

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Mindaugas Juodėnas

MIKRODALELIŲ NANOMANIPULIAVIMAS
KAPILIARINĖMIS JĖGOMIS IR
MIKROSKYSTINIAIS PRIETAISAI

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

lekt. dr. Tomas Tamulevičius

KAUNAS, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

MIKRODALELIŲ NANOMANIPULIAVIMAS
KAPILIARINĖMIS JĖGOMIS IR
MIKROSKYSTINIAIS PRIETAIS AIS

Baigiamasis magistro projektas
Medžiagų mokslas (621J50005)

Vadovas

lekt. dr. Tomas amulevičius

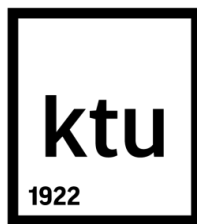
Recenzentas

doc. dr. Leonas Jakevičius

Projektą atliko

Mindaugas Juodėnas

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Mindaugas Juodėnas

Medžiagų mokslas (621J50005)

„Mikrodalelių nanomanipuliavimas kapiliarinėmis jėgomis ir mikroskystiniais prietaisais“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 – 05 – 26

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Mindaugo Juodėno**, baigiamasis projektas tema „Mikrodalelių nanomanipuliavimas kapiliarinėmis jėgomis ir mikroskystiniais prietaisais“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros sąrašė. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

TURINYS

IŽANGA	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	9
1.1. Nano- ir mikrodalelės	9
1.2. Dalelių manipuliavimas	11
1.3. Mikroskystiniai prietaisai	15
1.4. Nanostruktūros ir jų antrinimas	18
2. DARBO TIKSLAS, UŽDAVINIAI	21
3. MEDŽIAGOS IR METODIKA.....	22
3.1. Nanostruktūrų formavimas ir kopijavimas	22
3.2. Dalelės, jų manipuliavimo stendas ir metodas	27
3.3. Mikroskystinio prietaiso modeliavimas, formavimas, tyrimas	31
3.4. Vaizdinės medžiagos analizė.....	34
4. REZULTATAI.....	36
4.1. Dalelių išdėstymas ant pagrindo su iškilėmis struktūromis	36
4.2. Dalelių išdėstymas ant pagrindo su įdubomis	38
4.3. Mikroskystinio prietaiso pagrindimas ir eksperimentiniai tyrimai.....	42
5. IŠVADOS	49
LITERATŪROS SĄRAŠAS	51

Juodėnas, Mindaugas. Mikrodalelių nanomanipuliacija kapiliarinėmis jėgomis ir mikroskystiniais prietaisais. Magistro baigiamasis projektas / vadovas lekt. dr. Tomas Tamulevičius; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslų kryptis ir sritis: Medžiagų technologijos (08T), Technologijos mokslų sritis

Reikšminiai žodžiai: *mikrodalelės, nanomanipuliacija, kapiliarinės jėgos, mikroskystiniai prietaisai.*

Kaunas, 2016. 56 p.

SANTRAUKA

Mikrodalelių manipuliavimas – sparčiai besivystanti nanotechnologijų šaka. Vienas iš būdų tvarkingai jas išdėlioti makroskopiniuose plotuose – užnešimas kapiliarinėmis jėgomis. Mikrodalelių koloidinio tirpalo lašas suvaržomas tarp struktūrizuoto pagrindo ir stiklinės plokštelės, kurie transliuojami vienas kito atžvilgiu. Dėl šio judėjimo bei temperatūros poveikio dalelės ima kauptis trijų fazių riboje, o pasiekus kritinę koncentraciją, iškrenta iš tirpalo ant pagrindo iš anksto numatytose vietose. Šiame darbe aprašomas mikrodalelių manipuliavimo kapiliarinėmis jėgomis standas, juo atlikti eksperimentai bei analizuojami sferinių 1,5 μm polistireno, 270 nm fluorescuojančių polistireno bei oktaedro formos 300 nm skersmens Ag mikrodalelių išdėstymo efektyvumo rezultatai. Pasiiektas 100% užnešimo efektyvumas ant pagrindų su įvairiomis struktūromis, pastebėtos užnešimo mechanizmo tendencijos, atsirandančios riboje tarp aukšto ir žemo užnešimo efektyvumo. Naujausi šio metodo taikymai reikalauja keisti itin mažo dalelių tirpalo tūrio koncentraciją ar sudėtį eksperimento eigoje. Tam gali pasitarnauti mikroskystiniai prietaisai. Eksperimentiškai ištirtas femtosekundinio lazerio impulsais Al₂O₃ keramikoje suformuotas mikroskystinis prietaisas, galintis atlikti maišymo funkciją užnešimo kapiliarinėmis jėgomis eksperimento metu. Palyginus baigtinių elementų metodu ir eksperimentiškai gautus veikimo parametrus parodyta, kad tokį prietaisą galima sėkmingai įdiegti kapiliarinio užnešimo stende.

Juodenas, Mindaugas. *Nanomanipulation of Microparticles employing Capillary Force and Microfluidic Devices*: Master's thesis in Materials Technology / supervisor assist. prof., dr. Tomas Tamulevičius. The Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Materials Technology (08T), Technological Sciences

Key words: *microparticles, nanomanipulation, capillary force, microfluidic devices*

Kaunas, 2016. 56 p.

SUMMARY

Manipulation of microparticles is a rapidly expanding branch of nanotechnology. One of the methods for formation of ordered arrays of microparticles in large areas is capillary force assisted assembly. A drop of colloid solution is confined between a structured template and a glass slide, which are translated with respect to each other. Due to this movement and temperature effects, microparticles accumulate at the tri-phase zone and, after reaching critical concentration, start assembling into predefined trapping sites on the template. This work describes the setup for capillary force assisted assembly, experiments made using it and assembly result analysis of 1.5 μm polystyrene beads, 270 nm fluorescent polystyrene beads and 300 nm diameter Ag microparticles. 100% efficiency of assembly was achieved on templates with various structures, tendencies taking place during the transition period between low efficiency and high efficiency zones were observed. Newest approaches to this method require mixing and/or diluting of tiny amounts of colloid suspensions during the assembly. This can be achieved using microfluidic devices. A microfluidic device, formed using femtosecond laser ablation in Al_2O_3 ceramics and capable of mixing colloids during the assembly, was investigated experimentally. Comparison of experimental working parameters of this device to modelled ones using finite element method showed close conformity, indicating its applicability to the capillary force assisted assembly setup.

SANTRUMPOS

AJM – atominių jėgų mikroskopas;

BEM – baigtinių elementų metodas;

CCP – talpiškai generuojama plazma, angl. *Capacitive Coupled Plasma*;

EBL – elektronų pluošto litografija, angl. *Electron Beam Lithography*;

FDTS – angl. *perfluorododecyltrichlorosilane*;

FEP – angl. *fluorinated ethylene propylene*;

FWHM – angl. *Full Width at Half Maximum*;

ICP – indukciškai generuojama plazma, angl. *Inductively Coupled Plasma*;

LFD - angl. *Large Field Detector*

MIBK – angl. *methyl isobutyl ketone*;

PDMS – angl. *polydimethylsiloxane*;

PMMA – angl. *polymethylmethacrylate*;

PVD – fizinis garų nusodinimas, angl. *Physical Vapor Deposition*;

RIE – reaktyvusis joninis ėsdinimas, angl. *Reactive Ion Etching*;

SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas, angl. *Scanning Electron Microscope*;

SERS – angl. *Surface Enhanced Raman Scattering*;

STM – angl. *Scanning Tunneling Microscope*;

TEC – angl. *Thermo Electric Cooling*.

IŽANGA

Sparčiai augantis nanodalelių taikymas nanotechnologijose apima įvairias, tarpdisciplinines sritis – nuo optikos, fotonikos iki biomedicinos. Atrasta daug įvairių sintezės metodų, kurie leidžia valdyti jų geometrinę formą, dydžių skirstinį, elementinę sudėtį. Naudojant tokias daleles dažnas tikslas yra iš jų suformuoti tam tikras, iš anksto numatytas, sudėtingas struktūras. Jas išdėsčius tvarkingai, dalelių masyvai gali veikti kaip optiniai rezonatoriai, nanometriniai šviesolaidžiai [1], įvairūs jutikliai [2], cheminės adsorbcijos taškai [3] ir kt. Kadangi nanodalelės pasižymi lokalizuotu plazmonų rezonansu, jos gali žymiai sustiprinti Ramano sklaidos signalą (SERS, angl. *Surface Enhanced Raman Scattering*) [4]. Taigi, praktiniams taikymams dažnai reikia, kad mikrodalelės būtų išdėstytos ant paviršiaus pagal konkrečiam taikymui reikalingą raštą iš anksto numatytose vietose.

Dažniausiai tokių dalelių išsidėstymo tvarka yra išgaunama naudojant nanolitografijos metodus (angl. *Top Down*), kurių išeiga ir realizuojami plotai yra riboti. Vienas iš perspektyvių metodų yra mikrodalelių nusodinimas iš koloidinių tirpalų, pasinaudojant dalelių saviorganizacija ant specialių padėklų veikiant kapiliarinėmis jėgomis [5]. Šis metodas savyje apjungia saviorganizaciją (angl. *Bottom Up*) – našumą, bei precizinį pozicionavimą – naudojami klasikiniai litografijos metodais suformuoti mikro- ir nanoreljefai. Šiuo metodu galima tvarkingai išdėstyti daleles santykinai dideliuose, kvadratinio centimetro eilės, plotuose. Paprastai tai atliekama ant polimerinių šablonų, kuriuose suformuoti minėti reljefai. Tam, kad būtų įmanoma efektyviai ir greitai gaminti tokius šablonus, naudojama minkštoji litografija – struktūros, iš pradžių suformuotos tradiciniais optinės litografijos metodais (paprastai ant Si plokštelės), perkeliamos į polimerinę plėvelę antrinimo būdu.

Sudėtingesnių struktūrų, susidedančių iš keleto skirtingų dalelių rūšių, formavimui reikalingi tokie žingsniai, kaip dalelių maišymas bei jų tirpalų skiedimas. Tai atliekant rankiniu būdu eikvojamas laikas, procesą sunku optimizuoti ar valdyti eksperimento eigoje. Tam gali pasitarnauti dar viena pastaruosius dešimtmečius sparčiai auganti nanotechnologijų sritis – mikroskystiniai prietaisai (angl. *Microfluidics*). Naudojant mikroskystinius prietaisus, kuriais galima efektyviai manipuluoti itin mažus skysčio kiekius, įmanoma atlikti abi minėtas funkcijas, atitinkamai formuojant kanalus ir struktūras.

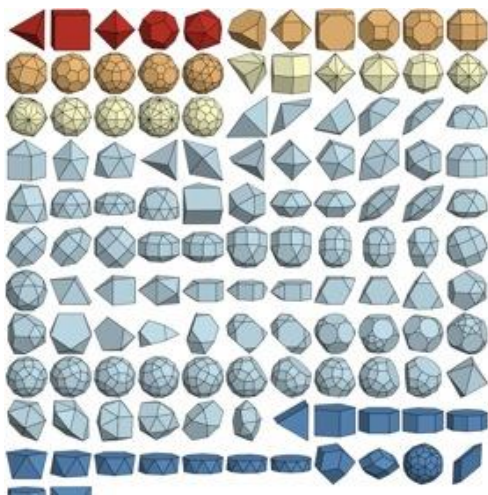
Šiame darbe aprašomi magistro studijų metu atlikti darbai kapiliarinio dalelių užnešimo tema – nuo eksperimentinio stendo, iki rezultatų su tvarkingai išdėstytomis lokalizuotu plazmonų rezonansu pasižyminčiomis sidabro nanodalelėmis. Taip pat suformuluota mikroskystinio prietaiso, gebančio maišyti ir/ar keisti tirpalo koncentraciją eksperimento metu, koncepcija, sumodeliuotas, suformuotas ir ištirtas prototipas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Nano- ir mikrodalelės

Nano- ir mikrodalelės, kurių dydis nuo 1 nm iki 100 μm , atrado savo panaudojimą plačiame mokslinių sričių spektre: medicinoje, biochemijoje, koloidų chemijoje, aerzolių tyrimuose, optikoje ir fotonikoje, maisto pramonėje. Vienas didžiausių privalumų, lėmusių tokį jų paplitimą, - itin didelis paviršiaus ploto ir tūrio santykis. Kadangi dauguma nanoprocėsų vyksta ant arba arti paviršiaus, akivaizdu, kad didesnis paviršiaus plotas lemia didesnę tokio proceso efektyvumą. Tai svarbu tiek fizikiniuose, tiek ir cheminiuose procesuose [6–8]. Egzistuoja daug įvairių dalelių rūšių, priklausomai nuo jų panaudojimo srities: dažytos, fluorescuojančios, metalinės, magnetinės, silikoninės [9] ir kt. Dažniausiai naudojami jų sintetavimo būdai: *sol-gel* metodas [10], radiolizė [11], kondensacija inertinėse dujose [12], radijo dažnio plazma [13] ir kt.

Vis didesnio susidomėjimo nanodalelės susilaukia ir biologijos srityje, kur didelę įtaką daro jų geometrinė forma – tai glaudžiai siejasi su natūraliai susiformuojančių nanostruktūrų geometrijos ir funkcijos priklausomybe, pvz.: nuo virusų geometrinės formos priklauso jų gebėjimas užkrėsti skirtingas ląsteles ir jų atsparumas po užkrėtimo [14]. Progresuojantis nanomokslas leido sintetinti pačių įvairiausių geometrinių formų daleles (1 pav.). Įdomu tai, kad jų forma daro nemažą įtaką ir saviorganizacijai – priklausomai nuo dalelių paviršiaus topografijos, jos gali susirikiuoti pačios (arba veikiant išoriniams veiksniams) į sudėtingas struktūras (2 pav.) [15, 16].



1 pav. Mikro- ir nanodalelių geometrinės formos [15]

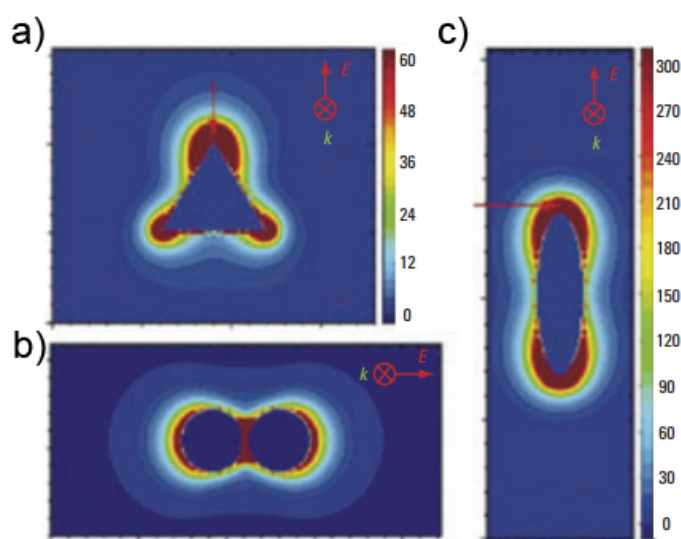


2 pav. Rozetės formos nanovamzdelis [16]

Fizikiniuose taikymuose didelio susidomėjimo susilaukia plazmoninėmis savybėmis pasižyminčios dalelės [17–19]. Paviršiaus plazmonai – tai periodiniai elektronų debesies virpesiai žadinančios bangos dažniu, galintys egzistuoti skirtingo ženklo dielektrinės skvarbos medžiagų

sandūroje, pvz.: metalo ir dielektriko [20]. Keičiant iš plazmonų rezonansu pasižyminčios medžiagos suformuoto paviršiaus struktūrą, kinta jos sąveikos su šviesa dėsningumai, jie gali būti pritaikomi fotoninių įrenginių vystymui. Tai veda prie miniatiūrinių fotoninių grandinių, kurių matmenys gerokai mažesni nei šiuo metu pasiekiami [21–23]. Ieškoma paviršiaus plazmonų panaudojimo galimybių mažesnių nei naudojamas bangos ilgis optinių elementų kūrimui, duomenų saugojimui, šviesos generavimui, mikroskopijai ir biofotonikai [24].

Vienas iš sparčiausiai besivystančių plazmoninių savybių panaudojimo būdų – tai lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso, kuriuo ir pasižymi metalinės nanodalelės, pritaikymas SERS (angl. *Surface-Enhanced Raman Scattering*) jutikliams. Ramano sklaida (angl. *Raman Scattering*) siejama su sklaidančios molekulės vibracinių modų sužadimu ir relaksacija – spektre matoma silpna, šiek tiek persislinkusi nuo žadinimui naudojamo bangos ilgio smailė. Kadangi skirtingos funkcinės grupės turi skirtingus vibracinius lygmenis, tai kiekviena molekulė turi unikalų Ramano sklaidos spektrą. Ramano sklaidos intensyvumas tiesiogiai proporcingas molekulės poliarizuojamumo pokyčiui [25]. Didžiausia problema – šis intensyvumas yra keletu eilių silpnesnis nei fluorescencijos signalas. Dar 1977 m. Jeanmaire ir Van Duyne pademonstravo, kad šis signalas gali būti gerokai sustiprintas sklaidančias molekules patalpinus ant ar šalia šiurkštaus tauriųjų metalų paviršiaus [26]. Lokalizuotam paviršiaus rezonansui sukūrus itin stiprų elektrinį lauką sklaidančios molekulės aplinkoje, indukuotasis dipolis sustiprėja, o tuo pačiu sustiprėja ir Ramano sklaidos signalas. SERS naudojama itin aukšto jautrio ir selektyvumo molekulių identifikatorių gamybai, pvz.: pesticidų [27], juodligės [28], priešinei liaukai unikalių antigenų [29], gliukozės [30], branduolinių atliekų [31] ir kt. pėdsakams aptikti.



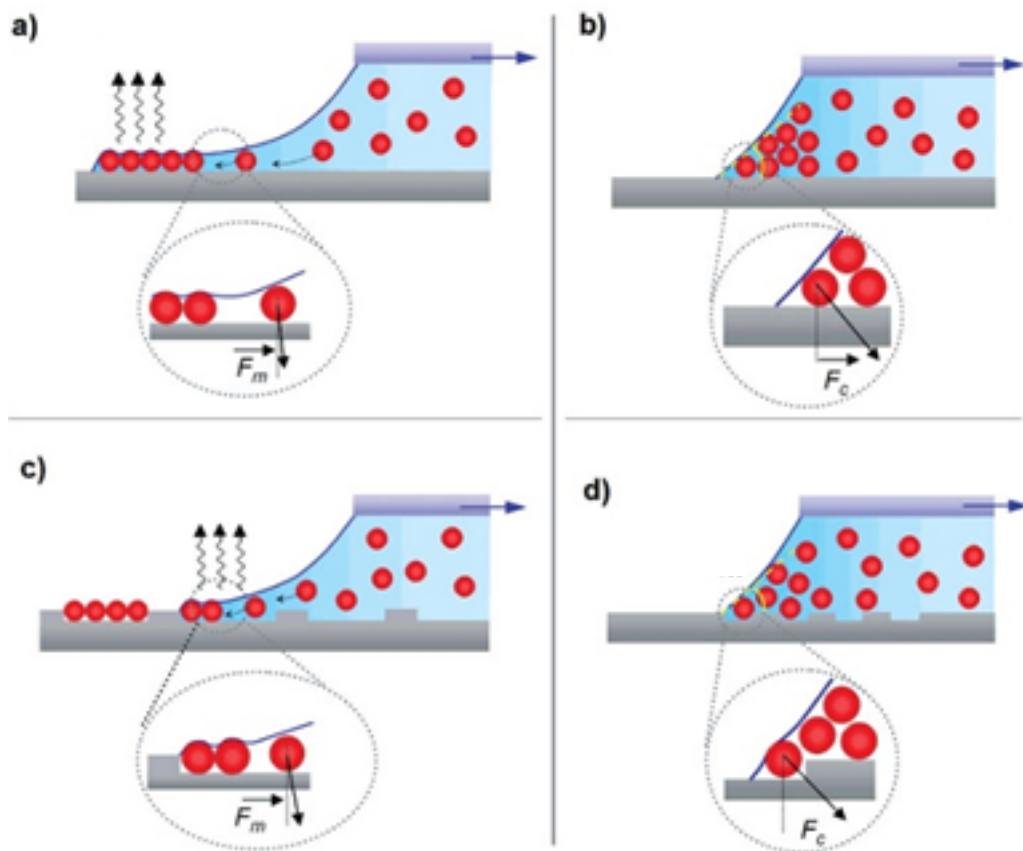
3 pav. Elektromagnetinio lauko stiprinimo aplink sidabro nanodaleles modeliavimo rezultatai: a) 700 nm trikampė dalelė; b) 520 nm sferinių dalelių pora; c) 695 nm elipsoidinė dalelė [32]

1.2. Dalelių manipuliavimas

Dažnai vieniems ar kitiems nano- ir mikrodalelių taikymams reikalinga, kad jos būtų išdėstytos iš anksto numatytose vietose – tai vienas didžiausių šių laikų nanomokslo iššūkių [33–35]. Specifiškai išdėsčius daleles erdvėje galima pasiekti įdomių optinių ypatybių, tokių kaip neigiamas šviesos lūžio rodiklis [36] ar Fano rezonansas [37], o išnaudojant jau minėtą lokalizuotą plazmonų rezonansą galima pasiekti itin didelį elektromagnetinio lauko stiprinimą. Kartais tvarkingai dalelių organizacijai pasiekti naudojami „iš viršaus į apačią“ (angl. *Top Down*) mikroapdirbimo būdai, tokie kaip litografija, tačiau tokiu būdu suformuotos nanodalelės dažnai yra toli gražu ne idealios, turi daug defektų, kurie keičia ir silpnina taikymams svarbias savybes [38]. Naudojant atominių jėgų mikroskopą (AJM, angl. *Atomic Force Microscope*) gali būti pasiekiamas nanometro skyros pozicionavimas [39, 40], magnetinėmis savybėmis pasižyminčios dalelės gali būti manipuluojamos mikroelektromagnetais [41]. Buvo parodyta, kad naudojant STM (skenuojantis tuneliuojantis mikroskopas, angl. *Scanning tunnelling microscopy*), dalelės, esančios skenavimo plote gali būti perstumiamos dėl silpnos jų adhezijos su paviršiumi – jos nugalė adhezijos jėgą ir peršoka ant STM zondo, nuo kurio vėliau gali būti itin preciziškai pozicionuojamos [42]. Visi šie metodai, nors siūlo itin aukštą skiriamąją gebą, yra neefektyvūs, imlūs laikui, reikalauja sudėtingos įrangos. Optinis pincetas (angl. *Optical tweezers*) yra vienas iš populiariausių būdų pavienėms dalelėms (ar nedideliu jų kiekiui) manipuluoti [43]. Stipriai fokusuojamo gausinio lazerio pluošto elektrinio lauko stiprio gradientas gali išlaikyti dielektrines daleles, kompensuodamas tiek Brauno judėjimą (angl. *Brownian motion*), tiek supančios medžiagos sroves. Naudojant erdvinį modulatoriumi kuriamą holograminį pluoštą galima valdyti ir keletą nanodalelių vienu metu. Ši metodika neseniai pradėta taikyti biologijoje, medicinoje, biotechnologijose [44–47]. Visgi pagrindiniai šio metodo trūkumai – nedidelis veikimo plotas bei trumpalaikiškumas (išjungus lazerį, dalelių tvarka dingsta). Norint efektyviai išdėstyti daleles makroskopinės eilės platuose reikalinga kita technologija.

Vienas iš našiausių metodų submikrometriniam dalelių pozicionavimui yra saviorganizacija pasinaudojant kapiliarinėmis jėgomis (angl. *Capillary force assisted assembly*) [5, 48]. Pagrindo, ant kurio tvarkingai nusodinamos dalelės, vilgumas, dalelių koncentracija koloidiniame tirpale, proceso greitis ir aplinkos sąlygos – visi šie veiksniai turi didelę įtaką proceso sėkmei, kuri paprastai apibūrinama kaip santykinis iš anksto numatytų padėčių užpildymo dalelėmis kiekis. Saviorganizacija pasinaudojant kapiliarinėmis jėgomis remiasi dviem vienas kitą papildančiais mechanizmais – konvekcine ir kapiliarine saviorganizacija. Abu jie grindžiami dalelių suvaržymu, sukeltu trijų fazių riboje (oras, tirpalas, pagrindas), kai tirpalo lašas yra tempiamas išilgai pagrindo paviršiaus.

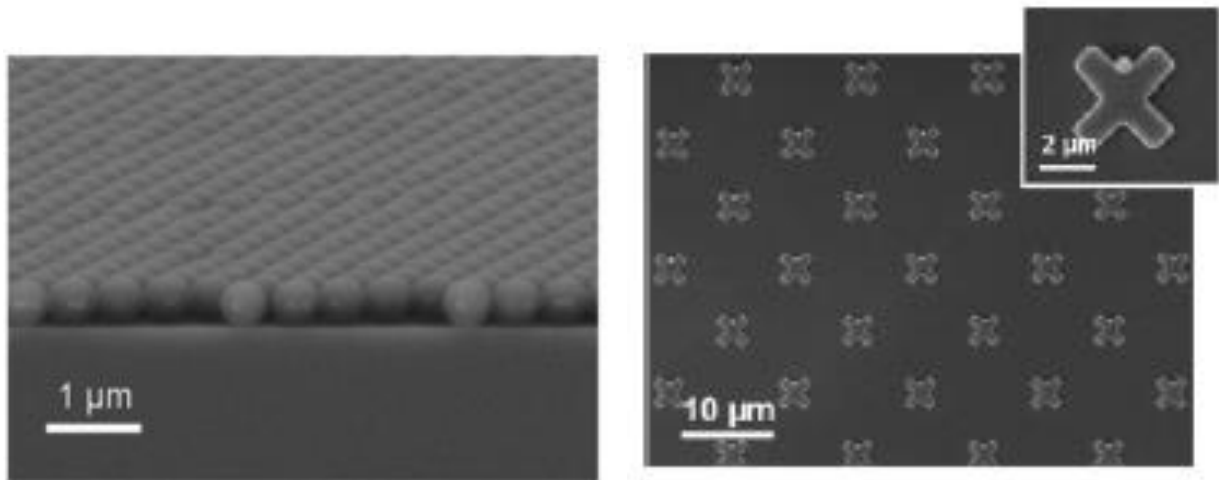
Konvekcinės dalelių saviorganizacijos mechanizmas detaliai aprašytas [49–51]. Šiuo atveju dalelių sąranka paprastai atliekama pastoviu greičiu tempiant koloidinių dalelių tirpalą virš hidrofilinio paviršiaus. Tvarkingo sluoksnio augimą sukelia konvekcinis dalelių judėjimas link jau nusėdusių dalelių masyvo. Jį sukelia pastovi tirpiklio srovė link kontakto zonos, kompensuojanti jo paties garavimą. Dalelių vertikalus suvaržymas dėl tirpalo menisko bei kapiliarinių jėgų veda prie pastovios dvimatės gardelės formavimosi. Augant šiam tvarkiam sluoksniui, tirpalo lašas traukiamas tolyn. Jei šio judėjimo greitis atitinka sluoksnio augimo greitį, gaunamas tolygus dalelių sluoksnis per visą bandinio paviršių (4 pav. a, 5 pav.).



4 pav. Dalelių organizacijos mechanizmai: konvekcinė tėkmė, sukelta intensyvaus garavimo trijų fazių aplinkoje, atneša mikrodaleles į ribą, kurios dėl jas veikiančios atstojamosios jėgos \vec{F}_m , atsirandančios dėl paviršiaus įtempimo, išsidėsto į monosluoksnius (a) arba trūkias dvimates struktūras (c); kai paviršiaus drėkinimas mažas, pradeda dominuoti kapiliarinis mechanizmas – nusodinimas nevyksta ant plokščių paviršių dėl atsiradusios horizontalios jėgos dedamosios (b), o dalelių matmenų eilės struktūrose po vieną susiorganizuoja į diskrečias padėtis dėl atstojamosios kapiliarinių reiškinų jėgos \vec{F}_c (d) [5]

Ant hidrofobiškų paviršių vertikaliosios suvaržymo jėgos, kylančios dėl paviršiaus įtempimo (ilustracijoje pažymėta \vec{F}_m), nebepakanka, kad dalelių sluoksnis formuotųsi ant lygaus paviršiaus (4 pav. b). Tačiau jei paviršius atitinkamai struktūrizuotas, atsiradusi horizontalioji suvaržymo jėgos dedamoji gali būti atstota fizinės kliūtis. Traukiant tirpalo lašą per tokį paviršių, kontaktinė

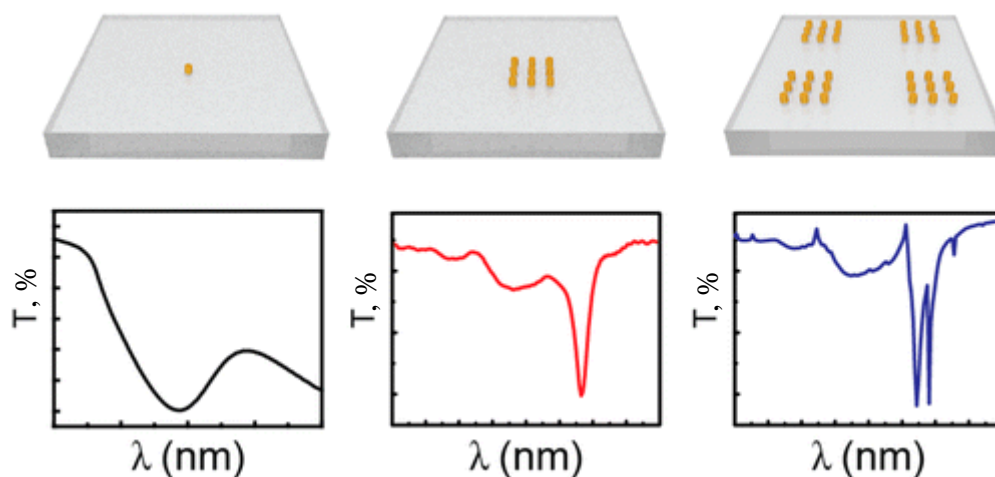
linija deformuojasi. Šis reiškinys kartu su kapiliarinėmis jėgomis leidžia vienai ar kelioms dalelėms pasilikti šalia tokios kliūtis (4 pav. d, 6 pav.).



5 pav. Konvekciniu metodu nusodintas dalelių monosluoksnis (SEM mikrografija) [5]

6 pav. Pavienės dalelės nusodintos prie geometrinių kliūčių (SEM mikrografija) [5]

Tvarkingai išdėstytos dalelės atrado savo panaudojimą keliose srityse. Vienas iš taikymų – jau minėtas lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas. Kaip pavaizduota 7 pav., keičiant Au dalelių išdėstymo tvarką (periodą tarp dalelių ir tarp jų masyvų), galima ne tik išgauti itin didelės galios rezonansą, bet ir keisti jo formą bei spektrinę poziciją. Tai atveria galimybes itin didelio jautrio jutikliams ir energijos pernašai bei stiprinimui plazmoninėse erdmėse [52].

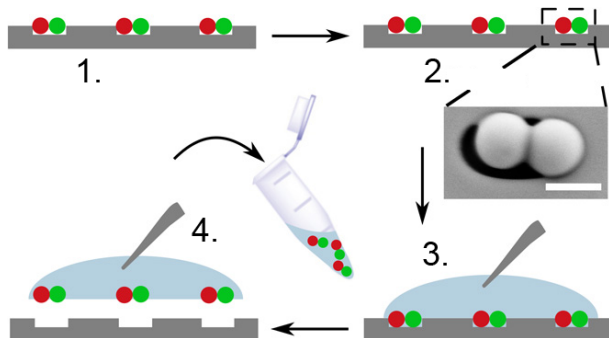


7 pav. Lokalizuoto plazmonų rezonanso padėties ir formos kitimas, priklausantis nuo dalelių geometrinės tvarkos [52]

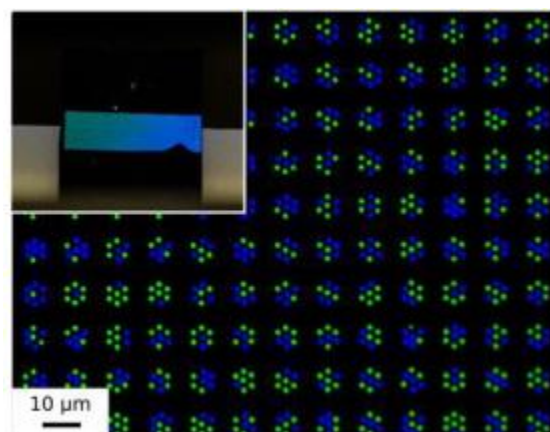
Maišant įvairias dalelių kombinacijas, galima „kurti“ organines molekules, suorganizuojant daleles tam tikra tvarka, tam tikros formos spąstuose [53]. Keičiant spąstų gylį ir koloidinio tirpalo paviršiaus įtempimą, galima žingsnis po žingsnio pildyti spąstus, talpinančius daugiau nei vieną

dalelę. Po nusodinimo ir mechaninio dalelių sulipimo, naujos „molekulės“ gali būti talpinamos tirpiklyje. Spąstų geometrija yra vienintelis veiksnys, lemiantis galutinės molekulės formą, o užnešimo eilės tvarka – kompoziciją (8 pav.). Kitas taikymas maišant įvairias daleles – visiškai unikalių, dviejų lygių apsaugos žymių gamyba (9 pav.), kurią galima panaudoti dokumentų, meno dirbinių ar kitų brangių daiktų autentiškumui patvirtinti. Pirmasis lygis – akimi matoma dalelių fluorescencija, jas apšvietus UV šviesa. Antrasis lygis kyla iš visiškai atsitiktinio dalelių išsidėstymo – nei vienas dalelių nusodinimas nebūna toks pat. Pateiktame pavyzdyje įmanomi net 2^{910} skirtingi dalelių pasiskirstymo variantai [54].

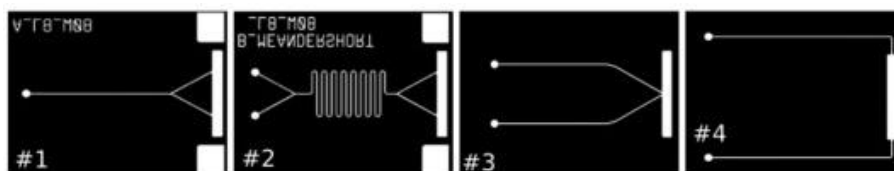
Skirtingoms dalelėms sumaišyti yra keletas būdų. Vienas iš jų – paprasčiausiai rankiniu būdu sumaišyti daleles viename inde. Šis metodas reikalauja didelio, galimai didesnio nei bus sunaudota, dalelių kiekio. Be to, sumaišius daleles, jų koncentraciją galima keisti tik pridėdam, o ne išimant daleles iš mišinio. Daug našiau yra naudoti mikroskystinius prietaisus, eikvojančius gerokai mažiau resursų ir turinčius galimybę automatizuoti ar valdyti dalelių maišymo procesą realiu laiku. Keli mikroskystinių prietaisų variantai, skirti naudoti užnešant daleles, pavaizduoti 10 pav. Plačiau apie mikroskystinius prietaisus 2.3 skyriuje.



8 pav. Molekulių sintetinimas kapiliarinio užnešimo metodu: 1. Pakaitinis nusodinimas ant PDMS pagrindo; 2. Dalelių sulipimas; 3. Lašo tirpiklio užšaldymas; 4. Dalelių perkėlimas į kolodinių tirpalą [53]



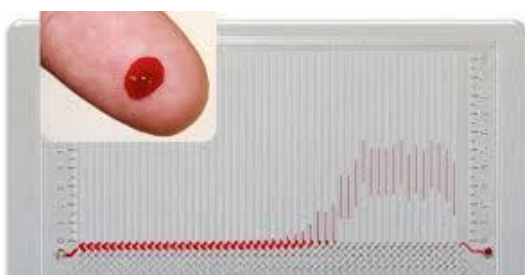
9 pav. Unikali apsaugos žymė [54]



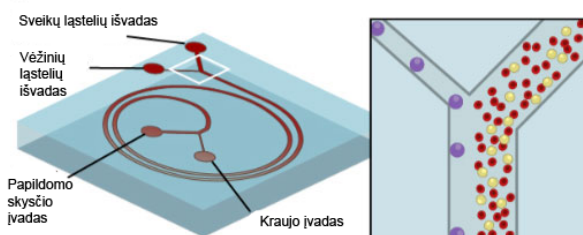
10 pav. Mikroskystinių prietaisų variantai, galintys maišyti daleles užnešimui kapiliarinėmis jėgomis [54]

1.3. Mikroskystiniai prietaisai

Mikroskystinių mokslas yra sritis, apimanti prietaisų ir procesų, kuriais manipuluojami itin maži skysčio kiekiai, kūrimą, formavimą ir naudojimą. Mažiausi manipuluojami kiekiai gali būti nuo nanolitų (nl) iki piko- (pl) ir net femtolitų (fl) eilės. Pačių prietaisų matmenys gali būti nuo kelių centimetrų iki mikrometrų eilės. Be mažų matmenų, pagrindinės tokių prietaisų ypatybės gali būti įvardintos kaip didelis našumas, mažos energijos sąnaudos, žema kaina. Mikroskystinės sistemos turi labai įvairų ir platų potencialių taikymų spektrą. Keletas sistemų ir procesų pavyzdžių galėtų būti rašalinių spausdintuvų galvutės, kraujo ląstelių rūšiavimas, cheminis sintetinis, genetinė analizė, narkotikų patikra, elektrochromatografija. Keletas realių taikymo pavyzdžių pateikta 11, 12 pav. Nenuostabu, kad didžioji dalis taikymų susiję su medicinos ir chemijos pramone. Pagrindinės mikroskystinių prietaisų bazinės funkcijos: maišymas [55–60], siurbimas [61, 62], rūšiavimas [63–65]. Kombinuojant šias funkcijas galima manipuluoti nanodalelėmis [66, 67].



11 pav. Kreditinės kortelės dydžio mikroskystinis prietaisas, galintis atlikti užsikrėtimo žmogaus imunodeficito virusu patikrą [68]

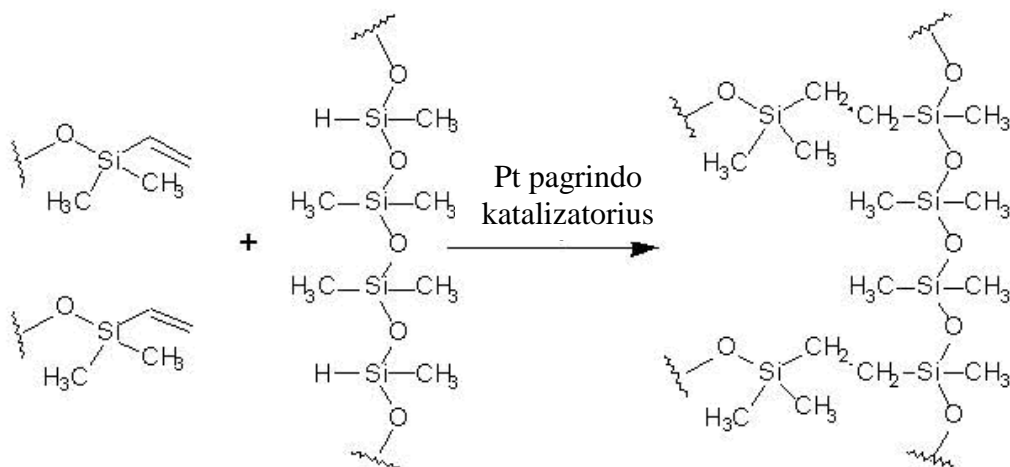


12 pav. Mikroskystinio prietaiso, galinčio atskirti vėžines ląsteles iš kraujo, koncepcinis brėžinys [69]

Mikroskystinių prietaisų vienas pagrindinių tikslų – supaprastinti ir pagreitinti laboratorinių eksperimentų ir tyrimų eigą, taigi svarbu teisingai ir praktiškai parinkti medžiagas, iš kurių bus formuojami tokie įrenginiai. Svarbiausios savybės – maža kaina bei suderinamumas su biologinėmis ir/ar cheminėmis medžiagomis. Dažnai reikalinga, kad medžiaga būtų inertiška daugeliui cheminių reagentų. Viena iš labiausiai paplitusių medžiagų – polidimetilsiloksanas (angl. *polydimethylsiloxane*) arba PDMS. Ši medžiaga yra skaidri, tai leidžia lengvai stebėti vykstančius procesus; elastiška – svarbi mechaninė savybė, užtikrinanti įrenginio atsparumą naudojant ne laboratorinėmis sąlygomis; pigi ir nesunkiai prieinama; laidi dujoms. PDMS yra termiškai tinklinamas polimeras. Jis naudojamas sumaišant bazinį oligomerą su tinklinimo reagentu tam tikru santykiu. Dėl temperatūros poveikio tinklinimo reagentas sukelia tarp molekulių jungčių susidarymą, dėl ko medžiaga tampa kietos agregatinės būsenos (13 pav.). Šio elastomero tinklo susidarymo reakcijoje dalyvauja platinos katalizatorius, polimerizacija

vyksta silicio hidrido grupėms reaguojant su vinilo grupėmis, esančiomis monomere. Katalizatorius skatina naujų SiH ryšių susidarymą, dėl ko susidaro Si-CH₂-CH₂-Si polimerinės grandinės. Didelis kiekis tokios reakcijos zonų leidžia kurtis trimačiam tinklui. Vienas tokio tipo reakcijų pranašumų yra tai, kad nėra jokių pašalinių produktų, tokių kaip vanduo. Keičiant monomero ir tinklinimo reagento santykį bei temperatūrą galima valdyti PMDS mechanines savybes. Jeigu santykis tarp tinklinimo reagento ir monomero yra padidintas, galutinis elastomeras gaunamas kietesnis, labiau susitinklinęs, o temperatūra paspartina tinklo susidarymo procesą [70].

Mikroskystinių įrenginių formavimui naudojamos ir kitos medžiagos [71]. Pirmieji mikroskystiniai įrenginiai, arba jų užuomazgos, buvo formuojami ant stiklo, vėliau, vystantis mikroschemų gamyboje naudojamoms litografijos technologijoms, ant silicio plokštelių. Dar vėliau įsisavinti termoplastai, pradėta taikyti minkštoji litografija. Naujausia metodika naudoja hidrogelius ir net popierių. Hidrogeliai yra labai porėta medžiaga, kurią 99% gali sudaryti vanduo. Tai leidžia mažoms dalelėms difunduoti per poras – tokiu būdu galima auginti ląstelių kultūras bei jas tirti viename įrenginyje [72]. Mikroskystiniai prietaisai ant popieriaus, atsiradę 2007 metais, jau dabar turi savo panaudojimą – vienas iš plačiausiai paplitusių – tai vienkartinis nėštumo testas. Popierius labai pigi medžiaga, gerai suderinama su biologinėmis ir cheminėmis struktūromis, o skystis pernešamas be išorinių įrenginių vien tik kapiliarinėmis jėgomis [73].



13 pav. PDMS tinklo susidarymo reakcija [70]

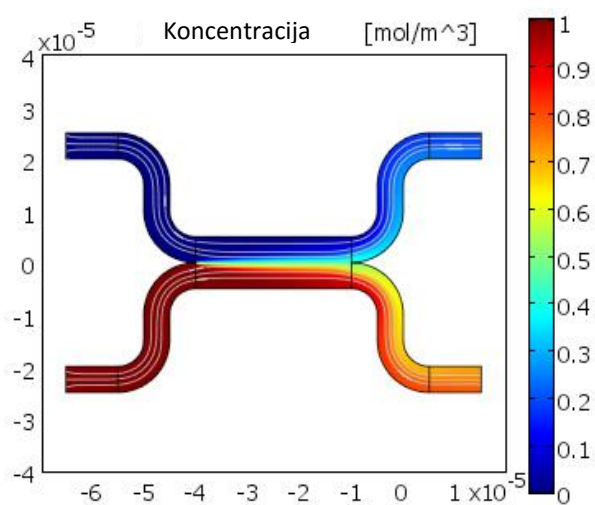
Mikroskystinių prietaisų įranga reikalauja gerokai kitokio dizaino nei įprastinės makro įrangos skysčiams manipuluoti. Paprastai nėra įmanoma proporcingai sumažinti įprastinius siurblius ir vamzdynus iki mikromatmenų ir tikėtis, kad jie veiks mikroskystių taikymuose. Kai prietaiso matmenys pasiekia tam tikrą dydį, dalelės, esančios skystyje (arba paties skysčio dalelės)

gali būti prilyginamos prietaiso funkcinių elementų matmenims. Tokiu atveju sistemos elgesys stipriai pasikeičia. Kapiliarinės jėgos pakeičia skysčių tekėjimo mikrovamzdynais būdą. Be to, yra dar ir dabar nežinomų faktorių, darančių įtaką šilumos ir masės mainams, kurių prigimtį gali išaiškinti tik tolimesni moksliniai tyrimai.

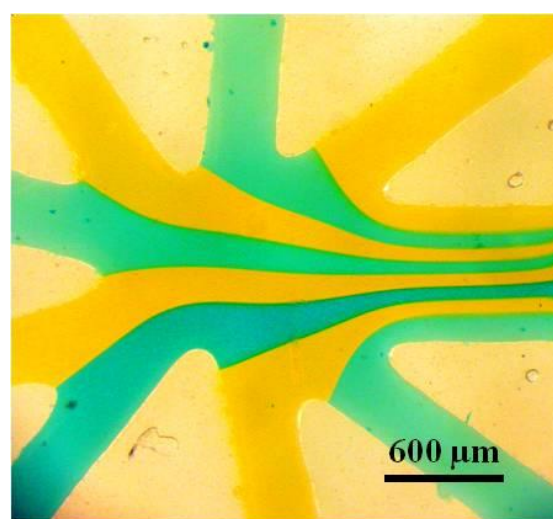
Skysčiai, tekėdami mikrometrų eilės kanalais pasižymi keletu neįprastų savybių – gravitacijos jėgas dominuoja kapiliarinės, paviršiaus įtempimas daro didelę įtaką sistemos elgsenai. Viena iš pagrindinių ir naudingiausių savybių – tai, kad tėkmė tokiuose prietaisuose yra laminarinė. Tėkmė bendrai gali būti aprašoma Reinoldso (angl. *Raynolds*) skaičiumi, kuris apskaičiuojamas pagal (1) formulę, kur Q – debitas, m^3/s , D_H – hidraulinis skersmuo, m , ν – kinematinė klampa, m^2/s , A – kanalo skerspjūvio plotas, m^2 [74].

$$Re = Q \cdot D_H / \nu \cdot A \quad (1)$$

Aiškios ribos tarp tėkmės pobūdžių nėra, tačiau kai Reinoldso skaičius mažesnis nei 2300, tėkmė gali būti laikoma laminarine [74]. Įstačius standartinius mikroskystiniams prietaisams būdingus dydžius į (1) formulę, gaunamas skaičius gerokai mažesnis nei 100, o tai rodo, kad tėkmė aiškiai laminarinė ir neturėtume stebėti jokios turbulencijos. Tai reiškia, kad skysčiai „nesimaišo tradiciškai“ [74]. Kaip pavaizduota 14, 15 pav., dvi ar daugiau skysčių tėkmės gali susitikti viename kanale ir išsiskirti – vienintelis veikiantis maišymosi mechanizmas yra difuzija. Taigi, skysčių maišymąsi galima kontroliuoti keičiant kelio ilgį, kurį tėkmės teka lygiagrečiai. Manipuliuojant skysčiais (t. y. norint juos sumaišyti) tokiuose prietaisuose dažnai reikalingas arba išorinis poveikis [75, 76], arba tam tikra kanalų geometrija [77].



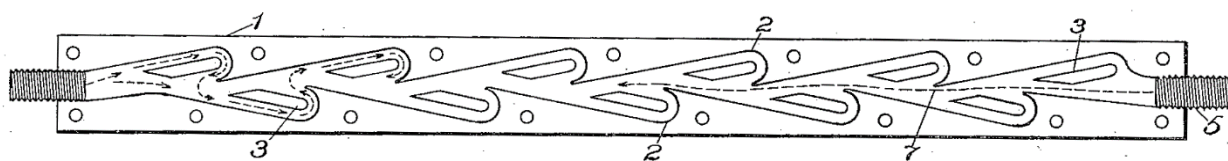
14 pav. Laminarinė skysčių tėkmė mikroskystiniuose kanaluose: spalva atitinka tirpinio koncentraciją [78]



15 pav. Laminarinė skysčių tėkmė 8 kanalų mazge [79]

Literatūroje siūloma nemažas kiekis skirtingų geometrinių maišytuvų, dar vadinamų pasyvaisiais [80–83]. Viena dažniausiai pasitaikančių struktūrų – Teslos vožtuvas (angl. *Tesla valve*) [84–86]. Makroskopinių matmenų Teslos vožtuvas buvo išrastas dar 1920 m. [87], tačiau mikroskopinis jo variantas pirmą kartą panaudotas tik 1995 m. [88]. Šios struktūros pagrindinis privalumas yra tai, kad ją nesunku pasigaminti tradiciniais mikroapdirbimo būdais. Originalus brėžinys pavaizduotas 16 pav. Dėl unikalios kanalo geometrijos ir jame esančių kliūčių, tekančio skysčio slėgio nuostoliai viena kryptimi didesni nei kita. Tai išreiškiama mikrovožtuvo diodiškumu, kur D_i – diodiškumas, Δp_1 , Δp_2 – slėgio nuostoliai priešingomis kryptimis [89]:

$$D_i = \Delta p_1 / \Delta p_2. \quad (2)$$



16 pav. Teslos vožtuvas [87]

1.4. Nanostruktūros ir jų antrinimas

Anksčiau aprašytiems procesams ir technologijoms sėkmingai vykdyti paprastai reikalingas atitinkamas fizinis pagrindas. Kai kurie iš jų turi būti atitinkamai struktūrizuoti – tai svarbu dalelių manipuliavimui. Populiariausias metodas struktūrų formavimui – litografija. Per netrumpą jos istoriją atsirado keletas specializuotų kryptų, tačiau populiariausia – fotolitografija. Jos metu suformuojama tam tikra kaukė, atspindinti galutinę struktūrų geometriją, kuri vėliau raštą perkelia ant formuojamo pagrindo. Paprastai toks perkėlimo veiksmas siejamas su ėsdinimu (angl. *Etching*). Šiuos du procesus apjungti į vieną visumą galima naudojantis lazerine abliacija. Tačiau taip suformuotas pagrindas nėra galutinis produktas. Kadangi jo formavimo procesas gana ilgas ir brangus, jis gali būti kopijuojamas minkštosios litografijos (angl. *Soft lithography*) būdu. Taigi, šiame skyriuje bus aprašomi minėtieji procesai – fotolitografijos atšaka elektronų litografija, ėsdinimas reaktyviųjų jonų plazmoje bei struktūrų kopijavimas polimerinėje plėvelėje.

Elektronų litografija, arba EBL (angl. *electron beam lithography*) yra specializuotas metodas labai tikslių raštų kūrimui, reikalingų moderniajai elektronikos pramonei. Ši technika, išvesta iš ankstyvųjų skenuojančių elektronų mikroskopų, arba SEM (angl. *scanning electron microscope*), iš principo veikia skenuojant elektronų spindulį skersai paviršiaus, padengto šioms elektronams jautrios medžiagos sluoksniu. Elektronų spindulio formavimas ir skenavimas yra labai panašus į tai, kaip veikia senesni CRT televizoriai, tačiau EBL turi keletu eilių geresnę skyrą. Pagrindinės šios technologijos savybės yra šios:

- Galima labai gera erdvinė skyra, beveik iki nanometrų lygio;
- Lanksti technologija, leidžianti dirbti su įvairiomis medžiagomis ir raštais;
- Procesas labai lėtas, keliomis eilėmis lėtesnis nei įprastinė optinė litografija;
- Brangi ir sudėtinga įranga – reikalinga dažna priežiūra.[90]

Taigi, skenuojant elektronų spindulį paviršiuje galima „nupiešti“ bet kokios formos, kiek leidžia skiriamoji geba, piešinį. Elektronams jautri medžiaga apšvitintose vietose tampa tirpi tam tikruose tirpikliuose, taigi ją pašalinus apnuoginamas pagrindas, kurį tuomet galima ėsinti, taip į jį perkeliant piešinį. Vienas iš būdų tai atlikti – plazminis ėsdinimas.

Plazminis ėsdinimas reikalauja dviejų esminių dalykų – jonų generacijos ir jų nukreipimo (momento suteikimo) link taikinio, arba ėsdinamo pagrindo. Kai jonai pasiekia taikinį, jie gali arba mechaniškai, arba chemiškai (arba kartu) pašalinti atomus nuo pagrindo. Plazmos sukūrimui ir palaikymui reikalinga energija. Paprastai ši energija jonams suteikiama išorinio elektrinio lauko. Plazmos generacija prasideda nuo pradinių jonų susidūrimų su reaktyviųjų dujų molekulėmis, kurios yra įleidžiamos į vakuuminę sistemą su anodu ir katodu. Susidūrimai generuojami dėl elektrinio lauko pagreitintų elektronų. Šie susidūrimai toliau jonizuoja dujas, taip elektringų dalelių kiekis didėja.

Egzistuoja keletas skirtingų metodų, kuriuos naudojant galima generuoti plazmą su skirtingomis savybėmis [91]. Labiausiai naudingos reaktyviajam ėsdinimui yra sukuriamos talpiškai generuojamose plazmose (angl. *capacitive coupled plasma*) (CCP), indukciškai generuojamose plazmose (angl. *inductively coupled plasma*) (ICP) ar kokioje nors šių dviejų kombinacijoje. CCP procese, energija tiekama kaip laike kintanti įtampa tarp anodo ir katodo. Dažniausiai naudojama radijo dažnio įtampa (RF). Šiame laike kintančiame elektriniame lauke įleistos dujos yra daug efektyviau jonizuojamos. To priežastis yra elektronų ir jonų mobilumo skirtumas – masyvūs jonai juda mažiau ir nesuspėja su elektrinio lauko kitimu, o elektronai turi daugiau galimybių jonizuoti atomus. Tuomet, įterpiant kondensatorių tarp anodo plokštės ir RF šaltinio, neigiamas krūvis kaupiasi ant plokštės. Dėl šio potencialų skirtumo jonai juda link anodo. Tai yra tradicinis reaktyvusis joninis ėsdinimas.

ICP proceso metu, sužadimas taip pat vykdomas laike kintančio RF šaltinio, bet sukeliamas induktyviai – per ritę, apvyniotą aplink RIE plazmos iškrovos regioną. Taip sukuriama kintantis magnetinis laukas, kuris indukuoja elektrinį lauką, cirkuliuojantį plazmą plokštumoje, lygiagrečioje CCP elektrodams. Panašiai kaip ir CCP, susidūrimai tarp greitai judančių elektronų ir lėtų atomų kuria tolimesnę jonizaciją. ICP ir RIE kombinacija labai galinga – ji reiškia, kad galima vienu metu valdyti ir jonų tankį, ir kitus plazmos parametrus, stipriai nekeičiant jonų energijos, kuri priklauso nuo CCP parametrų. Trumpai tariant, ICP gali kontroliuoti jonų skaičių,

kuris pasiekia ėsdinamą pagrindą, – tai svarbu cheminiam ėsdinimui – o CCP kontroliuoja jų energiją – tai svarbu mechaniniam ėsdinimui [92].

Mikroskystinių prietaisų formavimo supaprastinimas iki vieno proceso bei žymus jų realizacijos laiko sutrumpinimas gali būti pasiektas naudojant femtosekundinę lazerinę abliaciją [93–95]. Ši technologija pagrįsta medžiagos išgarinimu itin trumpais, stipriai fokusuotos lazerio šviesos impulsais. Dėl labai trumpo poveikio terminiai defektai nespėja atsirasti, taigi kanalai gaunami statūs, be iškilimų virš paviršiaus plokštumos – tai labai svarbu sandarinant mikroskystinius prietaisus. Naudojantis šia technologija, mikroskystinis prietaisas gali būti pagamintas keleto valandų bėgyje, praleidžiant sudėtingus procesus, dažniausiai reikalaujančius švaraus kambario sąlygų (angl. *Clean-room*). Lazerinė abliacija paprastai atliekama ant PMMA (angl. *polymethylmethacrylate*) ar kvarcinio stiklo.

Dažnai vienais ar kitais metodais suformuotas struktūras reikia antrinti ant kito paviršiaus. Turint vieną spaudą su suformuotomis struktūromis, daug pigiau, greičiau ir paprasčiau yra jas kopijuoti nei gaminti kopijas tokiu pačiu būdu, kaip ir originalas. Tam gali pasitarnauti temperatūros arba fotonų poveikiu tinklinami polimerai, pvz.: 2.3 skyriuje jau minėtas PDMS. Viena iš problemų, atsirandančių vykdant šį technologinį procesą, yra replikos atskyrimas nuo spaudo. Aišku, kad niekaip nepaveiktas spaudas iš silicio yra stipriai drėkinantis, taigi ir išliejamas polimeras pakankamai stipriai prilimpa prie paviršiaus. Dėl to palaiptiui degradoja tiek spaudo (juk stengiamasi jį panaudoti kuo daugiau kartų), tiek ir pačių replikų kokybė. Siekiant to išvengti, naudojamos įvairios dangos, kurios pakeičia paviršiaus energiją taip, kad spaudas taptų hidrofobinis. Tam paprastai naudojamos įvairios fluoro atomų turinčios organinės molekulės [96]. Jos gali savaime tvarkingai susiorganizuoti ant paviršiaus į monosluoksnius taip, kad hidrofobiškoji molekulės dalis būtų atsukta paviršiaus normalės kryptimi. Paprastai naudojamas molekulinį garų užnešimo (angl. *molecular vapor deposition*) metodas [97]. Nuo taip paruošto paviršiaus replikos atskiriamos itin lengvai, o spaudas gali tarnauti daug ilgesnį laiką.

2. DARBO TIKSLAS, UŽDAVINIAI

Darbo tikslas:

Naudojantis kapiliarinėmis jėgomis iš koloidinių tirpalų makroskopiniuose plotuose tvarkingai nusodinti mikrodaleles bei sukurti ir ištirti mikroskystinio prietaiso prototipą koloidinių tirpalų koncentracijos valdymui.

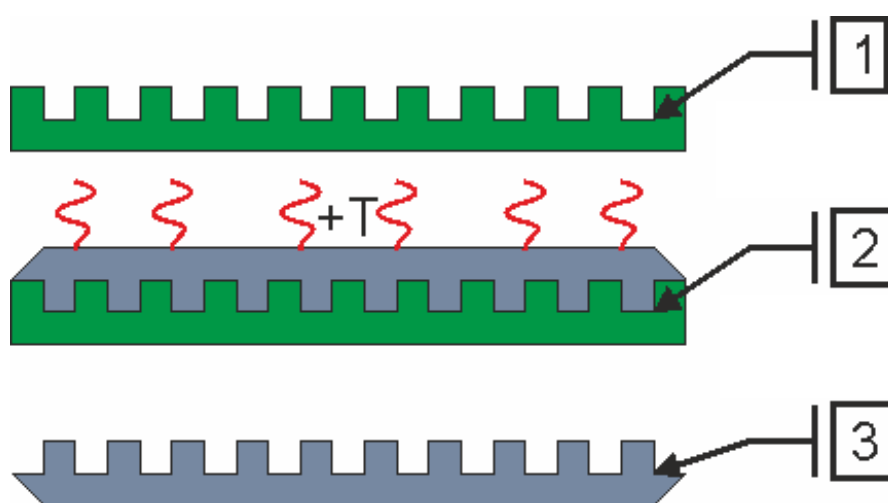
Uždaviniai:

1. Sukonstruoti mikrodalelių manipuliavimo kapiliarinėmis jėgomis standą;
2. Parinkti mikrodalelių užnešimo kaukių struktūrų linijinius matmenis, suformuoti spaudų originalus tinkamus antrinimui minkštąja litografija;
3. Ištirti kapiliarinio nusodinimo bei aplinkos sąlygų įtaką tvarkingo dalelių užnešimo proceso eigai ir našumui;
4. Sukurti mikroskystinio prietaiso, skirto koncentracijos valdymui, kanalų išdėstymo geometriją;
5. Baigtinių elementų metodu sumodeliuoti skysčių tėkmes bei jų geometrijos priklausomybes nuo debito mikroskystinio prietaiso kanaluose;
6. Eksperimentiškai ištirti femtosekundiniu lazeriu suformuoto mikroskystinio prietaiso prototipo savybes ir jas palyginti su baigtinių elementų modeliavimo rezultatais.

3. MEDŽIAGOS IR METODIKA

3.1. Nanostruktūrų formavimas ir kopijavimas

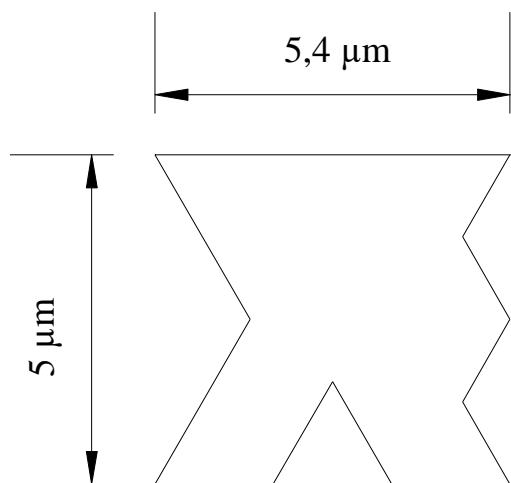
Kiekvienam dalelių užnešimo pasinaudojant kapiliarinėmis jėgomis eksperimentui reikalingas vis kitas pagrindas. Kiekvieną pagrindą formuojant fotolitografijos būdais ant silicio pagrindo būtų reikalingi dideli laiko ir finansiniai resursai. Dėl šios priežasties pasirinktas minkštosios litografijos metodas, t. y. fotolitografijos metodais suformuojamas vienas negatyvinio reljefo spaudas su struktūromis ant silicio pagrindo, kuris vėliau gali būti daug kartų kopijuojamas į polimerinę plėvelę perkeliant veidrodinį vaizdą (jei ant spaudo stulpeliai, tai ant kopijos duobutės ir pan.). Minkštosios litografijos proceso schema pavaizduota 17 pav.



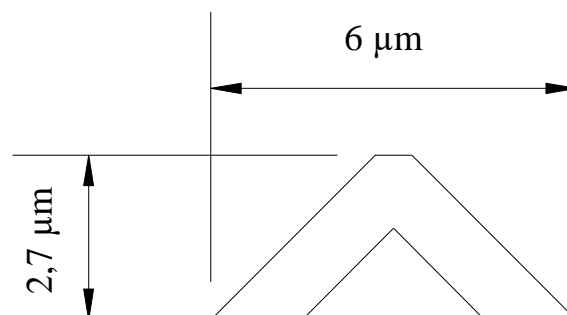
17 pav. Minkštosios litografijos proceso schema: 1 – Silicio spaudas su kopijuojamomis struktūromis, 2 – Struktūrų perkėlimas į polimerinę plėvelę (pvz.: termiškai tinklinamas PDMS), 3 – Paruoštas pagrindas su veidrodinėmis struktūromis užnešimo eksperimentams

3.1.1. Spaudų formavimas

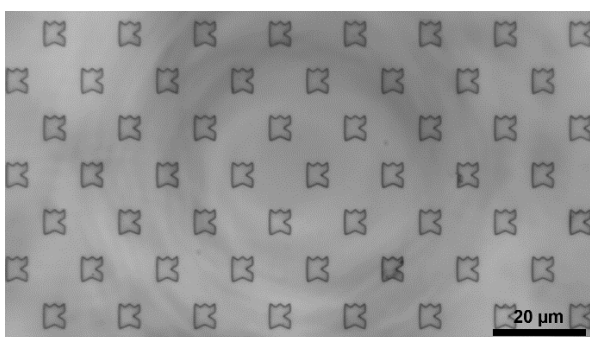
Eksperimentuose buvo naudoti du skirtingi spaudai polimerinėms kopijoms gaminti. Pirmasis buvo suformuotas naudojantis litografijos procesų seka, aprašyta 2-oje lentelėje. Suformuotos penkios sritys su dvejomis skirtingos geometrijos struktūromis, iš kurių viena atitinkamose srityse pasukta 90° kampū. Šio spaudo struktūros ir jų linijiniai matmenys pavaizduoti 18-21 pav. Ant antrojo spaudo buvo suformuoti 300 nm skersmens stulpeliai, kurie po antrinio virsta duobutėmis.



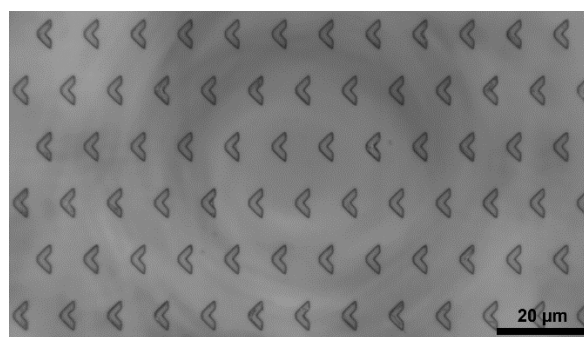
18 pav. Geometrinė struktūra. Linijiniai matmenys 5 x 5,4 μm



19 pav. Geometrinė struktūra. Linijiniai matmenys 2,7 x 6 μm



20 pav. Spaudo su struktūromis mikrografija (mastelio žymė 20 μm)



21 pav. Spaudo su struktūromis mikrografija (mastelio žymė 20 μm)

Spaudui formuoti naudota elektronų litografijos technologija [98]. Ant švarios 2 cm² ploto silicio plokštelės fizinio garų nusodinimo (angl. *Physical Vapor Deposition*, PVD) [99] būdu užgarintas 100 nm Al sluoksnis. Ant jo centrifugavimo būdu užneštas elektronų litografijai skirtas 270 nm PMMA pagrindo fotorezistas (MicroChem Corp. [100]). Eksponavimas atliktas elektronų litografijos įrenginiu Raith eLine Plus (22 pav.) [101]. Naudota 140 μC/cm² krūvio dozė, išmatuotas elektronų srovės stipris 1382,9 pA. Fotorezistas išryškintas MIBK (angl. *Methyl isobutyl ketone*) ir izopropilo alkoholio 1:3 tirpale. Al ėsdinimas atliktas TechniEtch Al80 [102] aliuminio ėsdikliu, kurio tūrinė sudėtis:



Azoto rūgštis sukelia aliuminio oksidaciją, kuri nuo bandinio pašalina fosforo rūgštis. Nebereikalingas fotorezisto sluoksnis pašalintas acetonu. Sausasis silicio ėsdinimas atliktas indukciškai generuojamos plazmos giliojo ėsdinimo įrenginiu Alcatel AMS 110 SE (23 pav.). Ėsdinta 140 s, proceso parametrai pateikti 1-oje lentelėje. Kameroje pakaitomis įleidžiamos ėsdinančios SF₆ dujos ir pasyvuojančios C₄F₈ ir O₂ dujos. Naudojant šį metodą gaunamas vertikalus ėsdinimas su pakankamai lygiomis sienelėmis. Po šio proceso pašalinamas likęs

aliuminis naudojantis anksčiau minėtu ęsdikliu. Bandinio ilgiamžiškumui pagerinti, ant jo molekulinio garų nusodinimo būdu užneštas FDTS (angl. *perfluorododecyltrichlorosilane*) sluoksnis, suteikiantis paviršiui hidrofobines savybes. Šis procesas atliekamas 15 mbar vakuume (KNF Vacuum Pump System SC 920) laikant 10 μ l minėtos medžiagos šalia spaudo 15 min. Po visų technologinių procesų spaudas tampa paruoštas naudojimui, t. y. struktūrų kopijavimui.

1 lentelė. Plazminio ęsdinimo vieno ciklo proceso parametrai

Dujos	Neaktyvi būsena, sccm	Aktyvi būsena, sccm	Trukmė, s	Galia
C ₄ F ₈	60	200	0,8	1200 W
O ₂	-	25	0,8	
SF ₆	-	300	2,8	



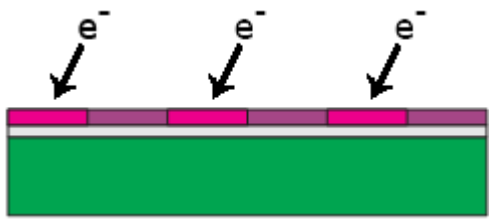
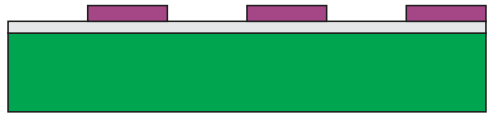
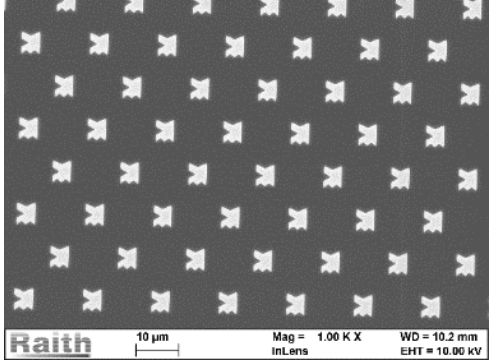

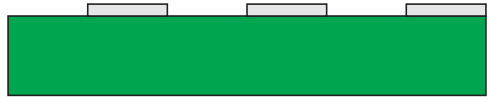
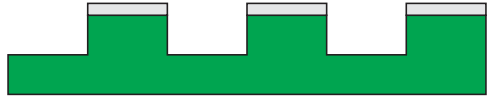

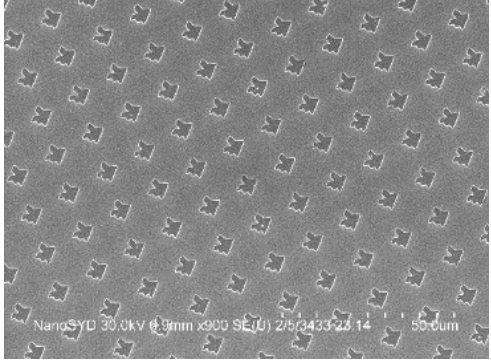
22 pav. Elektronų litografijos įrenginys Raith eLine Plus



23 pav. Plazminio ęsdinimo įrenginys Alcatel AMS 110 SE

2 lentelė. Spaudo formavimo receptas

Proceso žingsnis	Parametrai	Iliustracija
Silicio plokštelės nuvalymas organiniuose tirpikliuose	-	
Al sluoksnio užgarinimas PVD metodu	100 nm	
Fotorezisto sluoksnio užnešimas centrifugavimo būdu	5 s 500 aps/min 30 s 3000 aps/min	
Fotorezisto tirpiklio išgarinimas	120 s 200 °C	

Struktūrų įrašymas fotorezisto sluoksnyje elektronų litografijos būdu	140 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	
Fotorezisto išryškinimas	1 : 3 MIBK : IPA 30 s	
Plovimas ir džiovinimas	-	
Kaitinimas	60-90 s 100 °C	
Al ęsdinimas	140 s	
Fotorezisto pašalinimas acetonu	-	
Gilusis ęsdinimas	140 s	
Al pašalinimas	-	
Hidrofobinės dangos nusodinimas	10 μl , 15 mbar, 15 min	

3.1.2. Kopijų formavimas

Polimerinėms kopijoms formuoti naudota polimerinė medžiaga polidimetilsiloksanas (PDMS, Sylgard® 184 Silicone Elastomer [103], savybės 3-oje lentelėje). Pirmiausiai, pasveriamas oligomero ir tinklinimo reagento kiekis santykiu 10:1. Mišinys sumaišomas rankiniu būdu, po to dedamas į orbitinę maišyklę Thinky Mixer ARE-250 (24 pav.). Atliekami du maišymo etapai – žemesnėmis ir aukštesnėmis apsukomis (1200 aps/min 5 min ir 2000 aps/min 5 min). Antras etapas reikalingas pirminiam oro burbulų pašalinimui iš mišinio. Likusio oro pašalinimui mišinys dedamas į vakuuminę kamerą (KNF Vacuum Pump System SC 920), kur vakuumuojamame desikatoriuje laikomas 15 min 15 mbar slėgyje, periodiškai prileidžiant ir išsiurbiant orą. Apie 5 μ l taip paruošto mišinio užlašinama ant spaudo, o ant viršaus uždedamas 2 cm² stikliukas. Dėl jo svorio PDMS mišinys pasiskirsto tolygiai spaudo plote, suformuodamas plėvelę. Padengtas skystoje agregatinėje būsenoje esančiu polimeru spaudas dedamas į iki 100 °C temperatūros įkaitintą krosnį 35 min. (25 pav. Binder ED 53). Praėjus šiam laikui, spaudui leidžiama atvėsti kambario temperatūroje, po to kopija nuo spaudo atskiriama.

3 lentelė. Sylgard® 184 Silicone Elastomer savybės [103]

Savybė	Vienetai	Vertė
Spalva	-	Bespalvis
Klampa (bazinio monomero)	Pa·s	5,1
Klampa (mišinio)	Pa·s	3,5
Šilumos laidumas	W/m·K	0,27
Specifinis tankis (angl. <i>specific gravity</i>) (santykis su n. s. vandens tankiu)		1,03
Tinklinimo trukmė 25°C	h	48
Tinklinimo trukmė 100°C	min	35
Tinklinimo trukmė 125°C	min	20
Tinklinimo trukmė 150°C	min	10
Pramušimo įtampa (angl. <i>dielectric strength</i>)	kV/mm	19
Specifinė varža	Ω ·cm	$2,9 \cdot 10^{14}$
Tamprumo riba	MPa	6,7
Lūžio rodiklis (589 nm)		1,4118



24 pav. Orbitinė maišyklė Thinky Mixer ARE-250

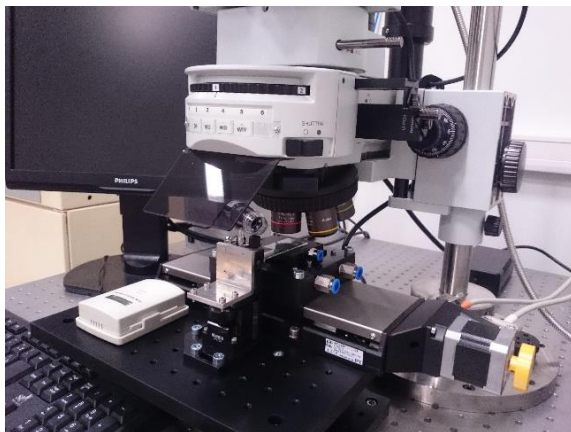


25 pav. Krosnis Binder ED 53

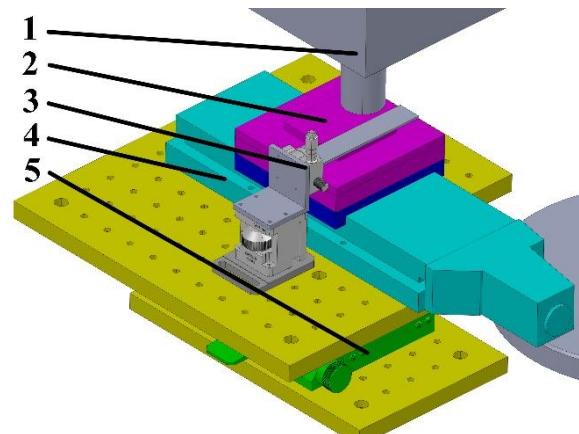
3.2. Dalelės, jų manipuliavimo stendas ir metodas

3.2.1. Įranga

Eksperimentams naudotas KTU Medžiagų mokslo institute Magistro tiriamųjų bei baigiamojo projekto metu sukonstruotas dalelių nusodinimo kapiliarinėmis jėgomis stendas (26, 27 pav.), kurį sudaro: didelės raiškos mikroskopinė sistema (27 pav. 1), precizinis motorizuotas linijinis transliatorius (27 pav. 4), valdomos temperatūros bandinio laikiklis (27 pav. 2), rankiniai XY pozicionavimo transliatoriai (27 pav. 5).



26 pav. Nusodinimo kapiliarinėmis jėgomis stendo nuotrauka

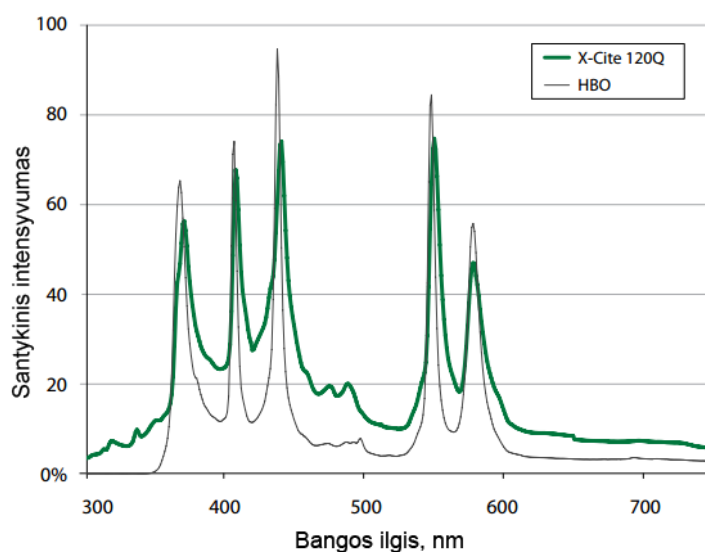


27 pav. Nusodinimo kapiliarinėmis jėgomis stendo modelis: 1 – mikroskopas, 2 – valdomos temperatūros bandinio laikiklis, 3 – valdomo kampo stiklis, 4 – precizinis motorizuotas linijinis transliatorius, 5 – XY transliatoriai

Dalelių saviorganizacijos proceso eiga bei bandiniai po eksperimentų apžiūrimi Olympus optinio ir fluorescencijos mikroskopo sistema, kurią sudaro:

- Halogeninis baltos šviesos šaltinis Schott KL 1500 HAL (29 pav.)
- Hg garų fluorescencinis šviesos šaltinis Lumen Dynamics X-Cite Series 120Q (30 pav.), jo emisijos spektras pavaizduotas 28 pav.
- Didelės raiškos spalvota kamera QImaging Micropublisher 3.3 (31 pav., 2048 x 1536 raiška)
- Didelio jautrio, didelės raiškos ir greitaveikos vienspalvė kamera QImaging optiMOS (32 pav., 100 kadrų per sekundę, 1920 x 1080 raiška)

Temperatūros valdymui naudota TEC (angl. *Thermo Electric Cooling*) sistema (33 pav., Meerstetter Engineering GmbH [ref]) kartu su Peltje elementu ir Pt100 termovaržiniu jutikliu, galinti palaikyti temperatūrą bent 0,01°C tikslumu. Preciziniui bandinio pozicionavimui naudotas PI Micos LS-110 transliatorius (34 pav.). Jo skiriamoji geba siekia 100 nm, o greitis gali būti keičiamas nuo 0,0001 mm/s iki 90 mm/s. Viskas sumontuota ant antivibracinio stalo ir XY pozicionavimo transliatorių 7T167-100Q iš Standa.



28 pav. Lumen Dynamics X-Cite Series 120Q šviesos šaltinio emisijos spektras (HBO – kitas tos pačios kompanijos gyvsidabrio garų šviesos šaltinis)



29 pav. Schott KL 1500 HAL šviesos šaltinis



30 pav. Lumen Dynamics X-Cite Series 120Q šviesos šaltinis



31 pav. QImaging Micropublisher 3.3 vaizdo kamera



32 pav. QImaging optiMOS vaizdo kamera



33 pav. Meerstetter Engineering GmbH TEC valdiklis



34 pav. PI Micos LS-110 transliatorius

3.2.2. Manipuliavimo kapiliarinėmis jėgomis eksperimentų metodika

Eksperimentams naudotos dalelės pateiktos 4-oje lentelėje. Pirmiausiai, atitinkamas dalelių kiekis paimamas ir atskiedžiamas distiliuotu vandeniu vienkartiniam mėgintuvėlyje. Naudotos koncentracijos nuo 0,01 wt% iki 1 wt%. Gerai dalelių dispersijai tirpale užtikrinti prieš pat eksperimentą mėgintuvėlis 15 min. patalpinamas į ultragarso vonelę.

4 lentelė. Dalelių sąrašas

Dydis	Medžiaga	Ypatybės	Šaltinis
1,5 μm	Polistirenas	-	Įsigytos iš Thermo Scientific™ (www.thermofisher.com)
270 nm	Polistirenas	Žadinimo bangos ilgis 468 nm, fluorescencijos - 508 nm	
300 nm	Ag	Oktahedro formos	Sintetintos užsienio mokslininko dr. Joel Henzie, vykdant projektą Nr. LJB-1/2015

Polimeriniai pagrindai nuplaunami distiliuotu vandeniu ir vakuumu pritvirtinami prie bandinio laikiklio (27 pav. 2). Programine įranga nustatoma pradinė pagrindo temperatūra. Kaip aprašyta 2.2 skyriuje, užnešimo kapiliarinėmis jėgomis procesas didele dalimi priklauso nuo dalelių judėjimo dinamikos arti trijų fazių kontaktinės zonos, kurią lemia tirpiklio garavimo greitis. Aišku, kad garavimo greitis priklauso ne tik nuo temperatūros, bet ir nuo santykinės aplinkos drėgmės. Abu šiuos parametrus apjungia rasos taško temperatūra. Ji apytiksliai skaičiuojama pagal formules (3) ir (4) ir naudojama kaip atskaitos taškas parenkant pagrindo temperatūrą [104].

Eksperimento pradžioje naudota 5-10 K aukštesnė nei rasos taškas pradinė temperatūra, o eksperimento eigoje buvo keičiama 5-30 K virš rasos taško.

$$T_d = b \cdot \alpha(T, RH) / a - \alpha(T, RH); \quad (3)$$

$$\alpha(T, RH) = (a \cdot T / b + T) + \ln(RH). \quad (4)$$

čia T_d – rasos taško temperatūra, °C, b – 237,7 °C, a – 17,27, T – temperatūra, °C, RH – santykinė drėgmė.

Nusistovėjus temperatūrai, ant pagrindo krašto užlašinamas 15-25 μ l tirpalo lašas ir prispaudžiamas stikleliu (27 pav. 3), kol lieka apie 1 mm tarpas iki pagrindo. Tuomet paleidžiamas transliatorius – pirmiausiai greičiau (10 μ m/s), kad būtų pasiektas įtemptas tirpalo lašo būvis. Tai galima pastebėti, kai tirpalo lašo fronto pozicija žiūrint per mikroskopą nekinta. Tuomet greitis 1 μ m/s žingsniais mažinamas iki 1 μ m/s. Stebima eksperimento eiga ir reguliuojami proceso parametrai, pagal susidarančią situaciją: jeigu dalelių kaupiasi per daug – didinamas greitis ir/arba mažinama temperatūra ir atvirkščiai.

3.2.3. Rezultatų analizė

Eksperimentų analizė atliekama jau aprašyta optinės mikroskopijos vaizdinimo sistema, esančia užnešimo stende. Naudojami objektyvai, kurių didinimas nuo 5x iki 100x bei šviesaus ir tamsaus lauko apžiūros režimai. Tiek spaudų, tiek ir užnešimo eksperimentų rezultatams apžiūrėti taip pat naudotas ir skenuojantis elektronų mikroskopas (SEM, angl. *Scanning Electron Microscope*) FEI Quanta 200 FEG (35 pav.). Didžiausia juo pasiekiami skiriamoji geba – 1,2 nm (aukštame vakuume, naudojant 30 kV greitinimo įtampą bei detektuojant antrinius elektronus). Kadangi užnešimui naudojami pagrindai nėra elektriškai laidūs, naudotas žemo vakuumo režimas, matavimai atlikti 80 Pa vandens garų atmosferoje. Antriniai elektroni buvo detektuojami naudojant LFD (angl. *Large Field Detector*) detektorių.

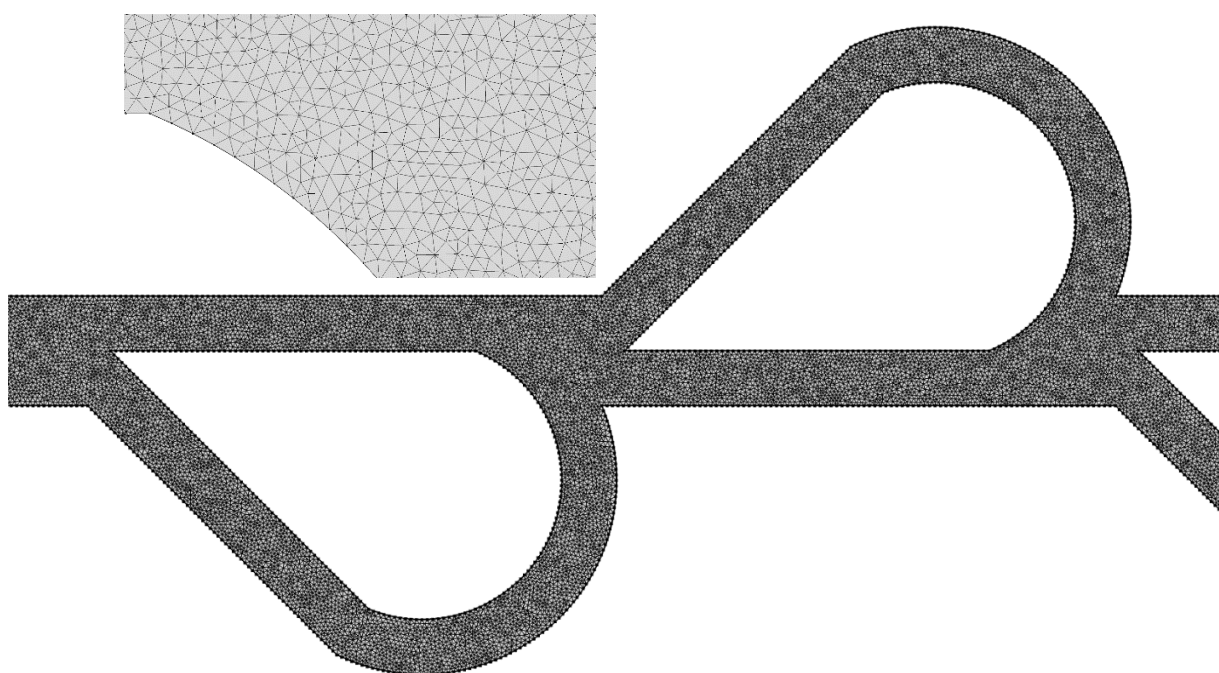


35 pav. FEI Quanta 200 FEG skenuojantis elektronų mikroskopas

3.3. Mikroskystinio prietaiso modeliavimas, formavimas, tyrimas

3.3.1. Mikroskystinio prietaiso modeliavimas

Mikroskystinio prietaiso formavimas visuomet prasideda nuo jo kanalų išdėstymo ir geometrijos braižymo. Šis etapas atliktas naudojantis programine įranga Autodesk AutoCAD 2016. Kiekvienas iš sugalvotų išdėstymų buvo atskirai sumodeliuotas baigtinių elementų modeliavimo (BEM) programa COMSOL Multiphysics 5.0. 36 pav. pavaizduotas BEM tinklelis, naudotas modelyje, jo parametrai pateikti 5-oje lentelėje. Pirmasis parametras apibrėžia didžiausią leistiną elemento dydį, antrasis – mažiausią, trečiasis apibrėžia šalia esančių elementų didžiausią skirtumą, ketvirtasis – elementų dydžius, esančius prie išlenktų kraštinių.



36 pav. BEM tinklelis

5 lentelė. Baigtinių elementų tinklelio parametrai

1	Maksimalus elemento dydis	15 μm
2	Minimalus elemento dydis	0,372 μm
3	Didžiausias augimo koeficientas	1,05
4	Išlinkimo koeficientas	0,2

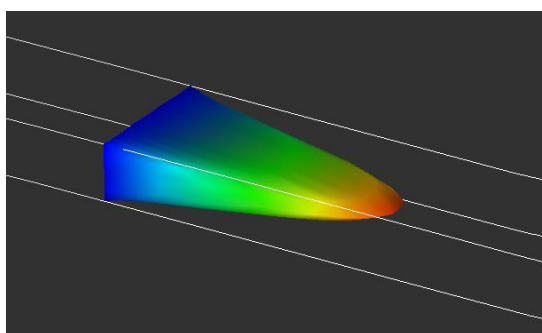
Kanalų sienelių kraštinėms sąlygoms taikoma nulinio greičio sąlyga (angl. *no slip*). Išėjimo kraštinėms taikoma atmosferinio slėgio sąlyga. Įėjimo kanalų kraštinės sąlygos aprašomos pagal (5) formulę. Gaunamas tėkmės profilis, panašus į realios tėkmės, parabolinį profilį (37 pav.).

$$u_z(x, y) = 2 \left(1 - (x^2 + y^2 / R^2) \right) u_{vid}. \quad (5)$$

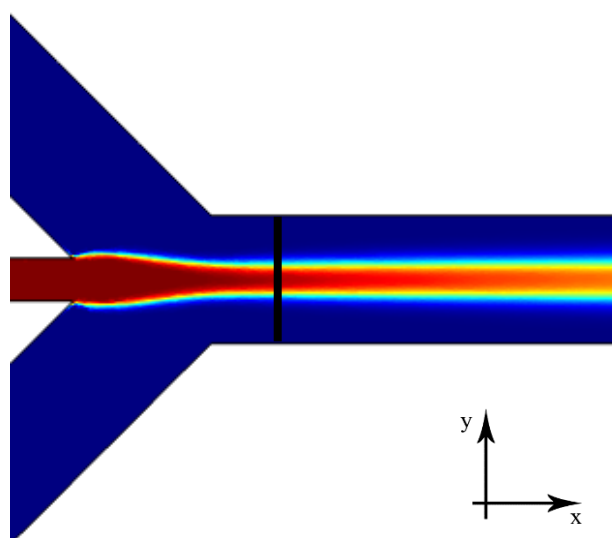
čia R – kanalo hidraulinis skersmuo, m; u_{vid} – vidutinis tėkmės greitis, m/s, apskaičiuojamas pagal (6) formulę, kur Q – tėkmės debitas, m³/s; R – kanalo hidraulinis skersmuo, m:

$$u_{vid} = Q / R^2. \quad (6)$$

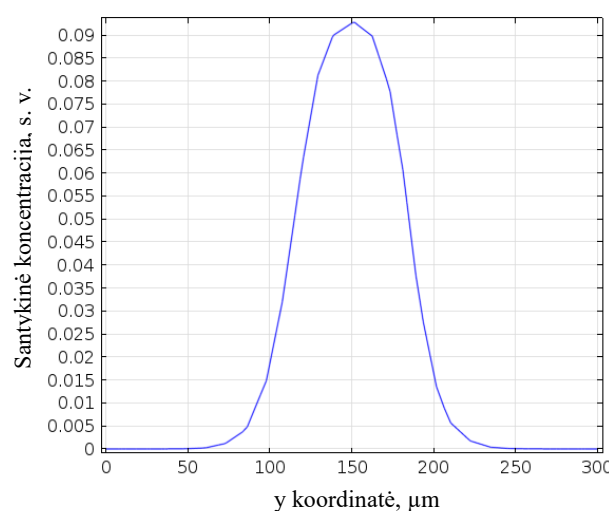
Išėjime matuojama galutinė tirpinio koncentracija, skaičiuojama jos priklausomybė nuo atskirų tėkmių debitų. Taip pat matuojamas tėkmės profilis centriniame kanale (38, 39 pav.). Imamas grafikas, jo vertės interpoliuojamos. Iš šio grafiko surandamos FWHM (angl. *Full Width at Half Maximum*) vertės, kadangi jos yra artimiausios tam, ką galima stebėti eksperimentuose. Galiausiai braižomi grafikai, atidedant gautą FWHM verčių priklausomybę nuo tėkmių debito.



37 pav. Principinis tėkmės mikroskystiniame kanale greičio profilis



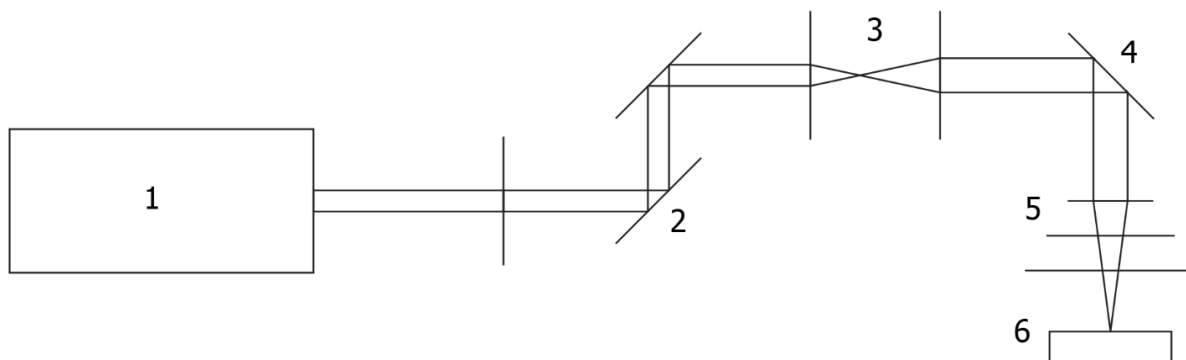
38 pav. Tėkmės koncentracijos skerspjūvio matavimo pavyzdys, esant 0,05 ml/h centrinio kanalo debitui ir 0,06 ml/h šoninių kanalų debitams



39 pav. Tėkmės koncentracijos skerspjūvio pavyzdys, esant 0,05 ml/h centrinio kanalo debitui ir 0,06 ml/h šoninių kanalų debitams

3.3.2. Lazerinė abliacija ir sandarinimas

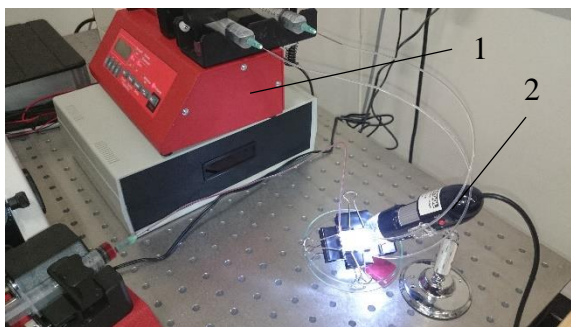
Mikroskystinio prietaiso formavimas atliktas naudojantis femtosekundine lazerinės abliacijos sistema FemtoLab (Altechna R&D) bei Yb:KGW femtosekundiniu lazeriu Pharos (Šviesos konversija) ant aliuminio (Al_2O_3) keramikos (40 pav.). Naudota galia 0,904W, impulsų pasikartojimo dažnis 40 kHz, bangos ilgis 1030 nm, energijos srautas $11,2 J/cm^2$, impulso energija 22 μJ , apdirbimo greitis 100 mm/s. Suformavus kanalus, keraminė plokštelė nuo lazerinio mikroapdirbimo metu susidariusių nuolaužų išvaloma organiniuose tirpikliuose ultragarso vonelėje. Sandarinimas atliekamas suformuojant 5-7 mm storio PDMS dangtį su skylutėmis, į kurias įspaudžiamos žarnelės. Dangtis prispaudžiamas prie keramikos spaustukais. Tai yra laikina konstrukcija, taigi sistemą galima nesunkiai išardyti valymui ar korekcijoms.



40 pav. Lazerinės abliacijos sistema: 1 – femtosekundinis lazeris; 2 – atenuatorius; 3 – spindulio išskleidiklis; 4 – spindulio galvoskenneris; 5 – lęšis; 6 – bandinys

3.3.3. Švirkštinė ir vaizdo registravimo įranga

Skysčio manipuliavimui naudojami švirkštiniai siurbliai Syringe Pump LA-100 ir LA-120 (www.hll.de). Naudoti 5 ml ir 10 ml talpos švirkštai bei FEP (angl. *Fluorinated ethylene propylene*) žarnelės. Vaizdo registravimas atliktas naudojant Brightwell Technology Ltd. BW-500X ir Brightwell Beauticam programinę įrangą. Eksperimentinis stendas pavaizduotas 41 ir 42 pav.



41 pav. Eksperimentinis stendas: 1 – švirkštiniai siurbliai; 2 – kamera



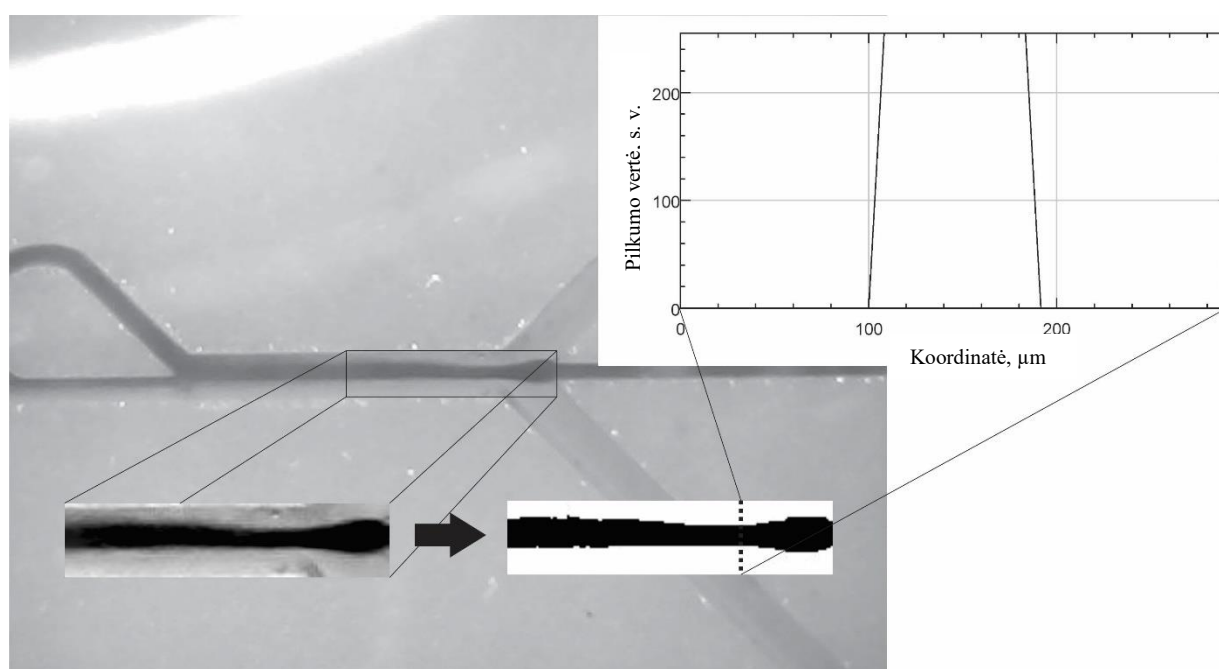
42 pav. Mikroskystinis prietaisas su prijungta skysčio manipuliavimo įranga

3.3.4. Mikroskystinio prietaiso eksperimentų metodika

Kadangi pirminis tikslas – lyginant su modeliavimo rezultatais išsiaiškinti tokio mikroskystinio prietaiso tinkamumą dalelių tirpalams maišyti, pirmiausiai eksperimentai atlikti ne su dalelių tirpalais. Naudotas maistiniai dažais nudažytas vanduo, kurio tėkmė valdoma vieno kanalo švirkštiniu siurbliu, ir paprastas vanduo, kurio tėkmė valdoma dviejų kanalų švirkštiniu siurbliu (naudoti debitai 0,01-10 ml/h). Pildant mikroskystinę sistemą, pirmiausiai leidžiamas paprastas vanduo, siekiant iš kanalų pašalinti oro burbulus. Nusistovėjus tėkmei, pradedamas leisti dažytas vanduo, surandami debitai, duodantys pastovų centrinės tėkmės fokusavimo vaizdą. Tuomet vieno iš siurblių debitas keičiamas, atitinkamai daromos 10 nuotraukų 5 s intervalais praėjus 30 s nuo debito pakeitimo.

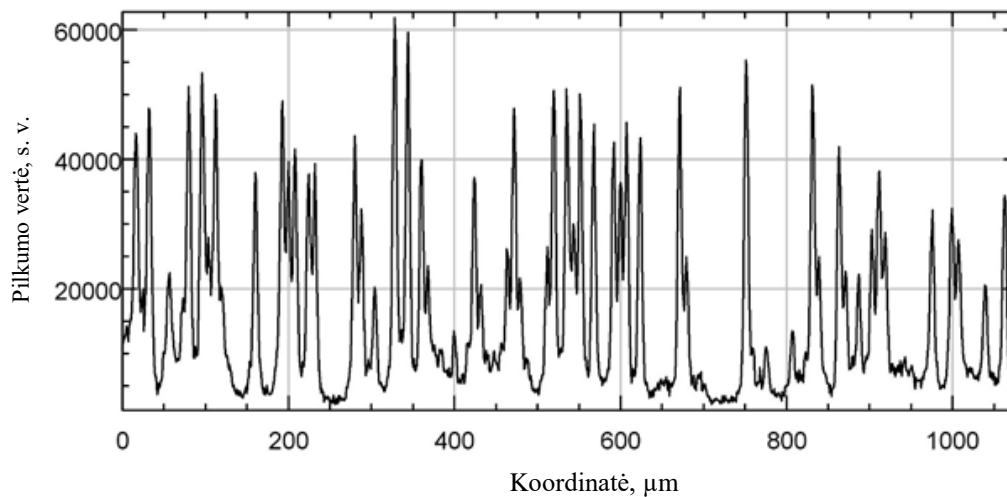
3.4. Vaizdinės medžiagos analizė

Vaizdinės medžiagos analizė atlikta naudojantis ImageJ ir MatLAB programine įranga. Mikroskystinių eksperimentų atveju, nuotrauka paverčiama į dvejetainę sistemą su automatiškai apskaičiuojama slenkstine riba. Fokusuojamos tėkmės profilis, kadangi yra tamsesnis nei aplinka, lieka priešingas aplinkai (jei aplinka balta, tai juodas, 43 pav.). ImageJ programa išgaunamas linijinis taškų pilko atspalvio vertės profilis (43 pav.). Tuomet MatLAB programa randamos profilio briaunos ir užsirašomas skersmuo. Atidedami taškai ir braižomas grafikas – fokusuojamos tėkmės skersmens priklausomybė nuo debito.



43 pav. Vaizdinės analizės iliustracija: nuotraukos pavertimas binariniu vaizdu ir profilio išgavimas

Panašiu metodu analizuojamos ir kapiliarinio dalelių manipuliavimo eksperimentų nuotraukos. Čia iš karto imami nuotraukos linijiniai profiliai (44 pav.). MatLAB programa pagal užsiduotą slenkstinę ribą skaičiuojamos smailes, kurios reprezentuoja nusodintas daleles. Atidedami gauti taškai ir braižomas grafikas – santykinio užpildymo priklausomybė nuo bandinio koordinatės.

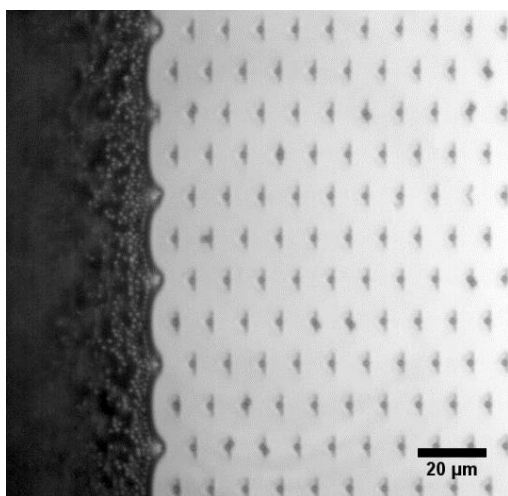


44 pav. Pilkumo vertės grafiko iš nuotraukų su suorganizuotomis dalelėmis pavyzdys

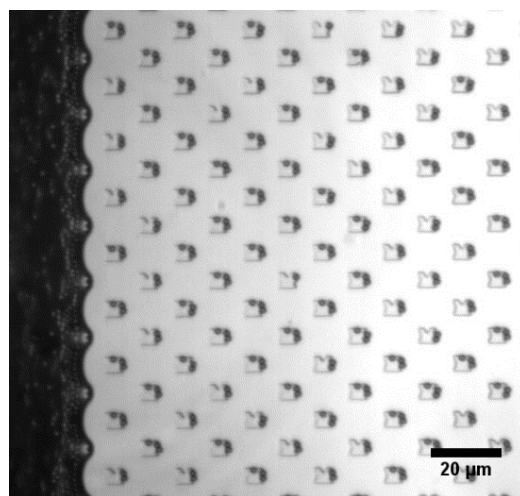
4. REZULTATAI

4.1. Dalelių išdėstymas ant pagrindo su iškilėmis struktūromis

Kadangi naudotas pagrindas suformuotas PDMS plėvelėje, paviršius yra hidrofobinis. Aišku, kad užnešimo metu dominuoja režimas, kai dalelės iškrenta iš tirpalo už kliūčių, o ant lygaus paviršiaus – ne, nes nėra kam kompensuoti horizontalios kapiliarinių jėgų dedamosios (žr. 2.2 skyrių). Kaip aprašyta anksčiau, sėkmingam užnešimui reikalinga, kad trijų fazių riboje susiformuotų stabilus dalelių sluoksnis. Geriausi rezultatai pasiekiami tada, kai iškrentančių iš tirpalo dalelių kiekis kompensuojamas naujų dalelių, dėl garavimo riboje atkeliaujančių iš tolimesnių tirpalo vietų. Vizualiai tiriant temperatūros įtaką proceso eigai matyti, kad esant nedidelei aplinkos drėgmei (rasos taško temperatūra žema), užtenka 5-10 K virš rasos taško, kad susiformuotų dalelių sluoksnis riboje. Naudojant 1,5 μm polistireno daleles, buvo pasiektas artimas 100% užnešimo našumas ant pagrindo su 18 ir 19 pav. pavaizduotomis struktūromis. Naudota temperatūra 5°C, kai rasos taško temperatūra -2°C (santykinė drėgmė 20%, aplinkos temperatūra 23°C), 1 $\mu\text{m/s}$ greitis ir 0,1 wt% koncentracija. Pastebėta, kad užtenka vos keleto dalelių eilių riboje, kad procesas vyktų sėkmingai.



45 pav. Sėkmingai vykstančio užnešimo ant pagrindo su 19 pav. pavaizduotomis struktūromis mikrografija (pagrindo temperatūra 5°C, užnešimo greitis 1 $\mu\text{m/s}$)

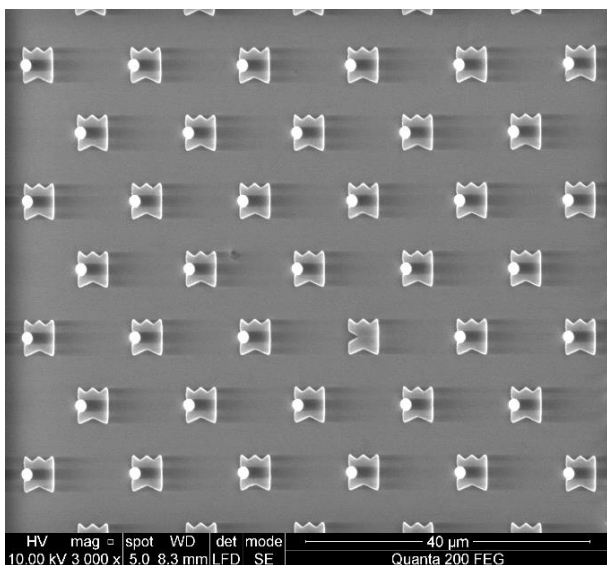


46 pav. Sėkmingai vykstančio užnešimo ant pagrindo su 18 pav. pavaizduotomis struktūromis mikrografija (pagrindo temperatūra 5°C, užnešimo greitis 1 $\mu\text{m/s}$)

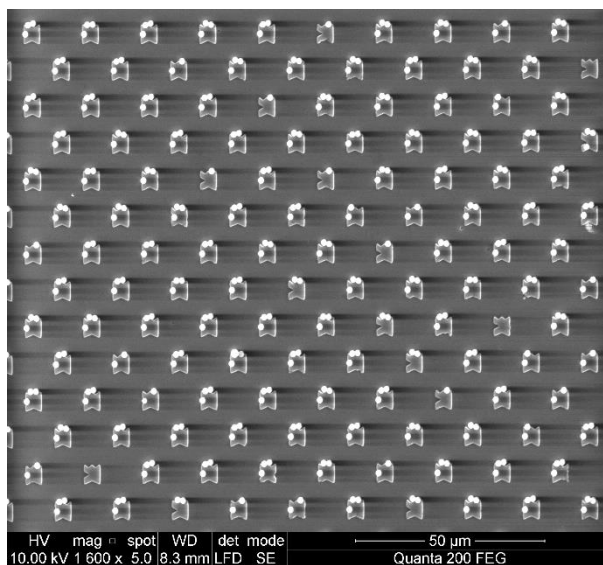
Toliau pateikiamos SEM mikrografijos, kuriose matyti polistireno dalelės, suorganizuotos geometriniuose spąstuose. Kaip matyti 48 pav., galima nedideliu atstumu suorganizuoti daleles poromis naudojant specifinės geometrijos spąstus.

Ant to paties pagrindo nusodintos ir mažesnės dalelės. 270 nm žaliai fluorescuojančios dalelės nusodintos 10°C temperatūroje 1 $\mu\text{m/s}$ greičiu. Iš vaizdinių duomenų galima pastebėti, kad slenkant tirpalo frontui, jis deformuojasi aplink kliūtis taip, kad dalelės, susikaupusios riboje,

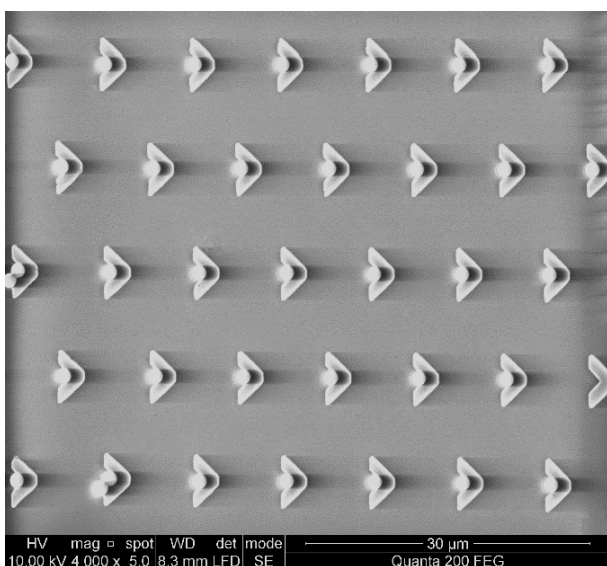
aplimpa kliūtį iš visų pusių. Įdomu tai, kad šiuo atveju galima stebėti dvejopą dalelių užnešimo mechanizmų poveikį. Fronte susikaupusios dalelės pirmiausiai užkliūva už spąstų geometrinės kliūtis – kaip ir aprašyta [5]. Tačiau toliau slenkant tirpalo frontui – tiksliau, praslinkus kliūtį, bet prieš atitrūkstant nuo jos, yra momentas, kai tirpalo meniskas susiformuoja į tokį, kur dalelės dėl konvekcijos reiškinių dideliu greičiu lekia link skiriamosios ribos. Dėl to gaunamas unikalus dalelių nusodinimo variantas, didele dalimi priklausantis nuo spąstų geometrijos (51-53 pav.). Šis efektas stebimas tik kai dalelės gerokai mažesnės nei spąstų linijiniai matmenys.



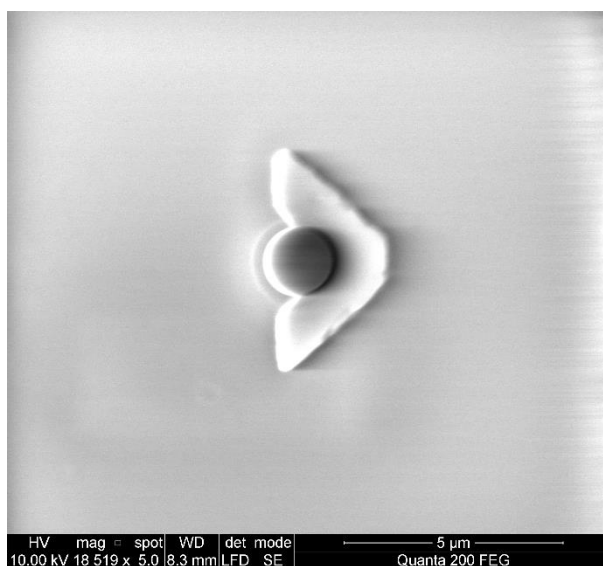
47 pav. 1,5 μm polistireno dalelės suorganizuotos į geometrinius spąstus po vieną (mastelio žymė 40 μm, SEM mikrografija, užnešimo kryptis iš kairės į dešinę)



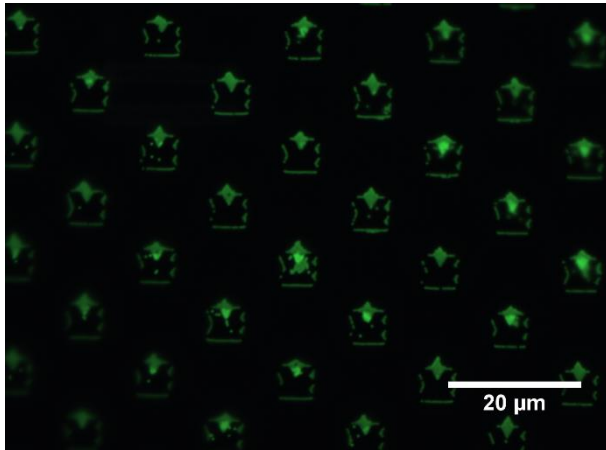
48 pav. 1,5 μm polistireno dalelės suorganizuotos į geometrinius spąstus po kelias (mastelio žymė 50 μm, SEM mikrografija, užnešimo kryptis iš kairės į dešinę)



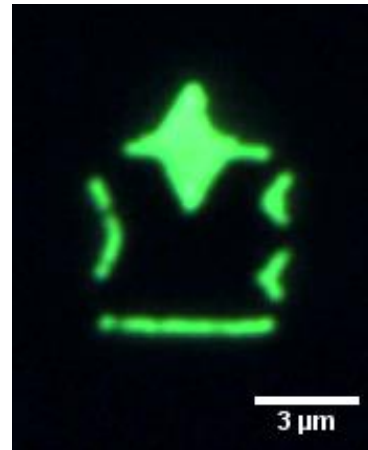
49 pav. 1,5 μm polistireno dalelės suorganizuotos į varnelės formos geometrinius spąstus po vieną (mastelio žymė 30 μm, SEM mikrografija, užnešimo kryptis iš kairės į dešinę)



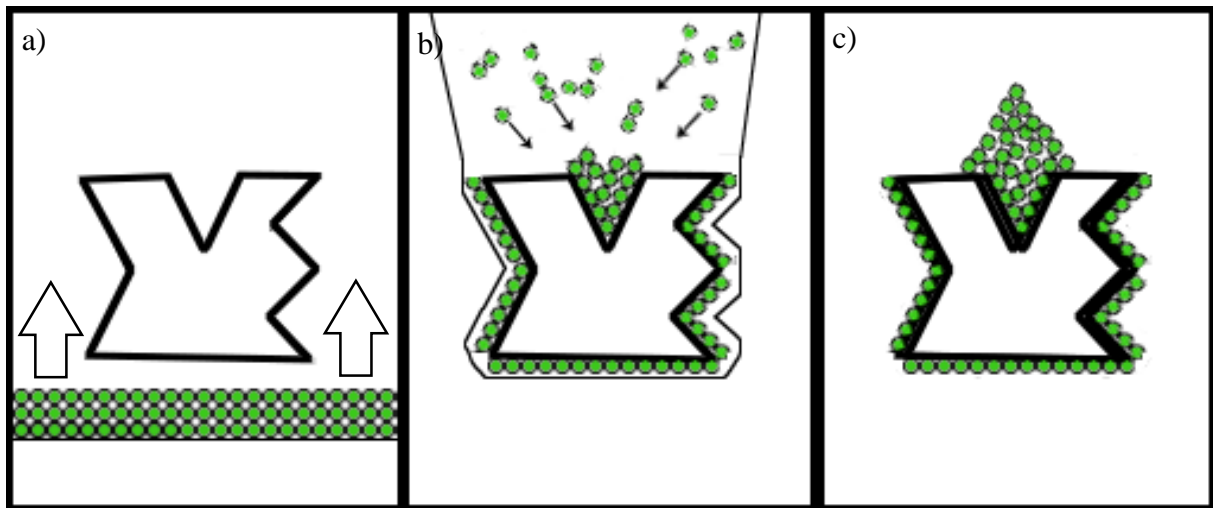
50 pav. Viena 1,5 μm polistireno dalelė (mastelio žymė 5 μm, SEM mikrografija, užnešimo kryptis iš kairės į dešinę)



51 pav. 270 nm fluorescuojančios dalelės suorganizuotos aplink geometrinius spąstus (užnešimo kryptis iš apačios į viršų)



52 pav. 270 nm fluorescuojančios dalelės suorganizuotos aplink geometrinius spąstus (užnešimo kryptis iš apačios į viršų)



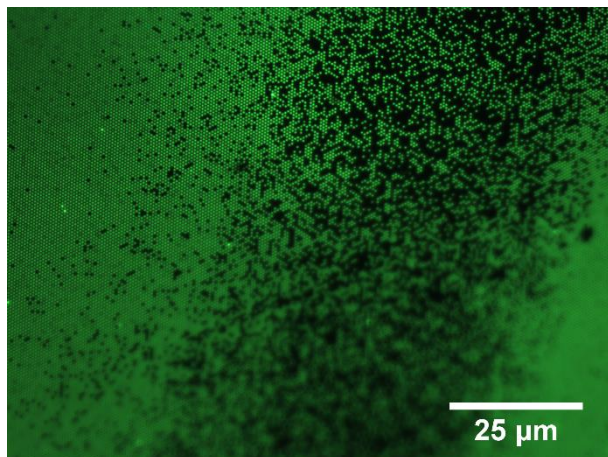
53 pav. Dvejopo mechanizmo iliustracija: a) dalelių frontas slenka link spąstų; b) jau sukauptos dalelės užkliūna už kliūtis ir ten pasilieka, tirpalo meniskas deformuojasi taip, kad suformuojama sritis, sukelianti konvekcinę greito garavimo zoną, kuri greitai užsipildo dalelėmis; c) dalelės suorganizuotos aplink geometrinius spąstus

4.2. Dalelių išdėstymas ant pagrindo su įdubomis

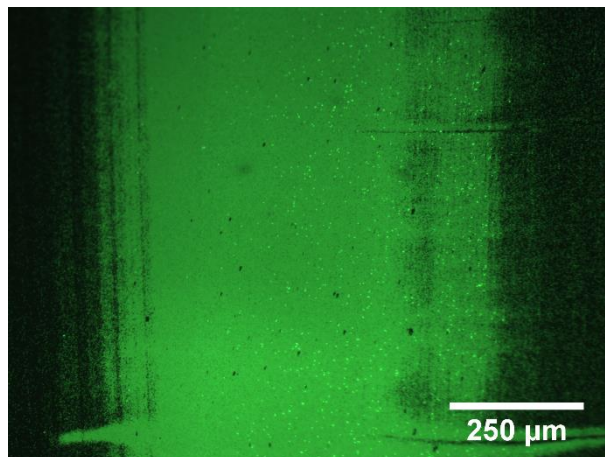
4.2.1. Fluorescuojančios dalelės

Skirtingai nei anksčiau aprašytu atveju, kai dalelėms užtenka sutikti vertikalią kliūtį virš pagrindo paviršiaus, kad jos sėkmingai iškristų iš tirpalo, pagrindo su duobutėmis variantas kitoks. Čia vien tų pačių veiksmų nebeužtenka – dalelės turi per daug laisvės tarp spąstų dugno ir tirpalo menisko, t. y. jos gali laisvai įkristi ir išlipti iš spąstų. Joms suvaržyti reikalingas didesnis jų kiekis (koncentracija), taigi ir temperatūra. Pav. 54, 55 vaizduojamos 270 nm fluorescuojančios dalelės nusodintos į tokius spąstus. Kaip matyti, pasiekiamas artimas 100% našumas per sąlyginai nedidelį

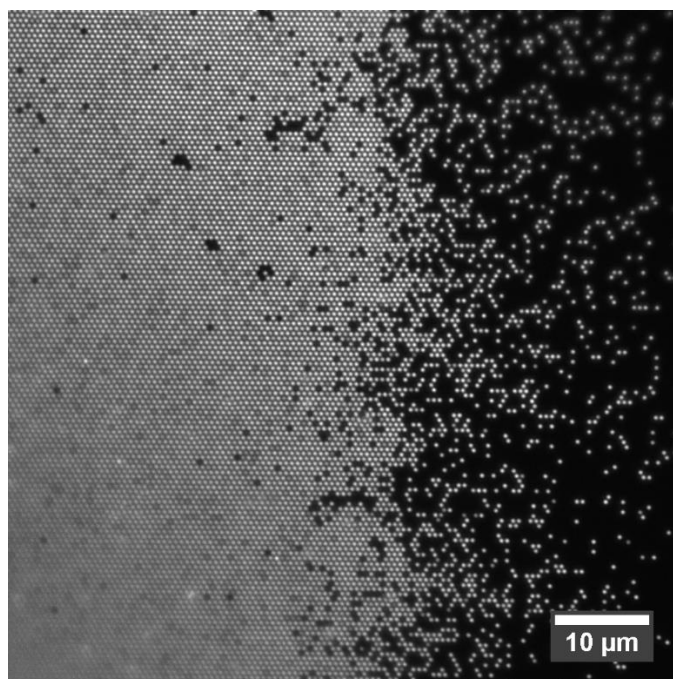
laiko tarpą, žinant, kad užnešimo greitis yra apie $1 \mu\text{m/s}$. Būtent ši pereinamoji zona, kur keičiasi užnešimo našumas, išnagrinėta vaizdinės analizės metodu, aprašytu 4.4 skyriuje.



54 pav. 270 nm fluorescuojančios dalelės nusodintos į duobutes (mastelio žymė $25 \mu\text{m}$)



55 pav. 270 nm fluorescuojančios dalelės nusodintos į duobutes (mastelio žymė $250 \mu\text{m}$)



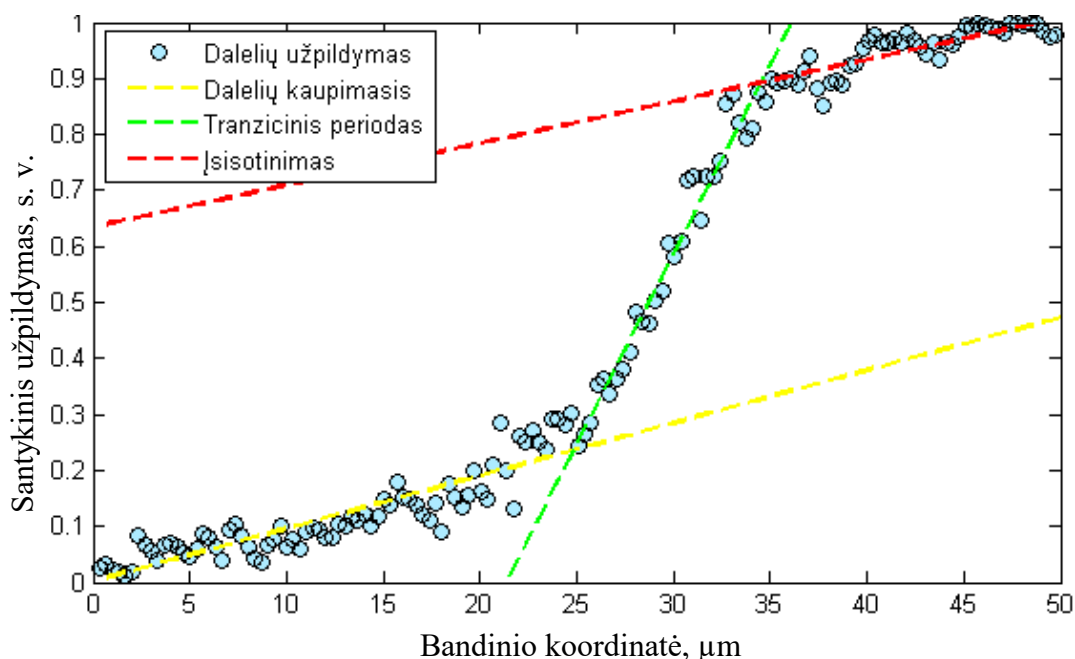
56 pav. 270 nm fluorescuojančios dalelės nusodintos į duobutes (mastelio žymė $10 \mu\text{m}$). Aiškiai matoma pereinamoji zona tarp aukšto ir žemo santykinio dalelių užpildymo (užnešimas atliktas iš dešinės į kairę)

56 pav. pavaizduota užnešimo, kurio parametrai įvardinti 6-oje lentelėje, pereinamosios zonos mikrofotografija. Išanalizavus ją skaitmeniškai galima pastebėti keletą tendencijų. Pirma, egzistuoja trys tiesinės sritys, kurias galima apibūdinti kaip dalelių kaupimosi, pereinamąją bei dalelių užsipildymo. Galima teigti, kad pirmųjų dviejų tiesinių dalių susikirtimo taške (57 pav.) įvyksta esminis dalelių kinetikos pokytis – pasiekama kritinė dalelių koncentracija, kai jos nebegali išlipti iš spąstų ir išlikti tirpale. Šiuo metu santykinis dalelių užpildymas staigiai kyla, kol

pasiekiamas kitas slenkstis – žalios ir raudonos tiesių susikirtimo taškas. Nuo šio momento santykinis dalelių užpildymas pakyla nuo 90% iki 100%.

6 lentelė. Skaitmeniškai analizuojamo užnešimo eksperimentinės sąlygos, T_a – aplinkos temperatūra, RH – aplinkos santykinė drėgmė, T_d – rasos taško temperatūra, v – užnešimo greitis, T_p – pagrindo temperatūra, c – koloidinio tirpalo koncentracija

	Aplinkos parametrai			Užnešimo parametrai		
Parametras	T_a , °C	RH , %	T_d , °C	v , $\mu\text{m/s}$	T_p , °C	c , wt%
Vertė	22	20	-1,7	0,5	5	0,09



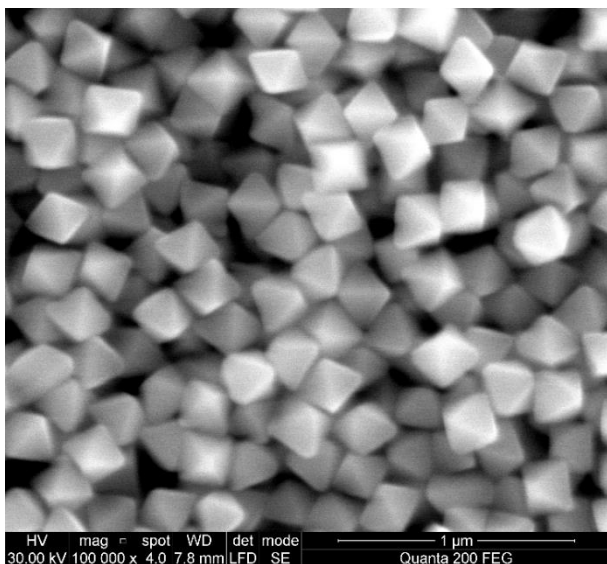
57 pav. Pereinamosios zonos nuo žemo santykinio dalelių užpildymo prie aukšto skaitmeninė analizė

4.2.2. Sidabrinės oktahedro formos dalelės

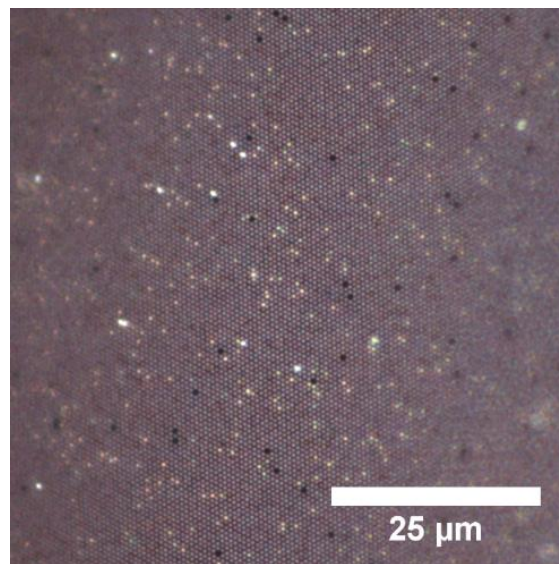
Siekiant priartėti prie lokalizuoto plazmonų rezonanso taikymų, ant to paties pagrindo su duobutėmis sėkmingai nusodintos sidabrinės, oktahedro formos dalelės [105] (58 pav). Užnešimo parametrai 7-oje lentelėje. Kaip matyti 59-61 pav., dalelės suorganizuotos artimu 100% našumu, pakankamai dideliame pagrindo plote. Kaip tik šie parametrai yra svarbūs kuriant SERS ar kitokius jutiklius.

7 lentelė. Skaitmeniškai analizuojamo užnešimo eksperimentinės salygos, T_a – aplinkos temperatūra, RH – aplinkos santykinė drėgmė, T_d – rasos taško temperatūra, v – užnešimo greitis, T_p – pagrindo temperatūra, c – koloidinio tirpalo koncentracija

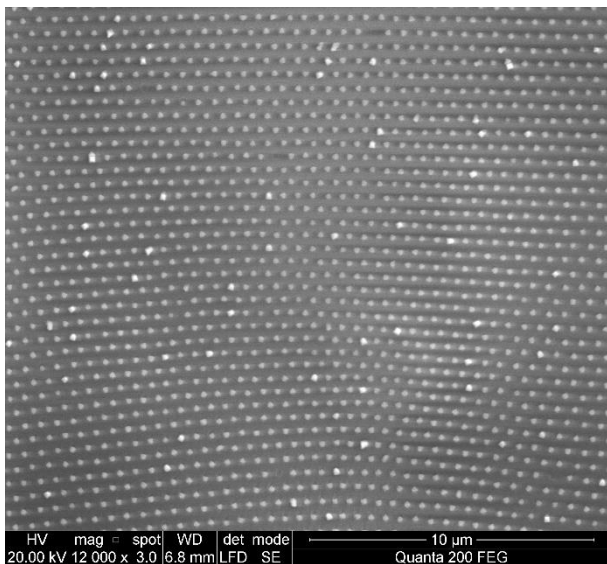
	Aplinkos parametrai			Užnešimo parametrai		
Parametras	T_a , °C	RH , %	T_d , °C	v , $\mu\text{m/s}$	T_p , °C	c , wt%
Vertė	21,8	20	-1,9	1,2	5	nežinoma



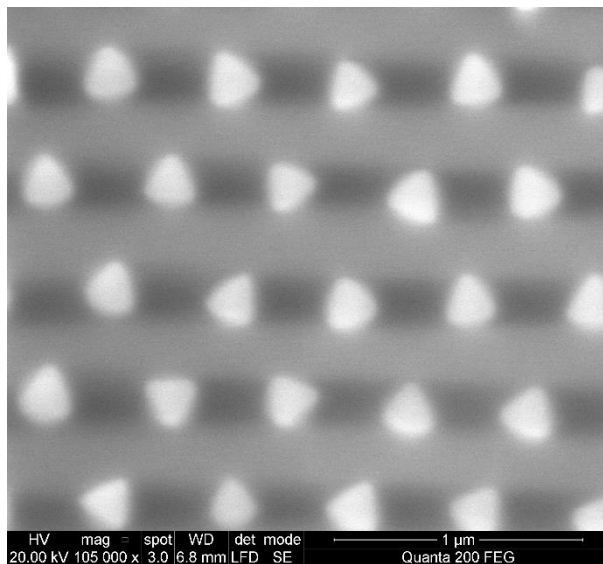
58 pav. 300 nm skersmens oktahedro formos sidabro dalelės (mastelio žymė 1 μm , SEM mikrografija)



59 pav. 300 nm skersmens oktahedro formos dalelės išdėstytos ant pagrindo su duobutėmis (mastelio žymė 25 μm)



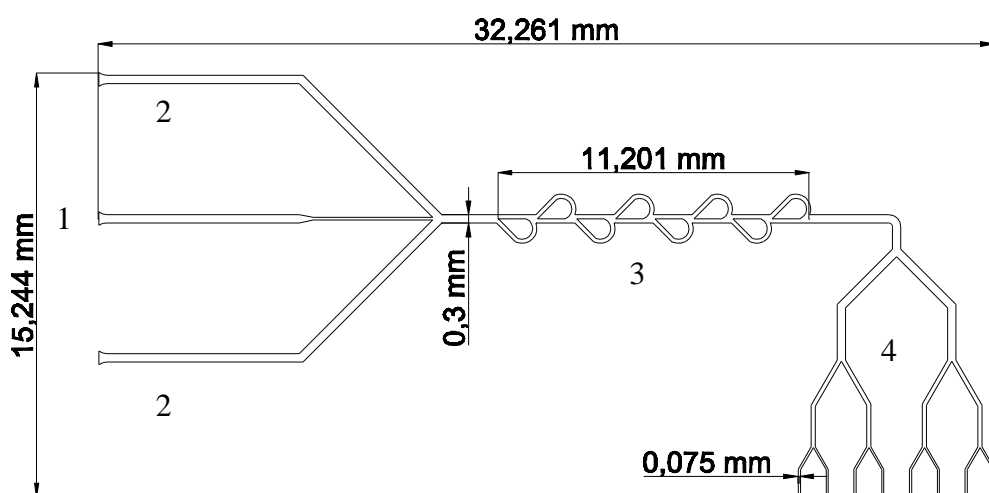
60 pav. 300 nm skersmens oktahedro formos dalelės išdėstytos ant pagrindo su duobutėmis (mastelio žymė 10 μm , SEM mikrografija)



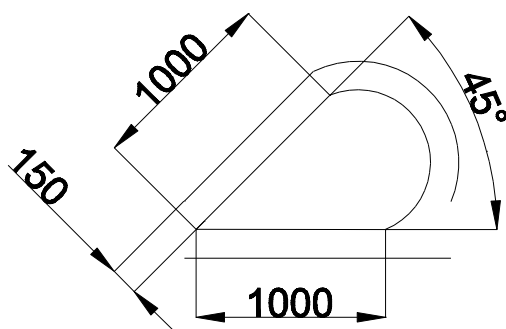
61 pav. 300 nm skersmens oktahedro formos dalelės išdėstytos ant pagrindo su duobutėmis (mastelio žymė 1 μm , SEM mikrografija)

4.3. Mikroskystinio prietaiso pagrindimas ir eksperimentiniai tyrimai

Po keleto modeliavimo eksperimentų, parinkta kanalų geometrija, geriausiai atitinkanti formuojamo prietaiso paskirtį. Kanalų išdėstymas ir matmenys pavaizduoti 62 pav. Svarbiausi elementai: centrinis dalelių įleidimo kanalas (62 pav. 1), šoniniai fokusuojantys kanalai (62 pav. 2), maišytuvas (62 pav. 3), kanalų išskaidymas (62 pav. 4). Po paskutinio išskaidymo, kanalų pabaigoje numatytos tokio paties skersmens skylutės. 63 pav. pavaizduotas maišymo elementas, nubraižytas remiantis Teslos struktūrų principu, išskiriantis tėkmę į dvi dalis ir sujungiantis jas su susikertančiais greičio vektoriais.

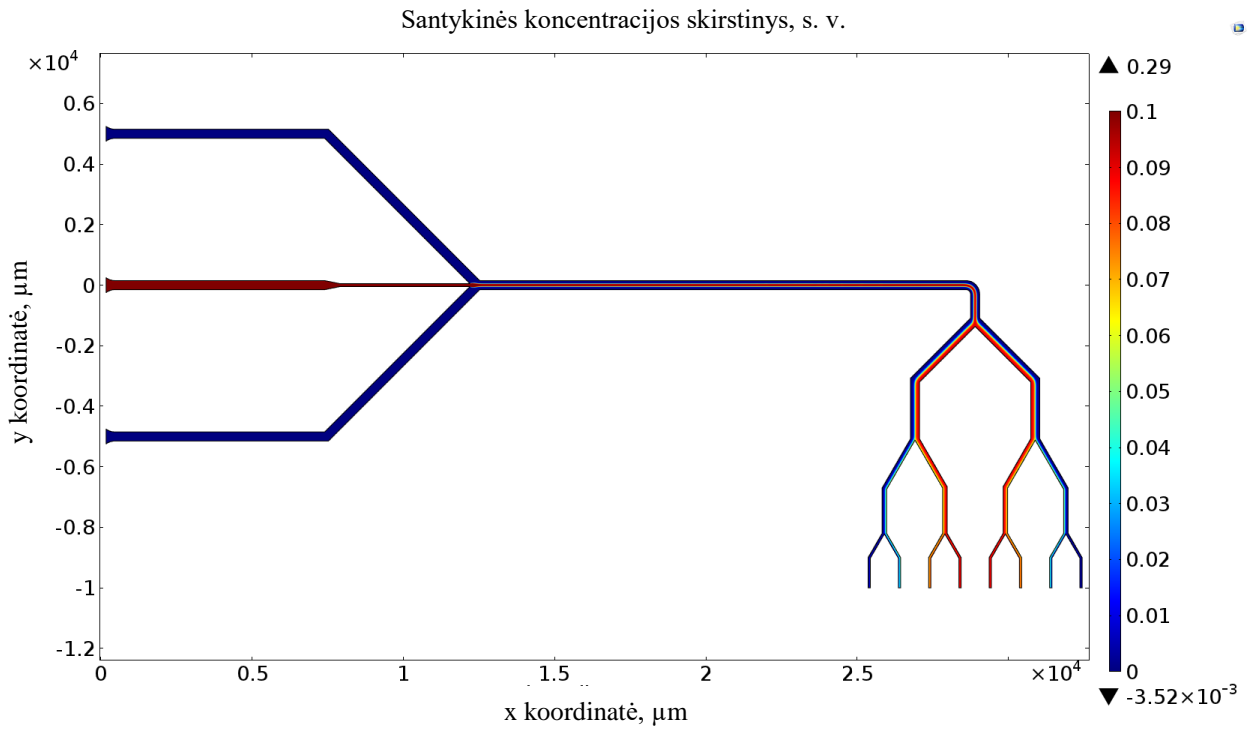


62 pav. Mikroskystinio prietaiso kanalų brėžinys

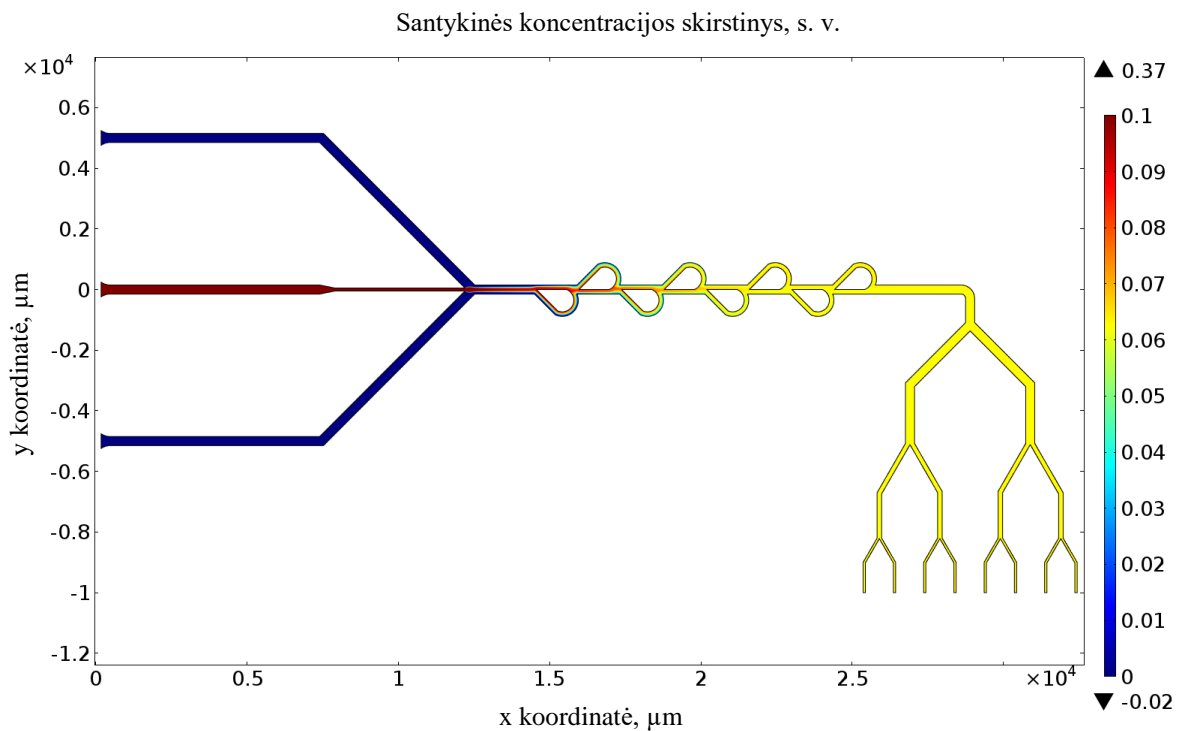


63 pav. Maišymo struktūros geometriniai matmenys, vienetai μm

Siekiant pagrįsti Teslos vožtuvo tinkamumą naudoti kaip maišymo elementą, pirmiausiai suformuotas mikroskystinio prietaiso modelis be jo. Parinkti parametrai: fokusuojamos tėkmės debitas 0,1 ml/h, 10% koncentracija, fokusuojančių tėkmių debitas 0,15 ml/h. Kaip matyti iš 64 ir 66 iliustracijų, natūralios difuzijos tarp tėkmių nepakanka efektyviam dalelių koncentracijos homogeniškumo kanale pasiekimui, o išėjimo skirtinguose kanaluose koncentracijos kardinaliai skiriasi.

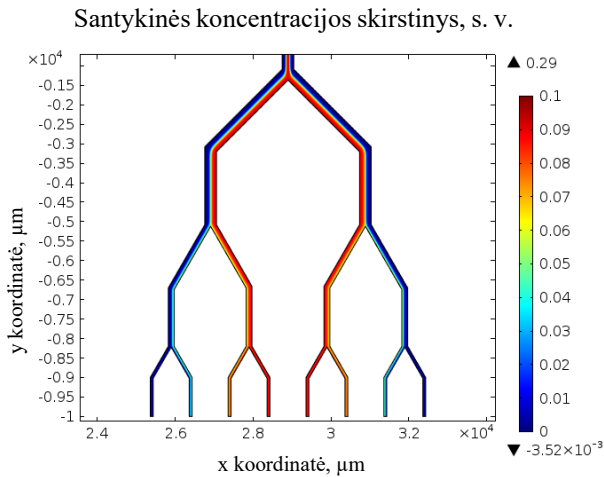


64 pav. Mikroskystinio prietaiso modelis be tėkmės maišančių struktūrų

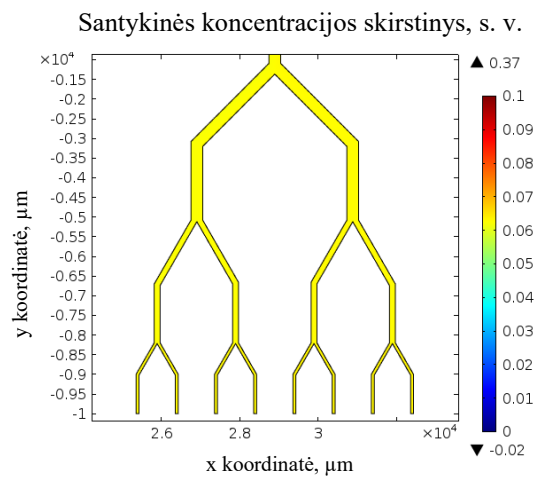


65 pav. Mikroskystinio prietaiso modelis su tėkmės maišančiomis struktūromis

Į centrinį kanalą įterpus keletą Teslos struktūrų, pastebėtas efektyvus maišymo efektas. Po 3-4 struktūrų pasiekiamas visiškasis tėkmės homogeniškumas, o skirtinguose išėjimuose koncentracija visiškai vienoda (65, 67 pav.).

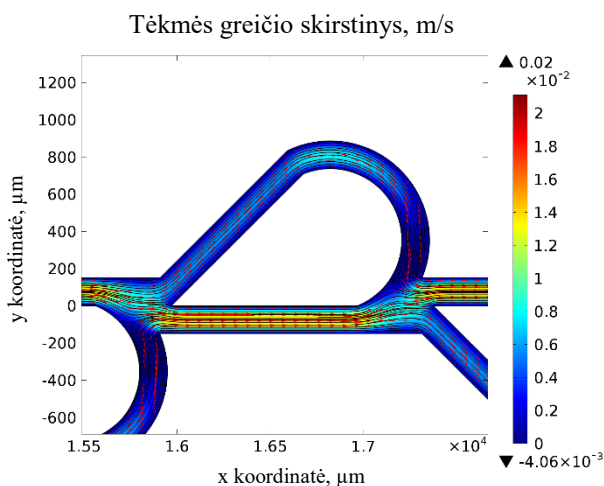


66 pav. Mikroskystinio prietaiso be maišančiųjų struktūrų modelio išėjimo kanalų dalis

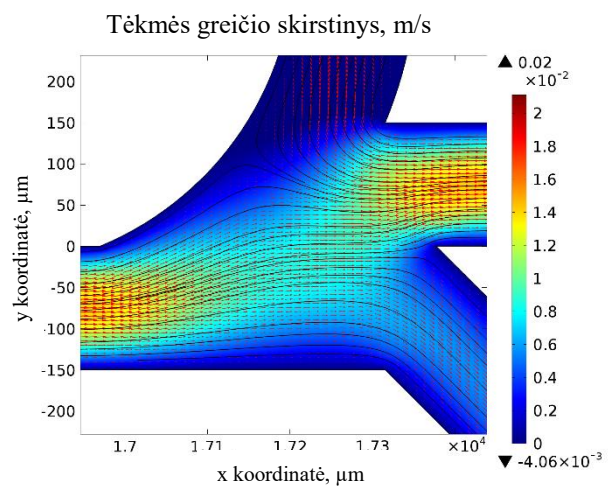


67 pav. Mikroskystinio prietaiso su maišančiosiomis struktūromis modelio išėjimo kanalų dalis

68 ir 69 pav. pavaizduota vienos Teslos struktūros tėkmės greičio skirstinys ir vektorinis laukas. Kaip matyti, tėkmių greičiai centriniame ir užlenktame kanaluose skiriasi apie du kartus. Be to, iš srovės linijų matyti, kaip srautas kiekvienos struktūros išskiriamas į dvi dalis ir vėl sujungiamas, tik jau su skirtingais greičio vektoriais, tiek amplitude, tiek ir kryptimi.

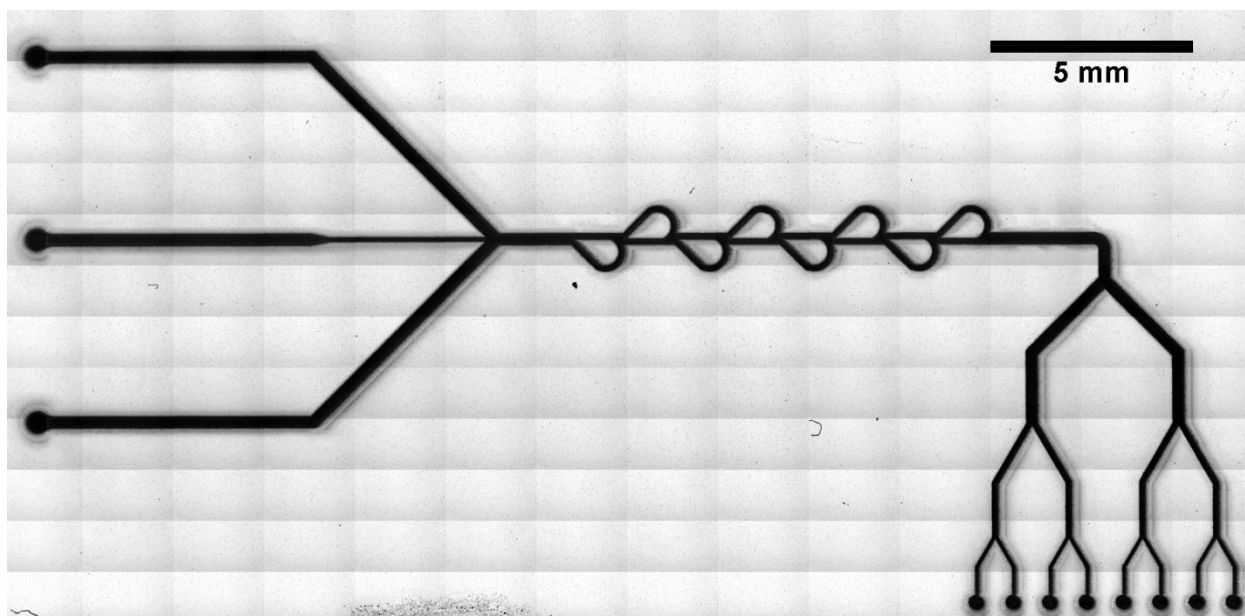


68 pav. Mikroskystinio prietaiso vienos maišančiosios struktūros tėkmės greičio skirstinys ir vektorinis laukas



69 pav. Mikroskystinio prietaiso maišančiosios struktūros kanalų susikirtimo tėkmės greičio skirstinys ir vektorinis laukas

Mikroskystinio prietaiso pagrindas Al_2O_3 keramikoje (70, 71 pav.) suformuotas naudojantis 4.3.2 skyriuje aprašyta lazerinės abliacijos įranga. Tiksliai atkartota brėžinio geometrija įrodo šio metodo galimybes kaip alternatyvos tradicinei daugiažingsnei litografijai.

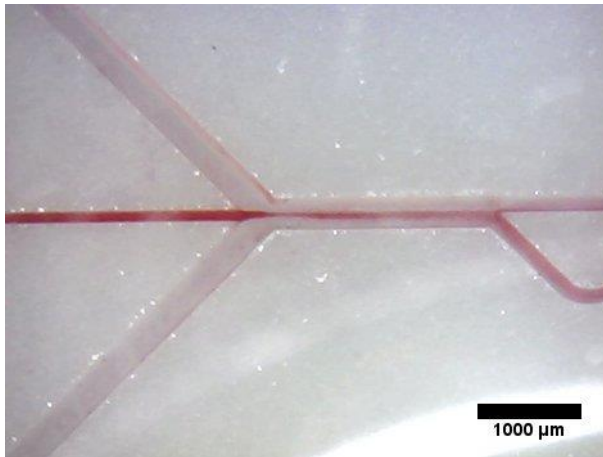


70 pav. Mikroskystinio prietaiso pagrindo, suformuoto naudojantis lazerine abliacija, mikrografija (mastelio žymė 5 mm)

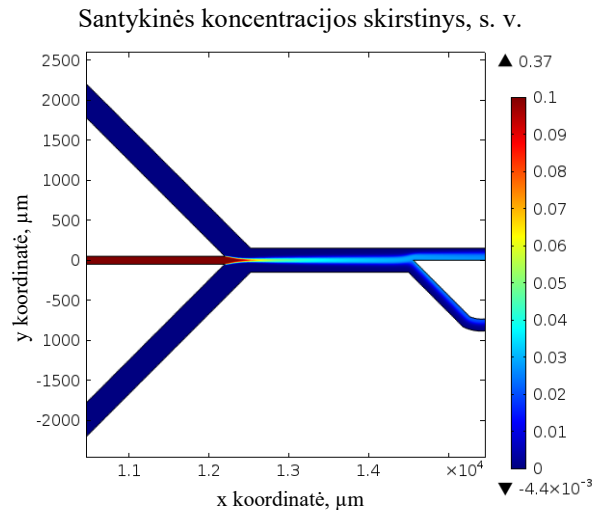


71 pav. Mikroskystinio prietaiso pagrindas, matmenys 4,5x3 cm

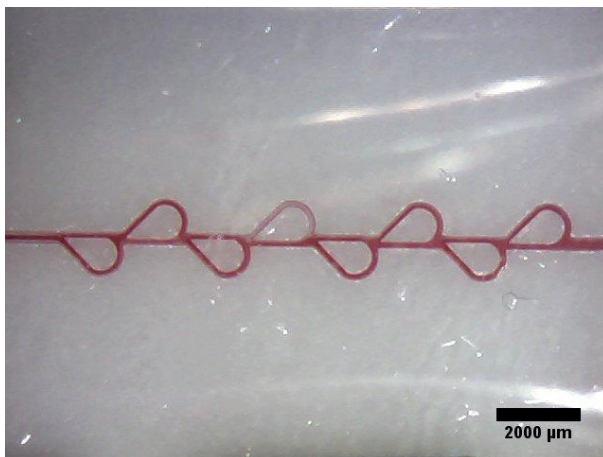
Užsandarinus sistemą ir sujungus su švirkštiniais siurbliais atlikti eksperimentiniai tyrimai. Centrinio įėjimo kanalu leistas nudažytas vanduo, šoniniais – ne. 72-75 pav. iliustruoja modelio ir eksperimentinių rezultatų atitikimą. Gaunamas identiškas modeliui centrinės tėkmės fokusavimo efektas bei tėkmių susimaišymas Teslos struktūrose.



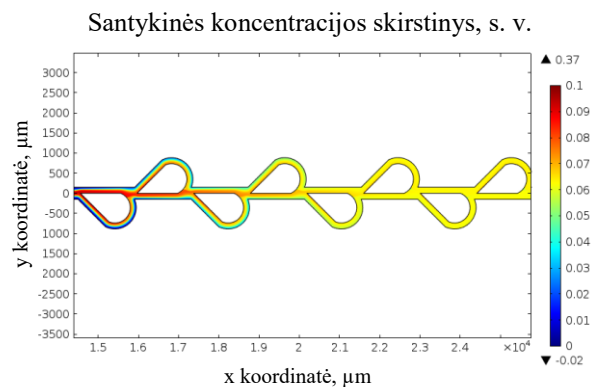
72 pav. Mikroskystinio prietaiso eksperimentas – centrinio kanalo tėkmės (0,1 ml/h) fokusavimas šoninėmis tėkmėmis (1 ml/h)



73 pav. Mikroskystinio prietaiso modelis – centrinio kanalo tėkmės (0,1 ml/h) fokusavimas šoninėmis tėkmėmis (1 ml/h)

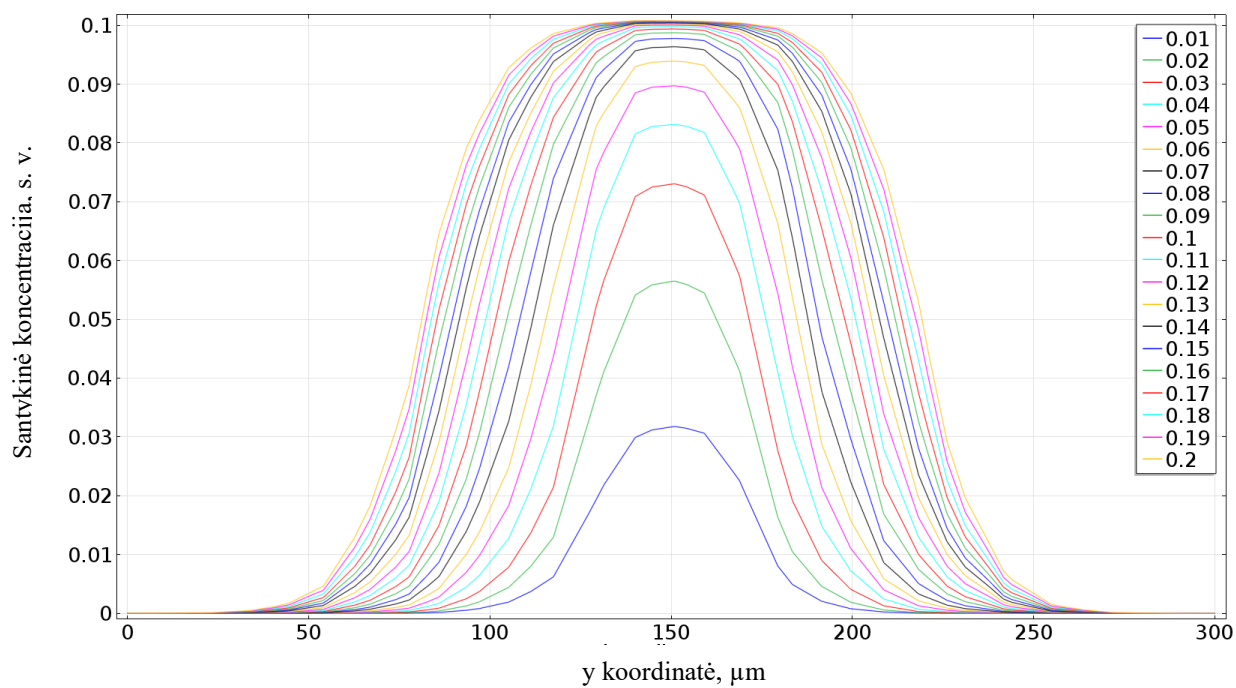


74 pav. Mikroskystinio prietaiso eksperimentas – maišančiosios struktūros (centrinio kanalo debitas 0,8 ml/h, šoninių – 1 ml/h)

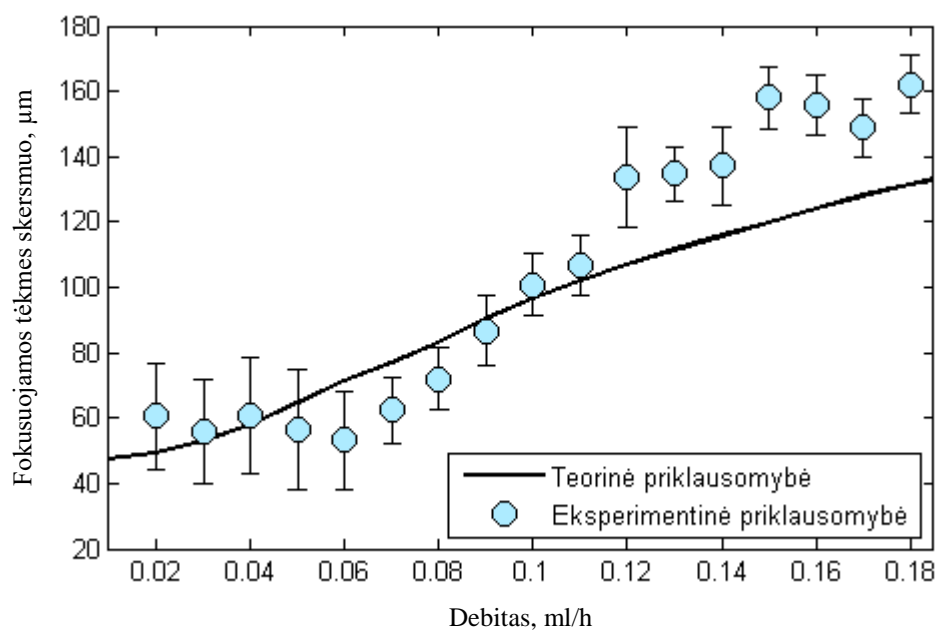


75 pav. Mikroskystinio prietaiso modelis – maišančiosios struktūros (centrinio kanalo debitas 0,8 ml/h, šoninių – 1 ml/h)

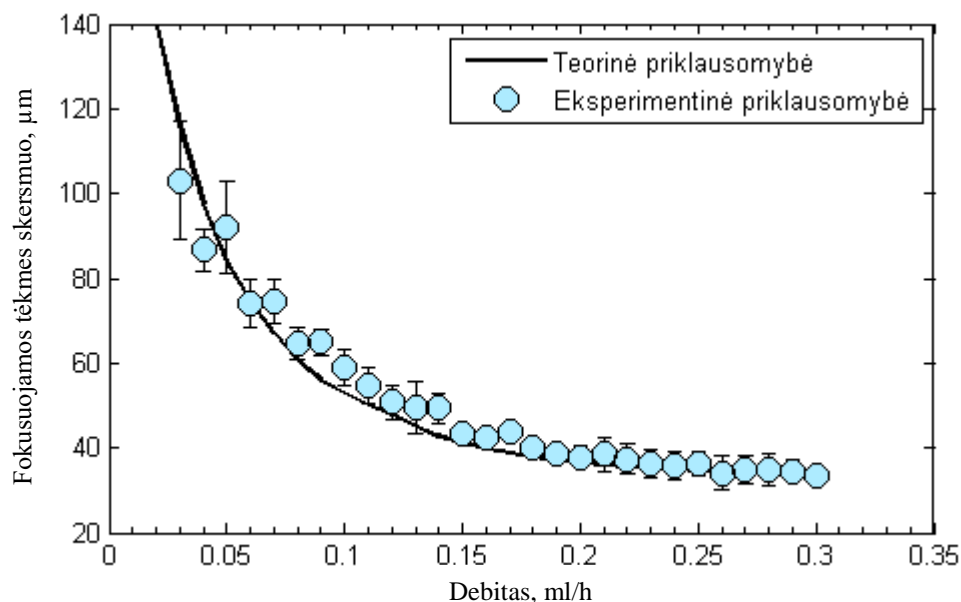
Modelyje atlikti dviejų maišymo būdų skaičiavimai: kai centrinės tėkmės debitas pastovus ir kai fokusuojančių tėkmių debitas pastovus. Kaip aprašyta 4.4 skyriuje, gaunamas centrinio kanalo pradžios tėkmių koncentracijos profilis, esant skirtingiems debitams (76 pav.). Šis grafikas interpoliuotas MatLAB programa, kadangi baigtinių elementų metodu gautų taškų koordinatė statmena kanalui kryptimi priklauso nuo BEM tinklelio žingsnio, kuris dėl kompiuterinių resursų negali būti pakankamai mažas. Iš serijos santykinų koncentracijų skirstinių (76 pav.) nustatomos FWHM vertės, kurios atitinka eksperimentinėse nuotraukose matuojamoms dažyto skysčio užimamo kanalo skersmens vertes. Atidėjus šiuos taškus bei 4.4 skyriuje aprašytu metodu išmatuotus eksperimentinius taškus, gaunami 77 ir 78 grafikai. Pakankamai geras teorinių ir eksperimentinių tendencijų atitikimas rodo svarbią išvadą – remiantis modeliu, galima prognozuoti ir kitas mikroskystinio įrenginio charakteristikas ir elgesį.



76 pav. Centrinio mikroskystinio kanalo santykinės koncentracijos profiliai, esant skirtingiems debitams: 0,01-0,2 ml/h

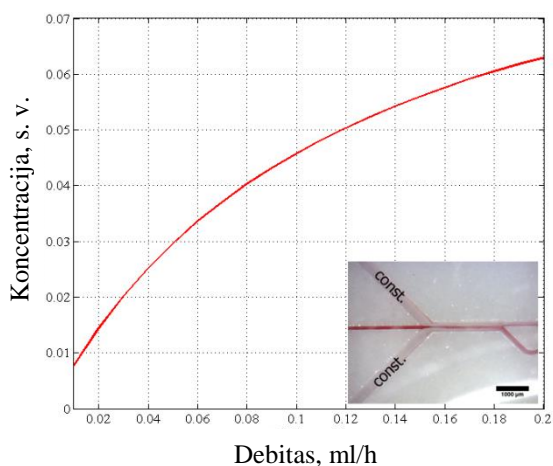


77 pav. Eksperimentinės ir teorinės tėkmės santykinės koncentracijos profilio priklausomybė nuo fokusuojamos tėkmės debito

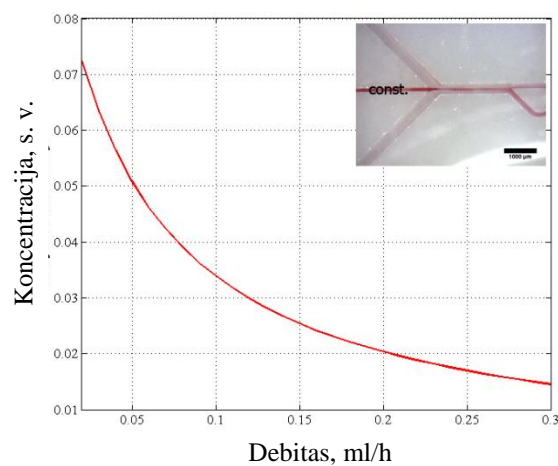


78 pav. Eksperimentinės ir teorinės tėkmės santykinės koncentracijos profilio priklausomybė nuo fokusuojančių tėkmių debito

Remiantis jau eksperimentiškai pagrįstu matematinio modeliu, apskaičiuotos kreivės, rodančios santykinės koncentracijos priklausomybę išėjime nuo tėkmių debito: kai fokusuojančios tėkmės pastovios ir kai fokusuojama tėkmė pastovi (79, 80 pav.). Šią informaciją galima panaudoti tiksliam koloidinio tirpalo dozavimui kapiliarinio užnešimo eksperimentuose [54].



79 pav. Santykinės koncentracijos mikroskystinio prietaiso išėjime priklausomybė nuo fokusuojamos tėkmės debito



80 pav. Santykinės koncentracijos mikroskystinio prietaiso išėjime priklausomybė nuo fokusuojančių tėkmių debito

5. IŠVADOS

- 1) Panaudojant aukštos raiškos optinės mikroskopijos sistemą, bandinio temperatūros valdymo sistemą bei precizinį linijinį transliatorių, sukonstruotas mikrodalelių manipuliavimo kapiliarinėmis jėgomis standas,
- 2) Naudojant elektronų litografiją, gilųjį ėsdinimą reaktyviaisiais jonais bei minkštąją litografiją, suformuoti pagrindai su unikalios geometrijos iškilomis struktūromis bei su 300 nm skersmens įdubomis mikrodalelių užnešimo eksperimentams.
- 3) Atlikus eilę mikrodalelių manipuliavimo kapiliarinėmis jėgomis eksperimentų pastebėta:
 - a. Sąlygų, kuriomis pasiekiamas aukštas santykinis dalelių užpildymas, tendencijos: pagrindo temperatūrą reikia parinkti pagal rasos taško temperatūrą, t. y. 5-10 K virš jos; optimalus užnešimo greitis – 0,1-1 $\mu\text{m/s}$; naudojant pagrindus su iškilomis struktūromis reikalinga mažesnė trijų fazių riboje besikaupiančių dalelių koncentracija, nei pagrindams su įdubomis; abejiems atvejams gerai tinka 0,1 wt% pradinė koloidinio tirpalo koncentracija.
 - b. Trijų tiesinių etapų tendencija srityje, kurioje vyksta perėjimas nuo žemo užpildymo prie aukšto: iš pradžių dalelės kaupiasi riboje, santykinis užpildymas didėja lėtai, o pasiekus kritinę koncentraciją, staigiai pakyla iki 90%, tuomet vėl lėtai pakyla iki 100%.
 - c. Dvejais režimais pasižymintis užnešimo procesas, kurio metu gaunamas unikalus dalelių išsidėstymo variantas: kai dalelės gerokai mažesnių matmenų, nei linijiniai spastų matmenys, jos iš pradžių užkliūva už jų, o vėliau konvekciniu būdu nusėda iš priešingos užnešimui krypties.
- 4) Sukurta mikroskystinių kanalų išdėstymo geometrija, panaudojant Teslos struktūras skysčių maišymui.
- 5) Suformuotas modelis, kurį naudojant išsiaiškinta kaip veikia Teslos struktūros. Gautos tėkmės koncentracijos profilio centrinio kanalo pradžioje bei koncentracijos vertės išėjime priklausomybės nuo fokusuojamos tėkmės debito (nuo 0,01 ml/h iki 0,18 ml/h) bei nuo fokusuojančių tėkmių debito (nuo 0,01 ml/h iki 0,3 ml/h).
- 6) Atlikus eksperimentus su femtosekundiniu lazeriu Al_2O_3 keramikoje suformuotu mikroskystinio prietaiso prototipu tokiuose pačiuose debitų intervaluose ir palyginus gautus centrinio kanalo koncentracijos profilius su baigtinių elementų modelyje apskaičiuotomis vertėmis pastebėtas geras kokybinis atitikimas. Keičiant fokusuojamos tėkmės debitą, koncentracijos profilio plotis eksperimentuose kito nuo $(53 \pm 15) \mu\text{m}$ iki $(162 \pm 9) \mu\text{m}$ (modelyje 48-132 μm), keičiant fokusuojančių tėkmių debitą – nuo $(35 \pm 2) \mu\text{m}$ iki $(103 \pm 22) \mu\text{m}$ (modelyje 35-120 μm).

Magistro darbe aprašyti tyrimai buvo finansuojami:

- Europos socialinio fondo agentūra „Paviršiaus reljefo ir molekulinų jėgų įtakos nanodalelių saviorganizacijos procesams fundamentiniai moksliniai tyrimai ir šioje srityje dirbančių mokslininkų ir kitų tyrėjų tarptautinio konkurencingumo ugdymas (PARMO)“ projekto numeris VP1-3.1-ŠMM-10-V-02-028;
- Lietuvos mokslo taryba „Sidabro nanodalelių ir jų klasterių saviorganizacija ir plazmoninės savybės (PLAS)“, projekto numeris LJB-1/2015;
- KTU MTEPI fondas „Paslėptos litografinės mikrostruktūros trimačiam akustinės mikroskopijos vaizdinimo kalibravimui (3DSonic)“ projekto numeris PP35/161.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] J. R. Krenn, "Nanoparticle waveguides: Watching energy transfer.," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 210–1, Apr. 2003.
- [2] L. Wang, W. Ma, L. Xu, W. Chen, Y. Zhu, C. Xu, and N. A. Kotov, "Nanoparticle-based environmental sensors," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 70, no. 3–6, pp. 265–274, Nov. 2010.
- [3] C. D. Walkey, J. B. Olsen, H. Guo, A. Emili, and W. C. W. Chan, "Nanoparticle size and surface chemistry determine serum protein adsorption and macrophage uptake.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 4, pp. 2139–47, Feb. 2012.
- [4] L. A. Lane, X. Qian, and S. Nie, "SERS Nanoparticles in Medicine: From Label-Free Detection to Spectroscopic Tagging.," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 19, pp. 10489–529, Oct. 2015.
- [5] L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, E. Delamarche, and H. Wolf, "Controlled particle placement through convective and capillary assembly.," *Langmuir*, vol. 23, no. 23, pp. 11513–21, Nov. 2007.
- [6] D. Kong, H. Wang, Z. Lu, and Y. Cui, "CoSe₂ nanoparticles grown on carbon fiber paper: an efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 13, pp. 4897–900, Apr. 2014.
- [7] S. Chen, J. Duan, J. Ran, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, "N-doped graphene film-confined nickel nanoparticles as a highly efficient three-dimensional oxygen evolution electrocatalyst," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 12, p. 3693, 2013.
- [8] S. L. Kleinman, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, J. A. Dieringer, and R. P. Van Duyne, "Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 1, pp. 21–36, Jan. 2013.
- [9] "Microparticles for Research Applications | Sigma-Aldrich." [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/cell-biology/detection/microparticles.html>. [Žiūrėta: 15-06-2015].
- [10] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Gulf Professional Publishing, 1990.
- [11] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, and M.-O. Delcourt, "Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids," *New J. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 1239–1255, Jan. 1998.
- [12] M. B. Ward, R. Brydson, and R. F. Cochrane, "Mn nanoparticles produced by inert gas condensation," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 26, no. 1, pp. 296–299, Feb. 2006.
- [13] L. A. Lyon, S. J. Stranick, C. D. Keating, and P. C. Searson, "Anisotropic Nanoparticles - Synthesis, Characterization and Applications," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 635, Nov. 2000.
- [14] A. Albanese, P. S. Tang, and W. C. W. Chan, "The effect of nanoparticle size, shape, and surface chemistry on biological systems.," *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 14, pp. 1–16, Jan. 2012.
- [15] "Facet-Lift: Self-Assembling Nanoparticles May Provide Key to New Materials - Scientific American." [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.scientificamerican.com/article/nanoparticle-bottom-up/>. [Žiūrėta: 15-06-2015].
- [16] "Self-Assembling Rosette Nanotubes Could Serve As Tiny Scaffolds - Scientific American." [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.scientificamerican.com/article/self-assembling-rosette-n/>. [Žiūrėta: 15-06-2015].
- [17] H. Zhang and Y. Xia, "Ratiometry, Wavelength, and Intensity: Triple Signal Readout for Colorimetric Sensing of Mercury Ions by Plasmonic Cu_{2-x}Se Nanoparticles," *ACS Sensors*, p. accsensors.5b00275, Feb. 2016.

- [18] M. Mesch, B. Metzger, M. Hentschel, and H. Giessen, “Nonlinear Plasmonic Sensing,” *Nano Lett.*, p. acs.nanolett.6b00478, Apr. 2016.
- [19] A. A. Zharov, I. V. Shadrivov, and N. A. Zharova, “Grading plasmonic nanoparticles with light,” *Phys. Rev. A*, vol. 93, no. 1, p. 013814, Jan. 2016.
- [20] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, “Surface plasmon resonance sensors: review,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 54, no. 1–2, pp. 3–15, Jan. 1999.
- [21] C. J. Barrelet, A. B. Greytak, and C. M. Lieber, “Nanowire Photonic Circuit Elements,” *Nano Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 1981–1985, Oct. 2004.
- [22] L. Feng, M. Ayache, J. Huang, Y.-L. Xu, M.-H. Lu, Y.-F. Chen, Y. Fainman, and A. Scherer, “Nonreciprocal light propagation in a silicon photonic circuit,” *Science*, vol. 333, no. 6043, pp. 729–33, Aug. 2011.
- [23] P. J. Shadbolt, M. R. Verde, A. Peruzzo, A. Politi, A. Laing, M. Lobino, J. C. F. Matthews, M. G. Thompson, and J. L. O’Brien, “Generating, manipulating and measuring entanglement and mixture with a reconfigurable photonic circuit,” *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 1, pp. 45–49, Dec. 2011.
- [24] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, “Surface plasmon subwavelength optics,” *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 824–30, Aug. 2003.
- [25] C. L. Haynes, A. D. McFarland, and R. P. Van Duyne, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 17, p. 338 A–346 A, Sep. 2005.
- [26] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, “Surface raman spectroelectrochemistry,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 84, no. 1, pp. 1–20, Nov. 1977.
- [27] N. Weißenbacher, B. Lendl, J. Frank, H. D. Wanzelböck, B. Mizaikoff, and R. Kellner, “Continuous surface enhanced Raman spectroscopy for the detection of trace organic pollutants in aqueous systems,” *J. Mol. Struct.*, vol. 410–411, pp. 539–542, Jun. 1997.
- [28] X. Zhang, M. A. Young, O. Lyandres, and R. P. Van Duyne, “Rapid detection of an anthrax biomarker by surface-enhanced Raman spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 12, pp. 4484–9, Mar. 2005.
- [29] D. S. Grubisha, R. J. Lipert, H.-Y. Park, J. Driskell, and M. D. Porter, “Femtomolar detection of prostate-specific antigen: an immunoassay based on surface-enhanced Raman scattering and immunogold labels,” *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 21, pp. 5936–43, Dec. 2003.
- [30] K. E. Shafer-Peltier, C. L. Haynes, M. R. Glucksberg, and R. P. Van Duyne, “Toward a glucose biosensor based on surface-enhanced Raman scattering,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 2, pp. 588–93, Jan. 2003.
- [31] L. Bao, S. M. Mahurin, R. G. Haire, and S. Dai, “Silver-Doped Sol–Gel Film as a Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate for Detection of Uranyl and Neptunyl Ions,” *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 23, pp. 6614–6620, Dec. 2003.
- [32] E. Hao and G. C. Schatz, “Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 1, pp. 357–66, Jan. 2004.
- [33] J. Henzie, M. H. Lee, and T. W. Odom, “Multiscale patterning of plasmonic metamaterials,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 9, pp. 549–54, Sep. 2007.
- [34] H. A. Atwater and A. Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 205–13, Mar. 2010.
- [35] O. M. Maragò, P. H. Jones, P. G. Gucciardi, G. Volpe, and A. C. Ferrari, “Optical trapping and manipulation of nanostructures,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 11, pp. 807–19, Nov. 2013.
- [36] W. Chen, A. Bian, A. Agarwal, L. Liu, H. Shen, L. Wang, C. Xu, and N. A. Kotov, “Nanoparticle superstructures made by polymerase chain reaction: collective interactions of nanoparticles and a new

- principle for chiral materials.,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 5, pp. 2153–9, May 2009.
- [37] J. B. Lassiter, H. Sobhani, J. A. Fan, J. Kundu, F. Capasso, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Fano resonances in plasmonic nanoclusters: geometrical and chemical tunability.,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 3184–9, Aug. 2010.
- [38] N. C. Lindquist, P. Nagpal, K. M. McPeak, D. J. Norris, and S.-H. Oh, “Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics.,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 75, no. 3, p. 036501, Mar. 2012.
- [39] T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, and L. Samuelson, “Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 26, p. 3627, Jun. 1995.
- [40] C. Baur, A. Bugacov, B. E. Koel, A. Madhukar, N. Montoya, T. R. Ramachandran, A. A. G. Requicha, R. Resch, and P. Will, “Nanoparticle manipulation by mechanical pushing: underlying phenomena and real-time monitoring,” *Nanotechnology*, vol. 9, no. 4, pp. 360–364, Dec. 1998.
- [41] C. S. Lee, H. Lee, and R. M. Westervelt, “Microelectromagnets for the control of magnetic nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 20, p. 3308, Nov. 2001.
- [42] J. Grobelny, D.-H. Tsai, D.-I. Kim, N. Pradeep, R. F. Cook, and M. R. Zachariah, “Mechanism of nanoparticle manipulation by scanning tunnelling microscopy,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 21, pp. 5519–5524, Nov. 2006.
- [43] M. Pelton, M. Liu, H. Y. Kim, G. Smith, P. Guyot-Sionnest, and N. F. Scherer, “Optical trapping and alignment of single gold nanorods by using plasmon resonances,” *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 13, p. 2075, Jul. 2006.
- [44] P. Jing, J. Wu, G. W. Liu, E. G. Keeler, S. H. Pun, and L. Y. Lin, “Photonic Crystal Optical Tweezers with High Efficiency for Live Biological Samples and Viability Characterization.,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 19924, Jan. 2016.
- [45] P. C. Ashok and K. Dholakia, “Optical trapping for analytical biotechnology.,” *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 23, no. 1, pp. 16–21, Feb. 2012.
- [46] M. A. Taylor, J. Janousek, V. Daria, J. Knittel, B. Hage, H.-A. Bachor, and W. P. Bowen, “Biological measurement beyond the quantum limit,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 3, pp. 229–233, Feb. 2013.
- [47] X. Li, C. C. Cheah, S. Hu, and D. Sun, “Dynamic trapping and manipulation of biological cells with optical tweezers,” *Automatica*, vol. 49, no. 6, pp. 1614–1625, Jun. 2013.
- [48] C. Kuemin, R. Stutz, N. D. Spencer, and H. Wolf, “Precise placement of gold nanorods by capillary assembly.,” *Langmuir*, vol. 27, no. 10, pp. 6305–10, May 2011.
- [49] E. Adachi, A. S. Dimitrov, and K. Nagayama, “Stripe Patterns Formed on a Glass Surface during Droplet Evaporation,” *Langmuir*, vol. 11, no. 4, pp. 1057–1060, Apr. 1995.
- [50] A. S. Dimitrov and K. Nagayama, “Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces,” *Langmuir*, vol. 12, no. 5, pp. 1303–1311, Jan. 1996.
- [51] B. G. Prevo and O. D. Velev, “Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions,” *Langmuir*, vol. 20, no. 6, pp. 2099–2107, Mar. 2004.
- [52] D. Wang, A. Yang, A. J. Hryn, G. C. Schatz, and T. W. Odom, “Superlattice Plasmons in Hierarchical Au Nanoparticle Arrays,” *ACS Photonics*, vol. 2, no. 12, pp. 1789–1794, Dec. 2015.
- [53] S. Ni, J. Leemann, I. Buttinoni, L. Isa, and H. Wolf, “Programmable colloidal molecules from sequential capillarity-assisted particle assembly.,” *Sci. Adv.*, vol. 2, no. 4, p. e1501779, Apr. 2016.
- [54] S. Ni, M. J. K. Klein, N. D. Spencer, and H. Wolf, “Capillary assembly of cross-gradient particle arrays using a microfluidic chip,” *Microelectron. Eng.*, vol. 141, pp. 12–16, Jun. 2015.

- [55] C.-Y. Lee, C.-L. Chang, Y.-N. Wang, and L.-M. Fu, "Microfluidic mixing: a review.," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 12, no. 5, pp. 3263–87, Jan. 2011.
- [56] R. H. Liu, R. Lenigk, R. L. Druyor-Sanchez, J. Yang, and P. Grodzinski, "Hybridization enhancement using cavitation microstreaming.," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 8, pp. 1911–7, Apr. 2003.
- [57] E. Choi, B. Kim, and J. Park, "High-throughput microparticle separation using gradient traveling wave dielectrophoresis," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, no. 12, p. 125014, Dec. 2009.
- [58] X. Niu and Y.-K. Lee, "Efficient spatial-temporal chaotic mixing in microchannels," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 13, no. 3, pp. 454–462, May 2003.
- [59] "Tofteberg, T; Skolimowski, M; Andreassen, E; Geschke, O. A novel passive micromixer: Lamination in a planar channel system. *Microfluid. Nanofluid* 2010, 8, 209–215." [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.oalib.com/references/8784238>. [Žiūrēta: 23-12-2015].
- [60] B. He, B. J. Burke, X. Zhang, R. Zhang, and F. E. Regnier, "A picoliter-volume mixer for microfluidic analytical systems.," *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 9, pp. 1942–7, May 2001.
- [61] G. Blanco-Gomez, A. Glidle, L. M. Flendrig, and J. M. Cooper, "Integration of low-power microfluidic pumps with biosensors within a laboratory-on-a-chip device.," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 4, pp. 1365–70, Feb. 2009.
- [62] X. Fu and Z. Gagnon, "Contactless microfluidic pumping using microchannel-integrated carbon black composite membranes.," *Biomicrofluidics*, vol. 9, no. 5, p. 054122, Sep. 2015.
- [63] "Label-free microfluidic cell separation and sorting techniques: a review - Elveflow." [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.elflow.com/microfluidic-tutorials/cell-biology-imaging-reviews-and-tutorials/microfluidic-for-cell-biology/label-free-microfluidic-cell-separation-and-sorting-techniques-a-review/>. [Žiūrēta: 23-12-2015].
- [64] M. P. MacDonald, G. C. Spalding, and K. Dholakia, "Microfluidic sorting in an optical lattice.," *Nature*, vol. 426, no. 6965, pp. 421–4, Nov. 2003.
- [65] S. Kapishnikov, V. Kantsler, and V. Steinberg, "Continuous particle size separation and size sorting using ultrasound in a microchannel," *J. Stat. Mech. Theory Exp.*, vol. 2006, no. 01, pp. P01012–P01012, Jan. 2006.
- [66] M. Lungu, S. Balasiu, M. O. Bunoiu, and A. Neculae, "Study of a 3D DEP-based microfluidic system for selective nanoparticle manipulation," in *TIM 2013 PHYSICS CONFERENCE*, 2014, vol. 1634, no. 1, pp. 89–94.
- [67] M. Lungu, A. Neculae, M. Bunoiu, and C. Biris, Eds., *Nanoparticles' Promises and Risks*. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [68] U. GEEK, "New Lab-On-A-Chip Technology Can Detect HIV On The Spot," 2014. [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://wonderfulengineering.com/new-lab-on-a-chip-technology-can-detect-hiv-on-the-spot/>. [Žiūrēta: 13-05-2016].
- [69] "A tool for point of care cancer diagnostics and treatment «Mechanobiology Institute, Singapore." [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://mbi.nus.edu.sg/features/tool-for-point-of-care-cancer-diagnostics/>. [Žiūrēta: 15-05-2016].
- [70] G. C. L. D. J. Campbell, K. J. Beckman, C. E. Calderon, P. W. Doolan, R. H. Moore, A. B. Ellis, "Uses of Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer," *J. Chem. Educ.*, 1999. [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://education.mrsec.wisc.edu/background/PDMS/>. [Žiūrēta: 13-01-2015].
- [71] K. Ren, J. Zhou, and H. Wu, "Materials for microfluidic chip fabrication.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 11, pp. 2396–406, Nov. 2013.
- [72] G. Y. Huang, L. H. Zhou, Q. C. Zhang, Y. M. Chen, W. Sun, F. Xu, and T. J. Lu, "Microfluidic hydrogels for

- tissue engineering.,” *Biofabrication*, vol. 3, no. 1, p. 012001, Mar. 2011.
- [73] X. Li, D. R. Ballerini, and W. Shen, “A perspective on paper-based microfluidics: Current status and future trends.,” *Biomicrofluidics*, vol. 6, no. 1, pp. 11301–1130113, Mar. 2012.
- [74] E. Schilling, “Basic Microfluidic Concepts,” 2001. [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://faculty.washington.edu/yagerp/microfluidicstutorial/basicconcepts/basicconcepts.htm>. [Žiūrėta: 22-12-2015].
- [75] K. Matsubara and T. Narumi, “Microfluidic mixing using unsteady electroosmotic vortices produced by a staggered array of electrodes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 288, pp. 638–647, Mar. 2016.
- [76] A. Venancio-Marques, F. Barbaud, and D. Baigl, “Microfluidic mixing triggered by an external LED illumination.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 8, pp. 3218–23, Feb. 2013.
- [77] A. J. DeMello, “Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems.,” *Nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 394–402, Jul. 2006.
- [78] “Microfluidic Mixer Concentration Profile.” [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.veryst.com/project/microfluidic-mixer-concentration-profile>. [Žiūrėta: 22-12-2015].
- [79] “ALChemE » Design Study: Micromixers.” [Interaktyvus]. Prieiga per: http://alcheme.tamu.edu/?page_id=6720. [Žiūrėta: 22-12-2015].
- [80] Y.-C. Chung, Y.-L. Hsu, C.-P. Jen, M.-C. Lu, and Y.-C. Lin, “Design of passive mixers utilizing microfluidic self-circulation in the mixing chamber.,” *Lab Chip*, vol. 4, no. 1, pp. 70–7, Feb. 2004.
- [81] C.-C. Hong, J.-W. Choi, and C. H. Ahn, “A novel in-plane passive microfluidic mixer with modified Tesla structures.,” *Lab Chip*, vol. 4, no. 2, pp. 109–13, Apr. 2004.
- [82] S.-G. Park, S.-K. Lee, J. H. Moon, and S.-M. Yang, “Holographic fabrication of three-dimensional nanostructures for microfluidic passive mixing.,” *Lab Chip*, vol. 9, no. 21, pp. 3144–50, Nov. 2009.
- [83] Y.-C. Lin, Y.-C. Chung, and C.-Y. Wu, “Mixing enhancement of the passive microfluidic mixer with J-shaped baffles in the tee channel.,” *Biomed. Microdevices*, vol. 9, no. 2, pp. 215–21, Apr. 2007.
- [84] A. Waldbaur, B. Carneiro, P. Hettich, E. Wilhelm, and B. E. Rapp, “Computer-aided microfluidics (CAMF): from digital 3D-CAD models to physical structures within a day,” *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 15, no. 5, pp. 625–635, Apr. 2013.
- [85] A.-S. Yang, F.-C. Chuang, C.-K. Chen, M.-H. Lee, S.-W. Chen, T.-L. Su, and Y.-C. Yang, “A high-performance micromixer using three-dimensional Tesla structures for bio-applications,” *Chem. Eng. J.*, vol. 263, pp. 444–451, Mar. 2015.
- [86] C.-Y. Lee, W.-T. Wang, C.-C. Liu, and L.-M. Fu, “Passive mixers in microfluidic systems: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 288, pp. 146–160, Mar. 2016.
- [87] N. Tesla, “Valvular conduit.” Google Patents, 03-02-1920.
- [88] F. K. Forster, L. Bardell, M. A. Afromowitz, N. R. Sharma, and A. Blanchard, “Design, fabrication and testing of fixed-valve micro-pumps,” vol. 234, Jan. 1995.
- [89] T. Q. Truong and N. T. Nguyen, “Simulation and optimization of tesla valves,” in *2003 Nanotech-Nanotechnology Conference and Trade Show*, 2003, pp. 178–181.
- [90] “SPIE Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication.” [Interaktyvus]. Prieiga per: http://www.cnf.cornell.edu/cnf_spietoc.html. [Žiūrėta: 19-01-2016].
- [91] M. Sugawara, *Plasma Etching : Fundamentals and Applications: Fundamentals and Applications*. 1998.
- [92] “ICP ETCHING OF SILICON FOR MICRO AND NANOSCALE DEVICES.” [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://thesis.library.caltech.edu/5846/2/MDH-Thesis-Rev1.pdf>. [Žiūrėta: 19-01-2016].

- [93] I. Goenaga, "Femtosecond laser ablation for microfluidics," *Opt. Eng.*, vol. 44, no. 5, p. 051105, May 2005.
- [94] R. Suriano, A. Kuznetsov, S. M. Eaton, R. Kiyon, G. Cerullo, R. Osellame, B. N. Chichkov, M. Levi, and S. Turri, "Femtosecond laser ablation of polymeric substrates for the fabrication of microfluidic channels," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 14, pp. 6243–6250, May 2011.
- [95] H. Becker and C. Gärtner, "Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications.," *Electrophoresis*, vol. 21, no. 1, pp. 12–26, Jan. 2000.
- [96] B. Kobrin, T. Zhang, M. T. Grimes, K. Chong, M. Wanebo, J. Chinn, and R. Nowak, "An Improved Chemical Resistance and Mechanical Durability of Hydrophobic FDTD Coatings," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 34, no. 1, pp. 454–457, Apr. 2006.
- [97] W. R. Ashurst, C. Carraro, and R. Maboudian, "Vapor phase anti-stiction coatings for MEMS," *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 3, no. 4, pp. 173–178, Dec. 2003.
- [98] R. F. W. Pease, "Electron beam lithography," *Contemp. Phys.*, vol. 22, no. 3, pp. 265–290, Sep. 2006.
- [99] J. E. Mahan, "Physical Vapor Deposition of Thin Films," *Phys. Vap. Depos. Thin Film.*, 2000.
- [100] MicroChem, "PMMA and LOR Under Layer Resists - MicroChem." [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.microchem.com/Prod-PMMA.htm>. [Žiūrėta: 13-05-2016].
- [101] "eLINE Plus - electron beam lithography, imaging and nanoengineering| Raith.com." [Interaktyvus]. Prieiga per: <https://www.raith.com/products/eline-plus.html>. [Žiūrėta: 19-01-2016].
- [102] Microchemicals, "Aluminium Etchant Etching Mixtures." [Interaktyvus]. Prieiga per: http://www.microchemicals.com/products/etching_mixtures/aluminium_etchant.html. [Žiūrėta: 10-05-2016].
- [103] "SYLGARD® 184 SILICONE ELASTOMER KIT." [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.dowcorning.com/applications/search/default.aspx?R=131EN>. [Žiūrėta: 13-01-2015].
- [104] "DigiQuartz® Dew Point Calculation." [Interaktyvus]. Prieiga per: <http://www.paroscientific.com/dewpoint.htm>. [Žiūrėta: 25-05-2016].
- [105] J. Henzie, M. Grünwald, A. Widmer-Cooper, P. L. Geissler, and P. Yang, "Self-assembly of uniform polyhedral silver nanocrystals into densest packings and exotic superlattices.," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 2, pp. 131–7, Feb. 2012.