

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 885 649**

(21) Número de solicitud: 202130999

51 Int. CI.:

G02F 3/02	
G02F 1/355	
G02B 6/12	

(2006.01) (2006.01) (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1



54) Título: Dispositivo fotónico con biestabilidad electro-óptica y comportamiento no volátil a potencia ultrabaja

57 Resumen:

Dispositivo fotónico con biestabilidad electro-óptica y comportamiento no volátil a potencia ultrabaja. La presente invención se refiere a un dispositivo fotónico que comprende una película delgada que cubre las guías de onda fotónicas de silicio de un circuito integrado fotónico de silicio y que consiste en una matriz polimérica y una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín, embedidas y dispersas en dicha matriz. Dicho dispositivo fotónico presenta biestabilidad electro-óptica, que permite la conmutación óptica a potencia ultrabaja y no volátil. La presente invención es de interés para el área de las telecomunicaciones y comunicaciones de datos.

DESCRIPCIÓN

Dispositivo fotónico con biestabilidad electro-óptica y comportamiento no volátil <u>a potencia ultrabaja</u>

5

La presente invención se refiere a un dispositivo fotónico que comprende una película delgada que cubre las guías de onda fotónicas de silicio de un circuito integrado fotónico de silicio y que consiste en una matriz polimérica y una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín, embedidas y dispersas en dicha matriz. Dicho dispositivo fotónico, presenta biestabilidad electro-óntica, que permite la conmutación óntica a

10

fotónico presenta biestabilidad electro-óptica, que permite la conmutación óptica a potencia ultrabaja y no volátil.

La presente invención es de interés para el área de las telecomunicaciones y comunicaciones de datos.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El término semiconductor complementario de óxido metálico (en inglés "complementary metal-oxide-semiconductor", CMOS) es el término empleado para describir la tecnología que se utiliza actualmente para fabricar los circuitos integrados electrónicos. El progreso en la fotónica de silicio compatible con CMOS ha allanado el camino hacia las comunicaciones ópticas a escala de chip. Sin embargo, aunque se han logrado avances significativos en los últimos años en el desarrollo de dispositivos fotónicos reconfigurables en silicio, las propiedades del silicio en sí mismo impiden que puedan proporcionar un comportamiento no volátil.

Los campos de investigación de telecomunicaciones y comunicaciones de datos se han visto revolucionados recientemente por la investigación en la integración de materiales de transición de fase (en inglés "Phase-change material", PCM). Los PCMs han sido ampliamente estudiados por presentar dos estados atómicos diferenciados con propiedades ópticas totalmente distintas, intercambiables de forma rápida y reversible. Los dos tipos de PCMs más utilizados en fotónica integrada son el VO₂ (dióxido de vanadio) y el GST (GeSbTe (germano-antimonio-teluro)).

35

• VO₂ es un óxido metálico de transición que presenta el fenómeno de transición

ES 2 885 649 A1

de metal a aislante ("metal-to-insulator"). En un estado se comporta como metal y en el otro como aislante. El VO₂ presenta un gran cambio en el índice de refracción entre estados, con histéresis en torno a los 65 °C. El cambio de fase puede inducirse de forma eléctrica, óptica o térmica [*K. J. Miller, R. F. Haglund, and S. M. Weiss, "Optical phase change materials in integrated silicon photonic devices: review," Opt. Mater. Express, vol. 8, no. 8, p. 2415, 2018*]. Este gran contraste permite disminuir la longitud activa necesaria en comparación con otros materiales. Sin embargo, los estados son volátiles a temperatura ambiente, lo que hace que el VO₂ no sea óptimo para aplicaciones que requieran un comportamiento no volátil.

El Ge₂Sb₂Te₅ (GST) es un calcogenuro que ha demostrado tener mejores • cualidades que el VO₂ por presentar estados atómicos no volátiles. Este material puede ser transitado entre un estado amorfo y uno cristalino [M. Wuttig, H. Bhaskaran, and T. Taubner, "Phase-change materials for non- volatile photonic applications," Nat. Photonics, vol. 11, no. 8, pp. 465–476, 2017. La amorfización se consigue calentando el GST por encima de la temperatura de fusión (~600 °C) seguido de un enfriamiento rápido. La cristalización se consigue calentando el material por encima de la temperatura de cristalización (140 °C) pero por debajo de la de fusión [Z. Yu, J. Zheng, P. Xu, W. Zhang, and Y. Wu, "Ultracompact electro-optical modulator-based Ge2Sb2Te5 on Silicon," IEEE Photonics Technol. Lett., vol. 30, no. 3, pp. 250-253, 2018]. El GST es un material altamente absorbente, especialmente en el estado cristalino. Pero las altas pérdidas también presentes en el estado amorfo, junto con la dificultad en el proceso de cambio de estado, hacen que el material no sea óptimo para aplicaciones ultra rápidas y sensibles.

Además, los procesos de obtención e integración de dichos materiales PCM en CMOS son complicados, costosos y requieren de equipamientos sofisticados.

30

5

10

15

20

25

Por tanto, es necesario desarrollar nuevos dispositivos fotónicos reconfigurables en silicio que puedan proporcionar un comportamiento no volátil.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

El dispositivo fotónico de la presente invención comprende una película delgada que cubre las guías de onda fotónicas de silicio de un circuito integrado fotónico de silicio y que consiste en una matriz polimérica y una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín que están embebidas y dispersas en dicha matriz polimérica. Dicho dispositivo proporciona una respuesta óptica reversible, rápida y definida en el rango de temperatura que produce la transición de espín en la película delgada. La biestabilidad electro-óptica del dispositivo de la presente invención permite la conmutación óptica a potencia ultrabaja y no volátil.

- 10 Por el término "dispositivo con comportamiento volátil" se entiende en la presente invención como aquel dispositivo que requiere de estímulo externo o alimentación para retener los datos. Cuando se apaga el estímulo externo o la alimentación del dispositivo se borran todos los datos.
- 15 Por el término "dispositivo con comportamiento no volátil" se entiende en la presente invención como aquel dispositivo que no requiere de estímulo externo o alimentación para mantener el estado de almacenamiento de datos.

Por el término "potencia ultrabaja" se entiende en la presente invención como aquella
20 potencia en el rango de entre 1 nW y 100 μW.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo fotónico caracterizado por que comprende

• un circuito integrado fotónico de silicio

25

5

- formado por guías de onda fotónicas de silicio situadas sobre un sustrato,
 y
- configurado para guiar luz de longitud de onda de entre 700 nm y 1700 nm y para interactuar con la película delgada;
- una película delgada
- 30

- que cubre las guías de onda fotónicas de silicio del circuito integrado fotónico de silicio,
- que está configurada para cambiar su estado de espín mediante los medios de calefacción y refrigeración y
- o que consiste en
- una matriz polimérica, y

- una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín, donde dichas nanopartículas con centros de transición de espín están embebidas y dispersas en la matriz polimérica, donde el porcentaje en peso de las nanopartículas con centros de transición de espín en la película delgada es de entre 20 % y 50 %; y

- unos medios de calefacción y refrigeración en contacto con la película delgada o con el sustrato del circuito integrado fotónico de silicio y configurados para inducir la transición de espín de la película delgada.
- 10 En la presente invención se entiende por "circuito integrado fotónico de silicio" como aquel circuito integrado formado por guías de onda fotónicas de silicio situadas sobre un sustrato.

Ejemplos preferentes de circuitos integrados fotónicos de silicio son un anillo resonanteo un interferómetro.

Ejemplos preferentes de sustratos aislantes son óxido de silicio (SiO_2) u obleas de sustratos estratificados de silicio-aislante-silicio, donde el aislante es SiO_2 (en inglés Silicon on insulator SOI).

20

Dicho circuito integrado fotónico está configurado para guiar luz de manera que interactúe con la película delgada. Preferiblemente la luz es luz infrarroja cercana en el rango de las telecomunicaciones, de entre 0,7 μ m (700 nm) y 1,7 μ m (1700 nm).

25 La película delgada del dispositivo fotónico de la presente invención cubre las guías de onda fotónicas de silicio del circuito integrado fotónico de silicio y está configurada para cambiar su estado de espín mediante los medios de calefacción y refrigeración.

La película delgada del dispositivo fotónico de la presente invención consiste en

30

- una matriz polimérica, y
- una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín,

donde el porcentaje en peso de las nanopartículas con centros de transición de espín en la película delgada es de entre 20 % y 50 % y donde dichas nanopartículas con centros de transición de espín están embebidas y dispersas en la matriz polimérica mejorando la estabilidad química de las nanopartículas e impidiendo que se degraden y

ES 2 885 649 A1

aumentando la vida útil del dispositivo fotónico de la presente invención.

El término "nanopartículas con centros de transición de espín" (en inglés "spin-crossover nanoparticles") se refiere a unas nanopartículas que presentan una transición inducida por un estímulo externo que puede ser físico o químico (por ejemplo, luz o temperatura) de un estado de bajo espín a un estado metaestable de alto espín.

En la película delgada de la presente invención se produce un cambio de estados de bajo o alto espín (del inglés LS- *Low spin*, HS- *High spin*, respectivamente) modulado
por estímulos externos como son la temperatura, la presión o la luz (efecto Liesst). En la presente invención se produce un cambio de estados de bajo o alto espín cuando se varía la temperatura con los medios de calefacción y refrigeración. En cada uno de los dos estados posibles, la película delgada cambia sus propiedades físicas (ópticas, entre otras), de manera que variando la temperatura podemos transitar entre dos estados con

15 distinto índice de refracción.

En la película delgada del dispositivo de la presente invención, la transición es de primer orden, dando lugar a transiciones histeréticas caracterizadas por la coexistencia de los dos estados en el mismo intervalo de temperatura cuyos extremos están definidos por

- 20 la temperatura de transición de bajo a alto espín (T_{1/2}↑ LS →HS) del proceso de calentamiento y por la temperatura de transición de alto espín (high spin, HS) a bajo espín (low spin, LS) (T_{1/2}↓ HS →LS) del proceso de enfriamiento (Figura 1). En este intervalo de temperaturas la película delgada es biestable y su estado depende de la historia (calentamiento o enfriamiento). Este fenómeno da origen a la biestabilidad óptica
 25 del dispositivo fotónico de la presente invención. La biestabilidad confiere un efecto de memoria al dispositivo fotónico de la presente invención, haciéndolo muy prometedor como componente en dispositivos biestables con un gran potencial para una amplia gama de aplicaciones como son aplicaciones presentes en el campo de Infraestructura Común de Telecomunicación (ICT) tales como:
- 30

_

5

- Circuitos fotónicos reconfigurables
- Sistemas LiDAR (de sus siglas en inglés "Light Detection And Ranging")
- Redes de conmutación
- Nuevos paradigmas de computación tales como computación neuromórfica o computación cuántica.

35

La película delgada del dispositivo de la presente invención se prepara en disolución, en un proceso rápido y barato que no necesita de un equipamiento sofisticado. Preferiblemente la película delgada se deposita sobre el circuito fotónico de silicio de modo que cubre las guías de onda fotónicas de silicio del circuito integrado fotónico de silicio mediante la técnica de deposición de gota (en inglés "drop casting").

En una realización preferida del dispositivo de la presente invención, la matriz polimérica de la película delgada se selecciona de entre polimetilmetacrilato (PMMA) o polidimetilsiloxano (PDMS).

10

5

En otra realización preferida del dispositivo de la presente invención, la matriz polimérica de la película delgada tiene un espesor de entre 100 nm y 10 µm.

Preferentemente las nanopartículas con centros de transición de espín de la películadelgada tienen un tamaño medio de entre 30 nm y 100 nm.

Preferentemente las nanopartículas con centros de transición de espín de la película delgada tienen morfología en forma de aguja, esférica o cúbica.

- 20 En otra realización preferida del dispositivo de la presente invención, la película delgada comprende
 - una matriz polimérica y
 - una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín de fórmula

 $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2Trz)_{3x}](L)_2,$

25

35

- donde 3x = 0-0,2
- Htrz es el ligando 1,2,4-triazol,
- o NH₂Trz es el ligando 3-amino-1,2,4-triazol,
- \circ y L se selecciona de entre BF₄, ClO₄ o NO₃.
- La ventana de biestabilidad o rango de temperatura que produce la transición de espín en la película delgada es de entre 0 °C y 100 °C para bajo espín-alto espín (T_{1/2}↑ LS →HS) y de entre 80 °C y -20 °C para alto espín-bajo espín (T_{1/2}↓ HS →LS).

En otra realización preferida del dispositivo de la presente invención, la película delgada comprende

• una matriz polimérica y

 una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín de fórmula [Fe(NH₂Trz)₃](NO₃)₂,

- o donde NH₂Trz es el ligando 3-amino-1,2,4-triazol,
 - o donde las nanopartículas con centros de transición de espín tienen un tamaño medio de entre 30 nm y 50 nm y morfología esférica,
 - o donde opcionalmente las nanopartículas de la película delgada (7) están revestidas de SiO₂.

10

5

La ventana de biestabilidad o rango de temperatura que produce la transición de espín en la película delgada es de entre 55 °C y 65 °C para bajo espín-alto espín (T_{1/2}↑ LS →HS) y de entre 25 °C y 35 °C para alto espín-bajo espín (T_{1/2}↓ HS →LS).

- 15 Cuando las nanopartículas de la película delgada están revestidas a su vez de SiO₂, dicho revestimiento mejora la estabilidad mecánica del dispositivo (aumenta el número de ciclos), mejora la estabilidad química de las nanopartículas impidiendo que se degraden) y mejora la compatibilidad con el circuito integrado fotónico de silicio.
- 20 Los medios de calefacción y refrigeración del dispositivo fotónico de la presente invención están configurados para inducir la transición de espín de la película delgada y en consecuencia una respuesta óptica reversible y rápida que permite la conmutación óptica a potencia ultrabaja y un comportamiento del dispositivo no volátil.
- 25 Los medios de calefacción y refrigeración del dispositivo fotónico de la presente invención están en contacto con la película delgada o con el sustrato del circuito integrado fotónico de silicio. Preferentemente son una célula Peltier con refrigerador termoeléctrico (TEC).
- 30 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende
- 35 que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

punteada) mediante medidas de calor específico.

Figura 1. Esquema de un ciclo de histéresis de biestablidad inducida térmicamente.

5 **Figura 2.**

15

a) Medidas del tamaño de las nanopartículas de [Fe(HTrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂ con revestimiento de sílica (SiO₂) por dispersión dinámica de luz (en inglés "Dynamic Light Scattering", DLS)

b) Medidas de la morfología de las nanopartículas de [Fe(HTrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂ con
 revestimiento de sílica (SiO₂) por microscopía electrónica de transmisión (en inglés "Transmission electron microscopy", TEM).

c) Caracterización del comportamiento magnético y determinación del rango de temperaturas a la cual tiene lugar la transición de espín de las nanopartículas de [Fe(HTrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂ con revestimiento de sílica (SiO₂) dispersadas en cloroformo (línea lisa) y de las nanopartículas de [Fe(HTrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂ con revestimiento de sílica (SiO₂) embebidas en la matriz polimérica de PMMA (línea

Figura 3. Medidas de susceptibilidad magnética de las nanopartículas de 20 [Fe(HTrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂ con revestimiento de sílica (SiO₂) con un dispositivo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Figura 4. Dispositivo fotónico (1) de este ejemplo de realización que se compone de una película (7) de PMMA y [Fe(HTrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂ depositada sobre un circuito nanofotónico integrado de silicio (2) situado sobre un sustrato (4) y configurado para guiar luz (5). En este ejemplo de realización el circuito nanofotónico integrado de silicio (2) son unos anillos resonantes en una configuración "race-track" y optimizados para funcionar tanto con polarización transversal eléctrico (TE) como transversal magnético (TM). El sustrato (4) empleado son obleas de sustratos estratificados de silicio-aislante-silicio (SOI), donde el aislante es SiO₂. El calentador (6) induce el cambio de temperatura en la película (7).

Figura 5. Esquema de la integración de la película (7) de PMMA y [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂ sobre el circuito nanofotónico integrado de silicio
35 (2).

Figura 6. Fotografía del dispositivo (1) de la presente invención.

Figura 7. Respuesta típica de un circuito integrado fotónico (2) de anillo resonante, donde se indican los siguientes parámetros

5

10

15

- La distancia espectral entre dos resonancias se conoce como el rango espectral libre (en inglés "Free spectral range", FSR).
- La relación de extinción (en inglés "Extintion ratio", ER), que es la relación entre los niveles de potencia óptica más altos y los más bajos.
- Las pérdidas de Inserción (en inglés "Insertion Loss", IL), que están relacionadas con la pérdida de potencia debido a la inserción del dispositivo en la configuración, y se calculan como la diferencia entre la potencia de entrada y salida fuera de resonancia.
 - El ancho completo a la mitad del máximo (en inglés "Full Width at Half Maximum" FWHM), que representa el ancho de banda de 3 dB de la longitud de onda resonante.

# Bloque	Polarización	Radio (µm)	L _C (μm)	Longitud total L (µm)
1	TE	15	10	114,25
2	TE	15	15	124,25
3	ТМ	15	18	130,25
4	ТМ	15	23	140,25

Figura 8. Detalles de los resonadores de anillo (2):

20 Figura 9. Sistema experimental que comprende

- Un láser (8) continuo que emite luz (5) en un rango sintonizable de longitudes de onda de entre 1540 nm y 1600 nm.
- Un controlador de polarización de la luz (9).
- Un portamuestras (10) que mantiene la posición del circuito fotónico integrado de silicio (2) seleccionado para este ejemplo de realización (anillo resonante) gracias a la succión de aire.
- Unos medios de calefacción/refrigeración (6) ubicados en el portamuestras (10) que comprenden una celda Peltier que calienta o enfría el circuito fotónico integrado de silicio (2) y que es controlada por un Enfriador Termoeléctrico (TEC). Por ello el anillo resonante (2) se coloca justo encima de los medios de

10

calefacción/refrigeración (6).

• Un dispositivo de medida (11) de la potencia óptica.

Figura 10. "Medidas de fondo o background" de los cuatro bloques de anillos (2) deldispositivo fotónico (1) descritos en la Tabla 1.

Figura 11. Ciclo de temperatura de fondo del anillo (2) del bloque 3.

Figura 12. Ciclo de temperatura (T= 30 °C y 100 °C) para el anillo (2) con polarización transversal magnética (TM) y con región de acople L_C = 23 µm (Bloque 4).

Figura 13. Respuesta del anillo (2) Bloque 4 para diferentes temperaturas de entre 30 °C y 105 °C. a) Ciclo de calentamiento. b) Ciclo de enfriamiento.

Figura 14. a) Longitud de onda resonante en función de la temperatura del anillo (2)
 Bloque 4. b) Relación de extinción ER en función de la temperatura del anillo (2) Bloque
 4.

Figura 15.

 a) Respuesta experimental del interferómetro Mach-Zehnder para diferentes temperaturas. Los espectros tienen una potencia desplazada de −1,5 dB/ºC para una mejor clarificación;

b) Longitudes de onda de resonancias en función de la temperatura para el ciclo de calentamiento-enfriamiento (círculos-cuadrados).

25 Imagen óptica del interferómetro Mach-Zehnder fabricado c) sin y d) con las NPs SCO-SiO₂;

e) Imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las NPs SCO-SiO₂ sintetizadas.

30 EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto/dispositivo de la invención.

Síntesis y caracterización de un material compuesto formado por una matriz polimérica de PMMA y unas nanopartículas de $[Fe(Htrz)_{2,9}(NH_2Trz)_{0,1}](BF_4)_2$ encapsuladas en SiO₂

5 Síntesis de nanopartículas [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂

Primero se preparó una micro emulsión con el metal, añadiendo una solución acuosa de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,5 ml agua, con 211 mg disuelto) en una mezcla de Triton X-100 (1,8 ml), n-hexanol (1,8 ml), ciclohexano (7,5 ml) y ortosilicato de tetraetilo (TEOS) (0,1 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos.

De forma análoga se preparó una micro emulsión con la mezcla de ligandos; en 0,5 ml de agua se disolvieron 140 y 19 mg de 1,2,4-triazol y 3-amino-1,2,4-triazol, respectivamente, y se añadieron a una solución orgánica preparada anteriormente
mezclando Triton X-100 (1,8 ml), n-hexanol (1,8 ml), ciclohexano (7,5 ml) y ortosilicato de tetraetilo (TEOS) (0,1 ml), agitando a temperatura ambiente durante 15 min.

Finalmente, ambas micro emulsiones se mezclaron bajo agitación durante 2 h. Las nanopartículas se obtuvieron tras la desestabilización micelar por la adición de acetona
y se recogieron por centrifugación (12.000 rpm, 10 min), 4 ciclos de lavado con etanol y
1 ciclo de lavado con acetona para eliminar el exceso de tensioactivo. Las nanopartículas se secaron al aire y se almacenaron en ese estado para su posterior uso.

25 <u>Síntesis de Películas de PMMA y [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂</u>

5 mg de las nanopartículas previamente secadas se dispersaron en una disolución de cloroformo (200 μ I) que contenía 5 mg de polimetilmetacrilato (PMMA). La película de PMMA y [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂ se obtuvo mediante el método de gota o "drop casting" de dicha dispersión de las nanopartículas en cloroformo.

Caracterización

30

10

La caracterización química y morfológica de las nanopartículas (NPs) con fórmula 35 $[Fe(HTrz)_{2,9}(NH_2Trz)_{0,1}](BF_4)_2$ con revestimiento de silica (SiO₂) se llevó a cabo con diferentes técnicas:

Para caracterizar su tamaño se llevaron a cabo medidas en disolución mediante dispersión dinámica de luz (en inglés "Dynamic Light Scattering", DLS) (Figura 2(a)) donde se observó que el tamaño medio de las NPs es de 80 + 20 nm.

Su morfología se determinó con medidas de microscopía electrónica de transmisión (en inglés "Transmission electron microscopy", TEM) y se observó que tienen forma de aguja (Figura 2 (b)).

10

15

5

La caracterización del comportamiento magnético y la determinación del rango de temperaturas a la cual tiene lugar la transición de espín, se llevó a cabo mediante medidas de calor específico tanto para las NPs dispersadas en cloroformo (línea lisa en Figura 2 (c)), como para las NPs embebidas en la matriz polimérica de PMMA (línea punteada en Figura 2 (c)). Como se observa en la Figura 2 (c), el rango de biestabilidad para las NPs dispersadas en cloroformo es de 65 °C – 80 °C mientras que para las NPs

Asimismo, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética con un dispositivo 20 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Esta caracterización confirmó que las NPs presentan el efecto de transición de espín SCO (Ver Figura 3). La ventana de histéresis es de alrededor de 30 K.

Método de fabricación

embebidas en PMMA es de 48 °C - 75 °C.

25

En la Figura 4 se muestra el dispositivo fotónico (1) de este ejemplo de realización que se compone de una película (7) de PMMA y [Fe(Htrz)_{2.9}(NH₂Trz)_{0.1}](BF₄)₂@SiO₂ depositada sobre un circuito nanofotónico integrado de silicio (2) situado sobre un sustrato (4) y configurado para guiar luz (5). En este ejemplo de realización el circuito 30 nanofotónico integrado de silicio (2) son unos anillos resonantes en una configuración "race-track" y optimizados para funcionar tanto con polarización transversal eléctrico (TE) como transversal magnético (TM). Dicho circuito (2) se ha fabricado mediante litografía por haz de electrones con el modelo RAITH150 de Raith. El sustrato (4) empleado son obleas de sustratos estratificados de silicio-aislante-silicio (SOI), donde

35 el aislante es SiO₂. La Figura 5 muestra un esquema de la integración de la película (7) de PMMA y $[Fe(Htrz)_{2,9}(NH_2Trz)_{0,1}](BF_4)_2@SiO_2$ sobre el circuito nanofotónico integrado de silicio (2).

5 La integración se realizó en 2 pasos:

(i) se depositó la película (7) de PMMA y [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂ por el método de gota o "drop casting" sobre el circuito nanofotónico integrado de silicio (2), y

(ii) se evaporó el disolvente por evaporación asistida por vacío gracias a un calefactor (6).

Para este ejemplo de realización el sustrato se cubrió con cinta de kapton en los lados para proteger las rejillas ("gratings" en inglés) de salida y entrada de la luz.

A continuación, se depositó una gota de una disolución de PMMA y [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂ y se secó en vacío, para mejorar la adhesión del PMMA (7) sobre el sustrato (4) del circuito fotónico (2). Una vez seco, se quitó la cinta de kapton para dejar libres las rejillas ("gratings" en inglés) tal y como se muestra en la imagen de la Figura 6.

20

25

10

Por último, se midió la respuesta óptica del dispositivo fotónico (1) de este ejemplo de realización en un módulo óptico que inyecta la señal del láser en el circuito y recoge la respuesta óptica en un detector de potencias, ver Figura 14. El cambio de respuesta óptica es inducido por la variación de temperatura inducida por un calentador (6) que se sitúa justo debajo del circuito nanofotónico integrado de silicio (2).

Diseño de los anillos resonantes (2):

El circuito fotónico integrado de silicio (2) seleccionado para este ejemplo de realización
es el de anillo resonante. Los resonadores fotónicos de tipo anillo son una de las estructuras más comunes en la fotónica integrada. El anillo (2) más básico (anillo de paso total) consiste en una guía de ondas (3) con forma circular, y una guía de ondas (3) recta adyacente. La señal óptica (5) que viaja a través de la guía de ondas (3) recta se acopla al anillo. La estructura del anillo (2) será resonante para la luz (5) con una longitud de onda tal que después de cada recorrido completo alrededor del anillo,

ES 2 885 649 A1

interfiera de manera constructiva con la luz de entrada (5).

La Figura 7 muestra una respuesta típica de un anillo resonante (2), donde se indican los siguientes parámetros:

5

10

15

20

- La distancia espectral entre dos resonancias se conoce como el rango espectral libre (en inglés "Free spectral range", FSR).
 - La relación de extinción (en inglés "Extintion ratio", ER), que es la relación entre los niveles de potencia óptica más altos y los más bajos.
- Las pérdidas de Inserción (en inglés "Insertion Loss", IL), que están relacionadas con la pérdida de potencia debido a la inserción del dispositivo en la configuración, y se calculan como la diferencia entre la potencia de entrada y salida fuera de resonancia.
 - El ancho completo a la mitad del máximo (en inglés "Full Width at Half Maximum" FWHM), que representa el ancho de banda de 3 dB de la longitud de onda resonante.

Los resonadores de anillo (2) son estructuras muy sensibles, un ligero cambio en las propiedades ópticas deriva en una gran variación en la respuesta del anillo (2). Un cambio en el índice de refracción efectivo n_{eff} de un material depositado sobre el anillo (2) como es la película (7) de PMMA y [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂ resulta en un

cambio en la respuesta de anillo (2).

Las propiedades ópticas de los compuestos con centros de transición de espín SCO varían en presencia de estímulos externos. En este caso, se aprovechó la variación de
25 la temperatura para inducir la transición de espín de las NPs con centros de transición de espín SCO embebidas en la matriz de PMMA (7) y en consecuencia la variación de su índice de refracción efectivo n_{eff}.

Se establecieron las dimensiones de la guía de ondas fotónicas (3) basándose en guías
de ondas estándar de Si-SiO₂ con ancho W = 500 nm y altura H = 220 nm (Ver Figura 8).

Se desarrolló un dispositivo fotónico (1) que se puede ver en la Figura 8, en la que incluimos anillos (2) en ambas polarizaciones (transversal eléctrico TE y transversal

35 magnético TM) y con diferentes longitudes de acoplamiento (Ver Tabla 1). De esta

manera, se obtuvieron varios acoplamientos y por lo tanto ubicamos el anillo (2) en diferentes modos de operación. El interés se centró en obtener anillos (2) desacoplados para que las pérdidas intrínsecas del dispositivo fotónico (1) aumentaran después de la deposición de la película (7) de las NPs con centros de transición de espín SCO embebidas en PMMA y se obtuviera una respuesta del anillo (2) hacia el acoplamiento

5

crítico.

Tabla 1: Detalles de los resonadores de anillo (2) presentes en el dispositivo fotónico (1).

10

# Bloque	Polarización	Radio (μm)	L _C (μm)	Longitud total L (μ m)
1	TE	15	10	114,25
2	TE	15	15	124,25
3	ТМ	15	18	130,25
4	TM	15	23	140,25

El rango espectral libre (en inglés "Free spectral range", FSR) se determina mediante la siguiente Ecuación (1)

$$FSR = \frac{\lambda^2}{n_g L}$$
 Ecuación (1)

15

donde λ es una longitud de onda cercana a la longitud resonante del anillo, n_g es el índice de grupo y L es la longitud del anillo.

Teniendo en cuenta

20

- las longitudes totales recopiladas en la Tabla 1,
 - unos rangos de longitud de onda de operación de alrededor de 1550 nm,
 - el índice de grupo de una guía de silicio es 4,22,

obtenemos un valor del rango espectral libre FSR para el dispositivo fotónico (1) de alrededor de 5 nm, lo que permite ver múltiples resonancias en el rango de estudio.

25

Caracterización termo-óptica

El proceso de caracterización termo-óptica consistió en calentar y enfriar mediante medios de calefacción y enfriamiento (6) el circuito fotónico integrado de silicio (2)

seleccionado para este ejemplo de realización (anillo resonante) en un rango de temperaturas de entre 30 °C y 100 °C, con el fin de cambiar el estado de espín de la película (7) de PMMA y [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂ que cubren las guías de ondas (3). Podemos observar la influencia del cambio de estado de espín en la respuesta óptica del anillo (2) midiendo la potencia transferida en función de la temperatura.

Las medidas se realizan en un sistema experimental como el que se muestra en la Figura 9 que comprende los siguientes elementos:

10

15

20

5

• Un láser (8) continuo que emite luz (5) en un rango sintonizable de longitudes de onda de entre 1540 nm y 1600 nm.

Un controlador de polarización de la luz (9). •

Un portamuestras (10) que mantiene la posición del circuito fotónico integrado • de silicio (2) seleccionado para este ejemplo de realización (anillo resonante) gracias a la succión de aire.

- Unos medios de calefacción/refrigeración (6) ubicados en el portamuestras (10) que comprende una celda Peltier que calienta o enfría el circuito fotónico integrado de silicio (2) y que es controlado por un Enfriador Termoeléctrico (TEC). Por ello, el anillo resonante (2) se coloca justo encima de los medios de calefacción/refrigeración (6).
- Un dispositivo de medida (11) de la potencia óptica. •

Para ello se realizaron primeramente "mediciones de fondo o background" en una muestra de "sólo Silicio", puesto que el silicio exhibe un efecto termo-óptico notable, 25 para discernir entre los efectos del Silicio y los efectos de la película (7) de PMMA y [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂ en la respuesta del anillo resonante (2).

Se midió la respuesta de las medidas de fondo de todos los anillos resonantes (2) con diferente polarización y longitudes de acoplamiento del dispositivo fotónico (1) diseñado 30 según la Figura 8. Los resultados para los cuatro bloques de anillos (2) descritos en la Tabla 1 se presentan en la Figura 10. Se puede observar que la relación de extinción es bastante pequeña para todos los anillos (2), siendo ligeramente mayor para los anillos (2) de polarización transversal magnética TM con región de acople Lc = $18 \,\mu m$.

35 Se realizó un ciclo de temperatura en un anillo (2) con polarización transversal

ES 2 885 649 A1

magnética (TM) y con región de acople Lc = 18 μ m (Bloque 3). Se eligió este anillo (2) porque el índice de extinción ER era el más grande y, por lo tanto, las longitudes de onda resonantes eran discernibles y rastreables después de los cambios de temperatura. Como era de esperar, la dependencia entre la longitud de onda resonante

y la temperatura resultó lineal. La abertura del lado izquierdo se debe al calor restante.
 Ver Figura 11.

Los resultados del ciclo de temperatura para el anillo (2) con polarización transversal magnética (TM) y con región de acople $L_c = 23 \ \mu m$ (Bloque 4) se pueden observar en la Figura 12. La relación de extinción ER a bajas temperaturas (30 °C) es apenas

- perceptible, mientras que se observa un aumento considerable a temperaturas más altas (100 °C). Además, se observa una ligera disminución del nivel de señal (pérdidas de inserción) fuera de resonancia.
- Además, se realizó un ciclo de temperatura paso a paso en el bloque 4 (Ver en la Figura 13). Se puede observar que el efecto de los centros de transición de espín (en inglés "Spin Crossover", SCO) se manifiesta principalmente en la variación de la longitud de onda resonante (λ_{res}) y la relación de extinción ER.
- 20 Además, se observa como la relación de extinción ER aumenta abruptamente en el ciclo de calentamiento y disminuye abruptamente en el ciclo de enfriamiento. A medida que aumenta la temperatura, el espectro del anillo (2) se desplaza hacia la derecha. Por el contrario, el espectro sufre un desplazamiento a la izquierda para temperaturas decrecientes.

25

30

10

El coeficiente termo-óptico positivo del silicio contribuye a este cambio de longitud de onda. Sin embargo, como se obtuvo de las medidas de fondo o background (Figura 10), el desplazamiento máximo debido al Si se encuentra alrededor de 0,054 nm/°C, mientras que los resultados experimentales muestran un cambio máximo de 0,609 nm/°C. La característica más importante es que la respuesta sigue una curva de histéresis centrada en alrededor de 70-75 °C. Se puede comparar con el ciclo de histéresis de transición de espín SCO para confirmar que las transiciones ocurren

aproximadamente a las temperaturas esperadas.

35

ES 2 885 649 A1

La Figura 14 (a) muestra la evolución de la longitud de onda resonante en función de la temperatura para el anillo (2) del bloque 4. Se puede observar como la relación de extinción ER está directamente relacionada con las pérdidas intrínsecas del anillo.

5 La Figura 14 (b) muestra la evolución de la relación de extinción ER en función de la temperatura para el anillo (2) del bloque 4. Para temperaturas más bajas, apenas se observa un acoplamiento de luz con el anillo (2) (la relación de extinción ER es muy pequeña). Sin embargo, se observa un cambio brusco en esta condición cuando aumenta la temperatura, con una diferencia de 11 dB. Además, se observa como la relación de extinción ER más alta se mantiene cuando la temperatura comienza a descender y solo vuelve a la condición inicial cuando se alcanzan los 30 °C. También

se observa una respuesta de histéresis abrupta centrada en temperaturas similares.

Estos resultados prueban la integración exitosa de la película (7) de PMMA y
15 [Fe(Htrz)_{2,9}(NH₂Trz)_{0,1}](BF₄)₂@SiO₂ en un circuito nanofotónico integrado de silicio (2).
Se demuestra una variación de pérdida óptica superior a 10 dB con una respuesta de histéresis centrada en torno a 70 °C, lo que confiere biestabilidad al dispositivo fotónico (1).

20 EJEMPLO COMPARATIVO

En este apartado se presenta una comparación del dispositivo fotónico (1) de la presente invención con un dispositivo fotónico desarrollado previamente por los mismos inventores y divulgado en la conferencia ICTON 2019 (E. Pinilla-Cienfuegos *et al.*, "New
Molecular-Based Materials for Enabling Electro-Optical Bistability in the Silicon Photonics Platform," *2019 21st International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, 2019, pp. 1-3, doi: 10.1109/ICTON.2019.8840509.)

Para desarrollar el dispositivo fotónico divulgado en ICTON 2019 los inventores
 depositaron por el método de spin-coating nanopartículas (NPs) que presentaban el fenómeno de transición de espín (SCO) de formulación [Fe(Htrz)_{1,9}(NH₂trz)_{0,1}](BF₄)₂ con revestimiento de sílica (SCO/SiO₂). Las NPs tenían un tamaño medio de 60 nm y presentaban forma cúbica-rectangular (Figura 15 (e)).

Se utilizó una estructura asimétrica de interferómetro Mach-Zehnder (MZI) de silicio sobre aislante (SOI) como un dispositivo de prueba para caracterizar la respuesta óptica de las NPs de SCO/SiO₂ integradas sobre toda la estructura del interferómetro MZI (Figura 15 (a) y (b)). El MZI estaba compuesto por guía de ondas de silicio de 400 × 220 nm² con una diferencia de longitud de brazos de 180 µm, lo que da un rango espectral (FSR) de 2,9 nm en su respuesta óptica. La Figura 15 (c) muestra una imagen óptica del MZI antes de la deposición de NP de SCO/SiO₂. A continuación, el MZI fue completamente cubierto por las NPs como se puede ver en la Figura 15 (d), donde se ha resaltado el MZI para una mejor clarificación. La Figura 15 (e) muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las NPs de SCO/SiO₂ utilizadas en este ejemplo de realización. Nótese la ausencia de una película delgada en el dispositivo fotónico divulgado en ICTON 2019.

5

10

Se utilizó como entrada óptica un láser de onda continua sintonizable (CW) en la banda C de telecomunicaciones. La salida del láser fue ajustada para obtener la polarización eléctrica transversal (TE) mediante un controlador de polarización manual. El acoplamiento entre las fibras ópticas de entrada / salida y la muestra se logró mediante una rejilla convencional tipo TE. Finalmente, la potencia óptica de salida se registró utilizando un fotodiodo de alta sensibilidad. La temperatura de la muestra se ajustó con un Peltier y un controlador TEC en el rango de 30 - 100 °C. Las medidas ópticas se

realizaron con variaciones de temperatura.

La Figura 15 (a) muestra los espectros de salida normalizados del MZI cubierto con NPs de SCO/ SiO₂ a diferentes temperaturas. La relación de extinción óptica oscila entre 15 y 20 dB, lo que indica que las pérdidas ópticas introducidas por el revestimiento SCO/SiO₂ son relativamente bajas. El espectro MZI se desplaza al rojo a medida que la temperatura se aumentó, esto es principalmente debido al coeficiente termo-óptico positivo del silicio. Por el contrario, cuando la muestra se enfría, el espectro experimenta un desplazamiento hacia el azul. Sin embargo, el FSR medido es de 3,2 nm, que es 0,3

30 nm por encima del resultado teórico del MZI sin el revestimiento SCO/SiO₂. Esto da algún indicio de que el revestimiento del SCO/SiO₂ ejerce alguna influencia sobre el dispositivo.

Por otro lado, los espectros inicial y final después del calentamiento-enfriamiento (Figura
15 (b)) el ciclo es ligeramente diferente. El proceso de calentamiento muestra una

ES 2 885 649 A1

dependencia casi lineal de la longitud de onda resonante con la temperatura, que está de acuerdo con la dependencia termoóptica del silicio. Sin embargo, la tendencia de la longitud de onda de resonancia presenta un ligero cambio de curvatura a medida que la temperatura se acerca a la temperatura ambiente, lo que podría confirmar un efecto del SCO/SiO₂, pero no muestra un efecto claramente histerético ni concluyente.

La caracterización óptica de muestras comenzó con NPs SCO-SiO₂ integradas en los interferómetros Mach-Zehnder. A pesar de que había indicios de que la interacción del SCO estaba presente en el dispositivo fotónico, no se llegó a resultados concluyentes

10 ni reproducibles. Ni a una respuesta histerética clara del dispositivo, característica fundamental para obtener biestabilidad óptica.

Además, al comparar las respuestas ópticas del dispositivo fotónico divulgado en ICTON 2019 (Figura 15 (b)) y del dispositivo fotónico (1) de la presente invención (Figura 14 (a)) se observa que la respuesta óptica del dispositivo fotónico divulgado en ICTON 2019 es de apenas 1 nm, mientras que la respuesta óptica en el dispositivo fotónico (1) de la presente invención es mucho mayor, de 18 nm.

20

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo fotónico (1) caracterizado por que comprende

- un circuito integrado fotónico de silicio (2)
 - o formado por quías de onda fotónicas de silicio (3) situadas sobre un sustrato (4), y
 - o configurado para guiar luz (5) de longitud de onda de entre 700 nm y 1700 nm y para interactuar con la película delgada (7);
- una película delgada (7)

10

5

- o que cubre las guías de onda fotónicas de silicio (3) del circuito integrado fotónico de silicio (2),
- o que está configurada para cambiar su estado de espín mediante los medios de calefacción y refrigeración (6) y
- o que consiste en
 - una matriz polimérica, y -
 - una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín, donde dichas nanopartículas con centros de transición de espín están embebidas y dispersas en la matriz polimérica y donde el porcentaje en peso de las nanopartículas con centros de transición de espín en la película delgada (7) es de entre 20 % y 50 %; y
- unos medios de calefacción y refrigeración (6) en contacto con la película delgada (7) o con el sustrato (4) del circuito integrado fotónico de silicio (2) y configurados para inducir la transición de espín de la película delgada (7).
- 25 2. El dispositivo según la reivindicación 1, donde el circuito integrado fotónico de silicio (2) se selecciona de entre un anillo resonante o un interferómetro.

3. El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el sustrato (4) se selecciona de entre óxido de silicio u obleas de silicio sobre aislante.

30

4. El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la matriz polimérica de la película delgada (7) se selecciona de entre polimetilmetacrilato o polidimetilsiloxano.

5. El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la matriz 35

15

ES 2 885 649 A1

polimérica de la película delgada (7) tiene un espesor de entre 100 nm y 10 µm.

6. El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las nanopartículas con centros de transición de espín de la película delgada (7) tienen un tamaño medio de entre 30 nm y 100 nm.

7. El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde las nanopartículas con centros de transición de espín de la película delgada (7) tienen morfología en forma de aguja, esférica o cúbica.

10

5

8. El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la película delgada (7) comprende

- una matriz polimérica y
- una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín de fórmula

15

- o donde 3x = 0-0,2
- Htrz es el ligando 1,2,4-triazol,
- o NH₂Trz es el ligando 3-amino-1,2,4-triazol,
- o y L se selecciona de entre BF₄, ClO₄ o NO₃.

20

9. El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la película delgada (7) comprende

- una matriz polimérica y
- una pluralidad de nanopartículas con centros de transición de espín de fórmula [Fe(NH₂Trz)₃](NO₃)₂, donde las nanopartículas con centros de transición de espín tienen un tamaño medio de entre 30 nm y 50 nm y morfología esférica.

10. El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, donde las nanopartículas de la película delgada (7) están revestidas de SiO₂.

30

11. El dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde los medios de calefacción y refrigeración (6) se seleccionan de entre electrodos, calentadores eléctricos o una célula Peltier con refrigerador termoeléctrico.











Figura 2 Continuación

b)











Figura 4







Figura 6





Figura 8



Figura 9















Figura 13

a)



Figura 13 Continuación

b)





a)



Figura 14 continuación

b)











Figura 15 Continuación



Figura 15 Continuación





OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202130999

(2) Fecha de presentación de la solicitud: 25.10.2021

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(5) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	66	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas		
Y	PINILLA-CIENFUEGOS E, et al. Bistability in the Silicon Photonics Optical Networks (ICTON), 2 10.1109/ICTON.2019.8840509>	1-11			
Y	ENRIQUEZ-CABRERA A.; RAF SALMON L.; BOUSSEKSOU A. S materials. COORDINATION CH AMSTERDAM, NL, 04/06/2020, V	QUEZ-CABRERA A.; RAPAKOUSIOU A.; PIEDRAHITA BELLO M.; MOLNÁR G.; ION L.; BOUSSEKSOU A. Spin crossover polymer composites, polymers and related soft ials. COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, 20200604 ELSEVIER SCIENCE, 'ERDAM, NL, 04/06/2020, Vol. 419, ISSN 0010-8545			
Α	LEFTER CONSTANTIN et al. On electronic devices. Polyhedron PE Vol. 102, Páginas 434 - 440, ISSN	the stability of spin crossover materials: From bulk samples to RGAMON PRESS, OXFORD, GB. Parkin Gerard, 30/11/0002, 0277-5387, <doi: 10.1016="" j.poly.2015.10.021=""></doi:>	1-11		
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia O: referido a divulgación no escrita Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría O: referido a divulgación no escrita A: refleja el estado de la técnica E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud					
El p	resente informe ha sido realizado para todas las reivindicaciones	para las reivindicaciones nº:			
Fecha	de realización del informe 26.11.2021	Examinador J. Botella Maldonado	Página 1/2		

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G02F3/02 (2006.01) **G02F1/355** (2006.01) **G02B6/12** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G02F, G02B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, XPAIP, XPI3E, INSPEC.