

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

37 377

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C30B 29/28 (2006.01)

C30B 29/22 (2006.01)

H01S 3/16 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2023-41025**
(22) Přihlášeno: **31.05.2023**
(47) Zapsáno: **18.10.2023**

- (73) Majitel:
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Praha 8, Libeň, CZ
CRYTUR, spol. s r.o., Turnov, CZ
České vysoké učení technické v Praze, Praha 6,
Dejvice, CZ
- (72) Původce:
Ing. Jan Pejchal, Ph.D., Praha 6, Střešovice, CZ
prof. Ing. Martin Nikl, CSc., Praha 6, Střešovice,
CZ
Karel Nejezchleb, Turnov, CZ
Jan Havlíček, Turnov, CZ
Ing. Jan Šulc, Ph.D., Praha 2, Nové Město, CZ
prof. Ing. Helena Jelínková, DrSc., Praha 2, Nové
Město, CZ
- (74) Zástupce:
Mgr. Karel Bauer, Urešova 1266/2, 148 00 Praha 4,
Kunratice

- (54) Název užitého vzoru:
**Multikomponentní oxidický monokrystal,
optický element a pevnolátkový laser**

Multikomponentní oxidický monokrystal, optický element a pevnolátkový laser

5 Oblast techniky

Technické řešení spadá do oblasti techniky zabývající se produkcí laserového záření. Předmětem technického řešení je zejména materiál tvořící aktivní prostředí laseru umožňující generování emise na vlnové délce v rozsahu od 2020 nm do 2050 nm a 2110 nm do 2130 nm.

10

Dosavadní stav techniky

Laser je zařízení, které umožňuje produkovat úzký koherentní monochromatický svazek světla. Laser je sestaven ze zdroje energie, nejčastěji z napájecího zdroje pro element generující excitační světelné záření, dále z aktivního prostředí, jehož materiál absorbuje excitační záření pro excitaci svých elektronů a které současně emituje požadované laserové záření tvořené energií uvolněnou při navrácení elektronů do výchozího stavu. V neposlední řadě je zařízení laseru sestaveno z rezonátoru, který zadržuje emitované záření v aktivním prostředí pro jeho zesílení a který umožňuje emitovanému záření opustit aktivní prostředí pouze v požadovaném směru, čímž je vytvořen laserový svazek z emitovaného záření.

15

20

Pevnolátkové lasery s materiály dopovanými aktivními ionty thulia Tm^{3+} pracující na atomovém přechodu ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (pro vysvětlení značení viz např. G. Blasse, B. C. Grambaier, Luminescent materials, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1994) jsou především využívány ke generaci záření vlnové délky od 1,7 μm do 2,1 μm . Tato spektrální oblast je považována za „oku bezpečnou“, a tedy se sníženým rizikem zranění při šíření laserového svazku volným prostorem. Shora uvedené označení pro přechody mezi energetickými stavy v elektronovém obalu atomu je odborníkům v oboru známo.

25

30

Je rovněž známo, že ionty Tm^{3+} mají obecně relativně dlouhou dobu života na horní laserové hladině a poskytují dostatečnou možnost akumulace energie pro generaci Q-spínaných pulsů při nízké opakovací frekvenci.

35

40

45

Průlom ve zvýšení účinnosti čerpání Tm-laserů přišel až po vyvinutí výkonných AlGaAs laserových diod s vysokou účinností (>70 %) vyzářujících v okolí vlnové délky 800 nm, která se překrývá s absorpčním pásem iontů Tm^{3+} . Účinnost procesu čerpání je značně vylepšená díky příčně-relaxačnímu procesu mezi dvěma sousedícími ionty Tm^{3+} . Při relaxaci excitovaného iontu ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ na horní laserovou hladinu pomocí iont-iontové interakce dochází k přenosu energie a excitaci sousedícího iontu ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ na horní laserovou hladinu. Z každého čerpacího fotonu lze získat dva ionty Tm^{3+} na horní laserové hladině. Účinnost tohoto procesu „dva za jeden“ je závislá na koncentraci aktivních iontů, a pro typické koncentrace 3 až 12 % Tm^{3+} je kvantová účinnost čerpání rovna téměř dvěma. To umožňuje značně snížit tepelnou zátěž způsobenou kvantovým defektem a efektivně posunout diferenciální účinnost laserů s ionty Tm^{3+} až k teoretické hranici ~ 70 %.

50

Naopak díky fononovému rozšíření a multiplicitě Starkovských hladin 4f elektronu iontů Tm^{3+} je možné dosáhnout široké přeladitelnosti laserového záření. Thuliové ionty Tm^{3+} se stále používají jako účinné sensitizátory pro čerpání iontů Ho^{3+} generující záření na vlnové délce 2,1 μm a 2,3 μm a zvyšují tak účinnost aktivního prostředí laseru. Pro generaci záření iontu Ho^{3+} na 2,1 μm a 2,3 μm se běžně využívají krystaly Tm^{3+} - Ho^{3+} :YAG.

55

Při výzkumu a vývoji nových materiálů pro využití v laserových aplikacích se objevily granátové krystaly dopované thuliem (Tm) s různými složeními a vlastnostmi podle stavu techniky. V rámci experimentů bylo osvětleno několik těchto krystalů elektromagnetickým zářením o vlnové délce

780 nm a bylo pozorováno emisní spektrum v rozsahu od 1990 nm do 2040 nm. Emise nevykazovala příliš ostrý emisní pík. Mezi testovanými krystaly byly $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$; $\text{Lu}_3\text{ScAl}_2\text{O}_{12}:\text{Tm}$; $\text{Lu}_3\text{ScAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tm}$; $\text{Lu}_3\text{ScGa}_4\text{O}_{12}:\text{Tm}$; $\text{Tm}:\text{YAG}$; $\text{GGAG}:\text{Tm}$. Emisní spektrum je zobrazeno na obr. 1.

5

Obdobně bylo naměřeno emisní spektrum pro granátové krystaly dopované holmiem (Ho) při excitaci 450 nm. Obr. 2 zobrazuje emisní spektrum několika krystalických granátů dopovaných Ho, konkrétně Ho: LuGdAl ; Ho: GdGaAl ; Ho: GdScAlGa ; Ho: GdScAl ; a Ho: GdScGa . Z grafu je patrné, že emisní píky nejsou ostré a emise záření postupně narůstá od 2060 nm do přibližně 2090 nm a pak klesá.

10

Vzhledem k výše uvedenému, v laserových materiálech s příměsemi Tm^{3+} a Ho^{3+} , je možné účinně čerpat ionty Ho^{3+} laserovou diodou v oblasti 0,8 μm . Tm^{3+} a Ho^{3+} 2 μm lasery se tímto také řadí mezi tzv. vibronické. S tím souvisí široké emisní spektrum, což umožňuje významnou přeladitelnost vlnové délky Tm^{3+} a Ho^{3+} laserů v rozsahu řádově 100 až 200 nm v oblasti kolem 2 μm . Emisní spektrum lze ladit úpravou složení krystalické matrice.

15

Úkolem předkládaného technického řešení je nalézt složení luminiscenčního materiálu vhodného pro aktivní prostředí laseru generujícího záření na vlnové délce okolo od 2020 do 2050 nanometrů, respektive od 2080 do 2135 nm.

20

Podstata technického řešení

Shora uvedený technický problém je vyřešen multikomponentním oxidickým monokrystalem podle předkládaného technického řešení.

25

Technické řešení představuje multikomponentní oxidický monokrystal dotovaný trojmocnými ionty thulia a holmia, jehož podstatou je generický vzorec:

30

$(\text{Re}_a\text{Tm}_b\text{Ho}_c\text{Y}_d\text{Sc}_e)_3(\text{Al}_x\text{Sc}_y\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}$, přičemž

substituent Re je vybrán ze skupiny kationtů: Lu, Gd, nebo jejich vzájemné kombinace; a přičemž

stechiometrický koeficient „a“ leží v intervalu $0,01 < a < 1 - (b + c)$;
 stechiometrický koeficient „d“ leží v intervalu $0 < d < 0,99 - (b + c)$; a
 stechiometrický koeficient „e“ leží v intervalu $0 \leq e \leq 0,3$,
 přičemž pro součet koeficientů a, b, c, d, e platí vztah: $a + b + c + d + e = 1$; a přičemž

35

stechiometrický koeficient „x“ leží v intervalu $0,01 < x \leq 0,9$;
 stechiometrický koeficient „y“ v intervalu $0,1 \leq y < 0,5$; a
 stechiometrický koeficient „z“ leží v intervalu $0 \leq z < 0,9$,
 přičemž pro součet koeficientů y, x, z platí vztah: $y + x + z = 1$.

40

Generický vzorec $(\text{Re}_a\text{Tm}_b\text{Ho}_c\text{Y}_d\text{Sc}_e)_3(\text{Al}_x\text{Sc}_y\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}$ reprezentuje granátový krystal se shora uvedenou chemickou strukturou a složením, přičemž každý z těchto luminiscenčních materiálů je schopný emitovat záření o vlnových délkách okolo od 2020 nm do 2050 nm, respektive od 2080 nm do 2135 nm. Granátová struktura dotovaná trojmocnými ionty thulia a holmia umožňuje efektivní přenos energie z Tm^{3+} na Ho^{3+} emisního laserového centra. Substituce maticních kationtů do granátové mřížky způsobuje její mírnou deformaci a následně posun vlnové délky maxim fluorescenčního spektra Tm^{3+} , respektive Ho^{3+} . Vzhledem k tomu, že granáty mají vynikající optické vlastnosti, monokrystal podle tohoto technického řešení může být využit jako granátová matrice pro výrobu optických a elektrooptických součástek, zejména pak jako optických elementů anebo aktivního prostředí laseru.

55

Následně je předkládané technické řešení ztělesněno v optickém elementu, pevnolátkovém laseru, chirurgickém nástroji, endoskopu, detektoru pro dálkovou spektroskopii plynů, LIDARu a laseru pro sváření a řezání polymerů, přičemž jednotící myšlenkou je implementace multikomponentního oxidického monokrystalu pro příslušné použití související s výše uvedeným emisním spektrem.

5

Ve výhodném provedení představuje technické řešení optický element, který obsahuje multikomponentní oxidický monokrystal předcházejícího provedení, přičemž jeho konce jsou nabroušeny, naleštěny a obsahují napařené dielektrické vrstvy.

10

V dalším výhodném provedení, technické řešení představuje pevnolátkový laser obsahující aktivní prostředí, přičemž materiál aktivního prostředí je multikomponentní oxidický monokrystal podle shora uvedeného technického řešení. Vzhledem k výše uvedenému technickému efektu tohoto technického řešení, v laserových materiálech s příměsí Tm^{3+} a Ho^{3+} , je možné účinně čerpat ionty Ho^{3+} laserovou diodou v oblasti vlnové délky elektromagnetického záření 0,8 μm . Aktivní prostředí s luminiscenčním materiálem podle předkládaného technického řešení emitují monochromatické koherentní elektromagnetické záření na vlnové délce kolem 2 μm , a tímto je možné použít multikomponentní oxidický monokrystal jako aktivního prostředí vibronického laseru.

20

Objasnění výkresů

Obr. 1 představuje graf fluorescenčního spektra krystalů o různých složeních na bázi granátu s příměsí Tm^{3+} při excitaci 780 nm podle dosavadního stavu techniky.

25

Obr. 2 představuje graf fluorescenčního spektra krystalů o různých složeních na bázi granátu s příměsí Ho^{3+} při excitaci 450 nm.

30

Obr. 3 představuje fotografii monokrystalické tyčky na bázi multikomponentního granátu dopovaného Tm a Ho s napařenými dielektrickými vrstvami o složení $Gd_{1,1575}Tm_{0,12}Ho_{0,0225}Y_1Lu_{0,6}Sc_{0,6}Al_{4,5}O_{12}$ podle předkládaného technického řešení.

35

Obr. 4 představuje graf fluorescenčního spektra vybraného Tm, Ho – dopovaného vzorku o $Gd_{1,1575}Lu_{0,6}Tm_{0,12}Ho_{0,0225}Y_1Sc_{0,6}Al_{4,5}O_{12}$ při čerpání laserovou diodou na vlnové délce 791 nm.

40

Obr. 5 představuje graf fluorescenčního spektra vybraného Tm, Ho – dopovaného vzorku o složení $Gd_{2,8175}Lu_{0,02}Tm_{0,12}Ho_{0,0225}Y_{0,02}Al_{4,5}Sc_{0,5}O_{12}$ při čerpání laserovou diodou na vlnové délce 791 nm.

Příklady uskutečnění technického řešení

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní příklady uskutečnění technického řešení jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení technického řešení uvedených příkladů. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zajistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním technického řešení, která jsou zde popsána.

50

Obr. 3 představuje příklad uskutečnění podle tohoto technického řešení. Konkrétněji jsou zobrazeny tři fotografie optického elementu s naleštěnými stranami. Optický element je tvořen multikomponentním oxidickým monokrystalem.

Monokrystal chemického vzorce $Gd_{1,1575}Lu_{0,6}Tm_{0,12}Ho_{0,0225}Y_1Sc_{0,6}Al_{4,5}O_{12}$ by mohl být vyroben pomocí metody micro-pulling-down, která by mohla probíhat následovně:

- 5 - Příprava výchozích surovin: Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Al_2O_3 .
- Smísení surovin v přesně stanovených poměrech podle chemického vzorce uvedeného výše.
- 10 - Výroba krystalové tyčinky pomocí metody micro-pulling-down, spočívala v postupném vytahování krystalové tyčinky z roztavené směsi přes pohybující se povrch chlazeného substrátu. Tím docházelo k postupnému krystalizování materiálu do monokrystalické struktury.
- 15 - Následná úprava monokrystalu, včetně broušení, leštění a pokrytí dielektrickými vrstvami pro využití jako optického elementu, nebo aktivního materiálu pevnolátkového laseru.

Takto vytvořený monokrystal byl vytvořen bez krystalických defektů.

- 20 Monokrystal byl čerpán laserovou diodou na vlnové délce 791 nm.

Emisní spektrum tohoto monokrystalu bylo vyneseno do grafu znázorněného na obr. 4. Ve spektru je vidět emise Ho^{3+} v požadovaném rozmezí vlnových délek (maximum u 2091 nm), podobně jako na obr. 2 s tím rozdílem, že je buzeno vlnovou délkou 791 nm, což pro krystaly, jejichž emisní spektra se nacházejí na obr. 2, není možné. Spektra na obr. 2. byla změřena při excitaci 450 nm. 25
Přímá excitace Ho^{3+} na vlnové délce 450 nm je neefektivní vzhledem k velkému rozdílu energie excitačního fotonu a generovaného záření. Efektivně lze Ho^{3+} excitovat na vlnové délce kolem 1910 nm, ale dostupnost excitačních zdrojů s touto emisní délkou je omezená a zdroje jsou stále velmi nákladné. Excitace Ho přenosem energie z Tm buzených na 790 nm je proto jak efektivní (využívá se i přenosu energie mezi ionty Tm^{3+} pro zlepšení účinnosti – absorpce jednoho fotonu 30 790 nm může vést k postupné excitaci dvou iontů Tm a následně dvou iontů Ho), tak ekonomické řešení, neboť excitační zdroje s emisí kolem 790 nm jsou dlouhodobě využívány i pro řadu jiných laserů, především na bázi Nd^{3+} . Stejný princip je využít i u dalších příkladů uskutečnění, jejichž spektra jsou na dalších obrázcích 5 a 6.

35 Na obr. 5 je znázorněno emisní spektrum dalšího příkladného uskutečnění technického řešení, konkrétně monokrystalu o chemickém vzorci $Gd_{2,8175}Lu_{0,02}Tm_{0,12}Ho_{0,0225}Y_{0,02}Al_{4,5}Sc_{0,5}O_{12}$ rovněž vyrobeného metodou micro-pulling-down. Tento monokrystal byl rovněž čerpán laserovou diodou na vlnové délce 791 nm, maximum emise 2088 nm.

40 Na těchto příkladech uskutečnění je vidět vliv složení na pozici emise spadající do požadovaného rozsahu vlnových délek a že tyto emise mohou být buzeny vhodnou vlnovou délkou 791 nm.

45 Multikomponentní oxidické monokrystaly podle tohoto technického řešení mohou v jistém příkladu uskutečnění sloužit jako materiál pro výrobu laserových zařízení jako aktivní medium pevnolátkového laseru. Granáty podle tohoto technického řešení umožňují jejich využití pro různé aplikace v oblasti laserové technologie, chirurgie a detektorů plynů.

50 Využití monokrystalických granátů v laserových zařízeních se opírá o jejich schopnost generovat světlo v oblasti blízkého infračerveného spektra. Toto světlo lze dále upravovat pomocí různých optických prvků, například zrcadel, polarizátorů, nebo difrakčních mřížek.

Multikomponentní oxidické monokrystaly podle tohoto technického řešení mají schopnost generovat světlo v oblasti 2 μm , což je oblast blízkého infračerveného spektra, která je využívána

například v medicíně pro chirurgické zákroky nebo v průmyslu pro zpracování různých materiálů, zejména polymerů.

5 Výhodou multikomponentních oxidických monokrystalů podle tohoto technického řešení je jejich vysoká homogenita a velká optická kvalita. To umožňuje výrobu velmi efektivních laserových zařízení s vysokým výkonem a stabilitou.

Průmyslová využitelnost

10

Multikomponentní oxidický monokrystal podle tohoto technického řešení lze využít pro konstrukci optického elementu anebo aktivního media pevnolátkového laseru, který lze pak dále využít pro chirurgické nástroje, endoskopii, detektor pro dálkovou spektroskopii plynů, LIDAR anebo pro sváření a řezání polymerů.

15

NÁROKY NA OCHRANU

1. Multikomponentní oxidický monokrystal dotovaný trojmocnými ionty thulia a holmia, **vyznačující se** generickým vzorcem

5 $(\text{Re}_a\text{Tm}_b\text{Ho}_c\text{Y}_d\text{Sc}_e)_3(\text{Al}_x\text{Sc}_y\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}$, přičemž

substituent Re je vybrán ze skupiny kationtů: Lu, Gd, nebo jejich vzájemné kombinace; a přičemž

stechiometrický koeficient „a“ leží v intervalu $0,01 < a < 1 - (b + c)$;

stechiometrický koeficient „d“ leží v intervalu $0 < d < 0,99 - (b + c)$; a

stechiometrický koeficient „e“ leží v intervalu $0 \leq e \leq 0,3$,

10 přičemž pro součet koeficientů a, b, c, d, e platí vztah: $a + b + c + d + e = 1$; a přičemž

stechiometrický koeficient „x“ leží v intervalu $0,01 < x \leq 0,9$;

stechiometrický koeficient „y“ v intervalu $0,1 \leq y < 0,5$; a

stechiometrický koeficient „z“ leží v intervalu $0 \leq z < 0,9$,

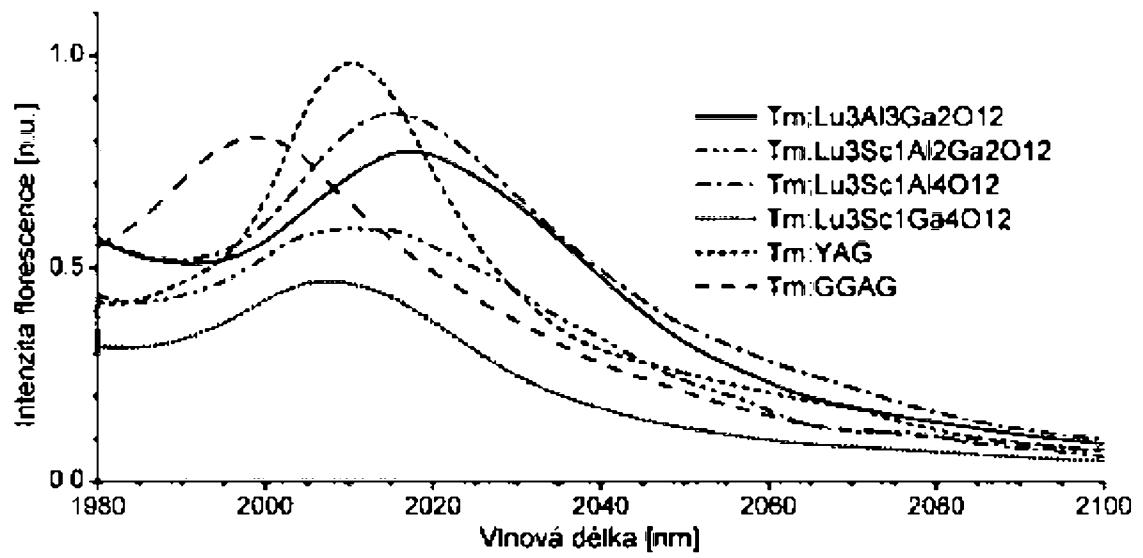
přičemž pro součet koeficientů y, x, z platí vztah: $y + x + z = 1$.

15 2. Optický element, **vyznačující se tím**, že obsahuje multikomponentní oxidický monokrystal podle nároku 1, přičemž jeho konce jsou nabroušeny, naleštěny a obsahují napařené dielektrické vrstvy.

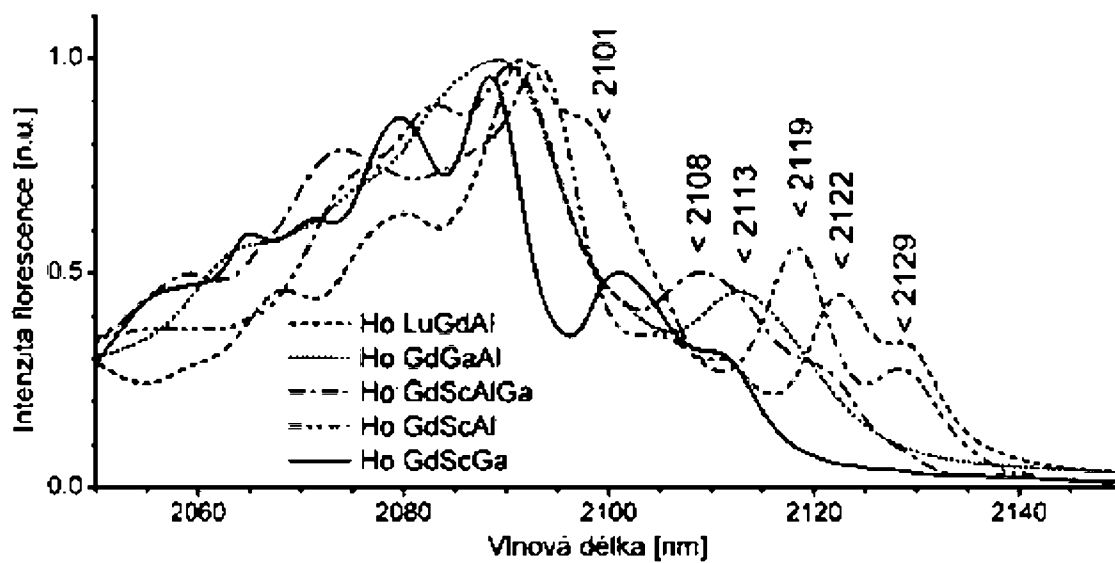
3. Pevnolátkový laser obsahující aktivní prostředí, **vyznačující se tím**, že materiál aktivního prostředí je multikomponentní oxidický monokrystal podle nároku 1.

20

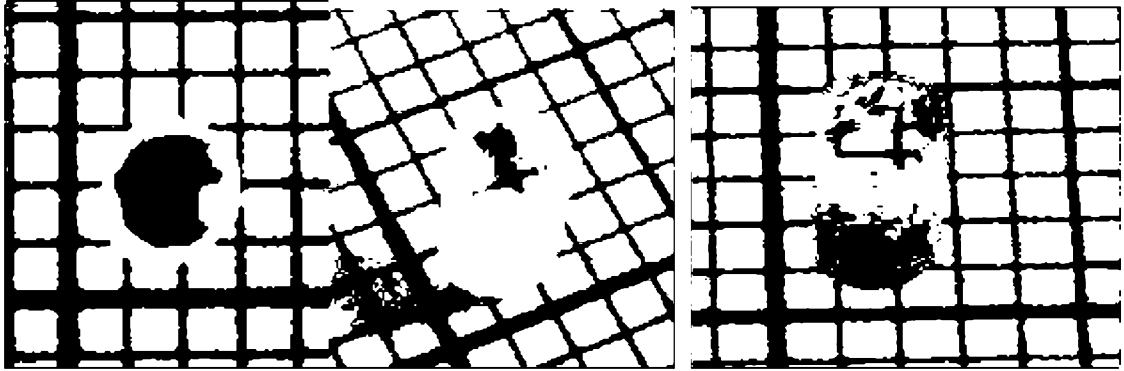
5 výkresů



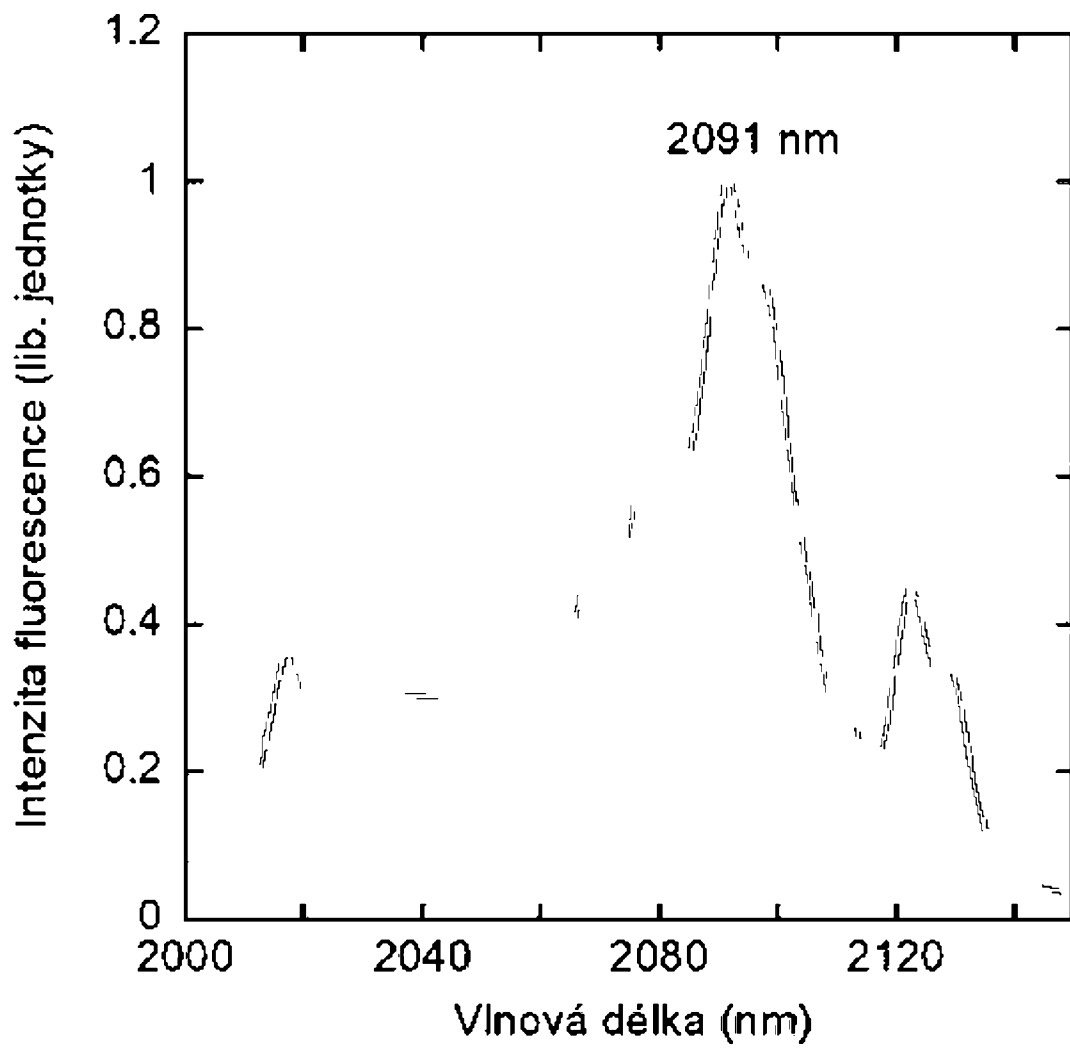
Obr. 1



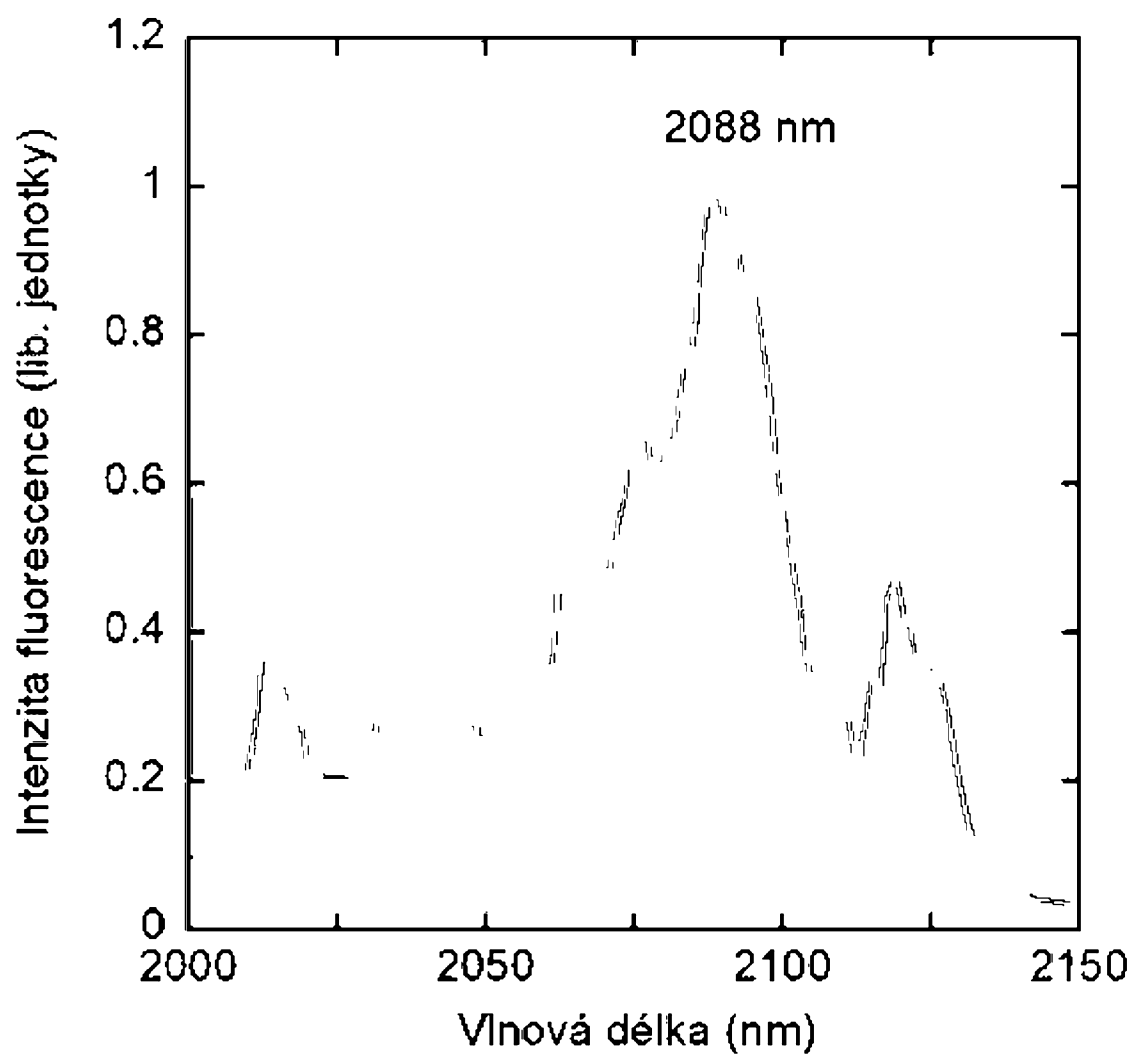
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5