



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**INSTITUTO DE INGENIERÍA**  
**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



**“Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas y bimetálicas  
obtenidas por métodos físicos sobre sustratos flexibles”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:**

**ARANTXA VILLASANA GARCIA**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. OSCAR MANUEL PEREZ LANDEROS**

**CODIRECTOR DE TESIS:**

**DR. ROUMEN NIKOLOV NEDEV**

**MEXICALI, BAJA CALIFORNIA**

**ENERO DEL 2026**



# Contenido

|                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>                                 | <b>6</b>  |
| <b>1.1 Resumen .....</b>                                             | <b>7</b>  |
| <b>1.2 Planteamiento del problema.....</b>                           | <b>8</b>  |
| <b>1.3 Justificación.....</b>                                        | <b>8</b>  |
| <b>CAPITULO 2. OBJETIVOS .....</b>                                   | <b>10</b> |
| <b>CAPITULO 3. MARCO TEÓRICO .....</b>                               | <b>11</b> |
| <b>3.1 Sustratos de vidrio .....</b>                                 | <b>12</b> |
| <b>3.2 Poliimida .....</b>                                           | <b>12</b> |
| <b>3.3 Nanopartículas .....</b>                                      | <b>13</b> |
| 3.3.1 Nanopartículas de oro .....                                    | 13        |
| 3.3.2 Nanopartículas de plata.....                                   | 14        |
| <b>3.1 Nanopartículas bimetálicas de oro y plata.....</b>            | <b>15</b> |
| 3.1.1 Estructuras tipo "core-shell" .....                            | 15        |
| 3.1.2 Nanopartículas decoradas superficialmente .....                | 16        |
| <b>3.2 Moléculas modelo empleadas en espectroscopía Raman.....</b>   | <b>17</b> |
| <b>3.3 Técnicas de fabricación .....</b>                             | <b>18</b> |
| 3.3.1 Evaporación térmica de alto vacío .....                        | 18        |
| 3.3.2 Recocido térmico rápido .....                                  | 20        |
| 3.3.3 Técnicas asistidas por laser.....                              | 20        |
| <b>3.4 Resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR) .....</b> | <b>21</b> |
| <b>3.5 Técnicas de caracterización .....</b>                         | <b>22</b> |
| 3.5.1 Espectroscopia Raman mejorada en la superficie (SERS) .....    | 22        |
| 3.5.2 Sustratos flexibles SERS .....                                 | 24        |
| 3.5.3 Factor de aumento aparente.....                                | 25        |
| 3.5.4 Elipsometría .....                                             | 25        |
| 3.5.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....                 | 26        |
| 3.5.6 Espectrómetro de dispersión de energía.....                    | 27        |
| <b>CAPITULO 4. METODOLOGÍA .....</b>                                 | <b>29</b> |

|                                                  |                                                                                         |           |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.1</b>                                       | <b>Depósito de películas metálicas .....</b>                                            | <b>30</b> |
| <b>4.2</b>                                       | <b>Proceso de RTA para películas metálicas y bimetálicas.....</b>                       | <b>30</b> |
| <b>4.3</b>                                       | <b>Escritura directa por recocido térmico rápido inducido por láser .....</b>           | <b>36</b> |
| 4.3.1                                            | Configuración de láser .....                                                            | 36        |
| 4.3.2                                            | Diseño del circuito .....                                                               | 36        |
| <b>CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b> |                                                                                         | <b>37</b> |
| <b>5.1</b>                                       | <b>Recocido térmico rápido sobre poliimida .....</b>                                    | <b>38</b> |
| <b>5.2</b>                                       | <b>Pruebas de recocido térmico rápido asistido por láser .....</b>                      | <b>39</b> |
| <b>5.3</b>                                       | <b>Elipsometría de muestras por recocido térmico rápido por escritura directa .....</b> | <b>40</b> |
| <b>5.4</b>                                       | <b>Microcanales decorados con NPs por DWLRTA .....</b>                                  | <b>43</b> |
| 5.4.1                                            | Variación de espacio interlineado .....                                                 | 47        |
| <b>5.5</b>                                       | <b>Espectroscopia Raman metodología LRTA.....</b>                                       | <b>48</b> |
| <b>5.6</b>                                       | <b>Espectroscopia Raman metodología LAL .....</b>                                       | <b>50</b> |
| <b>5.7</b>                                       | <b>Espectroscopia Raman metodología de sándwich .....</b>                               | <b>53</b> |
| <b>CAPITULO 6. CONCLUSIONES.....</b>             |                                                                                         | <b>57</b> |
| <b>CAPITULO 7. REFERENCIAS .....</b>             |                                                                                         | <b>61</b> |

## Tabla de figuras

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3-1. Estructura química general de una poliimida .....                                                                                                                             | 12 |
| Figura 3-2. Esquema de síntesis descendente y ascendente de nanopartículas (NP).[12]<br>.....                                                                                             | 14 |
| Figura 3-3. Esquema de nanopartículas núcleo-cubierta: núcleo en el centro (amarillo) y otro material situado alrededor del núcleo central (verde).....                                   | 16 |
| Figura 3-4. Esquema de la estructura molecular del azul de metileno [24].....                                                                                                             | 17 |
| Figura 3-5. a) Esquema de la evaporación térmica de alto vacío y b) equipo de laboratorio.<br>.....                                                                                       | 19 |
| Figura 3-6. Representación de una partícula cuando una onda de luz incide, representada en forma de onda.....                                                                             | 21 |
| Figura 3-7. Representación de actividad SERS en una nanoestructura.....                                                                                                                   | 23 |
| Figura 3-8. Representación de la dependencia de la forma y tamaño de las nanopartículas con la intensidad de SERS [17]. ....                                                              | 23 |
| Figura 3-9. Principio de medida de la elipsometría .....                                                                                                                                  | 26 |
| Figura 3-10. Esquema del espectrómetro de dispersión de energía .....                                                                                                                     | 28 |
| Figura 4-1. Esquema de proceso de RTA directo sobre dos películas metálicas .....                                                                                                         | 31 |
| Figura 4-2. Representación esquemática de LRTA.....                                                                                                                                       | 32 |
| Figura 4-3. Esquema del proceso de LRTA bimetalica. ....                                                                                                                                  | 32 |
| Figura 4-4. Representación esquemática de LAL en medio líquido.....                                                                                                                       | 33 |
| Figura 4-5. Esquema de LAL con Ag y Au aplicando RTA simultáneamente. ....                                                                                                                | 33 |
| Figura 4-6. Esquema de LAL con películas de Ag y Au alternando RTA.....                                                                                                                   | 34 |
| Figura 4-7. Esquema de proceso de "Sándwich" .....                                                                                                                                        | 35 |
| Figura 4-8. Esquema del proceso de RTA mixto.....                                                                                                                                         | 35 |
| Figura 4-9. Trayectoria del láser para escritura directa en formato CAD. ....                                                                                                             | 36 |
| Figura 5-1. (a) Sustrato de poliimida sin NPs, (b) Sustrato de PI con NPs de Au obtenidas por RTA. ....                                                                                   | 38 |
| Figura 5-2. Grabado de sustrato de PI con variación de potencia y velocidad de avance.39                                                                                                  |    |
| Figura 5-3. Espectro de reflectancia de los sustratos de PI y Corning glass del depósito de Au a un grosor de 20 nm y 60 nm sin recocido y con recocido .....                             | 41 |
| Figura 5-4. Espectro de reflectancia de las películas y NPs de Ag sobre PI y corning glass a un grosor de 20 nm y 60 nm. ....                                                             | 41 |
| Figura 5-5. Transmitancia de películas de Ag y Au sobre PIA y Corning glass a un grosor respectivamente de 15 nm y 30 nm. ....                                                            | 42 |
| Figura 5-6. Transmitancia de películas de Au y Ag sobre PIA y corning glass a un grosor respectivamente de 50 nm y 15 nm. ....                                                            | 43 |
| Figura 5-7. Imagen del DWLRTA en una película de Au de 20 nm sobre Corning glass. Donde las líneas rosadas son NPs de Au y el resto (verde-azul) corresponde a la película de Au. ....    | 44 |
| Figura 5-8. Microscopía SEM de (a) la película y (b) nanopartículas de Au obtenidas por DWLRTA en sustrato de vidrio a una potencia de láser de 2750 mW. ....                             | 45 |
| Figura 5-9. Micrografía SEM de un microcanal decorado con NPs de Au: <b>(a)</b> perfil de alturas extraído a lo largo del microcanal y <b>(b)</b> medición del ancho característico. .... | 46 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 5-10. Representación de las formas, tamaños y uniformidad de las nanoestructuras con variaciones en la potencia y velocidad. ....                                                                                                                                                                  | 47 |
| Figura 5-11. Intensidad de reflectancia de las NPs de Au a diferentes distancias de grabado. ....                                                                                                                                                                                                         | 48 |
| Figura 5-12. Espectro Raman de MB sobre película de Au de 20 nm de grosor (línea verde) y sobre NPs de Au con diámetro de 20 nm (línea café) sobre corning glass.....                                                                                                                                     | 49 |
| Figura 5-13. Espectro Raman de las películas y NPs de Ag sobre Corning glass a un grosor de 20 nm.....                                                                                                                                                                                                    | 50 |
| Figura 5-14. Microscopia SEM de NPs de Au sobre Ag por LAL alternando el recocido. .                                                                                                                                                                                                                      | 51 |
| Figura 5-15. EDS de los puntos brillosos de la muestra. ....                                                                                                                                                                                                                                              | 51 |
| Figura 5-16. Microscopia SEM de películas de Au sobre Ag por LAL simultáneamente...                                                                                                                                                                                                                       | 52 |
| Figura 5-17. Espectro Raman de las películas y NPs de Au sobre Ag en Corning glass a un grosor de 20 nm cada una. ....                                                                                                                                                                                    | 53 |
| Figura 5-18. Espectro de reflectancia de las películas y NPs de Au y Ag sobre cuarzo y oblea de silicio a un grosor de 20 nm.....                                                                                                                                                                         | 54 |
| Figura 5-19. Caracterización morfológica y composicional de BNPs de Au-Ag obtenidas mediante la metodología de “sándwich”. (a) Imagen SEM, donde los círculos indican los puntos de adquisición del análisis EDS, codificados por color. (b) Espectro EDS representativo de las regiones analizadas. .... | 55 |
| Figura 5-20. Espectros Raman de 4-aminotiofenol (4-ATP) obtenidos sobre nanopartículas bimetalicas Au–Ag fabricadas mediante la metodología sandwich (línea azul) y sobre una muestra preparada por recocido térmico rápido (RTA) como referencia (línea naranja) ..                                      | 56 |

# Capitulo 1. Introducción

## 1.1 Resumen

Películas metálicas de oro, plata y combinaciones de oro/plata fueron obtenidas mediante un sistema de deposición por evaporación térmica de alto vacío, garantizando un entorno controlado para la obtención de capas delgadas de alta pureza y homogeneidad. Estas películas metálicas fueron depositadas sobre diversos sustratos, incluyendo  $\text{SiO}_2$ , cuarzo, vidrio y poliimida, seleccionados por sus propiedades físicas y químicas que facilitan la interacción con las nanopartículas metálicas. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de recocido térmico rápido (RTA) a una temperatura de 230 °C durante un minuto, tanto en condiciones de vacío como a presión atmosférica, con el objetivo de inducir la formación de nanopartículas mediante la difusión térmica y la reorganización de los átomos metálicos en la película.

Para la obtención de nanopartículas bimetálicas (BNPs), se emplearon dos metodologías específicas. En la primera, se depositó una capa inicial de oro sobre el sustrato, la cual fue tratada con RTA, seguida de la deposición de una capa de plata sobre la primera película y un nuevo tratamiento RTA, repitiendo el procedimiento inverso para la configuración plata/oro. Este enfoque permitió la formación de estructuras bimetálicas con una configuración jerárquica específica.

La segunda metodología empleó el método de sándwich, donde dos sustratos de  $\text{SiO}_2$ , uno con película de oro y otro con película de plata, se colocaron en contacto directo entre las capas metálicas y luego se sometieron a RTA. Este proceso facilitó la difusión y la mezcla controlada de ambos metales, formando una interfaz bimetálica con propiedades ópticas y eléctricas únicas.

Además, se empleó un enfoque alternativo con un láser de alta potencia (5.5 W y 10 W) y una plancha térmica, lo que permitió transformar las películas metálicas en nanoestructuras completamente formadas mediante un proceso de interacción térmica y fotónica. Estas nanoestructuras, tanto monometálicas como bimetálicas, fueron posteriormente aplicadas para la decoración de nanopartículas (NPs) y nanopartículas bimetálicas (BNPs) en microcanales, optimizando su configuración

para estudios de espectroscopía Raman mejorada en superficie (SERS). Esta técnica fue utilizada para mejorar significativamente la señal del analito, lo que resulta crucial para aplicaciones avanzadas en detección química y biosensores de alta sensibilidad.

Como resultado de estos procesos, se obtuvo un control reproducible sobre la formación, tamaño, distribución y configuración estructural de nanopartículas monometálicas y bimetálicas de Au y Ag, observándose diferencias claras entre los tratamientos térmicos y los inducidos por láser. Las caracterizaciones ópticas y morfológicas confirmaron la formación de nanoestructuras bien definidas y la presencia de interfaces bimetálicas en las configuraciones Au–Ag y Ag–Au, mientras que las evaluaciones SERS evidenciaron un incremento significativo de la intensidad Raman en comparación con películas metálicas continuas, demostrando el potencial de los sustratos desarrollados para aplicaciones de detección altamente sensibles.

## **1.2 Planteamiento del problema**

Optimizar las condiciones de deposición de nanopartículas metálicas y bimetálicas para obtener una distribución uniforme y controlada por evaporación térmica de alto vacío, y caracterizar las propiedades físicas y la composición química de las mismas sobre sustratos flexibles, buscando las mejores propiedades para lograr una buena señal SERS.

## **1.3 Justificación**

En las últimas décadas, el estudio de nanomateriales ha aumentado en diversos campos como física, química y medicina. Las nanopartículas (NPs) dependen de su morfología, tamaño y composición, y son candidatas atractivas para dispositivos electrónicos; al utilizar sustratos flexibles, como distintos polímeros, se pueden desarrollar dispositivos de sensores biológicos y químicos.

Algunos de estos dispositivos funcionan como sensores basados en nanopartículas, diseñados específicamente para la detección de determinados

contaminantes. Entre los más comunes se encuentra el azul de metileno, un colorante ampliamente utilizado en la industria textil y frecuentemente presente en efluentes industriales.

Adicionalmente, el carácter catiónico del azul de metileno favorece su adsorción sobre superficies metálicas cargadas negativamente, especialmente sobre nanopartículas de plata y oro, lo que incrementa la probabilidad de interacción con las regiones de intensificación del campo electromagnético. Esta afinidad superficial contribuye a la obtención de señales SERS reproducibles y comparables entre diferentes sustratos.

Entonces, contando con la experiencia de deposición de nanopartículas por técnicas físicas por evaporación en el laboratorio de semiconductores, se justifica el estudio de síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas y bimetálicas obtenidas por métodos físicos sobre polímeros.

# Capitulo 2. Objetivos

## 2.1 Objetivo general

Depositar y caracterizar NPs metálicas y bimetálicas de Au y Ag, por métodos físicos sobre sustratos rígidos y flexibles.

## 2.2 Objetivos específicos

- Obtener nanopartículas metálicas y bimetálicas por escritura directa.
- Decorar microcanales con nanopartículas metálicas y bimetálicas por escritura directa.
- Estudiar el efecto de las nanopartículas metálicas y bimetálicas en la dispersión Raman potenciada en superficie

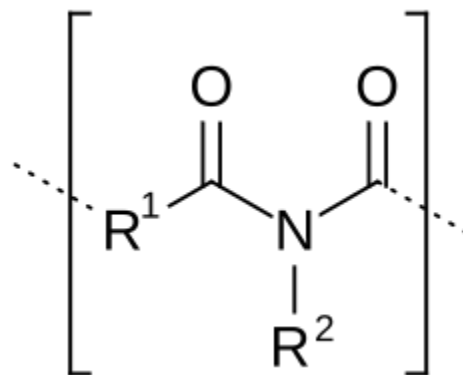
## **Capitulo 3. Marco teórico**

### 3.1 Sustratos de vidrio

El vidrio es un material de sustrato común para diferentes campos de aplicación debido a su excelente planitud, rigidez y transparencia, lo que generalmente permite el uso de mediciones de transmisión como la espectroscopia UV/vis para la caracterización. Además, los sustratos de vidrio se pueden producir fácilmente con una calidad fiable y de forma rentable. A diferencia de las superficies poliméricas, el vidrio no es poroso, no se hincha y la fijación de etiquetas sólo se realiza en la superficie cercana a la interfaz con el medio circundante [1], [2]

### 3.2 Poliimida

La poliimida (PI) su representación química Figura 3-1. Estructura química general de una poliimida es un tipo de material polimérico con excelentes propiedades integrales, que posee las ventajas de una constante dieléctrica y una tangente de pérdida dieléctrica bajas, excelente resistencia a altas y bajas temperaturas y estabilidad dimensional, así como excelente resistencia a la radiación, a la intemperie y a la estabilidad química.



*Figura 3-1. Estructura química general de una poliimida*

Los coeficientes de conductividad térmica intrínseca ( $\lambda$ ) del PI son bajos, lo que impide cumplir con los requisitos actuales de alta eficiencia y rápida conducción térmica y disipación de calor de las pantallas flexibles, las pantallas plegables y los dispositivos portátiles flexibles, lo que afecta la estabilidad de funcionamiento y la vida útil de los dispositivos electrónicos flexibles [3], [4], [5].

En ciertas presentaciones comerciales de la PI, el material se encuentra provisto de un doble engomado perimetral y recubierto por láminas transparentes tipo mica que protegen su superficie (PIA).

### **3.3 Nanopartículas**

La nanotecnología es un campo demasiado amplio de la ciencia que se ocupa de las partículas de tamaño manométrico entre 10 y 100 nm. La caracterización de las nanopartículas se basa en su forma y composición de NPs metálicas. Entre los varios metales, las NPs de Au y Ag presentan las propiedades físicas más interesantes para la biodetección. Aunque las nanopartículas de oro (AuNPs) siguen siendo las más estudiadas en este campo por su estabilidad química y biocompatibilidad, las nanopartículas de plata (AgNPs) ofrecen mayores resultados en términos de sensibilidad [6], [7].

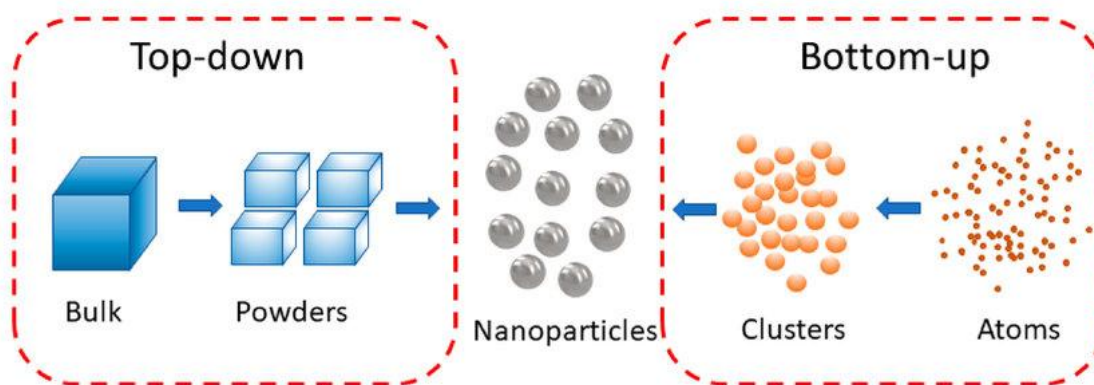
#### **3.3.1 Nanopartículas de oro**

Cuando el tamaño del oro se sitúa en la escala nanométrica (1-100 nm), éste exhibe propiedades completamente distintas de las del oro a granel, especialmente sus propiedades ópticas. Estas propiedades fotoeléctricas únicas se han estudiado y aplicado en campos como las sondas, los agentes terapéuticos y los sistemas de administración de fármacos en aplicaciones biológicas y farmacéuticas. Los nanomateriales de oro con diferentes formas y tamaños son fáciles de sintetizar y modificar según las distintas aplicaciones. A todos estos nanomateriales de oro los denominamos nanopartículas de oro (AuNPs) [8], [9].

Tradicionalmente, las nanopartículas metálicas (MNPs), tanto nobles como no nobles, se obtienen mediante dos enfoques principales: el método descendente (top-down) y el método ascendente (bottom-up), representado en la Figura 3-2. Esquema de síntesis descendente y ascendente de nanopartículas (NP).[12] [10].

El enfoque top-down consiste en descomponer el metal a granel en partículas de tamaño nanométrico. Este proceso puede llevarse a cabo mediante técnicas

como molienda mecánica, recocido térmico inducido por láser (LRTA) en un medio líquido adecuado, explosión eléctrica de un hilo metálico seguida de la condensación de vapores metálicos, o excitación por plasma de placas, polvos o hilos metálicos. Las nanopartículas generadas son luego transportadas hacia un líquido o sustrato sólido mediante una corriente de gas inerte [11].



*Figura 3-2. Esquema de síntesis descendente y ascendente de nanopartículas (NP).[12]*

Por otro lado, el enfoque bottom-up se basa principalmente en procesos químicos en fase líquida, donde se parte de precursores metálicos (iones o compuestos organometálicos) que se reducen mediante agentes reductores apropiados, o bien se descomponen térmicamente. El medio de reacción puede ser variado, incluyendo agua, disolventes polares y no polares, polioles o líquidos iónicos [13].

### 3.3.2 Nanopartículas de plata

Además, la excitación óptica de las resonancias plasmónicas en partículas de Ag de tamaño nanométrico es el mecanismo más eficaz por el que la luz interactúa con la materia. Una sola nanopartícula de Ag interactúa con la luz de forma más eficaz

que una partícula de las mismas dimensiones compuesta por cualquier cromóforo orgánico o inorgánico conocido. La sección transversal de interacción con la luz de la Ag puede ser unas diez veces superior a la sección transversal geométrica, lo que indica que las partículas capturan mucha más luz de la que incide físicamente sobre ellas. La plata es también el único material cuya resonancia plasmónica puede ajustarse a cualquier longitud de onda del espectro visible [14], [15], [16].

### **3.1 Nanopartículas bimetálicas de oro y plata**

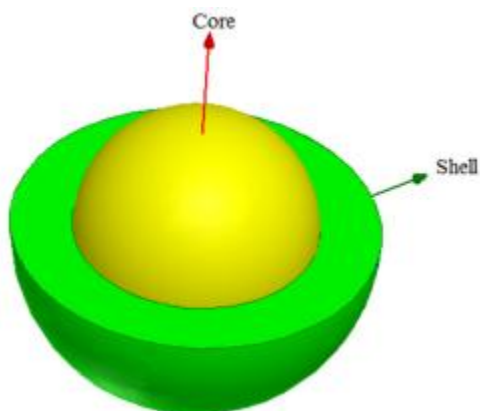
Las nanoestructuras bimetálicas en forma de núcleo de Au y Ag son aún más importantes, ya que las propiedades ópticas, catalíticas, electrónicas y otras combinaciones de los metales son considerablemente diferentes y más sensibles en comparación con un solo tipo de metal. Incluso pequeñas oscilaciones en el tamaño o composición de las nanopartículas pueden influir de manera fisicoquímica. Por otro lado, la eficiencia de propagación de las NPs de Ag es mucho mayor que la de las NPs de Au [17].

Las estructuras bimetálicas Ag–Au pueden clasificarse en diferentes configuraciones, tales como aleaciones homogéneas, estructuras tipo *core–shell* y nanopartículas decoradas superficialmente.

#### **3.1.1 Estructuras tipo "core-shell".**

Las nanopartículas tipo núcleo/cubierta (Core/Shell) han despertado un creciente interés en los últimos años, ya que se sitúan en la interfaz entre la química de materiales y diversos campos como la electrónica, la biomedicina, la farmacología, la óptica y la catálisis. Estas nanopartículas representan materiales altamente funcionales, cuyas propiedades pueden ser sustancialmente modificadas mediante la combinación estratégica de los materiales constituyentes del núcleo y la cubierta. En muchos casos, las propiedades individuales del núcleo o de la cubierta pueden diferir notablemente, lo que permite adaptar el comportamiento de las partículas a distintas aplicaciones. Este ajuste puede lograrse variando tanto la

naturaleza de los materiales como la relación entre el tamaño del núcleo y la cubierta [18], [19].



*Figura 3-3. Esquema de nanopartículas núcleo-cubierta: núcleo en el centro (amarillo) y otro material situado alrededor del núcleo central (verde).*

La presencia de una capa externa (Shell) permite modificar características importantes del núcleo, tales como su reactividad, estabilidad térmica o dispersabilidad en medios líquidos, mejorando así la estabilidad general del sistema. Como resultado, las nanopartículas core/shell exhiben propiedades únicas que derivan de la sinergia entre ambos componentes y pueden ser diseñadas para cumplir funciones específicas en contextos muy variados, como se observa en la Figura 3-3. Esquema de nanopartículas núcleo-cubierta: núcleo en el centro (amarillo) y otro material situado alrededor del núcleo central (verde).. Entre los objetivos principales del recubrimiento se incluyen la modificación superficial, el aumento de la funcionalidad química, la mejora en la estabilidad coloidal, el control de liberación del contenido del núcleo y la reducción en el consumo de materiales valiosos, como metales nobles. Esta versatilidad convierte a las nanopartículas core/shell en una plataforma poderosa para el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones altamente especializadas [20], [21].

### **3.1.2 Nanopartículas decoradas superficialmente**

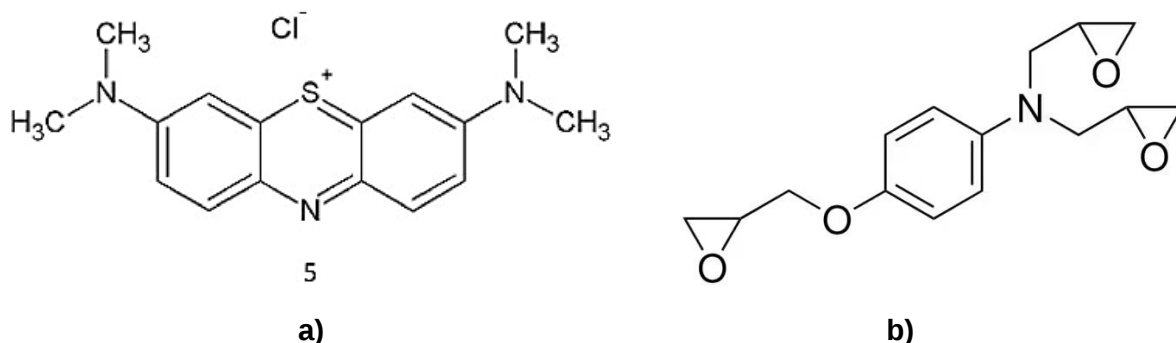
La decoración metálica es una estrategia de modificación superficial que consiste en la deposición controlada de un segundo metal sobre la superficie de una estructura metálica preexistente, sin formar necesariamente una capa continua. En el caso de sistemas bimetálicos Ag–Au, este enfoque permite aprovechar la elevada

actividad plasmónica de la plata mientras se introduce oro como metal para decorar mejorando la estabilidad química, la durabilidad y el control de las propiedades ópticas del sistema [15], [22].

Cuando la decoración de un metal se realiza mediante PVD, el crecimiento del metal sobre la superficie de otro metal por la nucleación de islas metálicas en lugar de un recubrimiento uniforme. Este comportamiento se debe a la diferencia en energías superficiales entre los metales, así como a la interacción metal-metal y metal-sustrato. Como resultado, se forman nanoestructuras de metálicas distribuidas sobre la película, cuya densidad, tamaño y separación pueden controlarse mediante parámetros experimentales como el espesor depositado, la tasa de evaporación y la temperatura del sustrato [23].

### 3.2 Moléculas modelo empleadas en espectroscopía Raman

El azul de metileno (MB), cuya fórmula se representa en la Figura 3-4 (a), es un colorante sintético del tipo tiazina que se emplea ampliamente en múltiples sectores industriales, como el textil, cosmético, alimentario y farmacéutico. En la industria textil se utiliza principalmente para el teñido de tejidos, mientras que en los sectores cosmético, alimentario y farmacéutico cumple diversas funciones durante los procesos de producción [24], [25].



*Figura 3-4. Esquema de la estructura molecular del azul de metileno [24]*

Adicionalmente, en estudios de espectroscopía Raman y SERS se emplea con frecuencia el 4-aminotiofenol (4-ATP) como molécula modelo, debido a su alta

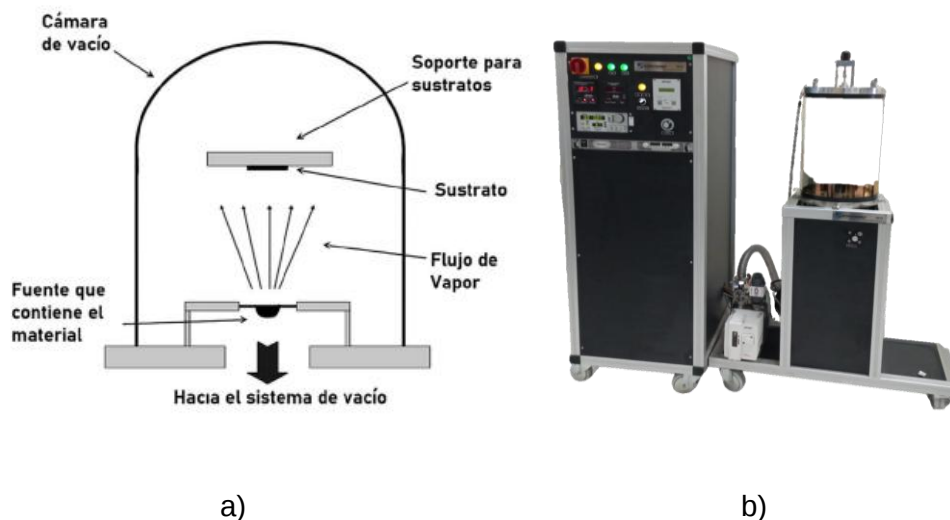
afinidad por superficies metálicas de Au y Ag a través del grupo tiol, así como a la presencia de bandas Raman intensas y bien definidas. En la Figura 3-4 (b) se muestra la estructura molecular del 4-ATP, los cuales fueron utilizados en este trabajo como moléculas sonda para la caracterización espectroscópica.

Aunque técnicas convencionales como la extracción líquido-líquido asistida por salado y la cromatografía líquida han demostrado precisión analítica, su aplicación práctica se ve limitada por procedimientos laboriosos, tiempos de análisis extensos y la necesidad de operadores altamente entrenados. Esto ha impulsado el desarrollo de métodos alternativos más rápidos y accesibles, como la detección basada en sensores ópticos o técnicas de espectroscopía mejorada, incluyendo SERS [26].

### **3.3 Técnicas de fabricación**

#### **3.3.1 Evaporación térmica de alto vacío**

La Deposición Física de Vapor (DFV, o PVD por sus siglas en inglés) es un proceso limpio que no requiere del uso de contaminantes tóxicos. Se realiza a partir de la evaporación del material fuente, el cual se transporta hasta el sustrato en fase gaseosa o en estado de plasma, y finaliza con la condensación del vapor en el sustrato, como se muestra en la Figura 3-5. a) Esquema de la evaporación térmica de alto vacío y b) equipo de laboratorio. a). Dentro de la PVD está la técnica de evaporación térmica que se observa en la, en la cual el material se evapora a altas temperaturas y baja presión. Para este fin, se utilizan calentadores por efecto Joule, como son charolas de tungsteno, molibdeno, tantaló o algún otro metal que tenga un punto de fusión muy por arriba del material a evaporar. Se aplican flujos de altas corrientes eléctricas. Luego, el material en fase vapor se mueve radialmente en línea recta con dirección al sustrato.



*Figura 3-5. a) Esquema de la evaporación térmica de alto vacío y b) equipo de laboratorio.*

Debido a que el proceso se realiza, por lo general, en condiciones de alto vacío o a bajas presiones de trabajo, con valores entre  $10^5$  y  $10^9$  Torr [27]. Hay varios parámetros de procesamiento, como la temperatura, la presión, el gas portador (incluidas las especies de gas y su caudal), el sustrato y el período de evaporación, que pueden controlarse y deben seleccionarse adecuadamente antes y/o durante el proceso.

La selección de la fuente de temperatura solo depende de la volatilidad del material. Normalmente es un poco más bajo que el punto de fusión del material. La presión es determinada dependiendo de la tasa de evaporación del material [28].

Además, esta técnica de deposición con una superficie del sustrato limpia, lograda gracias al alto vacío, es fundamental para una buena adhesión de la película depositada. La ausencia de contaminantes en la superficie del sustrato permite que los átomos del material evaporado se unan de manera más efectiva, formando una capa estable y adherente.

### 3.3.2 Recocido térmico rápido

El proceso de recocido térmico rápido (RTA, por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada en la fabricación de dispositivos semiconductores y en la modificación de materiales a escala nanométrica. Consiste en calentar rápidamente una muestra a altas temperaturas durante un corto período de tiempo, generalmente en una atmósfera controlada, para inducir cambios estructurales y mejorar propiedades específicas del material.

En el contexto de películas metálicas delgadas, el RTA puede provocar la transformación de estas películas continuas en nanopartículas metálicas a través de un proceso conocido como deshumectación sólida. Este fenómeno ocurre cuando, al alcanzar ciertas temperaturas, la energía superficial del sistema favorece la ruptura de la película continua, formando islas o nanopartículas discretas [29], [30], [31].

### 3.3.3 Técnicas asistidas por laser

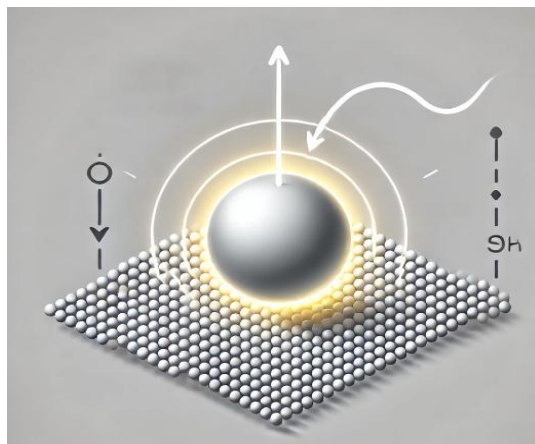
Recocido térmico rápido inducido por láser está diseñado específicamente para modificar y afinar las propiedades plasmónicas de nanopartículas de oro nanoporoso. A diferencia del recocido térmico convencional, que se enfoca principalmente en la eliminación de tensiones internas, el método propuesto se orienta a generar cambios estructurales significativos en un tiempo muy reducido (aproximadamente dos minutos). Estas modificaciones estructurales permiten ajustar la resonancia plasmónica localizada, lo que mejora la eficiencia del proceso SERS al lograr una mayor correspondencia espectral entre la excitación láser, la señal Raman y el máximo de LSPR [32].

El otro tema importante es la ablación láser en medio líquido (LAL), que puede influir en las características del tamaño de las nanopartículas, y en los procesos en

los que está involucrada la producción de partículas. El enfoque de un rayo láser de alta intensidad sobre una superficie objetivo sólida (a través de un líquido transparente o semitransparente) da como resultado la absorción de la energía del rayo láser en la interfaz objetivo-líquido. Si la energía del láser es lo suficientemente alta, la absorción del rayo láser en la superficie objetivo puede generar una columna de plasma caliente y de alta presión, ondas de choque y burbujas de cavitación en el ambiente de interacción [33]. Por lo tanto, el entorno líquido también desempeña un papel importante en las propiedades de tamaño de las nanopartículas coloidales preparadas. Para un material objetivo y parámetros láser determinados, la tasa de ablación y generación de nanopartículas depende del coeficiente de transmisión y del índice de refracción del medio líquido a la longitud de onda del láser [34].

### 3.4 Resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR)

Las nanopartículas de metales nobles presentan una fuerte absorción de luz en el rango visible del espectro debido al efecto de LSPR. El LSPR está relacionado con la oscilación de la densidad de la carga dentro de una nanopartícula a una longitud de onda de resonancia específica de la luz incidente, dependiendo de la geometría, material y el índice de refracción de las NPs.[35]



*Figura 3-6. Representación de una partícula cuando una onda de luz incide, representada en forma de onda.*

Los materiales típicos para aplicaciones plasmónicas son los metales nobles, especialmente la plata o el oro. A pesar de que la plata muestra bandas LSPR más nítidas e intensas que el oro, la mayor estabilidad química de las nanoestructuras de oro ha favorecido su aplicación preferente para la biodetección.

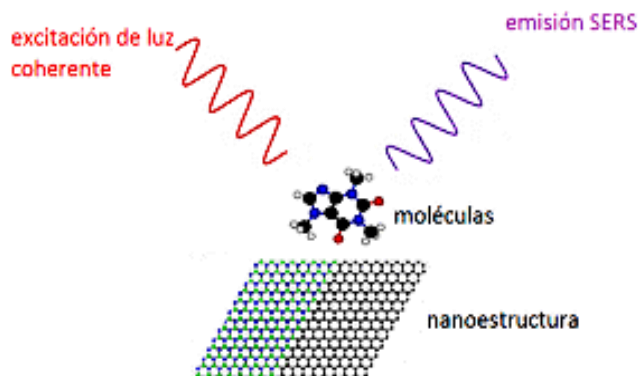
Cuando las nanoestructuras metálicas interactúan con un haz de luz, parte de los fotones incidentes se absorben y parte se dispersa en distintas direcciones como se observa en Figura 3-6. Representación de una partícula cuando una onda de luz incide, representada en forma de onda.. Tanto la absorción como la dispersión aumentan considerablemente cuando se excita el LSPR. Por consiguiente, la espectroscopia óptica es el método más sencillo para detectar el LSPR en nanoestructuras metálicas, y generalmente se basa en mediciones de extinción o dispersión. La extinción se emplea a menudo para caracterizar sistemas que contienen una gran cantidad de nanoestructuras, como los coloides de nanopartículas [36].

### **3.5 Técnicas de caracterización**

#### **3.5.1 Espectroscopia Raman mejorada en la superficie (SERS)**

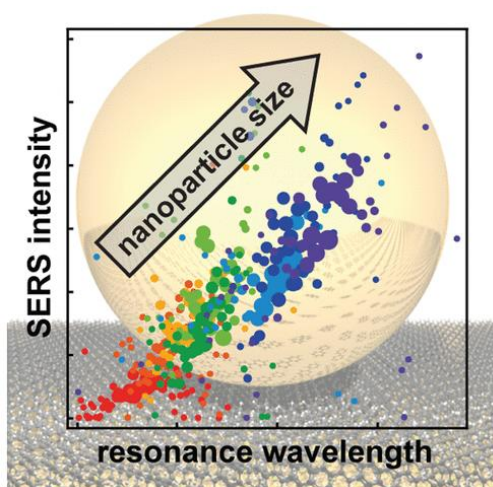
La espectroscopia Raman es una técnica que se basa en la dispersión inelástica de la luz de los compuestos orgánicos determinada por el estiramiento del esqueleto y el entorno. Esta técnica utiliza como fuente de excitación un láser capaz de emitir luz ultravioleta (UV) e infrarroja cercana como se observas en Figura 3-7. Representación de actividad SERS en una nanoestructura. La espectroscopia Raman se ha utilizado con éxito para determinar componentes químicos, estructuras moleculares, conformaciones e interacciones entre moléculas. Aunque la sensibilidad de la dispersión Raman es intrínsecamente baja, la dispersión Raman potenciada en superficie (SERS) ha conseguido mejorar la sensibilidad de detección combinando muestras de estudio con metales nobles. La mejora electromagnética que proporciona el SERS se debe a la resonancia local de plasma superficial (LSPR), que se genera por el acoplamiento de la superficie metálica y los

fotones del espacio libre, lo que a veces permite mejoras de la señal superiores a  $10^{14}$  veces en comparación con la dispersión Raman normal [37], [38], [39].



*Figura 3-7. Representación de actividad SERS en una nanoestructura*

Existe evidencia de que aumentar el tamaño de las nanopartículas puede ser beneficioso, aunque agregar nanopartículas más pequeñas para reducir la distancia entre partículas parece mejorar significativamente el rendimiento. Ya que este análisis sugiere que las nanopartículas más pequeñas pueden proporcionar una mayor mejora de la señal Raman debido a su confinamiento del campo óptico, pero cuando las nanopartículas crecen, el campo se dispersa, reduciendo la intensidad del efecto de mejora como se presenta en la Figura 3-8. Representación de la dependencia de la forma y tamaño de las nanopartículas con la intensidad de SERS [17].[18], [40].



*Figura 3-8. Representación de la dependencia de la forma y tamaño de las nanopartículas con la intensidad de SERS [17].*

### 3.5.2 Sustratos flexibles SERS

Los sustratos Raman tradicionales, hechos con nanopartículas sobre superficies rígidas, requieren tratamientos complejos y no permiten una detección no invasiva. En cambio, los sustratos SERS flexibles, hechos con materiales como papel o polímeros, se adaptan mejor a superficies curvas y ofrecen mayor portabilidad y ventajas prácticas.

Además de mejorar la versatilidad del método, los sustratos flexibles presentan beneficios en términos de reducción de costos de fabricación y escalabilidad en su producción. Agregando que el sustrato SERS flexible se puede cortar en cualquier forma y tamaño deseados para uso bajo demanda, se puede frotar o envolver fácilmente en las superficies de las muestras y, por lo tanto, se puede realizar una detección no destructiva e incluso in situ [41].

No obstante, una de las principales desventajas de los sustratos flexibles, en especial aquellos fabricados con polímeros o materiales basados en celulosa, es la posible interferencia de señales de fondo provenientes del material de soporte. Estas señales pueden superponerse con la señal del analito de interés y comprometer la sensibilidad del método, lo que requiere optimización en el diseño y selección de los materiales empleados.

En términos generales, los sustratos flexibles para SERS pueden clasificarse en dos grandes categorías: películas flexibles, las cuales pueden ser, en algunos casos, transparentes y están basadas en materiales poliméricos avanzados, y sustratos de SERS basados en papel, que aprovechan las propiedades intrínsecas de la celulosa, como su alta porosidad, capacidad de absorción y facilidad de modificación química, para su uso como plataforma analítica. Ambos enfoques han demostrado un gran potencial en aplicaciones de bioanálisis, detección de contaminantes y diagnóstico biomédico, convirtiendo a los sustratos flexibles en una alternativa prometedora para la expansión de SERS en entornos de uso cotidiano y en diversas áreas científicas e industriales [40].

### 3.5.3 Factor de aumento aparente.

Podría decirse que el factor de mejora SERS es uno de los números más importantes para caracterizar el efecto SERS. Esto es especialmente cierto para aplicaciones prácticas donde la primera preocupación suele ser conocer la magnitud del factor de mejora que se puede lograr. Aplicando la normalización por concentración, se utilizó la concentración de analito en ambas mediciones, asumiendo que el volumen de excitación es similar, la relación de concentraciones puede sustituir la relación de moléculas en la fórmula [42], [43].

Además de asumir que las moléculas forman una monocapa saturada y densamente empaquetada.

Es un hecho que el factor de aumento puede depender en gran medida de las condiciones exactas de SERS: sustrato, analito, longitud de onda de excitación, etc. [44]

### 3.5.4 Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica de medición que caracteriza la reflexión (o transmisión) de la luz en muestras. Su característica principal es que mide el cambio en la luz polarizada tras reflejarse en una muestra (o al transmitirse a través de ella) como se entiende en la Figura 3-9. Principio de medida de la elipsometría. El nombre "elipsometría" proviene del hecho de que la luz polarizada suele volverse "elíptica" después de reflejarse. La elipsometría mide dos valores ( $\psi$ ,  $\Delta$ ), los cuales representan la razón de amplitud y la diferencia de fase entre las ondas de luz conocidas como luz p-polarizada y s-polarizada, como se observa en Figura 3-9. Principio de medida de la elipsometría. En la elipsometría espectroscópica, los espectros de ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) se obtienen al cambiar la longitud de onda de la luz. Generalmente, esta medición se realiza en la región ultravioleta/visible, aunque también se ha empleado en la región infrarroja de forma extensa [45].

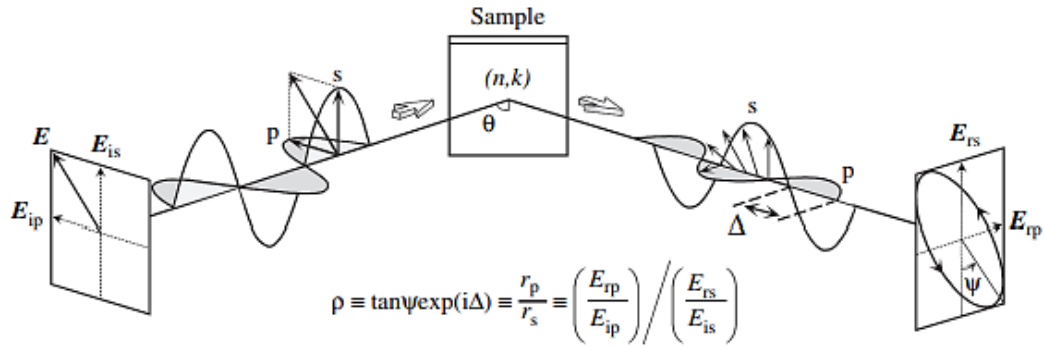


Figura 3-9. Principio de medida de la elipsometría

### 3.5.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de microscopía electrónica fundamental que permite obtener imágenes visuales detalladas de partículas con alta resolución espacial y de calidad. El SEM es un instrumento multipropósito y de última generación, ampliamente utilizado para observar fenómenos superficiales de los materiales. En esta técnica, la muestra es expuesta a un haz de electrones de alta energía, proporcionando información sobre la topografía, morfología, composición, química, orientación de granos, información cristalográfica, entre otros aspectos del material, lo que convierte al SEM en una herramienta muy útil para la caracterización de materiales [46].

El instrumento SEM se basa en el principio de que los electrones primarios liberados desde la fuente proporcionan energía a los electrones atómicos de la muestra, los cuales pueden liberarse como electrones secundarios (SEs). La imagen se forma al recolectar estos electrones secundarios desde cada punto de la muestra. Un requisito fundamental para el funcionamiento del SEM es operar en vacío, con el fin de evitar interacciones entre los electrones y las moléculas de gas, lo que permite obtener una alta resolución.[47]

Además, los electrones primarios producidos y emitidos desde el cañón de electrones son acelerados mediante calentamiento o mediante la aplicación de alta energía en un rango de 1 a 40 keV. Estos electrones emitidos se enfocan y confinan en un haz monocromático (con un diámetro de 100 nm o menor) mediante lentes

magnéticas y rendijas metálicas dentro de una columna al vacío. Finalmente, los electrones primarios confinados son escaneados a lo largo de la superficie de la muestra por medio de bobinas de barrido [48], [49].

### **3.5.6 Espectrómetro de dispersión de energía**

Los rayos X se generan cuando el haz de electrones, emitido desde el cañón del SEM, penetra e interactúa con el volumen por debajo de la superficie de la muestra, como se presenta en la Figura 3-10. Esquema del espectrómetro de dispersión de energía. Este principio está bien definido en la física: cuando los electrones ingresan al campo de Coulomb de un átomo, se desaceleran y la pérdida de energía se emite en forma de fotón. Este mismo principio se aplica en el análisis por SEM, lo que da lugar a la emisión de fotones de rayos X.

Para obtener resultados precisos, es esencial considerar:

- Los factores de corrección relacionados con la penetración y dispersión de los electrones.
- La absorción de los rayos X.
- La conversión de la intensidad de rayos X en concentración relativa.

El desarrollo del espectrómetro de dispersión de energía (EDS) resolvió muchos de los problemas asociados al análisis por sonda electrónica. Heinrich fue uno de los pioneros en la introducción del EDS al campo de los rayos X. El detector EDS se encarga de separar las señales de rayos X características de los distintos elementos presentes en la muestra, generando un espectro de energía. Este espectro es luego analizado por el software del sistema EDS, que convierte la energía de los fotones en señales eléctricas. Finalmente, se pueden generar mapas de composición química de los elementos, tanto cualitativa como cuantitativamente [50], [51].

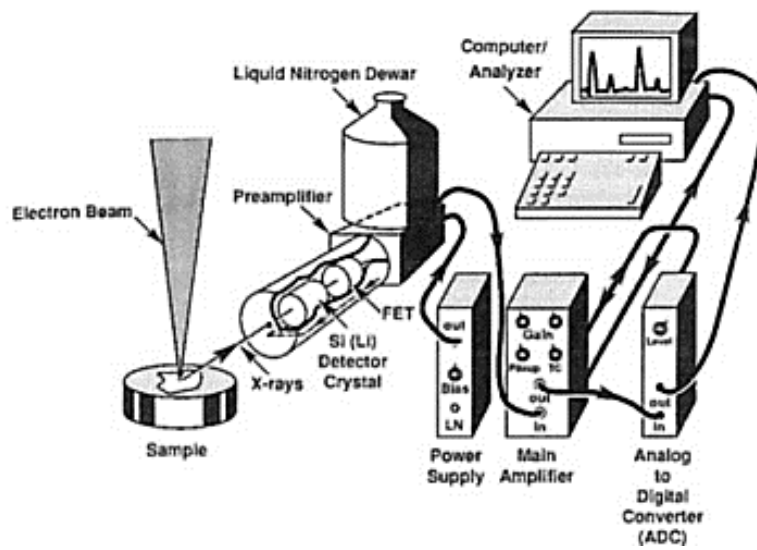


Figura 3-10. Esquema del espectrómetro de dispersión de energía.

# Capitulo 4. Metodología

## 4.1 Depósito de películas metálicas

Se depositaron, por evaporación térmica de alto vacío, configurando los parámetros para Au y Ag de alta pureza sobre sustratos de PIA, oblea de silicio y óxido de silicio (Corning glass), obteniendo películas con grosores en el rango de 20 a 40 nm. Los parámetros de deposición y el grosor total se muestran en las Tablas 1 y 2.

*Tabla 1. Parámetros de depósito por evaporación térmica de alto vacío para Au.*

|                          |                      |                      |
|--------------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Grosor total (nm)</b> | 60                   | 20                   |
| <b>Corriente (A)</b>     | 14.9                 | 14.3                 |
| <b>Voltaje (V)</b>       | 2.7                  | 1.2                  |
| <b>Tiempo (s)</b>        | 90                   | 60                   |
| <b>Presión (Torr)</b>    | $4.9 \times 10^{-6}$ | $6.3 \times 10^{-6}$ |

*Tabla 2. Parámetros de depósito en evaporación térmica de alto vacío para Ag.*

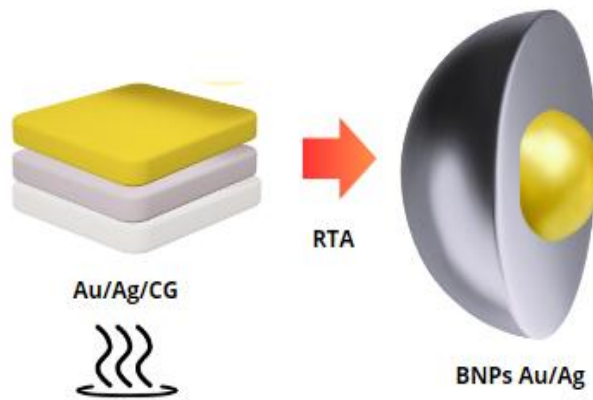
|                          |                      |                      |
|--------------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Grosor total (nm)</b> | 60                   | 20                   |
| <b>Corriente (A)</b>     | 13.3                 | 12.3                 |
| <b>Voltaje (V)</b>       | 2.026                | 1.5                  |
| <b>Tiempo (s)</b>        | 120                  | 30                   |
| <b>Presión (Torr)</b>    | $4.7 \times 10^{-6}$ | $3.7 \times 10^{-6}$ |

## 4.2 Proceso de RTA para películas metálicas y bimetálicas

Todas las películas metálicas de Au y Ag para los procesos de RTA se depositaron por evaporación térmica sobre sustratos de PIA, oblea de silicio y corning glass, siguiendo la configuración de la Tabla 1. Parámetros de depósito por evaporación térmica de alto vacío para Au. y

Tabla 2. Parámetros de depósito en evaporación térmica de alto vacío para Ag.

1. **RTA.** Una vez realizado el depósito consecutivo de Au y Ag sobre el sustrato, se aplica un RTA con una duración aproximada de 2 minutos como se observa en la Figura 4-1. Este tratamiento se mantiene hasta observar un cambio visible en la coloración de la película delgada, lo cual puede ser indicativo de procesos como difusión intermetálica, formación de aleaciones o modificaciones en la estructura superficial del material. El tiempo y la temperatura del RTA se ajustan cuidadosamente según la resistencia térmica del sustrato empleado (vidrio, silicio o PIA), con el objetivo de evitar daños como fisuras, fracturas o deformaciones térmicas.



*Figura 4-1. Esquema de proceso de RTA directo sobre dos películas metálicas*

2. **LRTA.** El recocido térmico inducido con el láser SCULPFUN S30 Pro de 10W, equipado con asistente de aire automático, a baja potencia (5.5 W @ 405 nm), se realiza con asistencia de una plancha térmica a (230 °C) debido a que la potencia del láser no es suficiente para inducir la formación de NPs. Se implementa una plancha térmica y se coloca un sustrato con depósito metálico o bimetálico como se observa en la Figura 4-2. Esta configuración permite que, durante el proceso de LRTA se promueva la coalescencia de las películas metálicas produciendo NPs metálicas o bimetálicas según sea el caso.

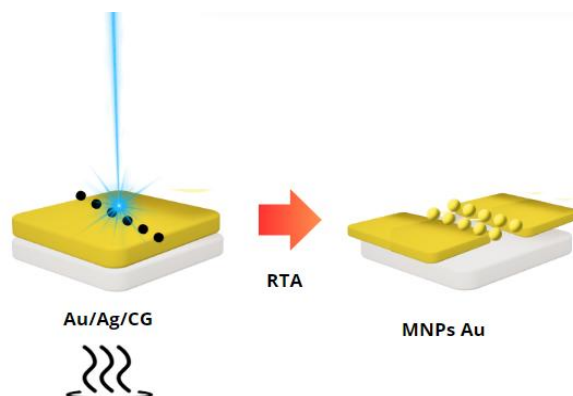


Figura 4-2. Representación esquemática de LRTA.

Asimismo, se empleó un láser con una potencia máxima de 10 W @ 405 nm. Con estas condiciones es suficiente para inducir la formación de nanopartículas directamente sobre el material sin necesidad de plancha térmica.

3. **LRTA bimetálica.** El proceso inicia con el depósito de un primer metal sobre el sustrato. Posteriormente, se implementa un LRTA para inducir la formación de NPs. Una vez completado este paso, se repite el procedimiento: se realiza el depósito del segundo metal sobre el mismo sustrato y se aplica nuevamente el grabado láser bajo las mismas condiciones como se muestra en la Figura 4-3.

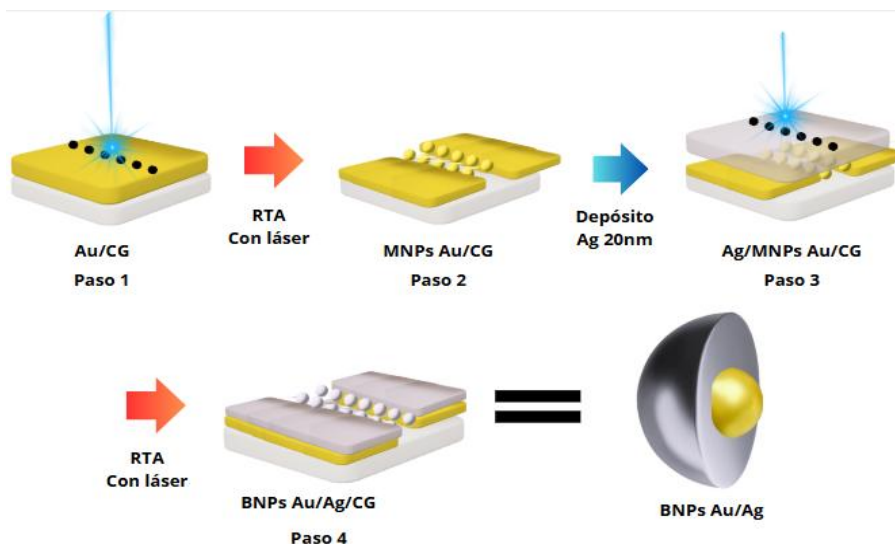
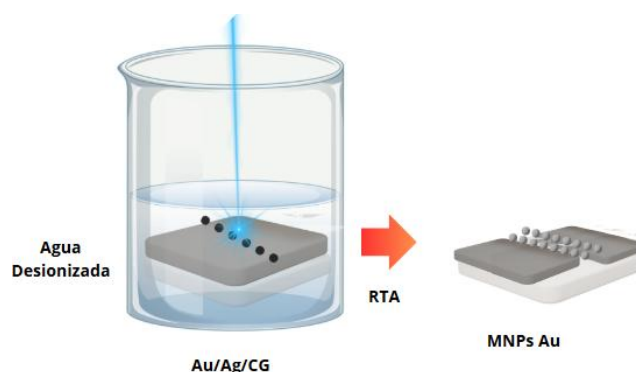


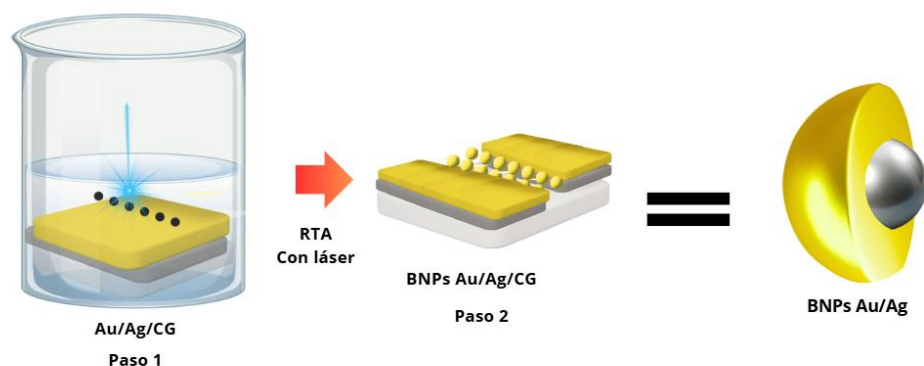
Figura 4-3. Esquema del proceso de LRTA bimetálica.

4. **LAL.** La muestra de vidrio con el metal previamente depositado se colocó sumergida en un recipiente de vidrio que contenía agua desionizada, con el objetivo de equilibrar la conductividad térmica del sistema durante la irradiación láser como se muestra en la Figura 4-4. El uso de agua desionizada también influye en propiedades clave del medio, como la densidad y la viscosidad, lo que a su vez modifica el comportamiento de la pluma o columna de plasma generada durante el proceso de ablación.



*Figura 4-4. Representación esquemática de LAL en medio líquido.*

5. **LAL Bimetálica.** Se procedió a depositar ambas películas metálicas de manera consecutiva sobre el sustrato de vidrio antes de la inmersión en agua desionizada, para posteriormente realizar un único proceso de LAL como se muestra en la Figura 4-5.



*Figura 4-5. Esquema de LAL con Ag y Au aplicando RTA simultáneamente.*

6. **LAL Bimetálica Mixto.** Se realizó inicialmente el depósito de una película de Ag sobre el sustrato, seguido de su irradiación mediante RTA con láser. Posteriormente, se depositó una película de Au sobre el mismo sustrato y se aplicó el proceso de LAL, con el objetivo de generar nanopartículas a partir de cada metal en etapas independientes como se observa en la Figura 4-6.

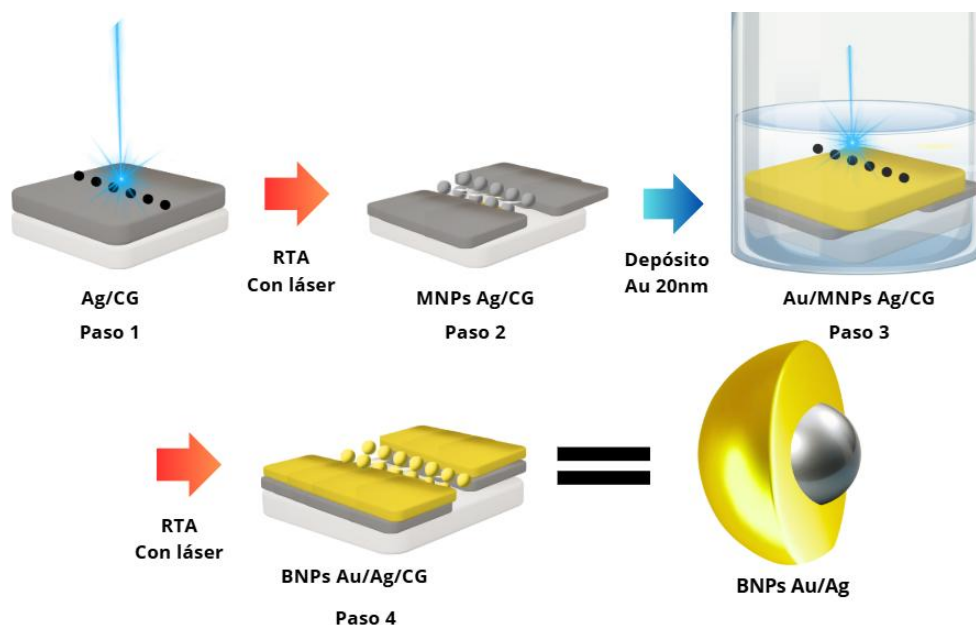


Figura 4-6. Esquema de LAL con películas de Ag y Au alternando RTA.

7. **Método sándwich.** Se realiza el depósito de dos metales distintos, cada uno sobre un sustrato independiente de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Una vez completado el depósito, ambos sustratos se colocan en orientación vertical, enfrentando las superficies metálicas de manera que estén en contacto directo entre sí como se muestra en Figura 4-7. Posteriormente, el conjunto se somete a un RTA en condiciones de vacío, con el objetivo de inducir posibles procesos de difusión interfacial, formación de aleaciones o mejoras en la cobertura entre metales. Este proceso se configura los metales de Ag/Au y Au/Ag. El uso de vacío durante el RTA minimiza la oxidación y

favorece un entorno controlado para modificar las propiedades físicas y estructurales del sistema metal-metal.

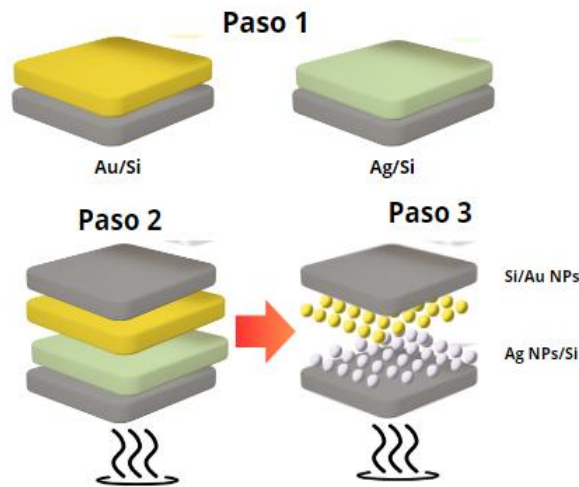


Figura 4-7. Esquema de proceso de "Sándwich"

8. **RTA Mixto.** El procedimiento consiste en realizar un depósito metálico en forma de película delgada, seguido de un RTA a 230 °C en alto vacío. A continuación, se deposita una segunda película metálica sobre la primera, formando una estructura bicapa o multicapa. Finalmente, se aplica un segundo ciclo de RTA bajo las mismas condiciones, lo cual permite mejorar la uniformidad estructural, inducir posibles interacciones entre las capas como se muestra en la Figura 4-8. Esto alternando el orden de los depósitos metálicos y de los recocidos.

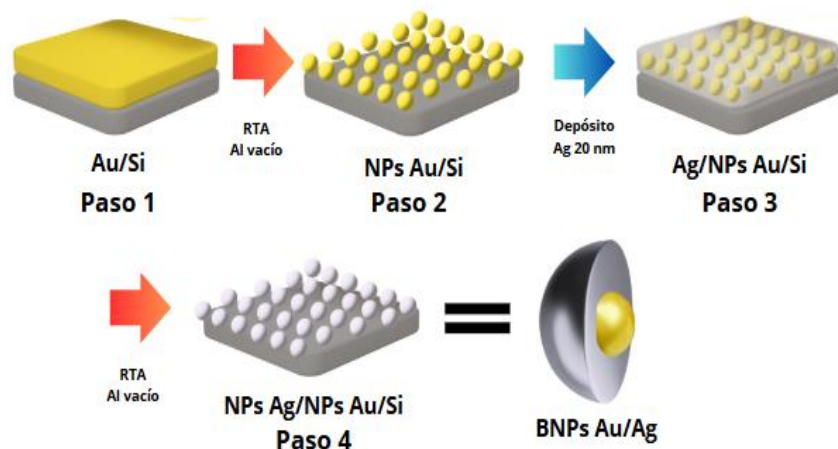


Figura 4-8. Esquema del proceso de RTA mixto.

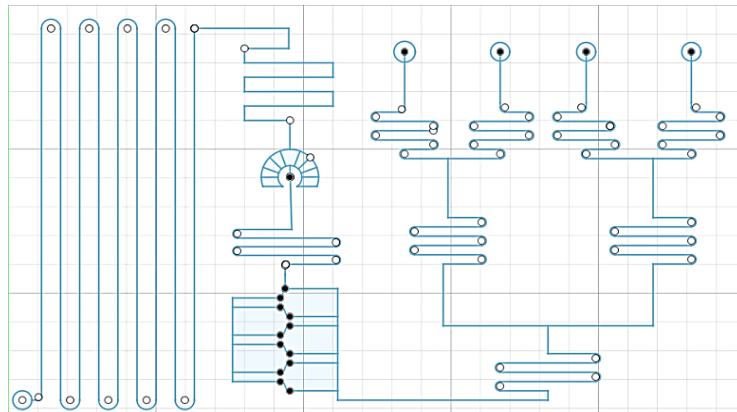
## 4.3 Escritura directa por recocido térmico rápido inducido por láser

### 4.3.1 Configuración de láser

La escritura directa por recocido térmico inducido por láser (DWLRTA) requiere del control preciso de las trayectorias del láser, esto se logró con control numérico por computadora (CNC). Mediante software profesional de diseño asistido por computadora (CAD), se diseñaron rutas de grabado láser y posteriormente, por medio de postprocesadores, se generó el código G necesario para la comunicación con el equipo láser CNC. Se emplearon sustratos de poliimida y vidrio, sobre los cuales se aplicó una rampa de potencia que abarcó de 550 mW a 5500 mW, con incrementos de 550 mW. Cada rampa se reprodujo a tres velocidades de avance: 0.6 mm/s, 2.6 mm/s y 4 mm/s.

### 4.3.2 Diseño del circuito

Con el propósito de evaluar las capacidades del láser CNC frente a diseños complejos para microcanales decorados con NPs, se diseñaron trayectorias rectilíneas verticales, horizontales y oblicuas, así como trayectorias curvas con diferentes grados de curvatura y orientación, como se muestra en la Figura 4-9. Este diseño permitió analizar la resolución lateral, el tamaño mínimo de característica, así como la precisión y la repetibilidad del proceso.

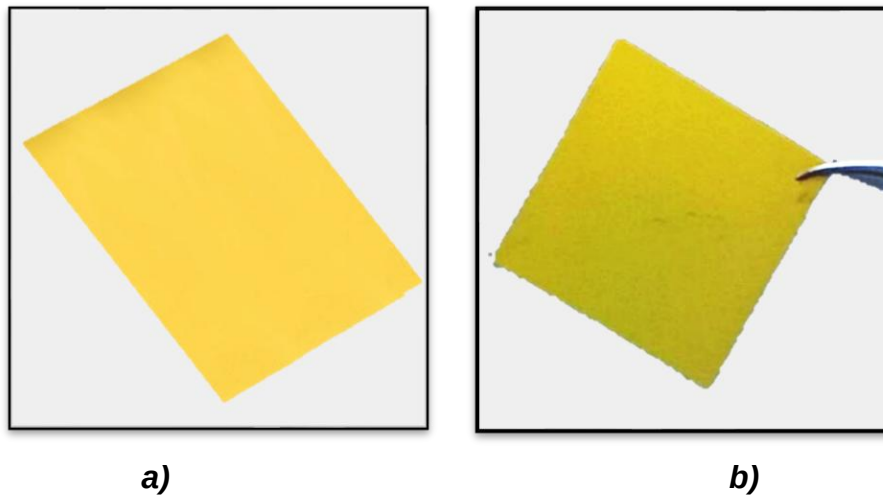


*Figura 4-9. Trayectoria del láser para escritura directa en formato CAD.*

# **Capitulo 5. Resultados y discusiones**

## 5.1 Recocido térmico rápido sobre poliimida

Sustratos de poliimida de 50  $\mu\text{m}$  de grosor fueron sometidos a RTA de 230°C @ 5 min a presión atmosférica y ambiente no controlado, con el objetivo de obtener NPs de Au a partir de una película metálica de 20 nm depositada por evaporación térmica de alto vacío, sin superar la temperatura máxima de RTA que soporta el sustrato de poliimida.



*Figura 5-1. (a) Sustrato de poliimida sin NPs, (b) Sustrato de PI con NPs de Au obtenidas por RTA.*

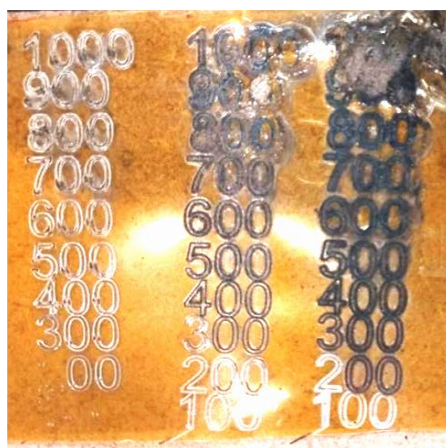
Se obtuvieron NPs de Au/PI por RTA; estas fueron identificadas de manera cualitativa por cambio de color en la superficie. La película de Au durante el proceso térmico es un indicador visual significativo que permite comprobar la existencia de NPs, como se muestra en la Figura 5-1. Este cambio de color se produce debido a las propiedades ópticas de las NPs de Au, las cuales están estrechamente relacionadas con su morfología y distribución de tamaño.

Este cambio visual no solo confirma la transformación morfológica del material, sino que también sirve como un indicador práctico del progreso del RTA. Adicionalmente, este fenómeno proporciona evidencia indirecta de que el sustrato de poliimida utilizado como sustrato para el proceso es capaz de soportar las temperaturas requeridas para el RTA sin sufrir degradaciones estructurales o

funcionales significativas. La PI, conocida por su estabilidad térmica, mantiene sus propiedades mecánicas y físicas a temperaturas por debajo de 400 °C.

## 5.2 Pruebas de recocido térmico rápido asistido por láser

Para determinar los parámetros de LRTA sobre PIA, se realizaron experimentos variando la potencia y velocidad de avance en sustratos de PIA. En la Figura 5-2 se observan distintos fenómenos en la PI después del láser con variación de la potencia mínima a máxima en tres velocidades de corte, buscando los parámetros más adecuados para obtener NPs metálicos en PIA.



*Figura 5-2. Grabado de sustrato de PI con variación de potencia y velocidad de avance.*

*Tabla 3. Resultados de la potencia láser (mW) en función de la velocidad de avance (mm/s)*

| Potencia | Velocidad |          |        |  |
|----------|-----------|----------|--------|--|
| mW       | 0.6 mm/s  | 2.6 mm/s | 4 mm/s |  |
| 550      | Bajo      | Bajo     | Bajo   |  |
| 1100     |           | Optimo   |        |  |
| 1650     |           |          |        |  |
| 2200     | Optimo    | Optimo   |        |  |
| 2750     | Bajo      | Bajo     |        |  |
| 3300     |           |          |        |  |
| 3850     | Alto      | Bajo     | Optimo |  |
| 4400     |           |          |        |  |
| 4950     |           | Alto     |        |  |
| 5500     |           |          |        |  |

En la Tabla 3. Resultados de la potencia láser (mW) en función de la velocidad de avance (mm/s) se presentan de manera cualitativa las propiedades del corte obtenidas al variar la potencia y la velocidad del láser. Los resultados están codificados por colores, donde cada tonalidad representa un nivel de calidad del corte: “Alto” (rojo) denota cortes con defectos significativos, como bordes quemados, deformación térmica o desprendimientos, “Bajo” (naranja) se refiere a cortes incompletos o con irregularidades importantes, y “Óptimo” (verde) identifica parámetros con los que se logra la ablación del láser sin dañar la PI.

Este resultado puede atribuirse a las propiedades térmicas y mecánicas del material, como su alta resistencia al calor y baja conductividad térmica, que dificultan la disipación uniforme de la energía térmica generada durante el proceso de corte. Además, la presencia del doble engomado introduce capas adicionales que absorben y dispersan la energía del láser de manera no uniforme, afectando negativamente la calidad del corte.

### **5.3 Elipsometría de muestras por recocido térmico rápido por escritura directa**

En la espectroscopia para las películas metálicas para el análisis de absorbancia y transmitancia de las películas de Au y Ag a diferentes grosores de depósito, asimismo variando los sustratos entre PIA, Corning glass y oblea. Siendo representadas en una línea sólida la película metálica y en una línea punteada las NPs obtenidas del proceso de RTA.

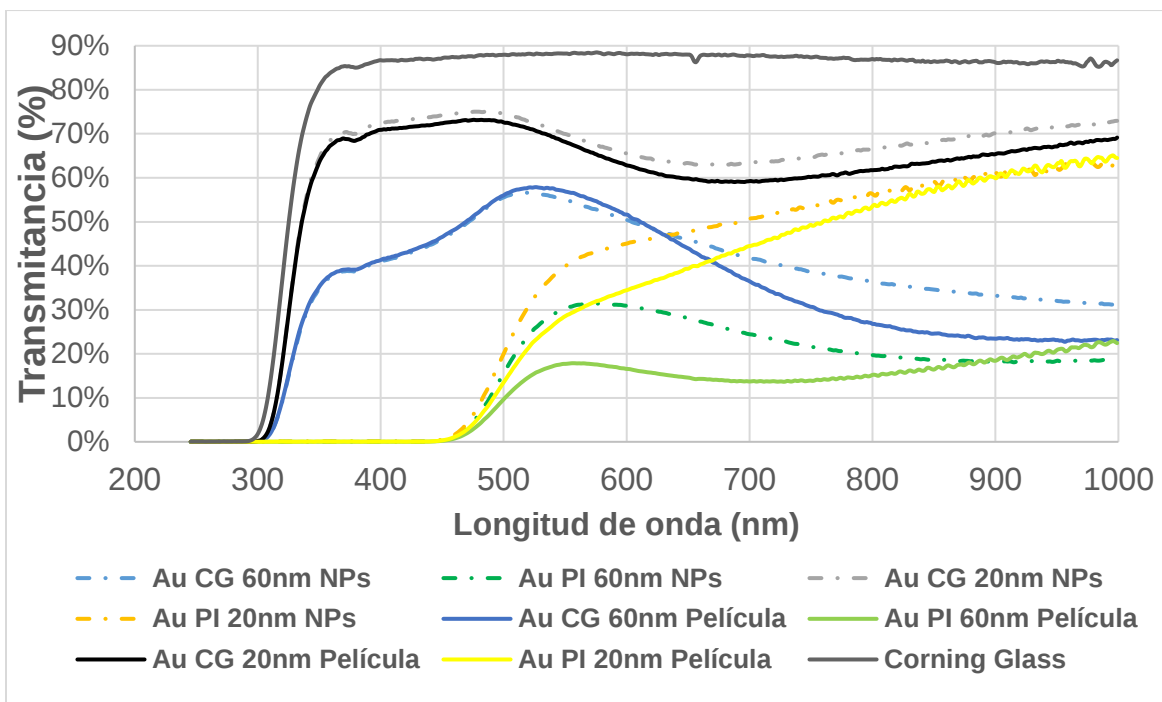


Figura 5-3. Espectro de reflectancia de los sustratos de PI y Corning glass del depósito de Au a un grosor de 20 nm y 60 nm sin recocido y con recocido

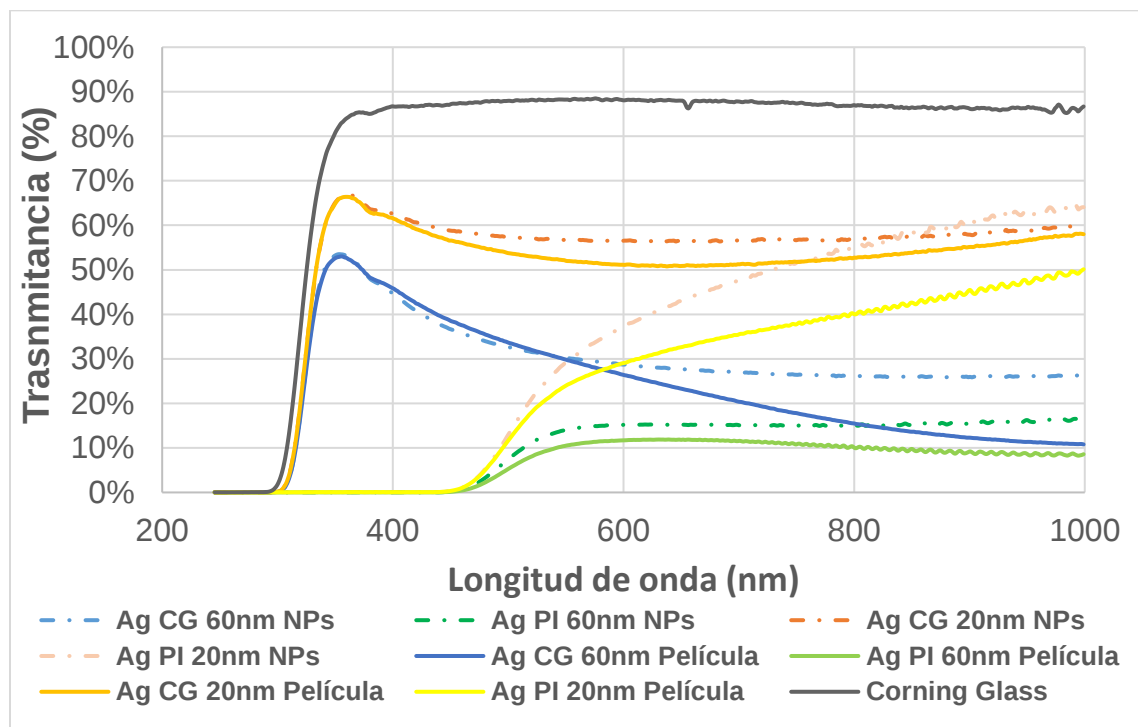
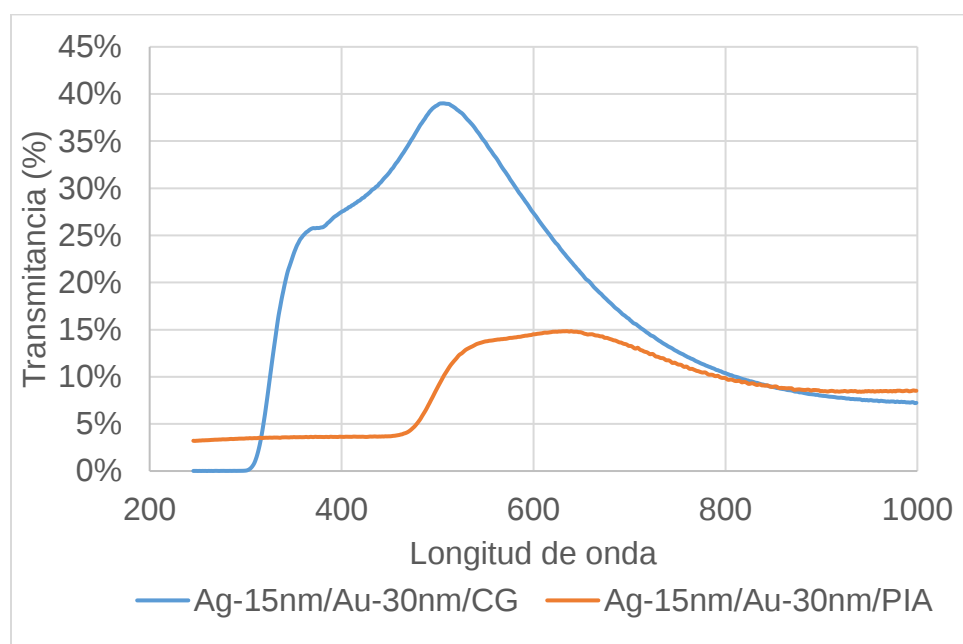


Figura 5-4. Espectro de reflectancia de las películas y NPs de Ag sobre PI y corning glass a un grosor de 20 nm y 60 nm.

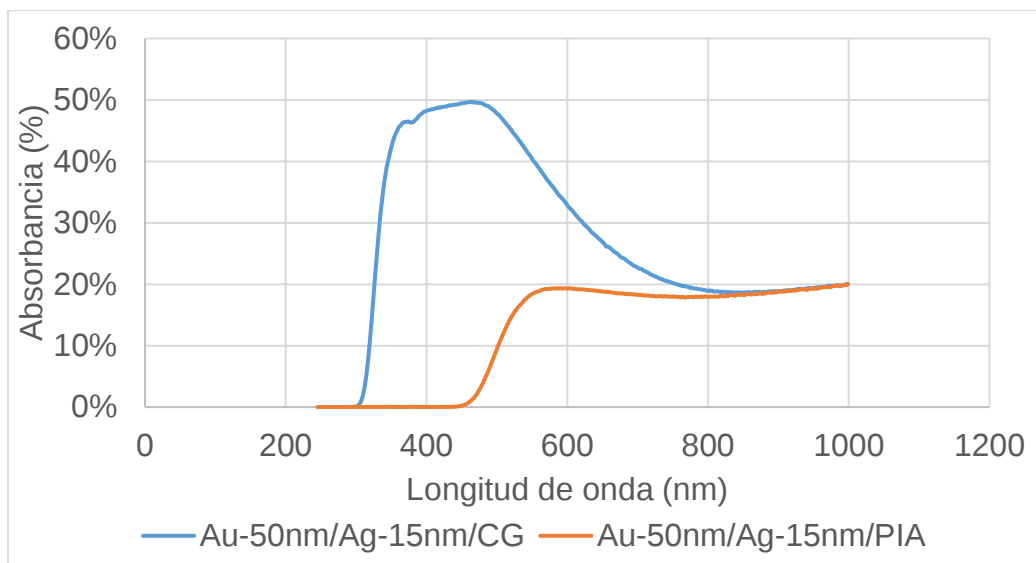
En las Figuras 5-3 y Figura 5-4 se presentan los depósitos de 20 nm y 60 nm de Au y Ag, respectivamente, analizando las diferencias en la transmisión entre una

capa delgada y una gruesa. Esto se realiza considerando las condiciones de la película metálica necesarias para obtener NPs. En el caso del Au, la mayor diferencia en la curva de transmisión se observa en el sustrato de PIA. Por otro lado, para el Ag, esta diferencia es más significativa en las películas de 20 nm de espesor.

En las películas bimetálicas se caracterizó por espectroscopia de transmitancia para películas Ag/Au y Au/Ag de distintos grosores de deposición sobre CG y PIA con el proceso de deposición de “RTA directo”, del cual se presentan los picos del metal de la última capa depositada por lo que se da a entender que la última capa recubre el otro metal. Siendo la misma suposición en Au/Ag y Ag/Au.



*Figura 5-5. Transmitancia de películas de Ag y Au sobre PIA y Corning glass a un grosor respectivamente de 15 nm y 30 nm.*

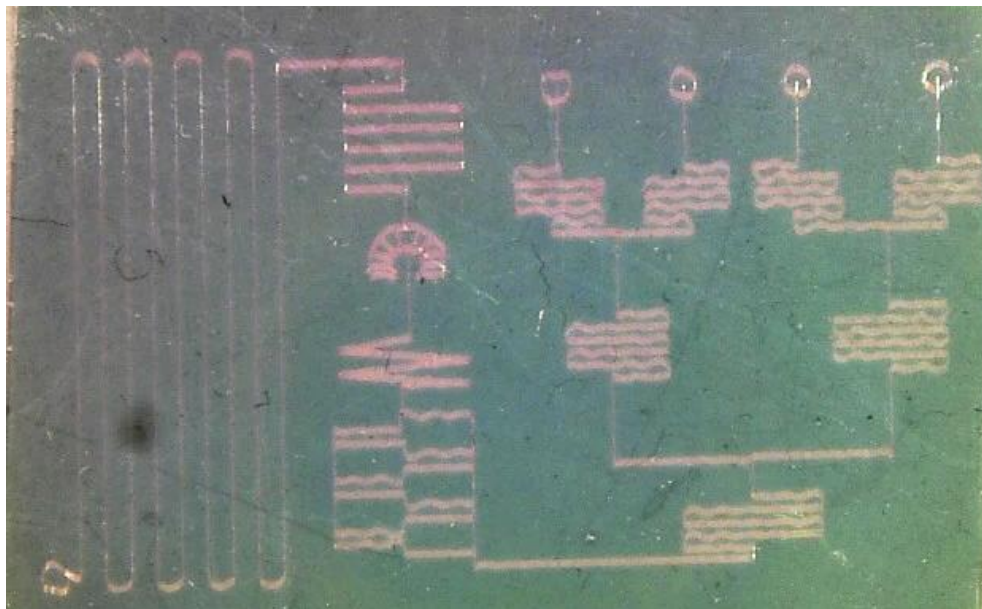


*Figura 5-6. Transmitancia de películas de Au y Ag sobre PIA y corning glass a un grosor respectivamente de 50 nm y 15 nm.*

En el comportamiento de elipsometría comparando las películas y nanopartículas de Au y Ag se encuentran los picos característicos de estos, siendo para Au 510 nm y para Ag 330 nm, como se muestran en la Figura

#### 5.4 Microcanales decorados con NPs por DWLRTA

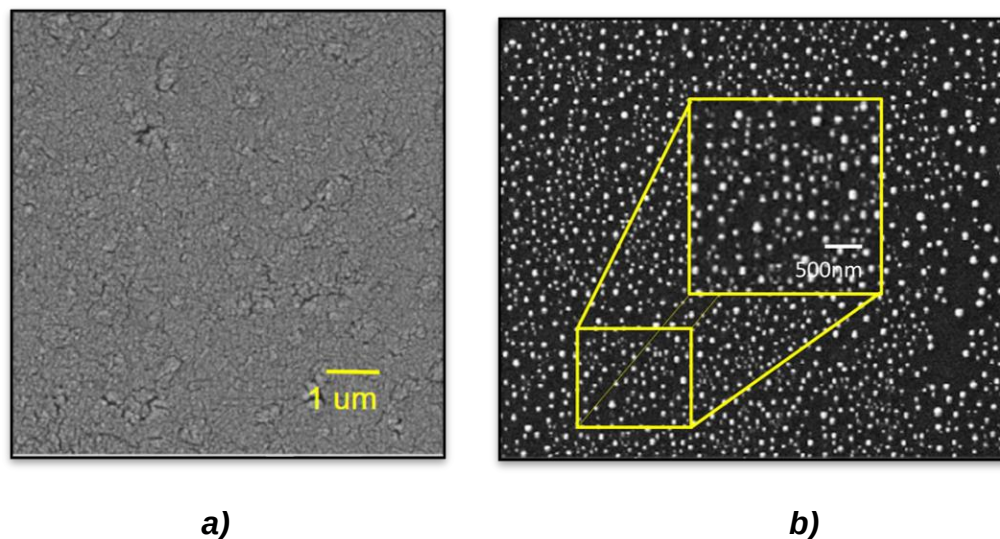
Para el método DWLRTA, se empleó un sistema láser con una potencia de 5.5 W, complementado con una plancha térmica configurada a 230 °C para el proceso de recocido. La irradiación láser sobre la película metálica delgada permitió la formación localizada de nanopartículas metálicas a lo largo de trayectorias bien definidas, obtenidas mediante código G. En la Figura 5-7 se observan microcanales decorados con NPs de Au obtenidas por DWLRTA sobre Corning glass. El proceso permitió alcanzar una resolución lateral de 50  $\mu\text{m}$  y un tamaño mínimo de característica de 50  $\mu\text{m}$   $\times$  150  $\mu\text{m}$ , limitado principalmente por el tamaño del punto focal mínimo asociado a la geometría del haz láser, el cual genera patrones de forma rectangular en el punto focal a las potencias de trabajo empleadas.



*Figura 5-7. Imagen del DWLRTA en una película de Au de 20 nm sobre Corning glass. Donde las líneas rosadas son NPs de Au y el resto (verde-azul) corresponde a la película de Au.*

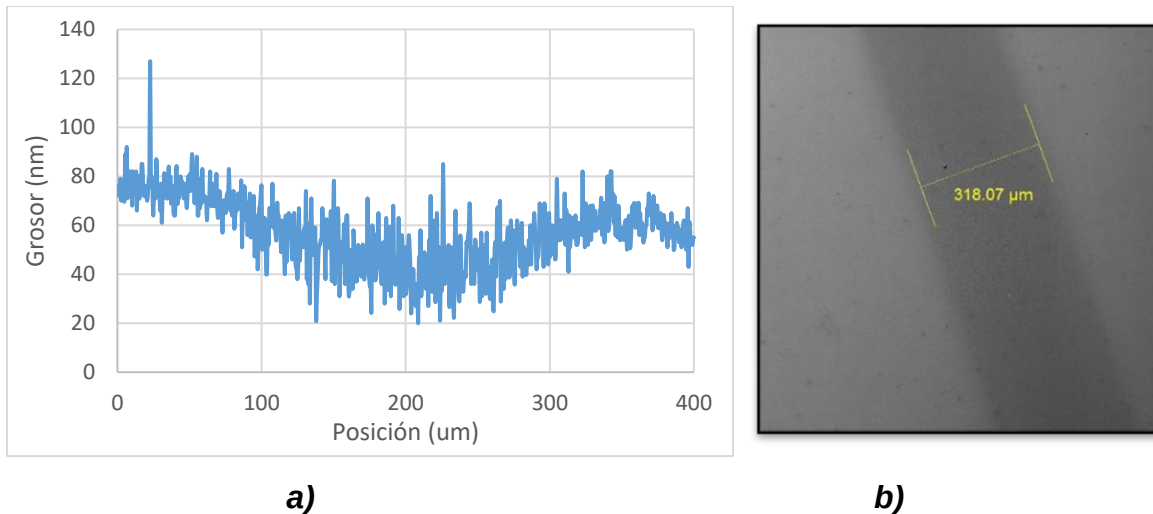
Adicionalmente, se observaron diferencias en la resolución obtenida en los ejes x e y, asociadas a la geometría rectangular del haz del láser LED, lo cual se reflejó en una definición anisotrópica de las trayectorias. En la interfaz entre las líneas decoradas con NPs y la película metálica subyacente se identificó un efecto de difuminado (*blur*), atribuido a la disipación de energía térmica durante la irradiación, que genera un gradiente en el tamaño de las nanopartículas, efecto que fue corroborado mediante microscopía SEM. Asimismo, se observó un sobredimensionamiento de las trayectorias, particularmente a potencias más altas y velocidades de escritura más bajas, consistente con un mayor aporte energético al sistema. En algunas trayectorias horizontales se detectaron desviaciones respecto a la rectilineidad esperada, las cuales se atribuyen a vibraciones mecánicas del sistema láser que entran en resonancia a velocidades específicas, coincidiendo con el eje de desplazamiento sobre los rieles; este comportamiento no se presentó de manera significativa en las trayectorias verticales. A pesar de estas observaciones, las trayectorias en todas las orientaciones y variaciones de diseño mostraron una buena continuidad, siendo las principales discontinuidades atribuibles a irregularidades del sustrato, como suciedad, rugosidad o falta de

planaridad. En general, el proceso mostró una respuesta reproducible y una precisión adecuada bajo las condiciones de operación evaluadas.



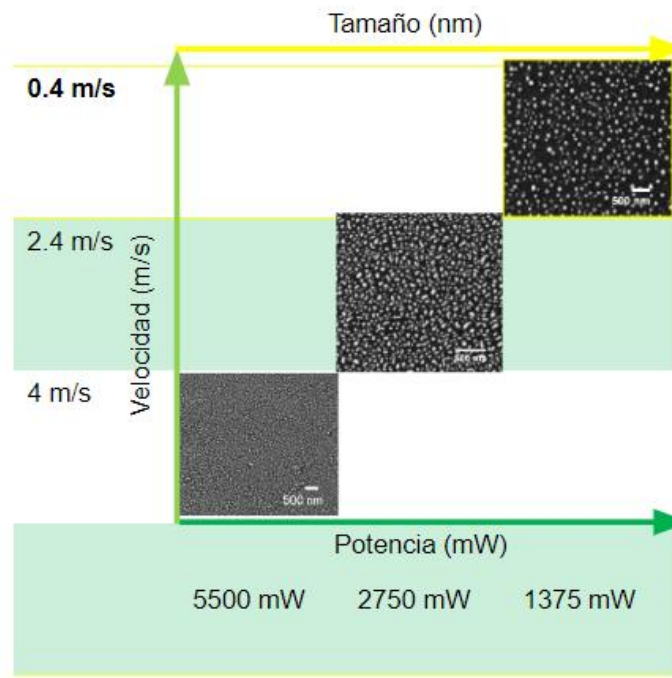
*Figura 5-8. Microscopía SEM de (a) la película y (b) nanopartículas de Au obtenidas por DWLRTA en sustrato de vidrio a una potencia de láser de 2750 mW.*

En la Figura 5-8 (a), se muestra la morfología de las películas de Au/Corning glass en las zonas donde no hubo DWLRTA. Se observan clásicas características de este tipo de películas delgadas (20nm) donde son visibles grietas nanométricas que no llegan a formar islas discontinuas. En la Figura 5-8 (b), se observan NPs de Au con un diámetro promedio de 100 nm, distribuidas de manera uniforme, lo que indica un control preciso sobre los parámetros del proceso de fabricación con láser CNC. Este método permite ajustar de manera precisa la forma, tamaño y distribución de las NPs mediante la modulación de variables como la potencia del láser y velocidad de avance.



*Figura 5-9. Micrografía SEM de un microcanal decorado con NPs de Au: (a) perfil de alturas extraído a lo largo del microcanal y (b) medición del ancho característico.*

El grabado láser bajo condiciones controladas de velocidad y potencia permite regular parámetros clave como el tamaño, la forma y la uniformidad de las estructuras generadas. En la Figura 5-10 se muestra la tendencia que sigue la formación de NPs de Au al variar potencia y velocidad. En general, potencias más altas inducen la formación de nanopartículas de mayor tamaño; de manera similar, velocidades de escritura más bajas producen partículas de mayor diámetro, siempre que se alcance el umbral mínimo de potencia necesario para la coalescencia de la película de Au en NPs. El resultado final depende de la energía total disipada por el láser sobre el sistema Au/Corning glass, sumada a la contribución de la plancha térmica.



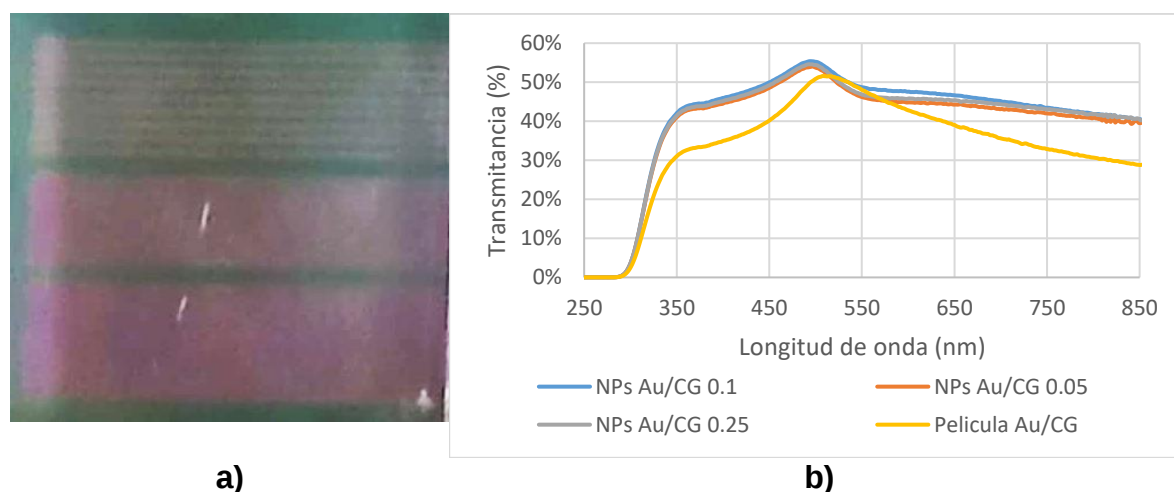
*Figura 5-10. Representación de las formas, tamaños y uniformidad de las nanoestructuras con variaciones en la potencia y velocidad.*

#### 5.4.1 Variación de espacio interlineado

En la Figura 5-11 se presentan las imágenes ópticas de las estructuras escritas por láser, así como los espectros de transmisión obtenidos por elipsometría de ángulo variable para distintos espaciamentos entre las líneas de grabado. Los resultados muestran que, a pesar de las diferencias geométricas observables en las imágenes ópticas, donde se distinguen regiones con líneas de nanopartículas de Au separadas y zonas de película continua, los espectros de transmisión correspondientes a los distintos interlineados presentan variaciones leves entre sí.

En particular, las curvas asociadas a las estructuras con nanopartículas exhiben una respuesta espectral similar en todo el rango de longitudes de onda analizado, lo que indica que, bajo las condiciones de escritura directa empleadas, la variación del espaciamento entre líneas no influye de manera significativa en la respuesta óptica global del sistema. En contraste, el espectro correspondiente a la

película continua de Au muestra una diferencia más marcada, evidenciando el efecto de la morfología del material sobre la transmisión óptica. Estos resultados sugieren que, aunque el interlineado modifica la apariencia macroscópica de las estructuras, la densidad efectiva de nanopartículas y su interacción óptica promedio permanecen comparables para los espaciamientos evaluados.

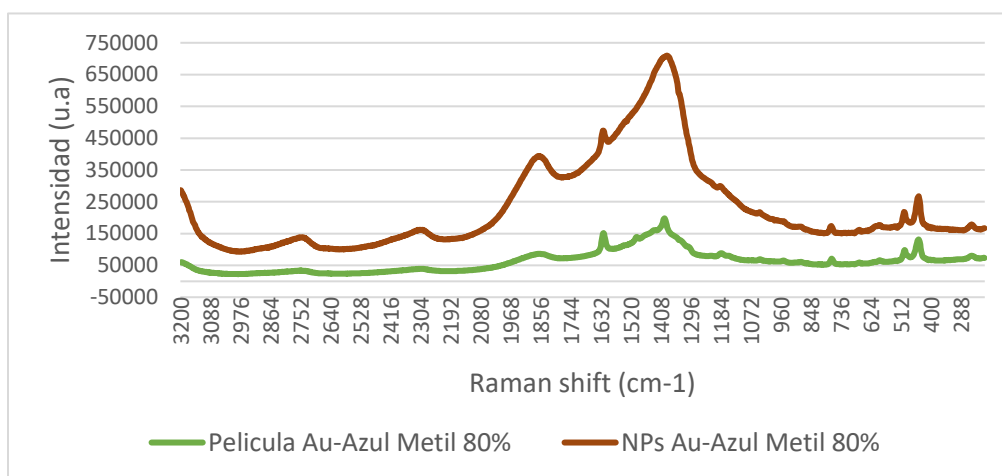


*Figura 5-11. Intensidad de reflectancia de las NPs de Au a diferentes distancias de grabado.*

## 5.5 Espectroscopia Raman metodología LRTA

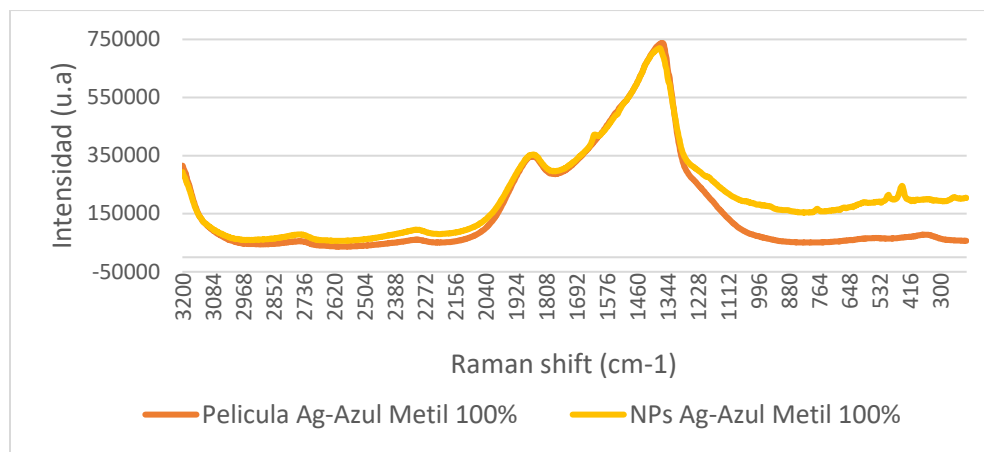
En los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman, utilizando azul de metileno (MB) como analito, se identificaron como puntos clave de análisis los picos característicos en  $1613\text{ cm}^{-1}$  y  $445\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a modos vibracionales específicos de la molécula. A partir de la comparación directa de las intensidades Raman mostradas en la Figura 5-12, se estimó un factor de aumento relativo (F) al comparar la señal obtenida sobre nanopartículas de Au (curva café) respecto a la película continua (curva verde). Para el pico localizado alrededor de  $1613\text{ cm}^{-1}$  se obtuvo un aumento aproximado de 4.7 veces, mientras que para el pico cercano a  $445\text{ cm}^{-1}$  el aumento fue del orden de 4.2 veces, lo que confirma un realce significativo de la señal Raman asociado a la presencia de nanopartículas, cabe señalar que estos valores corresponden a una estimación relativa, sin normalización

por número de moléculas ni corrección de línea base, y se emplean únicamente con fines comparativos entre sustratos.



*Figura 5-12. Espectro Raman de MB sobre película de Au de 20 nm de grosor (línea verde) y sobre NPs de Au con diámetro de 20 nm (línea café) sobre corning glass.*

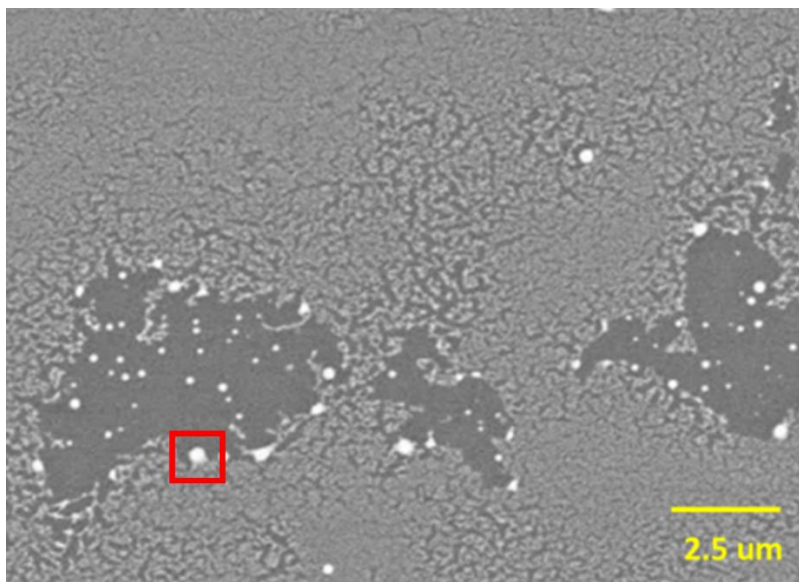
En la Figura 5-13 se compara el espectro Raman de MB sobre una película continua de Ag y sobre nanopartículas de Ag. En la región de altos números de onda ( $\approx 3200\text{--}1344\text{ cm}^{-1}$ ) ambas curvas presentan intensidades prácticamente similares. No obstante, para números de onda menores a  $\approx 1344\text{ cm}^{-1}$  se observa un incremento de intensidad al emplear nanopartículas, siendo este efecto más evidente en el pico localizado alrededor de  $445\text{ cm}^{-1}$ , donde se estimó un F de aproximadamente 1.8 respecto a la película continua. Este resultado indica que el realce inducido por las nanopartículas de Ag se manifiesta de forma selectiva en ciertos modos vibracionales del MB.



*Figura 5-13. Espectro Raman de las películas y NPs de Ag sobre Corning glass a un grosor de 20 nm.*

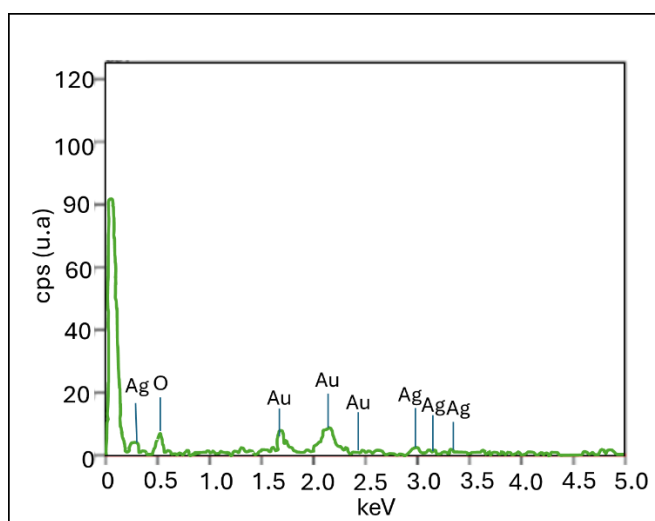
## 5.6 Espectroscopía Raman metodología LAL

Se aplicó distinto orden del proceso de los metales depositados durante el proceso; se empleó una estrategia combinada de LAL. Al depositar una capa de Au sobre una base de Ag, se logró la formación efectiva de nanopartículas. Sin embargo, sin alternar el proceso de LAL, es decir, aplicar directamente con dos películas metálicas, se observó un levantamiento parcial del material, lo que sugiere una inestabilidad en el recubrimiento intermetálica bajo estas condiciones como se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.4.**



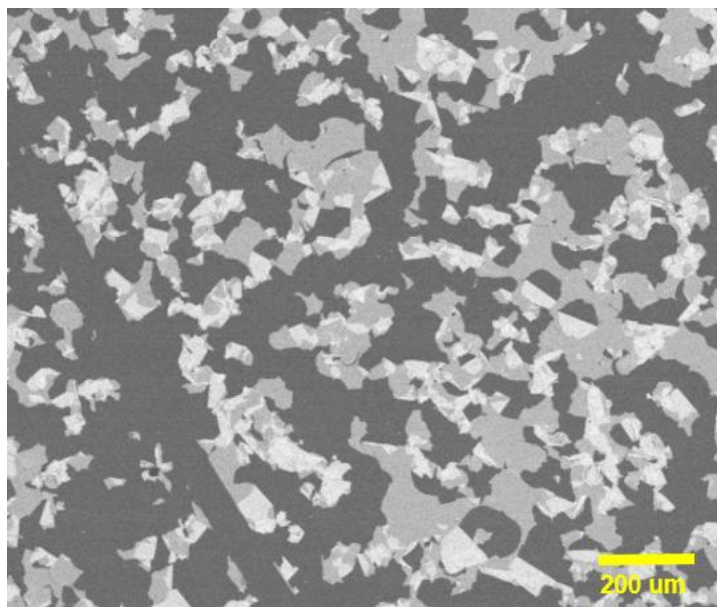
*Figura 5-14. Microscopia SEM de NPs de Au sobre Ag por LAL alternando el recocido.*

Los resultados obtenidos mediante el análisis de EDS en las nanopartículas brillantes evidencian la presencia de Au y Ag, lo cual confirma la composición metálica esperada, realizando un EDS de la Figura 5-14. Esta coexistencia de ambos metales sugiere que el método de síntesis empleado permitió una adecuada incorporación de Au y Ag en las nanopartículas, lo que podría estar directamente relacionado con sus propiedades ópticas y estructurales observadas.



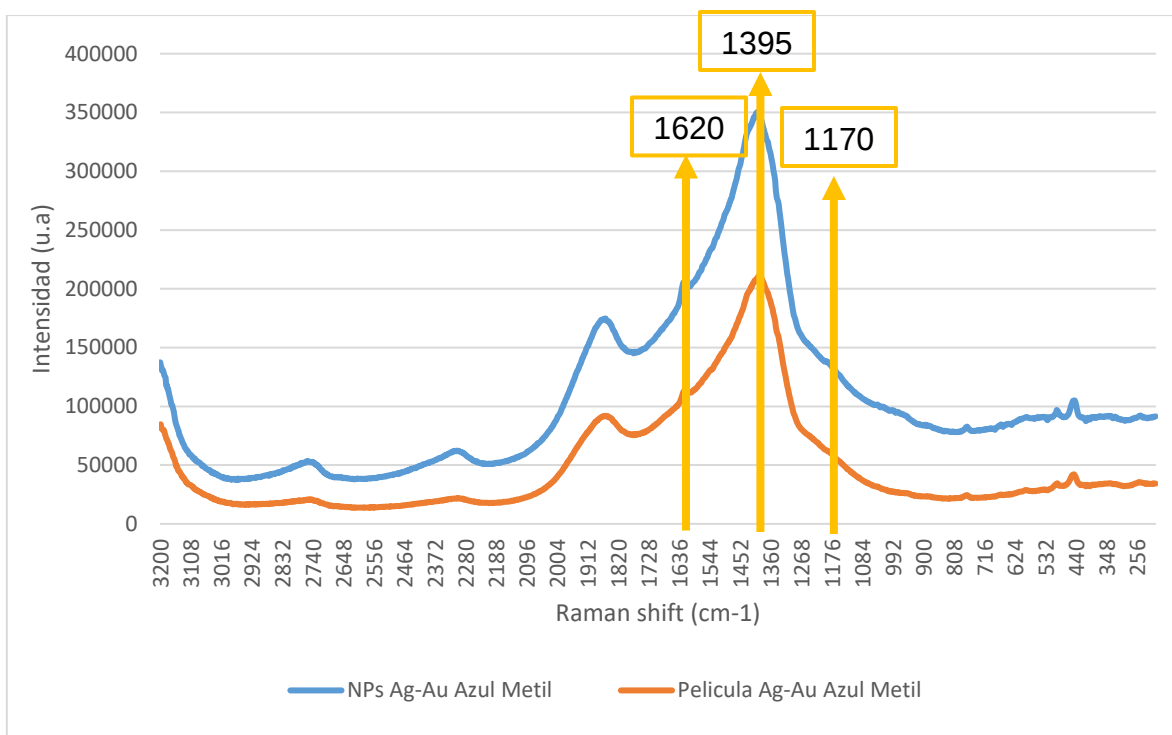
*Figura 5-15. EDS de los puntos brillantes de la muestra.*

Como resultado en LAL, se obtuvieron nanoestructuras bimetálicas en configuraciones específicas, evidenciando una morfología diferenciada respecto a otros métodos de deposición metálica. En estos últimos casos, no se logró la formación de partículas esféricas, observándose en su lugar fracturas y desprendimientos en la superficie metálica, lo cual limita su aplicabilidad en técnicas espectroscópicas sensibles como se observa en la Figura 5-16.



*Figura 5-16. Microscopia SEM de películas de Au sobre Ag por LAL simultáneamente.*

A partir de la comparación directa de las intensidades Raman del azul de metileno mostradas en la Figura 5-17, obtenidas sobre el sustrato con NPs Ag–Au y sobre el sustrato referencia (película Ag–Au), se estimó  $F$  para tres bandas características ( $\sim 1170$ ,  $\sim 1395$  y  $\sim 1620$   $\text{cm}^{-1}$ ). Los valores obtenidos se encuentran en el intervalo  $F \approx 1.7$  a  $1.9$ .

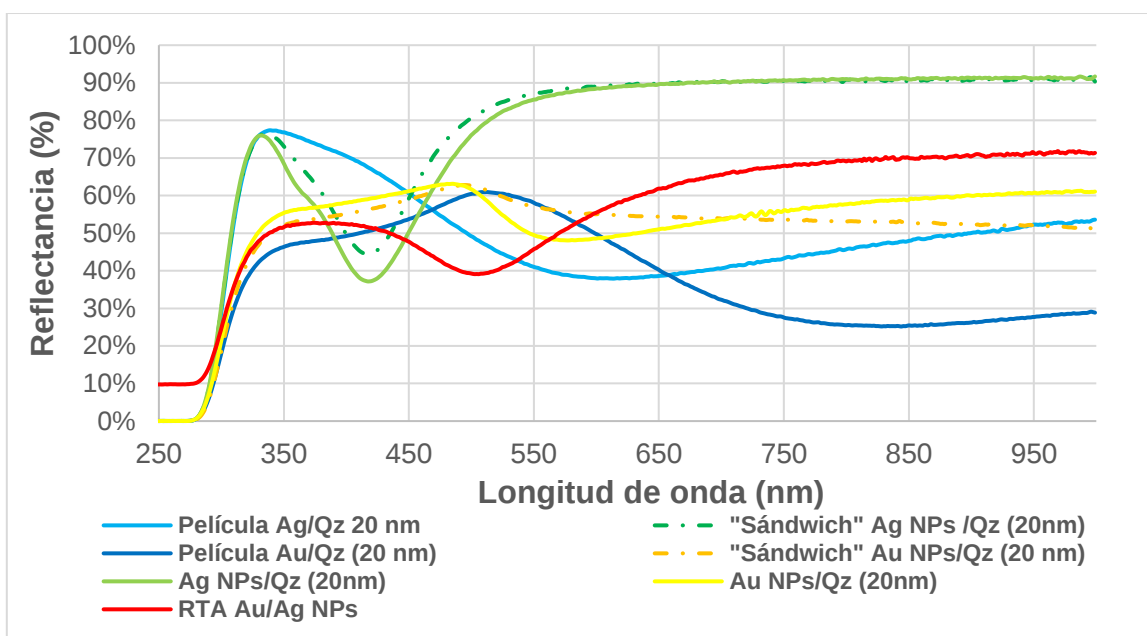


*Figura 5-17. Espectro Raman de las películas y NPs de Au sobre Ag en Corning glass a un grosor de 20 nm cada una.*

## 5.7 Espectroscopia Raman metodología de sándwich

Se obtuvieron nanopartículas bimetálicas mediante un método tipo sándwich, en el que un lado del sistema corresponde a una oblea de silicio recubierta con una película delgada de Au y el lado opuesto a una oblea con película de Ag. Durante el contacto térmico, se induce una transferencia de material en ambas direcciones, dando lugar a la formación de nanoestructuras en ambas superficies. En la Figura 5-18 se muestran los espectros de reflectancia correspondientes a las NPs obtenidas por el método sándwich, junto con las referencias de nanopartículas puras y el sistema Au/Ag por RTA directo. El análisis de reflectancia muestra que el lado originalmente recubierto con Au conserva una respuesta espectral muy similar a la de nanopartículas de Au puras, mientras que el lado de Ag presenta una forma espectral análoga a la de nanopartículas de Ag puras. Sin embargo, en ambos casos se observa un ligero desdibujamiento de las absorciones plasmónicas características al compararlas con las nanopartículas puras obtenidas por separado.

Este efecto se manifiesta como un corrimiento espectral mínimo pero sistemático, en el que la respuesta asociada a Au se desplaza hacia longitudes de onda características de Ag y viceversa, acompañado de una leve disminución en la reflectancia. Aunque estas variaciones son sutiles, su carácter central y simétrico sugiere la presencia de una interacción bimetalica en ambas caras del sistema. Como referencia, el sistema Au/Ag obtenido directamente por RTA, sin configuración tipo sándwich, presenta un valle de absorción bien definido localizado entre las posiciones características de Au y Ag, lo que respalda la interpretación de una mezcla efectiva entre ambos metales, independientemente de que la morfología final corresponda a estructuras tipo core-shell o a nanopartículas decoradas.

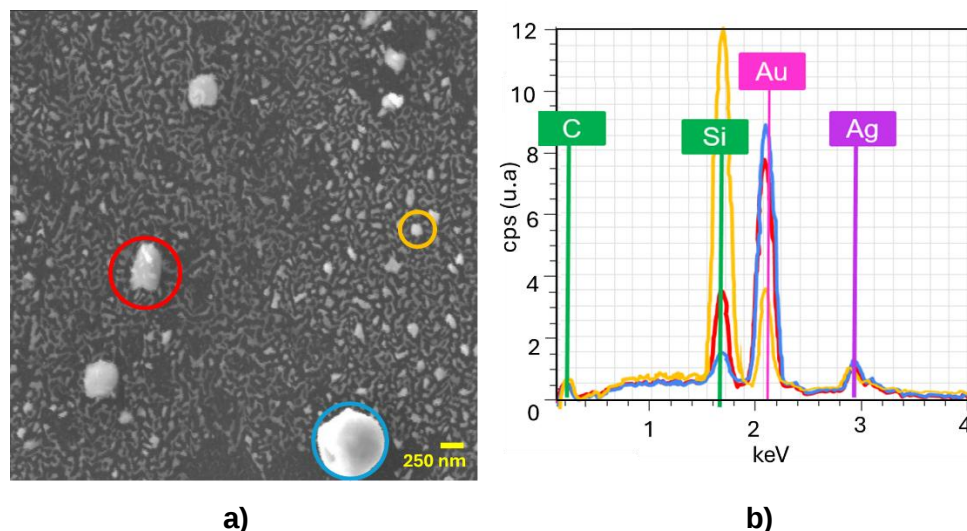


*Figura 5-18. Espectro de reflectancia de las películas y NPs de Au y Ag sobre cuarzo y oblea de silicio a un grosor de 20 nm.*

Por microscopía SEM y análisis químico EDS, se tiene evidencia de que el proceso de “sándwich” favorece la formación de 3 tipos de NPs: Au y Ag puras, decoradas y core-shell. Sin embargo, en el caso de core-shell, la microscopía SEM no es concluyente, ya que la técnica no puede distinguir entre la composición atómica de la cubierta y la del núcleo. Debido a que el brillo y el contraste de un material en SEM dependen de su densidad atómica, podemos diferenciar cualitativamente el Au del Ag, ya que el Au refleja una mayor intensidad electrónica

que la Ag, lo que resulta en un brillo más intenso comparado con el sustrato de silicio y la propia Ag.

De tal modo que si observamos la Figura 5-19 (a), notaremos partículas más brillantes (Au NPs) que decoran parcialmente partículas menos brillantes (Ag NPs) y de mayor tamaño sobre un fondo oscuro ( oblea de silicio).

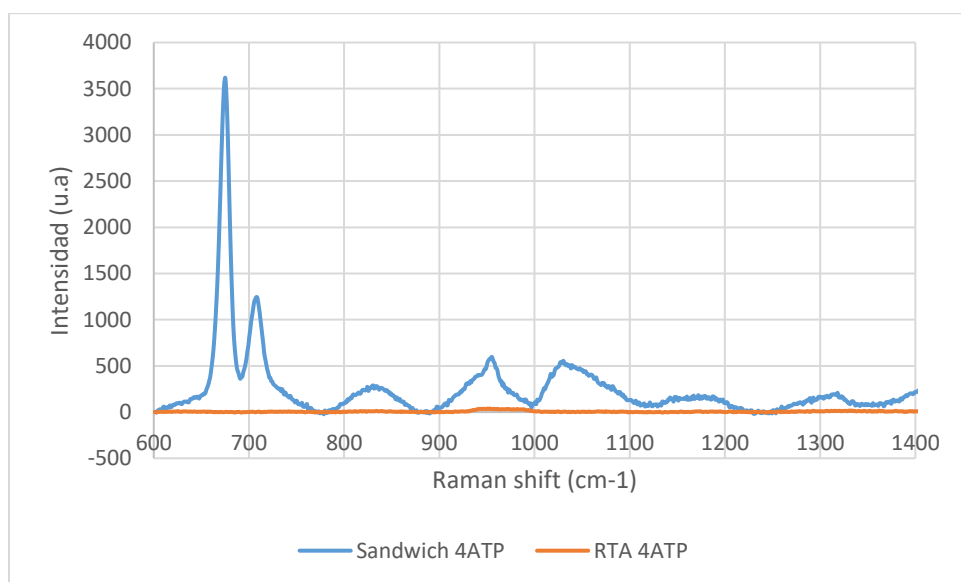


*Figura 5-19. Caracterización morfológica y composicional de BNPs de Au-Ag obtenidas mediante la metodología de “sándwich”. (a) Imagen SEM, donde los círculos indican los puntos de adquisición del análisis EDS, codificados por color. (b) Espectro EDS representativo de las regiones analizadas.*

En la Figura 5-19 (b) se muestra un espectro EDS tomado en las BNPs, donde se observan picos característicos correspondientes a C, Si, Au y Ag, cada uno asociado a fuentes específicas dentro del sistema analizado. La presencia mínima del C es un contaminante común de este tipo de muestras, puede provenir de la cinta de carbono utilizada en SEM, C ambiental, entre otros. El Si proviene del sustrato y, por ello, su mayor contribución. En el caso de Au y Ag la contribución pertenece a las NPs analizadas. Es importante destacar que la intensidad de la señal correspondiente a Au, representa una mayor masa de este elemento presente en las partículas analizadas, lo que nos hace pensar que los núcleos de algunas partículas están conformados por Au y recubiertos por Ag. Este hecho sugiere una configuración tipo core-shell.

En la Figura 5-20 se presenta el espectro Raman obtenido para 4-ATP sobre el sustrato bimetalico preparado mediante la metodología sándwich, así como su

comparación con una muestra preparada por RTA. En el caso del método sándwich se observan bandas intensas en regiones características de 4-ATP dentro del intervalo medido ( $\approx 650\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que la muestra RTA exhibe una señal considerablemente menor, cercana a la línea base. Particularmente, el máximo principal alrededor de  $\approx 700\text{ cm}^{-1}$  muestra un incremento notable en intensidad respecto al control, con un factor de aumento relativo del orden de 10–60 dependiendo de la banda analizada. Estos resultados indican que el método sándwich genera una superficie con mayor capacidad de realce Raman, consistente con la formación de nanopartículas bimetálicas decoradas, lo que respalda su potencial como ruta de fabricación para sustratos SERS.



*Figura 5-20. Espectros Raman de 4-aminotiofenol (4-ATP) obtenidos sobre nanopartículas bimetálicas Au–Ag fabricadas mediante la metodología sandwich (línea azul) y sobre una muestra preparada por recocido térmico rápido (RTA) como referencia (línea naranja)*

## **Capitulo 6. Conclusiones**

- Se estandarizaron 2 rutas principales de obtención de MNPs, por RTA y RTA inducido por láser.
- Se estableció una ruta de fabricación de NPs Au y Ag puras, así como decoradas por metodología denominada “sándwich”.
- Se estandarizó un método de caracterización rápida para todas las rutas experimentales basado en elipsometría espectroscópica de ángulo variable. Permitiendo la pronta caracterización de sustratos para aplicación en SERS.
- Se obtuvieron BNPs Au-Ag y Ag-Au por la metodología RTA mixto. Esto fue confirmado cualitativamente mediante elipsometría espectroscópica de ángulo variable.
- Se obtuvieron NPs metálicas mediante la metodología de escritura directa asistida por láser, logrando controlar la distribución y el tamaño de las partículas.
- Aplicando la metodología de escritura directa asistida por láser, se grabaron circuitos de nanoestructurados, consiguiendo microcanales decorados con NPs de Au.
- Los tratamientos RTA permiten obtener múltiples muestras de NPs y BNPs de manera rápida, homogénea y altamente reproducible sobre áreas extensas. Este método es compatible con sustratos rígidos y flexibles y puede llevarse a cabo a bajas temperaturas.
- Los tratamientos MNPs y BNPs inducidos por láser son apropiados para procesar áreas pequeñas y trayectorias complejas. Cuando se busca producir múltiples muestras o cubrir áreas extensas, el proceso sigue siendo viable, pero con una eficiencia significativamente menor.
- Las MNPs y BNPs fueron empleadas como sustratos SERS para la determinación del factor de aumento relativo utilizando azul de metileno, observándose un desempeño superior en el caso de las BNPs.
- Los sustratos obtenidos mediante la metodología sándwich presentaron una respuesta Raman superior en comparación con aquellos fabricados por recocido térmico rápido (RTA), evidenciada por un mayor factor de aumento relativo en la detección de 4-aminotiofenol (4-ATP).

# Capitulo 7. Trabajo a futuro

- Estudiar la composición de las BNPs por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y focused ion-beam (FIB)
- Transferir las nanoestructuras a microcanales para dispositivos Lab-on-chip (LOC)
- Estudiar más a fondo el factor de aumento absoluto de los sustratos SERS bimetálicos.
- Se propone la aplicación de los sustratos desarrollados en la detección de analitos de mayor relevancia ambiental y en salud pública, superando el uso de moléculas modelo como MB y 4ATP.
- Se propone la optimización de los parámetros estructurales de MNPs y BNPs con el fin de maximizar el factor de aumento SERS y mejorar la reproducibilidad de los sustratos.

# Capitulo 8. Referencias

- [1] «Chemical Functionalization for Quantitative Spectroscopic Labeling on Macroscopically Flat Surfaces», pp. 592-603, ene. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13191-9.
- [2] Y. Xing, N. Dementev, y E. Borguet, «Chemical labeling for quantitative characterization of surface chemistry», *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 11, n.º 5, pp. 86-91, oct. 2007, doi: 10.1016/j.cossms.2008.07.002.
- [3] «Electrical interfaces for recording, stimulation, and sensing», en *Implantable Biomedical Microsystems*, William Andrew Publishing, 2015, pp. 13-38. doi: 10.1016/B978-0-323-26208-8.00002-9.
- [4] J. Ye, A. Xu, Z. Wang, H. Luo, X. Yang, y S. Chen, «Strategic structural design of polyimide dielectrics toward superior high-temperature energy storage performance», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 276, p. 111514, mar. 2026, doi: 10.1016/j.compscitech.2025.111514.
- [5] D. Ai *et al.*, «Polymer nanocomposites with concurrently enhanced dielectric constant and breakdown strength at high temperature enabled by rationally designed core-shell structured nanofillers», *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 210, pp. 170-178, mar. 2025, doi: 10.1016/j.jmst.2024.05.046.
- [6] «Nanotechnology—General Aspects: A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Nanoparticles». Accedido: 28 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/13/4932>
- [7] A. Bamisaye *et al.*, «Recent advances in metal/metal-oxide nanoparticle-polymer nanohybrid for biomedical applications», *Mater. Today Chem.*, vol. 49, p. 103086, oct. 2025, doi: 10.1016/j.mtchem.2025.103086.

- [8] J. Zhang, L. Mou, y X. Jiang, «Surface chemistry of gold nanoparticles for health-related applications», *Chem. Sci.*, vol. 11, n.º 4, pp. 923-936, ene. 2020, doi: 10.1039/C9SC06497D.
- [9] A. Lamsiah, E. H. Atmani, J. Meziane, N. Fazouan, y M. Oumouloud, «Effect of Ag-Au alloy nanoparticle percentages on light scattering efficiency», *Res.*, vol. 4, p. 101218, feb. 2026, doi: 10.1016/j.nexres.2025.101218.
- [10] A. Pajor-Świerzy, K. Szczepanowicz, A. Kamyshny, y S. Magdassi, «Metallic core-shell nanoparticles for conductive coatings and printing», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 299, p. 102578, ene. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2021.102578.
- [11] G. Schmid, «Metals», en *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001, pp. 15-59. doi: 10.1002/0471220620.ch2.
- [12] «Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis—A Review», ResearchGate. Accedido: 10 de junio de 2025. [En línea]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/346634789\\_Modular\\_and\\_Integrated\\_Systems\\_for\\_Nanoparticle\\_and\\_Microparticle\\_Synthesis-A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/346634789_Modular_and_Integrated_Systems_for_Nanoparticle_and_Microparticle_Synthesis-A_Review)
- [13] A. Kamyshny y S. Magdassi, «Aqueous Dispersions of Metallic Nanoparticles: Preparation, Stabilization, and Application», en *Nanoscience*, CRC Press, 2010.
- [14] D. D. Evanoff y G. Chumanov, «Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays», *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys.*

*Chem.*, vol. 6, n.º 7, pp. 1221-1231, jul. 2005, doi:

10.1002/cphc.200500113.

- [15] K. A. Altammar, «A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges», *Front. Microbiol.*, vol. 14, p. 1155622, 2023, doi: 10.3389/fmicb.2023.1155622.
- [16] S.-H. Chen, Y.-C. Wang, X.-R. He, H.-C. Liang, y H.-P. Chiang, «Plasmon-enhanced photoluminescence and SERS in Ag- and Au-based nanohole arrays with Ag nanoparticle decoration», *Chin. J. Phys.*, ene. 2026, doi: 10.1016/j.cjph.2026.01.001.
- [17] A. Hazra, S. M. Hossain, A. K. Pramanick, y M. Ray, «Gold-silver nanostructures: Plasmon-plasmon interaction», *Vacuum*, vol. 146, pp. 437-443, dic. 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.05.016.
- [18] H. H. Park, K. Woo, y J.-P. Ahn, «Core–Shell Bimetallic Nanoparticles Robustly Fixed on the Outermost Surface of Magnetic Silica Microspheres», *Sci. Rep.*, vol. 3, n.º 1, p. 1497, mar. 2013, doi: 10.1038/srep01497.
- [19] C. F. Jones, L. Resina, F. C. Ferreira, P. Sanjuan-Alberte, y T. Esteves, «Conductive Core–Shell Nanoparticles: Synthesis and Applications», *J. Phys. Chem. C*, vol. 128, n.º 27, pp. 11083-11100, jul. 2024, doi: 10.1021/acs.jpcc.4c02012.
- [20] X. Sun, J. Liu, y Y. Li, «Oxides@C Core–Shell Nanostructures: One-Pot Synthesis, Rational Conversion, and Li Storage Property», *Chem. Mater.*, vol. 18, n.º 15, pp. 3486-3494, jul. 2006, doi: 10.1021/cm052648m.
- [21] R. Ghosh Chaudhuri y S. Paria, «Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications»,

- Chem. Rev.*, vol. 112, n.º 4, pp. 2373-2433, abr. 2012, doi: 10.1021/cr100449n.
- [22] M. M. P. Arnob, F. Zhao, J. Zeng, G. M. Santos, M. Li, y W.-C. Shih, «Laser rapid thermal annealing enables tunable plasmonics in nanoporous gold nanoparticles», *Nanoscale*, vol. 6, n.º 21, pp. 12470-12475, oct. 2014, doi: 10.1039/C4NR03672G.
- [23] T. T. Bui y M. C. Dang, «Gold nanoparticles created by rapid thermal annealing process applied to thin film solar cell», *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 76, n.º 1, p. 10301, oct. 2016, doi: 10.1051/epjap/2016160119.
- [24] P. O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, y O. J. Oyewola, «Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater», *Results Eng.*, vol. 16, p. 100678, dic. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100678.
- [25] S. M. Fernando, K. Soliman, A. Tran, S. Kanji, y B. Rochweg, «What every intensivist should know about...methylene blue in septic shock», *J. Crit. Care*, vol. 92, p. 155353, abr. 2026, doi: 10.1016/j.jcrc.2025.155353.
- [26] S. Schiavi, A. Taglietti, A. Magni, P. Galinetto, y B. Albini, «Increasing SERS performance of silver nanoparticles with nanometric coating of polydopamine: A novel approach for methylene blue detection», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 687, p. 162223, abr. 2025, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.162223.
- [27] «Películas metálicas granulares obtenidas por evaporación térmica». Accedido: 28 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/359408968\\_Películas\\_metálicas\\_granulares\\_obtenidas\\_por\\_evaporacion\\_termica](https://www.researchgate.net/publication/359408968_Películas_metálicas_granulares_obtenidas_por_evaporacion_termica)

- [28] Z. R. Dai, Z. W. Pan, y Z. L. Wang, «Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, n.º 1, pp. 9-24, ene. 2003, doi: 10.1002/adfm.200390013.
- [29] T. T. Bui y M. C. Dang, «Gold nanoparticles created by rapid thermal annealing process applied to thin film solar cell», *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 76, n.º 1, p. 10301, oct. 2016, doi: 10.1051/epjap/2016160119.
- [30] J. H. Jeong, J. Lim, B. G. Kim, G. Y. Chae, W. Jang, y D. H. Wang, «Rapid thermal annealing-assisted zinc oxide with controlled oxygen impurities for response power and stress resistivity in organic photo-electronics», *Chem. Eng. J.*, vol. 525, p. 170033, dic. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.170033.
- [31] Y. J. Choi, S. P. R. Mallem, Y. N. Lee, S. Y. Nam, K.-S. Im, y S. J. An, «The effects of different rapid thermal annealing times on ohmic contacts to the AlGaIn/GaN HEMT structure», *Surf. Interfaces*, vol. 80, p. 108287, ene. 2026, doi: 10.1016/j.surfin.2025.108287.
- [32] M. M. P. Arnob, F. Zhao, J. Zeng, G. M. Santos, M. Li, y W.-C. Shih, «Laser rapid thermal annealing enables tunable plasmonics in nanoporous gold nanoparticles», *Nanoscale*, vol. 6, n.º 21, pp. 12470-12475, oct. 2014, doi: 10.1039/C4NR03672G.
- [33] M. H. Mahdiah y B. Fattahi, «Size properties of colloidal nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation and studying the effects of liquid medium and laser fluence», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 329, pp. 47-57, feb. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.069.
- [34] «Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers - Google Libros». Accedido: 29 de mayo de 2025. [En línea]. Disponible en:

[https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=kionGUiTwNMC&oi=fnd&pg=PT7&ots=dMWufAProq&sig=-bkqHuxtj3-XJGOnzQftZ\\_bMtE&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=kionGUiTwNMC&oi=fnd&pg=PT7&ots=dMWufAProq&sig=-bkqHuxtj3-XJGOnzQftZ_bMtE&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)

- [35] B. Sepúlveda, P. C. Angelomé, L. M. Lechuga, y L. M. Liz-Marzán, «LSPR-based nanobiosensors», *Nano Today*, vol. 4, n.º 3, pp. 244-251, jun. 2009, doi: 10.1016/j.nantod.2009.04.001.
- [36] B. Sepúlveda, P. C. Angelomé, L. M. Lechuga, y L. M. Liz-Marzán, «LSPR-based nanobiosensors», *Nano Today*, vol. 4, n.º 3, pp. 244-251, jun. 2009, doi: 10.1016/j.nantod.2009.04.001.
- [37] S.-Y. Wang *et al.*, «Application of surface-enhanced Raman spectroscopy using silver and gold nanoparticles for the detection of pesticides in fruit and fruit juice», *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 116, pp. 583-602, oct. 2021, doi: 10.1016/j.tifs.2021.08.006.
- [38] J. Cao, T. Sun, y K. T. V. Grattan, «Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 195, pp. 332-351, may 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.01.056.
- [39] D. Cialla *et al.*, «Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends», *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 403, n.º 1, pp. 27-54, abr. 2012, doi: 10.1007/s00216-011-5631-x.
- [40] F. Benz *et al.*, «SERS of Individual Nanoparticles on a Mirror: Size Does Matter, but so Does Shape», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, n.º 12, pp. 2264-2269, jun. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b00986.
- [41] D. Zhang, H. Pu, L. Huang, y D.-W. Sun, «Advances in flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates for nondestructive food

- detection: Fundamentals and recent applications», *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 109, pp. 690-701, mar. 2021, doi: 10.1016/j.tifs.2021.01.058.
- [42] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, y P. G. Etchegoin, «Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study», *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n.º 37, pp. 13794-13803, sep. 2007, doi: 10.1021/jp0687908.
- [43] M. J. Natan, «Concluding Remarks», *Faraday Discuss.*, vol. 132, n.º 0, pp. 321-328, abr. 2006, doi: 10.1039/B601494C.
- [44] R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, 1.<sup>a</sup> ed. Wiley, 2006. doi: 10.1002/9780470035641.
- [45] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [46] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, y A. M. Asiri, «Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization», en *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, Ed., Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 113-145. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2\_4.
- [47] «Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization», en *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 17-43. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.

- [48] A. Alyamani, O. M. Lemine, A. Alyamani, y O. M. Lemine, «FE-SEM Characterization of Some Nanomaterial», en *Scanning Electron Microscopy*, IntechOpen, 2012. doi: 10.5772/34361.
- [49] G. McMahon, *Analytical Instrumentation: A Guide to Laboratory, Portable and Miniaturized Instruments*. John Wiley & Sons, 2008.
- [50] A. Mohammed y A. Abdullah, «SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW».
- [51] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Boston, MA: Springer US, 2003. doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9.