

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 980 538**

21 Número de solicitud: 202430218

51 Int. Cl.:

G01K 11/32 (2011.01)**G01K 11/3213** (2011.01)**H01L 31/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.03.2024

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.10.2024

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(100.0%)****Avenida de Séneca, 2
28040 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**CARRASCO MADRIGAL, Daniel;
NOGALES DÍAZ, Emilio;
MÉNDEZ MARTÍN, Bianchi;
ALONSO ORTS, Manuel;
NEELISSEN, Ruben Johannes Theodorus y
EICKHOFF, Martin**54 Título: **Microtermómetro interferométrico robusto de amplio rango dinámico y método de fabricación**

57 Resumen:

Microtermómetro interferométrico robusto de amplio rango dinámico y método de fabricación.

La termometría basada en mecanismos ópticos de transducción ofrece ventajas respecto a otras técnicas termométricas pero existen ciertos obstáculos relacionados con la reproducibilidad y la fiabilidad que han impedido, hasta ahora, su uso generalizado.

Se presenta un microtermómetro basado en nanohilos o microhilos de $Ga_2O_3:Cr$ caracterizado porque toda la estructura está recubierta por una lámina compuesta por una capa de Al_2O_3 y por una estructura nanométrica DBR formada por dos óxidos transparentes u otro material de bajo índice de refracción. El microtermómetro mide la temperatura de modo sencillo mediante un mecanismo de transducción dual, luminiscente e interferométrico, robusto, preciso, fiable, que puede operar en un amplio rango de temperaturas y en condiciones adversas, y que puede integrarse en un microdispositivo, ya que su método de fabricación permite obtener una estructura robusta sobre un sustrato masivo convencional como el silicio.

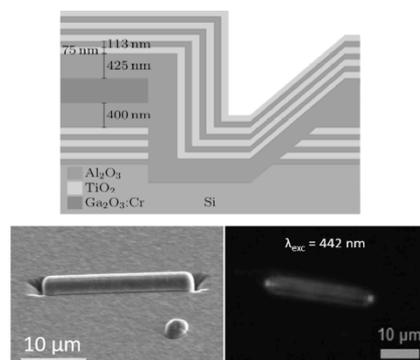


Figura 1

DESCRIPCIÓN

Microtermómetro interferométrico robusto de amplio rango dinámico y método de fabricación.

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a la fabricación y funcionamiento de un sistema para la medida de temperatura en remoto. De forma más concreta se refiere a un microtermómetro basado en fenómenos de interferencia óptica, de aplicación en campos como la atención sanitaria, dispositivos electrónicos, sector aeroespacial o medioambiente.

Antecedentes de la invención

La búsqueda de métodos precisos y no invasivos para medir la temperatura es un reto permanente en el ámbito de la exploración científica y el progreso tecnológico, ya que la monitorización de la temperatura constituye un aspecto fundamental de numerosos ámbitos que van desde la atención sanitaria (por ejemplo, vigilancia y tratamiento de células cancerosas) hasta los dispositivos electrónicos (en particular, por cuestiones de calor relacionadas con la miniaturización, que puede dar lugar a fallos, incluyendo la electrónica en el sector aeroespacial, donde son necesarios dispositivos fabricados con materiales altamente estables y resistentes a la radiación) pasando por los estudios medioambientales, en los que los dispositivos con mucha estabilidad y aguante a las inclemencias del tiempo son muy beneficiosos.

Entre la gran variedad de técnicas disponibles actuales para tal fin, la termometría basada en mecanismos ópticos de transducción ha surgido como un enfoque prometedor y versátil, ya que ofrece ventajas respecto a otras técnicas termométricas como su capacidad para proporcionar mediciones de temperatura muy precisas sin contacto físico. Por ello, resulta idónea para la aplicación en entornos extremos, además del potencial que ofrece para su uso en sistemas de escala micro y nanométrica en virtud del tamaño reducido del sensor de temperatura luminiscente.

Dentro de las técnicas de termometría óptica, la termometría luminiscente permite conocer la temperatura a nivel nanométrico, midiendo únicamente la intensidad luminiscente; para ello, existen una gran variedad de técnicas, dependiendo de los materiales, mecanismos, rangos de operación y resolución o sensibilidad. Según los requisitos de la aplicación (resolución de temperatura, rango de temperatura, entorno, etc.) ciertos termómetros serán más adecuados que otros. Por ejemplo, para aplicaciones *in vivo*, se requiere biocompatibilidad, precisión y alta fiabilidad. Por ello, las UCNPs (nanopartículas de conversión ascendente con diámetro de 1 a 100 nm y que exhiben conversión ascendente de fotones) y los QDs (puntos cuánticos o estructuras creadas sintéticamente en entornos de laboratorio, diseñadas para atrapar electrones en espacios increíblemente reducidos) son los nanomateriales más utilizados como termómetros luminiscentes en este sector. Sin embargo, estos termómetros suelen operar en un intervalo reducido de temperatura que para aplicaciones biológicas o biomédicas es suficiente, no siendo así para aplicaciones industriales y medioambientales donde las temperaturas típicas de funcionamiento llegan a varios cientos de °C. Aunque se han descrito termómetros luminiscentes que pueden operar en rangos de temperaturas amplios (Debasu, Mengistie L., et al. *All-in-one optical heater-thermometer nanoplatfrom operative from 300 to 2000 K based on Er³⁺ emission and blackbody radiation*. *Advanced Materials* 25.35 (2013): 4868-4874; Marciniak, L., et al. *Optimization of highly sensitive YAG: Cr³⁺, Nd³⁺ nanocrystal-based luminescent thermometer operating in an optical window of biological tissues*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.10 (2017): 7343-7351; Elzbieciak-Piecka, Karolina, et al. *Cr³⁺ based nanocrystalline luminescent thermometers operating in a temporal domain*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.44

(2020): 25949-25962), por lo general, aún existen ciertos obstáculos relacionados con la reproducibilidad y la fiabilidad que han impedido su uso generalizado (Bradac, C., et al. *Optical nanoscale thermometry: from fundamental mechanisms to emerging practical applications*, Advanced Optical Materials 8.15 (2020): 2000183).

5

Otra técnica de termometría óptica se basa en explotar los fenómenos de interferencia óptica donde la interacción de dos o más ondas de luz produce una intensidad resultante que se desvía de la simple suma de las intensidades individuales. Una ventaja importante de los termómetros interferométricos es que la dependencia del parámetro físico del medio (desplazamiento de la longitud de onda, relacionado con las condiciones de interferencia de la luz) con respecto a la temperatura sigue una relación lineal (Feng, Jing, et al. *An optical fiber tip micrograting thermometer*, IEEE Photonics Journal 3.5 (2011): 810-814) o cuadrática, en un amplio rango de temperaturas. Esto mejora la facilidad de calibración y tiene el potencial de ampliar el rango dinámico de temperaturas. Sin embargo, el reto de los dispositivos interferométricos basados en cavidades ópticas de sistemas materiales con morfologías adecuadas como fibras de sección rectangular variable, es optimizar la calidad de las resonancias ópticas, ya que la posición de los máximos de resonancia son el parámetro variable con la temperatura que da la lectura de la misma.

10

15

20

Por todo lo anterior, sería deseable un sistema micrométrico de medida de temperatura robusto y fiable, operativo en un amplio rango de temperaturas (desde criogénicas hasta varios cientos de grados centígrados), manteniendo la obtención de la lectura de la temperatura local en medio remoto, es decir, a una cierta distancia del entorno con el que la sonda está en contacto.

25

Para ello, sería adecuado disponer de una única plataforma que proporcione, de modo sencillo, un mecanismo de transducción dual para la medida de temperatura; es decir, que integre dos propiedades ópticas independientes medibles en función de la temperatura, como son los mecanismos de luminiscencia y una señal interferométrica, lo cual permitiría obtener termómetros más precisos que puedan operar en un intervalo amplio de temperaturas.

30

Recientemente, se ha fabricado y probado un microtermómetro luminiscente e interferométrico (Alonso-Orts, Manuel, et al. *Modal Analysis of β -Ga₂O₃:Cr Widely Tunable Luminescent Optical Microcavities*, Physical Review Applied 9.6 (2018): 064004). Este termómetro está basado en óxido de galio, Ga₂O₃ dopado con cromo, donde el material presenta una luminiscencia roja característica del Cr y se crean patrones espaciales en los nano- y microhilos de Ga₂O₃ para que operen como cavidades ópticas.

35

Este termómetro permite cuantificar con facilidad desplazamientos de los picos basados en interferencias y operar en un amplio rango de temperaturas (de -173°C a 277°C) con una resolución térmica de alrededor de 1°C. Sin embargo, presenta el inconveniente de que el proceso de fabricación es complejo y requiere gran precisión ya que estas cavidades están basadas en reflectores de Bragg distribuidos (DBR) fabricados por grabado local, uno a uno, empleando la técnica FIB (*Focused Ion Beam*) para conseguir los patrones de agujeros periódicos adecuados en los nano- y microhilos que forman los espejos DBR y que confinan la luz en las cavidades. Además, su calidad está limitada por la dispersión (*scattering*) de $\approx 20\%$ de la luz incidente en los DBR. Por otra parte, los nano- y microhilos están colocados sobre redes de carbono ultrafinas en rejillas para microscopios electrónicos de transmisión (TEM), sin contacto con sustratos, lo cual dificulta la implementación en microdispositivos o en entornos extremos y puede provocar fácilmente la rotura del dispositivo.

40

45

En la presente invención se presenta un microtermómetro que mide la temperatura de modo sencillo mediante un mecanismo de transducción dual, luminiscente e interferométrico, robusto, preciso, fiable, que puede operar en un amplio rango de temperaturas y en condiciones adversas, como alta potencia laser o en líquidos, y que puede integrarse en un microdispositivo ya que su método de fabricación permite obtener una estructura robusta. Este nuevo microtermómetro está basado en el anteriormente descrito, pero mitiga la complejidad del diseño y la fragilidad del

50

mismo. Para ello, protege los nano- y microhilos que operan como cavidades ópticas, encapsulándolas en DBRs obtenidas mediante una superposición de capas alternas de dos materiales.

- 5 Existen sistemas con diferentes aplicaciones donde los reflectores de Bragg quedan protegidos en el interior de estructuras. Así, por ejemplo, el documento US6150190A describe la fabricación de un dispositivo semiconductor para reflejar radiación electromagnética que comprende un reflector de Bragg enterrado en un sustrato semiconductor. El documento US2014321502A1 describe un termómetro que comprende una rejilla de red de Bragg, que es tipo de DBR
10 construido en un segmento corto dentro de una fibra óptica.

En la presente invención los DBRs protegen el hilo en el que se generan las resonancias ópticas. Además, se genera una zanja a cada lado o extremo de los nano- y microhilos para optimizar el comportamiento de las DBRs en esa zona crítica del dispositivo y además facilitar la detección
15 de la luz confinada en la cavidad. La técnica empleada permite fabricar más de una microcavidad con DBR idénticos sobre el mismo sustrato, lo cual facilita el procedimiento de fabricación. Además, el sistema fabricado puede soportar la radiación intensa de láseres y otras fuentes, lo cual hace atractivo el microtermómetro en aplicaciones, por ejemplo, aeroespaciales. Finalmente, la DBR crecida sobre el hilo evita que la microcavidad se pueda desprender del
20 sustrato o se rompa por contacto físico. Además, permite que la cavidad funcione perfectamente en el interior de líquidos como etanol o acetona, lo cual indica su uso potencial en condiciones in vitro o en mediciones de temperatura que impliquen interfaces líquido-sólido.

Explicación de la invención

25 La presente invención presenta un microtermómetro luminiscente e interferométrico y su proceso de fabricación. El microtermómetro permite obtener un sistema de medida de temperatura robusto y fiable que es operativo en un amplio rango de temperaturas, desde temperaturas criogénicas hasta varios cientos de grados centígrados. El dispositivo puede operar en
30 condiciones adversas, como alta potencia o radiación, o en líquidos, por lo que se puede utilizar en diferentes aplicaciones industriales y medioambientales, así como en aplicaciones biológicas o biomédicas.

El diseño del microtermómetro luminiscente e interferométrico está basado en nano- o microhilos de $Ga_2O_3:Cr$ delimitados por una zanja a ambos lados de la microestructura alargada (nano- o
35 microhilo) realizada con un haz de iones focalizado (FIB) y el depósito conformado de capas alternas de óxidos con un espesor determinado alrededor de todas las facetas del nanohilo o microhilo. El diseño y la metodología que se presenta sería viable para cualquier microestructura alargada que muestre una fuerte emisión en un amplio rango de longitudes de onda.

40 De forma más concreta, el microtermómetro luminiscente e interferométrico basado en nanohilos o microhilos de $Ga_2O_3:Cr$ comprende:

- a) Una capa de sustrato masivo.
45
- b) Una capa depositada sobre el sustrato masivo, de espesor nanométrico, con estructura de reflectores de Bragg (DBR) de n períodos (siendo n un número entero o semientero), y compuesta de dos materiales transparentes a la luz que se desea confinar.
- 50 c) Una lámina depositada sobre la capa b) y compuesta de un material de bajo índice de refracción que permita guiar la luz emitida por los nanohilos o microhilos de $Ga_2O_3:Cr$

d) Nanohilos o microhilos de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ depositados sobre la lámina gruesa b) sobre los que se deposita una capa de lámina c) y una capa de DBR b) en la parte superior y alrededores laterales de modo que las multicapas depositadas son paralelas a cada superficie final de los nanohilos o microhilos depositados.

5

El método de fabricación del microtermómetro luminiscente e interferométrico combina la obtención de nanohilos o microhilos y la técnica ALD (*Atomic Layer Deposition*) de depósito de capas atómicas, o cualquier otra técnica de deposición relacionada con ella, así como la técnica FIB de grabado, para fabricar estructuras reflectoras de Bragg DBR (*Distributed Bragg Reflector*) que encapsulan los nano- o microhilos para formar microcavidades ópticas. De forma más concreta, el método de fabricación comprende las siguientes etapas:

10

i. Obtención de nanohilos o microhilos de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ como estructuras alargadas que forman la cavidad óptica.

15

ii. Fabricación del sustrato DBR mediante la técnica ALD sobre un sustrato masivo. Este sustrato, a su vez, comprende:

a) Una DBR de n periodos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con espesores nanométricos.

20

b) Una lámina más gruesa de material de bajo índice de refracción, como Al_2O_3 , sobre la estructura indicada en la etapa *ii) a)*, imprescindible para guiar la luz emitida por el $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$.

iii. Depósito de las estructuras alargadas obtenidas en la etapa *i* sobre el sustrato DBR obtenido en la etapa (*ii*).

25

iv. Realización de zanjas perpendiculares (respecto a la longitud del nanohilo o microhilo) mediante técnica FIB en los extremos de las estructuras depositadas en la etapa (*iii*) de modo que los DBR sean paralelos a cada superficie final de los nanohilos o microhilos depositados (si no se realiza la zanja, se depositaría encima del sustrato DBR creado en la etapa *ii*) e iría gradualmente entorpeciendo el correcto recubrimiento de las superficies de los extremos de los nano- o microhilos con las DBRs).

30

v. Depósito de un material de bajo índice de refracción más un DBR de n -periodos, equivalente a la etapa *ii*), pero invirtiendo el orden de *a)* y *b)*, en la parte superior y alrededores laterales de la estructura obtenida en etapa (*iv*).

35

Las estructuras alargadas (nanohilos o microhilos) de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ se pueden sintetizar (etapa *i*) mediante diferentes técnicas apropiadas y deben mostrar una fuerte emisión en un amplio rango de longitudes de onda para un amplio rango de temperaturas. Una técnica de fabricación apropiada sería, por ejemplo, la evaporación térmica utilizando polvos de galio metálico y óxido de cromo (Cr_2O_3) como precursores (Alonso-Orts, Manuel, et al. *Wide dynamic range thermometer based on luminescent optical cavities in $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ Nanowires*, Small 18.1 (2022): 2105355.). También es posible otro método de fabricación que dé lugar a microestructuras alargadas con fuerte emisión y cierto guiado de ondas antes del patronaje y que puedan ser dispersadas en un sustrato, como la Epitaxia de Haces Moleculares (MBE).

45

El sustrato DBR obtenido en la etapa *ii*) se fabrica sobre un sustrato masivo adecuado, como el silicio, con unas dimensiones, por ejemplo, de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$. La DBR de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tiene, por ejemplo, cuatro periodos ($n=4$) y espesores, por ejemplo, de 113 nm para las capas de Al_2O_3 y 75 nm para las capas de TiO_2 . Estos espesores son óptimos para una alta reflectividad, superior

50

al 80% ($R > 0,8$) de la luz incidente normal y en el rango de emisión de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ (670 - 780 nm), pero en su lugar podrían utilizarse otros espesores que sean óptimos para otros materiales ópticamente activos en otro rango de longitudes de onda. Un mayor número de periodos aumenta el confinamiento de la luz en la cavidad óptica, pero requeriría que en la etapa 3 se realizaran zanjás más profundas y anchas en los extremos de la cavidad. Los precursores utilizados para el depósito de las capas de Al_2O_3 y TiO_2 mediante ALD pueden ser, por ejemplo, trimetilaluminio/agua, y tetraquis(dimetilamido)titanio/plasma de oxígeno, respectivamente. Otra posibilidad de precursores sería trietilaluminio/plasma de oxígeno o isopropóxido de titanio/agua, respectivamente. También podrían utilizarse otras técnicas de depósito de láminas delgadas, alternativas a la ALD, siempre que den lugar a superficies extremadamente lisas, que los espesores deseados se puedan controlar con precisión y que el recubrimiento sea conforme en todas las facetas del nano- o microhilo.

La capa gruesa que guía la luz emitida por el $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ (etapa *ib*) tiene un espesor suficiente para guiar la luz; por ejemplo, de 400 nm.

La zanja larga realizada en la etapa 4 mediante FIB tiene unas dimensiones adecuadas de, por ejemplo, $5 \times 3 \times 3 \mu\text{m}$. En el lateral es adecuada una rampa de $\sim 45^\circ$ que facilita la detección de los modos resonantes.

Nótese que en el proceso de fabricación de este dispositivo se pueden depositar un gran número de nano- o microhilos en los sustratos y el ALD los recubre a todos de modo simultáneo en un único paso el procesado del dispositivo, por lo que se pueden fabricar más de una de estas microcavidades resonantes con DBR idénticos en el mismo sustrato. Sin embargo, en la etapa *iii*), aunque no es escalable, se puede realizar en tantas estructuras como se desee, dando lugar a microcavidades secundarias que formen parte del dispositivo final y que se puedan utilizar también como sensores de temperatura. Esto es valioso tanto para fines de calibración como para imprevistos en caso de mal funcionamiento del dispositivo, lo que redundaría en una mejora en la eficiencia de la producción. La técnica de depósito de capas atómicas (ALD) permite la producción de láminas delgadas de modo controlado y se utiliza de modo extensivo en la fabricación de dispositivos semiconductores. Se basa en procesos secuenciales y autolimitados que alternan la deposición de dos o más precursores químicos en un mecanismo de crecimiento capa a capa. La ALD ofrece un control preciso del espesor de las láminas, buena uniformidad a gran escala y conformidad a lo largo de las diferentes facetas de una estructura tridimensional (3D). Una técnica parecida con características similares es la deposición de capas moleculares (MLD).

Cabe señalar que el sustrato utilizado como ejemplo, Si, es compatible con otros componentes electrónicos basados en Si, y sus dimensiones pueden reducirse a una escala de unas pocas micras (limitadas a las dimensiones de la cavidad de nano- o microhilos + zanjás) si es necesario, para la medición específica de la temperatura.

El microtermómetro diseñado combina: robustez con respecto al contacto físico, alta radiación o diferentes ambientes (por ejemplo, líquidos); operatividad en un amplio rango de temperatura de varios cientos de grados; y, finalmente, una alta resolución en la medida de la temperatura, mejor que 0,5 K en un alto rango de temperaturas. Además, se ha demostrado una calibración sencilla mediante el ajuste de los desplazamientos de los picos a una función cúbica y una alta fiabilidad de los desplazamientos de los picos basados en la interferometría. Por último, en caso de mal funcionamiento, pueden utilizarse otras microcavidades ópticas presentes en el mismo chip para correlacionar las lecturas de temperatura o como reserva.

Breve descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una 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. Esquema de las multicapas y las zanjas que forman microtermómetro (arriba). Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM; abajo izquierda) y de microfotoluminiscencia (μ -PL; abajo derecha) de una microcavidad.

Figura 2. Esquema de la estructura y la operación del microtermómetro: (a) sustrato masivo, (b) estructura DBR, (c) estructura DBR tras deposición de nanohilos o microhilos; (d) nanohilos o microhilos; (e) láser; (f) luz guiada; (g) objetivo.

Figura 3. Espectro típico de μ -PL del dispositivo mostrado (izquierda) y detalle del mismo (derecha).

Figura 4. Posición de uno de los picos de μ -PL resonantes al variar la temperatura del dispositivo.

Figura 5. Variación de la posición del pico μ -PL resonante en función de la temperatura y ajuste cúbico (arriba). Ajuste mediante funciones Lorentzianas del pico a dos temperaturas que difieren únicamente en 0,4 K (abajo).

Realización preferente de la invención

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

Ejemplo 1.

Este ejemplo se refiere a la fabricación de un microtermómetro luminiscente interferométrico.

Según el método descrito, se sintetizan microestructuras alargadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ siguiendo el método descrito anteriormente por los inventores (Alonso-Orts, Manuel, et al., **2022**) y, posteriormente, se fabrica el sustrato DBR mediante ALD sobre silicio, con unas dimensiones de, por ejemplo, $0,1 \times 0,1 \text{ cm}^2$ o $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$.

Este sustrato DBR está compuesto por una estructura DBR de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ de cuatro periodos y una lamina de Al_2O_3 . El espesor de las capas de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ es de 113 nm para las capas de Al_2O_3 y 75 nm para las capas de TiO_2 (para estos espesores, la reflectividad es superior al 90% ($R > 0,9$) de la luz incidente normal) mientras que el espesor de la lámina de Al_2O_3 es de 400 nm.

Los nano- o microhilos de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ se depositan sobre el sustrato DBR y se localizan por microscopía electrónica/óptica. En los extremos de dichas estructuras se realiza una zanja de $5 \times 3 \times 3 \text{ }\mu\text{m}$. El lateral más alejado del hilo de cada zanja dispone de una rampa de 45° para facilitar la detección de los modos resonantes (regiones más brillantes en ambos lados del nano- o microhilo, como se observa en la Figura 1).

Finalmente, en la parte superior y en los laterales de la estructura creada, se deposita una capa de Al_2O_3 . Y una nueva DBR de Al_2O_3 - TiO_2 de tres periodos y medio (es decir, terminando en TiO_2), igual a la descrita en el tercer párrafo de este ejemplo.

- 5 La Figura 1 (panel superior) muestra un esquema del microhilo junto con las zanjas y las multicapas que componen el dispositivo termométrico, especificando los materiales y las dimensiones de las mismas.

10 **Ejemplo 2.**

Este ejemplo muestra la caracterización del microtermómetro fabricado según se describe en el ejemplo 1.

- 15 La parte inferior de la Figura 1 muestra una imagen SEM (panel izquierdo inferior) y una imagen de microfotoluminiscencia (μ -PL) (panel derecho inferior) de una microcavidad del dispositivo, que se utiliza como termómetro óptico.

- 20 En la imagen SEM se puede observar las zanjas junto a ambos extremos del nano- o microhilo. Asimismo, las zonas de contraste más claras alrededor del dispositivo representan las capas formadas por ALD a su alrededor que actúan como reflectores (DBRs) y confinan casi completamente la luz emitida de la región activa de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$.

- 25 La imagen de μ -PL del panel derecho está filtrada para mostrar únicamente la fotoluminiscencia de la estructura (sin la presencia del punto láser de excitación, que en este ejemplo se encuentra a $\lambda = 442$ nm). Se puede observar el guiado de la luz, el fuerte confinamiento en el nano- o microhilo y la captación debida a la reflexión en las mencionadas zanjas fabricadas por FIB en los extremos de la estructura.

- 30 La Figura 2 muestra un esquema del dispositivo completo que ilustra las etapas descritas anteriormente y la configuración de la iluminación para la excitación (por ejemplo, mediante un láser de 442 nm) de la luminiscencia y colección de la misma, como, por ejemplo, mediante un objetivo 100x en un microscopio confocal Horiba.

- 35 La Figura 3 muestra un espectro de μ -PL típico del dispositivo mostrado, registrado a temperatura ambiente (TA). Se puede observar un gran número de máximos resonantes (modos) en todo el rango de emisión de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ($\lambda = 670 - 780$ nm), que surgen en virtud de los fenómenos de interferometría de acuerdo con las dimensiones de los DBR fabricados con ALD. En el panel derecho se presenta un detalle del espectro anterior, en el que se observan picos intensos y finos bien definidos (ancho total a media altura del máximo, *full width at half maximum* FWHM = 0,4 - 40 0,5 nm), que permiten la lectura de sus posiciones de modo preciso. Dividiendo la diferencia de longitud de onda entre dos picos consecutivos (conocido como rango espectral libre) por el FWHM de un pico, se puede calcular el parámetro denominado *finesse* de la cavidad óptica. Este parámetro está relacionado con la energía almacenada en el sistema. En este dispositivo de ejemplo se mide un alto valor de *finesse* ($F = 11,0 \pm 1,0$) en el rango de longitud de onda $\lambda = 700$ 45 - 750 nm, lo que indica un fuerte confinamiento óptico en el rango espectral deseado y da lugar a una lectura precisa de la posición (la longitud de onda) donde se encuentra el máximo de los modos (las líneas resonantes). Estas posiciones de los modos se desplazan cuando cambia la temperatura del entorno debido al cambio del índice de refracción con la temperatura del material, $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$, con el que está construida la microcavidad, así como la dilatación térmica que resulta 50 en un ligero alargamiento de las dimensiones del nano- o microhilo.

Por otra parte, es posible además hacer uso de una segunda medición termométrica de modo simultáneo, que surge de la emisión nativa del material de la cavidad óptica.

5 En el ejemplo mostrado, el $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ muestra la llamada emisión de las líneas R, que son dos picos muy intensos a bajas temperaturas y cuya intensidad disminuye a altas temperaturas. En algunos trabajos anteriores (Mykhaylyk, Vitaliy, et al. *Multimodal non-contact luminescence thermometry with Cr-doped oxides*, Sensors 20.18 (2020): 5259) incluyendo nuestro trabajo recientemente publicado sobre microcavidades fabricadas por FIB (Alonso-Orts, Manuel, et al. *Wide dynamic range thermometer based on luminescent optical cavities in $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ Nanowires*, Small 18.1 (2022): 2105355.) se ha utilizado la relación de intensidad o el desplazamiento de longitud de onda de las líneas R del ion Cr^{3+} como sensor de temperatura, que es preciso para 10 temperaturas en torno a la temperatura ambiente o inferiores.

15 Por otro lado, los mencionados picos resonantes debidos a la fabricación del DBR son más precisos y permanecen muy intensos a todas las temperaturas por encima de $\sim 90\text{K}$, lo que enfatiza las ventajas de implementar los pasos patentados para la detección en un amplio rango de temperaturas con alta precisión.

20 Ejemplo 3

Este ejemplo muestra el funcionamiento del dispositivo de la invención, fabricado según el ejemplo 1 como microtermómetro.

25 Las capacidades termométricas se muestran en la Figura 4, ejemplificadas en el pico resonante que aparece en el rango de 718 - 722 nm. En este experimento, el entorno de la muestra (un criostato, en un vacío de $p = 10^{-6}$ mbar) se enfrió hasta 94,5 K y después se calentó hasta 394,5 K, en ambos casos en pasos de 50 K (las temperaturas se midieron independientemente con un monitor de temperatura inteligente de Oxford). El desplazamiento de la longitud de onda del máximo resonante con respecto a estas temperaturas conocidas del criostato se muestra en la 30 Figura 4. Se demuestra que la emisión óptica de nuestro dispositivo puede correlacionarse directamente con temperaturas de 94,5 K a 394,5 K midiendo la posición del pico resonante, es decir, su valor de longitud de onda pico a la temperatura deseada. Dichos valores de longitud de onda de pico se obtienen mediante ajustes a funciones Lorentzianas, y la incertidumbre de medida de dichos ajustes - que es de $\pm 0,001$ en todo el rango de temperaturas - puede 35 relacionarse con la resolución de temperatura de nuestro dispositivo, como se muestra a continuación. Debe tenerse en cuenta que el extremo de alta temperatura de las mediciones estaba limitado por nuestra configuración de medición. Se han realizado pruebas de calentamiento *exsitu* (es decir, en un calentador donde no se puede medir la señal de $\mu\text{-PL}$, que muestran que el sistema puede operar hasta, al menos, $600^\circ\text{C} = 873\text{ K}$ sin que se observen 40 cambios en el mismo ni se vea afectada su señal $\mu\text{-PL}$ tras el tratamiento térmico.

El desplazamiento de la longitud de onda pico con respecto a su valor a temperatura ambiente (TA, o RT, por sus siglas en inglés) de 295 K (que definimos como $\Delta\lambda = 0$) se muestra con respecto a la temperatura en la Figura 5 (arriba). Los datos experimentales se ajustan con 45 precisión a una función cúbica con la temperatura ($\Delta\lambda = \text{AT}^3 + \text{BT}^2 + \text{CT} + \Delta\lambda_0$). En este ejemplo, los parámetros de ajuste obtenidos son $C = -0,0022 \pm 0,0006$ nm/ K^3 $B = (2,6 \pm 0,3) * 10^{-5}$ nm/ K^2 , $A = (-0,9 \pm 0,4) * 10^{-9}$ nm/ K y $\Delta\lambda_0 = (-1,43 \pm 0,04)$ nm. Este ajuste cúbico puede utilizarse como curva de calibración para el microtermómetro, tomando como valor inicial $\lambda = 720,334$ nm (a TA = 295,0 K según la curva de calibración). Cualquier temperatura desconocida puede entonces 50 medirse a partir de ella, con la incertidumbre que se muestra en la Tabla 1 del ejemplo 4. Las mediciones se han realizado en vacío, pero también se han realizado mediciones de prueba (para TA y superior) en condiciones atmosféricas, con resultados equivalentes. El sistema podría

utilizarse potencialmente en atmósferas de diferentes gases o incluso en líquidos, ya que las capas de óxido no son reactivas y protegen la microcavidad óptica basada en el nanohilo o microhilo de óxido de galio.

5 Ejemplo 4

Este ejemplo se refiere a la resolución del microtermómetro del ejemplo 1.

Para demostrar el poder de resolución en la medida de la temperatura del microtermómetro, se sondearon dos temperaturas que diferían en sólo 0,4 K = 0,4 °C: 344,6 K = 71,5 °C y 345,0 K = 71,9 °C y se midió la señal de μ -PL del microtermómetro. La Figura 5 (abajo) muestra los resultados experimentales de este sondeo. Las posiciones de los picos resonantes y las incertidumbres de ajuste mostraron que la diferencia de temperatura de 0,4 K podía determinarse de forma fiable en este caso, ya que las incertidumbres de posición de los picos de $\pm 0,001$ nm son claramente inferiores al desplazamiento (0,006 nm, en este ejemplo) de la posición del pico resonante al calentar o enfriar el ambiente solo en cuatro décimas de grado.

Por otra parte, la resolución en la medida de la temperatura de las lecturas termométricas mejora a medida que aumenta la temperatura debido a la dependencia cúbica con la temperatura antes mencionada del desplazamiento del pico resonante.

Se puede hacer una estimación de la resolución para cada temperatura dividiendo el error experimental en la posición del pico, obtenido por el ajuste a una curva Lorentziana, entre el coeficiente de temperatura $d\lambda/dT$. La Tabla 1 muestra el coeficiente de temperatura y los valores de resolución de temperatura para nuestro dispositivo, para el pico a 720,334 nm a TA (resoluciones de temperatura similares se encuentran para los otros picos resonantes). Los ajustes de Lorentz para estas curvas pueden solicitarse a los investigadores. Obsérvese que las mediciones de temperatura aparente publicadas basadas en la emisión nativa del material (es decir, las líneas R del $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) tienen una resolución de $\pm 0,5$ K o peor en el rango de 50 - 150 K. Esto significa que, suponiendo que se utilice una red de difracción de alta resolución (un paso de longitud de onda de 0,001 nm o mejor), los microtermómetros interferométricos de esta invención tienen una resolución de temperatura considerablemente mejor ($\pm 0,1$ K para temperaturas superiores a 194,5 K y entre $\pm 0,2$ K y $\pm 0,4$ K a bajas temperaturas) que los termómetros de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ en todo el rango de temperatura. La emisión nativa del material podría utilizarse a temperaturas criogénicas como lectura secundaria complementaria precisa de la temperatura.

Tabla 1

Temperatura (K)	$d\lambda/dT$ (pm/K)	Resolución en temperatura (K)
94,5	2,8	0,4
144,5	5,5	0,2
194,5	8,1	0,1
244,5	11	0,1
295 (TA)	13	0,1
344,5	16	0,1
394,5	19	0,1

Además, cabe señalar que, tras aumentar la temperatura en, por ejemplo, 0,4 K (Figura 5), cuando se reduce de nuevo al valor original, el microtermómetro mide la posición de pico original (con una incertidumbre de $\pm 0,001$ nm), es decir, la microcavidad interferométrica no sufre de histéresis térmica y, por lo tanto, puede utilizarse de forma reversible para medir procesos tanto de calentamiento como de enfriamiento, con la alta resolución en temperatura antes mencionada.

Ejemplo 5.

Este ejemplo se refiere a la robustez del microtermómetro fabricado según el ejemplo 1.

Se realizan medidas con diferentes potencias de excitación laser en el dispositivo para evaluar la robustez del mismo y se comparan los resultados con los de otros dispositivos. Mientras que el microtermómetro de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ fabricado por FIB anteriormente (Alonso-Orts, Manuel, et al. *Wide dynamic range thermometer based on luminescent optical cavities in $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ Nanowires*, Small 18.1 (2022): 2105355) se degrada cuando se utiliza una potencia de excitación superior a 3,5 mW a 442 nm, el mismo láser puede ser utilizado en el microtermómetro ALD-FIB de la presente invención hasta cuatro veces este valor, es decir, hasta una excitación de 14 mW, sin ningún signo de mal funcionamiento del dispositivo. De hecho, el microtermómetro se calienta menos de 10 K a una potencia de laser tan elevada mientras que el microtermómetro fabricado por FIB se calienta más de 200 K al aplicar una excitación de 3,5 mW. Esto pone de relieve la capacidad del nuevo microtermómetro para soportar la radiación intensa de láseres u otras fuentes, lo que le hace atractivo para, por ejemplo, aplicaciones aeroespaciales.

Las DBRs, formadas por capas de óxido depositadas alrededor del nano- o microhilo, también evitan que la microcavidad se desprenda de su sustrato o se rompa por contacto físico o por exposición a líquidos como el agua o el etanol, lo que indica su uso potencial en condiciones in vitro o en mediciones de temperatura que impliquen interfaces líquido-sólido.

REIVINDICACIONES

1. Microtermómetro luminiscente e interferométrico basado en nanohilos o microhilos de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ que comprende:
- 5
- a) Una capa de sustrato masivo
- b) Una capa depositada sobre el sustrato masivo, de espesor nanométrico, con estructura de reflectores de Bragg DBR de n períodos (siendo n un número entero o semientero), y compuesta de dos materiales transparentes a la luz que se desea confinar.
- 10
- c) Una lámina depositada sobre la capa b), de mayor espesor que ella y compuesta de un material de bajo índice de refracción que permita guiar la luz emitida por el $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$
- 15
- d) Nanohilos o microhilos de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$, crecidos previamente, depositados sobre la lámina c) y sobre los que se deposita una nueva lamina c) y una capa de DBR b) en la parte superior y alrededores laterales, de modo que los DBR son paralelos a las superficies de los extremos final de los nano- o microhilos depositados.
- 20
2. Microtermómetro, según reivindicación 1, donde el sustrato masivo es una oblea de silicio.
3. Microtermómetro, según reivindicación 2, donde la capa de sustrato masivo a) tiene unas dimensiones de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$.
- 25
4. Microtermómetro, según reivindicaciones 1 y 2, donde la primera estructura DBR b) está compuesta de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.
5. Microtermómetro, según reivindicación 3, donde la estructura DBR tiene 4 periodos ($n = 4$) y espesores de 113 nm para las capas de Al_2O_3 y 75 nm para las capas de TiO_2 .
- 30
6. Microtermómetro, según reivindicaciones anteriores, donde la capa gruesa c) que guía la luz emitida por el $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ está compuesta por Al_2O_3 .
7. Microtermómetro, según reivindicación 6, donde la capa c) tiene un espesor de 400 nm.
- 35
8. Método de fabricación de un microtermómetro luminiscente e interferométrico basado en nanohilos o microhilos de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ que comprende:
- i. Obtención de nanohilos o microhilos de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ como estructuras alargadas que forman la
- 40
- cavidad óptica.
- ii. Fabricación del sustrato DBR mediante la técnica ALD sobre un sustrato masivo que, a su vez, comprende:
- 45
- a) Una DBR de espesor nanométrico, con estructura de reflectores de Bragg DBR de n periodos (siendo n un número entero o semientero), y compuesta de dos materiales transparentes a la luz que se desea confinar.
- b) Una lámina de material de bajo índice de refracción, imprescindible para guiar la luz
- 50
- emitida por el $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$.

- iii. Deposición de las estructuras alargadas obtenidas en la etapa *i* sobre el sustrato DBR obtenido en la etapa *ii*.
- 5 iv. Realización de zanjas, una en cada extremo del nanohilo o microhilo, perpendiculares al eje longitudinal del nanohilo o microhilo en la estructura creada en la etapa *iii* mediante técnica FIB de modo que los DBR que se describen en la etapa *v* sean paralelos a las superficies de los dos extremos de los nanohilos o microhilos depositados; el lateral de la misma dispone de una rampa de $\sim 45^\circ$ que facilita la detección de los modos resonantes.
- 10 v. Deposición de un material grueso de bajo índice de refracción más un DBR de *n*-periodos, equivalente a la etapa *ii*, en la parte superior y alrededores laterales de la estructura obtenida en etapa *iv*.
- 15 9. Método, según reivindicación 8, donde el sustrato DBR obtenido en la etapa *ii* se fabrica sobre un sustrato de silicio.
10. Método, según reivindicación 8, donde la primera estructura DBR de espesor nanométrico está compuesta de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.
- 20 11. Método, según reivindicación 10, donde el depósito de las capas de Al_2O_3 y TiO_2 se realiza mediante ALD (deposición de capas atómicas).
- 25 12. Método, según reivindicación 11, donde el depósito de capas de Al_2O_3 y TiO_2 se realiza mediante ALD utilizando precursores.
13. Método, según reivindicación 12, donde los precursores para el depósito de capas de Al_2O_3 y TiO_2 por ALD son trimetilaluminio/agua, y tetraquis(dimetilamido)titanio/plasma de oxígeno, respectivamente.
- 30 14. Método, según reivindicación 12, donde los precursores para el depósito de capas de Al_2O_3 y TiO_2 por ALD son trietilaluminio/plasma de oxígeno o isopropóxido de titanio/agua, respectivamente.

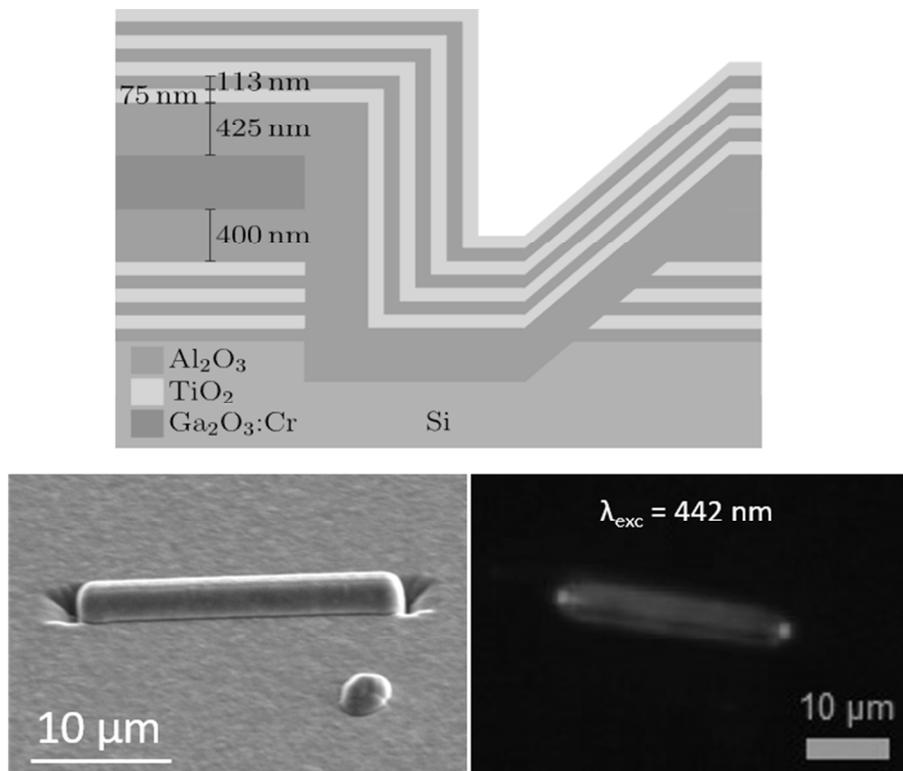


Figura 1

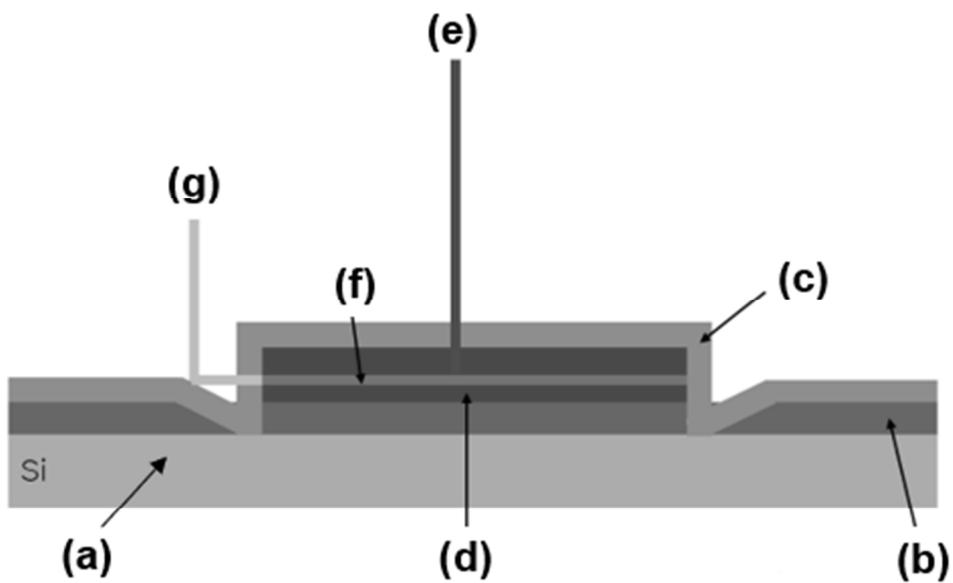


Figura 2

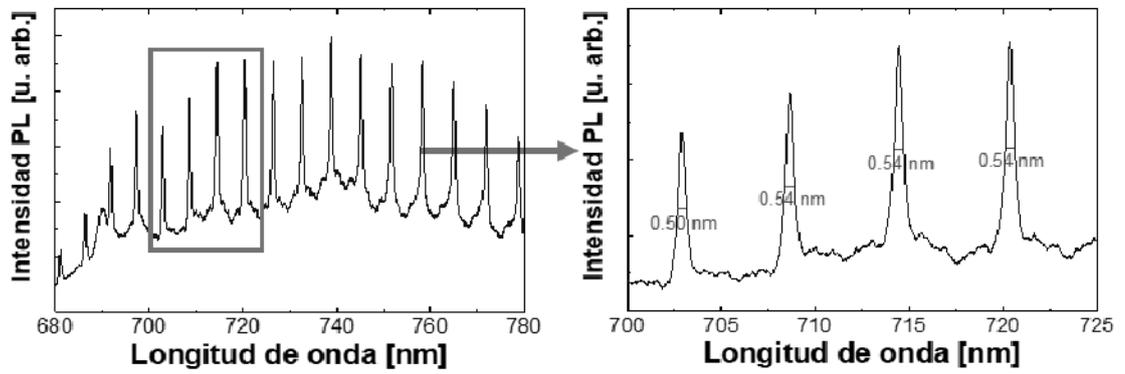


Figura 3

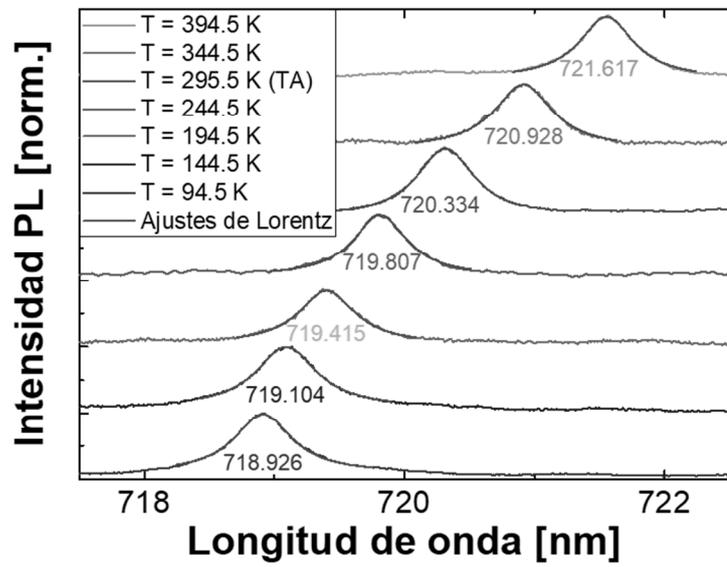


Figura 4

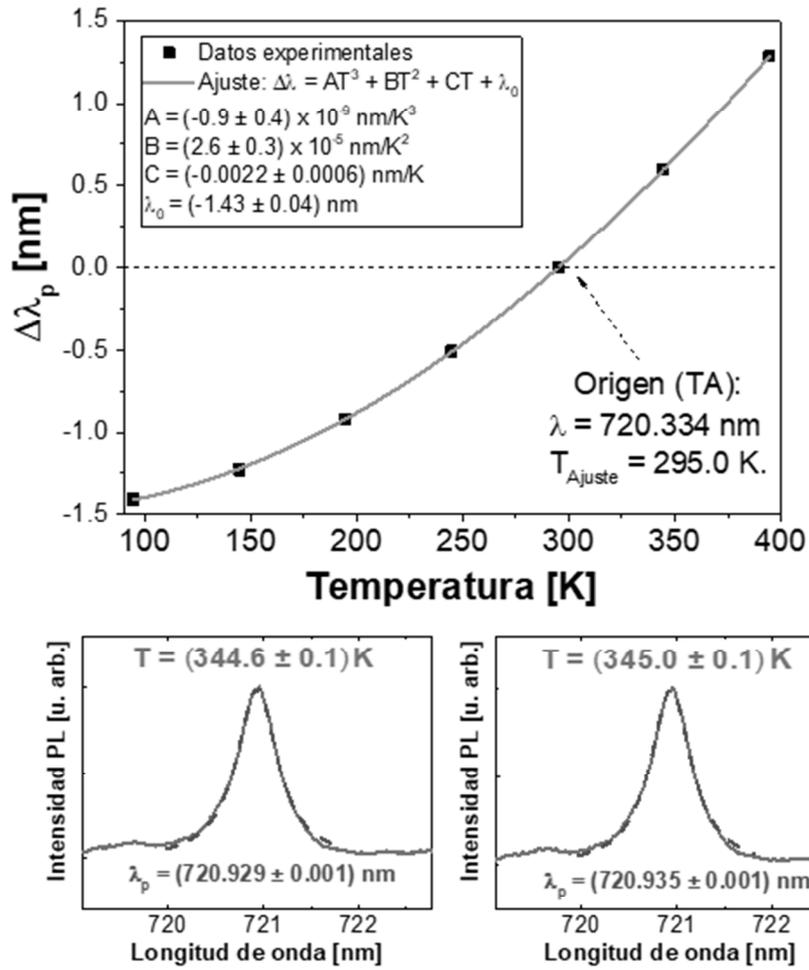


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202430218

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.03.2024

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Alonso-Ort, Manuel; Carrasco, Daniel; San Juan, José M.; Nó, María Luisa; De Andrés, Alicia; Nogales, Emilio; Méndez, Bianchi: "Wide Dynamic Range Thermometer Based on Luminescent Optical Cavities in Ga2O3: Cr Nanowires". Small, 12/11/2021, Vol. 18, N° 1, ISSN 1613-6829, <DOI: doi:10.1002/sml.202105355>. Todo el documento.	1, 2, 8, 9
A	US 6150190 A (STANKUS, JOHN J. et al.) 21/11/2000, todo el documento.	1, 2, 8, 9
A	US 2014321502 A1 (AHMED ZEESHAN et al.) 30/10/2014, todo el documento.	1-3, 8, 9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.09.2024

Examinador
A. Fernández Pérez

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G01K11/32 (2021.01)
G01K11/3213 (2021.01)
H01L31/02 (2006.01)

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

G01K, H01L

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

INVENES, EPODOC