figura 4.44: Campo cercano de la estructura $S4$ (semiesferas de $r = 2,5\mu m$ y $d = 5\mu m$) en región de base en $XY\ 10x10\ (\mu m)$.

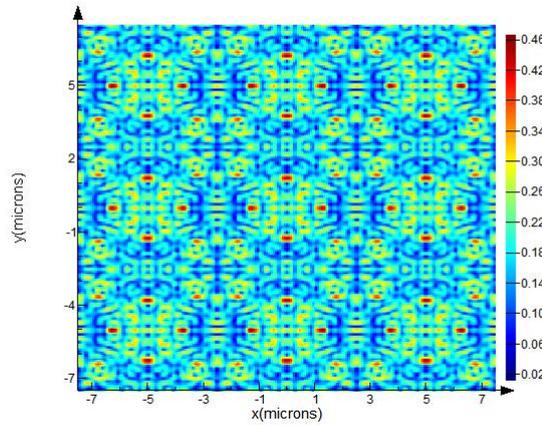


Figura 4.45: Campo cercano de la estructura $S4$ (semiesferas de $r = 2,5\mu m$ y $d = 5\mu m$) en región de base en $XY\ 15x15\ (\mu m)$.

A la vista de las Figuras 4.43, 4.44 y 4.45 se ha obtenido la verificación buscada. Se ha decido realizar esta comprobación sobre esta estructura por ser la más compacta y por lo tanto no solo la que menos ampliación requiere para tomar más periodos sino que incluso admitía la reducción a menor dimensión para la región de simulación, particularidad de esta geometría respecto de las restante que aquí se estudian. Sin embargo, estos resultados ya respaldan la validez del resto de simulaciones para las que se toma una unidad elemental.

Capítulo 5

Conclusiones

Inicialmente la revisión del estado del arte teórica permitió la toma de una estructura micrométrica de referencia, es decir, para la cuál es conocido que se consigue una intensificación de la señal Raman. Además, el estudio de las teorías como proponer un diseño en base a las contribuciones estudiadas en el fenómeno SERS.

Por otro lado, la estructura tomada a partir de la literatura de la tecnología SERS en dieléctricos, y operando en escalas micrométricas, ha dado cuenta de valores de intensificación de referencia que con ella se llegaban a obtener con el modelo de simulación creado. Habiéndose llevado así acabo la parte de simulación que se pretendía abordar con el fin de valorar las nuevas propuestas. Es más, se ha valorado positivamente la estructura propuesta inicialmente, cubo y pirámide coincidente. Por el análisis realizado, tanto cualitativa como cuantitativamente, sobre la intensificación conseguida. Que además se ubica en la región más conveniente, entre estructuras elementales, ya que será dónde se aloje la muestra que se deposite sobre la superficie.

Además, esta geometría tiene en favor la posterior fase de implementación empleando láser de femtosegundo, ya que la resolución de la tecnología es mayor cuando se trata de superficies más definidas como son un cubo y una pirámide que en el caso de buscar formas más suaves como las del hemisferio circular. Con lo cual también se ha alcanzado el punto de proponer a implementación un diseño accesible para el láser de femtosegundo. Y no solamente se encuentra esta ventaja de cara a la implementación física, fabricación, sino que la estructura propuesta también es ventajosa en cuanto a su implementación práctica, es decir, su uso. Ya que al situar una muestra objeto de análisis Raman sobre la superficie de semiesferas, entre las cuáles el espacio es pequeño, es necesario tomar una gran matriz de medidas. Sin embargo, en el modelo propuesto de cubo y pirámide la zona de la microestructura preferente, el espacio entre estructuras individuales es mayor que los recovecos entre semiesferas.

Bajo las premisas anteriores se concluye a la vista de los resultados de simulación que la estructura compuesta C propuesta, cubo y pirámide, es “óptima” atendiendo a los requerimientos de diseño y aplicación final.

Como valor añadido, en segundo plano, se han adquirido conocimientos sobre simulación de modelos de interacción luz materia que han llevado a numerosas ideas de mejora que tal vez permitirían dar con mejores diseños en términos de tamaño, por ejemplo. Estas ideas se han intentado recoger de forma resumida en el capítulo dedicado a líneas futuras.

Por todo ello, este trabajo cierra una primera fase de un tema prometedor.

Capítulo 6

Futuras líneas

En el desarrollo del trabajo, tanto en el ámbito teórico y de revisión científica como durante la computación, se han ido encontrado ideas para mejorar la búsqueda de diseños más potentes en cuanto al factor de intensificación, ya que así se obtendrá un SERS completamente dieléctrico de gran calidad. A continuación se presentan algunas aportaciones que abren nuevas posibilidades hacia la sofisticación tanto dentro del mismo tema del trabajo como al extenderlo hasta la aplicación del fenómeno de intensificación a medidas reales.

Modificaciones sobre la fuente. En todas las estructuras valoradas y con cualquiera de las configuraciones de fuente, material y detector, se ha valorado la incidencia normal desde el centro de la estructura, que en todos los casos se ha correspondido con la posición del centro de la microestructura empleada en el diseño. Es decir, en las geometrías semiesféricas la incidencia es sobre el polo del hemisferio y en las geometrías complejas en las cúspides de los elementos (pirámides o cono). Por lo tanto, sería interesante tanto modificar la incidencia normal, aún manteniendo la posición central para la fuente como mantener la incidencia normal y desplazar la fuente en alguna dirección sobre el mismo plano en z .

Modificaciones sobre el detector. Se ha considerado, tras valorar las diferentes posibilidades que ofrece el software al respecto de la colocación de los monitores, que podría ser conveniente la situación de monitores a 45° mediante la colocación de un conjunto de monitores puntuales que forman entre ellos la malla de un plano finito. De hecho, un peldaño más hacia el refinamiento en las medidas en simulación sería con la disposición de dichos array de monitores elementales formando un sector esférico. Además, se podría estudiar el uso de algunas estructuras de análisis prediseñadas que posee el software para valorar el campo lejano como patrón de referencia para estudiar la posibilidad de *scattering*. Estas poseen un ID para el script: `scatt_ff` y `bsdf`. La primera se corresponde con el conjunto de 6 monitores de potencia finitos colocados formando un cubo, que habría de colocarse en el exterior de la fuente TFSF, y se toma el flujo de potencia que lo atraviesa con el objetivo de analizar el *scattering* en el campo lejano. En el segundo caso, emplea dos monitores de potencia paralelos que sirve relacionar la intensidad de un rayo entrante y uno saliente para todos los ángulos.

Análisis de los resultados. Por la presencia de varios tipos de señales en los resultados medidos, no solamente las correspondientes al *scattering* de Raman, se busca tanto en la configuración del modelo como en el posterior análisis la limpieza de otras contribuciones que no sean la Raman. Uno de los efectos que, en condiciones normales, enmascaran la señal Raman es el *scattering* de Rayleigh. Esta señal podría eliminarse sin valorar en el campo medido aquellas señales con la misma frecuencia que la correspondiente al haz de excitación.

Modificaciones sobre la propia superficie. Con el objetivo de reducir las aproximaciones para acercarse lo máximo posible a las características reales de las estructuras que se logren grabar en el laboratorio se podría valorar la inclusión de rugosidad superficial sobre toda la estructura simulada [17]. Ya que es esta la realidad de todos los sistemas, mientras que en las simulaciones se toman estructuras con cualquier geometría perfectamente definidas con planos perfectos, "matemáticos". Este objetivo es admisible para el propio software, ya que dispone de una superficie en sí misma denominada rugosidad.

Otras modificaciones que sería interesante hacer son las dimensiones de las microestructuras, ya que los estudios se han realizado sobre unas premisas idénticas con respecto a valores encontrados en la literatura, pero tal vez tanto el espaciado como el tamaño de cada estructura elemental podrían mejorarse. Nuevamente hablando de "mejoras" en cuanto al aumento del factor de intensificación de la señal Raman. Por lo tanto quedaría pendiente un proceso de optimización de las dimensiones, aunque habría que tener en cuenta que si se realiza bajo la misma línea de este trabajo: la posterior fabricación mediante láser de femtosegundo; la limitación en resolución en el diseño es de $5 \mu m$.

Diseños específicos. En relación a lo anterior, si se tiene en cuenta la utilidad de estas superficies SERS para el análisis de la composición de muestras, sería posible realizar un diseño adaptado especialmente a la intensificación de la molécula que se pretende detectar.

El criterio de selección se aplicaría en la determinación de las dimensiones de la arquitectura superficial. Y se corresponde con hacer coincidir, en la medida de lo posible, la longitud de onda del láser de excitación con la de la resonancia de la molécula como con la de los plasmones superficiales resonantes, en el caso de que la longitud de onda de la molécula se encuentre entre los rangos del visible o del infrarrojo cercano. Mientras que sino, las dimensiones han de ser del orden de la longitud de onda del láser, que sea a su vez del orden de la longitud de onda del proceso de transferencia de carga.

Aunque este criterio se ha obtenido de investigaciones previas al respecto, siguiendo la metodología de este trabajo las geometrías más convenientes podrían estudiarse nuevamente mediante simulación. En dichas simulaciones habría que añadir en el sistema un nuevo material que recubre la superficie: la muestra objeto de análisis. Por lo tanto, sería necesario conocer su índice de refracción al menos para la longitud de onda de excitación que se considere.

Investigación sobre otros materiales. Mientras que se han valorado estructuras puramente de sílice, puede resultar interesante buscar resultados sobre estructuras de zafiro, ya que este es otro material sobre el que se opera con el láser de femtosegundo.

Finalmente, mencionar que trabajando con *Lumerical* aquellos estudios relacionados con la variabilidad de algún parámetro se pueden resolver con la herramienta *sweep*. Esta permite determinar un parámetro que se varíe en una misma simulación, es decir, manteniendo el resto de condiciones. Y además definir atributos que sean resultados de dichas simulaciones y sirvan de comparativa. Esto sería efectivo por ejemplo para los siguientes parámetros *sweep*: ángulo de incidencia del haz, posición de la fuente sobre eje x, tamaño de la microestructura elemental y periodo de la microestructura.

Apéndices

Apéndice I. Los mayores antecedentes del fenómeno SERS:
la interacción luz-materia en diferentes aproximaciones.

Apéndice II. *Scattering* Raman: fundamentos físicos.

Apéndice III. *Scattering* Raman: explicación matemática.

Apéndice IV. *Scattering* Raman: dispositivos de medida.

Apéndice V. *Script* con los modelos de simulación, Lumerical.

Apéndice I. Los mayores antecedentes del fenómeno SERS: la interacción luz-materia en diferentes aproximaciones.

En términos “formales” el estudio de esto se corresponde con la *interacción de la luz con la materia*. En este sentido, se reconocen una relación de fenómenos, cada uno de ellos con sus características particulares. Los efectos podrían ser desde los más comunes, por predominantes y sencillos: reflexión, transmisión y refracción; hasta fenómenos más complejos y menos presentes: absorción, reflectancia difusa o *scattering*. A su vez, existen diferentes fenómenos de *scattering*, que se encuentran agrupados como elásticos o inelásticos, según la naturaleza de los mismos [ver Apéndice II].

Con el objetivo de abordar los fundamentos teóricos de estos fenómenos se desarrolló la rama de la física de la *fotónica*, palabra que etimológicamente procede del griego $\chi\omega\tau\omicron\xi$ que significa luz. Por lo tanto, enmarcándose ya en el estudio de la luz es importante tener en cuenta su doble naturaleza. Ya que a lo largo de la historia de la ciencia, tras muchos debates sobre su comportamiento como onda o como partícula, se ha concluido que posee una naturaleza dual onda-corpúsculo. Esto es, la luz considerada como una onda electromagnética o como un flujo de fotones, ya que es así como se denominan las partículas asociadas a la luz. En este trabajo, como en toda la ciencia de la luz, se emplea la perspectiva ondulatoria o la corpuscular de la luz según sea necesario. De hecho, en general se considera que el estudio más general en óptica corresponde a la **óptica cuántica**, dentro de esta se encuentra la **teoría electromagnética**, que es a su vez una generalización de la **teoría ondulatoria**, cuya aproximación más sencilla sería la óptica de rayos, también conocida como **óptica geométrica**. [18] Empezando por la aproximación más sencilla, y de hecho la inicial históricamente, mediante el uso de la **óptica geométrica** ya es posible describir los efectos de reflexión y refracción al incidir el haz de luz sobre una superficie de cambio de medio. De hecho, esta teoría se basa en 5 principios:

- I *Las trayectorias de la luz en medio homogéneos e isotropos son rectilíneas.*
- II *Se llama plano de incidencia al que forman el haz incidente y la normal a la superficie. Se encuentran sobre el plano de incidencia los haces reflejado y refractado.*
- III *Ley de la reflexión: Un haz incidente sobre otro medio produce un rayo reflejado que se encuentra al otro lado de la normal y forma el mismo ángulo respecto de la normal que el incidente.*
- IV *Ley de la refracción: Un haz incidente sobre un medio produce un rayo refractado, que se propaga por el medio con un cambio de dirección, donde el ángulo que se forma con la normal ahora viene dado por la Ley de Snell.*
- V *Las trayectorias de la luz son reversibles.*

Del postulado de la ley de la refracción se reconoce la Ley de Snell: $n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2)$; donde los ángulos, θ_1 y θ_2 , son los que forman los haces incidente y refractado, respectivamente, con la normal. Los términos n_1 y n_2 son los *índice de refracción* del primer y segundo medio, respectivamente. Por lo tanto, en esta ecuación ya se tiene en cuenta el efecto de cambio de dirección del haz, de la luz, en su interacción con otro medio, la materia. Además, el índice de refracción es un parámetro característico de los medios y que permite la descripción no solo de este fenómeno sino de muchos otros, ya que afecta tanto en primera aproximación como en teorías electromagnéticas más complejas.

Otros conceptos importantes que ya se plantean en la óptica de rayos son los de *camino óptico* y *principio de Fermat*.

El *camino óptico* se describe como el camino geométrico, ℓ , recorrido en un medio de índice n como

$$L = n \cdot \ell$$

si el medio es homogéneo, es decir, su índice de refracción es independiente de la posición. Mientras que para un medio inhomogéneo, donde $n = n(\vec{r})$, el camino óptico entre dos puntos A y B viene dado por

$$L = \int_A^B n(\vec{r}) ds$$

dónde ds es el elemento diferencial de longitud a lo largo del camino geométrico.

Por otro lado, el *Principio de Fermat* establece que la luz se propaga entre dos puntos siguiendo el camino tal que el tiempo de propagación es un extremal entre esos dos puntos, es decir, el camino óptico es o bien un mínimo o bien un máximo. Aunque suele tratarse de un mínimo y el principio se suele valorar como que *la luz viaja a lo largo del camino de menor tiempo*. Cuando la teoría de rayos no es suficiente para describir la propagación de la luz es preciso recurrir a la **óptica ondulatoria**. En este caso el postulado con el que se pueden describir las bases de la teoría serían que *la luz viene descrita por una función dependiente de la posición y del tiempo que verifica la siguiente ecuación diferencial, también conocida como ecuación de onda*,

$$\nabla^2 u(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}(\vec{r}, t) = 0$$

dónde c es la velocidad de la luz y ∇^2 es el operador laplaciano en coordenadas cartesianas.

Por otro lado, aparecen los conceptos de intensidad, potencia y energía; que quedan definidos de la siguiente manera:

$$\langle P \rangle = \langle \vec{E} \times \vec{H}^* \rangle$$

Un ejemplo de función de onda es la *onda plana*, que se expresa matemáticamente según la ecuación 6.1 dónde A , una constante compleja, es la amplitud de la onda y $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ es el llamado *vector de onda*. Y viene dado por $k = 2\pi/\lambda$, dónde λ es la longitud de onda.

$$U(\vec{r}) = A \exp^{-j\vec{k} \cdot \vec{r}} = A \exp^{-j(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (6.1)$$

Esta función se corresponde con planos perpendiculares al vector de onda y paralelos entre sí que distan una longitud de onda.

La teoría ondulatoria tiene sus comicios precisamente en observaciones del fenómeno de difracción que no podría ser explicado mediante la teoría de rayos. Tanto el efecto de difracción como otros comportamientos de la luz que precisan del tratamiento ondulatorio aparecen cuando las dimensiones sobre las que se trabaja son comparables con la longitud de onda.

En el siguiente paso hacia la descripción más precisa de la luz se encuentra la **óptica electromagnética**, en la que ya se tiene en cuenta que la luz es equivalente a una onda electromagnética, es decir, está formada por un campo eléctrico y un campo magnético acoplados y transversales. En este caso, tomando el postulado de la función de onda este ha de aplicarse tanto a la onda correspondiente al campo eléctrico como a la correspondiente al campo magnético. La idea de los campos electromagnéticos y la teoría de los mismos sintetizada en un grupo de fórmulas, en concreto, en términos de ecuaciones diferenciales corresponden al físico inglés J. C. Maxwell[19].

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{H} &= \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \vec{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \vec{H} &= 0 \end{aligned}$$

Por lo tanto, en esta teoría se toman como postulados las *Ecuaciones de Maxwell*, las cuáles fueron inicialmente formuladas sobre el espacio libre o vacío y posteriormente se adaptaron según las propiedades de un medio. En este sentido aparecen nuevos conceptos tales como la *permitividad eléctrica*, ϵ o la *permeabilidad magnética* μ . Y no solo eso sino que la teoría establece una relación entre estos parámetros y el índice de refracción del medio, que realmente puede ser un término complejo, en el cuál la parte imaginaria da cuenta del proceso de absorción: $\tilde{n} = n + ki$. Y la relación inmediata sería:

$$n = \sqrt{\epsilon\mu}$$

La óptica electromagnética proporciona desde el punto de vista clásico la teoría más detallada del comportamiento de la luz. La óptica ondulatoria es la aproximación escalar de la óptica electromagnética, y finalmente, la óptica geométrica es la aproximación de la óptica ondulatoria, válida cuando se trata de longitudes de onda infinitesimales en relación a la trayectoria a estudiar.

Por su parte, la **óptica cuántica** abarca aquello que la óptica clásica no alcanza a explicar. Se contextualiza en términos de los niveles de energía internos de las moléculas que forman los materiales y la interacción entre ellas y la luz a través de sus electrones y fotones, respectivamente.

Finalmente, en cuanto a la dualidad de luz cabe destacar en este trabajo se emplea teoría electromagnética para la descripción más teórica y los cálculos computacionales, mientras que la teoría de fotones se considera en explicaciones más intuitivas de los fenómenos, junto con conceptos como la reflexión y el camino óptico.

Apéndice II. *Scattering* Raman: fundamentos físicos.

El *scattering* Raman es un tipo de proceso físico resultante de la interacción de la luz con la materia. Son procesos de *scattering* aquellos en los que la luz penetra en el material e interacciona con él en el interior sufriendo algún cambio en sus propiedades de intensidad o frecuencia y es reemitada con esas nuevas propiedades. En caso de verse alterada la intensidad, pero mantenerse la frecuencia, se dice que se trata de *scattering* elástico mientras que si se modifica la frecuencia se trata de *scattering* inelástico. El *scattering* Raman es de tipo inelástico. De hecho, es posible que el cambio se produzca tanto a frecuencias menores como mayores, en el primer caso se habla de señales Stokes y en el segundo Anti-Stokes. También se conocen como corrimiento al rojo o corrimiento al azul, respectivamente.

Mencionar simplemente que los otros procesos de *scattering* son Rayleigh y Mie, en el caso elástico, y Brillouin en el caso inelástico.

La explicación elemental de este fenómeno se encuentra en la interacción de los fotones luminosos con las moléculas que poseen determinados niveles de energía en estado fundamental y otros en estado excitado. Si los fotones que llegan a la molécula tienen una energía coincidente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y el excitado de esta el fotón es absorbido y la molécula pasa a estado excitado. Sin embargo, aunque no exista dicha coincidencia un fotón con otra energía puede realizar una excitación en la molécula y escapar de ella habiendo alterado su frecuencia. En este proceso se habla de *estados virtuales*, que poseen tan corta vida que los fotones son reemitados de forma cuasi-instantánea [20].

Aplicando un modelo mecánico-cuántico las interacciones de la luz que producen *scattering* Raman, esas excitaciones virtuales, se pueden reconocer como la producción de una vibración en las partículas. Por lo tanto el intercambio de energía observado se corresponde con la energía correspondiente al modo de vibración producido. Los diferentes compuestos, en función del tipo de enlace y los elementos involucrados poseen una vibraciones propias u otras. Caracterizadas tanto por el desplazamiento en frecuencia sufrido por el haz de excitación como por la intensidad medida para dicho pico. Es posible determinar si los compuestos asociados pertenecen al material sometándolo a un proceso de espectroscopía Raman. En este estudio se representan el grado de transmisión del material en función de los desplazamientos de energía, de tal modo que conocidas los desplazamientos asociados a ciertos grupos (para lo cual existen grandes bases de datos, tanto impresas como digitales, tanto online como disponibles offline en la mayoría de los softwares empleados con un espectrómetro Raman) es posible determinar su presencia en la muestra. En definitiva, el espectro Raman sería una huella dactilar que serviría para identificar el material al que corresponde.

A pesar de que la espectroscopía Raman es aplicable a materiales en cualquier estado: sólidos, líquidos y gases; el resultado es más claro para los sólidos cristalinos que presentan un espectro generalmente discreto, con picos estrechos. Sin embargo, presenta desventajas más limitantes. Algunos de ellos serían la debilidad de la señal, de forma general, debido a la baja probabilidad de que incidan fotones con energía capaz de producir transiciones a estados virtuales y rápida reemisión. Particularmente, la mayor intensidad de los procesos de *scattering* Rayleigh y/o fluorescencia.

Apéndice III. *Scattering* Raman: explicación matemática.

Haciendo uno de la teoría ondulatoria clásica [21], dónde el haz de un láser, que se emplea como fuente de luz de excitación, se puede describir matemáticamente mediante la función de onda que describe el campo eléctrico, según la *Ec. 6.2* de amplitud E_0 y frecuencia ν_0 , valores que se corresponden con las propiedades del láser.

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (6.2)$$

Si se supone que la materia irradiada es una molécula diatómica, siendo esta la mayor simplificación posible por reducirse al compuesto más elemental, tiene lugar un efecto de polarización, entendido como la inducción de un momento dipolar eléctrico que se puede definir a través de la constante de proporcionalidad denominada *polarizabilidad*: α . Según esto

$$P = \alpha E = \alpha E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (6.3)$$

Por otro lado, si se produce una vibración sobre la molécula, con su propia frecuencia ν_m , el desplazamiento asociado a la misma puede describirse matemáticamente como una función cosenoidal con amplitud de vibración dada por q_0 ,

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t). \quad (6.4)$$

Otra descripción matemática posible es el desarrollo en serie de Taylor, en este caso para α como función del desplazamiento q , es decir, siendo $\alpha = \alpha(q)$. En concreto, aplicado al punto 0 de la posición de equilibrio como referencia, se trata del desarrollo de McLaurin, por el cuál:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (6.5)$$

dónde α_0 es la polarizabilidad en la posición de equilibrio y $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ es la tasa de variación de la polarizabilidad evaluada en la posición de equilibrio. Por tanto, para pequeñas frecuencias de vibración es posible suponer que la polarizabilidad sea una función lineal en q , es decir, que sea válido como aproximación tomar el desarrollo en primer orden. De esta forma y valorando de forma conjunta las *ecuaciones 6.2 y 6.4* con $\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0$:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_m t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \end{aligned} \quad (6.6)$$

Que mediante relaciones fundamentales de la trigonometría se puede reescribir según se observa en la *ecuación 6.7* dónde es posible identificar los términos asociados a los procesos de *Scattering* Rayleigh, el primero, y *Scattering* Raman, el segundo y el tercero. Esta identificación se debe a las frecuencias de cada uno de ellos, ya que la componente Rayleigh por ser un efecto de *scattering* elástico no modifica su frecuencia, mientras que para Raman como *scattering* inelástico sí que se aprecian desplazamientos en torno a la frecuencia de excitación. Dichos desplazamientos se corresponden con los picos Anti-Stokes y Stokes, según la frecuencia aumente o disminuya, respectivamente.

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_m + \nu_0)t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t) \quad (6.7)$$

Apéndice IV. *Scattering* Raman: dispositivos de medida.

La instrumentación Raman requiere, además del sistema de iluminación, una fuente de excitación, un sistema de detección y un espectrógrafo. Todos los elementos están relacionados, ya que existen diferentes combinaciones posibles entre ambas elecciones y según se determinen estos casos se pondrá el foco en unas u otras medidas. Por ejemplo, una excitación con luz blanca requerirá de un detección en la que se realicen filtraciones en longitud de onda, para poder producir el espectro, mientras que el uso de una fuente monocromática sintonizable no precisa el posterior filtrado, al realizarse medidas monocromas [20].

En el caso de la fuente lo habitual es seleccionar en el espectro electromagnético algunos de los rangos ultravioleta (UV), visible (VIS) o infrarrojo cercano (NIR, del inglés *Near InfraRed*).

En el caso de la detección propiamente dicha se emplean desde el conteo de fotones más elemental hasta el uso de sistemas CCD (del inglés *Charged-Coupled Device*) (habitualmente conocidos por su aplicación en la recogida de imágenes).

Como ya se ha dicho, el barrido para obtener el espectro final puede realizarse con diferentes estrategias. A tal fin habrá de disponer del espectrómetro adecuado.

Por último, sería posible en este caso dotar al sistema de inteligencia mediante la incorporación de un actuador. En estos casos los resultados en forma de espectro presentan patrones de picos Raman correspondientes a la composición del material a analizar. De este modo, el uso de redes neuronales, en la categoría de aprendizaje controlado por entrenamiento, haría posible una identificación automática de la composición del material propuesta por el sistema.

Los datos de entrenamiento serían los propios espectros, de materiales de composición conocida fielmente, junto con la composición que se ha podido deducir fielmente. La fase de aprendizaje mencionada requeriría de un estudio previo sobre la cantidad de datos convenientes para la valorar los resultados tras el entrenamiento, ya que es perjudicial tanto que se aporten pocas referencias a la red como que se aporten demasiadas y se produzca una orientación del sistema a alguna especialidad, como puede ser algún compuesto muy común y/o muy repetitivo en los datos de entrenamientos. Para establecer este rango de cantidad de datos necesarios será preciso conocer también el tipo de red a emplear en particular.

Finalmente, hay que hacer notar que son distintos los dispositivos destinados a medidas Raman directas y los orientados al uso de superficies tipo SERS, debido a su diferencia, ya considerada, tanto en antecedentes teóricos como en sus comportamientos particulares en términos de intensidad de señal. En este sentido en el caso SERS el objetivo o blanco se dispone sobre la superficie rugosa para realizar el proceso de medida. Por ello la lámina diseñada a tal efecto pasa a formar parte del dispositivo general a implementar. Aunque los primeros elementos de este tipo se diseñaban en el propio laboratorio que llevaba a cabo estudios al respecto, en la actualidad ya existen elementos comerciales y de hecho se emplean en diversas aplicaciones. A continuación se detallan ambas afirmaciones.

Dispositivos más comunes: fuentes de excitación.

Históricamente se han buscado cada vez fuentes más selectivas, buscando el monocromatismo y la posibilidad de obtenerlo a diferentes longitudes de onda, ya que permite estudios en diferentes rangos del espectro electromagnético. Para alcanzar este mismo objetivo se tomó como alternativa la aplicación en el sistema de uno o varios monocromadores. En sistemas precisos se llegan a tomar hasta ambas estrategias, y con las tecnologías más sofisticadas: el láser sintonizable y el sistema de 3 monocromadores.

Estas se han de considerar en función del rango espectral en el que se pretende realizar análisis de la composición de la muestra. Las fuentes más comunes son el **láser de neodimio YAG**, los **láseres de diodo** o las **fuentes sintonizables** [21].

No se trata de una elección por simple predilección sino que requiere de una consideraciones previas sobre las longitudes de onda de interés. Atendiendo, por ejemplo, a los comportamientos de absorción de la muestra conocidos, puesto que una fuerte absorción sería desfavorable para la detección Raman, y lo mismo con fluorescencia.

Dispositivos más comunes: sensores fotónicos.

Los detectores de medida de la respuesta de *scattering* tienen como uso más extendido finalmente el dispositivo CCD, dado que la integración en el tiempo de las medidas realizadas consiguen la acumulación de cantidades aceptables de intensidad para la detección y medida. Sin embargo, históricamente se han sucedido las tecnologías que se relacionan a continuación.

Fotomultiplicador. Según se ha tratado el interés de la tecnología SERS se debe a la debilidad en condiciones normales del *scattering* Raman. Sin embargo, con anterioridad a la presencia de esta estrategia se trataba de refinar el sistema de detección. Los fotomultiplicadores, con varias capas de dínodos, se empleaban a tal efecto. Con este dispositivo se consigue un efecto de amplificación sucesiva, comenzando por la primera placa sobre la que incide el haz de *scattering* y pasando a capas sucesivas con dínodos con diferentes potenciales.

Array de fotodiodos. Nuevamente aplicado al *scattering* Raman común, se implementaron sistemas de fotodiodos en posición de array para obtener el espectro mediante barrido, ya que la medición multicanal requiere de un alto consumo de tiempo, que tampoco es recomendable puesto que el número de fotones no solo es bajo sino que está limitado por el tiempo de vida de los saltos de energía involucrados en el proceso. Es por ello que se resolvió la detección multicanal, llevada a cabo mediante la disposición de un conjunto (array) de pequeños dispositivos fotosensibles. Aún con todo ello este sistema no suele tener sensibilidad suficiente para resolver en general las señales Raman comunes.

Cámara CCD. Por último, otra idea para dar solución al problema de la baja cantidad de fotones resultantes del *scattering* Raman es la detección de los mismos integrados en el tiempo, es decir, tomar un sistema en el que se recogen fotones durante un tiempo de exposición prolongado frente a la detección instantánea. Es caso, tiene como ventaja principal la eliminación del ruido, de tal modo que aumenta la sensibilidad y se convierte así en el más adecuado, no solo en el caso Raman puro sino también al emplear SERS.

En cualquier caso el tipo de dispositivo se dispone, habitualmente, en ángulo de 90° o 180° , respecto de la excitación, para realizar las medidas, ya que éstas son de *scattering*, es decir, no hay que dejar pasar que la trayectoria del haz es mayormente desviada y hay que buscar la posición conveniente [21].

Dispositivos más comunes: selección de longitud de onda.

En este caso los sistemas que se van a citar se aplican con el objetivo último de obtener los puntos necesarios para representar el espectro Raman correspondiente a las medidas realizadas, es decir, se trata de seleccionar la longitud de onda a la salida, para determinar qué intensidad corresponde a cada frecuencia luminosa. Resultado clave para obtener la composición de la muestra.

Sistemas monocromos en fuente. Se trata de emplear una fuente de excitación tuneable, en el ancho espectral objeto que se pretende analizar, mediante la cual realizar un barrido considerado en función de la excitación mediante diferentes longitudes de onda en cada instante. Se recoge por ello en la detección una señal independiente en cada instante temporal (fotodiodo). Requiere de la coordinación temporal entre los sistemas de excitación y de detección de señal.

Sistemas monocromos en detección. Se toma una fuente de luz blanca, o al menos con una emisión en un ancho espectral objeto de estudio, y se disponen previo al detector bien una red de difracción o bien un prisma que permita seleccionar la señal recibida. Estos elementos producirán una dispersión espacial de la luz, que hace posible la detección simultánea a todas las longitudes de onda dispersadas (array de fotodiodos).

Técnicas de Transformada de Fourier, FT. Se mide la coherencia de la fuente de radiación a través de medidas de dominio del tiempo o del espacio de radiación electromagnética. En general, se emplea un interferómetro, habitualmente de Michelson, sobre el que incide la luz dispersada, y a continuación se detecta la luz a través de un detector de germanio. Finalmente, mediante una transformada de Fourier, es posible obtener el espectro Raman a partir del interferograma.

Dispositivo completo: algunas combinaciones.

Por ejemplo, en función del interés en disminuir en mayor o menor medida la señal de fluorescencia se elegirá un montaje u otro. En este sentido es preferible tomar como fuente de excitación una en el rango UV si se pretende evitar la fluorescencia y se desea aumentar la sensibilidad pero existen muchos compuestos que presentan absorción en esta región del espectro. Aunque hay que destacar que esta consideración afecta a los resultados especialmente en el caso Raman puro, pero la tecnología SERS evita la necesidad de realizar esa "concesión" al sistema.

Por otro lado, en el caso de valorar aspectos económicos habría que considerar en la iluminación y la excitación fuentes más baratas, por ejemplo cambiando la fuente UV por un láser azul (por cercanía en el espectro).


```

if (sustrato=="S1")x_simulacion=5e-6; y_simulacion=5e-6;
if (sustrato==Ç.ºr sustrato==ÇC.ºr sustrato==ÇR.ºr sustrato=="S.ºr sustrato=="S4.ºr
sustrato=="S10")
x_simulacion=10e-6; y_simulacion=10e-6;
if (sustrato=="S9")x_simulacion=15e-6; y_simulacion=15e-6;
# Selección del tamaño de las estructuras (Radio)
if (sustrato=="S10")Radio=5e-6;
if (sustrato==Ç.ºr sustrato==ÇC.ºr sustrato==ÇR.ºr sustrato=="S.ºr sustrato=="S4.ºr
sustrato=="S1")
Radio=2.5e-6;
if (sustrato==.º)Radio=0e-6;
# Selecccion de la distancia entre estructuras (separacion)
if (sustrato=="S1.ºr sustrato=="S4.ºr sustrato=="S9.ºr sustrato=="S10")separacion=0e-6;
if (sustrato==Ç.ºr sustrato==ÇC.ºr sustrato==ÇR")separacion=5e-6;
if (sustrato=="S.ºr sustrato==.º)separacion=2*Radio;

# Datos de posiciones relativas
distMfuente_x=0.5e-6;
distMfuente_z=0.5e-6;

# Datos para colocar la fuente
x_f_dim=6e-6;
y_f_dim=6e-6;
z_f_max=10e-6+z_micro-distMfuente_z;
x_f=0e-6;
y_f=0e-6;
z_f=z_f_max/2;

# Datos para colocar el monitor
lado_monitor=2e-6;
x_m_max=x_f-distMfuente_x;
y_m_max=y_f+(lado_monitor)*0.5;
z_m=z_micro+10e-6;

# -----Monitor-----
if (analisis=="finito")
addpower;
set("name", "MonitorFinito");
# Geomtría
set("x span", lado_monitor);
set("z span", lado_monitor);
set("x", xM);
set("y", yM);
set("z", zM);
# Medidas
set(".ºoutput Px", 1);
set(".ºoutput Py", 1);
set(".ºoutput Pz", 1);
set(".ºoutput power", 0);

```

```

if (analisis=="infinito")
addpower;
set("name", "MonitorInfinito");
# Geomtría
set("x span", baseX);
set("z span", baseY);
set("x", 0);
set("z", 0);
set("z", zM);
# Medidas
set(".output Px", 1);
set(".output Py", 1);
set(".output Pz", 1);
set(".output power", 0);

if (analisis=="SERS")
addprofile;
set("name", "monitorXZ");
set("monitor type", "2D Y-normal");
# Geomtría
set("x span", lado_monitor);
set("z span", alturaMonitor);
set("x", 0);
set("z", 0);
set("z", alturaMonitor/2-1e-6);
# Medidas
set(".override global monitor settings",1);
set("use source limits", 1);
set(".output Hx", 0);
set(".output Hy", 0);
set(".output Hz", 0);
set(".output power", 0);

addprofile;
set("name", "monitorYZ");
set("monitor type", "2D X-normal");
# Geomtría
set("z span", lado_monitor);
set("z span", alturaMonitor);
set("x", 0);
set("z", 0);
set("z", alturaMonitor/2-1e-6);
# Medidas
set(".override global monitor settings",1);
set("use source limits", 1);
set(".output Hx", 0);
set(".output Hy", 0);
set(".output Hz", 0);
set(".output power", 0);

```

```

if (analisis=="infinitoSERS")
addpower;
set("name", "MonitorInfinito");
# Geomtría
set("x span", baseX);
set("z span", baseY);
set("x", 0);
set("z", 0);
set("z", zM);
# Medidas
set(".output Px", 1);
set(".output Py", 1);
set(".output Pz", 1);
set(".output power", 0);

addprofile;
set("name", "monitorXZ");
set("monitor type", "2D Y-normal");
# Geomtría
set("x span", lado_monitor);
set("z span", alturaMonitor);
set("x", 0);
set("z", 0);
set("z", alturaMonitor/2-1e-6);
# Medidas
set(".override global monitor settings",1);
set("use source limits", 1);
set(".output Hx", 0);
set(".output Hy", 0);
set(".output Hz", 0);
set(".output power", 0);

addprofile;
set("name", "monitorYZ");
set("monitor type", "2D X-normal");
# Geomtría
set("z span", lado_monitor);
set("z span", alturaMonitor);
set("x", 0);
set("z", 0);
set("z", alturaMonitor/2-1e-6);
# Medidas
set(".override global monitor settings",1);
set("use source limits", 1);
set(".output Hx", 0);
set(".output Hy", 0);
set(".output Hz", 0);
set(".output power", 0);

if (analisis=="cubo")

```

```

addpower;
set("name", "MonitorCuboZ1");
set("simulation type", "3D");
# Geomtría
set("x span", lado_monitor);
set("z span", lado_monitor);
set("x", xM+lado_monitor/2);
set("z", yM+lado_monitor/2);
set("z", zM);
# Medidas
set(".output Px", 1);
set(".output Py", 1);
set(".output Pz", 1);
set(".output power", 0);

copy;
set("name", "MonitorCuboZ2");
move(0,0,lado_monitor);

addpower;
set("name", "MonitorCuboX1");
set("simulation type", "3D");
set("monitor type", "2D X-normal");
# Geomtría
set("z span", lado_monitor);
set("z span", lado_monitor); set("x", xM);
set("z", yM+lado_monitor/2);
set("z", zM+lado_monitor/2);
# Medidas
set(".output Px", 1);
set(".output Py", 1);
set(".output Pz", 1);
set(".output power", 0);

copy;
set("name", "MonitorCuboX2");
move(lado_monitor,0,0);

addpower;
set("name", "MonitorCuboY1");
set("simulation type", "3D");
set("monitor type", "2D Y-normal");
# Geomtría
set("z span", lado_monitor);
set("x span", lado_monitor);
set("x", xM+lado_monitor/2);
set("z", yM);
set("z", zM+lado_monitor/2);
# Medidas
set(".output Px", 1);

```

```

set(.output Py", 1);
set(.output Pz", 1);
set(.output power", 0);

copy;
set("name", "MonitorCuboY2");
move(0,lado_monitor,0);

# -----Fuente-----
addtfsf;
set("name", "Fuente");
# Geometría
set("x span",  $x\_f\_dim$ );
set("z span",  $y\_f\_dim$ );
set("z max",  $z\_f\_max$ );
set("z min", 0e-6);
# Haz
set("wavelength start", lambda);
set("wavelength stop", lambda);
set("direction", "Backward");

# -----Región de simulación-----
addfdtd;
# Geometría
set("x span",  $x\_simulacion$ );
set("z span",  $y\_simulacion$ );
set("z max",  $z\_m+1e-6$ );
set("z min", -1e-6);
# Condiciones de simulación
set("mesh type", "uniform");
set("dx", mesh1x);
set("dy", mesh1y);
set("dz", mesh1z);
set("min mesh step", mesh0);
set("x min bc", "periodic");
set("z min bc", "periodic");

# -# -# -# Vamos a crear las microestructuras individuales posibles # -# -# -#
# ----- Semiesferas -----
if (sustrato=="S1."r sustrato=="S4."r sustrato=="S9."r sustrato=="S10."r sustrato=="S")
addsurface;
set("name", "Semiesfera00");
set(çonic",1);
set(çustom",0);
set("polynomial",0);
set(çonic constant",0);
set(radius of curvature",Radio*1e6);
set("material",Material);

# define surface properties

```

```

set("zero plane",upper edge);
set("material position","below surface");
set("set undefined terms to","maximum");

# set orientation of hemisphere, and associated object positions
set(orientation,"s vs x,y");
set("x span",2*Radio);
set("z span",2*Radio);
set("z min",0);
set("z max",Radio);

copy;
set("name", "Semiesfera10");
move(2*Radio+separacion,0,0);

select("Semiesfera00");
copy;
set("name", "Semiesfera-10");
move(-2*Radio-separacion,0,0);

select("Semiesfera00");
copy;
set("name", "Semiesfera01");
move(0,2*Radio+separacion,0);

select("Semiesfera00");
copy;
set("name", "Semiesfera0-1");
move(0,-2*Radio-separacion,0);

select("Semiesfera00");
copy;
set("name", "Semiesfera11");
move(2*Radio+separacion,2*Radio+separacion,0);

select("Semiesfera00");
copy;
set("name", "Semiesfera-1-1");
move(-2*Radio-separacion,-2*Radio-separacion,0);

select("Semiesfera00");
copy;
set("name", "Semiesfera1-1");
move(2*Radio+separacion,-2*Radio-separacion,0);

select("Semiesfera00");
copy;
set("name", "Semiesfera-11");
move(-2*Radio-separacion,2*Radio+separacion,0);

```

```

select("Semiesfera00");
addtogroup("microestructura");
select("Semiesfera-10");
addtogroup("microestructura");
select("Semiesfera01");
addtogroup("microestructura");
select("Semiesfera10");
addtogroup("microestructura");
select("Semiesfera0-1");
addtogroup("microestructura");
select("Semiesfera-11");
addtogroup("microestructura");
select("Semiesfera11");
addtogroup("microestructura");
select("Semiesfera1-1");
addtogroup("microestructura");
select("Semiesfera-1-1");
addtogroup("microestructura");

# ----- Casa -----
if (sustrato=="C")
  addrect;
  set("name", "Paredes");
  # Geometría
  set("x span", 2*Radio);
  set("z span", 2*Radio);
  set("z", Radio);
  set("z span", 2*Radio);
  # Material
  set("material", Material);

  addpyramid;
  set("name", "Tejado");
  # Geometría
  set("x span bottom", 2*Radio);
  set("z span bottom", 2*Radio);
  set("x span top", 0);
  set("z span top", 0);
  set("z", Radio*3);
  set("z span", 2*Radio);
  # Material
  set("material", Material);

  select("Paredes");
  addtogroup("microestructura");
  select("Tejado");
  addtogroup("microestructura");

# ----- Torre -----
if (sustrato=="C")

```

```

addcircle;
set("name", "ParedesC");
# Geometría
set("x", 0);
set("z", 0);
set("radius", Radio);
set("z", Radio);
set("z span", 2*Radio);
# Material
set("material", Material);

addcustom;
set("name", "TejadoC");
set("create 3D object by", "revolution");
# Geometría
set("x", 0);
set("z", 0);
set("x span", 2*Radio);
set("z span", 2*Radio);
set("z span", 2*Radio);
set("z", Radio*3);
theta=54;
eqn = num2str(tan(theta*pi/360))+ "(x+num2str(2*Radio*(0.5)*1e6)+)";
set("equation 1", eqn); #equation of line to be revolved
set("first axis", "z");
set("rotation 1", 90);
# Material
set("material", Material);

select("ParedesC");
addtogroup("microestructura");
select("TejadoC");
addtogroup("microestructura");

# ----- Casa Rara -----
if (sustrato=="CR")
addpoly;
set("name", "ParedesR");
# Geometría
set("x", 0);
set("z", 0);
set("z", Radio);
set("z span", 2*Radio);
H1=[-Radio*0.5, -Radio*0.5*sqrt(3)];
H2=[Radio*0.5, -Radio*0.5*sqrt(3)];
H3=[Radio, 0];
H4=[Radio*0.5, Radio*0.5*sqrt(3)];
H5=[-Radio*0.5, Radio*0.5*sqrt(3)];
H6=[-Radio, 0];
set("vertices", [H1; H2; H3; H4; H5; H6]);

```


Bibliografía

- [1] *Fleischmann, M., Hendra, P. & McQuillan, A.* Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2), 163-166, **1974**. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
- [2] *Judith Langer, Dorleta Jimenez de Aberasturi, et al.* Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering, *ACS Nano* **2020** 14 (1), 28-117 DOI: 10.1021/acsnano.9b04224
- [3] Web of Science. (s. f.). Visto: 19 de septiembre de 2022, de <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/9e81deae-d4cf-479e-9469-89f65ef87e73-4fdfa991/relevance/1>
- [4] *Courchoud, T., I. (s. f.).* Biomarcadores y práctica clínica. Visto: 12 de septiembre de 2022, de https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1137-66272016000100001
- [5] *Kahraman, M., Mullen, E. R., Korkmaz, A. & Wachsmann-Hogiu, S.* Fundamentals and applications of SERS-based bioanalytical sensing. *Nanophotonics*, **2017**, 6(5), 831-852. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0174>
- [6] *Alessandri, I., & Lombardi, J. R.* Enhanced Raman Scattering with Dielectrics. *Chemical Reviews*, **2016**, 116(24), 14921-14981 <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00365>
- [7] *Shi, R., Liu, X. & Ying, Y.* Facing Challenges in Real-Life Application of Surface-Enhanced Raman Scattering: Design and Nanofabrication of Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates for Rapid Field Test of Food Contaminants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2017**, 66(26), 6525-6543. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b03075>
- [8] *Sullivan, D. M.* Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method. Wiley-IEEE Press. **2000**
- [9] *Malitson. (s. f.).* Refractive index of Fused silica (fused quartz) Visto: 23 de julio de 2022, de https://refractiveindex.info/?shelf=glass&book=fused_silica&page=Malitson
- [10] FDTD product reference manual. Ansys article. Visto: 22 de septiembre de 2022, de <https://optics.ansys.com/hc/en-us/articles/360033154434-FDTD-product-reference-manual>
- [11] Integrating Poynting Vector. Ansys article. Visto: 22 de septiembre de 2022, de <https://optics.ansys.com/hc/en-us/articles/1500007397442-Integrating-the-Poynting-Vector>

- [12] DVD surface scattering (FDTD). Ansys article. Visto: 22 de septiembre de 2022, de <https://optics.ansys.com/hc/en-us/articles/360042214034>
- [13] Surface enhanced Raman scattering. Ansys article. Visto: 22 de septiembre de 2022, de <https://optics.ansys.com/hc/en-us/articles/360042159833-Surface-enhanced-Raman-scattering>
- [14] Mie Scattering (FDTD). Ansys article. Visto: 22 de septiembre de 2022, de <https://optics.ansys.com/hc/en-us/articles/360042703433>
- [15] Scattering of PSL and Cu spherical particles on a substrate. Ansys article. Visto: 22 de septiembre de 2022, de <https://optics.ansys.com/hc/en-us/articles/360042703313>
- [16] Defect Scattering and Detection. Ansys article. Visto: 22 de septiembre de 2022, de <https://optics.ansys.com/hc/en-us/articles/360042213914>
- [17] *John Wiley & Sons. Stover, J. C.* Optical Scattering: Measurement and Analysis (Optical and Electro-Optical Engineering Series). McGraw-Hill. **1990**
- [18] *Saleh, B. E. A. & Teich, M. C.* Fundamentals of Photonics (2.a ed.). Wiley-Interscience. **2017**
- [19] *Elsevier Gezondheidszorg. Geymonat, L.* Historia de la filosofía y de la ciencia. Editorial Crítica. **1991**
- [20] *Ewen Smith, Geoffrey Dent.* Modern Raman spectroscopy : a practical approach, Jonh Wiley & Sons, **2008**.
- [21] *John R. Ferraro, Kazua Nakamoto, Chris W. Brown.* Introductory Raman spectroscopy, Academic Press, **2008**.