

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00975

(22) Data de depozit: 11/12/2014

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2016 BOPI nr. 6/2016

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,  
IF, RO

(72) Inventatori:  
• MICLOȘ SORIN, CALEA GRIVIȚEI  
NR.160, BL.B, SC.A, ET.9, AP.42,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• LĂNCRĂNȚAN ION IOAN-FERDINAND,  
STR.VELEI NR.2, BL.2, SC.2, AP.57,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• SAVASTRU DAN, STR.IANI BUZOIANI  
NR.3, BL.16, SC.A, AP.2, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• TĂUTAN MARINA NICOLETA,  
STR. EMIL RACOVITĂ NR. 6, BL. R1, SC. 2,  
AP. 45, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) METODĂ DE REALIZARE ȘI DISPOZITIV DE COMUTARE  
OPTICĂ PASIVĂ A OSCILATOARELOR LASER CU MEDIU  
ACTIV DOPAT CU IONI  $Er^{3+}$  FOLOSIND NANOCRISTALE  
SPINEL DOPATE CU IONI  $Co^{2+}$

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unor nanocristale spinel, dopate cu ioni  $Co^{2+}$ , și la un dispozitiv de comutare optică pasivă, având un factor de contrast crescut al oscilatoarelor laser "EYE-SAFE" cu mediu activ dopat cu ioni de  $Er^{3+}$  care le utilizează. Procedeu conform invenției constă în realizarea nanocristalelor spinel  $Co^{2+}$ :  $MgAl_2O_4$  prin tehnologia de tip sol-gel, și încorporarea într-o matrice de polimer optic. Dispozitivul conform invenției este alcătuit dintr-un bloc cilindric sau paralelipipedic, având două suprafețe optice opuse și paralele, constituit dintr-o matrice (2) de polimer optic, în care sunt încorporate nanocristalele spinel, montată cu un strat (3) de cauciuc siliconic adeziv, într-o armătură (1) metalică.

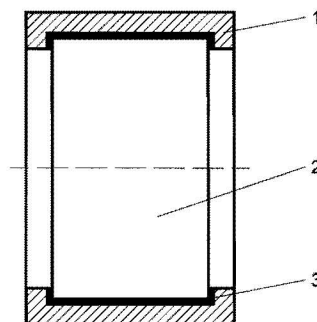


Fig. 1

Revendicări: 2  
Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**METODĂ DE REALIZARE ȘI DISPOZITIV DE COMUTARE OPTICĂ PASIVĂ  
AVÂND UN FACTOR DE CONTRAST CRESCUT A OSCILATOARELOR LASER  
„EYE-SAFE” CU MEDIU ACTIV DOPAT CU IONI Er<sup>3+</sup> FOLOSIND  
NANOCRISTALE SPINEL DOPATE CU IONI Co<sup>2+</sup>**

Invenția se referă la o metodă de producere a nanocristalelor spinel de Co<sup>2+</sup>:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> înglobate într-o matrice de polimer optic constituind astfel un comutator optic pasiv al factorului de calitate al unui rezonator laser folosind un mediu activ dopat cu ioni Er<sup>3+</sup> cu emisie la o lungime de undă „EYE-SAFE” și la un dispozitiv care aplică metoda.

Se cunoaște din literatură faptul că pentru multe aplicații industriale, medicale și militare sunt utilizate oscilatoare laser cu funcționare în regim de comutație a factorului de calitate a cavității rezonante laser astfel încât generează impulsuri de lumină de mare strălucire caracterizate prin valori mari ale densității de putere, adică energii laser în impuls de 0,1 - 1.0 J cu durate de 0,1 - 1000 ns și generate prin aperturi de 10<sup>-2</sup> - 1 cm<sup>2</sup> ce corespund unor intensități laser de până la 50 GW/cm<sup>2</sup>. Valorile amplitudinii câmpului electric al unor astfel de impulsuri de energie laser sunt extrem de mari putând provoca distrugerea componentelor optice prin crearea de fisuri la suprafața sau în volumul acestora. De asemenea, se cunoaște din literatură faptul că pentru utilizarea sigură, cu riscuri medicale minime, mai ales oculare, pentru personalul care operează astfel de oscilatoare laser se impune folosirea lungimilor de undă laser mai mari de 1400 nm. Din acest punct de vedere, oscilatoarele laser care folosesc medii active dopate cu ioni Er<sup>3+</sup> emițând la lungimea de undă din domeniul 1530 - 1570 nm sunt extrem de utile. O problemă ce trebuie rezolvată este aceea a proiectării și realizării de dispozitive de comutare optică pasivă a factorului de calitate al cavităților rezonante laser operate în acest domeniu spectral care să aibă caracteristici spectrale stabile, dimensiuni geometrice minime și să fie rezistente la densități mari de putere laser, la valori mari ale amplitudinii câmpului electric. Este necesară proiectarea și realizarea de dispozitive de comutare optică pasivă a factorului de calitate al cavităților rezonante laser având un factor de contrast de valoare cât mai mare, adică mărirea raportului dintre valorile la semnal incident mic (valoarea inițială) și la saturație (valoarea finală) ale densității optice a acestora păstrând un volum cât mai mic.

Se cunosc metode de comutare optică pasivă a factorului de calitate al cavităților rezonante laser ce folosesc compuși chimici (BDN, acronim pentru Bis-Dithio-Amino-Benzil-Nichel), caracterizați prin absorbție mare la semnal incident mic și o transmitanță rezonabil de bună la saturarea absorbției. Acești compuși chimici nu permit frecvențe mari de repetiție a

impulsurilor laser generate din cauza stabilității chimice reduse și a caracteristicilor termice inadecvate. Datorită structurii fizice (mărimea moleculelor) nu pot fi folosiți pentru generarea de impulsuri laser având o distribuție mono-mod a intensității de fascicul. Acești compuși chimici nu sunt utilizabili pentru generarea de impulsuri laser având lungimi de undă mai mari de 1150 nm. În acest sens amintim brevetele S.U.A. nr. 5654974 și UE WO/1986/001045A1.

De asemenea, se cunosc metode de comutare optică pasivă a factorului de calitate al cavităților rezonante laser ce folosesc materiale semiconductoare ca absorbanți saturabili. Aceste metode de comutare optică pasivă sunt utilizabile la lungimi de undă din domeniul spectral 1 - 3,5  $\mu\text{m}$ . Absorbanții saturabili de acest tip au coeficienți mari de absorbție pentru fotonii de lumină laser având energia mai mare decât banda interzisă a materialului semiconductor. Funcționarea unor astfel de absorbanți saturabili este posibilă folosind fenomenele de absorbție neliniară produse prin efectul de umplere a benzilor atunci când energia fotonilor incidenți este doar puțin mai mare decât mărimea benzii interzise a materialului semiconductor. Dezavantajul major al acestor absorbanți saturabili constă în pragul scăzut al densităților de putere laser la care apar distrugerii iremediabile ale calității lor optice. În acest sens amintim brevetele S.U.A. nr. 7558299B2 și 2001/0048706A1.

Se cunosc metode de comutare optică pasivă a factorului de calitate al cavităților rezonante laser ce folosesc cristale de halogenuri alcaline cu centrii de culoare induși prin procesare/iradiere cu radiație  $\gamma$ , electroni de mare energie sau neutroni termici. Datorită procedurii de fabricație, factorul de contrast al acestui tip de comutatori optici pasivi nu poate să fie mărit doar prin creșterea concentrației de centri de culoare, păstrându-se un volum mic al comutatorului optic pasiv, deoarece radiația penetrantă folosită produce distrugerii iremediabile ale calității optice. Comutatorii optici pasivi din această clasă care prezintă cele mai bune valori ale factorului de contrast, cel de tip  $\text{LiF:F}_2^-$ , nu sunt utilizabili la lungimi de undă laser mai mari de 1240 nm. În acest sens amintim brevetele S.U.A. nr. 4519082 și RO 111518B1, RO 111641B1.

Se cunosc metode de comutare optică pasivă a factorului de calitate al cavităților rezonante laser ce folosesc ioni de  $\text{Cr}^{4+}$  sau  $\text{V}^{4+}$  dopați în cristale de YAG, GSAG sau GIGG, utilizabile la lungimi de undă laser sub 1400 nm sau folosind ioni  $\text{UO}_2$  și  $\text{Co}^{2+}$  dopați în cristale de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ZnSe sau ZnS utilizabile la lungimi de undă laser peste 1400 nm. Astfel de comutatori optici pasivi nu pot fi fabricați la valori mari ale factorului de contrast și cu un volum cât mai mic datorită tehnologiei de creștere și dopare a cristalelor de bază. În acest sens amintim brevetul S.U.A. nr. 6839362B2.

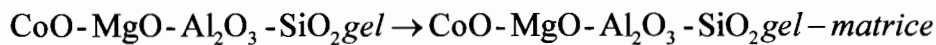
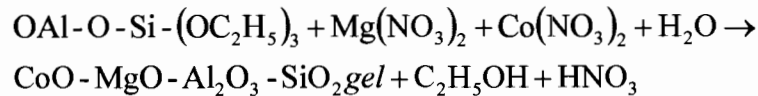
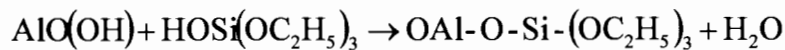
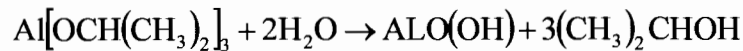
Dezavantajul major al acestor soluții constă în aceea că nu este posibilă întrunirea tuturor cerințelor necesare unei funcționări optime, adică stabilitate a caracteristicilor termice și spectrale, factor de contrast cât mai mare și volum cât mai redus. De asemenea, un alt dezavantaj al acestor soluții, conform brevetelor menționate, constă în aceea că prețurile de cost sunt relativ ridicate.

Metoda conform invenției înlătură dezavantajele arătate mai înainte prin aceea că permite mărirea concentrației de nanocristale spinel de  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  în matrice de polimeri optici de volum mic păstrând caracteristicile spectrale de absorbție și de fluorescență ale ionilor  $\text{Co}^{2+}$  precum și cele de durabilitate la densități mari de putere de emisie laser. Conform literaturii, prin mărirea factorului de contrast al comutatorului optic pasiv, metoda conform invenției permite generarea de impulsuri laser cu lungimea de undă de 1540 - 1570 nm cu energii mari și cu durate ultracurte limitate inferior de durata de parcurgere cu viteza luminii a rezonatorului optic.

Problema tehnică pe care prezenta invenție își propune să o rezolve constă în mărirea factorului de contrast al comutatorilor optici pasivi ce utilizează ioni  $\text{Co}^{2+}$  pe post de centri absorbanți saturabili și folosiți la construcția oscilatoarelor laser cu medii active dopate cu ioni  $\text{Er}^{3+}$ , prin mărirea concentrației de nanocristalele spinel de  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  incluse într-un volum mic de matrice de polimer optic, minimizând lungimea parcursului optic (lungimea) prin aceasta.

Metoda conform invenției, pentru a realiza problema tehnică analizată, pornește de la observația că pentru a avea caracteristici spectrale corespunzătoare folosirii lor ca și centri de absorbție saturabilă, ionii  $\text{Co}^{2+}$  sunt introduși substituțional în rețeaua cristalului de tip spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  în poziții cu simetrie tetraedrică, în locul ionilor  $\text{Mg}^{2+}$ . În acest sens, pornind de la tetraetil ortosilicat, cu formula  $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ , abreviat TEOS, compus chimic a cărui moleculă constă din patru radicali etil atașați la un ion de ortosilicat  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , aluminiu-izo-propoxid  $(\text{Al}(\text{OPr}^i)_3)$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3).6\text{-H}_2\text{O}$  și  $\text{Co}(\text{NO}_3)2.6\text{H}_2\text{O}$ , sunt obținute probele de gel având compoziția  $4.9\text{MgO}-5.9\text{Al}_2\text{O}_3-89\text{SiO}_2-0.2\text{CoO}$  au fost preparate folosindu-se tehnologia sol-gel. Metoda conform invenției, în ceea ce privește obținere a nanocristalelor de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , dopate cu ioni  $\text{Co}^{2+}$ , se realizează în modul următor: într-o primă etapă, prin piroliza la o temperatură de 75 -100 °C a  $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$  se obține  $(\text{AlO}(\text{OH}))$  din care, prin peptizare, precipitare cu acid nitric, se obține o dispersie coloidală stabilă saturată. În paralel, o mixtură de TEOS, etanol și apă, având concentrația molară 1:3:1 care este agitată timp de 0,5 - 1,5 ore, este adăugată peste dispersia coloidală stabilă saturată menționată anterior. Într-o a treia etapă peste soluția menționată anterior sunt adăugate  $\text{Mg}(\text{NO}_3).6\text{-H}_2\text{O}$  și  $\text{Co}(\text{NO}_3).6\text{-H}_2\text{O}$ ,

ambele dizolvate în etanol, compoundul astfel obținut este agitat timp de 0,5 - 1,5 ore până la formarea, prin hidroliză, a unei soluții clare. Ulterior, într-o a patra etapă, soluția omogenă rezultată la punctual anterior este turnată în recipiente de sticlă și lăsată să se gelatinizeze la temperatura camerei timp de câteva zile, iar apoi este uscată la o temperatură de 30 °C - 50 °C, într-un cuptor, timp de 25 - 35 de zile. În a cincea etapă, gelul astfel uscat, într-un strat cu grosimea de 0,5 - 1,5 mm este supus, în aer, unui tratament unui tratament termic constând în încălzirea la o temperatură de 885 °C – 945 °C pe o perioadă de 1,5 - 3,0 ore, pentru a se asigura nucleația cristalelor MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> urmată de încălzirea la 955 °C - 1045 °C, pentru formarea Co<sup>2+</sup>:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Conform invenției, tehnologia de tip “sol-gel”, de producere a nanocristalelor spinel de Co<sup>2+</sup>:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> este prezentată în mod figurativ prin următoarele reacții chimice:



Cerințele funcționale ale unui comutator optic pasiv pot fi definite prin analizarea funcționării unui oscilator laser operat în regim de comutație optică pasivă a factorului de calitate. În acest sens se pot folosi ecuațiile cuplate de rată definite funcție de diagrama de nivele de energie ale centrilor de emisie laser, în cazul metodei conform invenției fiind ionii Er<sup>3+</sup>, și centrii de absorpție saturabilă, în cazul metodei conform invenției fiind ionii Co<sup>2+</sup>. Pentru a funcționa, un emițător laser funcționând în regim de comutare optică pasivă a factorului de calitate trebuie să îndeplinească două condiții de prag de oscilație ale comutației optice pasive definite în modul următor:

1 - Mediul activ trebuie să fie pompat la un nivel la care amplificarea realizată de acesta este mai mare sau, la limită, egală cu pierderile totale, saturabile și nesaturabile din rezonatorul laser. Este condiția necesară pentru ca din emisia de fluorescență a mediului activ să fie generat impulsul laser. În ceea ce privește valoarea energiei de pompaj înmagazinată în mediul activ, și în cazul metodei conform invenției, aceasta trebuie să atingă o valoare

necesară ca  $N_g$ , concentrația de ioni  $Er^{3+}$  pompați, să fie cel puțin egală cu valoarea de prag de oscilație laser,  $N_{g0}$ .

2 - Pentru generarea impulsului laser pornind de la emisia de fluorescență a mediului este necesar ca saturarea absorbantului saturabil să se producă rapid, într-un interval de timp mai mic decât durata frontului anterior al impulsului laser, astfel încât rata de creștere a densității de fotoni laser să se mărească până în momentul în care este generată puterea maximă a impulsului laser. Comutatorul optic pasiv trebuie să devină transparent aproape imediat după atingerea  $N_{g0}$ , într-un interval de timp de 10-100 ori mai scurt decât durata de creștere până la o valoare maximă a densității de fotoni datorată emisiei de fluorescență a mediului activ. Această valoare maximă poate să fie aproximată ca fiind corespunzătoare  $N_{gth}$ , valoarea densității ionilor  $Er^{3+}$  corespunzătoare pragului de oscilație în regim relaxat a emițătorului laser analizat, fiind luate în considerare și pierderile nesaturabile ale comutatorului optic pasiv. Matematic, a doua condiție de prag de oscilație laser în regim de comutație optică pasivă se exprimă prin relația:

$$\frac{N_{a0}\sigma_a^2L_a^2}{N_{g0}\sigma_g^2L_g^2} > \gamma_c \quad (1)$$

unde  $\sigma_g$  - secțiunea eficace de emisie laser;  $\sigma_a$  - secțiunea eficace de absorbție de pe nivelul fundamental a ionilor  $Co^{2+}$ ;  $L_a$  - lungimea optică a comutatorului optic pasiv;  $L_g$  - lungimea optică a mediului activ;  $N_{a0}$  - concentrația inițială de ioni  $Co^{2+}$  aflați pe nivelul fundamental, corespunzătoare unei absorbții inițiale, la semnal mic, nesaturată.

În cazul ionilor  $Co^{2+}$  situați în poziții cu simetrie tetraedrică și a celor de  $Er^{3+}$ , condiția  $\sigma_a > \sigma_g$  este îndeplinită. Din considerente constructive, de multe ori, în cvasi totalitatea cazurilor, este necesar ca  $L_a \ll L_g$ .  $N_{g0}$  are, în mod uzual, datorită condițiilor tehnologice de fabricație a mediului activ, o valoare care nu poate să fie mărită foarte mult. În aceste condiții, pentru asigurarea îndeplinirii celei de a doua condiții de prag de oscilație laser în regim de comutație optică pasivă, este necesară  $N_{a0}$ . Pe de altă parte, conform primei condiții de prag de oscilație laser în regim de comutație optică pasivă, mărirea  $N_{a0}$  înseamnă stocarea unor valori mult mai mari de energie sub formă de inversie de populație în mediul activ, energie care poate să fie emisă ca impulsuri laser de mare strălucire.

Metoda de realizare a comutatorilor optici pasivi ce utilizează ioni  $Co^{2+}$  introduși substituțional în rețeaua cristalului de tip spinel  $MgAl_2O_4$  în poziții cu simetrie tetraedrică, în locul ionilor  $Mg^{2+}$  folosiți pe post de centri absorbantți saturabili pentru construcția oscilatoarelor laser cu medii active dopate cu ioni  $Er^{3+}$ , conform invenției, constă în aceea că

nanocristalele cu dimensiuni caracteristice de 10-15 nm de  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sunt produse utilizând o tehnologie de tip “sol-gel” conform lanțului de reacții chimice descris anterior, nanocristalele  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  fiind apoi încorporate într-o matrice din polimer optic constituind comutatorul optic pasiv la concentrații mari suficiente pentru îndeplinirea celor două condiții de prag pentru generarea oscilației laser în regim de comutație optică pasivă, matricea din polimer optic astfel realizată având o lungime optică foarte mică și un factor de contrast mărit la valori mari compatibil cu generarea de impulsuri laser de mare energie și durate de timp ultracurte.

Dispozitivul conform invenției este alcătuit dintr-un bloc cilindric sau paralelipipedic din polimer optic în care sunt încorporate nanocristalele  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , blocul având două suprafețe polisate la calitate optică, cele două capete în cazul formeii cilindrice sau două fețe opuse în cazul formeii paralelipipedice, blocul de polimer optic fiind montat într-o montură mecanică și putând fi introdus într-un rezonator laser cu mediu activ cu ioni  $\text{Er}^{3+}$ , cele două suprafețe optice făcând parte din acesta.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Este realizabilă în condiții uzuale de laborator de chimie, fără dotări suplimentare costisitoare, având o eficiență economică mare, în condițiile în care poate să fie utilizată pentru construcția de oscilatoare laser folosind medii active dopate cu ioni  $\text{Er}^{3+}$ , generând impulsuri laser ultracurte de mare energie.
- Este compatibilă cu producerea de comutatoare optice pasive la lungimi de undă laser de 1540 – 1570 nm având factor de contrast de valori mari, de până la 20-25.

În fig. 1 este prezentată schematic, în secțiune transversală modalitatea de montare a matricei de polimeri optici în care sunt încorporate nanocristalele  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Sunt figurate montura mecanică (1), matricea de polimer optic în care sunt încorporate nanocristalele  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (2) și stratul de cauciuc siliconic (3) care fixează comutatorul în montură. Fig. 2 prezintă un mod de utilizare a dispozitivului realizat conform invenției. În această figură sunt figurate oglinda de reflexie totală (1), comutatorul optic pasiv (2), mediul activ laser (3) și oglinda de extracție (4).

## REVENDICĂRI

1. Metodă de producere a comutatoarelor optice pasive având un coeficient de contrast mărit al factorului de calitate al unui rezonator laser ce utilizează un mediu activ dopat cu ioni  $\text{Er}^{3+}$  cu emisie la o lungime de undă din domeniul 1470 – 1570 nm folosind nanocristale spinel  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  încorporate în concentrație mare într-o matrice de polimer optic **caracterizată prin aceea că** nanocristalele spinel  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sunt obținute folosind o tehnologie de tip sol-gel conform lanțului de reacții chimice descris în invenție și încorporate în concentrație mare în matricea de polimer optic.

2. Dispozitiv de comutare optică pasivă a factorului de calitate al unui rezonator laser folosind un mediu activ dopat cu ioni  $\text{Er}^{3+}$  cu emisie la o lungime de undă din domeniul 1470 – 1570 nm **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un bloc cilindric sau paralelipipedic având două suprafețe optice opuse și paralele constituit dintr-o matrice de polimer optic în care sunt încorporate nanocristalele spinel de  $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  și montat cu un strat protector de adeziv elastic într-o armătură metalică.



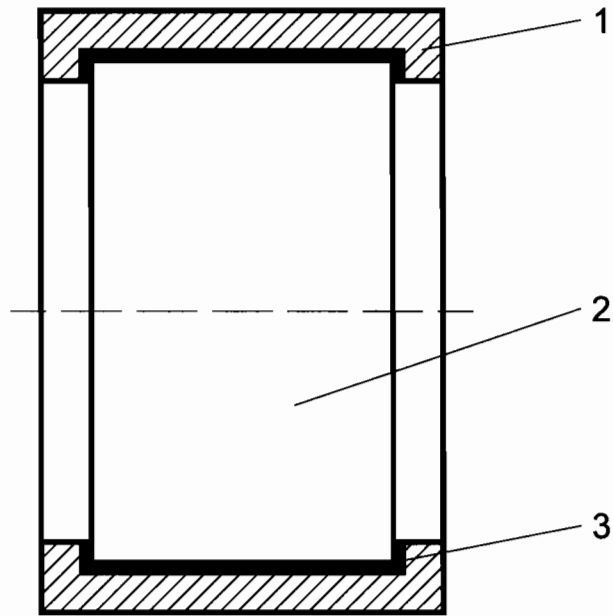


Fig.1

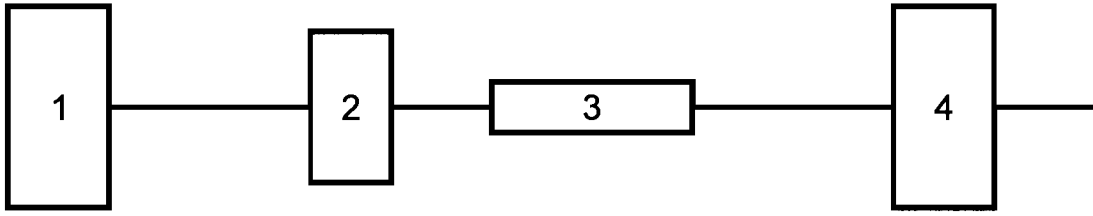


Fig. 2