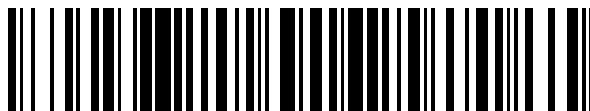


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 174**

21 Número de solicitud: 201730775

51 Int. Cl.:

G01N 21/35 (2014.01)

G01N 21/59 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

06.06.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.12.2018

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (100.0%)**

**C/ Serrano nº 117
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**CEBOLLADA NAVARRO, Alfonso;
AMELLES REIG, Gaspar y
GARCÍA PÉREZ, Fernando**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **DISPOSITIVO Y MÉTODO PARA LA MODULACIÓN MAGNÉTICA DE RESONANCIAS
PLASMÓNICAS EN EL INFRARROJO MEDIO**

57 Resumen:

Dispositivo y método para la modulación magnética de resonancias plasmónicas en el infrarrojo medio.

Un objeto de la presente invención se refiere, aunque sin limitación, al desarrollo de un dispositivo para la modulación magnética de resonancias plasmónicas propagantes o localizadas en el infrarrojo medio, apto para su uso como sensor de cambio de índice de refracción, con aplicación como biosensor y/o sensor de gases, que comprende: una estructura que comprende una pluralidad de capas de material ferromagnético (1) y de metal no ferromagnético (2) intercaladas, siendo su espesor respectivo tal que dicha estructura presenta magnetorresistencia gigante; y un medio generador de campo magnético (3). Ventajosamente, dicha estructura permite la excitación de resonancias plasmónicas, y dicho material ferromagnético (1) tiene una baja coercitividad. Otro objeto de la invención se refiere a un método de detección de moléculas o sustancias químicas de un medio, que comprende el uso de un dispositivo como el descrito anteriormente.

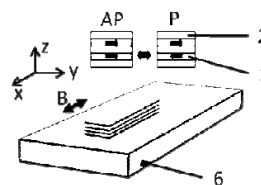


FIG. 1

DESCRIPCIÓN**DISPOSITIVO Y MÉTODO PARA LA MODULACIÓN MAGNÉTICA DE RESONANCIAS PLASMÓNICAS EN EL INFRARROJO MEDIO**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se enmarca dentro del campo técnico correspondiente a la física del estado sólido y la magnetoplasmonica y, en especial, del de las tecnologías de detección de cambios en las propiedades ópticas de un medio, y la obtención de dispositivos y componentes con actividad en el infrarrojo medio (*Mid InfraRed*, MIR). Más concretamente, la invención se refiere a un dispositivo y método para la modulación magnética de resonancias plasmónicas propagantes o localizadas en el MIR, apto para la detección de cambios en el índice de refracción de un medio circundante, que se puede usar tanto para la detección de biomoléculas como de gases y sustancias químicas con bandas y transiciones en dicho rango.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la actualidad hay una necesidad de desarrollar dispositivos y sensores con actividad en el MIR (2 – 20 μm) que tengan una proporción señal/ruido lo suficientemente buena como para detectar ciertas sustancias químicas y biomoléculas que presentan transiciones en dicho rango de longitud de onda.

La plasmónica es un campo de la nano-fotónica que se ocupa principalmente de la manipulación de la luz a nano-escala, basada en las propiedades de plasmones superficiales localizados o propagantes. Los plasmones son las oscilaciones colectivas del gas de electrones en un metal o un semiconductor. Las ondas ópticas pueden acoplarse a estas oscilaciones electrónicas en forma de ondas superficiales propagantes o excitaciones localizadas dependiendo de la geometría. Las resonancias de plasmón son sensibles al entorno dieléctrico de las estructuras que las sostienen, por lo que cambios en dicho entorno por la absorción de sustancias se traducen en la directa modificación de dichas resonancias. Esto las hace especialmente convenientes para su utilización como transductor en sensores de cambio de índice de refracción.

35

Una de las vías de exploración para el desarrollo de sensores es, por tanto, el uso de las resonancias de tipo plasmónico que tienen lugar en estructuras metálicas bajo ciertas

condiciones. Modificando la periodicidad y forma de la estructura es posible modificar en parte la longitud de onda donde aparecen dichas resonancias plasmónicas. Los plasmones localizados tienen lugar típicamente en estructuras confinadas en una escala por debajo de la longitud de onda empleada, tales como nanopartículas o nanoantenas.

- 5 Los plasmones propagantes tienen lugar en intercaras (por ejemplo, metal-dieléctrico) planas o nanoestructuradas como láminas delgadas o *rejillas*.

Recientemente se ha utilizado el grafeno para explotar la modulación de resonancias plasmónicas en forma de detectores de moléculas en el MIR (ver, por ejemplo, “*Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene*”; D. Rodrigo et al., *Science* 349 (2015) 165).
10 Este sistema conlleva varios inconvenientes, entre ellos la fabricación del grafeno en sí y, por otro lado, la necesidad de aplicar un voltaje y de la utilización de unos contactos eléctricos para modular dicho voltaje aplicado, el cual sintoniza la frecuencia de la molécula con las resonancias plasmónicas. Esto implica un alto grado de interacción con
15 los materiales y sustancias durante la medida.

La magnetoóptica se basa en el estudio de la propagación de la luz en materiales sobre los que se aplica un campo magnético. En el pasado, la exploración de las propiedades electromagnéticas y magnetoópticas de ciertos materiales y estructuras ha servido para
20 desarrollar sensores y técnicas de detección aplicadas en su mayoría al rango visible o al infrarrojo cercano. Sin embargo, estos sensores tienen ciertas limitaciones y no son aptos para detectar sustancias con transiciones en el infrarrojo medio. El motivo es que la mayoría de estos dispositivos y sensores están basados en el efecto magnetoóptico (*Magneto Optic Effect*, MOE) cuya intensidad se reduce al aumentar la longitud de onda.

25

La magnetoplasmonica se basa en el estudio de los efectos que ocurren al interaccionar fenómenos plasmónicos y los relacionados con la magnetoóptica, típicamente en estructuras que comprenden un metal y materiales ferromagnéticos. Particularmente, es posible modular las resonancias plasmónicas aprovechando el efecto magnetoóptico (MOE) que ocurre en materiales ferromagnéticos. Si estas resonancias se sintonizan
30 finalmente con las bandas de transición de las sustancias que se desea detectar es posible, por tanto, utilizar dichas estructuras como sensores en el visible o infrarrojo cercano. Típicamente, la sustancia será detectada en uno de estos sensores si existe el cambio esperado al medir las propiedades magnetoópticas de la estructura con la
35 sustancia adsorbida y sin ella.

Por último, es bien conocido el fenómeno de la magnetorresistencia gigante (*Giant Magneto Resistance*, GMR). La GMR es un cambio de resistividad eléctrica al reorientar de antiparalelo a paralelo las imanaciones individuales de una matriz (multicapa o aleación) ferromagnético/no ferromagnético mediante la aplicación de un campo magnético. Dicho fenómeno permite modificar la resistencia de dicha matriz al aplicar un campo magnético que, según los materiales, puede ser incluso de intensidad baja (menor de 50 Oe). Este cambio de resistividad eléctrica conlleva directamente un cambio del índice de refracción de dicha matriz en el rango del Mid-IR (efecto Magnetorrefractivo). Por tanto modular la resistividad eléctrica con un campo magnético externo implica modular el índice de refracción de la matriz en el Mid-IR.

A la vista de la situación descrita en los párrafos anteriores se hace necesario, en el presente campo técnico, proporcionar un dispositivo capaz de detectar biomoléculas y sustancias químicas en el MIR, con capacidad de sintonizar el rango de detección con las bandas características de la sustancia en concreto que se desea detectar, y cuya eficiencia mejore las soluciones conocidas del estado de la técnica. Por otra parte, se requiere al mismo tiempo que el sistema ofrezca ventajas sustanciales para el fabricante en términos de costes de tiempo, dificultad de fabricación, tamaño de sensor o la intensidad del campo magnético aplicado, en su caso, para una mejor detección.

Con este objeto, la presente invención propone, así, un dispositivo y método de modulación de resonancias plasmónicas gracias al efecto magnetorrefractivo (MRE) en el MIR, en estructuras multicapa formadas por materiales ferromagnéticos y metales no ferromagnéticos que presentan GMR al aplicar campos magnéticos bajos. La invención está ideada, aunque sin limitación, para detectar cambios en el índice de refracción de un medio circundante que se puede usar tanto para la detección de biomoléculas como de gases, y cuya realización técnica permite superar los problemas anteriormente detallados.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención se refiere, aunque sin limitación, al desarrollo de un dispositivo para la modulación magnética de resonancias plasmónicas propagantes o localizadas en el infrarrojo medio, apto para su uso como sensor de cambio de índice de refracción, con aplicación como biosensor y/o sensor de gases, que comprende:

- Una estructura que comprende una pluralidad de capas de material ferromagnético y de metal no ferromagnético intercaladas, siendo su espesor respectivo tal que dicha estructura presenta magnetorresistencia gigante. En el ámbito de la presente

invención, las estructuras multicapa utilizadas pueden consistir, también, en disposiciones de multicapas incompletas o sometidas a post-tratamiento térmico (por ejemplo, preparadas como una aleación granular), siempre y cuando dichas disposiciones posean la propiedad de magnetorresistencia gigante deseada.

- 5 - Un medio generador de campo magnético, configurado de tal forma que es capaz de generar un campo magnético sustancialmente paralelo a los planos que definen la pluralidad de capas de la estructura.

Ventajosamente, dicha estructura está configurada con una periodicidad, forma y tamaño tal que permite la excitación de resonancias plasmónicas propagantes o localizadas en el infrarrojo; dicho material ferromagnético tiene un bajo campo coercitivo (preferentemente igual o inferior a 50 Oe).

Se consigue con ello proporcionar un dispositivo para la modulación de resonancias plasmónicas en el MIR, un rango de longitudes de onda donde se necesitan todavía detectores y sensores con la suficiente sensibilidad como para detectar ciertas sustancias cuya actividad está principalmente en dicho rango MIR. Con el dispositivo de la invención se puede sintonizar la resonancia con la frecuencia de la sustancia, para lograr así un dispositivo de detección. Dicha detección se consigue a través de la explotación de la GMR y el MRE. Todo ello se consigue por medio de la selección de materiales y las estructuras adecuadas para que todos los factores y efectos magnetoópticos y plasmónicos entren en sinergia y proporcionen la suficiente señal respecto al ruido. Se consigue además mejorar las condiciones necesarias para detectar sustancias en el MIR, pues el método de fabricación de estas estructuras no es costoso ni en tiempo ni en dificultad, y proporciona dispositivos con un tamaño de hasta cientos de micras, mejorando así el estado de la técnica. Como ventaja adicional, se consigue explotar las propiedades magnetoplasmonicas de las estructuras mediante la aplicación de campos magnéticos de baja intensidad, lo cual facilita el montaje experimental.

En una realización preferente de la invención, el dispositivo comprende un detector estándar sensible en el infrarrojo medio con una fuente de luz, como un espectrofotómetro *Fourier Transform InfraRed* (FTIR), configurado de tal forma y asociado al medio generador de campo magnético para permitir medir cambios en las propiedades ópticas de la estructura al aplicar campos magnéticos controlados. Se consigue con ello la estandarización de las medidas ópticas necesarias para utilizar el dispositivo.

En otra realización preferente de la invención, el dispositivo comprende un módulo de computación como un ordenador, para registrar datos y controlar el campo magnético

aplicado por el medio generador de campo magnético. Se consigue con ello registrar las medidas realizadas.

En otra realización preferente de la invención, la estructura de pluralidad de capas de material ferromagnético y de metal no ferromagnético está perforada en una red de agujeros. Más preferentemente, la periodicidad de la red de agujeros se encuentra en el rango de 2-10 micras y el diámetro de agujero en el rango 0.5-2 micras. Se consigue con ello excitar las resonancias plasmónicas propagantes para permitir sintonizar dichas resonancias con las bandas de absorción de las moléculas a detectar.

En otra realización preferente de la invención, la estructura de pluralidad de capas de material ferromagnético y de metal no ferromagnético está configurado en forma de nanoantenas. Se consigue con ello excitar las resonancias con las bandas de absorción de las moléculas a detectar.

En otra realización preferente de la invención, los materiales de la estructura son $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (permalloy) y un metal noble. Más preferentemente, el metal noble es el oro (Au) y los espesores de las capas de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ y Au son, respectivamente, 2.9 y 2.4 nm, y se alternan 12 capas de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ con 11 capas de Au, y con una capa extra final de Au de 5 nm de espesor. Se consigue con ello optimizar el MRE del material y también optimizar la respuesta plasmónica del metal, para incrementar el ratio señal/ruido y poder provocar el MRE en las estructuras con un campo magnético fácil de obtener, por ejemplo con una bobina pequeña, sin la necesidad del empleo de un electroimán u otros medios costosos para generar un campo magnético de elevada intensidad.

En otra realización preferente de la invención, la estructura está fabricada, al menos parcialmente, a través de las técnicas de pulverización catódica y/o litografía. Se consigue con ello obtener dispositivos de tamaños del orden de centenas de micras o incluso de un tamaño macroscópico, de una forma precisa y rápida, superando así las limitaciones del estado de la técnica.

En otra realización preferente de la invención, el generador de campo magnético comprende una bobina magnética. Se consigue con ello mejorar el montaje experimental para hacerlo accesible a cualquier equipo estándar, tan solo al añadirle un medio generador de campo magnético, como una simple bobina pequeña en el interior. Se consigue con ello proporcionar un dispositivo para modulaciones plasmónicas en el MIR al alcance de cualquier laboratorio estándar de infrarrojos.

Otro objeto de la invención se refiere a un método de detección de moléculas o sustancias químicas de un medio que comprende el uso de un dispositivo, según cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento en las que el dispositivo comprende un detector y un módulo de computación, y que comprende al menos la realización de los siguientes pasos:

a) se somete a la estructura multicapa del dispositivo a radiación electromagnética en incidencia normal a las capas en ausencia de un campo magnético externo;

b) se mide la transmitancia producida por la radiación incidente en la estructura;

c) se aplica un campo magnético paralelo al plano de las capas de la estructura con el generador de campos magnéticos para saturar la estructura multicapa en la proximidad del dispositivo;

d) se somete a la estructura del dispositivo a radiación electromagnética en incidencia normal a las capas en presencia del campo magnético externo aplicado en el paso c);

e) se mide la transmitancia producida por la radiación incidente en la estructura en el paso d);

f) se comparan los valores de las medidas de los pasos b) y e).

g) se depositan las moléculas o sustancias a detectar sobre la estructura y se repiten los pasos a)-f), comparando los resultados con y sin moléculas o sustancias.

En otra realización preferente de la invención, en el paso f) se comparan los valores de las medidas de los pasos b) y e) con la expresión $\Delta T/T = (T_{\text{Msat}} - T_0) / T_0$; donde T_0 es la transmitancia medida en el paso b) y T_{Msat} la medida en el paso e).

Se consigue con ello facilitar la detección de sustancias con bandas en el MIR, sin alterar la muestra para medir el fondo, pues no existe contacto para ello, minimizando el error de medida. Se consigue un método sencillo para detectar biomoléculas, gases o sustancias químicas que circunden el dispositivo, alterando el índice de refracción que lo rodea al quedar adsorbida la sustancia a la estructura. Por otra parte, al ser una medida diferencial, la modulación de la transmitancia por el campo magnético, $\Delta T/T = (T_{\text{Msat}} - T_0) / T_0$, es más sensible a los cambios de índice que la transmitancia.

La invención permite, así, plantear una solución para detectar sustancias en el MIR de forma sencilla y económica, con una sensibilidad aumentada a través de un dispositivo que explota el efecto magnetorrefractivo, especialmente apto para ser implementado a través de materiales que posean un valor bajo de coercitividad (típicamente, igual o inferior

a 50 Oe). La invención posibilita la fabricación de sensores de gran tamaño comparados con los existentes en el estado de la técnica que son típicamente de tamaño nanométrico. La invención proporciona una forma de optimizar el montaje experimental en cualquier laboratorio de infrarrojos estándar donde se tiene un detector de infrarrojo tipo FTIR. La presente invención ofrece la posibilidad de explotar múltiples estructuras típicamente plasmónicas para la sintonización de resonancias en el MIR: estructuras de tipo rejilla; nanorods; nanoantenas; nanopartículas; etc.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra un esquema de una estructura multicapa configurada como nanoantena, y dispuesta sobre un sustrato que forma parte del dispositivo de modulación plasmónico de la invención para excitar resonancias plasmónicas localizadas, según una realización preferente de la invención.

La Figura 2 muestra un esquema del dispositivo de modulación plasmónico de la invención, según una realización general preferente de la misma.

La Figura 3 muestra una vista de planta del dispositivo de modulación plasmónico de la invención, donde se aprecia la estructura multicapa perforada en una red de agujeros para excitar resonancias plasmónicas propagantes, según una realización preferente de la invención.

La Figura 4 muestra la transmitancia en incidencia normal de una multicapa delgada $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Au}$ sin perforar y sin aplicar un campo magnético externo, según una realización preferente de la invención.

La Figura 5 muestra la variación en la transmitancia en incidencia normal de dos multicapas delgadas $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Au}$ sin perforar al aplicar un campo magnético externo de intensidad baja, una multicapa presentando GMR y la otra no, según una realización preferente de la invención.

La Figura 6(a) muestra la transmitancia en incidencia normal de una multicapa delgada $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Au}$ perforada con agujeros con periodicidad de 5 micras, según una realización preferente de la invención. La Figura 6(b) muestra la variación en la transmitancia en incidencia normal de una multicapa delgada $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Au}$ perforada con agujeros con

periodicidad de 5 micras al aplicar un campo magnético externo de intensidad baja y sin aplicarlo, según una realización preferente de la invención.

La Figura 7(a) muestra la transmitancia en incidencia normal de una multicapa delgada $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Au}$ perforada con agujeros con periodicidad de 7 micras, según una realización preferente de la invención. La Figura 7(b) muestra la variación en la transmitancia en incidencia normal de una multicapa delgada $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Au}$ perforada con agujeros con periodicidad de 7 micras al aplicar un campo magnético externo de intensidad baja y sin aplicarlo, según una realización preferente de la invención.

REFERENCIAS NUMÉRICAS UTILIZADAS EN LAS FIGURAS

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características técnicas de la invención, las citadas Figuras 1-7 se acompañan de una serie de referencias numéricas donde, con carácter ilustrativo y no limitativo, se representa lo siguiente:

(1)	Material ferromagnético
(2)	Metal no ferromagnético
(3)	Generador de campos magnéticos
(4)	Detector sensible en el infrarrojo medio con una fuente de luz
(5)	Módulo de computación
(6)	Sustrato

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se procede a continuación a describir un ejemplo de realización preferida de la presente invención, aportada con fines ilustrativos pero no limitativos de la misma, basado en las Figuras 1-7 del presente documento.

Un objeto principal de la invención se refiere, tal y como se ha descrito en los apartados precedentes, a un dispositivo y a un método para la modulación magnética de resonancias plasmónicas propagantes en el rango del infrarrojo medio (MIR), apto para la detección de biomoléculas y sustancias químicas con bandas y transiciones en dicho rango. La invención está basada en el efecto magnetorrefractivo (MRE) que se observa al aplicar un campo magnético sobre una estructura multicapa, formada por una disposición múltiple de al menos un material ferromagnético (1) y un metal no ferromagnético (2) intercalados (ver Figuras 1 y 2), configurada dicha disposición de forma que presenta magnetorresistencia

gigante (GMR). La generación de GMR en estructuras multicapa es bien conocida en estado de la técnica, y puede obtenerse mediante una gran diversidad de combinaciones de materiales y dimensiones. Dentro de las estructuras multicapa utilizadas en el ámbito de la invención, pueden también utilizarse disposiciones de multicapas incompletas o discontinuas, y/o sometidas a post-tratamientos térmicos (por ejemplo, preparadas como una aleación granular), siempre que dichas disposiciones posean la propiedad de magnetorresistencia gigante deseada.

La invención combina, asimismo, la estructura multicapa descrita con el fenómeno MRE, con una sintonización de las resonancias plasmónicas propagantes que tienen lugar en la capa metálica, cuando la estructura multicapa está nanoestructurada (por ejemplo mediante perforaciones o nanoagujeros periódicos, según se muestra en la Figura 3, o mediante la disposición de nanoformas con una determinada regularidad), de forma que se consiga un ratio señal/ruido en el MIR que supere las limitaciones de detección conocidas en el estado de la técnica.

Más concretamente, el dispositivo de modulación magnética de resonancias plasmónicas propagantes en el infrarrojo medio de la invención comprende (Figuras 1 y 2):

- Una secuencia multicapa, que intercala capas nanométricas de material ferromagnético (1) y de metal no ferromagnético (2), y que presenta una disposición nanoestructurada regularmente (por ejemplo, mediante una red de agujeros) en una distribución ordenada. El material ferromagnético (1) utilizado debe poseer una baja coercitividad, preferentemente igual o inferior a 50 Oe. A modo de ejemplo, un material que puede utilizarse como capa ferromagnética es el permalloy, siendo éste una aleación a base de hierro, con gran contenido en níquel, que presenta una coercitividad comprendida típicamente entre 0.01-1 y que permite invertir la imanación de dicho material con campos magnéticos de intensidad baja (por ejemplo, inferiores a 50 Oe). No obstante, otros materiales de bajo campo coercitivo pueden utilizarse en el ámbito de la invención, tales como la ferrita, el acero martensítico, aleaciones de hierro-cobalto, mu-metal, nanoperm, etc. Por su parte, el metal no ferromagnético (2) es, preferentemente pero sin limitación, un metal noble, como puede ser el oro.

- Un generador de campos magnéticos (3) (Figura 2), capaz de generar un campo magnético paralelo al plano de la estructura multicapa y provocar el fenómeno de magnetorresistencia gigante (GMR) sobre dicha estructura. El generador (3) comprende, típicamente, una bobina magnética, por ejemplo una bobina con un núcleo de ferrita.

- Un detector (4) óptico sensible en el infrarrojo medio con una fuente de luz; por ejemplo, un espectrofotómetro de tipo *Fourier Transform InfraRed* (FTIR), para medir

cambios en las propiedades ópticas de la estructura multicapa al aplicar campos magnéticos controlados.

- Un módulo de computación (5) conectado al detector (4) y al generador de campo magnético (3), que comprende típicamente un ordenador, para registrar y controlar el campo magnético generado y los resultados de las medidas obtenidas.

Los fundamentos del dispositivo de modulación plasmónica en el MIR según el objeto de la invención se explican a continuación, para un ejemplo de estructura multicapa delgada formada por capas nanométricas de oro y Permalloy (Au/ Ni₈₁Fe₁₉) sin perforar. Esta multicapa se puede fabricar a través de procedimientos estándar de deposición por *sputtering* sobre un sustrato (6) transparente en las longitudes de onda de interés. En el presente ejemplo, se emplea un sustrato (6) monocristalino de CaF₂(111). La transmisión en incidencia normal en el MIR de dicha estructura es del tipo como la mostrada en la Figura 4. La estructura presenta una transmitancia baja y con decaimiento en el MIR a partir de 6 micras.

En el ejemplo de la citada realización preferente de la invención, la disposición multicapa se compone de una sucesión específica de permalloy (Py) de composición Ni₈₁Fe₁₉ como material ferromagnético y de oro como metal no ferromagnético. Esta combinación de materiales presenta un GMR relativamente alto (hasta 12%) y campos magnéticos de saturación bajos (hasta 50 Oe). El oro es un buen material plasmónico desde el rango visible hasta varias micras de longitud de onda. En esta realización de la invención, las capas de Ni₈₁Fe₁₉/Au tienen respectivamente, 2.7-3.1 nm y 2.2-2.6 nm de espesor, y se alternan 8-12 capas de Ni₈₁Fe₁₉ con 8-12 capas de Au. La capa superficial de oro final posee del orden de 5 nm de espesor.

Como se ha descrito, la invención se basa en el aprovechamiento del efecto magnetorrefractivo (MRE) que ocurre en una estructura multicapa como la anterior, gracias al efecto de magnetorresistencia gigante (GMR). Cuando a la estructura se le aplica un campo magnético sustancialmente paralelo a la multicapa, su transmitancia cambia en función de la longitud de onda. Para ilustrar este comportamiento, en la estructura descrita se mide la diferencia en la transmitancia con magnetización de saturación ($T(M_{\text{sat}})$) y sin campo magnético ($T(0)$), según la siguiente expresión:

$$\Delta T/T; \Delta T = T(M_{\text{sat}}) - T(0),$$

obteniéndose el espectro mostrado en la Figura 5, donde se ha medido la diferencia $\Delta T/T$ en transmitancias para una multicapa con GMR de 4.8% y otra multicapa sin GMR. Se observa cómo aumenta la diferencia $\Delta T/T$ en el MIR (máximo alrededor de 9 micras) debido a la presencia de GMR en la primera multicapa. Este efecto está directamente relacionado con GMR y, por tanto, con MRE, siendo posible medir y calcular la relación entre ambas propiedades.

Para provocar la posible excitación y modulación de las resonancias plasmónicas propagantes en el MIR, es necesario modificar la disposición multicapa, introduciendo por ejemplo una nanoestructura periódica. Una de las opciones es perforarla regularmente, para que al incidir luz en incidencia normal, se exciten dichos plasmones propagantes. En una realización preferente de la invención, tal y como se muestra en la Figura 1, el dispositivo de modulación plasmónico final está perforado perpendicularmente al plano de la estructura multicapa con agujeros, por ejemplo, del orden de 5 micras de periodicidad.

Si se mide la transmitancia en ausencia de campo magnético de una multicapa perforada como la descrita, se obtiene una intensidad mayor comparada con el caso sin perforar (Figura 4), como se observa en la Figura 6(a). Dependiendo de la periodicidad, tamaño y forma del agujero, los picos de transmitancia pueden variar de posición. Al tratarse de agujeros con la periodicidad y forma adecuada, se logran picos de transmitancia en el MIR. La perforación de la multicapa se puede conseguir, por ejemplo, a través de métodos convencionales de litografía óptica.

Al aplicar un campo magnético a una estructura como la descrita, que presenta un 4.8% de GMR, y medir la diferencia en transmitancia con el caso anterior sin campo magnético, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 6(b), donde se observa que es posible modular la transmitancia debida a los plasmones con un campo magnético externo.

En otro ejemplo de realización preferente de la invención, la red de agujeros de la estructura tiene una periodicidad de 7 micras, cuya transmitancia se representa en las Figuras 7(a) y 7(b) (donde se observa la diferencia de los picos en longitudes de onda respecto a las Figuras 6(a) y 6(b)).

Por otra parte, en una realización preferente de la invención, la fuente y el detector (4) utilizado puede comprender un espectrómetro FTIR (por ejemplo, un espectrómetro Bruker VERTEX 70). Más preferentemente, el FTIR está equipado con un detector MCT

(semiconductor monocristalino) fotovoltaico y una bobina magnética en la cercanía de la muestra como generador de campo magnético (3), configurado para generar el campo magnético suficiente para saturar las estructuras multicapa.

- 5 En otra realización preferente de la invención, la estructura no consiste en una multicapa perforada para excitar resonancias plasmónicas propagantes, sino en un conjunto de nanoantenas dispuestas encima de un sustrato (6) transparente (Fig. 1) en el MIR.

10 La invención se basa, por tanto, en el uso de campos magnéticos de baja intensidad para provocar el efecto magnetorrefractivo (MRE) en estructuras multicapa en las que además pueden excitarse resonancias plasmónicas. De esta forma, a través del control del campo magnético aplicado, se modifica la propagación de la luz en dichas estructuras, y se logra una modulación de dichas resonancias en el MIR.

- 15 Otro objeto de la invención se refiere a un método de detección de sustancias químicas con bandas en el MIR, a través de un dispositivo como el descrito anteriormente. Una sustancia susceptible de ser detectada en el MIR, que rodee a la estructura multicapa descrita, modificará las propiedades ópticas de su entorno circundante. Al medir la variación en la transmitancia de “estructura con la sustancia” en un equipo FTIR (4)
20 cuando se aplica un campo magnético y sin aplicarlo, dicha sustancia puede ser detectada e identificada, con el empleo además del módulo de computación (5).

Una vez explicados los fundamentos físicos necesarios para entender la base de la presente invención, el método de detección de sustancias químicas y moléculas en el MIR
25 comprende preferentemente los siguientes pasos:

- a) se mide el fondo (T_0) de transmitancia con la muestra rodeada de la sustancia que se desea detectar montada en un portamuestras, en ausencia de campo magnético en incidencia normal en un FTIR (4);
- b) se aplica un campo magnético paralelo al plano de la multicapa con el generador
30 de campos magnéticos (3), para saturar la estructura multicapa en la proximidad de la muestra;
- c) se mide la transmitancia (T_{Msat}) en incidencia normal con el campo magnético aplicado;
- d) se calcula la diferencia entre los pasos a) y c), por ejemplo con la expresión:
35 $\Delta T/T = (T_{\text{Msat}} - T_0) / T_0$;
- e) se registra esta medida con ayuda del módulo de computación (5);

f) se compara la medida del paso e) con la medida conocida de la estructura multicapa rodeada de un medio conocido, por ejemplo, aire o vacío.

g) se depositan las moléculas o sustancias a detectar sobre la estructura y se repiten los pasos a)-f), comparando los resultados con y sin moléculas o sustancias.

5

Este procedimiento tiene diversas ventajas. En primer lugar, aunque la transmitancia total sea muy baja, la magnitud $\Delta T/T$ se puede medir. En segundo lugar, los pasos a) y c) se realizan de forma prácticamente simultánea, de tal forma que la variación térmica del montaje experimental es despreciable, la variable $\Delta T/T$ puede entonces acumularse en el tiempo y la proporción señal/ruido mejora considerablemente. Además, la manera de interactuar con la muestra es a través de la aplicación del campo magnético, no teniendo que entrar en contacto con la misma ni con el montaje experimental para diferenciar el fondo de la medida final, minimizando así el error en el proceso.

10

15

Esta estructura, cuando está rodeada de un medio dieléctrico (por ejemplo, debido a la adsorción de moléculas), induce un cambio tanto en T como en $\Delta T/T$, pero debido a la forma derivada de $\Delta T/T$, esta última magnitud es más sensible a los fenómenos de adsorción que T , dando lugar a una mejor sensibilidad en la medida.

20

Una de las grandes ventajas del dispositivo y del método de la invención es que no requieren grandes campos magnéticos para su funcionamiento. Esto implica que no son necesarios equipos pesados y costosos como un electroimán (que genera del orden de 100 veces el campo magnético necesario en la presente invención) para provocar el fenómeno de GMR, sino que con una bobina (3) pequeña se consiguen modular las resonancias plasmónicas para sintonizarlas con las bandas de la sustancia de interés. Esta ventaja se consigue a través de la combinación de todos los factores en sinergia: los materiales adecuados (1, 2) para responder a los campos bajos, precisión y facilidad en la fabricación y rangos de tamaño en las estructuras, y montaje experimental optimizado, al poder incluir una bobina (3) integrada en el mismo FTIR (4).

25

30

El dispositivo de modulación plasmónica en el MIR de la presente invención está basado en la combinación del efecto magnetorretrativo de las estructuras magnéticas y las resonancias plasmónicas propagantes o localizadas de capas o partículas metálicas, respectivamente. Esta combinación produce un incremento localizado de los efectos magnetoópticos que depende fuertemente de las propiedades ópticas del medio que lo rodea, permitiendo su uso para aplicaciones de tipo sensor. La optimización de la

35

estructura y el montaje experimental resulta en la mejora de los límites de detección del estado de la técnica.

En resumen, la invención proporciona un dispositivo y un método capaces de detectar biomoléculas y sustancias químicas en el MIR con campos bajos (inferiores a 100 Oe) y con el mínimo contacto e interacción con la muestra, cuya eficiencia mejora las soluciones conocidas del estado de la técnica. Por otra parte, la invención está orientada a proporcionar un método de modulación de resonancias plasmónicas gracias al efecto magnetorrefractivo (MRE) en el MIR en estructuras multicapa formadas por materiales ferromagnéticos (1) y metales no ferromagnéticos (2) que presentan GMR. Al mismo tiempo, la invención mejora el sistema de medida, optimizando un FTIR (4) estándar incorporándole un medio generador de campos magnéticos (3) entre sus elementos.

REIVINDICACIONES

1.- Dispositivo para la modulación magnética de resonancias plasmónicas propagantes o localizadas en el infrarrojo medio, apto para su uso como sensor de cambio
5 de índice de refracción, con aplicación como biosensor y/o sensor de gases, que comprende:

- una disposición multicapa que comprende una pluralidad de capas de material ferromagnético (1) y de metal no ferromagnético (2) intercaladas; siendo su espesor
respectivo tal que dicha estructura presenta magnetorresistencia gigante;

10 - un generador de campo magnético (3), configurado para generar un campo magnético sustancialmente paralelo a los planos que definen la pluralidad de capas de la estructura;

caracterizado por que

15 - dicha disposición multicapa está configurada con una nanoestructura, periodicidad, forma y tamaño tal que permite la excitación de resonancias plasmónicas propagantes o localizadas en el infrarrojo; y

- dicho material ferromagnético (1) tiene una coercitividad sustancialmente igual o inferior a 50 Oe.

20 2.- Dispositivo según la reivindicación anterior, que comprende un detector (4) sensible en el infrarrojo medio y una fuente de luz, conectado al medio generador de campo magnético (3).

25 3.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un módulo de computación (5) para registrar datos y controlar el campo magnético aplicado por el medio generador de campo magnético (3).

30 4.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la disposición de capas de material ferromagnético (1) y de metal no ferromagnético (2) está perforada en una red de agujeros periódica.

5.- Dispositivo según la reivindicación anterior, donde la periodicidad de la red de agujeros se encuentra en el rango de 2-10 micras y el diámetro de agujero en el rango 0.5-2 micras.

6.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde la disposición de capas de material ferromagnético (1) y de metal no ferromagnético (2) está configurada en forma de nanoantenas.

5 7.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la disposición multicapa de materiales comprende permalloy como material ferromagnético y un metal noble como metal no ferromagnético.

8.- Dispositivo según la reivindicación anterior, donde el metal noble es oro.

10

9.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el campo magnético aplicable por el generador de campos magnéticos (3) es inferior a 50 Oe.

15 10.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la estructura está fabricada, al menos parcialmente, a través de las técnicas de pulverización catódica y/o litografía.

11.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el generador de campo magnético (3) comprende una bobina magnética.

20

12.- Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la disposición multicapa de material ferromagnético (1) y de metal no ferromagnético (2) está sometida a un post-tratamiento térmico en forma de aleación granular.

25 13.- Método de detección de moléculas o sustancias químicas de un medio, que comprende el uso de un dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores embebido en dicho medio y que comprende al menos la realización de los siguientes pasos:

a) se somete a la disposición multicapa del dispositivo a radiación electromagnética en incidencia normal a sus capas, en ausencia de un campo magnético externo;

30 b) se mide la transmitancia producida por la radiación incidente en la disposición multicapa;

c) se aplica un campo magnético paralelo al plano de las capas de la disposición multicapa con el generador de campos magnéticos (3), hasta saturar la disposición multicapa en la proximidad del dispositivo;

d) se somete a la disposición multicapa del dispositivo a radiación electromagnética en incidencia normal a las capas en presencia del campo magnético externo aplicado en el paso c);

5 e) se mide la transmitancia producida por la radiación incidente en la estructura en el paso d);

f) se comparan los valores de las medidas de los pasos b) y e).

g) se depositan las moléculas o sustancias a detectar sobre la estructura y se repiten los pasos a)-f), comparando los resultados con y sin moléculas o sustancias.

10 14.- Método según la reivindicación anterior, donde en el paso f) se comparan los valores de las medidas de los pasos b) y e) con la expresión $\Delta T/T = (T_{\text{Msat}} - T_0) / T_0$; donde T_0 es la transmitancia medida en el paso b) y T_{Msat} la medida en el paso e).

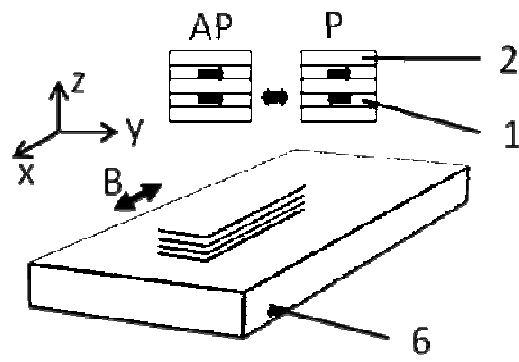


FIG. 1

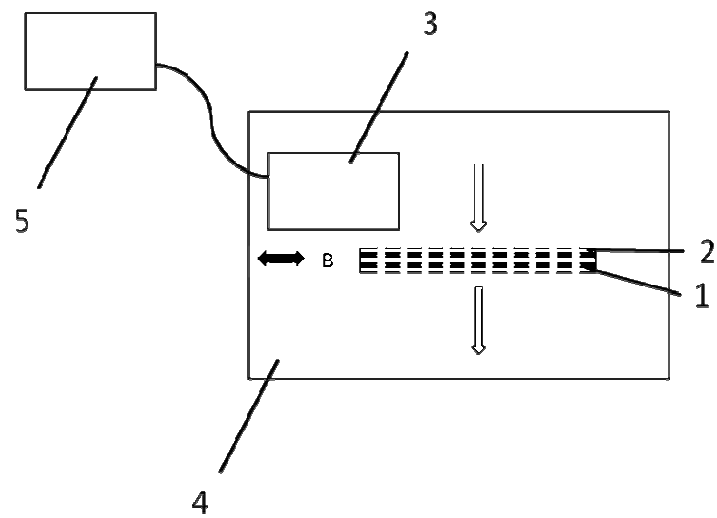


FIG. 2

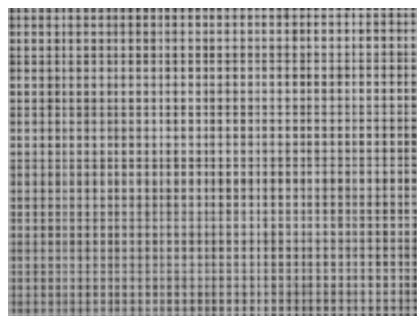


FIG. 3

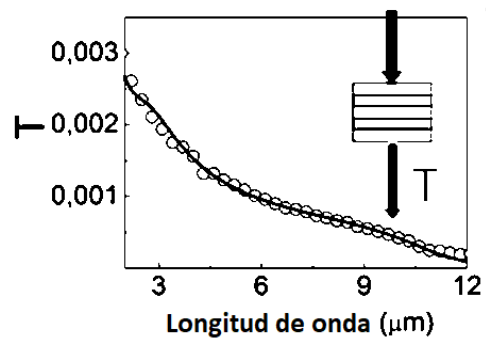


FIG. 4

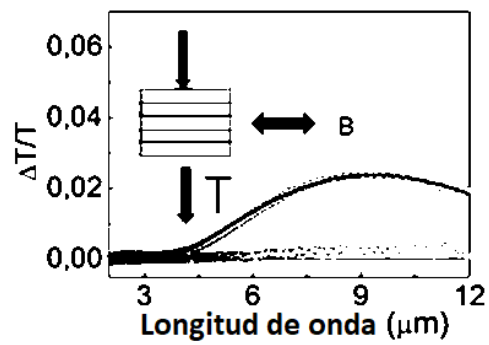


FIG. 5

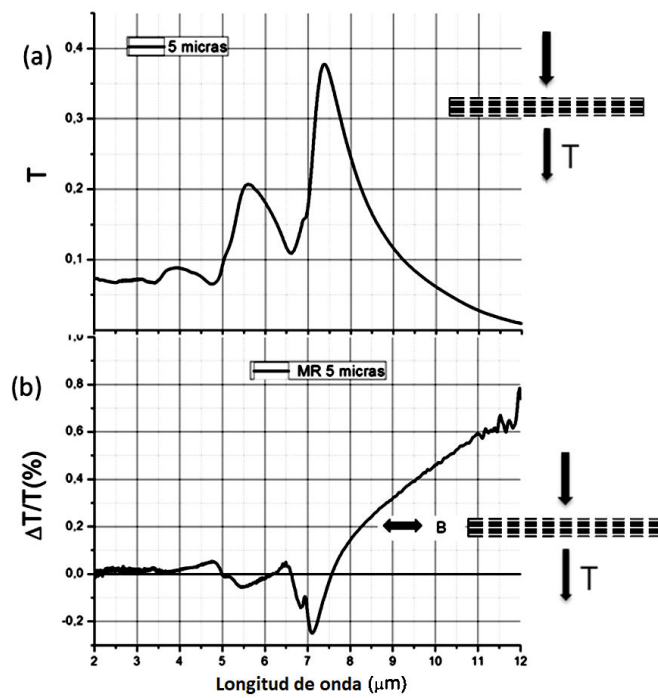


FIG. 6

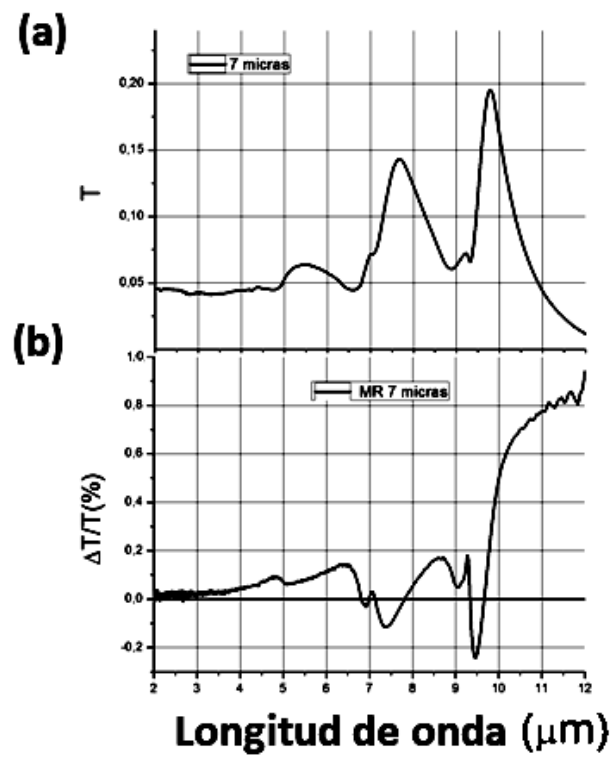


FIG. 7



- ②① N.º solicitud: 201730775
②② Fecha de presentación de la solicitud: 06.06.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N21/35** (2014.01)
G01N21/59 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	OGASAWARA TAKESHI et al. Proposal of an optical nonvolatile switch utilizing surface plasmon antenna resonance controlled by giant magnetoresistance. Applied Physics Letters, 20120618 AIP Publishing LLC, US. , 18/06/2012, Vol. 100, páginas 251112 - 251112-4, ISSN 0003-6951, <DOI: doi:10.1063/1.4730406>	1-12
A		13-14
A	WO 2011098649 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES et al.) 18/08/2011, Página 18, línea 29 - página 19, línea 14; figura 11.	1-5, 13-14
A	WO 2005121754 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES et al.) 22/12/2005, Figuras 7A - 7C, 10 y 12; reivindicaciones 20-31.	13-14
A	ARMELLES G et al. Magnetoplasmonics: combining magnetic and plasmonic functionalities. Advanced Optical Materials Jan. 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH Germany. , 31/12/2012, Vol. 1, Páginas 10 - 35, ISSN 2195-1071 (print), <DOI: doi:10.1002/adom.201370002>	4-5, 13-14
A	BERGENTI et al. Magnetic properties of Cobalt thin films deposited on soft organic layers. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 20070703 ELSEVIER, AMSTERDAM, NL. Ed: Rivas José & Givord Domique, 03/07/2007, Vol. 316, Páginas e987 - e989, ISSN 0304-8853, <DOI: doi:10.1016/j.jmmm.2007.03.165>	1
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 16.05.2018	Examinadora Elena Pina Martínez	Página 1/2

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

G01N

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, XPAIP, XPESP, XPI3E, XPIEE, XPOACNPL, INSPEC, NPL