



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICA APLICADA

**PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
BIMETÁLICAS PLATA-ORO AUTOENSAMBLADAS
MEDIANTE EVAPORACIÓN TÉRMICA SOBRE
LÍQUIDOS IÓNICOS PARA APLICACIONES
PLASMÓNICAS**

T E S I S

PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE:

Doctor en Ciencias Física Aplicada

PRESENTA:

M.C. Rafael Villamil Carreon

DIRECTOR DE TESIS

Dr. José Juan Gervacio Arciniega

CODIRECTOR DE TESIS

Dr. Siva Kumar Krishnan

No. De CV: 890817

Agosto 2025

Agradecimientos

En lo personal, quiero agradecer profundamente a mi familia por su amor incondicional, comprensión y apoyo constante. A mis padres, por enseñarme el valor del esfuerzo y la perseverancia, a mi pareja, a mi hijo, por su compañía, paciencia y motivación constante en los momentos más difíciles.

A lo largo de este camino doctoral he recibido el apoyo y la guía de muchas personas, sin las cuales este proyecto no habría sido posible.

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis asesores de tesis, el Dr. José Juan Gervacio Arciniega y el Dr. Siva Kumar Krishnan, por su constante orientación, paciencia, y por compartir generosamente su conocimiento y experiencia. Su compromiso académico y humano ha sido una fuente de inspiración y un pilar fundamental en la culminación de esta investigación.

Agradezco sinceramente a los miembros del comité tutorial y del jurado por sus valiosas observaciones, sugerencias y tiempo dedicado a la revisión de este trabajo. Gracias al Dr. Miller Toledo Solano, al Dr. Salvador Carmona Téllez, al Dr. Javier Alonso López Medina, a la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa, al Dr. Luis Javier Martínez Morales, al Dr. Ricardo Agustín Serrano. A los colaboradores, al Dr. Orlando Cortázar Martínez, a la Dra. Ana G. Rodríguez Hernández, a la Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez.

Agradezco también a la FCFM-BUAP por brindarme los recursos y el espacio para desarrollar esta tesis, y al SECIHTI, por el apoyo económico recibido durante estos años (CVU:890817).

Finalmente, a todas las personas que, de una u otra manera, han formado parte de este proceso, mi más sincero agradecimiento.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
1. Introducción.....	1
Objetivos.....	3
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos.....	3
2. Marco teórico.....	4
2.1. Nanopartículas bimetálicas: plata-oro.....	4
2.2. Principio del efecto Raman y SERS.....	7
2.3. Factor de mejora SERS.....	9
2.4. Sustratos SERS: tipos y propiedades.....	12
2.5. El método FDTD para aplicaciones en SERS.....	14
2.6. Propiedades de los Disolventes Eutécticos Profundos (DES).....	18
2.7. DES en nanotecnología.....	22
2.8. Técnicas de deposición para la síntesis de nanopartículas en medios líquidos.....	24
2.9. Detección de contaminantes ambientales mediante sustrato SERS.....	27
2.10. Espectroscopia SERS como herramienta emergente para la identificación de micro/nanoplásticos.....	29
2.11. Técnicas de caracterización.....	31
2.11.1. Microscopia electrónica de barrido.....	31
2.11.2. Microscopia de fuerza atómica.....	33
2.11.3. Espectroscopia Ultravioleta-Visibles.....	35
2.11.4. Difracción de rayos X.....	37
2.11.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	39
2.11.6. Espectroscopia Raman.....	42
3. Metodología experimental y caracterización de sustratos SERS.....	44
3.1. Materiales y reactivos.....	44
3.2. Síntesis de DES.....	45
3.3. Preparación de nanoplásticos (PET y PMMA).....	45
3.4. Parámetros experimentales de depósito por evaporación térmica: corriente, presión y material.....	46
3.5. Síntesis de nanopartículas bimetálicas por evaporación térmica.....	47
3.6. Preparación de muestras para análisis SERS.....	50
3.7. Control de sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad de los sustratos.....	50
3.8. Evaluación de la detección de contaminantes.....	51
3.9. Simulación FDTD.....	51

4. Resultados y discusión	54
4.1. Película de Ag nanoporosa	54
4.1.1. Caracterización morfológica.....	54
4.1.2. Simulación FDTD	57
4.1.3. Propiedades ópticas	59
4.2. Película dendrítica tridimensionales de Au	60
4.2.1. Caracterización morfológica.....	60
4.2.2 Simulación FDTD	62
4.2.3. Propiedades ópticas	64
4.3. Sustratos bimetalicos Ag-Au	66
4.3.1. Caracterización morfológica.....	66
4.3.2 Simulación FDTD	70
4.3.3. Propiedades ópticas	72
4.4. SERS	76
4.4.1. Película de Ag nanoporosa	76
4.4.2. Película dendrítica tridimensionales de Au	80
4.4.3. Sustratos bimetalicos Ag-Au	84
4.5. Sustratos SERS flexibles	89
4.5.1. Caracterización morfológica.....	89
4.5.2. Propiedades mecánicas.....	90
4.5.3. Rendimiento SERS de los sustratos flexibles dendríticos 3D Au/ITO y Ag-Au/ITO	93
5. Aplicaciones de sustratos SERS	96
5.1. Detección de nanoplásticos mediante sustratos SERS nanoporosos	96
5.2. Detección de iones de metales pesados	98
5.3. Detección de fármacos	100
6. Conclusiones	102
Referencias.....	103
Publicaciones	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1 a) Esquema de resonancia de plasmon de superficie localizada (LSPR) de nanopartículas plasmónicas, b) distribución espacial de campo cercano y bandas LSPR de nanopartículas con formas simples, c) esquema de los métodos de síntesis de nanopartículas Top-Down y Botton-Up. Imágenes adaptadas de [26], [30] y [36].....	5
Figura 2.2.1 a) Niveles de energía de dispersión Raman y Rayleigh, b) Dispersión Raman y Rayleigh, esquema del mecanismo de mejora c) química y d) electromagnética, imágenes adaptadas de [38, 39].....	8
Figura 2.5.1. a) Una celda Yee cartesiana estándar, b) relación geométrica entre los campos E y H en la celda: campo eléctrico E en los centros de las aristas y campo magnético H en los centros de las caras, c) La malla cúbica FDTD tiene celdas cúbicas y nodos de vértice. Una red espacial tridimensional consta de una multiplicidad de dichas celdas Yee. Imagen adaptada de [58]	15
Figura 2.6.1 a) Punto de fusión en función de la composición para disolvente eutéctico profundo, b) Perspectiva esquemática en bulto e interfacial de disolventes eutécticos profundos imágenes adaptadas de [62] y [63].....	18
Figura 2.6.2 Muestra representativa de constituyentes comunes de DES tipo III. Esta lista está lejos de ser exhaustiva, ya que cualquier especie suficientemente voluminosa y cargada que pueda actuar como aceptor/donador de enlaces de hidrógeno, o como ácidos/bases de Bronsted-Lowry, son candidatos potenciales válidos para constituyentes de DES, según el conocimiento actual del campo, imagen adaptada de [69].....	21
Figura 2.7.1 Síntesis, aplicaciones y principales propiedades del DES frente a los solventes convencionales. Imagen adaptada de [77] y [81].	23
Figura 2.8.1 Ilustración esquemática, a) deposición por sputtering en un medio líquido, b) configuración de PVD en películas de líquidos iónicos, c) evaporación térmica de Au sobre la superficie de un líquido, d) electrodeposición en DES para la síntesis de materiales, imágenes adaptadas de [81], [84], [88] y [90], respectivamente.....	25
Figura 2.10.1 El proceso de preparación del sustrato SERS y su uso para analizar muestras reales contaminadas con micro/nanoplásticos, imagen adaptada de [119].....	30
Figura 2.11.1.1 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	32
Figura 2.11.2.1. Esquema de configuración AFM para el escaneo de muestras.	33
Figura 2.11.3.1 Esquema de un espectrómetro UV-Vis.	35
Figura 2.11.4.1. a) Esquema de la ley de Bragg, b) esquema de un difractor de rayos X	37
Figura 2.11.5.1 Diagrama esquemático de un instrumento XPS.	40
Figura 2.11.6.1. Esquema de un microscopio Raman confocal.....	43
Figura 3.2.1. DES de cloruro de colina y urea (relación molar, ChCl-U, 1:2).....	45
Figura 3.4.1. Equipo utilizado para el proceso de evaporación térmica en vacío.....	47
Figura 3.5.1. Proceso de síntesis de nanopartículas bimetalicas por evaporación térmica en alto vacío sobre la superficie de DES (ChCl-U, 1:2).....	48
Figura 3.5.2. Proceso de remoción de DES y transferencia de nanopartículas metálicas a diferentes tipos de sustratos.....	49
Figura 3.6.1. Esquema de medición SERS.	50
Figura 3.9.1 a) esquema de configuración para simulación FDTD de nanopartículas, b) espectros de absorción teóricos calculados para una nanopartícula esférica de 50 nm con diferentes concentraciones de oro-plata, c) esquema de simulación para este estudio.....	53

Figura 4.1.1.1 Imágenes SEM de películas de nanopartículas de Ag obtenidas por evaporación térmica sobre DES (ChCl: U, relación molar 1:2) con diferentes presiones con ((a-I) 2 amperios, (a-II) 4 amperios, (a-III) 8 amperios, (a-IV) 12 amperios), P2 ((b-I) 2 amperios, (b-II) 4 amperios, (b-III) 8 amperios, (b-IV) 12 amperios), P3 ((c-I) 2 amperios, (c-II) 4 amperios, (c-III) 8 amperios, (c-IV) 12 amperios).	55
Figura 4.1.1.2 Imágenes SEM de películas de nanopartículas de Ag obtenidas por evaporación térmica sobre DES (ChCl/urea, relación molar 1:2) con diferentes presiones de deposición con corriente constante (4 A). (a, e) P1 = 1×10^{-2} mbar, (b, f) P2 = 1×10^{-3} mbar (c, g) P3 = 1×10^{-4} mbar, y (d, h) P4 = 0.2×10^{-4} mbar, respectivamente.	56
Figura 4.1.1.3 a-d) Imágenes topográficas AFM, e-h) perfil de línea correspondiente e i-l) histograma de distribución del tamaño de poro de las películas de nanopartículas de Ag obtenidas a diferentes presiones (muestras Ag-P1, Ag-P2, Ag-P3 y Ag-P4, respectivamente).	57
Figura 4.1.2.1. Simulaciones FDTD del campo electromagnético generado en sustratos de nanopartículas de plata depositadas sobre disolventes eutécticos profundos (DES) bajo distintas presiones de evaporación térmica: a) Ag-P1, b) Ag-P2, c) Ag-P3, y d) Ag-P4.	58
Figura 4.1.3.1 a) Espectros de absorción UV-vis de películas de nanopartículas de Ag obtenidas a diferentes presiones. b) Patrón de DRX de películas de nanopartículas de Ag-P4.	59
Figura 4.2.1.1 a-h) Imágenes típicas de FE-SEM de bajo y alto aumento de películas de NP de Au autoensambladas obtenidas a diferentes presiones de deposición. a, b) Ag-P1, c, d) Ag-P2, e, f) Ag-P3 y g, h) Ag-P4, respectivamente.	61
Figura 4.2.1.2 a-d) Imágenes topográficas AFM, (e-h) perfil de línea correspondiente e (i-l) imagen 3D (muestras Au-P1, Au-P2, Au-P3 y Au-P4, respectivamente).	62
Figura 4.2.2.1. Simulaciones FDTD del campo electromagnético generado en sustratos de nanopartículas de oro depositadas sobre disolventes eutécticos profundos (DES) bajo distintas presiones de evaporación térmica: a) Au-P1, b) Au-P2, c) Au-P3, y d) Au-P4.	63
Figura 4.2.3.1 Espectros UV-Vis de Au con diferentes presiones	65
Figura 4.3.1.1 Imágenes SEM de bajo y alto aumento de películas de nanopartículas de Ag-Au autoensambladas con diferentes proporciones Ag/Au (% en peso). a, b) 4:1, c, d) 2:1, e, f) 1:1, g, h) 1:2 y i, j) 1:4, respectivamente.	67
Figura 4.3.1.2 Imágenes representativas de FE-SEM de bajo y alto aumento de películas de nanopartículas de Ag-Au autoensambladas bajo evaporación térmica a diferentes presiones a, b) P1, c, d) P2, e, f) P3 y g, h) P4 mbar, respectivamente.	68
Figura 4.3.1.2 a-d) Imágenes topográficas AFM y (e-h) imagen 3D (muestras Ag-Au,1:2-P1, P2, P3 y P4, respectivamente).	69
Figura 4.3.2.1. Simulaciones FDTD del campo electromagnético generado en sustratos de nanopartículas de oro depositadas sobre disolventes eutécticos profundos (DES) bajo distintas presiones de evaporación térmica: a) Au-P1, b) Au-P2, c) Au-P3, y d) Au-P4.	71
Figura 4.3.3.1 a) Espectros de absorción UV-Vis de películas de nanopartículas de Ag-Au, 1:2 obtenidas a diferentes presiones, b) Espectros de absorción UV-Vis de películas de Ag-Au-P4 con diferentes composiciones de Ag/Au.	73
Figura 4.3.3.2 a) Patrón de difracción de rayos X (XRD) de las películas de nanopartículas de Ag-Au, obtenido a P4. Para fines comparativos, se incluyó el patrón de XRD de la película de nanopartículas de Ag sin tratar (verde), b, c) Espectros XPS de alta resolución de los niveles centrales de Ag 3d y Au 4f.	74
Figura 4.3.3.3 a) Imagen SEM del área analizada de la muestra Ag-Au, 1:2-P4, b-c) Mapeo elemental mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS).	75
Figura 4.4.1.1 Comparación de los espectros SERS de películas de Ag porosa preparadas bajo diferentes presiones y diferentes corrientes. a) Ag-P1, b) Ag-P2, c) Ag-P3, d)	

Comparación de los factores de mejora (EF) de los sustratos SERS obtenidos bajo diferentes presiones utilizando diferentes corrientes de deposición.....	76
Figura 4.4.1.2 a, b) Comparación de los resultados de SERS de muestras de Ag porosa preparadas bajo diferentes presiones con 4 A. c, d) Comparación de los factores de mejora para diferentes presiones utilizando 4 A.....	77
Figura 4.4.1.3 a) Espectro SERS de las moléculas de CV de prueba sobre un sustrato de película nanoporosa de Ag con concentraciones variables de CV entre 10^{-6} y 10^{-12} M. b) Calibración lineal correspondiente al pico Raman en 1620 cm^{-1} frente a las concentraciones de CV. c) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) registrados en 10 puntos seleccionados aleatoriamente sobre el sustrato nanoporoso de Ag NP. d) Distribución de la intensidad del pico a 1620 cm^{-1} para 10 puntos diferentes. e) Espectros Raman registrados para CV (10^{-6} M) durante un período de 12 días. (f) Cambios correspondientes de la intensidad de la señal Raman de CV a 1620 cm^{-1}	79
Figura 4.4.2.1 a-f) Rendimiento SERS de películas de NP de Au obtenidas a diferentes presiones (P1, P2, P3 y P4).....	81
Figura 4.4.2.2 Caracterización de la sensibilidad SERS mediante sustratos de películas de Au-3D. a-c) Espectros SERS dependientes de la concentración de moléculas a) CV, b) R6G, c) DNTB. d-f) Gráfica de calibración que muestra la intensidad máxima a 1620 cm^{-1} (CV), 1510 cm^{-1} (R6G) y DNTB (1333 cm^{-1}) en función de las concentraciones.....	82
Figura 4.4.2.3 a-c) Espectros SERS obtenidos de a) CV, b) R6G y c) DTNB en 50 puntos diferentes en el sustrato dendrítico Au-3D. d-e) Desviación estándar relativa (RSD) de 50 espectros Raman medidos en un sustrato de película de Au poroso.	83
Figura 4.4.2.4 a) Espectros Raman registrados para CV (10^{-6} M) durante un período de 10 días. b) Cambios correspondientes de la intensidad de la señal Raman de CV a 1620 cm^{-1}	84
Figura 4.4.3.1 a) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) registrados utilizando sustratos de películas de NP de Ag-Au obtenidos a diversas presiones sobre DES, b) diferentes relaciones Ag/Au, c) diferentes sustratos, d, f) intensidades Raman correspondientes en tres posiciones del pico característico de CV. g, h) Espectros SERS de CV con diferentes concentraciones sobre el sustrato de película de NP de Ag-Au. 1:2, P4. i) Curva de calibración lineal entre la intensidad de pico SERS a 1620 cm^{-1} frente a la concentración de CV.....	85
Figura 4.4.3.2 Espectros SERS típicos de rodamina 6G (R6G) sobre sustratos SERS de Ag-Au. a) Espectros SERS de R6G sobre Ag-Au sobre sustrato de vidrio, obtenidos a diferentes presiones de evaporación térmica; b) Intensidades de pico SERS correspondientes a 1312 , 1365 y 1510 cm^{-1} , respectivamente. c) Espectros SERS de R6G sobre películas de nanopartículas de Ag-Au, obtenidos a diferentes relaciones Ag/Au; y d) Intensidades de pico correspondientes a 1312 , 1365 y 1510 cm^{-1} , respectivamente.	86
Figura 4.4.3.3 a) Comparación de los valores de los factores de mejora SERS para diferentes sustratos. b) Películas de NPs de Ag-Au obtenidas variando la relación Ag/Au, c) Sustratos de película de NPs de Ag-Au obtenidos variando la presión de deposición.....	87
Figura 4.4.3.4 a) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) en 25 puntos diferentes en el mismo sustrato de Ag-Au,1:2-P4, b) intensidades de señal correspondientes del pico característico a 1620 cm^{-1} frente al número de puntos, c) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) recolectados cada 2 días durante un período de 10 días. d) Variación de la intensidad máxima de SERS a 1620 cm^{-1} en función del tiempo de almacenamiento (días).....	88
Figura 4.5.1.1 a) Esquema de transferencia de nanopartículas dendríticas a un sustrato flexible de ITO, resultados de la transferencia de nanopartículas dendríticas, imágenes fotográficas b) Au-P4, c) Ag-Au, 1:2-P4, imágenes representativas de FE-SEM d) Au-P4, e) Ag, 1:2-4P4, imágenes AFM f) Au-P4, g) Ag-Au, 1:2-P4.....	90
Figura 4.5.2.1 Propiedades mecánicas del sustrato SERS poroso Au/ITO: a, d) Espectros SERS. b, e) Variación correspondiente de la intensidad máxima SERS de CV a 1620 cm^{-1} en diferentes ciclos de flexión y torsión. c, f) Imágenes SEM correspondientes obtenidas después de 1000 ciclos de flexión y torsión.....	92

Figura 4.5.2.2 Propiedades mecánicas del sustrato SERS poroso Ag-Au/ITO: a, d) Espectros SERS. b, e) Variación correspondiente de la intensidad máxima SERS de CV a 1620 cm ⁻¹ en diferentes ciclos de flexión y torsión. c, f) Imágenes SEM correspondientes obtenidas después de 1000 ciclos de flexión y torsión.....	92
Figura 4.5.3.1 Rendimiento SERS de los sustratos Au/ITO. a, b) Espectros SERS de CV con concentración variada de CV y gráfico lineal correspondiente. c) Espectros SERS de CV (10 ⁻⁶ M) recogidos de 20 puntos aleatorios en el sustrato poroso de Au/ITO. d) Variación de la intensidad SERS en la posición máxima de CV a 1620 cm ⁻¹ en función de 20 puntos diferentes. e) Mapeo SERS de CV (10 ⁻⁶ M) y f) Cambios de intensidad SERS obtenidos a 1620 cm ⁻¹ a partir del mapeo SERS.	94
Figura 4.5.3.2 Rendimiento SERS del sustrato Ag-Au/ITO. a, b) Espectros SERS de CV con concentración variada de CV y gráfico lineal correspondiente. c) Espectros SERS de CV (10 ⁻⁶ M) recogidos de 20 puntos aleatorios en los sustratos porosos de Ag-Au/ITO. d) Variación de la intensidad SERS en la posición máxima de CV a 1620 cm ⁻¹ en función de 20 puntos diferentes. e) Mapeo SERS de CV (10 ⁻⁶ M) y f) Cambios de intensidad SERS calculados a 1620 cm ⁻¹ a partir del mapeo SERS.....	95
Figura 5.1.1 a) Imagen FE-SEM de nanoesferas de PS (tamaño de 100 nm) sobre el sustrato de película nanoporosa de Ag, b) Imagen de nanoesferas de PMMA (tamaño de 400 nm) utilizando sustrato 3D dendrítico de Au. c) Imagen topológica AFM de nanoesferas de PET (50-300 nm) sobre sustrato Ag-Au, 1:2, d-f) espectros SERS correspondientes de nanoplásticos variando la concentración, g-i) graficas de calibración lineal de concentración de nanoplásticos.....	98
Figura 4.8.1 Rendimiento de detección SERS del sustrato de Au 3D para la detección de iones de metales pesados: a, b) espectros SERS de CV-Au con diferentes concentraciones de As ³⁺ y Hg ²⁺ y c, d) gráficos de calibración lineal correspondientes.	99
Figura 5.3.1 Rendimiento de detección SERS del sustrato de Au 3D para la detección de doxorrubicina, a) Espectros SERS de DOX con diferentes concentraciones. b) Gráfica de calibración lineal entre la intensidad máxima a 1233 cm ⁻¹ y la concentración de DOX.	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.7.1. Sustratos SERS diseñados para aplicaciones específicas.	28
Tabla 3.1.1 Materiales y reactivos.....	44
Tabla 3.5.1 Parámetros utilizados en la síntesis de nanopartículas metálicas (Ag, Au, Ag-Au)	49

RESUMEN

El diseño de sustratos para espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS) a partir de nanopartículas monometálicas y bimetálicas de metales nobles como plata y oro representa una estrategia prometedora para mejorar significativamente la sensibilidad y selectividad en la detección de contaminantes medioambientales. Estos sustratos plasmónicos ofrecen una sinergia única: no solo potencian la amplificación del campo electromagnético clave para una señal Raman más intensa, sino que también permiten un mayor control sobre la funcionalización superficial, aspecto fundamental para una detección específica y eficiente de diversas moléculas. La flexibilidad en su diseño, que abarca desde la elección del soporte (rígido, flexible, líquido o híbrido), hasta el tamaño, forma y proporción de metales en las nanopartículas, permite la optimización del rendimiento SERS para múltiples aplicaciones, incluidas la biomedicina, la nanotecnología verde, la seguridad alimentaria y la detección ambiental. No obstante, persisten desafíos clave relacionados con la sensibilidad, la reproducibilidad y la escalabilidad de fabricación.

En este trabajo se desarrollaron nuevos sustratos multifuncionales SERS mediante la deposición de películas nanoestructuradas de plata (Ag), oro (Au) y combinaciones plata-oro (Ag–Au) sobre distintos tipos de soportes, utilizando como medio de crecimiento superficies de disolventes eutécticos profundos (DES) a través de evaporación térmica en condiciones de alto vacío. Esta metodología permite controlar parámetros clave como presión de deposición, material y corriente aplicada, lo que repercute directamente en la morfología final del nanomaterial. Para caracterizar la morfología, composición y propiedades ópticas de los sustratos, se emplearon técnicas avanzadas como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopía Raman. Adicionalmente, se realizaron simulaciones FDTD para evaluar teóricamente los factores de mejora del campo electromagnético, validando la generación de puntos calientes en las películas nanoporosas.

Los sustratos obtenidos muestran un excelente rendimiento SERS, con límites de detección (LOD) tan bajos como $\sim 10^{-15}$ M para moléculas de prueba como cristal violeta (CV), rodamina 6G (R6G) y ácido 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzoico) (DTNB), iones de metales pesados y fármacos. Además, se logró una detección efectiva de micro/nanoplásticos como tereftalato de polietileno (PET, 50–200 nm), polimetilmetacrilato (PMMA, 400 nm) y poliestireno (PS, 100 nm) en concentraciones ultrabajas con límites de detección (LOD) inferiores a 10^{-6} g/mL, lo que evidencia su potencial en detección ambiental.

En conjunto, esta metodología de síntesis demuestra ser económica, reproducible y adaptable a diferentes combinaciones de materiales y DES, lo que abre nuevas vías para el desarrollo de sustratos SERS altamente sensibles y versátiles, orientados a aplicaciones reales en monitoreo ambiental y otras áreas estratégicas.

1. Introducción

La versatilidad y el inmenso potencial de las nanopartículas y nanoestructuras han hecho de estos materiales componentes esenciales en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. La manipulación de materiales a escala nanométrica es una de las áreas más prometedoras dentro de la nanociencia y la nanotecnología [1]. En la actualidad, se han desarrollado numerosos métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas, cada uno con sus propias ventajas y limitaciones, siendo los desafíos más comunes el costo, la escalabilidad, y el control sobre el tamaño y distribución de las partículas [2]. Los métodos de síntesis incluyen enfoques mecánicos, físicos, químicos y biológicos avanzados. Entre los más destacados están la molienda [3] y aleación mecánica [4], la deposición física [5] y química en fase vapor [6], la síntesis por ablación láser [7], y técnicas más modernas como los procesos sol-gel [8], electroquímicos [9], hidrotermales [10], solvotermales [11], y métodos asistidos por microondas [12] y ultrasonido [13]. La elección del método adecuado, junto con el control preciso de las condiciones de reacción, es crucial para obtener nanomateriales con las propiedades óptimas adecuadas para aplicaciones específicas.

Dependiendo del método de síntesis empleado, las nanopartículas pueden presentar características fisicoquímicas, estructurales y morfológicas únicas [14]. En años recientes, los nanomateriales han demostrado ser clave en aplicaciones relacionadas con la salud, el saneamiento del agua y la sostenibilidad de los recursos. Un ejemplo notable es el uso de nanoestructuras metálicas en la extracción y detección de contaminantes, electrónica, terapia génica, y sistemas de liberación de fármacos, aprovechando sus características como gran área superficie y reactividad química [15]. Si bien las nanoestructuras monometálicas han sido ampliamente investigadas, el diseño de nanoestructuras bimetálicas ha ganado atención debido a la posibilidad de combinar propiedades únicas de diferentes metales. La combinación de oro y plata es especialmente relevante para estudios de resonancia plasmónica superficial, gracias a su compatibilidad estructural y su capacidad para exhibir propiedades ópticas singulares que abren camino a aplicaciones en espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS), detección biomolecular, nanofotónica y celdas solares [16].

La síntesis de nanopartículas ha evolucionado hacia enfoques más sostenibles, evitando el uso de reactivos peligrosos y reduciendo el consumo energético. En este contexto, la nanotecnología verde ha surgido como una alternativa que favorece la eficiencia energética, la reducción de desechos y emisiones, y el uso de materias primas renovables. Estas innovaciones son clave para mitigar los impactos ambientales negativos de los procesos tradicionales de síntesis [17,18]. En la última década, los disolventes eutécticos profundos (DES) han ganado popularidad en la nanotecnología. Estos solventes no solo actúan como agentes redox y estabilizadores, sino que también juegan un papel en la nucleación y el crecimiento de nanopartículas. Su capacidad para controlar la forma y el tamaño de las nanopartículas, junto con sus propiedades biodegradables y no tóxicas, los convierte en una opción prometedora para la síntesis de

nanomateriales más sostenibles. Los DES ofrecen ventajas como facilidad de preparación, bajo costo y ausencia de subproductos, lo que los hace altamente competitivos frente a métodos convencionales [19,20]. A diferencia de los solventes tradicionales, los DES se pueden utilizar para generar nanopartículas metálicas mediante varias rutas físicas y químicas y estabilizarlas en ausencia de otro aditivo, inhibiendo la aglomeración. Estos líquidos son la combinación controlada de dos o más sales orgánicas, generalmente forman mezclas líquidas a temperatura ambiente. Son térmica y electroquímicamente estables, presentan baja presión de vapor y alta viscosidad, son no volátiles y son eléctricamente conductores [21]. Los mecanismos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas en estos medios líquidos dependen en gran medida de la composición del DES, la elección de los componentes influye en la producción de un material con el potencial reductor deseado y la presencia de grupos y compuestos seleccionados en el sistema DES permite el crecimiento preferencial de los nanomateriales [22]. Presentan un alto grado de autoorganización, lo que permite la generación de nanopartículas metálicas de tamaño controlado mediante técnicas de deposición física de vapor (PVD) [23]

La deposición por evaporación térmica es un tipo de PVD. Es una tecnología común de fabricación de películas delgadas en la que los materiales se vaporizan por calentamiento resistivo en una cámara de vacío en átomos gaseosos que se depositan en la superficie de sustratos y forman películas delgadas. Debido al modo de crecimiento los átomos de plata (Ag), oro (Au) u otro material se pueden depositar sobre sustratos amorfos, flexibles o líquidos [24].

En este estudio, presentamos una estrategia sintética simple, eficiente y de bajo costo que integra exitosamente el uso de DES con un proceso de evaporación térmica al vacío para la preparación de películas nanoporosas de nanopartículas bimetálicas y monometálicas como sustratos SERS reproducibles. La técnica de evaporación térmica al vacío, aplicada sobre líquidos iónicos ecológicos basados en DES, permite un autoensamblaje controlado de las nanopartículas metálicas.

Mediante la optimización cuidadosa de los parámetros experimentales como la presión de deposición y la proporción de materiales evaporados, logramos desarrollar estructuras de autoensamblaje uniformes que se presentan como películas de nanopartículas altamente ordenadas. Estas películas exhiben una notable capacidad para ajustar tanto los tamaños individuales de las nanopartículas como las separaciones entre ellas, lo que es crucial para maximizar la amplificación del efecto SERS. Este control preciso de la morfología y la distribución espacial de las nanopartículas permite adaptar las propiedades ópticas del sustrato según las necesidades específicas de la aplicación.

Finalmente, demostramos que el sustrato SERS desarrollado posee una sensibilidad excepcional en la identificación de diferentes moléculas de prueba, siendo capaz de detectar trazas mínimas de partículas nanoplasticas como tereftalato de polietileno (PET,50-200nm), polimetilmetacrilato (PMMA,400 nm) y poliestireno (PS, 100nm), iones de metales pesados y fármacos. La capacidad para identificar estas partículas a niveles extremadamente bajos resalta la viabilidad del sustrato para aplicaciones de detección

ambiental y análisis de contaminación, marcando un avance significativo en el uso de SERS para la identificación de contaminantes en matrices complejas.

Objetivos

Objetivo general

Desarrollar y optimizar sustratos SERS multifuncionales mediante la síntesis de películas nanoestructuradas de metales nobles plata (Ag), oro (Au) y plata-oro (Ag–Au) depositadas por evaporación térmica sobre superficies de disolventes eutécticos profundos (DES), con el fin de mejorar la sensibilidad, reproducibilidad y versatilidad en la detección ultrasensible de nanoplásticos, iones de metales pesados y fármacos.

Objetivos específicos

- Diseñar un método de síntesis controlado de películas metálicas nanoporosas a partir de la evaporación térmica en alto vacío sobre superficies de DES, evaluando parámetros como presión, corriente aplicada, tipo de metal y proporción Ag–Au.
- Caracterizar morfológica, estructural y ópticamente los sustratos obtenidos mediante técnicas como SEM, AFM, UV-Vis, XRD, XPS y espectroscopía Raman, para establecer relaciones entre la morfología de los nanomateriales y su rendimiento SERS.
- Evaluar la capacidad de amplificación SERS de los sustratos sintetizados, utilizando sondas moleculares estándar (CV, R6G, DTNB) para determinar límites de detección (LOD), factores de mejora (EF), estabilidad y reproducibilidad.
- Aplicar los sustratos desarrollados en la detección específica y ultrasensible de contaminantes emergentes, como micro y nanoplásticos (PET, PS, PMMA), fármacos doxorubicina (DOX) e iones metálicos (Hg^{2+} , As^{3+}), en condiciones de laboratorio.
- Validar mediante simulaciones teóricas (FDTD) la formación de puntos calientes y los mecanismos de amplificación del campo electromagnético en las estructuras dendríticas sintetizadas.
- Comparar el desempeño de sustratos individuales (Ag, Au) frente a bimetálicos (Ag–Au) para determinar la sinergia estructural y funcional que optimice la sensibilidad, estabilidad y selectividad en detección SERS.

2. Marco teórico

2.1. Nanopartículas bimetálicas: plata-oro

El sistema bimetalico plata-oro (Ag-Au) es uno de los más ampliamente estudiados debido a las propiedades complementarias de sus componentes. Las nanopartículas de plata (Ag) presentan una resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR) más intensa, mientras que las nanopartículas de oro (Au) destacan por su mayor estabilidad a largo plazo y su excelente biocompatibilidad [25,26]. Al combinar estos dos metales en forma de nanopartículas bimetálicas se logran integrar las ventajas de ambos materiales dando lugar a propiedades químicas y físicas mejoradas, lo que resulta en un interés práctico significativo [27]. A escala nanométrica, los materiales bimetalicos modifican sus propiedades principalmente a través de efectos geométricos, la manera en que los metales se mezclan dentro de las nanopartículas bimetálicas es una característica clave que influye directamente en sus propiedades ópticas, químicas y mecánicas. Estas nanopartículas han desempeñado un papel esencial en el ajuste de la banda plasmónica de superficie, mejorando la estabilidad, la dispersión de nanopartículas y regulando las propiedades ópticas [28].

Las propiedades ópticas de los metales nobles están fundamentadas en el fenómeno LSPR. Este fenómeno surge de la excitación colectiva de electrones en la banda de conducción de los metales, inducida por un campo electromagnético (Figura 2.1a). Como resultado, se produce una oscilación coherente de los electrones que genera una intensa banda de absorción en una región específica del espectro electromagnético, dependiendo del tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas [29,30]. Los plasmones superficiales proporcionan una herramienta poderosa para confinar la luz en las interfaces metal-dieléctrico. Este confinamiento puede generar campos electromagnéticos locales intensos, ampliando significativamente las señales asociadas a técnicas ópticas analíticas como la dispersión Raman. Además, los plasmones permiten manipular señales fotónicas a escala nanométrica, favoreciendo la integración de la tecnología óptica con sistemas electrónicos. Esto abre la puerta a una amplia gama de aplicaciones tecnológicas avanzadas [31].

En general, el comportamiento electromagnético de las nanopartículas plasmónicas definidas por formas simples como por ejemplo esferas, cubos, octaedros, etc. (Figura 2.1.b), se entiende bien y proporciona una base para comprender las propiedades plasmónicas de las nanopartículas ramificadas. La introducción de complejidad en las nanopartículas por ejemplo estructuras ramificadas, estrellas, puntas, etc., permite acceder a propiedades optoelectrónicas nuevas e interesantes [32].

El control preciso del tamaño, forma, arquitectura y composición de los metales en las nanopartículas desempeña un papel fundamental en la optimización de sus propiedades. Al combinar distintos componentes y morfologías, es posible modificar de manera efectiva su comportamiento físico,

eléctrico y químico. Este control preciso de la morfología y la distribución espacial de las nanopartículas permite adaptar las propiedades ópticas del sustrato según las necesidades específicas de la aplicación.

Con el fin de comprender y predecir el comportamiento óptico de estas estructuras a nivel nanométrico, se emplean simulaciones numéricas mediante el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD). Esta técnica permite modelar la interacción de la luz con las nanoestructuras metálicas, visualizando la distribución espacial de los campos electromagnéticos y la formación de puntos calientes (hot spots), que son esenciales para el efecto SERS. Las simulaciones FDTD complementan los experimentos al proporcionar información sobre los factores de mejora teóricos y las condiciones óptimas de diseño [33].

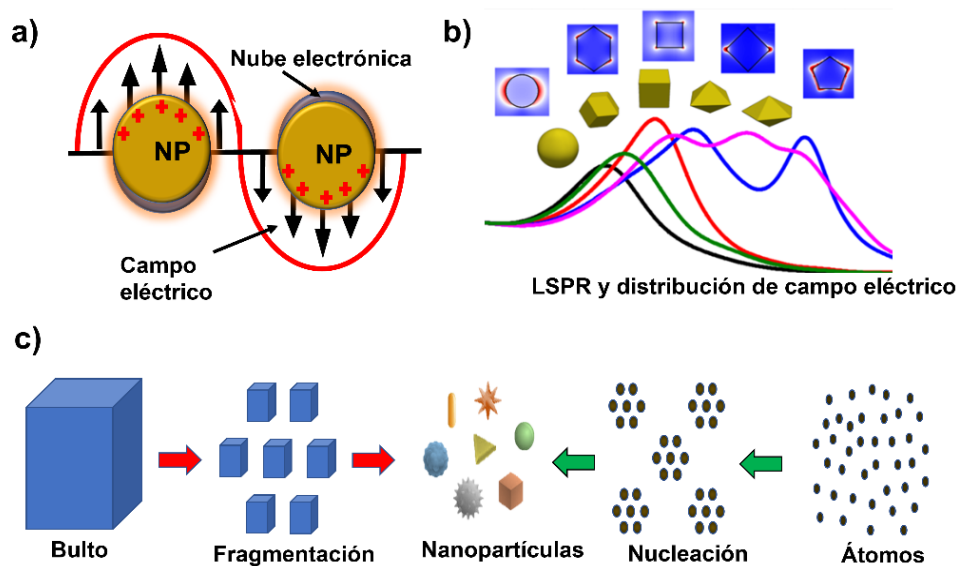


Figura 2.1.1 a) Esquema de resonancia de plasmon de superficie localizada (LSPR) de nanopartículas plasmónicas, b) distribución espacial de campo cercano y bandas LSPR de nanopartículas con formas simples, c) esquema de los métodos de síntesis de nanopartículas Top-Down y Botton-Up. Imágenes adaptadas de [26], [30] y [36]

Para el desarrollo de propiedades específicas, se han establecido diversas rutas de síntesis, tanto químicas como físicas, que permiten la fabricación de nanomateriales con características ajustables. Los métodos de síntesis de nanomateriales se pueden clasificar en dos enfoques principales: ascendente (Bottom-Up) y descendente (Top-Down) (Figura 2.1.1c). En el enfoque ascendente, estructuras de dimensiones atómicas o moleculares se ensamblan espontáneamente o mediante una fuerza externa aplicada, formando sistemas más grandes y organizados. En contraste, el enfoque descendente consiste en

partir de un material de mayor tamaño y reducirlo progresivamente mediante técnicas especializadas para obtener estructuras a escala nanométrica [34,35].

Entre los métodos más utilizados en la síntesis de nanomateriales se encuentran técnicas descendentes, como el molino de bolas, evaporación térmica, ablación láser, pulverización catódica y litografía, así como estrategias ascendentes, como la deposición química de vapor, síntesis hidrotermal, coprecipitación y el método sol-gel. Cada uno de estos métodos presenta ventajas y limitaciones, por lo que su selección depende de diversos factores, como la naturaleza de los materiales de partida, la infraestructura disponible, la aplicación prevista y consideraciones ambientales y económicas.

Para elegir el método de síntesis más adecuado, es fundamental comprender en profundidad la mecánica de cada proceso. Con un conocimiento más avanzado y el continuo desarrollo de la nanotecnología, será posible enfrentar los desafíos científicos y tecnológicos del futuro, proporcionando soluciones innovadoras a las necesidades de la sociedad moderna [36].

2.2. Principio del efecto Raman y SERS

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis químico no destructivo que proporciona información detallada sobre la estructura química, la fase, la cristalinidad y las interacciones moleculares de un material. Su principio se basa en la interacción de la luz con los enlaces químicos presentes en una sustancia [37].

Este fenómeno fue descrito por primera vez en 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman y KS Krishnan. La dispersión Raman es un proceso de dispersión inelástica de fotones en el que las vibraciones moleculares específicas de un material generan espectros característicos. Cuando los fotones incidentes interactúan con una molécula, una parte de su energía puede ser absorbida, lo que provoca la excitación de las moléculas del analito a un estado virtual. En la mayoría de los casos, estas moléculas excitadas regresan a su estado fundamental original, dando lugar a la dispersión Rayleigh (Figura 2.2.1a, b). Sin embargo, en una fracción muy pequeña de los casos, las moléculas excitadas se relajan a un estado energético diferente, produciendo la dispersión Raman. Debido a su naturaleza inelástica y su baja intensidad, la señal Raman es particularmente débil.

En la década de 1970, Fleischmann y sus colaboradores observaron espectros Raman significativamente intensificados en moléculas de piridina adsorbidas sobre un electrodo rugoso de plata. Posteriormente, Jeanmaire y Van Duyne investigaron más a fondo este fenómeno y demostraron que la adsorción de moléculas sobre superficies rugosas de metales nobles podía incrementar la intensidad de la señal Raman en varias órdenes de magnitud [38]. Actualmente, existe un amplio consenso en la comunidad científica de que el factor de mejora (EF) de esta técnica es producto de la combinación de dos mecanismos principales:

- Mejora química (CE): Relacionada con la transferencia de electrones entre la molécula analizada y el sustrato metálico, tanto en su estado fundamental como en su estado excitado, lo que a menudo implica la formación de enlaces entre el metal y la molécula (Figura 2.2.1c).
- Mejora electromagnética (EM): Asociada con la excitación de plasmones en nanopartículas o nanoestructuras metálicas que actúan como sustratos SERS (Figura 2.2.1d).

Si bien es posible obtener mejoras en la señal Raman mediante nanopartículas individuales, una estrategia más efectiva es el diseño de puntos calientes (hot spots), que consisten en espacios nanométricos entre dos o más partículas metálicas. En estas regiones, el campo electromagnético es significativamente amplificado, permitiendo alcanzar valores de EF del orden de 10^5 a 10^{14} [39].

A pesar del alto rendimiento de los sustratos SERS con morfología tridimensional, su preparación suele ser compleja y costosa, lo que limita su viabilidad para aplicaciones comerciales. Para su

implementación práctica, un sustrato SERS de alta calidad debe cumplir con varios requisitos fundamentales: un alto EF, materiales de bajo costo y métodos de fabricación sencillos, estabilidad y reproducibilidad excepcionales. Por lo tanto, el desarrollo de un sustrato SERS eficiente, económico y reproducible sigue siendo un desafío abierto en el campo de la nanotecnología [40].

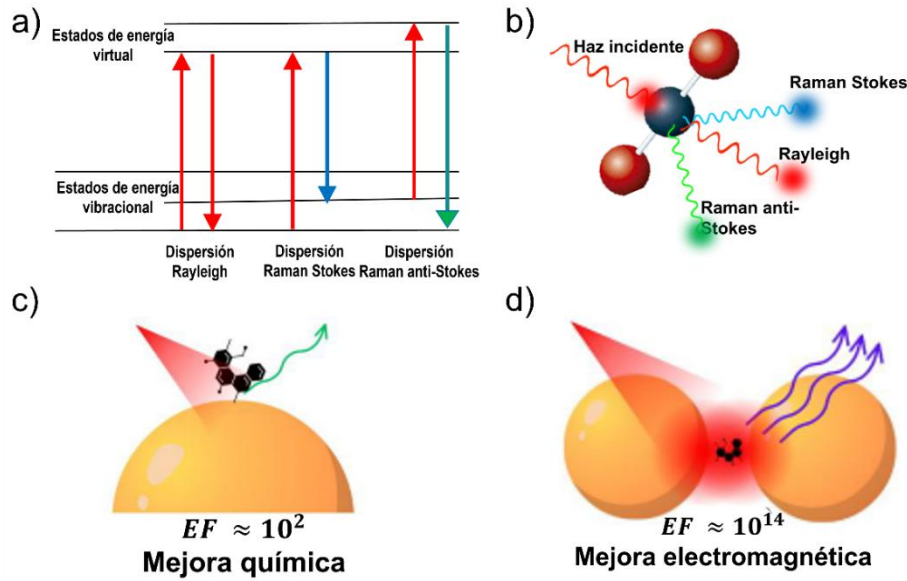


Figura 2.2.1 a) Niveles de energía de dispersión Raman y Rayleigh, b) Dispersión Raman y Rayleigh, esquema del mecanismo de mejora c) química y d) electromagnética, imágenes adaptadas de [38, 39].

2.3. Factor de mejora SERS

En el campo de SERS, la eficiencia de las nanoestructuras se caracteriza por el conocido factor de mejora (EF). Esta cifra cuantifica la capacidad de amplificación de la señal definida dentro del punto caliente “hot spot” (se refiere a zonas específicas en la superficie de un sustrato metálico que experimenta una intensificación máxima del campo electromagnético), que generalmente es mayor en el espacio formado entre dos o más nanopartículas (Figura 2.2.1-d). El EF es un parámetro crucial debido a que se correlaciona directamente con el grado de mejora de la señal alcanzable, que indica la efectividad de la nanoestructura para concentrar la energía electromagnética. Al optimizar el diseño de nanoestructuras para maximizar el EF, se puede mejorar significativamente la sensibilidad y el rendimiento de SERS para detectar excitaciones fotónicas o excitaciones de las moléculas objetivo [41,42].

Los factores de mejora SERS pueden calcularse de manera experimental o teórica. En el caso teorico, primero, volvamos al origen de la dispersión Raman, un principio básico del efecto SERS. Un proceso Raman comprende un proceso de excitación y un proceso de emisión. En estos procesos, asumimos que una molécula y un campo intercambian energía fotónica solo una vez (esta suposición se denomina "aproximación de acoplamiento débil"). Esto significa que el proceso Raman puede describirse formalmente como un proceso de dos pasos (excitación de un dipolo inducido + emisión de un dipolo Raman), y ambos pasos están acoplados coherentemente entre sí [43,44]. En condiciones SERS, la descripción del proceso Raman puede aplicarse básicamente a una molécula cerca de una superficie metálica. Además, en una superficie metálica de tamaño nanométrico, tanto la tasa de excitación como la de emisión en el proceso Raman aumentan debido al aumento de la densidad de modo local del campo, causada por la alta densidad electrónica de conducción de los metales plasmónicos. Es decir, las moléculas cercanas a las superficies metálicas plasmónicas obtienen un gran número de vías tanto para la excitación como para la emisión. El aumento de las vías se debe al acoplamiento de la luz incidente con las oscilaciones plasmónicas de las nanoestructuras metálicas, a diferencia del proceso de las moléculas en el espacio libre. Este efecto es la mejora electromagnética de SERS. Por lo tanto, el factor de mejora en SERS puede explicarse como el producto de dos factores de mejora de campo: un factor de mejora de campo local de excitación $|M_1|^2$ durante el proceso de excitación y un factor de mejora de campo local de radiación $|M_2|^2$ durante la emisión. Utilizando estos dos factores de mejora de campo local, el factor de mejora electromagnética total de SERS para una sola molécula (SMEF) puede expresarse simplemente como [45]:

$$SMEF = |M_1(\omega_L)|^2 |M_2(\omega_R)|^2 \quad (1)$$

Con ω_L y ω_R como frecuencias de excitación y radiación, donde $\omega_L = \omega_R \pm \omega_{ph}$, con el signo menos (más) para un proceso Raman-Stokes (anti-Stokes) que implica una excitación de fonones en la molécula objetivo de frecuencia ω_{ph} . Aprovechando el teorema de reciprocidad óptica y suponiendo una

condición SERS de una sola molécula, ambos factores pueden expresarse en términos del campo local (o cercano) E_{loc} y el campo incidente E_0 como [46,47]:

$$SMEF = \left| \frac{E_{loc}(\omega_L)}{E_0(\omega_L)} \right|^2 \left| \frac{E_{loc}(\omega_R)}{E_0(\omega_R)} \right|^2 \quad (2)$$

Para una frecuencia incidente suficientemente alta, la diferencia de E_{loc} en las frecuencias de excitación y reemisión se vuelve insignificante debido a la energía relativamente baja de los fonones. Por lo tanto, se puede considerar $E_{loc}(\omega_L) \approx E_{loc}(\omega_R)$, lo que conduce a la aproximación $|E_{loc}|^4$, bien establecida.

Para calcular el campo eléctrico del sistema completo y proceder a obtener el EF, realizamos simulaciones numéricas utilizando un paquete comercial de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD), FDTD Lumerical, para resolver las ecuaciones de Maxwell que modelan con precisión el comportamiento electromagnético de nanoestructuras metálicas.

En términos experimentales el factor de mejora es actualmente la figura de mérito más popular e importante, se define como una métrica general que cuantifica cuanta señal se espera observar en condiciones SERS, en comparación con un experimento Raman estándar equivalente. La definición más completa de EF y finalmente la más utilizada es denominada como EF del sustrato SERS (SSEF) [48]:

$$SSEF = \frac{I_{SERS}}{N_{SERS}} \bigg/ \frac{I_{Raman}}{N_{Raman}} \quad (3)$$

donde I representa la intensidad de la señal medida (ya sea SERS o por Raman normal), y N representa el número de moléculas responsables de las señales observadas (de nuevo, en experimentos SERS o Raman normales). Este tipo de expresión es ideal para que coincida con el EF SERS promedio (EF), relacionado con las señales SERS generales que provienen de una cobertura molecular homogénea. Además, corresponde al EF absoluto de la sección transversal de dispersión del analito, ya que se determina dividiendo la intensidad SERS de una molécula de analito por su intensidad Raman normal. Sin embargo, en la práctica, es muy difícil estimar correctamente los valores de N_{Raman} y N_{SERS} . En principio, requeriría conocer, con extrema precisión, la morfología del sustrato, la cobertura de la sonda molecular (en superficies curvas nanoestructuradas) y los volúmenes de excitación y recolección en solución o muestras sólidas. El I_{Raman} y el I_{SERS} también requieren una discusión cuidadosa, principalmente relacionada con la elección de moléculas de prueba y condiciones de medición adecuada.

Otra definición práctica de EF se aplica a los analitos, que primero están presentes en solución o fase gaseosa y luego se depositan/adsorben sobre el sustrato SERS (sólido o coloidal). Esto se conoce como factor de mejora analítica (AEF) [49]:

$$AEF = \frac{I_{SERS}}{C_{SERS}} / \frac{I_{Raman}}{C_{Raman}} \quad (4)$$

donde C representa la concentración de analito empleada durante la preparación del experimento, ya sea SERS o Raman normal. Funciona bajo el supuesto de que los experimentos SERS y Raman se llevan a cabo bajo las mismas condiciones instrumentales (misma óptica y potencia láser) y que el volumen es constante a través de las dos medidas, ya que está gobernado por el volumen focal de la trayectoria del láser. Esto hace que el AEF sea una métrica (experimentalmente) más fácil que el SSEF, porque elimina la necesidad de estimar el número de moléculas que contribuyen a las señales.

2.4. Sustratos SERS: tipos y propiedades

Desde los primeros estudios sobre la espectroscopia Raman mejorada por superficie (SERS), los sustratos utilizados consistían en coloides o películas de oro (Au), plata (Ag) o cobre (Cu) modificadas electroquímicamente para generar superficies rugosas con actividad SERS. En la actualidad, los sustratos más comunes pueden clasificarse en tres categorías principales [50]:

- Nanopartículas metálicas en suspensión
- Nanopartículas metálicas inmovilizadas en sustratos sólidos
- Nanoestructuras fabricadas directamente sobre sustratos sólidos o flexibles mediante técnicas como la nanolitografía y la síntesis basada en plantillas.

Si bien las dispersiones coloidales de nanopartículas plasmónicas son una opción viable para la producción a gran escala debido a su sencillo proceso de fabricación, su naturaleza aleatoria puede generar un bajo factor de mejora y variaciones significativas en la actividad SERS. Estas limitaciones afectan la reproducibilidad y dificultan la obtención de mediciones cuantitativas confiables [51]. Como resultado, ha surgido un creciente interés en el desarrollo de nanoestructuras plasmónicas con una mayor reproducibilidad y factores de mejora más elevados.

Los sustratos sólidos representan una alternativa más estable en comparación con los sustratos coloidales. Sin embargo, su rendimiento analítico aún requiere optimización, particularmente en el control preciso del nanogap (separación entre nanomateriales plasmónicos), ya que la uniformidad de estos espacios es clave para obtener señales SERS altamente mejoradas y homogéneas [52].

El empleo de plantillas nanoestructuradas ofrece diversas ventajas en la fabricación de sustratos SERS. Su principal beneficio radica en la capacidad de controlar con precisión el tamaño y la morfología del sustrato, permitiendo la regulación estructural a través del diseño de la plantilla. Estas plantillas pueden fabricarse mediante técnicas como la litografía o el autoensamblaje, utilizando materiales como polímeros, metales y óxidos metálicos. De esta manera, es posible obtener sustratos con morfologías bien definidas, donde la nitidez de los bordes y la distribución de los espacios mejoran significativamente la actividad SERS [53]. Si bien los sustratos SERS rígidos han sido ampliamente utilizados en análisis de laboratorio, su aplicación práctica se ve limitada por la complejidad de su manipulación y la necesidad de técnicos especializados. En este contexto, los sustratos flexibles han despertado gran interés debido a su bajo costo, facilidad de uso y adaptabilidad [54]. Diversos materiales blandos, como papel, fibras de nanocelulosa, polidimetilsiloxano (PDMS) y polimetilmetacrilato (PMMA), han sido empleados en la fabricación de sustratos flexibles. En particular, el uso de películas de polímeros transparentes como plantillas ha impulsado la aplicación de SERS en escenarios del mundo real, posibilitando estrategias de detección in situ y no destructivas mediante un enfoque de "pegar y leer" [55].

Dado que no es posible optimizar simultáneamente todas las características deseadas en un único sustrato SERS, es fundamental equilibrar distintos factores en función de la aplicación específica. La morfología, el tamaño, la composición, la estabilidad y la modificación superficial de los nanomateriales son parámetros clave en el diseño de estos sustratos. A continuación, se detallan las principales características que un sustrato SERS debe cumplir [56]:

- Alta sensibilidad: Preferiblemente con un factor de mejora superior a 10^5 , lo que permite la detección de analitos en concentraciones ultrabajas con precisión y rapidez.
- Uniformidad: Un sustrato homogéneo garantiza que no sea necesario escanear múltiples áreas de la muestra para encontrar la señal más eficiente, facilitando la reproducibilidad de las mediciones.
- Reproducibilidad: Los resultados deben ser consistentes entre diferentes lotes de sustratos para permitir mediciones cuantitativas confiables.
- Estabilidad: Los sustratos deben mantener su actividad SERS sin degradarse con el tiempo (idealmente durante al menos un mes) y ser resistentes a condiciones ambientales adversas o interacciones con los analitos.
- Área de detección amplia: Especialmente útil para instrumentos portátiles, que no siempre están acoplados a un microscopio.
- Facilidad de fabricación: Es esencial desarrollar métodos de producción simples y escalables para facilitar la integración de la tecnología SERS en aplicaciones comerciales.
- Bajo costo: La fabricación rentable y en grandes volúmenes permitirá que el uso de SERS se extienda en la industria del diagnóstico y otras áreas de aplicación.

En conclusión, el diseño de sustratos SERS óptimos requiere una combinación estratégica de materiales, métodos de fabricación y materiales nanoestructurados. La investigación en esta área sigue evolucionando con el objetivo de mejorar la sensibilidad, estabilidad y aplicabilidad de estos sustratos en entornos reales.

2.5. El método FDTD para aplicaciones en SERS

El método de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD) es una herramienta numérica para modelar la electrodinámica computacional, se ha utilizado recientemente en la investigación de SERS para comprender la física subyacente y optimizar el diseño y la fabricación de sustratos SERS para el análisis molecular. Se ha utilizado ampliamente para resolver las ecuaciones de Maxwell en geometrías complejas en los campos del electromagnetismo y la fotónica, y contribuye a la simulación de la dispersión de la luz de partículas metálicas [57].

El enfoque FDTD se ha convertido rápidamente en uno de los métodos computacionales más importantes en electromagnetismo desde que Yee lo propuso en 1966. En el enfoque FDTD, tanto el espacio como el tiempo se dividen en segmentos discretos. El espacio se segmenta en "celdas" con forma de caja con los campos eléctricos ubicados en los bordes de la caja y los campos magnéticos posicionados en las caras. Cada componente E está rodeado por cuatro componentes H y cada componente H está rodeado por cuatro componentes E. Esta orientación de los campos se conoce como la "celda de Yee" (Figura 2.5.1), que es la base para cualquier simulación FDTD. El tiempo se cuantifica en pequeños pasos donde cada paso representa el tiempo requerido para que el campo viaje de una celda a la siguiente [58]. El método FDTD implica la discretización de las ecuaciones de Maxwell tanto en el dominio del tiempo como en el del espacio para encontrar los campos E y H en diferentes posiciones y en diferentes pasos de tiempo. El método FDTD se puede aplicar fácilmente para simular la dispersión electromagnética y la radiación de un objetivo de forma compleja, así como de objetos dieléctricos no uniformes, simplemente ajustando el número, el tamaño y las propiedades del material de la celda de Yee.

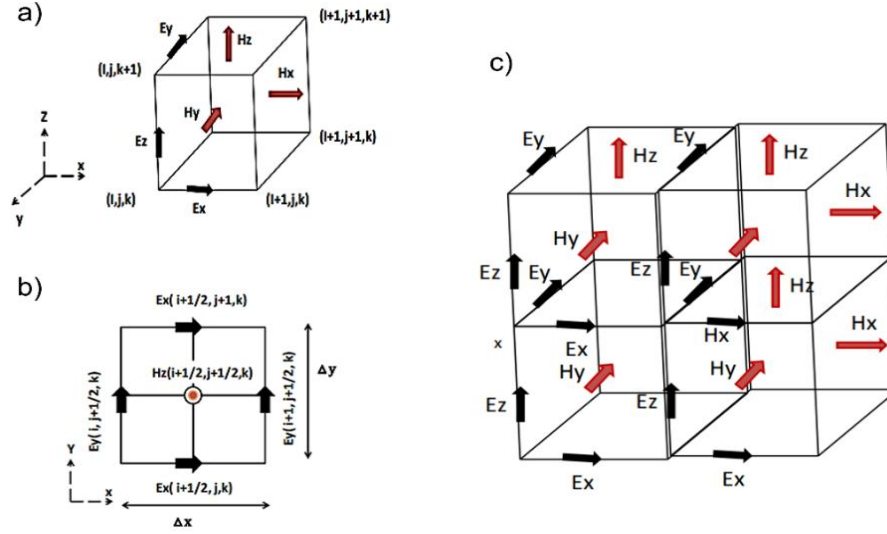


Figura 2.5.1. a) Una celda Yee cartesiana estándar, b) relación geométrica entre los campos E y H en la celda: campo eléctrico E en los centros de las aristas y campo magnético H en los centros de las caras, c) La malla cúbica FDTD tiene celdas cúbicas y nodos de vértice. Una red espacial tridimensional consta de una multiplicidad de dichas celdas Yee. Imagen adaptada de [58]

El principio básico del FDTD consiste en resolver numéricamente las ecuaciones diferenciales de Maxwell [59]:

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2)$$

Donde \vec{E} , \vec{D} , \vec{H} , \vec{B} y \vec{j} representan el campo eléctrico, el desplazamiento eléctrico, el campo magnético, la intensidad de la inducción magnética y la densidad de corriente, respectivamente. Para medios isótropos, la relación entre estas magnitudes físicas es

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}, \quad \vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (3)$$

Donde ϵ , μ y σ son la constante dieléctrica del medio, el coeficiente de permeabilidad magnética y la conductividad eléctrica, respectivamente. En un sistema de coordenadas rectangulares, las ecuaciones (1) y (2) son equivalentes a las siguientes ecuaciones escalares:

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = - \mu \frac{\partial H_x}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = -\mu \frac{\partial H_y}{\partial t} \quad (5)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = -\mu \frac{\partial H_z}{\partial t} \quad (6)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial E_x}{\partial t} + \sigma E_x \quad (7)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial E_y}{\partial t} + \sigma E_y \quad (8)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = \varepsilon \frac{\partial E_z}{\partial t} + \sigma E_z \quad (9)$$

Tomando como función $f(x, y, z, t)$ el campo eléctrico o magnético en el sistema de coordenadas, tenemos la forma $f(x, y, z, t) = f(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = f^n(i, j, k)$. Entonces $f(x, y, z, t)$ puede discretizarse mediante la aproximación de diferencia central tanto en el espacio como en el tiempo:

$$\left. \frac{\partial f(x, y, z, t)}{\partial x} \right|_{x=i\Delta x} \approx \frac{f^n\left(i + \frac{1}{2}, j, k\right) - f^n\left(i - \frac{1}{2}, j, k\right)}{\Delta x}, \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial f(x, y, z, t)}{\partial y} \right|_{y=j\Delta y} \approx \frac{f^n\left(i, j + \frac{1}{2}, k\right) - f^n\left(i, j - \frac{1}{2}, k\right)}{\Delta y}, \quad (11)$$

$$\left. \frac{\partial f(x, y, z, t)}{\partial z} \right|_{z=k\Delta z} \approx \frac{f^n\left(i, j, k + \frac{1}{2}\right) - f^n\left(i, j, k - \frac{1}{2}\right)}{\Delta z}, \quad (12)$$

$$\left. \frac{\partial f(x, y, z, t)}{\partial t} \right|_{t=n\Delta t} \approx \frac{f^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k) - f^{n-\frac{1}{2}}(i, j, k)}{\Delta t}, \quad (13)$$

Este método de muestreo de los componentes del campo electromagnético en la celda Yee es propicio para el cálculo diferencial de las ecuaciones de Maxwell y es consistente con la ley de inducción electromagnética de Faraday. Para obtener una distribución de campo precisa para el objeto estudiado, la celda Yee debe ser significativamente menor que la longitud de onda de excitación más pequeña (esta es la restricción más importante en una simulación FDTD). Una restricción citada a menudo es "diez celdas por longitud de onda", lo que significa que el lado de cada celda debe ser $\lambda/10$ o menor que la longitud de onda de interés más corta. Otra consideración del tamaño de celda es que las características importantes de la geometría del objeto deben modelarse con precisión. En general, cuanto menor sea el tamaño de la celda Yee, mejores serán los resultados del cálculo. Sin embargo, debido a la limitación de los recursos computacionales, el tamaño de celda no puede, a efectos prácticos, ser infinitamente pequeño. El tamaño de celda seleccionado para una simulación dada debe considerar tanto los recursos computacionales

disponibles como la precisión de cálculo requerida. Para sistemas de espectroscopía Raman mejorada, el tamaño de celda suele estar en el rango de 1 a 2 nanómetros o menos. Esto significa que el cálculo de FDTD suele ser una tarea laboriosa [60].

Los detalles de la configuración de simulación del método FDTD se han mencionado con poca frecuencia en la mayoría de las investigaciones de SERS, aunque son importantes para aclarar la distribución del campo electromagnético, la respuesta óptica y las simulaciones del factor de mejora. El método FDTD, al ser una técnica de análisis numérico para evaluar las ecuaciones diferenciales de Maxwell, se ha convertido en una herramienta importante para calcular los parámetros relacionados con la intensidad de SERS. Gracias a su versatilidad y flexibilidad, FDTD puede utilizarse para estudiar la distribución del campo electromagnético, los espectros de propiedades ópticas y los elementos de transición electromagnética de diferentes tipos de estructuras de sustrato. También puede utilizarse para indicar la influencia de diferentes parámetros y tipos de estructura en la intensidad de SERS, lo que orientará aún más el diseño, la fabricación y las aplicaciones de sustratos SERS [61].

2.6. Propiedades de los Disolventes Eutécticos Profundos (DES)

El término disolvente eutéctico profundo se ha consolidado como una denominación general para describir mezclas de dos o más compuestos (típicamente un aceptor de enlaces de hidrógeno, HBA, y un donador de enlaces de hidrógeno, HBD) que presentan una temperatura de fusión mucho más baja que la de sus componentes puros individuales. La acción de los enlaces de hidrógeno resulta en una importante disminución del punto de fusión de la mezcla, cuya magnitud depende de la relación estequiométrica de los componentes. La relación que resulta en el punto de fusión más bajo se denomina punto eutéctico profundo figura (2.6.1a) [62]. Esta notable depresión del punto de fusión se debe principalmente a la formación de una densa red de enlaces de hidrógeno entre los componentes, lo que interrumpe la estructura cristalina original de los sólidos puros y facilita la transición a la fase líquida a temperaturas más bajas.

Una característica única de los DES es su distintiva nanoestructura líquida e interfacial, resultante de interacciones intramoleculares e intermoleculares, como las fuerzas de Coulomb, los enlaces de hidrógeno, las interacciones de van der Waals, la electrostática, las fuerzas de dispersión y la segregación apolar-polar. Esta nanoestructura se manifiesta como disposiciones espaciales preferenciales de las diferentes especies y existe en diversas escalas de longitud, desde la molecular hasta la nanoescala y la mesoescala (figura 2.6.1b) [63].

La temperatura eutéctica se define como la temperatura mínima de fusión alcanzable por una mezcla específica, y la composición eutéctica corresponde a la proporción exacta de los componentes en la que se logra dicha temperatura. Esta propiedad hace que los DES sean líquidos a temperatura ambiente o ligeramente por encima de ella, incluso cuando sus componentes individuales son sólidos [64].

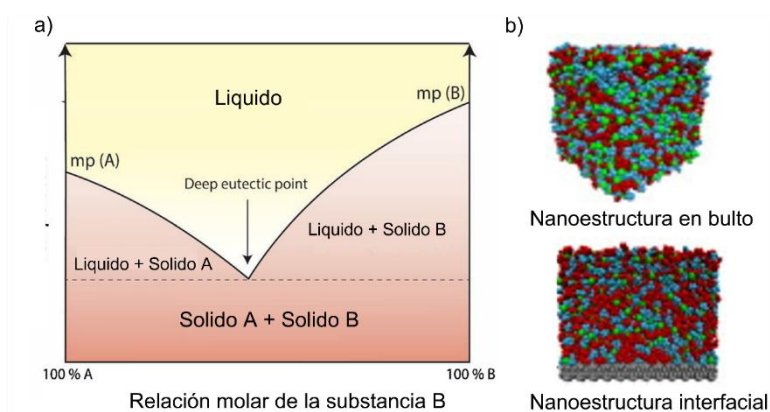


Figura 2.6.1 a) Punto de fusión en función de la composición para disolvente eutéctico profundo, b) Perspectiva esquemática en bulto e interfacial de disolventes eutécticos profundos imágenes adaptadas de [62] y [63].

En función de la naturaleza química del HBA y el HBD, los DES pueden clasificarse en cuatro grandes tipos de disolventes eutécticos profundos (DES) basados en la fórmula general Cat^+X^-zY , donde Cat^+ (catión) es generalmente un amonio, fosfonio o sulfonio, mientras que X es una base de Lewis, generalmente un anión haluro. Y representa un ácido de Lewis o de Brønsted y z es el número de moléculas de Y.

- Tipo I: Mezclas formadas por un cloruro metálico y una sal cuaternaria de imidazolio o amonio. Estos fueron los primeros DES sintetizados y comparten características estructurales y funcionales con los líquidos iónicos.
- Tipo II: Resultan de la combinación de haluros metálicos hidratados (como $ZnCl_2 \cdot xH_2O$ o $FeCl_3 \cdot xH_2O$) con $ChCl$ u otras sales cuaternarias. La hidratación del haluro metálico permite una mayor versatilidad en la síntesis de estos sistemas.
- Tipo III: Los más estudiados hasta la fecha. Se obtienen a partir de la mezcla de una sal de amonio cuaternario (como $ChCl$) con un HBD molecular, como urea, glicerol, ácido láctico o ácido cítrico. Son particularmente atractivos por su bajo costo, baja toxicidad y biodegradabilidad.
- Tipo IV: Formados por la combinación de haluros de metales de transición ($ZnCl_2$, $CoCl_2$, etc.) y HBD moleculares como etilenglicol o acetamida. Presentan una alta capacidad de coordinación metálica, lo que los hace útiles en catálisis y síntesis inorgánica [65].

Las propiedades únicas de los DES derivan del equilibrio intermolecular complejo entre sus componentes, dominado por enlaces de hidrógeno, interacciones iónicas, dipolares y de Van der Waals. Estas interacciones determinan sus características fisicoquímicas, que pueden ajustarse mediante el diseño racional de la composición del sistema [66]. Algunas de las propiedades más destacadas incluyen:

- Punto de fusión. El descenso significativo del punto de fusión es la característica fundamental que define a los DES. Este comportamiento permite diseñar líquidos eutécticos que sean líquidos a temperatura ambiente, evitando así el uso de disolventes orgánicos volátiles convencionales.
- Densidad. La densidad de los DES es generalmente superior a la del agua y depende del volumen molecular y las interacciones intermoleculares de sus componentes. La densidad disminuye a medida que aumenta la temperatura, y también se ve influenciada por la relación molar entre HBA y HBD.
- Viscosidad. Los DES suelen tener viscosidades elevadas debido a su extensa red de enlaces de hidrógeno, lo que les confiere un comportamiento similar al de líquidos vítreos. Esta propiedad puede limitar su uso en ciertos procesos, pero también los hace útiles en aplicaciones donde se requiere un transporte lento de especies, como en recubrimientos o lubricantes.

- Polaridad y solubilidad. La polaridad de los DES varía ampliamente según los componentes utilizados, lo que permite adaptar su capacidad de disolución para una gran variedad de solutos: desde compuestos orgánicos apolares hasta sales metálicas o biopolímeros. Esto los convierte en una herramienta versátil para la extracción selectiva, catálisis, o formulaciones farmacéuticas.
- Conductividad iónica. Dependiendo de su grado de ionización, los DES pueden presentar conductividades iónicas considerables. Esta propiedad es de especial interés en aplicaciones electroquímicas, como electrodos modificados, baterías redox o supercondensadores, donde se requieren medios conductores pero estables.
- pH. Dado que los DES suelen derivar de combinaciones de ácidos y bases de Lewis o Brønsted, el pH de la mezcla puede variar ampliamente y es una variable crucial para su aplicación en procesos catalíticos, biosensores o síntesis orgánica. La modulación del pH se puede lograr mediante la elección específica de los componentes, y su estabilidad permite operar en condiciones controladas durante largos periodos.
- Tensión superficial. Esta propiedad describe la energía necesaria para aumentar el área superficial del líquido. Está relacionada con la cohesión molecular interna y afecta fenómenos como la humectación, la formación de gotas y la estabilidad de emulsiones.
- Presión de vapor. Aunque se suele afirmar que los DES poseen baja o nula presión de vapor, esta es una generalización basada en analogías con los líquidos iónicos. La realidad es que pocos estudios han cuantificado experimentalmente esta propiedad en los DES. No obstante, su baja volatilidad contribuye a que se consideren disolventes verdes, ya que minimizan la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) al medio ambiente [67,68].

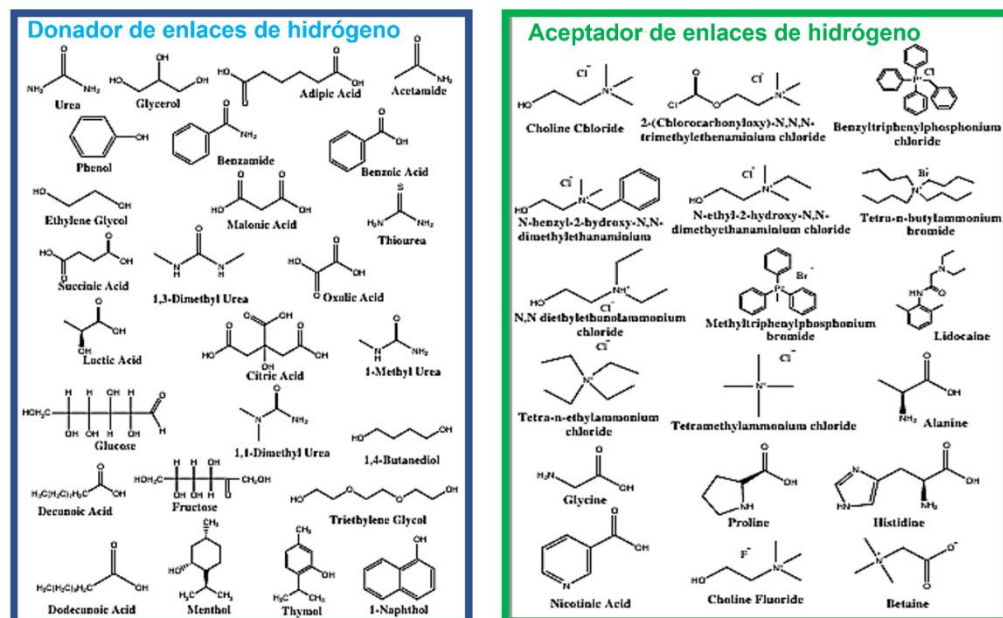


Figura 2.6.2 Muestra representativa de constituyentes comunes de DES tipo III. Esta lista está lejos de ser exhaustiva, ya que cualquier especie suficientemente voluminosa y cargada que pueda actuar como aceptor/donador de enlaces de hidrógeno, o como ácidos/bases de Bronsted-Lowry, son candidatos potenciales válidos para constituyentes de DES, según el conocimiento actual del campo, imagen adaptada de [69].

Una abrumadora mayoría de la investigación de DES se ha centrado en la clase de tipo III desde que se informó por primera vez de la combinación de ChCl y urea. La Figura 2.6.2 muestra los componentes de los DES de tipo III más comunes. Las opciones de construcción casi ilimitadas para los DES de tipo III permiten que los disolventes sean particularmente adaptables a cualquier aplicación deseada utilizando componentes relativamente económicos que poseen baja toxicidad y alta biodegradabilidad [68].

Los DES, particularmente los de tipo III, destacan por su capacidad de personalización, accesibilidad y seguridad. Pueden prepararse fácilmente a partir de compuestos económicos, muchos de los cuales son de origen renovable. Además, su baja toxicidad y biodegradabilidad los hace idóneos para aplicaciones sostenibles, en sectores como: catálisis verde y síntesis orgánica, electroquímica (baterías, electropulido, deposición electroquímica), biotecnología y extracción de compuestos naturales, industria farmacéutica y cosmética, remediación ambiental y recuperación de metales. La versatilidad estructural de los DES abre la puerta a una química de disolventes a medida, permitiendo afinar sus propiedades para satisfacer requisitos específicos según la aplicación deseada. Su estudio continuo promete transformar la forma en que se diseñan procesos químicos más limpios, seguros y eficientes [70,71].

2.7. DES en nanotecnología

En las últimas décadas, la investigación científica ha dedicado un esfuerzo significativo al desarrollo de procesos de síntesis económicamente viables y sostenibles para una amplia gama de nanomateriales, dada su relevancia en diversos campos de aplicación. En este contexto, la fabricación de dispositivos y productos basados en materiales nanoestructurados ha adquirido una importancia creciente, impulsada por la demanda de soluciones tecnológicas avanzadas y sostenibles [72]. Los DES han emergido como una alternativa prometedora a los disolventes convencionales, incluso superando a los líquidos iónicos en muchas aplicaciones. Su creciente adopción en la síntesis de materiales innovadores se debe a su versatilidad, sostenibilidad y capacidad para superar las limitaciones de otros métodos [73].

Los DES son una nueva clase de solventes ecológicos formados por la combinación de dos o más componentes, típicamente un donante de enlaces de hidrógeno (HBD) y un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA). Entre los HBD más utilizados se encuentran amidas, aminas, alcoholes, ácidos carboxílicos, carbohidratos y urea, mientras que los HBA suelen ser sales de haluro de amonio cuaternario o de fosfonio, como el acetato o el cloruro de colina. La interacción entre estos componentes genera una mezcla eutéctica con un punto de fusión inferior al de sus constituyentes individuales, lo que les confiere una gran flexibilidad en términos de diseño y ajuste de propiedades [74]. Una de las principales ventajas de los DES es la posibilidad de modificar con precisión la proporción de HBD y HBA, permitiendo un control ajustado de sus características fisicoquímicas. Esta capacidad los convierte en disolventes altamente adaptables para la síntesis de nanomateriales, favoreciendo la producción sostenible y eficiente [75]. Gracias a su diversidad y propiedades únicas, los DES han demostrado múltiples ventajas en la síntesis de nanomateriales. Su impacto en la producción de nanopartículas metálicas se debe a varias funciones clave entre las que destaca el control del tamaño y la morfología. Ajustando la composición y las proporciones molares de los DES se pueden ajustar los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas, actúan simultáneamente como plantillas estructurales, agentes estabilizadores, reguladores de pH y agentes redox, eliminando la necesidad de reactivos adicionales, además pueden reducir su barrera de nucleación debido a su baja tensión superficial favoreciendo la formación de partículas más pequeñas y homogéneas. Un aspecto destacable de los DES es su capacidad para actuar como reductores y estabilizadores en la síntesis de nanopartículas metálicas. Gracias a la presencia de compuestos con propiedades reductoras, como la glucosa, el ácido cítrico, el ácido ascórbico y el etilenglicol, pueden sustituir a los agentes químicos tradicionales utilizados en la reducción química de nanopartículas, reduciendo el impacto ambiental del proceso [76,77].

Los DES han demostrado una capacidad excepcional para la disolución selectiva de metales como el oro, la plata y las tierras raras, lo que refuerza su utilidad en la producción de nanomateriales de alto valor tecnológico [78]. El uso de DES en nanotecnología ofrece beneficios clave como sostenibilidad ya que muchos DES derivan de materias primas renovables y económicas, además presentan una alta eficiencia en la síntesis para la producción de nanomateriales sin necesidad de solventes tóxicos ni reactivos adicionales,

son fáciles de adaptar a diferentes aplicaciones, incluyendo catálisis, sensores y administración de fármacos. Sin embargo, aún existen desafíos que deben abordarse y que se requiere un mayor conocimiento sobre cómo la estructura y composición de los DES influyen en la morfología y funcionalidad de los materiales sintetizados, los procesos de nucleación y crecimiento de nanopartículas en DES siguen siendo poco comprendidos, especialmente en sistemas complejos.

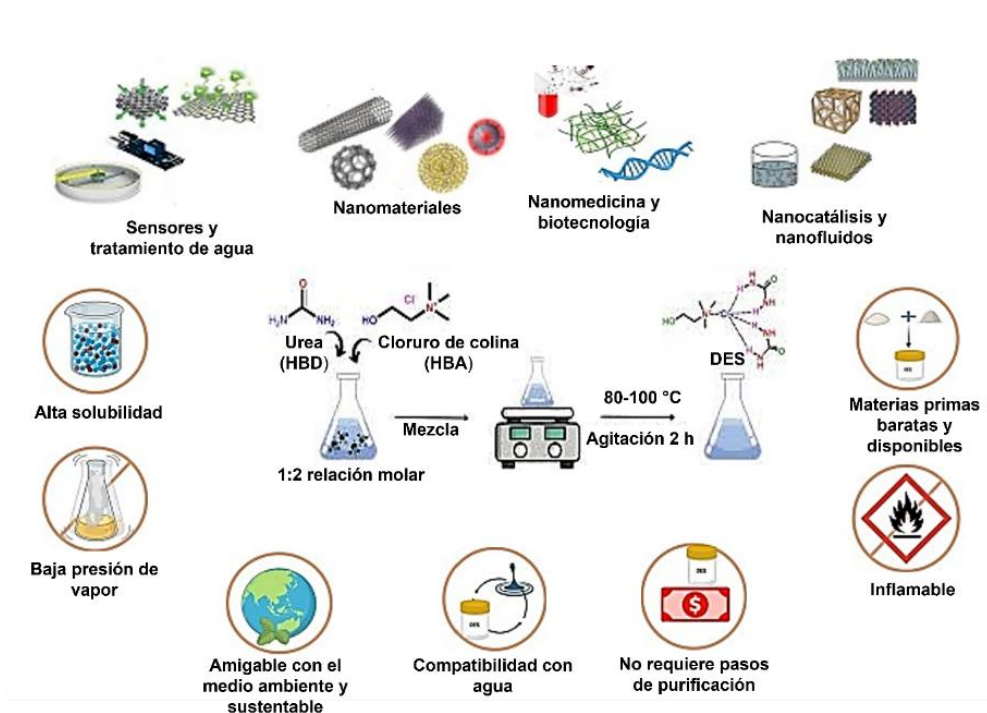


Figura 2.7.1 Síntesis, aplicaciones y principales propiedades del DES frente a los solventes convencionales. Imagen adaptada de [77] y [81].

La modificación superficial de nanomateriales mediante DES es un área emergente que necesita estudios sistemáticos para mejorar su aplicabilidad en diversas industrias. El creciente interés en los DES abre nuevas oportunidades para la síntesis de nanomateriales avanzados. La optimización de su composición y propiedades permitirá un mayor control sobre el diseño de nanopartículas con características específicas. Además, la investigación futura debe enfocarse en comprender mejor su impacto en la estructura cristalina y las propiedades finales de los materiales, facilitando el desarrollo de nanomateriales con aplicaciones de alto rendimiento. En definitiva, los DES representan una herramienta clave para la síntesis sostenible de nanomateriales, ofreciendo una alternativa ecológica, rentable y versátil a los métodos convencionales. Su continua exploración y optimización contribuirá al avance de la nanotecnología y sus aplicaciones en diversas áreas científicas e industriales [79-81].

2.8. Técnicas de deposición para la síntesis de nanopartículas en medios líquidos

La deposición física de vapor (PVD) ha demostrado ser una estrategia limpia y eficaz para la formación de nanopartículas sobre superficies con baja presión de vapor, como los líquidos iónicos (IL) y los disolventes eutécticos profundos (DES) [82]. Esta técnica permite generar dispersiones coloidales de nanopartículas ultrapuras, monodispersas y bien controladas, gracias a la interacción directa entre el material vaporizado y el medio líquido huésped.

La pulverización catódica sobre líquidos, también conocida como sputtering sobre líquidos, es una técnica híbrida que combina principios de la deposición física en fase vapor con la química coloidal. Entre sus ventajas se encuentran la automatización del proceso, la alta reproducibilidad y la obtención de soluciones coloidales o películas altamente puras, compuestas únicamente por el material objetivo y el líquido huésped. Además, permite la deposición de una amplia gama de materiales, incluidos metales, compuestos intermetálicos, cerámicos y sales metálicas. Las propiedades finales de las nanopartículas obtenidas dependen en gran medida de las interacciones fisicoquímicas entre el líquido, el plasma y el material depositado [83,84].

Esta técnica no se limita a la producción de metales puros, sino que también se ha aplicado con éxito en la síntesis de nanopartículas de aleaciones binarias, como Ag–Au. A través de la pulverización catódica combinatoria, es posible generar bibliotecas de materiales con composiciones variables de forma rápida y eficiente. Esta versatilidad se logra al utilizar múltiples objetivos o un único objetivo con composición predefinida, y modulando parámetros como la potencia de descarga, la velocidad y el tiempo de deposición, así como la presión parcial. A diferencia de otros métodos, la pulverización catódica no depende de la reactividad diferencial de los materiales, lo cual favorece la formación de aleaciones homogéneas en lugar de estructuras core–shell [85,86].

Por otro lado, los líquidos iónicos presentan propiedades únicas, como baja presión de vapor e inflamabilidad reducida, que los hacen especialmente adecuados para operaciones en alto vacío y temperaturas elevadas. En configuraciones experimentales típicas de PVD, los materiales objetivo se evaporan mediante fuentes resistivas o haces de electrones y se condensan sobre el líquido iónico o DES actuando como sustrato líquido. Este enfoque permite la obtención de nanomateriales con alta pureza y control estructural a temperatura ambiente, incluyendo compuestos intermetálicos, sales metálicas y nanopelículas metálicas [87,88].

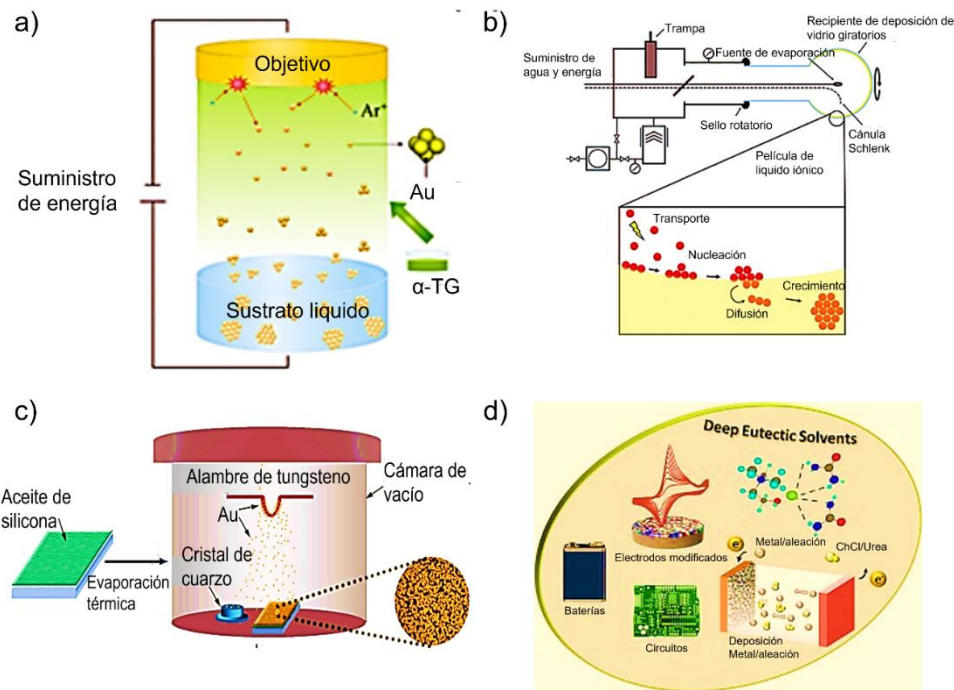


Figura 2.8.1 Ilustración esquemática, a) deposición por sputtering en un medio líquido, b) configuración de PVD en películas de líquidos iónicos, c) evaporación térmica de Au sobre la superficie de un líquido, d) electrodeposición en DES para la síntesis de materiales, imágenes adaptadas de [81], [84], [88] y [90], respectivamente.

En cuanto a la electrodeposición, esta técnica consiste en la reducción electroquímica de iones metálicos sobre un sustrato conductor mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Los cationes metálicos son atraídos hacia el cátodo, donde aceptan electrones y se reducen a su forma metálica. El uso de líquidos iónicos ha ampliado las posibilidades de esta técnica, permitiendo la reducción de metales que no son viables en medios acuosos y controlando con precisión la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas [89].

En este contexto, los DES han emergido como una alternativa prometedora. Los DES son líquidos iónicos derivados de componentes accesibles, biodegradables y no tóxicos, que han mostrado gran potencial en la electrodeposición de metales. A diferencia de las soluciones acuosas, donde la deposición se basa en procesos de absorción y nucleación en fase líquida, en los DES la deposición ocurre principalmente en el cátodo mediante la adsorción y difusión de cationes metálicos. Además, su elevada viscosidad ralentiza la sedimentación de nanopartículas, mientras que su alta fuerza iónica estabiliza las interacciones interfaciales,

reduciendo la aglomeración. Esto convierte a los DES en medios ideales para mejorar la estabilidad coloidal de nanopartículas metálicas [90].

Finalmente, cabe mencionar que el estudio del crecimiento de películas delgadas sobre sustratos líquidos mediante técnicas de deposición de átomos metálicos en fase vapor ha atraído una gran atención en años recientes, tanto a nivel fundamental como aplicado. Este tipo de deposición permite explorar mecanismos de nucleación más complejos que los observados sobre sustratos sólidos, y representa una vía novedosa para la fabricación de recubrimientos metálicos continuos sobre superficies no convencionales [91].

2.9. Detección de contaminantes ambientales mediante sustrato

SERS

En la actualidad, la contaminación ambiental constituye un desafío complejo y diverso, caracterizado por la presencia de múltiples contaminantes perjudiciales, como micro y nanoplasticos, antibióticos, pesticidas, colorantes, metales pesados y otros aditivos químicos. El constante desarrollo industrial y agrícola ha contribuido significativamente a la liberación de estos compuestos en el aire, el agua y el suelo, generando una grave amenaza para los ecosistemas y la salud humana. Debido a su naturaleza no biodegradable, estos contaminantes pueden acumularse en la cadena alimenticia, aumentando el riesgo de toxicidad en organismos vivos y representando un problema de gran relevancia para la salud pública. En consecuencia, resulta esencial implementar estrategias eficaces para el monitoreo y control de estos contaminantes en el medio ambiente y en los alimentos [92,93].

En la actualidad, los métodos convencionales empleados en laboratorios para la detección de contaminantes incluyen técnicas avanzadas como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para el análisis de contaminantes en el aire, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la cromatografía iónica (IC) para la detección de sustancias en muestras acuosas, y la fluorescencia de rayos X (XRF) para el análisis de contaminantes en suelos. Además, técnicas generales como la espectrometría de absorción atómica (AAS) y el ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas (ELISA) se utilizan ampliamente en la cuantificación y caracterización de contaminantes. No obstante, a pesar de su alta sensibilidad y precisión, estas metodologías presentan limitaciones significativas, como la necesidad de equipos costosos, largos tiempos de procesamiento que pueden extenderse desde varias horas hasta días y la imposibilidad de realizar análisis en sitio y en tiempo real. En este contexto, resulta imperativo desarrollar sensores portátiles que permitan una detección rápida y eficiente de contaminantes ambientales directamente en campo, contribuyendo así a una respuesta oportuna ante los riesgos asociados a la contaminación [94].

En los últimos años, las tecnologías de detección óptica han emergido como herramientas analíticas innovadoras que pueden superar las limitaciones de los métodos tradicionales. Entre ellas, SERS se ha consolidado como una técnica altamente sensible, rápida y libre de marcadores, permitiendo la detección e identificación precisa de una amplia variedad de compuestos químicos. SERS ofrece ventajas notables en comparación con otras metodologías analíticas, tales como una alta selectividad, detección ultrasensible a nivel de molécula individual, simplicidad en los protocolos de análisis, capacidad de muestreo in situ y menor costo operativo. La combinación de avances en nanotecnología y el desarrollo de nuevos materiales ha fortalecido la aplicabilidad de SERS en el monitoreo ambiental, proporcionando una herramienta eficaz para la identificación y cuantificación de contaminantes en aire, agua y suelo [95,96].

Es importante destacar que la efectividad de SERS depende en gran medida de los sustratos utilizados en la medición, los cuales han sido diseñados para aplicaciones específicas y presentan distintos niveles de sensibilidad y selectividad según el tipo de contaminante a detectar (Tabla 2.7.1). En este sentido, el desarrollo de sustratos SERS optimizados ha permitido mejorar la reproducibilidad y confiabilidad de los análisis, consolidando su uso en el monitoreo ambiental. Asimismo, el progreso en la miniaturización de espectrómetros ha facilitado la creación de dispositivos compactos y portátiles, lo que posibilita la implementación de SERS en la detección en tiempo real de contaminantes ambientales, fortaleciendo así su potencial como una herramienta clave para la vigilancia y control de la contaminación [97,98].

Tabla 2.7.1. Sustratos SERS diseñados para aplicaciones específicas.

Sustrato SERS	Tipo de contaminante	Sensibilidad	Referencia
ZIF-8/Ag	4-ATP	8.32x10 ⁻⁸ M	Feng et al., ⁹⁹
		3.54x10 ⁻⁶ M	
		2.12x10 ⁻⁶ M	
Au-RHNs	PE (100 nm)	0.0986 mg/mL	Yang et al., ¹⁰⁰
	PVC (100 nm)	0.0975 mg/mL	
AgNPs@PA	MB	1x10 ⁻⁹ M	Zhang et al., ¹⁰¹
PASN	PS (30-100 nm)	0.001 mg/mL	Yang et al., ¹⁰²
Fe3O4@PEI@Ag	MG	3.6x10 ⁻¹⁰ M	Kumar et al., ¹⁰³
	CV	4x10 ⁻¹¹ M	
	R6G	4.7x10 ⁻¹⁰ M	
	SO	0.35x10 ⁻¹⁰ M	
ZSAu MIPs NCs	CIP	1x10 ⁻⁹ M	Wu et al., ¹⁰⁴
AuStars	PS (33 nm)	1.25 µg/mL	Caldwell et al., ¹⁰⁵
	PET (36 nm)	5.0 µg/mL	
Au-Ag ANPs/Ag NWs	CV	1x10 ⁻¹⁶ M	Xu et al., ¹⁰⁶
	AB 6B	1x10 ⁻⁹ M	
Au@Ag NRs	Pb ²⁺	0.021 µg/mL	Liu et al., ¹⁰⁷
AuNRs-PCL	Pb ²⁺ Hg ²⁺	1x10 ⁻³ M	Tang et al., ¹⁰⁸
	Cu ²⁺ Cd ²⁺		
	Zn ²⁺		
GO-SGNS	Ziram	1x10 ⁻¹¹ M	Atta et al., ¹⁰⁹
	Forato	5x10 ⁻¹¹ M	
	Triazofos	1x10 ⁻¹⁰ M	
	Azinfos-metil	1x10 ⁻¹⁰ M	
Cot/Ca-TiO₂	ENR	8.41x10 ⁻⁹ M	Jiang et al., ¹¹⁰
	CIP	9.89x10 ⁻⁹ M	
	ENX	9.54x10 ⁻⁹ M	

2.10. Espectroscopia SERS como herramienta emergente para la identificación de micro/nanoplásticos

El plástico ha revolucionado nuestra vida cotidiana gracias a su versatilidad, bajo costo y amplio rango de aplicaciones, aportando enormes beneficios sociales. Sin embargo, su uso intensivo también ha generado una crisis ambiental de proporciones globales. Actualmente, la producción mundial de plásticos supera los 320 millones de toneladas anuales, de las cuales más del 40% corresponde a envases de un solo uso, generando así una cantidad alarmante de residuos [111]. En las últimas siete décadas, la producción de plásticos ha crecido exponencialmente, alcanzando todos los rincones del planeta, al punto de que se puede afirmar que vivimos en la era del plástico.

Cuando estos residuos plásticos son expuestos a la radiación solar y a condiciones ambientales adversas, su estructura se debilita y fragmenta. Este proceso de degradación da lugar a partículas microscópicas conocidas como microplásticos (1–1000 μm) y nanoplásticos (1–1000 nm). Además de formarse por degradación, muchos micro/nanoplásticos son fabricados intencionalmente para aplicaciones industriales y comerciales, como en cosméticos exfoliantes, envases, textiles o utensilios de cocina. Hoy en día, la presencia de micro y nanoplásticos ha sido ampliamente documentada en una variedad de entornos: océanos, ríos, suelos agrícolas, atmósfera, alimentos, agua potable, organismos vivos e incluso regiones remotas [112]. La exposición humana a estas partículas se produce principalmente a través de tres vías: ingestión, inhalación y contacto dérmico. Sin embargo, una vez dentro del cuerpo, su destino y efectos siguen siendo poco comprendidos y generan creciente preocupación. Aunque aún se cuenta con evidencia limitada sobre la toxicidad de los micro/nanoplásticos en humanos, se ha identificado que esta puede depender de varios factores: la concentración de exposición, el tipo de polímero, los contaminantes adsorbidos sobre su superficie, los órganos afectados y la susceptibilidad individual [113]. Un desafío clave en este campo radica en la ausencia de métodos estandarizados y tecnologías suficientemente sensibles para la caracterización, cuantificación e identificación de partículas plásticas de tamaño nanométrico en medios complejos como el aire, el agua o los suelos [114].

En este contexto, se hace urgente el desarrollo de estrategias analíticas más precisas que permitan detectar micro y nanoplásticos en concentraciones ultra bajas y en una amplia gama de matrices ambientales. No obstante, este objetivo es difícil de alcanzar debido a la complejidad del muestreo, las variaciones en la forma y composición de las partículas y su interacción con contaminantes orgánicos e inorgánicos [115].

Las técnicas actuales de identificación incluyen métodos espectroscópicos (como FTIR y Raman), microscopía electrónica, análisis visual asistido por software, y otras herramientas avanzadas [116]. En particular, las tecnologías basadas en nanomateriales plasmónicos, especialmente aquellas que emplean nanopartículas metálicas como oro o plata, han mostrado un gran potencial para la detección ultrasensible

de micro/nanoplásticos. Estas nanopartículas poseen propiedades ópticas y electrónicas únicas, que pueden ser aprovechadas en técnicas de detección como SERS [117].

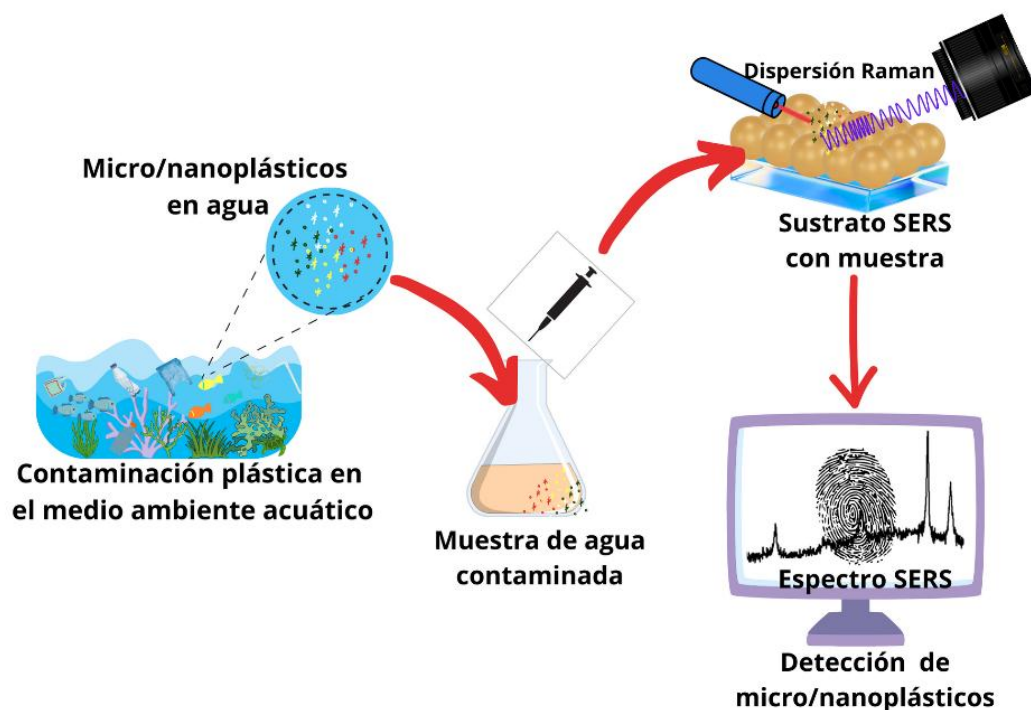


Figura 2.10.1 El proceso de preparación del sustrato SERS y su uso para analizar muestras reales contaminadas con micro/nanoplásticos, imagen adaptada de [119].

Aunque el uso de SERS en la detección ambiental de micro y nanoplásticos aún está en sus primeras etapas, esta técnica ha demostrado un rendimiento sobresaliente en otras áreas como la biomedicina y la ciencia forense. En el campo ambiental, SERS puede ofrecer ventajas clave que permiten identificar compuestos a nivel traza proporcionando simultáneamente información química, cualitativa y morfológica, además de ser altamente selectiva y sensible [118,119].

Sin embargo, hasta la fecha, no existe una tecnología que pueda capturar al mismo tiempo e in situ la información química y morfológica de nanoplásticos mientras se realiza una detección cuantitativa confiable. En este sentido, el desarrollo de sustratos SERS específicos para micro y nanoplásticos representa una alternativa prometedora que puede impulsar una comprensión más profunda del destino final de estos contaminantes, su impacto en la salud humana y sus efectos en los ecosistemas.

2.11. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen los métodos empleados para analizar y determinar las propiedades estructurales y ópticas de los sustratos SERS sintetizados.

2.11.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica altamente versátil y de gran utilidad en el análisis de materiales, ya que permite obtener imágenes de alta resolución y obtener información detallada sobre la topografía, morfología y composición química de la superficie de una muestra. A diferencia de la microscopía óptica, SEM utiliza un haz de electrones en lugar de luz, lo que le confiere una capacidad de resolución mucho mayor, alcanzando escalas del orden de nanómetros.

El funcionamiento básico de SEM consiste en proyectar y enfocar un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, el cual escanea punto a punto la región de interés. Este haz interactúa con los átomos del material, generando diversas señales electrónicas y electromagnéticas como resultado de la interacción haz-materia. Estas señales, que incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos, son recolectadas por detectores especializados que transforman la información en imágenes o datos analíticos. Las imágenes generadas se muestran en tiempo real en un monitor mediante un software que sincroniza la posición del haz con la intensidad de las señales detectadas, permitiendo construir una imagen en escala de grises píxel por píxel. Entre los detectores más comunes se encuentran el detector de electrones secundarios (SE), utilizado principalmente para obtener información topográfica, y el detector de electrones retrodispersados (BSE), que proporciona contrastes de composición relacionados con el número atómico de los elementos presentes. Además, la incorporación de un detector de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) permite realizar microanálisis elemental de áreas específicas de la muestra [120].

En la figura 2.11.1.1 se muestra una representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido. El haz de electrones se genera en el cañón electrónico, ubicado en la parte superior de la columna del microscopio, y se acelera mediante un voltaje de aceleración ajustable, típicamente entre 1 keV y 30 keV. A lo largo de la columna, el haz pasa por un conjunto de lentes electromagnéticas y aperturas que controlan su intensidad y convergencia, reduciendo su diámetro hasta valores tan pequeños como <1 nm, dependiendo del tipo de fuente (cañón de emisión termoiónica o por emisión de campo), el voltaje de aceleración y la configuración óptica del sistema. La lente objetiva, ubicada en la parte inferior de la columna, enfoca el haz sobre la superficie de la muestra, la cual se monta en una platina dentro de la cámara de análisis. Tanto la columna como la cámara se mantienen bajo condiciones de vacío, necesarias para evitar la dispersión del haz de electrones y preservar la estabilidad del sistema. Este vacío se genera mediante una combinación de bombas mecánicas y de alto vacío.

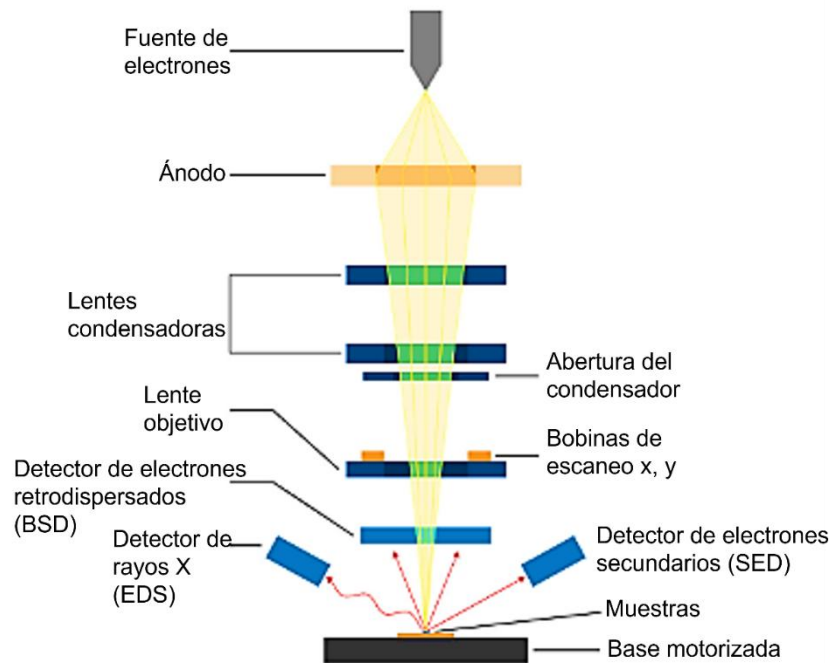


Figura 2.11.1.1 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

La posición del haz sobre la muestra se controla mediante un sistema de bobinas de escaneo situadas en la parte inferior de la columna, las cuales permiten desplazar el haz electrónicamente en el plano XY. A medida que el haz interactúa con la muestra, genera múltiples señales que, tras ser detectadas, se procesan por un generador de escaneo y una unidad de adquisición de datos que construyen la imagen final.

En este trabajo las imágenes de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM) se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo JEOL-JSM7401F a 20 kV. Para realizar el análisis morfológico las nanopartículas bimetálicas y monometálicas fueron depositadas sobre sustratos de silicio para obtener imágenes de alta resolución con las características estructurales de las nanopartículas.

2.11.2. Microscopia de fuerza atómica

La caracterización morfológica de materiales a escala nanométrica es fundamental en una amplia gama de disciplinas, desde la ciencia de materiales hasta la biotecnología. En este contexto, la microscopía de fuerza atómica (AFM) ha demostrado ser una herramienta esencial, ya que permite no solo obtener imágenes de alta resolución de la superficie de las muestras, sino también acceder a información tridimensional relacionada con su topografía, rugosidad, y en muchos casos, con sus propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas.

A diferencia de otras técnicas de caracterización, como la microscopía electrónica, AFM no depende de lentes electromagnéticas ni de vacío extremo, sino que basa su funcionamiento en la interacción entre una punta nanométrica y la superficie de la muestra, permitiendo así el análisis de una amplia gama de materiales, incluidos polímeros blandos, biomoléculas, superficies rugosas e incluso muestras sumergidas en medios líquidos.

El núcleo del sistema AFM está constituido por un cantiléver de dimensiones micrométricas, que posee una punta afilada en su extremo inferior, la cual se aproxima cuidadosamente a la superficie de la muestra. Al interactuar con ella, la punta experimenta fuerzas de tipo atractivo o repulsivo, que inducen deflexiones del cantiléver.

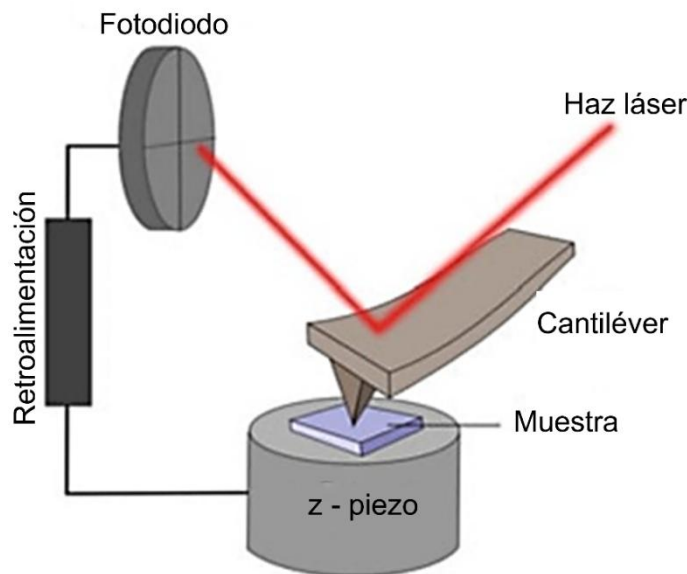


Figura 2.11.2.1. Esquema de configuración AFM para el escaneo de muestras.

Para detectar estas deflexiones con alta sensibilidad, se emplea comúnmente el método de deflexión óptica del haz (OBD). La figura 2.11.2.1 muestra un esquema de la configuración básica de un

AFM que consiste en un haz láser enfocado que incide sobre la parte posterior del cantiléver, y la luz reflejada se dirige a un fotodiodo cuadrante. Cualquier desviación de la punta produce un cambio en la trayectoria del haz reflejado, lo que se traduce en una señal eléctrica proporcional a la deflexión. Estas señales son procesadas por un sistema de retroalimentación electrónica que, a través de un elemento piezoeléctrico de alta precisión, ajusta la posición vertical (eje Z) del cantiléver o de la muestra, manteniendo constante la fuerza de interacción deseada durante el escaneo.

El rango típico de escaneo en las direcciones X-Y es del orden de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, mientras que en Z (altura) alcanza unos $30\ \mu\text{m}$. No obstante, existen sistemas especializados con rangos tanto mayores como menores, adaptados a distintas necesidades experimentales. Dependiendo del diseño del equipo, existen dos configuraciones de escaneo posibles: (1) el cantiléver permanece fijo mientras la muestra es desplazada por el escáner piezoeléctrico, o (2) la muestra permanece inmóvil y es el conjunto del cantiléver y sistema óptico el que se mueve [121].

El modo de funcionamiento del AFM depende del tipo de interacción entre la punta y la muestra, lo cual se determina principalmente por la distancia entre ambas. En función de esta interacción, AFM puede operar en distintos modos de imagen, cada uno con características, ventajas e inconvenientes específicos. Los más comunes incluyen:

- Modo de contacto: La punta permanece en contacto constante con la superficie, lo que permite una adquisición rápida de imágenes, pero puede inducir daños en muestras blandas.
- Modo de no contacto: Se mantiene una pequeña separación entre la punta y la muestra, ideal para muestras delicadas, aunque con menor resolución lateral.
- Modo intermitente (tapping o AC mode): La punta oscila a frecuencias cercanas a su frecuencia de resonancia y toca brevemente la superficie en cada ciclo. Este modo combina alta resolución con baja fuerza de interacción, siendo ampliamente utilizado.

En este trabajo las imágenes topográficas se obtuvieron utilizando el instrumento XE-7 Park Systems Atomic Force Microscopy (Park Systems Corp., Suwon, Corea), para la obtención de la topografía de todos los sustratos se utilizaron los modos contacto y tapping.

2.11.3. Espectroscopia Ultravioleta-Visibles

Cuando un haz de radiación electromagnética incide de manera continua sobre una muestra, parte de esa radiación es absorbida por los átomos o moléculas presentes. Este proceso de absorción implica una transición desde un estado de menor energía, conocido como estado fundamental, hacia un estado de mayor energía o estado excitado. La energía absorbida por la muestra está cuantificada, es decir, corresponde exactamente a la diferencia de energía entre los dos estados electrónicos involucrados en la transición.

La absorción de radiación electromagnética en la región ultravioleta-visible (UV-Vis) depende directamente de la estructura electrónica de las especies involucradas. Por ello, esta técnica espectroscópica tiene amplia aplicación en la caracterización cualitativa y cuantitativa de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, permitiendo estudiar procesos electrónicos asociados con orbitales moleculares, enlaces y grupos funciones.

Idealmente, una transición electrónica correspondería a una línea espectral discreta, reflejando una energía específica absorbida. Sin embargo, en la práctica, los espectros UV-Vis presentan bandas de absorción en lugar de líneas nítidas. Esto se debe a que las transiciones electrónicas se encuentran superpuestas a los subniveles vibracionales y rotacionales de las moléculas, resultando en una distribución continua de energías absorbidas que generan una banda ancha. Las principales características observables en una banda de absorción son: la longitud de onda máxima de absorción que corresponde a la radiación cuya energía coincide con la requerida para inducir la transición electrónica y la intensidad de absorción que depende de la probabilidad de la transición junto con la interacción entre la radiación y el sistema electrónico del analito [122].

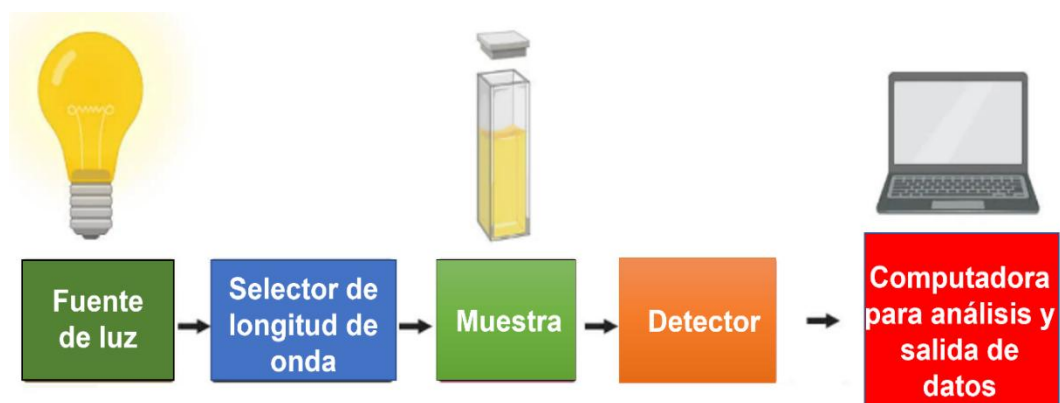


Figura 2.11.3.1 Esquema de un espectrómetro UV-Vis.

La cantidad de radiación absorbida se cuantifica como la diferencia entre la intensidad de la radiación incidente I_0 y la intensidad de la radiación transmitida I . Esta información puede expresarse de dos maneras:

Transmitancia (T):

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Absorbancia (A):

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Una forma más general y útil de describir la absorción de luz en función de las propiedades de la muestra es a través de la Ley de Beer-Lambert. Esta ley establece que la absorbancia de una sustancia es directamente proporcional a la concentración del analito (c), a la longitud de onda del trayecto óptico (b) que recorre la luz en la muestra, y a un coeficiente de absortividad molar (ϵ), característico de la sustancia a una longitud de onda determinada.

$$A = \epsilon bc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Esta relación fundamental permite determinar la concentración de un analito a partir de su absorbancia medida experimentalmente, siendo una de las bases para el uso de espectrofotometría UV-Vis en análisis cuantitativo.

En este trabajo los espectros de absorción UV-vis de las películas se registraron con un espectrofotómetro UV-vis Agilent 8453 (Agilent) en el rango espectral de 300 a 1100 nm. Las mediciones se llevaron a cabo depositando las nanopartículas bimetálicas y monometálicas sobre sustratos de vidrio.

2.11.4. Difracción de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía y longitud de onda corta, típicamente del orden de los espacios interatómicos (aproximadamente entre 0.1 y 10 Å) presentes en los sólidos. Esta característica hace que los rayos X sean particularmente útiles para estudiar la estructura interna de los materiales a nivel atómico y cristalino.

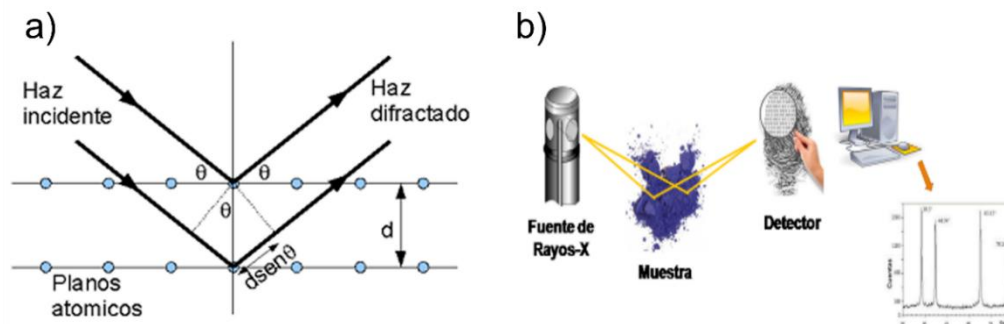


Figura 2.11.4.1. a) Esquema de la ley de Bragg, b) esquema de un difractómetro de rayos X

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, parte de la radiación es absorbida o dispersada en múltiples direcciones debido a la interacción con los electrones de los átomos o iones que constituyen el material. Sin embargo, si el sólido presenta una estructura cristalina ordenada, es decir, una disposición periódica de átomos en el espacio, una porción del haz puede interferir constructivamente, generando un patrón de difracción que contiene información estructural clave. Este fenómeno está regido por la Ley de Bragg (Figura 2.11.4.1a), que establece la condición necesaria para que se produzca interferencia constructiva entre los rayos X reflejados por distintos planos cristalinos paralelos:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde:

n es un número entero (orden de difracción)

λ es la longitud de onda de los rayos X

d es la distancia interplanar entre los planos cristalinos

θ es el ángulo de incidencia del haz con respecto al plano

Cuando se cumple esta condición, los rayos X reflejados por diferentes planos atómicos interfieren de manera constructiva, generando picos de intensidad que conforman un difractograma. En caso contrario, la interferencia es destructiva o parcialmente cancelada, y la intensidad resultante es muy baja.

Cada material cristalino posee un patrón de difracción único, que actúa como una "huella dactilar" estructural. Por ello, la difracción de rayos X (XRD) es una técnica fundamental para la identificación y caracterización de fases cristalinas presentes en una muestra, tanto cualitativa como cuantitativamente. Esta técnica permite no solo detectar los compuestos presentes, sino también estimar su proporción relativa y conocer detalles de su estructura [123]. En un experimento típico de difracción de rayos X en polvo (Figura 2.11.4.1b), la muestra (generalmente en forma de polvo policristalino) se somete a un barrido angular en presencia de un haz de rayos X monocromático (frecuentemente de $\text{Cu K}\alpha$, aunque también se emplean fuentes de Co, Mo o sincrotrón), bajo configuraciones como Bragg-Brentano o Debye-Scherrer, dependiendo de la geometría experimental deseada.

Además de la identificación de fases, XRD permite abordar una variedad de aplicaciones avanzadas, entre ellas:

- Determinación del tamaño de cristalitas mediante el ensanchamiento de los picos (usando la ecuación de Scherrer),
- Análisis de polimorfismo y detección de transiciones de fase,
- Evaluación del grado de cristalinidad y de soluciones sólidas,
- Determinación de diagramas de fases y de parámetros de celda unitaria,
- Estudio de tensiones internas y deformaciones estructurales.

En algunos casos, se puede realizar difracción de rayos X dependiente de la temperatura para observar cómo varía la cristalinidad de la muestra con el calentamiento, permitiendo estudiar fenómenos como la descomposición térmica, la aparición de nuevas fases cristalinas o el análisis de procesos de sinterización y recristalización.

En conjunto, la difracción de rayos X es una herramienta esencial en ciencia de materiales, química, física del estado sólido y nanotecnología, por su capacidad para revelar la estructura interna de los materiales con gran precisión y sensibilidad.

En este trabajo los espectros de difracción de rayos X (XRD) de las muestras se obtuvieron con un difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,0654 \text{ \AA}$), las muestras medidas fueron depositadas sobre vidrio.

2.11.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica analítica sensible a la superficie, en la que los rayos X bombardean la superficie de un material y se mide la energía cinética de los electrones emitidos. Las dos características principales de esta técnica, que la hacen potente como método analítico, son su sensibilidad superficial y su capacidad para revelar información sobre el estado químico de los elementos de la muestra.

En XPS, la muestra se irradia con rayos X suaves (energías inferiores a ~6 keV) y se analiza la energía cinética de los electrones emitidos. El fotoelectrón emitido es el resultado de la transferencia completa de la energía de los rayos X a un electrón a nivel del núcleo. Esto se expresa matemáticamente en la ecuación (1). Esta simplemente establece que la energía del rayo X ($h\nu$) es igual a la energía de enlace (BE) del electrón (su fuerza de enlace al átomo/orbital al que está unido), más la energía cinética (KE) del electrón emitido, más la función de trabajo del espectrómetro (ϕ_{spec}), un valor constante,

$$h\nu = BE + KE + \phi_{spec} \quad (1)$$

Para determinar la energía de enlace de un electrón, la ecuación (1) se puede reorganizar para obtener la ecuación (2), donde los términos de la derecha son conocidos ($h\nu$ y ϕ_{spec}) o medidos en el experimento XPS (KE),

$$BE = h\nu - KE - \phi_{spec} \quad (2)$$

Los picos de fotoelectrones se indican según el elemento y el orbital desde el que fueron expulsados. Por ejemplo, "O1s" describe los electrones emitidos desde el orbital 1s de un átomo de oxígeno. Cualquier electrón con una energía de enlace menor que la energía de la fuente de rayos X debe emitirse desde la muestra y observarse mediante la técnica XPS. La energía de enlace de un electrón es una propiedad del material y es independiente de la fuente de rayos X utilizada para expulsarlo. Al realizar experimentos con diferentes fuentes de rayos X, la energía de enlace de los fotoelectrones no cambia; sin embargo, la energía cinética de los fotoelectrones emitidos varía, como se describe en la ecuación (2).

Una de las principales ventajas de la espectroscopia XPS respecto a otras técnicas analíticas es su capacidad para proporcionar información detallada sobre el entorno químico de los átomos presentes en la superficie de una muestra. Esta técnica no solo identifica los elementos presentes, sino que también permite inferir su estado de oxidación, el tipo de enlaces químicos formados, así como la coordinación atómica local, es decir, la naturaleza y número de los átomos vecinos más cercanos. Estos factores influyen directamente en la energía de enlace de los electrones emitidos, provocando desplazamientos característicos en los picos del espectro XPS que pueden ser interpretados para obtener información química precisa [124].

En términos experimentales, un sistema XPS típico está compuesto por varios componentes clave, todos alojados dentro de una cámara de ultra alto vacío (UHV), con presiones del orden de 10^{-9} – 10^{-10} mbar, lo cual es esencial para evitar la dispersión de los electrones emitidos y preservar la pureza superficial de la muestra.

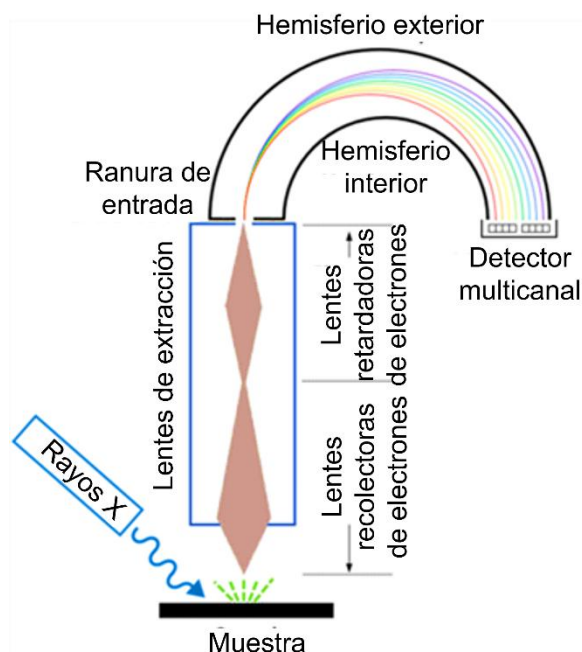


Figura 2.11.5.1 Diagrama esquemático de un instrumento XPS.

Los elementos principales de un equipo de XPS incluyen:

- Fuente de rayos X: Generalmente una fuente de ánodo fijo que emite radiación monocromática, como Al $K\alpha$ (1486.6 eV) o Mg $K\alpha$ (1253.6 eV). Esta radiación incide sobre la superficie de la muestra y provoca la emisión de fotoelectrones a partir de los orbitales internos de los átomos.
- Platina o soporte de muestra: Permite posicionar y, en algunos casos, calentar o enfriar la muestra durante el análisis. Algunos sistemas avanzados incluyen movimientos XYZ para mapeo superficial o inclinación para estudios angulares.
- Lentes de extracción: Se encargan de recolectar y enfocar los fotoelectrones emitidos hacia el sistema de análisis, minimizando pérdidas y aberraciones.
- Analizador hemisférico de energía: Separa los electrones emitidos según su energía cinética, permitiendo obtener el espectro de fotoelectrones característico de cada elemento y su entorno químico.

- **Detector electrónico:** Captura los electrones que pasan a través del analizador y genera señales que son transformadas en un espectro digital mediante software especializado.

La Figura 2.11.5.1 muestra un diagrama esquemático representativo de un sistema XPS, donde se ilustran todos los componentes y el trayecto de los fotoelectrones desde la emisión hasta la detección. Este diseño modular y altamente controlado hace posible alcanzar una resolución energética elevada y una gran sensibilidad superficial (del orden de unos pocos nanómetros), lo cual convierte a XPS en una técnica indispensable para el análisis químico superficial en materiales avanzados, películas delgadas, semiconductores, nanomateriales y recubrimientos funcionales.

En este trabajo los espectros XPS se obtuvieron utilizando un instrumento XPS con una fuente dual de rayos X de aluminio $K\alpha_1$ ($h\nu = 1486.7$ eV) (XR4, de ThermoFisher, East Grinstead, Reino Unido) y un espectrómetro hemisférico de 7 canales (Alpha110, también de ThermoFisher). El análisis de ajuste de picos XPS se realizó con el software AAnalyzer, que incluye herramientas y métodos de análisis avanzados.

2.11.6. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman, ha demostrado ser una herramienta de gran valor en múltiples campos científicos, debido principalmente a su alta especificidad molecular, su capacidad de análisis no destructivo y la versatilidad de sus métodos de muestreo. Una de las principales ventajas de la espectroscopia Raman es que proporciona el espectro vibracional característico de una molécula, que puede considerarse como su huella dactilar molecular, permitiendo así su identificación e interpretación incluso dentro de matrices complejas. Cuando una molécula es irradiada con luz monocromática proveniente de un láser se producen dos tipos principales de dispersión de luz: elástica (Rayleigh) e inelástica (Raman). En la dispersión elástica de Rayleigh, los fotones incidentes interactúan con las moléculas sin un intercambio neto de energía. Como resultado, la frecuencia, longitud de onda y energía de la luz dispersada permanecen inalteradas respecto a la luz incidente. En cambio, en la dispersión inelástica, una pequeña fracción de la luz dispersada experimenta un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con los modos vibracionales de la molécula. Esta interacción genera las señales características del efecto Raman, que pueden clasificarse en dos tipos:

- Dispersión Raman Stokes: ocurre cuando el fotón incidente transfiere parte de su energía a la molécula, promoviendo una vibración molecular. Como consecuencia, el fotón dispersado posee menor energía (y por lo tanto menor frecuencia) que el fotón incidente.
- Dispersión Raman anti-Stokes: se produce cuando el fotón incidente gana energía de una molécula que ya se encuentra en un estado vibracional excitado. En este caso, el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor que la del incidente.

Dado que la mayoría de las moléculas se encuentran en su estado vibracional fundamental a temperatura ambiente, la intensidad de la señal Stokes es generalmente mayor que la de anti-Stokes. Ambas señales, sin embargo, contienen información complementaria sobre la estructura y dinámica molecular [125]. Un sistema típico de espectroscopia Raman consta de varios componentes clave: fuente de excitación láser que proporciona luz monocromática de alta intensidad. Se emplean comúnmente láseres de diferentes longitudes de onda, dependiendo del tipo de muestra y del nivel de fluorescencia que pueda interferir con la señal Raman. Entre ellos se encuentran: láser de ion de argón (488,0 y 514,5 nm), láser de ion de criptón (530,9 y 647,1 nm), láser de helio-neón (He:Ne, 632,8 nm), láser de granate de itrio y aluminio dopado con impurezas de neodimio (Nd:YAG, 532 y 1064 nm), láseres de diodo (630 y 780 nm). Sistema de dispersión (monocromador), separa los diferentes componentes de frecuencia de la luz dispersada, porta muestras, donde se coloca la muestra a analizar, detector, generalmente una cámara CCD (dispositivo acoplador de carga) de alta sensibilidad, que captura el espectro Raman para su análisis.

La integración de la espectroscopía Raman con un sistema de microscopía confocal ha permitido ampliar significativamente sus aplicaciones. En esta configuración que se muestra en la figura 2.11.6.1, la luz láser se enfoca sobre la muestra a través de un objetivo de alta resolución. La señal Raman retrodispersada es recolectada a través del mismo objetivo y pasa por una abertura (pinhole), que actúa como filtro espacial, eliminando señales provenientes de planos fuera de foco y mejorando la resolución axial. Esta señal filtrada es dirigida al espectrómetro, donde se dispersa ópticamente y es capturada por el detector CCD.

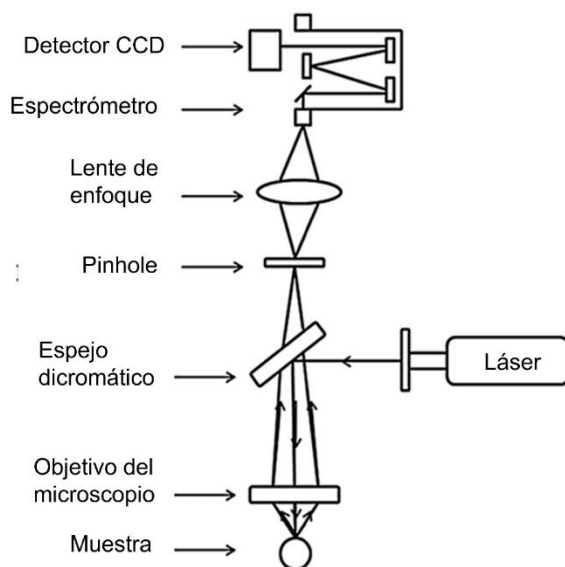


Figura 2.11.6.1. Esquema de un microscopio Raman confocal

La microscopía confocal Raman permite generar imágenes químicas tridimensionales con resolución micrométrica, revelando no solo la morfología sino también la distribución espacial de diferentes componentes químicos en la muestra. Gracias a esta capacidad, la técnica se ha consolidado como una herramienta poderosa en campos como la nanotecnología, biomedicina, ciencias ambientales, química de materiales y arqueometría, entre otros.

En este trabajo los espectros SERS a temperatura ambiente de las películas porosas se registraron utilizando un espectrómetro Raman Bruker (SENTERRA), con un láser He-Ne de 633 nm como fuente de excitación y una potencia láser de 1,6 mW. El diámetro del punto láser de excitación se estableció constantemente en 4,7 μm bajo una lente de 50x, y el tiempo de adquisición de la señal se fijó en 2 s durante 3 ciclos. La medición del mapeo SERS se realizó utilizando el mismo equipo con un láser de 633 nm. El área seleccionada fue de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ con un intervalo de tiempo de adquisición de 0,1 s, y el tamaño del paso se estableció en 0,1 μm .

3. Metodología experimental y caracterización de sustratos SERS

Este capítulo contiene el proceso experimental de síntesis de los sustratos SERS de nanopartículas bimetalíticas y monometalíticas, se detallan todos los parámetros necesarios y la correcta metodología para sintetizar nanoestructuras ordenadas, homogéneas y reproducibles utilizando un método simple de evaporación térmica en alto vacío asistida por DES.

3.1. Materiales y reactivos

A continuación, se presenta una tabla de materiales y reactivos que fueron utilizados para la síntesis de las nanopartículas metálicas, DES y sustratos.

Tabla 3.1.1 Materiales y reactivos

Nombre	Formula	Pureza	Marca
Cloruro de colina	$HOC_2H_4N[CH_3]_3Cl$	98%	Sigma Aldrich
Urea	NH_2CONH_2	99%	Sigma Aldrich
Alambre de oro	Au	100%	Spi Supplies
Alambre plata	Ag	99.99%	Spi Supplies
Nanopartículas de poliestireno	PS		Sigma Aldrich
Violeta cristal	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	98%	Sigma Aldrich
Rodamina 6G	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	95%	Sigma Aldrich
ácido 5, 5' ditiobis- (2-nitrobenzoico) (DNTB)	$C_{14}H_8N_2O_8S_2$	98%	Sigma Aldrich
Metacrilato de metilo	$C_5H_8O_2$	99%	Sigma Aldrich
Ácido tricloroacético	$C_2HF_3O_2$	99%	Sigma Aldrich
Dodecilsulfato de sodio	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	99%	Sigma Aldrich
2,2-azobis(2-metilpropionamida)	$C_8H_{18}N_6$	97%	Sigma Aldrich
Acetona	C_3H_6O	99.5%	J. T. Baker
Tricloroetileno	C_2HCl_3	99.5%	J. T. Baker
Alcohol etílico	C_2H_6O	95%	J. T. Baker
Poliestireno (100 nm)	$(C_8H_8)_n$		Merk Mexico
Sustrato flexible (PEN)	$C_{10}H_8O_4$		Merk Mexico
Clorhidrato deDoxorrubicina	$C_{27}H_{29}NO_{11} - HCl$	98%	Sigma Aldrich

3.2. Síntesis de DES

Para preparar el DES se siguió el procedimiento detallado en la literatura¹²⁶⁻¹²⁷, primero el Cloruro de Colina (ChCl) se secó a 90 °C en un horno para asegurar su completa sequedad. Enseguida se pesaron y mezclaron Urea y ChCl en una proporción molar de 2:1. La mezcla se calentó y agitó en un horno a 90°C hasta obtener un líquido transparente y homogéneo. Posteriormente, el líquido viscoso se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó para su posterior uso.

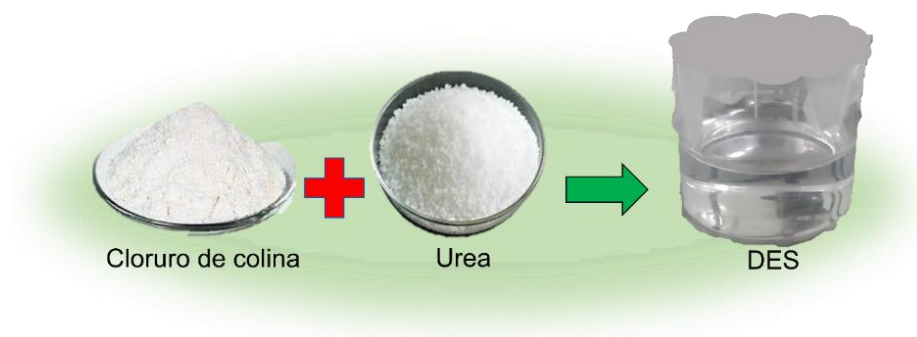


Figura 3.2.1. DES de cloruro de colina y urea (relación molar, ChCl-U, 1:2)

3.3. Preparación de nanoplásticos (PET y PMMA)

Las partículas nanoplásticas de PET con un tamaño promedio de aproximadamente 50-200 nm se sintetizaron siguiendo el protocolo de un trabajo previo¹²⁸. Específicamente, 1 g de partículas de PET se disolvió en 10 mL de solución concentrada de ácido trifluoroacético (TFA, 90% v/v) a 50 °C y se agitó durante 2 h hasta su completa disolución. Luego, la solución anterior se precipitó agregando 10 mL de TFA diluido (20% v/v) con agitación vigorosa y se mantuvo durante 2 h. La suspensión se centrifugó a 2500 rpm durante 1 h para separar las partículas nanoplásticas. De la solución centrifugada se extrajo con una pipeta solo la parte superior que es la que contenía las nanopartículas de PET con el tamaño deseado, por último, se dejaron secar para determinar su peso y dispersarlas en agua para obtener la solución con la concentración adecuada de nanopartículas de PET (50-200 nm).

La preparación de nanoesferas de polimetilmetacrilato (PMMA) se realizó mediante el método de crecimiento en cadena reportado en la literatura¹²⁹. En un procedimiento típico, se mezclaron 1600 mL de agua desionizada con 300 mL de solución de metacrilato de metilo (MMA) en un matraz de tres bocas, y luego se purgó con nitrógeno para crear una atmósfera inerte. La mezcla de la solución se calentó a 70 °C bajo agitación magnética (350 rpm). Una vez estabilizada la temperatura, se interrumpió el suministro de nitrógeno y se introdujeron 1,5 g de 2,2-azobis(2-metilpropionamida) en el matraz. Después de unos minutos, la mezcla de la solución se convirtió en una suspensión coloidal blanca, lo que confirmó la

formación de nanoesferas de PMMA de 400 nm. La reacción de polimerización se completó después de 60 a 90 minutos; luego, las partículas de PMMA se centrifugaron y se lavaron dos veces con agua desionizada para su uso posterior.

Las nanoesferas comerciales de PS con un tamaño promedio de 100 nm se adquirieron de Sigma-Aldrich, México.

3.4. Parámetros experimentales de depósito por evaporación térmica: corriente, presión y material

El principal parámetro en este experimento es el vacío que juega un papel fundamental en la evaporación térmica de materiales metálicos. Al reducir la presión, se facilita la evaporación de los metales a temperaturas más bajas, evitando su descomposición o reacciones no deseadas. En condiciones de vacío, la ausencia de oxígeno previene la formación de óxidos metálicos, asegurando la pureza del material depositado permitiendo que los átomos metálicos lleguen a la superficie sin colisionar con moléculas de gas, logrando películas más uniformes y bien adheridas [130].

Mediante el control en la corriente y la cantidad de material se puede tener un control preciso del grosor de la capa depositada y se puede variar el tamaño de nanopartícula que crecerá sobre el sustrato. En alto vacío, el flujo de material es más direccional. Evitando dispersiones y permitiendo recubrimientos más precisos y uniformes que ayudan a obtener una reproducibilidad excepcional.

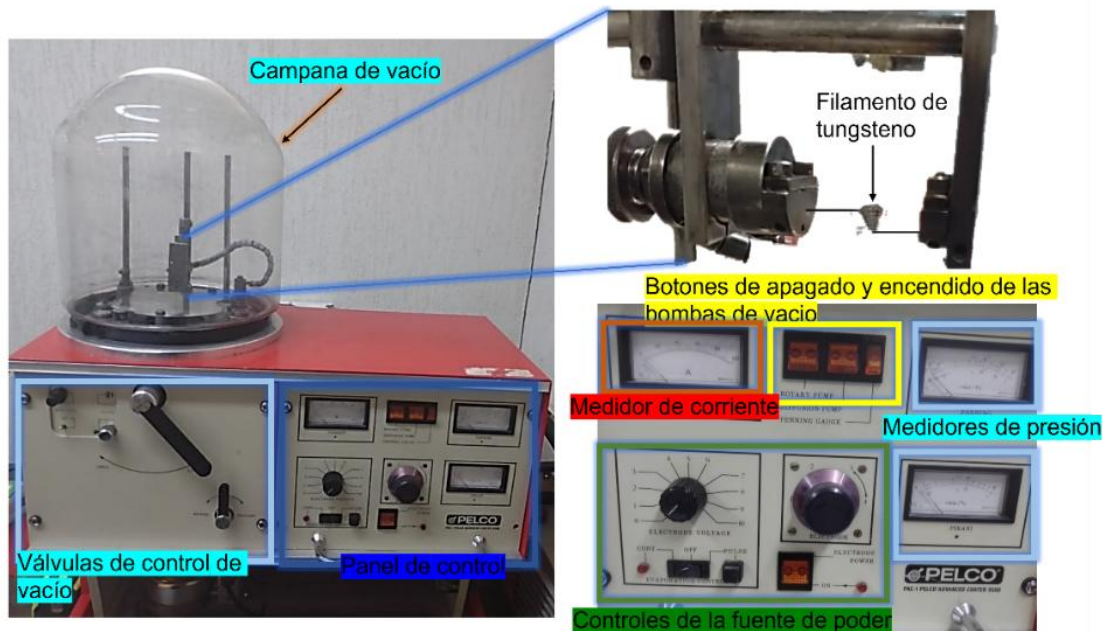


Figura 3.4.1. Equipo utilizado para el proceso de evaporación térmica en vacío.

3.5. Síntesis de nanopartículas bimetálicas por evaporación térmica

Los portaobjetos de vidrio pulido, de dimensiones $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, empleados en este estudio, fueron sometidos a un proceso de limpieza exhaustivo mediante baños ultrasónicos sucesivos en acetona, tricloroetileno y alcohol etílico, cada uno durante 15 minutos, con el objetivo de eliminar cualquier traza de impurezas orgánicas e inorgánicas.

Sobre los sustratos limpios, se aplicó uniformemente una capa de DES, aproximadamente 1 mL para cubrir completamente el área del sustrato limpió. Posteriormente, los sustratos recubiertos fueron montados dentro de una cámara de vacío por debajo de un filamento de tungsteno, para llevar a cabo la deposición de las nanopartículas.

El proceso de evaporación térmica se realizó introduciendo cantidades controladas de alambres de oro y plata en la cámara de vacío, con el fin de generar combinaciones bimetálicas de composición variable. La evaporación se efectuó aplicando diferentes corrientes eléctricas al filamento de tungsteno, permitiendo la deposición de películas de nanopartículas bimetálicas y monometálicas directamente sobre la superficie recubierta con DES. El procedimiento se repitió bajo distintas condiciones de presión para estudiar su efecto en las características de las películas: $P1 = 1 \times 10^{-2}$ mbar, $P2 = 1 \times 10^{-3}$ mbar, $P3 = 1 \times 10^{-4}$ mbar y $P4 = 2 \times 10^{-4}$ mbar.

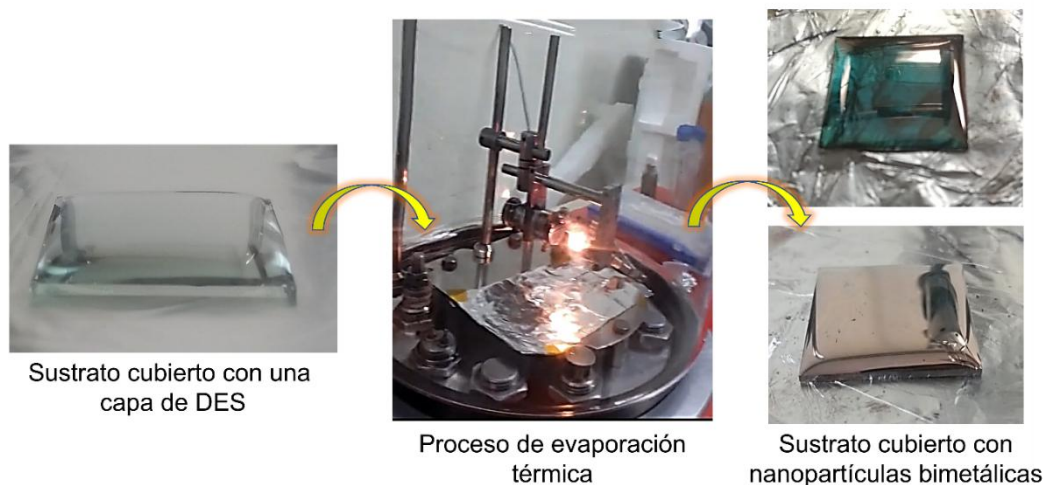


Figura 3.5.1. Proceso de síntesis de nanopartículas bimetálicas por evaporación térmica en alto vacío sobre la superficie de DES (ChCl-U, 1:2)

Una vez finalizada la deposición, las películas fueron cubiertas cuidadosamente con un segundo portaobjetos de vidrio limpio, conformando una estructura tipo “sándwich” para facilitar la extracción de la película. En esta etapa, también se emplearon otros tipos de sustratos como silicio y sustratos flexibles de ITO (óxido de estaño e indio) con el propósito de evaluar su influencia en la transferencia y adherencia de las películas (ver figura 3.5.2).

El conjunto sustrato-película fue mantenido en reposo durante unos minutos para favorecer la adhesión. Posteriormente, se sumergió en agua desionizada (DI) durante 5 minutos, permitiendo la disolución completa del DES y la obtención de películas autoensambladas de nanopartículas bimetálicas (Ag-Au) y monometálicas.

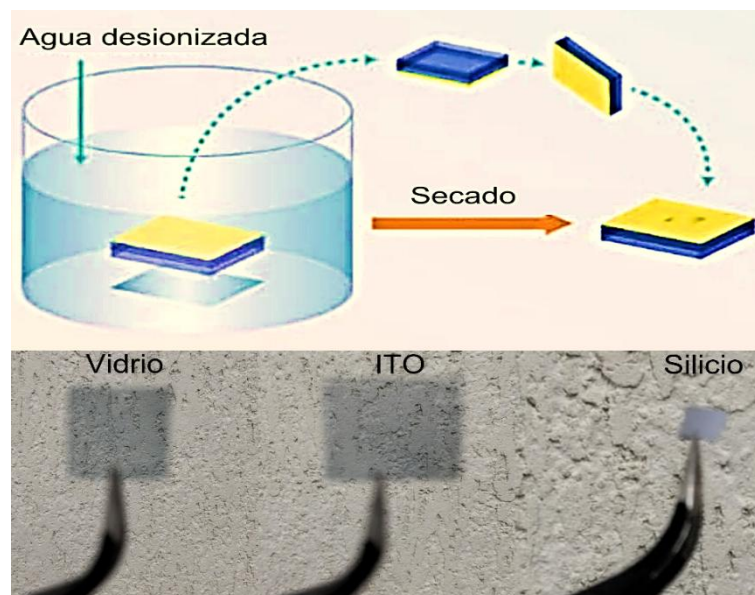


Figura 3.5.2. Proceso de remoción de DES y transferencia de nanopartículas metálicas a diferentes tipos de sustratos

La proporción en peso de Ag-Au fue sistemáticamente variada (1:4, 1:2, 1:1, 2:1 y 4:1) con el fin de estudiar el efecto de la composición en las propiedades estructurales y ópticas de las películas resultantes. Adicionalmente, para comprender más a fondo los mecanismos de crecimiento y nucleación, se sintetizaron películas monometálicas de Au y Ag utilizando diferentes intensidades de corriente (2, 4, 8 y 12 amperios), siguiendo el mismo procedimiento. Esta variación permitió analizar la influencia de la energía de evaporación sobre el tamaño, la morfología y la distribución de las nanopartículas generadas mediante esta técnica, en la tabla 3.5.1 se resume esta información.

Tabla 3.5.1 Parámetros utilizados en la síntesis de nanopartículas metálicas (Ag, Au, Ag-Au)

Material	Presión dentro de la cámara de vacío (mbar)			
	P1= 1×10^{-2}	P2= 1×10^{-3}	P3= 1×10^{-4}	P4= 0.2×10^{-4}
Ag	2, 4, 8, 12 A	2, 4, 8, 12 A	2, 4, 8, 12 A	2, 4, 8, 12 A
Au	4 A	4 A	4 A	4 A
Ag-Au	4 A	4 A	4 A	4 A

3.6. Preparación de muestras para análisis SERS

Para examinar la actividad SERS de diferentes películas de nanopartículas bimetálicas y monometálicas se utilizaron moléculas de prueba como cristal violeta (CV), Rodamina 6G (R6G) y ácido 5, 5' ditiobis- (2-nitrobenzoico) (DNTB)

. Específicamente se depositaron 25 μL (10^{-6} M) de solución de moléculas de prueba en diferentes sustratos y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 3 horas. Posteriormente se tomaron espectros Raman de las moléculas depositadas sobre los sustratos sintetizados para comparar la actividad SERS de cada sustrato. Para la adquisición de cada espectro se utilizó una excitación láser He-Ne con una longitud de onda de 633 nm y una potencia de 1.6 mW. El diámetro del punto láser de excitación se fijó en 4.7 μm bajo una lente de 50x, y el tiempo de adquisición de la señal se fijó en 2s durante 3 ciclos.

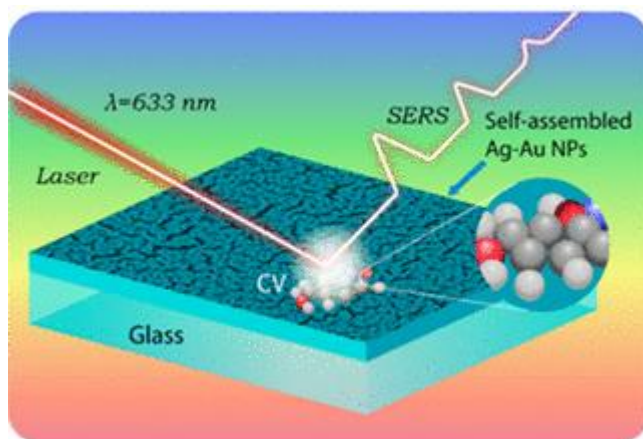


Figura 3.6.1. Esquema de medición SERS.

3.7. Control de sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad de los sustratos

Para estudiar la sensibilidad de los sustratos SERS y el límite de detección (LOD) se depositaron sobre los sustratos 25 μL de concentración de las moléculas de prueba en el rango de 10^{-6} - 10^{-15} M. Para el caso de la reproducibilidad de los sustratos sintetizados, se realizaron mediciones en diferentes puntos de cada sustrato, además se repitió el mismo proceso de síntesis en diversas ocasiones, para estudiar su reproducibilidad, las mediciones se llevaron a cabo bajo los mismos ajustes del equipo mencionados anteriormente.

Por otro lado, la estabilidad se analizó utilizando un mismo sustrato almacenado durante varios días. A lo largo del tiempo, se realizaron mediciones bajo las mismas condiciones experimentales para monitorear posibles variaciones en su desempeño.

3.8. Evaluación de la detección de contaminantes

Existen una amplia variedad de contaminantes medioambientales de interés para la sociedad científica que presentan grandes dificultades de detección debido a los largos tiempos de preparación de muestras para su análisis. En este sentido optamos por detectar micro/nanoplásticos, iones de metales pesados, fármacos y moléculas orgánicas de prueba, en la actualidad estos contaminantes son considerados de alto riesgo para la salud humana debido a la abundancia en la que han sido encontrados y su dificultad para ser detectados en bajas concentraciones.

Para la detección de nanoplásticos, las soluciones de nanopartículas de PET (50-200 nm), PMMA (400 nm) y PS (100 nm) recién preparadas se dispersaron en agua desionizada a diversas concentraciones. A continuación, los sustratos de Au 3D, Ag porosa y Ag-Au fabricados se recubrieron con diferentes soluciones que contenían 25 μL de partículas nanoplásticas y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 3 horas. Para la detección SERS de iones de metales pesados como el arsénico (As^{2+}) y el mercurio (Hg^{2+}), los iones metálicos con concentraciones variables se mezclaron con la concentración fija de CV (10^{-4} M) y luego se depositaron sobre el sustrato de película de Au 3D, dejándolos secar naturalmente antes de las mediciones SERS. En el caso del fármaco doxorubicina se utilizó una concentración de 10^{-8} M del fármaco disuelto en agua desionizada y se realizaron las diluciones correspondientes hasta obtener una concentración ultrabaja de 10^{-14} M. Posteriormente se depositaron 25 μL de cada solución en los sustratos dendríticos de Au y se dejaron secar a temperatura ambiente

Para cada tipo de contaminante se realizó la detección SERS en los sustratos con los parámetros del equipo Raman mencionados anteriormente. En algunos casos se obtuvieron imágenes Raman mediante mapeo punto por punto sobre distintas áreas con un tamaño de paso menores a 500 nm.

3.9. Simulación FDTD

El modelado y la simulación de estructuras relativamente simples, como cubos [131], tetraedros [132] y esferas [133], son bastante sencillos con imágenes de microscopía de alta calidad, como imágenes AFM o SEM. Esta capacidad se ve facilitada por la alta simetría de dichas estructuras. Sin embargo, la sensibilidad de una simulación precisa las características estructurales finas que pueden resultar difíciles de

capturar con precisión en nanopartículas complejas de menor simetría. En este estudio el modelado de las nanoestructuras se llevó a cabo utilizando imágenes AFM de alta resolución para obtener con claridad los bordes y superficie de las películas de nanopartículas y poder introducir la estructura 3D al software para realizar la simulación y obtener resultados precisos. El método FDTD se utiliza ampliamente en la actualidad debido a su sencilla implementación y su generalidad en muchos sistemas simples o complejos. Se ha empleado para evaluar el fuerte acoplamiento de varios puntos calientes SERS en el espacio entre estructuras. [134].

Las simulaciones ópticas FDTD se realizaron utilizando el software FDTD Lumerical Inc., versión de Canadá. Las constantes dieléctricas del oro y la plata, obtenidas del CRC Handbook of Chemistry and Physics, se proporcionan en la base de datos de materiales del software. Para las aleaciones de Ag-Au homogéneas, las constantes dieléctricas se pueden calcular a partir de la literatura¹³⁵.

Las etapas del proceso de simulación se realizaron como en la literatura¹³⁶:

- Definir el área de simulación, monitores para registrar los datos, la resolución de la malla y las condiciones de contorno Figura (3.9.1a).
- Definir los parámetros ópticos de los materiales en el caso de oro y plata ya se encuentran cargados en el software, mientras que para el caso bimetalico se cargaron los datos calculados para las constantes dieléctricas con diferentes composiciones de Ag-Au y se realizaron cálculos de absorción.
- Realizar la simulación de esferas bimetalicas y estudiar los espectros de absorción para las diferentes composiciones de Ag-Au (Figura 3.9.1b).
- Cargar las estructuras obtenidas mediante imágenes AFM de alta resolución y añadir los parámetros ópticos adecuados de cada material (Figura 3.9.1c).
- Definir los parámetros de la fuente de radiación. En nuestro estudio se utiliza una fuente de campo disperso total (TFSS), que suele ser adecuada para estudiar la dispersión por partículas iluminadas por una onda plana que se propaga en la dirección z

Para obtener la información final, el plano del monitor se fijó paralelo al plano XY, lo que nos proporcionó la información final sobre el valor del campo eléctrico en función de la posición en el espacio, en forma de un corte 2D. El uso de monitores de campo en el dominio de la frecuencia nos permitió recopilar un perfil de campo en esta región y proporcionar resultados de simulación en algunos dominios espaciales.

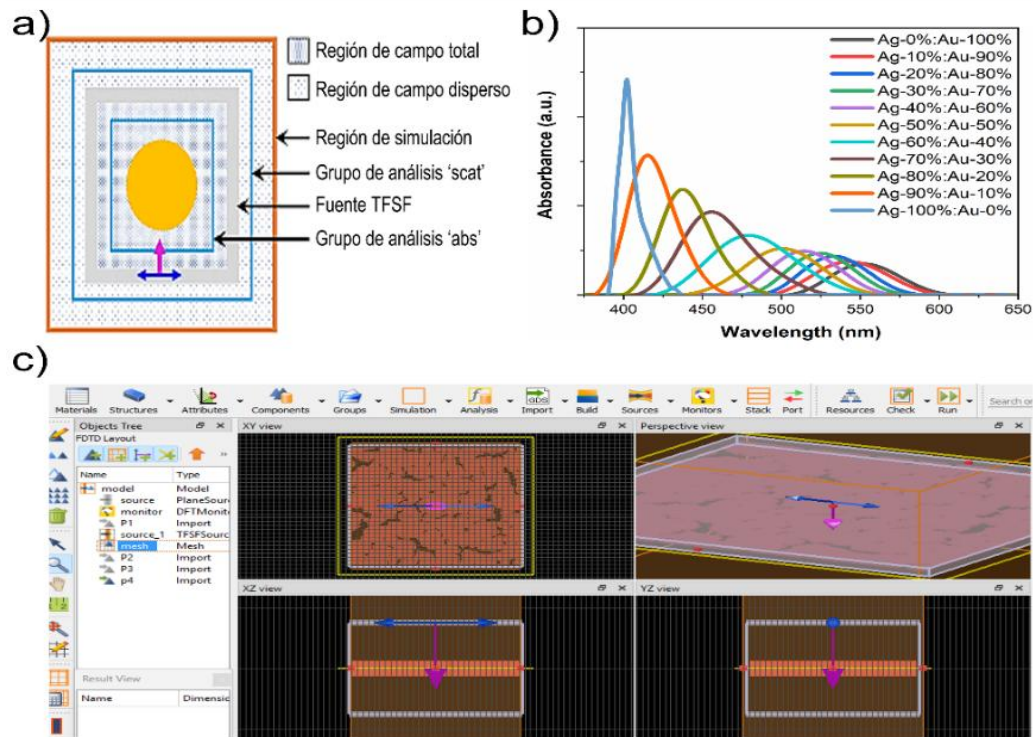


Figura 3.9.1 a) esquema de configuración para simulación FDTD de nanopartículas, b) espectros de absorción teóricos calculados para una nanopartícula esférica de 50 nm con diferentes concentraciones de oro-plata, c) esquema de simulación para este estudio.

4. Resultados y discusión

4.1. Película de Ag nanoporosa

4.1.1. Caracterización morfológica

Con el objetivo de optimizar la morfología superficial y la porosidad de las películas delgadas compuestas por nanopartículas de plata, se llevaron a cabo experimentos de deposición térmica en vacío bajo condiciones controladas de presión y corriente de evaporación. Para ello, se aplicaron diferentes presiones en la cámara de vacío, P1, P2, P3 y P4, y las muestras correspondientes fueron denominadas Ag-P1, Ag-P2, Ag-P3 y Ag-P4, respectivamente. Estas condiciones permitieron evaluar el efecto de la presión sobre el proceso de nucleación y crecimiento de las NP sobre la superficie del DES.

Además, se exploró la influencia de la corriente eléctrica aplicada al filamento de plata durante la evaporación térmica, la cual se ajustó en un rango de 2 - 12 A. Esta variación permitió controlar la tasa de evaporación y, por ende, la cantidad y velocidad de llegada de átomos de Ag al sustrato, lo que influye directamente en la densidad, tamaño y organización de las nanopartículas formadas (ver Figura 4.1.1.1).

Los resultados obtenidos muestran que una corriente intermedia de 4 A, generó condiciones ideales para la formación de películas delgadas altamente uniformes compuestas por nanopartículas de Ag con morfología esférica y distribución homogénea. Además, bajo estas condiciones, se logró una estructura nanoporosa bien definida, atribuida a un ensamblaje autoorganizado inducido por la baja frecuencia de colisiones entre los átomos evaporados y las moléculas del gas residual.

En contraste, las condiciones de mayor presión o de corrientes más elevadas produjeron aglomeraciones irregulares, menor control sobre la morfología y una mayor tendencia a la coalescencia de las nanopartículas.

Estos resultados demuestran la importancia crítica del ajuste fino de los parámetros de deposición, especialmente la presión y la corriente de evaporación para diseñar materiales funcionales con propiedades estructurales precisas y reproducibles.

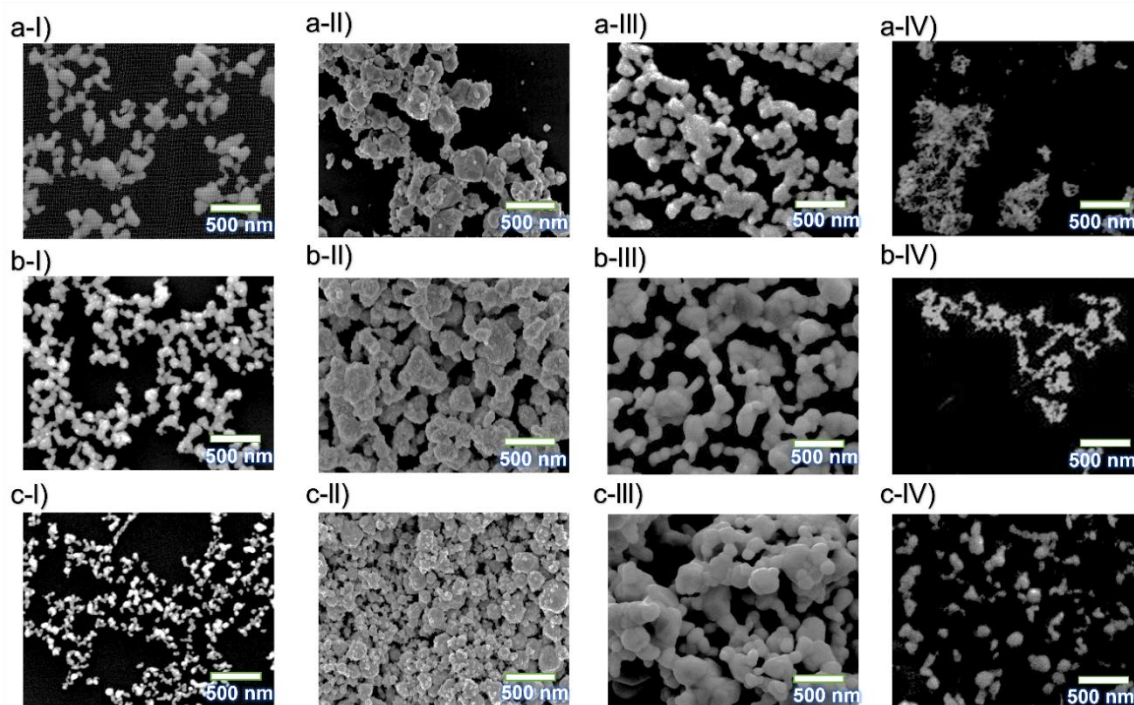


Figura 4.1.1.1 Imágenes SEM de películas de nanopartículas de Ag obtenidas por evaporación térmica sobre DES (ChCl: U, relación molar 1;2) con diferentes presiones con ((a-I) 2 amperios, (a-II) 4 amperios, (a-III) 8 amperios, (a-IV) 12 amperios), P2 ((b-I) 2 amperios, (b-II) 4 amperios, (b-III) 8 amperios, (b-IV) 12 amperios), P3 ((c-I) 2 amperios, (c-II) 4 amperios, (c-III) 8 amperios, (c-IV) 12 amperios).

La Figura 4.1.1.2 muestra los resultados de películas de nanopartículas de Ag depositadas a diversas presiones con una corriente constante aplicada de 4 A. A presiones más altas (P1), las películas de nanopartículas de Ag presentan partículas agregadas que forman estructuras grandes y cristalinas, las películas de nanopartículas de Ag depositadas se componen principalmente de partículas de Ag aglomeradas de mayor tamaño y autoensambladas, con poros no uniformes entre ellas (Figuras 4.1.1.2 b, c, f, g). Curiosamente, la deposición a una presión más baja (P4) produce nanopartículas de Ag autoensambladas con tamaños de partícula relativamente más pequeños, que finalmente forman estructuras nanoporosas tridimensionales similares a redes. Tras una observación más detallada, se observó que las nanopartículas de Ag colapsan y se transforman en partículas esféricas irregulares, que luego se autoensamblan para formar estructuras nanoporosas uniformes de nanopartículas de Ag compuestas por una red de ligamentos interconectados (Figura 4.1.1.2 d, h). En particular, el tamaño de partícula disminuyó al reducir la presión de deposición. Estos resultados indican que se necesita una presión más baja para producir nanopartículas

de Ag más pequeñas y, posteriormente, formar estructuras de red nanoporosas bien conectadas con poros uniformes.

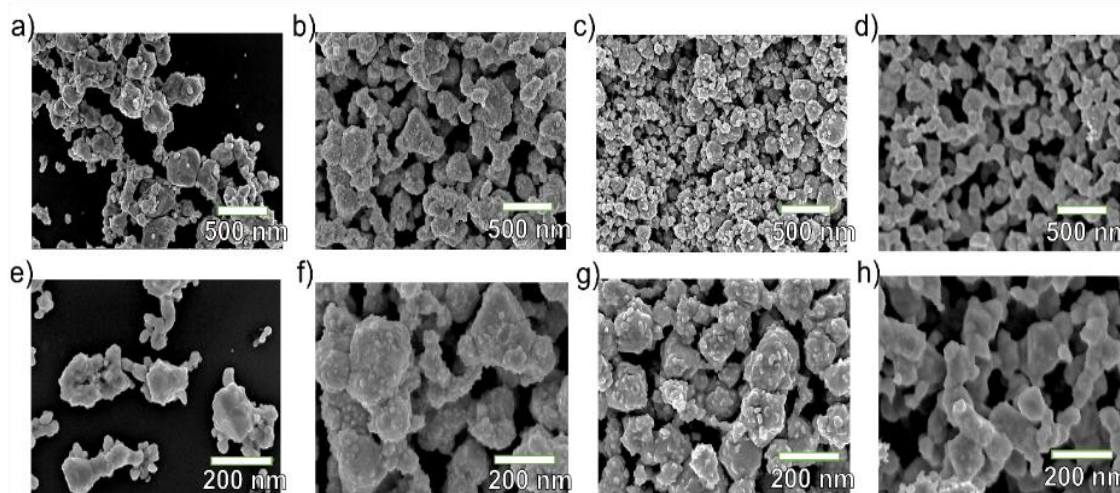


Figura 4.1.1.2 Imágenes SEM de películas de nanopartículas de Ag obtenidas por evaporación térmica sobre DES (ChCl/urea, relación molar 1:2) con diferentes presiones de deposición con corriente constante (4 A). (a, e) $P1 = 1 \times 10^{-2}$ mbar, (b, f) $P2 = 1 \times 10^{-3}$ mbar (c, g) $P3 = 1 \times 10^{-4}$ mbar, y (d, h) $P4 = 0.2 \times 10^{-4}$ mbar, respectivamente.

Las imágenes obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), complementadas con perfiles de altura y análisis del tamaño de poro, confirman la formación exitosa de películas de nanopartículas de plata (Ag) con una estructura nanoporosa tridimensional altamente uniforme (Figura 4.1.1.3). La topografía revelada por AFM muestra una morfología coherente con las observaciones previas obtenidas mediante SEM, validando la uniformidad y continuidad de las películas formadas.

Estos resultados proporcionan evidencia sólida de que la deposición térmica de plata bajo condiciones de vacío más estrictas (presiones más bajas) promueve de manera eficiente la autoorganización de nanopartículas en una red tridimensional con interconexiones porosas bien definidas. Esta estructura no solo incrementa el área superficial activa, sino que también resulta prometedora para aplicaciones en sensores y técnicas de espectroscopía, como SERS.

El análisis cuantitativo de los tamaños de poro, realizado a partir de los perfiles de línea extraídos de las imágenes topográficas de AFM, muestra una clara dependencia con respecto a la presión de deposición. En particular, la muestra Ag-P4, presentó un tamaño de poro promedio de aproximadamente $300,2 \pm 8,8$ nm, el más alto entre todas las condiciones estudiadas (Figura 4.1.1.3-h, l). En comparación, las muestras depositadas a presiones más elevadas, como Ag-P1, Ag-P2 y Ag-P3, mostraron tamaños de poro

significativamente menores, con promedios de $153 \pm 6,3$ nm, $241,3 \pm 8,1$ nm y $279,1 \pm 8,1$ nm, respectivamente (Figura 4.1.1.3 i-k).

Esta evolución en la morfología superficial sugiere que al disminuir la presión de evaporación se favorece la formación de vacíos entre partículas más amplias, resultado de un menor número de colisiones intermoleculares durante la fase de transporte del vapor metálico, permitiendo una organización más abierta y jerárquica en la superficie del sustrato.

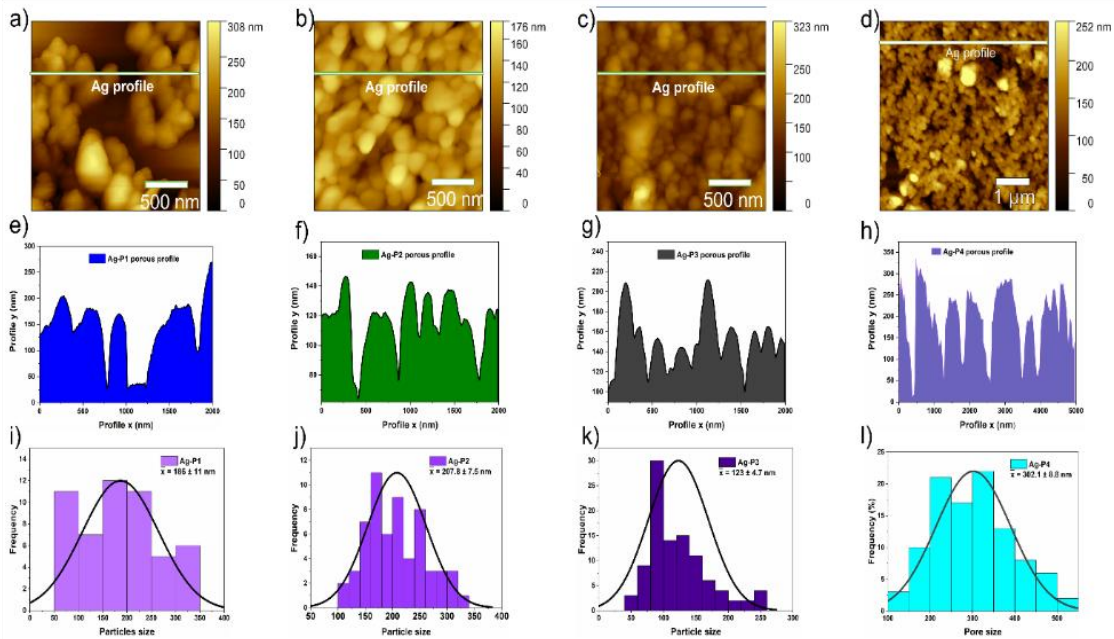


Figura 4.1.1.3 a-d) Imágenes topográficas AFM, e-h) perfil de línea correspondiente e i-l) histograma de distribución del tamaño de poro de las películas de nanopartículas de Ag obtenidas a diferentes presiones (muestras Ag-P1, Ag-P2, Ag-P3 y Ag-P4, respectivamente).

4.1.2. Simulación FDTD

La Figura 4.1.2.1 presenta simulaciones FDTD (Finite-Difference Time-Domain) del campo electromagnético en nanoestructuras porosas de plata formadas mediante deposición por evaporación térmica sobre disolventes eutécticos profundos (DES), bajo diferentes condiciones de presión.

La imagen está dividida en cuatro secciones, etiquetadas como **a)**, **b)**, **c)** y **d)**, que corresponden a presiones decrecientes de deposición, desde alta a) Ag-P1 hasta baja d) Ag-P4. A alta presión la distribución del campo es relativamente uniforme con poca intensificación localizada. La morfología más densa de las nanopartículas, resultado de una menor movilidad de los átomos durante el crecimiento, impide la formación

eficiente de huecos estrechos necesarios para el acoplamiento plasmónico. En presión intermedia (Figura 4.1.2.1b-c), se observa una evolución hacia una mayor dispersión de nanopartículas, y un incremento progresivo en la intensidad y número de puntos calientes (hot spots). El campo se concentra en regiones localizadas, indicativas de intersticios favorables para la amplificación del efecto SERS. Por último, a baja presión (Figura 4.1.2.1d), se presenta la mayor intensificación del campo electromagnético, con zonas localizadas de alta energía (colores más brillantes y saturados en rojo). Los factores teóricos de mejora de SERS (SERS-EF) se estimaron empleando la aproximación $|E_{Loc}|^4$ de la sección 2.3, obteniéndose valores aproximados de 2.77×10^7 para el sustrato de Ag-P4. La estructura altamente porosa permite un acoplamiento óptimo entre nanopartículas, maximizando la eficiencia del sustrato para aplicaciones de detección ultra sensible mediante SERS.

Estos resultados confirman que una presión de deposición más baja durante la evaporación térmica favorece la formación de nanoestructuras con mayor porosidad y mejores características ópticas para aplicaciones SERS, al maximizar el número e intensidad de puntos calientes generados por acoplamiento plasmónico.

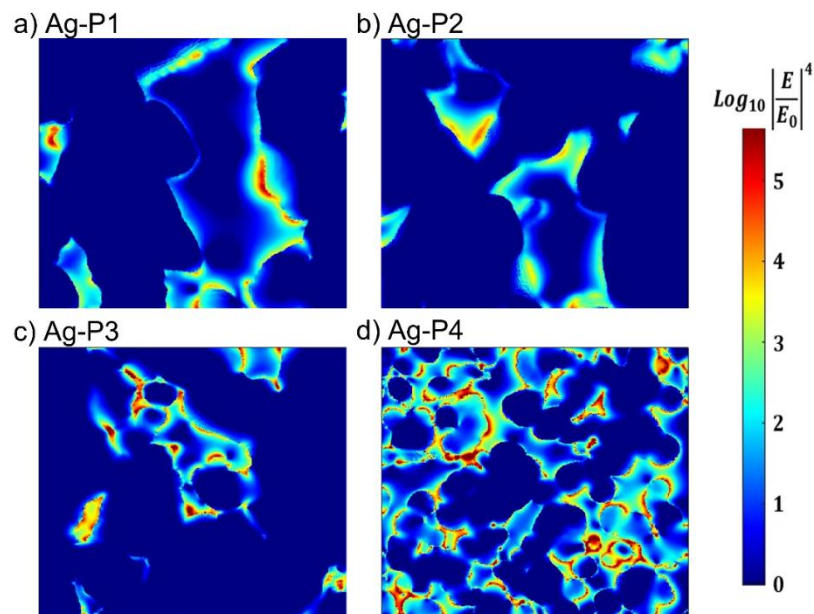


Figura 4.1.2.1. Simulaciones FDTD del campo electromagnético generado en sustratos de nanopartículas de plata depositadas sobre disolventes eutécticos profundos (DES) bajo distintas presiones de evaporación térmica: a) Ag-P1, b) Ag-P2, c) Ag-P3, y d) Ag-P4.

4.1.3. Propiedades ópticas

La absorción óptica de las películas de nanopartículas de plata depositadas bajo diferentes presiones fue analizada mediante espectroscopía UV-Vis, cuyos resultados se presentan en la Figura 4.1.3.1-a. La muestra correspondiente a Ag-P1 mostró un pico de resonancia plasmónica superficial (SPR) amplio y ligeramente asimétrico, centrado en torno a los 400 nm, junto con un segundo pico de menor intensidad cercano a los 360 nm. Esta respuesta espectral sugiere la presencia de nanopartículas de Ag con una distribución heterogénea en cuanto a tamaño y forma, lo que indica una posible agregación y la formación de estructuras anisotrópicas de mayor escala [137,138].

En contraste, las muestras Ag-P2, Ag-P3 y Ag-P4 exhibieron un ensanchamiento progresivo del pico SPR, acompañado de un corrimiento al rojo hacia longitudes de onda más largas. Este comportamiento óptico puede atribuirse a la formación de redes más complejas de nanopartículas de Ag más pequeñas, incrustadas en matrices nanoporosas, lo que induce acoplamiento plasmónico entre partículas vecinas y altera la respuesta espectral general, tal como ha sido reportado previamente [139].

Por otro lado, la estructura cristalina de las películas fue investigada mediante difracción de rayos X (DRX), cuyos patrones se muestran en la Figura 4.1.3.1-b. En particular, el análisis de la muestra Ag-P4 reveló picos de difracción bien definidos en $2\theta = 38,12^\circ$, $44,30^\circ$, $64,42^\circ$ y $77,45^\circ$, los cuales se corresponden con los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), respectivamente, característicos de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) de la plata metálica, de acuerdo con la tarjeta ICDD No. 00-004-0783. La nitidez y la intensidad de estos picos evidencian la alta cristalinidad y pureza de las nanopartículas sintetizadas mediante el método de deposición térmica propuesto, validando su calidad estructural para aplicaciones potenciales en detección óptica y plasmones de superficie.

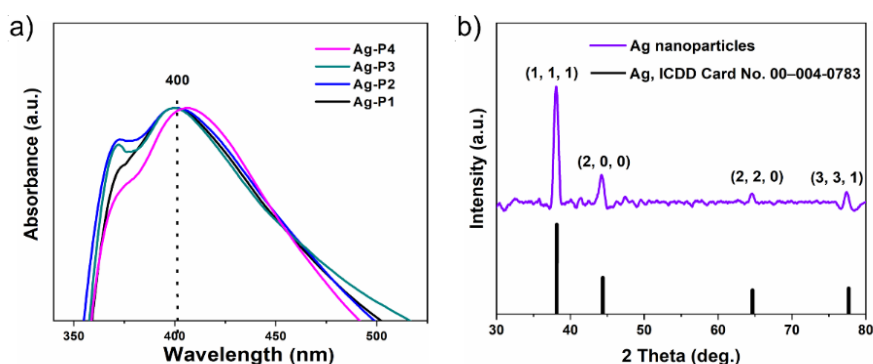


Figura 4.1.3.1 a) Espectros de absorción UV-vis de películas de nanopartículas de Ag obtenidas a diferentes presiones. b) Patrón de DRX de películas de nanopartículas de Ag-P4.

4.2. Película dendrítica tridimensionales de Au

4.2.1. Caracterización morfológica

La Figura 4.2.1.1 presenta una serie de micrografías que ilustran la evolución morfológica de películas de nanopartículas de oro depositadas mediante evaporación térmica en vacío bajo diferentes condiciones de presión. Las películas depositadas a presión relativamente alta (P1) muestran una capa densa y continua de nanopartículas de Au casi esféricas, distribuidas homogéneamente en la superficie del sustrato. La alta presión favorece colisiones frecuentes entre los átomos metálicos evaporados y las moléculas del gas residual, lo que reduce la energía cinética de los átomos al llegar a la superficie y facilita una nucleación superficial uniforme, dando lugar a una monocapa compacta y ordenada.

A medida que la presión disminuye a P2, se observa un cambio morfológico significativo: las nanopartículas comienzan a autoorganizarse en estructuras unidimensionales con morfología de cadena, lo que sugiere una dinámica de crecimiento dirigida por la difusión superficial y la atracción entre partículas. Este tipo de autoensamblaje 1D es visible en las Figuras 4.2.1.1c y d, y se asocia comúnmente con un balance delicado entre la movilidad superficial de los átomos y la tasa de deposición.

Al continuar disminuyendo la presión de deposición a P3 y P4, las redes unidimensionales evolucionan progresivamente hacia nanoestructuras dendríticas tridimensionales altamente ramificadas (ver Figuras 4.2.1.1e–h). En particular, a presiones más bajas como P4, las nanopartículas de Au forman una red interconectada y tridimensional, caracterizada por ramificaciones finas y huecos nanométricos uniformes.

Cabe destacar que, a pesar de la complejidad estructural obtenida, este tipo de películas dendríticas de Au pueden fabricarse de forma reproducible sobre áreas grandes, lo que representa una ventaja significativa para su integración en dispositivos funcionales a escala práctica. En conjunto, estos resultados confirman que la presión de deposición actúa como un parámetro crítico de control morfológico, capaz de modular desde monocapas compactas hasta redes dendríticas tridimensionales simplemente ajustando las condiciones del proceso.

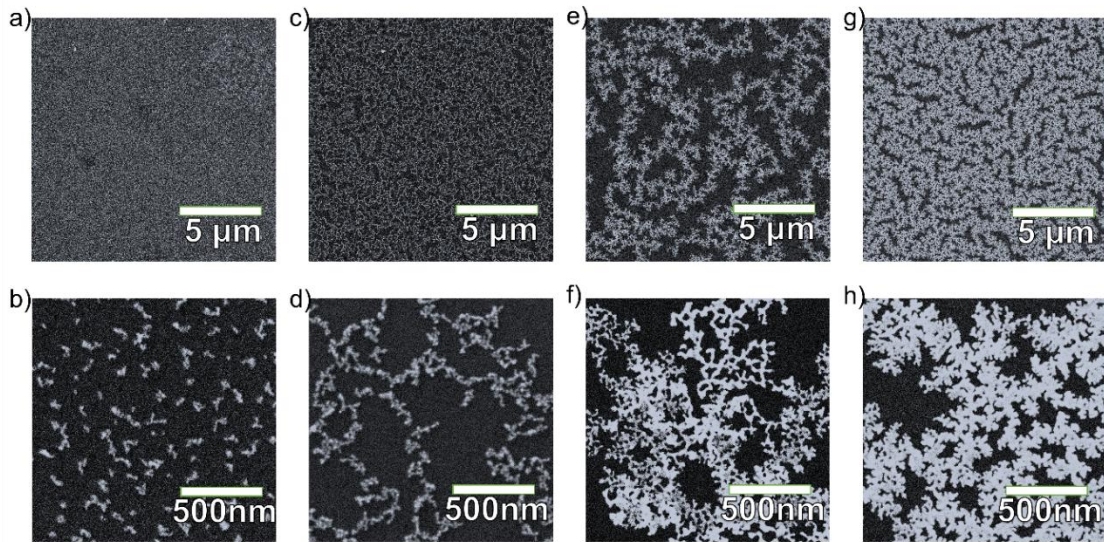


Figura 4.2.1.1 a-h) Imágenes típicas de FE-SEM de bajo y alto aumento de películas de NP de Au autoensambladas obtenidas a diferentes presiones de deposición. a, b) Ag-P1, c, d) Ag-P2, e, f) Ag-P3 y g, h) Ag-P4, respectivamente.

Los resultados obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) aportan evidencia adicional sobre la calidad morfológica y estructural de las películas de nanopartículas de oro formadas bajo distintas condiciones de presión durante el proceso de deposición térmica. Las imágenes AFM revelan que las películas presentan una topografía superficial homogénea, con un espesor regular a lo largo del sustrato y una distribución controlada de las nanopartículas, lo cual respalda de manera cualitativa las observaciones previas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Una inspección detallada de los perfiles de altura extraídos de las imágenes de AFM incluidos en los recuadros de cada micrografía (Figura 4.2.1.2 d-h) permite estimar que la altura relativa entre el sustrato base y la superficie de la película autoensamblada se encuentra en el rango de 0 a 20 nm aproximadamente. Esta variación de altura sugiere la formación de monocapas o bicapas delgadas de nanopartículas, con una organización controlada que varía sutilmente en función de la presión de vacío utilizada durante la evaporación.

Además, se observa que la morfología superficial cambia de manera sistemática con la presión: a presiones más bajas se tiende a formar películas más compactas y densamente empacadas, mientras que a

presiones más altas se favorece la aparición de patrones unidimensionales o estructuras más abiertas, lo que podría tener un impacto significativo en sus propiedades ópticas y electrónicas.

Estos hallazgos refuerzan la importancia del control preciso de los parámetros de deposición, como la presión, para modular la nanoarquitectura de las películas metálicas, permitiendo ajustar sus propiedades superficiales y funcionales de acuerdo con los requerimientos de aplicaciones específicas.

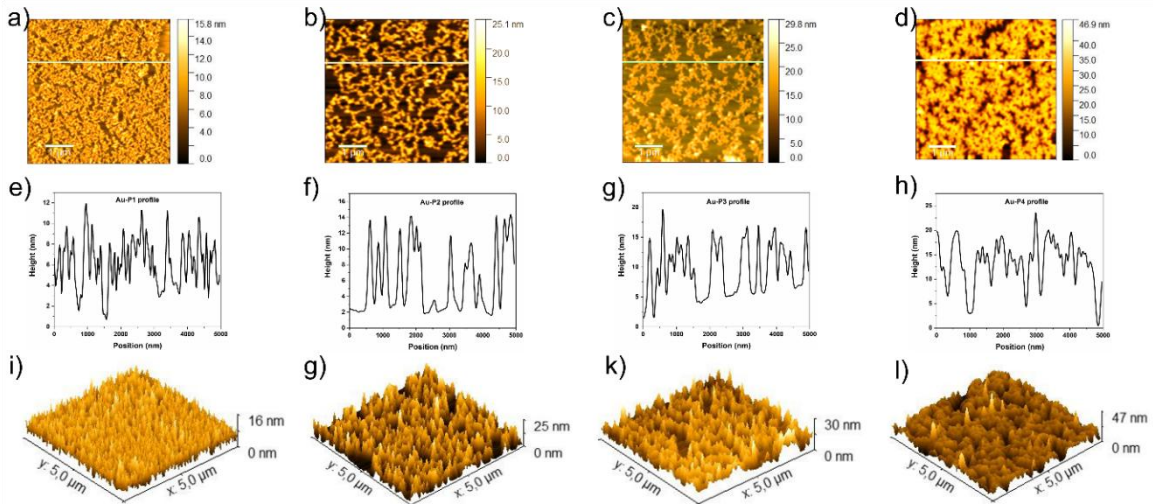


Figura 4.2.1.2 a-d) Imágenes topográficas AFM, (e-h) perfil de línea correspondiente e (i-l) imagen 3D (muestras Au-P1, Au-P2, Au-P3 y Au-P4, respectivamente).

4.2.2 Simulación FDTD

La Figura 4.2.2.1 muestra simulaciones del campo electromagnético generado por estructuras de nanopartículas de oro formadas bajo diferentes presiones durante la evaporación térmica. Cada inciso refleja cómo varía la intensidad y localización del campo en función del arreglo espacial de las nanopartículas. En alta presión de evaporación (Figura 4.2.2.1a) las nanopartículas se encuentran homogéneamente distribuidas, con un bajo grado de porosidad. La separación excesiva entre partículas genera efectos de acoplamiento débil, debido a la gran separación entre partículas donde usualmente se forman los hot spots. El campo electromagnético se muestra localizado en bordes o pequeños cúmulos, con baja intensidad relativa y escasa distribución homogénea. En la Figura 4.2.2.1b a medida que la presión disminuye, la separación entre partículas disminuye ligeramente dando origen a la formación de estructuras en forma de cadena, donde comienzan a aparecer zonas localizadas de amplificación, con una mayor intensidad del campo en regiones entre partículas individuales o pequeños grupos. Los “hot spots” se incrementan en

número, aunque su distribución todavía es algo irregular. Se empieza a formar una red interconectada de campo, pero con intensidad aún moderada. En la Figura 4.2.2.1c la separación entre nanopartículas se vuelve óptima para la resonancia de plasmones localizados, se forman regiones de campo electromagnético intenso distribuidas de manera más uniforme sobre toda la superficie simulada, se observan múltiples hot spots en intersticios y bordes, con una mayor densidad y simetría en su aparición. A baja presión de evaporación (Figura 4.2.2.1d) la estructura adquiere una configuración altamente porosa y bien dispersa., se alcanza la máxima amplificación del campo electromagnético, con numerosos “hot spots” de gran intensidad repartidos homogéneamente por la superficie. El campo penetra más profundamente en la red dendrítica facilitando la adsorción de moléculas analíticas. Esta condición resulta ser la más favorable para el rendimiento SERS, por su equilibrio entre separación interparticular y densidad de campo. Los factores teóricos de mejora de SERS (SERS-EF) se estimaron empleando la aproximación $|E_{loc}|^4$ de la sección 2.3, las distribuciones de campo muestran un alto factor de mejora para el sustrato Au-P4, aproximadamente 4.8×10^6 .

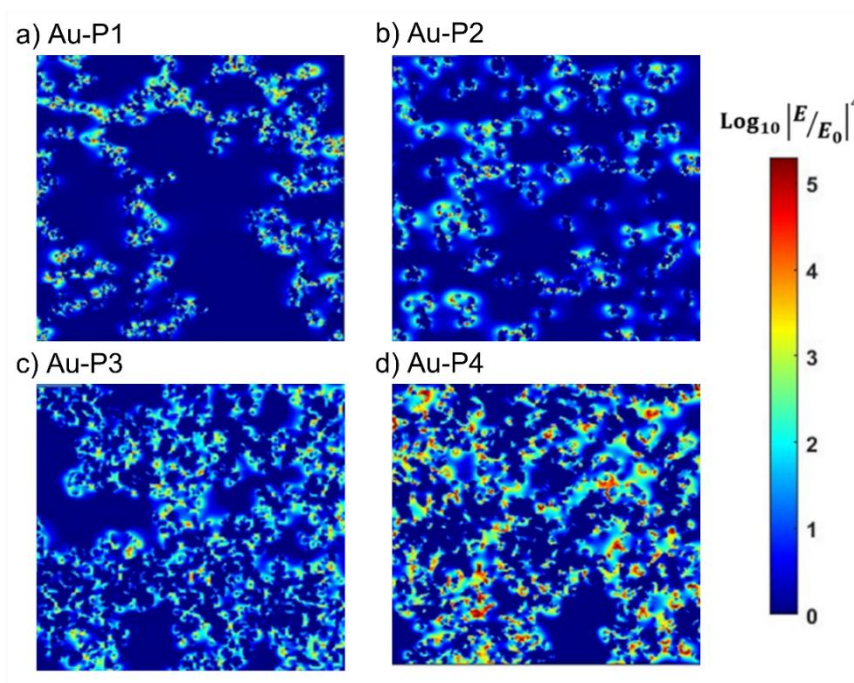


Figura 4.2.2.1. Simulaciones FDTD del campo electromagnético generado en sustratos de nanopartículas de oro depositadas sobre disolventes eutécticos profundos (DES) bajo distintas presiones de evaporación térmica: a) Au-P1, b) Au-P2, c) Au-P3, y d) Au-P4.

4.2.3. Propiedades ópticas

Las propiedades de absorción óptica de las películas de nanopartículas de Au obtenidas a distintas presiones de deposición fueron evaluadas mediante espectroscopía UV-Vis, como se muestra en la Figura 4.2.3.1. Las películas correspondientes a las condiciones de mayor presión (Au-P1 y Au-P2) mostraron dos bandas de absorción bien definidas, localizadas en torno a 550 nm y 840 nm, las cuales se asocian a la resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR) de los agregados de nanopartículas de Au autoensambladas [140]. El pico más intenso en la región de 550 nm es característico de nanopartículas esféricas individuales, mientras que el segundo pico, ubicado en la región del infrarrojo cercano (~840 nm), sugiere la presencia de interacciones de acoplamiento plasmónico entre nanopartículas cercanas, posiblemente como resultado de la formación de estructuras agregadas o redes unidimensionales.

En contraste, las películas sintetizadas bajo presiones más bajas (Au-P3 y Au-P4) mostraron un claro corrimiento al rojo de ambos picos de LSPR hacia longitudes de onda mayores. Este fenómeno es indicativo de un cambio en la morfología y disposición espacial de las nanopartículas de Au, asociado al desarrollo progresivo de estructuras ramificadas o dendríticas. Es especialmente notable el aumento en la intensidad del segundo pico de absorción, alrededor de 850 nm, en las muestras Au-P3 y Au-P4, lo cual puede atribuirse a un incremento en la densidad y complejidad de los ensamblajes dendríticos, que favorecen una mayor cantidad de sitios de acoplamiento interparticular y generan una red de hot spots ópticamente activos [141,142].

Estos resultados sugieren que la presión de deposición desempeña un papel clave en el control morfológico de las películas de nanopartículas de Au y, por ende, en sus propiedades ópticas, lo cual resulta fundamental para su aplicación en tecnologías de detección basadas en efectos plasmónicos, como la espectroscopía Raman mejorada por superficie (SERS).

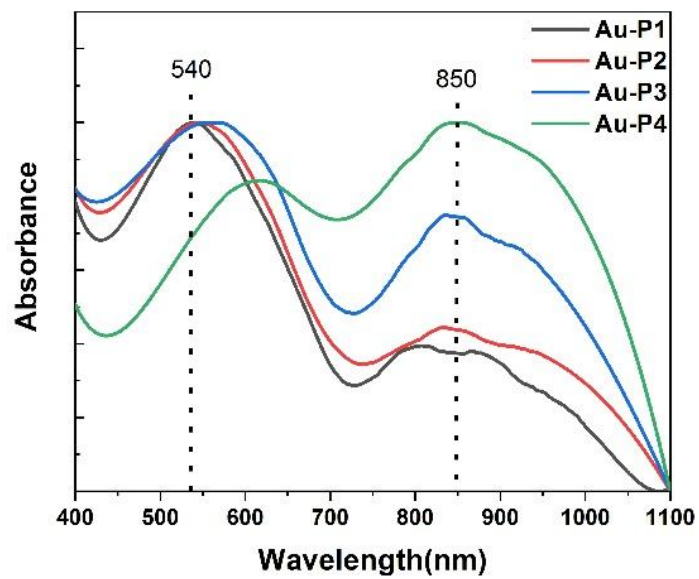


Figura 4.2.3.1 Espectros UV-Vis de Au con diferentes presiones

4.3. Sustratos bimetálicos Ag-Au

4.3.1. Caracterización morfológica

Con el objetivo de modular de manera precisa la morfología y las propiedades superficiales de los sustratos, optimizamos la cantidad relativa de Ag y Au utilizada en la preparación de las películas. Las Figuras 4.3.1.1 a-j presentan imágenes SEM a bajo aumento de las películas formadas bajo diferentes proporciones en peso de Ag y Au utilizando una corriente de 4 amperes y presión constante, P4. A partir del análisis de las micrografías, se observó que la variación en la relación Ag-Au condujo a cambios significativos en la organización y la morfología de las nanopartículas. En particular, las películas obtenidas con una relación en peso de Ag-Au, 1:2 mostraron una formación de nanoestructuras de tipo dendrítico, caracterizadas por su alta uniformidad y conectividad entre nanopartículas, lo que sugiere un autoensamblaje controlado favorecido por la mayor presencia de Au.

Por otro lado, al incrementar el contenido de oro (relación Ag-Au de 1:4) o de plata (relación Ag-Au de 4:1), las películas resultantes presentaron una morfología notablemente diferente. Se observaron estructuras altamente porosas con una distribución superficial más heterogénea y menos controlada. Estas superficies rugosas y no homogéneas podrían estar asociadas a un proceso de crecimiento de nanopartículas menos controlado, favoreciendo la aglomeración irregular y la formación de vacíos entre las nanopartículas.

Estos resultados evidencian que la relación en peso entre Ag y Au desempeña un papel determinante en la morfología final de las películas de nanopartículas, permitiendo así ajustar sus propiedades superficiales según las necesidades de aplicación específicas.

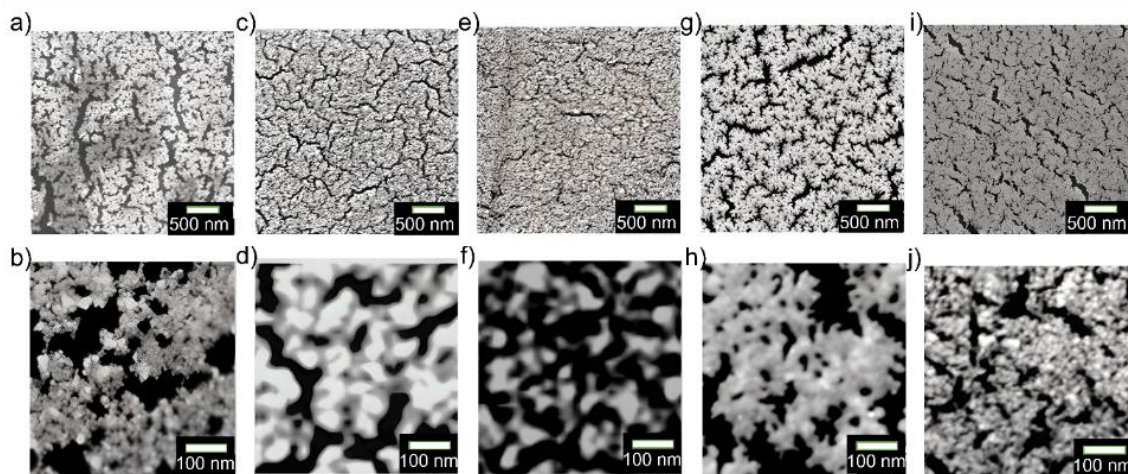


Figura 4.3.1.1 Imágenes SEM de bajo y alto aumento de películas de nanopartículas de Ag-Au autoensambladas con diferentes proporciones Ag/Au (% en peso). a, b) 4:1, c, d) 2:1, e, f) 1:1, g, h) 1:2 y i, j) 1:4, respectivamente.

La Figura 4.3.1.1 presenta imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) correspondientes a películas de nanopartículas bimetálicas Ag-Au recién depositadas bajo distintas condiciones de presión en la cámara de vacío. Las muestras analizadas fueron preparadas a presiones parciales de P1, P2, P3 y P4, y se identificaron con las denominaciones Ag-Au,1:2-P1, P2, P3 y P4, respectivamente.

Como se puede observar en las micrografías FE-SEM mostradas en las Figuras 4.3.1.2a-d, las películas sintetizadas a presiones relativamente altas (P1 y P2) presentan una morfología compuesta principalmente por nanopartículas de Ag-Au de forma casi esférica, distribuidas de manera aleatoria sobre la superficie del sustrato. Estas partículas muestran un tamaño moderadamente uniforme, aunque sin una organización estructural evidente entre ellas.

A medida que se disminuye la presión de deposición hasta P3, se produce un notable cambio en la organización superficial. Las imágenes (Figuras 4.3.1.2e, f) revelan que las nanopartículas formadas bajo esta condición son más pequeñas y tienden a autoensamblarse en redes unidimensionales, adoptando configuraciones en forma de cadena. Esta morfología sugiere una dinámica de nucleación y crecimiento favorecida por una menor colisión entre especies precursoras en fase vapor, lo que facilita un ensamblaje más dirigido y regular sobre el sustrato.

Al disminuir nuevamente la presión hasta P4, se observa otro cambio morfológico significativo. Las películas resultantes (Figuras 4.3.1.2g, h) presentan una estructura compuesta por nanoestructuras dendríticas de Ag-Au, con ramas finas que se extienden desde un núcleo central. Estas estructuras altamente

ramificadas muestran un empaquetamiento denso con huecos interparticulares bien definidos a escala nanométrica, lo cual es particularmente relevante para aplicaciones como espectroscopía Raman mejorada por superficie (SERS), debido a la presencia de abundantes puntos calientes generados por los estrechos espacios entre ramas dendríticas.

En conjunto, estos resultados demuestran que la presión de deposición desempeña un papel fundamental en la morfología final de las películas de nanopartículas de Ag-Au, permitiendo ajustar de forma controlada la organización, el tamaño y la forma de las estructuras obtenidas. Esta capacidad de modulación estructural es clave para optimizar el desempeño funcional de estos materiales en aplicaciones sensoriales, catalíticas o fotónicas.

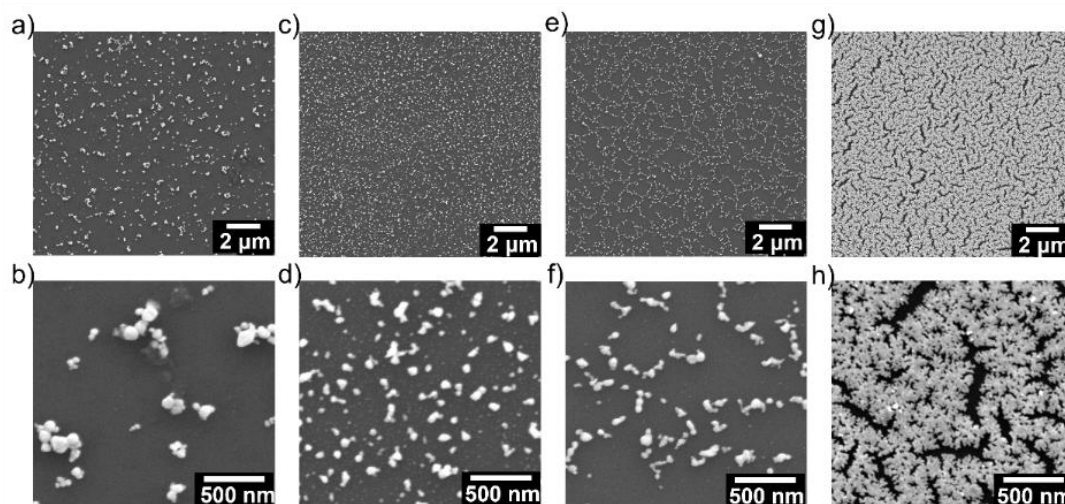


Figura 4.3.1.2 Imágenes representativas de FE-SEM de bajo y alto aumento de películas de nanopartículas de Ag-Au autoensambladas bajo evaporación térmica a diferentes presiones a, b) P1, c, d) P2, e, f) P3 y g, h) P4 mbar, respectivamente.

La imagen topográfica obtenida mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) (Figura 4.3.2.1) proporciona una caracterización detallada de la superficie de las películas de nanopartículas de Ag-Au, 1:2 depositadas bajo distintas presiones de vacío, y complementa fielmente los resultados previamente observados mediante (SEM). Las imágenes bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) permiten visualizar la distribución espacial de las nanopartículas, así como evaluar con precisión su morfología, densidad de cobertura y grado de organización sobre la superficie del sustrato.

A presiones elevadas (P1), las nanopartículas depositadas presentan una morfología casi esférica y se distribuyen de forma dispersa sobre el sustrato, sin llegar a cubrirlo completamente. Esta baja densidad de cobertura da lugar a superficies relativamente lisas con presencia de vacíos muy grandes entre nanopartículas.

A medida que se reduce la presión de deposición (P2 y P3), se observa una tendencia progresiva hacia la formación de agregados, en los cuales las nanopartículas se autoensamblan en estructuras unidimensionales tipo cadena. Este fenómeno sugiere una mayor movilidad superficial de las nanopartículas durante la deposición, facilitando su reorganización.

Finalmente, bajo condiciones de presión más baja (P4), las nanopartículas de Au evolucionan hacia estructuras dendríticas complejas, altamente ramificadas, que se extienden sobre casi toda la superficie del sustrato. Estas nanoestructuras dendríticas dejan únicamente pequeños huecos intersticiales, dentro de los cuales las puntas de las ramas dendríticas tienden a acercarse formando regiones que funcionan como confinamiento electromagnético.

Estas configuraciones estructurales altamente ordenadas y la densidad de puntos calientes generados bajo estas condiciones hacen que estas películas sean especialmente prometedoras para aplicaciones en SERS, donde se requiere una alta eficiencia de amplificación de señal asociada a estos puntos de intensidad localizada.

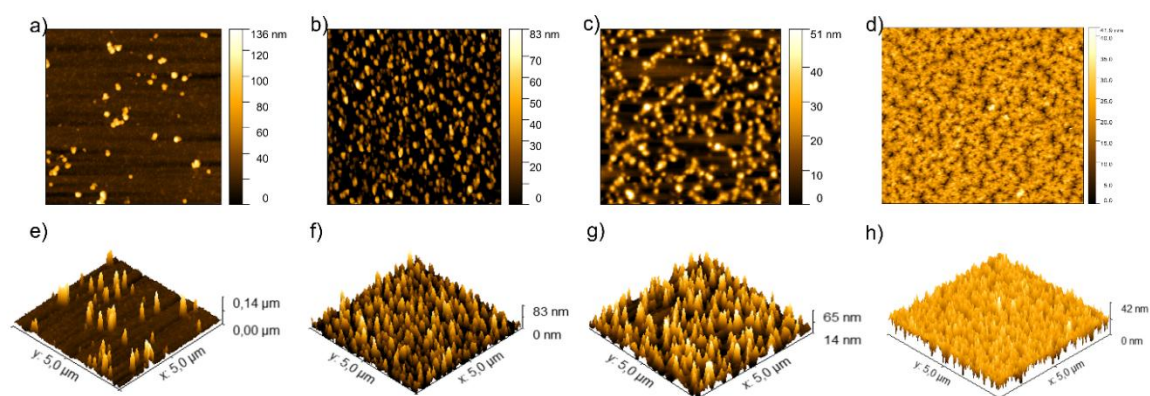


Figura 4.3.1.2 a-d) Imágenes topográficas AFM y (e-h) imagen 3D (muestras Ag-Au, 1:2-P1, P2, P3 y P4, respectivamente).

4.3.2 Simulación FDTD

Con el propósito de confirmar la formación y localización de regiones de amplificación intensificada conocidas como puntos calientes se llevó a cabo una simulación FDTD detallada en películas nanoporosas compuestas por nanopartículas metálicas Ag–Au (Ag-60%, Au-40% esta proporción se obtuvo de los datos EDS y con base en eso se utilizó la constante dieléctrica correspondiente).

En la Figura 4.3.2.1 el color representa la intensidad del campo electromagnético, donde el rojo indica regiones de alta amplificación (hot spots), y el azul zonas de baja intensidad. En la Figura 4.3.2.1a las nanoestructuras presentan un tamaño con alta dispersión. La separación entre nanopartículas es amplia, lo que limita el acoplamiento de modos plasmónicos, la distribución de campo es homogénea, pero con baja intensidad, concentrándose principalmente en los bordes de las islas metálicas. Pocos “hot spots” debido a la escasa porosidad y baja densidad de interfaces. En la Figura 4.3.2.1b aparecen nanopartículas más pequeñas y dispersas, con una mayor densidad superficial. Se generan múltiples zonas con campo intensificado entre partículas cercanas. La distribución de hot spots mejora, con puntos bien definidos en intersticios. Tiene una mayor eficiencia en amplificación SERS en comparación con P1. En el caso de la Figura 4.3.2.1c se observa un aumento en la densidad de nanopartículas. La separación entre partículas permite una fuerte interacción de campos locales, generando una red un poco más extensa de hot spots en comparación con P1 y P2. Las zonas de alta intensidad (rojo-amarillo) tienen una mayor intensidad en los bordes de las nanopartículas. Por último, a baja presión (Figura 4.3.2.1d) se obtiene una película altamente porosa con una dispersión uniforme de nanopartículas dendríticas muy compactas. El campo electromagnético está altamente localizado, con numerosos y definidos hot spots en toda el área simulada. La intensidad del campo alcanza su valor máximo entre los espacios formados por las dendritas. Esta distribución es ideal para maximizar la eficiencia en la detección molecular a nivel traza

El análisis FDTD revela que la presión de evaporación durante la síntesis juega un papel crítico en la morfología y distribución de las nanopartículas, afectando directamente la intensidad y localización del campo electromagnético superficial. A medida que la presión disminuye, se observa un aumento significativo en la densidad de nanopartículas y una mejora en la generación de hot spots, lo cual se traduce en una mayor amplificación del campo.

Los factores teóricos de mejora de SERS (SERS-EF) se estimaron empleando la aproximación $|E_{loc}|^4$ de la sección 2.3, obteniéndose el valor más alto para el sustrato Ag-Au, 1;2-P4, aproximadamente 6×10^6 . Estos valores indican que, a nivel teórico, el diseño estructural de las películas nanoporosas favorece considerablemente el confinamiento óptico y la composición bimetalica tiende a presentar una mayor homogeneidad de realce.

Particularmente, el sustrato obtenido a baja presión (P4) muestra una red densa y bien distribuida de zonas de alta intensidad de campo, lo que sugiere una condición óptima para aplicaciones SERS. Este comportamiento destaca la importancia del control fino de las condiciones de deposición para maximizar la eficiencia del sustrato en la detección ultrasensible de analitos.

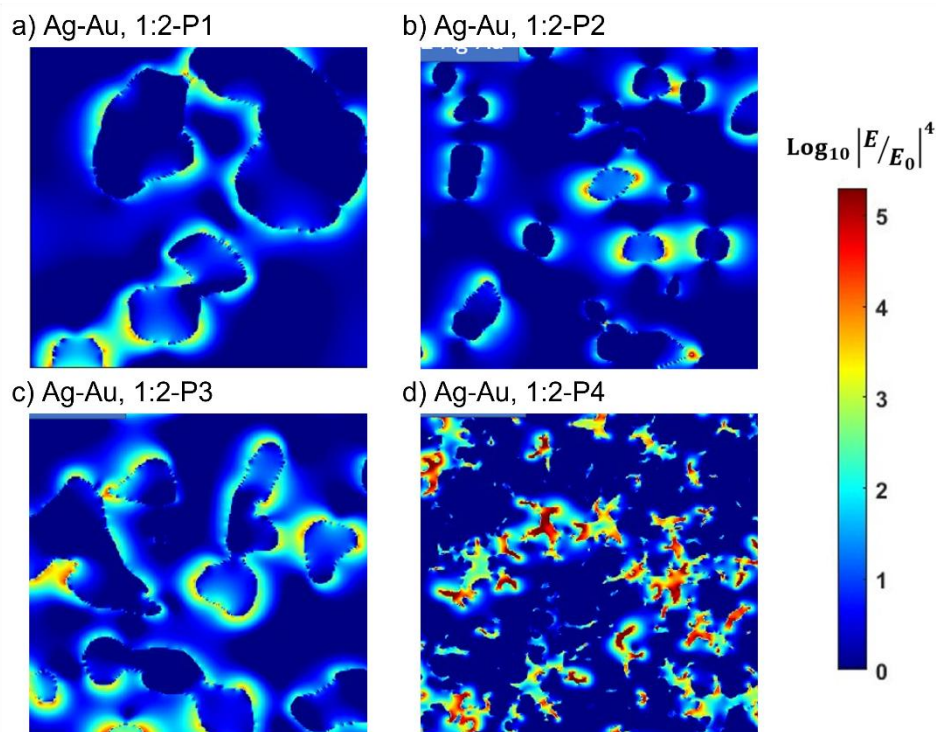


Figura 4.3.2.1. Simulaciones FDTD del campo electromagnético generado en sustratos de nanopartículas de oro depositadas sobre disolventes eutécticos profundos (DES) bajo distintas presiones de evaporación térmica: a) Au-P1, b) Au-P2, c) Au-P3, y d) Au-P4..

4.3.3. Propiedades ópticas

Los espectros de absorción óptica UV-Vis de los sustratos compuestos por nanopartículas bimetálicas de Ag–Au en una proporción 1:2, depositados bajo distintas presiones, se presentan en la Figura 4.3.3.1a. Estos espectros exhiben una tendencia significativa en relación con la distribución de nanopartículas sobre el sustrato desde nanopartículas distribuidas aleatoriamente presentando un espectro claramente definido hasta espectros más amplios que se comportan como película porosa, en el espectro correspondiente a P4 se muestra una amplia banda de absorción que se extiende desde aproximadamente 350 hasta 850 nm, lo cual es indicativo de una respuesta óptica compleja característica de sistemas bimetálicos con estructuras porosas. La presencia de esta banda extendida sugiere la existencia de múltiples modos de resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR), derivados tanto de la aleación de Ag y Au como de la formación de una red tridimensional nanoporosa, que favorece la aparición de interacciones de acoplamiento plasmónico entre nanopartículas cercanas. Esta amplia respuesta espectral también puede estar asociada a la distribución heterogénea de tamaños y formas dendríticas de las nanopartículas [143].

Por otro lado, los espectros UV-Vis de películas con contenido variable de Ag y Au, mostrados en la Figura 4.3.3.b, revelan una clara tendencia de desplazamiento espectral conforme aumenta el contenido relativo de oro en la mezcla bimetálica. Se observa que la intensidad de la banda de SPR disminuye gradualmente con la disminución en el contenido de Ag, y las bandas de absorción se ensanchan y se desplazan hacia longitudes de onda más largas, alcanzando incluso la región del infrarrojo cercano (NIR). Este corrimiento al rojo puede atribuirse a múltiples factores, incluyendo el aumento del índice de refracción efectivo del medio circundante debido a la mayor proporción de oro, la variación en la morfología superficial particularmente el crecimiento de nanoestructuras dendríticas, y el incremento en la densidad de los huecos nanométricos entre las partículas, los cuales actúan como zonas de acoplamiento plasmónico altamente efectivas [144].

Estos resultados confirman que tanto la presión de deposición como la relación de composición juegan un papel crucial en la modulación de las propiedades ópticas de los sustratos bimetálicos Ag-Au, proporcionando herramientas de diseño versátiles para el desarrollo de plataformas sensibles y reproducibles para detección óptica.

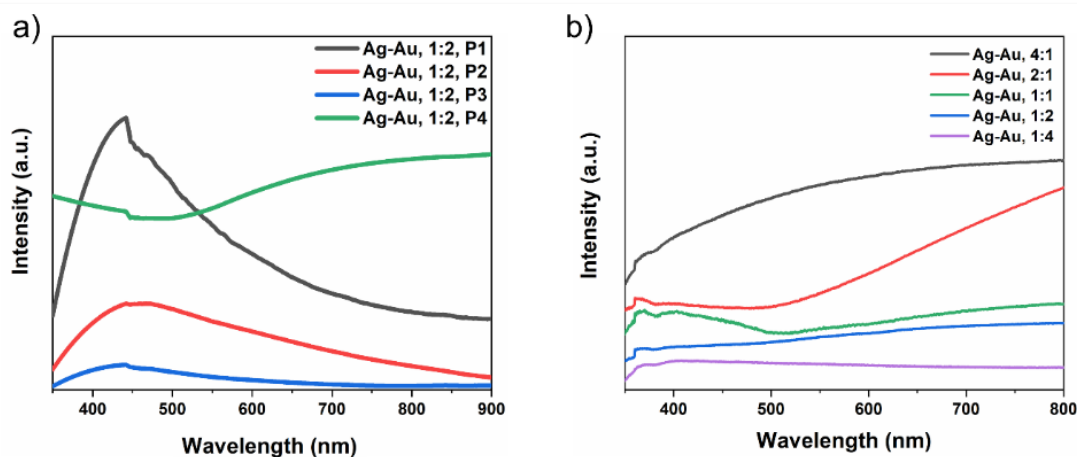


Figura 4.3.3.1 a) Espectros de absorción UV-Vis de películas de nanopartículas de Ag-Au, 1:2 obtenidas a diferentes presiones, b) Espectros de absorción UV-Vis de películas de Ag-Au-P4 con diferentes composiciones de Ag/Au.

El análisis de difracción de rayos X (XRD) de las películas de nanopartículas bimetalicas Ag-Au (Figura 4.3.3.2a) reveló un ligero desplazamiento de los picos característicos correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), en comparación con los observados en las películas de nanopartículas de Ag puras. Este desplazamiento, junto con el ensanchamiento de los picos de difracción es indicativo de la formación de una aleación bimetalica homogénea Ag-Au [145].

La caracterización mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de alta resolución permitió evaluar el estado de oxidación y la interacción electrónica entre ambos metales. El espectro de alta resolución correspondiente a los niveles centrales de Ag 3d (Figura 4.3.3.2b) muestra dos picos de energía de enlace (BE) localizados en 367,82 y 373,83 eV, que se asignan a los orbitales Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2} del estado metálico de la plata (Ag⁰) [146]. Por su parte, el espectro XPS de los niveles centrales de Au 4f (Figura 4.3.3.2c) presenta dos señales a 83,69 eV y 87,39 eV, correspondientes a los orbitales Au 4f_{7/2} y Au 4f_{5/2} del oro metálico (Au⁰) [147].

Cabe destacar que el pico de Au 4f_{7/2} aparece desplazado hacia una energía de enlace ligeramente superior con respecto al valor típico del Au metálico puro (83,42 eV). Este corrimiento hacia mayor energía puede atribuirse a un reordenamiento de la densidad electrónica como consecuencia de la formación de la aleación Ag-Au, en la cual los átomos de oro, al ser más electronegativos que los de plata, tienden a captar electrones de su entorno, modificando así el entorno químico local [148].

En conjunto, los resultados de XRD y XPS confirman la formación efectiva de una aleación bimetalica entre Ag y Au a nivel nanométrico, con características estructurales y electrónicas distintivas en comparación con las fases puras, lo que es crucial para optimizar sus propiedades ópticas y su rendimiento como sustratos activos en aplicaciones basadas en plasmónica y SERS.

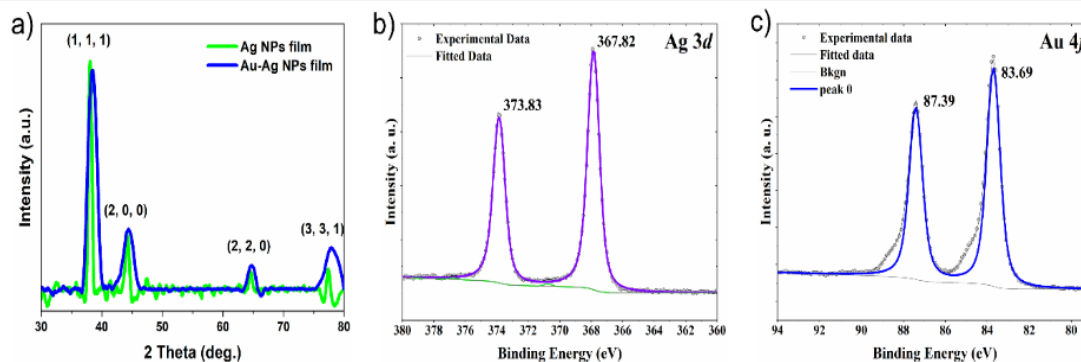


Figura 4.3.3.2 a) Patrón de difracción de rayos X (XRD) de las películas de nanopartículas de Ag-Au, obtenido a P4. Para fines comparativos, se incluyó el patrón de XRD de la película de nanopartículas de Ag sin tratar (verde), b, c) Espectros XPS de alta resolución de los niveles centrales de Ag 3d y Au 4f.

Para confirmar de manera más rigurosa la formación de la aleación bimetalica Ag-Au, se llevó a cabo un análisis de mapeo elemental utilizando espectroscopía de energía dispersiva (EDS) sobre la muestra correspondiente a la proporción más eficiente y reproducible en términos de morfología y respuesta espectroscópica: Ag-Au 1:2-P4. En la Figura 4.3.3.3 se presenta el resultado del mapeo elemental, el cual revela una distribución espacial uniforme de ambos elementos oro (Au) y plata (Ag) a lo largo de toda la superficie de las estructuras dendríticas. Esta distribución homogénea indica un alto grado de integración entre ambos metales, lo que respalda firmemente la formación de una aleación bimetalica coherente a nivel nanométrico.

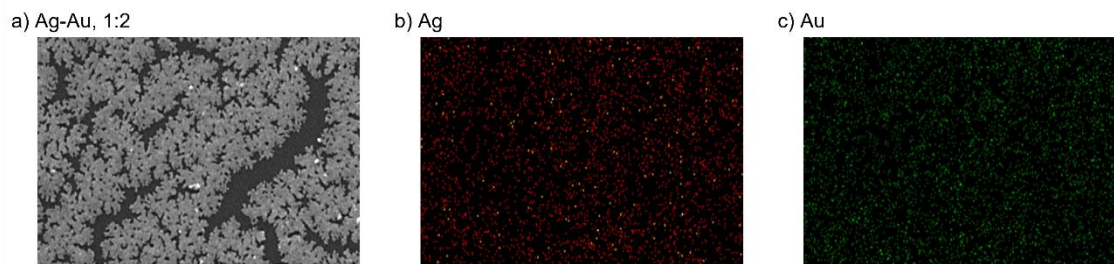


Figura 4.3.3.3 a) Imagen SEM del área analizada de la muestra Ag-Au, 1:2-P4, b-c) Mapeo elemental mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

Además, el análisis cuantitativo derivado del mapeo EDS permitió determinar que la proporción atómica real entre los elementos presentes en la estructura es de aproximadamente Ag-60%: Au-40%, lo que puede estar relacionado con los parámetros de evaporación térmica y las afinidades de nucleación de cada metal sobre la interfase líquido-vapor del disolvente eutéctico profundo (DES). Esta proporción sugiere una ligera desviación respecto de la relación de partida, lo cual es común en sistemas de aleaciones metálicas donde intervienen factores cinéticos y termodinámicos durante el proceso de crecimiento dendrítico.

En conjunto, estos resultados no solo confirman la formación efectiva de la aleación Ag-Au, sino que también evidencian un control favorable sobre la homogeneidad composicional, un aspecto clave para garantizar la reproducibilidad de los sustratos. La presencia de una aleación bimetalica bien distribuida a escala nanométrica contribuye directamente al incremento en la densidad y uniformidad de los puntos calientes, lo que se traduce en una mejor sensibilidad y estabilidad de la señal durante la detección de analitos.

4.4. SERS

4.4.1. Película de Ag nanoporosa

El rendimiento SERS de los sustratos se optimizó primero ajustando la presión de evaporación térmica y la corriente aplicada. Para probar la actividad SERS, se utilizaron violeta cristal (CV) y rodamina 6G (R6G) como moléculas de prueba mediante una fuente láser de excitación de 633 nm. Los sustratos SERS se prepararon depositando CV (10^{-6} M) o R6G (10^{-6} M) sobre cada sustrato y se dejaron secar naturalmente a temperatura ambiente antes de registrar los espectros SERS. La Figura 4.4.1.1 muestra los espectros Raman de CV (10^{-6} M) sobre el sustrato de nanopartículas de Ag obtenidos mediante diferentes presiones y corriente aplicada durante la evaporación térmica. Como se puede ver en la Figura 4.4.1.1, todos los espectros de CV sobre el sustrato de película de nanopartículas de Ag exhiben los picos Raman a 806, 916, 1183, 1301, 1369 y 1620 cm^{-1} , que se asignan a las señales Raman características de la molécula de CV [149].

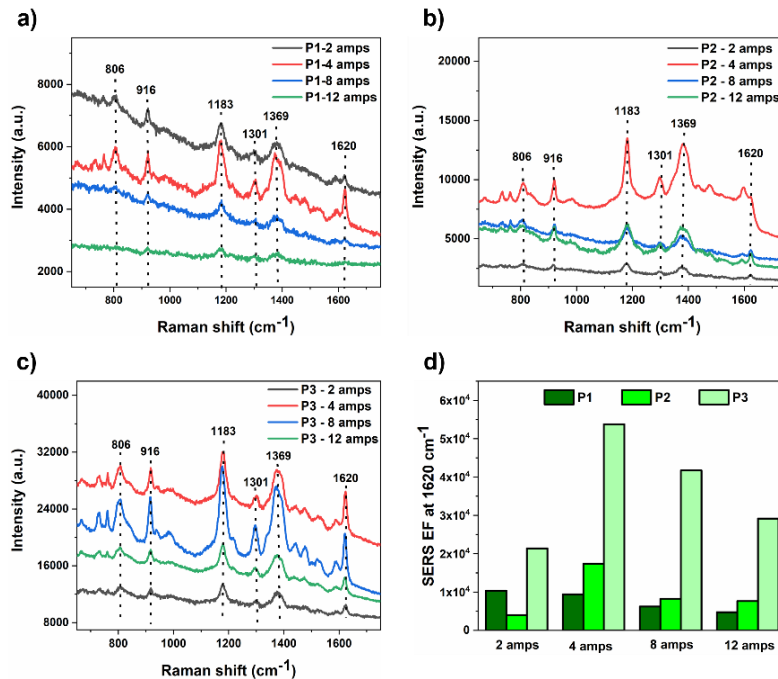


Figura 4.4.1.1 Comparación de los espectros SERS de películas de Ag porosa preparadas bajo diferentes presiones y diferentes corrientes. a) Ag-P1, b) Ag-P2, c) Ag-P3, d) Comparación de los factores de mejora (EF) de los sustratos SERS obtenidos bajo diferentes presiones utilizando diferentes corrientes de deposición.

La mayor intensidad de la señal Raman de CV se observó para el sustrato obtenido a baja presión (P4) con la corriente aplicada de 4 A (Figura 4.4.1.2). Las Figuras 4.4.1.2a-b muestran los espectros SERS de CV y R6G (10^{-6} M) sobre el sustrato de película de Ag obtenido a diferentes presiones con una corriente aplicada constante de 4 A. La mayor intensidad SERS se observó para el sustrato Ag-P4 en el pico de CV a 1620 cm^{-1} y R6G a 1510 cm^{-1} , como se muestra en las Figuras 4.4.1.2c-d. Estos resultados confirman aún más la mejora significativa de la señal Raman en la estructura nanoporosa de las nanopartículas Ag-P4.

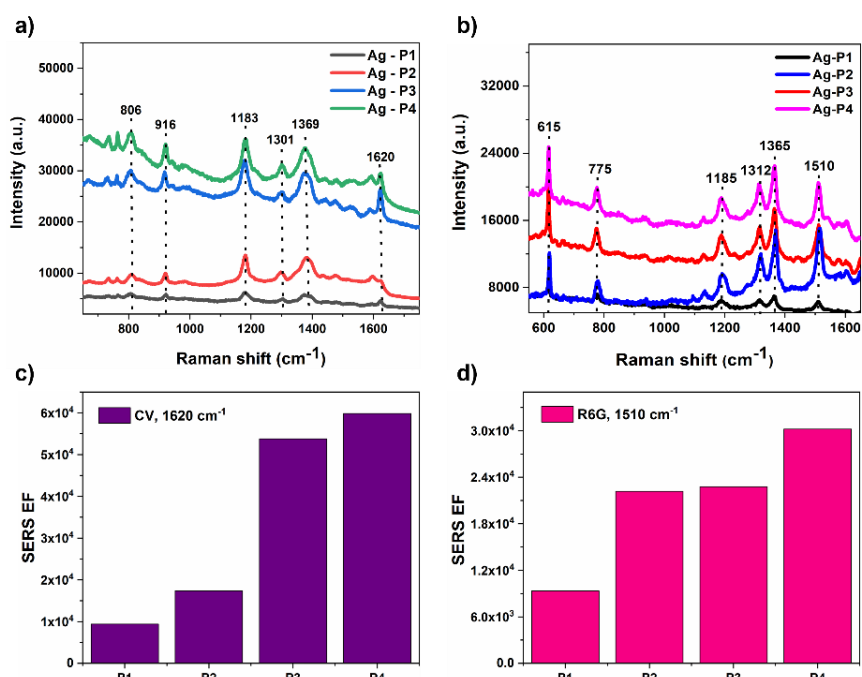


Figura 4.4.1.2 a, b) Comparación de los resultados de SERS de muestras de Ag porosa preparadas bajo diferentes presiones con 4 A. c, d) Comparación de los factores de mejora para diferentes presiones utilizando 4 A.

Para evaluar el desempeño SERS de las muestras, se estimó cuantitativamente el factor de mejora SERS (SERS-EF) de acuerdo con la ecuación 4 sección 2.3. Se consideró la distribución uniforme de moléculas en los sustratos de nanopartículas de Ag. El valor de la concentración molecular de analito de las concentraciones para obtener el espectro SERS es de 10^{-6} M, y el espectro Raman normal de las moléculas de prueba (sin sustrato) es de 10^{-3} M. Al comparar las intensidades de la señal Raman a 1620 cm^{-1} de CV, se estimaron los EF SERS para todos los sustratos obtenidos, como se muestra en la Figura 4.4.1.1d y 4.4.1.2 c, d. El valor de EF más alto obtenido fue de aproximadamente $5,4 \times 10^4$ para el sustrato de Ag obtenido a baja presión (P4) y una corriente aplicada de 4 A. La estructura tridimensional nanoporosa es capaz de

enriquecer el número de moléculas de prueba depositadas dentro de los poros, así como de mejorar la estabilidad y la absorción.

La porosidad estructural de los sustratos de nanopartículas de Ag porosas tridimensionales permite que la molécula de prueba se difunda dentro de la estructura porosa, lo que puede mejorar significativamente la intensidad de la señal SERS. Para verificar con mayor precisión la sensibilidad de un sustrato de nanopartículas de Ag porosas, se varió la concentración de CV en un rango de 10^{-6} a 10^{-12} M y se recopilaron los espectros SERS. Como se muestra en la Figura 4.4.1.3a, los espectros SERS de CV con concentraciones variadas de 10^{-6} a 10^{-12} M presentan una disminución evidente en sus intensidades. Específicamente, incluso a una concentración de CV inferior de 10^{-12} M, se observaron picos característicos, lo que indica que el sustrato de nanopartículas de Ag nanoporosas tridimensionales recién fabricado presenta una alta sensibilidad. El límite de detección (LOD) de los modelos se recalculó de acuerdo con la siguiente ecuación [150]:

$$LOD = \frac{3\sigma}{m} \quad (1)$$

Donde σ es la desviación estándar de la intensidad SERS del blanco (sustrato SERS sin molécula de prueba), mientras que m representa la pendiente de las curvas de calibración. El límite de detección (LOD) determinado fue de aproximadamente 1.5×10^{-13} M para la detección de trazas de CV. Además, en la Figura 4.4.1.3b se puede observar que los cambios en la intensidad Raman en el pico prominente de 1620 cm^{-1} se representaron en función de las concentraciones de CV, lo que revela un comportamiento lineal. Esto demuestra que el sustrato nanoporoso de Ag tiene un excelente rendimiento SERS para la detección cuantitativa de moléculas de analito con amplios rangos de concentración.

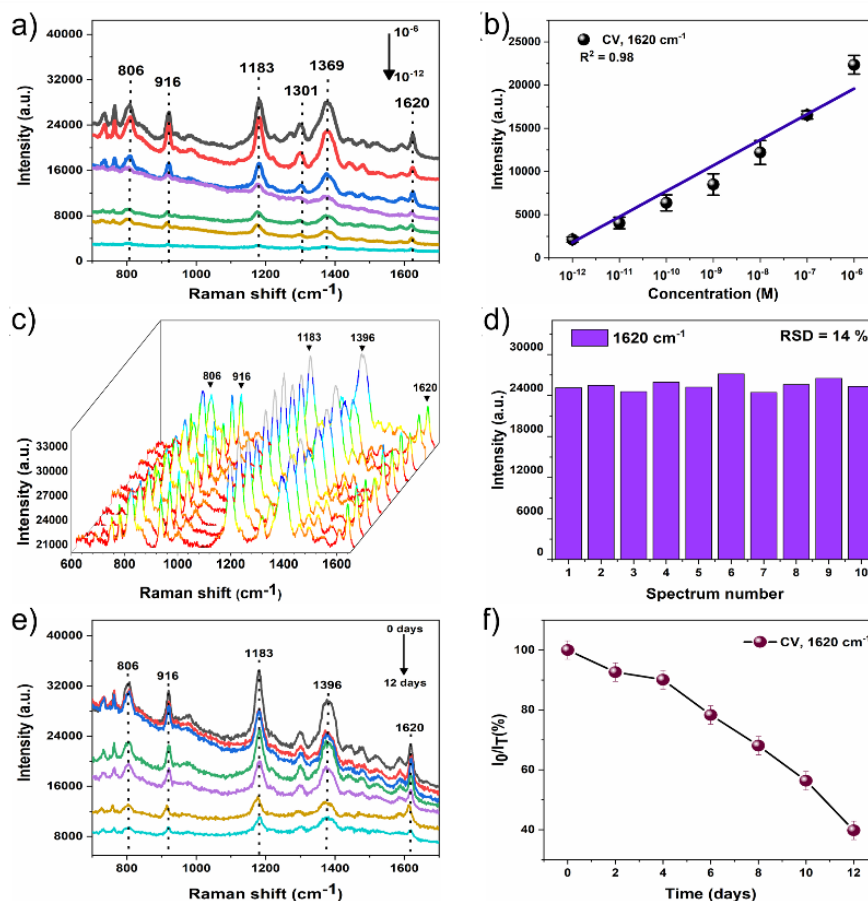


Figura 4.4.1.3 a) Espectro SERS de las moléculas de CV de prueba sobre un sustrato de película nanoporosa de Ag con concentraciones variables de CV entre 10^{-6} y 10^{-12} M. b) Calibración lineal correspondiente al pico Raman en 1620 cm^{-1} frente a las concentraciones de CV. c) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) registrados en 10 puntos seleccionados aleatoriamente sobre el sustrato nanoporoso de Ag NP. d) Distribución de la intensidad del pico a 1620 cm^{-1} para 10 puntos diferentes. e) Espectros Raman registrados para CV (10^{-6} M) durante un período de 12 días. (f) Cambios correspondientes de la intensidad de la señal Raman de CV a 1620 cm^{-1} .

La reproducibilidad del sustrato y la estabilidad de almacenamiento se consideran parámetros importantes de los sustratos activos en SERS para sus aplicaciones en diversas plataformas. Por lo tanto, la reproducibilidad de SERS se examinó mediante escaneo Raman punto a punto. La Figura 4.4.1.3c muestra el espectro Raman de 10 puntos aleatorios en el mismo sustrato. Las intensidades de SERS para los 10 espectros obtenidos son altamente uniformes, lo que indica que el sustrato SERS es altamente reproducible y estable. Para evaluar cuantitativamente la reproducibilidad de SERS, estimamos la desviación estándar

relativa (RSD) del pico característico de CV en 1620 cm^{-1} de 10 espectros SERS (Figura 4.4.1.3d). El valor estimado de RSD es de aproximadamente el 14%, lo que sugiere una buena reproducibilidad de SERS. El rendimiento del sustrato SERS también puede determinarse por su estabilidad durante un largo período de tiempo sin perder su funcionalidad. Para examinar con más detalle la estabilidad del sustrato nanoporoso de nanopartículas de Ag, se adquirieron los espectros SERS de la molécula de CV (10^{-6} M) sobre el sustrato cada dos días durante dos semanas en condiciones ambientales de almacenamiento (Figura 4.4.1.3e). Como se observa en la Figura 4.4.1.3f, tras 12 días de almacenamiento a temperatura ambiente, la intensidad Raman del pico a 1620 cm^{-1} se reduce aproximadamente un 60% con respecto al valor de intensidad inicial del sustrato SERS recién preparado. Esta reducción de la estabilidad podría deberse a la formación de una capa de óxido de Ag sobre el sustrato nanoporoso de nanopartículas de Ag durante la exposición ambiental.

4.4.2. Película dendrítica tridimensionales de Au

Para evaluar cuantitativamente el rendimiento SERS de las películas de Au autoensambladas, se realizaron mediciones SERS para la detección molecular de violeta cristal (CV) rodamina 6G (R6G) y 5,5'-ditiobis-(ácido 2-nitrobenzoico) (DTNB), que se utilizaron como moléculas de prueba en el sustrato. En primer lugar, se investigó la actividad SERS de las películas de Au para determinar la presión de deposición óptima. Las figuras 4.4.2.1a-c presentan los espectros Raman de las moléculas de CV, R6G y DTNB (10^{-6} M) sobre sustratos de Au, obtenidos a diferentes presiones de evaporación térmica. Como se muestra en la Figura 4.4.2.1a, los espectros SERS de CV muestran picos característicos en 806 y 1176 cm^{-1} que se atribuyen a la vibración de flexión en el plano de C-H, mientras que los picos en longitudes de onda más altas, 1585 y 1620 cm^{-1} , se atribuyen al estiramiento del anillo C-C, respectivamente. Los espectros SERS de R6G en la Figura 4.4.2.1b muestran picos en 615 , 775 cm^{-1} , que surgen de la flexión en el plano y fuera del plano del anillo C-C-C y de las vibraciones de flexión en el plano de C-H. Otras posiciones de pico en 1184 , 1362 y 1510 y 1650 cm^{-1} están asociadas a los modos simétricos de vibraciones de estiramiento C-C en el plano. Por su parte, los espectros SERS de DTNB mostraron picos característicos en 1063 , 1156 , 1340 y 1560 cm^{-1} (Figura 4.4.2.1c), que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento simétricas de los grupos nitro de DTNB, el estiramiento de succinimidil N-C-O superpuesto con los modos de anillo aromático, los modos de deformación C-H y los modos de estiramiento C-C del anillo aromático, respectivamente [151]. Como se puede ver en la Figura 4.4.2.1d-e, las películas de Au dendríticas 3D (muestra Au-P4) exhibieron una mayor intensidad de señal SERS en los picos más prominentes de CV (1620 cm^{-1}), R6G (1510 cm^{-1}) y DTNB (1340 cm^{-1}) respectivamente. El factor de mejora de SERS (EF) se estimó cuantitativamente utilizando la ecuación 3 sección 2.3. Los factores de mejora de SERS (EF) calculados son de aproximadamente 2,99, 1,42 y $0,82 \times 10^4$ para CV, R6G y DNTB utilizando el sustrato de Au dendrítico 3D (Au-P4), que es mucho mayor en comparación con los otros sustratos de Au obtenidos a presiones más altas.

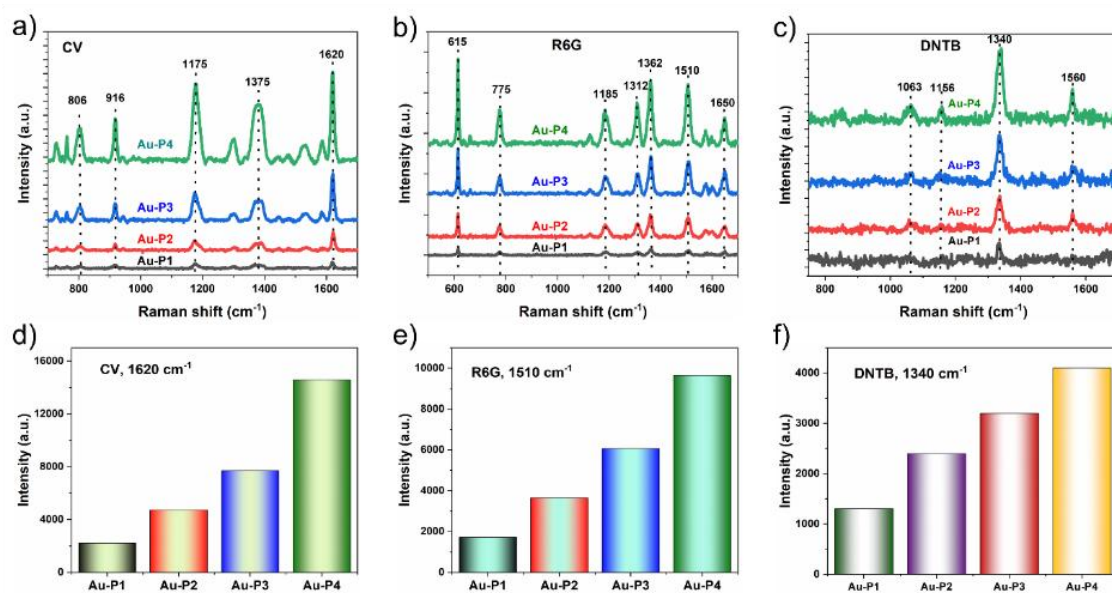


Figura 4.4.2.1 a-f) Rendimiento SERS de películas de NP de Au obtenidas a diferentes presiones (P1, P2, P3 y P4).

La sensibilidad de detección del sustrato se evaluó meticulosamente variando la concentración de moléculas de analito, como CV, R6G y DNTB (Figura 4.4.2.2a-c). Como se puede observar en la Figura 4.4.2.2a-c, la intensidad Raman de las tres moléculas de analito exhibe una disminución gradual con la disminución de la concentración, e incluso a concentraciones más bajas se detectaron picos característicos de las moléculas de prueba, lo que enfatiza la sensibilidad superior del sustrato SERS. Además, la prominente intensidad Raman de CV a 1620 cm⁻¹, R6G a 1510 cm⁻¹ y DTNB a 1333 cm⁻¹ mostró una correlación lineal en el rango de concentración medido (Figura 4.4.2.2d-f), lo cual es indicativo de la notable sensibilidad del sustrato y la viabilidad de la detección cuantitativa de moléculas de analito en un amplio rango de concentración. El límite de detección (LOD) se calcula mediante la ecuación 1 sección 4.4.1. El LOD estimado del sustrato SERS tridimensional dendrítico es de aproximadamente 3.2 x 10⁻¹⁵ M, 1.2 x 10⁻¹³ M y 1.6 x 10⁻¹⁵ M para CV, R6G y DTNB, respectivamente.

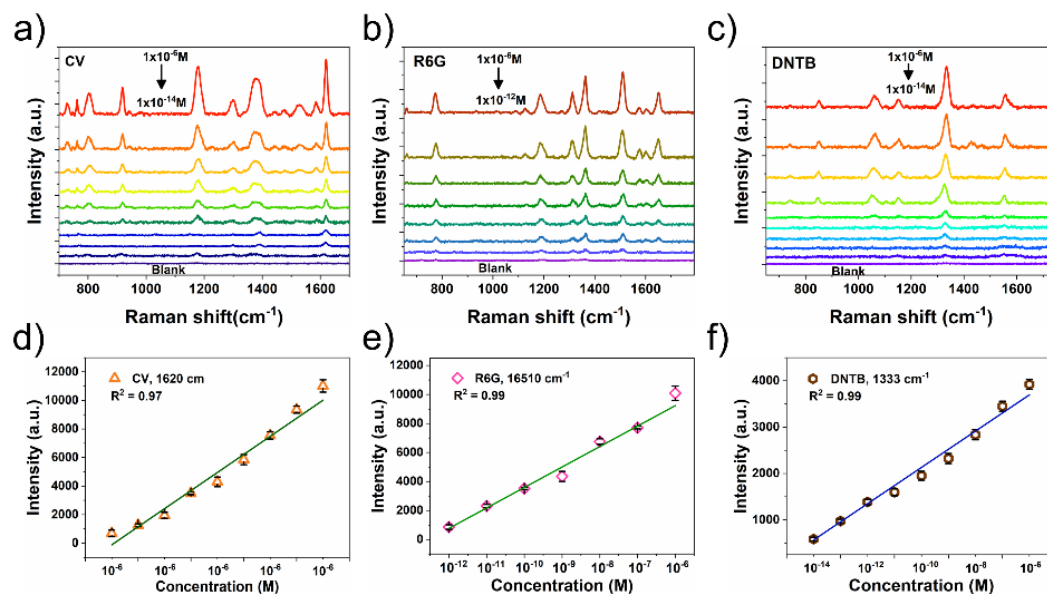


Figura 4.4.2.2 Caracterización de la sensibilidad SERS mediante sustratos de películas de Au-3D. a-c) Espectros SERS dependientes de la concentración de moléculas a) CV, b) R6G, c) DNTB. d-f) Gráfica de calibración que muestra la intensidad máxima a 1620 cm^{-1} (CV), 1510 cm^{-1} (R6G) y DNTB (1333 cm^{-1}) en función de las concentraciones.

Además de la alta sensibilidad, se evaluó la reproducibilidad de la señal SERS mediante la adquisición de espectros SERS de cincuenta puntos distintos dentro del mismo sustrato (tamaño: $2 \times 2 \text{ cm}^2$) y se calculó la desviación estándar relativa (RSD) de la intensidad del pico SERS característico de las respectivas moléculas de analito. La intensidad de SERS de 10^{-6} M de CV, R6G y DTNB en estas cincuenta regiones se mantiene prácticamente idéntica, lo que confirma la alta reproducibilidad del sustrato (Figura 4.4.2.3). Los resultados calculados mostraron que sus valores de RSD son del 8,71 % (CV), 6,2 % (R6G) y 4,3 % (DTNB) para el pico característico de cada molécula, respectivamente, lo cual es significativamente menor que el del sustrato SERS comercial basado en nanopartículas de oro con valores de RSD ≈ 15 -20 % [152, 153].

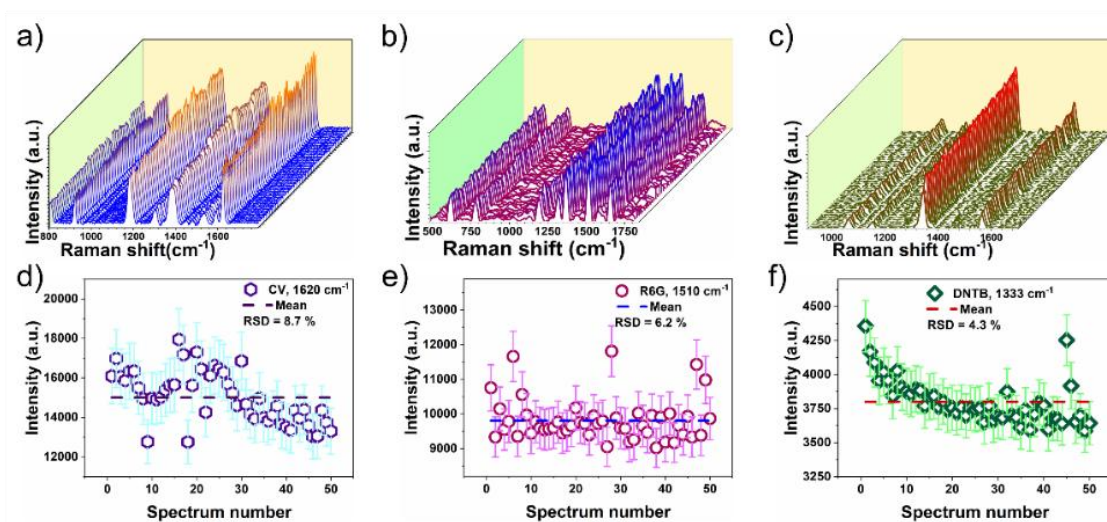


Figura 4.4.2.3 a-c) Espectros SERS obtenidos de a) CV, b) R6G y c) DTNB en 50 puntos diferentes en el sustrato dendrítico Au-3D. d-e) Desviación estándar relativa (RSD) de 50 espectros Raman medidos en un sustrato de película de Au poroso.

Como se observa en la Figura 4.4.2.4a, tras 10 días de almacenamiento a temperatura ambiente, la intensidad del pico Raman ubicado en 1620 cm⁻¹ muestra una disminución moderada de aproximadamente el 20 % en comparación con el sustrato SERS recién preparado. Esta leve pérdida de señal sugiere una alta estabilidad química del sustrato, atribuida principalmente a la baja tendencia del oro a oxidarse bajo condiciones ambientales. A diferencia de la plata, el oro presenta una resistencia superior a la formación de capas superficiales pasivantes como óxidos o sulfuros, lo que permite conservar intactas las propiedades ópticas y la eficiencia de amplificación SERS del sustrato. Estos resultados demuestran que las películas de nanopartículas de Au mantienen una buena durabilidad y rendimiento espectroscópico incluso tras varios días de exposición al aire, lo que las convierte en una alternativa prometedora para aplicaciones SERS de larga duración o almacenamiento prolongado.

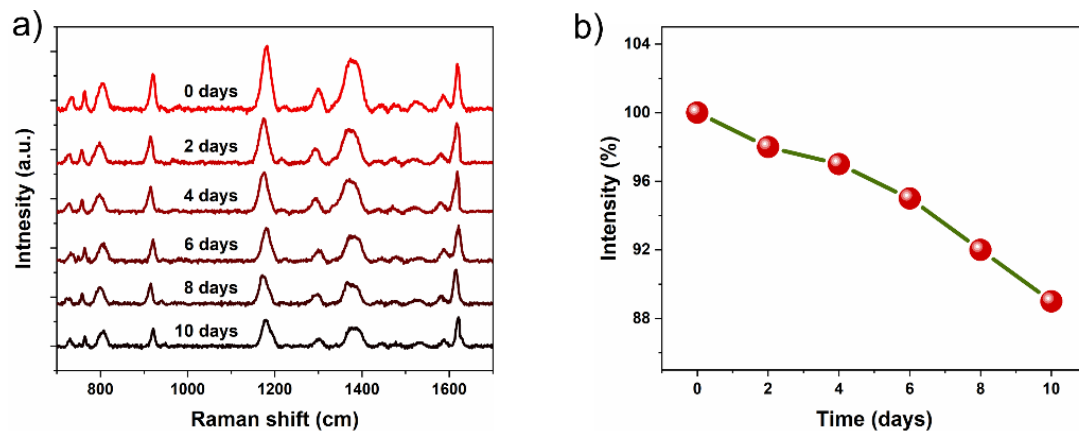


Figura 4.4.2.4 a) Espectros Raman registrados para CV (10^{-6} M) durante un período de 10 días. b) Cambios correspondientes de la intensidad de la señal Raman de CV a 1620 cm^{-1} .

4.4.3. Sustratos bimetálicos Ag-Au

El rendimiento SERS de las películas de nanopartículas de Ag-Au se evaluó mediante la funcionalización de CV como molécula de prueba. Como se puede observar en las figuras 4.4.3.1a-c, todos los sustratos de Ag-Au mostraron un pico característico de CV a $806, 916, 1183, 1301, 1369$ y 1620 cm^{-1} con diferentes intensidades de pico Raman. Las figuras 4.4.1a-c muestran los espectros SERS de CV sobre las películas de nanopartículas de Ag-Au preparadas a diferentes presiones, relaciones de peso Ag/Au y diferentes tipos de material, estos resultados muestran intensidades de pico SERS asociadas en tres posiciones de pico prominentes de CV: $1183, 1369$ y 1620 cm^{-1} . Los resultados de la optimización mostraron que la película de Ag-Au, 1:2, P4 exhibió actividades SERS más altas en comparación con los otros sustratos obtenidos. Notablemente, se observó un ligero corrimiento al rojo en las posiciones de pico de CV para la muestra Ag-Au, 1:2, P3, lo cual podría deberse a los grandes huecos en la estructura de NP de Ag-Au autoensamblada. Cabe mencionar que la intensidad de la señal SERS de CV sobre el sustrato Ag-Au, 1:2, P4 es mayor que la de los otros sustratos basados en películas de NP mono/bimetálicas obtenidas bajo las mismas condiciones (Figura 4.4.3.1c y f).

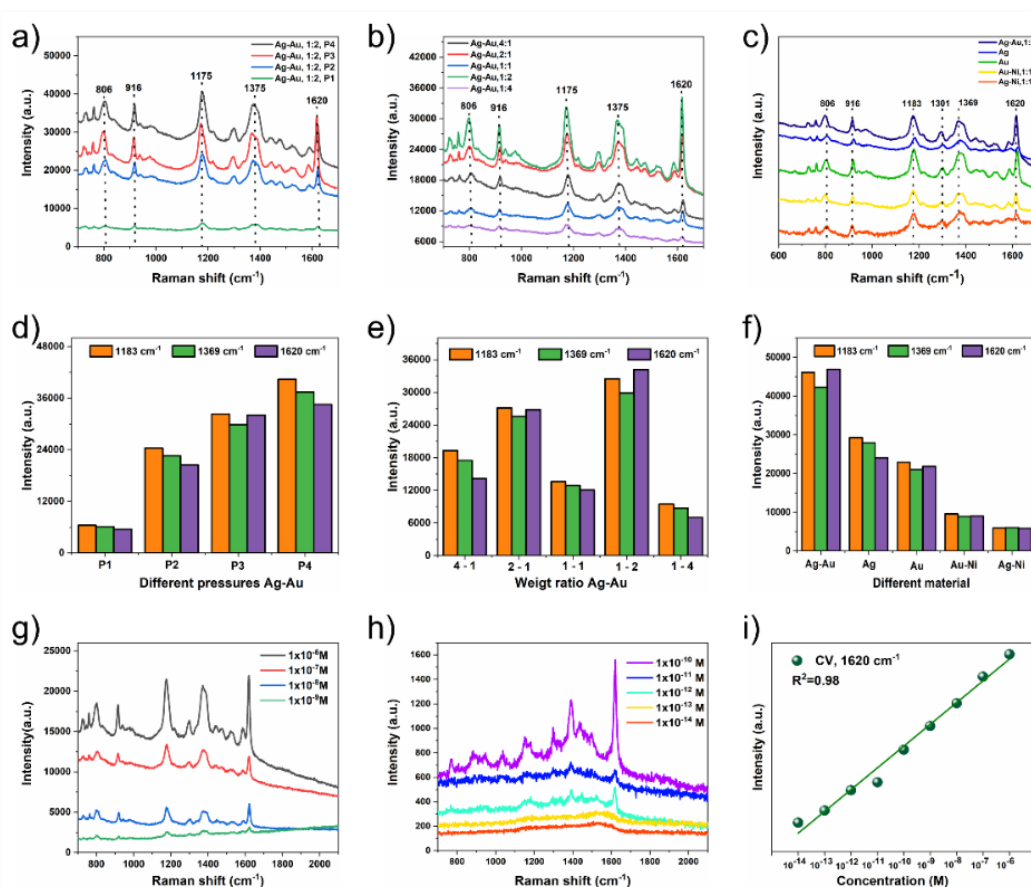


Figura 4.4.3.1 a) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) registrados utilizando sustratos de películas de NP de Ag-Au obtenidos a diversas presiones sobre DES, b) diferentes relaciones Ag/Au, c) diferentes sustratos, d, f) intensidades Raman correspondientes en tres posiciones del pico característico de CV. g, h) Espectros SERS de CV con diferentes concentraciones sobre el sustrato de película de NP de Ag-Au. 1:2, P4. i) Curva de calibración lineal entre la intensidad de pico SERS a 1620 cm^{-1} frente a la concentración de CV.

Como se muestra en la figura 4.4.3.2a, el sustrato Ag-Au con una relación de 1:2 depositado a baja presión (P4) mostró una notable mejora en la actividad SERS utilizando rodamina 6G (R6G) como molécula de prueba. Esta mayor eficiencia de detección se manifiesta en las intensidades significativamente más altas de las señales Raman observadas en comparación con otros sustratos estudiados. Este incremento en la señal SERS se atribuye a la presencia de una red tridimensional dendrítica de nanopartículas de Ag-Au, autoensamblada durante el proceso de deposición. Dicha arquitectura dendrítica favorece la formación de numerosos puntos calientes regiones con intensos campos electromagnéticos localizados especialmente

concentrados en los huecos y en las uniones estrechas entre las ramas de las estructuras dendríticas. Estos puntos calientes no solo son altamente efectivos en la amplificación de la señal Raman, sino que también son fácilmente accesibles para las moléculas de prueba, lo que facilita una adsorción eficiente y una interacción cercana con la superficie metálica. En conjunto, la morfología jerárquica del sustrato y la sinergia entre la plata y el oro en la aleación bimetalica contribuyen a su sobresaliente desempeño SERS, posicionándolo como un candidato altamente prometedor para aplicaciones de detección ultrasensible

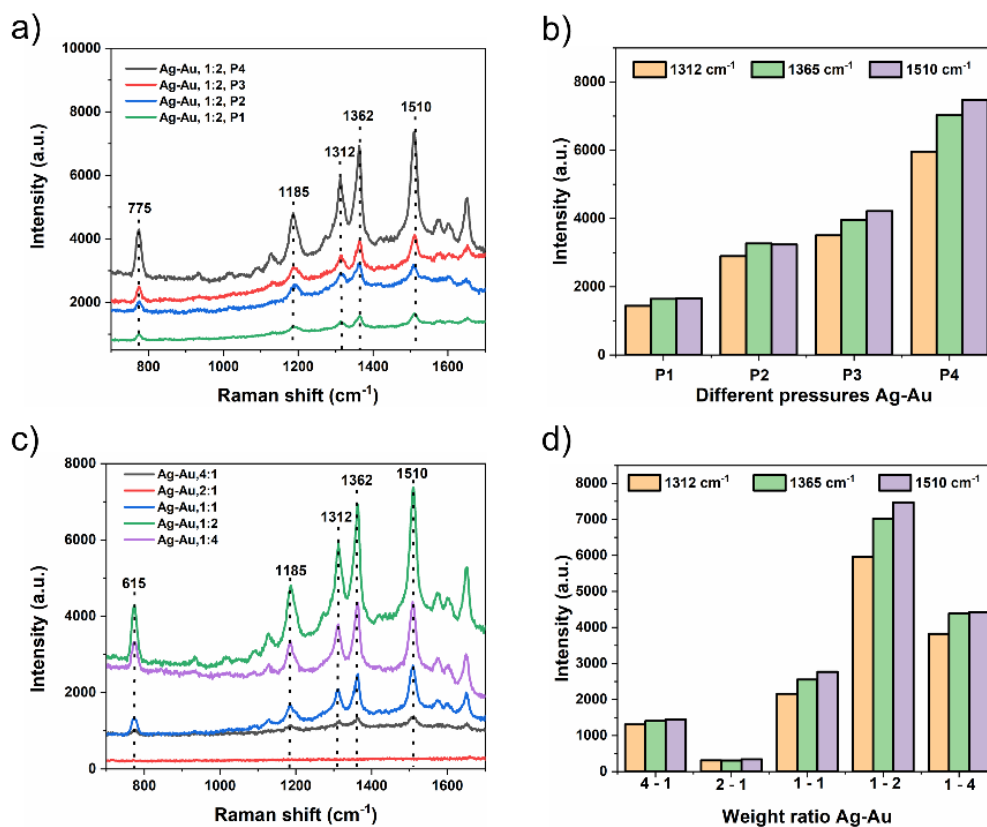


Figura 4.4.3.2 Espectros SERS típicos de rodamina 6G (R6G) sobre sustratos SERS de Ag-Au. a) Espectros SERS de R6G sobre Ag-Au sobre sustrato de vidrio, obtenidos a diferentes presiones de evaporación térmica; b) Intensidades de pico SERS correspondientes a 1312, 1365 y 1510 cm^{-1} , respectivamente. c) Espectros SERS de R6G sobre películas de nanopartículas de Ag-Au, obtenidos a diferentes relaciones Ag/Au; y d) Intensidades de pico correspondientes a 1312, 1365 y 1510 cm^{-1} , respectivamente.

Los EF del sustrato SERS se estimaron utilizando la ecuación 3 sección 2.3. El sustrato Ag-Au,1:2-P4 exhibió los EF SERS más altos, alrededor de $\sim 6,54 \times 10^4$, que es más alto en comparación con los otros sustratos SERS obtenidos (Figuras 4.4.3.3).

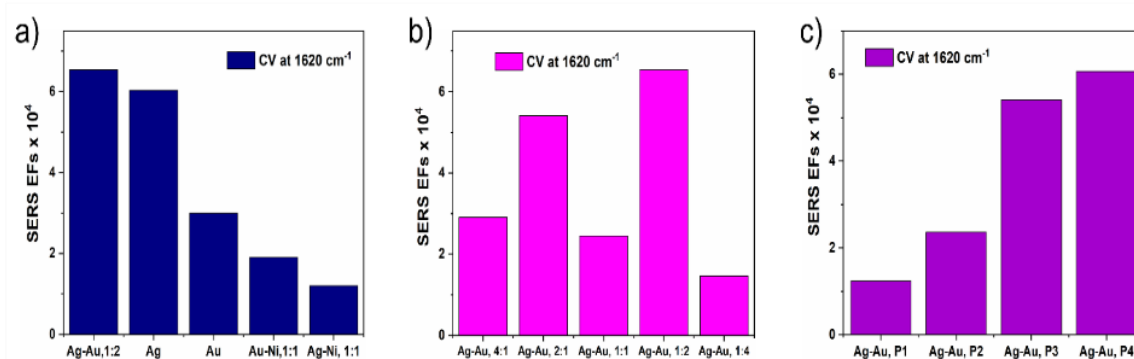


Figura 4.4.3.3 a) Comparación de los valores de los factores de mejora SERS para diferentes sustratos. b) Películas de NPs de Ag-Au obtenidas variando la relación Ag/Au, c) Sustratos de película de NPs de Ag-Au obtenidos variando la presión de deposición

El sustrato SERS demostró una excelente reproducibilidad espectral, como se evidenció en los espectros Raman obtenidos a partir de 25 puntos seleccionados aleatoriamente sobre la superficie funcionalizada con moléculas de CV a una concentración de 10^{-6} M. La desviación estándar relativa (RSD) calculada fue de tan solo 5,8 % (Figura 4.4.3.4b), considerablemente inferior al valor típico reportado para sustratos SERS comerciales de Au (~ 20 %), lo que refleja una uniformidad sobresaliente en la distribución de los puntos calientes sobre el sustrato. En cuanto a su estabilidad temporal, el sustrato conservó un 80 % de su señal SERS tras 10 días de almacenamiento a temperatura ambiente, evidenciando una excelente estabilidad química y estructural (Figura 4.4.3.4 c, d).

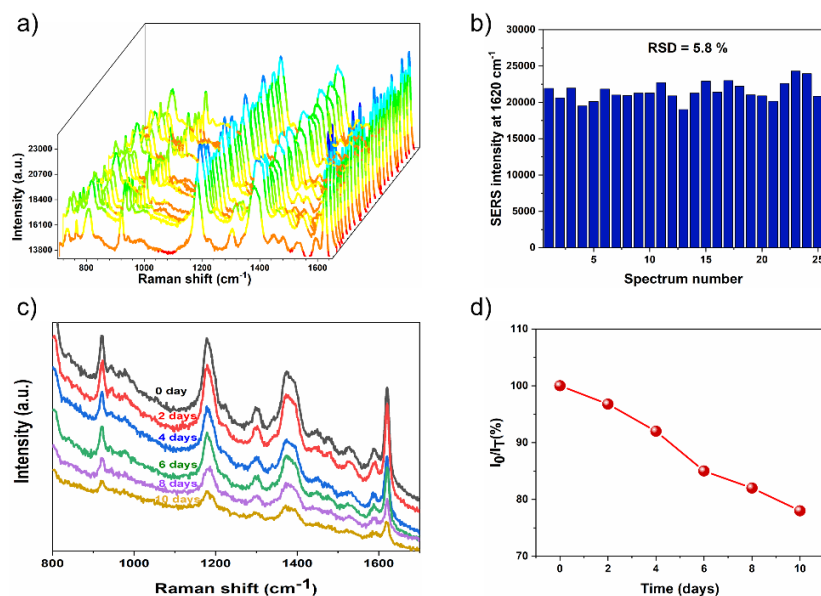


Figura 4.4.3.4 a) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) en 25 puntos diferentes en el mismo sustrato de Ag-Au,1:2-P4, b) intensidades de señal correspondientes del pico característico a 1620 cm^{-1} frente al número de puntos, c) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) recolectados cada 2 días durante un período de 10 días. d) Variación de la intensidad máxima de SERS a 1620 cm^{-1} en función del tiempo de almacenamiento (días).

Con base en los resultados estructurales, morfológicos y espectroscópicos previamente obtenidos, se seleccionaron tres sustratos específicos: los sustratos compuestos únicamente por Ag-P4 y Au-P4, así como el sustrato bimetalico Ag-Au, 1:2-P4. La elección de estos sustratos no fue arbitraria, sino fundamentada en su desempeño superior en parámetros clave como la uniformidad superficial, la distribución regular y controlada de poros, y una alta densidad de puntos calientes, características que son fundamentales para garantizar tanto la reproducibilidad como la sensibilidad en aplicaciones analíticas basadas en SERS.

En particular, el sustrato Ag-Au,1:2-P4 destacó por su excelente sinergia entre ambos metales, lo cual contribuye a una mayor eficiencia en la amplificación del campo electromagnético local, como se evidenció en los espectros de prueba. Este comportamiento se traduce en factores de mejora significativamente más altos respecto a los sustratos monometalicos. Asimismo, la integración de Ag y Au en estructuras dendríticas bien definidas permitió lograr superficies activas altamente accesibles, lo que resulta crucial para favorecer la interacción efectiva con moléculas.

4.5. Sustratos SERS flexibles

En los últimos años, se ha intensificado el desarrollo de sustratos SERS altamente flexibles, diseñados mediante la deposición de nanopartículas plasmónicas sobre superficies flexibles y transparentes. Esta estrategia ha demostrado ser altamente eficaz para la detección sensible de diversas moléculas orgánicas, contaminantes en medios complejos y aplicaciones en diagnóstico en el punto de atención [154]. A diferencia de los sustratos SERS rígidos convencionales, estos nuevos soportes flexibles como películas poliméricas [155], hidrogeles [156], fibras de grafeno/MXene [157], papel de celulosa [158], cinta adhesiva [159], nanomica [160] o incluso discos DVD reciclados [161] permiten un contacto íntimo y adaptable con superficies irregulares, abriendo nuevas posibilidades para el análisis portátil, rápido y altamente sensible.

En esta sección se demuestra cómo la metodología desarrollada previamente puede ser aplicada eficazmente para la síntesis de sustratos SERS flexibles, mediante el autoensamblaje de películas dendríticas de Au-P4 y aleación Ag-Au, 1:2-P4 sobre un sustrato flexible de ITO. Esta aproximación permite combinar la alta actividad plasmónica de las nanopartículas dendríticas con la versatilidad mecánica y óptica del soporte flexible, lo que posiciona a estos sustratos como candidatos prometedores para aplicaciones SERS en entornos reales y no controlados.

4.5.1. Caracterización morfológica

La figura 4.5.1.1 muestran la caracterización morfológica de una película tridimensional de nanopartículas de Au-P4 y Ag-Au, 1:2-P4 dendríticas transferidas a un sustrato flexible. Las Figuras 4.5.1.1b, c muestran las imágenes fotográficas del sustrato de ITO flexible cubierto con nanopartículas de Au y Ag-Au, 1:2, que revela la deposición estable y uniforme sobre sustratos flexibles de ITO. Como se muestra en las imágenes de SEM (figura 4.5.1.1d, e) se formaron películas de nanopartículas de Au y Ag-Au compuestas por estructuras dendríticas densas que forma estructuras tridimensionales interconectadas con huecos nanométricos, además las imágenes AFM (Figuras 4.5.1.1f, g) muestran que la estructura 3D dendrítica porosa se conserva sobre el sustrato de ITO evidenciando aún más la porosidad de los sustratos SERS. Estos resultados indican que las películas dendríticas de Au y Ag-Au 3D se transfirieron con éxito a la superficie del sustrato de ITO.

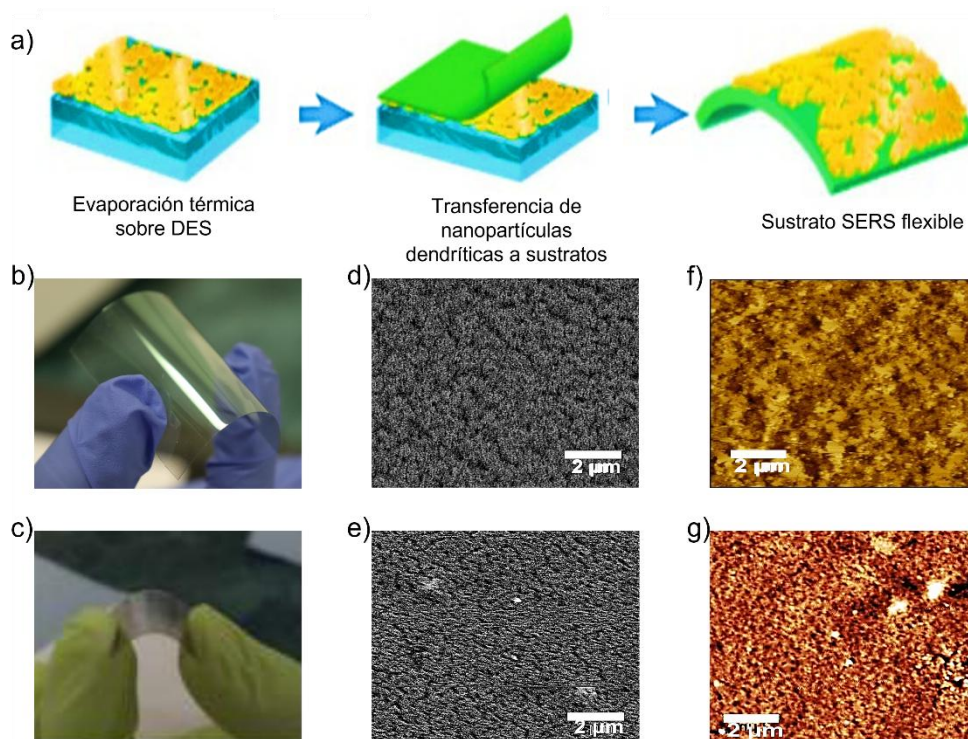


Figura 4.5.1.1 a) Esquema de transferencia de nanopartículas dendríticas a un sustrato flexible de ITO, resultados de la transferencia de nanopartículas dendríticas, imágenes fotográficas b) Au-P4, c) Ag-Au, 1:2-P4, imágenes representativas de FE-SEM d) Au-P4, e) Ag, 1:2-4P4, imágenes AFM f) Au-P4, g) Ag-Au, 1:2-P4.

4.5.2. Propiedades mecánicas

La resistencia mecánica de los sustratos SERS flexibles es un factor crítico para su aplicación práctica, especialmente en escenarios que implican manipulación, integración en dispositivos portátiles o contacto directo con superficies irregulares. En este estudio, se evaluó la robustez mecánica de dos tipos de sustratos flexibles Au/ITO y Ag-Au/ITO funcionalizados con cristal violeta (CV) a una concentración de 10^{-6} M, mediante ensayos de flexión y torsión repetitivos.

Los sustratos fueron sometidos a condiciones de esfuerzo mecánico cíclico, específicamente a flexiones de 75° y torsiones de 135° , ejecutadas durante 1000 ciclos consecutivos. Posteriormente, se adquirieron los espectros SERS correspondientes (Figuras 4.5.2.1a-f y 4.5.2.2a-f) con el fin de analizar posibles alteraciones en la respuesta espectroscópica.

Los resultados revelaron que la intensidad del pico Raman característico del CV a 1620 cm^{-1} disminuyó tras la aplicación de los estímulos mecánicos. En el caso del sustrato Au/ITO, la intensidad se redujo aproximadamente a un 32 % después de los ciclos de flexión y hasta un 46 % tras los ciclos de torsión. Por otro lado, el sustrato Ag–Au/ITO presentó una disminución más moderada, con reducciones a 32 % y 40 %, respectivamente, para flexión y torsión. Estos valores sugieren que ambos tipos de sustrato mantienen un nivel considerable de estabilidad mecánica, siendo el sustrato bimetálico ligeramente más resistente frente a deformaciones.

Cabe destacar que la reducción observada en la señal SERS podría estar relacionada con cambios morfológicos inducidos en las redes dendríticas autoensambladas de Au y Ag–Au durante el proceso de deformación. En particular, las imágenes posteriores a los ensayos (Figuras 4.5.2.1c, f y 4.5.2.2c, f) muestran la formación de microgrietas orientadas según la dirección del esfuerzo aplicado. Estas grietas, al interrumpir la continuidad de la estructura dendrítica, podrían disminuir la densidad y accesibilidad de los puntos calientes responsables de la amplificación SERS, explicando así la atenuación de la señal Raman observada.

En conjunto, estos resultados confirman que los sustratos desarrollados exhiben una buena resistencia mecánica en condiciones exigentes de flexión y torsión, lo que refuerza su potencial como plataformas robustas para aplicaciones prácticas en sensores flexibles, análisis en campo o dispositivos portátiles.

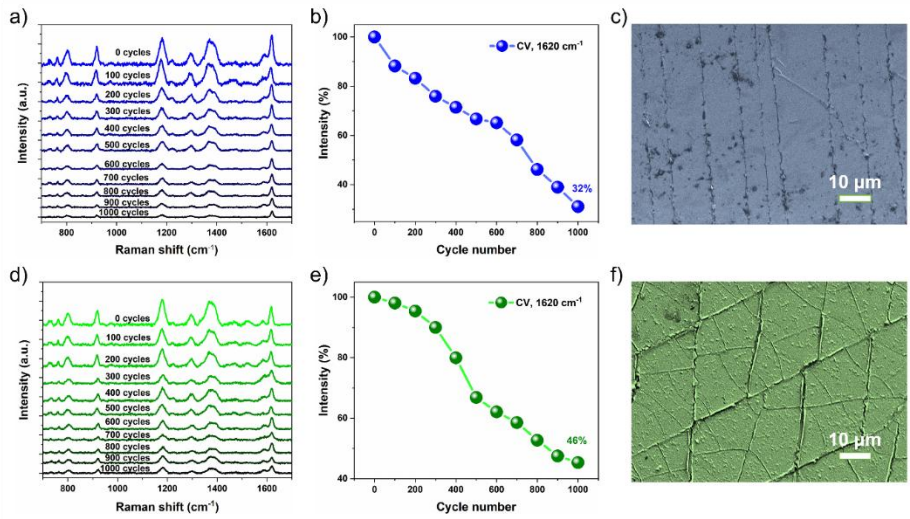


Figura 4.5.2.1 Propiedades mecánicas del sustrato SERS poroso Au/ITO: a, d) Espectros SERS. b, e) Variación correspondiente de la intensidad máxima SERS de CV a 1620 cm^{-1} en diferentes ciclos de flexión y torsión. c, f) Imágenes SEM correspondientes obtenidas después de 1000 ciclos de flexión y torsión.

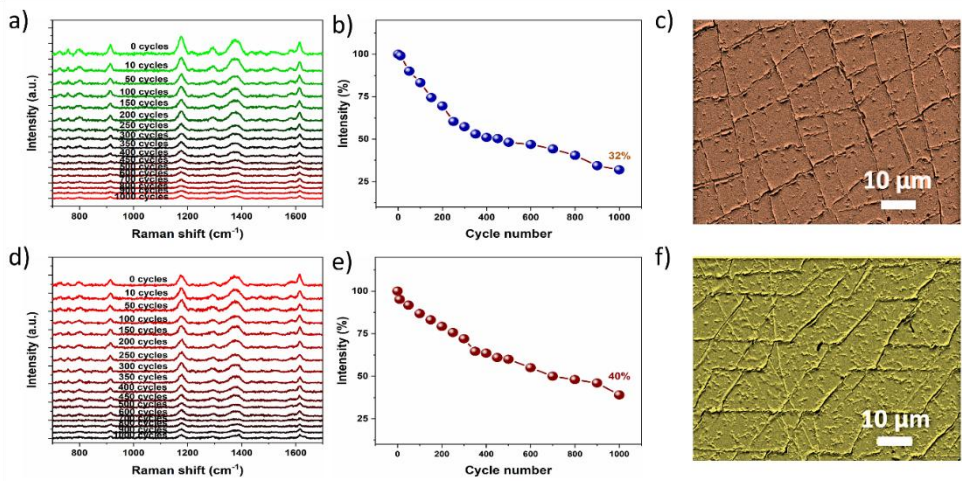


Figura 4.5.2.2 Propiedades mecánicas del sustrato SERS poroso Ag-Au/ITO: a, d) Espectros SERS. b, e) Variación correspondiente de la intensidad máxima SERS de CV a 1620 cm^{-1} en diferentes ciclos de flexión y torsión. c, f) Imágenes SEM correspondientes obtenidas después de 1000 ciclos de flexión y torsión.

4.5.3. Rendimiento SERS de los sustratos flexibles dendríticos 3D Au/ITO y Ag-Au/ITO

Con el objetivo de evaluar el rendimiento SERS de los sustratos flexibles porosos de Au/ITO y Ag-Au/ITO, ambos con morfología dendrítica, se utilizó violeta cristal (CV) como molécula de prueba a una longitud de onda de excitación láser de 633 nm. Para investigar su sensibilidad, se aplicaron diferentes concentraciones de solución de CV desde 10^{-6} M hasta 10^{-14} M sobre los sustratos, y se registraron los correspondientes espectros SERS (Figuras 4.5.3.1 y 4.5.3.2).

Los espectros obtenidos (Figuras 4.5.3.1a y 4.5.3.2a) muestran claramente los picos vibracionales característicos de CV, localizados en 806, 916, 1175, 1375, 1585 y 1620 cm^{-1} , incluso a concentraciones tan bajas como 10^{-14} M. Este resultado destaca la notable sensibilidad de ambos sustratos, capaces de detectar cantidades extremadamente bajas de analito. El límite de detección (LOD), calculado mediante la ecuación 1 de la sección 4.4.1, fue estimado en 6.4×10^{-15} M para el sustrato Au/ITO y en 3.8×10^{-15} M para Ag-Au/ITO. Estos valores son considerablemente más bajos que los reportados para muchos otros sustratos plasmónicos convencionales, confirmando el excelente desempeño analítico de los sustratos propuestos.

Además, los gráficos de calibración mostrados en las Figuras 4.5.3.1b y 4.5.3.2b evidencian una relación casi lineal entre la concentración del CV y la intensidad del pico Raman a 1620 cm^{-1} , con solo ligeras desviaciones. Esto sugiere que, además de sensibilidad, los sustratos presentan una buena capacidad para la detección cuantitativa de analitos, incluso en matrices complejas.

Para analizar la reproducibilidad punto a punto dentro de un mismo sustrato, se adquirieron espectros SERS en 20 puntos aleatorios (Figuras 4.5.3.1c y 4.5.3.2c). La intensidad máxima del pico a 1620 cm^{-1} resultó ser consistentemente similar en todos los puntos, con una desviación estándar relativa (RSD) de aproximadamente 11.3 % para Au/ITO y de 8.8 % para Ag-Au/ITO. Estos valores reflejan una excelente reproducibilidad, significativamente mejor que la obtenida con sustratos tradicionales basados en monocapas coloidales de nanopartículas de oro, cuyo RSD suele oscilar entre 15 % y 20 %.

Complementariamente, las imágenes de mapeo espectral SERS (Figuras 4.5.3.1e y 4.5.3.2e) correspondientes al pico de 1620 cm^{-1} para una concentración de CV de 10^{-6} M muestran una distribución espacial del color uniforme en toda el área analizada. Esta uniformidad también se confirmó cuantitativamente en un análisis detallado sobre un área de $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$, donde se recolectaron 121 espectros (Figuras 4.5.3.1f y 4.5.3.2f). La intensidad relativa del pico a 1620 cm^{-1} mostró una desviación mínima, lo que respalda la excelente homogeneidad espectral de los sustratos dendríticos recién fabricados.

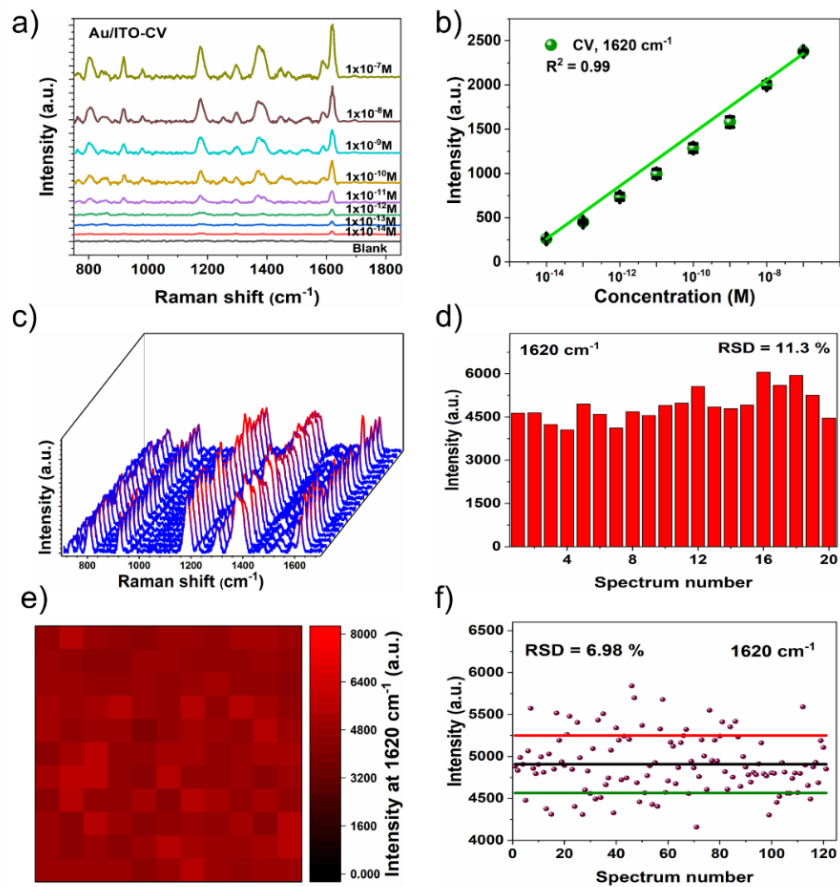


Figura 4.5.3.1 Rendimiento SERS de los sustratos Au/ITO. a, b) Espectros SERS de CV con concentración variada de CV y gráfico lineal correspondiente. c) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) recogidos de 20 puntos aleatorios en el sustrato poroso de Au/ITO. d) Variación de la intensidad SERS en la posición máxima de CV a 1620 cm^{-1} en función de 20 puntos diferentes. e) Mapeo SERS de CV (10^{-6} M) y f) Cambios de intensidad SERS obtenidos a 1620 cm^{-1} a partir del mapeo SERS.

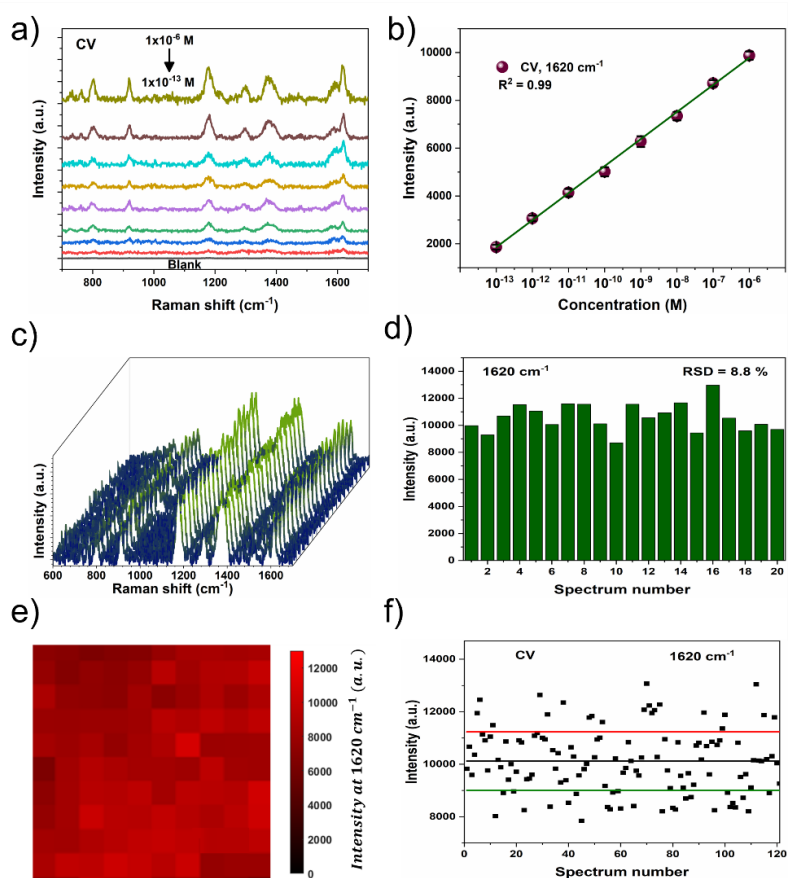


Figura 4.5.3.2 Rendimiento SERS del sustrato Ag-Au/ITO. a, b) Espectros SERS de CV con concentración variada de CV y gráfico lineal correspondiente. c) Espectros SERS de CV (10^{-6} M) recogidos de 20 puntos aleatorios en los sustratos porosos de Ag-Au/ITO. d) Variación de la intensidad SERS en la posición máxima de CV a 1620 cm^{-1} en función de 20 puntos diferentes. e) Mapeo SERS de CV (10^{-6} M) y f) Cambios de intensidad SERS calculados a 1620 cm^{-1} a partir del mapeo SERS.

5. Aplicaciones de sustratos SERS

5.1. Detección de nanoplásticos mediante sustratos SERS

nanoporosos

Para demostrar la aplicabilidad práctica de los sustratos activo SERS, investigamos las mediciones SERS para la detección de nanopartículas plásticas de PS (100 nm), PMMA (400 nm) y PET (50-200) dispersos en agua desionizada con concentraciones variables que se dispersaron sobre los sustratos SERS de Ag-P4, Au-P4 y Ag-Au, 1:2-P4, y se dejaron secar completamente a temperatura ambiente.

Para evaluar la detección SERS de nanopartículas de PS comerciales (PS, tamaño ~100 nm) utilizamos un sustrato nanoporoso de Ag. Como se muestra en las imágenes SEM (Figura 5.1.1a), las nanoesferas de PS con un tamaño de aproximadamente 100 nm están atrapadas dentro de las estructuras nanoporosas de Ag como se marca en los círculos rojos. La Figura 5.1.1b muestra los espectros Raman de partículas de PS que muestran los picos característicos en 1001 y 1031 cm^{-1} , que están asociados con las vibraciones del modo de anillo de compuestos aromáticos monosustituídos o respiración de anillo C-C y vibración C-H en nanoesferas de PS [162]. Estos resultados demostraron que la intensidad de la señal Raman disminuye al disminuir la concentración de nanoesferas de PS, y se observaron picos bien distinguibles incluso a 10 $\mu\text{g/mL}$, lo que sugiere la apreciable sensibilidad en la detección de nanoesferas de PS. El límite de detección (LOD) se estimó en aproximadamente $9,8 \times 10^{-7}$ g/mL. En la Figura 5.1.1g se obtuvo una tendencia lineal para la concentración de PS en función de la intensidad de la señal de PS en 1001 cm^{-1} , lo que indica la capacidad de detección en un amplio rango de concentración.

Para la detección de nanoplásticos en el sustrato de película de Au-3D, exploramos la detección de nanopartículas de PMMA (tamaño de partícula promedio 400 nm), en la Figura 5.1.1 b se puede observar que las nanoesferas de PMMA se encuentran depositada en los sitios de gap que en teoría producen una mayor mejora de la señal Raman. El PMMA mostró picos característicos en 811 cm^{-1} (estiramiento de C-O) y 1452 cm^{-1} (flexión de C-H) [163]. Cabe destacar el pico prominente en los espectros SERS de PMMA a diversas concentraciones, sigue una tendencia lineal al disminuir la concentración (Figura 5.1.1h), lo que indica la capacidad de detección cuantitativa de nanoplásticos en un amplio rango de concentración. El límite de detección (LOD) del sustrato SERS se calculó en aproximadamente 4.5×10^{-6} g/mL.

Los nanoplásticos de PET (tamaños entre 50 -300 nm) se investigaron utilizando el sustrato SERS bimetalico Ag-Au,1:2-P4. Como se muestra en las Figuras 5.1.1c, las imágenes topográficas de AFM muestran la distribución uniforme de los nanoplásticos de PET sobre el sustrato. La Figura 5.1.1f muestra los espectros SERS de las partículas nanoplásticas de PET sobre el sustrato de nanopartículas de Ag-Au con diferentes concentraciones de PET, que exhiben cinco picos característicos a 633, 854, 1288, 1613 y 1724

cm^{-1} , correspondientes a las partículas de PET [164]. Específicamente, el pico en 633 cm^{-1} está asociado con la vibración de la deformación del anillo aromático C=C en el plano, un pico en 855 cm^{-1} corresponde a la vibración de la deformación aromática C=C fuera del plano y un pico en 1288 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de torsión CH_2 de la deformación aromática CH en el plano [165]. Los picos característicos en 1613 y 1724 cm^{-1} están asociados con las vibraciones de estiramiento C-O y C=O, respectivamente [166]. Como se muestra en la Figura 5.1.1i, las señales Raman del nanoplástico PET se detectaron con diferentes concentraciones. El LOD para este tipo de nanoplásticos utilizando el sustrato bimetalico se estimó en $0.71 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$

Estos resultados indican que el método propuesto permite la monitorización de otro tipo de nanoplástico con excelente sensibilidad para el análisis de trazas de nanoplásticos dispersos en agua desionizada como prueba de laboratorio.

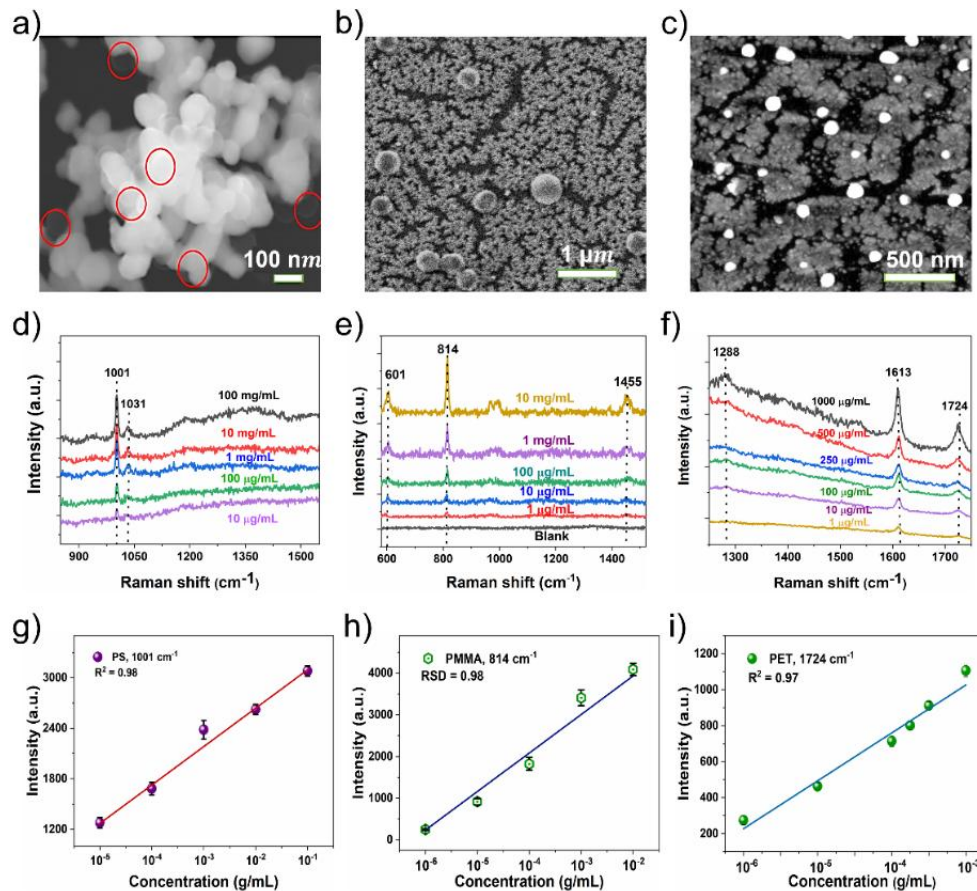


Figura 5.1.1 a) Imagen FE-SEM de nanoesferas de PS (tamaño de 100 nm) sobre el sustrato de película nanoporosa de Ag, b) Imagen de nanoesferas de PMMA (tamaño de 400 nm) utilizando sustrato 3D dendrítico de Au. c) Imagen topológica AFM de nanoesferas de PET (50-300 nm) sobre sustrato Ag-Au, 1:2, d-f) espectros SERS correspondientes de nanoplásticos variando la concentración, g-i) graficas de calibración lineal de concentración de nanoplásticos.

5.2. Detección de iones de metales pesados

La viabilidad de los sustratos SERS 3D presenta una gran reproducibilidad y alto factor de mejora por lo que puede ser utilizado en una amplia gama de aplicaciones, en este caso utilizamos un sustrato 3D de Au para la detección de iones de metales pesados tóxicos, específicamente arsénico (As^{3+}) y mercurio (Hg^{2+}), como analitos modelo. Es ampliamente reconocido que los iones metálicos, al ser especies Raman-inactivas, no pueden ser detectados directamente mediante mediciones SERS convencionales debido a su falta de actividad vibracional Raman. Sin embargo, estudios previos han demostrado que la detección indirecta de estos iones es posible mediante el seguimiento de su interacción con moléculas sonda Raman-

activas, tales como violeta cristal (CV) o rodamina 6G (R6G). Estas interacciones suelen provocar una disminución notable en la intensidad de los picos SERS característicos de las moléculas sonda, atribuida al desplazamiento competitivo o reemplazo de las moléculas del colorante por los iones metálicos en la superficie activa [167,168].

Con base en este mecanismo, se empleó CV a una concentración de 10^{-6} M como molécula sonda Raman-activa para investigar la interacción entre el sustrato 3D de Au y los iones metálicos As^{3+} y Hg^{2+} . Se registraron espectros SERS para el CV solo y para CV en presencia de diferentes concentraciones de As^{3+} y Hg^{2+} (que varían entre 10^{-1} y 10^{-4} g/mL), inmovilizados sobre el sustrato recubierto de Au. Como se muestra en las Figuras 5.2.1a y b, los picos SERS característicos del CV disminuyen progresivamente con el aumento de la concentración de ambos iones metálicos. Esta tendencia indica que la interacción entre los iones metálicos y las moléculas de CV altera las propiedades de adsorción superficial, resultando en una menor respuesta SERS.

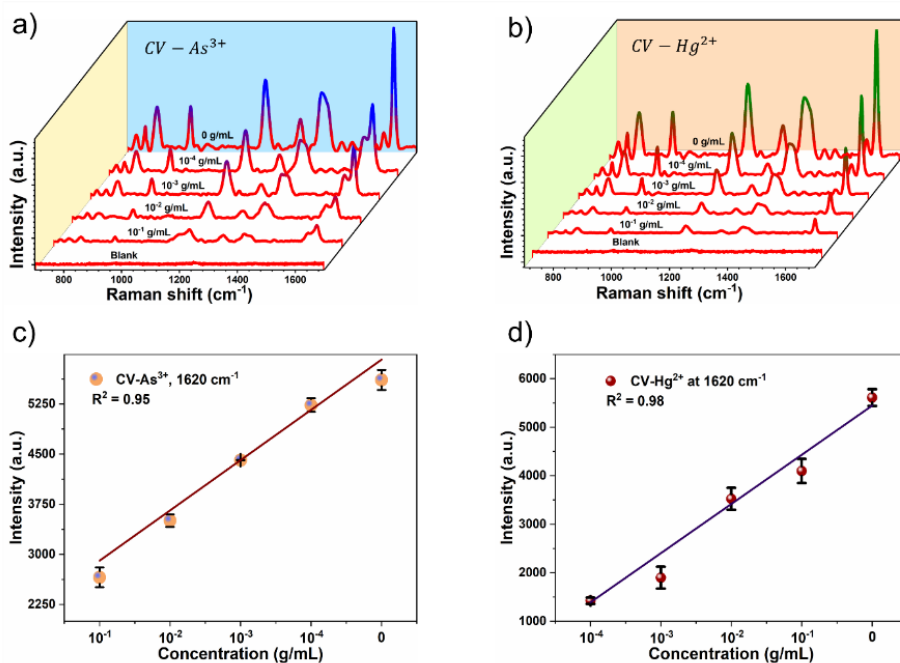


Figura 4.8.1 Rendimiento de detección SERS del sustrato de Au 3D para la detección de iones de metales pesados: a, b) espectros SERS de CV-Au con diferentes concentraciones de As^{3+} y Hg^{2+} y c, d) gráficos de calibración lineal correspondientes.

En particular, se trazó la intensidad del pico característico de CV a 1620 cm^{-1} en función de la concentración de As^{3+} y Hg^{2+} (Figuras 5.2.1c y d), revelando una correlación lineal significativa. Esta

linealidad respalda el potencial del sustrato para análisis cuantitativo de iones metálicos. A partir de estos datos, el límite de detección (LOD) se estimó en aproximadamente 5.5×10^{-6} g/mL para As^{3+} y 4.1×10^{-6} g/mL para Hg^{2+} , lo cual demuestra la sensibilidad y aplicabilidad práctica del sustrato 3D de Au para SERS en la detección de contaminantes metálicos traza en contextos ambientales o biomédicos.

5.3. Detección de fármacos

La viabilidad del sustrato dendrítico tridimensional (3D) de oro (Au) fabricado fue evaluada inicialmente en aplicaciones de detección de fármacos utilizando como analito modelo doxorubicina (DOX), un agente quimioterapéutico ampliamente empleado en la práctica clínica. La DOX pertenece a la familia de las antraciclinas y es uno de los fármacos antineoplásicos más utilizados para el tratamiento de diversos tipos de cáncer [169].

La capacidad de detectar concentraciones ultrabajas de DOX es esencial para sus aplicaciones en el monitoreo terapéutico, diagnóstico precoz y estudios farmacocinéticos, ya que permite evaluar su distribución, metabolismo y eficacia, minimizando al mismo tiempo los efectos adversos relacionados con la acumulación sistémica del fármaco. Por esta razón, se evaluó la sensibilidad del sustrato 3D-Au mediante el registro de espectros SERS de DOX en un amplio rango de concentraciones, desde 10^{-8} hasta 10^{-14} M.

Como se muestra en la Figura 5.2.1a, los espectros SERS obtenidos revelan con claridad los modos vibracionales característicos de la molécula de DOX, incluso en concentraciones extremadamente bajas. Entre los picos más relevantes se encuentran el ubicado en 1002 cm^{-1} , asignado a las vibraciones de estiramiento C–C del anillo aromático, y un pico más intenso a 1233 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de enlace C–O, atribuidas a los grupos funcionales presentes en la estructura química de DOX [170]. Estos resultados evidencian la alta sensibilidad del sustrato dendrítico 3D-Au para la detección de esta molécula terapéutica.

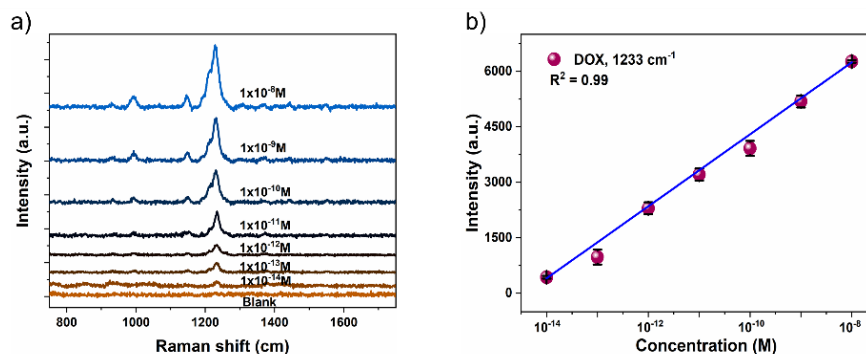


Figura 5.3.1 Rendimiento de detección SERS del sustrato de Au 3D para la detección de doxorubicina, a) Espectros SERS de DOX con diferentes concentraciones. b) Gráfica de calibración lineal entre la intensidad máxima a 1233 cm^{-1} y la concentración de DOX.

Adicionalmente, se evaluó la relación entre la intensidad del pico SERS a 1233 cm^{-1} y la concentración de DOX, observándose una tendencia lineal claramente definida (Figura 5.3.1). Esta correlación lineal indica la factibilidad del uso de este enfoque no solo para la detección cualitativa, sino también para la cuantificación precisa del fármaco en distintas condiciones experimentales o clínicas. A partir del análisis de la curva de calibración, se estimó el límite de detección (LOD) en aproximadamente $1.9 \times 10^{-15} \text{ M}$, valor significativamente inferior al rango de concentración terapéutica típica de DOX (10-80 nM) [170]. Este hallazgo resalta el potencial del sustrato 3D-Au como plataforma ultrasensible para aplicaciones en monitoreo clínico en tiempo real y diagnóstico de precisión.

Estos resultados sugieren firmemente que el sustrato dendrítico 3D de Au presenta una arquitectura y propiedades óptimas para aplicaciones prácticas en la detección reproducible y ultrasensible de fármacos, abriendo nuevas perspectivas para el diseño de biosensores moleculares de alto rendimiento.

6. Conclusiones

Este conjunto de estrategias demuestra un enfoque integral, ecológico, escalable y altamente adaptable para la fabricación de sustratos SERS de alto rendimiento, capaces de operar eficientemente en una amplia gama de plataformas analíticas. La metodología se apoya en el uso innovador de DES como medio activo durante los procesos de evaporación térmica y autoensamblaje, lo cual no solo refuerza el carácter sustentable del procedimiento, al reducir la necesidad de reactivos tóxicos o costosos, sino que además promueve la formación controlada de nanoestructuras metálicas con propiedades morfológicas y ópticas optimizadas.

El uso de DES mejora notablemente la porosidad, la uniformidad y la densidad de los puntos calientes (hot spots), que son esenciales para amplificar las señales Raman de moléculas adsorbidas, permitiendo así detectar analitos en concentraciones ultrabajas. Esta característica confiere a los sustratos una sensibilidad excepcional, con límites de detección (LOD) que alcanzan el rango de 10^{-15} M, y una reproducibilidad notable, factores críticos en aplicaciones analíticas que requieren alta precisión y fiabilidad.

La capacidad de estos sustratos para detectar una variedad de compuestos de interés ambiental y biomédico, incluyendo nanoplasticos como PET, PMMA y PS, iones de metales pesados (As^{3+} , Hg^{2+}), y fármacos terapéuticos como la doxorrubicina (DOX), resalta su versatilidad y robustez funcional. Este tipo de desempeño, que antes solo era posible bajo condiciones estrictas de laboratorio, ahora puede trasladarse a escenarios prácticos gracias al diseño flexible y mecánicamente resistente de los sustratos, los cuales mantienen su actividad SERS incluso después de cientos de ciclos de flexión y torsión. La combinación de factores clave como sensibilidad extrema, alta reproducibilidad, adaptabilidad estructural, bajo coste de producción y compatibilidad con superficies flexibles convierte a estos sustratos en una herramienta extremadamente prometedora para el desarrollo de sensores portátiles, integrables en dispositivos electrónicos, microchips analíticos o plataformas de diagnóstico en el punto de atención.

Estos avances tecnológicos no solo fortalecen las capacidades actuales de detección en laboratorio, sino que también abren nuevas rutas hacia la miniaturización y portabilidad de sistemas analíticos en campo, facilitando el monitoreo en tiempo real de contaminantes ambientales, residuos químicos en alimentos, y biomarcadores en fluidos biológicos.

En conclusión, esta estrategia basada en la nanotecnología y química verde marca un paso importante hacia el acceso a herramientas analíticas avanzadas, al tiempo que responde de forma efectiva a los desafíos actuales en salud pública, control ambiental y seguridad alimentaria. Su potencial para escalarse y adaptarse a distintos escenarios refuerza su aplicabilidad futura en sectores industriales, clínicos y gubernamentales que requieren soluciones eficientes, sostenibles y de alta precisión.

Referencias

- [1] Roco, M. C. (1999). Nanoparticles and nanotechnology research. *Journal of nanoparticle research*, 1(1), 1.
- [2] Natsuki, J., Natsuki, T., & Hashimoto, Y. (2015). A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications. *Int. J. Mater. Sci. Appl*, 4(5), 325-332.
- [3] Martínez Díaz, H. (2021). Caracterización óptica-estructural y fotocatalítica de nano partículas de ZnO, TiO₂ y Zn₂TiO₄ procesados por molienda de alta energía.
- [4] NAVA, M. E. S. (2019). Síntesis y caracterización de la aleación NiAl+ Cu por aleado mecánico, para posibles aplicaciones en energías.
- [5] Galina, V., & Yolanda, N. (2021). Efecto de la adición de nanopartículas de oro obtenidas por síntesis verde y química en películas de alginato de sodio (Doctoral dissertation).
- [6] Rajput, N. (2015). Methods of preparation of nanoparticles-a review. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 7(6), 1806.
- [7] Alheshibri, M. (2023). Fabrication of Au–Ag bimetallic nanoparticles using pulsed laser ablation for medical applications: a review. *Nanomaterials*, 13(22), 2940.
- [8] Devarajan, S., Bera, P., & Sampath, S. (2005). Bimetallic nanoparticles: A single step synthesis, stabilization, and characterization of Au–Ag, Au–Pd, and Au–Pt in sol–gel derived silicates. *Journal of colloid and interface science*, 290(1), 117-129.
- [9] Yang, J., Deng, S., Lei, J., Ju, H., & Gunasekaran, S. (2011). Electrochemical synthesis of reduced graphene sheet–AuPd alloy nanoparticle composites for enzymatic biosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 29(1), 159-166.
- [10] Mohamed Saeed, G. H., Radiman, S., Gasaymeh, S. S., Lim, H. N., & Huang, N. M. (2010). Mild hydrothermal synthesis of Ni–Cu nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2010(1), 184137.
- [11] Wang, W., & Cao, G. (2007). Synthesis and structural investigation of Pd/Ag bimetallic nanoparticles prepared by the solvothermal method. *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 1153-1161.
- [12] Blosi, M., Ortelli, S., Costa, A. L., Dondi, M., Lolli, A., Andreoli, S., ... & Albonetti, S. (2016). Bimetallic nanoparticles as efficient catalysts: Facile and green microwave synthesis. *Materials*, 9(7), 550.
- [13] Kan, C., Cai, W., Li, C., Zhang, L., & Hofmeister, H. (2003). Ultrasonic synthesis and optical properties of Au/Pd bimetallic nanoparticles in ethylene glycol. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13), 1609.
- [14] Harish, V., Ansari, M. M., Tewari, D., Yadav, A. B., Sharma, N., Bawarig, S., ... & Barhoum, A. (2023). Cutting-edge advances in tailoring size, shape, and functionality of nanoparticles and nanostructures: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 149, 105010.
- [15] Larrañaga-Tapia, M., Betancourt-Tovar, B., Videa, M., Antunes-Ricardo, M., & Cholula-Díaz, J. L. (2024). Green synthesis trends and potential applications of bimetallic nanoparticles towards the sustainable development goals 2030. *Nanoscale Advances*, 6(1), 51-71.
- [16] Osman, A. I., Zhang, Y., Farghali, M., Rashwan, A. K., Eltaweil, A. S., Abd El-Monaem, E. M., ... & Yap, P. S. (2024). Synthesis of green nanoparticles for energy, biomedical, environmental, agricultural, and food applications: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 22(2), 841-887.
- [17] Dlamini, N. G., Basson, A. K., & Pullabhotla, V. S. R. (2023). Synthesis and characterization of various bimetallic nanoparticles and their application. *Applied Nano*, 4(1), 1-24.
- [18] Mohammed, K. J., Hadrawi, S. K., & Kianfar, E. (2023). Synthesis and modification of nanoparticles with ionic liquids: a review. *BioNanoScience*, 13(2), 760-783.
- [19] López Lozano, X., Mottet, C., & Weissker, H. C. (2013). Effect of alloying on the optical properties of Ag–Au nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(6), 3062-3068.
- [20] Długosz, O. (2023). Natural deep eutectic solvents in the synthesis of inorganic nanoparticles. *Materials*, 16(2), 627.
- [21] Das, N., Kumar, A., & Rayavarapu, R. G. (2021). The role of deep eutectic solvents and carrageenan in synthesizing biocompatible anisotropic metal nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 12(1), 924-938.

- [22] Omar, K. A., & Sadeghi, R. (2022). Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 360, 119524.
- [23] Helgadottir, I. S., Arquillière, P. P., Bréa, P., Santini, C. C., Haumesser, P. H., Richter, K., ... & Aouine, M. (2013). Synthesis of bimetallic nanoparticles in ionic liquids: Chemical routes vs physical vapor deposition. *Microelectronic engineering*, 107, 229-232.
- [24] Hao, H., Li, H., Wang, S., Cheng, Z., & Fang, Y. (2020). Epitaxial growth of Ag-Cu bimetallic nanoparticles via thermal evaporation deposition. *Applied Surface Science*, 505, 143871.
- [25] Petrikaitė, V., Ignatjev, I., Selskis, A., Niaura, G., & Stankevičius, E. (2024). Hybrid gold-silver nanoparticles synthesis on a glass substrate using a nanosecond laser-induced dewetting of thin bimetallic films and their application in SERS. *Optics & Laser Technology*, 168, 109956.
- [26] Luo, J. (2013). Formation of Stöber silica supported gold nanoparticles: mechanism and application (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- [27] Aguilar-Tapia, A., & Zanella, R. (2017). Las nanopartículas bimetalicas y algunas de sus aplicaciones. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 10(19), 72-92.
- [28] Guerrero Dib, X. E., Ortiz Méndez, U., Sepúlveda Guzmán, S., Ferrer Luppi, D., & José Yacamán, M. (2009). Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas bimetalicas oro-plata. *Ingenierías*, 12(45), 72.
- [29] Xia, Y., & Halas, N. J. (2005). Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. *MRS bulletin*, 30(5), 338-348.
- [30] Montañó-Priede, J. L., & Pal, U. (2019). Estimating near electric field of polyhedral gold nanoparticles for plasmon-enhanced spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(18), 11833-11839.
- [31] Srinoi, P., Chen, Y. T., Vittur, V., Marquez, M. D., & Lee, T. R. (2018). Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications. *Applied Sciences*, 8(7), 1106.
- [32] Smith, J. D., Woessner, Z. J., & Skrabalak, S. E. (2019). Branched plasmonic nanoparticles with high symmetry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(30), 18113-18123.
- [33] Gomez-Cruz, J., Bdour, Y., Stamplecoskie, K., & Escobedo, C. (2022). FDTD analysis of hotspot-enabling hybrid nanohole-nanoparticle structures for SERS detection. *Biosensors*, 12(2), 128.
- [34] Arole, V. M., & Munde, S. V. (2014). Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1, 89-93.
- [35] Rawat, R. S. (2015, March). Dense plasma focus-from alternative fusion source to versatile high energy density plasma source for plasma nanotechnology. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 591, No. 1, p. 012021). IOP Publishing.
- [36] Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., ... & Maqbool, M. (2022). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, 102597.
- [37] Singh, R. (2002). CV Raman and the Discovery of the Raman Effect. *Physics in Perspective*, 4, 399-420.
- [38] Hassanain, W. A. (2019). *Novel nanoscale platforms for the isolation and ultra-trace detection of bioactive molecules* (Doctoral dissertation, Queensland University of Technology). Langer, J., Jimenez de Aberasturi, D., Aizpurua, J., Alvarez-Puebla, R. A., Auguie, B., Baumberg, J. J., ... & Liz-Marzán, L. M. (2019). Present and future of surface-enhanced Raman scattering. *ACS nano*, 14(1), 28-117.
- [39] Ding, S. Y., You, E. M., Tian, Z. Q., & Moskovits, M. (2017). Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 46(13), 4042-4076.
- [40] Moskovits, M. (1985). Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of modern physics*, 57(3), 783.
- [41] Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., & Van Duyne, R. P. (2008). Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 1, 601-626.
- [42] Prochazka, M., & Prochazka, M. (2016). Basics of surface-enhanced raman scattering (SERS). *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Bioanalytical, Biomolecular and Medical Applications*, 21-59.

- [43] Yang, M., Yu, J., Lei, F., Zhou, H., Wei, Y., Man, B., ... & Yuan, X. (2018). Synthesis of low-cost 3D-porous ZnO/Ag SERS-active substrate with ultrasensitive and repeatable detectability. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 268-275.
- [44] Yamamoto, Y. S., Ozaki, Y., & Itoh, T. (2014). Recent progress and frontiers in the electromagnetic mechanism of surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 21, 81-104.
- [45] Flores-Correa, S. F., León Hilario, L. M., Ramos-Pérez, I. A., & Reynoso, A. A. (2025). Length-flexible strategies for efficient SERS performance in gold-nanorod-gapped nanoantennas. *Discover Nano*, 20(1), 1-16.
- [46] Yang, X., Zhou, Z., Qi, J., Zhang, S., Guo, K., & Zhao, S. (2021). Modeling and theoretical analysis of the SERS enhancement factor considering the electronic structural energy. *IEEE Access*, 9, 121279-121287.
- [47] Mercedi, A., Cardoni, F., Toffanello, F., Reguera, J., Meneghetti, M., & Litti, L. (2025). Reliable Methodology for Measuring SERS Enhancement Factor on Colloidal and Solid Substrates: A Practical Guide. *Journal of Raman Spectroscopy*.
- [48] Le Ru, E. C., & Auguie, B. (2024). Enhancement factors: A central concept during 50 years of surface-enhanced Raman spectroscopy. *ACS nano*, 18(14), 9773-9783.
- [49] Mosier-Boss, P. A. (2017). Review of SERS substrates for chemical sensing. *Nanomaterials*, 7(6), 142.
- [50] Han, Y., Matteini, P., & Hwang, B. (2025). Fabrication method of colloidal dispersions and substrates for detection of pesticide, veterinary drug, and biomolecule using surfaced-enhanced Raman spectroscopy: a review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 60(1), 56-77.
- [51] Ge, K., Hu, Y., & Li, G. (2022). Recent progress on solid substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy analysis. *Biosensors*, 12(11), 941.
- [52] Mahanty, S., Majumder, S., Paul, R., Boroujerdi, R., Valsami-Jones, E., & Laforsch, C. (2024). A review on nanomaterial-based SERS substrates for sustainable agriculture. *Science of The Total Environment*, 174252.
- [53] Eskandari, V., Sahbafar, H., Zeinalizad, L., Marashipour, R., & Hadi, A. (2022). A review of paper-based substrates as surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) biosensors and microfluidic paper-based SERS platforms. *Journal of Computational Applied Mechanics*, 53(1), 142-156.
- [54] Li, X., Li, H., Zhao, K., Wang, H., Zhang, Z., Huang, L., ... & Wang, C. (2024). Biomimetic flexible SERS substrates replicated from cicada wings for portable in situ detection. *Optical Materials*, 149, 114801.
- [55] Goel, R., Chakraborty, S., Awasthi, V., Bhardwaj, V., & Dubey, S. K. (2024). Exploring the various aspects of Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) with focus on the recent progress: SERS-active substrate, SERS-instrumentation, SERS-application. *Sensors and Actuators A: Physical*, 115555.
- [56] Hagen, S. H. (2024). Plasmonic Metamaterials for Surface-Enhanced Infrared and Raman Spectroscopy (Master's thesis, NTNU).
- [57] Farhat, S. S., & Diyaf, A. G. Simulation of Electromagnetic Waves in Free Space.
- [58] García, S. G. (1987). Contribuciones al metodo de las diferencias finitas para la resolucion de las ecuaciones de Maxwell en el dominio del tiempo (Doctoral dissertation, Ph. D. dissertation, University of Granada, Granada, Spain, Sept. 1994. Ž. 20. JJ Bowman, TBA Senior, and PLE Uslenghi Editors, *Electromagnetic and acoustic scattering by simple shapes*, Hemisphere Publishing, Singapore).
- [59] Yang, Z., Li, Q., Ruan, F., Li, Z., Ren, B., Xu, H., & Tian, Z. (2010). FDTD for plasmonics: Applications in enhanced Raman spectroscopy. *Chinese Science Bulletin*, 55, 2635-2642.
- [60] Zeng, Z., Liu, Y., & Wei, J. (2016). Recent advances in surface-enhanced raman spectroscopy (SERS): Finite-difference time-domain (FDTD) method for SERS and sensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 75, 162-173.
- [61] Hansen, F., Øiestad, E. L., & Pedersen-Bjerggaard, S. (2020). Bioanalysis of pharmaceuticals using liquid-phase microextraction combined with liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 189, 113446.

- [62] Bryant, S. J., Christofferson, A. J., Greaves, T. L., McConville, C. F., Bryant, G., & Elbourne, A. (2022). Bulk and interfacial nanostructure and properties in deep eutectic solvents: Current perspectives and future directions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 608, 2430-2454.
- [63] Ijardar, S. P., Singh, V., & Gardas, R. L. (2022). Revisiting the physicochemical properties and applications of deep eutectic solvents. *Molecules*, 27(4), 1368.
- [64] El Achkar, T., Greige-Gerges, H., & Fourmentin, S. (2021). Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. *Environmental chemistry letters*, 19, 3397-3408.
- [65] Kovács, A., Neyts, E. C., Cornet, I., Wijnants, M., & Billen, P. (2020). Modeling the physicochemical properties of natural deep eutectic solvents. *ChemSusChem*, 13(15), 3789-3804.
- [66] Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., ... & Sangoro, J. R. (2020). Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. *Chemical reviews*, 121(3), 1232-1285.
- [67] Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108-7146.
- [68] Velez, C., & Acevedo, O. (2022). Simulation of deep eutectic solvents: Progress to promises. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 12(4), e1598.
- [69] Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., ... & Sangoro, J. R. (2020). Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. *Chemical reviews*, 121(3), 1232-1285.
- [70] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2014). Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1063-1071.
- [71] Lazar, O. A., Nikolov, A. S., Anicai, L., Mihai, G. V., Messina, A. A., & Enachescu, M. (2025). Synthesis of Platinum Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation with an Excimer KrF Laser in Deep Eutectic Solvents. *ACS Omega*.
- [72] Tomé, L. I., Baião, V., da Silva, W., & Brett, C. M. (2018). Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, 10, 30-50.
- [73] Sugiarto, S., Weerasinghe, U. A., Muiruri, J. K., Chai, A. Y. Q., Yeo, J. C. C., Wang, G., ... & Kai, D. (2024). Nanomaterial synthesis in deep eutectic solvents. *Chemical Engineering Journal*, 156177.
- [74] Hayyan, M., Abed, K. M., Azzouz, A., Hayyan, A., & Mahmood, K. A. (2024). Natural deep eutectic solvent-functionalized multiwall carbon nanotubes for lead removal from wastewater. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 205, 109961.
- [75] Długosz, O., Matyjasik, W., Matysik, J., & Banach, M. (2024). Anhydrous metal nanoparticle suspensions using deep eutectic solvents (DES)—Green approach to metal nanoparticles production. *Journal of Molecular Liquids*, 396, 123966.
- [76] Elhamarnah, Y., Qiblawey, H., & Nasser, M. (2024). A review on deep eutectic solvents as the emerging class of green solvents for membrane fabrication and separations. *Journal of Molecular Liquids*, 398, 124250.
- [77] Zohrehvand, S. (2024). Deep Eutectic Solvents in Colorimetric Sensors: A Review. *Journal of Chemical, Biological and Medicinal Sciences*, 1(2), 64-72.
- [78] Yu, D., Jiang, D., Xue, Z., & Mu, T. (2024). Deep eutectic solvents as green solvents for materials preparation. *Green Chemistry*, 26(13), 7478-7507.
- [79] Wang, Z., Zhao, X., Chen, Y., Wei, C., & Jiang, J. (2025). A review of designable deep eutectic solvents for green fabrication of advanced functional materials. *RSC Sustainability*.
- [80] Raghuwanshi, V. S., Ochmann, M., Polzer, F., Hoell, A., & Rademann, K. (2014). Self-assembly of gold nanoparticles on deep eutectic solvent (DES) surfaces. *Chemical Communications*, 50(63), 8693-8696.
- [81] Sergievskaya, A., Chauvin, A., & Konstantinidis, S. (2022). Sputtering onto liquids: a critical review. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 13(1), 10-53.
- [82] Nguyen, M. T., & Yonezawa, T. (2018). Sputtering onto a liquid: interesting physical preparation method for multi-metallic nanoparticles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1), 883-898.

- [83] Hammond, O. S., & Mudring, A. V. (2022). Ionic liquids and deep eutectics as a transformative platform for the synthesis of nanomaterials. *Chemical Communications*, 58(24), 3865-3892.
- [84] Richter, K., Birkner, A., & Mudring, A. V. (2011). Stability and growth behavior of transition metal nanoparticles in ionic liquids prepared by thermal evaporation: how stable are they really?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(15), 7136-7141.
- [85] Ye, Z., Sun, G., Sui, C., Yan, B., Gao, F., Cai, P., ... & Yang, S. (2018). Surface enhanced Raman scattering substrates prepared by thermal evaporation on liquid surfaces. *Nanotechnology*, 29(37), 375502.
- [86] Sun, G., Ye, G., Wang, K., Lou, M., Jia, X., Xu, F., & Ye, Z. (2020). Deposition of Ag films on liquid substrates via thermal evaporation for surface-enhanced Raman scattering. *ACS omega*, 5(13), 7440-7445.
- [87] Ahmed, A. U. (2017). Indium, Tin and Antimony electro deposition from ionic liquid on copper substrate (Doctoral dissertation, Ministry of Higher Education).
- [88] Hou, Y., Peng, Z., Liang, J., & Liu, M. (2021). Ni-Al nanocomposite coating electrodeposited from deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*, 405, 126587.
- [89] Tomé, L. I., Baião, V., da Silva, W., & Brett, C. M. (2018). Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, 10, 30-50.
- [90] Azzouz, A., & Hayyan, M. (2023). Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology: Part II. *Chemical Engineering Journal*, 468, 143563.
- [91] Chaudhary, P., Ahamad, L., Chaudhary, A., Kumar, G., Chen, W. J., & Chen, S. (2023). Nanoparticle-mediated bioremediation as a powerful weapon in the removal of environmental pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2), 109591.
- [92] Tang, H., Zhu, C., Meng, G., & Wu, N. (2018). Surface-enhanced Raman scattering sensors for food safety and environmental monitoring. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(8), B3098.
- [93] Shameer, M., Anand, K. V., Parambath, J., Columbus, S., & Alawadhi, H. (2024). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)-Based Sensors: Pioneering Technique for Future Environmental Remediation. *Plasmonics*, 1-18.
- [94] Balasubramani, S. R., Nagappan, K., Ewe, L. S., Viswanathan, K., Yew, W. K., Thiraviam, S. G., ... & Kamalakannan, K. (2024). Recent developments in surface-enhanced Raman spectroscopy in the field of chemical, biochemical and clinical application—a critical review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-27.
- [95] Yavuz, E., Sakir, M., Onses, M. S., Salem, S., & Yilmaz, E. (2024). Advancements in reusable SERS substrates for trace analysis applications. *Talanta*, 126640.
- [96] Yang, D., Youden, B., Carrier, A., Yu, N., Oakes, K., Servos, M., & Zhang, X. (2024). Nanomaterials for surface-enhanced Raman spectroscopy-based metal detection: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 22(5), 2425-2465.
- [97] Prakash, J. (2024). Ultrasensitive detection of emerging water contaminants using surface enhanced Raman scattering technique: Recent advancement, challenges and future prospects. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 100552.
- [98] Feng, Y., Yuan, M., Zhang, L., Zhang, T., Wu, S., Li, L., ... & Lu, R. (2025). Electrostatic self-assembly of ZIF-8/Ag nanocomposites as versatile SERS substrates for sensitive detection of environmental pollutants. *Microchemical Journal*, 208, 112612.
- [99] Yang, X., Xie, S., Zhang, R., Liu, Y., Wu, W., & He, Y. (2025). An efficient SERS detection platform based on roseate petal homochiral nanogold (Au RHNS) as substrate for sensitive detection of plastics in environmental water samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 329, 125642.
- [100] Zhang, S., Ao, J., Ding, L., Chen, Y., Xu, J., Sun, Z., ... & Jiang, S. (2025). Flexible, robust and reusable Ag nanoparticle-coated polyamide SERS substrates for rapid identification of toxic substances on curved surfaces. *Microchemical Journal*, 112899.
- [101] Yang, Z., Zhu, K., Yang, K., Qing, Y., Zhao, Y., Wu, L., ... & Wang, Z. (2025). One-step detection of nanoplastics in aquatic environments using a portable SERS chessboard substrate. *Talanta*, 282, 127076.

- [102] Kumar, D., Yadav, A. K., Yadav, A., Rani, S., Kumar, P., Dixit, D., & Gupta, S. (2025). Versatile hybrid magnetic core silver-shell (Fe₃O₄@ PEI@ Ag) microspheres based SERS substrates for detection of organic dyes pollutant. *Journal of Molecular Structure*, 1322, 140522.
- [103] Wu, Y., Cong, Y., Zhao, W., Cui, S., Ma, B., Zhao, H., ... & Liu, Y. (2025). Eco-friendly self-cleaning magnetic MIPs-SERS sensor for ultra-sensitive detection of ciprofloxacin in complex water environments. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 178184.
- [104] Caldwell, J., Taladriz-Blanco, P., Rodriguez-Lorenzo, L., Rothen-Rutishauser, B., & Petri-Fink, A. (2024). Submicron-and nanoplastic detection at low micro-to nanogram concentrations using gold nanostar-based surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates. *Environmental Science: Nano*, 11(3), 1000-1011.
- [105] Xu, D., Zhou, L., Zhang, S., Wang, Z., Yang, W., Guo, Q., ... & Chen, J. (2025). Facile fabrication of Au-Ag alloy nanoparticles/Ag nanowires SERS substrates with bimetallic synergistic effect for ultra-sensitive detection of crystal violet and alkali blue 6B. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 324, 124981.
- [106] Liu, M., Zareef, M., Zhu, A., Wei, W., Li, H., & Chen, Q. (2024). SERS-based Au@ Ag core-shell nanoprobe aggregates for rapid and facile detection of lead ions. *Food Control*, 155, 110078.
- [107] Tang, W., Chase, D. B., Sparks, D. L., & Rabolt, J. F. (2015). Selective and quantitative detection of trace amounts of mercury (II) ion (Hg²⁺) and copper (II) ion (Cu²⁺) using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Applied Spectroscopy*, 69(7), 843-849.
- [108] Atta, S., Sharaf, T., & Vo-Dinh, T. (2024). Rapid Solution-Based SERS Detection of Pesticides Using Graphene Oxide-Coated Silver-Gold Nanostars. *ACS Applied Nano Materials*, 7(10), 11518-11529.
- [109] Jiang, X., Li, K., Tang, Y., Wang, X., Kan, W., Yang, L., & Zhao, B. (2024). A double defects-dominated flexible TiO₂ matrix for in-situ SERS sensing of antibiotic residues in aquatic ecosystem (fish & fishpond water) and their on-site degradation in flowing water. *Science of the Total Environment*, 921, 171154.
- [110] Wright, S. L., & Kelly, F. J. (2017). Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environmental Science and Technology*, 51(12), 6634-6647.
- [111] Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., & Uricchio, V. F. (2020). A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2020, Vol. 17, Page 1212, 17(4), 1212.
- [112] Enfrin, M., Hachemi, C., Hodgson, P. D., Jegatheesan, V., Vrouwenvelder, J., Callahan, D. L., Lee, J., & Dumée, L. F. (2021). Nano/micro plastics – Challenges on quantification and remediation: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102128
- [113] Jiménez-Lamana, J., Gondikas, A., Mattsson, K., & Gigault, J. (2023). Editorial: Analytical methodologies for the analysis and monitoring of nano/microplastics pollution. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 4, 1191236
- [114] Mintenig, S. M., Bäuerlein, P. S., Koelmans, A. A., Dekker, S. C., & Van Wezel, A. P. (2018). Closing the gap between small and smaller: towards a framework to analyse nano- and microplastics in aqueous environmental samples. *Environmental Science: Nano*, 5(7), 1640-1649
- [115] Schiavi, S., Parmigiani, M., Galinetto, P., Albini, B., Taglietti, A., & Dacarro, G. (2023). Plasmonic Nanomaterials for Micro- and Nanoplastics Detection. *Applied Sciences* 2023, Vol. 13, Page 9291, 13(16), 9291.
- [116] Cai, H., Xu, E. G., Du, F., Li, R., Liu, J., & Shi, H. (2021). Analysis of environmental nanoplastics: Progress and challenges. *Chemical Engineering Journal*, 410, 128208.
- [117] Dey, T. (2023). Microplastic pollutant detection by Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): a mini-review. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 8(1), 41-48.
- [118] Vélez-Escamilla, L. Y., & Contreras-Torres, F. F. (2022). Latest advances and developments to detection of micro-and nanoplastics using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Particle & Particle Systems Characterization*, 39(3), 2100217.

- [119] Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*, 1-40.
- [120] Piontek, M. C., & Roos, W. H. (2018). Atomic force microscopy: an introduction. *Single Molecule Analysis: Methods and Protocols*, 243-258.
- [121] de Excitação Fenômeno, M. 2. Fundamentos Teóricos.
- [122] Horna Fernández, S. (2017). Estudio espectroscópico de nanopartículas de Alúmina (Al₂O₃) dopada con diferentes porcentajes de iones metálicos.
- [123] Stevie, F. A., & Donley, C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(6).
- [124] Das, R. S., & Agrawal, Y. K. (2011). Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational spectroscopy*, 57(2), 163-176.
- [125] Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*, 114(21), 11060-11082.
- [126] Lin, C. M., Leron, R. B., Caparanga, A. R., & Li, M. H. (2014). Henry's constant of carbon dioxide-aqueous deep eutectic solvent (choline chloride/ethylene glycol, choline chloride/glycerol, choline chloride/malonic acid) systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 216-220.
- [127] Rodríguez-Hernández, Ana G., et al. "A novel and simple method for polyethylene terephthalate (PET) nanoparticle production." *Environmental Science: Nano* 6.7 (2019): 2031-2036.
- [128] Carmona Carmona, A. J., & CARMONA CARMONA, A. J. Crecimiento y caracterización óptica de ópalos inversos generados por la mezcla de SiO₂-TiO₂.
- [129] Castañeda, G. N., López, S. H., Dena, O. S., & Santiago, E. V. (2022). Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica. In *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente* (p. 141). OmniaScience.
- [130] Sherry, L. J., Chang, S. H., Schatz, G. C., Van Duyne, R. P., Wiley, B. J., & Xia, Y. (2005). Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes. *Nano letters*, 5(10), 2034-2038.
- [131] Das, P., Chini, T. K., & Pond, J. (2012). Probing higher order surface plasmon modes on individual truncated tetrahedral gold nanoparticle using cathodoluminescence imaging and spectroscopy combined with FDTD simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(29), 15610-15619.
- [132] Cheng, L., Zhu, G., Liu, G., & Zhu, L. (2020). FDTD simulation of the optical properties for gold nanoparticles. *Materials Research Express*, 7(12), 125009.
- [133] Jurgens, T. G., & Taflove, A. (1993). Three-dimensional contour FDTD modeling of scattering from single and multiple bodies. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 41(12), 1703-1708.
- [134] Hu, Y., Zhang, A. Q., Li, H. J., Qian, D. J., & Chen, M. (2016). Synthesis, study, and discrete dipole approximation simulation of Ag-Au bimetallic nanostructures. *Nanoscale research letters*, 11, 1-9.
- [135] Kon, I., Zyubin, A., & Samusev, I. (2022). FDTD Simulations of Shell Scattering in Au@SiO₂ Core-Shell Nanorods with SERS Activity for Sensory Purposes. *Nanomaterials*, 12(22), 4011.
- [136] Gharibshahi, L., Saion, E., Gharibshahi, E., Shaari, A. H., & Matori, K. A. (2017). Structural and optical properties of Ag nanoparticles synthesized by thermal treatment method. *Materials*, 10(4), 402.
- [137] Akhavan, O., Azimirad, R., & Moshfegh, A. Z. (2008). Low temperature self-agglomeration of metallic Ag nanoparticles on silica sol-gel thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), 195305.
- [138] Lang, X., Qian, L., Guan, P., Zi, J., & Chen, M. (2011). Localized surface plasmon resonance of nanoporous gold. *Applied Physics Letters*, 98(9), 093701.
- [139] Khoury, C. G., & Vo-Dinh, T. (2008). Gold nanostars for surface-enhanced Raman scattering: synthesis, characterization and optimization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(48), 18849-18859.

- [140] Woźniak, A., Malankowska, A., Nowaczyk, G., Grześkowiak, B. F., Tuśnio, K., Słomski, R., ... & Jurga, S. (2017). Size and shape-dependent cytotoxicity profile of gold nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 28(6), 1-11.
- [141] Yan, Y., Radu, A. I., Rao, W., Wang, H., Chen, G., Weber, K., ... & Schaaf, P. (2016). Mesoscopically bi-continuous Ag–Au hybrid nanosponges with tunable plasmon resonances as bottom-up substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 28(21), 7673-7682.
- [142] Godipurge, S. S., Yallappa, S., Biradar, N. J., Biradar, J. S., Dhananjaya, B. L., Hegde, G., ... & Hegde, G. (2016). A facile and green strategy for the synthesis of Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles using aerial parts of *R. hypocrateriformis* extract and their biological evaluation. *Enzyme and microbial technology*, 95, 174-184.
- [143] Verma, S., Rao, B. T., Detty, A. P., Ganesan, V., Phase, D. M., Rai, S. K., ... & Kukreja, L. M. (2015). Surface plasmon resonances of Ag-Au alloy nanoparticle films grown by sequential pulsed laser deposition at different compositions and temperatures. *Journal of Applied Physics*, 117(13).
- [144] Yan, Y., Radu, A. I., Rao, W., Wang, H., Chen, G., Weber, K., ... & Schaaf, P. (2016). Mesoscopically bi-continuous Ag–Au hybrid nanosponges with tunable plasmon resonances as bottom-up substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 28(21), 7673-7682.
- [145] Tyson, C. C., Bzowski, A., Kristof, P., Kuhn, M., Sammynaiken, R., & Sham, T. K. (1992). Charge redistribution in Au-Ag alloys from a local perspective. *Physical Review B*, 45(16), 8924.
- [146] Niu, R., Gao, F., Wang, D., Zhu, D., Su, S., Chen, S., ... & Chao, J. (2022). Pattern recognition directed assembly of plasmonic gap nanostructures for single-molecule SERS. *ACS nano*, 16(9), 14622-14631.
- [147] Liu, K., Bai, Y., Zhang, L., Yang, Z., Fan, Q., Zheng, H., ... & Gao, C. (2016). Porous Au–Ag nanospheres with high-density and highly accessible hotspots for SERS analysis. *Nano letters*, 16(6), 3675-3681.
- [148] Kamal, S., & Yang, T. C. K. (2022). A novel Ag₂SO₃ microcrystal substrate for highly sensitive SERS sensing of multifold organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, 898, 162919.
- [149] Zhang, X., Li, M., Meng, G., Huang, Z., Zhu, S., & Chen, B. (2024). Ag nanoparticles@ au nanograting array as a 3d flexible and effective surface-enhanced Raman scattering substrate. *Analytical Chemistry*, 96(16), 6112-6121.
- [150] Wang, Z., Zong, S., Chen, H., Wu, H., & Cui, Y. (2011). Silica coated gold nanoaggregates prepared by reverse microemulsion method: Dual mode probes for multiplex immunoassay using SERS and fluorescence. *Talanta*, 86, 170-177.
- [151] Zhang, H., Wang, D., Zhang, D., Zhang, T., Yang, L., & Li, Z. (2021). In situ microfluidic SERS chip for ultrasensitive Hg²⁺ sensing based on I–functionalized silver aggregates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(1), 2211-2218.
- [152] Li, N.; Han, S.; Lin, S.; Sha, X. Y.; Hasi, W. Detection of Soluble Mercury in Cinnabar Using a CV-Ag NPs SERS Probe. *Anal. Scie.*, **2021**, 37, 1407–1412.
- [153] Xu, K., Zhou, R., Takei, K., & Hong, M. (2019). Toward flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors for point-of-care diagnostics. *Advanced Science*, 6(16), 1900925.
- [154] Kalachyova, Y., Erzina, M., Postnikov, P., Svorcik, V., & Lyutakov, O. (2018). Flexible SERS substrate for portable Raman analysis of biosamples. *Applied Surface Science*, 458, 95-99.
- [155] Chen, M., Zhang, J., Zhu, X., Liu, Z., Huang, J., Jiang, X., ... & Dong, Y. (2022). Hybridizing silver nanoparticles in hydrogel for high-performance flexible SERS chips. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(22), 26216-26224.
- [156] Liu, X., Dang, A., Li, T., Sun, Y., Lee, T. C., Deng, W., ... & Li, H. (2023). Plasmonic coupling of Au nanoclusters on a flexible MXene/Graphene oxide fiber for ultrasensitive SERS sensing. *ACS sensors*, 8(3), 1287-1298.
- [157] Polavarapu, L., Porta, A. L., Novikov, S. M., Coronado-Puchau, M., & Liz-Marzán, L. M. (2014). Pen-on-paper approach toward the design of universal surface enhanced Raman scattering substrates. *Small*, 10(15), 3065-3071.

- [158] Chen, J., Huang, Y., Kannan, P., Zhang, L., Lin, Z., Zhang, J., ... & Guo, L. (2016). Flexible and adhesive surface enhance Raman scattering active tape for rapid detection of pesticide residues in fruits and vegetables. *Analytical chemistry*, 88(4), 2149-2155.
- [159] Chen, Y. F., Wang, C. H., Chang, W. R., Li, J. W., Hsu, M. F., Sun, Y. S., ... & Chiu, C. W. (2022). Hydrophilic–hydrophobic nanohybrids of AuNP-immobilized two-dimensional nanomica platelets as flexible substrates for high-efficiency and high-selectivity surface-enhanced Raman scattering microbe detection. *ACS Applied Bio Materials*, 5(3), 1073-1083.
- [160] Zhang, X., Li, M., Meng, G., Huang, Z., Zhu, S., & Chen, B. (2024). Ag nanoparticles@ au nanograting array as a 3d flexible and effective surface-enhanced Raman scattering substrate. *Analytical Chemistry*, 96(16), 6112-6121.
- [161] Yang, Q., Zhang, S., Su, J., Li, S., Lv, X., Chen, J., ... & Zhan, J. (2022). Identification of trace polystyrene nanoplastics down to 50 nm by the hyphenated method of filtration and surface-enhanced Raman spectroscopy based on silver nanowire membranes. *Environmental science & technology*, 56(15), 10818-10828.
- [162] Ye, H.; Jiang, S.; Yan, Y.; Zhao, B.; Grant, E. R.; Kitts, D. D.; Yada, R. Y.; Pratap-Singh, A.; Baldelli, A.; Yang, T. Integrating Metal-Phenolic Networks-Mediated Separation and Machine Learning-Aided Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Accurate Nanoplastics Quantification and Classification. *ACS Nano* 2024, 18, 26281–2629.
- [163] Zhu, Z., Han, K., Feng, Y., Li, Z., Zhang, A., Wang, T., ... & Zhang, W. (2023). Biomimetic Ag/ZnO@ PDMS hybrid nanorod array-mediated photo-induced enhanced Raman spectroscopy sensor for quantitative and visualized analysis of microplastics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(30), 36988-36998.
- [164] Mikac, L., Rigó, I., Himics, L., Tolić, A., Ivanda, M., & Veres, M. (2023). Surface-enhanced Raman spectroscopy for the detection of microplastics. *Applied surface science*, 608, 155239.
- [165] Yin, R., Ge, H., Chen, H., Du, J., Sun, Z., Tan, H., & Wang, S. (2021). Sensitive and rapid detection of trace microplastics concentrated through Au-nanoparticle-decorated sponge on the basis of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Environmental Advances*, 5, 100096.
- [166] Li, N., Han, S., Lin, S., Sha, X. Y., & Hasi, W. (2021). Detection of Soluble Mercury in Cinnabar Using a CV-Ag NPs SERS Probe. *Analytical Sciences*, 37(10), 1407-1412.
- [167] Zhou, R., Wen, C., Lv, J., Xu, H., Qiu, Z., Wu, Z., & Zhang, X. (2023). Surface-enhanced Raman scattering sensor for quantitative detection of trace Pb²⁺ in water. *Chemical Physics Letters*, 813, 140324.
- [168] Alhareth, K., Vauthier, C., Gueutin, C., Ponchel, G., & Moussa, F. (2012). HPLC quantification of doxorubicin in plasma and tissues of rats treated with doxorubicin loaded poly (alkylcyanoacrylate) nanoparticles. *Journal of Chromatography B*, 887, 128-132.
- [169] Panikar, S. S., Banu, N., Escobar, E. R., García, G. R., Cervantes-Martínez, J., Villegas, T. C., ... & De la Rosa, E. (2020). Stealth modified bottom up SERS substrates for label-free therapeutic drug monitoring of doxorubicin in blood serum. *Talanta*, 218, 121138.

Publicaciones

Lista de publicaciones

Carreón, R. V., Cortázar-Martínez, O., Rodríguez-Hernández, A. G., Serrano de la Rosa, L. E., Gervacio-Arciniega, J. J., & Krishnan, S. K. (2024). Ionic Liquid-Assisted Thermal Evaporation of Bimetallic Ag–Au Nanoparticle Films as a Highly Reproducible SERS Substrate for Sensitive Nanoplastic Detection in Complex Environments. *Analytical Chemistry*, 96(15), 5790-5797.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c04442>

Carreón, R. V., Rodríguez-Hernández, A. G., Serrano de la Rosa, L. E., Calixto, M. E., Gervacio-Arciniega, J. J., & Krishnan, S. K. (2024). A Scalable Synthesis of Ag Nanoporous Film As an Efficient SERS-Substrates for Sensitive Detection of Nanoplastics. *Langmuir*, 40(33), 17476-17488.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01671>

Carreón, R. V., Rodríguez-Hernández, A. G., Serrano de la Rosa, L. E., Gervacio-Arciniega, J. J., & Krishnan, S. K. (2024). Mechanically Flexible, Large-Area Fabrication of Three-Dimensional Dendritic Au Films for Reproducible Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Nanoplastics. *ACS sensors*.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.4c02081>

Carreón, R. V., Calixto, M. E., Gervacio-Arciniega, J. J., & Krishnan, S. K. (2024). Self-Assembled Three-Dimensional Au Films as Highly Reproducible and "Hotspots"-Rich Substrates for Multiplex SERS-Detection. *Analytical Chemistry* (En proceso)

Lista de presentaciones

Ionic liquid-assisted thermal evaporation of plasmonic nanoparticles films as a highly reproducible SERS substrate for sensitive nanoplastics detection in complex environments □ en el 32nd International Materials Research Congress celebrado en Cancún, México del 18-23 de agosto de 2024.

