

Lietuvos
Respublikos
valstybinis
patentų biuras

(11) **LT 6873 B**

(51) Int. Cl. (2021.01): **G01N 21/00**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2020 520**
(22) Paraiškos padavimo data: **2020-04-14**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2021-11-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2021-11-25**

(73) Patento savininkas:
Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT
(72) Išradėjas:
Evaldas STANKEVIČIUS, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, 8, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Nano- arba mikrogumbelių formavimo plonoje metalinėje dangoje būdas

(57) Referatas:

Išradimas yra susijęs su metalinių nano- arba mikrogumbelių formavimu plonoje metalinėje dangoje ir jų modifikavimu metalinėmis nanodalelėmis, kur suformuoti nano- arba mikrogumbelių dariniai gali būti panaudoti plazmoninių jutiklių, lazerių ar įsisotinamųjų sugėriklių kūrime. Nano- arba mikrogumbelių formavimas plonoje metalinėje dangoje ir jų modifikavimas nanodalelėmis apima du etapus, kur pirmame etape veikiant metalinę dangą aštriai sufokusuota lazerine spinduliuote (dėmės skersmuo $\leq 1 \mu\text{m}$), paveikta zona išsilydo ir tampa skystos būsenos. Išlydytos metalinės dangos dalies adhezija su padėklu yra silpnesnė nei apšvitintą zoną supančios metalinės dalies. Dėl staigaus lazerinio šildymo sukkelto suspaudimo įtempių atpalaidavimo, išlydyta metalinė dalis atsiskiria nuo padėklo ir atšalusi sukietėja, suformuodama nano- arba mikrogumbelio formos darinį dangoje. Skenuojant pataškiui yra suformuojamas nano- arba mikrogumbelių masė dangoje. Antrajame etape nano- arba mikrogumbelių masė yra modifikuojama metalinėmis nanodalelėmis, panaudojant lazeriu indukuotą tiesioginį metalinių nanodalelių pernešimą.

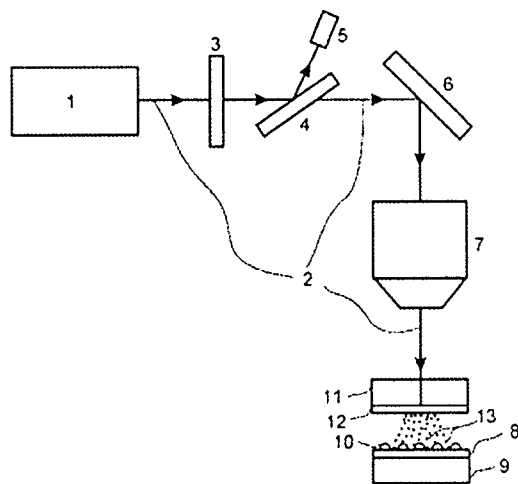


Fig.4

LT 6873 B

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas yra susijęs su metalinių Nano- arba mikrogumbelių formavimu plonoje metalinėje dangoje. Suformuoti dariniai gali būti panaudoti plazmoninių jutiklių, lazerių ar įsisotinamųjų sugėriklių kūrime.

TECHNIKOS LYGIS

US patentinė paraiška Nr. US20140170624 A1, publikuota 2014 m. birželio 19 d., aprašo nanogumbelių arba nanoduobelių panaudojimą gravitacinės magnetinės indukcijos sukūrimo ir jų panaudojimą duomenų saugojimo įrenginyje. Šiuo atveju, nanogumbeliai arba nanoduobelės yra generuojami ant disko naudojant fokusuojantį joninį pluoštą. Nanogumbeliai arba nanoduobutės ant besisukančio disko yra naudojami mechaninei ir elektrinei energijai gaminti.

US patentinė paraiška Nr. US6853075 B2, publikuota 2004 m. liepos 29 d., yra susijusi su nanogumbelių formavimu, naudojant kompozicinę daugiasluoksnę struktūrą. Šiuo atveju, plona metalinė danga (~ 100 nm storio) yra padengiama plonu puslaidininkiniu sluoksniu, kuris dalinai sugeria lazerinę spinduliuotę. Parinkus tinkamą lazerinio impulso energiją, dalinai sugeriantis puslaidininkinis sluoksnis yra pašalinamas, o metalinėje dangoje suformuojamas nanogumbelis dėl likutinės energijos sugerties metalinėje dangoje. Naudojant skirtingus lazerinius parametrus (pasikartojimo dažnį ir impulso energiją) bei išorinio puslaidininkinio sluoksnio storį, galima kontroliuoti nanogumbelių geometrinius parametrus.

US patentinė paraiška Nr. US20110013192 A1, publikuota 2011 m. sausio 20 d., aprašo lokalizuotą paviršiaus plazmono rezonanso jutiklį ir jo gamybos būdą, naudojant lazerinę spinduliuotę. Šiuo atveju lokalizuotas paviršiaus plazmono rezonanso jutiklis yra formuojamas iš plonos metalinės dangos (nuo 5 iki 20 nm) veikiant ją lazerine spinduliuote. Paveikus ploną metalinę dangą lazerine spinduliuote yra suformuojamos nanodalelės turinčios fiksuotą orientaciją. Nanodalelių dydis priklauso nuo formuojamos dangos storio ir naudojamų lazerinių parametrų. Jutiklio gamyboje gali būti naudojamas auksas, sidabras, varis arba aliuminis.

Šis metodas formuoja nanodaleles iš plonų dangų, kurios pasižymi lokaliu paviršiaus plazmono rezonansu (neturi hibridinių plazmoninių modų).

Aukščiau aprašyti nanodarinių formavimo būdai įgalina formuoti gumbelius,

naudojant jonų pluoštą ar pagalbines puslaidininkines dangas, bet ne tiesioginį metalinės dangos lazerinį apdirbimą. Naudojant tiesioginį lazerinį plonų metalinių dangų apdirbimą yra formuojamos nanodalelės, pasižyminčios plazmoninėmis savybėmis, bet šiuo aukščiau aprašytu tiesioginiu lazerinio apdirbimo metodu negalima formuoti nano- arba mikrodarinių, pasižyminčių hibridinėmis plazmoninėmis modomis.

SPRENDŽIAMA TECHINĖ PROBLEMA

Išradimu siekiama, išplėsti nano- arba mikrogumbelių panaudojimo galimybes kuriant plazmoninius jutiklius, lazerius ar įsisotinčius sugėriklius.

IŠRADIMO ESMĖS ATSKLEIDIMAS

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad nano- arba mikrogumbelių formavimo plonoje metalinėje dangoje būde, veikiant metalinę dangą lazerine spinduliuote, nano- arba mikrogumbelių formavimas apima du etapus, kur pirmame etape formuoja nano- arba mikrogumbelių masyvą, kuris apima šią operacijų seką:

- ant pasirinktos medžiagos padėklo suformuoja ploną metalinę dangą, kurios storis pasirinktinai yra ribose nuo 10 iki 100 nm,
- femtosekundinio lazerio spinduliuotės pluoštą sufokusuoja ir nukreipia į minėtą ploną metalinę dangą, suformuojant joje spinduliuotės paveiktą <1pm dėmę, tam naudojant vieną lazerinės spinduliuotės impulsą, kurio energija nuo 0,1 iki 100 nJ,
- lazerine spinduliuote paveikta metalinės dangos dalis išsilydo ir tampa skystos būsenos,
- išlydita minėta dangos dalis atsiskiria nuo padėklo dėl staigaus lazerinio šildymo sukkelto suspaudimo įtempių atpalaidavimo,
- lazerinės spinduliuotės paveiktoje srityje atšalusi ir atšokusi nuo padėklo metalinės dangos dalis sukietėja, suformuojant nano- arba mikrogumbelio formos darinį,
- po to, aukščiau nurodytą operacijų seką kartoja atliekant minėtos metalinės dangos skenavimą, kur skenavimo kryptis yra statmena lazerio pluošto sklaidimo kryptims, ir kiekviename skenavimo taške ant plonos metalinės dangos analogiškai

suformuoja vis kitą nano- arba mikrogumbelį, kurių visuma sudaro nano- arba mikrogumbelių masyvą, kuriame atstumas tarp suformuotų nano- arba mikrogumbelių gali būti parinktas intervale nuo 500 nm iki 100 pm; antrame etape suformuotą nano- arba mikrogumbelių masyvą modifikuoja metalinėmis nanodalelėmis, panaudojant lazeriu indukuotą tiesioginį pernešimą, kuris apima šią operacijų seką:

- priešais pirmame etape suformuotą nano- arba mikrogumbelių masyvą išdėsto per atstumą nuo 1 iki 300 pm skaidrų padėklą, padengtą nuo 1 iki 300 nm metaline danga-donoru, kurią atsuka priešais suformuotą nano- arba mikrogumbelių masyvą;

- metalinę dangą-donorą veikia lazerine spinduliuote, kur vidutinė lazerio galia gali būti nuo 1 iki 300 mW, ir veikimo metu metalinės dangos-donoro kiekis nanodalelių pavidalu yra pernešamas ant nano- arba mikrogumbelių masyvo,

- metalinė danga-donoras yra skenuojama, kur skenavimo kryptis yra statmena lazerio pluošto sklidimo kryptčiai, ir skenavimo metu metalinių nano- arba mikrogumbelių masyvas padengiamas metalinėmis nanodalelėmis.

Padėklas, ant kurio formuojama metalinė danga pirmame etape, yra parinktas iš grupės, apimančios skaidrią medžiagą, silicį, varį, nerūdijantį plieną.

Metalinė danga, kuria dengiamas padėklas pirmame etape yra parinkta iš grupės, apimančios auksą, sidabrą, aliuminą, paladį, varį, geležį, platiną (Au, Ag, Al, Cu, Pd, Pt, Fe).

Pirmame etape metalinę dangą ant padėklo užneša naudojant pasirinktinai bet kurį iš šių būdų: magnetroninį dulkinimą, jonapluoštį dulkinimą ar garinimą elektronų pluoštu.

Lazeris, naudojamas pirmame ir antrame etapuose yra pikosekundinis ar nanosekundinis lazeris.

Nano- arba mikrogumbelių metalinėje dangoje gali būti formuojami naudojant ne vieną lazerinį pluoštą, o kelių ar daugiau lazerinių pluoštų interferenciją.

IŠRADIMO NAUDINGUMAS

Pasiūlytas išradimas, kuriame panaudotos dvi lazerines technologijos, būtent aštriai sufokusuota lazerinė spinduliuotė (~ 1 pm dėmę) ir lazeriu indukuotas

tiesioginis metalo nanodalelių pernešimas, leidžia suformuoti metalinius nano- arba mikrogumbelius plonoje metalinėje dangoje ir padengti juos metalinėmis nanodalelėmis. Taip suformuoti nano- arba mikrogumbelių dariniai pasižymi hibridinėmis plazmoninėmis savybėmis, kurios praplečia jų panaudojimo galimybes kuriant plazmoninius jutiklius, lazerius ar įsisotinančius sugėriklius.

Detaliau išradimas paaiškinamas brėžiniais, kur

Fig.1 - pavaizduota metalinių nano- arba mikrogumbelių formavimo plonoje metalinėje dangoje principinė schema.

Fig.2 - pavaizduota metalinių nano- arba mikrogumbelių formavimo plonoje metalinėje dangoje schema,

Fig.3 - suformuotų nano- arba mikrogumbelių metalinėje dangoje pavyzdys.

Fig.4 - pavaizduota metalinių nano- arba mikrogumbelių, suformuotų metalinėje dangoje, modifikavimo metalinėmis nanodalelėmis, naudojant lazeriu indukuotą tiesioginį pernešimą, principinė schema.

Fig.5 - pavaizduota metalinių nano- arba mikrogumbelių, suformuotų metalinėje dangoje, modifikavimas metalinėmis nanodalelėmis, naudojant lazeriu indukuotą tiesioginį pernešimą, schema.

Fig.6 - suformuotų nano- arba mikrogumbelių pavyzdys.

IŠRADIMO REALIZAVIMO PAVYZDYS

Pirmame etape vykdomas metalinių nano- arba mikrogumbelių formavimas plonoje metalinėje dangoje (Fig.1). Šiame etape lazerinio spinduliuotės šaltinio 1 generuojamos kryptingos lazerinės spinduliuotės pluoštas 2 nuosekliai praeina fazinę plokštelę 3 ir Briusterio kampo poliarizatorių 4, skirtą lazerinės spinduliuotės vidutinės galios valdymui, nuo kurio atspindėjusi spinduliuotė sugerama gaudykle 5. Praėjusi poliarizatorių 4 toliau lazerinė spinduliuotė 2 veidrodžiu 6 nukreipiama į fokusuojantį didelės skaitinės apertūros objektyvą 7, kuriame lazerio spinduliuotė yra fokusuojama į dėmę, kurios skersmuo gali būti lygus arba mažesnis už 1 μm , o vidutinė lazerio galia gali būti nuo 0,1 iki 50 mW. Toliau sufokusuota lazerinė spinduliuotė 2 nukreipiama į ploną metalinį sluoksnį 8, suformuotą ant skaidraus padėklo 9 naudojant magnetroninį dulkintuvą, ir jį paveikia. Metalinės dangos storis yra nuo 10 iki 100 nm. Veikiant lazerine spinduliuote, plonos metalo dangos 8 dalis, esanti

lazerio spinduliuotės veikimo zonoje, išsilydo ir tampa skystos būsenos. Išlyditos metalinės dangos dalies adhezija su padėklu yra silpnesnė nei metalinės dalies supančios apšvitintą sritį. Dėl staigaus lazerinio šildymo sukkelto suspaudimo įtempio atpalaidavimo, išlydita metalinė dalis atsiskiria nuo padėklo ir atšąlusį sukieta, suformuodama dangoje nano- arba mikrogumbelio formos darinį 10 (Fig.2). Dangą skenuojant pataškiui joje yra suformuojamas nano- arba mikrogumbelių masyvas (Fig.3). Atstumas tarp gumbelių gali būti keičiamas nuo 500 nm iki 100 pm.

Po to, vykdomas antras etapas, kurio metu dangoje 8 suformuotų nano- arba mikrogumbelių masyvas yra modifikuojamas metalinėmis nanodalelėmis, naudojant lazeriu indukuotą tiesioginį pernešimą. Šiame etape naudojama principinė schema, pavaizduota Fig.4, analogiška pavaizduotai Fig.1, tik papildomai turinti antrą skaidrų padėklą 11, padengtą plona metalo danga 12, vadinama donoru, kurios storis gali būti ribose nuo 1nm iki 300 nm. Padengtas metalo danga 12 antrasis skaidrus padėklas 11 yra išdėstytas priešpriešiais pirmajam padėklui 9 taip, kad metalinė danga 8 su suformuotais nano- arba mikrogumbeliais 10 būtų priešais antrojo padėklo metalinę dangą-donorą ir išdėstyta nuo jos atstumu nuo 1 iki 300 pm. Veikiant metalinę dangą- donorą lazerine spinduliuote, metalinės dangos kiekis nanodalelių pavidalu yra pernešamas ant nano- arba mikrogumbelių 10 masyvo (Fig.5). Skenuojant donorą pataškiui, nano- arba mikrogumbelių masyvas yra padengiamas metalinėmis nanodalelėmis (Fig.6) tokiu būdu suformuojamas nano- arba mikrodarinys, turintis plazmoninių savybių bei galintis būti plazmoniniu jutikliu ar įsisotinančiu sugėrikliu.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Nano- arba mikrogumbelių formavimo plonoje metalinėje dangoje būdas, veikiant metalinę dangą lazerine spinduliuote, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nano- arba mikrogumbelių formavimas apima du etapus, kur

pirmame etape formuoja nano- arba mikrogumbelių masyvą, kuris apima šią operacijų seką:

- ant pasirinktos medžiagos padėklo suformuoja ploną metalinę dangą, kurios storis pasirinktinai yra ribose nuo 10 iki 100 nm,
- femtosekundinio lazerio spinduliuotės pluoštą sufokusuoja ir nukreipia į minėtą ploną metalinę dangą, suformuojant joje spinduliuotės paveiktą $\leq 1 \mu\text{m}$ dėmę, tam naudojant vieną lazerinės spinduliuotės impulsą, kurio energija nuo 0,1 iki 100 nJ,
- lazerine spinduliuote paveikta metalinės dangos dalis išsilydo ir tampa skystos būsenos,
- išlydyta minėta dangos dalis atsiskiria nuo padėklo dėl staigaus lazerinio šildymo sukkelto suspaudimo įtempių atpalaidavimo,
- lazerinės spinduliuotės paveiktoje srityje atšalus ir atšokusi nuo padėklo metalinės dangos dalis sukietėja, suformuojant nano- arba mikrogumbelio formos darinį, - po to, aukščiau nurodytą operacijų seką kartoja atliekant minėtos metalinės dangos skenavimą, kur skenavimo kryptis yra statmena lazerio pluošto sklidimo kryptčiai, ir kiekviename skenavimo taške ant plonos metalinės dangos analogiškai suformuoja vis kitą nano- arba mikrogumbelį, kurių visuma sudaro nano- arba mikrogumbelių masyvą, kuriame atstumas tarp suformuotų nano- arba mikrogumbelių gali būti parinktas intervale nuo 500 nm iki 100 μm ;

antrame etape suformuotą nano- arba mikrogumbelių masyvą modifikuoja metalinėmis nanodalelėmis, panaudojant lazeriu indukuotą tiesioginį pernešimą, kuris apima šią operacijų seką:

- priešais pirmame etape suformuotą nano- arba mikrogumbelių masyvą išdėsto per atstumą nuo 1 iki 300 μm skaidrų padėklą, padengtą nuo 1 iki 300 nm metaline dangadonoru, kurią atsuka priešais suformuotą nano- arba mikrogumbelių masyvą;
- metalinę dangą-donorą veikia lazerine spinduliuote, kur vidutinė lazerio galia gali būti nuo 1 iki 300 mW, ir veikimo metu metalinės dangos-donoro kiekis nanodalelių pavidalu yra pernešamas ant nano- arba mikrogumbelių masyvo,

- metalinė danga-donoras yra skenuojama, kur skenavimo kryptis yra statmena lazerio pluošto sklaidimo kryptčiai, ir skenavimo metu metalinių nano- arba mikrogumbelių masyvas padengiamas metalinėmis nanodalelėmis.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad padėklas, ant kurio formuojama metalinė danga pirmame etape, yra parinktas iš grupės, apimančios skaidrią medžiagą, silicij, varj, nerūdijantį plieną.

3. Būdas pagal bet kurį iš 1-2 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad metalinė danga, kuria dengiamas padėklas pirmame etape yra parinkta iš grupės, apimančios auksą, sidabrą, aliuminį, paladį, varj, geležj, platiną (Au, Ag, Al, Cu, Pd, Pt, Fe).

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 pirmame etape metalinę dangą ant padėklo užneša naudojant pasirinktinai bet kurį iš šių būdų: magnetroninį dulkinimą, jonapluostį dulkinimą ar garinimą elektronų pluoštu.

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 lazeris, naudojamas pirmame ir antrame etapuose yra pikosekundinis ar nanosekundinis lazeris.

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 nano- arba mikrogumbeliai metalinėje dangoje gali būti formuojami naudojant ne vieną lazerinį pluoštą, o kelių ar daugiau lazerinių pluoštų interferenciją.

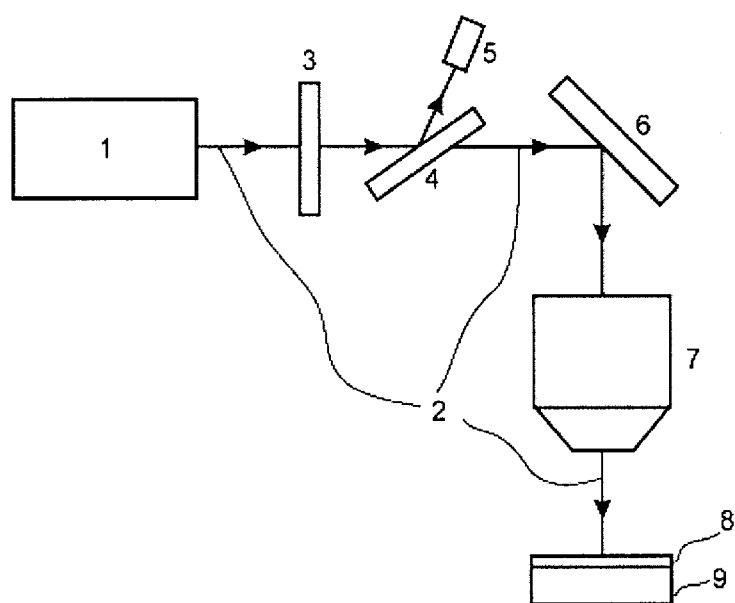


Fig.1

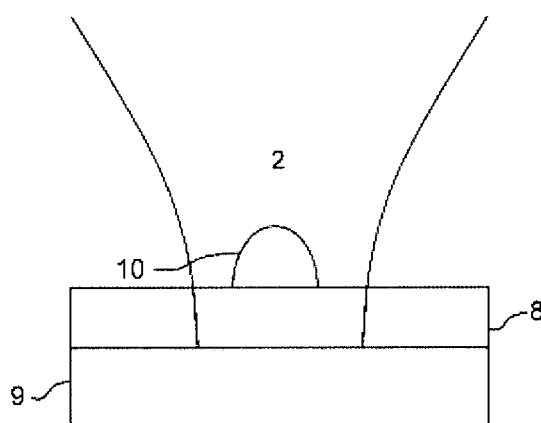


Fig.2

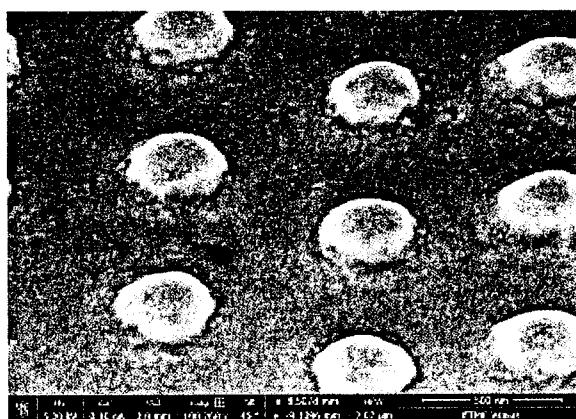


Fig.3

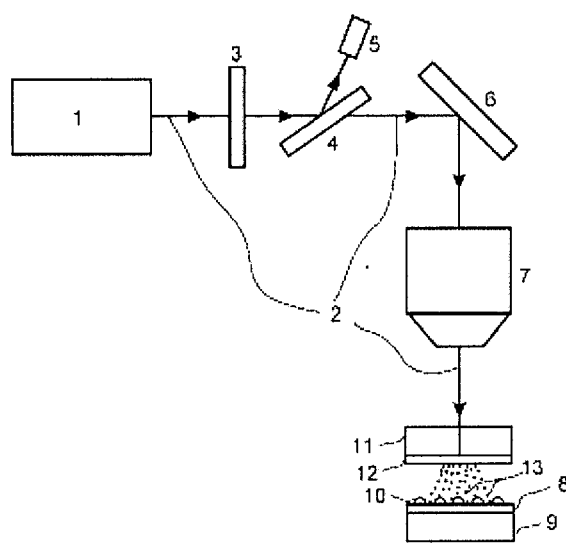


Fig.4

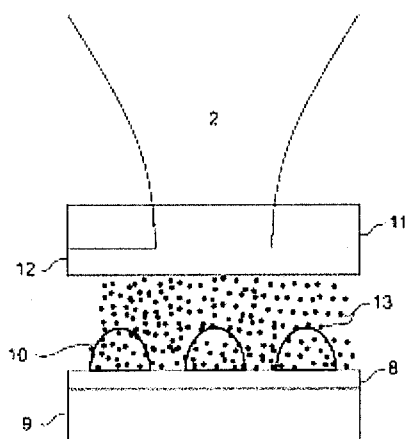


Fig.5

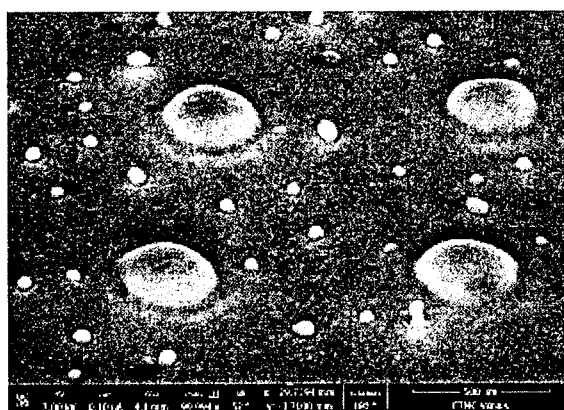


Fig.6