

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227901**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404475**

(51) Int.Cl.
B82B 1/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.06.2013**

(54)

Materiał eutektyczny, zwłaszcza metalodielektryczny

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

05.01.2015 BUP 01/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2018 WUP 01/18

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA SADECKA, Warszawa, PL
MARCIN GAJC, Warszawa, PL
DOROTA PAWLAK, Warszawa, PL
ANDRZEJ KŁOS, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jakub Siewiesiuk

PL 227901 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał eutektyczny, zwłaszcza metalodielektryczny. Wynalazek ma zastosowanie w plazmonice, która opiera się na wykorzystaniu drgań nośników swobodnych w strukturach metalicznych w oddziaływaniach z falą elektromagnetyczną.

Kompozyty metalodielektryczne składające się z dielektrycznej osnowy z nanostrukturami metalicznymi lub osnowy metalicznej z nanostrukturami dielektrycznymi charakteryzują się właściwościami plazmonicznymi ze względu na obecność zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych, czyli drgań wolnych nośników w nanometrycznych obiektach o ujemnej wartości rzeczywistej przenikalności elektrycznej.

Z publikacji W. L. Barnes i in., *Nature* 2003, 424, 824 znane jest zjawisko oddziaływania nanostruktur z falą elektromagnetyczną o częstotliwości równej częstotliwości drgań nośników swobodnych, co prowadzi do wystąpienia zlokalizowanego rezonansu plazmonów powierzchniowych LSPR – z angielskiego „localized surface plasmon resonance”. Na rezonans ten mają wpływ różne czynniki, takie jak: wielkość, kształt, materiał, z jakiego złożona jest nanostruktura, jak również ośrodek, w którym się znajduje.

Zjawisku LSPR towarzyszy efekt wzmocnienia pola elektromagnetycznego wokół nanostruktury oraz wzrost absorpcji i rozpraszania dla fali rezonansowej. Efekty te wzmacniają różne zjawiska optyczne. I tak na przykład z publikacji T. Trupke i in., *J. Appl. Phys.*, 2002, 92, 4117, S. Kim i in., *Nature*, 2008, 7, 453, E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*; Elsevier: Amsterdam, 2009, oraz T. Som i B. Karmakar, *J. Appl. Phys.*, 2009, 105, 013102 znane jest wzmocnienie fotoluminescencji, właściwości nieliniowych takich, jak dwufotonowa absorpcja, generacja drugiej harmonicznej, efekt Kerra, jak też wzmocnione powierzchniowo rozpraszanie ramanowskie oraz up-konwersja.

Z publikacji N. Liu i in., *Nat. Mater.*, 2008, 7, 31 znane jest otrzymywanie materiałów plazmonicznych za pomocą powolnych i skomplikowanych metod takich, jak litografia wiązką jonów lub elektronów. Metody te nie dają możliwości zastosowania na skalę przemysłową. Metody alternatywne, pozwalające na szybkie wytworzenie materiałów plazmonicznych, opierają się głównie na mechanizmie chemicznej samoorganizacji. Należą do nich metody otrzymywania materiałów metalodielektrycznych takie, jak znana z publikacji C. Strohhofer i A. Polman, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, 1414 metoda poprzez domieszkowanie matryc dielektrycznych nanocząstkami metali, znana z publikacji C. Rockstuhl i in., *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99, 017401 metoda poprzez formowanie agregatów nanocząstek metali w roztworach koloidalnych, jak też znana z publikacji S. Vignolini i in., *Adv. Mater.*, 2012, 24, 23 metoda z wykorzystaniem związków organicznych. Jednakże w ich wyniku uzyskiwane są kompozyty dwuwymiarowe o stosunkowo niewielkich rozmiarach i małej trwałości mechanicznej i chemicznej.

Mechanizm chemicznej samoorganizacji występuje również w procesie kierunkowej krystalizacji metalodielektrycznych mieszanin eutektycznych, powodujących samoczynne uporządkowanie ich struktury w skali mikro/nano. Eutektyka jest to mieszanina dwóch lub więcej faz o określonym składzie chemicznym, wykazująca niższą temperaturę topnienia niż fazy składowe.

Z publikacji D. A. Pawlak, *Scientia Plena*, 2008, 4, 014801 oraz D.A. Pawlak, in: Eds.: T. Fukuda, V. I. Chani, *Shaped Crystals, Growth by Micro-Pulling-Down Technique*, Springer, 2007, 129 znane są eutektyki otrzymywane w postaci ciała stałego z cieczy/roztworu poprzez schładzanie poniżej określonej temperatury, zwanej temperaturą eutektyczną. Jednak dotychczas znane materiały eutektyczne nie posiadają fazy metalicznej o rozmiarach poniżej 500 nm, umożliwiających wykorzystanie efektów rezonansowych pochodzących od zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych w zakresie widzialnym.

Znane są różne metody otrzymywania materiałów metalodielektrycznych z wykorzystaniem krystalizacji eutektyk. Z publikacji D.A. Pawlak i in., *Chem. Mat.*, 2006, 18, 2450; D. A. Pawlak i in., *Adv. Funct. Mat.*, 2010, 20(7) 1116 i K. Bieńkowski i in. *Cryst. Growth & Design*, 2011, 11,9, 3935 znany jest sposób usunięcia jednej z faz eutektyki tlenek-tlenek, osnowy lub wydzieleni, a następnie wypełnienie wytrawionej przestrzeni metalem poprzez napylenie lub w procesie elektrochemicznym – na przykładzie $Tb_3Sc_2Al_3O_{12}$ - $TbScO_3$. Jednakże przy zastosowaniu tego sposobu istnieją problemy z otrzymaniem wydzieleni o wielkości wymaganej do wykorzystania ich w plazmonice, zwłaszcza w zakresie optycznym.

Z publikacji R. I. Merino, i in., *Recent Res. Devel. Mat. Sci*, 2003, 4, 1 znany jest sposób polegający na wzroście eutektyki NiO - ZrO_2 , z fazą tlenku metalu NiO , którą następnie redukuje się do podstawowego metalu Ni . Eutektyka ta nie ma zastosowania w zakresie plazmonicznie optycznym, ponieważ faza metaliczna nikiel charakteryzuje się wielkością powyżej 500 nm.

Z publikacji Final Technical Report No. E-18-610-1, Investigation of the growth of directionally solidified eutectics with potential as electron emitters, Project Director: James F. Benzel, Principal Investigators: A.T. Chapman i J.K. Cochran, JPL Contract No. 954193 (1976) znany jest sposób otrzymywania z roztopu materiałów metalodielektrycznych takich, jak eutektyki ZrO_2-W , Cr_2O_3-Mo , HfO_2-W . Jednakże materiały te posiadają wysoką temperaturę topnienia, jak również w ich skład wchodzi metale o wysokiej stratności optycznej, wykluczającej zastosowanie w plazmonice.

W przeciwieństwie do znanych materiałów, materiał według wynalazku spełnia wszystkie wymagania, umożliwiające zastosowanie go w plazmonice.

Materiał eutektyczny według wynalazku charakteryzuje się tym, że składa się z dwóch składników: 82,0–86,0 mol Bi_2O_3 stanowiący osnowę dielektryczną, o dodatniej rzeczywistej przenikalności elektrycznej $Re(\epsilon) > 0$ dla zakresu długości fali elektromagnetycznej λ 172 nm–258 nm oraz powyżej 326 nm oraz 14,0–18,0 mol Ag stanowiącego wydzielenia metaliczne lub półprzewodnikowe o oporności 15,87 n Ω m, o ujemnej rzeczywistej przenikalności elektrycznej $Re(\epsilon) < 0$ dla tego samego zakresu długości fali A 172 nm- 258 nm oraz powyżej 326 nm, korzystnie przy niskich stratach optycznych, czyli urojonej wartości przenikalności elektrycznej $Im(\epsilon)$ 1,79–3,6 F/m oraz od 0,579 F/m dla $Re(\epsilon) < 0$.

Wielkość wydzieleni jest korzystnie nie większa niż 500 nm w zakresie optycznym.

Korzystnie materiał składa się z 15,4% mol Ag o $Re(\epsilon) < 0$ oraz 84,5% mol Bi_2O_3 o $Re(\epsilon) > 0$, w korzystniejszym wariantcie wykonania materiał ten wygrzewany jest temperaturze 600°C, w czasie co najmniej 4 godzin.

Materiał według wynalazku ma zastosowanie, zależnie od potrzeb, w różnej postaci prętów, taśm bądź warstw lub odpowiednio przygotowanych ich fragmentów.

Podany niżej przykład ilustruje materiał według wynalazku w konkretnym przypadku jego wykonania, nie ograniczając zakresu jego stosowania, w oparciu o rysunek, na którym:

fig. 1 przedstawia zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego przekroju poprzecznego pręta eutektyki $Bi_2O_3 - Ag$ przed wygrzaniem,

fig. 2 przedstawia zdjęcie z transmisyjnego mikroskopu elektronowego po wygrzaniu,

fig. 3 przedstawia wykres absorpcji A promieniowania w zależności od długości fali λ dla eutektyki $Bi_2O_3 - Ag$ przed i po wygrzaniu, gdzie widoczne jest maksimum absorpcji po wygrzaniu w zakresie 590 nm związane z wystąpieniem LSPR w otrzymanym materiale, zaś

fig. 4 przedstawia poglądowy schemat przekroju poprzecznego pręta eutektyki tlenek-metal lub tlenek-półprzewodnik, gdzie metal lub półprzewodnik stanowi osnowę materiału.

P r z y k ł a d 1.

W moździerzu ceramicznym rozciera się składniki w zawiesinie w propanolu 15,4% mol Ag o temperaturze topnienia 961,98°C i 84,6% mol Bi_2O_3 o temperaturze topnienia 817°C. Następnie otrzymany materiał nagrzewa się w piecu oporowym do temperatury 100°C, w celu odparowania propanolu. Tak przygotowany materiał umieszcza się w tyglu, który następnie montuje się w układzie do kierunkowego mikrowyciągania z roztopu. Główny proces otrzymywania pręta prowadzony jest w zakresie temperatur 650–700°C.

Tak otrzymany pręt eutektyczny tnije się na płytki o grubości około 1 mm, które następnie umieszcza się w piecu oporowym i poddaje obróbce cieplnej w atmosferze utleniającej. Wygrzewanie prowadzone jest w temperaturze 600°C, w czasie co najmniej 4 godzin. Następnie płytki poleruje się dwustronnie poniżej grubości 100 μ m.

Właściwości plazmoneczne bada się za pomocą badań spektroskopowych. Wygrzewanie powoduje dyspersję fazy metalicznej i utworzenie nanocząstek metalicznych. Taka struktura w materiale metalodielektrycznym powoduje powstanie zlokalizowanego rezonansu plazmonecznego LSPR dla długości fali 590 nm.

Otrzymany eutektyczny materiał metalodielektryczny o temperaturze topnienia 680°C spełnia następujące wymagania:

Składa się z dwóch składników Ag i Bi_2O_3 . Faza B – Ag, stanowiąca wydzielenia metaliczne, jest metalem o niskiej oporności elektrycznej 15,87 n Ω m, ujemnej rzeczywistej wartości przenikalności elektrycznej, $Re(\epsilon) < 0$: dla zakresów długości fali elektromagnetycznej λ 172 nm–258 nm oraz od 326 nm. Urojona wartość przenikalności elektrycznej, $Im(\epsilon)$ dla powyższych zakresów λ wynosi odpowiednio 1,79 do 3,6 F/m oraz od 0,579 F/m rosnąc proporcjonalnie wraz z długością fali. Faza A – Bi_2O_3 , stanowiąca osnowę dielektryczną, jest dielektrykiem o dodatniej rzeczywistej przenikalności elektrycznej $Re(\epsilon) > 0$ dla tych samych zakresów długości fali λ . Wielkość wydzieleni metalicznych wynosi około 5 nm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał eutektyczny, zwłaszcza metalodielektryczny, **znamienny tym**, że składa się z dwóch składników: 82,0–86,0 mol Bi_2O_3 stanowiący osnowę dielektryczną, o dodatniej rzeczywistej przenikalności elektrycznej $\text{Re}(\epsilon) > 0$ dla zakresu długości fali elektromagnetycznej λ 172 nm–258 nm oraz powyżej 326 nm oraz 14,0–18,0 mol Ag stanowiący wydzielenia metaliczne lub półprzewodnikowe o oporności 15,87 n Ω m, o ujemnej rzeczywistej przenikalności elektrycznej $\text{Re}(\epsilon) < 0$ dla tego samego zakresu długości fali λ 172 nm–258 nm oraz powyżej 326 nm, korzystnie przy niskich stratach optycznych, czyli urojonej wartości przenikalności elektrycznej $\text{Im}(\epsilon)$ 1,79–3,6 F/m oraz od 0,579 F/m dla $\text{Re}(\epsilon) < 0$.
2. Materiał według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera wydzielenia o wielkości nie większej niż 500 nm do zastosowań w zakresie optycznym.
3. Materiał według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że składa się z 15,4% mol Ag o $\text{Re}(\epsilon) < 0$ oraz 84,5% mol Bi_2O_3 o $\text{Re}(\epsilon) > 0$.
4. Materiał według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wygrzewany jest w temperaturze 600°C, w czasie co najmniej 4 godzin.

Rysunki

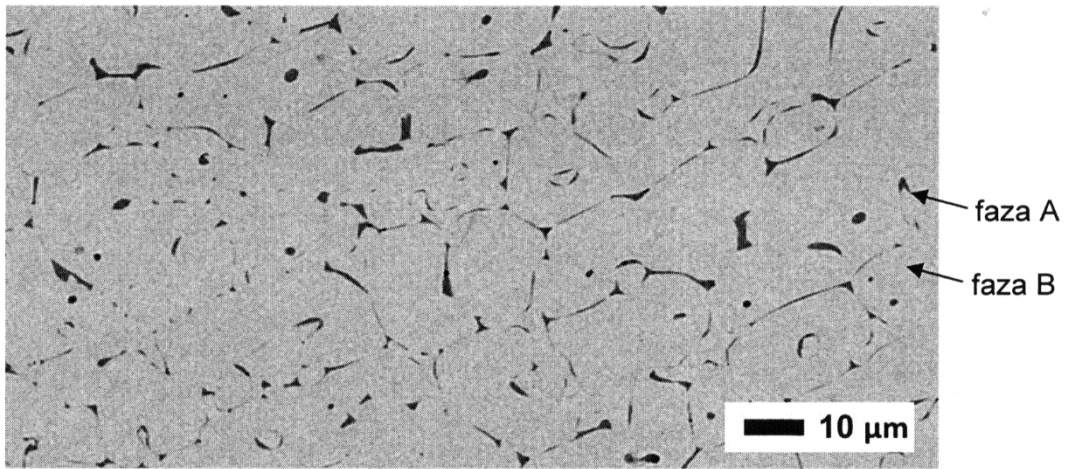


Fig. 1

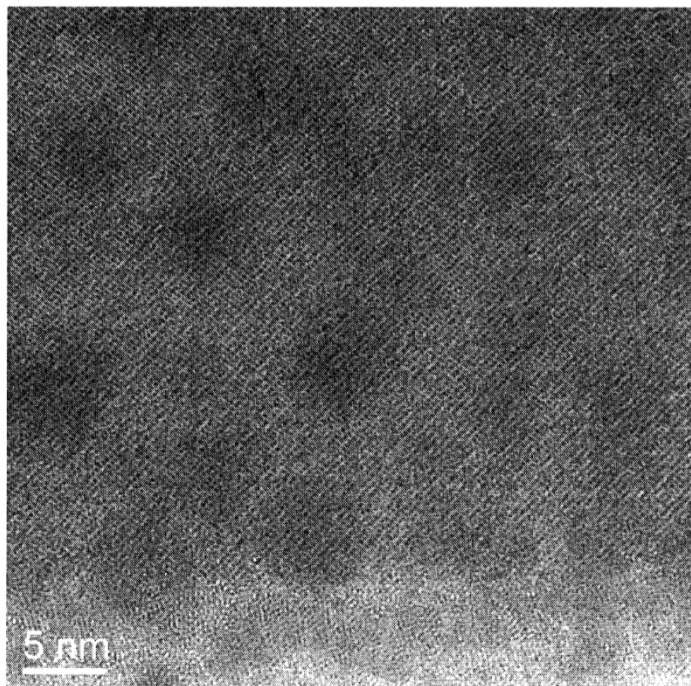


Fig. 2

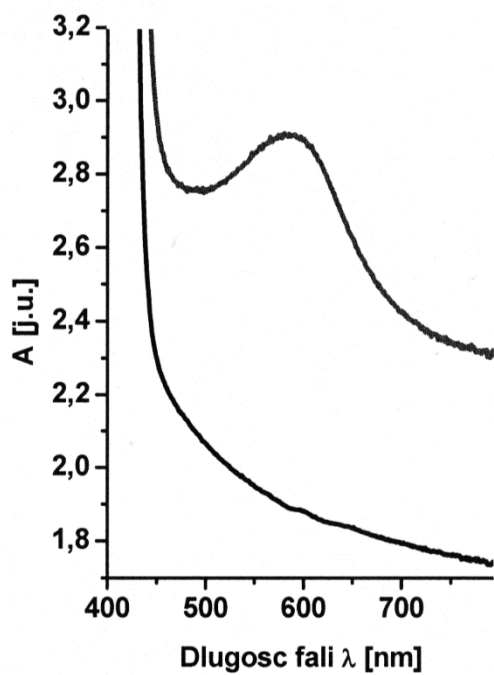


Fig. 3

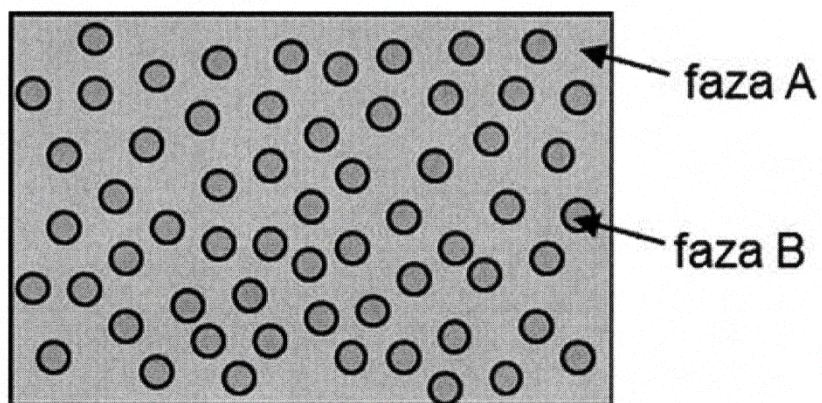


Fig. 4