

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Maestría en Ciencias  
en Óptica**

---

**Elementos ópticos de difracción no lineal basados en  
nanoestructuras metálicas**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**Pamela Mastranzo Ortega**

Ensenada, Baja California, México  
2017

Tesis defendida por

**Pamela Mastranzo Ortega**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Anatoly Khomenko**

Director del comité

**Dra. Diana Tentori Santa Cruz**

**Dr. Victor Ruíz Cortés**

**Dr. Yury Orlov**



---

**Dr. Pedro Negrete Regagnon**

Coordinador del Posgrado en Óptica

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**

Directora de Estudios de Posgrado

*Pamela Mastranzo Ortega © 2017*

*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.*

Resumen de la tesis que presenta Pamela Mastranzo Ortega como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Óptica.

### **Elementos ópticos de difracción no lineal basados en nanoestructuras**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Anatoly Khomenko  
Director de tesis

El presente trabajo pertenece al campo de la óptica no lineal y en particular, la plasmónica no lineal. El enorme incremento en el campo electromagnético local en nanoestructuras plasmónicas favorece a los efectos no lineales y promete numerosas aplicaciones prácticas. El objetivo del presente trabajo es la fabricación e investigación de elementos de difracción no lineal que permiten generación del segundo armónico (GSA). Se fabricaron dos tipos de muestras experimentales por el método de litografía por haz de electrones. La primera fue una rejilla de tiras de oro sobre un sustrato de silicio cuyo periodo fue de 1000 nm y ancho de tira de alrededor de 500 nm. Esta estructura puede excitar plasmones con propiedades que corresponden a plasmones de superficie localizados. La segunda muestra fabricada fue una película de oro con el perfil de superficie periódico, con un periodo de 1000 nm y una profundidad del perfil de 10 nm. En este caso, las propiedades ópticas de las muestras están determinadas por los plasmones polaritones de superficie. En ambas muestras se detectó la GSA y se investigó experimentalmente la dependencia de la polarización del segundo armónico (SA) en función de la polarización de la luz de bombeo. Se realizó un estudio numérico utilizando un paquete del software COMSOL para determinar los parámetros óptimos de nanoestructuras que permiten obtener el máximo aumento en la intensidad del campo, para la longitud de onda del láser utilizada en los experimentos y así obtener la máxima eficiencia de GSA. Los resultados numéricos demuestran que hay un potencial significativo para el aumento de la eficacia de la GSA de las muestras experimentales. En particular, puede alcanzarse un aumento máximo en la intensidad del campo local para las rejillas de tiras de oro, cuando el ancho y altura de las tiras son de alrededor de 150 y 40 nm, respectivamente. En el caso de la película de oro con superficie perfilada, la resonancia plasmónica puede ser sintonizada con la longitud de onda del láser variando el ángulo de incidencia del haz de bombeo. Sin embargo, la profundidad del perfil debe ser mayor que en las muestras fabricadas para los experimentos, específicamente alrededor de 40 nm.

**Palabras clave:** Nanoestructuras, generación de segundo armónico, plasmones polaritones de superficie, plasmones de superficie localizados, elementos de difracción.

Abstract of the thesis presented by Pamela Mastranzo Ortega as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Optics.

### **Non-linear diffractive optical elements based on nanostructures**

Abstract approved by:

---

Dr. Anatoly Khomenko  
Thesis Director

The present work belongs to the field of non-linear optics and particular by to non-linear plasmonics. The strong enhancement of the local electromagnetic field in plasmonic nanostructures favors nonlinear effects and promises numerous practical applications. The objective of to present work is the manufacture and investigation of non-linear diffraction elements allowing second harmonic generation (SHG). Two types of experimental samples were fabricated by an electron beam lithography method. The first one was a grid of gold strips on a silicon substrate with a period of 1000 nm and a strip width around 500 nm. This structure allows the excitation of localized surface plasmons. The second sample was fabricated on a gold film with a periodic surface profile (period of 1000 nm and profile depth of 10 nm). In this case, the optical properties of the sample are determined by surface plasmon polaritons. In both samples SHG was detected and the dependence of second harmonic (SH) polarization as a function of the pump light polarization was investigated. We conducted a numerical analysis using of *COMSOL* software to determine the optimal nanostructure parameters that allow obtaining the maximum enhancement in the local field for the wavelength of the laser used in the experiments, and hence obtaining the maximum efficiency for SHG. Numerical results demonstrate that there is a significant reserve to increase SHG efficacy of the experimental samples. In particular, the maximum enhancement of the local field in the case of the gold strip grating can be achieved when the width and height of the gold strip are around 150 and 40 nm, respectively. In the case of the gold film with the periodic surface profile, the plasmon resonance can be tuned to the wavelength of the laser by changing the angle of incidence of the pumping beam. The depth of the profile should be larger, than in the experimental samples, namely, about 40 nm.

**Keywords:** Nanostructures, second harmonic generation, surface plasmon polaritones, localized surface plasmon, diffraction elements.

## Dedicatoria

A mis padres y hermanos, por tener siempre su apoyo desde casa. Sigamos conquistando al mudo.

## Agradecimientos

A mi Director de tesis el Dr. Anatoly Khomenko por aportarme sus conocimientos, apoyo, ayuda y paciencia en este trabajo. Gracias por aceptar ser mi director y siempre estar en buena disposición cuando tenía dudas.

A mis sinodales, la Dra. Diana Tentori en ayudarme en la redacción y explicarme mis errores durante todo el proceso de mi tesis. Al Dr. Víctor Ruíz por apoyarme con el material que necesitaba para la elaboración de mis muestras, así como también ayudarme con dudas que tenía. Al Dr Yury Orlov por aceptar ser mi sinodal.

A CICESE por aceptarme en el posgrado de Óptica

A CONACyT por el apoyo económico a través de la beca 395893, la cual me permitió realizar mis estudios de maestría

Al Dr Eugenio Méndez por apoyarme con la contribución del material necesario para la elaboración de esta tesis y por siempre preguntarme como estaba.

Al personal técnico de los laboratorios del departamento de Óptica, Marco y Fabián, por su ayuda, tiempo y consejos durante la fabricación y medición de las estructuras.

A mis profesores que tuve durante el posgrado, gracias por los conocimientos que me han aportado.

A mis amigos que me apoyaron en la maestría y compañeros del CISESE los cuales son muchos para nombrarlos pero ellos saben quiénes son y a los chizos de casa.

## Tabla de contenido

	Página
Resumen español.....	ii
Resumen inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	vi
Lista de tablas.....	vii
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1 Antecedentes del grupo.....	5
1.2 Objetivo de la tesis.....	6
1.2.1 Objetivos específicos.....	6
1.3 Estructura de la tesis.....	6
<b>Capítulo 2. Marco teórico</b>	
2.1 Modelo clásico basado en ecuaciones de Maxwell.....	8
2.2 Función dieléctrica del gas de electrones libres.....	12
2.3 Interfaz metal-dieléctrico.....	14
2.3.1 Acoplamiento con una rejilla.....	17
2.4 Estructura plasmónica.....	18
2.5 Generación de segundo armónico.....	19
<b>Capítulo 3. Diseño y fabricación de nanoestructura</b>	
3.1 Conceptos básicos del microscopio electrónico de barrido.....	24
3.2 Diseño de nanoestructuras por NanoMaker.....	27
3.2.1 Diseño de una rejilla periódica.....	28
3.3 NanoMaker y el Microscopio Electrónico de Barrido... ..	30
3.4 Fabricación de una nanoestructura.....	32
3.5 Problemas de fabricación.....	34
3.6 Resultados de fabricación.....	36
<b>Capítulo 4. Metodología</b>	
4.1 Modelado para los cálculos numéricos.....	37
4.1.1 Descripción del modelo.....	38
4.2 Arreglo experimental.....	42
4.2.1 Adquisición de datos experimentales del SA.....	45
<b>Capítulo 5. Resultados</b>	
5.1 Rejilla de tiras de oro.....	46
5.2 Película de oro con un perfil periódico de superficie .....	49
5.3 Rejilla periódica con un mal decapado.....	51
5.3.1 Daños a la muestra después de exposición con el haz de bombeo.....	52
5.3 Resultados numéricos para una rejilla formada por tiras de oro sobre un sustrato de silicio y para una película de oro con perfil periódico.....	54

<b>Capítulo 5. Conclusiones.....</b>	<b>65</b>
<b>Literatura citada.....</b>	<b>67</b>



## Lista de figuras

Figura	Página
1. Esquema del PPS propagándose en una interfaz metal-dieléctrico. La onda con polarización transversal magnética (TM) incide en el metal y genera una onda evanescente viajando en la interfaz del metal y el dieléctrico, con una constante de propagación <b><i>kSPP</i></b> determinada por las propiedades de metal y el dieléctrico (Téllez-Limón R., 2014). .....	2
2. Esquema del PSL: la fuerza que experimenta los electrones libres de una nanoesfera metálica, por el campo electromagnético (en un tiempo $t$ ), da lugar a un modo de resonancia, maximizando el campo dentro y en la zona del campo cercano de la nanopartícula (en un tiempo $t + \Delta t$ ). .....	3
3. Geometría para la propagación del PPS en una interfaz metal-dieléctrico (Stefan A. Maier, 2007). .....	15
4. Empatamiento de fase de la luz y PPS usando una rejilla (Stefan A. Maier, 2007). .....	17
5. (a) Geometría de generación de segundo armónico. (b) descripción de sistema de niveles de energía de GSA (Boyd, 2008). .....	20
6. Diagrama vectorial que representa las condiciones de empatamiento de fase para varios órdenes de difracción de GSA como resultado de la excitación de plasmones de superficie. Los surcos de la rejilla son orientados perpendicularmente a la dirección de polarización. El recuadro muestra la imagen microscópica de una rejilla de oro, la cual fue tomada por el SEM. Las orientaciones de los dos gráficos son indicadas por las coordenadas respectivas (Luong, Ngoc and Cheng, Cheng-Wen and Shih, Min-Hsiung and Kuang, Wan, 2012). .....	21
7. Proceso de fabricación por el método de litografía por haz de electrones. (a) sustrato limpio con depósito de resina (PMMA). (b) la incidencia de haz de electrones cambia la composición química del PMMA. (c) Proceso de revelado, deja solo los huecos hechos por el haz. (d) y (e) Depósito de Cr y Au. (f) Proceso de decapado, estructura sin PMMA. ....	23
8. Componentes del SEM modelo Hitachi SU3500. ....	25
9. Representación esquemática de los componentes básicos del cañón de electrones utilizado es un sistema típico de litografía por haz de electrones. ....	26
10. Tipos de señales emitidas por la muestra, debido a la interacción de haz entre los electrones incidentes y el espécimen. ....	26
11. Diseño de rejilla con la ventana <i>Insert Rectangle Numerically</i> . ....	29
12. Diseño de rejilla periódica con la ventana de dialogo Numeric Transformation. ....	29
13. Acercamiento de rejilla con periodicidad de 1 $\mu\text{m}$ diseñada en NanoMaker. ....	30

14.	Problemas de fabricación; (a) El tiempo de exposición no es suficiente, teniendo una subexposición, (b) la película de Au es muy gruesa, teniendo desprendimiento de Au, (c) proceso de un decapado malo.....	35
15.	Imágenes tomadas por el SEM, las cuales muestra: (a) la periodicidad de la rejilla, (b) una parte de la rejilla donde se observan varias guías de Au y (c) el decapado completo de la muestra.....	36
16.	Geometría de la rejilla y la trayectoria de dos haces reflejados.....	39
17.	Modelado de nanotira de oro sobre un sustrato de silicio, tomando en cuenta una capa de dióxido de silicio nativo. ....	40
18.	Modelado de película de oro con un perfil periódico. ....	42
19.	Esquema del arreglo experimental para la detección de la Generación del Segundo Armónico (GSA) de una nanoestructura de oro (rejilla) sobre silicio. ....	43
20.	Esquema experimental utilizando en la medición de polarización de GSA para diferentes polarizaciones del haz del bombeo. ....	44
21.	Distribución de GSA de la rejilla de tiras de oro en función del ángulo de la placa $\lambda 2$ para el orden $m = -3$ .....	47
22.	Señal normalizada de GSA como función de la potencia de bombeo en escala log-log para la rejilla de tiras de oro. ....	47
23.	Intensidad de las componentes de polarización de GSA s y p en función del ángulo de polarización de la luz de bombeo para un orden de difracción $m = -3$ debido a la rejilla de tiras de oro.....	48
24.	Señal normalizada de GSA como función de la potencia de bombeo en escala log-log para la película de oro con perfil periódico de superficie. La línea de color rojo corresponde a la dependencia lineal, la línea verde es para la dependencia cuadrada y los puntos azules son los datos experimentales. ....	50
25.	Intensidad de las componentes de polarización de GSA s y p para la película de oro con perfil de superficie, en función del ángulo de polarización de la luz de bombeo para un orden de difracción $m = -3$ .....	50
26.	Señal normalizada de GSA como función de la potencia de bombeo en escala log-log para la rejilla con defectos de fabricación. La línea de color rojo corresponde a la dependencia lineal, la recta verde es para la dependencia cuadrada y los puntos azules son los datos experimentales. ....	51
27.	Intensidad de las componentes de polarización de GSA s y p para la rejilla con defectos de fabricación, en función del ángulo de polarización de la luz de bombeo para un orden de difracción de SA $m = -3$ . ....	52
28.	Imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido, donde muestran los daños causados por el haz de bombeo en las nanoestructuras periódicas de oro. ....	53

29.	Espectro de reflectancia para diferentes anchos de una tira de oro. ....	55
30.	Eficiencia de difracción para distintos anchos de tira de oro. ....	56
31.	Reflexión especular más eficiencia de difracción de todos los órdenes como función de la longitud de onda para diferentes anchos de tiras de oro. ....	56
32.	Reflexión especular más eficiencia de difracción de todos los órdenes como función de la longitud de onda y el ancho de las tiras de oro. ....	57
33.	Espectros de reflectancia de una rejilla con forma de tiras de oro para diferentes anchos de tiras con 40 nm de altura, sobre un sustrato de Silicio, con una capa dieléctrica de SiO <sub>2</sub> y altura 10 nm. ....	58
34.	Eficiencia de difracción para los diferentes anchos de tira. ....	59
35.	Reflexión especular más eficiencia de difracción de todos los órdenes como función de la longitud de onda para diferentes anchos de tira. ....	59
36.	Reflexión especular más eficiencia de difracción de todos los órdenes para una rejilla periódica con conforma de tiras de oro. ....	60
37.	Distribución del campo alrededor de la nanotira, para un ancho de tira de 120 nm, grosor de 40 nm de oro y 3 nm de SiO <sub>2</sub> ; en una longitud de onda de 550 nm (a) y 830 nm (b). Distribución del campo para un grosor de 10 nm de SiO <sub>2</sub> en longitud de onda de 830 nm (c). ....	61
38.	Reflectancia de película de oro con perfil periódico, el grosor de la película fue de 500 nm, con periodicidad del perfil de 500 nm y profundidad de 40 nm. ....	62
39.	Dependencia de eficiencia de difracción en el primer orden en función del ángulo de incidencia, en la película de oro con perfil periódico. ....	62
40.	Distribución del campo electromagnético alrededor del perfil periódico para: incidencia normal (a), incidencia a un ángulo de 27° (b) y 20° (c). ....	63

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Valores del SEM y NanoMaker utilizados para la fabricación de rejilla periódica.....	31
2. Valores del campo de lectura del SEM .....	31
3. Parámetros de depósito .....	33

## Capítulo 1 Introducción

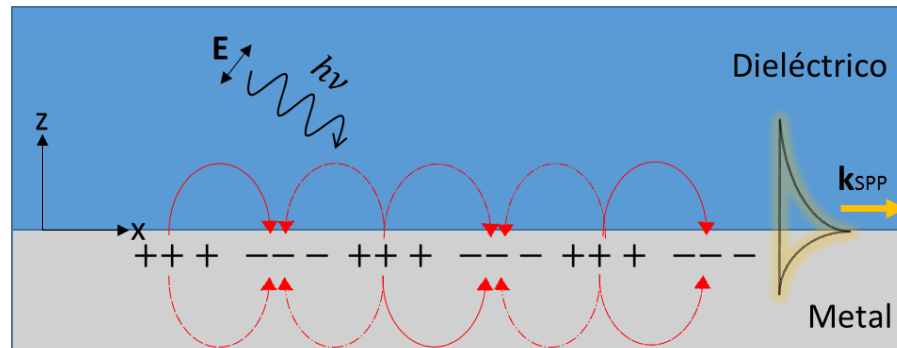
---

El presente trabajo pertenece al campo de la óptica no lineal y en particular la plasmónica no lineal. La óptica no lineal surge en 1961, después de la invención del láser (Maiman, T. H., 1960). Poco después de la invención del láser Franken y colegas reportaron la primera observación de un proceso no lineal, la generación del segundo armónico (SHG por sus siglas en inglés Second Harmonic Generation) (Franken et al., 1961). Utilizando un cristal de cuarzo bombeado por un láser de rubí se observó generación de luz con la frecuencia doblada. Este trabajo dio origen a nuevos modelos y métodos experimentales los cuales en las décadas subsiguientes generaron un área amplia e importante de investigación en la óptica moderna, conocida como la óptica no lineal (ONL, o NLO por sus siglas en inglés Nonlinear Optics). Durante la década pasada, la nanofotónica y particularmente la plasmónica, emergieron como campos vivos de investigación gracias a la nueva tecnología desarrollada, por ejemplo, la litografía por haz de electrones que permite fabricar estructuras con elementos de nanoescala y propiedades ópticas que no pueden ser encontradas en la naturaleza. Las nanoestructuras plasmónicas tienen la habilidad de localizar campos electromagnéticos en volúmenes de nanoescala, mucho más allá del límite establecido por difracción, permitiendo el control de las propiedades de la luz en dimensiones mucho más pequeñas que su longitud de onda. El enorme incremento en el campo local en nanoestructuras plasmónicas favorece a los efectos no lineales y promete numerosas aplicaciones prácticas, lo cual es un gran incentivo para el desarrollo de una nueva dirección en la óptica no lineal, a saber, la plasmónica no lineal (Gramotnev et al., 2010; Schuller et al., 2010; Butet Jérémy et al., 2015).

Las propiedades ópticas de las películas y nanoestructuras metálicas están gobernadas por el acoplamiento del campo electromagnético incidente con las oscilaciones coherentes del plasma de electrones libres ubicado cerca de la superficie del metal. Estas oscilaciones, conocidas como plasmones, pueden ser clasificadas con base en las condiciones en que ocurren.

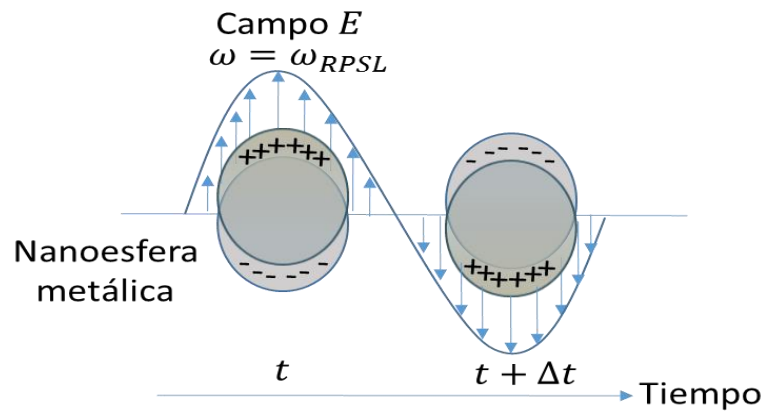
El plasmón polaritón de superficie (PPS) es una onda propagándose por la interfaz del metal-dieléctrico cuando las oscilaciones de electrones libres están con la luz incidente. El campo electromagnético decae exponencialmente en ambos lados de la interfaz metal-dieléctrico que permite decir que PPS está confinado en la superficie. Como se ilustra en la Figura 1. Un PPS es una onda longitudinal con componentes del campo eléctrico en el plano de incidencia de la luz. La luz tiene dos componentes  $E_z$  y  $E_x$ ; una es perpendicular a la interfaz del metal y la otra es paralela al vector de onda. La luz debe tener una componente en el plano de incidencia para excitar al PPS. El acoplamiento de la luz del PPS en el

espacio libre es análogo a cualquier tipo de guiado modal, requiere un acoplador como un prisma o una rejilla de difracción. Debido a la dispersión el PPS tiene una distancia finita de propagación que depende de la geometría y la estructura de soporte. Un PPS es una onda lenta de energía acumulada por la luz incidente que proporciona un aumento en el campo cerca de la interfaz del metal (Kauranen et al., 2012).



**Figura 1.** Esquema del PPS propagándose en una interfaz metal-dieléctrico. La onda con polarización transversal magnética (TM) incide en el metal y genera una onda evanescente viajando en la interfaz del metal y el dieléctrico, con una constante de propagación  $k_{SPP}$  determinada por las propiedades de metal y el dieléctrico (Téllez-Limón R., 2014).

Los plasmones de superficie localizados (PSL) están asociados con las oscilaciones del plasma en confinamiento geométrico en las tres dimensiones espaciales con escala de sublongitudes de onda; por ejemplo en nanopartículas o en materiales metálicos nanoestructurados. En dichos medios las condiciones de resonancia del PSL dependen del tamaño de la región de confinamiento, del material de la nanoestructura, de su forma y del índice de refracción del medio que lo rodea.



**Figura 2. Esquema del PSL: la fuerza que experimenta los electrones libres de una nanoesfera metálica, por el campo electromagnético (en un tiempo  $t$ ), da lugar a un modo de resonancia, maximizando el campo dentro y en la zona del campo cercano de la nanopartícula (en un tiempo  $t + \Delta t$ ).**

El fenómeno físico llamado resonancia del plasmón de superficie localizado (RPSL, o LSPR por sus siglas en inglés Localized Surface Plasmon Resonance) surgen de las oscilaciones colectivas coherentes de los electrones de conducción por un fondo de iones estáticos. Las propiedades ópticas de las nanoestructuras plasmónicas están íntimamente ligadas a la resonancia del plasmón de superficie localizado (Butet Jérémy et al., 2015). La excitación de RPSL puede aumentar los efectos no lineales en dos maneras principales. En primer lugar, la excitación de PSL o PPS resulta en un aumento de campo local en interface metal-dieléctrico que en su entorno aumenta la respuesta no lineal de las estructuras plasmónicas. El aumento de la respuesta ocurre no sólo por el aumento de la respuesta de las partículas metálicas responsables de las resonancias plasmónicas, sino también por el aumento de la respuesta no lineal del medio que lo rodea. En segundo lugar la respuesta plasmónica es muy sensible a la constante dieléctrica del metal y al dieléctrico circundante. Por lo tanto un cambio no lineal en la constante dieléctrica, cambia el índice de refracción de cualquiera de los materiales incluidos en la nanoestructura, y modificar significativamente las resonancias plasmónicas y como consecuencia la reflexión, transmisión o absorción del material nanoestructurado (Kauranen et al., 2012). La combinación de la obtención de un campo cercano intenso con sistemas plasmónicos y las no linealidades intrínsecas de los metales da como resultado procesos ópticos no lineales eficientes que han dado lugar a el nuevo campo de investigación de plasmónica no lineal (Kauranen et al., 2012; Butet Jérémy et al., 2015), donde el proceso óptico no lineal al que se hace referencia en este trabajo es la generación del segundo armónico (GSA).

Las estructuras plasmónicas para el control de la luz y la obtención de la GSA estudiadas en este trabajo, son los elementos ópticos difractivos no lineales. Son componentes que se basan en la difracción, es decir en la naturaleza ondulatoria de la luz. Como se sabe, la difracción es un fenómeno característico de

las ondas que se basa en la desviación de éstas, producida por la modulación espacial de amplitud, fase, polarización o frecuencia de la onda. Cuando la difracción está asociada a efectos ópticos no lineales, la eficiencia de difracción depende de la intensidad de la luz y la difracción puede ser clasificada como una difracción no lineal. La eficiencia de difracción es la razón entre intensidad de la luz difractada y la intensidad de la luz incidente. Por lo tanto las características de los dispositivos ópticos no lineales de difracción dependen de la intensidad de la luz, y son atractivas para varias aplicaciones. (Ofer y Mordechai , 2007; Saltiel et al., 2008; Saltiel et al., 2009; Saltiel et al., 2013).

El metal que se utiliza para el desarrollo de las nanoestructuras plasmónicas debe tener una fuerte resonancia plasmónica en la región visible del espectro o en el infrarrojo cercano, con el fin de poder utilizar en experimentos los láseres pulsados disponibles. Por otro lado, los metales usados deben ser resistentes a la oxidación, ya que la oxidación superficial incluso en una capa muy delgada de nanopartículas produce un cambio significativo en sus propiedades. Los metales nobles como la plata, el oro y el platino satisfacen estas condiciones. Estos materiales son medios con simetría cristalográfica centrosimétrica, lo que constituye un obstáculo insuperable en el uso de estos materiales (Boyd, 2008). La GSA en el volumen de materiales con tal simetría no es posible. No obstante, la simetría de cualquier material se rompe en su superficie, permitiendo la GSA en una capa superficial (Jerry et al., 2004). La intensidad de la luz emitida por esta capa superficial está relacionada con la resonancia del plasmón de superficie localizado (RPSL) que dependerá de la forma, el tamaño de la región de confinamiento, el material y el medio dieléctrico que lo rodea (Butet et al., 2015).

La GSA en la interfaz de un metal puede ser incrementada en más de un orden de magnitud a través de la excitación del plasmón. Los patrones de películas metálicas, tales como un arreglo periódico de aperturas con dimensiones de sublongitudes de ondas, pueden fuertemente incrementar la intensidad del campo electromagnético y mejorar la eficiencia de la GSA (Schuller et al., 2010). La primera demostración experimental de este efecto se llevó a cabo usando un colector bull's-eye, donde se incrementó la eficiencia de GSA  $\sim 10^4$  veces (Ajay et al., 2003). Un aumento similar de la eficiencia de la GSA en películas metálicas se han observado en otras geometrías que concentran la luz, que incluyendo doble superposición de orificios (Lesuffleur et al., 2006), un arreglo periódico de orificios (Van et al., 2006), y arreglos desordenados de aperturas (Xu et al., 2007).

La excitación de PPS y PSL depende de la polarización de la luz incidente. En particular PPS puede ser excitado sólo si la luz incidente tiene la polarización TM (transversal magnética), también conocido como polarización  $p$ . La onda electromagnética con polarización  $p$  tiene el vector del campo magnético



ortogonal al plano de incidencia. La onda con polarización ortogonal es conocida como la onda con polarización  $s$  u onda TE (transversal eléctrico). Por lo general, la excitación del PSL puede verse afectada por cualquier polarización de la luz. Sólo en el caso de nanopartícula esférica la eficiencia de excitación no depende de la polarización. Con respecto a la GSA, su eficiencia depende también en gran medida de la polarización de la luz de bombeo. Por ejemplo, para una nanopartícula con forma arbitraria se demostró que si la onda incidente del armónico fundamental tiene polarización TE o TM, la polarización de segundo armónico tiene polarización TM. Lo que significa que para la generación de ondas con polarización diferente a la polarización TM, la onda de bombeo debe tener componentes TE y TM simultáneamente (Valencia y Méndez, 2003).

Las propiedades universales para todo tipo de nanoestructuras plasmónicas son: el aumento del campo cercano en la superficie metálica comparada con el campo en el espacio libre de la onda incidente, fuerte sensibilidad en el índice de refracción, manejo de dispersión y resonancia mediante el control de la geometría de la nanoestructura y el medio dieléctrico que la rodea; la resonancia puede ser sintonizada a la longitud de onda de operación cuando la respuesta no lineal necesite ser mejorada (Butet et al., 2015).

### **1.1. Antecedentes del grupo**

En trabajos previos del grupo se fabricaron canales en un sustrato de silicio por el método de fotolitografía, los cuales fueron elaborados en el Laboratorio de Nanotecnología e Instrumentación Óptica de la Universidad Tecnológica de Troyes, Francia, por Claudia Ivette García Gil en su proyecto de tesis de doctorado (García Gil, 2016). Este método consta de dos haces coherentes los cuales inciden sobre un sustrato; previamente cubierto con una capa de fotorresina. Esta cambia sus propiedades químicas cuando es expuesta a la luz, de tal manera que las zonas expuestas son diluidas por un solvente. Este proceso es similar a revelado de películas fotográficas. La interferencia de los dos haces crea un patrón, el cual corresponde a una serie de líneas periódicas. Después se deposita en la superficie cualquier tipo de material metálico. La fabricación que se realizó fue de una rejilla periódica con canales de oro en un sustrato de silicio. Con una periodicidad de  $1\ \mu\text{m}$ , ancho de las tiras  $\sim 285\ \text{nm}$  y altura de  $10\ \text{nm}$ . Donde se observó la generación del segundo armónico (GSA) para el caso de polarización  $p$  del haz de bombeo (paralela al plano incidente) y las rejillas fueron iluminadas con el haz de bombeo polarizado ortogonalmente. Se demostró que los efectos plasmónicos provocados por las tiras de oro aumentan el

campo local y contribuyen a la GSA. Entonces, en comparación con el trabajo previo realizado, en esta tesis, el grupo realizó por primera vez la fabricación de una rejilla periódica con forma de tiras de oro usando el método de litografía por haz de electrones, el cual es descrito con detalle en este trabajo.

## **1.2. Objetivo de la tesis**

Fabricación e investigación de elementos de difracción no lineal que permiten generar el segundo armónico.

### **1.2.1. Objetivos específicos**

La fabricación de nanoestructuras de oro en un sustrato de silicio para experimentos con GSA, usando el método de litografía electrónica.

Desarrollar el arreglo y la metodología experimental para la investigación de la generación de segundo armónico por nanoestructuras metálicas.

Investigar la distribución espacial de intensidad del segundo armónico (SA) generado por las estructuras fabricadas.

Investigar el estado de polarización del (SA) en el campo lejano.

Usando el paquete de software COMSOL, desarrollar un modelo que permita calcular la resonancia plasmónica de una estructura de oro en un sustrato de silicio.

## **1.3. Estructura de la tesis**

En el primer capítulo se describe la introducción de los temas de investigación, así como los antecedentes y trabajos previos realizados. También se mencionan el objetivo del trabajo y los objetivos más específicos.

En el segundo capítulo se describen los conceptos teóricos básicos necesarios para la comprensión de este trabajo.

En el tercer capítulo se describe con detalle la tecnología utilizada para la fabricación de una nanoestructura periódica.

El cuarto capítulo se describe la metodología con el cual fueron hechas dichas estructuras fabricadas, así como también el modelado y cálculo con el software *COMSOL* de una rejilla con forma de tiras de oro y una película de oro con perfil periódico.

En el quinto capítulo se describen los resultados experimentales y numéricos de las estructuras fabricadas y modeladas.

En el capítulo sexto se discuten las conclusiones obtenidas por la fabricación y el resultado numérico.

## Capítulo 2. Marco teórico

---

En este capítulo se resumen los principios básicos de la física necesarios para la comprensión de las propiedades ópticas de las nanoestructuras y nanopartículas metálicas. Hasta el momento existe una teoría analítica bien establecida para nanopartículas esféricas y elipsoidales (N. G. Khlebtsov, 2008) que permiten calcular las características necesarias para la obtención de sus resonancias plasmónicas, para longitudes de onda que fue posibles trabajar en el laboratorio. En este capítulo se presentan los fundamentos necesarios para comprender los fenómenos presentes en una rejilla con forma de tiras de oro, que es la propuesta de este trabajo. A partir de ello es posible comprender las características del campo cercano generado por una nanoestructura, los efectos de resonancia por el tamaño, la forma y el medio circundante y los efectos no lineales provocados por campos locales muy intensos.

### 2.1. Modelo clásico basado en ecuaciones de Maxwell

La interacción de metales con campos electromagnéticos puede ser entendida en el marco clásico basado en las ecuaciones de Maxwell. Incluso, nanoestructuras metálicas del tamaño del orden de unos pocos nanómetros pueden ser descritas sin necesidad de recurrir a la mecánica cuántica. El marco teórico de este capítulo (Stefan A. Maier, 2007), toma como punto de partida las ecuaciones macroscópicas de Maxwell que gobiernan la respuesta electromagnética,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext}, \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.1.4)$$

donde  $\mathbf{D}$  es el vector de desplazamiento dieléctrico,  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico,  $\mathbf{H}$  es el campo magnético,  $\mathbf{B}$  es flujo de densidad electromagnética,  $\rho_{ext}$  la carga externa y  $\mathbf{J}_{ext}$  es la densidad de corriente externa. La carga total y densidad total son:  $\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho$  y  $\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{J}_{ext} + \mathbf{J}$ , el conjunto externo  $(\rho_{ext}, \mathbf{J}_{ext})$  impulsa al sistema, mientras que el conjunto interno  $(\rho, \mathbf{J})$  responde al estímulo del externo. Las ecuaciones de Maxwell son utilizadas en los promedios de campos espaciales locales, sobre campos microscópicos asociados con cargas discretas. Por lo tanto, la naturaleza microscópica de la materia no está incluida en los campos macroscópicos. Las densidades de carga y corriente se consideran como funciones continuas del espacio.

Los cuatro campos descritos en las ecuaciones de Maxwell se enlazan a través de la polarización  $\mathbf{P}$  y la magnetización  $\mathbf{M}$ :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.1.5)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}, \quad (2.1.6)$$

$\varepsilon_0$  y  $\mu_0$  son la permitividad eléctrica y magnética en el vacío. Para materiales no magnéticos no se considera la representación de la respuesta magnética  $\mathbf{M}$ , y solo se consideran los efectos de polarización eléctrica.  $\mathbf{P}$  describe el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen que induce en un material, causada por el alineamiento de dipolos microscópicos con el campo eléctrico. Para un medio isotrópico y no magnético, las relaciones constitutivas son:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \quad (2.1.7)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0 \mu} \mathbf{B}, \quad (2.1.8)$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica y  $\mu$  es la permitividad relativa del medio, para un medio no magnético  $\mu = 1$ . La relación lineal entre  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{E}$  es

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} . \quad (2.1.9)$$

Utilizando las Ecuaciones (2.1.9), (2.1.7) y (2.1.5), se llega a  $\varepsilon = 1 + \chi$ , donde  $\chi$  es la susceptibilidad dieléctrica. Otra relación lineal constitutiva importante es la densidad de corriente interna  $\mathbf{J}$  y el campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , definida por la conductividad  $\sigma$ ;

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} . \quad (2.1.10)$$

Donde las ecuaciones (2.1.7) y (2.1.10) son correctas para un medio lineal que no exhiba dispersión espacial o temporal. La respuesta óptica en los metales, sin embargo, depende de la frecuencia (posiblemente también del vector de onda), de esta manera se toma en cuenta la no localidad en el tiempo y el espacio, y descomponiendo el campo  $\mathbf{E}$  en componentes de ondas planas individuales del vector de onda  $\mathbf{K}$  y la frecuencia angular  $\omega$ , donde se tiene que la relación que existe entre  $\varepsilon$  y  $\sigma$  con los fenómenos electromagnéticos en los metales es:

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{K}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega} . \quad (2.1.11)$$

En general se tiene que  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  y  $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$  son funciones complejas que dependen de la frecuencia  $\omega$ , donde es posible determinar el índice de refracción complejo en el medio  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ , definiendo  $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$ , y obteniendo:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 , \quad (2.1.12)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa , \quad (2.1.13)$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (2.1.14)$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_2}{2n}, \quad (2.1.15)$$

$\kappa$  es el coeficiente de extinción, que determina la absorción óptica de la onda electromagnética propagándose a través del medio, de modo que el coeficiente de absorción es

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c}, \quad (2.1.16)$$

donde la parte imaginaria  $\varepsilon_2$  de la función dieléctrica determina la cantidad de absorción dentro del medio. Para  $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2|$ , la parte real del índice de refracción  $n$  cuantifica la disminución de la velocidad de fase de las ondas de propagación debido a la polarización del material. En Ecuación (2.1.11) la parte real de  $\sigma$  determina la cantidad de absorción, mientras que la parte imaginaria contribuye a  $\varepsilon_1$  y por consiguiente a la cantidad de polarización.

En ausencia de cualquier fuente las ecuaciones (2.1.3) y (2.1.4) se pueden combinar y obtener la ecuación de onda

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}, \quad (2.1.17)$$

$$\mathbf{K}(\mathbf{K} \cdot \mathbf{E}) - K^2 \mathbf{E} = -\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}, \quad (2.1.18)$$

en el dominio del tiempo y el dominio de frecuencia, donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. La polarización depende de la dirección del vector del campo eléctrico. Para ondas transversales  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{E} = 0$ , se tiene de la Ecuación (2.1.18) la relación de dispersión

$$K^2 = \varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.1.19)$$

Para ondas longitudinales implica que

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 0, \quad (2.19)$$

significa que las oscilaciones colectivas longitudinales pueden solo ocurrir a frecuencias correspondientes a ceros de  $\varepsilon(\omega)$ . La importancia de estas dos expresiones finales se ve en la Sección 2.2, la cual trata de la función dieléctrica de metales.

## 2.2. Función dieléctrica del gas de electrones libres

Las propiedades dieléctricas de los metales se pueden explicar por un modelo de plasma, donde el gas de electrones libres de densidad de número  $n$  se mueve en un fondo iónico de núcleos positivos. Las transiciones interbanda en metales nobles ocurren en frecuencias de luz visible, lo que limita la validez de esta aproximación. Los electrones oscilan en respuesta a la aplicación de un campo electromagnético y su movimiento amortiguado ocurre con una frecuencia de colisión característica  $\gamma = \frac{1}{\tau}$ .  $\tau$  es el tiempo de relajación del gas de electrones libres, el cual es típicamente del orden de  $10^{-14}$ s a una temperatura ambiente, correspondiente a un  $\gamma = 100$  THz.

La ecuación de movimiento para un electrón del plasma, sujeto a un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  es:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -q_e\mathbf{E}, \quad (2.2.1)$$

donde  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  es un campo armónico dependiente del tiempo, y la oscilación de los electrones es  $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$ . La amplitud compleja  $\mathbf{x}_0$  incorpora cualquier cambio de fase entre el campo de conducción y la respuesta, a través del desplazamiento de un electrón oscilante.



$$\mathbf{x}(t) = \frac{q_e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (2.2.2)$$

El desplazamiento de los electrones contribuye en la polarización macroscópica  $\mathbf{P} = -nq_e\mathbf{x}$ , donde ahora

$$\mathbf{P} = -\frac{nq_e^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}, \quad (2.2.3)$$

$n$  es la densidad de los electrones de conducción,  $q_e$  es la carga de electrón y  $m$  es la masa del electrón. Utilizando la Ecuación (2.1.5) y (2.2.3) se tiene:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \omega^2 + i\gamma\omega \mathbf{E}, \quad (2.2.4)$$

donde

$$\omega_p^2 = \frac{nq_e^2}{\varepsilon_0 m}, \quad (2.2.5)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.2.6)$$

$\omega_p$  es la frecuencia de plasma del gas de electrones libres, y  $\varepsilon(\omega)$  es la función dieléctrica del gas de electrones libres, debida a los resultados basados en el modelo de Drude de la respuesta óptica de los metales, y es una función de valor compleja  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ . La parte real de la función dieléctrica es

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (2.2.7)$$

Para frecuencias grandes cerca de  $\omega_p$  (frecuencias visibles e infrarrojo cercano) y llevando a un despreciable amortiguamiento  $\gamma \ll \omega_p$  se tiene que:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.2.8)$$

El comportamiento de los metales nobles cuando  $\omega > \omega_p$  es completamente alterado por transiciones interbandas llevando a un incremento en la parte imaginaria  $\varepsilon_2$ . Para  $\omega < \omega_p$  la propagación de las ondas electromagnéticas transversales está prohibida dentro del plasma metálico. Sin embargo para  $\omega > \omega_p$ , el plasma ayuda a la propagación de las ondas transversales con una velocidad de grupo  $v_g = d\omega/dK < c$ . Cuando el límite de amortiguamiento es pequeño  $\varepsilon(\omega_p) = 0$  (para  $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ ), la excitación corresponde a un modo longitudinal colectivo, descrito en la sección anterior. En este caso  $\mathbf{D} = 0 = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ , y en la frecuencia del plasma el campo eléctrico es un campo depolarizado  $\mathbf{E} = \frac{-\mathbf{P}}{\varepsilon_0}$ .

### 2.3. Interfaz metal-dieléctrico

Para investigar las propiedades físicas del plasmón de superficie, primero se aplican las ecuaciones de Maxwell en una superficie entre un conductor y un dieléctrico (Figura 3). Donde para  $z > 0$  la constante real dieléctrica positiva es  $\varepsilon_2$  y para  $z < 0$  la función dieléctrica en el conductor es  $\varepsilon_1(\omega)$ . En la sección 2.1 se obtuvo la Ecuación (2.1.17) al combinar las ecuaciones de Maxwell, y usando ahora la identidad  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} \equiv \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$  es posible llegar a la ecuación de onda

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.3.1)$$

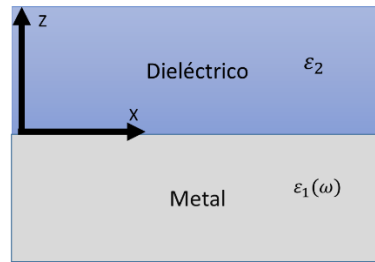


Figura 3. Geometría para la propagación del PPS en una interfaz metal-dieléctrico (Stefan A. Maier, 2007).

La Ecuación (2.3.1) tiene que ser resuelta por separado en las dos regiones y cumplir con las condiciones de frontera entre el metal y el dieléctrico. Asumiendo que el campo eléctrico es de la forma  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$ . Si la onda se propaga a lo largo de la dirección- $x$  y el plano en  $z = 0$  coincide con la interfaz; el campo se puede describir como  $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{i\beta x}$ , donde el parámetro complejo  $\beta = k_x$  es la constante de propagación de la onda viajera y corresponde a la componente del vector de onda en la dirección de propagación. Utilizando las Ecuaciones (2.3.1) y  $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{i\beta x}$ , y expresiones análogas para el campo magnético  $\mathbf{H}$ ; se obtienen los modos transversales magnéticos (TM o p), donde sólo las componentes  $E_x$ ,  $E_z$  y  $H_y$  son distintas de cero, y para los modos transversales eléctricos (TE o s)  $H_x$ ,  $H_z$  y  $E_y$  son también diferentes de cero

$$E_x = -i \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z}, \quad (2.3.2)$$

$$E_z = -\frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon} H_y, \quad (2.3.3)$$

$$H_y = i \frac{1}{\omega \mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (2.3.4)$$

$$H_z = \frac{\beta}{\omega \mu_0} E_y, \quad (2.3.5)$$

donde las Ecuaciones (2.3.2) y (2.3.3) corresponden a los modos TM y (2.3.4), (2.3.5) a los modos TE. La ecuación de onda para TM es

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) H_y = 0. \quad (2.3.6)$$

Para los modos TE la ecuación de onda es

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) E_y = 0. \quad (2.3.7)$$

Las soluciones de los modos TM nos llevan a obtener la expresión

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}, \quad (2.3.8)$$

la cual indica que es posible excitar algún modo normal cuando  $Re[\varepsilon_1] < 0$  si  $\varepsilon_2 > 0$  las ondas superficiales solo existen en la interfaz entre materiales con signos opuestos de la parte real de sus permitividades dieléctricas, es decir entre un conductor y un aislante.

Por otro lado la solución a los modos TE es:

$$A_1(k_1 + k_2) = 0. \quad (2.3.9)$$

El confinamiento en la superficie requiere que  $Re[k_1] > 0$  y  $Re[k_2] > 0$ . Esta condición sólo se cumple si la amplitud del campo en el metal es  $A_1 = 0$ , de modo que también la amplitud del campo en el dieléctrico es  $A_2 = A_1 = 0$ . Por lo tanto no existen modos de superficie para la polarización TE y el plasmón polaritón de superficie (PPS) sólo existe para la polarización TM.

La interacción entre las cargas superficiales y el campo electromagnético que constituyen el plasmón de superficie (PS), tiene como consecuencia la interacción entre la densidad de carga superficial y el campo

electromagnético, que resulta en el momento  $\hbar k_{SP}$  del modo del PS, siendo mayor que el de un fotón de la misma frecuencia en espacio libre,  $\hbar k_0$  ( $k_0 = \omega/c$  es el vector de onda en el espacio libre). Resolviendo las ecuaciones de Maxwell bajo las condiciones de frontera apropiadas se llega a la relación de dispersión del PS (Sambles, J.R., Bradbery, G.W. and Yang, F. Z., 1991)

$$k_{SP} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}}, \quad (2.3.10)$$

es decir, el vector de onda depende de la frecuencia. La permitividad del metal  $\varepsilon_1$ , que depende de la frecuencia, y la del material dieléctrico  $\varepsilon_2$ , deben tener signos opuestos para que existan plasmones de superficie en dichas interfaces. El incremento en el momento  $k_{SP}$  se asocia con la unión del PS a la superficie, y el resultado del desajuste del momento entre la luz y el PS de la misma frecuencia debe ser el puente, si la luz es usada para generar plasmones de superficie (William et al., 2003).

### 2.3.1. Acoplamiento con una Rejilla

La excitación del PPS entre la interfaz del metal-dieléctrico es posible mediante el ajuste del vector de onda  $k_x = k \sin \theta$ , que es el momento de los fotones incidentes en el plano y  $k_{||}$  el vector de onda viajera en la interfaz; por medio de una rejilla periódica (Figura 4).

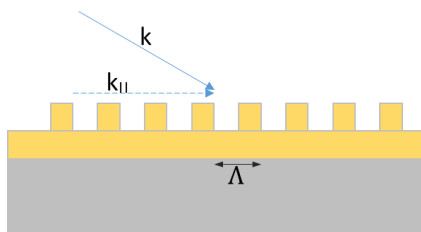


Figura 4. Empatamiento de fase de la luz y PPS usando una rejilla (Stefan A. Maier, 2007).

El empatamiento de fase tiene lugar siempre que la condición sea

$$k_{||} = k \sin \theta \pm m k_{\Lambda}, \quad (2.3.11)$$

donde  $k_{\Lambda} = \frac{2\pi}{\Lambda}$  es el vector recíproco de la rejilla, y  $m = (1, 2, 3, \dots)$ . La excitación del PPS se detecta como un mínimo en la luz reflejada. La propagación del PPS a lo largo de una superficie modulada periódicamente con una rejilla puede acoplar la luz y por lo tanto radiarla.

## 2.4. Estructura plasmónica

En el Capítulo 1 se mencionó que los PSL están asociados con las oscilaciones en el plasma, confinadas en geometrías del tamaño de longitudes de onda; son excitaciones que no se propagan de los electrones de conducción en las nanoestructuras metálicas acopladas al campo eléctrico, y su resonancia depende del tamaño, forma e índice de refracción de su entorno. Por otra parte el PPS es una onda superficial que se propaga en la interfaz continua metal-dieléctrico, y el campo electromagnético decae en forma exponencial a ambos lados de la interfaz. La resonancia del PSL tiene un papel importante en el comportamiento del PPS en superficies rugosas; su frecuencia es cercana a la frecuencia del PPS. El espectro de los PSL se asocia con un conjunto de partículas metálicas (o huecos), es decir, está determinado por la interacción entre las resonancias individuales del PSL. El espectro resultante y la mejora del campo dependen fuertemente de la forma, el tamaño y la distancia entre las rugosidades (o partículas individuales). En el ensamble de partículas metálicas es posible observar un fuerte crecimiento del campo electromagnético (Martín y Anatoly, 2012). Por lo consiguiente en este trabajo se realizó como estructura plasmónica una rejilla periódica con forma de tiras de oro. La polarizabilidad de la rejilla se debe al campo incidente y se da en dos dimensiones, ya que para dimensiones de sublongitudes de onda solo existe en dos direcciones y no en tres como el caso de una nanopartícula, por lo que el PSL contribuye fuertemente en comparación con una superficie rugosa metálica.

## 2.5. Generación del segundo armónico

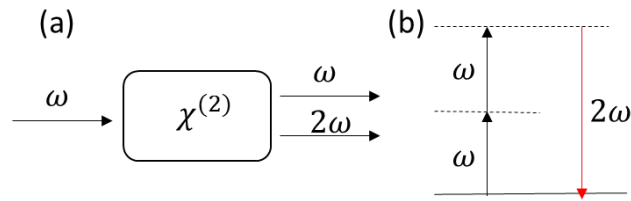
Cuando la luz atraviesa un medio, el campo eléctrico interactúa con las partículas cargadas (electrones). Los electrones oscilantes dan lugar a una polarización oscilante, que a su vez reemite una onda electromagnética. Para bajas intensidades la polarización del medio depende linealmente del campo eléctrico de la onda incidente  $P = \epsilon_0 \chi E$ , donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre y  $\chi$  es la susceptibilidad eléctrica del medio. La relación entre  $P$  y  $E$  es lineal cuando  $E$  es pequeño, y es no lineal cuando  $E$  adquiere valores comparables a campos eléctricos interatómicos. La respuesta óptica puede ser descrita generalizando la función que relaciona  $P$  a  $E$  y ser expresada en una serie de Taylor

$$\begin{aligned}
 P &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} : EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} : EEE + \dots \\
 &\equiv P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots,
 \end{aligned}
 \tag{2.5.1}$$

donde  $\chi^{(1)}$  se asocia a fenómenos lineales,  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  son asociados a fenómenos no lineales.  $\chi^{(1)}$  es la susceptibilidad lineal, que está relacionada a la constante dieléctrica y el índice de refracción del material por  $n^2 = \epsilon/\epsilon_0 = 1 + \chi$ . Algunos de los fenómenos asociados con la óptica lineal son: la absorción por la parte imaginaria de  $\chi^{(1)}$ , la refracción y birrefringencia por su parte real; donde la birrefringencia surge de la simetría de  $\chi^{(1)}$ . Para  $\chi^{(2)}$  los fenómenos asociados son: la generación de segundo armónico (GSA), generación de suma y diferencia de frecuencias, rectificación óptica, efectos electro-ópticos lineales, fluorescencia paramétrica de tres fotones. A  $\chi^{(3)}$  se asocian: la generación del tercer armónico, la fluorescencia paramétrica de cuatro fotones, el índice no lineal de refracción, el esparcimiento estimulado Raman, etc.

La GSA es un proceso no lineal de segundo orden, a través del cual dos fotones de la frecuencia fundamental  $\omega$  (corresponde a la frecuencia de la luz incidente) se convierten en un fotón con el doble de frecuencia  $2\omega$ . La fuente de luz de la GSA es una polarización no lineal, la polarización es el resultado de la interacción del campo  $E(\omega)$  con el medio no lineal, y cuyas propiedades están dadas por el tensor de susceptibilidad del segundo orden  $\chi^{(2)}$  (Figura 5)

$$P^{(2)}(2\omega) = \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) : E(\omega)E(\omega).
 \tag{2.5.2}$$

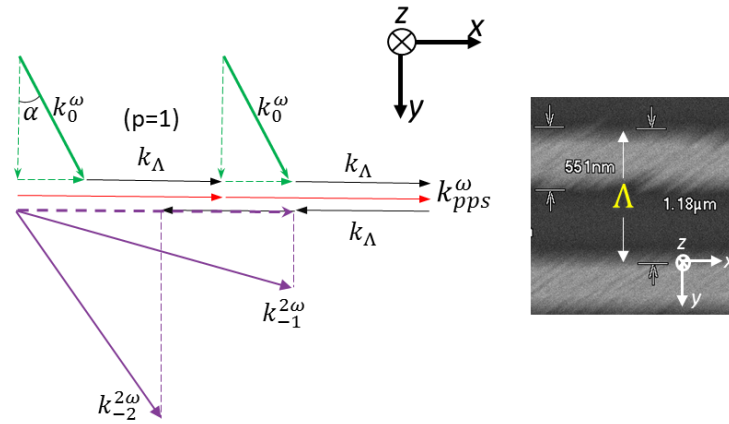


**Figura 5. (a) Geometría de generación de segundo armónico. (b) descripción de sistema de niveles de energía de GSA (Boyd, 2008).**

La susceptibilidad no lineal de segundo orden  $\chi^{(2)}$  es un tensor de rango tres que tiene 81 elementos; donde no todos son distintos de cero e independientes. El número de los elementos independientes depende de la simetría del medio no lineal. Para cristales cúbicos, como son los cristales de metales nobles hay sólo 21 elementos distintos de cero, entre los cuales sólo cuatro son independientes  $\chi_{xxxx}$ ,  $\chi_{xxyy}$ ,  $\chi_{xyxy}$  y  $\chi_{xyyx}$ . Está bien establecido que la GSA está prohibida en medios centrosimétricos en la aproximación del dipolo eléctrico. En los principales metales plasmónicos (oro, plata, cobre, o aluminio) los átomos están organizados en una red cúbica centrada en la cara, que es un patrón unitario centrosimétrico, y la GSA está prohibida en el volumen de estos metales, en la aproximación dipolar eléctrica. La ausencia de centrosimetría se requiere para permitir la emisión de luz de segundo armónico. El rompimiento de simetría puede ser inducido por el medio, la centrosimetría se rompe localmente en la superficie metálica; debido a la dimensión finita del arreglo atómico (Butet et al., 2015).

La GSA en nanoestructuras metálicas y nanopartículas produce localmente campos electromagnéticos. La polarización de los arreglos periódicos de sublongitudes de onda producen una variación de propiedades anómalas tales como el índice refracción negativo y el índice cero, resultando en un proceso de empatamiento de fase el cual no es fácil obtener con los materiales en volumen (Luong et al., 2012). El empatamiento de fase para una estructura periódica fue mencionado anteriormente, donde es posible obtener oscilaciones coherentes y por lo tanto luz irradiada en direcciones específicas. El empatamiento de fase para la GSA por una estructura periódica; la cual aún tiene una película delgada de oro que mantiene la conductividad eléctrica de la rejilla, se ilustra en la Figura 6.





**Figura 6.** Diagrama vectorial que representa las condiciones de empataamiento de fase para varios órdenes de difracción de la GSA como resultado de la excitación de plasmones de superficie. Los surcos de la rejilla están orientados perpendicularmente a la dirección de polarización. El recuadro muestra la imagen microscópica de una rejilla de oro, la cual fue tomada por el SEM. Las orientaciones de los dos gráficos son indicadas por las coordenadas respectivas (Luong et al., 2012).

Los plasmones de superficie son excitados conforme a la relación de fase Ecuación (2.3.11); reescribiendo la ecuación se tiene que:

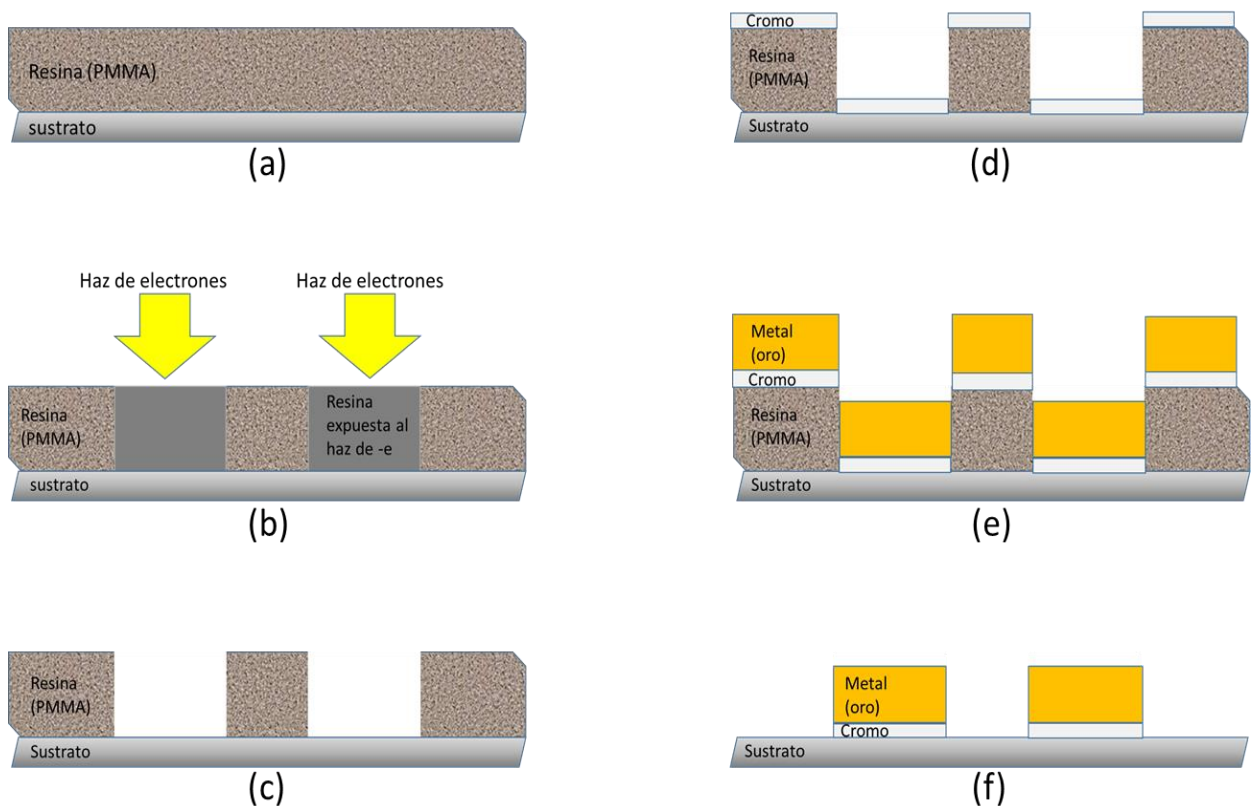
$$k_0^\omega \sin\alpha + mk_\Lambda = k_{pps}^\omega, \quad (2.5.3)$$

donde  $m$  es un número entero que representa el orden de difracción del acoplamiento,  $k_\Lambda = 2\pi/\Lambda$  es el vector recíproco de la periodicidad (enrejado) y  $k_{pps}^\omega$  es el vector de onda del plasmón de superficie. En la Figura 6 el haz que incide en la rejilla lleva una dirección perpendicular a la ranura donde  $k_0^\omega$  es el vector de onda de la onda incidente y  $k_m^\omega$  el vector de onda de la GSA para el orden  $m$ . El campo incidente forma un ángulo  $\alpha$  con respecto a la rejilla. Como resultado  $k_\Lambda$ ,  $k_{pps}^\omega$  y  $k_0^\omega \sin\alpha$  están en la misma dirección, y la relación de fase se satisface en un sentido escalar. Para la GSA dos fotones que tienen la misma  $k_0^\omega$  producen plasmones superficiales con  $k_{pps}^\omega$  idéntico al mostrado en las flechas rojas de la Figura 6. La excitación del plasmón de superficie, radia a la segunda frecuencia armónica, bajo la condición del empataamiento de fase  $2k_{spp}^\omega + mk_\Lambda = k_m^{2\omega}$ , donde  $m$  es un entero que representa el acoplamiento del orden de difracción. Un número de órdenes de difracción de la GSA pueden ser producidos dos de los cuales  $k_{-1}^{2\omega}$  y  $k_{-2}^{2\omega}$  se muestran en la Figura 6, y la longitud de  $k_m^{2\omega}$  es  $2n_g\omega/c$ , donde  $n_g$  es el índice de refracción de la rejilla, y  $c$  la velocidad de la luz en el espacio libre (Luong et al., 2012).

Para el caso de una estructura periódica con forma de tiras de oro aisladas, el vector  $k_{pps}^{\omega}$  desaparece; es decir, no existe el PPS ya que no hay ninguna capa de conductividad entre las tiras de oro, y por lo tanto no se propagan en la superficie. De esta manera se tienen sólo plasmones localizados. La excitación plasmónica en tiras aisladas se describe en el Capítulo 4 donde es posible ver la geometría de la rejilla y la trayectoria de dos haces reflejados.

## Capítulo 3. Diseño y fabricación de nanoestructuras

En este capítulo se describe el método de fabricación y diseño de una nanoestructura por litografía por haz de electrones. Es una técnica especializada para crear estructuras extremadamente pequeñas del orden de sublongitudes de onda. Derivado del principio del microscopio electrónico de barrido. Se utiliza en este trabajo el método de litografía por haz de electrones, por su versatilidad para fabricar diferentes nanoestructuras. Consiste de un haz de electrones que incide sobre una resina sensible a los electrones, y escribe un patrón sobre ésta, creando una estructura. El concepto básico del proceso se ilustra en la Figura 7. Para fabricar una nanoestructura se tienen varios procesos, desde la limpieza del sustrato hasta el decapado. En este capítulo se describe la metodología para fabricar una nanoestructura.



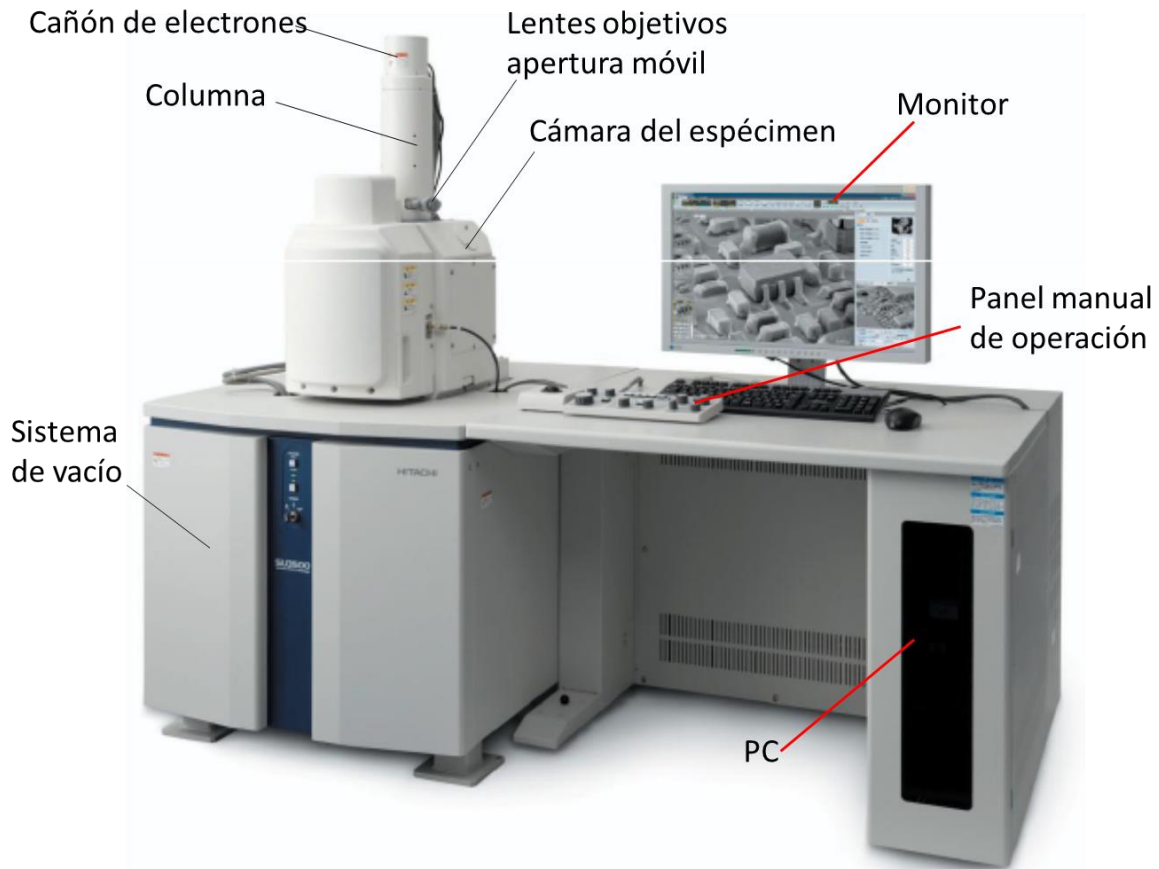
**Figura 7.** Proceso de fabricación por el método de litografía por haz de electrones. (a) sustrato limpio con depósito de resina (PMMA). (b) la incidencia de haz de electrones cambia la composición química del PMMA. (c) Proceso de revelado, deja solo los huecos hechos por el haz. (d) y (e) Depósito de Cr y Au. (f) Proceso de decapado, estructura sin PMMA.

En la Figura 7 se muestran los procesos básicos de fabricación por el método de litografía por haz de electrones. El primer proceso de fabricación es el depósito de la resina sobre un sustrato; que es sensible a los electrones (Figura 7 (a)). El proceso por el cual cambia la composición química de la resina, cuando el haz de electrones incide en ella, se muestra en la Figura 7 (b). Cuando la resina expuesta al haz de electrones es eliminada con un solvente, el proceso es llamado revelado (Figura 7 (c)). El depósito de materiales metálicos sobre el patrón creado en la resina, se muestra en las Figuras 7 (d) y (e). Los depósitos pueden ser hechos por diferentes técnicas, las cuales sólo se mencionan dos de ellas en este trabajo. Como último proceso de fabricación, es la eliminación de la resina que se encuentra sobre el sustrato, dejando solo los depósitos de los materiales metálicos que están sobre la superficie del sustrato, como se muestra en la Figura 7 (f).

### **3.1. Conceptos básicos del microscopio electrónico de barrido**

El microscopio electrónico de barrido SEM por sus siglas en inglés (scanning electron microscope) es comúnmente utilizado para obtener imágenes de muestras extremadamente pequeñas (del orden de nanómetros). La imagen es formada por el barrido del haz de electrones que incide sobre la muestra. Recolectando alguna señal de interacción entre el haz y la muestra, la señal es usada para el control de la intensidad del diámetro del haz de electrones con ayuda de un monitor de video, que escanea en sincronización con el haz.

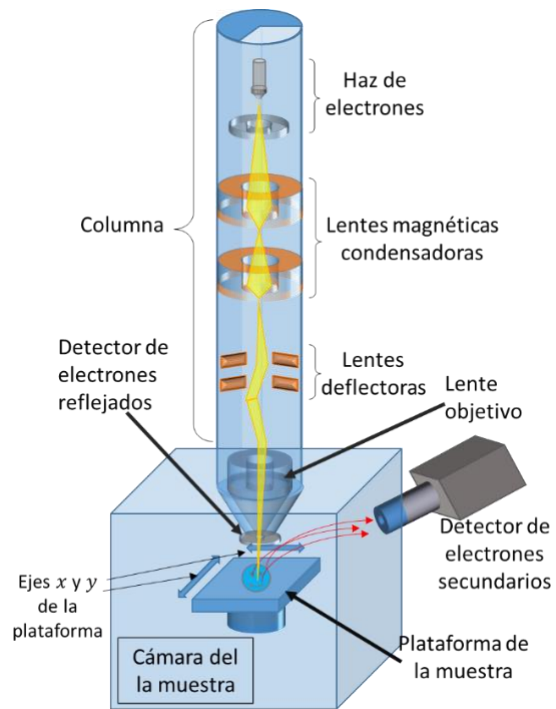
Un SEM típico (Figura 8) está compuesto por: una columna que contiene un cañón de electrones, lentes magnéticas que enfocan la luz y guían el haz, una cámara donde se coloca la muestra, sistema de vacío que mantiene a la columna y la cámara del espécimen (o muestra) en alto vacío ( $10^{-4}$  a  $10^{-4} Pa$ ); y el sistema de monitoreo, el cual opera, analiza la señal y suministra las señales electrónicas que guían la óptica electrónica y el sistema de vacío.



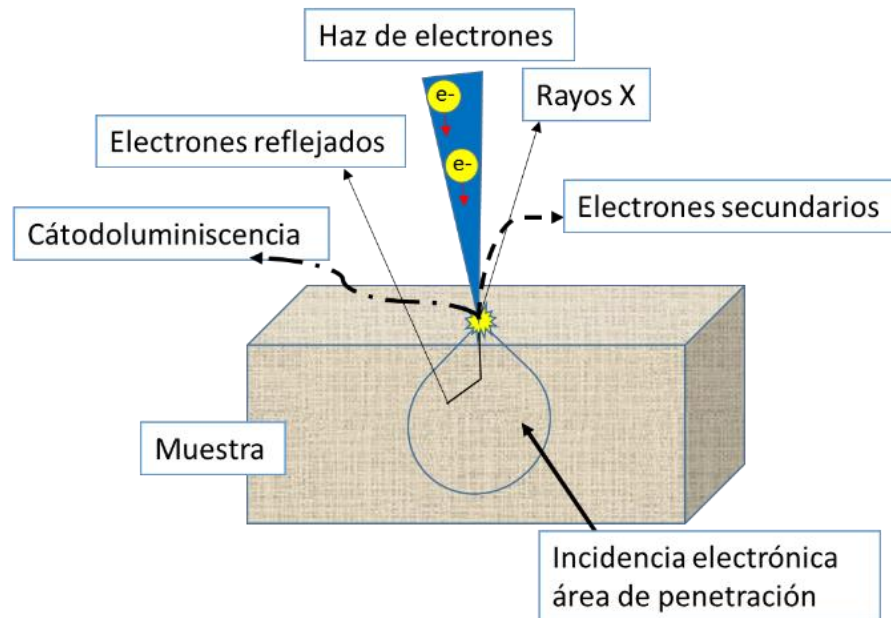
**Figura 8. Componentes del SEM modelo Hitachi SU3500.**

La composición de la columna se muestra más detallada en la Figura 9, donde la fuente de haz, el cañón de electrones, se encuentra en la parte superior de la columna. Un cañón de electrones consiste de una punta afilada de tungsteno en varios kilovoltios de potencial negativo en relación con un electrodo cercano, existiendo un gradiente de potencial alto en la superficie de la punta de tungsteno por lo que los electrones escapan del filamento metálico. El haz de electrones es focalizado con lentes magnéticas hacia la muestra, donde choca con el espécimen y produce diferentes fenómenos como (Figura 10):

- (1) Electrones secundarios: electrones de baja energía emitidos por la muestra debido al paso del haz de electrones. Las energías típicas de estos electrones son de orden de unos pocos eV.
- (2) Electrones reflejados: los electrones esparcidos de vuelta son electrones de haz primarios que han sufrido una o más colisiones en la muestra, emergiendo de la superficie en la que entraron.
- (3) Rayos X.
- (4) Catodoluminiscencia.



**Figura 9.** Representación esquemática de los componentes básicos del cañón de electrones utilizado en un sistema típico de litografía por haz de electrones.



**Figura 10.** Tipos de señales emitidas por la muestra, debido a la interacción del haz en los electrones incidentes y el espécimen.

La información de las señales producidas por el choque del haz con la muestra es detectada por diferentes dispositivos, y presentada como una imagen ampliada de la misma superficie en la pantalla del monitor.

Para utilizar el SEM como herramienta básica de escritura por litografía por haz de electrones, la modificación necesaria consiste en cambiar la señal de alimentación por medio de las bobinas de barrido (guían el haz sobre la superficie de exploración), éstas guiarán el haz de electrones para dibujar un patrón arbitrario. Esto se logró utilizando como módulo de operación al sistema *NanoMaker*, un módulo extra que es conectado al SEM, el cual toma control del SEM cuando se encuentra en funcionamiento.

### **3.2. Diseño de nanoestructuras por NanoMaker**

Para el diseño y fabricación de una nanoestructura se utilizó el sistema *NanoMaker*. Este sistema está compuesto por un software que controla al microscopio electrónico y contiene un editor con el mismo nombre, por medio del cual es posible diseñar objetos con dimensiones de nanómetros. Se diseñó una rejilla con un periodo de 1  $\mu\text{m}$  y un tamaño de los surcos de 500 nm. Algunos elementos necesarios para la creación y fabricación del diseño con el editor *NanoMaker*, se describen a continuación.

#### **1. Archivos con extensión GDB**

*Nanomaker editor* crea y edita estructuras por el método de multicapas jerárquicas (litografía estructurada); las estructuras creadas se guardan en archivos con extensión Graphical Date Base (GDB). GDB es un formato que contiene un diseño específico con una fuerte eficiencia y acceso rápido. La unidad principal de la litografía estructurada, es el nombre que se da al archivo GDB. Ya que cada archivo incluye una o más estructuras, cada estructura puede incluir un conjunto de objetos geométricos (elementos localizados en el plano).

#### **2. Resolución**

La resolución son los pasos más pequeños del cursor sobre el editor que pueden ser utilizados cuando se crean los elementos. Cada archivo GDB se caracteriza por un parámetro de resolución, el valor de la resolución determina el límite máximo espacial de la estructura. La resolución se especifica cuando se

crea el archivo. El archivo es creado con una resolución predeterminada de 1 nm y las dimensiones son limitadas de -1000 mm a 1000 mm en cada dirección del plano x y y. La resolución debe ser de un orden de magnitud mucho mejor que el mínimo de tamaño de los elementos creados, asegurando la precisión del diseño. Una vez creado el archivo GDB la resolución no puede ser cambiada.

### 3. Estructura

Al crear el archivo GDB, por definición se crea una estructura de nombre *MAIN*. Esta estructura no puede ser removida ni renombrada, según se requieran estructuras, éstas pueden ser añadidas al archivo hasta un máximo de 32767 estructuras.

### 4. Elementos

Se tienen ocho tipos de elementos para el diseño y la fabricación.

- Los básicos son: el punto, la línea y el contorno (polígono).
- Los más específicos son: hora y fecha, los comentarios, la estructura de referencia, la dosis que es la cantidad de electrones en el tiempo que incide el haz y el plano de referencia. Estos se convierten en el conjunto de elementos básicos antes de la exposición.

#### 3.2.1. Diseño de una rejilla periódica

Los pasos para la creación del diseño de una rejilla periódica con el *editor Nanomaker* son los siguientes:

- Editor *NanoMaker*>*New Date base*, crea una estructura con el nombre *MAIN*.
- En *Insert>Numerically>Rectangle* Figura 11, los parámetros utilizados son: *<left-bottom>-500 - 0.25* y *en <right-top>500 0.25*; se crea un rectángulo de 1 mm de largo y 500 nm de ancho.
- En *Edit>Transform>Numeric..>Repeat* Figura 12, los valores son *X: 1, Y:1000* y en *Step Y[1μm]: 1*. Crea una estructura periódica de 1x1 mm Figura 13.



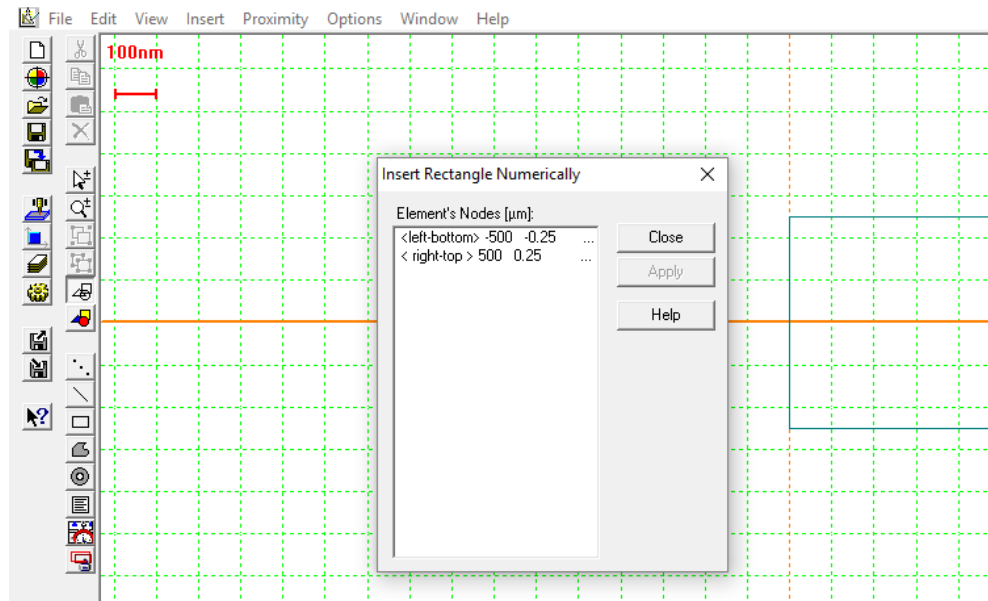


Figura 11. Imagen del programa Nanomaker para el diseño de rejilla con la ventana *Insert Rectangle Numerically*.

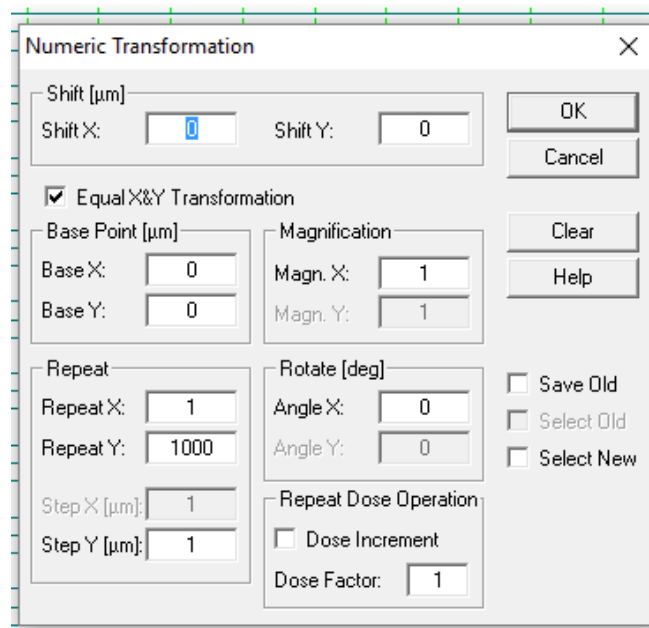


Figura 12. Imagen de la ventana de dialogo Numeric Transformation del programa Nanomaker para el Diseño de la rejilla periódica.

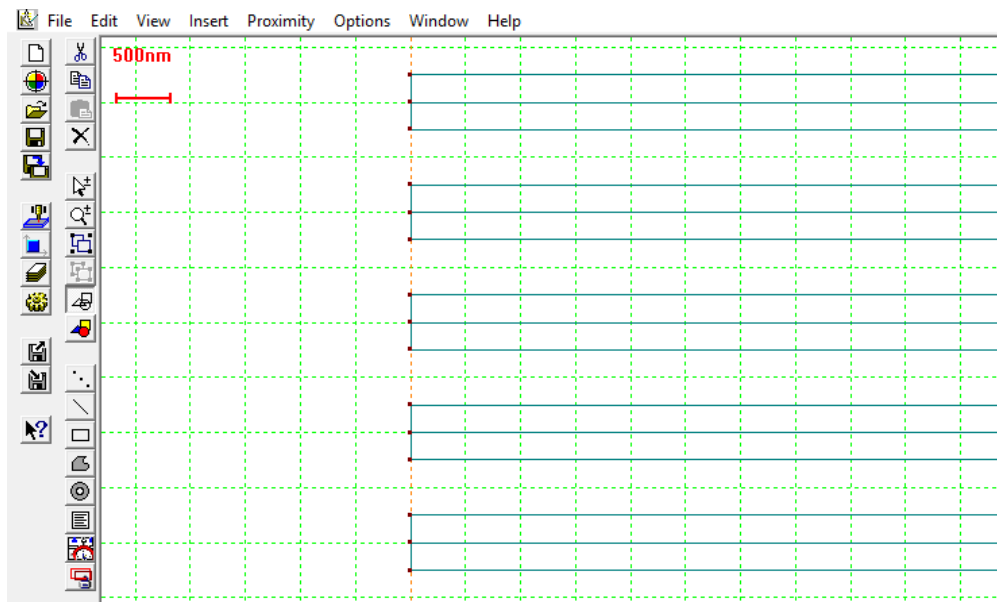


Figura 13. Imagen del acercamiento de la rejilla con periodicidad de  $1\ \mu\text{m}$  diseñada en NanoMaker.

### 3.3. NanoMaker y el Microscopio Electrónico de Barrido

Como se ha mencionado antes, NanoMaker es un sistema que controla al SEM durante la fabricación de una nanoestructura. El SEM (modelo SU3500 HITACHI) funciona por medio de un filamento, donde se generan electrones acelerados por un cátodo. Estos son redirigidos y focalizados por medio de lentes magnéticas hacia la plataforma, como se ilustra en la Figura 3. Al método que usa un SEM como herramienta en el proceso de fabricación de nanoestructuras, se le llama litografía por haz de electrones. En este trabajo se describirá la fabricación de una rejilla del tamaño de  $1\ \text{mm}$  por  $1\ \text{mm}$  con un periodo de  $1\ \mu\text{m}$  y surcos de  $\sim 500\ \text{nm}$ .

#### Parámetros utilizados en el SEM

Utilizando una rejilla de calibración certificada (rejilla de carbón con oro) se alinea y enfoca el SEM, llegando a una resolución de aproximadamente  $10\ \text{nm}$ . El tamaño más pequeño de resolución obtenido es el tamaño del haz de electrones que es de  $10\ \text{nm}$ . Los valores que son colocados en el SEM y en NanoMaker se muestran en la Tabla 1. Estos mismos valores son colocados en la ventana *Experimental, Monte Carlo & Ions Recommended Parameters > Experimental*. Los valores utilizados pueden variar dependiendo de la alineación y el enfocamiento del haz, así como también el spot, es el diámetro del haz de electrones el cual no tiene unidades, pero su función es de controlar la cantidad de

corriente que está incidiendo sobre la muestra. También se puede controlar la corriente que incide por medio de la apertura numérica del SEM. Ya que sin estos parámetros no es posible controlar la cantidad de electrones que inciden en la muestra y por consecuencia se tiene sobreexposición o subexposición.

**Tabla 1. Valores del SEM y NanoMaker utilizados para la fabricación de rejilla periódica.**

SEM	Energía del haz [keV]	Diámetro del haz	Corriente [nA]	Apertura numérica [μm]	Amplificación	Distancia de trabajo [mm]
	30	~28.4	~0.21	30	X80	8.9
NanoMaker	Factor de dosis [μA*s/(cm <sup>2</sup> )]	Tamaño de pasos [μm]	Altura de la resina HO [μm]	Corriente [nA]	Voltaje [keV]	Tamaño del haz [μm]
	500	0.01	0.081	0.2	30	0.01

Otro parámetro necesario es el campo de lectura, este es obtenido en el proceso de calibración y se refiere a la máxima desviación del haz sobre la muestra, dependiendo del diseño de la nanoestructura. Los valores obtenidos son colocados en la ventana *Exposure and Video Options>Field de NanoMaker*; estos valores se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2. Valores del campo de lectura del SEM.**

Tamaño del Campo [μm]	Amplificación	Distancia de trabajo [mm]	Voltaje [KeV]
X: 1650.75	X80	8.9	30
Y:1238.08			

Todos los parámetros anteriores son utilizados para la fabricación de una rejilla de tamaño 1x1 mm con periodo de 1 μm y 500 nm entre pico y valle.

### 3.4. Fabricación de una nanoestructura

El método de litografía por haz de electrones EBL (por sus siglas en inglés Electron Beam Lithography), tiene varios procesos: depósito de resina sensible al haz de electrones (polimetacrilato de metilo, PMMA) sobre el sustrato, exposición del sustrato al haz de electrones, revelado, depósito de material metálico y por último el decapado, estos procesos son explicados a continuación.

#### 1. Limpieza del sustrato

El sustrato que se utiliza para esta limpieza es una oblea de silicio cortada en piezas de 1.5x1.5 cm. Las piezas se sumergen en diferentes baños de ultrasonido, el primer baño es de jabón líquido con agua destilada, luego solo con agua destilada, después con acetona y por último con alcohol isopropílico (IPA); cada baño dura 10 minutos. Para el secado del sustrato se utiliza nitrógeno.

#### 2. Depósito de resina (PMMA)

La resina que se utiliza para el depósito es de la marca MICROCHEM, la cual es sensible al haz de electrones y es utilizada para la creación de nanoestructuras. Puede ser positiva o negativa, la negativa elimina las áreas no expuestas por el haz de electrones, la más utilizada es la resina positiva de alta resolución donde el haz de electrones al pasar escribe sobre ella y en el proceso de revelado la resina es desprendida ver Figura1 (a), (b) y (c). En este trabajo se utiliza una resina positiva de alta resolución PMMA950, con la que se hacen depósitos hasta de aproximadamente 60 nm. Para el depósito del PMMA se utiliza el Spin Coater, con el cual, por centrifugado se genera un depósito uniforme. El sustrato es colocado en el "Spin Coater" y sobre él se deposita el PMMA. Los parámetros utilizados en el depósito se muestran en la Tabla 3, con estos parámetros se obtiene una película de PMMA con un grosor de 60 nm aproximadamente.

**Tabla 3. Parámetros de depósito.**

Resina /PMMA	Velocidad en el Spin Coater (rmp)	Tiempo del Spin Coater (seg)	Horneado (°C)	Tiempo de horneado (min)	Grosor de PMMA (nm)
950 K A2	6000	60	170	30	~60

### 3. Revelado

El revelado es el proceso por el cual el sustrato una vez expuesto al haz de electrones remueve el PMMA que fue expuesto. Para ello es utilizado el metil-isobutil-cetona (MIBK marca MICROCHEM) como disolvente e IPA para detener su acción. La muestra es sumergida en MIBK durante 1 minuto 35 segundos aproximadamente y 1 min en IPA. El secado es con nitrógeno.

### 4. Depósito de cromo y oro

El depósito del cromo (Cr) se usa como un adhesivo entre el oro (Au) y el silicio (Si) al fabricar nanoestructuras de oro. El depósito de Cr es de aproximadamente 1nm por el método de sputtering. El depósito de Au de aproximadamente 10 nm fue hecho por el método de evaporación térmica. El depósito de Au y Cr juntos, debe de ser al menos 1/3 menor que el depósito de PMMA, para no generar los problemas en el proceso de decapado que se describen más adelante (Figura 14).

### 5. Decapado

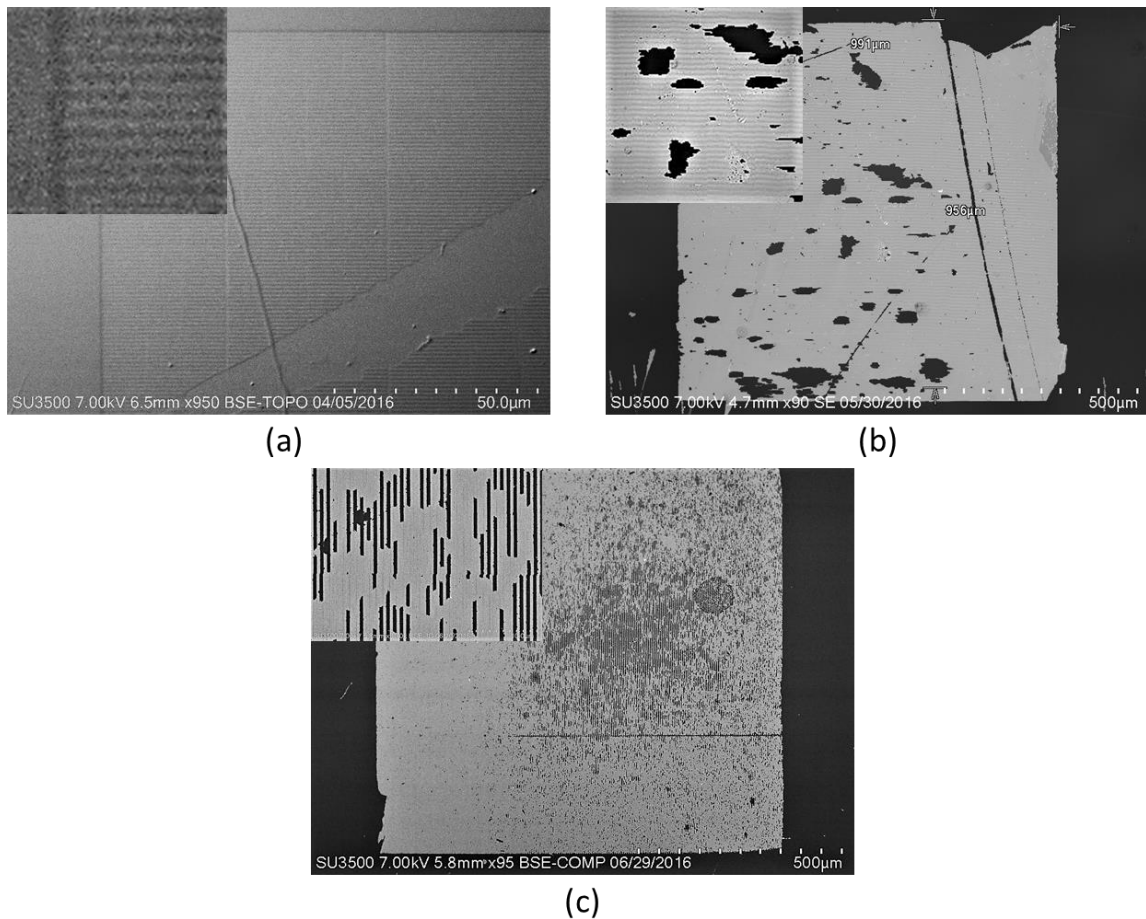
El decapado es el proceso por el cual se elimina el PMMA que no fue expuesto al haz de electrones, así como también el oro que es depositado sobre él, dejando así solo el depósito de Cr y Au que está en contacto directo con el silicio (Figura 15). Este proceso es esencial, aquí es posible ver problemas con los procesos anteriores, como; mal depósito de resina, falta de exposición en el área y depósito de Au mayor al de la resina. Para el decapado se utiliza alcohol isopropílico (IPA) y acetona, la muestra es sumergida en acetona por 24 hrs y colocada en baño de ultrasonido con acetona por 1 hora aproximadamente, y después con IPA por 10 min. El secado se hace con nitrógeno.

### 3.5. Problemas de fabricación

Los procesos a realizar en cada paso de la fabricación requieren de varias pruebas. En cada prueba se manejan diferentes parámetros. Algunos de los problemas más frecuentes en la fabricación son los siguientes:

- Falta de exposición.
- Problemas en el decapado, desprendimiento de Au.

Estos problemas se muestran en la Figura 14. Donde se puede observar la fabricación de una rejilla con periodo de  $1\ \mu\text{m}$  y tamaño en los canales de  $\sim 500\ \text{nm}$ . En la figura 14(a) es posible ver las rayas claras, que son los canales generados por el haz de electrones al pasar por la resina. Al no tener en la imagen un buen contraste de color entre la resina y los canales generados, se puede decir que estos no están hechos hasta el sustrato; por lo que se tiene una subexposición. Las Figuras 14 (b) y (c) muestran como el Au no se desprendió del sustrato dejando huecos y líneas.

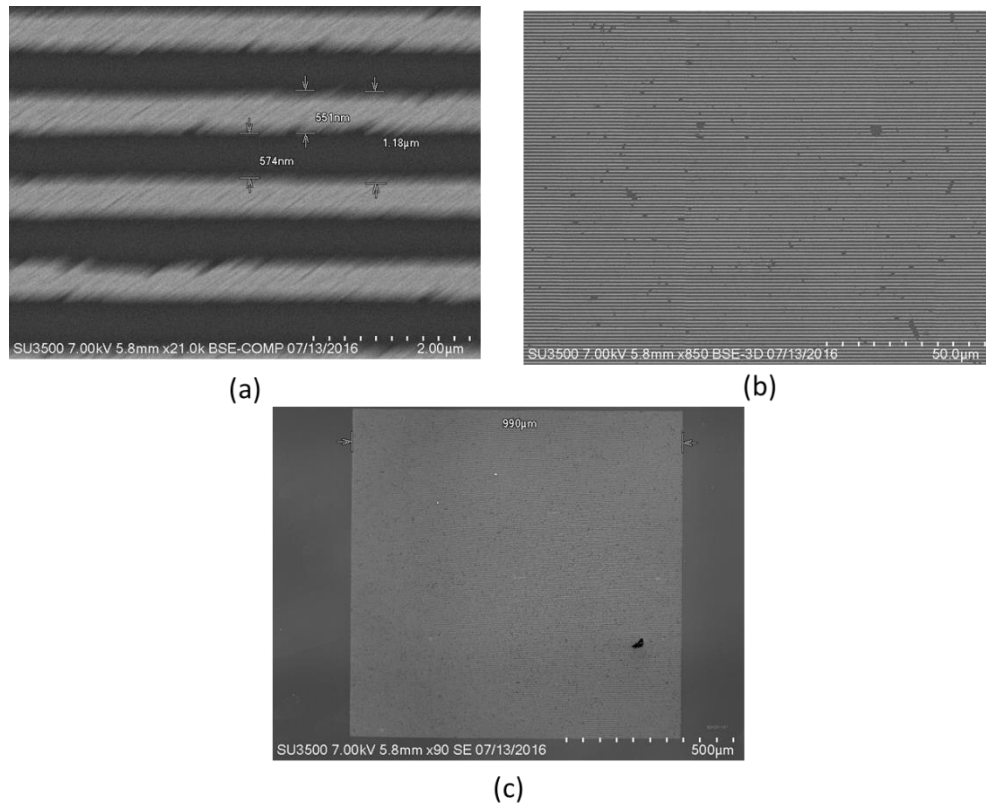


**Figura 14.** Imágenes del SEM muestran problemas de fabricación; (a) cuando el tiempo de exposición no es suficiente, se obtiene una subexposición, (b) la película de Au es muy gruesa, produciendo el desprendimiento de Au en regiones sin formar tiras de oro, (c) mal proceso de un decapado, provoca que el oro no se desprenda por completo de los canales, que no fueron expuestos al haz de electrones.

El defecto de fabricación cuando se tiene una subexposición, se debe a que la energía del haz de electrones no es lo suficientemente grande, y los electrones no penetran en todo el grosor de la capa de la resina, por lo que no llegan hasta el sustrato; o debido a que el tiempo de exposición del haz de electrones en la resina no es suficiente. El mal proceso de decapado, es debido al tiempo de sumersión del sustrato en el IPA y la acetona. Si el grosor del Au depositado en el sustrato es muy grueso, al realizar el proceso de decapado el Au no se desprenderá.

### 3.6. Resultados de fabricación

Los resultados de fabricación para una rejilla de Au con periodicidad de  $1\ \mu\text{m}$ , canales de  $\sim 500\ \text{nm}$  y altura de  $\sim 10\ \text{nm}$  se muestran en la Figura 15 (Las medidas aquí mostradas son obtenidas por el SEM). En ella es posible observar la periodicidad, las guías de Au con un ancho de  $551\ \text{nm}$  y la muestra completamente decapada. En la Figura 15 (b) muestra un acercamiento de la rejilla, donde se observa decenas de líneas blancas las cuales son las tiras de oro, y las líneas oscuras es el sustrato de silicio. Debido a que se corrigieron parámetros en el SEM; y en los procesos de revelado y decapado, se obtuvo un decapado completo, es decir, se tiene como resultado una estructura de oro con elementos de dimensiones de sublongitudes de onda.



**Figura 15. Imágenes tomadas por el SEM, las cuales muestran: (a) la periodicidad de la rejilla, (b) una parte de la rejilla donde se observan varias guías de Au y (c) el decapado completo de la muestra.**



## Capítulo 4. Metodología

---

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio experimental, teórico-numérico de una nanoestructura de difracción no lineal. En este capítulo se describe con detalle la metodología del estudio numérico de dicha nanoestructura y la metodología experimental para la obtención de la GSA de la rejilla fabricada por el método de litografía por haz de electrones. El estudio numérico fue realizado con el software *COMSOL* para la obtención de los parámetros óptimos de una rejilla formada por un arreglo periódico de tiras de oro. Los cálculos nos permiten determinar los parámetros óptimos de dicha estructura para una GSA más eficiente, tales como grosor y ancho de la tira de oro y el periodo de la estructura. En el presente capítulo también se presenta la metodología del estudio experimental de la GSA en las estructuras fabricadas.

### 4.1. Modelado para los cálculos numéricos

En el presente trabajo para el estudio numérico de nanoestructuras plasmónicas fue utilizado el software comercial *COMSOL Multiphysics versión 5.1*. *COMSOL* es un paquete de software desarrollado para el análisis numérico de problemas en diferentes áreas de la física, así como para problemas multidisciplinarios relacionados simultáneamente con diferentes áreas de física o ingeniería. Como base de *COMSOL*, está el método de elementos finitos para resolver ecuaciones de derivadas parciales. Las ecuaciones han sido predefinidas para cada área de la física o pueden ser definidas por el usuario. Para resolver los problemas multidisciplinarios, las ecuaciones de diferentes áreas pueden ser acopladas. Por ejemplo para resolver problemas complejos de termo-óptica, pueden ser acopladas ecuaciones de óptica y termodinámica.

Las principales características del paquete *COMSOL* son:

- Permite simulaciones numéricas de procesos físicos mediante la solución de sistemas de ecuaciones de derivadas parciales.
- El cálculo es por el método de diferencias finitas.
- Es posible describir el modelado definiendo sus cantidades físicas, las propiedades del material, las cargas involucradas en el sistema, las condiciones de frontera, los medios y los flujos.

- Cuenta con una biblioteca de miles (o posiblemente decenas de miles) de modelos disponibles para la adaptación a las necesidades particulares del usuario.
- Contiene una interfaz gráfica con la cual es posible construir el modelo y visualizar los resultados obtenidos de éste.
- Tiene una interfaz gráfica para el desarrollo de modelos con una geometría compleja, así como herramientas para importar modelos desarrollados con otros programas.

Los puntos anteriores fueron los argumentos que nos permitieron seleccionar *COMSOL* para los estudios numéricos del presente trabajo.

En este trabajo se utilizó el módulo de óptica ondulatoria de *COMSOL* con cálculos en el dominio de frecuencias. Este módulo proporciona herramientas dedicadas para la solución de problemas de propagación de ondas electromagnéticas en medios ópticos lineales y no lineales, así como la interacción de luz con estructuras complejas que permiten la simulación exacta y la optimización del diseño óptico. Con él es posible la simulación de la propagación de ondas electromagnéticas de un amplio rango de frecuencias, ya sea en el dominio de la frecuencia para un análisis de distribución del campo electromagnético en el espacio, o en el dominio del tiempo para un análisis de propagación de pulsos cortos. También es posible visualizar y analizar los fenómenos utilizando herramientas de post-procesamiento, tales como el cálculo de los coeficientes de transmisión y reflexión. El análisis es posible en dos dimensiones (2D) o en tres dimensiones (3D). Una variedad de diferentes condiciones de contorno se puede aplicar para simular el esparcimiento de la luz por objetos aislados o por estructuras periódicas. *COMSOL* permite realizar los cálculos con los parámetros del modelo variable como son: parámetros geométricos, propiedades de materiales o longitud de onda.

#### **4.1.1. Descripción del modelo**

El modelo está desarrollado para un estudio numérico de la rejilla de difracción, y calcula los coeficientes de transmisión, reflexión especular y la eficiencia de difracción en los primeros ordenes de difracción reflexión y transmisión.

Una rejilla de difracción es un componente óptico que sirve para modular periódicamente la fase o amplitud de una onda incidente. Puede hacerse con una placa transparente con grosor de periodicidad

variable o con un índice de refracción graduado periódicamente. Una distribución en el espacio de elementos tales como aperturas, obstáculos y elementos absorbentes también pueden ser usados como elementos de difracción. Una rejilla de difracción por reflexión también conocida como una red de reflexión a menudo se fabrica a partir de una película delgada con estructura periódica, la cual es cubierta con un metal y depositada sobre un sustrato (Saleh, B. E. y Teich, M. C., 1991).

Consideremos una rejilla de tiras de oro sobre un sustrato de silicio con periodo  $d$  (Figura 16). Una onda plana incidente en una rejilla de difracción se convierte en varias ondas planas que se propagan en ángulos que satisfacen la ecuación 1.

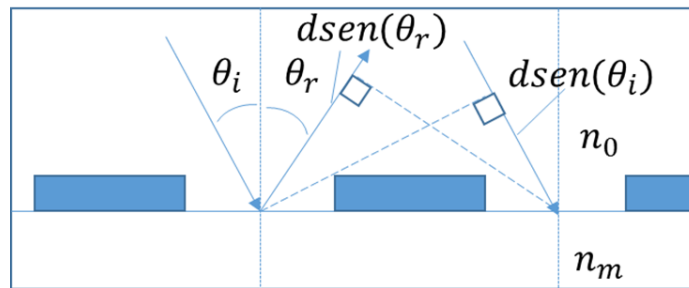


Figura 16. Geometría de la rejilla y trayectorias de dos haces reflejados.

$$\sin\theta_r = \sin\theta_i + m \frac{\lambda}{dn_0}, \quad (4.1.1)$$

donde  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , es llamado el orden de difracción,  $n_0$  y  $n_m$  son los índices de refracción del aire y del sustrato,  $\theta_i$  es el ángulo de incidencia.

La Figura 17 muestra una parte de la ventana de trabajo de *COMSOL*, presenta los detalles de la geometría del modelo desarrollado en el presente trabajo. Los cálculos se realizaron solo para un periodo de la rejilla. En las fronteras laterales marcadas con verde están establecidas las condiciones periódicas. Estas condiciones requieren que el campo electromagnético de la frontera del lado izquierdo tiene que ser igual al campo de la frontera del lado derecho. El campo calculado usando dichas condiciones corresponde al campo de una rejilla con un número infinito de periodos. En el centro de

cada periodo está una tira de oro con las esquinas superiores redondeadas. El oro está sobre un silicio oxidado con una capa de óxido de silicio. La frontera superior marcada en rojo es una puerta a través de la cual la estructura oro-silicio es iluminada por una onda plana, a incidencia normal. Simultáneamente, el mismo plano es una puerta de salida para los cálculos de la reflexión y la eficiencia de difracción en reflexión. El plano inferior, marcado en amarillo, es una puerta de salida para los cálculos del coeficiente de transmisión y de la eficiencia de la difracción en transmisión. Los índices de refracción y coeficientes de absorción del oro, silicio y óxido de silicio como funciones de la longitud de onda de la luz en el visible y el infrarrojo cercano fueron tomados de trabajos publicados (Aleksandar et al; 1998; D. Chandler-Horowitz y P. M. Amirtharaj., 2005; L. Gao, F y Lemarchand M. Lequime., 2013), respectivamente. Las tablas con los datos numéricos de las características de los materiales utilizados en el modelo fueron descargados de la página de internet “Refractive index database” (<http://refractiveindex.info/>).

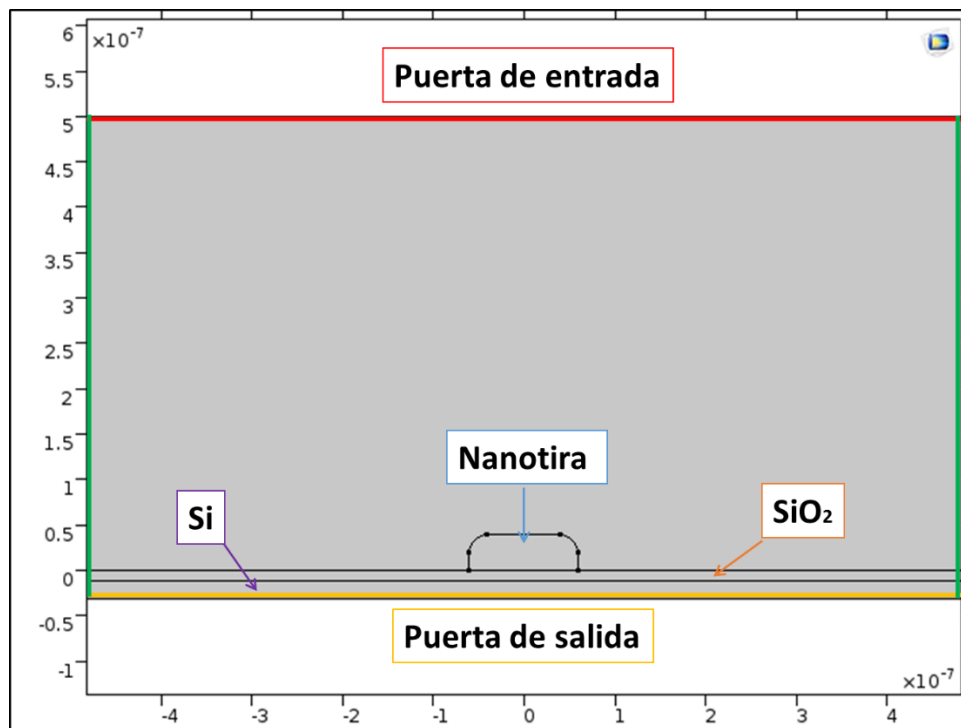


Figura 17. Modelado de nanotira de oro sobre un sustrato de silicio, tomando en cuenta una capa de dióxido de silicio nativo.

En la parte tecnológica y experimental de este trabajo fueron fabricadas y estudiadas rejillas con tamaños de  $1 \times 1$  mm con periodo de  $1 \mu\text{m}$ , es decir, el periodo fue mucho menor que el tamaño de la rejilla. Esto permitió utilizar el modelo 2D que reduce significativamente el tiempo de cálculo en comparación con el modelo 3D.

En la adquisición de datos, *COMSOL* muestra los resultados de la simulación del modelo como una imagen 2D, donde es posible apreciar el campo alrededor de la nanotira, el cual se muestra más adelante en el Capítulo 5. Así como también los resultados del barrido de longitudes de onda de 450 nm a 1200 nm con pasos de 10 nm. Se graficó la reflectancia y la transmitancia de los órdenes de difracción  $\pm 1$ , donde la reflectancia  $R$  es la razón del flujo (o potencia) reflejado al incidente y la transmitancia  $T$  es la razón del flujo transmitido al incidente (Hecht, Zajac, 1977). Los datos obtenidos de transmitancia y reflectancia para diferentes anchos de la nanotira y dos diferentes espesores de  $\text{SiO}_2$ , fueron analizados en *MATLAB* con el fin de determinar los parámetros óptimos de la estructura para maximizar el campo local. Esta optimización fue realizada para una longitud de onda de 830 nm que corresponde a la longitud de onda del láser de nuestro laboratorio.

De la misma forma, el modelo para una película de oro con perfil periódico está desarrollado para un estudio numérico de la rejilla de difracción; donde es posible considerar que la incidencia del campo electromagnético ocurre a diferentes ángulos. Además se calculan los coeficientes de transmisión y reflexión especular, así como la eficiencia de difracción en los primeros órdenes de difracción reflexión y transmisión.

La Figura 18 presenta la geometría de la película de oro con un perfil periódico, y las dimensiones de este con mayor detalle. Las paredes del perfil periódico son sinusoidales, y pueden ser modificadas hasta obtener una forma completamente redondeada o escalonada, y el periodo del perfil de la película es de 1000 nm. Además esta se encuentra rodeada de aire. La frontera superior es marcada con una línea roja; es la entrada por la cual es iluminada con una onda plana la película de oro con un perfil periódico, y es también, la puerta de salida para los parámetros cálculos en reflexión. La frontera inferior es la línea marcada con amarillo; es la salida de los cálculos de los parámetros en trasmisión. En los laterales de la geometría del modelo (líneas marcadas de color verde) se establecieron las condiciones periódicas.

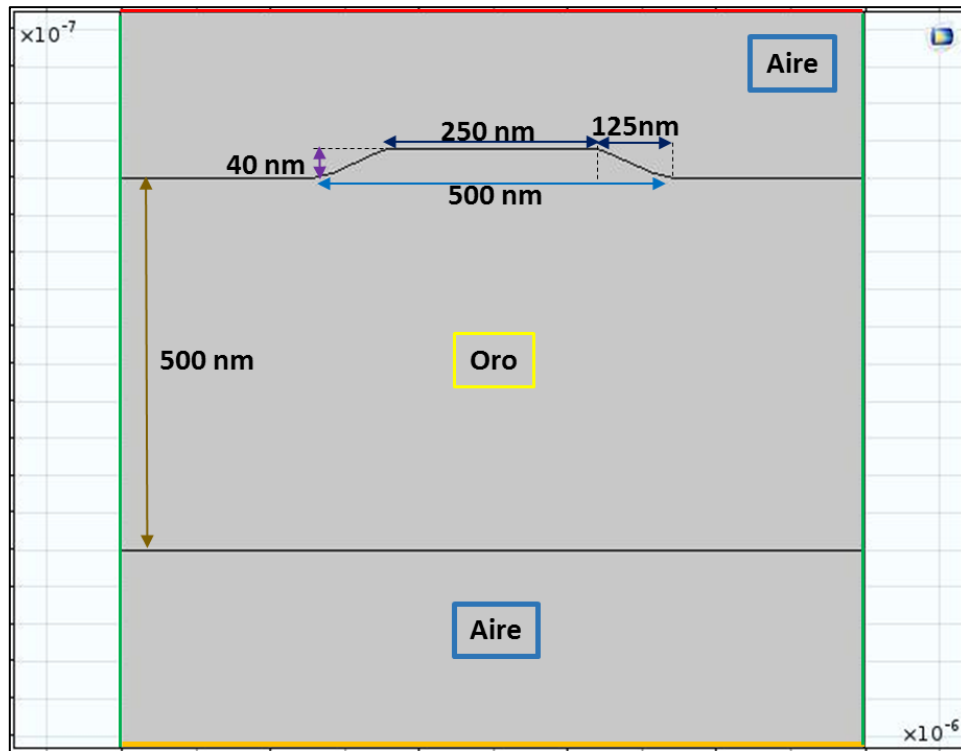


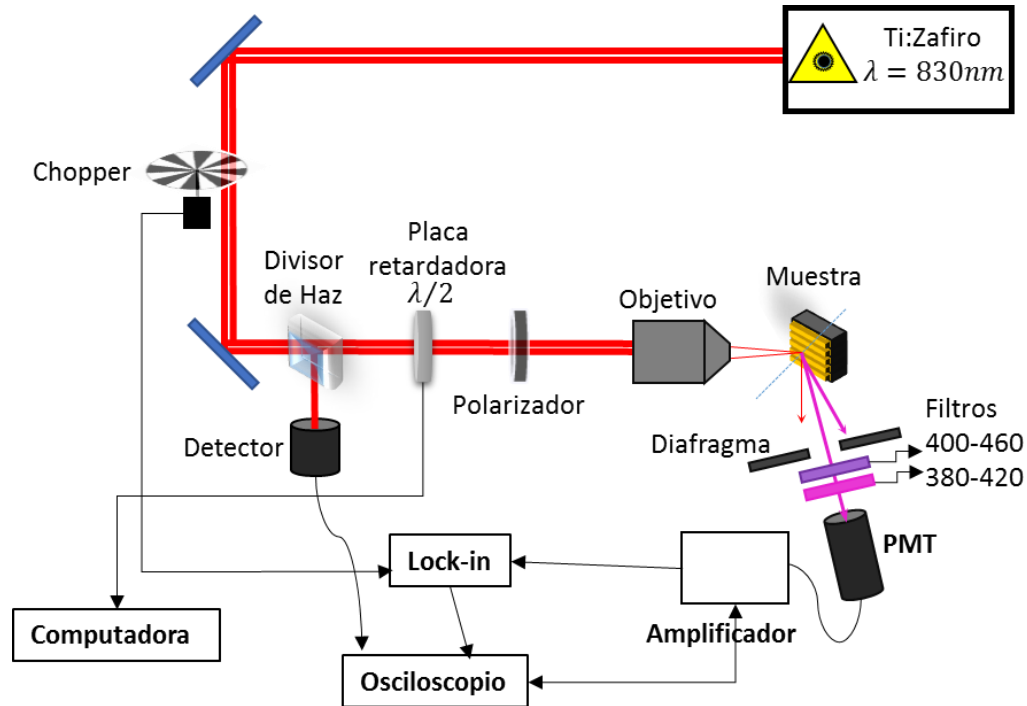
Figura 18. Modelado de película de oro con un perfil periódico.

El cálculo hecho con *COMSOL* muestra el campo alrededor del perfil periódico en 2D; el cual se muestra en el Capítulo 5 de resultados, la reflectancia y transmitancia de los primeros órdenes de difracción  $\pm 1$ , . El campo electromagnético incidente en la película de oro se moduló para diferentes ángulos, de 0 a 36 grados y con un barrido de longitudes de onda de 450 nm a 1000 nm. El análisis de los resultados se hizo en *MATLAB*, usando una longitud de onda de 830 nm.

## 4.2. Arreglo experimental

El desarrollo del arreglo y la metodología experimental para la investigación de GSA por las nanoestructuras fabricadas, es esencial en el estudio de este trabajo, por ello, en esta sección, se describe el arreglo y la metodología experimental que se utilizó para el estudio de GSA, por la nanoestructura formada por tiras de oro con una periodicidad de 1  $\mu\text{m}$ , ancho de  $\sim 500$  nm y grosor de

10 nm. Este mismo arreglo y metodología, también se utilizó para las muestras con defectos de fabricación

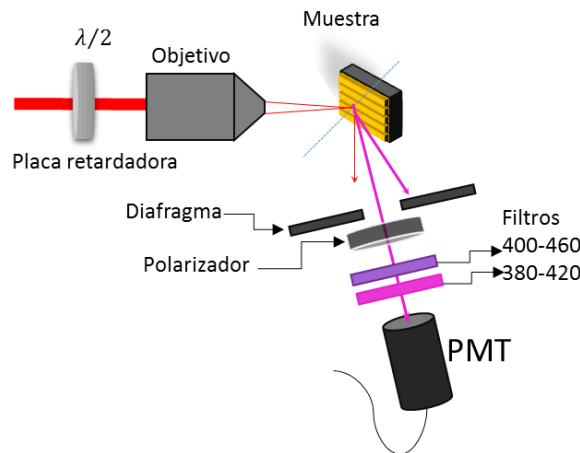


**Figura 19.** Esquema del arreglo experimental para la detección de la Generación del Segundo Armónico (GSA) de una nanoestructura de oro (rejilla) sobre silicio.

El arreglo experimental presentado en la Figura 19 consta de un láser de Ti:Zafiro (marca Del Mar Photonics, modelo Tresles 100), con un pequeño rango de sintonización de 790 a 835 nm con una frecuencia de repetición que oscila entre 80 y 90 Hz y una duración del pulso de 100 fs. El haz atraviesa un disco motorizado con aberturas (“chopper”), este deja pasar el tren de pulsos de alta frecuencia con una frecuencia de 400 Hz, modulando la potencia promedio del haz. La modulación del haz permite utilizar un amplificador Lock-in como un filtro pasa banda estrecho, sintonizado a la frecuencia de modulación de la luz. A la salida se coloca un divisor de haz, el haz reflejado es dirigido al detector y este al osciloscopio como señal de referencia. Para el control de la potencia promedio del haz de bombeo, se utiliza una placa retardadora de  $\lambda/2$  y un polarizador de calcita (PC). El haz de bombeo sale de la fuente; con una polarización linealmente horizontal. La placa  $\lambda/2$  rota la polarización que permite controlar la transmitancia de la potencia a través del cubo-polarizador. La placa  $\lambda/2$  es rotada con una montura de rotación motorizada controlada por computadora. El haz pasa por un objetivo de microscopio de 10X con una apertura numérica de 0.25, y es enfocado sobre la muestra.

En la detección de la GSA producida por la nanoestructura se utilizó un diafragma y dos filtros de pasa banda estrecha (Semrock modelo FF02435/40 y THORLASS modelo FB400-40). El primero con transmisión espectral centrada en 435 nm y con un ancho de banda de 40 nm. El segundo filtro con espectro de transmisión en un rango de 380-420 nm con una longitud de onda centrada en 400 nm. El uso de estos dos filtros da una ventana de ancho de banda más angosta que solo deja pasar la señal del segundo armónico (SA), la cual es de 415 nm. La señal es detectada por un tubo fotomultiplicador (PMT, por sus siglas en inglés) (Hamamatsu modelo H10721-20) y amplificada por un amplificador (modelo Newport Instruments 70710) con una ganancia de  $10^7$  V/A. Esta es enviada al lock-in, filtra el ruido y amplifica la señal. La señal que utiliza el lock-in como referencia es proporcionada por el LED del chopper, coincide con la frecuencia de modulación de 400 Hz del haz de bombeo. El lock-in fue conectado a un osciloscopio (marca LeCroy WaveRunner modelo 610Zi); donde se observa y se graba la señal en forma digital, sin ruido, filtrada por el lock-in y amplificada por el fotomultiplicador. El procesamiento de los datos fue realizado con el software Matlab.

Para el estudio de la polarización del segundo armónico generado (SA), se colocó un polarizador después de la muestra y se quitó el polarizador colocado después de la placa retardadora del arreglo experimental original presentada en la Figura 20. Esta modificación del arreglo permite estudiar las dependencias del estado de polarización del SA en función de la orientación de la polarización lineal del haz de bombeo.



**Figura 20.** Esquema experimental utilizando en la medición de polarización de GSA para diferentes polarizaciones del haz del bombeo.



#### 4.2.1. Adquisición de datos experimentales del SA

Se realizó la medición de la dependencia de intensidad del SA con la intensidad del haz de bombeo. Esto fue posible rotando la placa  $\lambda/2$ , la cual gira la polarización de la luz incidente, y colocando un polarizador enfrente del tubo fotomultiplicador. El polarizador dejó pasar sólo cierta componente de polarización del SA, que permite analizar el estado de polarización de la señal del SA a partir de la medición de dos componentes ortogonales. La placa  $\lambda/2$  fue rotada por medio de una montura motorizada controlada por la computadora con una velocidad de  $0.2812 \text{ grad/mseg}$ , donde el tiempo tomado de grabación de datos en el osciloscopio fue de  $640 \text{ mseg}$  para una vuelta completa de la placa  $\lambda/2$ . La señal tomada por el osciloscopio fue procesada con *Matlab* el cual promedia los datos experimentales, reduciendo el ruido y generando un archivo de menor tamaño; esto es debido a que la señal tomada está compuesta por cientos de miles de pulsos y el tiempo de procesado es muy grande.

Como se sabe, la señal del SA es muy débil debido al pequeño volumen de material donde ocurre este fenómeno. Por lo tanto a pesar del filtraje espectral, la señal medida en experimentos con GSA puede incluir una componente de armónico fundamental. Con el fin de eliminar esta componente la investigación de las dependencias de polarización estuvo acompañada de mediciones de la dependencia de la señal y del SA con respecto a la intensidad del haz de bombeo. La componente del armónico fundamental en la señal tiene una dependencia lineal con el haz de bombeo, mientras que la componente de la señal del SA tiene una dependencia cuadrática. La comparación de la dependencia experimental de la señal del SA con una simulación numérica de la señal generada como una mezcla de señal lineal y señal cuadrada, permiten determinar qué porcentaje de la señal del SA en se tiene señal experimental. El coeficiente obtenido en este análisis fue utilizado para la eliminación del armónico fundamental en las señales grabadas en los experimentos de la medición de la polarización del SA.

Para el estudio de la polarización del SA se colocó el polarizador después de la muestra y se rotó la placa  $\lambda/2$ , y se midió la intensidad para las polarizaciones vertical y horizontal. La señal adquirida fue procesada nuevamente con *Matlab*, y graficada en forma polar.

## Capítulo 5. Resultados

---

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y numéricos obtenidos por los métodos descritos en el capítulo de metodología. Primero se presentan los resultados experimentales de la GSA, para una rejilla formada por tiras de oro. En la segunda parte de este capítulo se presentan los resultados numéricos obtenidos con *COMSOL* para una rejilla formada por tiras de oro, y una película perfilada periódicamente, cubierta con oro.

### 5.1. Rejilla de tiras de oro

En cada experimento se realizaron primero pruebas para confirmar que se estaba detectando la GSA. Para este propósito se utilizó el arreglo experimental mostrado en la Figura 19 donde se colocaron una placa  $\lambda/2$  y un polarizador antes de la muestra. La intensidad del láser de bombeo que pasa a través de estos dos componentes depende de manera sinusoidal con ángulo de rotación de la placa  $\lambda/2$  y es proporcional al cuadrado del seno de este ángulo. Cuando esta intensidad incide en la muestra y su esparcimiento o reflexión muestra una señal lineal se obtiene un seno cuadrado en la señal, si la intensidad que detecta el fotomultiplicador tiene una componente de SA que dependen en forma cuadrática de la intensidad de bombeo. La señal detectada tiene una dependencia angular que es proporcional a un seno a la cuarta, es decir, la intensidad de segundo orden va al cuadrado. Esta prueba permite mostrar que se tiene un efecto no lineal de segundo orden debido a la muestra. Utilizando esto como una prueba de que existe la GSA, se obtuvo la señal mostrada en la Figura 21 la cual es proporcional al cuadrado de la intensidad incidente a la muestra. En una forma más clara se graficó la señal en escala logarítmica en la Figura 22, donde las curvas en forma logarítmica corresponden a una recta de color rojo para intensidad lineal y de color verde para intensidad no lineal. Vemos que los datos experimentales (puntos azules), están muy bien ajustados a la dependencia cuadrada, por lo que se obtuvo un proceso de segundo orden, lo que confirma la no linealidad.

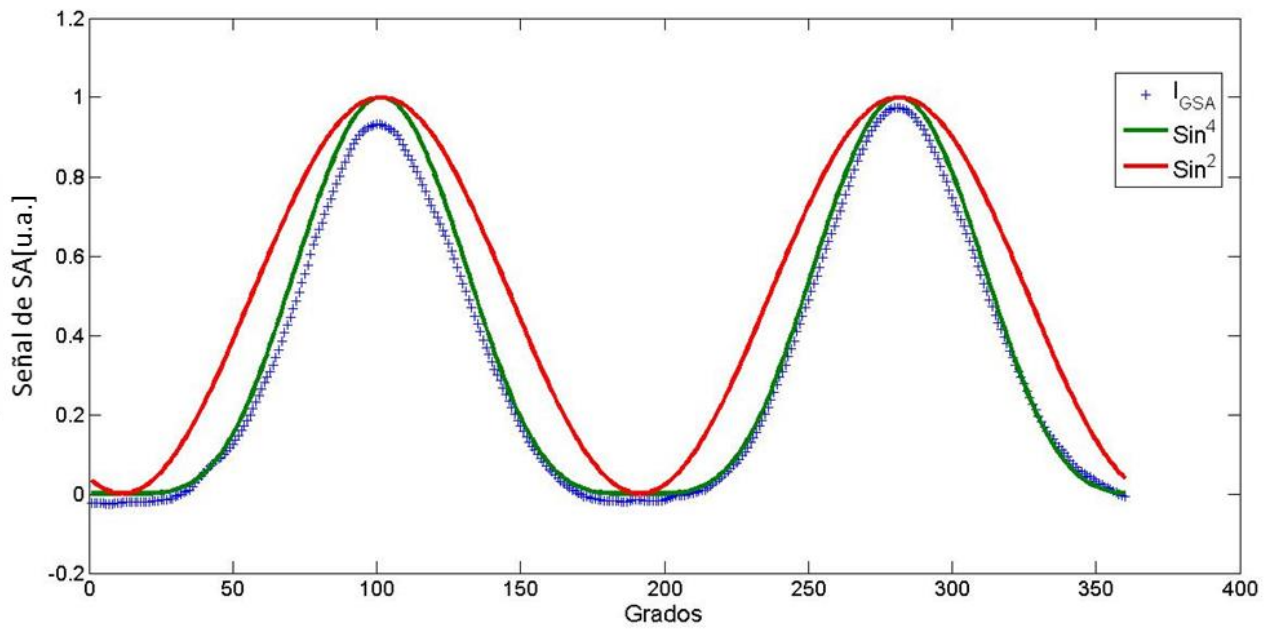


Figura 21. Intensidad del SA de la rejilla de tiras de oro en función del ángulo de la placa  $\lambda/2$  para el orden  $m = -3$ .

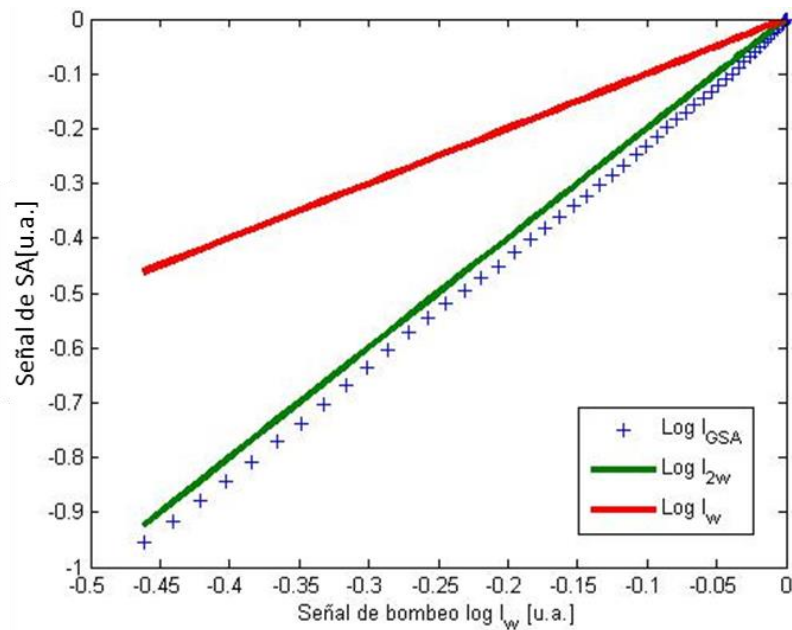
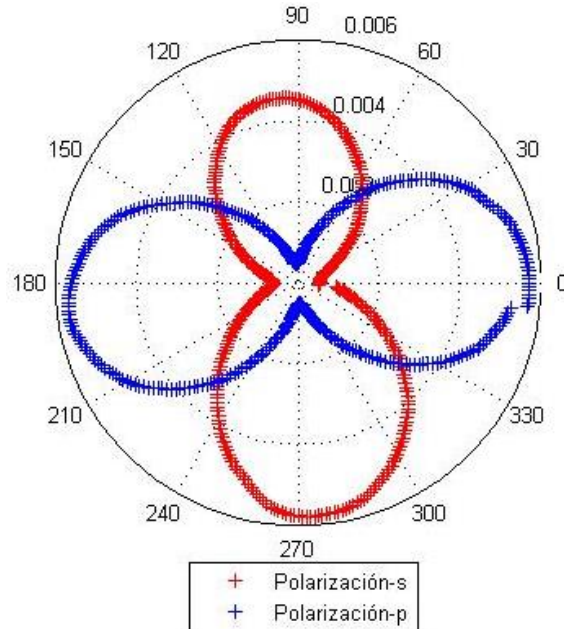


Figura 22. Señal normalizada del SA como función de la potencia de bombeo en escala log-log para la rejilla de tiras de oro.

Para el estudio de la GSA se realizaron experimentos que permitieron analizar la polarización del SA en función de la polarización del haz de bombeo. En estos experimentos el polarizador se encuentra después de la muestra como se ve en la Figura 20, donde el polarizador se colocó en dos diferentes

posiciones. La luz transmitida en una posición corresponderá a una polarización  $p$  y para la otra posición, a una polarización  $s$ . De esta manera se midieron las componentes  $s$  y  $p$  del SA de forma independiente, lo que permitió analizar su polarización. En esta configuración del arreglo experimental (Figura 20), al rotar la placa  $\lambda/2$  se rota la polarización del haz de bombeo manteniendo su intensidad. La intensidad detectada en el fotomultiplicador para el SA corresponde a la componente  $s$  o  $p$ , dependiendo de que componente transmite el analizador de polarización colocado en frente del fotomultiplicador. Los resultados obtenidos en este experimento se muestran en el gráfico de la Figura 23, donde se observan máximos y mínimos en las dos polarizaciones ( $s$  y  $p$ ). Los resultados obtenidos fueron para una rejilla formada por de tiras de oro con una periodicidad de  $1 \mu\text{m}$ , a un ángulo de incidencia de  $45^\circ$ , con el orden  $m = -3$  a un ángulo de  $-27^\circ$  con respecto a la normal a la muestra. Los órdenes de difracción calculados con la Ecuación 4.1.1, para una longitud de onda de  $415 \text{ nm}$ , que corresponde al SA de la luz de bombeo son:  $m = 0$  en  $45^\circ$ ,  $m = -1$  en  $16.98^\circ$ ,  $m = -2$  en  $-7.05^\circ$ ,  $m = -3$  en  $-32.54^\circ$  y  $m = -4$  en  $-72.34^\circ$ . Debido a limitaciones en el arreglo experimental no fue posible medir la polarización en los órdenes de difracción  $m = -1, -2$  y  $-4$  ni en  $m=0$ ; esto debido a que la componente de la señal detectada que corresponde al esparcimiento del armónico fundamental, predominaba en la medición con respecto al SA, llegando a una saturación en el fotomultiplicador.



**Figura 23.** Intensidad de las componentes de polarización  $s$  y  $p$  del SA en función del ángulo de polarización de la luz de bombeo, para un orden de difracción  $m = -3$  producido por la rejilla de tiras de oro.

Se realizó también un barrido de la intensidad del SA de forma perpendicular a la muestra y paralela al plano de incidencia, tratando de encontrar máximos de difracción. Sin embargo, los datos obtenidos en este experimento no fueron confiables, aunque las direcciones donde se esperaban los diferentes órdenes de difracción fueron detectadas de acuerdo a lo esperado. En trabajos futuros la dependencia angular del GSA tiene que ser investigada con un mayor detalle.

## 5.2. Película de oro con un perfil periódico de superficie

Siguiendo la metodología anterior, se muestra la gráfica logarítmica y de dependencia de intensidad del SA en una película de oro de perfil periódico. La Figura 24 muestra que los datos experimentales (puntos en azul) se acercan a una señal lineal (color rojo) para intensidades de bombeo bajas y a una señal no lineal de segundo orden (color verde) para intensidades altas. Esto es debido a que la señal detectada de segundo orden es más débil que la señal lineal y está afectada por la contribución de la luz esparcida del armónico fundamental.

Por último, en la Figura 25 se muestra en forma polar, la dependencia de las componentes de polarización del SA. En ella es posible observar en la señal dos componentes de polarización s y p que tienen máximos y mínimos con fluctuaciones. Nuevamente la polarización debida a la GSA sigue la polarización del haz de bombeo. La rejilla cubierta de oro tuvo una periodicidad de  $1 \mu\text{m}$  y el un ángulo de incidencia del haz de bombeo de  $\sim 45^\circ$  con respecto a la normal a la muestra, en el orden  $m = -3$  con un ángulo de  $32.5^\circ$ .

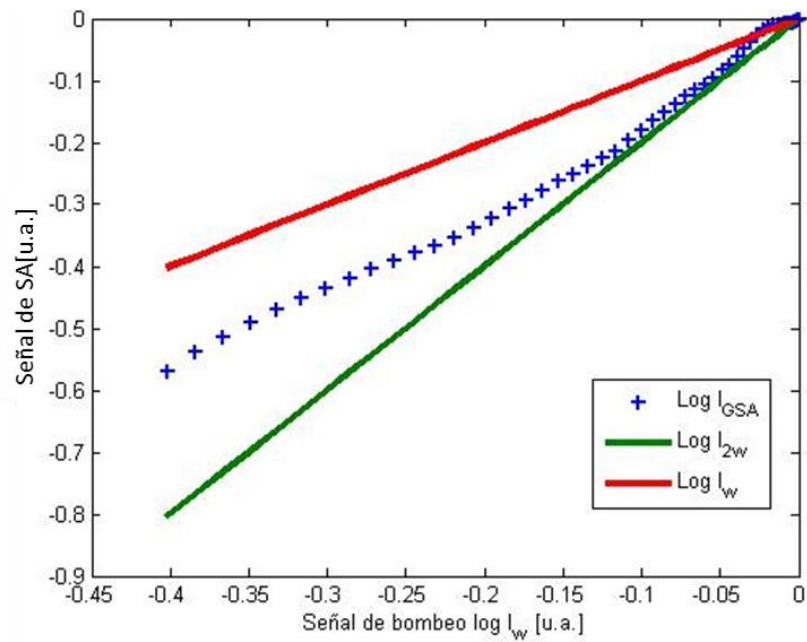


Figura 24. Señal normalizada del SA como función de la potencia de bombeo en escala log-log para la película de oro con perfil periódico de superficie. La línea de color rojo corresponde a la dependencia lineal, la línea verde es para la dependencia cuadrática y los puntos azules son los datos experimentales.

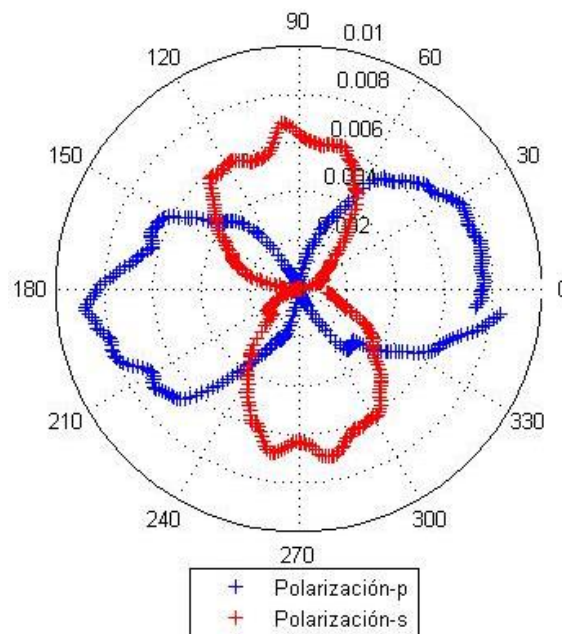


Figura 25. Intensidad de las componentes de polarización s y p del SA para la película de oro con perfil de superficie, en función del ángulo de polarización de la luz de bombeo, para un orden de difracción  $m = -3$ .

### 5.3. Rejilla periódica con un mal decapado

Se concluyeron los experimentos con las muestras de rejillas de oro con varios efectos de fabricación. Estos experimentos han permitido determinar las condiciones en las que la muestra no sufre daños por el haz de bombeo, en particular la potencia del láser y la posición de la lente que enfoca el haz del bombeo sobre la muestra. Para una rejilla de tiras de oro con un mal decapado se obtuvo la señal que se muestra en el Figura 26, donde es posible ver que los datos experimentales (puntos azules) en forma logarítmica se ajustan a una señal lineal (línea de color roja). La Figura 27 muestra el resultado de la dependencia de distribución de intensidad de GSA para las dos componentes de polarización s y p, donde la señal en polarización p de color azul muestra máximos y mínimos pero no se encuentra completamente cerrada, y la polarización s de color rojo no muestra dependencia con el ángulo de rotación de la polarización del bombeo. Estos resultados pueden ser debidos a que durante el experimento la película de oro sufrió ablación. Esto nos indica que es necesario un fuerte control de la intensidad, para que la película no sufra daños por ablación. Los datos obtenidos no corresponden a datos para una muestra con una fabricación correcta y sin daños por ablación. Para un ángulo de incidencia del haz de bombeo de  $45^\circ$  con respecto a la normal a la muestra, en el orden  $m = -3$ , el ángulo fue de  $47^\circ$  y el haz reflejado del orden fundamental fue de  $\sim 37.5^\circ$ . Para una rejilla de tiras de oro el orden de difracción  $m = -3$  está en  $-32.54^\circ$ .

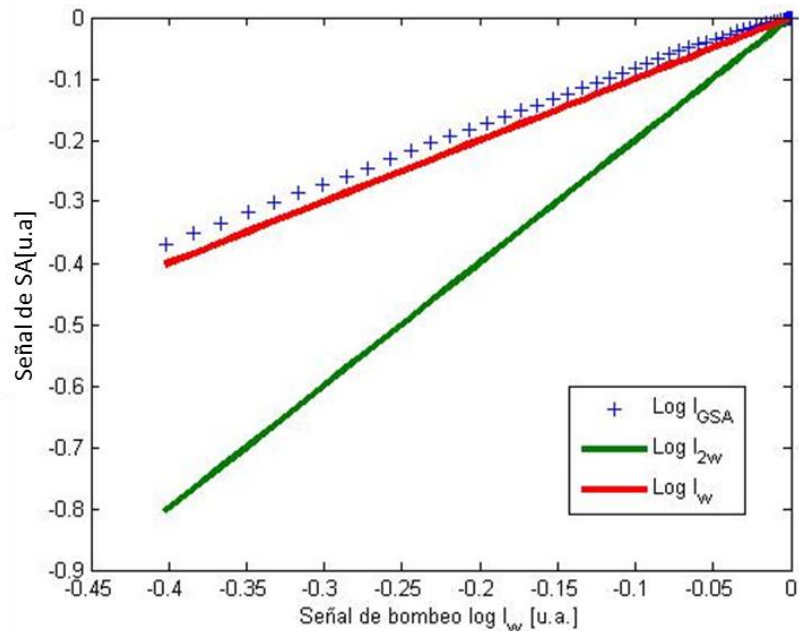
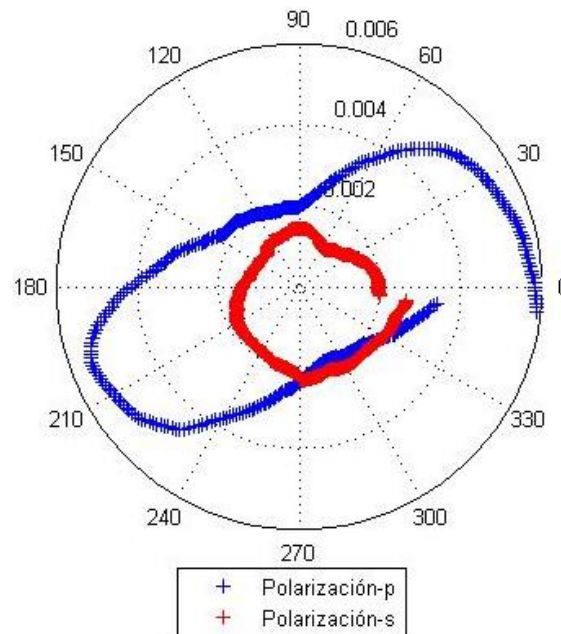


Figura 26. Señal normalizada del SA como función de la potencia de bombeo en escala log-log para la rejilla con defectos de fabricación. La línea de color rojo corresponde a la dependencia lineal, la recta verde es para la dependencia cuadrática y los puntos azules son los datos experimentales.

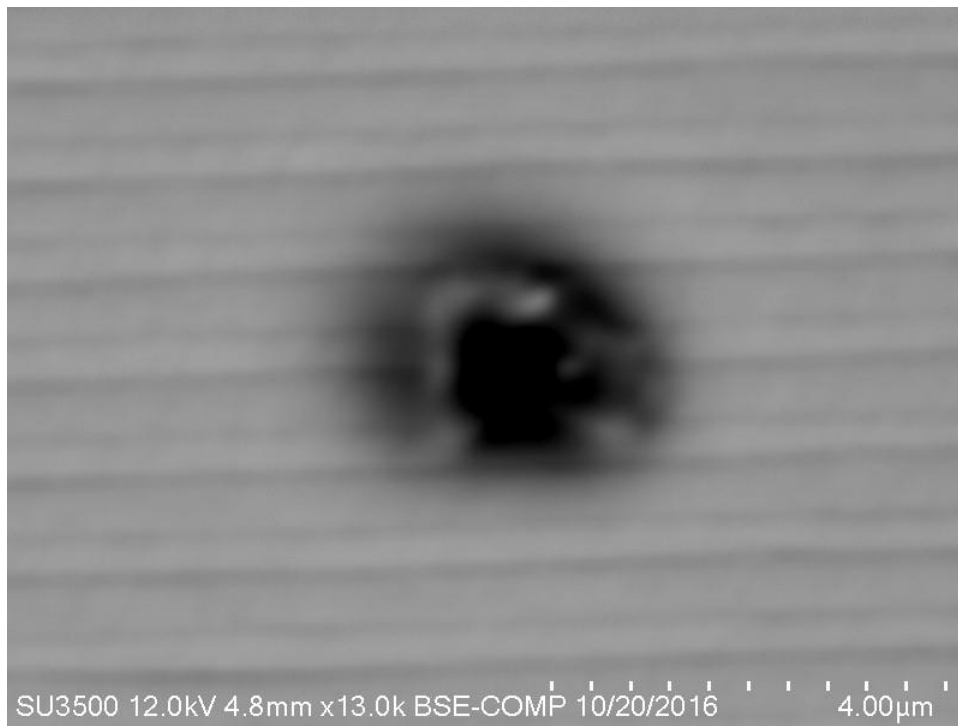


**Figura 27.** Intensidad de las componentes de polarización s y p del SA para la rejilla con defectos de fabricación, en función del ángulo de polarización de la luz de bombeo para un orden de difracción de SA  $m = -3$ .

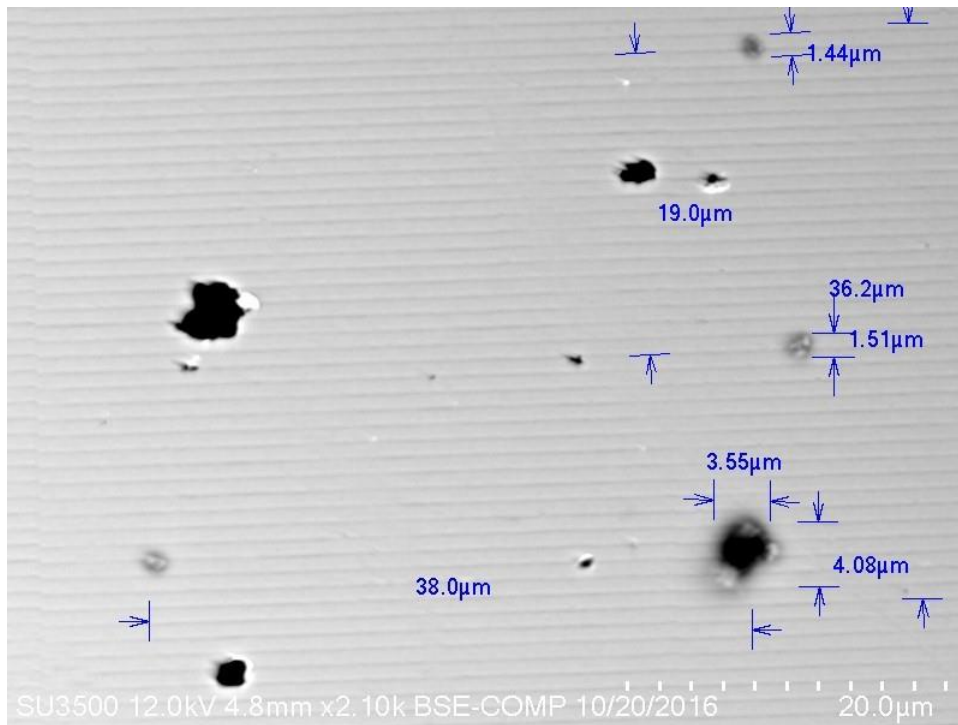
#### 5.4. Daños a la muestra después de la exposición con el haz de bombeo

Durante el proceso de obtención de datos experimentales las muestras utilizadas en algunos casos sufrieron daños por ablación. Esto fue debido a la concentración de potencia del haz de bombeo en una región muy pequeña de la muestra. Los daños encontrados se ven en la Figura 28, donde es posible observar diferentes regiones dañadas en un mismo cuadrante Figura 28 (a), y en algunas partes el oro está evaporado completamente Figura 28 (b). También es posible observar diferentes diámetros de daños, debido al enfoque con el micro-objetivo del haz sobre la muestra.





(b)



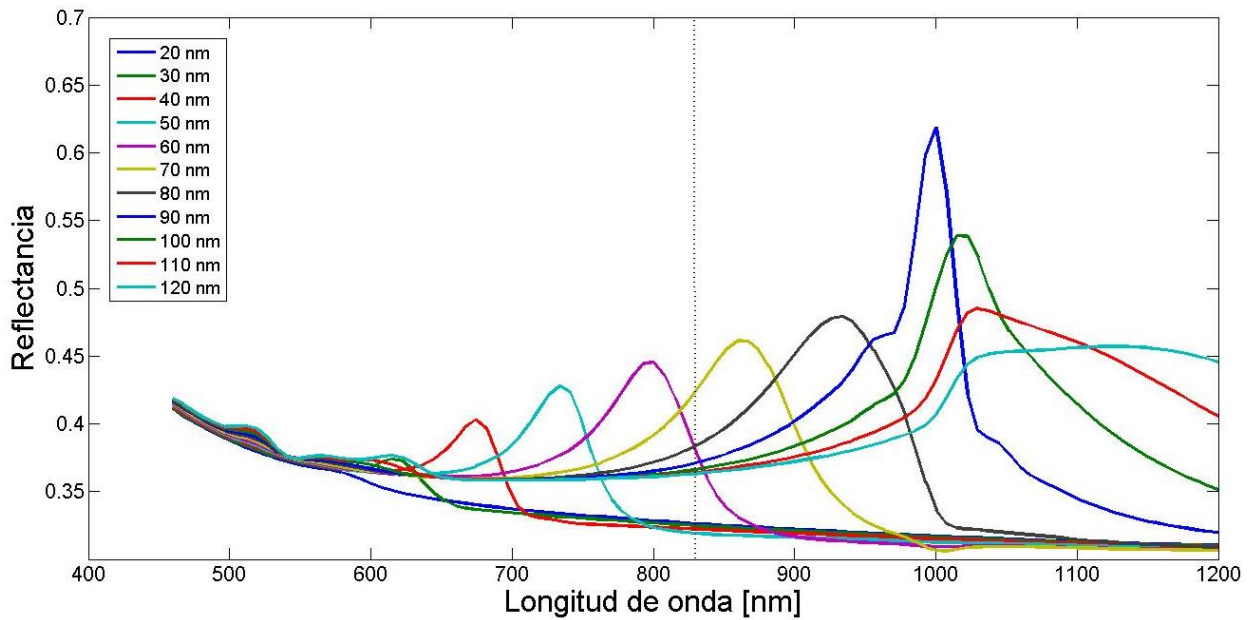
(a)

Figura 28. Imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido, donde se muestran los daños causados por el haz de bombeo en las nanoestructuras periódicas de oro.

## 5.5. Resultados numéricos para una rejilla formada por de tiras de oro sobre un sustrato de silicio y para una película de oro con perfil periódico

Los cálculos numéricos obtenidos con *COMSOL* y procesados con *Matlab* son cálculos iniciales para el mejoramiento de las condiciones de obtención de la GSA y resonancia plasmónica, que dependen de parámetros como: el grosor de la capa de  $\text{SiO}_2$  siempre presente en las muestras de silicio, el periodo de la rejilla y el ancho y grosor de la tira. Los parámetros que se tomaron en cuenta fueron la variación del ancho de la tira de oro y el grosor de la capa del silicio oxidado. Otro cálculo numérico obtenido fue para una película de oro con perfil periódico, donde se varió el ángulo de incidencia del campo electromagnético previamente descrito en el capítulo 4. La obtención de parámetros óptimos nos ayuda a determinar el tiempo de trabajo para la fabricación de rejillas. Por el momento no es posible la fabricación de muestras con distintas dimensiones, porque la tecnología que se tiene hasta el momento dificulta la fabricación de estas.

Los resultados espectrales de la rejilla de tiras de oro con periodicidad de  $1 \mu\text{m}$ , altura de 20 nm, grosor del  $\text{SiO}_2$  de 2 nm y con diferentes anchos de tira que van de 20 a 120 nm; se muestran en las Figuras 29, 30 y 31. Los cálculos se realizaron a incidencia normal. En ellas es posible observar la reflectancia debido a la rejilla de tiras de oro, como función de la longitud de onda que va de 450 nm a 1200 nm (Figura 29), para una longitud de onda de 830 nm, la cual es la longitud de onda con la que se trabaja en el laboratorio. La reflectancia máxima fue de  $\sim 43\%$  y el ancho de tira de 60 nm. Los máximos de reflectancia corresponden a la resonancia plasmónica que asegura el aumento máximo del campo local. Esto a su vez resulta en un aumento en la eficiencia de difracción y de GSA.



**Figura 29. Espectro de reflectancia para diferentes anchos de las tiras de oro.**

Los resultados de la eficiencia de difracción para el orden  $m = 1$ , para una rejilla formada por tiras de oro y para diferentes casos de anchos de tiras, se muestran en la Figura 30. La intensidad de difracción del primer orden para una longitud de 830 nm es de  $\sim 1.3\%$ , con un ancho de tira de 60 nm. Para longitudes mayores a 1000 nm (infrarrojo) el orden de difracción es nulo.

La Figura 31 muestran varios anchos de tiras de oro para una rejilla, que corresponden a los picos de la reflexión total de la figura. Estos picos nos describen la suma total de potencia normalizada para la luz reflejada y la difractada, en ella es posible observar las pérdidas en la resonancia plasmónica, es decir, la absorción del sistema debido al aumento del campo local. La resonancia plasmónica tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias del campo incidente, debido al acoplamiento de los electrones libres con el campo electromagnético. Para la longitud de onda de 830 nm la pérdida de energía fue de  $\sim 6\%$ .

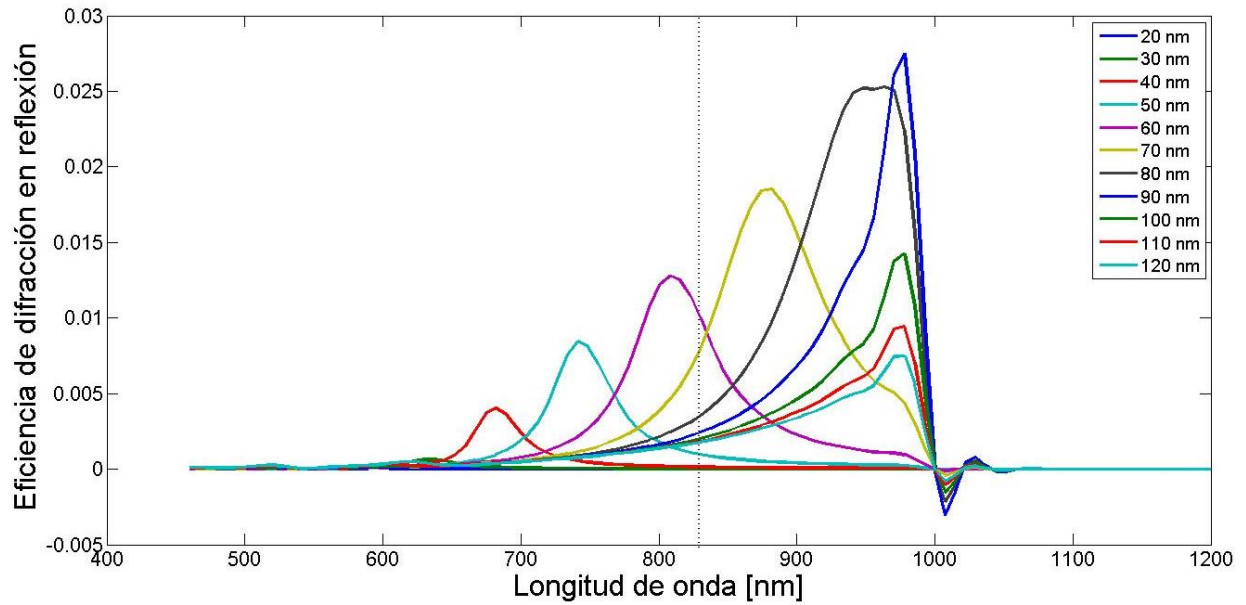


Figura 30. Eficiencia de difracción para distintos anchos de las tira de oro.

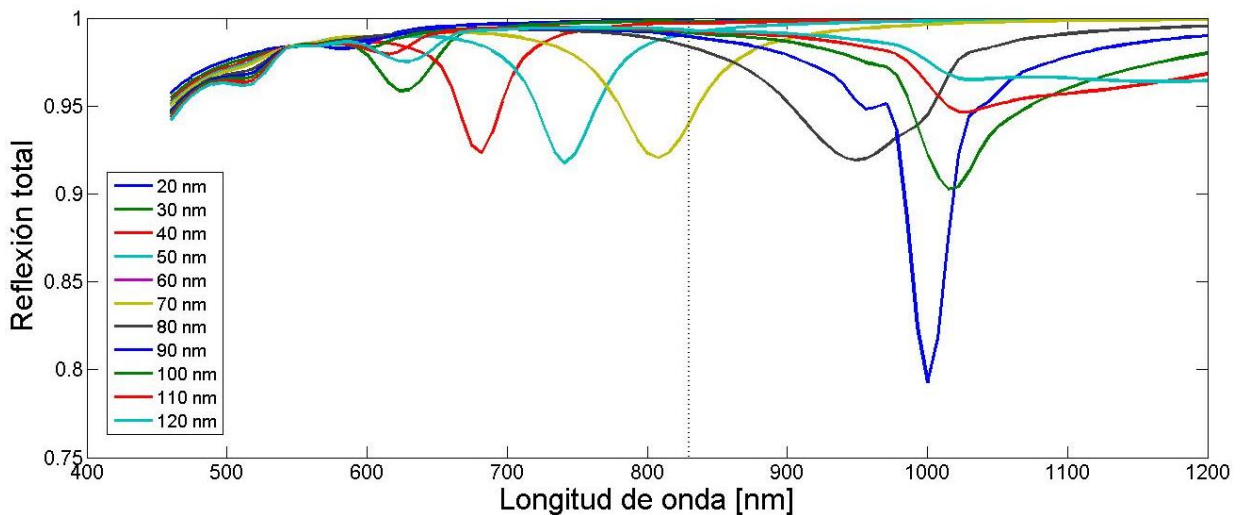
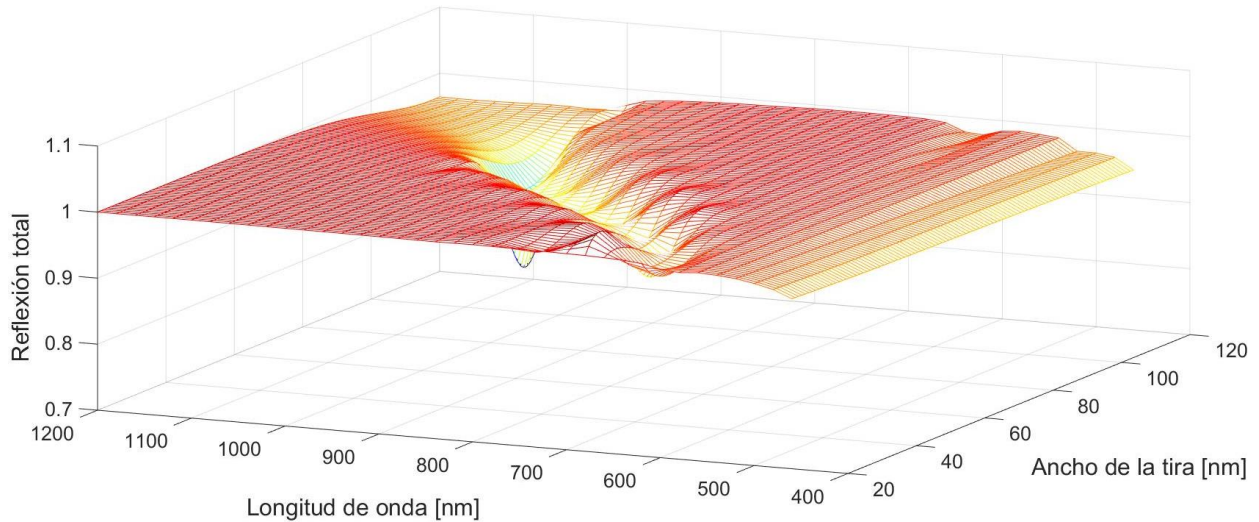


Figura 31. Reflexión especular más eficiencia de difracción de los órdenes como función de la longitud de onda para diferentes anchos de las tiras de oro.

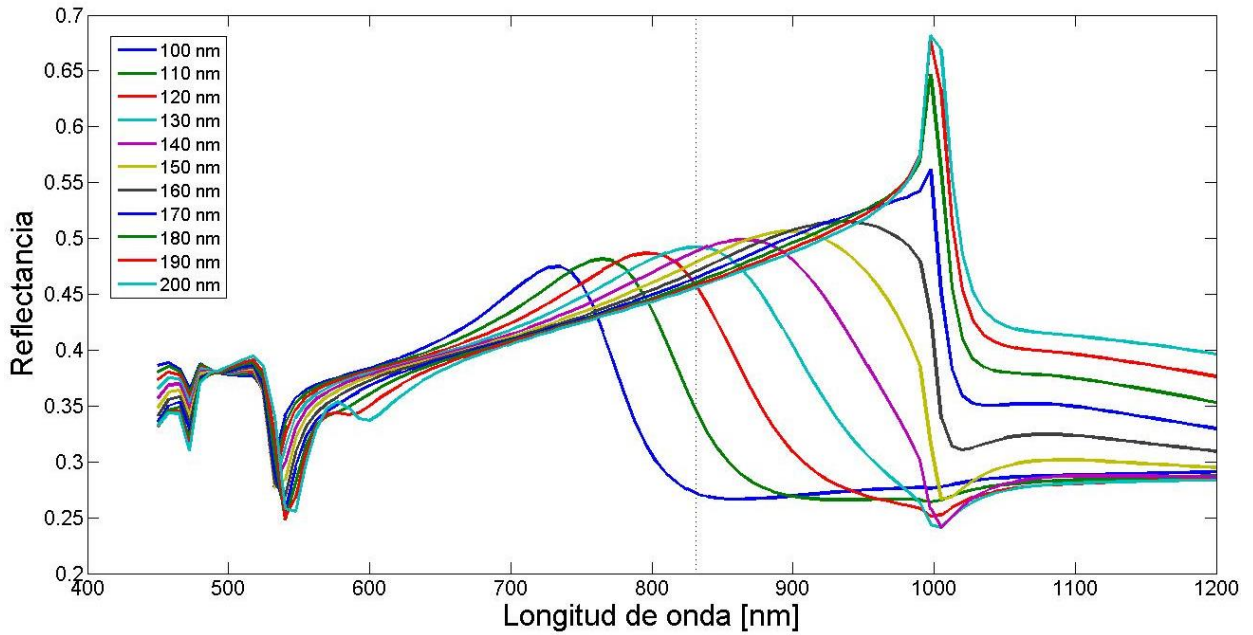
El gráfico 3D de la Figura 32 muestra el comportamiento de la rejilla de tiras de oro diseñada con las dimensiones mencionadas anteriormente, En el es posible ver con mayor detalle la evolución de la pérdida de energía del sistema con respecto a la longitud de onda y el ancho de las tiras. Para diferentes anchos de tira no se tienen pérdidas de energía en la longitud de onda a 830 nm, es decir, no hay

absorción de energía por el material, y por lo tanto no se tiene acoplamiento del campo incidente; no hay resonancia plasmónica.



**Figura 32. Reflexión especular más eficiencia de difracción de los órdenes como función de la longitud de onda y el ancho de las tiras de oro.**

Modificando algunos parámetros iniciales de la rejilla en *COMSOL*, como el grosor de la tira de oro en 40 nm y el grosor del dieléctrico ( $\text{SiO}_2$ ) en 10 nm, con una variación de ancho de tira de 100 a 200 nm con pasos de 10 nm; el resultado numérico de la reflectancia espectral se muestra en la Figura 33. Donde la reflectancia máxima ahora es del  $\sim 49\%$  en 830 nm, con un ancho de tira de 130 nm. Los espectros de reflectancia son más anchos y los picos se recorren a longitudes de onda más grandes, en comparación con la Figura 30. Para una longitud de onda 830 nm el ancho de tira puede ser de 110 a 150 nm, donde sus máximos de reflectancia son mayores del 42%. En un ancho de 120 nm la reflectancia es del 45% en la longitud de onda de 830 nm.



**Figura 33. Espectros de reflectancia de una rejilla formada por de tiras de oro para diferentes anchos de las tiras. Estas tienen 40 nm de altura y se encuentran, sobre un sustrato de silicio, con una capa dieléctrica de SiO<sub>2</sub> con un espesor de 10 nm.**

La Figura 34 muestra la reflectancia del espectro de difracción del primer orden en reflexión, donde para una longitud de onda de 830 nm es de 3.9% con un ancho de tira de 120 nm; en 130 nm de ancho es de ~3.1%. La reflectancia del primer orden de difracción a longitudes de onda mayores a 1000 nm es nula.

La potencia total reflejada como función de la longitud de onda se muestra en la Figura 35. En la longitud de onda de 830 nm y para un ancho de las tiras de 130 nm, la pérdida de energía total del sistema fue de 3.5%, y con 120 nm de ancho, la pérdida de energía fue de 4.7%. Para una longitud de onda de 525 nm se observa una mayor pérdida de energía en el sistema.

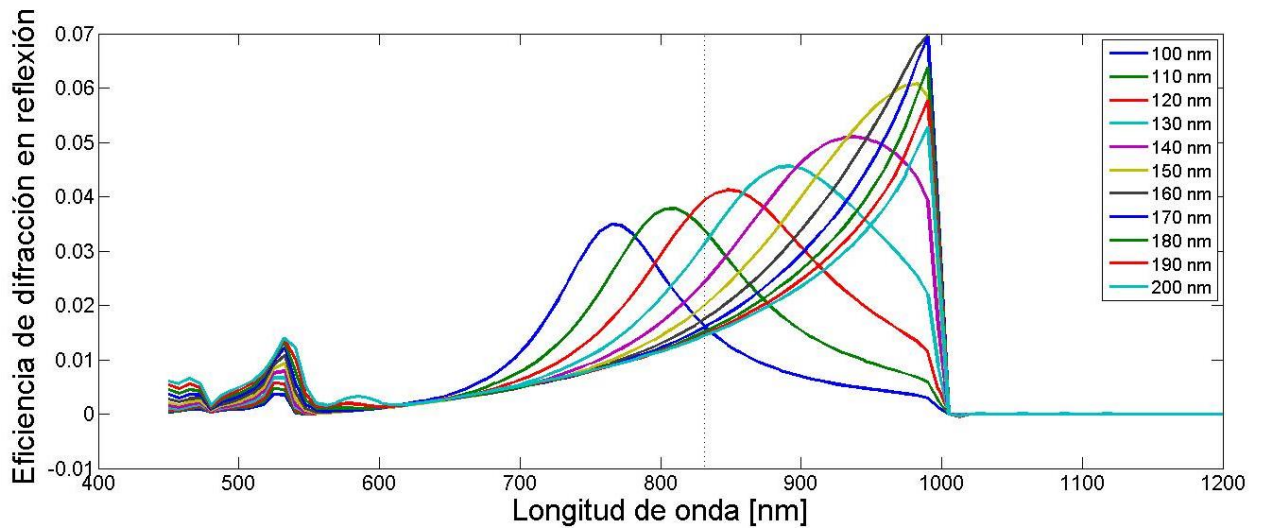


Figura 34. Eficiencia de difracción del orden  $m = 1$ , para los diferentes anchos de tira.

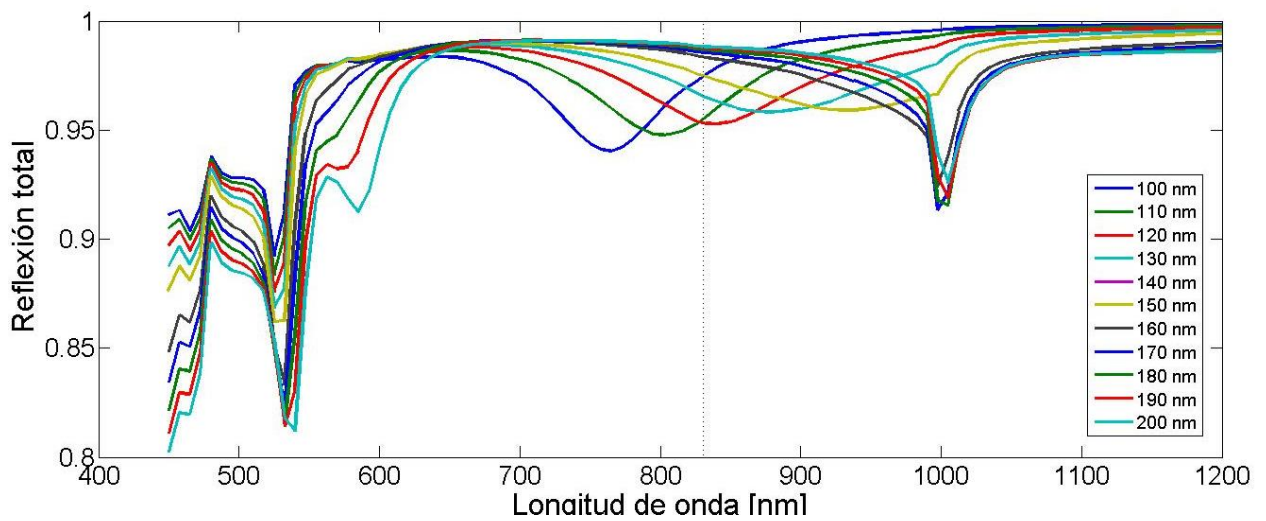
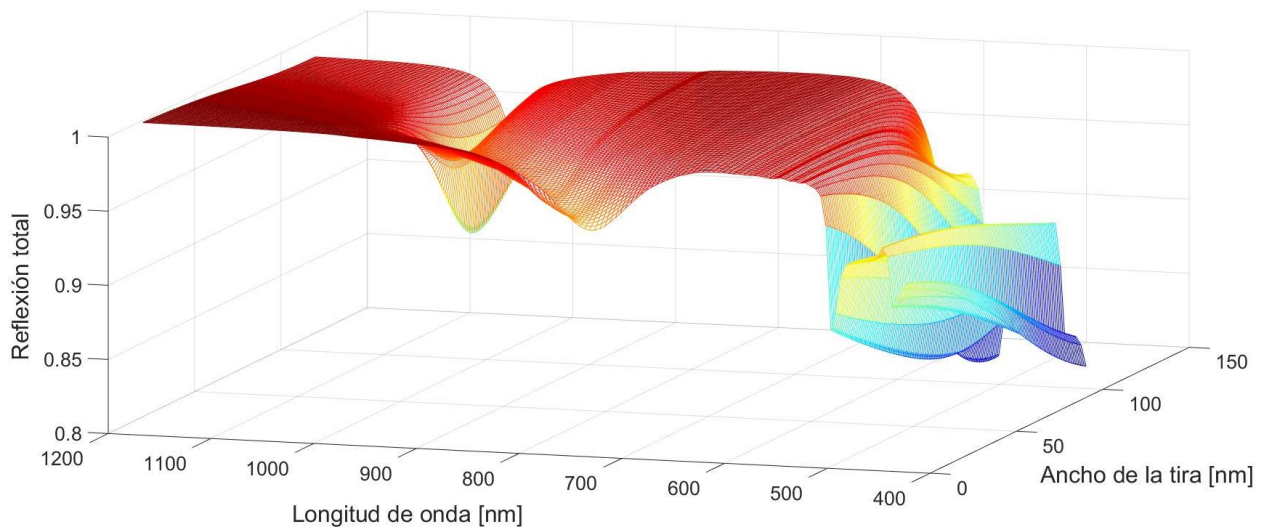


Figura 35. Reflexión especular más eficiencia de difracción de los órdenes como función de la longitud de onda para diferentes anchos de tira.

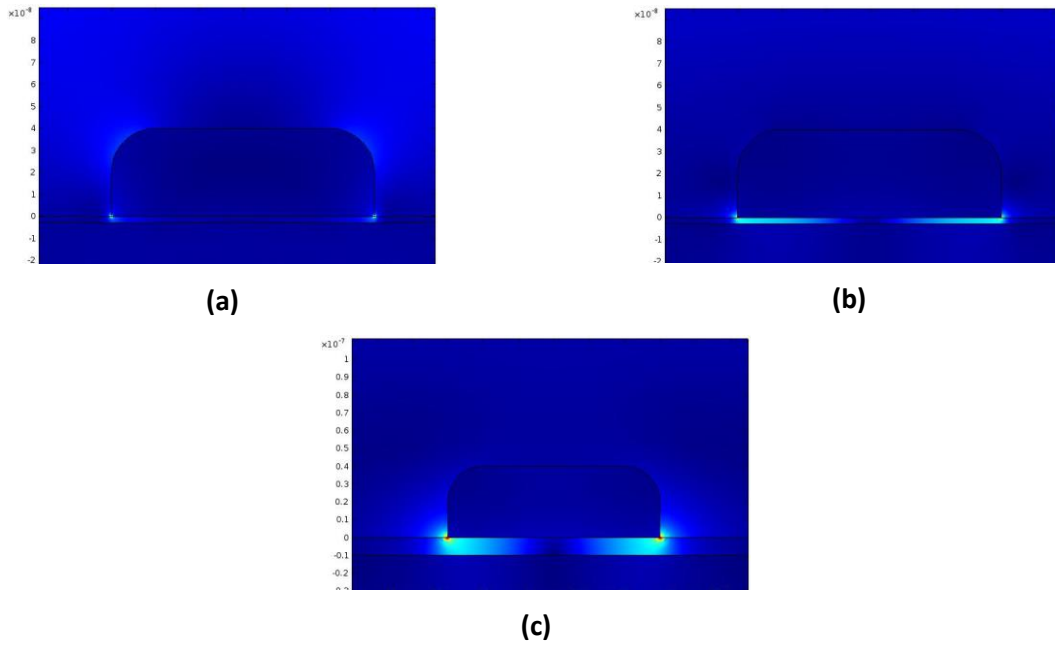
En la Figura 36 se muestra una gráfica 3D donde se observó el comportamiento de la reflexión total de la rejilla en función del ancho de la tira de oro y la longitud de onda.



**Figura 36. Reflexión especular más eficiencia de difracción de todos los órdenes para una rejilla periódica formada por de tiras de oro.**

Como resultado final de este cálculo se muestra la distribución del campo alrededor de la tira de oro, el cual se observa en la Figura 37. El campo eléctrico entre el dieléctrico y la tira de oro aumenta cuando la longitud de onda del campo incidente se encuentra en resonancia con el plasmón. Esta diferencia es posible verla para un campo incidente con una longitud de onda de 550 nm, o de 830 nm, como se muestra en las Figuras 37 (a) y (b). La Figura 37 (c) muestra el aumento del campo eléctrico en la nanotira debido al aumento en el grosor del silicio oxidado.



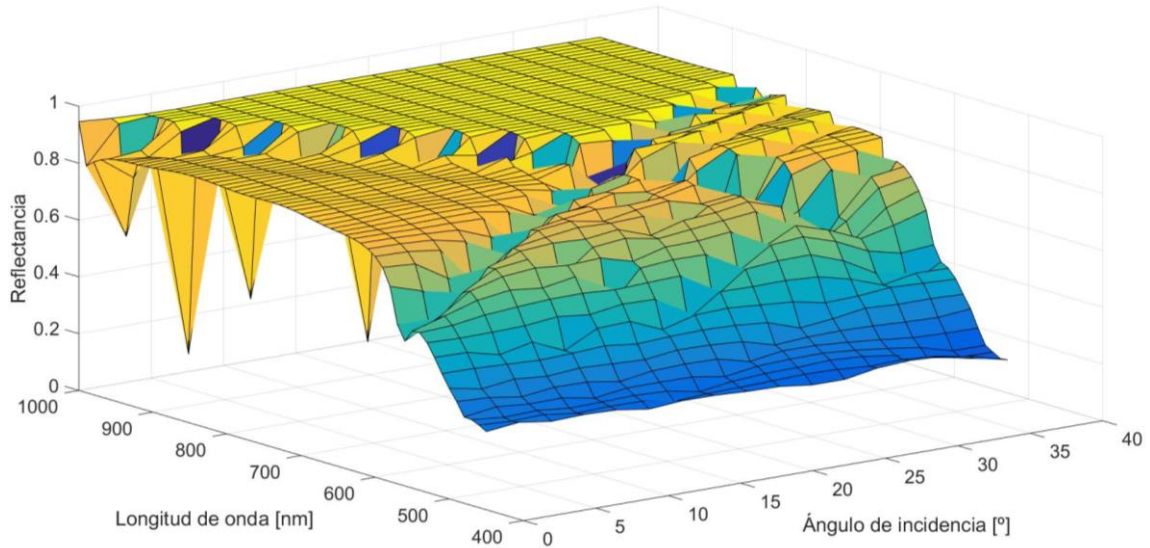


**Figura 37. (a) Distribución del campo alrededor de la nanotira, para un ancho de tira de 120 nm, grosor de oro de 40 nm y de SiO<sub>2</sub> de 3 nm; para una longitud de onda de 550 nm y (b) para 830 nm. (c) Distribución del campo para un grosor de 10 nm de SiO<sub>2</sub> en longitud de onda de 830 nm.**

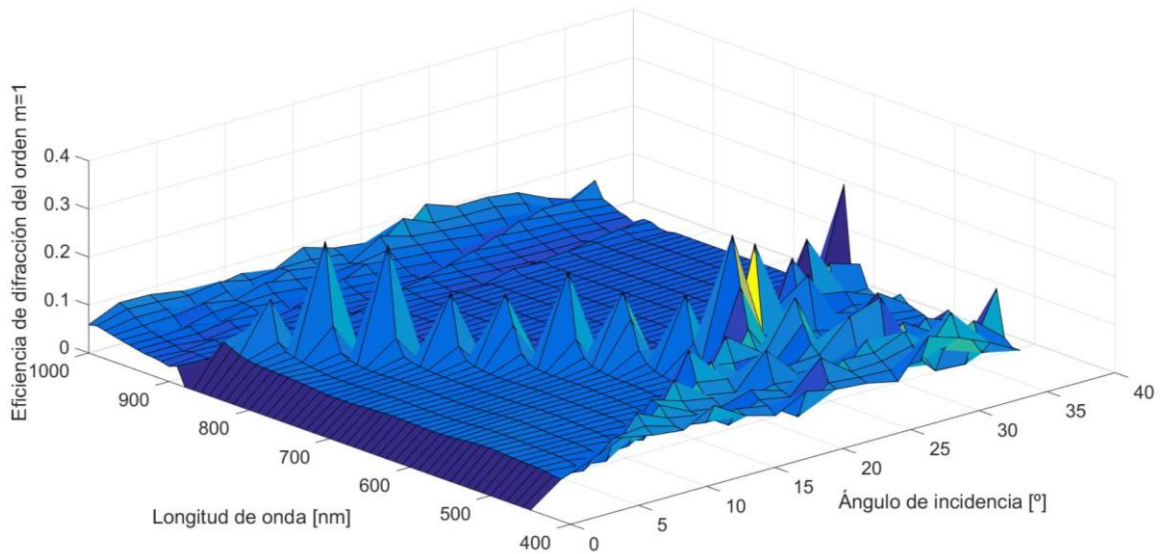
De los cálculos realizados para la rejilla de tiras de oro sobre un sustrato de silicio, se puede observar que la longitud de onda de resonancia plasmónica no sólo depende del ancho de las tiras, sino también en gran medida del espesor de la capa de dióxido de silicio, siempre presente en las muestras de silicio. Dependiendo del espesor del dióxido, el ancho de las tiras de oro en una rejilla con un periodo de 1000 nm debe estar en el rango de 60-150 nm, para obtener una resonancia plasmónica a una longitud de onda de 830 nm (láser de femtosegundos usado en los experimentos realizados en el presente trabajo). Al mismo tiempo el espesor de las tiras debe ser de alrededor de 40 nm. En este trabajo fueron fabricadas y utilizadas en los experimentos rejillas con un ancho de tira de 500 nm y un espesor de la tira de 10 nm. La resonancia plasmónica, debido a la rejilla fabricada no es la más óptima para obtener la eficiencia de la GSA, según el cálculo numérico que se realizó.

Para el caso de una película de oro con un perfil periódico los resultados numéricos presentados son la reflectancia y la eficiencia de difracción en el primer orden de difracción en reflexión. La Figura 38 muestra la reflectancia en función del ángulo de incidencia y la longitud de onda. Es posible ver picos invertidos de máxima reflectancia recorriendo el espectro, los cuales se asocian al acoplamiento del campo incidente y los órdenes de difracción en la película de oro con perfil periódico. La reflectancia del primer orden de difracción se muestra en la Figura 39, donde las posiciones de los picos de intensidad

recorren el espectro a medida que el ángulo de incidencia aumenta. Al aumentar el ángulo de incidencia la intensidad del primer orden de difracción aumenta para diferentes longitudes de onda.

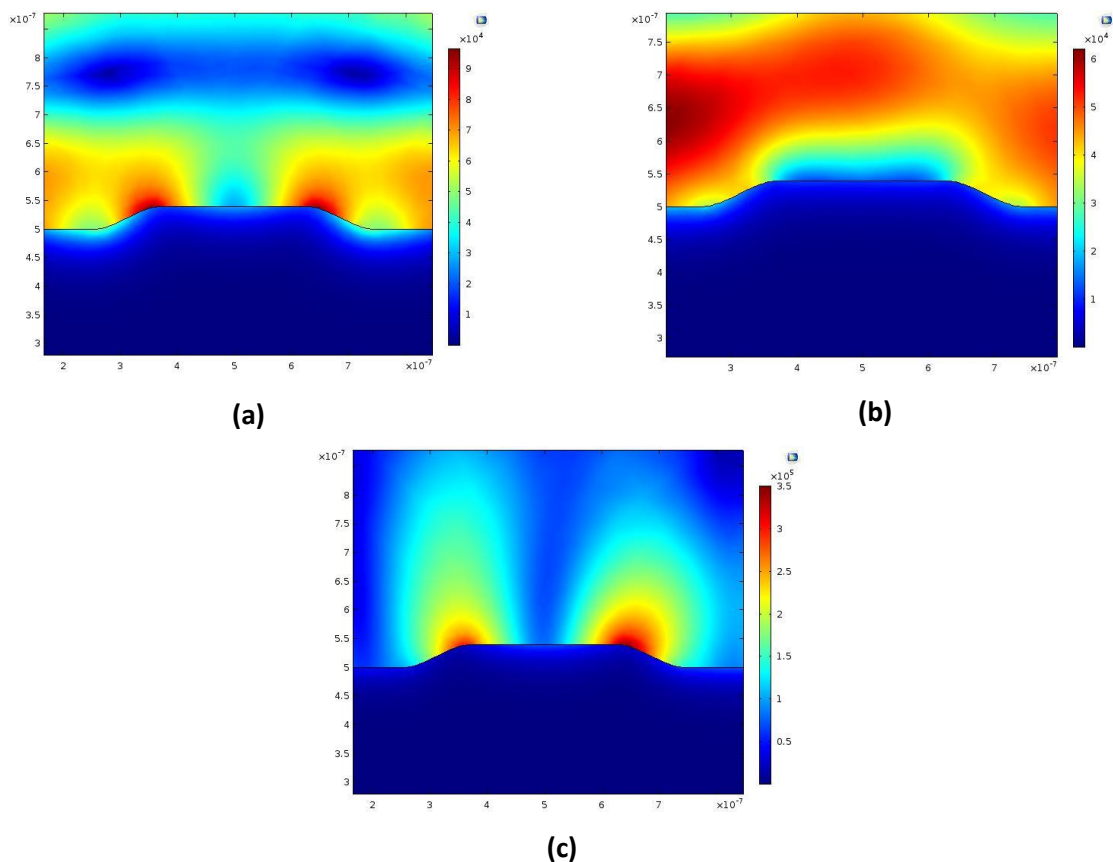


**Figura 38.** Reflectancia de la película de oro con perfil periódico. El grosor de la película fue de 500 nm, con una periodicidad del perfil de 500 nm y profundidad de 40 nm.



**Figura 39.** Dependencia de la eficiencia de difracción en el primer orden, en función del ángulo de incidencia, para la película de oro con perfil periódico.

La Figura 40 muestra la distribución del campo eléctrico alrededor de la película de oro de perfil periódico, en ella se distinguen tres casos. El primero corresponde a un campo incidente perpendicular a la interfaz ( $0^\circ$ ); la longitud de onda del campo incidente es de 570 nm. En este caso el campo alrededor de la película de oro es simétrico (Figura 40 (a)). El segundo se presenta para una incidencia a  $27^\circ$  y una longitud de onda de 660 nm; el campo en esta longitud de onda alrededor de la película es reflejado por la superficie (Figura 40 (b)). El tercer caso ocurre cuando el campo electromagnético incide a  $20^\circ$  y la longitud de onda es de 700 nm. En este caso el campo en la superficie de la película de oro es asimétrico y más intenso que el obtenido para una incidencia normal (Figura 40 (c)). Los dos casos de las figuras 40 (a) y (c) fueron tomados de los picos invertidos de máxima reflectancia de la Figura 38, y el caso de la Figura 40 (b) cuando se tiene una reflectancia de casi 1.



**Figura 40.** Distribución del campo electromagnético alrededor del perfil periódico para: incidencia normal (a), incidencia a un ángulo de  $27^\circ$  (b) y  $20^\circ$  (c).

Se pueden notar diferencias significativas entre los resultados de los cálculos numéricos obtenidos para las rejillas de tiras de oro y las rejillas con perfil de superficie de una película de oro. En el primer caso la frecuencia de resonancia plasmónica depende en gran escala de las dimensiones de la tira, como altura y ancho, pero con una dependencia débil del ángulo de incidencia de la luz de bombeo. En el segundo caso la frecuencia de la resonancia no depende de la profundidad del perfil de superficie, pero puede ser sintonizada en un amplio rango variando ángulo de incidencia de la luz de bombeo. Estas diferencias pueden ser explicadas por diferentes tipos de excitaciones plasmónicas que tienen lugar en la rejilla. Las tiras están aisladas entre sí y esto no permite la excitación de un PPS, por lo que la frecuencia de resonancia plasmónica depende en gran medida del tamaño y la forma de la sección transversal de las tiras, que es típico para PSL. Por otro lado, la superficie perfilada es un método bien conocido para la excitación de PPS. Una condición de excitación de PPS es el empatamiento de fase entre la onda incidente y el PPS. Un cambio de ángulo de incidencia se traduce en un cambio en la frecuencia, que satisface esta condición de acuerdo a la Ecuación (2.3.11). La profundidad del perfil de superficie y su forma afectan la eficiencia de excitación del PPS que crece con la profundidad del perfil, alcanzando un máximo para una profundidad alrededor de 40 nm.

## Capítulo 6 Discusión y Conclusiones

---

En el presente trabajo se realizaron la fabricación y el estudio experimental de las propiedades ópticas no lineales de una rejilla periódica formada por de tiras de oro y de una película de oro con perfil periódico de superficie, así como también el estudio numérico de dichas estructuras. Las propiedades ópticas no lineales estudiadas fueron de segundo orden. La fabricación de las muestras para la investigación experimental fue realizada utilizando por primera vez en el departamento de Óptica litografía por haz de electrones.

En el estudio de la GSA se realizó la medición de la dependencia de la polarización del SA con respecto a la polarización de la luz de bombeo. Las mediciones fueron realizadas para una rejilla periódica formada por de tiras de oro y una película de oro con perfil periódico de superficie. Las dependencias de las dos componentes de polarización del SA, s y p son parecidas, pero en el caso de la película perfilada la señal del SA es mucho más débil. La luz del SA generada en ambos casos tiene una polarización lineal, que coincide con la dirección de la polarización de la luz de bombeo para cualquier ángulo de polarización del mismo. Cabe señalar que la eficiencia de GSA es prácticamente independiente del ángulo de polarización de la luz de bombeo. Es importante también mencionar que según nuestros cálculos numéricos, en ambos casos los experimentos de GSA fueron realizados fuera de resonancia plasmónica.

Se realizaron también experimentos con muestras que tenían diferentes defectos de fabricación, entre ellas una muestra con una rejilla mal decajada. En estos casos no fue posible observar la GSA. Se detectó solamente una dependencia lineal de la señal de la potencia de la luz de bombeo, por lo que indica que la componente con la señal dominante está asociada con el esparcimiento lineal. Al enfocar la potencia del haz de bombeo, se generó una degradación de las muestras, por ablación de la película de oro. Esto fue confirmado al revisar las muestras en el microscopio electrónico. Aunque en estos experimentos no fue posible observar la GSA, nos permitieron desarrollar una metodología para la obtención del SA y evitar daños en la muestra por ablación. El daño por ablación en las películas de oro en superficie de silicio, fue posible verlo en nuestro arreglo experimental como un punto blanco, cuando la luz de bombeo es enfocada en la muestra. Al desenfocar el objetivo de microscopio, el punto blanco desaparece y el daño por ablación disminuye considerablemente, por lo que la muestra fue más estable en las mediciones. Esto es importante para evitar los daños en las muestras en experimentos futuros.

La meta principal de los estudios numéricos realizados en el presente trabajo, fue la determinación de los parámetros óptimos de la rejilla de oro para la generación eficiente de SA; para una longitud de onda particular. Se calcularon las eficiencias de reflexión y difracción lineal para diferentes parámetros de las rejillas como el ancho de la tira de oro y su altura, ángulo de incidencia de la luz de bombeo. Los picos característicos en las curvas de las dependencias espectrales de la reflectancia y la difracción corresponden a resonancias plasmónicas. Por lo tanto, algunas longitudes de onda de la luz de bombeo producen un máximo incremento de los campos locales, asociados a una máxima eficiencia de GSA.

En los resultados numéricos con el software *COMSOL* se mostró que para las rejillas de tiras de oro con un periodo de 1000 nm, es posible observar una mayor eficiencia en la GSA si el ancho de las tiras es de alrededor de 150 nm con una altura de 40 nm. Por razones técnicas no fue posible la fabricación de rejillas con tal anchura y altura de las tiras.

Los cálculos realizados con el modelo de la película de oro con superficie perfilada, fueron también para un periodo de 1000 nm, Se mostró que el parámetro que permite ajustar eficientemente la resonancia plasmónica a la longitud de onda del láser de bombeo, es el ángulo de incidencia del bombeo sobre la rejilla. Los resultados de los cálculos también muestran que el campo local crece con la profundidad del perfil superficial, alcanzando un máximo cuando la profundidad es de aproximadamente 40 nm. Las muestras fabricadas tenían una profundidad del perfil de 10 nm, y por lo tanto, hay una reserva significativa para aumentar la eficacia de GSA en una continuación del presente trabajo.

## Literatura citada

---

- Ajay Nahata and Richard A. Linke and T. Ishi and K. Ohashi. (2003). Nonlinear optics at surfaces; Surface plasmons. *Opt. Lett.*, 28(6), 423-425.
- Aleksandar D. Rakić, Aleksandra B. Djurišić, Jovan M. Elazar, and Marian L. Majewski. (1998). Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied Optics*, 37(22), 5271-5283.
- Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear Optic*.
- Butet Jérémy, Brevet- Pierre-François, Martin Olivier J. F. (2015). Optical Second Harmonic Generation in Plasmonic Nanostructures: From Fundamental Principles to Advanced Applications. *ACS Nano*, 9(11), 10545-10562.
- D. Chandler-Horowitz and P. M. Amirtharaj. (2005). High-accuracy, midinfrared ( $450\text{cm}^{-1} \leq \omega \leq 4000\text{cm}^{-1}$ ) refractive index values of silicon. *Journal of Applied Physics*, 97(12), 123526.
- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., Weinreich, G. (1961). Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7(4), 118-119.
- García Gil, C. I. (2016). *Investigación de los efectos no lineales en estructuras bidimensionales con nanopartículas metálicas. Tesis de Doctorado*. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- Gramotnev, Dmitri K., Bozhevolnyi, Sergey I. (2010). Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nat Photon*, 4(2), 83-91.
- Hecht, Zajac. (1977). La propagación de la luz . En *Optica* (págs. 84-86).
- Jerry I. Dadap, Jiel Shan, Tony F. Heinz. (2004). Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit. *J. Opt. Soc. Am*, 21(7), 1328-1347.
- Johnson, P. B. and Christy, R. W. (1972). Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev.B*, 6(12), 4370-4379.
- Kathryn M. Mayer and Jason H. Hafner. (2011). Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *American Chemical Society*, 111(6), 3828-3857.
- Kauranen, Martti., Zayats, Anatoly V. (2012). Nonlinear plasmonics. *Nature Photon*, 6(11), 737-748.

- L. Gao, F. Lemarchand, M. Lequime. (2013). Refractive index determination of SiO<sub>2</sub> layer in the UV/Vis/NIR range: spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs. *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.*, 8, 13010.
- Lesuffleur, Antoine and Kumar, L Kiran Swaroop and Gordon, Reuven. (2006). Enhanced second harmonic generation from nanoscale double-hole arrays in a gold film. *Applied physics letters*, 88(26), 261104.
- Luong, Ngoc and Cheng, Cheng-Wen and Shih, Min-Hsiung and Kuang, Wan. (2012). Phase matching for surface plasmon enhanced second harmonic generation in a gold grating slab. *Applied Physics Letters*, 100(18), 181107.
- Maiman, T. H. (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187(4736), 493-494.
- Martin Kauranen and Anatoly V. Zayats. (2012). Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, 6(244), 737-748.
- N. G. Khlebtsov. (2008). Optical and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. *Quantum Electronics*, 38(6), 504-525.
- Ofer Manela, Mordechai Segev. (2007). Nonlinear diffractive optical elements. *Opt. Express*, 15(17), 10863-10868.
- Saleh, B. E. y Teich, M. C. (1991). Wave optics. Fundamentals of Photonics.
- Saltiel, S. M., Neshev, D. N., Krolikowski, W., Arie, A., Bang, O. y Kivshar, Y. S. (2009). Multiorde nonlinear diffraction in frequency doubling processes. *Opt. Lett*, 34(6), 848-850.
- Saltiel, S. M., Sheng, Y., Voloch-Bloch, N., Neshev, D. N., Krolikowski, W., Arie, A., Koynov, K. y Kivshar, Y. S. (2009). Cerenkov-type second-harmonic generation in two-dimensional nonlinear photonic structures. *IEEE J. Quant. Elect*, 45(11), 1464-1472.
- Saltiel, S.M., Neshev, D. N., Fischer, R. Krolikowski, W. Arie, A. y Kivshar, Y. S. (2008). Generation of second-harmonic conical waves via nonlinear Bragg diffraction. *Phys. Rev. Lett*, 100(10), 103902-103908.
- Sambles, J.R., Bradbery, G.W. and Yang, F. Z. (1991). Optical excitation of surface plasmons an introduction. *Contemporary Physics*, 32(3), 173-183.
- Schuller, Jon A., Barnard, Edward S., Cai, Wenshan., Jun, Young Chul., White, Justin S., Brongersma, Mark L. (2010). Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nat Mater*, 9(3), 193-204.
- Stefan A. Maier. (2007). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer.



- Téllez-Limón R. (2014). *Light propagation in integrated chains of metallic nanowires: towards a nano-sensing device. Tesis de doctorado.* Université de Technologie de Troyes.
- Valencia Claudio I., Méndez Eugenio R. . (2003). Second-harmonic generation in the scattering of light by two-dimensional particles. *Journal Optical Society of America B*, 20(10), 2150-2161.
- Van Nieuwstadt, J. A. H. and Sandtke, M. and Harmsen, R. H. and Segerink, F. B. and Prangma, J. C. and Enoch, S. and Kuipers, L. (2006). Strong Modification of the Nonlinear Optical Response of Metallic Subwavelength Hole Arrays. *Phys. Rev. Lett.*, 97(14), 146102.
- Wang, W., Sheng, Y., Roppo, V., Chen, Z., Niu, X. y krolkowski, W. (2013). Enhancement of nonlinear Raman-Nath diffraction in two-dimensional optical superlattice. *Optics Express*, 21(16), 18671-18679.
- William L. Barnes, Alain Dereux and Thomas W. Ebbesen. (2003). Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424, 824-830.
- Xu, T and Jiao, X and Zhang, G-P and Blair, S. (2007). Second-harmonic emission from sub-wavelength apertures: Effects of aperture symmetry and lattice arrangement. *Optics express*, 15(21), 13894-13906.