REVISTAS CIENTÍFICAS INDEXADAS
BISTUA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS - UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
fcb Facultad de Ciencias Básicas Universidad de Pamplona

***BISTUA**, Vol.24 (1) (2026). Pamplona-Colombia.*
https://doi.org/10.24054/bistua.v24i1.4656

Fabrication and performance of SERS substrates based on spherical microcavities through large-scale replication by nanoimprinting

Fabricación y desempeño de sustratos SERS basados en microcavidades esféricas mediante replicación a gran escala por nanoimpresión

Luís Alfonso Guerra Hernández[1], **Claudia Patricia Tavera Ruiz**[2], **Jorge Enrique Rueda-Parada**[3]

[1] *Grupo de Investigación Óptica Moderna, Universidad de Pamplona-Colombia; mail: luisguerra@unipamplona.edu.co*
[2] *Grupo SIMPRA, Universidad de Pamplona-Colombia; mail: claudia.tavera@unipamplona.edu.co*
[3] *Grupo de Investigación Óptica Moderna, Universidad de Pamplona-Colombia; mail: jruedap2003@unipamplona.edu.co*

Corresponding author: *luisguerra@unipamplona.edu.co*

Periodo de Publicación: *Enero-Junio, 2026*

Resumen

En este trabajo se presenta una ruta de fabricación escalable y de bajo costo para sustratos SERS basada en la replicación por litografía de nanoimpresión de microcavidades esféricas originalmente obtenidas por electrodeposición. La fidelidad geométrica de la replicación se evaluó mediante imágenes SEM, que evidencian la reproducción de la morfología de las microcavidades originales. La respuesta óptica se analizó por reflectividad, identificando las resonancias plasmónicas tanto en los sustratos originales como en las réplicas. El desempeño SERS se verificó con ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA), observándose señales intensas en las réplicas, disminuidas en un $\sim 30\ \%$ respecto de los sustratos originales. En conjunto, los resultados demuestran que la nanoimpresión permite obtener microcavidades replicadas con morfología conservada, resonancias plasmónicas medibles y respuesta SERS, lo que respalda su uso como una estrategia reproducible, económica y viable para la fabricación de sustratos activos para la detección molecular.

Palabras clave: SERS, espectroscopía Raman, plasmónica, microcavidades, litografía por nanoimpresión.

Abstract:

In this work, we present a scalable and low-cost fabrication route for SERS substrates based on the nanoimprint lithography replication of spherical microcavities originally obtained by electrodeposition. The geometric fidelity of the replication was evaluated by SEM imaging, which revealed the reproduction of the morphology of the original microcavities. The optical response was analysed by reflectivity measurements, identifying the plasmonic resonances in both the original substrates and the replicas. The SERS performance was verified using 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA), with intense signals observed in the replicas, reduced by $\sim 30\ \%$ relative to the original substrates. Overall, the results demonstrate that nanoimprint lithography enables the fabrication of replicated microcavities with preserved morphology, measurable plasmonic resonances, and SERS response, supporting its use as a reproducible, economical, and viable strategy for producing active substrates for molecular detection.

Keywords: SERS, Raman spectroscopy, plasmonics, microcavities, nanoimprint lithography.

1 Introducción

Las propiedades ópticas de sistemas metálicos nanoestructurados han sido objeto de una intensa investigación en las últimas décadas, debido a la gran variedad de aplicaciones tecnológicas que se utilizan en campos de la electrónica, detección molecular, tecnologías de visualización, entre otras [1]. Estas nanoestructuras metálicas poseen propiedades ópticas únicas como dispersión y absorción fuertemente mejoradas, así como el confinamiento espacial y la amplificación del campo eléctrico en regiones muy localizadas del espacio [2]. La interacción de la luz visible con estos sistemas hace que la alta densidad de electrones libres de conducción en la nanoestructura pueda sostener una oscilación colectiva de estos electrones, conocida en la literatura como plasmones de superficie [3]. Este campo de estudio es conocido como plasmónica y actualmente se considera un área del conocimiento en continuo desarrollo con una gran proyección en la última década, debido a sus importantes y prometedoras aplicaciones en dispositivos ópticos miniaturizados. [4, 5] Por otro lado, la espectroscopía Raman permite obtener información molecular altamente específica de un componente o analito [6, 7]; sin embargo, la baja sección eficaz Raman ha limitado el uso de esta técnica para aplicaciones analíticas y fuera del laboratorio [8]. Este in-

 © *Author; License Universidad de Pamplona*

conveniente puede ser solucionado cuando las moléculas están adsorbidas sobre la superficie de una nanoestructura metálica capaz de producir un fuerte valor del campo eléctrico en las proximidades de la superficie del metal. Esta técnica es conocida en la literatura como espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS) [9, 10] y es reconocida en la actualidad como un método de detección extremadamente sensible, con altos niveles de especificidad molecular y altas intensidades de señal [11–15]. Uno de estos sistemas SERS está basado en microcavidades esféricas ordenadas, desarrollado originalmente por el grupo del Dr. Bartlett [16–18]. Estas microcavidades presentan varios aspectos que son potencialmente importantes para aplicaciones en SERS, entre ellos: i) la posibilidad de tener geometrías bien definidas y espacialmente ordenadas y ii) una nanoestructuración controlada, con la posibilidad de cambiar la forma y el metal a través de parámetros que se utilizan en la fabricación [19, 20]. En este contexto, la litografía por nanoimpresión constituye una ruta atractiva para replicar microcavidades esféricas a bajo costo [21–28]. En este trabajo se propone una estrategia simple para replicar las microcavidades de baja altura a partir de sustratos originales fabricados por electrodeposición. La conservación morfológica, la respuesta plasmónica y el desempeño SERS de las réplicas se evaluaron mediante microscopía SEM, medidas de reflectividad óptica y espectroscopía Raman. Con ello se busca demostrar la viabilidad de esta técnica para la fabricación escalable de sustratos activos para aplicaciones en SERS [29, 30].

2 Materiales y Métodos

2.1 Técnicas de Caracterización

La caracterización de las muestras es esencial para establecer la relación entre morfología, respuesta plasmónica y desempeño SERS. En este trabajo, la caracterización morfológica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un microscopio SEM-FEG FEI Nova NanoSEM 230, adecuado para el análisis de nanoestructuras metálicas con alta resolución espacial. El equipo está dotado de una fuente de emisión de campo (FEG), que permite obtener imágenes de alta calidad en la nanoescala, así como de detectores de electrones secundarios y retrodispersados. Adicionalmente, cuenta con un detector *SE in-lens* o *through-the-lens* (TLD-SE), con resolución de hasta 1 nm a 15 kV y 1.6 nm a 1 kV, lo que permitió analizar con precisión la morfología superficial, el ordenamiento y la fidelidad geométrica de las microcavidades replicadas. Para las medidas de reflectividad óptica se empleó un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable totalmente automatizado Woollam wVASE32 con sondas de enfoque, que presenta un spot circular de 100 μm sobre la muestra y una apertura numérica de $\sim$0.02. Las mediciones SERS se realizaron utilizando un espectrómetro Raman de triple etapa (Horiba Jobin-Yvon T64000) operando en modo sustractivo, y equipado con un dispositivo de carga acoplada (CCD) enfriado con nitrógeno líquido. La excitación se llevó a cabo a una longitud de onda fija de 676 nm y una potencia de $\sim$15 mW, mediante un láser de Ar/Kr enfocado en un punto de $\sim$50 μm. La posición sobre la muestra fue controlada manualmente, y las señales Raman se recolectaron en configuración de retrodispersión, usando una lente colectora con una distancia focal de 10 cm y tiempos de adquisición de 10 s.

2.2 Fabricación de Microcavidades

Los sistemas de microcavidades están basados en la electrodeposición de un metal en una matriz ordenada de microesferas de poliestireno [16]. El proceso de fabricación inicia con el autoensamblado, por evaporación controlada del solvente, de una monocapa ordenada de microesferas de poliestireno monodispersas [31, 32] sobre un sustrato de vidrio recubierto con un film de Au de 100 nm (Platypus Technologies) [33]. El proceso de autoensamblado de microesferas de poliestireno se realizó bajo condiciones controladas de humedad y temperatura para que las fuerzas involucradas sean lo más parecidas posibles a lo largo de la evolución del proceso y no se produzca la deposición de esferas más allá de una monocapa. En la Figura 1a se esquematiza la modificación del sustrato de Au mediante una monocapa autoensamblada de cisteamina, formada espontáneamente al sumergir el sustrato en una solución etanólica 10 mM de esta molécula. El tiolato resultante se une fuertemente al Au, mientras que el grupo amino terminal confiere a la superficie un carácter polar que favorece el mojado y promueve la interacción electrostática con las microesferas de poliestireno cargadas negativamente [34–36]. Posteriormente, el sustrato modificado se emplea para construir una celda simple con un espaciador de parafilm y un cubreobjetos (ver inset de la Figura 1b), en la que se depositan 10–20 μL de una dispersión acuosa de microesferas de poliestireno al 1 %. Finalmente, la muestra se mantiene inclinada un ángulo de $\sim 15^\circ$ durante 12 horas en una cámara de crecimiento con temperatura y humedad controladas, con el fin de favorecer el autoensamblado ordenado de las microesferas sobre la superficie de Au [19]. La Figura 1(b) esquematiza el proceso de evaporación controlada de solvente utilizado para el autoensamblado de las microesferas de poliestireno. Durante este proceso intervienen principalmente la gravedad, la repulsión entre esferas y la tensión superficial del menisco, cuya evolución controlada favorece la adhesión ordenada de las esferas sobre el sustrato de Au. Para evitar la formación de multicapa, el crecimiento se realizó bajo condiciones controladas de temperatura y humedad, en el rango de 20–25 °C y 30–40 %, respectivamente. A partir del autoensamblado de microesferas de poliestireno se fabricaron microcavidades esféricas mediante electrodeposición controlada de Au sobre los intersticios del arreglo. La altura de la cavidad se describió mediante el parámetro normalizado $h = d/D$, donde d es el espesor del film depositado y D el diámetro de la microesfera. El proceso se llevó a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo el sustrato enmascarado con microesferas, una lámina de Pt como contraelectrodo y Ag/AgCl como referencia. El espesor y la calidad del depósito se controlaron mediante el potencial aplicado y el tiempo de electrólisis, monitoreando la corriente en función del tiempo. Las microcavidades estudiadas se fabricaron a un potencial de -900 mV, con una tasa de acumulación de carga de 2.5 mC/min, utilizando la solución comercial TG-25 RTU de Technic Inc. [37]. En la Figura 2 se muestra el proceso de electrodepósito metálico en ensambles de microesferas de poliestireno de 600 nm de diámetro. En (a), se muestra una curva de corriente vs. tiempo para la electrodeposición de la plantilla de microesferas. Del panel es posible identificar varios procesos a lo largo del electrodepósito: i) a partir de (1), el metal depositado adquiere la

forma de la máscara de microesferas de poliestireno, llenando los intersticios dejados por las esferas. ii) En (2), se identifica que se ha alcanzado la menor corriente correspondiente a la mitad del diámetro de las microesferas de poliestireno. iii) A partir de (2), el crecimiento del electrodepósito continúa por encima de D/2 hasta llegar a (3), donde se ha cubierto toda la plantilla del arreglo de microesferas. Tras el electrodepósito de Au, las microesferas de poliestireno se removieron en dos etapas. Primero, la muestra se sometió a sonicación secuencial en dimetilformamida, acetona, etanol y agua durante 2 min en cada solvente, con el fin de disolver las esferas sin afectar el metal. Segundo, se realizó un ciclado electroquímico en H_2SO_4 2 Molar para eliminar residuos moleculares adsorbidos sobre la superficie. En las Fig. 2(b)–(d) se muestran imágenes SEM de alta resolución correspondientes a microcavidades con $h \sim 0.1$, $h \sim 0.5$ y $h \sim 0.9$, respectivamente.

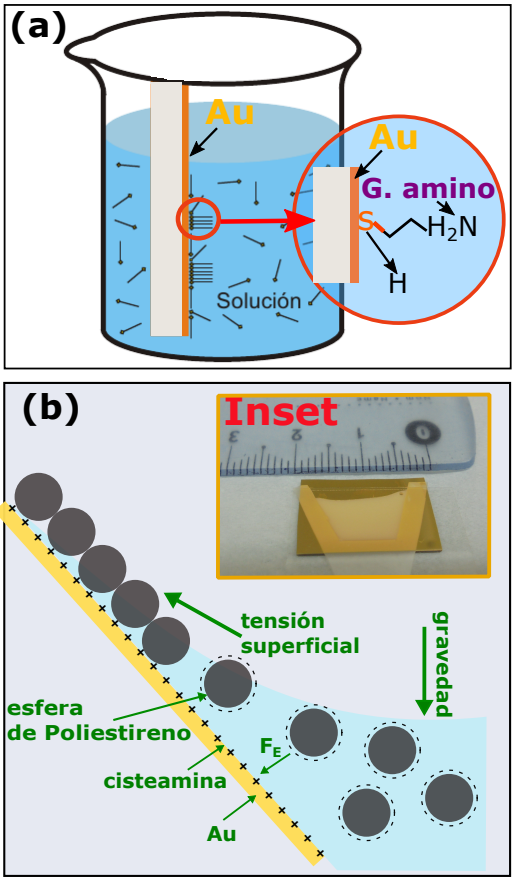


Figura 1: (a) Esquema de autoensamblado de cisteamina en superficie de Au, previo al autoensamblado de microesferas de poliestireno. (b) Esquema del autoensamblado de microesferas de poliestireno sobre una superficie plana de Au, por evaporación controlada de solvente.

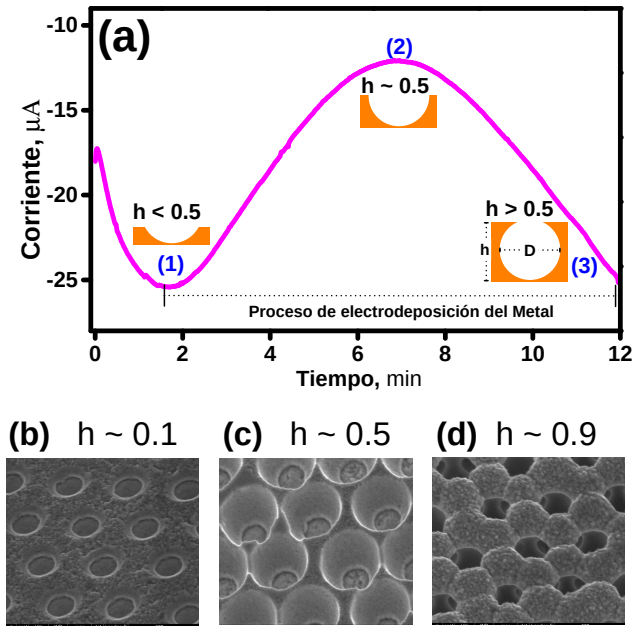


Figura 2: (a) Corriente vs. tiempo para un electrodepósito completo, en una máscara de microesferas de poliestireno de 600 nm de diámetro. En (b), (c) y (d) se muestran imágenes SEM de alta resolución para los valores de h indicados en el esquema. Las microcavidades fueron fabricadas en una plantilla de microesferas de poliestireno de 600 nm de diámetro y valores de h indicados en cada imagen. Las imágenes fueron adquiridas con un ángulo de inclinación de 45°.

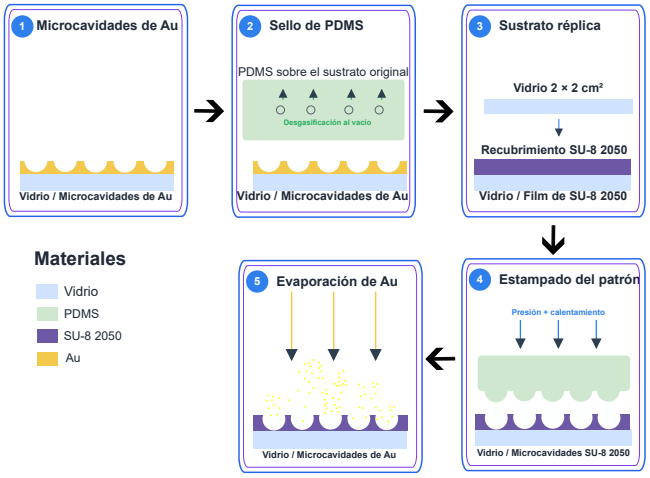


Figura 3: Esquema del proceso de fabricación de réplicas de microcavidades esféricas por litografía de nanoimpresión. (1) Sustrato original de microcavidades esféricas de Au obtenido por electrodeposición. (2) Fabricación del sello de PDMS. (3) Preparación del sustrato replicado sobre vidrio. (4) Estampado del patrón de cavidades mediante contacto del sello de PDMS con la película de SU-8. (5) Evaporación térmica de alto vacío de Au.

2.3 Replicación mediante litografía por nanoimpresión

La Figura 3 resume el procedimiento empleado para la fabricación de las réplicas de microcavidades esféricas por nanoimpresión. En una primera etapa, se parte de un sustrato original de microcavidades esféricas de Au obtenido por electrodeposición, el cual se utiliza como molde primario del proceso. Sobre este sustrato se prepara un sello blando de PDMS, mezclando base y endurecedor en proporción 10:1; posteriormente, la mezcla se somete a desgasificación al vacío durante 15 min para eliminar burbujas y se deja curar hasta alcanzar la reticulación completa, obteniéndose así un sello flexible con el relieve complementario de las cavidades originales. En una segunda etapa, se prepara el sustrato destinado a la réplica usando portaobjetos de vidrio de área típica 2×2 cm^2, los cuales se limpian mediante sonicación en acetona e isopropanol durante 5 min en cada solvente, seguida de enjuague con agua Milli-Q, secado con N_2, calentamiento en plancha por 5 min y tratamiento superficial con plasma de O_2 durante 60 s. Sobre este sustrato limpio se deposita una película de SU-8 2050 por

spin coating, utilizando una secuencia de 500 rpm por 10 s, 1000 rpm por 15 s y 3000 rpm por 60 s; posteriormente se realiza un recocido suave a 65 °C durante 1 min y a 95 °C durante 2–3 min, seguido de una exposición UV de 12 s, con lo cual se obtiene una película de espesor estimado de $\sim$ 30 μm. En la etapa de estampado, el sello de PDMS se pone en contacto con la película de SU-8 y se aplica presión a 65 °C durante 1 min, permitiendo la transferencia del patrón; a continuación, el sistema se deja enfriar durante 1 min y se procede al desmoldeo, obteniéndose la réplica de las microcavidades sobre el SU-8. Finalmente, las muestras replicadas se recubren con Au mediante evaporación térmica en alto vacío, hasta alcanzar espesores típicos de Au de $\sim$140 nm, obteniéndose así sustratos metálicos replicados aptos para su posterior caracterización óptica y evaluación SERS. Se fabricaron microcavidades esféricas utilizando plantillas de poliestireno con diámetros entre 500 y 800 nm. La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido permitió verificar la obtención de réplicas para todos los diámetros estudiados. Una descripción más detallada del proceso de evaporación térmica de alto vacío puede encontrarse en un trabajo previo [38]. En la Figura 4(a) se presenta una imagen AFM de la topografía superficial utilizada para estimar el espesor del film metálico depositado sobre las muestras replicadas por nanoimpresión. Para esta medición se preparó un sustrato de vidrio limpio sobre el cual se definió una línea enmascarada con esmalte comercial, de modo que, después de la deposición metálica por evaporación térmica, fuera posible generar un borde bien definido entre la zona recubierta y la zona libre de metal. Posteriormente, la máscara orgánica se removió mediante una secuencia de limpieza en acetona, isopropanol y etanol, con tiempos de 3 min en cada solvente, obteniéndose así un escalón topográfico entre el sustrato de vidrio y el film de Au. La imagen AFM muestra de manera clara la transición entre ambas regiones, evidenciando una superficie continua del recubrimiento y un borde de separación suficientemente abrupto para la cuantificación del espesor. En la Figura 4(b) se muestra el perfil topográfico extraído a lo largo de una línea perpendicular al borde del depósito, a partir del cual se determinó una diferencia de altura de aproximadamente 140 nm respecto al nivel base del vidrio.

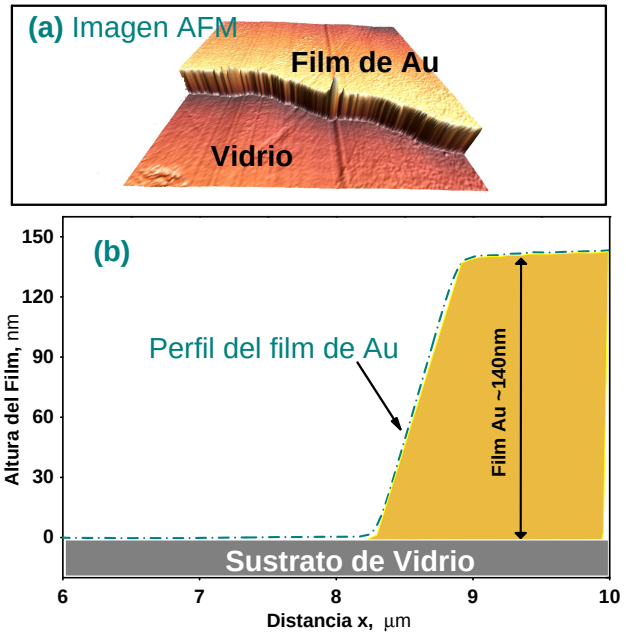


Figura 4: (a) Imagen AFM del film de Au depositado por evaporación térmica sobre vidrio. (b) Perfil topográfico que muestra el espesor del film de 140 nm respecto al sustrato de vidrio.

3 Resultados y Discusión

La Figura 5 presenta imágenes SEM representativas de microcavidades originales y replicadas por nanoimpresión. En ambos casos, la morfología esférica de las cavidades se conserva, aunque las réplicas muestran una ligera pérdida de calidad superficial. La respuesta plasmónica de estos sistemas se muestra en la Figura 6, donde los mínimos de reflectividad evidencian la presencia de resonancias plasmónicas tanto en las microcavidades originales como en las réplicas [39–42]. Para la muestra con $D = 800\ nm$, la réplica conserva los mínimos principales del sistema original, aunque con menor profundidad y mayor ensanchamiento. En $D = 700\ nm$, las diferencias son más marcadas, ya que la cavidad original presenta resonancias mejor definidas, mientras que en la réplica estas aparecen atenuadas y parcialmente desplazadas. La respuesta SERS de las microcavidades se evaluó empleando ácido 4-MBA como molécula sonda. Para ello, las muestras

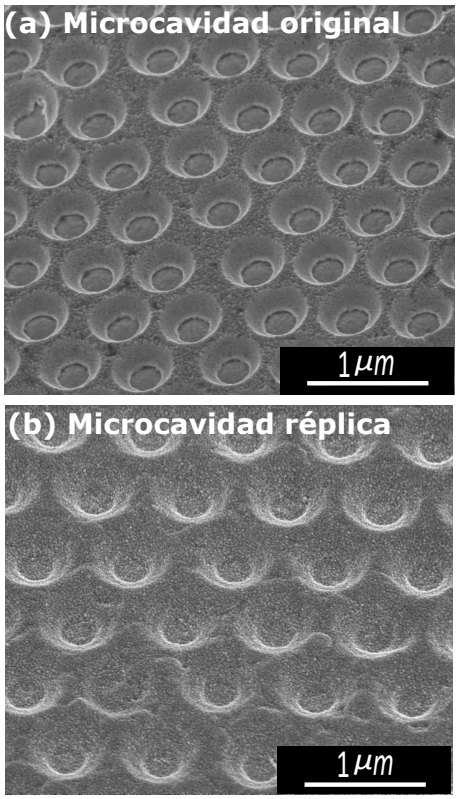


Figura 5: En (a), imagen SEM de alta resolución de un sustrato con cavidades originales formadas por microesferas de poliestireno de 600 nm de diámetro y una altura relativa $h \sim 0.45$. En (b), imagen SEM de alta resolución de un sustrato réplica con microcavidades de diámetro característico $D \sim 800$ nm y altura relativa $h \sim 0.40$. Ambas imágenes fueron adquiridas con un ángulo de inclinación de 45°.

se sumergieron en una solución etanólica 1 mM de 4-MBA durante 30 min, se enjuagaron con etanol y se secaron con N_2 gaseoso. Los resultados comparativos se muestran en la

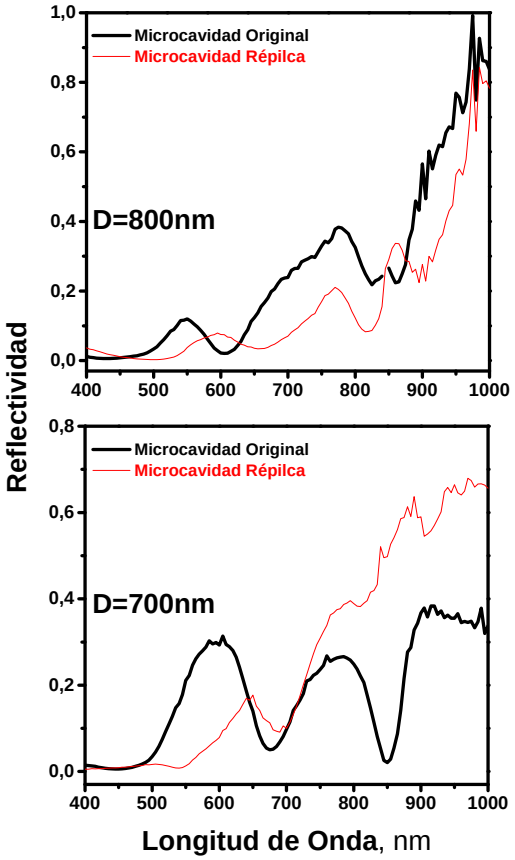


Figura 6: Medidas de reflectividad óptica para un sistema de microcavidades de 800 nm y 700 nm de diámetro. El experimento se realizó con un ángulo de incidencia θ=25 °, resolución espectral de 5 nm y polarización TM.

Figura 7, donde el análisis se centró en la banda Raman del 4-MBA situada en 1076 cm^{-1}. Se estudiaron cavidades con $D = 800\ nm$ (paneles a–b) y $D = 700\ nm$ (paneles c–d), en ambos casos con $h \sim 0.4$. En las réplicas se observa una disminución de la intensidad SERS respecto de las muestras originales, del orden de $\sim 20\%$ para $D = 800\ nm$ y $\sim 30\%$ para $D = 700\ nm$. Esta reducción podría estar relacionada con diferencias en la rugosidad nanométrica, la altura normalizada de las cavidades y la microestructura del Au evaporado y electrodepositado. A pesar de ello, las réplicas conservan señales SERS intensas y claramente medibles, lo que confirma que la nanoimpresión permite obtener sustratos funcionales para la detección molecular.

4 Conclusiones

El trabajo presentó una ruta de replicación por litografía de nanoimpresión simple, reproducible y de bajo costo para fabricar sustratos SERS basados en microcavidades esféricas a partir de una muestra original obtenida por electrodeposición, preservando la morfología de las microcavidades de baja altura estudiadas ($h \sim 0.4$). La caracterización por SEM confirmó la conservación del relieve y del ordenamiento a gran área; las mediciones de reflectividad corroboraron la presencia de resonancias plasmónicas en los sustratos originales y en las réplicas, con ligeros desplazamientos atribuibles a variaciones de rugosidad y curvatura de borde. La respuesta SERS con 4-MBA evidenció señales reproducibles en las réplicas, pese

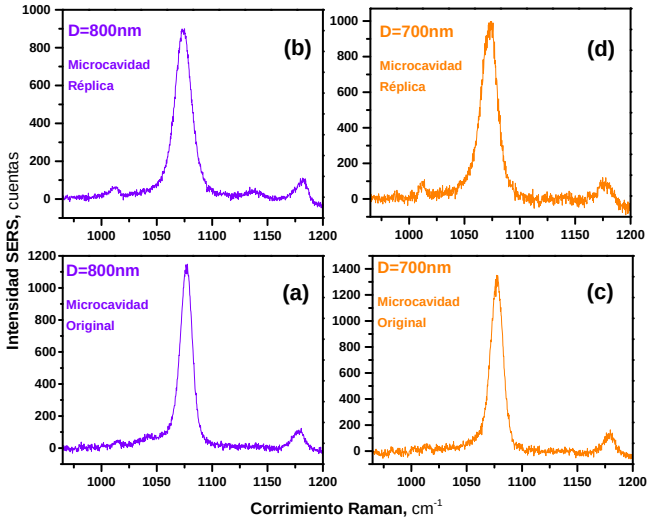


Figura 7: Espectros SERS del 4-MBA en microcavidades originales y replicadas. (a) y (b): $D = 800\ nm$; (c) y (d): $D = 700\ nm$. En todos los casos, $h \sim 0.4$, $\lambda = 676\ nm$, $P = 15\ mW$ y $t = 10\ s$.

a una disminución típica de intensidad de $20 - 30\%$ respecto de los sustratos originales. En conjunto, estos resultados posicionan a la plataforma de microcavidades esféricas replicadas como una base sólida para biosensado basado en SERS, de bajo costo y potencialmente escalable.

References

[1] H. A. Atwater, "The promise of plasmonics," *Scientific American*, vol. 296, no. 4, pp. 56–63, 2007. https://doi.org/10.1038/scientificamerican0407-56

[2] E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*. Amsterdam: Elsevier, 2009. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52779-0.X0001-3

[3] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York: Springer, 2007. https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1

[4] M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, and R. G. Nuzzo, "Nanostructured plasmonic sensors," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 2, pp. 494–521, 2008. https://doi.org/10.1021/cr068126n

[5] W. A. Murray and W. L. Barnes, "Plasmonic materials," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 3771–3782, 2007. https://doi.org/10.1002/adma.200700678

[6] A. Campion and P. Kambhampati, "Surface-enhanced Raman scattering," *Chemical Society Reviews*, vol. 27, no. 4, pp. 241–250, 1998. https://doi.org/10.1039/A827241Z

[7] H. Xu, E. J. Bjerneld, M. Käll, and L. Börjesson, "Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface-enhanced Raman scattering," *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 21, p. 4357, 1999. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4357

[8] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, "Surface-enhanced Raman scattering and biophysics," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 18, p. R597, 2002. https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/18/202

[9] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chemical Physics Letters*, vol. 26, no. 2, pp. 163–166, 1974. https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1

[10] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, "Surface raman spectroelectrochemistry: Part i. heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 84, no. 1, pp. 1–20, 1977. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80224-6

[11] R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006. https://doi.org/10.1002/9780470035641

[12] M. Moskovits, "Surface-enhanced spectroscopy," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, no. 3, p. 783, 1985. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783

[13] M. Moskovits, "Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 36, no. 6–7, pp. 485–496, 2005. https://doi.org/10.1002/jrs.1362

[14] S. Nie and S. R. Emory, "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering," *Science*, vol. 275, no. 5303, pp. 1102–1106, 1997. https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102

[15] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, "Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (sers)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 9, pp. 1667–1670, 1997. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1667

[16] P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, and M. C. Netti, "Highly ordered macroporous gold and platinum films formed by electrochemical deposition through templates assembled from submicron diameter monodisperse polystyrene spheres," *Chem. Mater.*, vol. 14, pp. 2199–2208, 2002. https://doi.org/10.1021/cm011272j

[17] N. Perney, J. J. Baumberg, M. E. Zoorob, M. D. B. Charlton, S. Mahnkopf, and C. M. Netti, "Tuning localized plasmons in nanostructured substrates for surface-enhanced raman scattering," *Optics Express*, vol. 14, no. 2, pp. 847–857, 2006. https://doi.org/10.1364/OPEX.14.000847

[18] N. M. B. Perney, F. J. García de Abajo, J. J. Baumberg, A. Tang, M. C. Netti, M. D. B. Charlton, and M. E. Zoorob, "Tuning localized plasmon cavities for optimized SERS," *Physical Review B*, vol. 76, p. 035426, 2007. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.035426

[19] N. G. Tognalli, E. Cortés, A. D. Hernández-Nieves, P. Carro, G. Usaj, C. A. Balseiro, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, and A. Fainstein, "Tunable probe of the chemical SERS mechanism," *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5433–5443, 2011. https://doi.org/10.1021/nn200567m

[20] L. A. Guerra Hernández, M. A. Daza Millone, E. Cortés, M. F. Castez, B. Auguié, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, and A. Fainstein, "Synergetic light-harvesting and near-field enhancement in multiscale patterned gold substrates," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 9, pp. 1355–1365, 2015. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00345

[21] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 21, pp. 3114–3116, 1995. https://doi.org/10.1063/1.114851

[22] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint lithography with 25-nanometer resolution," *Science*, vol. 272, no. 5258, pp. 85–87, 1996. https://doi.org/10.1126/science.272.5258.85

[23] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 14, no. 6, pp. 4129–4133, 1996. https://doi.org/10.1116/1.588605

[24] M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. Ekerdt, and C. G. Willson, "Step and flash imprint lithography: A new approach to high-resolution patterning," in *Proc. SPIE Emerging Lithographic Technologies III*, vol. 3676, 1999, pp. 379–389. https://doi.org/10.1117/12.351155

[25] D. J. Resnick, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson, "Step & flash imprint lithography," *Materials Today*, vol. 8, no. 2, pp. 34–42, 2005. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)00700-5

[26] L. J. Guo, "Nanoimprint lithography: Methods and material requirements," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 495–513, 2007. https://doi.org/10.1002/adma.200600882

[27] H. Schift, "Nanoimprint lithography: An old story in modern times? a review," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 26, no. 2, pp. 458–480, 2008. https://doi.org/10.1116/1.2890972

[28] N. Kooy, K. Mohamed, L. T. Pin, and O. S. Guan, "A review of roll-to-roll nanoimprint lithography," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, p. 320, 2014. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-320

[29] S. Z. Oo, "Design, fabrication and optimization of large area chemical sensor based on surface-enhanced raman scattering (SERS) mechanism," Ph.D. dissertation, University of Southampton, 2015. http://eprints.soton.ac.uk/id/eprint/383010

[30] B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, "SERS: Materials, applications, and the future," *Materials Today*, vol. 15, no. 1–2, pp. 16–25, 2012. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70017-2

[31] Thermo Fisher Scientific, "Duke standardsTM 2000 series uniform polymer particles," 2025, poliestireno monodisperso, estándares trazables a NIST. Accessed 21 December 2025. https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/2010A

[32] Thermo Fisher Scientific, "2000 series uniform polymer beads — product data sheet," 2015, ficha técnica de las microesferas Duke Standards. https://particletechnology.com/wp-content/uploads/2021/03/PS-Size-Standards-2000-Series-2015.pdf

[33] Platypus Technologies, "Ultra-flat gold surfaces — product information," 2025. https://www.platypustech.com/wp-content/uploads/Ultraflat-Gold-Surfaces.pdf

[34] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4, pp. 1103–1170, 2005. https://doi.org/10.1021/cr0300789

[35] C. D. Bain, J. Evall, and G. M. Whitesides, "Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: Variation in the head group, tail group, and solvent," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, no. 18, pp. 7155–7164, 1989. https://doi.org/10.1021/ja00200a039

[36] F. Schreiber, "Structure and growth of self-assembling monolayers," *Progress in Surface Science*, vol. 65, no. 5, pp. 151–257, 2000. https://doi.org/10.1016/S0079-6816(00)00024-1

[37] Technic, Inc., "Techni-gold 25 es rtu — safety data sheet," 2003, ficha de seguridad para el baño de electrodeposición de oro. https://wiki.nanofab.ucsb.edu/w/images/f/f8/Technic25ESGoldPlatingSolution.pdf

[38] L. A. Guerra Hernández, L. F. Tapia Payares, J. E. Rueda-Parada, A. A. Reynoso, J. Rivera Julio, and A. Fainstein, "Green plasmonic mode in AgFON structures: A pathway to enhanced SERS sensitivity," *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 20, p. 100587, 2025. https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2025.100587

[39] N. G. Tognalli, A. Fainstein, E. J. Calvo, M. Abdelsalam, and P. N. Bartlett, "Incident wavelength resolved resonant SERS on Au sphere segment void (SSV) arrays," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 5, pp. 3414–3420, 2012. https://doi.org/10.1021/jp211049u

[40] P. N. Bartlett, P. R. Birkin, and M. A. Ghanem, "Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates," *Chem. Commun.*, no. 17, pp. 1671–1672, 2000. https://doi.org/10.1039/B004398M

[41] P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, S. Coyle, and M. E. Abdelsalam, "Optical properties of nanostructured metal films," *Faraday Discuss.*, vol. 125, pp. 117–132, 2004. https://doi.org/10.1039/B304116F

[42] T. A. Kelf, Y. Sugawara, J. J. Baumberg, M. Abdelsalam, and P. N. Bartlett, "Plasmonic band gaps and trapped plasmons on nanostructured metal surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 116802, 2005. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.116802