

Relación entre el tamaño y morfología de las nanopartículas metálicas con la resonancia de los plasmones de superficie y el efecto SERS

Relationship between size and morphology of the metallic nanoparticles with surface plasmon resonance and SERS effect

María Guadalupe Reyes-Cruz¹, Liliana Argueta-Figueroa², Rafael Torres-Rosas³, Nayely Torres-Gómez^{4*}

Fecha de recepción: 23 de enero de 2024

Fecha de aceptación: 26 de abril de 2024

Resumen - Los materiales a escalas nanométricas modifican sus propiedades en comparación a los que se encuentran en tamaños micro y macrométricos, tal es el caso de las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas, las cuales tienen un plasmón superficial (PS), que es una nube electrónica resultado de los electrones que se encuentran en la superficie. Este PS al interactuar con un campo electromagnético genera resonancia, la cual es una herramienta que puede ayudar en la caracterización de estos materiales. La resonancia del plasmón superficial (RPS) se puede ver afectada por el tamaño y la morfología de las nanopartículas, así como

Abstract - Materials at nanometric scales modify their properties compared to materials at larger scales, such is the case of the optical properties of metallic nanoparticles, which have a surface plasmon which is an electronic cloud resulting from the electrons that are in the surface. This plasmon, when interacting with an electromagnetic field, generates resonance and is a tool that can help in the characterization of these materials. Surface plasmon resonance can be affected by the size and morphology of the nanoparticles, as well as the chemical environment in which the materials are found. The plasmonic response of the metallic nanostructures produces local electric fields,

1 Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Toluca • Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, Estado de México, México • reyesacruzmariguadalupe18@gmail.com • ORCID: 0000-0003-3093-8182.

2 Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Toluca • Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, Estado de México, México • liliana.af@toluca.tecnm.mx • Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) • Av. Insurgentes Sur No. 1582, Col. Crédito Constructor, Alc. Benito Juárez, C.P. 03940, Ciudad de México, México • liliana.argueta@conahcyt.mx • ORCID: 0000-0002-1044-6757.

3 Universidad Autónoma "Benito Juárez" de Oaxaca - Facultad de Odontología - División de Posgrado - Centro de Estudios en Ciencias de la Salud y la Enfermedad (CECSyE) • Av. Universidad s/n, Ex-Hacienda de Cinco Señores, C.P. 68120, Oaxaca de Juárez, Oaxaca, México • rtorres.cat@uabjo.mx • ORCID: 0000-0002-5934-003X.

4 Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Toluca - División de Estudios de Posgrado e Investigación • Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149, Metepec, Estado de México, México • *Autora de correspondencia: nash.togoz@gmail.com • ORCID: 0000-0002-3945-2552.

por el ambiente químico en el que se encuentran los materiales. La respuesta plasmónica de las nanoestructuras metálicas produce campos eléctricos locales, los cuales, al ser considerados de forma aditiva dan origen a un campo total, que formará *hot spots*. Estos últimos se utilizan en la espectroscopía Raman para aumentar la señal procedente de sustancias orgánicas, ya que ésta tiene una respuesta baja con esta técnica; por lo cual, aprovechando los *hot spots*, es posible aumentar la señal de algunas sustancias aprovechando el SERS. Este efecto ha tenido múltiples aplicaciones, como en los sensores ópticos para la detección de contaminantes. En este trabajo se presenta la relación entre morfología y tamaño en nanopartículas metálicas de oro (NPs-Au) y plata (NPs-Ag) y su aplicación para la cuantificación de azul de metileno, rodamina 6G y algunos fármacos.

Palabras claves: SERS, RSP, nanopartículas metálicas.

which, when considered in an additive way, give rise to a total field, which will form hot spots. The latter is used in Raman spectroscopy to increase the signal coming from organic substances since the said signal has a low response with this technique. Therefore, taking advantage of the hot spots, it is possible to increase the signal of some substances taking advantage of the SERS effect. This effect has had multiple applications, such as optical sensors for the detection of contaminants. This paper presents the relationship between morphology and size in gold (Au NPs) and silver (Ag NPs) metallic nanoparticles and its application for the quantification of methylene blue, rhodamine 6G, and some drugs.

Keywords: SERS, surface plasmon resonance, metallic nanoparticles.

INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales (NM) pueden ser clasificados en: metales, cerámicos, polímeros y compuestos (Schubert & Hüsing, 2012). Los materiales en tamaños nanométricos presentan un comportamiento diferente a los de mayor escala —en el orden de micras o mayores—, una de estas diferencias se encuentra en la relación área superficial–volumen, la cual es más notoria conforme disminuye el tamaño. En la superficie de una nanopartícula encontraremos una mayor cantidad de electrones libres, los cuales son los causantes de las propiedades ópticas únicas que poseen los NM.

En un material metálico en *bulk*¹, todas las propiedades, como conductividad de calor y electricidad, las mecánicas, entre otras, son explicadas por el enlace metálico, donde los electrones envuelven a todos los átomos que forman parte del enlace, dando origen a una nube de electrones. En el caso de las nanopartículas metálicas (NPM) para estudiar sus propiedades ópticas, se utiliza el modelo *Mar de electrones o modelo de Drude* (Figura 1); por lo tanto, el núcleo de la nanopartícula se toma como una carga positiva y la nube que la envuelve como carga negativa (Nickelson, 2018 & Sernelius, 2011).

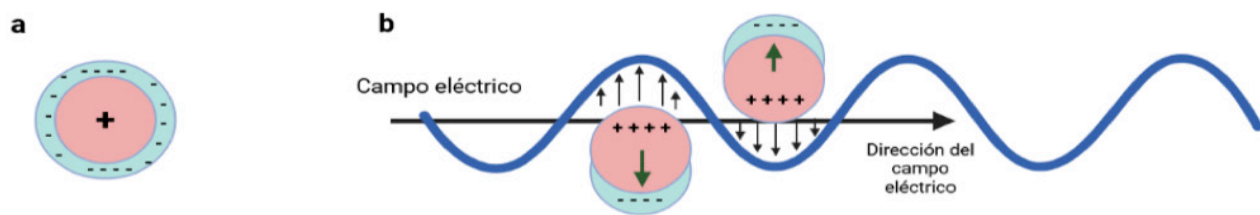


Figura 1. Representación de una nanopartícula metálica: a) Sin campo eléctrico y visualizado con el modelo de nube de electrones, y b) Cuando interactúa con uno, la nube de electrones se mueve en dirección opuesta al campo y deja desprotegido al núcleo positivo.

RESONANCIA DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE

Se considera como plasmón superficial (PS) a las oscilaciones colectivas de los electrones que se encuentran en la superficie de un material metálico en un volumen pequeño y confinado. Esta oscilación de la nube de electrones en las nanopartículas metálicas es comparada con un plasma y describe las propiedades ópticas del nanomaterial; por tal motivo las NPM tienen plasmón superficial.

Si la NPM tiene un tamaño o alguna de sus dimensiones es menor que la longitud de onda de la luz incidente entonces se presenta el PS. Esto ocurre debido a que el campo eléctrico de la radiación electromagnética induce un dipolo eléctrico en el material, desplazando una porción de los electrones deslocalizados en una dirección contraria a la onda. (Figura 2) (Larkin, 2018 & Maier, 2007).

¹ No existe traducción al español, hace referencia a materiales con tamaños mayores a micras. En algunos textos se expresa como “material en bulto”, pero no es una traducción correcta.

Para llevar a cabo el estudio de dichas propiedades ópticas proporcionadas por el plasmón de superficie, es necesario tomar en cuenta lo siguiente:

Primero: Cada material tiene una frecuencia característica de oscilación llamada *frecuencia del plasmón* (Oliveira *et al.*, 2019), ésta depende del factor de amortiguamiento, debido al movimiento, colisiones y pérdida de energía de los electrones.

Segundo: Debido a que el estudio de los materiales se basa fuertemente en la constante dieléctrica y el índice de refracción del material, es necesario comprender su papel (Ru & Etchegoin, 2008). Esta constante está relacionada con la polarizabilidad del material, es decir, con la capacidad de formar dipolos; por otro lado, el índice de refracción indica la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y el medio, es decir, la modificación que sufre la luz al pasar de un medio a otro (Blakemore, 1985; Maier, 2007 & Nickelson, 2018).

Los factores mencionados describirán el comportamiento y resonancia del plasmón de superficie.

La resonancia del plasmón de superficie (RPS) se lleva a cabo cuando la radiación electromagnética interactúa con la nanoestructura. Este fenómeno produce el movimiento colectivo de los electrones, que ocurre en sentido opuesto al campo eléctrico oscilante, generando un dipolo eléctrico (Figura 2). Debido a la oscilación de la onda, se produce la resonancia (Larkin, 2018 & Maier, 2007).

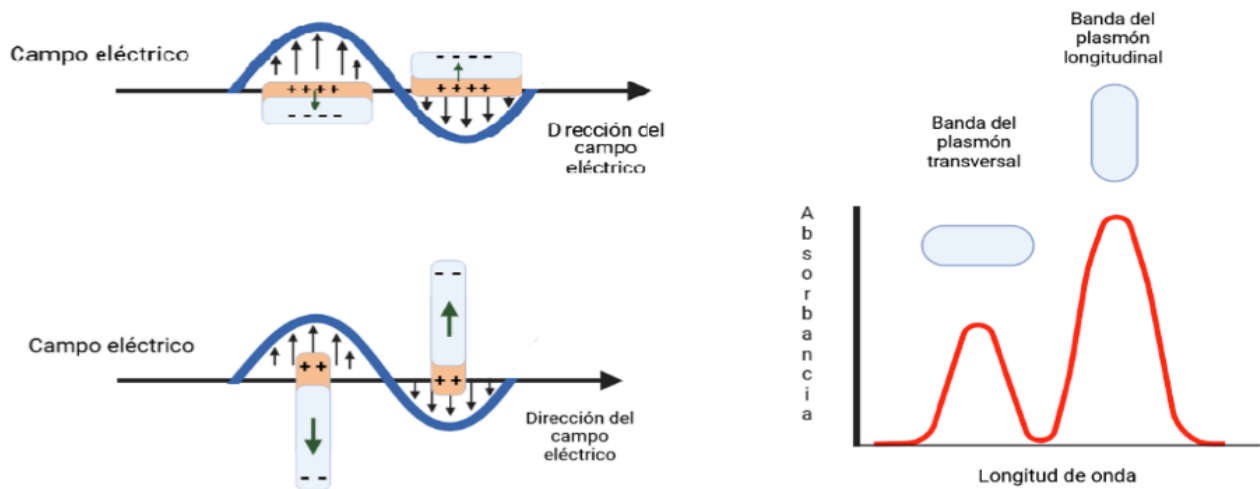


Figura 2. La resonancia del plasmón de superficie para nanorodillos, presentará dos bandas, una para el desplazamiento transversal y el otro para el longitudinal.

Los principales factores que intervienen en la resonancia del plasmón de superficie son el ambiente químico, la morfología y el tamaño, los cuales se verán reflejados en bandas de absorción visualizadas por espectroscopía ultravioleta visible (Young *et al.*, 2007).

El ambiente químico es lo que rodea a la nanopartícula, como iones o moléculas que son característicos del solvente o medio y tiene una constante dieléctrica, al igual que la nanopartícula. Ambas se encuentran relacionadas con la frecuencia del plasmón, por ello, cuando se cambia el medio, se producirán modificaciones en la resonancia (Djorović *et al.*, 2020).

Se han realizado estudios de nanopartículas de oro esféricas y cúbicas en aire, agua y aceite, en el espectro obtenido, se observó un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda en ambas morfologías, resultando la menor longitud de onda para el aire y la mayor para el aceite (Jeon *et al.*, 2019).

Cuando el tamaño de las nanopartículas metálicas disminuye, la relación de área superficial–volumen es más notoria, por lo tanto, se tiene una mayor cantidad de átomos superficiales, también se tienen más electrones libres. De forma teórica (Shafiq *et al.*, 2018) se ha reportado para nanopartículas esféricas de 20 nm de diámetro una banda en 521nm; para 100 nm de diámetro en 543 nm. Por tanto, conforme aumenta el tamaño, existe un desplazamiento a mayores longitudes de onda. De forma experimental, se observa una banda en 520 nm para nanopartículas de oro esféricas que presentan un color rojizo (Kumar *et al.*, 2011), para nanopartículas de oro esféricas de 30 nm color rojo oscuro y para 90 nm un tono rosa (Njoki *et al.*, 2007).

La morfología de las nanopartículas se encuentra relacionada con el arreglo de los átomos en su superficie, siendo variable en las nanopartículas esféricas, cúbicas o triangulares. Por consiguiente, la cantidad de átomos en los vértices y las aristas es diferente y modifica la porción de electrones superficiales, produciendo diferentes tipos de resonancias (Le Ru & Etchegoin, 2009). En las nanopartículas esféricas, debido a su simetría, la onda electromagnética incidente es indiferente y se observa únicamente una banda en el espectro UV-Vis. Las nanobarras presentan una sección longitudinal y otra transversal (González & Noguez, 2007 & Noguez, 2007), por esta razón se observarán dos bandas (Figura 2). Para un material específico, la resonancia transversal presenta una banda a valor determinado. Sin embargo, para la resonancia longitudinal, la posición de la banda dependerá de la relación longitud–diámetro. Por ejemplo, para nanorodillos de oro se observa, para la oscilación transversal, una banda alrededor de 528 nm y, para la oscilación longitudinal, una cerca de los 650 nm (relación de 2:4) y una en 1000 nm (relación de 6:6) (Huang & El-Sayed, 2010).

Por otro lado, se han realizado estudios teóricos para analizar la resonancia del plasmón de superficie y la relación con la morfología (González & Noguez, 2007 & Noguez, 2007); en estos trabajos, se presentó la resonancia para nanopartículas de plata, con morfologías esféricas, pentagonales y tipo estrella. En las nanopartículas esféricas se observa una banda en 400 nm. En nanoestructuras tipo pentágono se presentan dos bandas, la más intensa cerca de 500 nm y la otra en 400 nm. Para morfologías parecidas a estrellas, se presenta una banda intensa y ancha cerca de los 750 nm, dos menos intensas cerca de 600 nm, 550 nm y dos más, menores a 400 nm.

La gran cantidad de electrones desacoplados en nanopartículas que presentan vértices y picos son de gran interés por su resonancia del plasmón de superficie, este fenómeno genera campos eléctricos y magnéticos en cada nanopartícula. Debido a la existencia de varias nanopartículas, el campo eléctrico total será dado por la suma del campo incidente y de cada nanopartícula (Edmiston & Shkel, 2007).

La intensidad del campo eléctrico total aumenta enormemente a una distancia de separación crítica (Etchegoin & Le Ru, 2008), dando origen a los *hot spots*² (Figura 3), que son áreas con una gran cantidad de energía.

Debido a una contribución física, pueden ser empleados diversos métodos para obtener los *hot spots*, entre ellos se encuentran la litografía, el autoensamblaje y la evaporación o formación del anillo de café.

² Se utiliza el término en el idioma inglés debido a la posible confusión generada por la traducción al español.

En un tipo de litografía se realiza el siguiente procedimiento: **a)** Se colocan gotas de un solvente sobre una película; **b)** Se recubren con una capa de oro; **c)** Se procede a la evaporación del solvente con el recubrimiento en la superficie de la esfera y finalmente; **d)** En la película se deja un patrón con gran cantidad de puntas, donde se puede colocar el analito a estudiar (Gonçalves *et al.*, 2012). Por otro lado, también utilizando litografía, se han sintetizado estructuras con surcos, colocando entre ellos nanopartículas de plata, obteniendo un mejoramiento de eficiencia de 10^7 en la superficie del patrón (Colniță *et al.*, 2022).

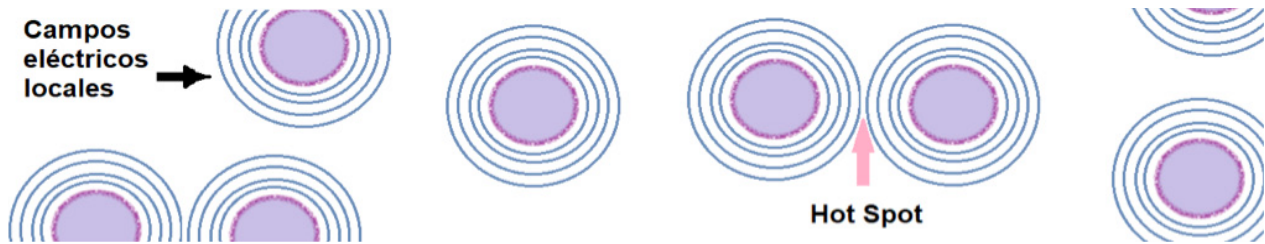


Figura 3. Debido al movimiento de los electrones en las nanopartículas metálicas, se genera un campo local que interactúa con las otras nanopartículas, cuando la distancia de separación entre dos nanopartículas es de pocos nanómetros se generan los hot spots.

El método de autoensamblaje inicia cuando a una solución coloidal acuosa con nanopartículas se le coloca un polímero gota a gota, formando una película delgada en la superficie. Posteriormente, se añade un solvente distinto al que contienen las nanopartículas, permitiendo el desplazamiento de éstas a la superficie donde se encuentra el polímero. Finalmente, se forma un sustrato que será utilizado para analizar la molécula de interés (Reincke *et al.*, 2004).

Por último, en el método de evaporación de los solventes, se coloca una gota de solución coloidal de nanopartículas sobre una superficie o película delgada. Aprovechando la evaporación del solvente, se forma un patrón como el que deja una taza de café en una superficie, de ahí el nombre del método (Tang *et al.*, 2014).

Los *hot spots* producidos por los diferentes métodos son aplicados para mejorar o aumentar la dispersión Raman.

DISPERSIÓN RAMAN Y EFECTO SERS

Cuando la radiación interactúa con la materia, se producen dos tipos de dispersiones: Raman y Rayleigh. La Rayleigh es un proceso elástico o sin intercambio de energía; por el contrario, la primera es un proceso de tipo inelástico, es decir, de intercambio de energía entre la fuente y la molécula de estudio. El fenómeno se lleva a cabo por transiciones (de menor energía a las electrónicas), donde los niveles de mayor energía a la basal, se llaman niveles virtuales.

La dispersión Raman se divide en: 1) Stokes, por medio de la cual la molécula cede energía, este fenómeno se lleva a cabo partiendo de un estado energético basal v_0 a uno virtual, y el retorno es a un estado v_1 de mayor energía a v_0 (Ferraro *et al.*, 2003,); 2) Anti-Stokes, donde la molécula absorbe energía, el proceso parte de un estado v_1 al virtual con mayor energía y el regreso es a v_0 , un nivel energético menor al estado original (Ferraro *et al.*, 2003).

Con la dispersión Raman se obtiene la huella dactilar de la molécula analizada, identificando la estructura e información química del analito (Hussain & Kecili, 2019). Para obtener la información se requiere que la molécula analizada sea activa a Raman, es decir, que posea momento dipolar o sea polarizada cuando la luz monocromática –misma energía– interactúe con ella (Wiederrecht, 2010).

Debido a la baja intensidad de la señal Raman, que es una en un millón en relación con la Rayleigh, es necesario mejorarla (Maier, 2007).

El efecto SERS es el aumento o mejoramiento de la dispersión Raman, producido por los *hot spots* y puede obtenerse por: 1) Contribuciones físicas, utilizando los métodos de litografía, autoensamblaje o evaporación de solvente, mencionadas previamente; 2) Mejoramiento por métodos químicos, que involucran moléculas específicas con determinadas características.

Es importante mencionar que el efecto SERS obtenido por métodos físicos, ha mostrado mayor eficiencia y por ende ha sido estudiado con mayor detalle. La importancia del efecto SERS se debe al factor de mejoramiento, es decir, cuánto aumenta o se amplifica la señal Raman en una molécula analizada.

El factor de mejoramiento se encuentra relacionado con: a) El número de moléculas expuestas al haz incidente, es decir, la concentración de la muestra (Zhang *et al.*, 2016); b) El sustrato sobre el que se soportan las nanopartículas (Young *et al.*, 2007) y c) El radio de la nanopartícula y la distancia de separación entre ésta y la molécula (Thakur *et al.*, 2015).

El factor de mejoramiento promedio se encuentra entre 1×10^6 a 1×10^9 en relación con la dispersión Raman (Willets & Mayer, 2013); sin embargo, se han encontrado valores mayores a 1×10^{10} para prismas triangulares y hexagonales (Smith, 2019).

Se han realizado diversas investigaciones con Rodamina G6 como analito, evaluando la sensibilidad del sustrato SERS, obteniendo un factor de mejoramiento mayor de 0.8×10^4 . El proceso se realizó con el método de ensamble con nanotubos de plata utilizando vidrio como sustrato (Chen *et al.*, 2022). De igual forma, se han sintetizado nanoestrellas de oro que posteriormente fueron colocadas sobre un sustrato, detectándose trazas de rodamina 6G (Qi *et al.*, 2022) y contaminantes tóxicos como el azul de metileno y la bilirrubina (Zhou *et al.*, 2022).

De igual forma, cuando la cantidad de analito tiene muy bajas concentraciones, no es detectable, este límite de detección puede aumentar por medio del efecto SERS. Por ejemplo, para la detección de ciprofloxacino sensado en leche, se obtuvo un límite de detección de 7.5×10^{-8} Molar, esto se realizó por medio de nanopartículas de oro con morfologías hexagonales, triangulares e irregulares, utilizando láseres con diferente energía (Zhang *et al.*, 2022).

CONCLUSIONES

Las nanopartículas metálicas presentan propiedades ópticas debido a la nube de electrones que poseen y cuando interactúan con campos eléctricos (CE) externos son capaces de formar CE locales en cada nanopartícula dando origen a la resonancia del plasmón de superficie.

Las diferentes morfologías en las nanopartículas producirán bandas de absorción específicas para cada una de éstas. Para las esferas se observa únicamente una señal, sin embargo, para otras morfologías, aparecen más bandas y con desplazamiento hacia mayores longitudes de onda.

Las NPM que tienen picos o puntas son las ideales para utilizar en SERS, ya que tienen una cantidad mayor de electrones deslocalizados lo que aumenta el campo eléctrico total.

La espectroscopía Raman es importante debido a que se pueden analizar muestras húmedas y se obtiene una huella dactilar de la molécula analizada. Debido a la necesidad de aumentar la señal para detectar menor cantidad de contaminantes, el aumento en la intensidad obtenida tiene aplicaciones en diversas áreas, en el presente trabajo se mencionaron para la detección de contaminantes, presentando factores de mejoramiento de 1×10^6 a 1×10^{10} , lo que permite analizar moléculas en menor concentración.

AGRADECIMIENTOS

Reyes-Cruz agradece al CONAHCyT por la beca 825142 otorgada para el Doctorado en Ciencias Ambientales (SNP: 003632); Argueta-Figueroa agradece al Programa de Investigadoras e Investigadores por México del CONAHCyT; y todos(as) los(as) autores(as) agradecen a la División de Estudios de Posgrado e Investigación y al Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Toluca.

REFERENCIAS

1. Blakemore, J. S. (1985). ELECTRONS IN METALS. In J. S. Blakemore (Ed.), *Solid State Physics* (2 ed., pp. 149-292). Cambridge University Press. Recuperado de: <https://www.cambridge.org/core/books/solid-state-physics/electrons-in-metals/440735AB43C54CCE5C99D59806A0B0EE> DOI:10.1017/CB09781139167871.005
2. Chen, S., Li, Q., Tian, D., Ke, P., Yang, X., Wu, Q., Chen, J., Hu, C. & Ji, H. (2022, 2022/05/15/). Assembly of long silver nanowires into highly aligned structure to achieve uniform "Hot Spots" for Surface-enhanced Raman scattering detection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 273, 121030. DOI: 10.1016/j.saa.2022.121030
3. Colniță, A., Marconi, D., Dina, N. E., Brezeștean, I., Bogdan, D. & Turcu, I. (2022, 2022/08/05/). 3D silver metallized nanotrenches fabricated by nanoimprint lithography as flexible SERS detection platform. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 276, 121232. DOI: 10.1016/j.saa.2022.121232

4. Djorović, A., Oldenburg, S. J., Grand, J. & Le Ru, E. C. (2020, 2020/12/22). Extinction-to-Absorption Ratio for Sensitive Determination of the Size and Dielectric Function of Gold Nanoparticles. *ACS Nano*, 14(12), 17597-17605. DOI: 10.1021/acsnano.0c08431
5. Edmiston, J. & Shkel, Y. (2007, 06/01). Piezoresistance in liquid suspensions: Graphite in silicone elastomer. *Philosophical Magazine*, 87, 2461-2481. DOI: 10.1080/14786430701206666
6. Etchegoin, P., & Le Ru, E. (2008, 11/01). A perspective on single molecule SERS: Current status and future challenges. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 6079-6089. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 10, 6079-6089. DOI: 10.1039/b809196j
7. Ferraro, J. R., Nakamoto, K. & Brown, C. W. (2003). Chapter 1 - Basic Theory. In J. R. Ferraro, K. Nakamoto & C. W. Brown (Eds.), *Introductory Raman Spectroscopy* (2 ed., pp. 1-94). Academic Press. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122541056500044> DOI:10.1016/B978-012254105-6/50004-4
8. Gonçalves, M. R., Enderle, F. & Marti, O. (2012, 2012/05/08). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Dye and Thiol Molecules Adsorbed on Triangular Silver Nanostructures: A Study of Near-Field Enhancement, Localization of Hot-Spots, and Passivation of Adsorbed Carbonaceous Species. *Journal of Nanotechnology*, 2012, 173273. DOI: 10.1155/2012/173273
9. González, A. & Noguez, C. (2007, 10/01). Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 4, 231. DOI: 10.1166/jctn.2007.2309
10. Huang, X. & El-Sayed, M. A. (2010, 2010/01/01/). Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of Advanced Research*, 1(1), 13-28. DOI: 10.1016/j.jare.2010.02.002
11. Hussain, C. M. & Keçili, R. (2020). Chapter 2 - Historical backgrounds of environmental analysis. In C. M. Hussain & R. Keçili (Eds.), *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants* (pp. 37-57). Elsevier. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128169346000023> DOI:10.1016/B978-0-12-816934-6.00002-3
12. Jeon, H. B., Tsalu, P. V. & Ha, J. W. (2019, 2019/09/20). Shape Effect on the Refractive Index Sensitivity at Localized Surface Plasmon Resonance Inflection Points of Single Gold Nanocubes with Vertices. *Scientific Reports*, 9(1), 13635. DOI: 10.1038/s41598-019-50032-3
13. Kumar, A., Mazinder Boruah, B. & Liang, X.-J. (2011, 2011/10/26). Gold Nanoparticles: Promising Nanomaterials for the Diagnosis of Cancer and HIV/AIDS. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 202187. DOI: 10.1155/2011/202187
14. Larkin, P. J. (2018). Chapter 2 - Basic Principles. In P. J. Larkin (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy (Second Edition)* (pp. 7-28). Elsevier. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128041628000021> DOI:10.1016/B978-0-12-804162-8.00002-1

15. Le Ru, E. C. & Etchegoin, P. G. (2009a). Chapter 1 - A quick overview of surface-enhanced Raman spectroscopy. In E. C. Le Ru & P. G. Etchegoin (Eds.), *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (pp. 1-27). Elsevier. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444527790000076> DOI:10.1016/B978-0-444-52779-0.00007-6
16. Le Ru, E. C. & Etchegoin, P. G. (2009b). Chapter 3 - Introduction to plasmons and plasmonics. In E. C. Le Ru & P. G. Etchegoin (Eds.), *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (pp. 121-183). Elsevier. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044452779000009X> DOI:10.1016/B978-0-444-52779-0.00009-X
17. Maier, S. A. (2007a). Electromagnetics of Metals. In S. A. Maier (Ed.), *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (pp. 5-19). Springer US. Recuperado de https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1_1 DOI:10.1007/0-387-37825-1_1
18. Maier, S. A. (2007b). Plasmon Waveguides. In S. A. Maier (Ed.), *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (pp. 109-139). Springer US. DOI:10.1007/0-387-37825-1_7
19. Nickelson, L. (2019). Plasmonics. In L. Nickelson (Ed.), *Electromagnetic Theory and Plasmonics for Engineers* (pp. 611-695). Springer Singapore. Recuperado de https://doi.org/10.1007/978-981-13-2352-2_9 DOI:10.1007/978-981-13-2352-2_9
20. Njoki, P. N., Lim, I. I. S., Mott, D., Park, H.-Y., Khan, B., Mishra, S., Sujakumar, R., Luo, J. & Zhong, C.-J. (2007, 2007/10/01). Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14664-14669. DOI: 10.1021/jp074902z
21. Noguez, C. (2007, 2007/03/01). Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10), 3806-3819. DOI: 10.1021/jp066539m
22. Oliveira, L. C., Lima, A. M. N., Thirstrup, C. & Neff, H. F. (2015). Introduction and Background Information. In L. C. Oliveira, A. M. N. Lima, C. Thirstrup & H. F. Neff (Eds.), *Surface Plasmon Resonance Sensors: A Materials Guide to Design and Optimization* (pp. 1-9). Springer International Publishing. Recuperado de https://doi.org/10.1007/978-3-319-14926-4_1 DOI:10.1007/978-3-319-14926-4_1
23. Qi, X., Wang, X., Dong, Y., Xie, J., Gui, X., Bai, J., Duan, J., Liu, J. & Yao, H. (2022, 2022/05/05/). Fast synthesis of gold nanostar SERS substrates based on ion-track etched membrane by one-step redox reaction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 272, 120955. DOI: 10.1016/j.saa.2022.120955
24. Reincke, F., Hickey, S. G., Kegel, W. K. & Vanmaekelbergh, D. (2004, 2004/01/16). Spontaneous Assembly of a Monolayer of Charged Gold Nanocrystals at the Water/Oil Interface. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(4), 458-462. DOI: 10.1002/anie.200352339
25. Schubert, U. & Hüsing, N. (2012). *Synthesis of Inorganic Materials* (3 ed.) Weinheim: Wiley-VCH.
26. Sernelius, B. E. (2001). Model dielectric functions. In *Surface Modes in Physics* (pp. 31-77). Recuperado de <https://doi.org/10.1002/3527603166.ch2> DOI:10.1002/3527603166.ch2

27. Shafiq, A. R., Abdul Aziz, A. & Mehrdel, B. (2018, 2018/08/01). Nanoparticle Optical Properties: Size Dependence of a Single Gold Spherical Nanoparticle. *Journal of Physics: Conference Series*, 1083(1), 012040. DOI: 10.1088/1742-6596/1083/1/012040
28. Smith, E. D., G. (2019a). Resonance Raman Scattering. In *Modern Raman Spectroscopy* (pp. 101-117). Recuperado de <https://doi.org/10.1002/9781119440598.ch4> DOI:10.1002/9781119440598.ch4
29. Smith, E. D., G. (2019b). Surface Enhanced Raman Scattering and Surface Enhanced Resonance Raman Scattering. In *Modern Raman Spectroscopy* (pp. 119-149). Recuperado de <https://doi.org/10.1002/9781119440598.ch5> DOI:10.1002/9781119440598.ch5
30. Tang, Y., he, W., Wang, S., Tao, Z. & Cheng, L. (2014, 02/27). The superiority of silver nanoellipsoids synthesized via a new approach in suppressing the coffee-ring effect during drying and film formation processes. *Nanotechnology*, 25, 125602. DOI: 10.1088/0957-4484/25/12/125602
31. Thakur, V., Siddhanta, S., Narayana, C. & Shivaprasad, S. (2015, 12/14). Size and distribution control of surface plasmon enhanced photoluminescence and SERS signal in Ag-GaN hybrid systems. *RSC Adv.*, 5. DOI: 10.1039/C5RA24906F
32. Wiederrecht, G. (2010). *Handbook of Nanoscale Optics and Electronics*. Amsterdam: Elsevier Science.
33. Willets, K. & Mayer, K. (2013). 15 - Surface enhanced Raman scattering (SERS) characterization of metal-organic interactions. In O. Ostroverkhova (Ed.), *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto) electronic Devices* (pp. 421-441). Woodhead Publishing. DOI:10.1533/9780857098764.2.421
34. Young, M. A., Dieringer, J. A. & Van Duyne, R. P. (2007). Chapter 1 - Plasmonic materials for surface-enhanced and tip-enhanced Raman spectroscopy. In S. Kawata & V. M. Shalaev (Eds.), *Tip Enhancement* (pp. 1-39). Elsevier. DOI:10.1016/B978-044452058-6/50002-5
35. Zhang, A., Feng, J., Yan, J., Hu, M., Zhang, L. & Zeng, H. (2022, 2022/05/01/). Laser reshaping of gold nanoparticles for highly sensitive SERS detection of ciprofloxacin. *Applied Surface Science*, 583, 152543. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.152543
36. Zhang, L., Guan, C., Wang, Y. & Liao, J. (2016). Highly effective and uniform SERS substrates fabricated by etching multi-layered gold nanoparticle arrays [10.1039/C6NR00502K]. *Nanoscale*, 8(11), 5928-5937. DOI: 10.1039/C6NR00502K
37. Zhou, T., Huang, J., Zhao, W., Guo, R., Cui, S., Li, Y., Zhang, X., Liu, Y. & Zhang, Q. (2022). Multifunctional Plasmon-Tunable Au Nanostars and Their Applications in Highly Efficient Photothermal Inactivation and Ultra-Sensitive SERS Detection. *Nanomaterials*, 12(23). DOI:10.3390/nano12234232.