

- (11) Patento numeris: **6558** (51) Int. Cl. (2018.01): **B05D 3/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2018 507**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2018-03-02**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2018-09-10**
- (45) Patento paskelbimo data: **2018-10-10**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Evaldas STANKEVIČIUS, LT
- (73) Patento savininkas:
**Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras,
Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT**
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
**Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-
04328 Vilnius, LT**

- (54) Pavadinimas:
Nanodalelių generavimo ir paskirstymo ant skaidrių paviršių būdas
- (57) Referatas:

Išradimas yra susijęs su magneto-optinių savybių turinčių nanodalelių generavimu ant įvairių skaidrių paviršių ir jų tolygiu išdėstymu ant skaidraus padėklo paviršiaus, panaudojant lazerinę spinduliuotę. Siekiant supaprastinti būdo realizavimo įrangą ir praplėsti panaudojimo sritį ant skaidrios medžiagos padėklo suformuoja ploną bimetalinį sluoksnį, turintį magneto-optinių savybių, į kurį nukreipia ir fokusuoja lazerio spinduliuotę, kuri sluoksnį išlydo. Išlydytos zonos konfigūraciją pasirenka valdomai paslenkant padėklą lazerio spinduliuotės atžvilgiu. Lazerine spinduliuote paveiktose ir išlydytose bimetalinio sluoksnio zonose vykstantys hidrodinaminiai reiškiniai sukelia išlydyto bimetalinio sluoksnio skystos medžiagos saviorganizaciją į lašelius ant skaidrios medžiagos padėklo, kurie, nustojus veikti lazerinei spinduliuotei, atšąla ir tampa nanodalelėmis, turinčiomis magneto-optines savybes.

Technikos sritis

Išradimas yra susijęs su nanodalelių generavimu ant įvairių skaidrių paviršių ir jų tolygiu išdėstymu ant skaidraus padėklo paviršiaus, panaudojant lazerinę spinduliuotę. Konkrečiau išradimas siejasi su magneto-optinių savybių turinčių nanodalelių generavimu ir tolygiu išdėstymu pvz.: ant indžio alavo oksido (ITO) stiklo ir gali būti panaudotas magneto-plazmoninių liniuočių, elektrocheminių ar magneto-plazmoninių jutiklių kūrime.

Technikos lygis

Tarptautinėje paraiškoje Nr. WO2003073444 A1, publikuotoje 2003 m. rugsėjo 4 d., aprašytas Fe/Au nanodalelių generavimas panaudojant elektros išlydį. Sugeneruotos nanodalelės yra supermagnetinės, turinčios didelį magnetinį jautrumą kambario temperatūroje ir gali būti lengvai funkcionizuojamos įvairiems taikymams, pritvirtinant prie jų paviršiaus organines molekules. Šiuo atveju aukso-geležies taikiny s yra garinamas elektros srovės išlydžiu. Išlydito taikinio garai atšaldomi konvekcinio argono, helio arba azoto dujų srautu ir gaunamos kietos metalinės nanodalelės, turinčios geležies ir aukso. Aukso ir geležies santykis suformuotose nanodalelėse yra atsitiktinis. Atšaldytos Fe/Au nanodalelės yra patalpinamos vandeniniame arba organiniame tirpale, turinčiame molekulių, galinčių prisitvirtinti prie nanodalelių paviršiaus ir apsaugoti jas nuo agregacijos bei funkcionizuoti jas.

US patento paraiškoje Nr. US20130183492 A1, publikuotoje 2013 m. liepos 18 d., aprašytas metalinių nanodalelių formavimas naudojant induktyviai susietą plazmą ir jų tolygų bei atkartinamą paskirstymą ant padėklo. Šiuo atveju plonas metalo sluoksnis apdorojamas induktyviai susieta plazma ir gaunamas tolygus nanodalelių pasiskirstymas ant padėklo. Atstumas tarp nanodalelių ir jų dydis yra kontroliuojamas keičiant induktyviai susietos plazmos galią arba proceso apdorojimo laiką. Tokiu būdu suformuotų nanodalelių dydis yra nuo 10 nm iki 100 nm.

US patente Nr. US8802234 B2, publikuotame 2014 m. rugpjūčio 12 d., aprašytas kompozicinių nanodalelių generavimas panaudojant lazerinę abliaciją. Šiuo atveju kompozicinės nanodalelės yra generuojamos abliuojant kompozicinį taikinį specialios formos skysčio talpykloje ir tuo pačiu judinant ją slenkamojo judėjimo staliuko pagalba. Judinant talpyklą yra sukuriamas skysčio judėjimas, kuris panaudojamas sugeneruotų nanodalelių surinkimui iš talpyklos, o taip pat ir jų

atšaldymui. Tokiu būdu gali būti generuojamos magneto-optinės savybės turinčios nanodalelės, kurios yra ypač patrauklios biomedicininiais taikymams.

US patente Nr. US8865574 B2, publikuotame 2014 m. spalio 21 d., aprašytas esančių skystyje nanodalelių nusodinimo būdas ant substratų sukuriant elektrinį lauką nanodalelių suspensijoje ir tuo pačiu metu kaitinant jas. Šis metodas yra pagrįstas elektroforezės reiškiniu. Šiuo atveju nanodalelėms yra suteikiamas paviršinis krūvis, todėl veikiant elektriniam laukui jos gali migruoti link įkrauto substrato, kuris veikia kaip elektrodas. Nanodalelės gali būti įvairaus tipo (tiek polimerinės, tiek metalinės, tiek keramikinės), bet turi galėti įgyti paviršinį krūvį.

US patentinėje paraiškoje Nr. US20020018861 A1, publikuotoje 2002 vasario 14 d., aprašytas nanodalelių nusodinimas ant padėklo ir jų pavertimas plona metalo arba metalo oksido plėvele. Šiuo atveju nanodalelės yra patalpinamos pirmtako tirpale, kuris yra nusodinamas ant padėklo, nusodintos nanodalelės paverčiamos plona metalo arba metalo oksido plėvele naudojant fotochemines reakcijas arba veikiant jonų arba elektronų pluoštais. Ko pasekoje yra gaunama plona metalo arba metalo oksido plėvele su įterptomis nanodalelėmis. Naudojant kaukes arba kryptingus jonų ar elektronų pluoštus galima formuoti įvairius raštus metalo ar metalo oksido plėvelėje. Be to, keičiant atmosferos sudėtį, kurioje yra formuojami plėvelių raštai, galima keisti susidarančio metalo arba metalo oksido savybes. Tokios plėvelės gali būti naudojamos įvairiose srityse, tokiose kaip kuriant difuzijos barjerus, kondensatorius, dielektrinių arba magnetinių medžiagų elektrodus.

US patente Nr. US8020508 B2, publikuotame 2011 m. rugsėjo 20 d., aprašytas nanodalelių nusodinimo ant padėklo būdas, panaudojant šiam tikslui specialiai sukurtą prietaisą. Prietaisą sudaro vakuuminė kamera, bandinio šildymo mechanizmas, nanodalelių piltuvas ir maišytuvas bei siaura diafragma. Naudojant šį prietaisą galima kontroliuoti nusodinamų nanodalelių dydį keičiant slėgių skirtumą kameroje ir išorėje. Šiuo atveju galima nusodinti įvairaus tipo ir formos nanodaleles nenaudojant jokių lydymosi, kietinimo ar sublimacijos procesų, taip pat yra nenaudojami jokie elektriniai ar magnetiniai šaltiniai.

US patentinėje paraiškoje Nr. US20080006524 A1, publikuotoje 2008 m. sausio 10 d., aprašytas kontroliuojamo dydžio nanodalelių generavimas ir nusodinimas ant padėklo vakuuminėje kameroje, panaudojant lazerinę abliaciją. Nanodalelių dydžio kontrolė atliekama matuojant išabliuotos medžiagos jonų srautą.

Šiuo atveju taikiny s ir padėklas ant kurio nusodinamos nanodalelės yra patalpinami vakuuminėje kameroje. Taikiny s abliuojamas parinkus tam tikrą lazerinės spinduliuotės energijos tankį. Tam tikrame lazerinės spinduliuotės energijos tankio intervale, jonų srautas yra pastovus. Dirbant šiame intervale galima generuoti kontroliuojamo dydžio nanodaleles. Sugeneruotos kontroliuojamo dydžio nanodalelės nusodinamos ant padėklo.

Žinomi aukščiau aprašyti nanodalelių generavimo būdai panaudojant elektros išlydį ir lazerinę abiaciją. Šiuo atveju nanodalelės yra generuojamos skystyje arba dujose, o ne tiesiai ant padėklo. Nanodalelių esančių skystyje arba dujose tolygus nusodinimas ant padėklo yra sudėtingas procesas ir reikalauja sudėtingų ir specialiai tam sukurtų prietaisų (US8020508 B2) arba papildomo nanodalelių apdorojimo. Kitais paprastais nanodalelių nusodinimo metodais (pvz.: sukimo-liejimo) gaunamas netolygus nanodalelių pasiskirstymas ant padėklo. Naudojant induktyviai susietą plazmą galima generuoti ir tolygiai paskirstyti nanodaleles ant padėklo (Nr. US20130183492 A1), bet šiuo atveju selektyvus nanodalelių generavimas yra negalimas, nes nanodalelės yra formuojamas ant viso padėklo paviršiaus.

Sprendžiama techninė problema

Išradimu siekiama supaprastinti nanodalelių generavimo būdą bei praplėsti jo panaudojimo sritį, sudarant galimybę nanodaleles tolygiai išdėstyti ant skaidrių lygių bei kreivų paviršių pasirinktinai tiek selektyviai tiek ant viso paviršiaus, bei generuoti tiek vienos rūšies daleles tiek pritaikyti magneto-optinių savybių turinčioms nanodalelėms generuoti.

Išradimo esmės atskleidimas

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad nanodalelių generavimo ir paskirstymo ant skaidrių paviršių būde, kur nanodalelių generavimui naudojama lazerinė spinduliuotė, ant skaidrios medžiagos padėklo suformuoja ploną bimetalinį sluoksnį, turintį magneto-optinių savybių, lazerinę spinduliuotę nukreipia į skaidrios medžiagos padėklą ir jį fokusuoja suformuotame bimetaliniame sluoksnyje, lazerinės spinduliuotės energiją ir jos tankį parenka tokius, kad lazerine spinduliuote paveiktos bimetalinio sluoksnio zonos išsilydo ant skaidrios medžiagos padėklo ir tampa skystos būsenos, skaidrų padėklą su suformuotu bimetaliniu sluoksniu ir fokusuojamą lazerio spinduliuotę valdomai perslenka vienas kito atžvilgiu,

suformuojant norimo pavidalo išlydytas bimetalinio sluoksnio zonas, išdėstytas ant skaidrios medžiagos padėklo, lazerine spinduliuote paveiktose ir išlydytose bimetalinio sluoksnio zonose vykstantys hidrodinaminiai reiškiniai sukelia išlydyto bimetalinio sluoksnio skystos medžiagos saviorganizaciją į lašelius ant skaidrios medžiagos padėklo, kurie nustojus lazerio spinduliuotei veikti, atšąla ir tampa nanodalelėmis, turinčiomis magneto-optines savybes.

Suformuotas plonas bimetalinis sluoksnis yra iš Fe ir Au arba iš Au ir Fe.

Suformuotas plonas bimetalinis sluoksnis turintis magneto-optinių savybių yra parinktas iš šių metalų: sidabras (Ag), varis (Cu), nikelis (Ni), kobaltas (Co), gadolinis (Gd).

Bimetalinio sluoksnio metalo sluoksnio storis yra iki 10 nm.

Bimetalinio sluoksnio metalo sluoksniai gali būti vienodo arba skirtingo storio.

Bimetalinį sluoksnį ant skaidrios medžiagos padėklo formuoja fizikiniu garų nusodinimo būdu arba cheminių garų nusodinimo būdu arba elektrodepozicijos būdu.

Skaidrios medžiagos padėklo paviršius ant kurio formuojamas bimetalinis sluoksnis gali būti tiek lygus tiek įvairaus kreivumo

Išradimo naudingumas

Pasiūlyto išradimo privalumas yra tas, kad būdo realizavimui nereikia sudėtingos ir specialiai tam sukurtos įrangos. Būdas tinka tiek ant viso paviršiaus tiek selektyviai sugeneruoti ir tolygiai paskirstyti ne tik vienos rūšies nanodaleles, bet ir magneto-optinių savybių turinčias nanodaleles ant norimo skaidraus paviršiaus, kuris gali būti tiek lygus tiek turintis bet kokią kreivumą. Pasiūlytu būdu galima nanodaleles generuoti ir nusodinti selektyviai tiksliai norimoje padėklo vietoje, o ne tik visame padėkle. Be to, pasirenkant bimetalinio sluoksnio medžiagas galima keisti nanodalelių sudėtį, formuoti sudėtingesnius nanodalelių darinius, galinčius būti sudėtinėmis magneto-plazmoninių prietaisų dalimis.

Išradimas detaliau paaiškinamas brėžiniais, kur

Fig.1 pavaizduota magneto-optinių savybių turinčių nanodalelių generavimo ir tolygaus nusodinimo ant skaidrių paviršių principinė schema.

Fig.2 pavaizduotas magneto-optinių savybių turinčių nanodalelių formavimosi

principas,

Fig.3 pavaizduotas sugeneruotų nanodalelių ant ITO stiklo naudojant aprašytą technologiją pavyzdys.

Išradimo realizavimo pavyzdys

Lazerinio spinduliuotės šaltinio 1 generuojama kryptinga lazerinės spinduliuotės pluoštas 2 nuosekliai praeina fazinę plokštelę 3 ir Briusterio kampo poliarizatorių 4, skirtą lazerinės spinduliuotės vidutinės galios valdymui, nuo kurio atsispindėjusi spinduliuotė sugerama gaudykle 5. Praėjusi poliarizatorių 4 toliau lazerinė spinduliuotė 2 patenka į lazerinės spinduliuotės pluošto diametro plėstuvą, kurį sudaro sklaidomojo lęšio 6 ir glaudžiamojo lęšio 7 sistema, kuri yra skaidri sklindančiai lazerinei spinduliuotei. Spinduliuotė 2, praėjusi plėstuvą nukreipiama į veidrodį 8 nuo kurio atsispindėjusi lazerinė spinduliuotė per fokusuojantį lęšį 9 nuvedama link skaidraus padėklo 12 ant kurio užgarintas bimetalinis sluoksnis (10 ir 11). Bimetali sluoksnį sudarančių metalų sluoksnių storis yra iki 10 nm, o storių santykis gali būti įvairus.

Plėstuvo pagalba galima kontroliuoti lazerinės spinduliuotės pluošto diametrą ant fokusuojančio lęšio 9 ir tuo pačiu intensyvumą krentantį ant bimetalinio sluoksnio 10, 11 bei lazerinio apdirbimo plotą. Lazerinės spinduliuotės pluoštas 2 yra fokusuojamas ilgą židinio nuotolį turinčiu lęšiu 9 bimetaliniame sluoksnyje 10, 11. Skaidrus padėklas 12 su užgarintu bimetaliniu sluoksniu 10, 11 gali būti perslenkamas tam tikru greičiu kryptimi 13 lazerinio pluošto atžvilgiu, norint selektyviai sugeneruoti nanodaleles ant skaidraus padėklo 12 paviršiaus. Bimetalinis plonas sluoksnis 10, 11, sudarytas iš skirtingų metalų (pvz.: Fe ir Au) turinčių magnetinių ir optinių savybių ir suformotas ant skaidraus padėklo 12 yra paveikiamas lazerine spinduliuote. Veikiant lazerine spinduliuote abu metalai išsilydo ir tampa skystos būsenos. Išlydytose metalų dangose vyksta hidrodinaminiai reiškiniai, kurie sukelia skystos medžiagos saviorganizaciją į lašelius ant skaidraus padėklo 12. Nustojus veikti lazerine spinduliuote, lašeliai atšąla, sukietėja ir tampa nanodalelėmis turinčiomis magneto-optines savybes. Nanodalelių pasiskirstymo tankis ir jų dydis priklauso nuo metalinių dangų storio.

Fig.2 pavaizduotas magneto-optinių savybių turinčių nanodalelių formavimosi principas. Bimetalinis plonas sluoksnis, sudarytas iš skirtingų metalų sluoksnių 10 ir

11, turinčių magnetinių ir optinių savybių ir suformuotas ant skaidraus padėklo 12 yra paveikiamas lazerine spinduliuote 2. Veikiant lazerinei spinduliuotei 2 abu metalai išsilydo ir tampa skystos būsenos. Išlydytose metalų dangose vyksta hidrodinaminiai reiškiniai, kurie sukelia skystos medžiagos saviorganizaciją į lašelius ant skaidraus padėklo 12. Atšalę lašeliai sukietėja ir tampa nanodalelėmis 14 turinčiomis magneto-optines savybes.

Išradimo apibrėžtis

1 Nanodalelių generavimo ir paskirstymo ant skaidrių paviršių būdas, kur nanodalelių generavimui naudojama lazerinė spinduliuotė, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apima šią operacijų seką:

- ant skaidrios medžiagos padėklo (12) suformuoja ploną bimetalinį sluoksnį (10, 11), turintį magneto-optinių savybių,

lazerinę spinduliuotę (2) nukreipia ir ją fokusuoja suformuotame bimetaliniame sluoksnyje (10, 11)

lazerinės spinduliuotės (2) energiją ir jos tankį parenka tokius, kad lazerine spinduliuote paveiktos bimetalinio sluoksnio zonos (10, 11) išsilydo ant skaidrios medžiagos padėklo(12) ir tampa skystos būsenos,

skaidrų padėklą (12) su suformuotu bimetaliniu sluoksniu (10, 11) ir fokusuojamą lazerio spinduliuotę valdomai perslenka vienas kito atžvilgiu, suformuojant norimo pavidalo išlydytas bimetalinio sluoksnio zonas, išdėstytas ant skaidrios medžiagos padėklo (12),

lazerine spinduliuote (2) paveiktose ir išlydytose bimetalinio sluoksnio (10, 11) zonose vykstantys hidrodinaminiai reiškiniai sukelia išlydyto bimetalinio sloksnio skystos medžiagos saviorganizaciją į lašelius ant skairios medžiagos padėklo, kurie, nustojus veikti lazerinei spinduliuotei atšąla ir tampa nanodalelėmis, turinčiomis magneto-optines savybes.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad suformuotas plonas bimetalinis sluoksnis (10, 11) yra iš Fe ir Au arba Au ir Fe sluoksnis.

3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad suformuotas plonas bimetalinis sluoksnis (10, 11), turintis magneto-optinių savybių yra parinktas iš šių metalų: sidabras (Ag), varis (Cu), nikelis (Ni), kobaltas (Co), gadolinis (Gd)

4. Būdas pagal bet kurį iš 1-3 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad bimetalinio saluoksnio (10, 11) metalo sluoksnio storis yra iki 10 nm.

5. Būdas pagal bet kurį iš 1-4 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad bimetalinio sluoksnio metalo sluoksniai gali būti vienodo arba skirtingo storio.

6. Būdas pagal bet kurį iš 1-5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad

bimetalinį sluoksnį ant skaidrios medžiagos padėklo formuoja fizikiniu garų nusodinimo būdu arba cheminių garų nusodinimo būdu arba elektrodepozicijos būdu.

7. Būdas pagal bet kurį iš 1-6 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad skaidrios medžiagos padėklo paviršius ant kurio formuojamas bimetalinis sluoksnis gali būti tiek lygus tiek įvairaus kreivumo.

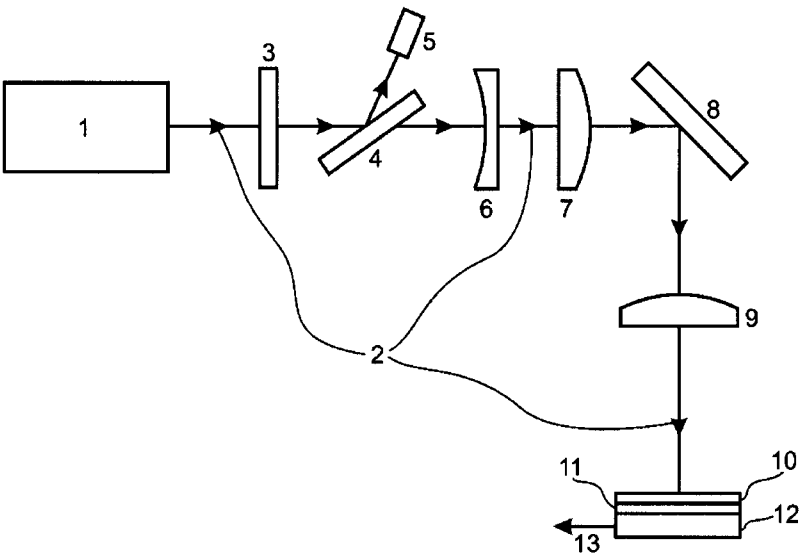


Fig.1

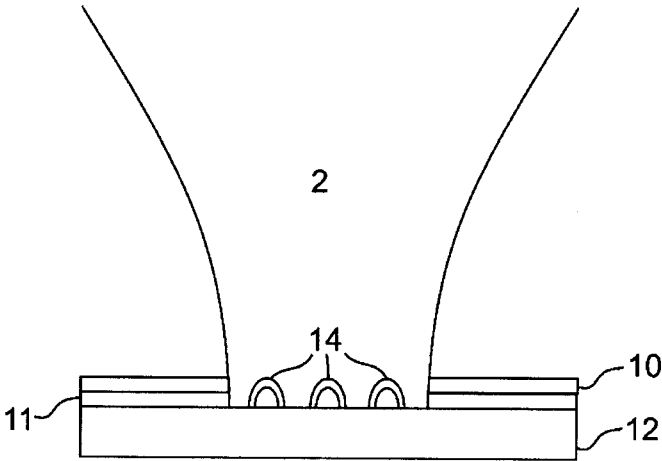


Fig.2

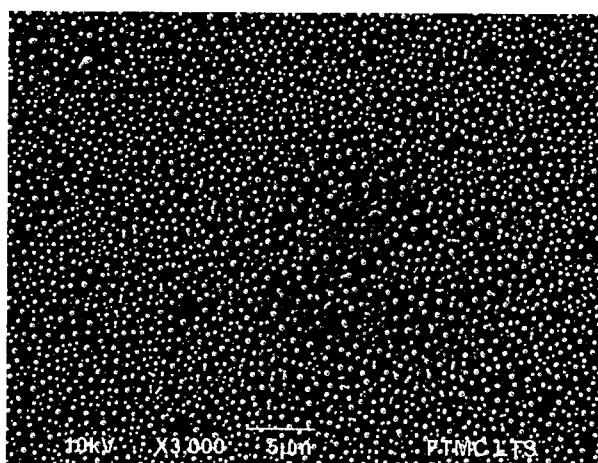


Fig.3