

OPIS IZUMA**Područje tehnike**

5 Izum se odnosi na tehničko područje pripravljanja dvokomponentnih nanočestica.

Tehnički problem za čije rješenje se traži zaštita

10 Ovom inovacijom omogućuje se zelena sinteza (bez kemikalija) dvokomponentnih nanočestica širokog spektra sastava budući da se bilo koja dva metala ili metalna oksida mogu i neparavati pomoću pulsne laserske depozicije tankih filmova i potom ablatirati u tekućini što rezultira sintezom koloidne otopine nanočestica. Ovakve nanočestice imaju široku primjenu u područjima tzv. čiste energije u procesima cijepanja vode, razvoju fotovoltaike i senzora. Ovom metodom
15 mogle bi se sintetizirati nanočestice koje do sada nisu mogle biti istraživane jer ih nije bilo moguće sintetizirati standardnim ili specifičnim tehnikama pa se time otvaraju nebrojene mogućnosti primjene ovakvih nanokompozita. Jedna od primjena je razvoj dvokomponentnih nanočestica za naprednu fotokatalizu u vidljivom dijelu optičkog spektra. Većina dvokomponentnih nanočestica koje je moguće dobiti ovom metodom nije moguće dobiti drugim metodama.

20 Inovacija se bazira na razvoju metode sinteze dvokomponentnih nanočestica laserskom ablacijom u vodi posebno pripremljenih meta. Ovom metodom sintetizirale bi se dvokomponentne metal/metal, metal-oksid/metal, ili metal-oksid/metal-oksid nanočestice (općenito sastoje se od komponenti A i B). Mete bi se sintetizirale pomoću pulsne laserske depozicije komponente A na podlogu B. Mijenjanjem eksperimentalnih parametara (broj laserskih pulseva) mijenjala bi se i količina deponiranog materijala A na podlogu B. Materijal A kad se deponira nazivamo A'. Tako dobivena meta (podloga B i na njoj naparen sloj A') potom bi se ablatirala u vodi iz čega nastaju koloidne otopine
25 dvokomponentnih nanočestica. Udio materijala A u tako dobivenim nanočesticama može se podešavati ovisno o broju primijenjenih laserskih pulseva prilikom depozicije. Kako bi se osiguralo da sloj A' bude homogeno deponiran na podlogu B, podloga, materijal B i materijal A mogu rotirati prilikom depozicije. Prilikom depozicije su svaki zasebno pričvršćeni na odgovarajuće nosače koji mogu rotirati. Prilikom depozicije materijala A na podlogu B, podloga B se može dodatno grijati kako bi napareni sloj A' bio kristaliničan. Prilikom depozicije materijala A' na podlogu B
30 depozicija se može odvijati pod nekim tlakom određenog plina kako bi se dobila željena morfologija, stehiometrija i hrapavost naparenog sloja na podlozi.

Postojeće stanje tehnike na koje se izum odnosi

35 Postoje razne metode kojima se sintetiziraju dvokomponentne nanočestice. Članak: Vincenzo Amendola, Stefano Scaramuzza, Francesco Carraro, Elti Cattaruzza, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 489, 1 March 2017, Pages 18-27: Sinteza dvokomponentnih nanočestica laserskom ablacijom Au/Fe filmova u tekućini. Radiofrekventno magnetronsko raspršenje (frekvencija napajanja 13.56 MHz) je korišteno za izradu Au/Fe filmova depozicijom željeza i zlata na „soda-vapno“ staklu u atmosferi čistog argona na tlaku od $40 \cdot 10^{-4}$ mbar i na sobnoj temperaturi. Kako bi
40 depozicija bila ravnomjernija, nosač uzorka je rotiran frekvencijom od 10 Hz. Korištena su različita vremena depozicije za pojedini materijal da bi se dobile različite debljine slojeva u filmu. Debljina sloja je mjerena pomoću RBS (Rutherford backscattering spectrometry). Napravljeni su filmovi s različitim brojem i poretom pojedinih slojeva, čije su debljine varirale od 50 do 175 nm. Na taj način napravljeni filmovi korišteni su kao mete za pulsnu lasersku ablaciju u destiliranoj vodi ili etanolu, a ona je vršena laserom valne duljine 1064 nm sa energijom od 70 mJ po pulsu, trajanjem
45 pulsa od 6 ns i frekvencijom od 0.5 Hz, a laserski puls je lećom fokusiran na metu i tok mu iznosi do 3.5 J/cm^2 . Staklena ćelija u kojoj se nalaze tekućina i film montirana je na pomičnu platformu koja je podešena tako da su centri ablacije između dva pulsa jedan od drugoga udaljeni minimalno 0.2 mm, kako bi se izbjegla ablacija istog područja na meti. Kao rezultat, dobivene su koloidne otopine bimetalnih Au-Fe nanočestica LogNormal distribucije s maksimumima raspodjele od 4 do 8 nm i različitim udjelima Au i Fe, ovisno o korištenoj tekućini, poretku i debljini slojeva Au i Fe u filmu. Iz navedenog rada vidi se da je navedena metoda ograničena materijalima pogodnim za magnetronsko
50 raspršenje.

Također članak: Moram Sree Satya Bharati, Byram Chandu and S. Venugopal Rao, RSC Adv., 2019, 9, 1517–1525: Sinteza Ag-Cu legurnih nanočestica femtosekundnom laserskom ablacijom i ozračivanjem. Najprije su proizvedene zasebne koloidne otopine Ag i Cu nanočestica 30-minutnom laserskom ablacijom Ag i Cu meta u destiliranoj vodi. Za
55 ablaciju je korišten femtosekundni laser na valnoj duljini 800 nm, duljine trajanja pulsa 50 fs, energije pulsa $300 \mu\text{J}$, frekvenciji 1 kHz. Metalne mete čistoće 99.9% su postavljene na dno staklene posude sa 10 mL vode, a njihova debljina je 1mm. Laserska zraka je fokusirana plan-konveksnom lećom $f = 10 \text{ cm}$ na metu tako da je tok na njoj iznosio 3.8 J/cm^2 . Da bi se izbegla višestruka ablacija na istom mjestu i povećala produkcija nanočestica uzorci su tijekom ablacije pomicali korištenjem pokretne platforme koja se gibala 0.1 mm s^{-1} u x i y smjeru. Dvokomponentne Ag-Cu nanočestice su napravljene miješanjem jednakih volumena (2.5 mL) prethodno pripremljenih koloidnih otopina i ozračivanjem nefokusiranim laserskim snopom čiji je tok po pulsu $\sim 0.23 \text{ J cm}^{-2}$, a energija $150 \mu\text{J}$. Koloidna otopina je konstantno

miješana magnetnom miješalicom na 50 rpm da se postigne ravnomjernije ozračivanje nanočestica. Vrijeme ozračivanja koje je dovelo do stvaranja otopine u kojoj dominiraju dvokomponentne nanočestice bilo je 90 minuta. Dobivene nanočestice imaju log-normal raspodjelu s maksimumom raspodjele od nekoliko desetaka nm. Dvokomponentne nanočestice sintetizirane ovom metodom dobivene su miješanjem dvije koloidne otopine jednokomponentnih nanočestica koje se potom tretiraju laserskim pulsevima uslijed čega se dobiju dvokomponentne nanočestice, ali u otopini ostaje i određena količina jednokomponentnih nanočestica.

Izlaganje biti izuma

Detaljan opis najmanje jednog od načina ostvarivanja izuma

Zahitjeva se priznanje patenta koji definira metodu proizvodnje nanočestica. Metoda se sastoji od pulsnog lasera 1 čiji snop 2 se fokusira pomoću leće 3 tako da osvijetljava metu od srebra, 4. Uloga leće 3 je da prilagodi promjer laserskog pulsa, leća je od kvarca. Laser je pulsni s trajanjem pulseva od 5 ns, repeticije pulseva 5 Hz, valne duljine pulseva 1064 nm i energije po pulsu 300 mJ. Trajanje procesa deponiranja je tipično 10 minuta, no može trajati od sekunde do sata. Laserski pulsevi mogu trajati od jedne pikosekunde do jedne femtosekunde. Repeticija laserskih pulseva može biti iz područja od 1 Hz do 1 kHz. Energija po laserskom pulsu može biti od 1 mJ do 5 J. Laser može biti i druge valne duljine iz područja ultraljubičaste, vidljive ili infracrvene valne duljine.

Element od materijala A, 4 se nalazi na nosaču 5 u komori 6, a laserski snop ulazi u komoru kroz optički prozor 7. Element 4 je od srebra zbog povoljnih karakteristika, no može biti i od zlata, platine, paladija, cinkovog-oksida, titan-dioksida, vanadij-oksida, željezo-oxid i volfram-oksida. Prozor 7 ima ulogu da zadrži vakuum u komori a istovremeno propušta lasersku zraku. Energija laserskog pulsa dovodi do odvajanja dijelova materijala srebra, 4, odnosno laserske ablacije srebra. Nosač 5 je od metala. Proces se odvija u zatvorenoj vakuumskoj komori 6, čime se osigurava da ablatirani materijal srebra upadne na materijal B, 8 od cinkovog-oksida. Materijal B može biti i srebro, zlato, platina, paladij, titan-dioksid, vanadij-oxid, željezo-oxid i volfram-oxid. Komora 6 je napravljena od čelika tako da izdrži stvaranje vakuuma unutar same komore. Ablatirani dijelovi srebra šire se u okolni prostor unutar komore; te se dio srebra deponira, materijal A', 11, na cinkov-oxid, 8, koji se nalazi na metalnom nosaču 9, a istovremeno se drži na konstantnoj temperaturi pomoću grijača 10, u vakuumskoj komori 6. Grijač 10 služi da se podloga od cinkovog-oksida zagrije na određenu temperaturu što omogućava da deponirano srebro bude kristalinično. Dodatno, umjesto vakuuma u komori se može postaviti dobro definirani tlak određenog plina kako bi se postigla željena morfologija, stehiometrija i hrapavost naparenog sloja na podlozi.

Tim procesom se formira cjelina C, 12 koja se sastoji od dva prostorno odijeljena materijala srebra i cinkovog-oksida. Cjelina 12, kombinacija srebra i cinkovog-oksida je bazni materijal za izradu dvokomponentnih nanočestica. Cjelina 12 može biti kombinacija bilo koja dva materijala navedena kao elementi od materijala A i elementi od materijala B.

Zatim cjelinu 12 izvadimo iz vakuum komore i stavljamo u posudu s tekućinom, u kojoj će ta cjelina na novoj poziciji, u posudi, imati naziv cjelina D, 13, u destiliranoj vodi 14 biti ablatirana laserom 15, odnosno njegovim laserskim snopom 16. Kako bi se prilagodio fokus laserske zrake koristimo leću 17 za ablaciju, pri čemu će unutar tekućine doći do odvajanja dijelova od cjeline 13. Odvojeni dijelovi, sada raspršeni unutar tekućine su sastavljeni od materijala srebra i cinkovog-oksida. Ti dijelovi će u vodi formirati dvokomponentne nanočestice srebro/cink-oxid sastavljene od srebra i cinkovog-oksida. Laser 15 korišten za ablaciju u vodi je pulsni laser s trajanjem pulsa 5 ns, repeticije pulseva 5 Hz, valne duljine 1064 nm i energije po pulsu 300 mJ. Trajanje procesa deponiranja je tipično 10 minuta, no može trajati od sekunde do sata. Laserski pulsevi mogu trajati od jedne pikosekunde do jedne femtosekunde. Repeticija laserskih pulseva može biti iz područja od 1 Hz do 1 kHz. Energija po laserskom pulsu može biti od 1 mJ do 5 J. Laser može biti i druge valne duljine iz područja ultraljubičaste, vidljive ili infracrvene valne duljine. Leća 17 je od kvarca, a može biti i od stakla.

Kratki opis crteža

Slika 1: Prikazan je postav za lasersku ablaciju materijala A, 4 u vakuumskoj komori 6, na podlogu B, 8 koja se nalazi na nosaču 9, te se grije grijačem 10.

Slika 2: Kao rezultat laserske ablacije dolazi do depozicije materijala iz početnog elementa A, 4 na podlogu B, 8, u obliku A', 11, odnosno do formiranja cjeline C.

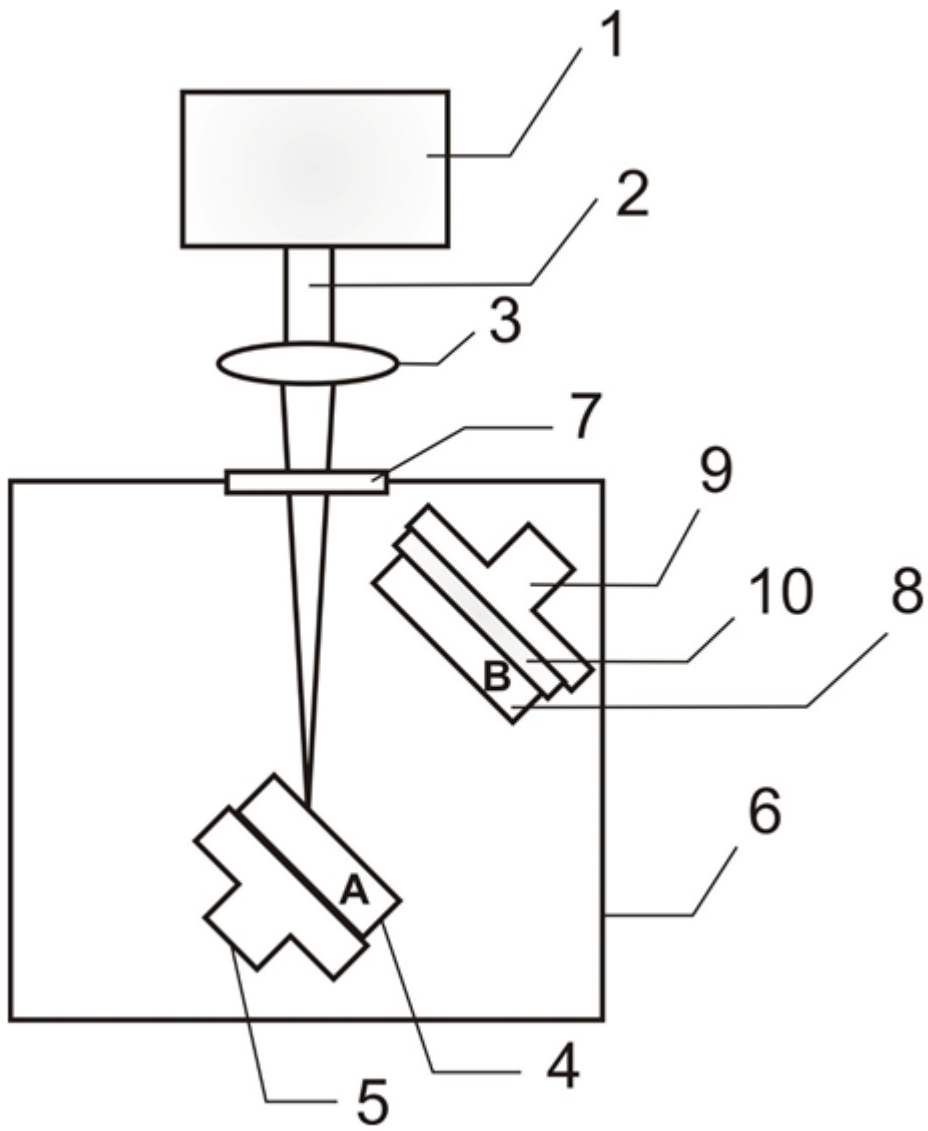
Slika 3: Cjelina D, 13, se ablatira korištenjem lasera 15, laserskim snopom 16. Ovim postupkom nastaju nanočestice AB.

Popis oznaka:

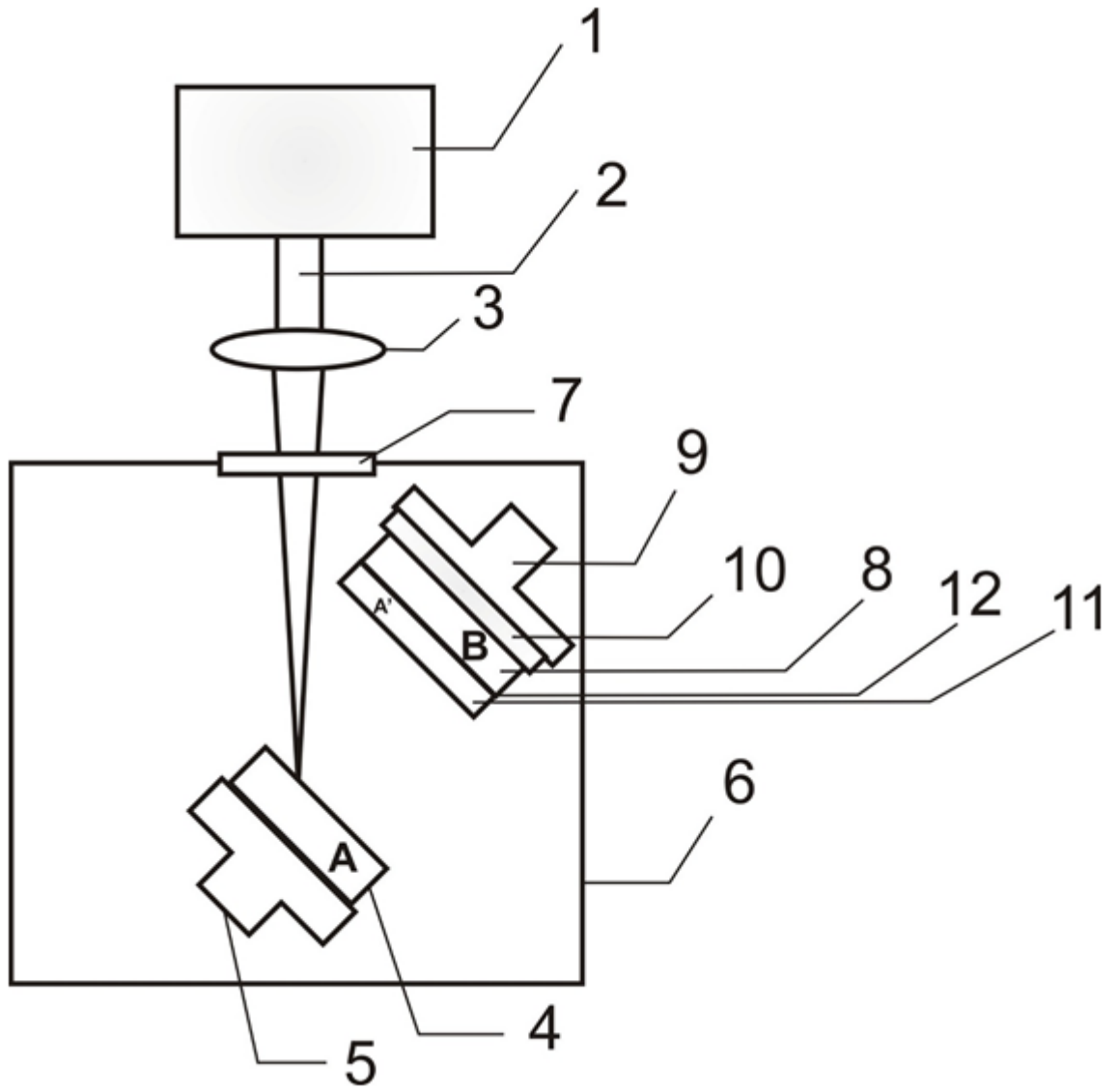
- 1) pulsni laser za ablaciju materijala A
- 5 2) snop pulsnog lasera za ablaciju materijala A
- 3) leća za fokusiranje pulsnog lasera za ablaciju materijala A
- 4) materijal A
- 5) nosač elementa materijala A
- 6) komora za ablaciju materijala A
- 10 7) prozor za ulaz lasera za ablaciju materijala A
- 8) materijal B
- 9) nosač materijala B
- 10) grijač materijala B
- 11) deponirani materijal A
- 15 12) komponirana cjelina C
- 13) cjelina D koja će se ablatirati u tekućini
- 14) posuda sa tekućinom
- 15) pulsni laser za ablaciju cjeline D
- 16) snop pulsnog lasera za ablaciju cjeline D
- 20 17) leća za fokusiranje pulsnog lasera za ablaciju cjeline D

PATENTNI ZAHTJEVI

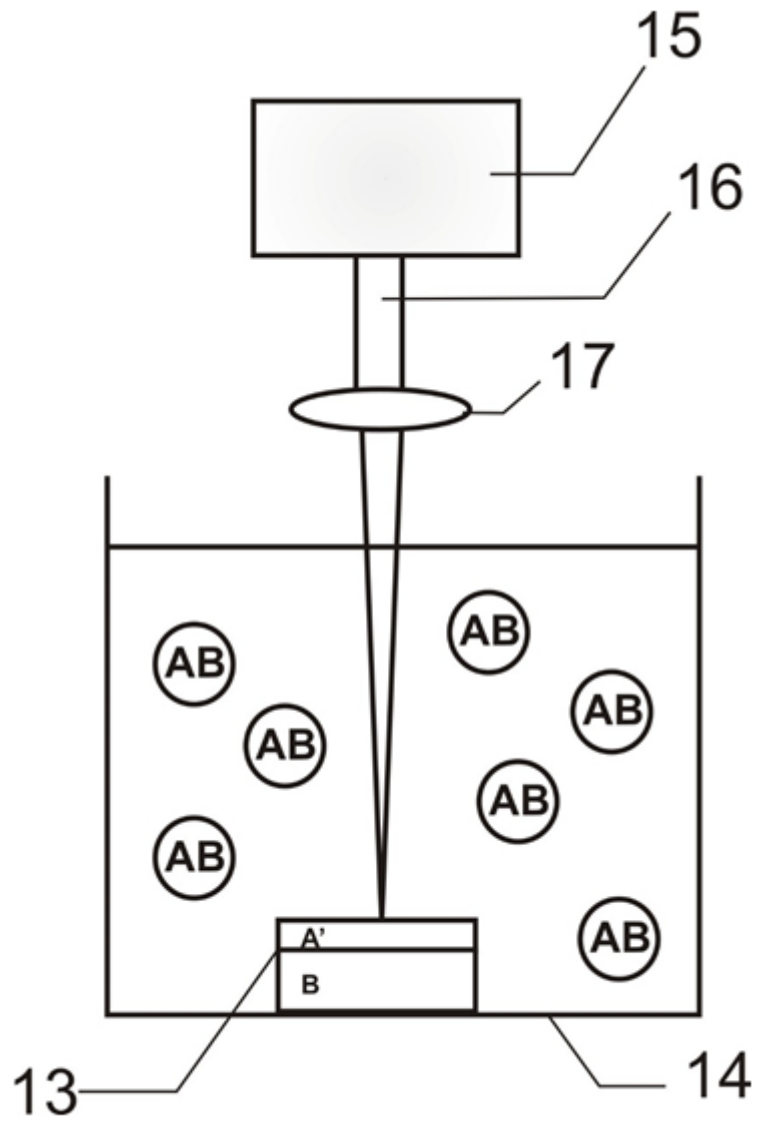
- 25 1. Metoda proizvodnje dvokomponentnih nanočestica koje se sastoje od materijala A (4) i materijala B (8) korištenjem lasera za ablaciju (1), **naznačena time** da se materijali A i B nalaze u vakuum komori (6) te se materijal A ablatira laserom te pritom deponira na podlogu od materijala B, a zatim se laserom (15) u tekućini ablatira cjelina (13) koja je nastala formacijom od početnih materijala A i B, na način da laserski puls istovremeno odvaja i materijal A i materijal B koji će se u tekućini formirati u dvokomponentnu nanočesticu AB.
- 30 2. Metoda proizvodnje dvokomponentnih nanočestica koje se sastoje od materijala A (4) i materijala B (8) korištenjem lasera za ablaciju (1), **naznačena time** da se materijali A i B nalaze u komori (6) u kojoj je dobro definirani tlak određenog plina te se materijal A ablatira laserom te pritom deponira na podlogu od materijala B, a zatim se laserom (15) u tekućini ablatira cjelina (13) koja je nastala formacijom od početnih materijala A i B, na način da laserski puls istovremeno odvaja i materijal A i materijal B koji će se u tekućini formirati u dvokomponentnu nanočesticu AB.
- 35 3. Patentni zahtjev prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačen time** da materijal A (4) rotira prilikom depozicije.
- 4 4. Patentni zahtjev prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačen time** da podloga od materijala B (8) rotira prilikom depozicije.
- 5 5. Patentni zahtjev prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačen time** da materijal A (4) rotira i podloga od materijala B (8) rotiraju prilikom depozicije.
- 40 6. Patentni zahtjev prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačen time** da se podloga od materijala B (8) dodatno grije grijačem (10) prilikom depozicije.
- 7 7. Patentni zahtjev prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačen time** da materijal A (4) rotira i da se podloga od materijala B (8) dodatno grije grijačem (10) prilikom depozicije.
- 8 8. Patentni zahtjev prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačen time** da podloga od materijala B (8) rotira i da se podloga od materijala B (8) dodatno grije grijačem (10) prilikom depozicije.
- 45 9. Patentni zahtjev prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačen time** da materijal A (4) rotira i podloga od materijala B (8) rotira i da se podloga od materijala B (8) dodatno grije grijačem (10) prilikom depozicije.



Slika 1



Slika 2



Slika 3

IZVJEŠTAJ O PRETRAŽIVANJU STANJA TEHNIKE

Prijava/broj: **P20211098A**

Podnositelj prijave: Institut za fiziku, Bijenička cesta 46, 10000 Zagreb, Hrvatska	
Datum podnošenja: 9.7.2021.	Broj međunarodne prijave:
Datum prava prvenstva:	Broj prava prvenstva:

Međunarodna klasifikacija патената (MKP): B82Y 40/00, B22F 9/02, C23C 14/28, B01J 19/12
Pretražena područja (MKP): B82Y, B22F, C23C, B01J
Elektronička baza podataka korištena u pretraživanju: baza DZIV-a, Epodoc
DOKUMENTI KOJI SE SMATRAJU RELEVANTNIM

Kategorija*	Citiranje dokumenata s naznakom relevantnih dijelova, gdje je to prikladno	Relevantan za patentni zahtjev
Y	US 5820682 A (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 13. listopada 1998. cijeli dokument	1-9

Y	CN 210711715 U (DONGGUAN XINTAIJI VACUUM TECH CO LTD) 9. lipnja 2020. cijeli dokument	1-9

Y	JP 2012046778 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 8. ožujka 2012. cijeli dokument	1-9

Y	RO 134487 A2 (INSTITUTUL NAT PENTRU FIZICA LASERILOR PLASMEI SI RADIATIEI INFLPR) 30. listopada 2020. cijeli dokument	1-9

<p>*Kategorije citiranih dokumenata:</p> <p>X: posebno relevantan za novost ili inventivnu razinu izuma ako se dokument uzima sam</p> <p>Y: posebno relevantan za inventivnu razinu izuma ako se kombinira s jednim ili više dokumenata iste kategorije</p> <p>A: definira opće stanje tehnike koje se ne smatra posebno relevantnim</p> <p>O: odnosi se na usmeno priopćavanje, upotrebu, izlaganje ili neki drugi način</p> <p>P: objavljen prije datuma podnošenja prijave, ali nakon priznatog datuma prava prvenstva</p>	<p>E: objavljen na datum podnošenja prijave ili nakon njega (raniji dokument)</p> <p>T: objavljen nakon datuma podnošenja prijave ili datuma prava prvenstva (kasniji dokument), a navodi se kako bi se razumio princip ili teorija na kojima se izum zasniva</p> <p>D: citiran u prijavi</p> <p>L: citiran iz drugih razloga</p> <p>.....</p> <p>&: pripada istoj patentnoj familiji</p>
Datum izrade: 11. travnja 2022.	
Patentni ispitivač: Alen Dedović, dipl. ing.	