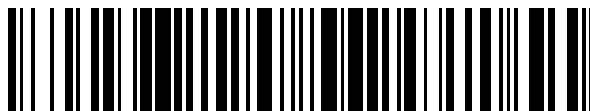


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 823**

21 Número de solicitud: 202030900

51 Int. Cl.:

H01S 3/08 (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)

C23C 24/08 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

03.09.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.10.2020

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

11.02.2021

Fecha de concesión:

13.04.2021

45 Fecha de publicación de la concesión:

20.04.2021

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(100.0%)**

**Avenida de Séneca, 2
28040 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**TAEÑO GONZÁLEZ, María;
MAESTRE VAREA, David y
CREMADES RODRÍGUEZ, Ana Isabel**

54 Título: **FABRICACIÓN DE RESONADORES ÓPTICOS MÚLTIPLES EN EL RANGO VISIBLE
BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS**

57 Resumen:

Fabricación de resonadores ópticos múltiples en el rango visible basados en óxidos metálicos.

Debido a su gran variedad de aplicaciones, recientemente se han realizado avances en el diseño de resonadores utilizando diferentes métodos que son difícilmente escalables para su explotación industrial debido a las técnicas de fabricación empleadas.

En la presente invención se presenta un método de fabricación de resonadores ópticos que utiliza como material precursor polvo de metal que, una vez compactado, se somete a un tratamiento térmico en tres etapas (rampa de temperatura, meseta y enfriamiento) donde las condiciones determinan el tamaño y orientación de los microcristales formados. Se obtiene una pastilla cerámica con una superficie altamente texturizada y que contiene microcristales de diferentes tamaños y diferentes resonancias ópticas en el rango visible e infrarrojo cercano cuando son excitados con luz láser ultravioleta, de forma individual o bien en conjunto.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 788 823 B2

DESCRIPCIÓN**Fabricación de resonadores ópticos múltiples en el rango visible basados en óxidos metálicos****5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se encuadra en el sector de dispositivos ópticos. De forma más concreta, se refiere a un método de fabricación de resonadores múltiples auto-organizados empleando una misma plataforma de óxido metálico altamente texturizado que presenta un tamaño de grano controlado. Los resonadores tienen potencial aplicación como sensor de diversos tipos (químicos, biológicos, mecánicos, térmicos, etc.) y otros elementos ópticos como filtros sintonizables, por ejemplo.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los resonadores ópticos son relevantes en el campo de la Fotónica por su uso en varias aplicaciones que requieren resonancias ópticas para lograr ganancia en sistemas ópticos como los láseres, en sensores ópticos de analitos químicos o biológicos, u otros como los mecánicos y térmicos. Los resonadores ópticos también pueden diseñarse para su funcionamiento como, por ejemplo, filtros sintonizables y divisores multiflexores.

Debido a esta gran variedad de aplicaciones, recientemente se han realizado avances en el diseño de resonadores utilizando diferentes métodos. Así, se han realizado resonadores mediante cavidades realizadas por litografía (D. B. Burckel y col., *Advanced Materials* **22**, 3171-3175, (2010)), utilizando cristales fotónicos (N. Hidalgo y col., *Advanced Functional Materials* **21**, 2534-2540 (2011)) o bien usando materiales dieléctricos de reducidas dimensiones que confinan la luz en su interior funcionando a modo de cavidad (J. Flannery y col., *ACS Photonics* **5**, 337-341 (2018)).

Algunos de los diseños anteriores, especialmente los que alcanzan factores de calidad Q más elevados, son difícilmente escalables para su explotación industrial debido a las técnicas de fabricación empleadas. Para salvar este inconveniente, los recientes desarrollos de la tecnología se han utilizado para diseñar métodos de síntesis de estructuras micro y nanocristalinas que pueden funcionar bien ya que dan lugar a

materiales nanocristalinos bien facetados. Así, se han descrito resonadores ópticos basados en micro y nanoestructuras de óxidos metálicos como zinc, indio, galio, estaño o titanio, entre otros (D. J. Gargas y col., *ACS Nano* **4**, 3270-3276 (2010); J. Bartolomé y col., *Journal of Materials Chemistry C* **1**, 6790-6799 (2013); I. López y col., *Applied Physics Letters* **100**, 261910 (2012)). Sin embargo, presentan la desventaja de que su manipulación e integración con otros elementos puede ser complicada, ya que se trata de estructuras individuales de reducido tamaño.

Por todo lo anterior, sigue siendo necesario desarrollar nuevos procesos de fabricación de resonadores, que aporten facilidad en los procedimientos y menores costes.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

En la presente invención se propone un método de fabricación de resonadores ópticos de forma que se obtienen múltiples resonadores activos en una misma plataforma mediante la utilización de materiales y técnicas económicas y escalables, evitando tanto el empleo de técnicas de fabricación costosas (como las que operan a vacío) como el empleo de técnicas post-fabricación costosas (como por ejemplo, la litografía) o manipulación de estructuras individuales de bajas dimensiones.

El método se basa en la obtención de una pastilla cerámica con alta texturización utilizando como material base un óxido semiconductor, de manera que la presencia de una estructura policristalina con cristales de determinados tamaños y superficies texturizadas da lugar a resonancias ópticas múltiples en el rango visible e infrarrojo cercano cuando son excitados con luz laser ultravioleta, de forma individual o bien en conjunto.

La fabricación se realiza empleando el procedimiento descrito anteriormente por los inventores (Taeño, M. et al. *Self-Organized NiO Microcavity Arrays Fabricated by Thermal Treatments*. *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 4082-4091) donde se introduce una variante en el tratamiento térmico. Como material precursor se utiliza polvo de metal y los diferentes tratamientos térmicos se realizan variando la temperatura y duración de éstos, manteniendo una atmósfera inerte dinámica constante. De manera más detallada, el método comprende las siguientes etapas:

35

- a) Compactado del polvo metálico para obtener una pastilla con forma de disco que actúa como plataforma.
- b) Tratamiento térmico de la pastilla de metal en tres etapas en atmósfera de gas inerte con flujo controlado;
 - 5 Etapa 1. Rampa de temperatura. Se produce un incremento lineal de temperatura hasta alcanzar la temperatura deseada.
 - Etapa 2. Meseta. Se mantiene la temperatura constante durante un periodo de tiempo.
 - Etapa 3. Enfriamiento. Se produce una disminución de la temperatura
 - 10 libremente hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La oxidación del metal realizada de esta manera da lugar al óxido correspondiente cuyo de tamaño del grano y orientación cristalina (y, por tanto, las características de resonancia óptica) dependen del tiempo de tratamiento, de la temperatura, del flujo y

15 composición de la atmósfera gaseosa.

La temperatura y la duración de cada etapa del tratamiento térmico son clave para obtener cristales homogéneos con alta calidad cristalina y con un determinado tamaño que puedan actuar como cavidades resonantes. Los tratamientos efectuados

20 favorecen los fenómenos de cristalización del óxido correspondiente y han sido diseñados después de múltiples pruebas. En la primera etapa se eleva la temperatura siguiendo una rampa que dura 180 minutos hasta alcanzar la temperatura de la meseta. En esta primera etapa se comienza de forma controlada la oxidación del precursor metálico, formándose pequeños puntos de nucleación del óxido en la

25 superficie de la pastilla debido a la interacción con el oxígeno remanente de la cámara de crecimiento ya que en este tipo de método evitamos el crecimiento en condiciones de vacío. Durante la meseta del tratamiento, que es la parte de mayor temperatura y duración del tratamiento térmico, el material se textura y auto-organizan con cristalitos de similares tamaños y alta calidad cristalina. Dependiendo de las temperaturas

30 elegidas se pueden modular los tamaños y las tensiones internas que surgen de la oxidación del precursor metálico. Por último, los materiales que pueden sufrir transformaciones de fase al enfriar lentamente se suelen sacar en *quenching*, pero que, en el caso, por ejemplo, del óxido de níquel no hay posible transformación de fase al enfriar lentamente y por ello un enfriamiento durante horas con la inercia del horno

35 da lugar a una muestra más resistente evitando la aparición de grietas debido al shock

térmico. Además, contribuye a acomodar las tensiones que se producen en la oxidación del material precursor de forma más acorde al sistema.

5 Esta síntesis de muestras compuestas de óxidos metálicos mediante método cerámico con atmósfera dinámica empleando polvo del metal como precursor puede aplicarse a distintos metales con la condición de que en su superficie se formen cristales de tamaño requerido y presente un índice de refracción adecuado (en general, próximo a 2). Estos metales pueden ser Ti, In, Sn, Zn, Ga o Ni.

10 En una realización preferente, se sintetizan muestras de NiO mediante método cerámico con atmósfera dinámica empleando polvo de Ni metálico como precursor (Ni, Aldrich 99,9%) y realizando diferentes tratamientos térmicos variando la temperatura y duración de estos, manteniendo una atmósfera dinámica de Ar constante.

15 De manera detallada, el material precursor está compuesto por polvo de níquel metálico compactado mediante una prensa hidráulica *Mega KP-30A* aplicando una presión de 2t. De este modo se obtienen pastillas (102) en forma de disco de 5 mm de diámetro y un grosor próximo a 1 mm. Una vez elaboradas las pastillas, se introducen sobre una barquilla de alúmina (101) en un horno (100) tipo mufla Carbolite RHF 1500
20 y se someten a tratamientos térmicos asistidos por un flujo controlado de gas Argón de 1,5 – 2,0 l/min (104 y 105). La rampa de temperatura dura 180 minutos hasta alcanzar 1000 – 1400 °C, la etapa meseta se mantiene entre 5 y 15 horas y, finalmente, el enfriamiento se produce desde que se apagan las resistencias (103) calefactoras hasta que el horno alcanza la temperatura ambiente.

25

La ventana de crecimiento adecuada para obtener las cavidades dieléctricas o resonadores ópticos es reducida por lo que es necesario controlar tanto el flujo como la composición de la atmósfera, así como el precursor elegido, las temperaturas y la duración de las etapas de tratamiento térmico para obtener la textura y tamaños
30 cristalinos requeridos para aplicación como resonadores ópticos. Fuera de este rango de crecimiento se obtienen superficies con diversas micro y nanoestructuras con diferentes morfologías y orientaciones cristalinas, como se observa a modo de ejemplo en la Fig. 1, donde se muestra la pérdida de textura de una muestra crecida fuera de la ventana de crecimiento adecuado. Estas muestras pueden utilizarse en otras
35 aplicaciones, pero no funcionan como resonadores ópticos.

El proceso de fabricación empleado en esta invención es económico en comparación con otros métodos empleados hasta la actualidad. No necesita técnica de vacío ni presencia de catalizador. Además, es fácilmente escalable para producir
5 simultáneamente un elevado número de plataformas a la vez y reproducible.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una
10 mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1. Difractogramas de Rayos X en los que se observa la influencia de los
15 parámetros experimentales (en este caso presencia de Ar), en la texturización y orientación preferente de las muestras estudiadas.

Figura 2. Esquema del horno en el que se han llevado a cabo los distintos tratamientos
20 térmicos para la obtención de microcristales puros de óxido de níquel.

Figura 3.a) Imagen óptica adquirida de un microscopio confocal de una de las
cavidades analizadas correspondiente a la muestra crecida a 1200 °C durante 10 horas en la que se pueden medir caminos ópticos experimentales de 7 y 5,4 μm respectivamente. b) Espectro de PL adquirido sobre la cavidad mostrada en a) en el
25 que se observan modulaciones periódicas en la región del visible.

Figura 4. a) Ajuste lineal de $\Delta\lambda$ frente a λ^2 para obtener el camino óptico teórico y b) Ajuste lineal de λ frente a $1/N$ para obtener el índice de refracción experimental.

Figura 5. a) Imagen óptica adquirida de un microscopio confocal de una de las
30 cavidades analizadas correspondiente a la muestra crecida a 1100 °C durante 15 horas en la que se pueden medir caminos ópticos experimentales de 7 y 5,4 μm respectivamente. b) Espectro de PL adquirido sobre la cavidad mostrada en a) en el que se observan modulaciones periódicas en la región del visible.

35

Figura 6. a) Ajuste lineal de $\Delta\lambda$ frente a λ^2 para obtener el camino óptico teórico y b) Ajuste lineal de λ frente a $1/N$ para obtener el índice de refracción experimental.

5 A continuación, se proporciona una lista de los distintos elementos representados en las figuras que se integran en la invención:

100 = Horno

101 = Barquilla de alúmina

102 = Pastilla de polvo metálico

10 103 = Resistencias

104 = Entrada gas Ar

105 = Salida gas Ar

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

15

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

Ejemplo 1.

20 En este ejemplo se describe la fabricación de una muestra de NiO.

La primera etapa de subida de temperatura se realiza a unos 6,5° por minuto. La meseta o etapa central se realiza a 1200°C durante 12 h. La tercera etapa de enfriamiento libre dura 4 horas.

25

Los tratamientos térmicos se han llevado a cabo empleando una atmósfera controlada de argón con un flujo de 1,6 l/min. La presencia de una atmósfera controlada de Ar implica una menor presión parcial de oxígeno y por lo tanto mayores condiciones de sobresaturación de la atmósfera en especies de Ni, jugando un papel

30 fundamental en la cinética de oxidación. A 1200 °C, el mecanismo más probable de oxidación del Ni está predominantemente soportado por la difusión iónica del Níquel a través de la red de NiO.

35 Este tratamiento da lugar a superficies altamente texturizadas formadas principalmente por microcristales con dimensiones comprendidas entre las 10 y 20 μm ,

pudiendo llegar a encontrar microcristales con dimensiones inferiores a las 10 μm tal y como se observa en la Fig. 3a. Estos últimos microcristales presentan el fenómeno de resonancia óptica.

5 El estudio de las resonancias ópticas se realiza empleando un microscopio confocal con la técnica de fotoluminiscencia (PL). Una de las ventajas que presenta la técnica PL en el microscopio confocal es que permite analizar la señal luminiscente del material con resolución micrométrica, pudiendo realizar espectros en zonas específicas de la muestra. En este caso concreto, se muestra a modo de ejemplo una
10 de las cavidades analizadas para dicha muestra, la cual presenta las dimensiones indicadas en la Fig.3a. Los espectros de PL adquiridos sobre esta cavidad muestran una modulación periódica en las emisiones comprendidas entre 450 y 650 nm, lo que indica la existencia de un fenómeno resonante tal y como se muestra en la Fig.3b.

15 Los fenómenos de resonancia observados en este caso son de tipo Fabry-Pérot (FP). Tal y como se observa en la Fig. 3a, las resonancias tipo FP se producen entre dos caras opuestas y para que se produzcan se tiene que alcanzar la condición de resonancia que ocurre cuando el producto entre el camino óptico (L_{FP}) y el índice de refracción (n) es un número entero N de veces de la longitud de onda (λ) de la luz confinada en la cavidad resonante siguiendo la ecuación:
20

$$n \cdot L_{FP} = N\lambda$$

De esta manera, la separación entre los modos ($\Delta\lambda$) en el espectro de PL viene dada
25 por la ecuación:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{L_{FP} \cdot n_g}$$

donde n_g es el índice de refracción de grupo del medio, habiendo tomado un valor de 2,18 para el caso del NiO para los ajustes iniciales. Una vez realizados los ajustes correspondientes (los cuales se muestran en la Figura 4), se puede observar que los
30 modos resonantes se ajustan a una resonancia óptica de tipo FP. Del ajuste realizado en la Fig. 4a se obtiene un camino óptico teórico de $14,2 \pm 2,7 \mu\text{m}$. Dicho valor se encuentra muy próximo al valor geométrico experimental esperado para una resonancia longitudinal a lo largo del lado más largo de la microcavidad tal y como se
35 mostraba en la Fig. 3a. Tras realizar el ajuste que se muestra en la Fig. 4b, se obtiene

un valor del índice de refracción experimental de $2,3 \pm 0,2$, acorde con los valores observados para este óxido.

5 Existen otros parámetros fundamentales en el estudio de los resonadores ópticos como el factor de fineza (F) y el factor de calidad (Q), los cuales dan información de la magnitud de las pérdidas de energía a través de los bordes de la cavidad y de la relación entre la energía almacenada y la energía disipada, respectivamente. En este caso, los valores de F y Q para la cavidad resonante estudiada son de 1,8 y 207,3 respectivamente.

10

Ejemplo 2.

En este ejemplo se muestra la influencia de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico en la modulación del tamaño cristalino y las resonancias ópticas.

15 Se lleva a cabo el mismo estudio detallado en el ejemplo 1, esta vez con una muestra de NiO crecida en la etapa de meseta a 1100 °C durante 15 horas. La rampa de subida de temperatura se realiza a una velocidad de 6 °C por minuto y la muestra se retira del horno después de 4 horas de enfriamiento.

20 Este tratamiento da lugar a superficies altamente texturizadas formadas principalmente por microcristales con dimensiones ligeramente inferiores a las observadas en el ejemplo 1, pudiendo llegar a encontrar microcristales con dimensiones próximas a las 5 μm y con sección cuadrada tal y como se puede observar en la Fig. 5a. El procedimiento llevado a cabo para el estudio de las resonancias observadas en el espectro de PL que se muestra en la Fig. 4b es idéntico al descrito en el ejemplo 1. En este caso, y tal y como se observa en la Fig. 4a el camino óptico experimental de una resonancia tipo FP entre las caras de una microcavidad es de 11,6 μm .

30 Una vez realizados los ajustes correspondientes los cuales se muestran en la Fig. 6, se puede observar que los modos resonantes se ajustan a una resonancia óptica de tipo FP. Del ajuste realizado en la Fig. 6a se obtiene un camino óptico teórico de $13 \pm 1,9$ μm . Dicho valor se encuentra muy próximo al valor geométrico experimental esperado para una resonancia longitudinal tal y como se mostraba en la Fig. 4a. Tras
35 realizar el ajuste que se muestra en la Fig. 6b, se obtiene un valor del índice de

refracción experimental de $2,4 \pm 0,2$, acorde con los valores observados para este óxido.

5 En este caso, los valores de fineza (F) y calidad (Q) para la cavidad resonante estudiada de la muestra crecida a 1100 °C durante 15 horas son de 1,2 y 142 respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Resonador óptico múltiple en el rango visible e infrarrojo cercano que comprende óxido de níquel con superficie texturizada formada por microcristales de diferentes
5 tamaños que presentan diferentes resonancias ópticas caracterizado porque contiene microcristales con dimensiones inferiores a las 10 μm .

2. Método de fabricación de resonador óptico múltiple, según reivindicación 1, caracterizado porque emplea como precursor polvo del metal y comprende las
10 siguientes etapas:
 - a) Compactado del polvo metálico para obtener pastillas con forma de disco que actúan como plataforma.
 - b) Tratamiento térmico de las pastillas de metal en tres etapas en atmósfera
15 de gas inerte con flujo controlado;
 - Etapa 1. Rampa de temperatura con un incremento lineal de temperatura hasta alcanzar la temperatura deseada.
 - Etapa 2. Meseta con mantenimiento de la temperatura constante durante un periodo de tiempo.
 - Etapa 3. Enfriamiento con una disminución de la temperatura libre
20 hasta alcanzar la temperatura ambiente

3. Método de fabricación de resonador óptico múltiple, según reivindicación 2, donde el compactado se realiza mediante una prensa hidráulica aplicando una presión
25 de 2t obteniéndose pastillas en forma de disco de 5mm de diámetro y 1 mm de espesor.

4. Método de fabricación de resonador óptico múltiple, según reivindicaciones 2 y 3, donde las pastillas se introducen en un horno tipo mufla donde se somete al
30 tratamiento térmico asistido por un flujo controlado de gas Argón de 1,5 – 2,0 l/min.

5. Método de fabricación de resonador óptico múltiple, según reivindicación 4, donde la rampa de temperatura se realiza durante, aproximadamente, 180 minutos hasta
35 alcanzar 1000-1400 °C, se mantiene entre 5 y 15 horas y después se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

6. Método de fabricación de resonador óptico múltiple, según reivindicación 5, donde la rampa de temperatura se realiza hasta alcanzar 1200 °C y se mantiene durante 12 h.
- 5 7. Método de fabricación de resonador óptico múltiple, según reivindicación 5, donde la rampa de temperatura se realiza hasta alcanzar 1100 °C y se mantiene durante 15 h.

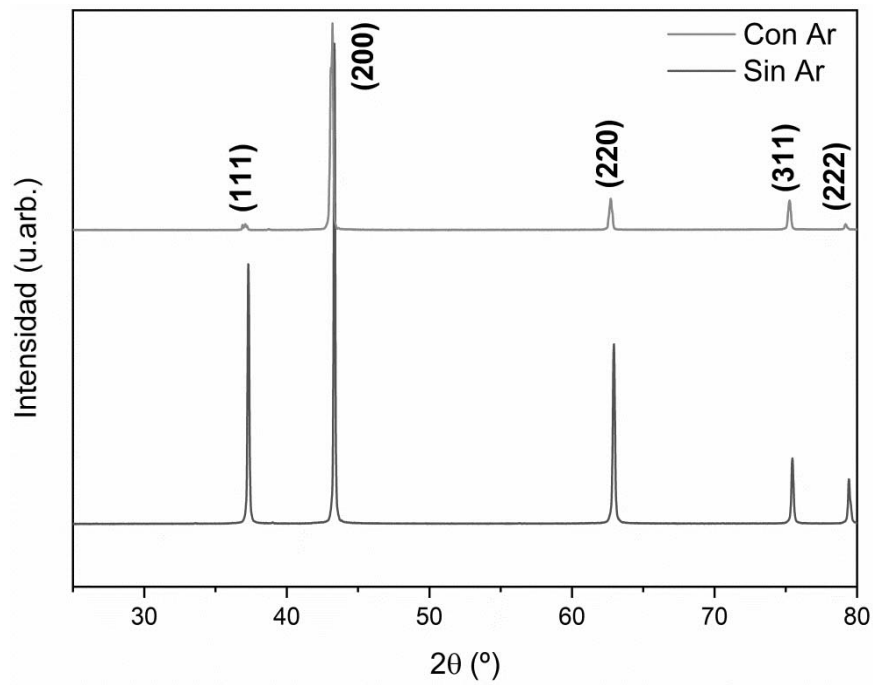


Fig.1

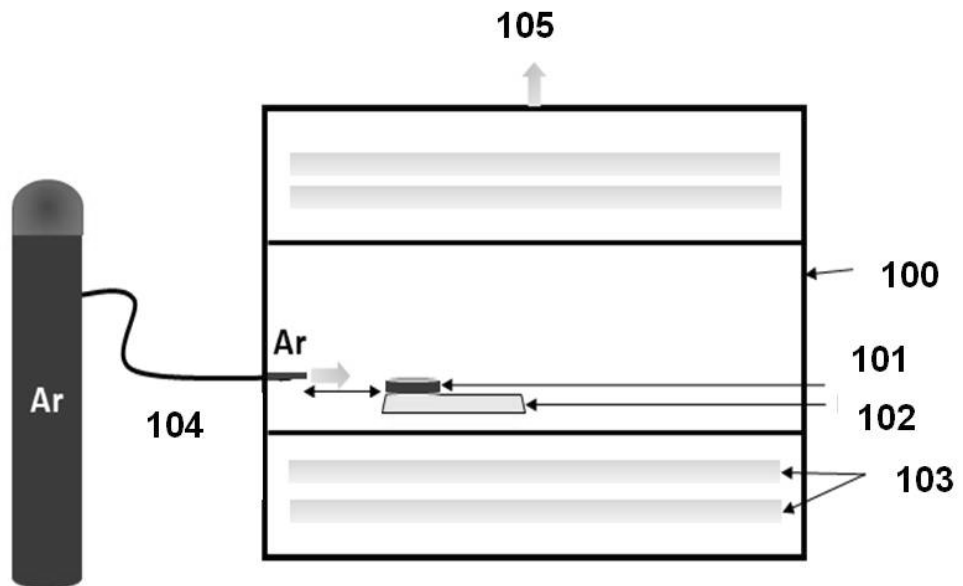
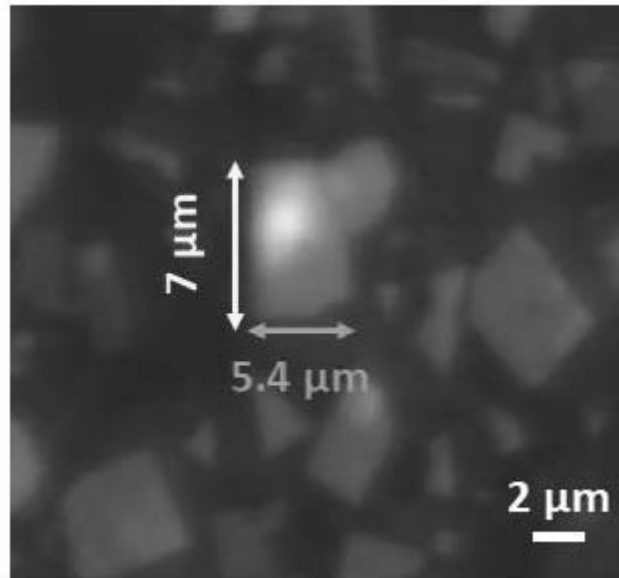
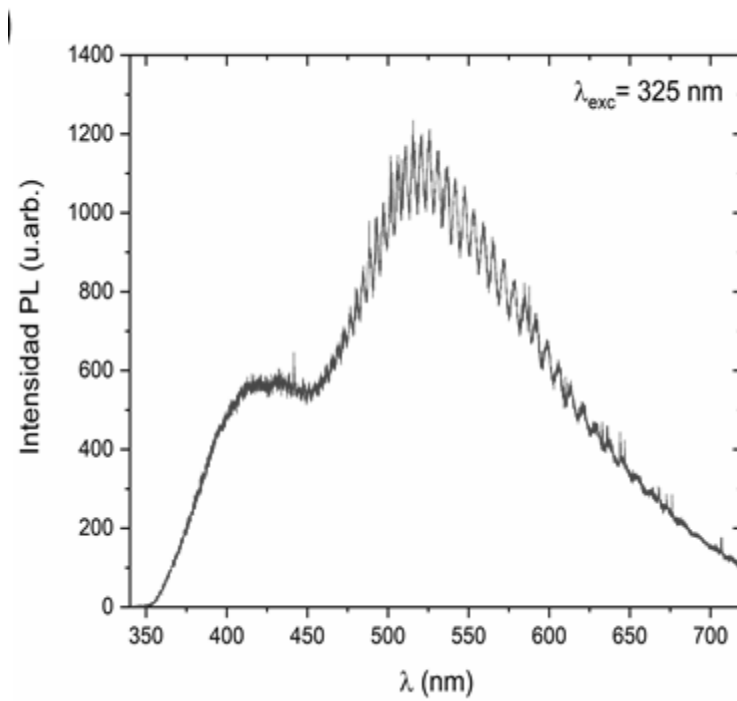


Fig. 2

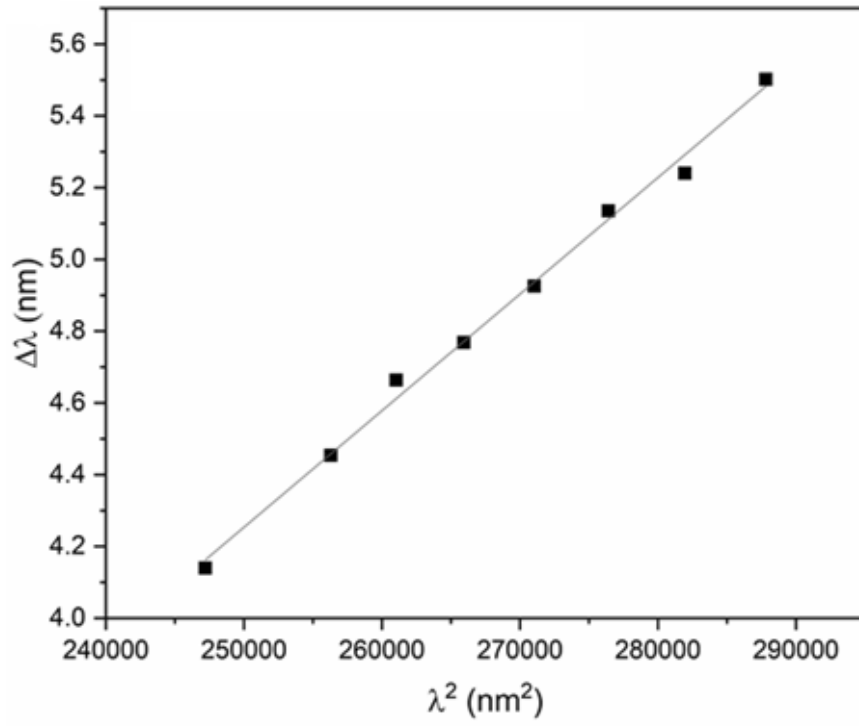


(a)

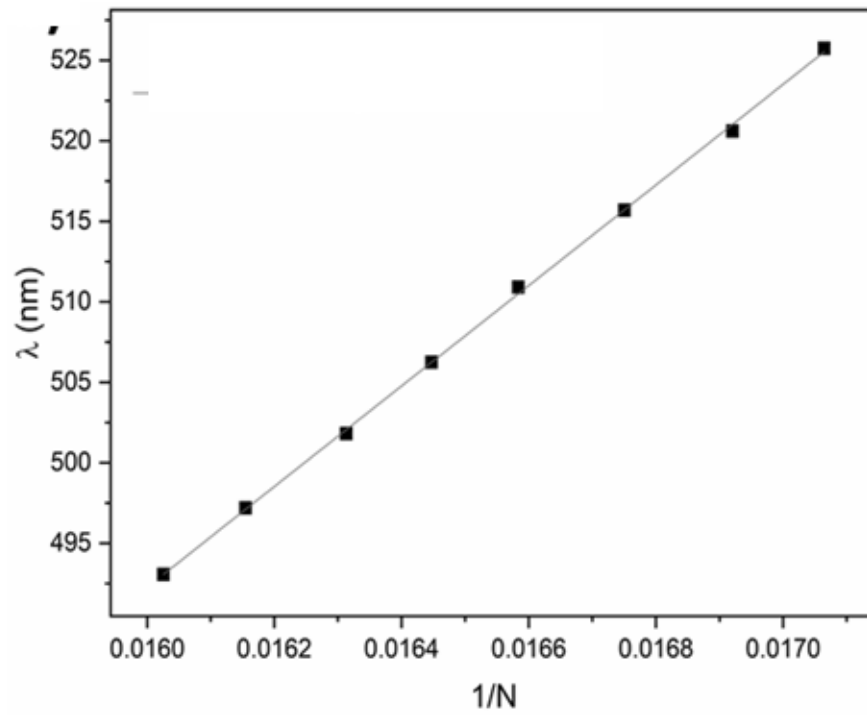


(b)

Fig. 3

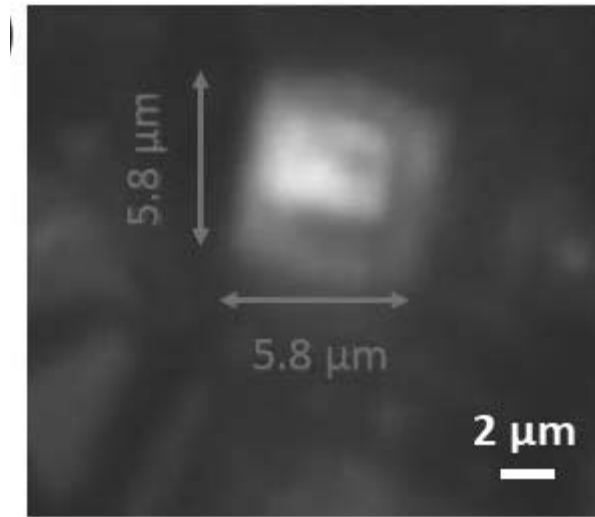


(a)

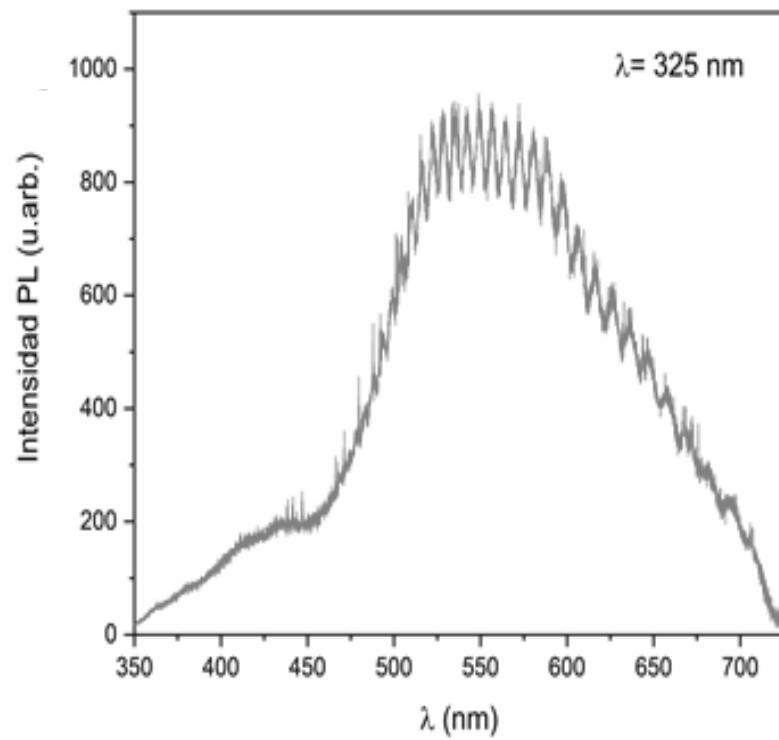


(b)

Fig. 4

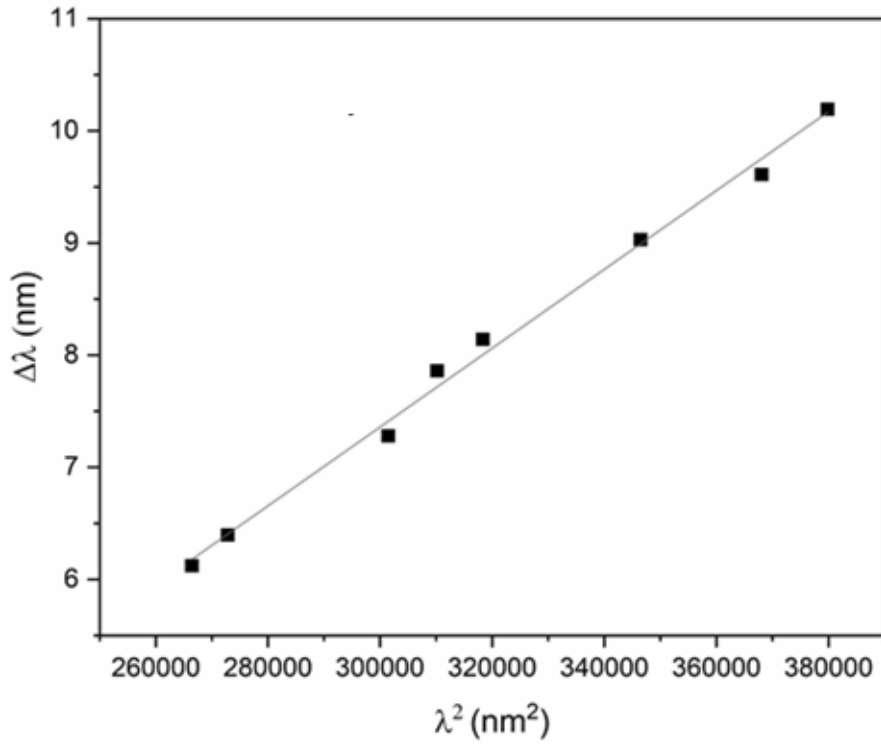


(a)

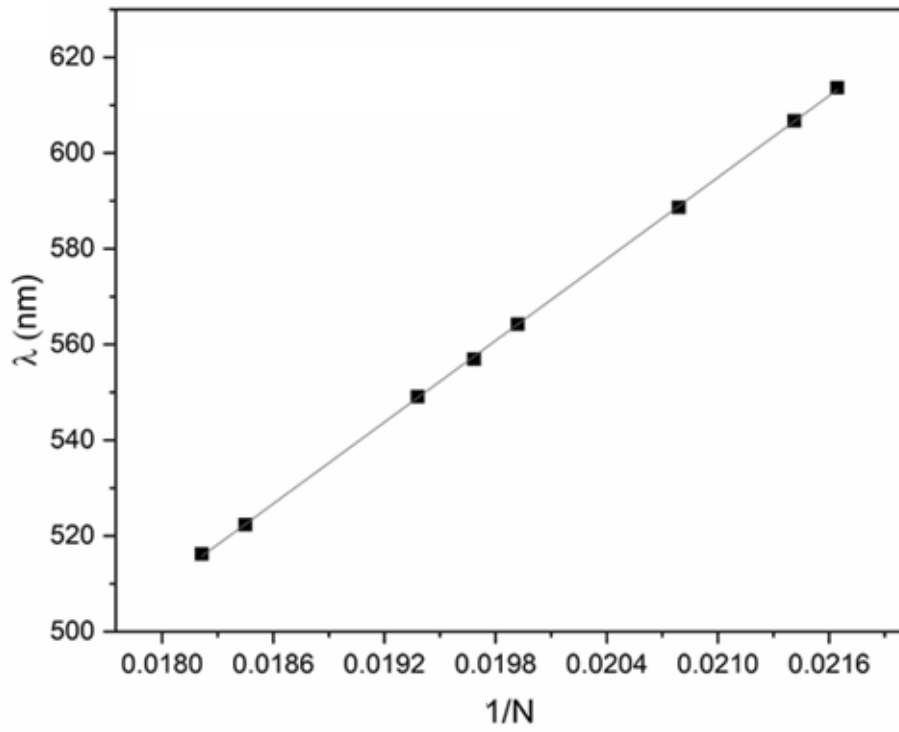


(b)

Fig. 5



(a)



(b)

Fig. 6