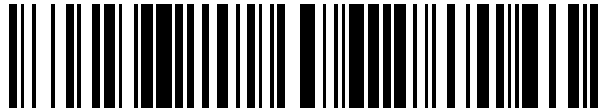


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 885**

21 Número de solicitud: 201631391

51 Int. Cl.:

H01S 5/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.10.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.04.2018

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (100.0%)
Ciudad Universitaria de Cantoblanco. C/ Einstein,3
28049 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**MOLINA DE PABLO, Pablo;
BAUSA LOPEZ, Luisa Eugenia;
DE LA O RAMÍREZ, María;
HERNÁNDEZ PINILLA, David y
DE LAS HERAS MOLINOS, Carmen**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **NANOLASER DE ESTADO SÓLIDO MULTIFRECUENCIA**

57 Resumen:

Sistema nanoláser de estado sólido multilínea que tiene un medio de ganancia óptico no lineal a partir de un cristal ferroeléctrico ópticamente activo, que dispone de paredes de dominios ferroeléctricos 14 y de cadenas 12 de nanopartículas metálicas sobre la superficie de la paredes de dominios. Un resonador óptico 20 donde se introduce el medio de ganancia óptico no lineal y un dispositivo láser de bombeo 40 emite una luz láser de bombeo que pasa por un objetivo de microscopio 50 para focalizar la luz láser de bombeo sobre las nanopartículas metálicas y para generar radiación coherente multilínea con tres frecuencias, una frecuencia láser, una frecuencia de auto-doblado y una frecuencia de autosuma, estando dicha radiación multilínea confinada en la nanoescala.

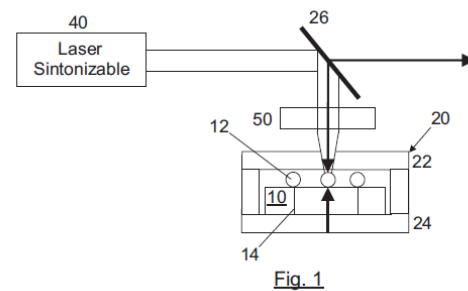


Fig. 1

NANOLASER DE ESTADO SÓLIDO MULTIFRECUENCIA

DESCRIPCIÓN

5 Campo técnico de la invención

La presente invención pertenece al campo de la Fotónica y se relaciona con dispositivos nanoláseres de estado sólido con operación multilínea. Esto es, se refiere a láseres plasmónicos que operan en la escala submicrométrica y además emiten simultáneamente en diferentes longitudes de onda.

10

Estado de la Técnica

Por sus propiedades, los láseres son objeto de gran interés. Su grado de coherencia, densidad espectral de energía y posibilidad de manipulación y control, los convierten en sistemas imprescindibles en multitud de aplicaciones. En particular, los láseres de estado sólido son, por su estabilidad física y química y por su compacidad, una herramienta fundamental en una extensa variedad de áreas que incluyen investigación, medicina, industria o telecomunicaciones.

Hoy en día existen gran variedad de dispositivos láser de estado sólido que operan en configuraciones extremas y que incluyen láseres de altísima potencia para fusión nuclear, láseres ultra-rápidos con pulsos del orden de los femto-segundos para el estudio de reacciones químicas y procesos atómicos o láseres compactos con tamaños micrométricos que permiten su integración a gran escala en redes ópticas de comunicaciones.

Sin embargo, los nuevos retos en nanociencia y nanotecnología requieren fuentes de luz coherente de tamaños aún más pequeños, en el rango submicrométrico. Las limitaciones que sufren los sistemas ópticos convencionales en estas reducidísimas escalas de tamaño, debido principalmente al fenómeno de difracción óptica, hacen que el desarrollo de nano-láseres requiera conceptos físicos y diseños radicalmente diferentes de los utilizados en los láseres convencionales volumétricos para producir confinamiento de los modos de oscilación láser en tamaños inferiores a la propia longitud de onda de la luz generada.

De forma similar, existen láseres con operación multilínea que permiten aumentar la compacidad del sistema y son de gran interés tecnológico. Especialmente, cuando

suministran radiación coherente en las regiones del rango espectral correspondiente a la luz visible verde y azul.

Sin embargo, actualmente, para conseguir láseres multilínea, se parte de dispositivos tecnológicos convencionales que anexan cristales no lineales adicionales al cristal
5 láser que realizan la función de conversión de frecuencia. Como resultado, son voluminosos y no aptos para su integración en dispositivos nanométricos.

Otra vía alternativa para conseguir la operación multilínea consiste en la utilización de dispositivos láseres de láseres de estado sólido auto-dobladores de frecuencia que suministran simultáneamente varias longitudes de onda de emisión. Sin embargo, se
10 han conseguido obtener únicamente en configuraciones volumétricas. Por tanto, los modos de oscilación láser no presentan confinamiento espacial en dimensiones inferiores a la longitud de onda de emisión. Además, la eficiencia de los fenómenos de conversión de frecuencia está directamente relacionada con el tamaño (longitud) del dispositivo por lo que tampoco son válidos en dispositivos integrados con tamaños
15 nanométricos.

Breve descripción de la invención

A la luz de las limitaciones identificadas en el estado de la técnica, sería deseable disponer de un sistema láser con confinamiento espacial submicrométrico que genere
20 radiación simultáneamente en varias longitudes de onda de forma estable y preferiblemente a temperatura ambiente.

Es objeto de la invención un sistema nanoláser con efecto plasmónico y operación multilínea que presenta aplicaciones en campos diversos tales como la bio-detección con sensibilidad ultra-extrema, la posibilidad de ser incorporado en circuitos ópticos
25 ultra-compactos o el diseño de displays multicolor en los que se conseguirían imágenes con resolución extrema.

En general, el sistema nanoláser de estado sólido multilínea según la invención utiliza un medio de ganancia óptico no lineal para generar radiación láser con frecuencia ω_L que incluye además: un cristal ferroeléctrico ópticamente activo con una pluralidad de
30 paredes de dominios ferroeléctricos y una pluralidad de cadenas de nanopartículas metálicas dispuestas sobre la superficie de las paredes de dominios. También incorpora un resonador óptico para acoplarse al medio de ganancia óptico no lineal y confinar la radiación generada. El sistema además incorpora un dispositivo láser de bombeo para emitir una luz láser de bombeo con una frecuencia ω_p y un objetivo de

microscopio acoplado al dispositivo láser de bombeo para focalizar la luz láser de bombeo sobre las nanopartículas metálicas y para generar simultáneamente radiación coherente multilínea con tres frecuencias, una frecuencia láser ω_L , una frecuencia de auto-doblado $\omega_{SFD}=2\omega_L$ y una frecuencia de autosuma $\omega_{SFS}= \omega_L + \omega_p$, estando dicha radiación multilínea confinada en las inmediaciones de las nanopartículas metálicas. Por inmediaciones se entiende la región espacial nanométrica adyacente a la superficie de las nanopartículas. Generalmente, en el orden de varias decenas de nanómetros alrededor de la nanopartícula.

Preferentemente, el resonador óptico incluye varios espejos enfrentados, donde al menos uno de los espejos permite parcialmente el paso de la luz láser.

Preferentemente, el dispositivo láser de bombeo puede emitir una luz de bombeo con una frecuencia de bombeo ω_p sintonizable.

Preferentemente, el dispositivo láser de bombeo puede emitir luz láser de bombeo polarizada respecto de la dirección de las cadenas de nanopartículas.

Preferentemente, la polarización de la luz láser de bombeo es paralela a las cadenas de nanopartículas.

Preferentemente, el cristal ferroeléctrico ópticamente activo puede ser uno de los siguientes: LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{NbO}_3)_2$, RbTiOPO_4 , $\text{Ba}_2\text{NaNbO}_{15}$; y donde el ion ópticamente activo puede ser uno de los siguientes: Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} .

Preferentemente, las cadenas de nanopartículas metálicas son de plata.

Preferentemente, el medio de ganancia óptico no lineal cuando comprende LiNbO_3 como cristal ferroeléctrico ópticamente activo contiene además MgO para evitar el daño fotorrefractivo.

Preferentemente, el medio de ganancia óptico no lineal es $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Nd}^{3+}$ PPLN con corte Y.

Preferentemente, el medio de ganancia óptico no lineal se obtiene a través de la técnica de crecimiento de cristales Czochralski modificada.

Breve descripción de las figuras

FIG. 1: Ejemplo de una realización del sistema nanoláser multilínea.

FIG. 2A: Cristal PPLN:MgO:Nd³⁺ en corte Y con nano-partículas metálicas de Ag formando cadenas sobre las superficies de las paredes de dominio paralelamente al eje cristalográfico *c*.

FIG. 2B: Esquema de la configuración utilizada en los experimentos de ganancia láser y autoconversión de frecuencias en la nanoescala.

FIG. 3: Espectros de absorción del ion Nd³⁺ en el cristal LiNbO₃:MgO en la región espectral correspondiente al bombeo utilizado.

FIG. 4A: Espectro de emisión estimulada correspondiente a la transición 4F3/2 → 4I11/2 de los iones Nd³⁺ en las inmediaciones de las cadenas de nano-partículas de Ag.

FIG. 4B: Espectros de emisión espontánea correspondientes a la transición 4F3/2 → 4I11/2 del ion Nd³⁺ en LiNbO₃:MgO en las configuraciones π y σ.

FIG. 4C: Distribución espacial de la radiación láser obtenida integrando la señal de emisión estimulada sobre la superficie del cristal.

FIG. 5: Curvas de ganancia láser del cristal PPLN:MgO:Nd³⁺ en las inmediaciones de las cadenas de nanopartículas de Ag para diferentes tipos de polarización del haz de luz láser de bombeo: paralela (círculos) y perpendicular (cuadrados) a las cadenas, y también para la configuración en volumen desprovisto de nanoestructuras metálicas (triángulos). Se comparan los valores de potencia umbral con los obtenidos en corte Z.

FIG. 6A: Esquema de operación láser multilínea en la nanoescala a diferentes frecuencias mediante emisión estimulada ω_L , autodoblado en frecuencia ω_{SFD} y autosuma ω_{SFS} de la emisión láser con la frecuencia de la luz láser de bombeo (ω_p).

FIG. 6B: Distribución espectral de las radiaciones generadas.

FIG. 7A: Espectro de la señal obtenida por autodoblado SFD. El recuadro interior muestra la distribución espacial de la intensidad en las inmediaciones de las nanopartículas de Ag.

FIG. 7B: Evolución de la radiación obtenida en las inmediaciones de la nanopartículas metálicas mediante un proceso de autodoblado SFD en función de la potencia de bombeo para polarización paralela (círculos) y perpendicular (cuadrados) a las cadenas de nanopartículas metálicas.

FIG. 8: Sintonizabilidad de la señal de autosuma SFS obtenida en la nanoescala. La longitud de onda de haz de luz láser de bombeo se ha variado entre 813 y 819 nm.

Descripción detallada de la invención

Se describe un sistema nanoláser de estado sólido con emisión multilínea. Este sistema utiliza un medio de ganancia no lineal basado en un cristal láser ferroeléctrico de estado sólido, asistido por plasmones localizados superficiales, que presenta operación láser en la nanoescala y que además, mediante procesos no lineales de conversión de frecuencias es capaz de generar, de manera simultánea y en el mismo medio activo, radiación coherente en longitudes de onda de emisión adicionales a la obtenida mediante emisión estimulada. Dado que la generación de acción láser tiene lugar en la nanoescala, la radiación obtenida mediante los procesos de conversión de frecuencia se genera asimismo en la nanoescala.

El cristal ferroeléctrico presenta una estructura de dominios ferroeléctricos de polaridad alterna que están ordenados preferiblemente de manera periódica (PPLN) en esta realización. En general, no es indispensable la periodicidad PPLN ya que, a diferencia de los sistemas volumétricos donde la generación de procesos no lineales es un efecto colectivo que involucra una ordenación periódica de dominios de polaridad alterna, en la presente invención la conversión de frecuencias ocurre en las paredes de dominio de manera individual y bastaría con la presencia de una única pared de dominio. El hecho de disponer de muchas paredes es una ventaja añadida ya que permite obtener “displays” de cientos/miles de nanoláseres con emisión multilínea. Los procesos de conversión de frecuencia en la nanoescala se llevan a cabo en la interfase entre dichos dominios, esto es, en la pared de dominio. De manera más específica, la ruptura de simetría en las paredes de dominio se explota para disponer de centros nanométricos de generación de procesos no lineales. Las paredes además favorecen la deposición de nanopartículas metálicas como efecto adicional. De esta forma, dado que el cristal ferroeléctrico presenta un elevado número de paredes de dominio, es posible disponer de cientos o miles de nanoláseres que emiten en varias frecuencias sobre un mismo cristal.

El sistema aquí descrito emplea de forma general los siguientes elementos: un medio de ganancia no lineal basado en un material activo formado por un cristal láser ferroeléctrico que presente paredes de dominio en asociación con estructuras plasmónicas; un resonador óptico; un mecanismo de bombeo óptico focalizado en las inmediaciones de las nanopartículas metálicas. Por inmediaciones se entiende la región espacial nanométrica adyacente a la superficie de las nanopartículas.

Generalmente, en el orden de varias decenas de nanómetros alrededor de la nanopartícula.

La posibilidad de obtener laser a temperatura ambiente es una característica intrínseca del medio de ganancia usado. Es conocido que la eficiencia disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, en el caso de láseres de estado sólido basados en Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} ...etc, si bien la ganancia disminuye algo al aumentar la temperatura, los valores de ganancia a temperatura ambiente aun permiten generar acción láser.

Material activo:

El medio de ganancia no lineal es un cristal láser de estado sólido. La transición láser tiene lugar entre los niveles de energía de iones luminiscentes incorporados como impurezas ópticamente activas en una matriz cristalina, vítrea o cerámica. En el presente caso, el material activo está constituido por un cristal ferroeléctrico periódicamente polarizado en el que se alojan iones ópticamente activos. La no linealidad del cristal permite llevar a cabo procesos de conversión de frecuencias. De esta manera, la propia radiación láser producida por los iones en la región del IR cercano es auto-convertida por el cristal matriz para generar simultáneamente radiación de múltiples longitudes de onda en la región espectral visible. En particular, los procesos de conversión de frecuencias se llevan a cabo en las fronteras de dominio.

20 Nanoestructuras plasmónicas:

El confinamiento en la nanoescala de los modos de oscilación láser y de los procesos no lineales viene posibilitado por la asociación del medio activo con arreglos de estructuras metálicas nanométricas que han sido depositadas sobre la superficie del medio de ganancia no lineal. Estas nanoestructuras son capaces de actuar como nano-antenas ópticas confinando e intensificando la radiación electromagnética en regiones espaciales por debajo del límite de difracción. Las nano-antenas ópticas plasmónicas se disponen sobre la superficie de las paredes de dominio en arreglos que den lugar a resonancias plasmónicas superficiales localizadas, con ancha respuesta espectral. De esta forma, se posibilita la generación e intensificación en la nanoescala de los distintos tipos de radiación que participan en el proceso de acción láser y conversión de frecuencia: radiación de bombeo (a frecuencia ω_p), radiación láser (a frecuencia ω_L y radiación por auto-conversión de frecuencia (a frecuencia $2\omega_L$ y frecuencia $\omega_p + \omega_L$).

Resonador óptico:

De manera adicional, el medio de ganancia láser con las estructuras metálicas nanométricas anexadas sobre su superficie se introduce en un resonador óptico que proporciona la realimentación necesaria para obtener emisión estimulada en condiciones de bajo umbral. Los espejos que forman la cavidad del resonador deberán ser altamente transparentes a la longitud de onda del bombeo y altamente reflectantes a la longitud de onda láser.

Bombeo óptico:

El bombeo se suministra al sistema en configuración confocal focalizando la radiación de un láser sobre los arreglos de nanoestructuras plasmónicas adyacentes al medio activo láser. La radiación del láser de bombeo se sintoniza en las longitudes de onda correspondientes a las bandas de absorción de los iones activos incorporados en el medio de ganancia no lineal. Dado que no se requieren potencias de pico muy elevadas, el sistema presenta la ventaja de poder ser bombeado tanto con haces de luz pulsados como con fuentes de luz de onda continua.

Las condiciones umbrales para la generación de acción láser en una región espacial nanométrica se obtienen mediante la excitación simultánea de los iones activos y de las resonancias de plasmones localizados asociados a los arreglos de las nanoestructuras metálicas. Esto posibilita una drástica reducción de la potencia umbral de bombeo para la acción láser en las regiones adyacentes a las nanoestructuras plasmónicas, obteniéndose acción láser confinada en una región nanométrica.

Una vez obtenida acción láser en la nanoescala, la generación de radiación a múltiples frecuencias por el propio medio de ganancia incluye la participación de distintos procesos no lineales de mezcla de ondas. Dado que la radiación láser involucrada en los procesos de mezcla de frecuencias se encuentra confinada espacialmente en las proximidades de las nanoestructuras metálicas, la radiación obtenida por la mezcla de ondas se genera asimismo en la nanoescala. Por un lado, por medio del proceso no lineal conocido como auto-doblado de frecuencia o SFD (del acrónimo en inglés *self-frequency doubling*) es posible obtener fotones de frecuencia $\omega_{\text{SFD}} = 2\omega_{\text{L}}$ a partir de la combinación coherente de dos fotones láser de frecuencia ω_{L} . Asimismo, mediante el proceso no lineal conocido como auto-suma de frecuencias o SFS (del acrónimo en inglés *self-frequency sum*) es posible obtener fotones con frecuencia $\omega_{\text{SFS}} = \omega_{\text{L}} + \omega_{\text{p}}$ a partir de la combinación de fotones láser (ω_{L}) y fotones de la radiación de bombeo (ω_{p}). Ambos procesos no lineales pueden obtenerse simultáneamente en el mismo

medio de ganancia proporcionando radiación coherente en longitudes de onda adicionales a la obtenida mediante emisión estimulada. En este sentido, la posibilidad de obtener radiación láser a frecuencia ω_L sintonizando la frecuencia de bombeo ω_p en las diferentes bandas de absorción del ión activo láser (localizadas en la región visible e infrarrojo cercano) permite la obtención de radiación sintonizable por medio del proceso de auto-suma de frecuencias en diferentes rangos de longitudes de onda. Así por ejemplo, la generación de radiación coherente mediante procesos de suma de frecuencias utilizando un bombeo en la región del infrarrojo cercano proporcionaría radiación visible sintonizable en las regiones azul, verde y rojo del espectro electromagnético.

Para completar la presente descripción detallada, se hace referencia a las figuras para ilustrar un ejemplo concreto de realización a partir de la emisión láser del ion Nd^{3+} pero es extensible a cualquier otro ion ópticamente activo (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+}) así como a cualquier otro cristal ferroeléctrico (LiTaO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{NbO}_3)_2$, RbTiOPO_4 , $\text{Ba}_2\text{NaNbO}_{15}$, ...). Por tanto, este ejemplo ha de entenderse sin carácter limitativo del alcance de la invención.

En la **FIG. 1** se muestra un esquema simplificado de un sistema de nanoláser de estado sólido de acuerdo con la presente invención. En dicho esquema se muestra un dispositivo láser de bombeo **40** que emite radiación láser de frecuencia ω_p , y que se focaliza sobre un medio de ganancia óptico no lineal. Preferiblemente dicho láser de bombeo **40** es sintonizable. El medio de ganancia no lineal, que genera radiación láser con frecuencia ω_L , está basado en un cristal ferroeléctrico ópticamente activo **10** que presenta paredes de dominios ferroeléctricos **14** y sobre la superficie de estas paredes de dominios ferroeléctricos **14** se disponen unas cadenas **12** de nanopartículas metálicas donde se confina la radiación láser, a escalas nanométricas. En la figura se ve también un espejo dicróico **26** y un resonador óptico **20** que incluye un par de espejos plano-paralelos **22**, **24** entre los que se dispone dicho medio de ganancia. En la figura se representa también un objetivo de microscopio **50** acoplado al dispositivo láser de bombeo **40** para focalizar la luz láser de bombeo sobre las regiones donde se encuentran las nanopartículas metálicas. Al incidir sobre las nanopartículas, se generan, de manera simultánea, radiación laser y procesos no lineales de conversión de frecuencia confinados en la nanoescala, de manera que es posible obtener radiación coherente multilínea, con tres frecuencias distintas: una frecuencia láser ω_L , una frecuencia de auto-doblado (SFD) $\omega_{\text{SFD}}=2\omega_L$ y, una frecuencia de autosuma (SFS) $\omega_{\text{SFS}}= \omega_p + \omega_L$

En la **FIG. 2A** se muestra un esquema simplificado del medio de ganancia **10**. Los experimentos de ganancia láser se llevaron a cabo con resolución espacial utilizando microscopía confocal.

En la **FIG. 2B** se muestra un esquema del dispositivo utilizado. El medio de ganancia **10** representado en la **FIG. 1** se colocó entre los espejos plano-paralelos **22** y **24** de un resonador **20** (de tipo Fabry–Pérot). Estos espejos **22**, **24** poseen alta reflectancia ($R > 99\%$) a la longitud de onda láser generada (ω_{SFS} , ω_{SFD} , ω_{L}) y alta transmitancia ($T > 95\%$) para la longitud de onda de la luz láser de bombeo (ω_{p}).

El medio de ganancia no lineal empleado en este ejemplo es un cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Nd}^{3+}$ periódicamente polarizado sobre el que se depositaron cadenas lineales de nanopartículas de Ag paralelas al eje óptico c del cristal en corte Y como se aprecia en las **FIG. 1** y **FIGs. 2A, 2B**. Los iones Nd^{3+} ópticamente activos son los responsables de la emisión láser que tiene lugar en la región óptica del infrarrojo cercano ($\sim 1\mu\text{m}$) a través de la transición ${}^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_1) \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Y}_2)$. Las cadenas **12** de nanopartículas de Ag posibilitan la obtención de acción láser en una región espacial nanométrica gracias al confinamiento del bombeo óptico y de la ganancia láser en las inmediaciones de las estructuras plasmónicas. Por último, la presencia de paredes de dominios ferroeléctricos, que actúan como centros nanométricos de generación de procesos no lineales permite la obtención de fenómenos de conversión de frecuencia en la región visible del espectro electromagnético mediante la participación de la radiación láser generada en la nanoescala como radiación fundamental.

Adicionalmente, se incorpora MgO en el medio de ganancia. Con ello se consigue mitigar el efecto fotorrefractivo característico del LiNbO_3 , que puede afectar negativamente la acción láser en este cristal. El cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Nd}^{3+}$ periódicamente polarizado, presenta estructura de dominios ferroeléctricos alternos, y se emplea como plantilla funcional para la formación de las nanopartículas metálicas formando cadenas lineales sobre la superficie de las paredes de los mencionados dominios ferroeléctricos del medio de ganancia.

El conjunto formado por el medio de ganancia, (el material activo no lineal con las nanoestructuras metálicas) y el resonador se monta sobre la plataforma motorizada de un microscopio confocal con resolución espacial de $0.2\mu\text{m}$. La emisión láser, así como la radiación correspondiente a los diferentes procesos no lineales de mezcla de ondas que se generan simultáneamente, puede ser detectada con medidores de radiación óptica convencionales.

Mencionar que los efectos de las nanoestructuras plasmónicas depositadas sobre la superficie polar del cristal $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ hasta la fecha siempre han sido con corte Z. De acuerdo con la estructura cristalina del LiNbO_3 y con el carácter dipolar eléctrico de las transiciones del ion Nd^{3+} en este cristal, con corte Z solo es posible acceder a las

5 líneas de emisión del ion Nd^{3+} con carácter σ (campo eléctrico de la luz emitida perpendicular al eje c del cristal).

En cambio, la presente realización combina sinérgicamente el corte Y del LiNbO_3 y la deposición de cadenas lineales de nanopartículas metálicas paralelas al eje cristalográfico c . Gracias a ello, se accede a las transiciones con carácter π del ion

10 Nd^{3+} (campo eléctrico de la luz emitida paralelo al eje c del cristal) a la vez que se dan las condiciones de simetría óptimas para la intensificación plasmónica de las transiciones con dicho carácter.

En particular, se accede a la transición ${}^4F_{3/2}(\text{R}_1) \rightarrow {}^4I_{11/2}(\text{Y}_2)$ permitida en configuración π . La sección eficaz de ganancia de dicha transición es 5 veces superior a las

15 correspondiente transiciones σ . De manera más específica, al disponer de cadenas metálicas alineadas paralelas al eje c , la excitación del modo longitudinal asociado a la cadena, que se caracteriza por una ancha respuesta espectral y un carácter fuertemente radiativo, solapa espectralmente con la transición fotoluminiscente de mayor ganancia del sistema favoreciendo la intensificación selectiva y eficiente de la

20 transición láser.

Se destaca, como resultado extraordinario, la generación de emisión estimulada en las inmediaciones de las cadenas de nanopartículas depositadas sobre la superficie Y con potencia umbral de bombeo para la oscilación 5 veces inferiores a los obtenidos previamente en corte Z a la vez que presenta una mejora sustancial de la operación

25 láser.

La reducción del umbral favorece los mecanismos no lineales de auto-conversión de frecuencias en la superficie de las paredes de dominios y posibilita la generación simultánea de radiación coherente a diferentes frecuencias mediante distintos procesos de mezcla de ondas (autodoblado y autosuma).

30 Para la obtención de la lámina de cristal ferroeléctrico ópticamente activo **10** de $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Nd}^{3+}$ que presenta estructura de dominios ferroeléctricos alternos ($\text{PPLN}:\text{MgO}:\text{Nd}^{3+}$) se realizó un crecimiento del cristal $\text{PPLN}:\text{MgO}:\text{Nd}^{3+}$ empleando la técnica de Czochralski modificada. Las dimensiones aproximadas de la lámina utilizada eran 5 x 5 x 0,8 mm siendo su superficie perpendicular al eje cristalográfico y

(corte Y). Sobre las superficies de las paredes dominios **14** se crecieron nanopartículas de plata mediante un proceso fotoquímico previamente descrito. Las nanopartículas se dispusieron formando cadenas **12** de varios milímetros de longitud (2-5 mm) orientadas paralelamente al eje óptico del cristal LiNbO_3 (eje c). Debido al arreglo periódico de las estructuras de dominios las cadenas **12** se distribuyen periódicamente sobre la superficie Y del cristal. El tamaño promedio de las nanopartículas de las cadenas fue de 50 nm y la separación entre nanopartículas fue inferior a 5 nm.

Se bombeó ópticamente utilizando un haz láser dirigido según el eje Y. Dicho haz se focalizó sobre la superficie de la muestra con un objetivo de microscopio. El conjunto formado por el medio de ganancia **10** y los espejos del resonador **22**, **24** se montó sobre la plataforma motorizada de un microscopio confocal con una resolución espacial de 0.2 μm (no mostrado en las figuras).

Los espectros de la emisión láser, así como los correspondientes a los diferentes procesos no lineales de mezcla de ondas generados simultáneamente, se recogieron con el mismo objetivo de microscopio (geometría “back-scattering”) para su análisis espectral y espacial. Se utilizó radiación de bombeo en régimen continuo de longitudes de onda comprendidas en el rango 813- 819 nm.

La **FIG. 3** muestra los espectros de absorción del ion Nd^{3+} en el cristal $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ en la región espectral correspondiente al bombeo utilizado. Las bandas de absorción mostradas están asociadas a la transición óptica $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ de los iones Nd^{3+} en las configuraciones π (polarización del haz de bombeo paralela al eje c) y σ (polarización perpendicular al eje c). Las variaciones espectrales entre ambas configuraciones se explican teniendo en cuenta las reglas de selección asociadas con el carácter dipolar eléctrico de las transiciones entre los niveles Stark y la simetría C_3 del entorno cristalino en que se localizan los iones Nd^{3+} .

La **FIG. 4A** muestra el espectro de emisión láser obtenido cuando se bombea el sistema en la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ en las proximidades de las cadenas de nanopartículas de Ag con potencias superiores al umbral de oscilación láser (~20 mW de potencia incidente). La oscilación láser se produce a la longitud de onda de 1085 nm y presenta una anchura espectral de 0.6 cm^{-1} , en el límite de resolución del sistema experimental.

En la **FIG. 4B** se representan los espectros de emisión espontánea del ion Nd^{3+} para las configuración σ/π en las que el campo eléctrico de la luz emitida es

perpendicular/paralelo al eje cristalográfico c (eje z) del LiNbO_3 . Como se observa, la oscilación láser coincide con la línea de emisión de mayor ganancia que corresponde a la transición de campo cristalino ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{11/2}(Y_2)$ del ion Nd^{3+} en configuración π . De acuerdo con esto, la emisión láser oscila paralelamente al eje c y, por tanto, paralelamente a los alineamientos de las nanopartículas metálicas de Ag. Esta configuración permite la participación de los modos plasmónicos longitudinales asociados a las cadenas **12** de nanopartículas de Ag que muestran, al contrario que los modos transversales, un carácter fundamentalmente radiativo.

En la **FIG. 4C** se muestra la distribución espacial de la intensidad láser obtenida integrando la señal de emisión estimulada sobre la superficie del cristal. Como se observa, la emisión láser está altamente localizada en las cercanías de las nanoestructuras metálicas, confirmando su carácter nanoscópico y la reducción de umbral que presentan las regiones próximas a las cadenas de nanopartículas de Ag con respecto al resto de zonas del cristal PPLN:MgO:Nd^{3+} desprovisto de las cadenas de Ag.

En la **FIG. 5** se muestran las curvas de ganancia láser obtenidas en la vecindad de las nanopartículas metálicas de Ag para dos polarizaciones diferentes del haz de bombeo. La polarización paralela se muestra con círculos. La polarización perpendicular se muestra con cuadrados. Adicionalmente, se muestra con triángulos la curva de ganancia láser para la configuración en volumen obtenida para el mismo cristal desprovisto de nanoestructuras metálicas. También aparecen los valores de potencia umbral obtenidos cuando el nanoláser opera en corte Z para ilustrar la reducción de umbral obtenida con la presente propuesta.

Con el objeto de poder realizar una adecuada comparación, para estos experimentos se seleccionó una longitud de onda de bombeo ($\lambda_p = 811 \text{ nm}$) para la que la absorción correspondiente a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ del Nd^{3+} presenta valores idénticos en las polarizaciones paralela y perpendicular al eje c (ver FIG. 3). En ambos casos, independientemente de la polarización del bombeo, la radiación láser emitida por el sistema presenta siempre polarización paralela al eje c del LiNbO_3 y a las cadenas de nanopartículas metálicas.

En primer lugar, destaca que los valores de las potencias umbrales de bombeo necesarios para obtener oscilación láser son, en ambos casos, alrededor de 5 veces inferiores a los obtenidos para el nanoláser de Nd^{3+} que utilizaba un cristal de LiNbO_3 en corte Z y en el que la oscilación láser generada era perpendicular al eje óptico c (configuración σ). Esta mejora sustancial de umbral es debida a la mayor sección

eficaz de emisión estimulada que presenta la transición láser ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{11/2}(Y_2)$ en configuración π respecto a la configuración σ (ver FIG. 4B).

Por otra parte, tal y como se observa en la **FIG. 5**, dependiendo del estado de polarización de la radiación de bombeo se obtienen diferentes valores de la potencia umbral para oscilación láser. El umbral más alto se obtiene cuando la polarización del haz de bombeo es perpendicular a las cadenas de nanopartículas de Ag, mientras que para la polarización paralela el umbral de bombeo se reduce en aproximadamente un factor 2. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta la respuesta plasmónica de las cadenas de nanopartículas de Ag, cuyos modos radiativos y cuya distribución de campo cercano son altamente dependientes de la polarización.

La eficiencia de la emisión láser, obtenida a través de las pendientes de las curvas láser, es muy similar para ambas configuraciones debido a que, en ambos casos, los fotones láser se generan en el mismo modo plasmónico, el primero en superar las pérdidas y por tanto capaz de generar ganancia.

Por último, la **FIG. 5** también muestra la curva de ganancia láser para la configuración volumétrica, obtenida para el cristal de PPLN:MgO:Nd³⁺ desprovisto de estructuras plasmónicas. Como se puede apreciar, en este caso la ganancia láser es netamente inferior (factor 7) al caso en que la emisión láser está confinada en las vecindades de las estructuras plasmónicas.

Además de la emisión láser a frecuencia ω_L es posible obtener simultáneamente procesos de mezcla de ondas gracias a la presencia de las paredes de dominios (sobre las que se encuentran depositadas las cadenas de nanopartículas) que actúan como centros de generación de procesos cuadráticos no lineales. En particular, se observa el proceso de auto-doblado (SFD) de la emisión láser por el que se genera radiación de frecuencia $\omega_{SFD} = 2\omega_L$ y el proceso de auto-suma (SFS) a frecuencia $\omega_{SFS} = \omega_L + \omega_p$ en el que se mezcla la radiación de bombeo (frecuencia ω_p) con la radiación láser. Asimismo, y dado que la radiación láser involucrada en los procesos de mezcla de frecuencias se encuentra confinada espacialmente en las proximidades de las cadenas de nanopartículas metálicas, la radiación obtenida por la mezcla de ondas se genera igualmente en la nanoescala, en las superficies de las paredes de dominios, siendo intensificada por las cadenas de nanopartículas metálicas depositadas sobre ellas.

La **FIG. 6A** muestra un esquema del funcionamiento del sistema como nanoláser auto-conversor de frecuencia en el que los procesos de generación de luz a frecuencias

ω_L , ω_{SFS} y ω_{SFD} se obtienen de manera simultánea. La distribución en frecuencias de las radiaciones generadas se muestra en la **FIG. 6B**. En las condiciones particulares del ejemplo de funcionamiento que se presenta, la radiación generada mediante los procesos de auto-conversión en frecuencia SFD y SFS se obtienen en la región
5 espectral del verde y del azul, respectivamente.

En la **FIG. 7A** se presenta con más detalle el espectro de la señal de autodoblado que tiene lugar a la longitud de onda de 542,5 nm, como corresponde a la generación de segundo armónico de la emisión láser a 1085 nm. El recuadro interior muestra la distribución espacial de la radiación generada por SFD que se produce en las paredes
10 de los dominios ferroeléctricos en la vecindad de una cadena de nanopartículas **12** de Ag.

La **FIG. 7B** muestra la intensidad de la radiación obtenida por medio del proceso SFD en función de la potencia incidente para dos polarizaciones del haz de bombeo, paralela (círculos) o perpendicular (cuadrados) a las cadenas de nanopartículas **12**. En
15 ambos casos la intensidad generada varía con la potencia de bombeo de acuerdo con el carácter cuadrático correspondiente al proceso no lineal de doblado en frecuencia. La diferencia de umbrales para detección de la radiación SFD está relacionada con las diferentes potencias umbrales para oscilación láser obtenidas para cada polarización del haz de bombeo.

Por otra parte, la polarización de la radiación emitida por auto-doblado de la radiación láser es paralela a las cadenas de nanopartículas metálicas, independientemente de la polarización del haz de bombeo. Esta polarización es consistente con el estado de polarización de la radiación láser.
20

Sintonización:

25 El proceso de autosuma de frecuencia (SFS) presenta un interés añadido ya que suministra radiación en la región espectral del azul con posibilidad de sintonización a partir de la suma coherente entre fotones de bombeo y fotones láser.

Adicionalmente, dado que la acción láser basada en Nd^{3+} puede obtenerse mediante el bombeo óptico a distintas longitudes de onda, la radiación generada mediante dicho
30 proceso es sintonizable. En principio, la selección de la longitud de onda de bombeo puede llevarse a cabo de manera efectiva barriendo la anchura espectral de diferentes bandas de absorción del Nd^{3+} , que tienen lugar desde el visible hasta el infrarrojo cercano y que solapan con las resonancias plasmónicas asociadas a las estructuras metálicas.

Por ejemplo, cuando la oscilación láser se produce a la longitud de onda de 1085 nm (transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ del ion Nd^{3+} en LiNbO_3), el bombeo óptico en las transiciones ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, y ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$, centradas en torno a 750 y 810 nm permitiría disponer de radiación visible sintonizable alrededor de 440 y 465 nm, respectivamente.

5 Es más, dado que el ion Nd^{3+} presenta adicionalmente acción láser a 1,3 μm , a partir de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, la generación de radiación coherente mediante procesos de suma de frecuencias proporcionaría radiación sintonizable en las regiones azul y verde del espectro electromagnético que nunca ha sido generada en la nanoescala.

10 En la **FIG. 8** se presenta un ejemplo de sintonización de la radiación SFS obtenida utilizando para el bombeo la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ (mostrada en la FIG. 3). Debido a la anchura espectral de la correspondiente banda de absorción en configuración π , la acción láser se obtiene para longitudes de onda de bombeo comprendidas en el rango 813-819 nm.

15 En consecuencia, es posible obtener radiación sintonizable a diferentes longitudes de onda en la región azul del espectro electromagnético (en el rango 464-467 nm) mediante la mezcla del bombeo y la radiación láser. Como ya se ha comentado, esta radiación se genera en la nanoescala como consecuencia de la presencia conjunta de las paredes de dominio y del confinamiento de la radiación láser en las inmediaciones de las estructuras plasmónicas. Al igual que sucede para el caso de la radiación
20 obtenida por autodoblado, la intensidad de la radiación obtenida por SFS varía de forma no lineal con la potencia de bombeo y su polarización es paralela a las cadenas de nanopartículas de Ag.

REIVINDICACIONES

1. Sistema nanoláser de estado sólido multilínea que comprende:

5 - un medio de ganancia óptico no lineal configurado para generar radiación láser con frecuencia láser, ω_L , que comprende:

- un cristal ferroeléctrico ópticamente activo (10) que comprende:

- una pluralidad de paredes de dominios ferroeléctricos (14), y

- una pluralidad de cadenas (12) de nanopartículas metálicas dispuestas sobre la superficie de las paredes de dominios;

10 - un resonador óptico (20) configurado para acoplarse al medio de ganancia óptico no lineal y confinar la radiación generada;

- un dispositivo láser de bombeo (40) configurado para emitir una luz láser de bombeo con una frecuencia de bombeo, ω_p ;

15 - un objetivo de microscopio (50) acoplado al dispositivo láser de bombeo (40) para focalizar la luz láser de bombeo sobre las nanopartículas metálicas y para generar, radiación coherente multilínea con tres frecuencias, una frecuencia láser ω_L , una frecuencia de auto-doblado, $\omega_{SFD}=2\omega_L$, y una frecuencia de autosuma, $\omega_{SFS}= \omega_L + \omega_p$, estando dicha radiación multilínea confinada en las inmediaciones de las nanopartículas metálicas.

20

2. Sistema nanoláser de estado sólido según la reivindicación 1, donde el resonador óptico (20) comprende unos espejos enfrentados (22,24), con al menos uno de los espejos (22) configurado para permitir parcialmente el paso de la luz láser.

25 3. Sistema nanoláser de estado sólido según la reivindicación 1 o 2, donde el dispositivo láser de bombeo (40) está configurado para emitir una luz de bombeo con una frecuencia de bombeo, ω_p , sintonizable.

30 4. Sistema nanoláser de estado sólido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el dispositivo láser de bombeo (40) está configurado para emitir luz

láser de bombeo polarizada respecto de la dirección de las cadenas (12) de nanopartículas.

5 **5.** Sistema nanoláser de estado sólido según la reivindicación 4, donde la polarización de la luz láser de bombeo es paralela a las cadenas de nanopartículas (12).

10 **6.** Sistema nanoláser de estado sólido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el cristal ferroeléctrico ópticamente activo (10) se elige entre uno de los siguientes: LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{NbO}_3)_2$, RbTiOPO_4 , $\text{Ba}_2\text{NaNbO}_{15}$; y donde el ion ópticamente activo se elige entre uno de los siguientes: Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} .

7. Sistema nanoláser de estado sólido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las cadenas (12) de nanopartículas metálicas son de Ag.

15 **8.** Sistema nanoláser de estado sólido según las reivindicaciones 6 y 7, donde el medio de ganancia óptico no lineal cuando comprende LiNbO_3 como cristal ferroeléctrico ópticamente activo contiene además MgO.

20 **9.** Sistema nanoláser de estado sólido según la reivindicación 8, donde el medio de ganancia óptico no lineal es $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Nd}^{3+}$ PPLN con corte Y.

10. Sistema nanoláser de estado sólido según la reivindicación 9, el medio de ganancia óptico no lineal se obtiene a través de la técnica de crecimiento de cristales Czochralski modificada.

25

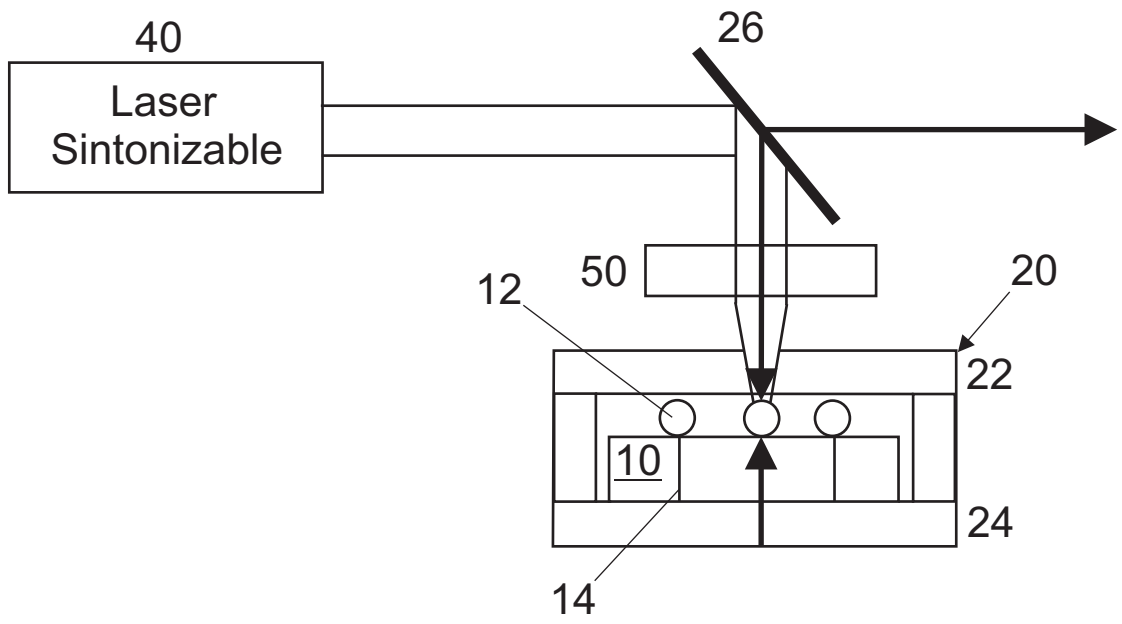


Fig. 1

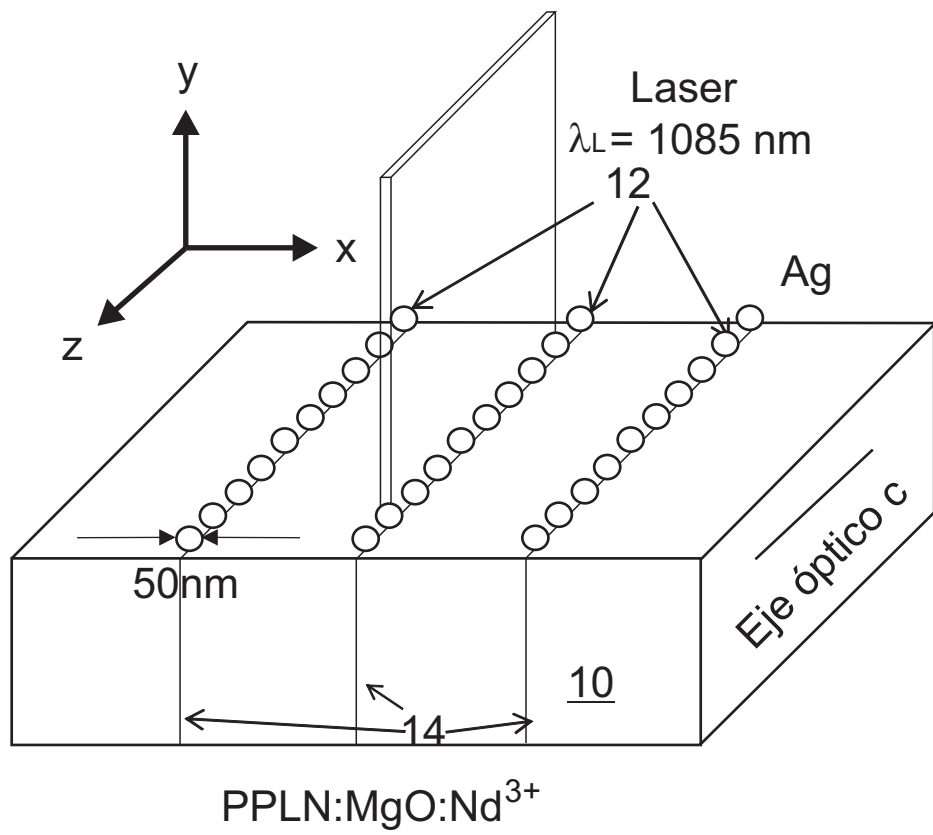


Fig. 2A

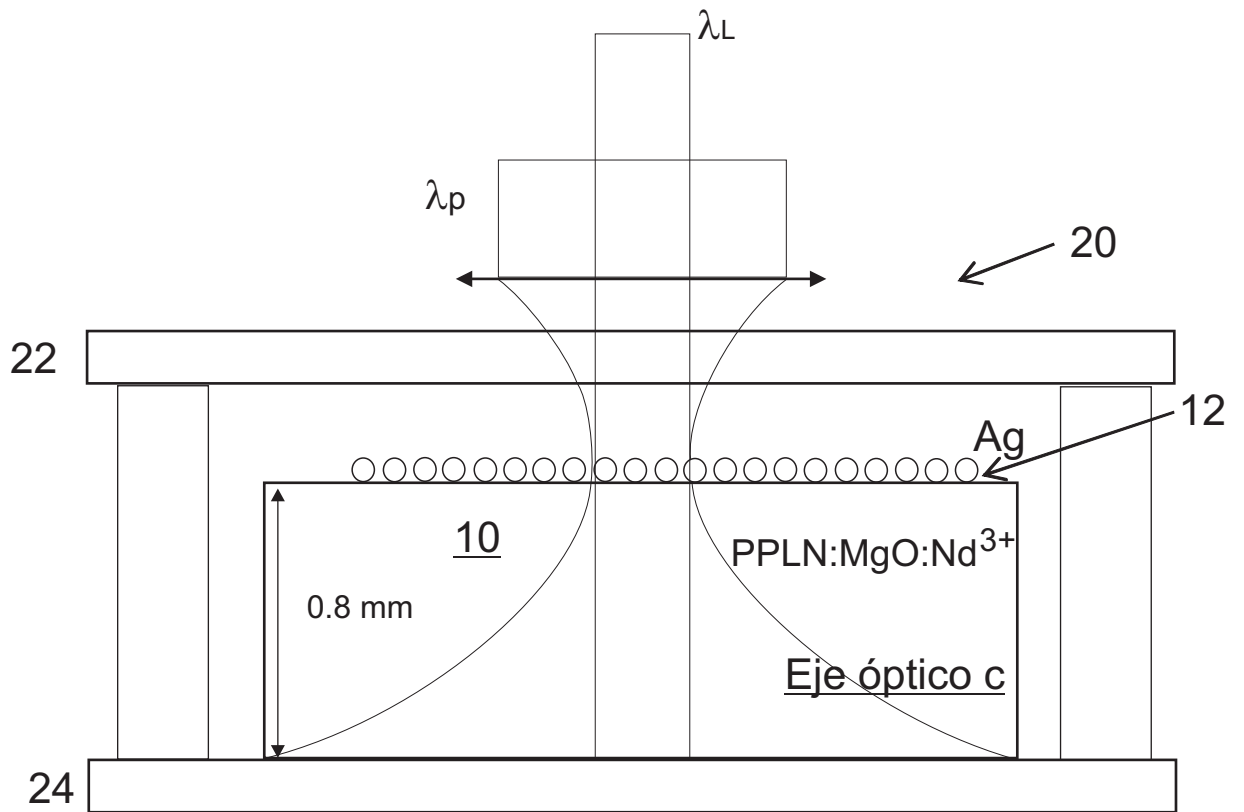


Fig. 2B

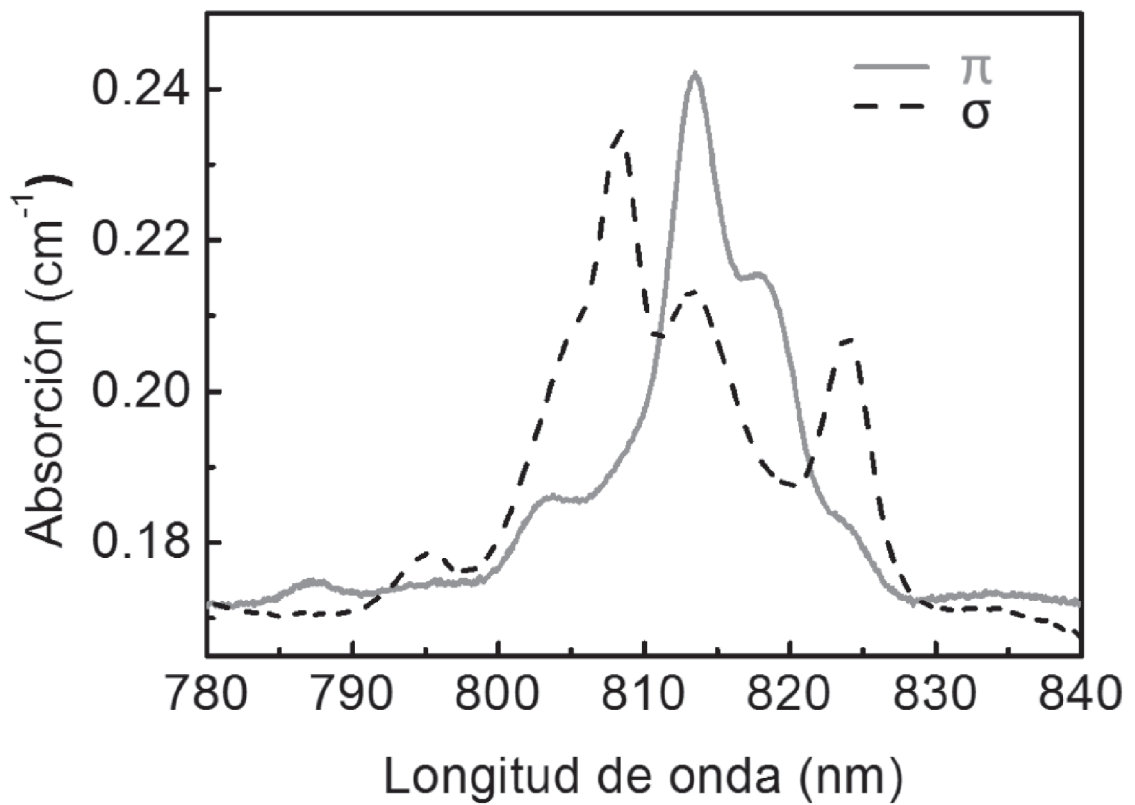


Fig. 3

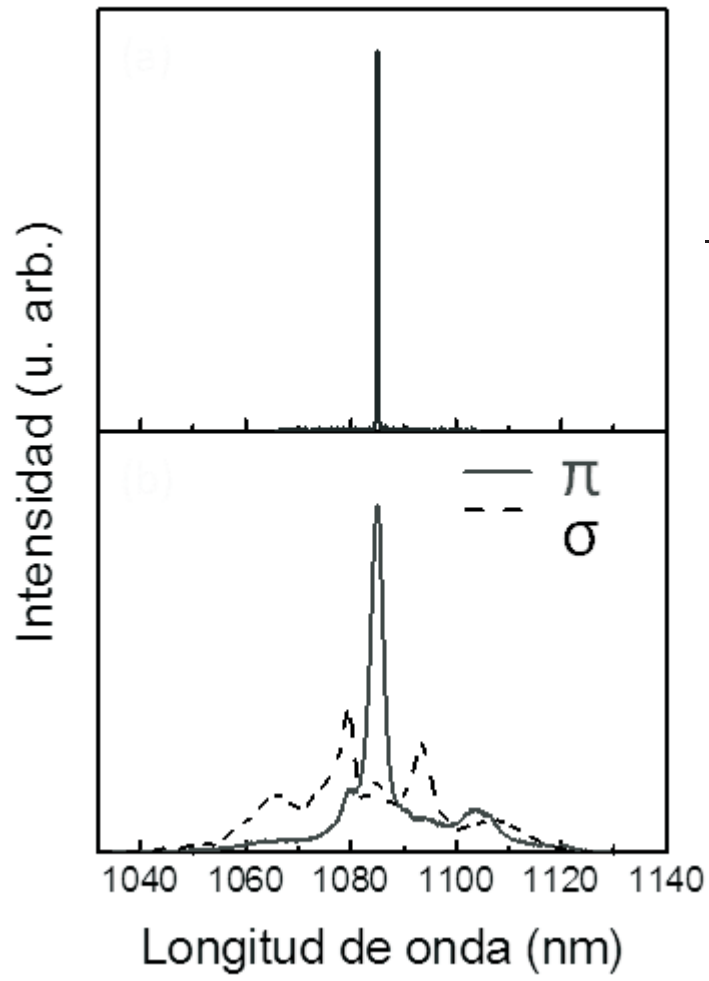


Fig. 4A

Fig. 4B

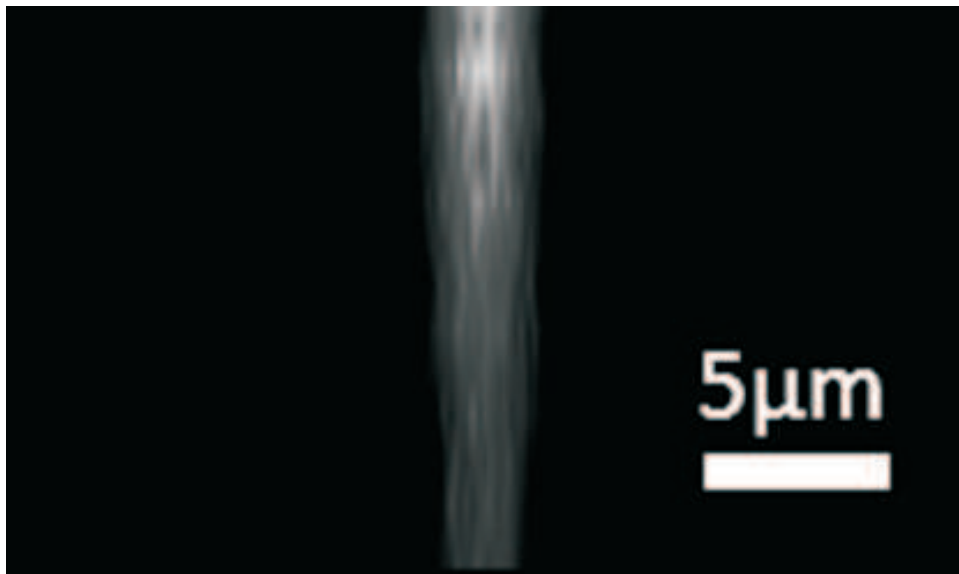


Fig. 4C

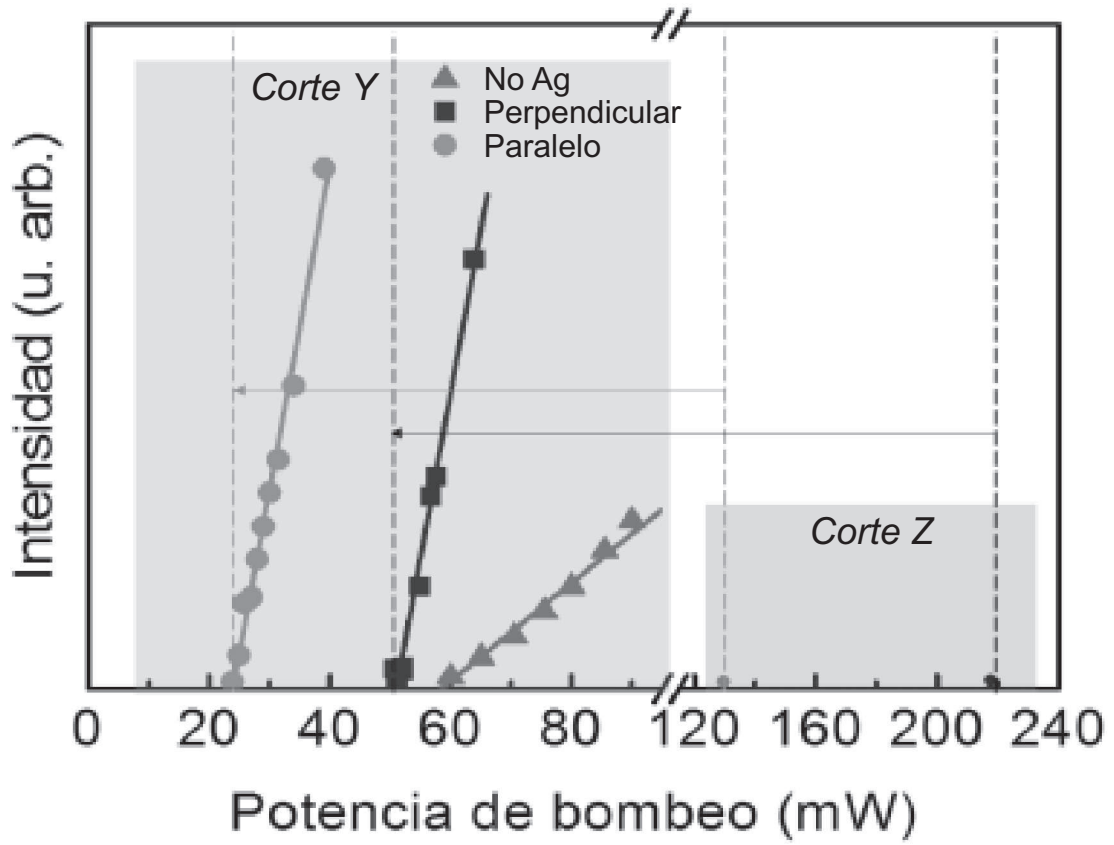


Fig. 5

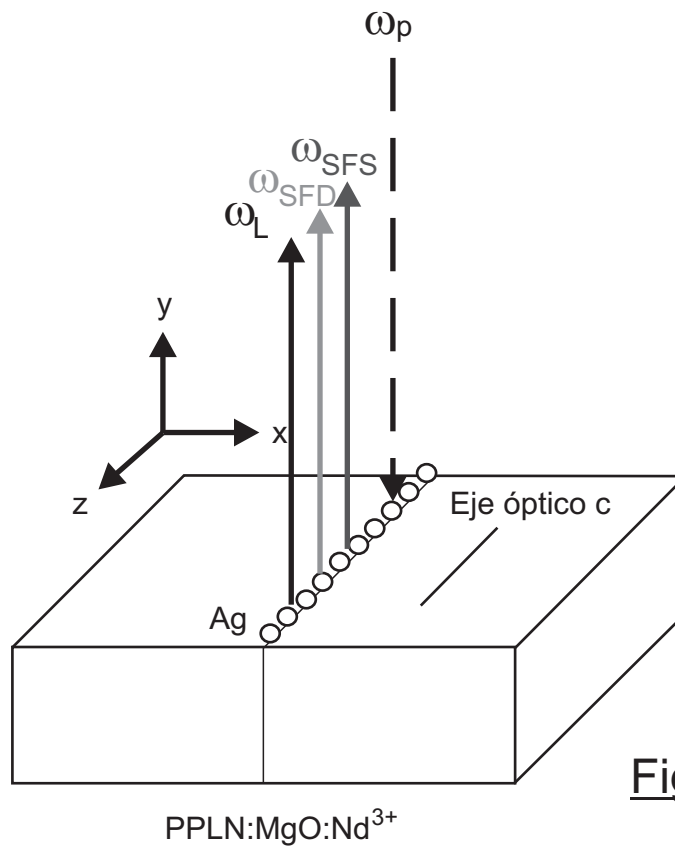


Fig. 6A

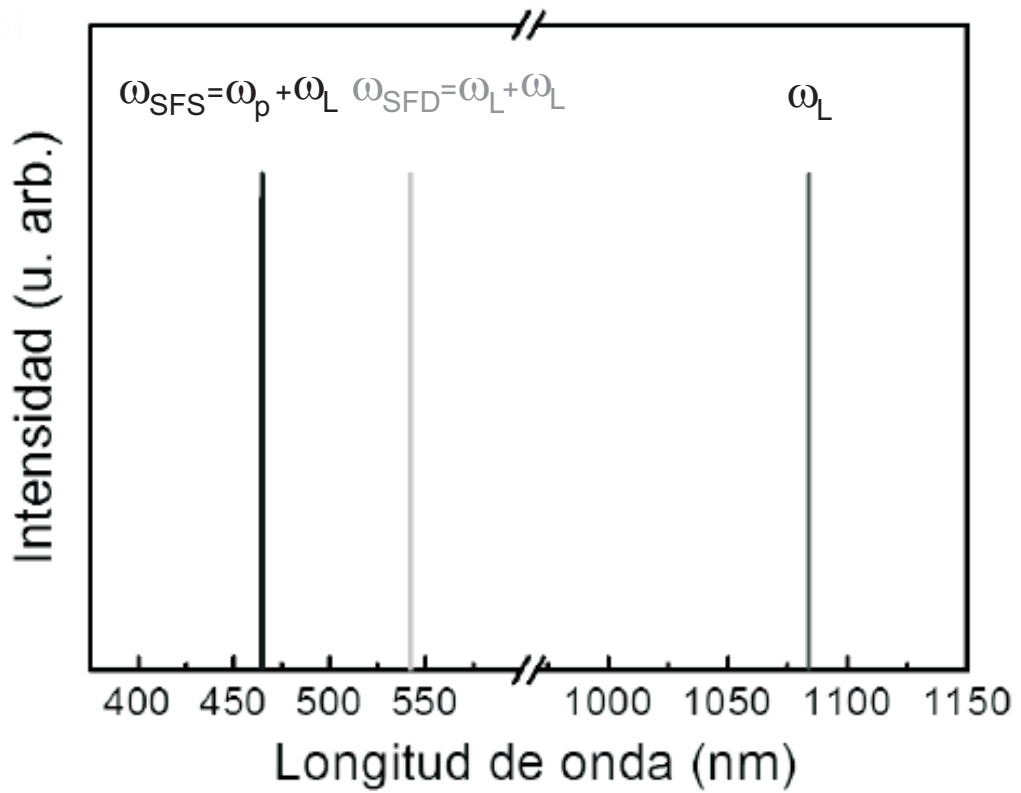


Fig. 6B

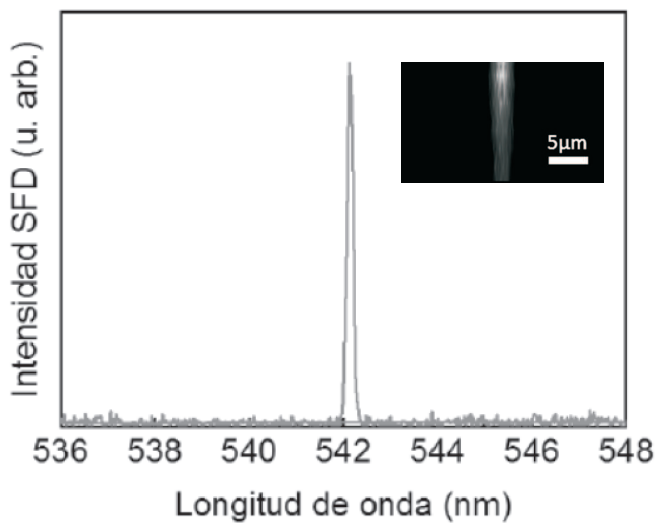


Fig. 7A

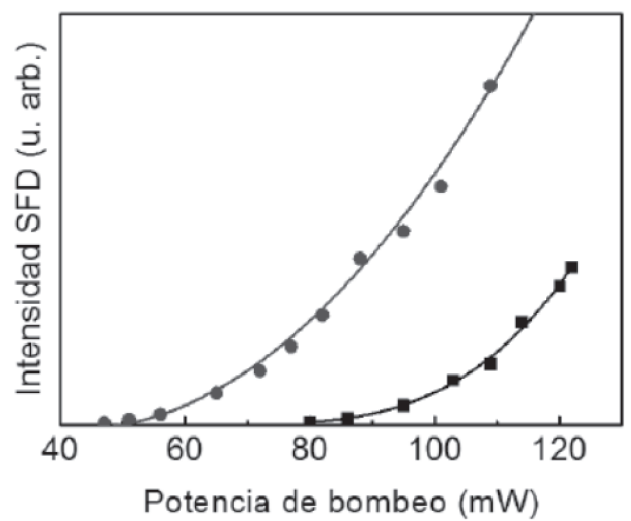


Fig. 7B

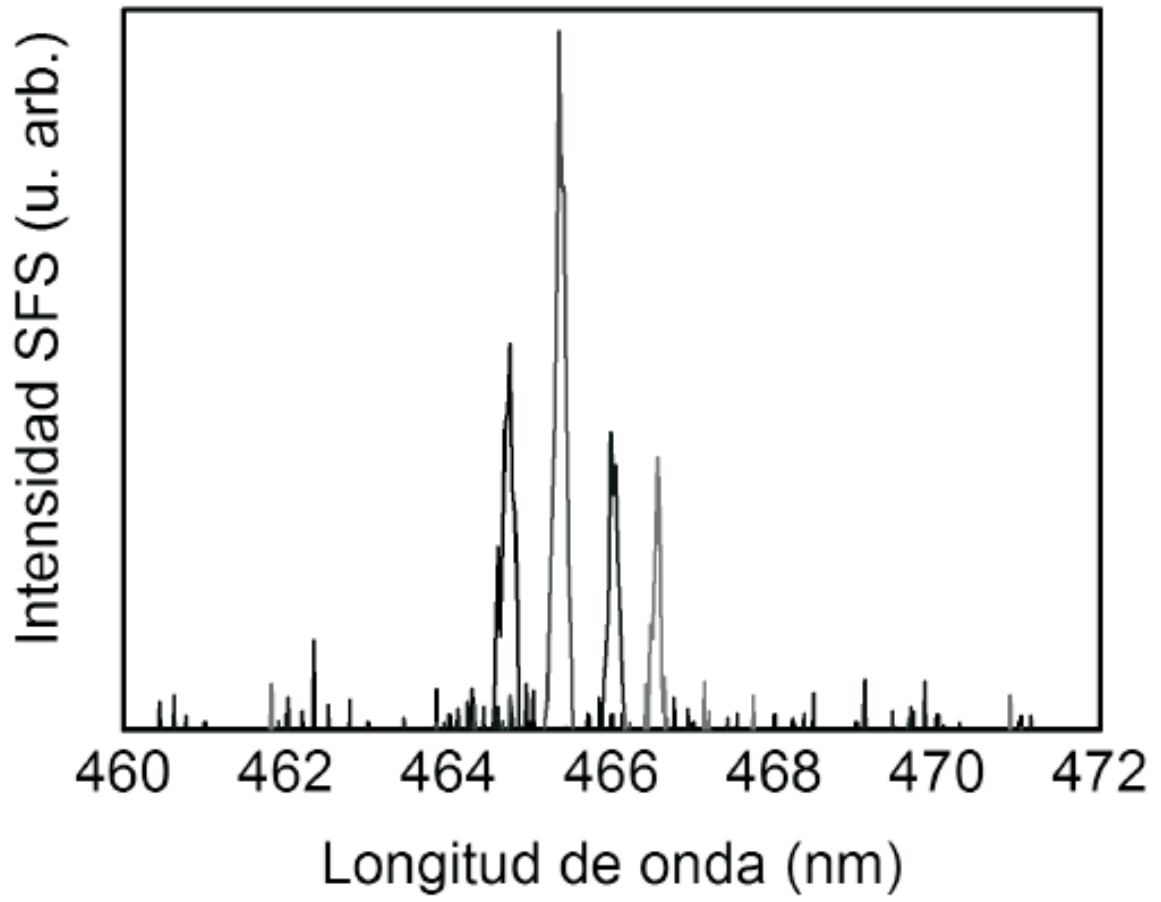


Fig. 8



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201631391
②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.10.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **H01S5/06** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Seidel Jan et al. SHEDDING LIGHT ON NANOSCALE FERROELECTRICS. Current Applied Physics, 20140616 North-Holland, Amsterdam, NL. Jung Ranju, 16/06/2014, Vol. 14, Nº 8, Páginas 1083 - 1091, XP029014448 ISSN 1567-1739, <DOI:10.1016/j.cap.2014.06.003>	1-10
A	Wen Lan Gao et al.. SELF-FREQUENCY CONVERSION LASER IN ND-DOPED CALCIUM BARIUM NIOBATE FERROELECTRIC CRYSTAL. IEEE Photonics Technology Letters 20130801 IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, 01/08/2013, Vol. 25, Nº 15, Páginas 1405 - 1407, XP011519545 <DOI: 10.1109/LPT.2013.2265273>	1-10
A	Ródenas A et al.. WIDE INFRARED AND VISIBLE TUNABILITY FROM A ND3:BA2NANBO15 SELF-FREQUENCY-CONVERTER DISORDERED LASER CRYSTAL. Journal of Applied Physics, 20060125 American Institute of Physics, US. 25/01/2006, Vol. 99, Nº 2, Páginas 26105 - 026105-3, XP012083683 ISSN 0021-8979	1-10

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
12.02.2018

Examinador
J. Botella Maldonado

Página
1/4

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

H01S

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

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.02.2018

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Seidel Jan et al. SHEDDING LIGHT ON NANOSCALE FERROELECTRICS. Current Applied Physics, 20140616 North-Holland, Amsterdam, NL. Jung Ranju, Vol. 14, Nº 8, Páginas 1083 - 1091, XP029014448 ISSN 1567-1739, <DOI: 10.1016/j.cap.2014.06.003>	16.06.2014
D02	Wen Lan Gao et al.. SELF-FREQUENCY CONVERSION LASER IN ND-DOPED CALCIUM BARIUM NIOBATE FERROELECTRIC CRYSTAL. IEEE Photonics Technology Letters 20130801 IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, Vol. 25, Nº 15, Páginas 1405 - 1407, XP011519545 <DOI: 10.1109/LPT.2013.2265273>	01.08.2013
D03	Ródenas A et al.. WIDE INFRARED AND VISIBLE TUNABILITY FROM A ND3 :BA2NANBO15 SELF-FREQUENCY-CONVERTER DISORDERED LASER CRYSTAL. Journal of Applied Physics, 20060125 American Institute of Physics, US. Vol. 99, Nº 2, Páginas 26105 - 026105-3, XP012083683 ISSN 0021-8979	25.01.2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D01 presenta una panorámica en la investigación y desarrollo que se lleva a cabo en el campo de las interacciones entre luz y materiales ferroeléctricos a escala nanométrica en un rango de frecuencias desde los rayos X a los THz. Comentando las complejas respuestas ópticas no lineales y la utilización de un acoplo electromecánico que al cambiar la pauta de los dominios influya sobre las propiedades ópticas consiguiéndose dispositivos fotónicos sintonizables.

El documento D02 presenta un sistema laser basado en cristal ferroeléctrico Nd: CBN-28. Utiliza como fuente de bombeo un diodo laser cuya luz se enfoca hacia el medio de ganancia constituido por el cristal ferroeléctrico confinado entre dos espejos enfrentados siendo el de salida un acoplador plano-plano. Se obtienen simultáneamente la frecuencia de auto-doblado y la frecuencia de auto suma.

El documento D03 presenta un sistema laser de sintonía continua en el infrarrojo y el rango visible a partir de un cristal Nd³⁺: Ba₂NaNb₅O₁₅ situado en una cavidad constituida entre dos espejos en la que se sitúa además un filtro birrefringente en ángulo de Brewster para seleccionar la longitud de onda. La radiación de un láser de bombeo es colimada y enfocada hacia el eje polar común de la cavidad y el cristal.

Consideramos que ninguno de estos documentos anticipa la invención tal como se reivindica en las reivindicaciones de la 1ª a la 10ª, ni hay en ellos sugerencias que dirijan al experto en la materia hacia el objeto reivindicado en las citadas reivindicaciones.

Por lo tanto las reivindicaciones de la 1ª a la 10ª poseen novedad y actividad inventiva (Artículos 6 y 8 LP).