

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

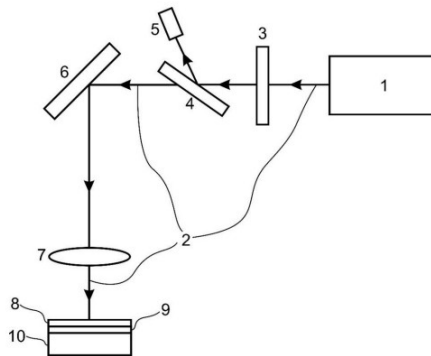
(21) Paraiškos numeris: **2024 503**
(22) Paraiškos padavimo data: **2024-01-18**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2025-07-25**
(45) Patento paskelbimo data: **2025-08-11**

(73) Patento savininkas:
Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT
(72) Išradėjas:
Kernius VILKEVIČIUS, LT
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:
Plazmoninis jutiklis ir jo formavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas yra susijęs su plazmoniniu jutikliu ir jo formavimu, panaudojant tiesioginio lazerinio rašymo technologiją bimetalinėje dangoje, sudarytoje iš plazmoninėmis savybėmis pasižyminčių metalų (aukso, sidabro, vario, aliuminio, platinos, paladžio). Bimetalinėje dangoje suformuojamas hibridinis plazmoninis jutiklis, skenuojant lazerio pluoštą pataškiui, sukeliant bimetalinėje dangoje lokalius šiluminius įtempius, dėl kurių dangoje susiformuoja dvisluoksniai gumbeliai. Periodiškai išdėstytų dvisluoksnių gumbelių masyvas sukuria hibridines plazmonines modas, atsirandančias dėl lokalizuoto paviršinio plazmono sąveikos (dėl tuščiavidurių nelygumų dvisluoksnyje gumbelyje) ir paviršinio plazmono, sklindančio metalo ir dielektriko sąsajoje. Hibridines plazmonines modas generuojančios struktūros pasižymi didesniu optiniu jautrumu, todėl jos gali būti naudojamos kaip labai jautrūs jutikliai. Lazeriu pagrįstas metodas leidžia gerokai sumažinti hibridinių plazmoninių jutiklių gamybos sąnaudas, nes tai yra vieno žingsnio technologija (aktyvioji jutiklio zona formuojama tiesiai ant bimetalinės dangos be jokių papildomų žingsnių) nenaudojanti brangios vakuumą palaikančios įrangos, ir gebanti formuoti darinius dideliame plote (iki 50 mm²).



1 pav.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas yra susijęs su hibridinio plazmoninio jutiklio formavimo būdu plonoje bimetalinėje dangoje (10–300 nm), panaudojant aštriai sufokusuotą lazerinę spinduliuotę. Suformuotas hibridinis plazmoninis jutiklis gali būti panaudojamas farmacijoje, medicinoje, visuomenės saugumo užtikrinime, kriminalistikoje, maisto pramonėje, aplinkos stebėsenoje ir moksliniuose tyrimuose.

TECHNIKOS LYGIS

EP patentas Nr. EP3574351B1, paskelbtas 2019 m. gruodžio 4 d., aprašo plazmoninį įrenginį ir jo gamybą, skirtą naudoti tiesinės ir netiesinės mikroskopijos ir spektroskopijos fizikoje, chemijoje, biologijoje, biologinio vaizdinimo ir medicinos srityse. Šiuo atveju, plazmoninis įrenginys gali būti formuojamas naudojant elektronų pluošto litografiją arba nanoįspaudų litografiją, kombinuojant su ėsdinimo procesais.

US patentinė paraiška Nr. US20090032781A1, paskelbta 2007 m. kovo 2 d., aprašo „nanoryžių“ formos hibridinę plazmoninę dalelę, kuri dėl savo formos ir struktūros pasižymi dideliu lokalaus elektrinio lauko stiprinimu aplink dalelę ir padidintu paviršiaus plazmonų rezonanso jautrumu. Šiuo atveju, hibridines plazmonines savybes turinčios dalelės formuojamos naudojant geležies chlorido hidrolizę.

US patentas Nr. US007349598B2, paskelbtas 2008 m. kovo 25 d., aprašo paviršiaus plazmonų rezonanso įrenginį, tinkamą įvairių dielektrinių konstantų matavimui. Aprašytas įrenginys turi skaidrios medžiagos pagrindą ir ant jo suformuotą ploną metalo sluoksnį, kuriame suformuota periodiškai išdėstytų plazmoninių darinių struktūra, naudojant elektronų pluoštą arba šablonines kaukes. Visi procesai susiję su elektronų pluošto naudojimu vyksta vakuume dėl elektronų pluošto didelės sklaidos dujinėje terpėje.

Aukščiau aprašyti plazmoniniai prietaisai yra formuojami naudojant brangias vakuumą palaikančias kelių žingsnių technologijas, todėl tokie jutikliai yra brangūs, jų gamyba sudėtinga, jautrumas nepakankamas, o praktinės panaudojimo galimybės nedidelės.

SPRENDŽIAMA TECHININĖ PROBLEMA

Išradimu siekiama išplėsti plazmoninių jutiklių panaudojimo galimybes, užtikrinant nebrangią, patikimą ir atsikartojamumą pasižyminčią plazmoninių jutiklių gamybą.

IŠRADIMO ESMĖS ATSKLEIDIMAS

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad plazmoniniame jutiklyje, apimančiame skaidrios medžiagos padėklą ir jį dengiančią elektrai laidžią dangą, kurioje išdėstyti plazmoniniai dariniai, minėta danga yra iš bimetalo, kurio sluoksniai yra iš plazmoninėmis savybėmis pasižyminčių metalų, o bimetalinėje dangoje išdėstyti plazmoniniai dariniai, kurie yra suformuoti bimetalinės dangos sluoksnius veikiant lazerio spinduliuote.

Bimetalinės dangos sluoksnių medžiaga yra plazmoninėmis savybėmis pasižymintys metalai parinkti iš grupės, apimančios auksą, sidabrą, varį, aliuminį, platiną, paladį.

Bimetalinės dangos viršutinis sluoksnis yra iš plazmoninėmis savybėmis pasižyminčios medžiagos atsparios oksidacijos procesui, apimančios auksą ir platiną bei apsaugančios apatinį dangos sluoksnį nuo oksidacijos.

Bimetalinę dangą sudarančių sluoksnių storiai yra skirtingi ir yra ribose nuo 10 iki 500 nm.

Kiekvienas suformuotas plazmoninis darinys yra išgaubto pavidalo dvisluoksnis darinys, turintis vidinę ertmę.

Plazmoninį jutiklį sudarantys plazmoniniai dariniai išdėstyti simetriškai vienas kito atžvilgiu atstumu intervale nuo 300 nm iki 10 μm .

Plazmoninį jutiklį sudarantys plazmoniniai dariniai išdėstyti nesimetriškai skirtingomis kryptimis vienas kito atžvilgiu atstumu intervale nuo 300 nm iki 10 μm .

Padėklo medžiaga yra parinkta iš grupės, apimančios lydytą kvarco stiklą, safyrą, borosilikatinį stiklą, silicį, polimetilmetakrilatą, polidimetilsiloksaną, grafeną, metalo oksidus.

Tarp padėklo ir bimetalinės dangos numatytas plonas nuo 1 iki 10 nm storio

pasluoksnis, kurio medžiaga yra parinkta iš grupės, apimančios titaną, chromą, aliuminį, tantalą, nikelį, indį, vanadį, volframą, skirtas bimetalinės dangos adhezijai su padėklu padidinti.

Pasiūlytas plazmoninio jutiklio formavimo būdas, kur minėtas plazmoninis jutiklis turi skaidrios medžiagos padėklą ir jį dengiančią elektrai laidžią dangą, kurioje formuojami plazmoniniai dariniai, kur minėta danga yra iš bimetalo, kurio sluoksniai yra iš plazmoninėmis savybėmis pasižyminčių metalų, o kiekvienas plazmoninis darinys yra formuojamas atskirai, veikiant bimetalinės dangos sluoksnius formuojamo plazmoninio darinio srityje lazerine spinduliuote ir suformuojant dvisluoksnį plazmoninį darinį, kur po kiekvieno dvisluoksnio plazmoninio darinio suformavimo yra vykdomas padėklo ir lazerinės spinduliuotės fokusavimo vietos perkėlimas vienas kito atžvilgiu ir analogiškai formuojamas kitas dvisluoksnis plazmoninis darinys, šis procesas kartojamas tol, kol suformuojamas pakankamas dvisluoksnių darinių skaičius, kurių visuma sudaro plazmoninių darinių periodinę struktūrą.

Lazerinė spinduliuotė yra aštriai sufokusuojama, sukeliant lokalius šiluminius įtempimus bimetalinėje dangoje, dėl kurių yra suformuojamas dvisluoksnis tuščiaviduris plazmoninis darinys.

Dvisluoksniui plazmoniniam dariniui formuoti naudojamas femtosekundinis lazeris nuo 10 iki 999 fs arba pikosekundinis lazeris nuo 1 iki 100 ps, arba nanosekundinis lazeris nuo 1 iki 100 ns.

Vienam dvisluoksniui plazmoniniam dariniui formuoti naudojamas vienas lazerinės spinduliuotės impulsas, kurio energija yra nuo 0,1 iki 100 nJ.

IŠRADIMO NAUDINGUMAS

Lazeriu pagrįstas gamybos būdas leidžia sumažinti hibridinių plazmoninių jutiklių gamybos sąnaudas, nes tai yra vieno žingsnio technologija (aktyvioji jutiklio zona formuojama tiesiai ant bimetalinės dangos be jokių papildomų žingsnių), nenaudojanti brangios vakuumą palaikančios įrangos ir gebanti formuoti didelės aktyvios zonos jutiklius. Šios technologijos naudojimas hibridinių plazmoninių jutiklių gamyboje leidžia gerokai atpiginti tokių jutiklių gamybą ir tai leidžia prisidėti prie platesnio tokių jutiklių naudojimo įvairiose srityse (maisto pramonėje, biomedicinoje ir kitur).

Pasiūlytame išradime, kuriame naudojama tiesioginio lazerinio rašymo technologija bimetalinėje dangoje, vienos lazerinės ekspozicijos metu yra suformuojamas dvisluoksnis bimetalinis plazmoninis darinys, kurio diametras gali svyruoti nuo 300 nm iki 1,5 μm , o aukštis nuo 30 iki 300 nm. Tokius darinius išdėsčius periodiškai yra suformuojamas hibridinis plazmoninis jutiklis, kurio plazmonų rezonansas pakinta dėl lokalaus lūžio rodiklio pokyčio. Atsiradęs plazmonų rezonanso pokytis įgalina nustatyti aplinkos pokyčius. Jo jautrumas aplinkos pokyčiams priklauso nuo rezonanso pločio. Hibridines plazmonines modas generuojančių jutiklių rezonansų plotis yra itin siauras, todėl tokie jutikliai yra labai jautrūs ir naudingi tokiose srityse: farmacija, biotechnologijos, medicina, kriminalistika, maisto pramonė, aplinkosauga ir kt. Lazeriu pagrįstas metodas leidžia gerokai sumažinti hibridinių plazmoninių jutiklių gamybos sąnaudas, lyginant su įprastai naudojamomis technologijomis tokių jutiklių gamyboje.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Detaliau išradimas paaiškinamas brėžiniais, kur

1 pav. – pavaizduota pasiūlyto plazmoninio jutiklio principinė schema.

2 pav. – pavaizduota vieno dvisluoksnio plazmoninio darinio, formavimo schema, naudojant aštriai sufokusuotą lazerinę spinduliuotę.

3 pav. – pavaizduota hibridinio plazmoninio jutiklio, sudaryto iš didelio skaičiaus dvisluoksnių plazmoninių darinių, principinė schema.

4 pav. – bimetalinėje dangoje suformuoto hibridinio plazmoninio jutiklio vaizdas.

5 pav. – optinio atsako naudojant s poliarizuotą šviesą palyginimas aukso, sidabro ir bimetalinėje sidabro-aukso dangoje.

6 pav. – optinio atsako naudojant p poliarizuotą šviesą palyginimas aukso, sidabro ir bimetalinėje sidabro-aukso dangoje.

IŠRADIMO REALIZAVIMO PAVYZDYS

Pasiūlyto lazerinio hibridinio plazmoninio jutiklio principinė schema

pavaizduota 1 pav. Šiuo atveju femtosekundinio lazerinio spinduliuotės šaltinio 1 generuojama kryptinga lazerinė spinduliuotė 2 nuosekliai praeina fazinę plokštelę 3 ir Briusterio kampo poliarizatorių 4, skirtą lazerinės spinduliuotės 2 vidutinei galiai valdyti. Nuo poliarizatoriaus 4 atsispindėjusi spinduliuotė sugerama gaudykle 5. Praėjusi poliarizatorių 4, lazerinė spinduliuotė 2 veidrodžiu 6 nukreipiama į fokusuojantį didelės skaitinės apertūros elementą 7. Bimetalinė danga, sudaryta iš plazmoninėmis savybėmis pasižyminčių metalų sluoksnių 8 ir 9, kuri yra užgarinta ant skaidraus padėklo 10, kurio medžiaga gali būti parinkta iš grupės, apimančios lydytą kvarco stiklą, safyrą, borosilikatinį stiklą, silicį, polimetilmetakrilatą, polidimetilsiloksaną, grafeną, metalo oksidus. Naudojant aštriai sufokusuotą lazerinę spinduliuotę 2 bimetalinėje dangoje sukeliama lokalūs šiluminiai įtempiai, dėl kurių yra suformuojamas plazmoninis darinys 11 iš dviejų išgaubtų sluoksnių (12, 12') ir turintis tuščią vidinę ertmę 13 (gumbelis). Bimetalinės dangos (8, 9) storis yra nuo 10 nm iki 500 nm. Dangos sluoksnių (8, 9) medžiaga yra plazmoninėmis savybėmis pasižymintys metalai parinkti iš grupės, apimančios auksą, sidabrą, varį, aliuminį, platiną, paladį.

Dėl lazerinės spinduliuotės poveikio vienas plazmoninis darinys 11 yra suformuojamas viena lazerine ekspozicija (2 pav.). Formuojamų plazmoninių darinių 11 matmenys ir morfologija priklauso nuo lazerinės spinduliuotės impulso energijos. Skenuojant pataškiui, bimetalinėje dangoje yra suformuojamas hibridinis plazmoninis jutiklis 14, kurį sudaro lazerine spinduliuote nepaveikta bimetalinė danga 15 ir suformuoti plazmoniniai dariniai 11, išdėstyti tam tikra tvarka 16 (3 pav.). Plazmoninį jutiklį sudarantys plazmoniniai dariniai 11 gali būti išdėstyti simetriškai arba nesimetriškai vienas kito atžvilgiu atstumu intervale nuo 300 nm iki 10 μ m.

Nuo plazmoninių darinių 11 masyvo išdėstymo tvarkos, jų aukščio, dydžio ir bimetalinės dangos sandaros priklauso formuojamo hibridinio plazmoninio jutiklio optinės savybės. Hibridinio plazmoninio jutiklio skenuojančio elektroninio mikroskopo nuotrauka yra pateikta 4 pav. Sidabro-aukso jutiklio optinio atsako palyginimas su analogiškais jutikliais, suformuotais monometalinėse aukso ir sidabro dangose, naudojant s ir p poliarizuotą šviesą, yra pateiktas 5 ir 6 pav.

Hibridinio plazmoninio jutiklio gamyba yra pagrįsta lokalių šiluminių įtempių bimetalinėje dangoje (8, 9) sukėlimu aštriai sufokusuota lazerine spinduliuote 2, suformuojant išgaubtą dvisluoksnį (12, 12') plazmoninį darinį (gumbelį) 11. Kiekvienas dvisluoksnis plazmoninis darinys 11 yra formuojamas atskirai, veikiant bimetalinės

dangos sluoksnius (8, 9) formuojamo plazmoninio darinio 11 srityje lazerine spinduliuote 2. Po kiekvieno dvisluoksnio plazmoninio darinio (dvisluoksnio gumbelio) 1 suformavimo, padėklas 10 yra pozicionuojamas lazerinėspinduliuotės atžvilgiu ir analogiškai formuojamas kitas dvisluoksnis gumbelis 11. Aprašytas procesas kartojamas tol, kol suformuojamas norimas skaičius dvisluoksnių plazmoninių darinių 11, sukuriant plazmoninių darinių periodinę struktūrą, kuri sudaro hibridinį plazmoninį jutiklį.

IŠRADIMO APIBRÉŽTIS

1. Plazmoninis jutiklis, apimantis skaidrios medžiagos padėklą (10) ir jį dengiančią elektrai laidžią dangą, kurioje išdėstyti plazmoniniai dariniai, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėta danga yra iš bimetalo, kurio sluoksniai (8, 9) yra iš plazmoninėmis savybėmis pasižyminčių metalų, o bimetalinėje dangoje išdėstyti plazmoniniai dariniai yra dvisluoksniai plazmoniniai dariniai (11), kurie yra suformuoti bimetalinės dangos sluoksnius (8, 9) veikiant lazerio spinduliuote.

2. Plazmoninis jutiklis pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad bimetalinės dangos sluoksnių (8, 9) medžiaga yra plazmoninėmis savybėmis pasižymintys metalai parinkti iš grupės, apimančios auksą, sidabrą, varį, aliuminį, platiną, paladį.

3. Plazmoninis jutiklis pagal bet kurį iš 1–2 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad bimetalinės dangos viršutinis sluoksnis (8) yra iš plazmoninėmis savybėmis pasižyminčios medžiagos atsparios oksidacijos procesui, apimančios auksą ir platiną bei apsaugančios apatinį dangos sluoksnį (9) nuo oksidacijos.

4. Plazmoninis jutiklis pagal bet kurį iš 1–3 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad bimetalinę dangą sudarančių sluoksnių (8 ir 9) storiai yra skirtingi ir yra ribose nuo 10 iki 500 nm.

5. Plazmoninis jutiklis pagal bet kurį iš 1–4 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kiekvienas suformuotas plazmoninis darinys (11) yra išgaubto pavidalo dvisluoksnis (12, 12') darinys, turintis vidinę ertmę (13).

6. Plazmoninis jutiklis pagal bet kurį iš 1–5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad plazmoninį jutiklį sudarantys plazmoniniai dariniai (11) išdėstyti simetriškai vienas kito atžvilgiu atstumu intervale nuo 300 nm iki 10 μ m.

7. Plazmoninis jutiklis pagal bet kurį iš 1–5 punktų, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad plazmoninį jutiklį sudarantys plazmoniniai dariniai (11) išdėstyti nesimetriškai skirtingomis kryptimis vienas kito atžvilgiu atstumu intervale nuo 300 nm iki 10 μ m.

8. Plazmoninis jutiklis pagal bet kurį iš 1–7 punktų, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad padėklo (10) medžiaga yra pasirinkta iš grupės, apimančios lydytą kvarco stiklą, safyrą, borosilikatinį stiklą, silicį, polimetilmetakrilatą, polidimetilsiloksaną, grafeną, metalo oksidus.

9. Plazmoninis jutiklis pagal bet kurį iš 1–6 punktų, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad tarp padėklo (10) ir bimetalinės dangos numatytas plonas nuo 1 iki 10 nm storio pasluoksnis, kurio medžiaga yra parinkta iš grupės, apimančios titaną, chromą, aliuminį, tantalą, nikelį, indį, vanadį, volframą, skirtas bimetalinės dangos adhezijai su padėklu padidinti.

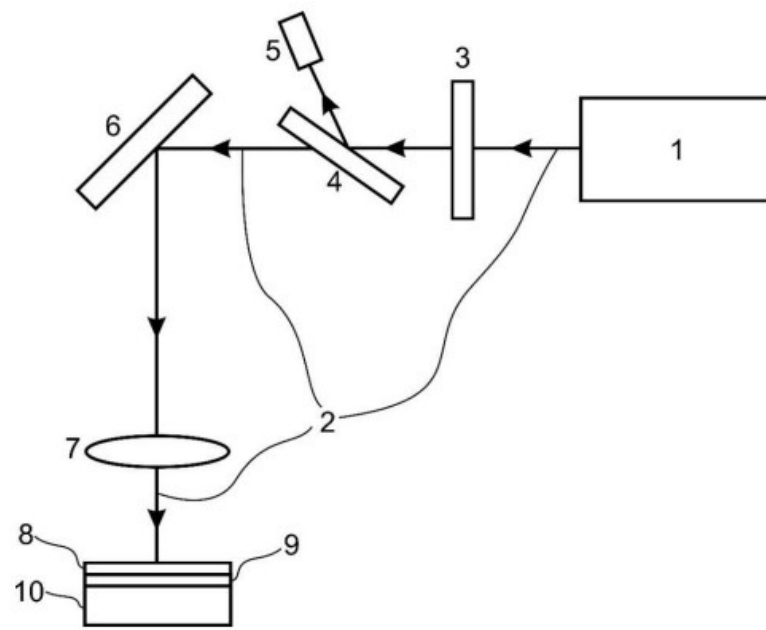
10. Plazmoninio jutiklio formavimo būdas, kur minėtas plazmoninis jutiklis turi skaidrios medžiagos padėklą (10) ir jį dengiančią elektrai laidžią dangą, kurioje formuojami plazmoniniai dariniai (11), **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad minėta danga yra iš bimetalo, kurio sluoksniai (8, 9) yra iš plazmoninėmis savybėmis pasižyminčių metalų, o kiekvienas plazmoninis darinys (11) yra formuojamas atskirai, veikiant bimetalinės dangos sluoksnius (8, 9) formuojamo plazmoninio darinio (11) srityje lazerine spinduliuote (2) ir suformuojant dvisluoksnį plazmoninį darinį (11), kur po kiekvieno dvisluoksnio plazmoninio darinio (11) suformavimo yra vykdomas padėklo (10) ir lazerinės spinduliuotės fokusavimo vietos perkėlimas vienas kito atžvilgiu ir analogiškai formuojamas kitas dvisluoksnis plazmoninis darinys (11), šis procesas kartojamas tol, kol suformuojamas pasirinktas dvisluoksnių darinių skaičius, kurių visuma sudaro plazmoninių darinių periodinę struktūrą.

11. Būdas pagal 10 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad lazerinė spinduliuotė (2) yra aštriai sufokusuojama, sukeliant lokalius šiluminius įtempimus bimetalinėje dangoje (8, 9), dėl kurių yra suformuojamas išgaubtas dvisluoksnis (12 ir 12')

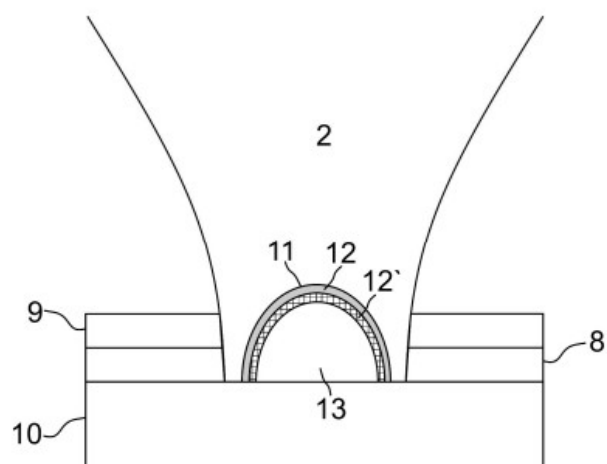
tuščiaviduris (13) plazmoninis darinys (11).

12. Būdas pagal bet kurį iš 10–11 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dvisluoksniame plazmoniniame dariniui (11) formuoti naudojamas femtosekundinis lazeris nuo 10 iki 999 fs arba pikosekundinis lazeris nuo 1 iki 100 ps, arba nanosekundinis lazeris nuo 1 iki 100 ns.

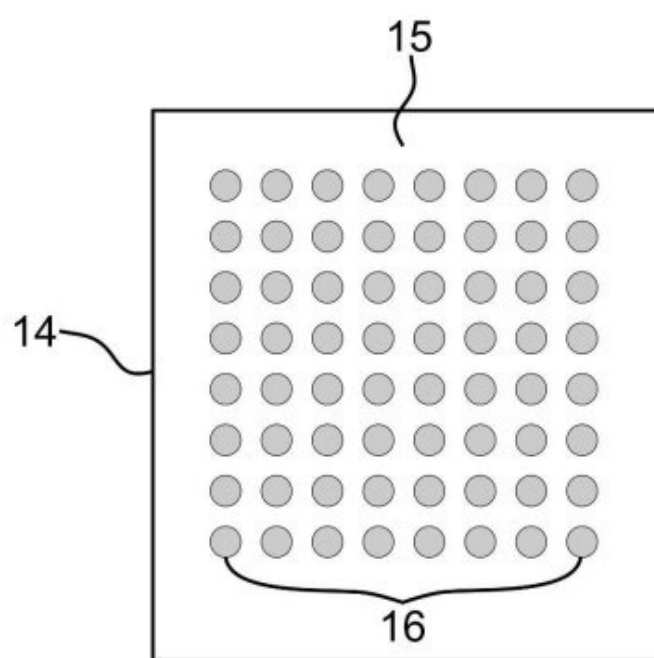
13. Būdas pagal bet kurį iš 10–12 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vienam dvisluoksniame plazmoniniame dariniui (11) formuoti naudojamos vienos lazerinės spinduliuotės impulsas, kurio energija yra nuo 0,1 iki 100 nJ.



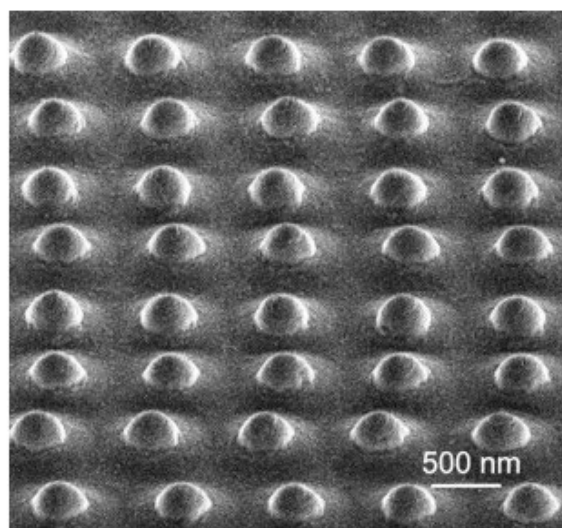
1 pav.



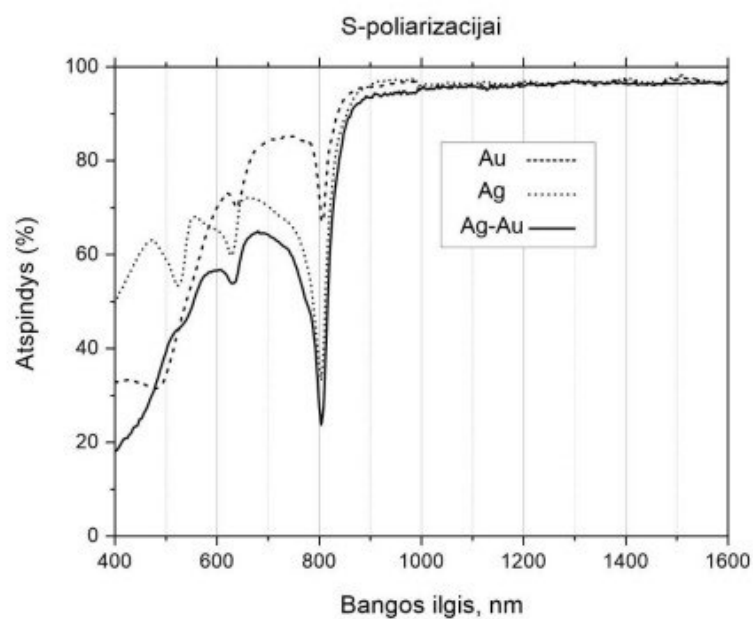
2 pav.



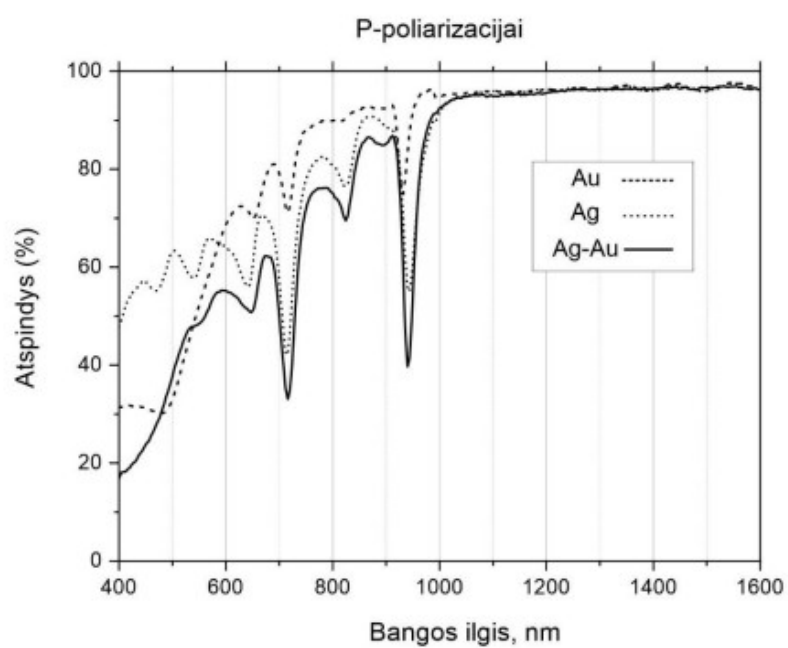
3 pav.



4 pav.



5 pav.



6 pav.