

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Milena Rašljić Rafajilović

**Mikrokanali u staklu i polidimetilsiloksanu kao  
otvoreni reaktori za sintezu nanočestica titan(IV)-  
oksida**

doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milena Rašljic Rafajilović

**Microchannels in glass and polydimethylsiloxane as  
open reactors for the synthesis of titanium(IV)-oxide  
nanoparticles**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2021

***Mentori:***

1. **dr Dragomir Stanisavljev**, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
2. **dr Željko Čupić**, naučni savetnik Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

***Članovi komisije:***

1. **dr Dana Vasiljević-Radović**, naučni savetnik Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu
2. **dr Nikola Cvjetičanin**, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
3. **dr Ivana Stojković Simatović**, vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

---

## Zahvalnica

Disertacija je urađena na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Centru za mikroelektronske tehnologije, Univerziteta u Beogradu. Za izradu disertacije obezbeđena su sredstva od strane projekta MPNTR broj TR 32008 i ugovora o institucionalnom finansiranju broj 451-03-9/2021-14/200026.

Na početku bih se želela zahvaliti mojim mentorima dr Dragomiru Stanisavljevu, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju i dr Željku Čupiću, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju na podršci i stručnim savetima prilikom izrade i pisanja doktorske disertacije.

Dr Nikoli Cvjetičaninu, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, dugujem veliku zahvalnost na divnoj saradnji, prenetom znanju, pomoći i usmeravanju prilikom izrade finalnog dela eksperimenta u ovoj doktorskoj disertaciji.

Dr Ivani Stojković Simatović, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, bih se zahvalila na konsultacijama u toku pisanja doktorske disertacije.

Ogromnu zahvalnost dugujem dr Dani Vasiljević-Radović, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, na nesebičnoj pomoći, stručnom vođenju, podršci tokom mog čitavog radnog perioda na institutu, a posebno tokom izrade, pisanja i realizacije ove doktorske disertacije.

Neizmernu zahvalnost iskazujem dr Zoranu Jakšiću, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, na pruženoj prilici za sticanje znanja iz oblasti plazmonike i omogućavanju realizacije ove doktorske disertacije.

Dr Marku Obradovu, naučnom saradniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, i dr Katarini Radulović, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, na nesebičnoj pomoći i dobrim savetima prilikom izrade bitnih delova ove doktorske disertacije.

Iskoristila bih priliku i da se zahvalim dr Milčetu Smiljanić, višem naučnom saradniku, kao i kolegi Žarku Laziću, stručnom savetniku, na prenetom znanju, pomoći, dobroj saradnji i podršci prilikom eksperimentalnog rada i izrade mikroreaktora.

Na izvrsnoj pomoći zahvaljujem se Dr Jovanu Blanuši, naučnom savetniku Instituta Vinča, dr Ljiljani Živković, naučnom savetniku Instituta Vinča i Vladimiru Rajiću, istraživaču saradniku Instituta Vinča, prilikom karakterizacije uzoraka dobijenih sintezom u mikroreaktoru.

Najзад, zahvaljujem se svim mojim kolegama u Centru za mikroelektronske tehnologije, mojim prijateljima, porodici i suprugu što su bili uz mene i pružali neizmerno razumevanje, ljubav i podršku tokom svih ovih proteklih godina.

*Ovu doktorsku disertaciju posvećujem roditeljima, Mirjani i Blaži, i sestri Ani*

# Mikrokanali u staklu i polidimetilsiloksanu kao otvoreni reaktori za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida

## Sažetak

Mikroreaktori su mikrofluidni uređaji u kojima se odvijaju hemijske reakcije. U ovom radu istraživana je mogućnost izrade mikroreaktora za sintezu nanočestica. Prednosti ovakvih naprava su smanjenje vremena potrebnog za sintezu, kao i bolja kontrola same reakcije kao i veličine dobijenih čestica.

U ovoj doktorskoj disertaciji predstavljena su dva tipa mikroreaktora za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida. Mikroreaktori su realizovani sa integrisanim grejačima i sa različitim dimenzijama mikrokanala. Prvi tip mikroreaktora je napravljen od silicijuma (Si) i Pyrex stakla sa integrisanim grejačem koji je realizovan postupkom difuzije p-tipa, a drugi tip mikroreaktora je napravljen od polidimetilsiloksana (PDMS-a) sa integrisanim grejačima od kantal žice. S obzirom na značaj temperature kao parametra, predstavljeni su eksperimentalni rezultati kao i rezultati simulacije za ponašanje grejača kod oba tipa mikroreaktora. Pored toga prikazana je i mogućnost plazmanskog poboljšanja mikroreaktora. Urađeni su preliminarni eksperimenti za izradu hrapavih površina, kao i numeričke simulacije optičkih poboljšanja na hrapavim površinama.

Kao potvrda funkcionalnosti izrađenih mikroreaktora urađena je sinteza nanočestica titan(IV)-oksida i njihova karakterizacija. Mikroreaktor napravljen od PDMS-a pokazao je bolju funkcionalnost od mikroreaktora napravljenog od silicijuma i Pyrex stakla. Pokazano je da u toku vremena od 2 min i na nižim temperaturama nastaju amorfne nanočestice sa delimično izgrađenim kristalitima koji pripadaju anatas i rutil fazi, a koje se naknadnim odgrevanjem u potpunosti prevode iz amorfne u anatas fazu. U daljem radu će se raditi na optimizaciji uslova reakcije u mikroreaktorima, unapređenju dizajna kao i primeni ultrazvuka za sintezu nanočestica.

**Ključne reči:** mikroreaktori, integrisani grejači, p-difuzija, fotolitografija, silicijum, Pyrex staklo, PDMS, plazmonika, nanočestice, titan(IV)-oksid

**Oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Fizička hemija materijala, Fizička hemija - fotohemija

**UDK broj:**

# **Microchannels in glass and polydimethylsiloxane as open reactors for the synthesis of titanium (IV)-oxide nanoparticles**

## **Abstract**

Microreactors are microfluidic devices in which chemical reactions take place. The advantages of such devices are the reduction of the time required for the synthesis, better control of the reaction and the size of the nanoparticles. In this doctoral dissertation, two types of microreactors for the synthesis of titanium(IV)-oxide nanoparticles are presented. Both types of microreactors had integrated heaters and different dimensions of microchannels. The first type of microreactor is made of silicon and Pyrex glass with integrated heater which is made by p-type diffusion process, and the second type of microreactor is made of polydimethylsiloxane (PDMS) with integrated heater made of wire. Considering the importance of temperature in synthesis, experimental results as well as simulation results for the behavior of heaters in both types of microreactors are presented. In addition, the possibility of plasmonic improvement of the microreactor was shown. Preliminary experiments for the construction of rough surfaces were performed, as well as numerical simulations of optical improvements on rough surfaces. The synthesis of titanium(IV)-oxide nanoparticles is used for confirmation of the functionality of the microreactors. A microreactor made of PDMS showed better functionality than a microreactor made of silicon and Pyrex glass. It has been shown that after 2 min of reaction time in microreactors amorphous nanoparticles are formed, with partially formed crystallites which are belonged to the anatase and rutile phases. Amorphous phase are completely converted to the anatase phase by subsequent heating. In the further work, we will work on the optimization of design and reaction conditions in microreactors, as well as application of ultrasound for the synthesis of nanoparticles.

**Keywords:** microreactors, integrated heaters, p-diffusion, photolithography, silicon, Pyrex glass, PDMS, plasmonics, nanoparticles, titanium(IV)-oxide

**Scientific field:** Physical chemistry

**Scientific discipline:** Physical chemistry of materials, Physical chemistry - photochemistry

**UDC number:**

# Sadržaj

<b><u>1. UVOD</u></b> .....	2
<b><u>2. TEORIJSKI DEO</u></b> .....	4
2.1. Mikrofluidika.....	4
2.2. Mikroreaktori .....	6
2.3. Materijali za izradu mikroreaktora.....	9
2.4. Titan(IV)-oksid .....	12
2.4.1. Sinteza nanočestica titan(IV)-oksida.....	13
2.5. Osnove plazmonike.....	14
<b><u>3. TEHNOLOŠKI POSTUPCI ZA IZRADU MIKROREAKTORA</u></b> .....	17
3.1. Fotolitografija.....	17
3.2. Vlažno hemijsko nagrivanje .....	18
3.3. Depozicija tankih filmova .....	20
3.4. Oksidacija i dopiranje.....	20
3.5. Spajanje supstrata (Bondovanje) .....	21
3.6. 3D štampa .....	22
<b><u>4. METODE KORIŠĆENE U IZRADI DOKOTSKE DISERTACIJE</u></b> .....	23
4.1. Metoda konačnih elemenata (MKE) .....	23
4.3. Metode korišćene za karakterizaciju uzorka.....	23
4.3.1. Dinamičko rasejanje svetlosti (DLS).....	23
4.3.2. Difrakcija X zračenja na prahovima (XRD) .....	24
4.3.3. Skanirajući elektronski mikroskop (SEM) .....	25



<b><u>5. CILJ RADA</u></b> .....	27
<b><u>6. EKSPERIMENTALNI DEO</u></b> .....	28
6.1. <i>Mikroreaktor od silicijuma i Pyrex stakla</i> .....	28
6.2. <i>Mikroreaktor od polidimetilsiloksana</i> .....	32
6.3. <i>Mikroreaktor sa plazmanskim poboljšanjem</i> .....	33
<b><u>7. REZULTATI I DISKUSIJA</u></b> .....	36
7.1. <i>Nagrizanje Pyrex stakla</i> .....	36
7.2. <i>Ispitivanje integrisanog grejača u mikroreaktoru od Si i Pyrex stakla</i> .....	43
7.3. <i>Ispitivanje integrisanog grejača u mikroreaktoru od PDMS-a</i> .....	53
7.4. <i>Analiza hrapavih površina</i> .....	59
7.5. <i>Sinteza i karakterizacija nanočestica</i> .....	63
<b><u>8. ZAKLJUČAK</u></b> .....	83
<b><u>9. LITERATURA</u></b> .....	87

## 1. UVOD

Mikroreaktori su mikrofluidni sistemi koji se sastoje od mreže mikrometarskih kanala u kojima se odvijaju hemijske reakcije. Dimenzije ovakvih naprava zavise od namena, ali najčešće su ispod 5 cm u prečniku. Dimenzije kanala (širina i dubina) u mikroreaktorima kreću se od nekoliko desetina do nekoliko stotina mikrometara. Prednosti ovakvih uređaja sastoje se u tome što smanjenje dimenzija dovodi do mnogih povoljnih fizičkih pojava kao što su laminarni tok, brza termička promena, brza difuzija, kao i veliki odnos aktivne površine sa zapreminom [1-5]. Mikrofluidni uređaji zbog toga imaju veliku osetljivost, preciznost i brzinu. Zbog svih ovih prednosti mikrofluidika je našla primenu u analitičkoj hemiji, hemijskoj sintezi, biotehnologiji, fotohemiji, itd. [6-12].

Mikroreaktori, posebno u toku poslednje decenije, imaju široku primenu u biotehnologiji, analitičkoj hemiji, fotohemiji i drugim granama nauke. Jedna od interesantnih i značajnih primena mikroreaktora je za sintezu nanočestica. Mikroreaktori zbog svoje strukture kanala omogućavaju bolju kontrolu veličine, distribucije i oblika nanočestica. U načelu, mikroreaktori su veoma pogodni za reakcije u kojima se koriste eksplozivne, otrovne ili skupe supstance, jer se koriste veoma male količine reagenasa. Rizici ozleđivanja usled rukovanja sa potencijalno opasnim supstancama su minimalni, ukoliko dođe do eventualnih eksplozija usled burnih reakcija koje se odvijaju u mikrokanalima. Pored mikrokanala u mikroreaktorima mogu biti integrisane i mikropumpe, mikroventili, mikrogrejači, mikrosenzori i mikrodetektori. Takođe, može se izraditi kompletan uređaj koji se može koristiti za reakcije i karakterizaciju dobijenog uzorka. Ovakvi uređaji su danas poznati kao *Lab on Chip* uređaji. Materijali koji se koriste za izradu mikroreaktora su različiti. Najčešće korišćeni materijali su silicijum i Pyrex staklo kao i podimetilsiloksan (PDMS). Pored ovih materijala mogu se koristiti i keramika, metali kao i druge vrste polimera pored PDMS-a. Tehnologije koje se koriste za izradu mikroreaktora zahtevaju veoma kontrolisane uslove kao što su čistoća, vlažnost vazduha i temperatura.

Pronalaskom tranzistora 1947. godine od strane Varnera i koautora [13] i korišćenjem preteče fotolitografije (fotoštampa) od strane Džeja Andrusa [14] kao i realizacije prvog integrisanog kola 1964. godine od strane Džek Kilbija [15] dolazi do procvata mikroelektronike i sve većeg korišćenja silicijuma (Si), kao materijala koji se najčešće koristi za izradu mikroelektronskih struktura. Razvoj mikroelektronike i mikromašinstva doveo je i do korišćenja silicijuma i fotolitografije za izradu uređaja na mikrometarskom nivou koji su omogućili manipulaciju fluidima, a što je dovelo do razvoja mikrofluidike. *Inkdžet* štampač se smatra prvim mikrofluidnim uređajem. Prvi takav uređaj je napravljen 1965. godine [16] od strane Ričarda Svita, a mehanizam rada je objašnjen još 1879. godine od strane Valter Rejlja [17], koji je u svom radu objasnio kako se neprekidni mlaz tečnosti raspada na diskretne kapljice kako bi im se površina smanjila na najmanju moguću meru, a samim tim i površinska energija. Ričard Svit je primenom rezultata istraživanja Rejlja napravio mikromlaznice za inkdžet štampače. Korišćenjem fotolitografije i mikromašinstva 1977. godine Bazus i koautori prave niz inkdžet mlaznica na silicijumu [18]. 1979. godine na *Stanford Univerzitetu* pravi se prvi gasni hromatograf na silicijumu, korišćenjem fotolitografije i nagrizanja od strane Terija i koautora [19]. Tečni hromatograf HPLC je napravljen 1990. godine korišćenjem silicijuma i Pyrex stakla od strane Manza i koautora [20].

Krajem osamdesetih i početkom devedesetih godina dvadesetog veka napravljene su mikropumpe [21-25] i mikroventili [26-30] primenom mikromašinstva na silicijumu kao osnovnom materijalu u mikrosistemima, a devedesetih godina počinje i upotreba mikrofluidnih uređaja u vojne svrhe. Mikropumpe i mikroventili predstavljaju osnovne delove u kompleksnim mikrofluidnim uređajima.

Ovakvi sistemi sa integrisanim mikropumpama, mikroventilima, grejačima, separatorima, itd. predstavljaju novu oblast u mikrofluidici koja se naziva laboratorija na čipu, *LAB-on-a-Chip* ili *μTAS* (*micro total analysis systems*). Ovakvi uređaji su omogućili da se objedine svi koraci u nekoj analizi od uzorkovanja, transporta uzorka, separacije i hemijske interakcije, pa sve do detekcije krajnjeg produkta. Jedan od prvih uređaja ove vrste je predstavljen od strane Manza i koautora [20]. Ovakvi mikrofluidni sistemi su našli primenu u svim oblastima nauke, od medicine, biologije, fizike, hemije pa do zaštite životne sredine [20, 31-38]. Dvadeset i prvi vek nam donosi novi oblik mikrofluidnih uređaja kao što su kapljični mikrofluidni sistemi [39-43], mikrofluidika na papiru [44-49] i organ –on chip mikrofluidni sistemi[50-55].

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Mikrofluidika

Mikrofluidika predstavlja spoj nauke i inženjeringa. Poslednjih godina je doživela snažnu ekspanziju i našla primenu u različitim oblastima. Prednosti mikrofluidnih sistema se ogledaju u njihovim mikrometarskim dimenzijama koje dovode do fizičkih pojava koje su karakteristične za ponašanje fluida u mikrometarskim kanalima. Odnos unutrašnjih sila sa viskoznom silama fluida je definisan bezdimenzionalnom veličinom koja se zove Rejnoldsov broj,  $Re$ . Rejnoldsov broj je prikazan jednačinom (1) [56].

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (1)$$

Pri čemu je:  $\rho$  gustina fluida,  $v$  prosečna brzina,  $L$  veličina sistema (dužina) i  $\mu$  dinamička viskoznost. Iz jednačine (1) se vidi da je Rejnoldsov broj direktno proporcionalan linearnoj veličini sistema i da sa njenim smanjenjem dolazi do smanjenja i Rejnoldsovog broja. Vrednost Rejnoldsovog broja za mikrofluidne sisteme je manja od 1. Može se reći da u sistemima gde je vrednosti  $Re \gg 1$  preovlađuju inercijalne sile, dok za sisteme gde je  $Re \ll 1$  preovlađuju viskozne i difuzione sile [57]. Smanjenjem dimenzija kanala, a samim tim i Rejnoldsovog broja, fluid u mikrofluidnim sistemima ulazi u laminarni tok. Laminarni tok je jednostavan i predvidiv u smislu matematičkog modelovanja u odnosu na turbulentni tok. Za transport molekula u laminarnom toku se zanemaruje konvektivno mešanje (konvekcija), pri čemu se uzima u obzir samo difuzija, što pojednostavljuje kinetiku samog sistema [58].

Prenos mase u mikrofluidnim sistemima se može opisati sa Pekleovim (*Jean Claude Eugène Péclet*) brojem,  $Pe$ , [57] koji se predstavlja kao

$$Pe = \frac{vL}{D} \quad (2)$$

gde je  $D$  koeficijent difuzije. Pekletov broj predstavlja odnos konvekcije u odnosu na difuziju. Posmatrajući jednačinu (2) zaključujemo da sa smanjenjem dimenzija sistema dolazi i do smanjenja Pekletovog broja. Ukoliko ne postoji spoljašnji uticaj, unutrašnje sile kao i kapilarne sile imaju dominantnu ulogu u odnosu na gravitacione, tako da u mikrofluidnim sistemima one prouzrokuju kretanje fluida. Što se tiče reakcionog vremena ono je uglavnom značajno kraće u mikrofluidnim platformama, jer smanjenje dimenzija sistema smanjuje difuziono vreme za bilo koji molekul, pa se na taj način smanjuje i vreme reakcije.

Mark i koautori [59] su podelili mikrofluidne sisteme na osnovu dominantne sile koja prokreće fluid i to na pet grupa: kapilarne sisteme, sisteme u kojima je protok regulisan spoljašnjim pritiskom, centrifugalne, elektrokinetičke i akustične sisteme. U tabeli 2.1.1. je prikazana podela mikrofluidnih sistema prema načinu kretanja fluida i stepenu integrisanosti komponenata .

Tabela 2.1.1. Podela mikrofluidnih sistema

<i>Kapilarni sistemi (Lateral flow tests)</i>	Fluid je pokrenut kapilarnim silama, neki od primera su testovi za trudnoću, upotrebu droga, krvne analize	[60-66]
<i>Linearno pokrenuti uređaji (Linear actuated devices)</i>	Kretanje fluida se postize mehaničkim delovanjem, npr klipom.	[67]
<i>Kontinualni mikroreaktori (Pressure driven laminar flow)</i>	Kretanje fluida se postiže sa promenom pritiska, u tom slučaju se uspostavlja laminarni tok u mikrokanalima.	[68-73]
<i>Kapljični uređaji (Segmented flow microfluidics)</i>	U ovim sistemima postoje dve faze, prva noseća ( gas ili tečnost) i druga koja je u obliku kapljica inkorporirana u noseću fazu	[74-76]
<i>Mikrofluidni uređaji sa integrisanim pomoćnim sistemima (Microfluidic large scale integration)</i>	Ovi mikrofluidni sistemi pored mikrokanala imaju integrisane i mikroventile, mikromiksere, mikropumpe	[77-80]
<i>Centrifugalna mikrofluidika (Centrifugal microfluidics)</i>	Mikrofluidni protok je kontrolisan rotacijom mikrofluidnog sistema	[81, 82]
<i>Elektrokinetički mikrofluidni uređaji Electrokinetiks</i>	Protok se kontroliše električnim poljem	[83, 84]

---

<i>Mikrofluidni uređaji sa elektrodama (Electrowetting)</i>	Koriste hidrofobne površine čije se osobine kvašenja modifikuju primenom električnog polja	[85-87]
<i>Mikrofluidni uređaji sa površinskim akustičnim talasima (Surface acoustic waves)</i>	Kapljice reakcione faze su na hidrofobnoj podlozi u vazduhu, njihov transport, razdvajanje i interakcija se odvijaju primenom zvučnih talasa koje se prostiru po površini podloge	[88, 89]

---

Mikroreaktori koji su prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji spadaju u kontinualne mikrofluidne uređaje.

## 2.2. Mikroreaktori

Mikroreaktori predstavljaju mikrofluidne platforme koje se koriste za hemijske analize, kao i za hemijske sinteze. Smanjenjem dimenzija reaktora na mikrometerske vrednosti i integracijom različitih komponenata (mikropumpe, grejači, aktuatori), javlja se niz prednosti u poređenju sa konvencionalnim reaktorima. Mikroreaktori su mikrofluidni uređaji u kojima se fizičko-hemijski procesi odvijaju u ćelijama ili kanalima mikrometerskih dimenzija. Oni omogućavaju visoku upotrebljivost i relativno jeftinu masovnu produkciju. Tipičan mikroreaktor se sastoji od sistema kanala čija se širina i dubina kreće od nekoliko desetina do nekoliko stotina mikrometara. Veličina čitavog uređaja nije veća od pločice površine 5x5 cm. U ovoj doktorskoj disertaciji su razmatrani mikroreaktori za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida. Mikroreaktori za sintezu nanočestica omogućavaju kontrolu veličine, raspodele i oblika nanočestica, kao i bolju kontrolu samih uslova pod kojima se odvija reakcija [12]. Sledeća prednost je u tome što se u mikroreaktoru relativno brzo može postići određena temperatura, a takođe se može i brzo ohladiti. Smanjenje dimenzija reaktora za odvijanje hemijskih procesa dovodi do povećanja odnosa površine i zapremine mikrokanala. Smanjenje dimenzija takođe dovodi do smanjenja reakcionog puta, kao i do homogenije raspodele temperature u reaktoru. Sve ovo dovodi do bolje kontrole reakcionih uslova i povećanja efikasnosti same reakcije. Smanjenje dimenzija i povećanje odnosa površine i zapremine mikrokanala, dovodi do toga da je površina na kojoj se odvija reakcija glavni parameter o kome se mora voditi računa prilikom dizajna mikroreaktora. Zapremine koje se koriste u mikroreaktorima su veličine mikrolitra. Mala zapremina može da predstavlja ograničenje u smislu operativnosti sa tako malim količinama u mikroreaktoru. U zavisnosti od reakcija za koje se koriste, mikroreaktori mogu da se podele na homogene i heterogene reaktore. Heterogeni reaktori uključuju dve reakcione faze, dok homogeni reaktori uključuju jednu reakcionu fazu. U nekim reaktorima homogene reakcije mogu da se pretvore u heterogene, zbog ekstremno velikog odnosa površine i zapremine. Skaliranje dimenzija kanala na mikrometerske i submikrometerske veličine može predstavljati nedostatak u industrijskoj primeni, ali može biti veoma korisno za rad sa malim količinama skupih ili opasnih hemikalija.

Mikroreaktori za sintezu nanočestica se mogu podeliti u dve grupe:

- mikroreaktori sa kontinualnim protokom i
- mikroreaktori sa segmentiranim protokom.

Mikroreaktori sa segmentiranim protokom se mogu podeliti na gas-tečne mikroreaktore i kapljične mikroreaktore [12]. Mikroreaktori sa kontinualnim protokom su značajno produktivniji i mogu da povećaju uniformnost produkata [90]. Mikroreaktori sa segmentiranim protokom koriste inkapsulirane kapljice gasa (mehuriće) ili tečnosti u drugoj fazi, kao što je tečnost koja predstavlja noseću fazu u mikroreaktoru. Noseća faza određuje protok i vreme zadržavanja reaktanata koji se nalaze u kapljici. Ovakav sistem mikroreaktora daje mogućnost boljeg mešanja reaktanata, sprečava ostajanje reaktanata na zidovima kanala i eventualnu kontaminaciju [91].

Pored koncentracije i pH vrednosti, temperatura je još jedan od ključnih parametara u sintezi nanočestica. Prilikom promene temperature reakcije dolazi i do promene oblika i veličine nanočestica [74]. Mikroreaktori u kojima se odvijaju reakcije pri visokom pritisku i visokoj temperaturi su korišćeni za različite primene, a jedna od njih je i sinteza nanočestica, to su tzv. visokotemperaturni mikroreaktori [92-97].

U literaturi se mogu sresti različiti tipovi grejača za mikroreaktore, koji su napravljeni od različitih materijala. Abdelsam i koautori [98] su prikazali izradu grejača od platine za potrebe hemijskih senzora. Kniter i koautori su koristili kompozit aluminijum (III) oksida/ TiN u mikroreaktoru napravljenom od glinice [99], dok su Alesio Tomasi i koautori za izradu grejača koristili zlato sa podslojem titana [100]. Mikroreaktori sa eksternim grejačima za sintezu nanočestica su predstavljeni od strane Čena i koautora [101]. Oni su prikazali mikroreaktor od stakla za sintezu nanočestica CdSe koji koristi kontinualni tok. Mikroreaktori od silicijuma i Pyrex stakla su takođe ispitivani [102, 103]. Jen i koautori [102] su napravili mikroreaktor sa kapljičnim protokom za sintezu nanočestica CdSe, pri čemu su napravili dve odvojene zone za grejanje, dok su Vinterton i koautori [103] predstavili mikroreaktor na bazi silicijuma sa razdvojenim zonama za nukleaciju i rast nanočestica. Erdem i koautori su realizovali mikroreaktor od Pyrex stakla i silicijuma za sintezu nanočestica TiO<sub>2</sub> sa dva odvojena dela koja su se nezavisno grejala. Prvi deo je korišćen za nukleaciju, dok je drugi deo bio za rast nanočestica [74]. U svim navedenim primerima korišćeni su eksterni grejači.

Tokom poslednje dve decenije predstavljeni su integrisani grejači koji su formirani deponovanjem tankih filmova velike otpornosti (polisilicijumski slojevi) ili deponovanjem tankih metalnih filmova [104].

Tigelar i koautori [105] su predstavili metod naparavanja elektronskim snopom (*electron-beam evaporation*) za depoziciju platine kao grejača. Kremer i koautori [106] su opisali membranske mikroreaktore za sintezu nanočestica sa integrisanim grejnim pločama (*hotplate*). U ovu svrhu autori su koristili mikro ploče bazirane na platini koja je zatvorena u silicijum nitridu. Tanki integrisani grejač od platine je korišćen u mikroreaktoru za sintezu kvantnih tačaka u submikrometarskoj slobodnostojećoj membrani [107]. Maleča i koautori [108] su opisali mikroreaktor sa integrisanim grejačem na bazi *low temperatures cofired ceramics LTCC* tehnologije. Eksterni grejač u monokristalnom silicijumu je opisan u radu Mihajlovića i koautora [109]. Prednost grejača koji su integrisani u monokristalni silicijum je taj što difuzija ili jonska implementacija dozvoljava postizanje viših radnih temperatura u odnosu na metalne ili polisilicijumske grejače.



Različite varijante realizacije mikroreaktora za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  su predstavljene u radovima [74, 110, 111], pri čemu do sada u literaturi nije opisan mikroreaktor sa integrisanim grejačem za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

PDMS kao materijal je čest izbor za izradu mikroreaktora zbog jednostavne obrade, kao i zbog svojih fizičkih i hemijskih osobina. Vrlo je elastičan materijal, izdržava visoke temperature, hidrofoban je i otporan na oksidaciju, vlagu i za najveći broj reakcija je hemijski inertan.[112-114] Kada je reč o mikroreaktorima za sintezu nanočestica, u literaturi postoje radovi gde je za njihovu izradu korišćen PDMS-a. *Sing* i koautori su prikazali sintezu nanočestica zlata i srebra u mikroreaktoru od PDMS[115]. U ovom radu mikroreaktor je napravljen korišćenjem modla kao replike za mikrokanale. *Lintang* i koautori su pokazali još jedan metod pravljenja mikroreaktora za sintezu nanočestica srebra. Oni su u svom radu koristili metod „štampa-i-odlepljivanje” (*Print-and-peel*) i prikazali su uticaj protoka na konverziju reakcije pri sintezi nanočestica [116]. *Baruah* i koautori su koristili fotokatalitički PDMS mikroreaktor za sintezu i kontrolu veličine nanočestica  $\text{ZnO}$  [117]. *Tu* i koautori su prikazali PDMS mikroreaktore za sintezu magnetnih nanočestica [118]. Što se tiče mikroreaktora od PDMS-a za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida, *Baruah* i koautori [119] su prikazali izradu takvih mikroreaktora, a mikroreaktor od PDMS-a sa integrisanim grejačima za biomedicinske svrhe, prikazao je *Fudži* [120]. Takođe *Jamamoto* i koautori su koristili kombinaciju PDMS-a i stakla za izradu mikorreaktora sa integrisanim grejačem za primenu sinteze proteina [121]

Osnovne prednosti mikroreaktora su funkcionalnost, sigurnost i cena.

- *Funkcionalnost*

Funkcionalnost mikroreaktora se ogleda u tome što se u njima na relativno jednostavan način postiže uniformna raspodela temperature, vreme zadržavanja reaktanata u mikrokanalima je kratko, dok je faktor odnosa površine i zapremine mikrokanala relativno visok. Male dimenzije ovih sistema kao posledicu imaju nisku termalnu inerciju. S obzirom na to da je temperatura jedan od najvažnijih parametara reakcije, direktna i precizna kontrola temperature u mikroreaktorima je jednostavnija i bolja u odnosu na konvencionalne reaktore. Male dimenzije takođe dovode i do bržeg transfera mase i toplote, što omogućava odvijanje reakcija pod intenzivnijim uslovima u odnosu na makroreaktore. Efikasan prenos toplote omogućava da se reakcija odvija pod izrazito uniformnim temperaturnim uslovima [122]. Vreme boravka fluida u ovakvim sistemima je značajno kraće, pa se eventualni nestabilni intermedijeri koji nastaju u toku neke reakcije vrlo lako prenose u naredni proces. Ove karakteristike mikroreaktora omogućavaju odvijanje reakcija koje zahtevaju posebne uslove u konvencionalnim reaktorima u pogledu visoke temperature, i korišćenja toksičnih i zapaljivih supstanci. Reakcije u mikroreaktoru postaju sigurne za izvođenje jer se eliminiše potencijalna pojava eksplozija i požara [123].

- *Sigurnost*

Pored pomenutih prednosti da se reakcije izvode bez opasnosti od eksplozije i požara, mikroreaktori pružaju i bezbednost prilikom korišćenja hemikalija koje mogu biti toksične i agresivne jer se koriste male količine ovih supstanci. Takođe, ugradnjom senzora pritiska i temperature u ovakve sisteme povećava se sigurnost u rukovanju i tokom analiza ili sinteza koje zahtevaju visoku pažnju zbog upotrebe zapaljivih supstanci, jer se na taj način omogućava kontrola ovih veličina.



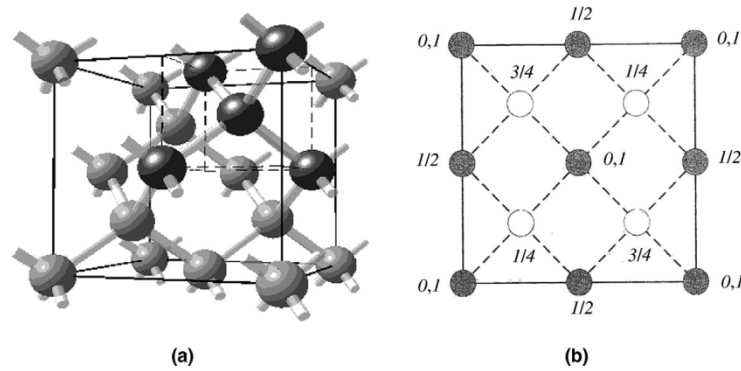
- *Cena*

Mala količina suptanci koje se koriste za neku hemijsku reakciju dovodi do smanjenja troškova, a takođe i upotreba jeftinih materijala za izradu mikroreaktora značajno smanjuje troškove. Fleksibilnost u korišćenju mikroreaktora je velika, jer se reaktivno lako mogu zameniti delovi od kojih je sačinjen, pa mu se samim tim može promeniti namena, što opet dovodi do smanjenja cene njihove izrade.

U zavisnosti od namene, mikroreaktori pored mikrokanala, mogu da sadrže grejače, senzore temperature, temperaturske izmenjivače, katalitičke strukture, senzore (hemijski senzori, senzori temperature, pritiska, protoka...) i rezervoare za mešanje (mikromikseri) [124-130]. Osnovna gradivna jedinica mikroreaktora su mikrokanali, čija je veličina poprečnog preseka od nekoliko desetina do nekoliko stotina kvadratnih mikrometara. Mikrokanali služe za prenos reaktanata ili se koriste kao reaktor. Projektovanje mikroreaktora kao platforme za hemijsku sintezu, uključuje određivanje tipa reakcije koja treba da se odvija u reaktoru, zatim određivanje vremena zadržavanja (retencionog vremena) reaktanata, određivanje potrebnog broja, kao i dimenzija kanala i na kraju određivanje vremena koje je potrebno da se određena reakcija provede na određenoj temperaturi. Ako se mikroreaktor koristi direktno kao reaktor i ako je potrebno da prenos toplote bude brz, u tom slučaju je neophodno da dužina kanala bude što manja da bi toplotni prenos bio efikasniji. Ukoliko se u reakciji koriste eksplozivne suptance onda se mora voditi računa da veličina kanala bude takva da se spreči lančana reakcija koja bi prouzrokovala iznenadno povećanje temperature.

### 2.3. Materijali za izradu mikroreaktora

Najčešće korišćeni materijali za izradu mikrofluidnih uređaja su silicijum, Pyrex staklo, polimeri i metali. Najveći broj mikroreaktora i generalno MEMS struktura je napravljen od silicijuma. Silicijum je osnovni materijal za oblast mikroelektronike i MEMS tehnologija kako zbog svojih električnih, tako i zbog pogodnih mehaničkih svojstava. Kako je izrada mikrofluidnih platformi bazirana na MEMS tehnologijama, silicijum je materijal koji je najzastupljeniji u izradi mikrofluidnih uređaja i uređaja koji se koriste za kontrolu protoka fluida. Tako da imamo uređaje kao na primer miksera, pumpe i ventile koji su napravljeni od silicijuma, a koji se koriste za kontrolu protoka [131]. Silicijum ima visoku tačku topljenja ( $1410^{\circ}\text{C}$ ) koja se može uporediti sa tačkama topljenja pojedinih metala. Takođe je veoma elastičan materijal, pri čemu njegova mehanička svojstva zavise od kristalografskih pravaca [132, 133]. Zadržava svoje mehaničke osobine do  $800^{\circ}\text{C}$ . Ima dobru toplotnu provodnost [134] i mali koeficijent toplotnog širenja [57]. Iako je krta kada je opterećen velikim silama, monokristalni silicijum se može koristiti kao materijal za mehaničke komponente [135]. Silicijum je hemijski inertan, ali moguće ga je hemijski nagrizati u nekim rastvorima među kojima je tetrametilamonijum hidroksid (TMAH), kalijum hidroksid (KOH), kao i fluorovodonična kiselina (HF) na povišenim temperaturama. Silicijumske pločice (*wafers*) koje se koriste u mikromašinstvu imaju monokristalnu strukturu. Svaki atom monokristalnog silicijuma ima četiri susedna atoma sa kojima je vezan kovalentnom vezom obrazujući tetraedar. Kristalana struktura silicijuma je dijamantska, kubična struktura sa konstantom rešetka  $a$  od  $0.357\text{nm}$  [136], slika 2.3.1. Kristalografske ravni su određene Milerovim indeksima  $h$ ,  $k$ ,  $l$  i označavaju se sa  $(hkl)$ . Pravac prostiranja ravni u dijamantskoj kristalnoj strukturi  $[hkl]$  je uvek normalan na ravan  $(hkl)$ . Familiju ekvivalentnih pravaca sa ekvivalentnim ravnima označavamo sa  $\langle hkl \rangle$ .



Slika 2.3.1. Kristalna struktura silicijuma a) dijamantska struktura Si, b) projekcija ravni. Slika preuzeta iz [137]

Monokristalni silicijum je anizotropni materijal što znači da ima različite osobine u zavisnosti od orijentacije kristalografskih ravni. Za izradu MEMS struktura najčešće se koriste silicijumske pločice sa orijentacijom  $\langle 100 \rangle$  koje imaju primarno zaravnjenje (flat) orijentacije  $\langle 110 \rangle$  [57, 132]. Primena silicijuma je veoma široka u pogledu izrade različitih MEMS struktura, počev od senzora [138], piezotopornika [139], aktuatora [140], mikrofluidnih uređaja (mikroreaktora) [141, 142]. Postupci kojima se izrađuju strukture u silicijumu su: vlažno hemijsko i suvo nagrizanje, i mehanička obrada (peskiranje, poliranje i peskiranje ultrazvukom) [143].

Pored silicijuma za izradu MEMS struktura najviše se koristi staklo. Staklo je optički transparentno, sa niskim koeficijentom termičkog širenja (slično je silicijumu). Jedna od važnih prednost stakla je ta što je to jeftin materijal i može se reciklirati. Kada se pomene reč staklo prvo se pomisli na amorfni silicijum dioksid,  $\text{SiO}_2$ . Međutim postoje razne varijante stakla koje u sebi mogu sadržati natrijum karbonat, kalcijum oksid, bor oksid, i u zavisnosti od prisustva ovih primesa razlikuju se termičke, mehaničke i optičke karakteristike stakla. Tako da imamo borosilikatna stakla, Pyrex stakla, natrijumskog (*soda-lime*) stakla. Borosilikatna stakla imaju prednost u korišćenju u odnosu na natrijumsko stakla zbog stabilnosti pri povišenim temperaturama. Za izradu MEMS struktura, pa samim tim i mikrofluidnih uređaja, najčešće se koristi Pyrex staklo, čija su svojstva kompatibilna sa silicijumom i takođe, postoji mogućnost spajanja ovog stakla sa silicijumom primenom procesa anodnog bondovanja [144]. Za formiranje mikrostrukture u staklu najčešće se koristi vlažno hemijsko nagrizanje [145], plazma nagrizanje [146], ultrazvučno bušenje [147] i laserska ablacija [148]. Postoje i fotoosetljiva stakla [149] koja su osetljiva na UV zračenje tako da se mogu koristiti bez maskirajućeg sloja za obrazovanje mikrostrukture prilikom eksponiranja i nagrizanja. Za vlažno hemijsko nagrizanje stakla najčešće se koristi koncentrovana fluorovodonična kiselina (*HF*). Nagrizanje stakla je izotropno i primenom ovog postupka najčešće se formiraju strukture sa zaobljenim ivicama.

Polimeri u poslednje vreme imaju veliku primenu u izradi mikrofluidnih sistema i mikroreaktora [150, 151] prvenstveno zbog svoje niske cene. U poređenju sa drugim materijalima polimeri imaju mali mehanički napon, nisku tačku topljenja i visok električni otpor. Za različite primene mogu se koristiti različiti polimeri, tako da se iskoristi njihova prednost za datu hemijsku sintezu ili analizu. Na primer prednost politetrafluoroetilena (PTFE) je njegova hemijska inertnost. Polimerni materijali mogu biti površinski modifikovani tako da se postigne bolja biokompatibilnost, hemijska inertnost itd. Polimeri koji se najčešće koriste za izradu mikroreaktora su: polidimetilsiloksan (PDMS), SU-8 (fotoaktivni polimer, koristi se kao i fotorezist), polimetilmetakrilat (PMMA) i poliamid. Interesantno je da SU-8 ima osobine fotoosetljivih rastvora (fotorezista) koji se koriste u fotolitografiji prilikom izrade

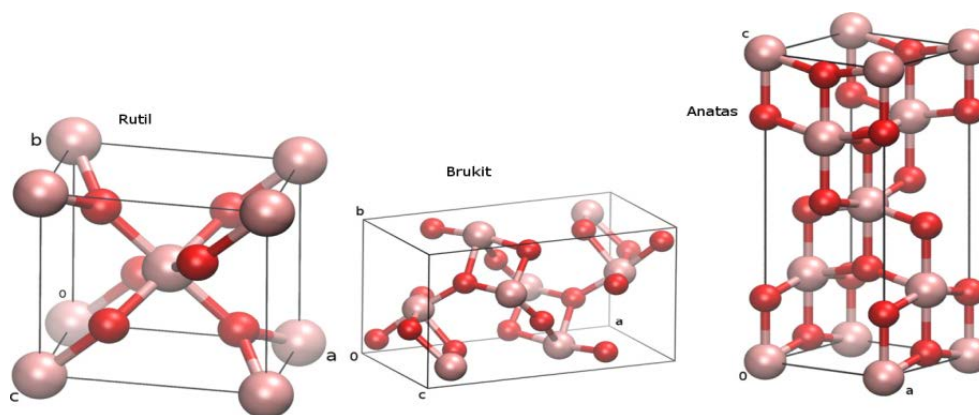
mikrostruktura, tako da se u izradi mikrofluidnih uređaja od ovog materijala ne mora koristiti komercijalni fotorezist. Kod polimera je veoma važno da li pripadaju grupi termoplastike ili termoset polimerskim grupama. Termoset grupe polimera su polimeri koji ne menjaju svoj oblik na povišenim temperaturama, dok termoplastike menjaju svoj oblik. Ovo za jedne i druge može biti prednost ili mana u zavisnosti od namene samog reaktora. Ukoliko je potrebna termostabilnost koriste se materijali iz grupe termoset polimera. Prednost grupe polimera koje pripadaju termoplastici je ta, što ne zahtevaju skupe tehnologije u izradi mikroreaktora i moguća je primena relativno jeftinih tehnologija kao što su termoformiranje i vruće utiskivanje [143].

Jedan od najviše ispitivanih i najzastupljenijih polimera za izradu mikrofluidnih uređaja je polidimetilsiloksan [152]. PDMS pripada grupi elastomera, ima nisku cenu, providan je u vidljivoj i bliskoj UV oblasti, što je i najveća prednost ovog polimera. Hemijski je stabilan. Transparentan je za talasne dužine od 200 nm do 700 nm i ima indeks prelamanja 1,4 što je blizu indeksa refrakcije stakla. Nepropusan je za vodu, netoksičan za ćelije, i propustan za gasove što mu daje prednost za primenu u većini bioloških sistema [152]. Još jedna od prednosti je ta, što se može procesirati veoma lako i što se primenom jednostavnih tehnika može realizovati mikrofluidni uređaj. Elastičan je, pa mu ta osobina daje mogućnost primene u izradi mikropumpi i mikroventila kao delova u mikrofluidnim sistemima [153]. Ima mogućnost bubrenja i upijanja rastvarača što mu potencijalno može biti nedostatak, ali to se prevazilazi dodatkom aditiva koji kompenzuju te nedostatke [154]. Tehnika koja se koristi za izradu MEMS struktura u PDMS-u se naziva *soft fotolitografija* [144, 155], a pored nje se u poslednje vreme koristi 3D FDM (*3D fuse deposition molding*) štampa [156-158]. Najčešće korišćeni komercijalni PDMS za mikrofluidne uređaje su Sylgard 184 od Dow Corning (Midland, Mičigen) i RTV 615 od Momentive Performance Materials, INC (Albani, Njujork). PDMS se može procesirati i plazma nagrizanjem [159]. Takođe, ovaj materijal se može koristiti za izradu membranskih uređaja sa elektromagnetnim pokretanjem [160], mikroreaktora za DNA sekvenciranje [161] i mikroreaktora koji se koriste za sintezu. Ovi reaktori mogu biti napravljeni samo od PDMS-a ili od PDMS-a u kombinaciji sa drugim materijalima [121, 162, 163].

Pored gore navedenih i opisanih materijala za izradu mikrofluidnih uređaja, koriste se i razni metali kao i drugi materijali. Metali imaju veću upotrebu kao integrisani mikrouređaji u mikroreaktorima baš zbog svojih električnih, magnetnih i termičkih svojstava [164-168]. Pored metala tu su hidrogelovi [169] kao revolucionarni materijali koji imaju osobinu velike promene sopstvene zapremine pa tako da mogu da utiču na koncentraciju i pH u mikrofluidnim sistemima. Takođe, tu su i kompozitni materijali kao što je olovo - cirkonat - titanat (PZT) koji ima veoma izražen piezoefekat, pa se može upotrebiti za elektromehaničko pokretanje [170]. Provodno staklo kao što je indijum kalaj oksid (ITO) je veoma pogodan material za primenu u mikrofluidnim sistemima, jer je optički transparentan, tako da se čestice ili ćelije u takvim mikroreaktorima mogu vizuelno pratiti [171]. Materijali poput silicijum dioksida i silicijum nitrida, koji su u električnom i termičkom pogledu izolatori, imaju takođe značajnu ulogu u izradi mikrofluidnih, kao i mikroelektronskih uređaja uopšte. Nitrid je hemijski inertan tako da je dobar maskirajući sloj prilikom nagrizanja silicijuma. Silicijum karbid (SiC) je jedan od materijala koji nije toliko zastupljen u mikromašinstvu, ali zbog svojih osobina u pogledu izdržljivosti može se koristiti u izradi mikroreaktora u kojima se koriste agresivne supstance i koji rade na visokim temperaturama [172].

## 2.4. Titan(IV)-oksid

Titan(IV)-oksid ( $\text{TiO}_2$ ) pripada grupi prelaznih metalnih oksida, relativno je jeftin, ima visok indeks prelamanja, hemijski i biološki je inertan, fotokatalitički stabilan, jednostavan za pripremu i korišćenje i bez rizika za okolinu i ljude [173]. Titan(IV)-oksid se javlja u tri kristalne forme: anatas, rutil i brukit, *slika 2.4.1.* Stabilnost struktura zavisi od veličine čestica  $\text{TiO}_2$ . Rutil je najstabilnija struktura za čestice čije su dimenzije veće od 35 nm, anatas je najstabilnija struktura za čestice dimenzija ispod 11 nm, dok je brukit najstabilniji struktura za čestice od 11-35 nm. Rutil je termodinamički stabilniji od anatasa i zagrevanjem na povišenoj temperaturi, dolazi do prelaska iz anatas faze u rutil. Temperatura prelaza anatas faze u rutil fazu je obično u opsegu od 600°C do 700°C, ali temperatura može varirati u zavisnosti od prekursora koji se koristi.



*Slika 2.4.1.. Kristalne faze jedinичnih ćelija titan(IV)-oksida, sa leva na desno – rutil, brukit, anatas, slika preuzeta iz rada [174]*

Industrijska proizvodnja  $\text{TiO}_2$  je početkom 20. veka započela svoj rast. Na početku oksid se koristio kao pigment u belim bojama umesto do tada korišćenog toksičnog  $\text{PbO}_2$ . Danas se  $\text{TiO}_2$  najviše koristi kao beli pigment u: bojama (51 % ukupne proizvodnje), plastici (19 %) i papiru (17 %). U poslednjih nekoliko godina porasla je upotreba  $\text{TiO}_2$  kao pigmenta u sektorima kao što su tekstilna, prehrambena, kožna i farmaceutska industrija (bojenje lekova, pasta za zube, UV adsorber kod krema za zaštitu od sunca, i u ostalim kozmetičkim proizvodima). Titan(IV)-oksid se takođe koristi i kao gasni senzor za određivanje koncentracije  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}$  na visokim temperaturama [175]. Usled svoje hemokompatibilnosti sa ljudskim organizmom,  $\text{TiO}_2$  se koristi i kao biomaterijal.

Titan(IV)-oksid se koristi i u katalitičkim reakcijama, kao promoter, nosač metala i metalnih oksida, kao aditiv i kao katalizator. Primećeno je da  $\text{TiO}_2$  prilikom ozračivanja u UV oblasti ispoljava veliku fotokatalitičku sposobnost, te da može razgraditi većinu organskih zagađivača u vazduhu i vodi. Od tri polimorfne modifikacije  $\text{TiO}_2$ , anatas je pokazao najveći potencijal u području fotokatalize. Naime,  $\text{TiO}_2$  adsorbuje foton, zatim prelazi u pobuđeno stanje prilikom čega elektron prelazi iz valentne zone u provodnu gde može delovati redukcijski, a iza sebe ostavlja šupljinu u valentnoj zoni koja je jak oksidans. Da bi se koristio kao fotokatalizator anatas treba da bude u obliku nanočestica

određene veličine, visoke homogenosti, dobre morfologije, velike specifične površine i poroznosti. Neke od reakcija gde se TiO<sub>2</sub> koristi kao katalizator su: selektivna redukcija NO<sub>x</sub> do N<sub>2</sub>, degradacija isparljivih organskih jedinjenja (*engl. Volatile Organic Compounds-VOC*), stvaranje vodonika pomoću „water-gas shift reaction”, Fisher-Tropschova sinteza i mnoge druge. [176-179]

Fotoaktivnost TiO<sub>2</sub> zavisi od velikog broja strukturnih faktora: kristalne strukture, stepena kristaliničnosti, veličine čestica, itd. Kao fotokatalizator TiO<sub>2</sub> se najčešće koristi u obliku praha, koji je dispergovan u vodenom rastvoru kao koloidna suspenzija.

Energetska razlika između valentnog i provodnog nivoa tj. energija elektronskog procepa, E<sub>g</sub>, kod TiO<sub>2</sub> iznosi 3,23 eV za anatas oblik, odnosno 3,02 eV za rutil oblik, što odgovara energiji fotona iz UV oblasti.

### **2.4.1. Sinteza nanočestica titan(IV)-oksida**

Nanostrukturni materijali poslednjih godina imaju sve veću upotrebu u katalizi i drugim oblastima zbog svojih strukturnih karakteristika. Postoje različite metode za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida. One mogu biti visoko temperaturne kao što su hidrotermalne, solvotermalne i metoda direktne oksidacije kao i niskotermalne kao što su sol-gel sinteza, sinteza tehnikom mikrotalasa, tehnika micela, sonohemijska sinteza i ostale.

*Sol gel sinteza* – sol gel sinteza je jedna od najrasprostranjenijih metoda sinteze za sintetisanje nanočestice titan(IV)-oksida. Kao prekursori koriste se alkoksidi titana, rastvoreni u rastvaračima, kao što su titan(IV)-isopropoksid, titan-etoksid i drugi. Proces sol – gel sinteze se odvija u četiri koraka. Prvi korak obuhvata hidrolizu prekursorskog rastvora pri čemu prekursor prelazi u koloidni rastvor – sol. Drugi korak je polikondenzacija pri kojoj se sol prevodi u gel, dok je treći korak sušenje gela i stvaranje poroznih materijala. Četvrti korak je termička obrada pri kojoj nastaju kristalne strukture. Sol – gel sinteza je relativno jeftina metoda i ne zahteva korišćenje komplikovane aparature.

*Hidrotermalna sinteza* – je sinteza pri kojoj se heterogene reakcije odigravaju u vodenom rastvaraču u autoklavu. Autoklav se koristi zbog potrebe odvijanja reakcije na povišenom pritisku. Ova sinteza se odvija na povišenim temperaturama i pritiscima i traje nekoliko dana. Kao prekursori koriste se alkoksidi titana aktivirani kiselinama ili bazama pre termičke obrade.

*Solvotermalna sinteza* – je sinteza slična hidrotermalnoj sintezi samo što se umesto vodenih rastvarača koriste organski rastvarači kao što su toluen, metanol i drugi. Sinteza se odvija na povišenim temperaturama, do 250°C

*Mikrotalaska tehnika* – je sinteza kod koje se zagrevanje koloidnog rastvora vrši pomoću mikrotalasa. Niskotemperaturna je metoda i traje veoma kratko. Dobijaju se čestice sa uskom raspodelom veličine u opsegu od 5-10nm.

*Tehnika micela* – je sol – gel metoda udružena sa površinski aktivnim materijalima. U toj smeši nastaju micelle koloidnog rastvora u kojima se odigrava sinteza.

*Metoda direktne oksidacije* – koristi oksidacionih sredstava kao što su vodonik-peroksid, aceton ili kiseonik, pri čemu na titanijumskim pločicama mogu da nastanu nanočestice titan(IV)-oksida, u vidu nanoštapića. Ova metoda ima ograničenja, jer je prinos veoma mali, a eksperimentalna procedura veoma komplikovana, pa se zbog toga retko koristi.



*Metoda anodne oksidacije* – ova metoda koristi elektrolitičku ćeliju gde se kao elektrolit koriste fluoridi. Anoda je titanijumska folija ili tanki film dok je katoda platinska elektroda. Veličina čestica dobijenih ovom metodom zavisi od koncentracije, a debljina filma  $\text{TiO}_2$  zavisi od pH i temperature elektrolita. Primenom različitih napona dobijaju se različite veličine nanočestica.

*Elektrodepozicija* – koristi supstrat za deponovanje filma  $\text{TiO}_2$ . Kao elektrolit se koristi  $\text{TiCl}_3$ . U zavisnosti od pH elektrolita, pulsnom elektrodepozicijom se deponuje film  $\text{TiO}_2$ , a kasnijim žarenjem na visokim temperaturama se dobijaju nanočestice  $\text{TiO}_2$  kristalne strukture.

*Metoda sprej pirolize* – kod ove metode koriste se prekursorski rastvori na bazi metalnih soli koji se propuštaju kroz generator aerosola, pri čemu nastaju kapljice prekursora suspendovanih u nosećem gasu u reaktoru. Pod dejstvom izvora elektromagnetnog zračenja dolazi do razlaganja aerosola i stvaranja čestica praha. Primenom ove metode se dobija komercijalni prah Degussa P25.

*Sonohemijska sinteza* – ova sinteza podrazumeva korišćenje ultrazvučnih talasa za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Ultrazvučni talasi imaju ulogu u pokretanju i podsticanju sinteze nanočestica.

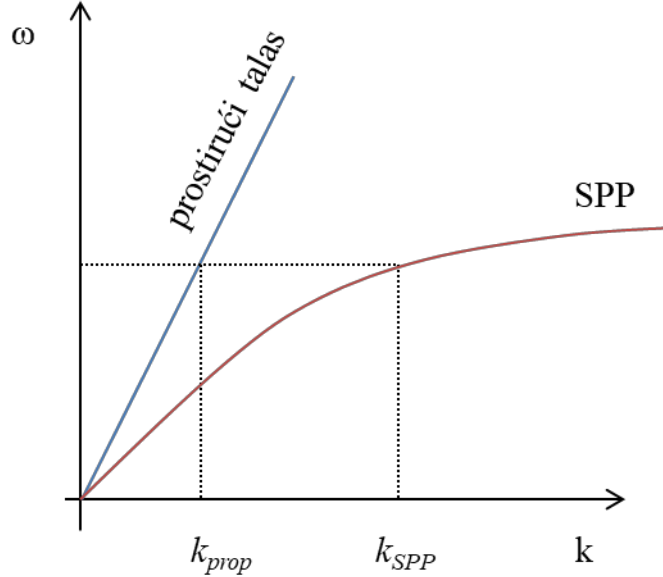
Tabela 2.4.1.1. Metode sinteze nanočestica  $\text{TiO}_2$  i istaknuta literatura

<i>Sol –gel sinteza</i>	[180-183]
<i>Hidrotermalna sinteza</i>	[184-187]
<i>Solvotermalna sinteza</i>	[188-190]
<i>Mikrotalasna tehnika</i>	[191, 192]
<i>Tehnika micela</i>	[193, 194]
<i>Metoda direktne oksidacije</i>	[195, 196]
<i>Metoda anodne oksidacije</i>	[197]
<i>Elektrodepozicija</i>	[198, 199]
<i>Metoda sprej pirolize</i>	[200, 201]
<i>Sonohemijska sinteza</i>	[202]

## 2.5. Osnove plazmonike

Spezanje elektromagnetnih talasa sa oscilacijama slobodnih nosioca naelektrisanja na granici između dielektrika i metala dovodi do nastajanja površinskih plazmona polaritona (SPP). SPP omogućuje ekstremnu lokalizaciju elektromagnetskog polja na podtalasnom nivou [203]. Podtalasne dimenzije (nivo) su dimenzije manje od radne talasne dužine u vakuumu. Plazmonska lokalizacija

elektromagnetnog polja na podtalasnim dužinama znači postojanje talasa sa kraćim talasnim dužinama u poređenju sa upadajućim talasom elektromagnetnog zračenja na istoj frekvenciji, slika 2.5.1. Ovo sa druge strane znači da nije moguće direktno pobuditi SPP prostirućim talasom zbog neusaglašenih vrednosti njihovih talasnih vektora.



Slika 2.5.1. Disperziona kriva površinskog plazmon polaritona (SPP) bez gubitka i prostirućeg talasa u slobodnom prostoru.  $k_{prop}$  i  $k_{SPP}$  su talasni vektori prostirućeg talasa i SPP-a respektivno za istu učestanost.

Zbog toga je neophodno izvršiti prilagođenje talasnih vektora upotrebom refraktivnih ili difraktivnih optičkih elemenata. Najčešće korišćeni uređaji za sprezanje SPP-a i prostirućih talasa su dielektrične prizme (*Attenuated total reflection*) [204], difracione rešetke [205] i nanočestice [206]. U slučaju difracione optičke rešetke, veza između konstante rešetke (periode),  $a$ , i talasnog vektora rasejanog talasa može se predstaviti sledećom jednačinom

$$\Delta k = \pm m \frac{2\pi}{a} \quad (3)$$

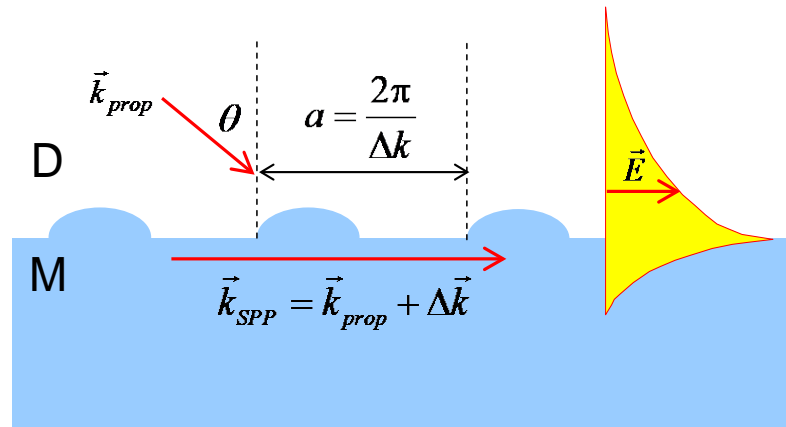
gde je  $m$  ceo broj. Uslov pobude SPP-a prostirućim talasom preko modova difracione rešetke je dat kao:

$$\vec{k}_{SPP} = \vec{k}_{prop} + \Delta \vec{k} \quad (4)$$

gde je talasni vektor prostirućeg talasa u slobodnom prostoru definisan kao

$$k_{prop} = \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (5)$$

pri čemu je  $\omega$  ugaona učestanost prostirućeg talasa,  $c$  brzina svetlosti u medijumu iznad plazmonske strukture,  $\theta$  je upadni ugao prostirujućeg talasa, slika 2.5.2.



Slika 2.5.2. Sprezanje površinskog plazmon polaritona i upadnog talasa na difrakcionoj rešetki. Žuta oblast predstavlja prostornu zavisnost elektricnog polja  $E$  koje eksponencijalno opada sa rastojanjem od površine

U nanočesticama plazmonske materijala, najčešće plemenitih metala, elektronska plazma unutar čestice može rezonantno da osciluje sa spoljašnjim EM poljem talasa koji se rasejava na čestici. Ovaj efekat se naziva lokalizovana površinska plazmon rezonancija (*localized surface plasmon resonance – LSPR*) i dovodi do lokalizacije (koncentracije) polja na podtalasnom nivou u neposrednoj okolini nanočestice. Različite veličine, oblici i materijali nanočestica omogućavaju pojavu različitih rezonantnih frekvencija i iskorišćenje različitih talasnih dužina upadnog zračenja.

Ovakva lokalizacija polja je korisna za različite praktične primene uključujući hemijske senzore, poboljšanje efikasnosti fotodetektora i mnoge druge [207, 208]. Elektromagnetno zračenje se može iskoristiti za tretmane zagađenog vazduha, pravljenje samočistećih površina, razbijanja molekula vode, redukciju  $\text{CO}_2$ , itd. [209-211]. Da bi se što bolje iskoristilo optičko zračenje u velikom broju fotokatalitičkih reakcija je korišćeno plazmonske poboljšanje pomoću metalnih nanočestica. Prednosti LSPR-a u fotokatalitičkim reakcijama su mnogobrojne i uključuju pojačanje lokalnog električnog polja, povećanje UV/VIS absorpcije, povećanje lokalnog zagrevanja itd. Upotreba nanočestica u mikrofluidnim uređajima može biti vrlo problematična zbog korišćenja konstantnog protoka u mikrokanalima tj. plazmonske nanočestice treba dodavati u toku reakcije kao i uklanjati iz proizvoda. Pored toga, ukoliko iz bilo kog razloga nije moguće dodati plazmonske nanočestice u fotokatalitički proces, gube se sve prednosti plazmonske poboljšanja. U ovoj disertaciji biće predstavljena mogućnost izrade hrapavih metalnih filmova koji se mogu integrisati u mikrokanale i tako dodati funkcionalnost plazmonske poboljšanja fotokatalitičkih procesa samom mikroreaktoru. Hrapava površina sa plazmonske materijalom se može shvatiti kao difrakciona rešetka nastala superpozicijom većeg broja difrakcionih rešetaka sa različitim konstantama rešetke.



### 3. TEHNOLOŠKI POSTUPCI ZA IZRADU MIKROREAKTORA

Za izradu mikroreaktora koriste se tehnologije koje se koriste i za izradu mikroelektronskih struktura. U zavisnosti od toga koji se materijali koriste za izradu mikroreaktora, primenjuju se različite metode za izradu. U ovom poglavlju biće opisane tehnologije koje se koriste za izradu mikroreaktora od silicijuma, Pyrex stakla i PDMS-a.

#### 3.1. Fotolitografija

Prvi korak u izradi mikroreaktora predstavlja projektovanje i dizajn mikrokanala i svih struktura koje će se naći u mikroreaktoru. Nakon toga se definišu svi neophodni procesi za njegovu izradu, kao i redosled postupaka. Zatim se pristupa izradi maski za fotolitografske procese. Maske mogu biti emulzione ili hromne. Emulzione maske su staklene ploče na kojima se nalazi sloj emulzije negativnog tipa, što znači da prilikom ekspozicije sloj emulzije koji je osvetljen polimerizuje i postaje crn i neproziran. Preostali deo maske koji nije osvetljen se zatim u razvijaču i fiksiru rastvara i taj deo postaje proziran. Hromne maske su takođe staklene ploče, ali sa slojem hroma debljine od oko 100 nm i sloja fotorezista koji se naziva pozitivni fotorezist, debljine 0,5  $\mu\text{m}$ . Prilikom eksponiranja hromnih maski, osvetljeni deo pozitivnog rezista se polimerizuje i rastvara u razvijaču dok neosvetljeni deo tog rezista ostaje netaknut i ponaša se kao maskirajući sloj za sloj hroma prilikom nagrizanja. Nakon razvijanja sledi drugi korak, a to je nagrizanje hroma tj. uklanjanje hroma sa delova gde se rastvorio rezist i ta površina postaje prozirna. Posle nagrizanja rezist se skida sa čitave ploče tako da ostaje maska na kojoj su se preneli likovi sa crteža. Nakon nagrizanja obrazuju se likovi na hromnoj maski, tj. oni delovi koji su osvetljeni postaju prozirni, dok delovi koji nisu osvetljeni ostaju neprozirni, jer na njima ostaje sloj hroma. Posle nagrizanja rezist se skida sa čitave maske i hromna maska je spremna za dalje korišćenje.

Da bi se napravio mikrofluidni uređaj za obradu silicijuma i pireks stakla koriste se iste metode fabrikacije. One se mogu podeliti u tri osnovna koraka,

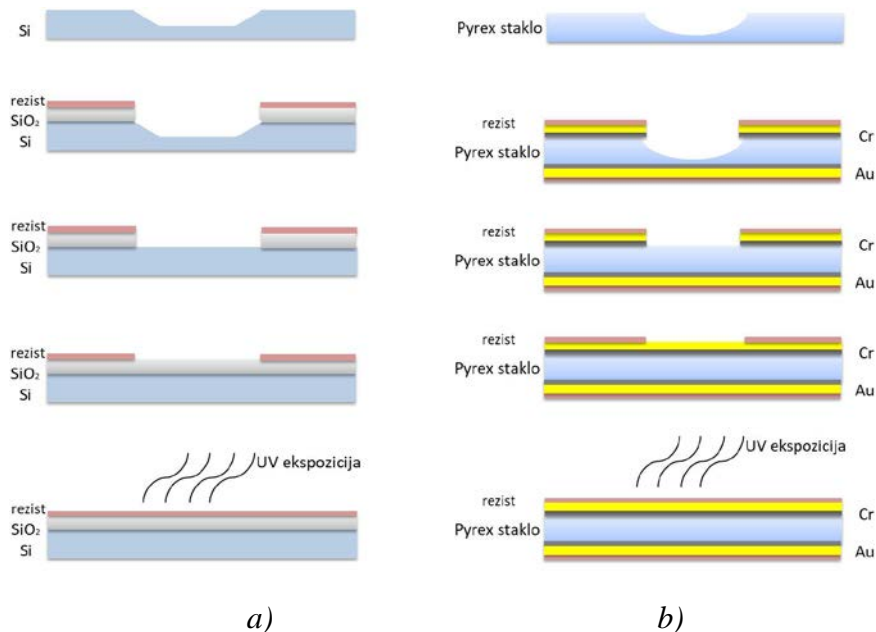
- litografija,
- depozicija materijala
- spajanje supstrata (*wafer*), bondovanje

Litografija je proces prenošenja likova sa jednog medijuma kao što je hromna maska, na supstrat. Za to se koriste fotorezisti, koji su osetljivi na određene talasne dužine elektromagnetnog zračenja. Litografija se zbog korišćenja elektromagnetnog zračenja i fotorezista zove još i fotolitografija. Fotolitografski procesi se mogu primenjivati na obe strane supstrata (važi sa silicijum i Pyrex staklo) u cilju izrade mikrofluidnih sistema, mikroreaktora. Postoje dva tipa fotorezista, pozitivni i negativni fotorezist, koji se ponašaju na isti način kao rezist na hromnoj maski i fotoemulzija na emulzionim maskama. Fotorezist ima ulogu u formiranju likova na supstratu kao i ulogu maskiranja, tj. zaštite preostalog dela supstrata tokom procesa nagrizanja.

Da bi se formirao određeni mikrostrukturni lik na silicijumu potrebno je imati određeni sloj silicijum dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) na delu površine supstrata koji se procesira. Tako da ukoliko želimo mikrostrukture u Si onda nanosimo sloj  $\text{SiO}_2$  i preko toga sloj rezista. U rezistu se ekspozicijom i primenom maske obrazuju likovi, koje zatim preslikamo u  $\text{SiO}_2$  postupkom vlažnog hemijskog nagrizanja. Rezist u ovom slučaju ima i ulogu maskirajućeg sloja za  $\text{SiO}_2$ . Nakon ovog postupka

fotorezist se skida u ratvaraču i supstrat ide na nagrizanje. U tom slučaju  $\text{SiO}_2$  ima ulogu maskirajućeg sloja za nagrizanje Si. Silicijum dioksid se, nakon nagrizanja silicijuma, može ukloniti, u zavisnosti od namene mikrofluidnog uređaja i da li taj sloj smeta u daljoj fabricaciji ili aplikaciji mikroreaktora, *slika 3.1.1.a*).

Moguće je procesirati obe strane supstrata i taj proces se naziva dvostrano poravnavanje (*double-side alignment*). Procesiranje se može vršiti na uređaju za poravnavanje pločice sa maskama – alajner (*Mask Alignment*), kada se koriste maske ili na laserskom pisaču (*laser writer-u*) kada se direktno crtež iz AutoCAD softvera prenese na supstrat bez upotrebe maski.



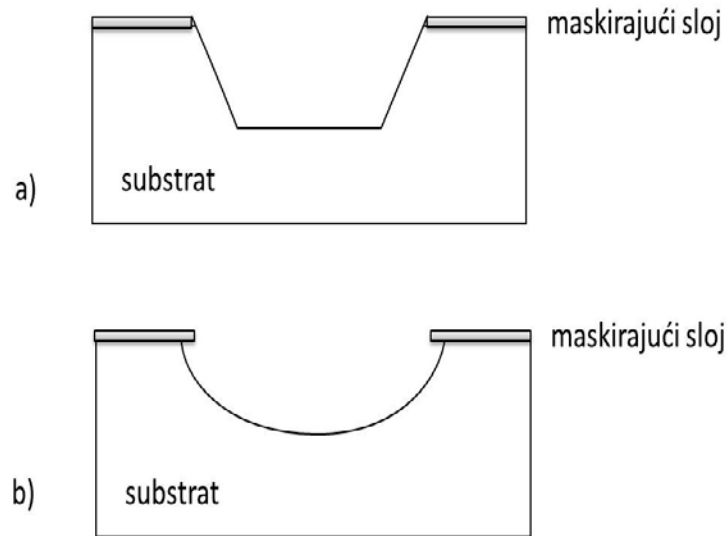
Slika 3.1.1. Fotolitografski proces za a) silicijum b) Pyrex staklo

Što se tiče procesiranja supstrata od Pyrex stakla, *slika 3.1.1.b*), tehnologija je ista kao za silicijum. Kao maskirajući sloj kod stakla se koristi zlato (Au), sa podslojem hroma (Cr), za bolju adheziju zlata na staklu. I u ovom slučaju se koristi fotorezist koji ima ulogu da se u njemu obrazuju fotolitografski likovi i da kasnije zaštiti ostali deo stakla svojim delom koji nije uklonjen u procesu [212].

### 3.2. Vlažno hemijsko nagrizanje

Jedan od načina formiranja mikrostruktura je primena postupka vlažnog hemijskog nagrizanja maskirajućih slojeva u odgovarajućim rastvorima za nagrizanje. Nakon obrazovanja likova mikrostruktura na supstratu, prelazi se na nagrizanje supstrata. Pored postupka vlažnog hemijskog nagrizanja za formiranje struktura u silicijumu koriste se i suvo nagrizanje reaktivnim jonima (*Dry Reactive Ion Etching-DRIE*), kao i peskiranje i ultrazvučno mehaničko poliranje [143].

Vlažno hemijsko nagrizanje je postupak u kome se supstrat potapa u rastvor u kome se vrši nagrizanje. Vlažno hemijsko nagrizanje može biti izotropno i anizotropno.



Slika 3.2.1. Primer a) anizotropnog i b) izotropnog nagrizanja

Anizotropno nagrizanje se koristi za mikromašinsku obradu monokristalnog silicijuma tokom kojeg se različite kristalografske ravni nagrizaju različitim brzinama. Na taj način se obrazuju konture jasnih dimenzija, ali oštih uglova, *slika 3.2.1.a*). Dubina nagrizanja se određuje vremenom nagrizanja ili se namerno zaustavlja sa slojem  $\text{SiO}_2$ . Izotropno nagrizanje podrazumeva nagrizanje supstrata jednakom brzinom u svim pravcima i na taj način se formira mikrostruktura zaobljenog oblika. Kod izotropnog nagrizanja dolazi do bočnog širenja lika, pri čemu je širina lika mnogo veća nego dubina, *slika 3.2.1.b*).

Vlažno hemijsko nagrizanje možemo podeliti u tri koraka:

- transport reaktanta do supstrata,
- reakcija između reaktanta i supstrata i
- odvođenje produkata reakcije

Brzinu nagrizanja određuje svaki od ovih koraka. Ako je brzina dovođenja reaktanta i odvođenja produkata visoka, tada će nagrizanje biti brzo. Na smanjenje brzine nagrizanja mogu da utiču zasićenje rastvora, pojava mehurova na površini mikrostrukture, kao i nečistoće na površini supstrata.

U zavisnosti od primenjenog reagensa vlažno hemijsko nagrizanje silicijuma može biti izotropno i anizotropno. Za izotropno vlažno nagrizanje silicijuma koristi se rastvor koji se sastoji od fluorovodonične (HF), azotne ( $\text{HNO}_3$ ) i sirćetne kiseline ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Međutim, najčešće se u mikromašinstvu koristi anizotropno hemijsko nagrizanje. Za anizotropno hemijsko nagrizanje silicijuma koriste se etilen-diamin-pirokatehol (EDP), kalijum hidroksid (KOH) ili tetrametil – amonijum hidroksid (TMAH). Vlažno hemijsko nagrizanje silicijuma ne zahteva komplikovanu aparaturu i relativno je jeftin proces. EDP se u današnje vreme ne koristi zbog toksičnosti, tako da se za nagrizanje silicijuma najviše koriste TMAH i KOH. KOH ima veću brzinu nagrizanja od TMAH-a,

tako da se KOH može koristiti ako želimo da progrizemo čitav supstrat, dok se TMAH koristi ukoliko želimo veću kontrolu dubine nagrizanja. Na brzine nagrizanja utiču i koncentracija rastvora i temperatura. Brzina nagrizanja silicijuma u 30% vodenom rastvoru KOH na 80°C je 1,1  $\mu$ /min, dok je brzina nagrizanja silicijuma u 25% vodenom rastvoru TMAH 0,46  $\mu$ /min na 80°C [213].

Pored vlažnog hemijskog nagrizanja postoji i suvo nagrizanje kao npr. *Dry Reactive Ion Etching-DRIE* [143], ali u ovom radu ono nije korišćeno tako da neće biti razmatrano.

Vlažno hemijsko nagrizanje stakla odvija se u koncentrovanj fluorovodoničnoj kiselini. Nagrizanje je izotropno i lateralno se širi, tako da se svi ti parametri moraju uzeti u obzir prilikom projektovanja mikrostruktura. Brzina nagrizanja stakla u koncentrovanj HF je 8  $\mu$ /min. Pored vlažnog hemijskog nagrizanja stakla postoji i suvo-mehanička obrada stakla, ali se neće razmatrati u ovom radu.

### 3.3. Depozicija tankih filmova

Ukoliko postoji potreba da se u mikroreaktor integrišu neke mikroelektrode, mikrogrejači, metalni kontakti i slično, tada koristimo metode depozicije tankih slojeva metala na površinu supstrata. Postupci koji se koriste u tu svrhu su: spaterovanje (*sputtering*), neparavanje (*evaporation*), hemijska depozicija iz parne faze (*chemical vapor deposition*), nanošenje atomskih slojeva (*atomic layer deposition*), elektrodepozicija (*electroplating*) [143]. U ovom radu za nanošenje tankih slojeva metala korišćen je postupak spaterovanja.

Spaterovanje je proces depozicije tankih slojeva oksida, nitrida ili metala u vakuumu pri visokom naponu i u inertoj sredini (kao inertni gas se koristi argon). Inertni gas biva ubrzan električnim poljem, jednosmernim (DC) ili naizmjeničnim radiofrekventnim (RF AC) u pravcu katode koja predstavlja izvor materijala koji se nanosi. Ubrzani atomi argona izbijaju atome iz katode koji slobodno padaju na supstrat i tako se formira tanak sloj željenog materijala. Postoji još jedna varijanta nanošenja materijala putem spaterovanja, a to je kad se koristi reaktivni gas ( $O_2$ ,  $N_2$ ) i to je tzv. reaktivno spaterovanje. U tom slučaju reaktivni gas se uvodi u vakuumirani prostor zajedno sa inertnim gasom.

Spaterovanje je veoma kompleksan i zahtevan postupak koji zavisi od velikog broja parametara koji se moraju striktno kontrolisati da bi se obezbedila ponovljivost i da bi se omogućila precizna kontrola debljine filma, kao i njegove čistoća i homogenost. Spaterovanjem se mogu nanositi pored oksida, nitrida i metala i karbidi, boridi, poluprovodnici, legure. Spaterovanje plemenitih metala kao što je zlato npr. zahteva spaterovanje i podsloja zbog bolje adhezije na supstratu. Spaterovanje se može izvesti i na sobnoj temperaturi što ga čini pogodnim za nanošenje tankih slojeva na polimerima. Osobine dobijenih slojeva materijala na supstratu kao što je uniformnost i debljina zavise između ostalog i od veličine katode. Neophodno je da katoda ima značajno veći prečnik u odnosu na supstrat, tako da pokrivenost površine supstrata bude odgovarajuća.

### 3.4. Oksidacija i dopiranje

Pored spaterovanja postoje i drugi procesi koji spadaju u obradu silicijuma, a koji nisu direktno vezani sa fotolitografskim procesima. Takvi procesi su oksidacija, dopiranje, legiranje [143]. U izradi mikroreaktora u ovom radu korišćeno je dopiranje i oksidacija silicijuma.

Oksidacija služi za formiranje silicijum-dioksidnih slojeva i predstavlja jedan od značajnih koraka u procesu izrade mikroreaktora. Postoje vlažna i suva oksidacija. Proces oksidacije se odvijaju u visokotemperaturskim pećima. Za suhu oksidaciju supstrati se postavljaju u kvarcne cevi sa suvim

kiseonikom pod visokom temperaturom od 1100°C. Suva oksidacija je veoma dug proces i daje veoma tanke i kvalitetne slojeve oksida. Vlažna oksidacija se takođe odvija na visokim temperaturama samo sa protokom vodene pare. Ovom metodom dolazi do bržeg narastanja SiO<sub>2</sub> na silicijumskoj pločici, ali je kvalitet oksida lošiji. Oksid ima ulogu maskirajućeg sloja prilikom nagrizanja ili se koristi kao dielektrični sloj u nekim električnim sistemima.

Dopiranje je proces koji se često primenjuje kako u izradi mikroelektronskih, tako i kod komponenata za mikrofluidne uređaje. Dopiranje predstavlja ugrađivanje atoma primese u kristalnu rešetku silicijuma, pri čemu se menjaju električne karakteristike silicijuma, pre svega provodnost i koncentracija nosilaca naelektrisanja. Tokom procesa dopiranja dolazi do zamene jednog atoma silicijuma iz kristalne rešetke sa atomom primese, tako da dolazi do stvaranja viška nosilaca naelektrisanja - elektrona ili šupljina u zavisnosti od vrste primese. Dopiranje se može izvršiti procesom difuzije koja je relativno jeftin proces, ali se izvodi na visokim temperaturama. Sa druge strane proces jonske implementacije se obavlja na ambijentalnoj temperaturi, ali je oprema koja se koristi u ove svrhe izuzetno skupa. U zavisnosti od toga da li želimo višak elektrona (n-tip) ili šupljina (p-tip) u silicijumu, koriste se odgovarajuće primese. Petovalentni atomi, najčešće atomi fosfora, kao i trovalentni atomi, najčešće atomi bora, se upotrebljavaju kao primese u procesu difuzije. Kada se atom silicijuma u kristalnoj rešetki zameni petovalentnim atomom fosfora dolazi do pojave viška jednog elektrona. Svaki ugrađeni atom primese stvara po jedan elektron viška. Ovakav tip difuzije se naziva difuzija n-tipa. U slučaju kada se atom silicijuma zameni sa trovalentnom primesom, borom, jedan elektron silicijuma ostaje nesparen i stvara se tzv. šupljina. U ovom slučaju su šupljine nosioci naelektrisanja i tada imamo difuziju p-tipa.

### 3.5. Spajanje supstrata (Bondovanje)

Poslednji korak u izradi mikroreaktora predstavlja spajanje procesiranog silicijumskog i staklenog supstrata. Spajanje supstrata se vrši postupkom anodnog bondovanja, eutektičkim bondovanjem, tehnikom direktnog bondovanja i adhezivnog bondovanja [143]. Za izradu mikroreaktora u ovoj tezi je korišćeno anodno bondovanje.

Jedna od najstarijih tehnika spajanja supstrata je anodno bondovanje i predstavlja najčešće korišćenu metodu za spajanje Pyrex stakla i silicijuma. Površine koje se spajaju moraju biti očišćene od svih nečistoća. Supstrati se nakon čišćenja i pripreme uvode u izolovanu posudu, dovode se u kontakt i zatim se greju do temperatura između 300°C i 500°C. Električno polje nastaje primenom napona od nekoliko hiljada volti između dva supstrata pri čemu silicijumska pločica ima ulogu katode. Pri visokom naponu natrijumovi joni iz Pyrex stakla difunduju u silicijum. To obrazuje neraskidivu vezu između silicijuma i Pyrex stakla. Pošto se proces anodnog bondovanja izvodi na visokoj temperaturi neophodno je da se vodi računa o tome da materijali koji se koriste imaju približno iste vrednosti koeficijenata termičkog širenja, što je slučaj sa silicijumom i staklom.

Za razliku od anodnog bondovanja tehnika direktnog bondovanja je pogodna za spajanje materijala kao što su silicijum – silicijum ili staklo – staklo. Takođe se izvodi na visokoj temperaturi i u trajanju od nekoliko sati. Adhezivno bondovanje koristi međusloj na površini supstrata koji se nanosi na jedan od njih. Najčešće se kao međusloj koristi neki polimer kao što je SU-8.

Eutektičko bondovanje se koristi za vezivanje silicijuma i npr. zlata pri temperaturama koje se nazivaju eutektičke temperature na kojima nastaje legura od ta dva materijala i koja predstavlja vezu između dva supstrata.

### 3.6. 3D štampa

Obrada polimera moguća je primenom različitih tehnika i metoda. Za izradu mikroreaktora od PDMS-a u ovom radu korišćena je FDM (*Fused deposition molding*) 3D štampa. FDM 3D štampa je proces u kome se pomoću 3D štampača izrađuju mikrostrukture od termoplastike. Najčešće se kao termoplastični materijal koristi Akrilonitril Butadien Stiren (ABS), koji se lako rastvora u acetonu. Mikrostrukture dobijene postupkom 3D štampe, potapaju se u neumreženi PDMS. Nakon umrežavanja PDMS-a, ABS se rasvori u acetonu i odstrani u potpunosti, tako da u tom koraku dolazi do obrazovanja mikrokanala u PDMS-u [214].



## 4. METODE KORIŠĆENE U IZRADI DOKTORSKE DISERTACIJE

### 4.1. Metode konačnih elemenata (MKE)

Metoda konačnih elemenata (*Finite Element Method-FEM*) je numerička metoda koja služi za rešavanje problema graničnih vrednosti tj. nalaženje rešenja parcijalnih diferencijalnih jednačina pri zadatim graničnim uslovima. Takvim diferencijalnim jednačinama se opisuju fizičke pojave u klasičnoj mehanici, termodinamici, elektromagnetici, mehanici fluida i brojnim drugim oblastima. Koncept ove metode je prvi postavio Hrenikof 1941. godine [215] dok su Turner i koautori [216] 1956. godine koristeći računarski softver rešili problem primenom konačnih elementata i tada je na predlog jednog od koautora metoda dobila ime metoda konačnih elementata tj. Finite Element Metod – FEM.

Metoda se zasniva na diskretizaciji kontinuuma (prostor ili vreme) na jednostavne delove konačnih dimenzija koji se nazivaju poddomeni ili konačni elementi (KE). Na nivou poddomena rešenje problema se aproksimira pomoću linearne kombinacije jednostavnih interpolacionih funkcija. Najčešće su u pitanju polinomske funkcije nultog i prvog reda. Potom se pomoću ovih interpolacionih funkcija postavljaju jednačine za svaki čvor ili ivicu na spoju dva poddomena dok se ne pokrije cela struktura uzimajući u obzir granične uslove. Rešavanjem ovako dobijenog sistema jednačina dobijaju se aproksimacije rešenja za pojedinačne konačne elemente koja zajedno čine rešenje za celu strukturu.

Prednosti ove metode se ogledaju u tome što sama metoda ne unosi nikakva ograničenja u pogledu geometrije, materijala, pobude, oblika rešenja i sl. Dodatno, zahvaljujući samom principu funkcionisanja MKE je izvanredan alat za otkrivanje lokalnih efekata u složenim geometrijama tako što se mreža poddomena značajno usitni u oblastima sa lokalnim perturbacijama. Najveći nedostatak MKE je što kvalitet proračuna zavisi od broja poddomena, tako da zahteva računarske resurse velikog kapaciteta i vreme izvršavanja proračuna naročito za višedimenzione modele je izuzetno dugo.

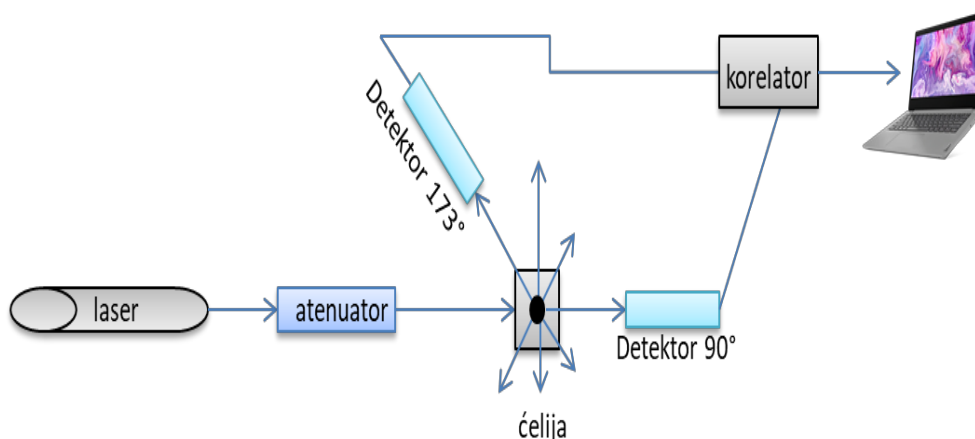
U ovoj doktorskoj disertaciji za modelovanje optičkih stohastičkih površina za plazmorsko poboljšanje mikroreaktora, kao i za modelovanje raspodele temperature u mikroreaktoru usled primene integrisanih grejača korišćena je metoda konačnih elemenata primenom softverskog paketa *COMSOL Multiphysics*.

### 4.2. Metode korišćene za karakterizaciju uzorka

#### 4.2.1. Dinamičko rasejanje svetlosti (DLS- Dinamic Light Scatering)

Dinamičko rasejanje svetlosti – DLS (Dinamic Light Scatering) je instrumentalna metoda koja brzo i pouzdano daje prikaz raspodele veličine čestica mikrometarskih i nanometarskih dimenzija. Zasniva se na analizi difrakcije laserske svetlosti na česticama u rastvoru. U starijim radovima poznata je i pod imenom fotonska korelaciona spektroskopija (*Photon Correlation Spectroscopy*) i kvazi elastično rasejanje svetlosti (*Quazi Elastic Light Scattering QELS*). Ovom metodom mogu se odrediti veličine čestica različitih materijala, a oblast detekcije je približno od 0,1 nm do 10 $\mu$ m. Kada rastvor sa nanočesticama osvetlimo monohromatskom laserskom svetlošću, na njima dolazi do rasejanja svetlosti i detektuju se fluktuacije usled Braunovog kretanja. Pomoću Stoks – Ajnštajnovne jednačine (*Stokes – Einstein equitation*) i autokorelacione funkcije može se prikazati raspodela sfernih čestica u rastvoru kao i njihovo kretanje u rastvoru [217].

Uređaj se sastoji od izvora zračenja (lasera koji služi za osvetljavanje uzorka), ćelije sa uzorkom, detektora, atenuatora i korelatora, *Slika 4.2.1.1.*



*Slika 4.2.1.1. Šematski prikaz uređaja*

Atenuator služi za smanjenje intenziteta laserskog zračenja, jer ako je intenzitet previše visok, može doći do zasićenja signala na detektoru. Detektor može biti postavljen u odnosu na ćeliju na 90° ili 173°. Signal nakon detekcije šalje se na digitalnu obradu, tj na korelator koju upoređuje intenzitete svetlosti u toku nekog vremena. Računar prikuplja podatke merenja koji se zatim obrađuju odgovarajućim programima i dobija se raspodela veličine čestica.

U ovoj disertaciji je korišćen Zetasizer Nano (Malvern) za prikaz raspodele veličine nanočestica TiO<sub>2</sub> dobijenih u mikoreaktorima.

#### **4.2.2. Difrakcija X zračenja na prahovima (XRD)**

Fazni sastav dobijenog uzorka je određen rendgenskom strukturnom analizom. Ova analiza korišćenjem x-zračenja i difrakcionih slika daje nam informacije o kristalnoj strukturi i sastavu materijala. X-zrake otkrio je nemački fizičar Wilhelm Conard Röntgen 1895. god. Difrakciju x-zraka (Rendgensku difrakciju) u kristalu otkrio je 1912. god. Max von Laue. Matematička formulacija uslova difrakcije je definisana iste godine i nju je postavio Lorens Brag. Taj zakon se naziva Bragov zakon po kome se difrakcija tretira kao refleksija sa ravni kristalne rešetke.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (7)$$

pri čemu je  $\theta$  ugao pod kojim se zraci rasejavaju u odnosu na upadni zrak,  $d$  međuravansko rastojanje,  $n$  red difrakcije, a  $\lambda$  talasna dužina X-zraka. Uslov za stvaranje difrakcione slike je  $\lambda \leq 2d$ . Iz jednačine se vidi da je  $\sin\theta$  obrnuto proporcionalna međuravanskom rastojanju što znači da je za udaljene ravni kristalne rešetke Bragov ugao mali i dobija se zgusnuta difrakciona slika, dok je kod malih rastojanja između ravni Bragov ugao veliki i dobija se proširena difrakciona slika.

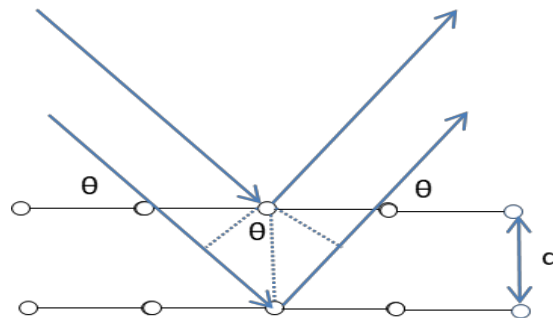
Za izračunavanje veličine kristalita koristi se Šererova jednačina [218]:



$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

gde je  $D_{hkl}$  debljina kristalita,  $K$  Šererova konstanta koja može imati različite vrednosti koje su najčešće bliske 1 [219],  $\lambda$  talasna dužina upotrebljenog zračenja,  $\beta$  širina difrakcione linije nastala kao posledica uticaja strukturnih faktora odnosno veličine kristalita i mikronaprezanja ( u radijanima),  $\theta$  Bragov ugao difrakcije (u radijanima).

XRD metoda se zasniva na merenju difraktovanih X – zraka koji se odbijaju od atoma uzorka u zavisnosti od difrakcionog ugla  $2\theta$ . Na ovaj način se mogu odrediti parametri rešetke, kao i veličina kristalita. Ovom metodom dobijamo informacije o kristalnoj strukturi i hemijskom sastavu materijala, a da uzorak ostaje nepromenjen. Prilikom prolaska X-zraka kroz materijal dolazi do interakcije zračenja sa atomima u kristalu, pri čemu se X –zruci elastično rasejavaju pod svim uglovima. Bragov zakon je prikazan na slici 4.2.2.1.



Slika 4.2.2.1. Bragov zakon

Snimanje je vršeno na uređaju *Rigaku SmartLab X ray diffractometer* (snaga 5KW), snimano je brzinom 2°/min. Držac za uzorke je bio od silicijuma.

### 4.2.3. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Elektronska mikroskopija koristi se za posmatranje čestica materijala veličine od 1 $\mu$ m, sa mogućnošću uvećanja i do 100000 puta. Princip rada elektronskog mikroskopa zasniva se na interakciji snopa ubrzanih elektrona sa posmatranim materijalom i svojstvu prodiranja elektrona kroz čvrsto telo. Elektronski snop emitovan sa katode ubrzava se visokim naponom i usmerava na uzorak fokusiranjem snopa elektrona na elemente strukture čvrstog materijala. Elektroni imaju slabu prodornu moć i zbog toga se uzorci materijala moraju posebno pripremiti, a to se postiže primenom metode suspenzije, elektrolitičkim tanjenjem ili korišćenjem metode replike.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) jedna je od najviše korišćenih metoda u karakterizaciji materijala, kojom se mogu postići uvećanja od 10 do preko 500 000. Uzorci za SEM moraju biti neisparljivi i provodni (neprovodni uzorci se neparavaju ugljenikom ili metalom u vrlo tankom sloju). Lik objekta se formira na bazi reflektovanih elektrona ili sekundarnih elektrona. Sekundarni elektroni su malih energija tako da dolaze iz dubine od najviše 5 nm, pa je slika formirana

na ovaj način ustvari slika površine uzorka. Energije reflektovanih elektrona su veće i mogu da potiču iz dubine od 1 - 2  $\mu\text{m}$ , tako da formirana slika reprezentuje i dubinu uzorka. Ako uređaj u svom sastavu ima dodatak za energetska disperzionu rendgensku spektroskopiju (EDS) moguće je dobiti podatke o hemijskom sastavu uzorka tako da osim sekundarnih elektrona i drugi oblici emisije sa uzorka (X zraci, katodo-luminescencija, reflektovani elektroni itd.) mogu se skupljati i analizirati od strane specifičnih detektora. Na ovaj način koristeći SEM moguće je dobiti različite informacije o uzorku kao što su: topografija, morfologija, kompozicija i kristalografske informacije.

Za karakterizaciju uzorka korišćen je FESEM (Field emission Scanning Electron Microscop) Thermo Scientific Scios 2 DualBeam uređaj. Ovaj uređaj je isto što i SEM samo što se umesto standardne katode emisija elektrona postiže pomoću jakih polja.

## **5. CILJ RADA**

Cilj ove doktorske disertacije je istraživanje mogućnosti izrade i ispitivanje funkcionalnosti mikroreaktora za sintezu nanočestica. Istraživanje je usmereno na poređenje funkcionalnosti reaktora napravljenog od silicijuma i Pyrex stakla sa reaktorom od polidimetilsiloksana (PDMS). Pošto je temperatura odigravanja procesa jedan od najvažnijih parametara u sintezi nanočestica, posebna pažnja je posvećena postizanju kontrole nad homogenom raspodelom temperature u mikrokanalima reaktora sa integrisanim grejačima. Ispitaće se i mogućnost plazmanskog poboljšanja rada reaktora.

Reakcija sinteze nanočestica titan(IV)-oksida je odabrana da posluži kao test reakcija za proveru funkcionalnosti ovih mikroreaktora.

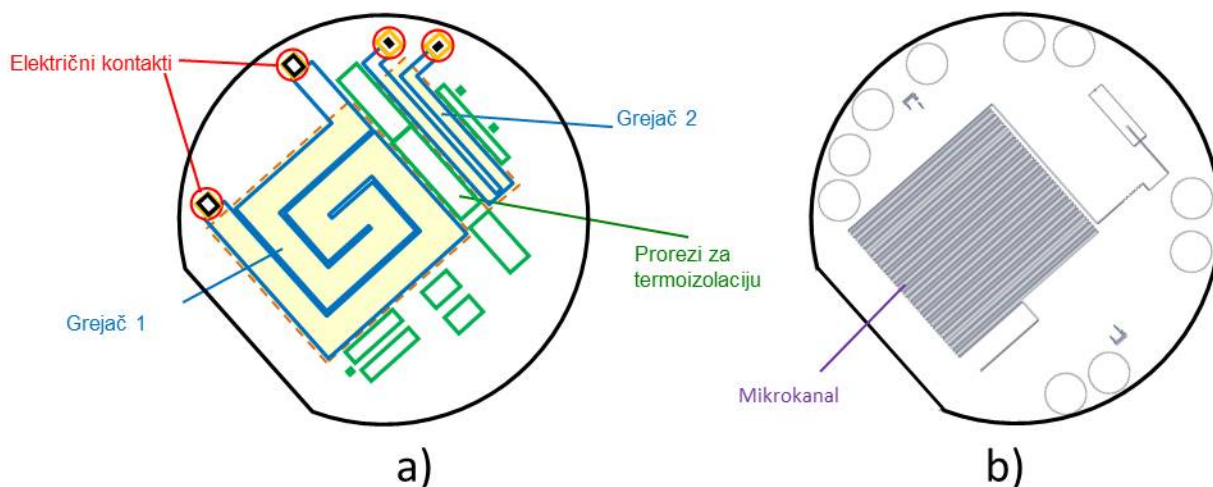
## 6. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovoj doktorskoj disertaciji biće prikazan dizajn, fabrikacija i optimizacija mikroreaktora za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida. Razmatrana su dva tipa mikroreaktora sa integriranim grejačima – mikroreaktor od silicijuma i Pyrex stakla i mikroreaktor izrađen od PDMS-a. Velika pažnja je posvećena dizajnu i optimizaciji grejača, jer je temperatura jedan od tri važna parametra za sintezu nanočestica.

### 6.1. Mikroreaktor od silicijuma i Pyrex stakla

Prvi korak u izradi mikroreaktora od Si i Pyrex stakla je dizajniranje seta maski u saglasnosti sa projektovanim izgledom reaktora. Za crtanje maski korišćen je računarski program *AutoCad*. Na slici 6.1.1. je prikazan set maski za silicijum i za Pyrex staklo projektovanih u programu *AutoCad*.

Ovaj tip mikroreaktora se sastoji od silicijumske i staklene pločice (*wafera*). U silicijumskoj pločici nalaze se grejači, otvori za ulaze, prorezi za termičku izolaciju između dva grejača i električni kontakti za grejače, dok se na pločici od Pyrex stakla izrađuju mikrokanali. Procesirana silicijumska pločica i pločica od Pyrex stakla se spajaju anodnim bondovanjem u celinu koja predstavlja mikroreaktor.

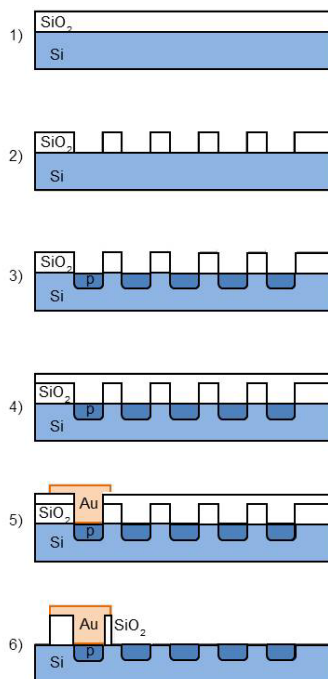


Slika 6.1.1. Prikaz seta maski za izradu mikroreaktora od silicijuma i Pyrex stakla. a) set maski za silicijum, b) set maski za Pyrex staklo

#### – Procesiranje silicijuma (Si)

Za izradu mikroreaktora korišćena je dvostrano polirana silicijumska pločica (*wafer*) n-tipa, orijentacije  $\langle 100 \rangle$ , debljine 400  $\mu\text{m}$  i prečnika 3 inch. Takve pločice imaju primarno zaravnjenje (flat) čija je orijentacija  $\langle 110 \rangle$  tj. ravno odsečeni deo pločice je paralelan pravcu  $\langle 110 \rangle$ . To zaravnjenje je veoma važno, jer služi za orijentaciju prilikom projektovanja MEMS (*Micro Electro Mechanical System*) struktura, kao i tokom fotolitografskih postupaka.

Prvi korak je pranje silicijumskih pločica u rastvoru *Pirana* (sumporna kiselina,  $H_2SO_4$ , 95%-98%, i vodonik peroksid,  $H_2O_2$ , 30%, u razmeri 3:1) i u rastvoru hlorovodonične kiseline (HCl) i vodonik peroksida ( $H_2O_2$ , 30%) na povišenim temperaturama. Ovaj korak je karakterističan i neophodan prilikom izrade MEMS struktura. Sprovodi se u cilju čišćenja Si pločica od eventualnih kontaminacija organskog ili neorganskog porekla. Pored toga što se obavlja na početku procesa, ovaj korak se ponavlja i nakon svakog fotolitografskog postupka, pre procesiranja pločica u pećima za oksidaciju, kao i pre nanošenja tankih slojeva metala u spatering sistemu. Na slici 6.1.2. prikazani su tehnološki postupci procesiranja silicijumske pločice.



Slika 6.1.2. Tehnološki postupak procesiranja silicijuma - izrada grejača postupkom difuzije p-tipa, 1) silicijumska pločica sa slojem  $SiO_2$ , 2) upotrebom fotolitografije oformljeni otvori u  $SiO_2$  za difuziju bora, 3) difuzija bora u silicijum, 4) nanošenje zaštitnog sloja  $SiO_2$ , 5) upotrebom fotolitografije oformljen metalni kontakt 6) prikaz silicijumske pločice sa oformljenim grejačem i metalnim kontaktima

Na silicijumskom delu mikroreaktora su urađeni grejači, koji će biti integrisani u mikroreaktoru, kao i termoizolacija (prorezi) između grejača. Ispitivane su različite vrste i dizajn integrisanih grejača. Metode koje su korišćene za izradu grejača su difuzija p-tipa u silicijumu i napanje zlata (Au) na površinu silicijuma. Prvo je prikazan tehnološki postupak izrade grejača postupkom difuzije p-tipa u silicijumu, a zatim je dat i tehnološki postupak izrade grejača od zlata.

Nakon pranja Si pločica, sledeći korak je termička oksidacija. Proces termičke oksidacije rađen je u pećima za oksidaciju i difuziju, *Helmut Seier gmbh*, na temperaturi od  $1100^\circ C$  i u tom koraku dobijen je sloj silicijum dioksida ( $SiO_2$ ), debljine  $0,6 \mu m$ , (slika 6.1.2.-1). Silicijum dioksid služi kao maskirajući sloj za obrazovanje mikrostrukture u silicijumu.

Nakon termičke oksidacije dolazi prvi fotolitografski postupak za izradu otvora u silicijum dioksidu za difuziju p-tipa kojom se formira grejač u silicijumskoj pločici, (slika 6.1.2.-2). U toku

fotolitografskog postupka nanosi se rezist kao maskirajući sloj za nagrizanje oksida. Silicijumska pločica se prvo 10 min suši na temperaturi od 100°C (*Hot Plate*-u firme *Prazitherm*), zatim se na spinneru nanosi prajmer (komercijalni rastvor koji služi da poboljša adheziju fotorezista na silicijumskoj pločici), a nakon toga se nanosi fotorezist debljine 1,8 µm (AZ1518) koji se suši 2 min i 30 s na temperaturi od 100°C (*Hot Plate*). Nakon toga sledi rehidratacija fotorezista u trajanju od 10 min na sobnoj temperaturi. Rehidratacija se radi zbog dobijanja kvalitetnih linija nakon osvetljavanja i razvijanja likova. Posle rehidratacije na spinneru se nanosi drugi, tanji sloj fotorezista debljine 0,5 µm (AZ1505) koji se potom suši 30 s na temperaturi od 100°C (*Hot Plate*). Pločica se ponovo rehidrira u trajanju od 20 min.

Fotolitografski postupak se radi pomoću uređaja *EVG620 Double Side Mask Aligner* na kome se korišćenjem hromnih maski i UV osvetljavanjem, a nakon toga i razvijanjem obrazuju likovi na silicijumskoj pločici. Razvijanje se vrši u komercijalnom rastvoru MIF726 na temperaturi od 23°C u trajanju od 1 min. Nakon razvijanja vrši se termička obrada rezista tako što se pločica suši na temperaturi od 115°C u trajanju od 30 s korišćenjem *Hot plate*-a. Nakon fotolitografskog postupka silicijum dioksid se nagriža u BHF-u (*buffered hydrofluoric acid*). Nagriža se onaj deo oksida sa kog je procesom razvijanja uklonjen fotorezist.

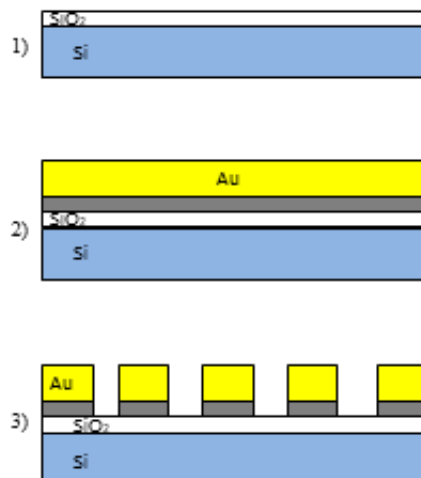
Nakon prvog fotopostupka, sledi difuzija p-tipa (bor) u cilju formiranja integrisanog grejača u silicijumu (slika 6.1.2.-3). Difuzija se odvija na temperaturi od 1025°C u trajanju od 1 h. Za formiranje grejača korišćena je duboka difuzija, to znači da dopanti difunduju u silicijum na dubinu od 1 µm. Difuzija se radi u istoj peći kao i postupak oksidacije.

Nakon postupka difuzije, sledi još jedna termička oksidacija silicijumske pločice na temperaturi od 1100°C u trajanju od 25 min. Debljina dobijenog sloja oksida je 0,3 µm (slika 6.1.2.-4) i on služi kao maskirajući sloj za drugi fotolitografski postupak kojim se obrazuju otvori u silicijum dioksidu za ulaze creva koji služe za ubrizgavanje rektanata u mikrokanale, kao i za termičku izolaciju između dva grejača.

Poslednji korak je nanošenje tankog sloja zlata sa podslojem od hroma (debljina Au je 100 nm a debljina Cr je 10 nm) postupkom spaterovanja (*Perkin Elmer, model 2400*) i treći fotolitografski postupak za obrazovanje električnih kontakta (slika 6.1.2.-5).

Drugi tip grejača u mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla koji je razmatran u ovoj tezi je formiran deponovanjem tankog sloja zlata postupkom spaterovanja. Kao i u prethodnom slučaju korišćena je dvostrano polirana silicijumska pločica, n-tipa, orijentacije  $\langle 100 \rangle$ , prečnika 3 inch-a i debljine 400 µm. Tehnološki proces izrade ovog grejača je prikazan na slici 6.1.3.

Nakon pranja pločice u rastvoru Pirana, urađena je termička oksidacija. Prilikom postupka oksidacije dobijen je tanak sloj SiO<sub>2</sub> debljine 0,6 µm, koji je služio da izoluje grejač od Si pločice. Nakon toga je postupkom spaterovanja nanet najpre sloj hroma kao podsloj koji služi za bolje vezivanje zlata za Si, a zatim i sloj zlata. Sloj Cr/Au je nanet korišćenjem spatering sistema *Perkin Elmer, model 2400*. Nakon toga usledio je prvi fotolitografski postupak u cilju prenošenju dizajna grejača na silicijumsku pločicu korišćenjem fotorezista i hromnih maski. Cr i Au se nakon ekspozicije i razvijanja rezista nagrizaju u rastvorima za nagrizanje. Za nagrizanje Au korišćen je rastvor kalijum jodida i joda (KJ : J<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 4g : 1g : 40ml), dok je za nagrizanje Cr korišćen rastvor amonijum cerijum (IV) sulfata, azotne kiseline i vode (CeH<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>S : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 20g : 100ml : 500ml).



Slika 6.1.3. Tehnološki postupak procesiranja silicijuma - izrada grejača od zlata, Au  
 1) silicijumska pločica sa slojem  $\text{SiO}_2$ , 2) Silicijumska pločica, sloj  $\text{SiO}_2$  i sloj zlata sa podslojem hroma, 3) oformljen grejač od zlata na silicijumskoj pločici

Formiranje otvora u silicijumu za ulaze i termičku izolaciju između dva grejača je urađeno na kraju postupkom vlažnog hemijskog nagrizanja u 30% vodenom rastvoru tetrametilaamonijum hidroksida (TMAH) na  $80^\circ\text{C}$ , a nakon što su formirani električni kontakti od zlata. Kada su završeni svi fotolitografski postupci i kada su formirani otvori u silicijumu, uklonjen je oksid sa čitave pločice i obrada silicijuma sa ovim korakom je završena.

#### – Procesiranje Pyrex stakla

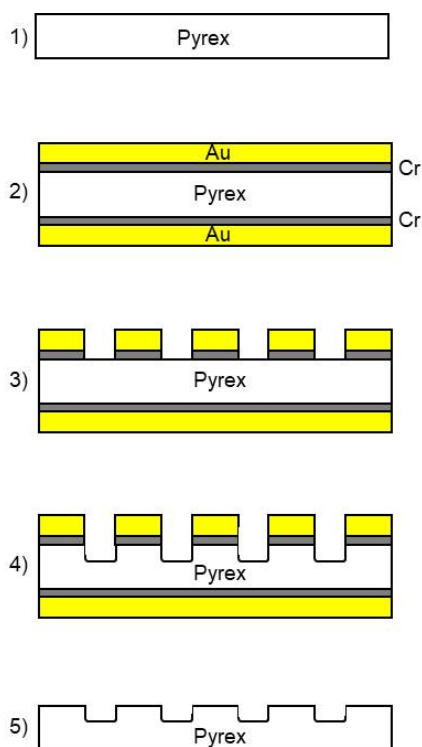
Za izradu staklene pločice mikoreaktora korišćeno je Pyrex staklo debljine  $500\ \mu\text{m}$ , prečnika 3 inča sa definisanim fletom (ravno odsećeni deo pločice). Flet kao i kod silicijumske pločice ima ulogu prilikom poravnavanja u toku fotopostupaka. Pre svih postupaka staklo se pere u rastvoru Pirane da bi se odstranile eventualne nečistoće.

Nagrizanje stakla koje je korišćeno za izradu kanala, rađeno je postupkom vlažnog hemijskog nagrizanja u koncentrovanoj fluorovodoničnoj kiselini (HF). Kao maskirajući sloj tokom nagrizanja korišćen je sloj hroma i zlata, kao i fotorezist. Hrom je korišćen u cilju poboljšanja adhezije zlata na površinu Pyrex stakla. Hrom i zlato se nanose postupkom spaterovanja u uređaju *Perkin Elmer 2400*. Ukoliko adhezija, tj. prijanjanje sloja zlata na površinu, nije dobra dolazi do podgrizanja tako da se dobijaju neželjeni oblici mikrostrukture. Brzina nagrizanja stakla bila je oko  $9\ \mu\text{m}/\text{min}$ . Brzina nagrizanja u velikoj meri zavisi od temperature, tako da je neophodno kontrolisati temperaturu i ona je održavana na  $23^\circ\text{C}$ . Nagrizanje stakla je izotropno što znači da je širina kanala značajno veća u odnosu na dubinu kanala.

Tehnološki postupci za formiranja likova na Pyrex staklu su prikazani na slici 6.1.4. Na obe strane staklene pločice je spaterovan podsloj Cr, a zatim sloj Au kao maskirajući sloj za nagrizanje stakla u koncentrovanoj fluorovodoničnoj kiselini (HF) (slika 6.1.4-2). Fotolitografskim postupkom formirani su likovi na površini staklene pločice (slika 6.1.4-3). Nakon toga prelazi se na vlažno



hemijsko nagrizanje Pyrex stakla ( slika 6.1.4-4). Nakon fotolitografskih postupaka i nagrizanja Pyrex stakla, sloj Au i Cr se kompletno uklanja sa čitave pločice korišćenjem odgovarajućih rastvora za nagrizanje zlata ( $KJ : J_2 : H_2O = 4g : 1g : 40ml$ ) i hroma ( $CeH_{20}N_4O_{18}S : HNO_3 : H_2O = 20g : 100ml : 500ml$ ) (slika 4.1.3-5).



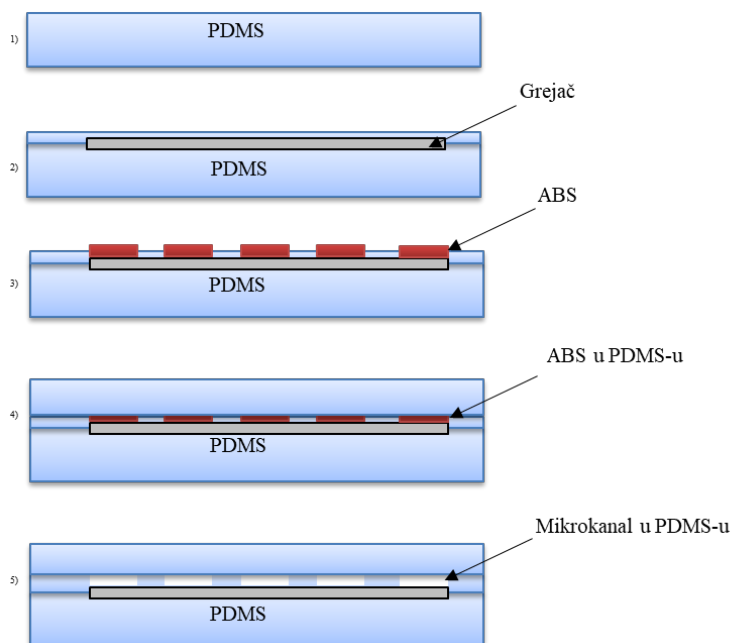
Slika 6.1.4. Tehnološki procesi za formiranje likova na Pyrex staklu 1)Staklena Pyrex pločica, 2)Staklena Pyrex pločica sa maskirajućim slojem od zlata sa podslojem hroma, 3) oformljeni likovi upotrebom fotolitografije na zlatu i hromu, 4) prenošenje likova u staklo vlažnim hemijskim nagrizanjem u HF-u, 5)u potpunosti skinut maskirajući sloj i oformljeni likovi u Pyrex staklu

## 6.2. Mikroreaktor od polidimetilsiloksana (PDMS)

Kada je reč o izradi mikroreaktora od polidimetilsiloksana(PDMS-a), polazni korak je bio da se napravi mikrostruktura koja predstavlja negativ mikrokanala od Akrilonitril Butadien Stirena, ABS-a korišćenjem 3D šampača. ABS je polimer koji se lako rastvara u acetonu. Mikrostruktura izrađena od ABS-a utapa se u PDMS, a nakon očvršćavanja (polimerizacije) PDMS-a sve zajedno se potapa u aceton i na taj način se formiraju mikrokanali unutar PDMS-a, jer se struktura od ABS-a potpuno ukloni u acetonu. Na taj način se dobiju mikrometarski kanali u PDMS-u. Ta metoda je nazvana metodom žrtvene mikrostrukture ABS. PDMS je relativno jeftin material, pa je i najčešće korišćen silikonski organski polimer. ABS je termoplastika koja se najčešće koristi kao punjenje u 3D štampačima. Na temperaturama od 180-260°C, dolazi do omekšavanja ABS-a koji se zatim koristi za štampu sloj po sloj. Za izradu mikroreaktora od PDMS-a u ovoj disertaciji korišćen je PDMS firme Dow Croning Sylgard 184.



Tehnološki postupak izrade mikroreaktora od PDMS-a šematski je prikazan na Slici 4.2.1. PDMS se sastoji iz dve komponente - od umreživača i baze. Prilikom pravljenja smeše korišćen je odnos 10:1 baze i umreživača. Nakon mešanja baze i umreživača potrebno je smešu vakuumirati u trajanju od 1h da bi se uklonili mehurići vazduha. Za to vreme se mikrostruktura od ABS-a, koja je urađena na 3D štampaču, drži na temperaturi od 50°C u trajanju od 1 h kako bi isparila sva vlaga. Nakon vakuumiranja PDMS-a jedan deo smeše se odlije u posudu, i stavi u sušnicu na 100°C u trajanju od 30-ak minuta kako bi došlo do delimičnog umrežavanja. Na delimično polimerizovan PDMS postavi se *kantal* žica koja će predstavljati integrisani grajač i zatim se prelije sa tankim slojem PDMS-a i ponovo se stavi u sušnicu na 100°C radi umrežavanja.



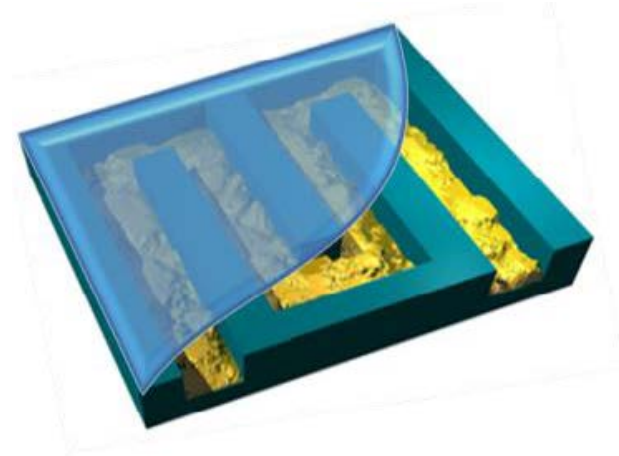
Slika 6.2.1. Tehnološki postupak izrade mikroreaktora od PDMS-a sa integrisanim grejačem, 1) umreženiprvi sloj PDMS-a, 2)integrisani grejač između dva sloja PDMS-a, 3)postavka mikrostrukture od ABS-a, 4) nanošenje poslednjeg sloja PDMS-a i umrežavanje čitave strukture, 5)obrazovanje kanala u PDMS-u nagrizanjem ABS-a u acetonu

Ovaj postupak umrežavanja traje 15ak minuta. Nakon toga se mikrostruktura od ABS-a u obliku mikrokanala postavi preko grejača i tankog sloja PDMS-a i prelije sa ostatkom neumreženog PDMS-a. Sledi odgrevanje na 80°C u trajanju od sat vremena kako bi došlo do potpune polimerizacije PDMS-a. Na ovaj način je ostvareno spajanje svih slojeva PDMS-a bez upotrebe hemijskih reagenasa ili plazma aktivatora površine. Poslednji korak u formiranju mikrokanala u PDMS-u je uklanjanje strukture od ABS-a rastvaranjem u acetonu. Širina kanala dobijenih na ovaj način u mikroreaktoru od PDMS-a je bila 950  $\mu\text{m}$ , a dubina 800  $\mu\text{m}$ .

### 6.3. Mikroreaktor sa plazmanskim poboljšanjem

Pored izrade dva tipa mikroreaktora za sintezu nanočestica, u radu je teorijski razmatran mikroreaktor sa plazmanskim poboljšanjem. Kanali u ovakvom mikroreaktoru bili bi prekriveni materijalom koji ima plazmonske osobine, kao što je na primer zlato. Taj materijal bio bi nanet na prethodno kontrolisano nahrenjavljenu površinu koja bi bila formirana na silicijumskoj pločici. Hrapava

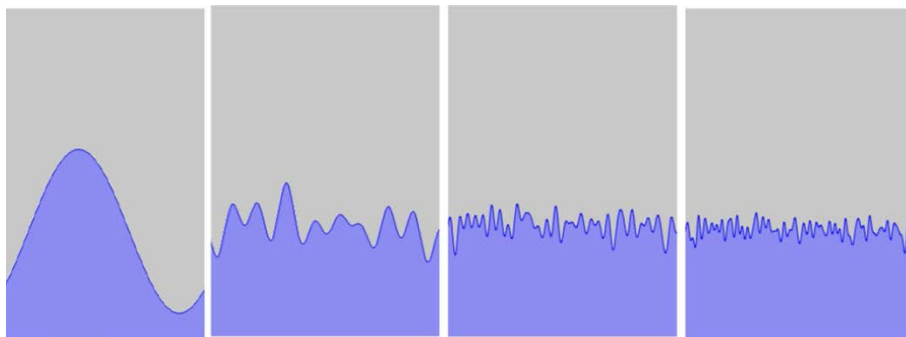
površina bi se formirala postupkom vlažnog hemijskog nagrivanja, a nakon toga bi se postupkom spaterovanja naneo veoma tanak sloj zlata. Hrapava površina može se predstaviti kao superpozicija većeg broja difrakcionih rešetki sa različitim konstantama rešetke. U ovoj disertaciji su urađene numeričke simulacije optičkih karakteristika i efikasnosti plazmanskog poboljšanja za mikrokanal prikazan na Slici 6.3.1.. Dodatno, eksperimentalno su razmatrane metode za hrapavljenje silicijuma i nanošenje materijala sa plazmanskim svojstvima na površinu, a da se pri tome očuva hrapavi profil površine.



Slika 6.3.1. Hrapava površina sa plazmanskim materijalom u mikroreaktoru sa plazmanskim poboljšanjem

Površinska hrapavost je modelovana koristeći jednačinu (9). Stohastička priroda rešetke je postignuta nasumičnom Gausovom funkcijom  $g(n)$  i nasumičnom uniformnom funkcijom  $u(n)$ . Hrapavost je definisana kao ukupan broj difrakcionih rešetki,  $N$ , i predstavljena je na slici 4.3.2.

$$f(x) = \frac{\sum_{n=-N}^N g(n) \sin(n\Delta kx + u(n))}{2N}, n \neq 0 \quad (9)$$



Slika 6.3.2. Ilustracija hrapave površine koja je korišćena za simulaciju, broj rešetki sa leva na desno  $N=1$ ,  $N=10$ ,  $N=30$ ,  $N=50$

U narednom poglavlju dati su rezultati simulacije i proračuna za plazmonsko poboljšanje mikroreaktora. Pokazano je da je moguće napraviti plazmonsku površinu vlažnim hemijskim nagrivanjem silicijuma koja može da se iskoristi kao uređaj za sprezanje elektromagnetnih talasa sa površinskim plazmon polaritonom SPP.

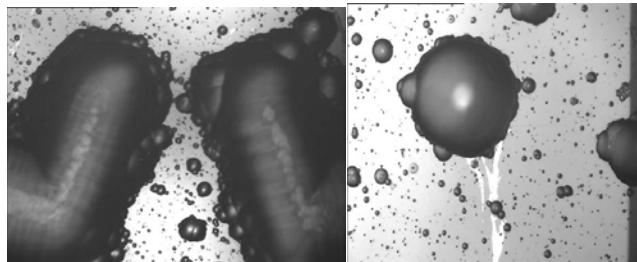
## 7. REZULTATI I DISKUSIJA

Kao što je prikazano u prethodnom poglavlju u ovoj doktorskoj disertaciji razmatrana je funkcionalnost novog dizajna mikroreaktora za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida sa integrisanim grejačima. Napravljena su dva tipa mikroreaktora. Prvi tip mikroreaktora je izrađen od silicijuma i Pyrex stakla, dok je drugi tip mikroreaktora napravljen od PDMS-a. Razmatrani su različiti dizajni integrisanih grejača u mikroreaktorima, kao i raspodela temperature na njima. Osvojeni su novi tehnološki procesi nagrivanja stakla. U cilju verifikacije funkcionalnosti izrađenih mikroreaktora urađena je sinteza nanočestica titan(IV)-oksida na različitim temperaturama i pod različitim uslovima. Takođe su dati preliminarni rezultati teorijskih razmatranja za mogućnost izrade mikroreaktora sa plazmanskim poboljšanjem.

### 7.1. Nagrivanje Pyrex stakla

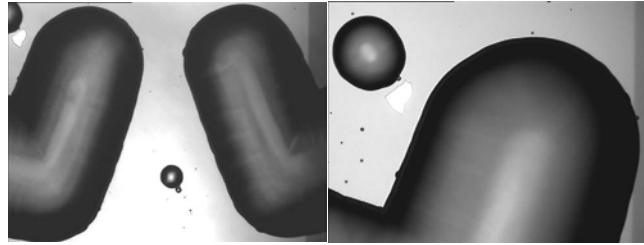
Urađeno je više test struktura sa različitim varijantama nanošenja maskirajućeg sloja i fotorezista kako bi se odabrala procedura koja daje najkvalitetniju linije, kao i najmanji broj defekata na površini stakla. Ovi eksperimenti, kao i rezultati nagrivanja su predstavljeni u daljem tekstu.

U prvom eksperimentu je korišćena maska Cr/Au debljine 10/200nm i urađen je standardni fotopostupak korišćenjem rezista debljine 0,5 $\mu$ m (AZ1505). Dubina nagrivanja bila je 150 $\mu$ m. Kao što se vidi na slici 7.1.1. dobijeni su kanali sa loše definisanim ivicama i sa velikim brojem defekata oko kanala na površini stakla.



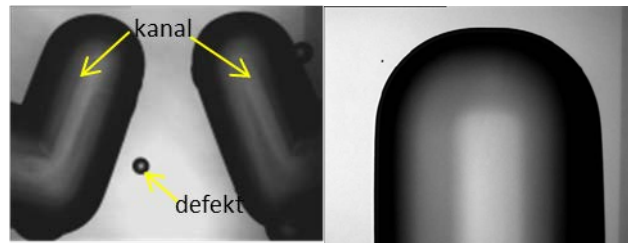
*Slika 7.1.1. Formiranje mikrokanala vlažnim hemijskim nagrivanjem Pyrex stakla u HF. Ukupna dubina nagrivanja 150  $\mu$ m. Maska Cr/Au 10/200nm, standardni fotopostupak sa rezistom AZ1505/0.5 $\mu$ m*

Kako bi se sprečila pojava defekta nanet je dvostruki maskirajući sloj Cr/Au/Cr/Au debljine 60/750/60/650nm i urađen je dvostruki, tzv. "zapečeni" fotopostupak. "Zapečen" fotopostupak podrazumeva da je u procesiranju fotorezista primenjena temperatura od 145°C pri kojoj dolazi do potpunog umrežavanja fotorezista. Rezultat primene ovakve procedure se vidi na slici 7.1.2. Ivice kanala su dosta dobro definisane, a broj defekata je značajno smanjen. Ukupna dubina nagrivanja bila je 150  $\mu$ m.



*Slika 7.1.2. Formiranje mikrokanala vlažnim nagrivanjem Pyrex stakla u HF. Ukupna dubina nagrivanja 150  $\mu\text{m}$ . Maska Cr/Au/Cr/Au 60/750/60/650nm, dvostruki zapečeni fotopostupak. Slika sa desne strane je uvećani deo kanala.*

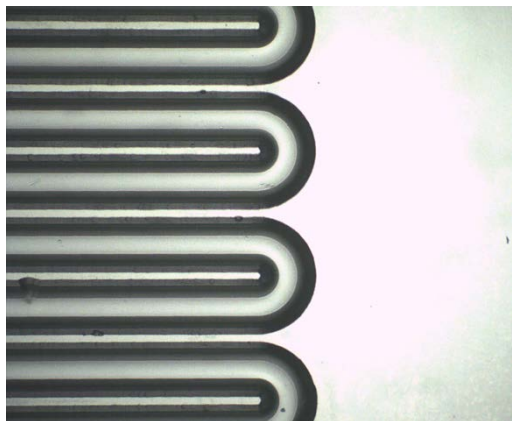
U trećem eksperimentu rađen je tzv. umetnuti fotopostupak, što znači da smo nanosili sloj fotorezista nakon prvog sloja Cr/Au debljine 60/650 nm, a zatim se radi fotolitografski postupak i nanosi drugi sloj Cr/Au debljine 60/800 nm. Nakon toga radi se drugi fotolitografski postupak primenom standardne procedure. Na ovaj način se smanjuje verovatnoća da se defekti u zlatu koji su formirani tokom prvog fotopostupka, poklope sa defektima koji su formirani u toku drugog fotopostupka. Pokazalo se da ova varijanta nanošenja maskirajućeg materijala daje ivice i površine trodimenzionalnih struktura od Pyrex stakla najboljeg kvaliteta (slika 7.1.3.).



*Slika 7.1.3. Formiranje mikrokanala vlažnim nagrivanjem Pyrex stakla u HF. Ukupna dubina nagrivanja 125  $\mu\text{m}$ . Maska Cr/Au/Cr/Au 60/650/60/800nm. Slika sa desne strane je uvećani deo kanala*

Ova metoda, iako je dala najbolje rezultate u pogledu kvaliteta dobijenih mikrokanala, dosta je kompleksna i zahtevna, jer obuhvata dva postupka spaterovanja sa umetnutim fotorezistom koji traju dosta dugo. Zbog toga je urađena još jedna varijanta kombinacije maskirajućih slojeva i fotorezista koja je dala zadovoljavajuće rezultate kao i prethodna metoda.

U ovoj varijanti debljina Cr je bila 100 nm, debljina Au bila 1  $\mu\text{m}$  i korišćena je kombinacija dve debljine fotorezista koji je bio termički obrađen na 145°C, tj. zapečen. Korišćena je kombinacija rezista debljine 1,8  $\mu\text{m}$  i 0,5  $\mu\text{m}$ , pri čemu je krajnja debljina rezista bila 2,3  $\mu\text{m}$ . Povećanjem debljine sloja zlata, debljine fotorezista, kao i termičkom obradom fotorezista nakon eksponiranja i razvijanja na temperaturi od 145°C, dobijeni su likovi sa zadovoljavajućim kvalitetom linija, a površina Pyrex stakla je bila sa veoma malim brojem defekata, (slika 7.1.4.). Ovaj postupak je izabran kao optimalan postupak nagrivanja stakla u pogledu kompleksnosti i kvaliteta dobijenih mikrokanala.



Slika 7.1.4. Izgled mikrokanala snimljenih na mikroskopu. Ukupna dubina nagrizanja 150 $\mu$ m. Maskirajući sloj Cr/Au 100nm/1 $\mu$ m, zapečeni sloj fotorezista AZ1518/AZ1805-2,

Za procesiranje pločice od pyrex stakla za izradu mikroreaktora, potrebno je uraditi dva fotopostupka, sa obe strane pločice. Pošto su dubine nagrizanja stakla različite za različite strane pločice, neophodno je da se radi dvostrano asimetrično nagrizanje stakla. U ovom procesu pored prethodno objašnjene metode, neophodna je i upotreba Piceina, smole, kao još jednog zaštitnog sloja u tehnološkom procesu obrade stakla

Tabela 7.1.1. Procesi nagrizanja stakla

<i>Maskirajući sloj</i>	<i>Debljina maskirajućeg sloja</i>	<i>Fotopostupak</i>	<i>Efekat</i>
Cr/Au	10/200 nm	standardni fotopostupak	mного defekata, loša linija
Cr/Au/Cr/Au	60/750/60/650	dvostruki zapečeni fotopostupak	manje defekata
Cr/Au/ fotorezist	60/650	umetnuti fotopostupak	najbolja linija, defekti smanjeni na minimum,
Cr/Au	60/800		kompleksna procedura
Cr/Au	100nm/1 $\mu$ m	dvostruki zapečeni fotopostupak	jednostavan za izvođenje, najmanji broj defekata i linija lika dobro definisana

Standardnom postupkom spaterovanja nanosi se maskirajući sloj Cr/Au u spatering sistemu *Perkin Elmer 2400*, Slika 7.1.5.



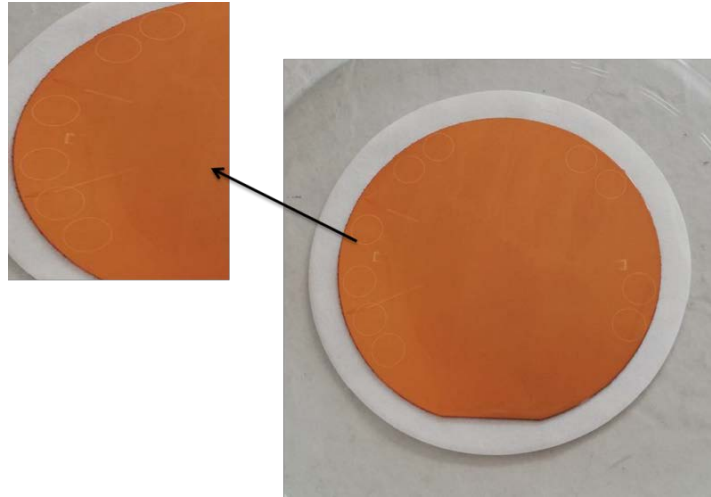
*Slika 7.1.5. Pyrex staklo sa slojem Au i podslojem Cr.*

U našoj laboratoriji kao što je navedeno koriste se dve debljine pozitivnog rezista. Za procesiranje pločice od Pyrex stakla korišćena je kombinacija oba rezista i to sa obe strane pločice. Standardna procedura nanošenja i obrade fotorezista u ovom slučaju nije primenljiva, jer se staklena pločica tokom dužeg vremenskog perioda nagriza u HF-u, tako da fotorezist vremenom popusti, pa samim tim i Cr/Au sloj tako da dolazi do pojave značajnog broja defekata na površini stakla koji utiču na funkcionanost mikroreaktora.

Procedura nanošenja i termičke obrade fotorezista na Pyrex staklu je ista kao i za silicijumsku pločicu, samo što se u ovom slučaju rezisti nanose sa obe strane pločice. Staklena pločica se prvo 10 min suši na temperaturi od 100°C (*Hot Plate*), a zatim se na spinneru nanosi prajmer koji služi da poboljša adheziju fotorezista na pločici. Nakon toga se nanosi fotorezist debljine 1,8  $\mu\text{m}$  (AZ1518) koji se suši 2 min i 30 s na temperaturi od 100°C. Nakon toga sledi rehidratacija fotorezista u trajanju od 10 min. Posle rehidratacije nanosi se drugi sloj tanjeg fotorezista debljine 0,5 $\mu\text{m}$  (AZ1505) u prvoj brzini spinera i nakon toga se suši 30s na na temperaturi od 100°C. Pločica se ponovo rehidrira u trajanju od 20 min. Ceo postupak se ponavlja na drugoj strani pločice sa razlikom što druga rehidratacija fotorezista traje 1h. Nakon toga pločica je spremna za ekspoziciju. Ekspozicija, odnosno prenošenje likova sa maske na pločicu, rađena je na uređaju za direktno iscrtavanje na supstratu LW405 i na uređaju za dvostrano poravnavanje (alajniranje) maski EVG620. Nakon ekspozicije fotorezist se razvija u komercijalnom razvijaju MIF726 na 23°C u trajanju od 1 min. Na slici 7.1.6. je prikazano Pyrex staklo sa slojem Cr/Au i fotorezistom nakon ekspozicije i razvijanja. Nakon razvijanja sledi ključni korak u obradi rezista, a to je termiča obrada na 145°C u trajanju od 45 min. Eksperimentalno je ustanovljeno da su ta temperatura i vreme odgreivanja optimalni za potpuno umrežavanje fotorezista koji na taj način postaje otporan na nagrivanje u HF-u. Nakon termičke obrade radi se postupak vlažnog hemijskog nagrivanja. Najpre se uklanjaju slojevi Au i Cr, a zatim se nagriva Pyrex staklo u HF-u. Kao što je ranije rešeno, nagrivanje Au se vrši u rastvoru kalijum jodida i joda (KJ

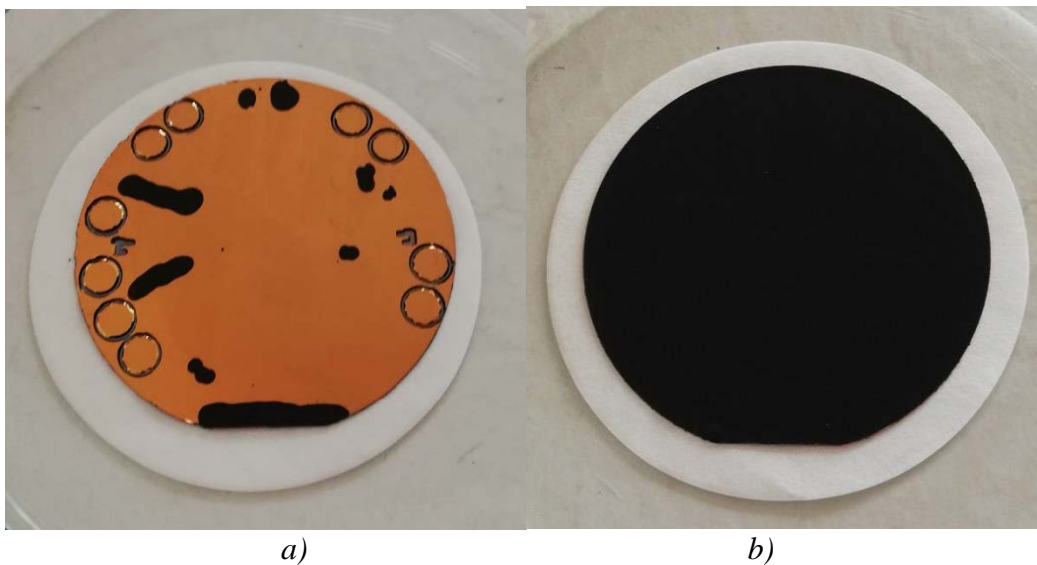


:  $J_2$  :  $H_2O$  = 4g : 1g : 40ml), a Cr u rastvoru amonijum cerijum (IV) sulfata, azotne kiseline i vode ( $CeH_{20}N_4O_{18}S$ :  $HNO_3$ :  $H_2O$  = 20g : 100ml : 500ml).



Slika 7.1.6. Pyrex staklo nakon eksponiranja i razvijanja rezista

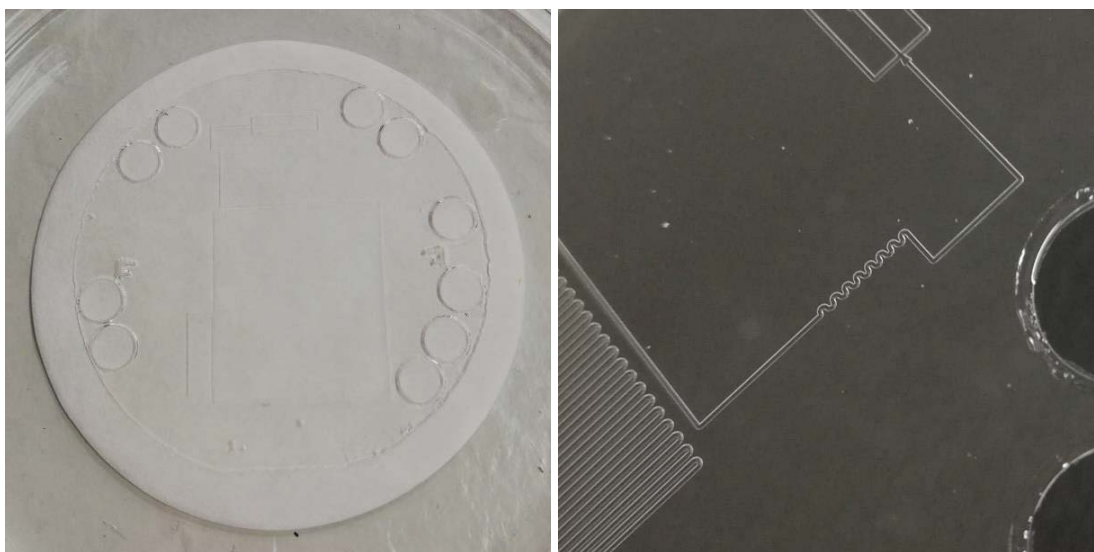
Tokom postupka spaterovanja Cr/Au sloja dolazi do stvaranja mikropukotina koje značajno povećavaju broj defekata na pločici. Zbog toga se u procesu nagrivanja Pyrex stakla uvodi još jedan korak a to je premazivanje smolom picein (*Apiezon Wax W*), koja može da izdrži nagrivanje u HF-u (slika 7.1.7). Picein se razblaži u trihloretilenu i onda se nanosi na površinu koju želimo zaštititi. Picein se nakon završenog postupka nagrivanja skida u trihloretilenu, a fotoresist koji je potpuno umrežen uklanja se u komercijalnom rastvoru za skidanje umreženog rezista (*Tehni Strp*).



Slika 7.1.7. Pyrex staklo sa nanetim slojem piceina a) strana sa likovima, b) donja strana bez likova



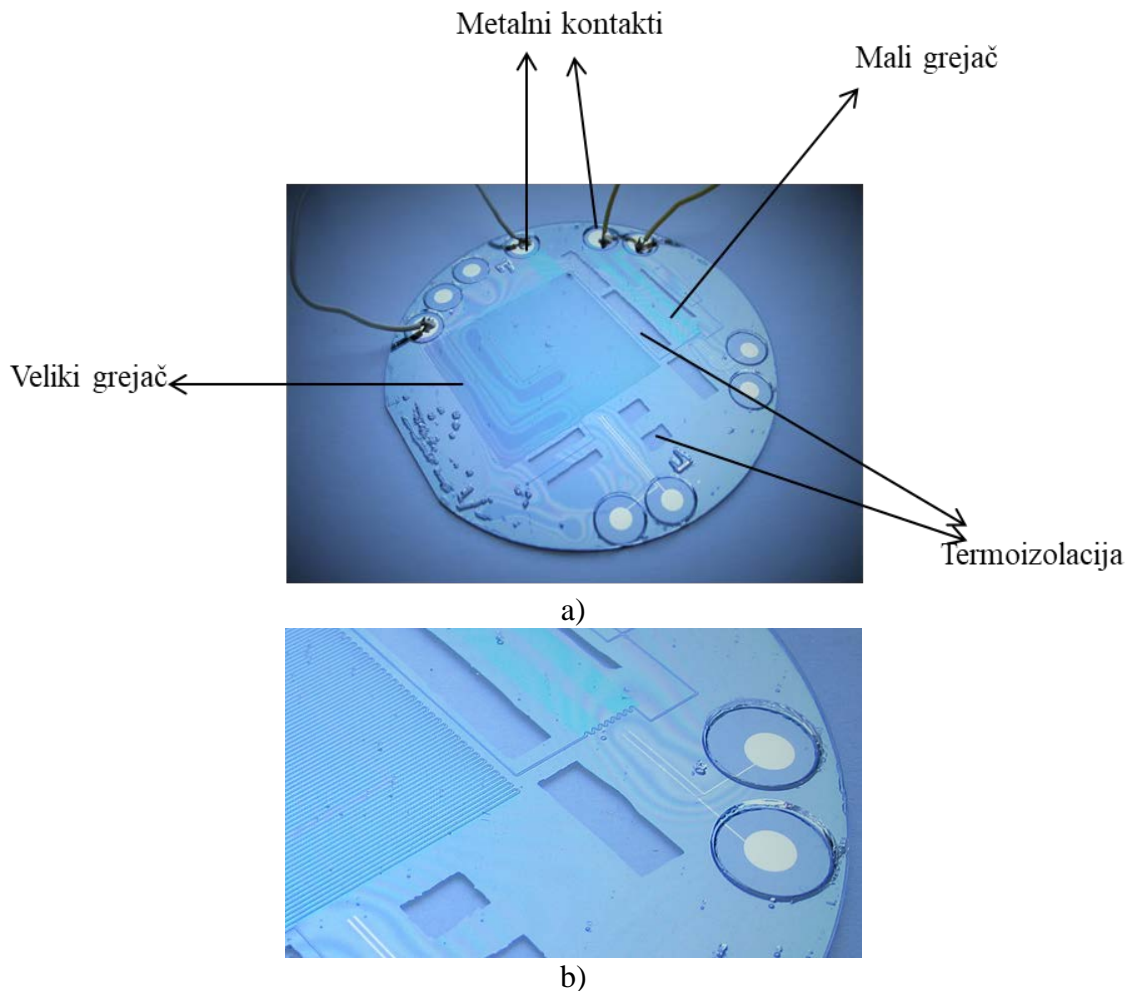
Nakon prvog fotopostupka koji služi da se obrazuju otvori za električne kontakte u sloju Cr/Au, Pyrex staklo se nagriza u HF-u u trajanju od oko 30 min. Za to vreme se nagrize do dubine od oko 250  $\mu\text{m}$ . Nagrivanje se tada prekida, skida se picein i umreženi rezist pa se procedura nanošenja fotorezista ponavlja sa obe strane. Pločica se ponovo eksponira, ovaj put sa druge strane i u ovom koraku se formiraju mikrokanali. Opet se štiti suprotna strana i sprečavaju eventualni defekti korišćenjem piceina. Tada se prelazi na korak dvostranog asimetričnog nagrivanja stakla kada se nagrizzaju kanali i rupe za električne kontakte sa obe strane. Dubina kanala koji se formiraju postupkom nagrivanja je oko 300  $\mu\text{m}$ , dok je širina kanala oko 650  $\mu\text{m}$ . Ukupna dužina mikrokanala na pločici bila je oko 3,8 m. Nakon završenih fotopostupaka sa obe strane staklene pločice, asimetričnog nagrivanja stakla, skidanja piceina i umreženog rezista, prelazi se na uklanjanje preostalog zlata i hroma sa obe strane. Preostali sloj Cr/Au se skida u komercijalnim rastvorima. Na ovaj način dobili smo kompletno procesiranu staklenu pločicu sa obrazovanim dizajniranim likovima sa obe strane (slika 7.1.8.).



Slika 7.1.8. Pyrex staklo sa obrazovanim likovima i mikrokanalima

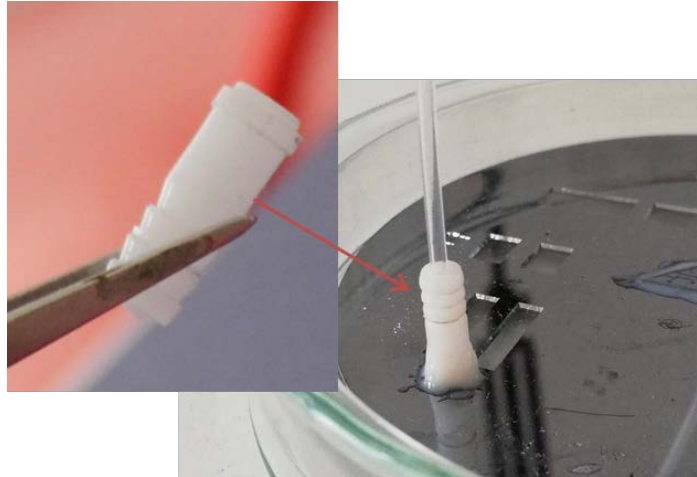
Nakon kompletiranih postupaka procesiranja silicijumske i pločice od Pyrex stakla sledeći korak je njihovo spajanje postupkom anodnog bondovanja čime dolazi do gotovo neraskidivog spoja i na taj način se dobija mikroreaktor, (slika 7.1.9.). Postupak anodnog bondovanja rađen je na uređaju *Wafer bonder AML-AWB (AML)*. Električni izvodi se rade tako što se na metalne kontakte od zlata koji se nalaze na silicijumskoj pločici spajaju žice korišćenjem srebrne paste. Na ovaj način omogućeno je priključenje projektovanog grejača na strujni, odnosno naponski izvor.

Nakon svih ovih postupaka dobili smo mikroreaktor sa integrisanim grejačem formiranim postupkom difuzije p-tipa, koji je ugrađen u silicijumski deo mikroreaktora i koji je u direktnom kontaktu sa fluidom u mikrokanalima koji su formirani u pločici od Pyrex stakla.



*Slika 7.1.9. Kompletan mikroreaktor od Si i Pyrex stakla sa integrisanim grejačima koji su formirani postupkom difuzije p-tipa a) kompletan mikroreaktor, b) uvećani deo gde se primećuju mikrokanali i metalizacija za električne kontakte*

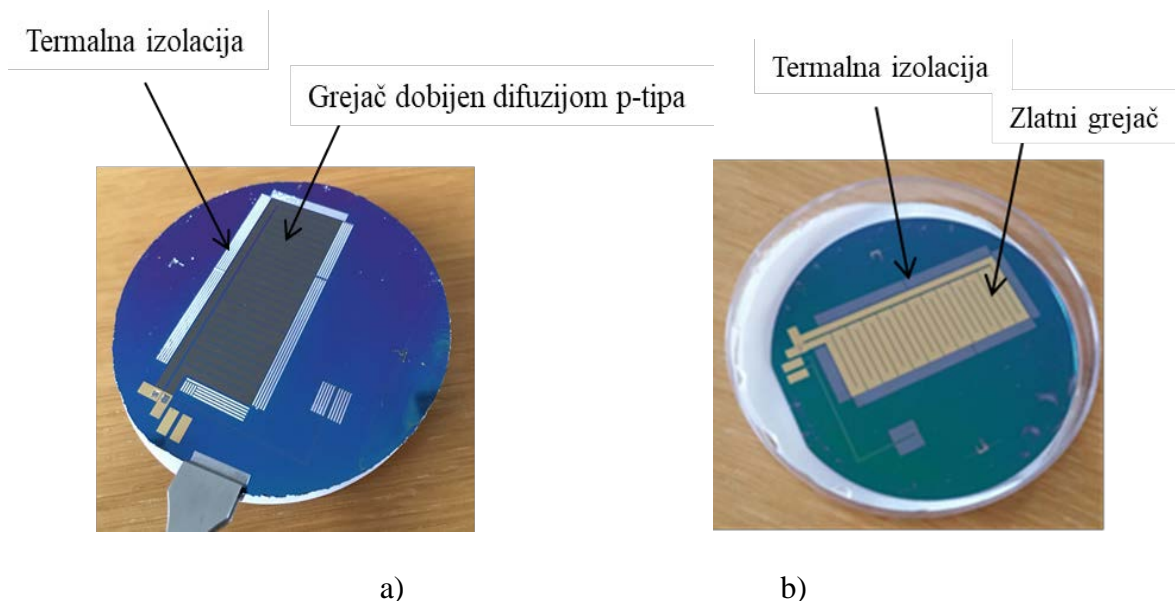
Pored osvojenih tehnologija nagrizanja stakla i formiranja integrisanih grejača, u ovoj disertaciji opisano je i rešenje problema dovoda reaktanata do mikrokanala i dihtovanje ulaza. Dihtovanje ulaza i sprečavanje curenja je veoma važan segment u radu sa mikrofluidnim platformama. Reaktanti su dovođeni od šprica do ulaza korišćenjem FEP (fluorisan etilen propilen) creva prečnika 750  $\mu\text{m}$  koje je bilo povezano sa kanalima preko konektora napravljenih od polioksimetilen kopolimera (POM-C) koji je zalepljen za mikroreaktor pomoću lepka barsil, slika 7.1.10. POM C je izuzetno čvrst materijal, otporan na organske rastvarače i visoke temperature. Dobar je električni izolator i veoma se lako mašinski obrađuje. Kontrola protoka kroz mikroreaktor je postignuta korišćenjem špric pumpi *Legato 100* firme *KD Scientific*.



Slika 7.1.10. Izgled konektora za ulaze i izlaz

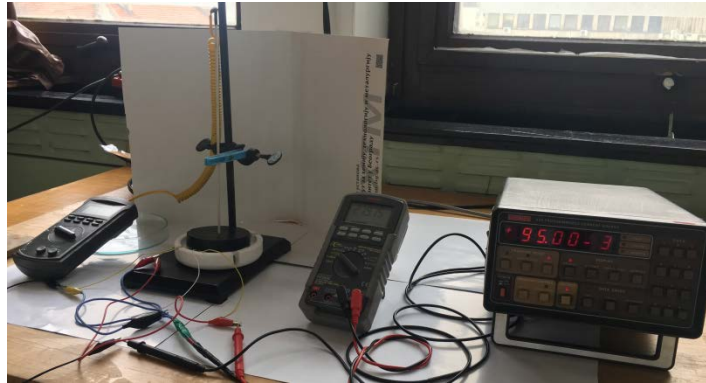
## 7.2. Ispitivanje integrisanog grejača u mikroreaktoru od Si i Pyrex stakla

Primenom postupaka koji su detaljno opisani u prethodnom poglavlju na silicijumskoj pločici formirani su integrisani grejači. Razmatrana su dva tipa grejača. U prvom slučaju grejač je napravljen postupkom difuzije p-tipa u silicijumskoj pločici, dok je drugi grejač dobijen postupkom spaterovanja zlata na silicijumu (slika 7.2.1). Odgovarajućim fotolitografskim postupcima i primenom vlažnog hemijskog nagrizanja silicijuma u TMAH-u formirani su termoizolacioni otvori u silicijumskoj pločici, koji imaju ulogu da izoluju grejač od ostatka pločice. Izmerene otpornosti grejača formiranog difuzijom p-tipa u silicijumu i grejača od sloja spaterovanog zlata su  $1\text{ K}\Omega$  i  $289\ \Omega$ , respektivno. Oba grejača su bila istih dimenzija i dizajna i sastojali su se od ukupno 296 kvadrata.



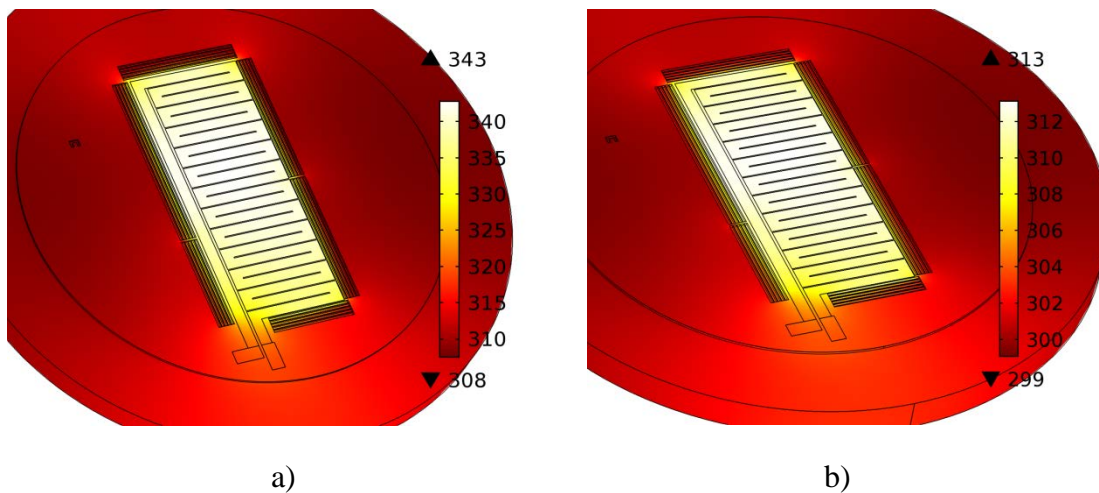
Slika 7.2.1. Grejači na Si pločici, prečnika 3 inch-a, a) grejač dobijen difuzijom p-tipa sa termoizolacijom, b) zlatni grejač sa termoizolacijom

Priključenjem izvedenih kontakata sa grejača na strujni izvor omogućava se protok struje i na taj način se postiže temperatura koja je potrebna za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida. U cilju kalibracije sistema rađena su merenja temperature u zavisnosti od jačine struje. Postavka eksperimenta za ova merenja prikazana je na slici 7.2.2. Korišćen je strujni izvor *Keithley*, sa strujnim limitom od 100 mA. Temperatura je merena korišćenjem termopara K-tipa u zamračenom modu.



Slika 7.2.2. Eksperimentalna postavka za merenje temperature grejača u funkciji struje

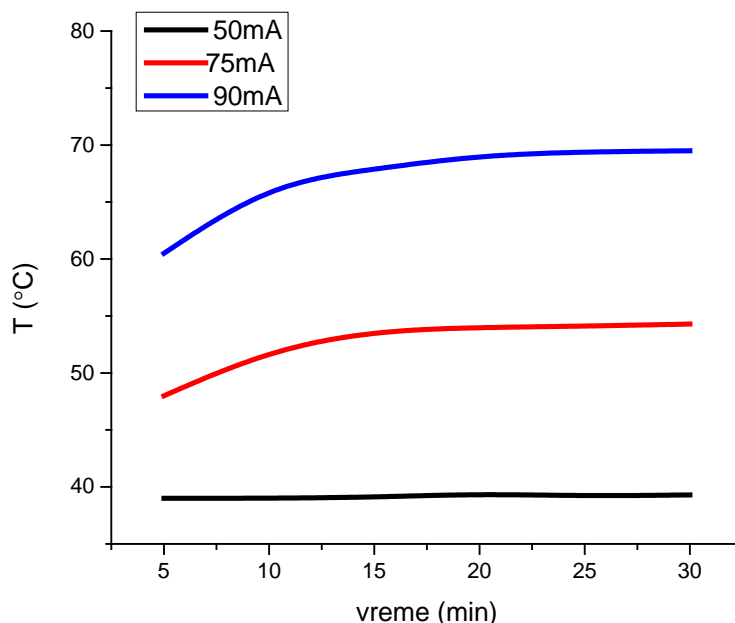
Pre eksperimentalnih merenja urađene su numeričke simulacije korišćenjem metode konačnih elemenata za raspodele temperature na oba grejača. Simulacije su urađene u komercijalnom programu *Comsol Multiphysics*. Simulacije su urađene za stacionarno stanje i rezultati su predstavljeni na slici 7.2.3. Za oba tip grejača prikazana je promena temperature u stacionarnom stanju za struju od 50 mA.



Slika 7.2.3. Raspodela temperature na a) grejaču dobijenom postupkom difuzije p-tipa, b) zlatnom grejaču. Rezultati simulacije, temperature na slici su prikazane u Kelvinima, K

Rezultati numeričke simulacije su pokazali da termoizolacioni otvori igraju veliku ulogu, jer je temperatura na ostatku pločice značajno manja nego na grejačima, u oba slučaja. Na grejaču formiranom postupkom difuzije p-tipa u silicijumu, primenom struje od 50 mA dobijena je vrednost maksimalne temperature od 66,85°C, dok je na grejaču od zlata maksimalna temperatura bila 39,85°C za istu vrednost struje, što je posledica različitih vrednosti otpornosti projektovanih grejača. Iz rezultata simulacije se može videti i da raspodela temperature pri ovakvom dizajnu nije ravnomerna po površini grejača.

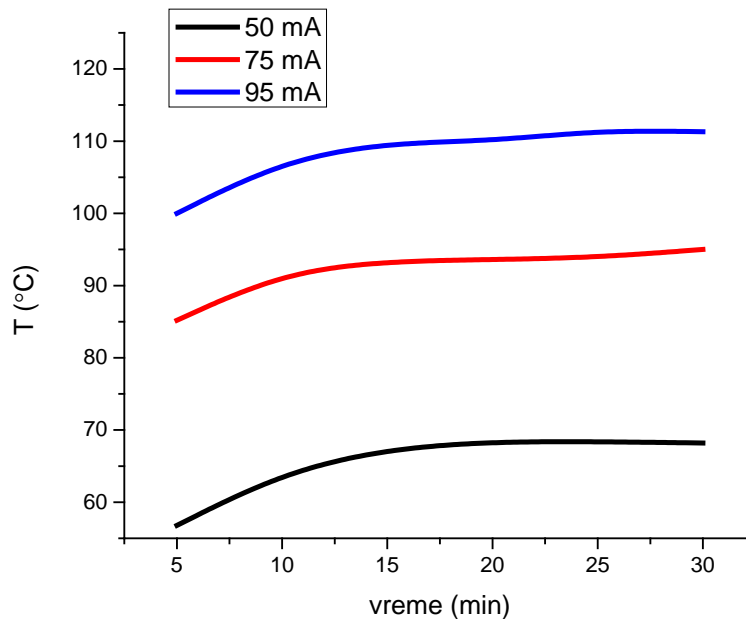
Kao što je već rečeno, korišćenjem eksperimentalne postavke koja je prikazana na sl. 7.1.2, temperatura je merena termoparom K-tipa koji je bio pozicioniran na sredini grejača. Prvo su vršena merenja temperature na grejaču formiranom od tankog sloja zlata pri različitim vrednostima struje tokom vremenskog intervala od 30 min na svakih 5 min. Korišćene su struje od 50 mA, 75mA i 95 mA. Na slici 7.2.1. prikazana je promena temperature na zlatnom grejaču za različite struje u toku od 30min. Kao što se vidi nakon 30 min pri struji od 95 mA postignuta je temperatura od 69,5 °C.



Slika 7.2.4. Promena temperature na zlatnom grejaču u toku vremena za različite vrednosti struje

Pod istim uslovima su vršena merenja i na grejaču koji je formiran postupkom difuzije p-tipa u silicijumu. Kao i na grejaču od zlata najpre je primenjena struja od 50 mA. Merenja temperature su takođe vršena na svakih 5 min u vremenskom intervalu od 30 min. Promene temperature tokom vremena su merene na isti način i za struje 75 mA i 95 mA. Na slici 7.2.5. je prikazana promena temperatura grejača od napravljenog postupkom difuzije p-tipa za različite struje u toku vremenskog intervala od 30 minuta. Sa strujama od 95 mA nakon pola sata grejač napravljen difuzijom p-tipa je dostigao temperaturu od 111,3°C.

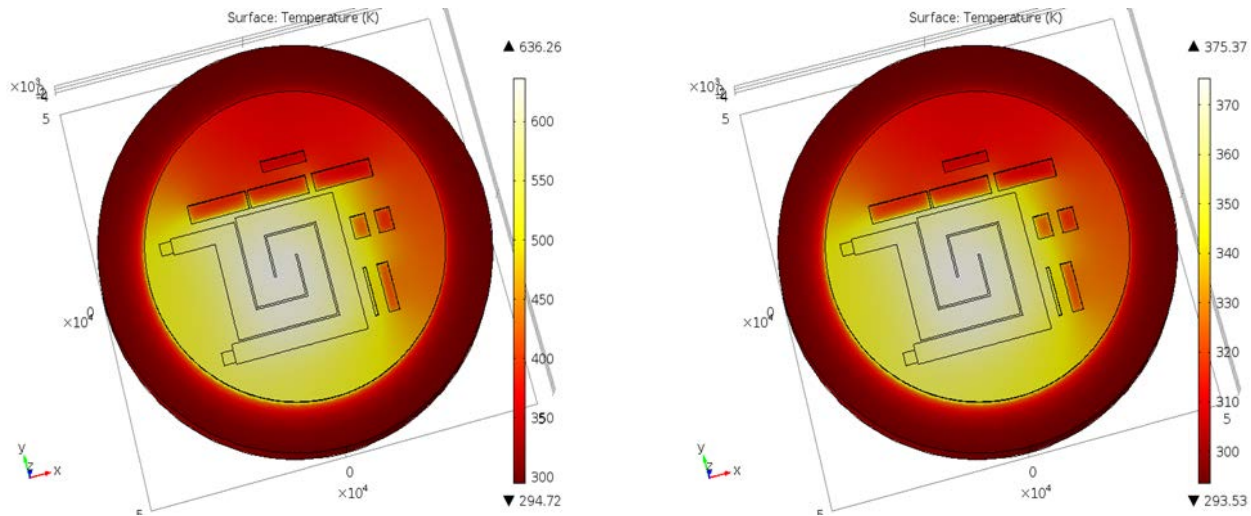




Slika 7.2.5. Promena temperature na grejaču dobijenom postupkom difuzije p-tipa u toku vremena za različite vrednosti struje

Poređenjem rezultata merenja za ova dva grejača možemo videti da se za iste vrednosti primenjenih struja na grejačima dobijaju različite vrednosti temperature. Grejač dobijen difuzijom p-tipa daje veće vrednosti temperature za istu vrednost primenjene struje. Uzimajući ovaj podatak u obzir, kao i prednost ovog grejača što je difuzija u nivou silicijuma, dok je sloj zlata iznad površine silicijuma, što prilikom anodnog bondovanja silicijuma i stakla može da bude problem, kao optimalno rešenje odabran je grejač formiran difuzijom p-tipa u silicijumu.

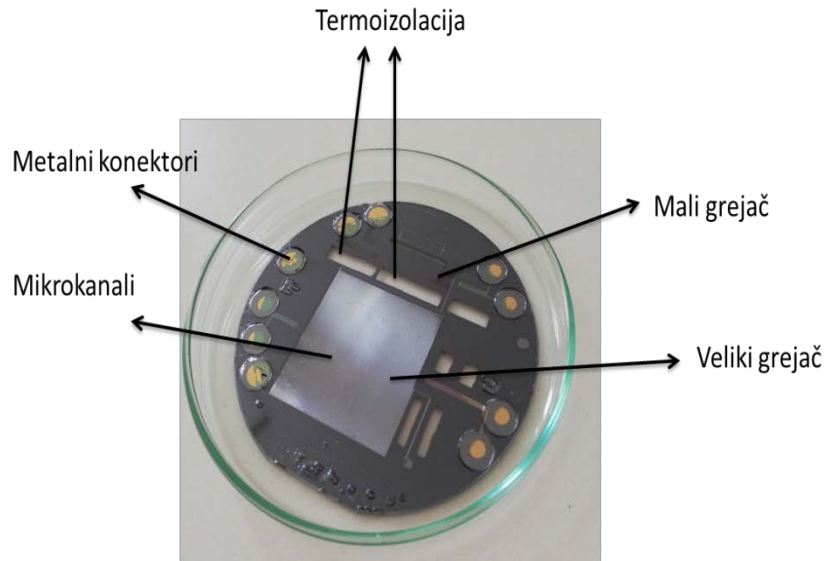
S obzirom da je simulacija za ovakav geometrijski izgled grejača pokazala neravnomernu raspodelu temperature po površini, dizajn grejača je modifikovan. Dizajniran je grejač spiralnog oblika i urađene su simulacije za ovakav oblik grejača. Takođe, razmatrane su i dve varijante difuzije - duboka sa slojnom otpornošću od  $10 \Omega/\text{kvadratu}$  i plitka difuzija čija je slojna otpornost bila  $40 \Omega/\text{kvadratu}$ . Promena dubine difuzije daje različite slojne otpornosti. Na slici 7.2.6. prikazane su rezultati simulacije za raspodelu temperature na silicijumskoj pločici, kao i temperaturski maksimumi za grejač spiralnog oblika za dve različite vrednosti slojnih otpornosti.



Slika 7.2.6. Raspodela temperature na Si pločici kada se primeni napon od 150 V u zavisnosti od slojne otpornosti grejača napravljenog postupkom difuzije p-tipa a) slojna otpornost od  $10\Omega/\text{kvadratu}$ , b) slojna otpornost  $40\Omega/\text{kvadratu}$ .

Iz rezultata simulacija se vidi, da u slučaju kada se primeni napon od 150 V kod grejača dobijenog dubokom difuzijom sa slojnom otpornošću od  $10\Omega/\text{kvadratu}$  dobija se viša temperatura nego kod grejača dobijenog postupkom plitke difuzije čija je slojna otpornost  $40\Omega/\text{kvadratu}$ . Na osnovu ovih rezultata odabran je integrisani grejač formiran postupkom duboke difuzije u silicijumu koji ima manju slojnu otpornost.

Ovim je definisana konačna verzija dizajna silicijumskog dela mikoreaktora. Formirana su dva grejača, nezavisno pozicionirana jedan u odnosu na drugi, postupkom difuzije p-tipa u silicijumu sa slojnom otpornošću od  $10\Omega/\text{kvadratu}$ . Prvi grejač (ujedno i manji) je služio za zagrevanje dela koji je bio namenjen za nukleaciju nanočestica dok je drugi grejač (veći) služio za zagrevanje dela mikoreaktora koji je namenjen za rast nanočestica. Grejači su bili različitih dimenzija i oblika, što utiče na električne karakteristike, pa na taj način i na postignutu temperaturu na grejaču. Grejači su međusobno izolovani otvorima u silicijumu koje predstavljaju termičku izolaciju grejača. Na slici 7.2.7. je prikazan kompletan mikoreaktor od silicijuma i Pyrex stakla.



*Slika 7.2.7. Mikoreaktor od silicijuma i Pyrex stakla sa integrisanim grejačima napravljenim postupkom difuzije p-tipa. Gornja strana mikoreaktora je od Pyrex stakla dok je donja strana od silicijuma*

Mali grejač je namenjen za postizanje temperature za nukleaciju nanočestica, dok je veliki grejač namenjen za postizanje odgovarajuće temperature u mikrokanalima u kojima se odvija rast nanočestica. Oba grejača su termički odvojena otvorima u silicijumskoj pločici, imaju izvedene kontakte koji omogućavaju nezavisno povezivanje na naponske/strujne izvore. Na ovaj način se može nezavisno upravljati jednim i drugim grejačem, tj. moguće je postići različite temperature na malom i velikom grejaču. Izmerene vrednosti otpornosti grejača su  $R_{mg} = 470\Omega$  za mali grejač, i  $R_{vg}=273\Omega$  za veliki grejač. Rezultati ispitivanja ovih grejača su dati u nastavku.



*Slika 7.2.8. Eksperimentalna postavka za merenja temperature integrisanih grejača na mikoreaktoru od Si-Pyrex stakla*



Važan aspekt za raspodelu temperature na površini mikroreaktora je i međusobni uticaj jednog grejača na drugi, uloga termoizolacionih otvora u silicijumskoj pločici, opšta geometrija mikroreaktora, kao i protok fluida kroz mikokanale. Pre eksperimentalnih merenja, i u ovom slučaju, urađene su numeričke simulacije u programu *Comsol Multiphysics*, pri čemu je korišćena metoda konačnih elemenata. Parametri koji su korišćeni za numeričku simulaciju prikazani su u tabeli 7.2.1.

Tabela 7.2.1. Parametri materijala korišćeni u numeričkim simulacijama

	Toplotna provodljivost [W/mK]	Toplotna kapacitivnost pri P=const [J/kgK]	Električna provodljivost [S/m]
Čist silicijum	131	700	X
p <sup>+</sup> silicijum(grejač)	75	750	120000
Zlato	317	129	45.6·10 <sup>6</sup>
Silicijum dioksid	1.4	730	X

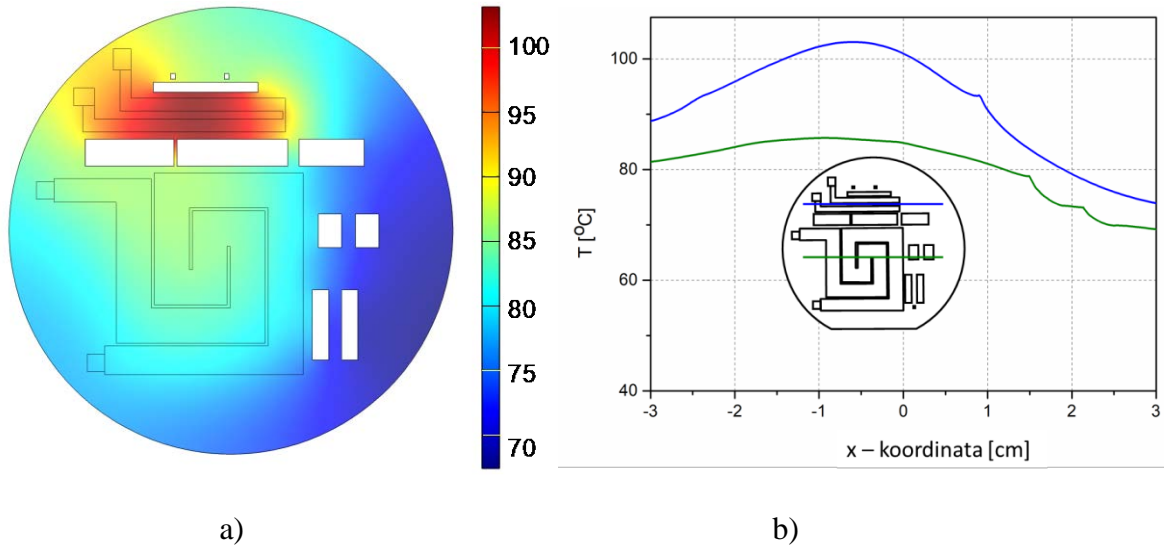
Urađene su numeričke simulacije raspodele temperature na površini silicijumske pločice za različite kombinacije vrednosti struje napajanja grejača. Struja napajanja malog grejača I<sub>H2</sub> je bila konstantna, 80mA, dok su struje na velikom grejaču I<sub>H1</sub> bile 90mA, 120 mA, 140 mA i 150mA, respektivno. U tabeli 7.2.2. su prikazane maksimalne temperature koje su postignute na oba grejača sa navedenim vrednostima struje napajanja.

Tabela 7.2.2. Maksimalne temperature na oba grejača, H<sub>1</sub> veliki grejač, H<sub>2</sub> mali grejač

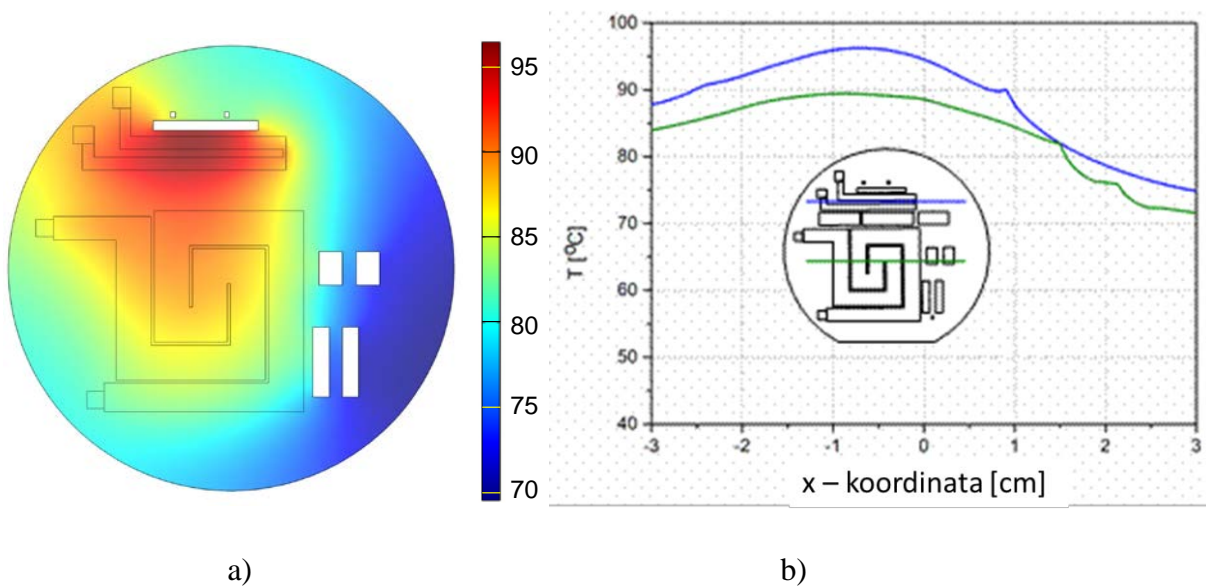
	I <sub>H1</sub> (mA)	I <sub>H2</sub> (mA)	I <sub>H1</sub> (mA)	I <sub>H2</sub> (mA)	I <sub>H1</sub> (mA)	I <sub>H2</sub> (mA)	I <sub>H1</sub> (mA)	I <sub>H2</sub> (mA)
	90	80	120	80	140	80	150	80
Temperatura (°C)	68,5	93	86	103	104	113	114,3	119,6

Takođe, urađene su simulacije raspodele temperature na površini silicijumske pločice za set struja I<sub>H2</sub>=80 mA i I<sub>H1</sub>=120 mA za slučajeve kad postoje termoizolacioni otvori između grejača i za slučaj kada oni ne postoje. Rezultati su prikazani na sl.7.2.9. i sl.7.2.10.

Na slici 7.2.9. a) prikazan je uticaj termoizolacionih otvora između dva grejača za slučaj vrednosti primenjene struja od 80 mA na malom, i od 120 mA na velikom grejaču nakon vremena od 20 min. Vidi se da su krive prostornih gradijenata T na oba grejača relativno dobro razdvojene i da je njihov međusobni uticaj smanjen.. Na slici 7.2.9. b) je prikazan temperaturni gradijent po linijama koje idu kroz sredinu grejača. Vidi se da je maksimum temperature manjeg grejača oštiji i da je maksimalna temperature dosta viša u odnosu na veliki grejač



Slika 7.2.9. Rezultati simulacija raspodele temperature na površini malog i velikog grejača napravljenog postupkom difuzije p-tipa sa termoizolacijom između njih; a) površinska raspodela temperature; b) temperaturski gradijent kroz sredinu oba grejača, plavom krivom je prikazan gradijent temperature na malom grejaču dok je zelenom krivom prikazan gradijent temperature na velikom grejaču



Slika 7.2.10. Simulacija raspodele temperature na površini malog i velikog grejača napravljenog postupkom difuzije p-tipa bez termoizolacije između njih; a) površinska raspodela temperature; b) temperaturski gradijent kroz sredinu oba grejača, plavom krivom je prikazan gradijent temperature na malom grejaču dok je zelenom krivom prikazan gradijent temperature na velikom grejaču

Na slici 7.2.10. je prikazana raspodela temperature na površini oba grejača koja se dobija primenom struja napajanja od 80 mA na malom i 120 mA na velikom grejaču nakon vremenskog perioda od 20 min. U ovom slučaju razmatrana je raspodela temperature na silicijumskoj pločici koja nije imala proreze koji služe za termoizolaciju. Može se videti da je maksimalna temperatura na malom grejaču nešto niža nego u prethodnom slučaju, dok je maksimalna temperatura na velikom grejaču viša. Vidi se da postoji značajan prenos toplote između grejača. Ovim je pokazano da otvori u silicijumskoj pločici imaju značajnu ulogu u termoizolaciji, odnosno u međusobnom uticaju malog i velikog grejača.

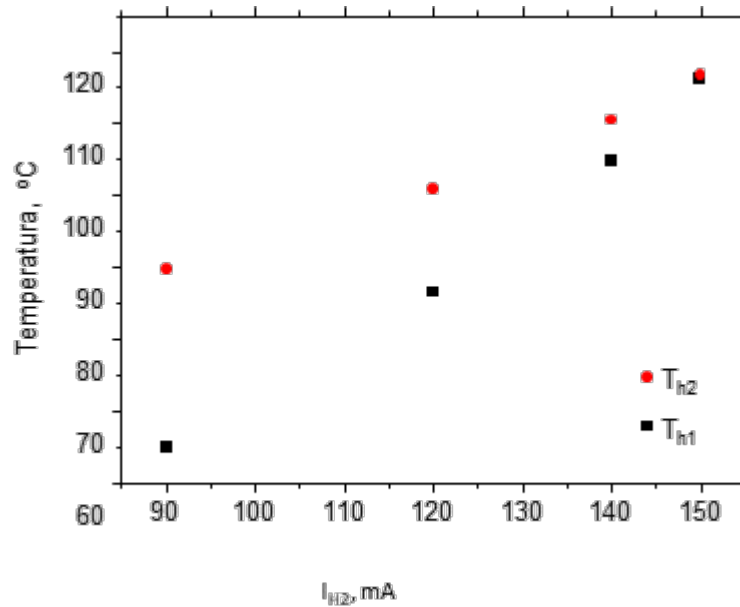
Eksperimentalna merenja su izvršena primenom istih vrednosti struja napajanja malog i velikog grejača koje su korišćene za numeričke proračune. Kao strujni izvor korišćen je uređaj *Agilent E3466A*, a raspodela temperature na grejačima merena je infracrvenom kamerom *FLIR 660*. Mikroreaktor je prilikom zagrevanja bio postavljen na teflonski nosač da bi se obezbedila toplotna izolacija i sa termograma je očitana vrednost temperature.

Merene su temperature za četiri različita seta vrednosti struje napajanja koje su prikazane u tabeli 7.2.3. Primenjena je konstantna struja od 80mA na malom grejaču, dok je vrednost struje na velikom grejaču bila u opsegu od 90mA do 150mA. Vrednosti temperature su očitavane na svakih 5 minuta, za svaki set struja u ukupnom trajanju od 20 minuta. Vreme od 20 minuta je u stvari vreme dostizanja ravnotežnog stanja, odnosno vreme nakon kojeg temperatura na grejačima dostiže maksimalnu vrednost i postaje konstantna.

Tabela 7.2.3. Eksperimentalna merenja temperatura na malom i velikom grejaču

	$I_{H1}(mA)$	$I_{H2}(mA)$	$I_{H1}(mA)$	$I_{H2}(mA)$	$I_{H1}(mA)$	$I_{H2}(mA)$	$I_{H1}(mA)$	$I_{H2}(mA)$
	90	80	120	80	140	80	150	80
T(°C)	64.8	89.8	86.6	101.2	104.8	110.7	116.3	116.9

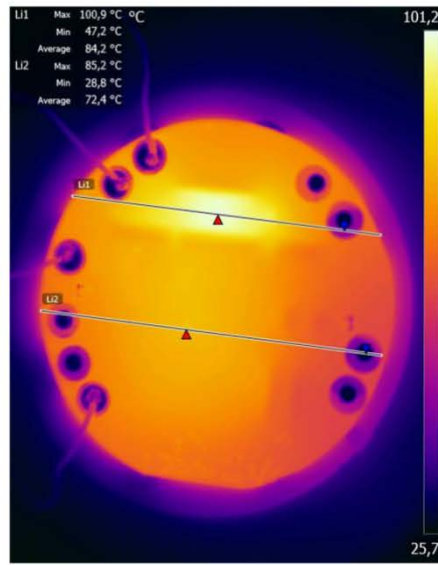
Na slici 7.2.11. prikazana je promena temperatura na grejačima dok je struja na malom grejaču bila konstantna, a na velikom se menjala u opsegu od 90 mA do 150 mA. Iz ovog dijagrama se vidi da temperatura na velikom grejaču značajno utiče na temperaturu na malom grejaču, jer sa porastom struje velikog grejača raste temperatura i na malom grejaču. Način za prevazilaženje ovog problema je ugrađivanje eksternog hladnjaka, ili eksternog creva kroz koje bi konstantno proticala hladna voda. Na taj način bi se osigurala bolja kontrola temperatura na pojedinačnim grejačima.



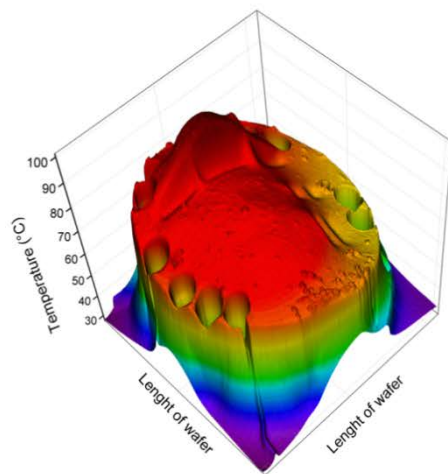
Slika 7.2.11. Promena temperature na oba grejača dok je struja na malom grejaču bila konstantna od 80mA a na velikom od 90mA do 150mA,  $T_{h2}$  temperatura malog grejača,  $T_{h1}$  temperatura velikog grejača

Prethodnim eksperimentima je ustanovljeno da se temperature na grejačima postepeno povećavaju u toku 10 minuta, dostižu maksimum i nakon toga postaju konstantne. Za primenjeni set struja  $I_{H2}=80\text{mA}$  i  $I_{H1}=120\text{mA}$  maksimalna postignuta temperatura malog grejača  $H_2$  je  $101,2\text{ }^\circ\text{C}$  dok je maksimalna temperatura velikog grejača iznosila  $86,6^\circ\text{C}$ . Dobijeno je odgovarajuće slaganje rezultata numeričkih proračuna i eksperimentalnih rezultata. Na slici 7.2.12.a) je prikazan eksperimentalno dobijeni termogram korišćenjem IC kamere gde se vidi temperaturna raspodelu u mikroreaktoru. Na slici 7.2.12.b) dat je 3D prikaz promene temperature na površini grejača gde se jasno vidi uloga termoizolacionih otvora između grejača. Na slici 7.2.12.c) je prikazan temperaturski gradijent kroz centar oba grejača.

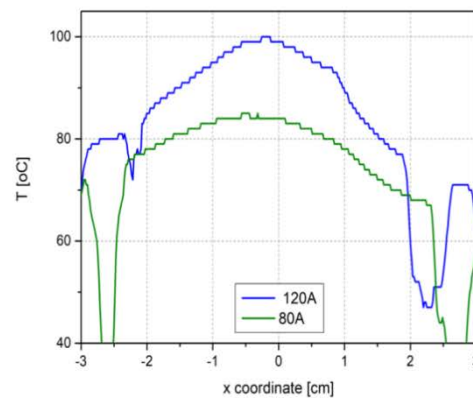
Na osnovu prikazanih rezultata može se reći da su eksperimentalni rezultati u potpunosti usaglašeni sa rezultatima dobijenim numeričkim proračunima.



a)



b)



c)

Slika 7.2.12. Temperaturska merenja za difuzni grejač za set struja od  $I_{H2} = 80 \text{ mA}$  i  $I_{H1} = 120 \text{ mA}$  nakon 20min; a) IC termogram za termalnu raspodelu na površini grejača; b) 3D slika promene temperature na površini grejača; c) Temperaturski gradijent kroz centar velikog i malog grejača

### 7.3. Ispitivanje integrisanog grejača u mikroreaktoru od PDMS-a

Kao što je ranije prikazano, pored mikroreaktora napravljenog od Si i Pyrex stakla izrađen je i mikroreaktor od polidimetilsiloksana (PDMS). U ovom slučaju kao integrisani grejač je korišćena kantal žica. Ovaj grejač je imao otpornost od oko  $5\Omega$ . Kanali u mikroreaktoru od PDMS-a napravljeni

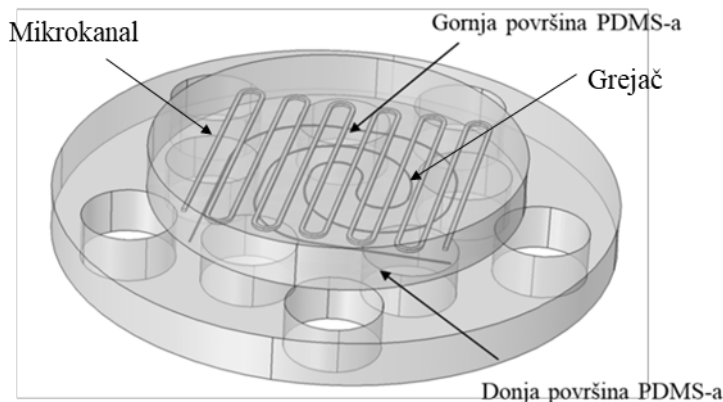
su nagrivanjem potopljene mikrostrukture od ABS-a koja je izrađena na 3D štampaču (poglavlje 3). I u ovom slučaju pre eksperimentalnih merenja, urađene su numeričke simulacije za raspodelu temperature na integrisanom grejaču od kantal žice. U mikroreaktoru od Si i Pyrex stakla grejač je bio u direktnom kontaktu sa fluidom dok je kod ovog mikroreaktora situacija nešto drugačija. Zbog tehnologije izrade, grejač u mikroreaktoru od PDMS-a nije u direktnom kontaktu sa kanalom, pa samim tim ni sa fluidom, jer između grejača i kanala postoji sloj PDMS-a. To može biti razlog da je iskorišćenost toplote koju daje grejač manja i zbog toga su rađeni numerički proračuni za različite situacije..

Za numeričku simulaciju su korišćeni parametri koji su prikazani u tabeli 7.3.1. Materijali koji su korišćeni za izradu mikroreaktora, kao i za numeričku simulaciju su PDMS Sylgard 184, Kantal tipa A. Za numeričke proračune uzeto je da u kanalima mikroreaktora, kao i oko mikroreaktora bio vazduh, dok je sam mikroreaktor bio postavljen na teflonski nosač.

Tabela 7.3.1. Parametri materijala korišćeni za numeričku simulaciju

	<i>Toplotni kapacitet pri konstantnom pritisku, <math>c_p</math> [J/kgK]</i>	<i>Toplotna provodnost, <math>K</math> [W/mK]</i>	<i>Gustina, <math>\rho</math> [kg/m<sup>3</sup>]</i>	<i>Električna provodnost, <math>\sigma</math> [S/m]</i>
Kantal A	460	15	710	0.7e6
PDMS	1460	0.27	982	

Žica od kantal žice dužine 32 cm i kružnog poprečnog preseka prečnika 0,17 mm korišćena je kao grejač. Na slici 7.3.1. je prikazan je crtež mikroreaktora koji je korišćen za numeričke simulacija (a), kao i izgled izrađenog mikroreaktora od PDMS-a (b). Za simulaciju su korišćena 2 modula: *Electric Currents (ec)* i *Heat Transfer in Solids (hts)*. U modulu *ec*, na krajeve grejača se priključuje odgovarajući napon, a izlaz iz te simulacije, ukupna snaga disipacije, koristi se kao zapreminski izvor u drugom modulu, *hts*. Konačan rezultat koji nas zanima je raspodela temperature u delovima naše strukture usled proticanja struje kroz grejač.



a)





b)

Silka 7.3.1. Mikroreaktor od PDMS-a sa integrisanim grejačem od kantal žice, a) crtež korišćen za simulaciju, b) izgled napravljenog mikroreaktora od PDMS-a

Rezultati simulacija su pokazali da nakon sat vremena primene napona, nema većih kolebanja temperature, ali da sistem ulazi u stacionarno stanje tek nakon više od 2h. U tabeli 7.3.2. prikazane su temperature na grejaču dobijene simulacijom u trenutku postizanja stacionarnog stanja.

Tabela 7.3.2. Maksimalne temperature na grejaču za svaki napon kada se temperatura ustalila

U (V)	I (mA)	T <sub>max</sub> (°C)
2	410	40
3	600	60,08
4	825	90,5
5	1029	119,2

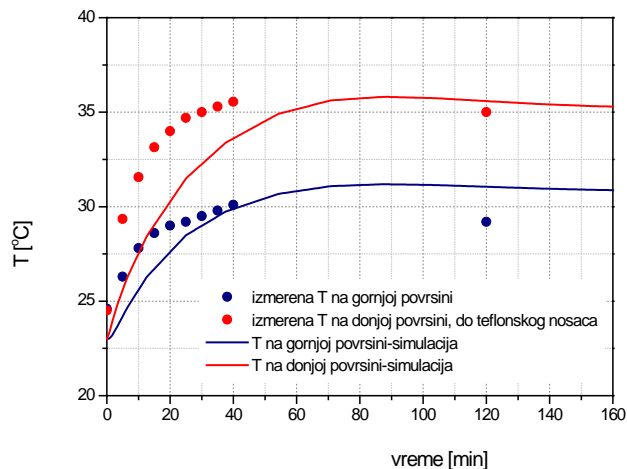
Nakon numeričkih simulacija urađena su eksperimentalna merenja. Temperatura je merena na gornjoj i donjoj površini mikroreaktora, a istovremeno je merena i temperatura na grejaču pomoću IC kamere. U tabeli 7.3.3. prikazani su dobijeni eksperimentalni rezultati za temperaturu grejača koja je izmerena IC kamerom. Primenjeni su naponi od 2V, 3V, 4V i 5V, a temperatura je merena za svaki napon na svakih 5 minuta dok se temperatura nije stabilisala. Eksperimentom je utvrđeno da se maksimalna temperatura dostiže za oko 40 minuta i nakon toga ostaje stabilna.

Tabela 7.3.3. Eksperimentalni podaci za temperaturu grejača

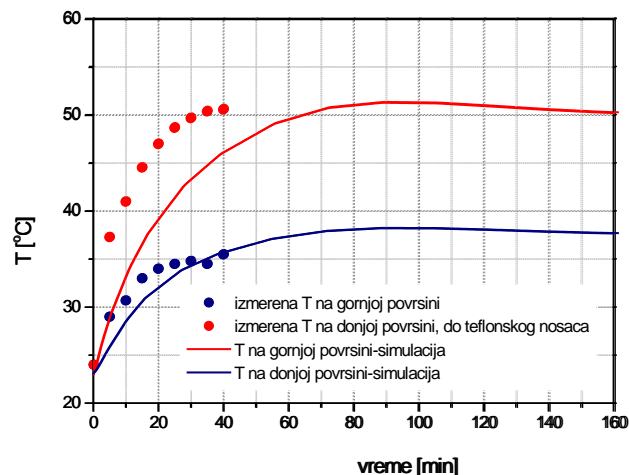
U (V)	I (mA)	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>15</sub> (°C)	T <sub>20</sub> (°C)	T <sub>25</sub> (°C)	T <sub>30</sub> (°C)	T <sub>35</sub> (°C)	T <sub>40</sub> (°C)
2	410	23,6	30,6	35	37,8	39	40	40,4	40,9	40,9
3	600	24	41	51,7	55,1	57,7	58,5	60	60,1	60,1
4	825	22	53,6	67,8	75,5	79,7	81,8	82,4	83,3	84,3
5	1029	23,9	30,6	35	37,8	39	40	40,4	110	110

Na slici 7.3.2. prikazani su eksperimentalni rezultati i rezultati numeričkih simulacija za promenu temperature u toku vremena na gornjoj i donjoj površini mikroreaktora. Rezultati simulacije, kao i

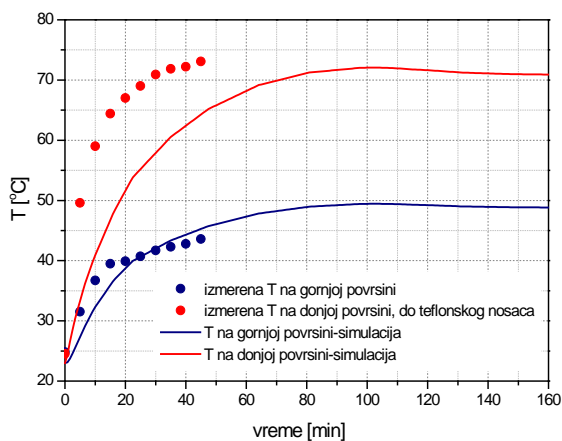
eksperimenta pokazali su da je temperatura na gornjoj površini mikroreaktora niža u odnosu na temperaturu mikroreaktora na donjoj površini i da se ta razlika povećava sa primenom višeg napona napajanja grejača. To je i očekivan rezultat, jer je grejač pozicioniran u donjoj polovini mikroreaktora, ispod mikrokanala.



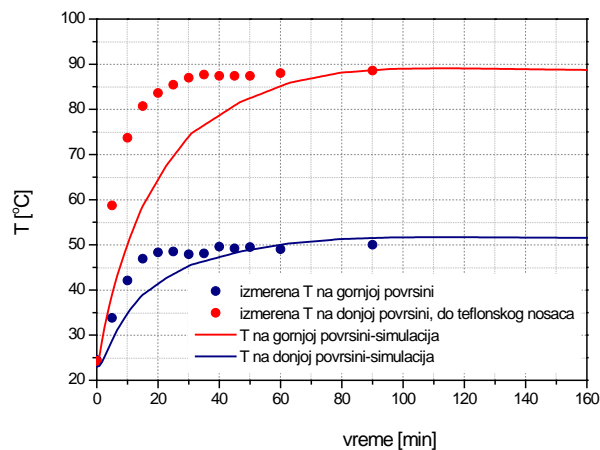
a)



b)



c)



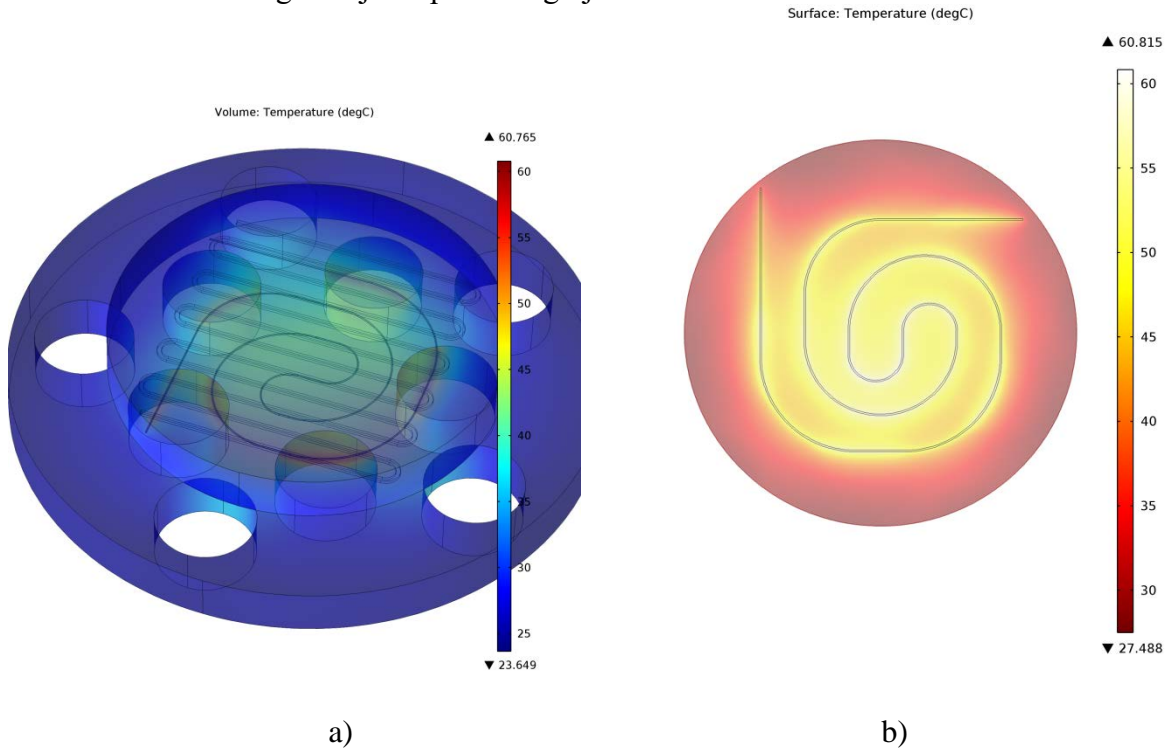
d)

Slika 7.3.2. Rezultati simulacije i eksperimenta za promenu temperature tokom vremena na gornjoj i donjoj površini mikroreaktora merene u jednoj tački na sredini za a) 2V, b) 3V, c) 4V, d) 5V

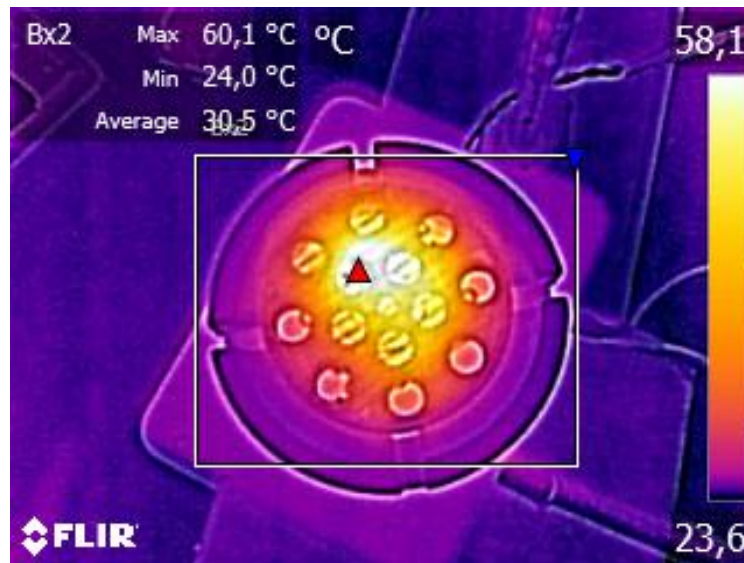
Planirano je da sinteza nanočestica bude urađena na temperaturama od 50°C i 80°C tako da su primenjivani naponi koji daju te temperature. Na slikama 7.3.3.a) i b) prikazane su raspodele temperature koje su dobijene numeričkom simulacijom na površini mikroreaktora, kao i temperature na grejaču za primenjeni napon od 3V, dok je na slici 7.3.4. prikazana raspodela temperature grejača snimljena IC kamerom za isti primenjeni napon. Na slikama 7.3.5.a) i b) i 7.3.6. prikazani su rezultati za slučaj kada je primenjeni napon bio 4V. Pokazano je da je raspodela temperature uniformna na



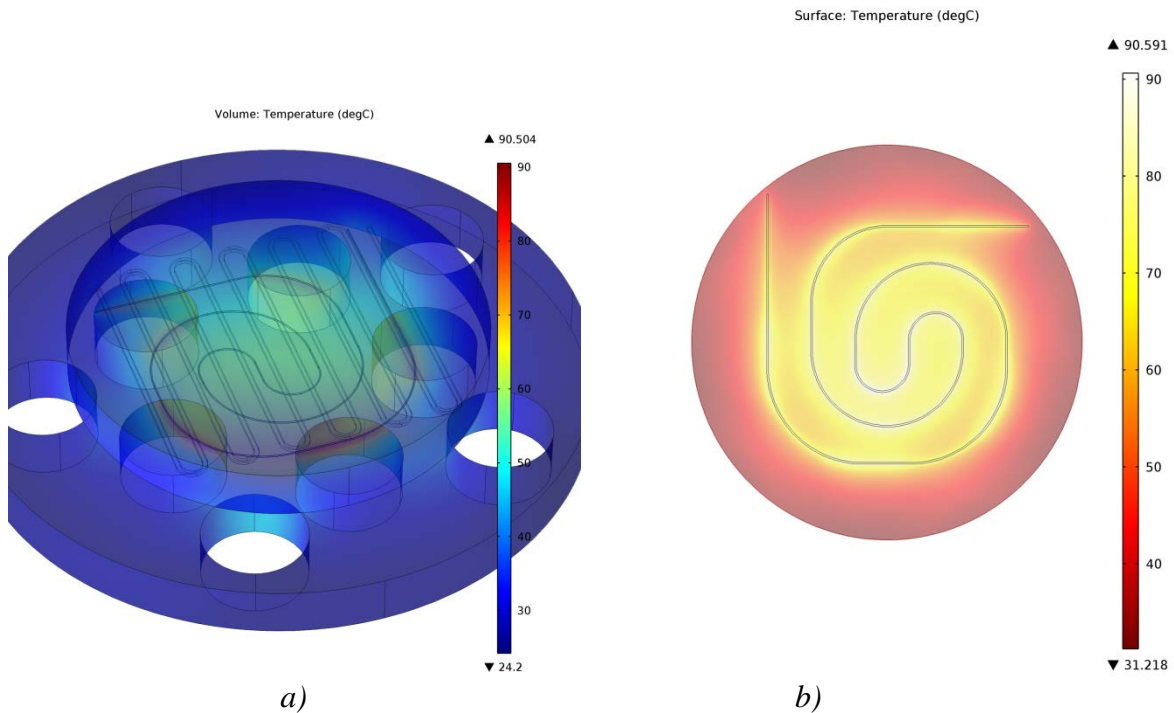
površini mikroreaktora, kao i da je temperatura na površini grejača maksimalna i da opada sa udaljavanjem od njegove površine. Na osnovu toga može se zaključiti da će realna temperatura u kanalima biti nešto niža nego što je na površini grejača.



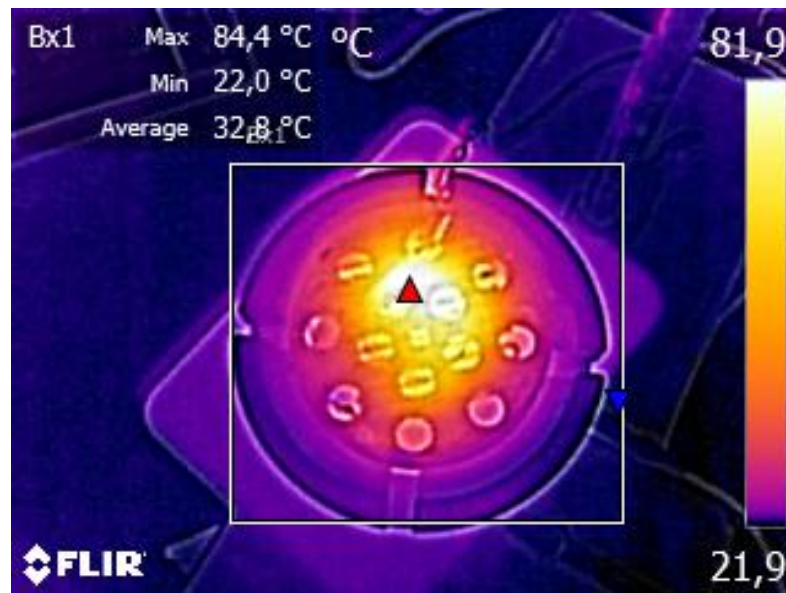
Slika 7.3.3. Rezultati simulacije za raspodelu temperature na a) površini mikroreaktora b) površini grejača za napon od 3V



Slika 7.3.4. Eksperimentalni rezultati za raspodelu temperature na grejaču snimljeno IC kamerom za napon od 3V



Slika 7.3.5. Rezultati simulacije za raspodelu temperature na a) površini mikroreaktora b) površini grejača za napon od 4V



Slika 7.3.6. Eksperimentalni rezultati za raspodelu temperature na grejaču snimljeno IC kamerom za napon od 4V

Urađena su i merenja temperature na grejaču za slučaj kada je kroz mikroreaktore proticala voda. Na taj način ispitivan je uticaj fluida na temperaturu grejača. Protok fluida je bio 200  $\mu\text{l}/\text{min}$  dok su napon i struja bili 3 V i 600 mA. Napon i struja su tokom merenja bili konstantni. Nakon stabilizacije temperature u 30. minutu kroz kanale je pušten fluid. U tom trenutku maksimalna temperatura bila je

$T=53,8$  °C. Na polovini popunjenosti kanala fluidom, još jednom je izmerena temperatura i u tom trenutku ona je iznosila  $T=53,6$  °C. U trenutku kada je čitav kanal bio ispunjen fluidom vrednost izmerene temperature grejača iznosila je  $T= 48,6$  °C. Nakon toga temepratura grejača je praćena u narednom periodu dok se nije stabilizovala. Vreme stabilizacije temperature iznosilo je 40 min, pri čemu je merenje temperature vršeno na svakih 5 min u okviru tog perioda. Rezultati su dati u tabeli 7.3.4.

Tabela 7.3.4. Temperature grejača prilikom propuštanja vode kroz kanale

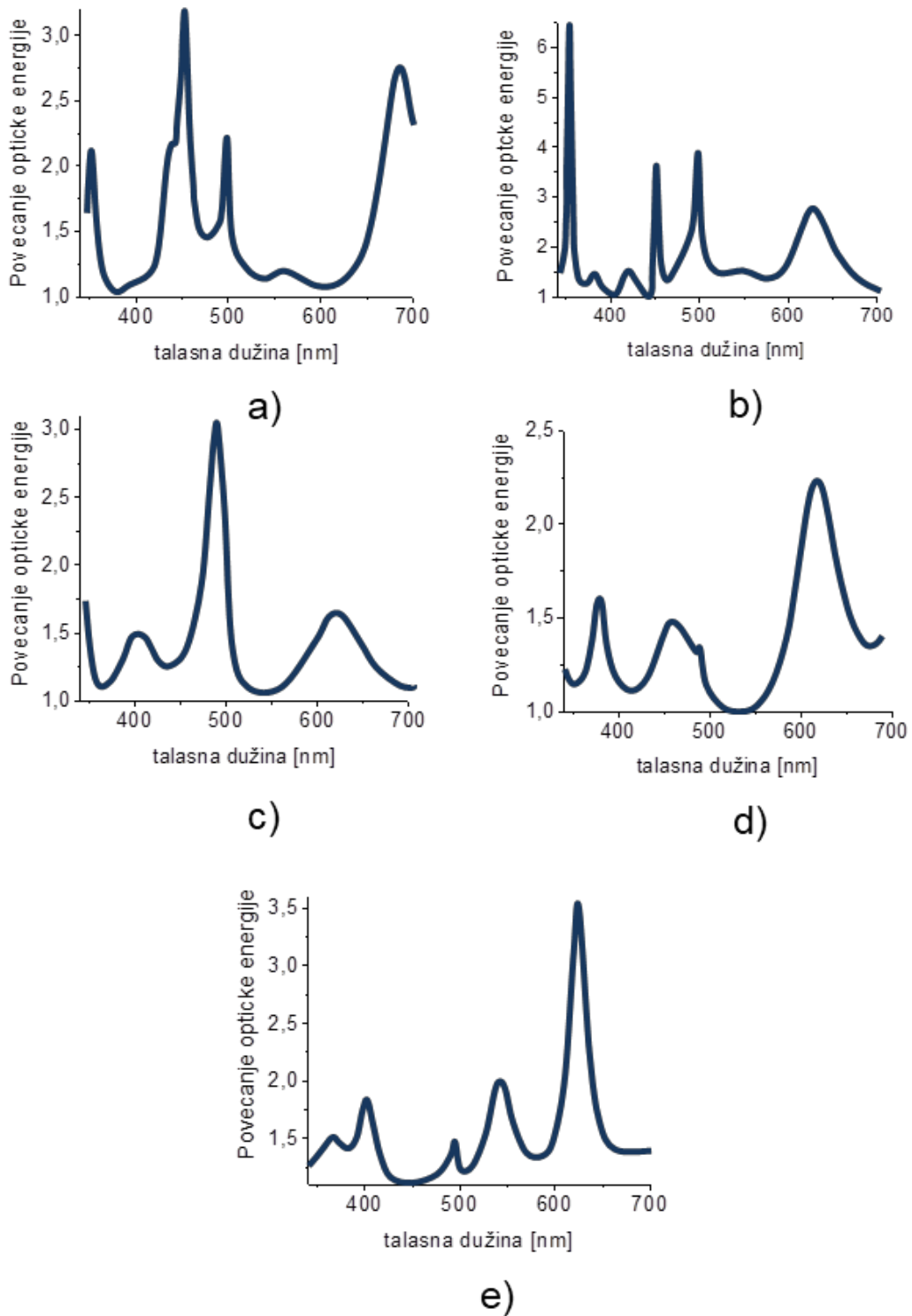
U (V)	I (mA)	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>15</sub> (°C)	T <sub>20</sub> (°C)	T <sub>25</sub> (°C)	T <sub>30</sub> (°C)	T <sub>35</sub> (°C)	T <sub>40</sub> (°C)
3	600	46	45,7	45,2	44,6	43,6	43,5	43,3	43

Utvrđeno je da protok fluida utiče na temperaturu grejača i da je temperatura bila niža za 10 stepeni u odnosu na slučaj kada nema fluida u kanalima. Na osnovu ovih rezultata zaključeno je da je neophodno voditi računa o tome da prilikom proticanja fluida kroz mikrokanale dolazi do snižavanja temperature i u mikroreaktoru napravljenog od silicijuma i Pyrex stakla.

#### 7.4. Analiza hrapavih površina

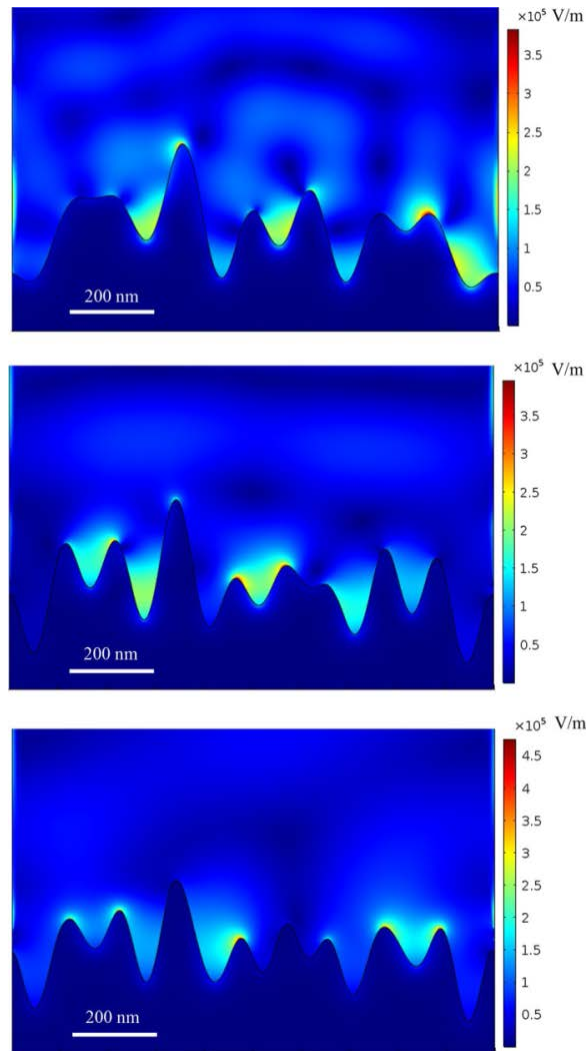
U cilju povećanja efikasnosti mikroreaktora u ovoj disertaciji je razmatrana je mogućnost izrade mikroreaktora sa plazmanskim poboljšanjem. Glavna ideja je da se formira hrapava površina na silicijumskoj pločici, preko koje bi se naneo tanak sloj zlata. Hrapava površina bi predstavljala difrakcioni optički element integrisan u mikrokanale koji bi služio za sprezanje pobudnog prostirućeg zračenja sa površinskim plazmonima polaritonima u mikrokanalu. Numerička simulacija optičkih karakteristika i efikasnosti plazmanskog poboljšanja za stohastički nahrapavljene mikrokanale rađena je korišćenjem RF modula programskog paketa *Comsol Multiphysics*.

Površinski profil je modelovan kao niz periodičnih funkcija, tako da čitav kanal možemo predstaviti koristeći jediničnu ćeliju (osnovni element strukture koji se periodično ponavlja) sa dužinom koja je ista kao najveći period rešetke ( $a=1\mu\text{m}$ ). Zbog jednostavnosti korišćen je 2D model, dok se širina kanala smatrala beskonačnom ( mnogo većom nego što je period rešetke). Relativna dielektrična permitivnost zlata je prikazana preko Drudovog modela, [220], a dielektrik u mikrokanalu bio je vazduh. Ravanski talas ulazi u domen simulacije kroz aktivni port (*port* – standardni metod definisanja ekscitacije u softverskom programu COMSOL) i par periodičnih graničnih uslova koji se primenjuju na ivice jedinične ćelije. Izračunata je ukupna optička energija u kanalu dubine  $1\mu\text{m}$  za različite vrednosti površinske hrapavosti u odnosu na glatku površinu. Povećanje gustine optičkih stanja u kanalu mikroreaktora u zavisnosti od stohastičke hrapavosti površine prikazano je na slici 7.4.1. Ono što se lako može uočiti je da grubi film omogućava višestruke rezonantne maksimume na različitim talasnim dužinama, gde se upadna svetlost spreže sa plazmanskim modom što povećava ukupnu optičku energiju unutar kanala. Disperzivna svojstva površinskog profila sa manjim brojem superponiranih rešetki teže ka mnoštvu oštih rezonantnih vrhova, dok povećanje broja rešetki ima tendenciju da stapa rezonantne vrhove u glatku zonalnu disperziju. U oba slučaja grubi metalni filmovi nude poboljšanje gustine optičkih stanja u vidljivom spektru.



Slika 7.4.1. Povećanje relativne optičke energije u kanalu dubine  $1\mu\text{m}$  za različite vrednosti parametra hrapavosti površine,  $N$  je ukupan broj difrakcionih rešetki a)  $N= 8$ , b)  $N= 9$ , c)  $N=10$ , d)  $N=11$ , e)  $N= 12$

Prostorne raspodele električnog polja za različite hrapavosti površine su predstavljene na slici 7.4.2.



*Slika 7.4.2. Prostorna raspodela električnog polja za različite vrednosti hrapave površine. slika na vrhu-  $N=8$  na talasnoj dužini 350 nm; slika u sredini-  $N=10$  na talasnoj dužini 500 nm; slika dole-  $N=12$  na 640 nm*

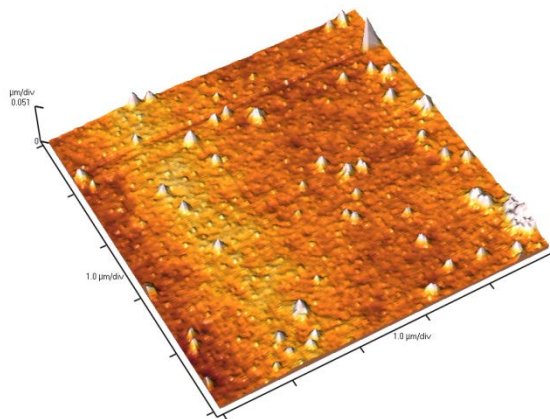
Iz prikazanih rezultata može se videti da su plazmonski modovi lokalizovani oko detalja na površini (ivice, žlebovi itd.), utoliko više što je prostorni gradijent detalja na površini veći- tzv. efekat šiljaka. Međusobna sprezanja plazmonskih modova se mogu uočiti kada su dve ivice blizu jedna drugoj (slika 7.4.2. u sredini) slično kao što je slučaj sa parovima nanočestica, tzv. blizinski efekat koji dodatno povećava gustinu optičkih stanja. Plazmonsko poboljšanje u bliskom polju značajno povećava gustinu optičkih stanja, ali se značajno smanjuje sa udaljenošću od površine. Osim plazmonskih modova povećanju gustine energije doprinose i prostirući modovi nastali usled rasejanja svetlosti na hrapavoj površini, tako što dolazi do povećanja optičkog puta kroz kanal. Smanjivanjem dubine kanala ostvaruje se maksimalni uticaj poboljšanja bliskog polja jer se zapremina mikrokanala bolje preklapa sa prostornom oblašću lokalizovanog polja SPP koje je vezano za površinu i eksponencijalno opada sa udaljavanjem od nje, nudeći dodatni stepen slobode pri dizajniranju mikroreaktora.

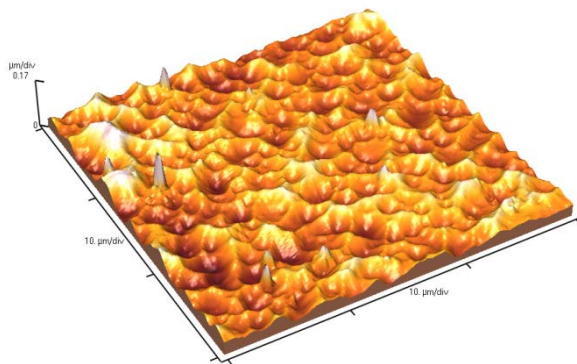


U eksperimentu je za pravljenje hrapave površine korišćena dvostrano polirana monokristalna silicijumska pločica n-tipa, prečnika 3 inča. Pločica je prema uobičajenoj proceduri oprana u rastvoru Pirana, zatim je urađena vlažna termička oksidacija na 1150°C i dobijena je debljina termičkog oksida od oko 1  $\mu\text{m}$ . Termički oksid je korišćen kao maskirajući sloj sa jedne strane pločice prilikom formiranja hrapave površine. Sa gornje površine pločice termički oksid je uklonjen postupkom vlažnog hemijskog nagrizanja u rastvoru BHF (puferovana fluorovodonična kiselina). Svaka procesirana silicijumska pločica isečene je na 6 delova.

Hrapava površina je formirana postupkom vlažnog hemijskog nagrizanja. U jednom slučaju rađeno je nagrizanje u 25% vodenom rastvoru tetrametilamonijum hidroksida (TMAH) na temperaturi od 60°C sa brzinom nagrizanja od 0,16  $\mu\text{m}/\text{min}$ , a u drugom slučaju korišćen je 30% vodeni rastvor kalijum hidroksida (KOH) na temperaturi od 80°C gde je brzina nagrizanja bila 1,1  $\mu\text{m}/\text{min}$ . I za jedan i za drugi eksperiment korišćeno je po 5 uzoraka, pri čemu je menjano vreme nagrizanja. Za nagrizanje u kalijum hidroksidu (KOH) vremena nagrizanja su bila 2 min, 4 min, 6 min, 8 min i 10 min, dok je nagrizanje u tetrametilamonijum hidroksidu (TMAH) rađeno u trajanju od 2 min, 3 min, 4 min, 5 min i 6 min.

Nakon nagrizanja, svaki uzorak je presečen na pola, pri čemu je na jednu polovinu uzoraka postupkom spaterovanja nanet tanak sloj zlata sa podslojem hroma, Cr. Debljina sloja zlata je bila oko 20 nm, a hroma oko 10 nm. Ukupna debljina ova dva sloja projektovana je tako da bude manja od dobijene hrapavosti, kako ne bi došlo do zaravnjenja, odnosno peglanja hrapave površine. Zlato i hrom su deponovani metodom spaterovanja u spatering sistemu Perkin Elmer 2400. Za debljinu od 10 nm Cr potrebna je snaga od 750 W, pritisak Ar od 15 mTorr, trajanje procesa je bila 10 min a za debljinu sloja zlata od 20 nm potrebna je snaga 500 W, pritisak Ar je bio 15 mTorr dok je proces trajao 30 sekundi. Svaki uzorak, sa i bez sloja zlata sniman je na mikroskopu atomskih sila AFM firme *TM Microscopes* – *Veeco* u beskontaktnom modu. Na slici 7.4.3. su prikazane AFM slike uzoraka nagrizanih u KOH i TMAH.





b)

Slika 7.4.3. Monokristalni silicijum, orijentacije  $\langle 100 \rangle$  nagrižen u a) TMAH-u za 6 min na  $60^\circ\text{C}$ , b) KOH-u za 6 min na  $80^\circ\text{C}$

Eksperimentom je pokazano da se dobijaju zadovoljavajuće hrapave površine na silicijumu koje mogu da se iskoriste kao optički elementi za plazmnsko poboljšanje mikroreaktora. U daljem radu će biti rađena optimizacija i projektovanje mikroreaktora sa plazmnskim poboljšanjem koji se može koristiti za fotokatalitičke reakcije, kao i za sintezu nanočestica.

## 7.5. Sinteza i karakterizacija nanočestica

U cilju verifikacije primenljivosti i efikasnosti mikroreaktora sa integrisanim grejačima čija je izrada i optimizacija temperaturnih uslova u njima prikazana u ovoj tezi, odabrana je reakcija sinteze nanočestica titan(IV)-oksida,  $\text{TiO}_2$ . Za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida korišćena je solvotermalna metoda. Za ovakve sinteze u makro uslovima neophodna je primena visokih temperatura i reakcije obično traju po nekoliko desetina sati. Korišćenjem mikroreaktora pokazano je da je moguće dobiti nanočestice na značajno nižim temperaturama i za značajno kraće vreme. Iako su realizovana dva nezavisna grejača dobijena postupkom difuzije p-tipa u mikroreaktoru od Si i Pyrex stakla, u eksperimentu smo koristili samo grejač koji je namenjen rastu nanočestica kako bismo bili u mogućnosti da poredimo rezultate sa mikroreaktorom napravljenim od PDMS-a koji je imao samo jedan grejač

Kao prekursor za sintezu  $\text{TiO}_2$  korišćen je titan(IV)-hlorid (SigmaAldrich, 0,5 ml, 4,6 mmol) rastvoren u toluenu (Sigma Aldrich, 3,3 ml,) pri čemu je dodat terc-butanol (Fluca, 10 ml, 106,7 mmol) uz konstantno mešanje. Terc-butanol je korišćen, jer je pokazano da se upotrebom ovog rastvarača dobijaju sitnije i uniformnije nanočestice [221]. Ovako pripremljena smeša uvedena je u mikroreaktore sa različitim veličinama kanala. Korišteni su mikroreaktori, sa integrisanim grejačima, koji su napravljeni od PDMS-a i od silicijuma i Pyrex stakla. Širina kanala u mikroreaktoru od PDMS-a bila je  $950\ \mu\text{m}$  dok je dubina bila  $800\ \mu\text{m}$ , a u mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla širina kanala bila je  $650\ \mu\text{m}$ , dok je dubina bila  $300\ \mu\text{m}$ .

Nakon zagrevanja rastvor postaje bezbojan (standardna pojava prilikom postupka zagrevanja u procesu sinteze nanočestica ovom metodom) pri čemu se dodaje n-heksan da bi se istaložile

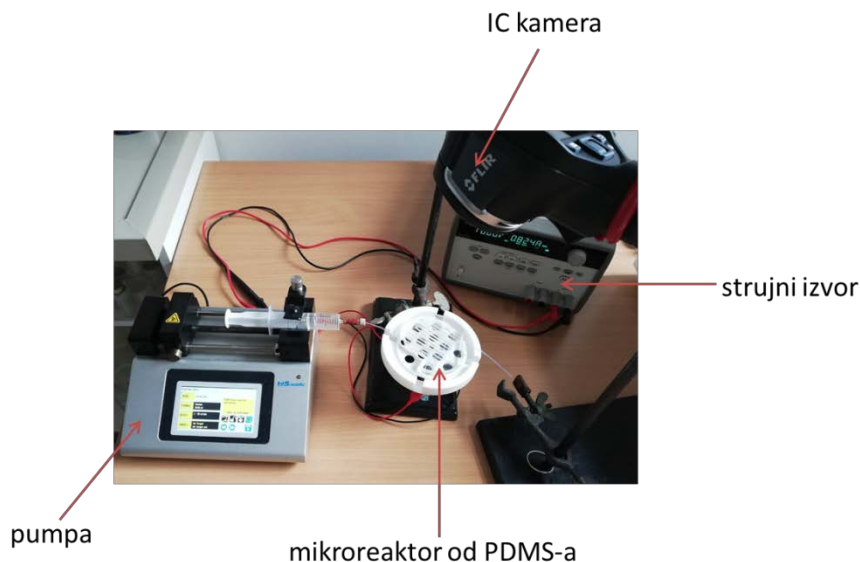
nanočestice  $\text{TiO}_2$ , slika 7.5.1. Čestice su izdvojene u centrifugi, pri brzini od 9000 rpm u toku 15 min. Dodavanje n-heksana i centrifugiranje je ponavljano sve dok se nije prestao izdvajati beli talog.



Slika 7.5.1. Rastvor nakon dodavanja n-heksana i pre centrifuge

Sinteza nanočestica  $\text{TiO}_2$  je zatim urađena u mikoreaktorima od PDMS-a i silicijuma i Pyrex stakla. Oba mikoreaktora su imala integrisane grejače što je omogućilo bolju iskorišćenost toplotne energije koja se na njima generiše. Temperatura tokom reakcije merena je IC kamerom *FLIR 660*, a grejači su napajani pomoću strujnog izvora *Agilent E3466A*. Vrednosti struja su odabrane u saglasnosti sa ranije realizovanim merenjima tako da temperatura u kanalima bude u jednom slučaju  $50^\circ\text{C}$ , a u drugom  $80^\circ\text{C}$ .

Sinteza je najpre rađena u mikoreaktoru od PDMS-a sa integrisanim grejačem od kantal žice, slika 7.5.2.



Slika 7.5.2. Eksperimentalna postavka sinteze nanočestica u mikoreaktoru od PDMS-a

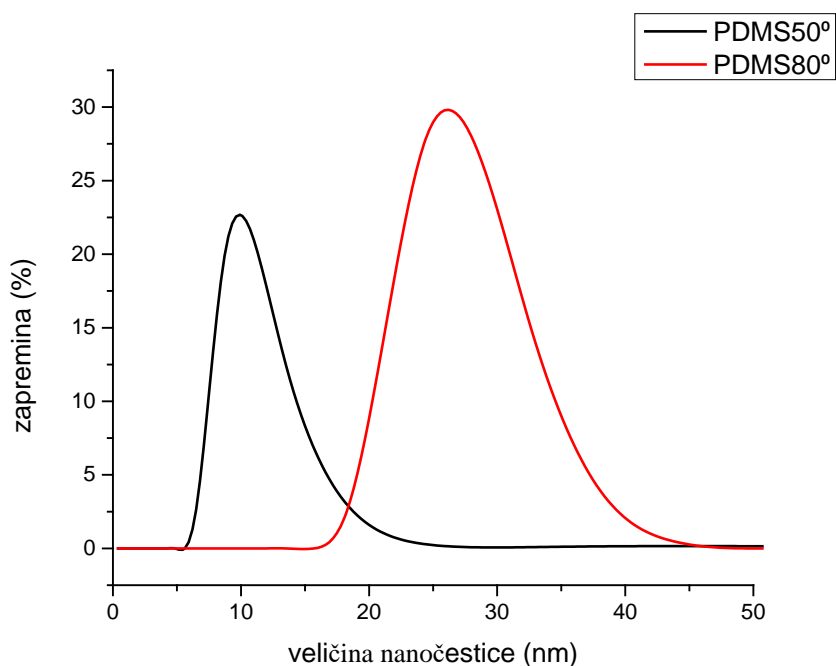


Retenciono vreme je bilo 120 s za obe vrednosti temperatura. Na izlazu iz mikroreaktora dobijen je uzorak koji se dalje analizirao metodama za karakterizaciju uzorka i rezultati su predstavljeni u daljem tekstu.

– *Karakterizacija dobijenih uzoraka*

Karakterizacija dobijenog uzorka vršena je primenom metode dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS), rendgenske strukturne analize, a sniman je i izgled uzorka korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Za određivanje sastava uzorka korišćena je energetski disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS).

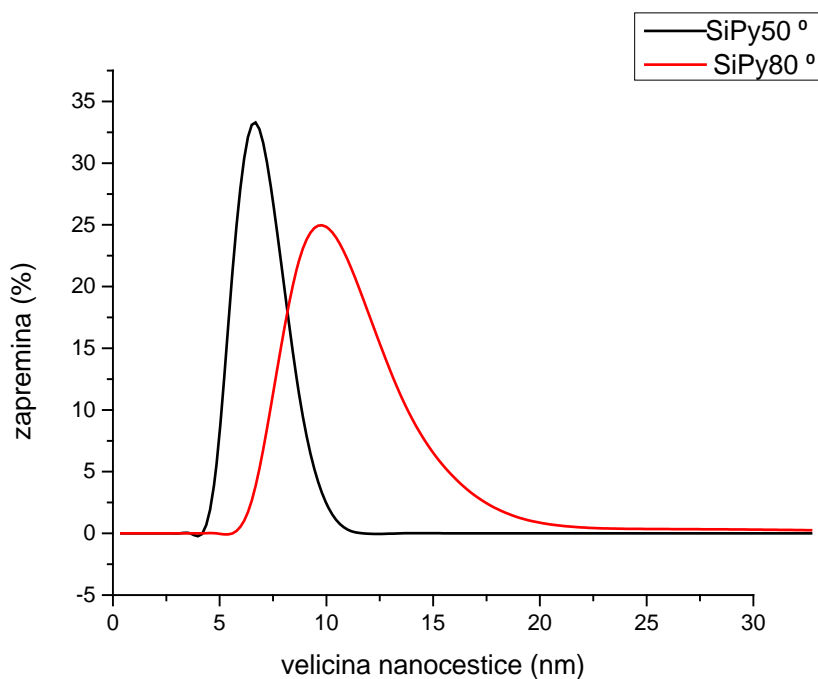
Dobijeni materijal je rastvoren u etanolu i analiziran primenom dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS) i dobijene su raspodele veličine čestica koje su prikazane na slici 7.5.3. Iz rezultata koji su prikazani na slici 7.5.3. se vidi da se na nižoj temperaturi dobijaju nanočestice manjih dimenzija čija je srednja veličina čestica oko 11 nm, dok se na višoj temperaturi dobijaju krupnije nanočestice čija je srednja veličina oko 26 nm. Takođe se vidi da je na višoj temperaturi raspodela veličine čestica šira, dok je za nižu temperaturu raspodela uža.



*Slika 7.5.3. Raspodela veličine čestica dobijenih u mikroreaktoru od PDMS-a, retenciono vreme je 120 s*

Sinteza nanočestica u mikroreaktoru od Si i Pyrex stakla je urađena pod istim uslovima. Raspodela veličine nanočestica je prikazana na dijagramu 7.5.4. Ovde se uočava da se u mikroreaktoru od Si i Pyrex stakla dobijaju manje veličine čestica nego kod mikroreaktora napravljenog od PDMS-a. I u ovom slučaju se na nižoj temperaturi dobijaju sitnije nanočestice čija je srednja veličina oko 6,4 nm, dok se na višoj temperaturi dobijaju krupnije nanočestice čija je srednja veličina oko 11 nm. Takođe i u

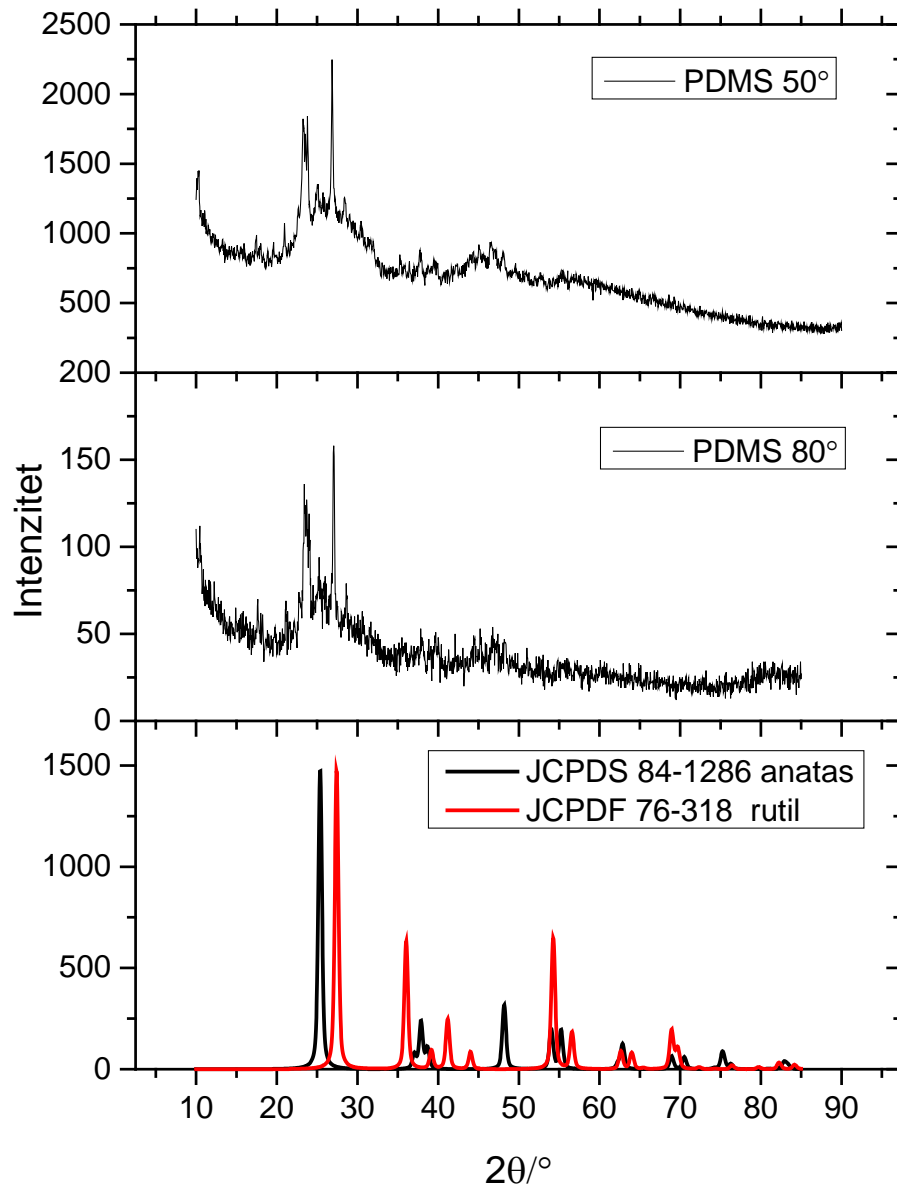
ovom slučaju na nižoj temperaturi od 50°C je dobijena uska raspodela nanočestica, dok je na temperaturi od 80°C ta raspodela šira.



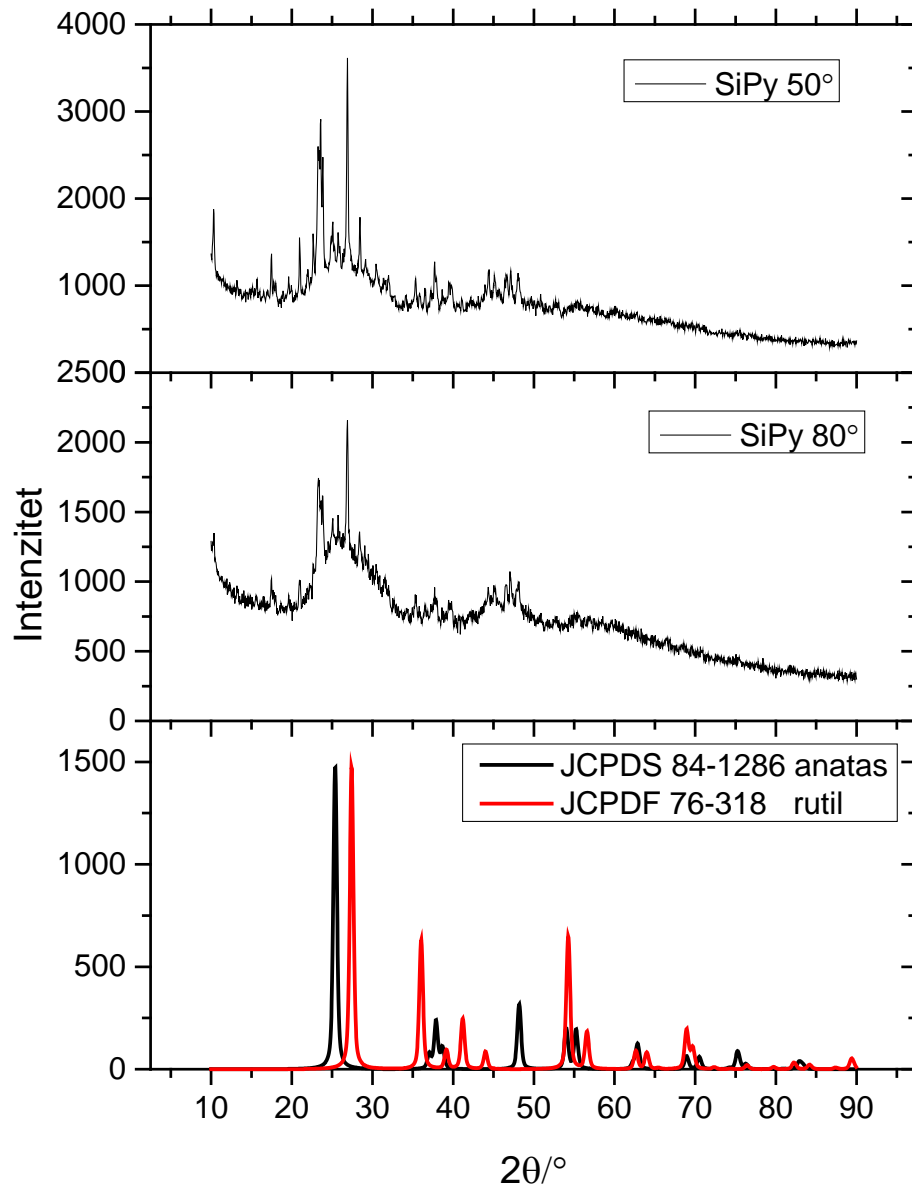
Slika 7.5.4. Raspodela veličine čestica dobijenih u mikroreaktoru od Si i Pyrex stakla, retenciono vreme je 120s

Osnovna razlika između ova dva mikroreaktora koji su korišćeni za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  je u dimenzijama mikrokanala. Ukoliko posmatramo sintezu nanočestica na temperaturi od 80°C vidimo da se najsitnije čestice i sa najužom raspodelom veličine čestica, dobijaju u mikroreaktoru napravljenom od Si i Pyrex stakla. Ako posmatramo sintezu nanočestica na 50°C za nanočestice dobijene u mikroreaktoru od PDMS-a i mikroreaktoru od Si i Pyrex stakla možemo da vidimo da su nanočestice opet sitnije u uzorku koji je dobijen u mikroreaktoru od Si i Pyrex stakla. Ovo možemo objasniti time što su dimezije mikrokanala manje u slučaju mikroreaktora napravljenog od Si i Pyrex stakla. Međutim, problem kod ove vrste reaktora je u tome što je tokom sinteze došlo do kalcifikacije rastvora i do zapušnja kanala koji imaju relativno male lateralne dimezije, a veliku dužinu. Zbog toga će biti neophodno da se uradi optimizacija dimezija kanala, kako bi se ovi problemi izbegli. Takođe, biće razmotren i drugačiji oblik kanala u ovom mikroreaktoru, kako bi se izbegla suženja na „krivinama“ i omogućio olakšan protok fluida i nanočestica koje se formiraju tokom sinteze.

Rezultati rendgenske strukturne analize za nanočestice dobijene u mikroreaktoru od PDMS-a i silicijuma i Pyrex stakla za dve različite temperature, od 50°C i 80°C prikazani su na slikama 7.5.5. i 7.5.6.



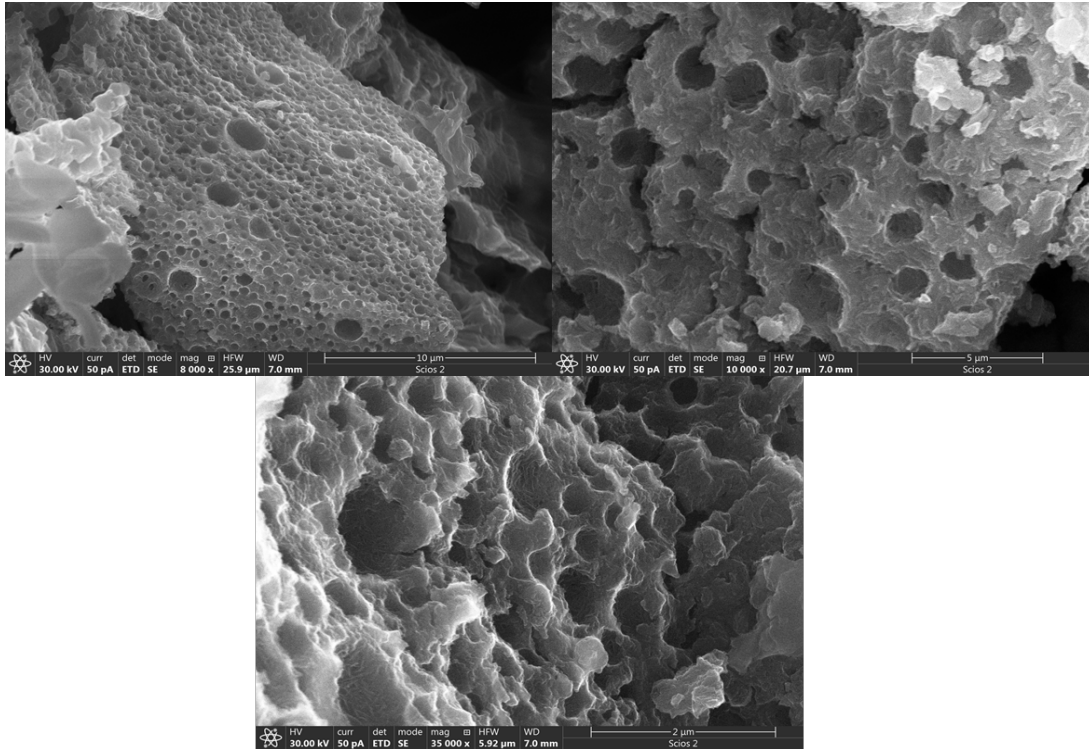
Dijagram 7.5.5. Difraktogram praha za nanočestice sintetizovane u mikroreaktoru od PDMS-a na temperaturi 50°C i 80°C



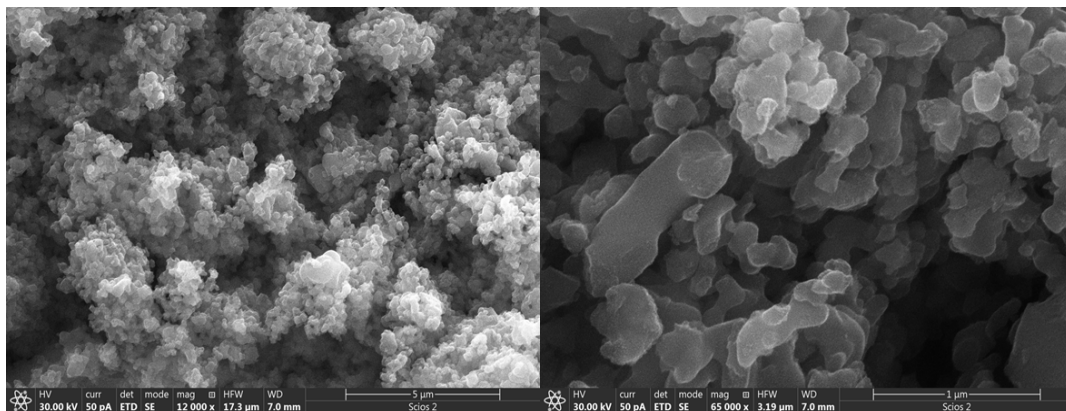
Slika 7.5.6. Difraktogram praha za nanočestice sintetizovane u mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla na temperaturi 50°C i 80°C

Posmatrajući difraktograme 7.5.5. i 7.5.6. uočava se da su difraktogrami koji su dobijeni za sva četiri uzorka dosta slični. Iz difraktograma se zaključuje da je dobijeni materijal većinom amorfan, dok se među fazama koje su počele da kristališu najlakše zapaža rutil. Međutim pored difrakcionog maksimuma koji je karakterističan za rutil fazu pojavljuju se i drugi difrakcioni maksimumi na osnovu kojih se može zaključiti da nije dobijen čist titan(IV)-oksid.

Pored rendgenske strukturne analize, uzorci su dalje ispitivani korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije i EDS analize. Na slici 7.5.7 i slici 7.5.8. prikazan je izgled dobijenih uzoraka nakon sinteze u mikroreaktorima od PDMS-a i silicijuma i Pyrex stakla na obe temperature.



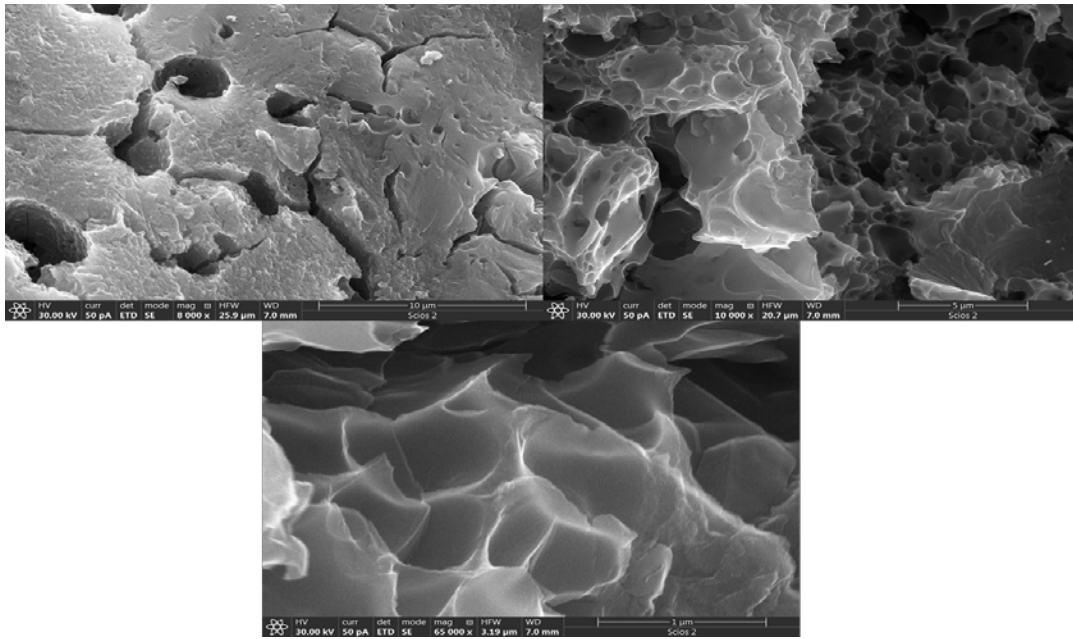
a)



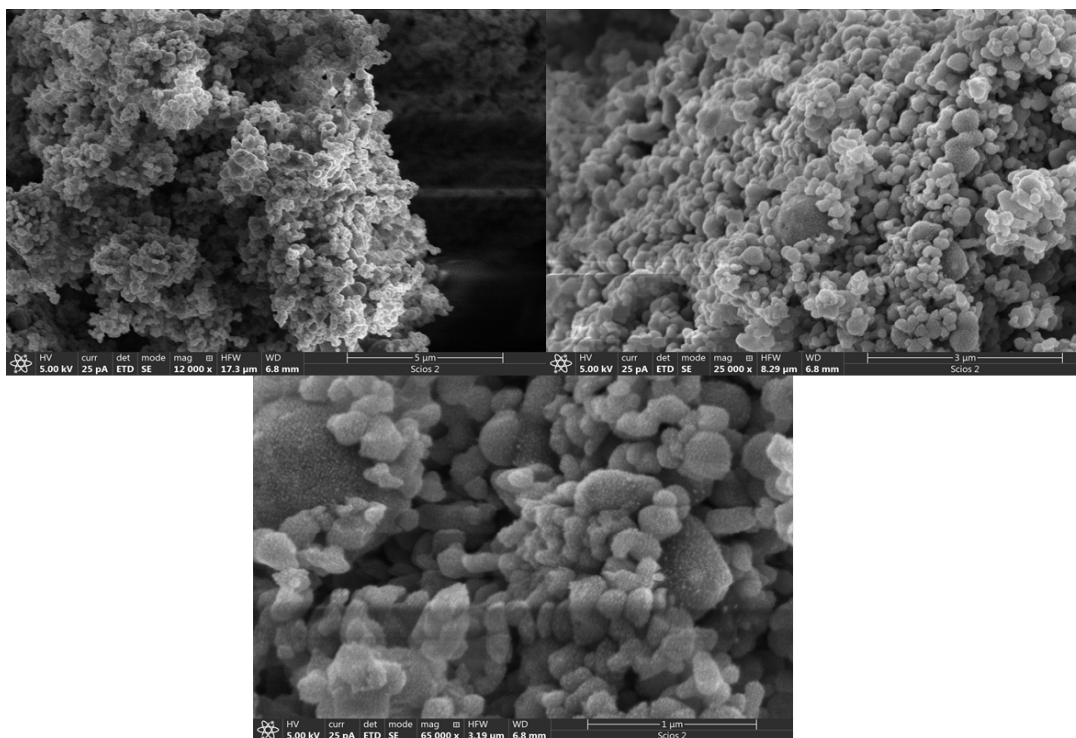
b)

Slika 7.5.7. SEM slike uzoraka dobijenih u mikroreaktoru od PDMS-a, a) 50°C (uvećanje 8000 x -slika gore levo, uvećanje 10000 x- slika gore desno i uvećanje 35000 x - slika dole sredina) b) 80°C (uvećanje 12000x- slika levo, uvećanje 65000 x - slika desno)





a)

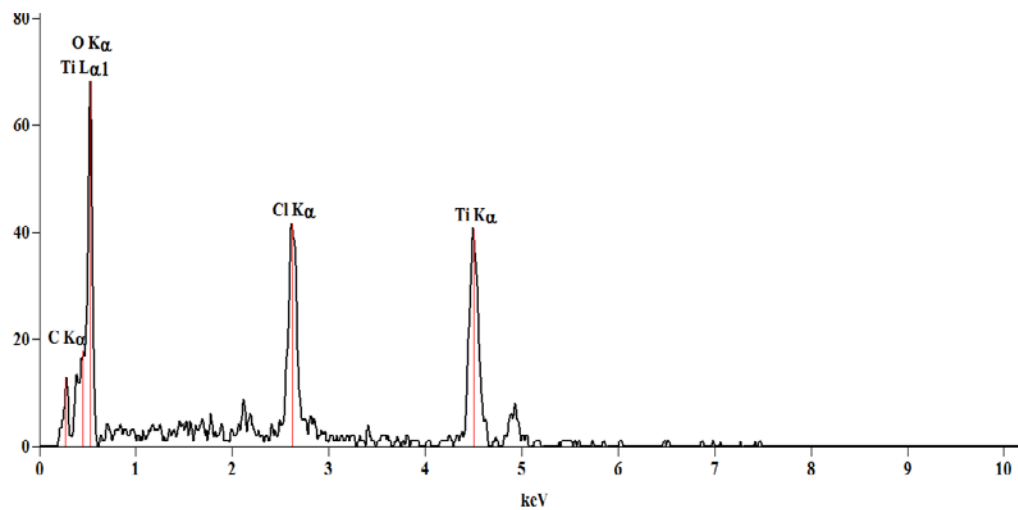


b)

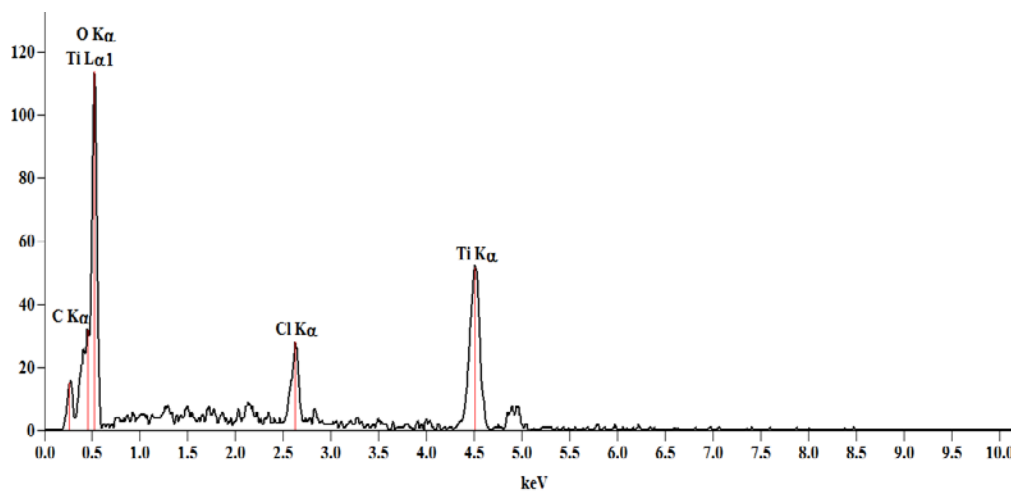
Slika 7.5.8. SEM slike uzoraka dobijenih u mikoreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla, a) 50°C (uvećanje 8000 x – slika gore levo, uvećanje 10000 x – slika gore desno i uvećanje 65000 x – slika dole sredina), b) 80°C (uvećanje 12000 x – slika gore levo, uvećanje 25000 x – slika gore desno i uvećanje 65000 x – slika dole sredina)

Posmatrajući slike 7.5.7. i 7.5.8. uočava se sličnost u morfologiji površine uzoraka koji su dobijeni iz dva različita mikroreaktora, ali na istoj temperaturi. Oba uzorka, dobijena na temperaturi od 50°C u mikroreaktorima, nemaju jasan i izražen oblik čestica, slike 7.5.7.a) i 7.5.8.a). Čestice u tim uzorcima su kompaktne i veće od 10µm sa velikim brojem pora na površini. Posmatrajući uzorke koji su dobijeni na 80°C u oba mikroreaktora 7.5.7.b) i 7.5.8.b) uočava se prisustvo aglomerisanih sfernih nanočestica veličina oko 200nm, pri čemu je sferni oblik čestica izražen za uzorak dobijen u mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla, slika 7.5.8.b).

Pored toga što je praškasti materijal snimljen skenirajućom elektronskom mikroskopijom urađena je i kvalitativna analiza korišćenjem EDS analize. Rezultati su prikazani u narednom tekstu.



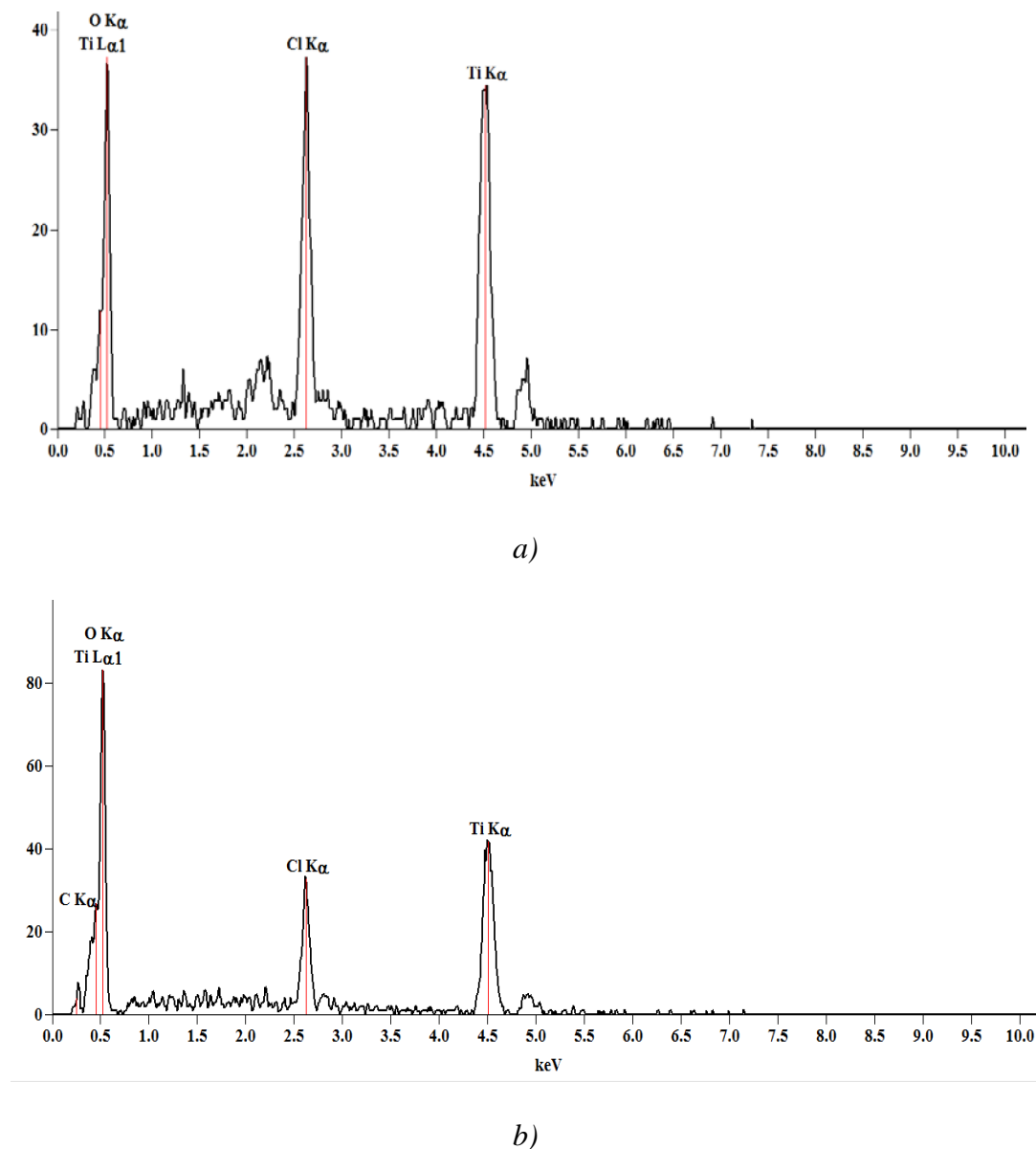
a)



b)

Slika 7.5.9. EDS spektri za uzorke dobijene u mikroreaktoru od PDMS-a, a) na temperaturi od 50°C, b) na temperaturi od 80°C

Posmatrajući spektre na slici 7.5.9. uočava se da su u uzorku koji je dobijen u mikroreaktoru od PDMS-a za obe temperature, pored atoma titana i kiseonika prisutni i atomi hlora. Kvalitativni sastav uzoraka dobijenih iz mikroreaktora od silicijuma i Pyrex stakla prikazan je na slici 7.5.10. za obe temperature.



Slika 7.5.10. EDS spektri za uzorke dobijene u mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla, a) na temperaturi 50°C, b) na temperaturi 80°C

Posmatajući spektre na slici 7.5.10. uočava se da i uzorci koji su dobijeni u mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla imaju isti kvalitativni sastav kao i uzorci koji su dobijeni u mikroreaktoru od PDMS-a.



Ovom metodom je utvrđeno da uzorci pored atoma titana i kiseonika sadrže i hlor.

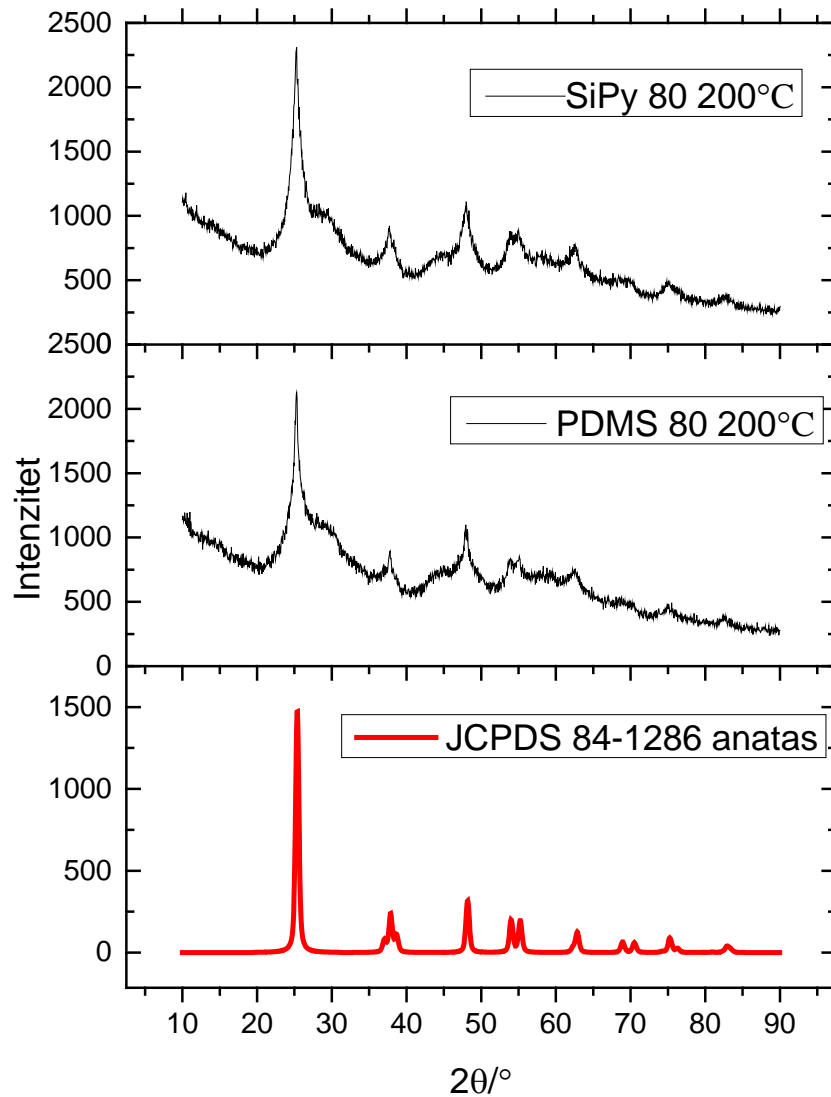
Nakon što je utvrđeno da u uzorcima preovlađuje amorfni materijal i da uzorci pored titana i kiseonika sadrže i hlor, urađen je dodatni eksperiment u kome je uzorak koji je dobijen iz mikroreaktora od PDMS-a na temperaturi od 80°C podeljen na dva dela pri čemu je jedna polovina odgrevana na 200°C u atmosferi kiseonika, dok je druga polovina odgrevana na temperaturi od 400°C na vazduhu. Pored uzorka koji je dobijen iz mikroreaktora od PDMS-a odgrevan je i uzorak koji je dobijen u mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla na temperaturi od 80°C. Taj uzorak je odgrevan na 200°C u atmosferi kiseonika. Sva odgrevanja su trajala 2h.

Nakon odgrevanja sva tri uzorka su promenila boju, postali su tamniji, slika 7.5.11.



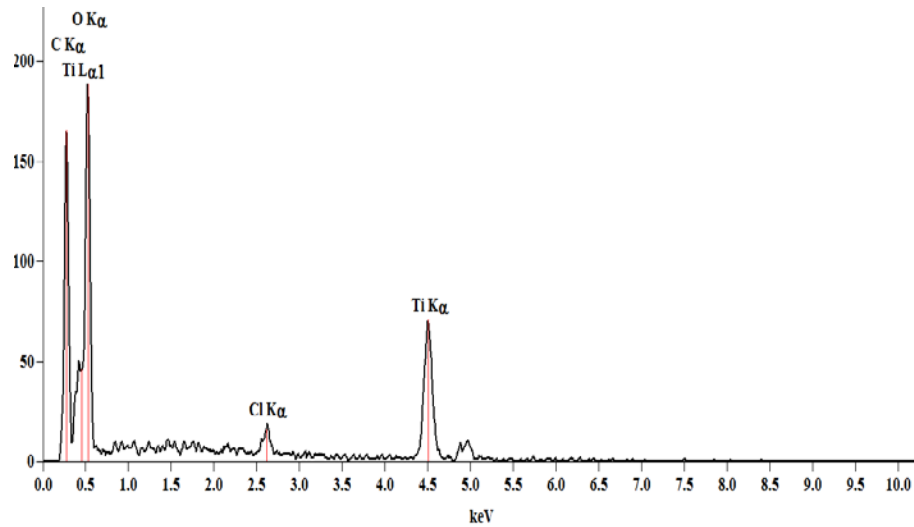
*Slika 7.5.11. Uzorak nakon odgrevanja u na silicijumskom nosaču pre snimanja na uređaju za rendgensku strukturnu analizu*

Urađena rendgenska strukturna analiza za uzorke koji su odgrevani na 200°C u atmosferi kiseonika. Dobijeni difraktogrami prikazani su na slici 7.5.11. Na difraktogramu za oba uzorka koji su dobijeni iz različitih mikroreaktora na istim temperaturama sinteze u mikroreaktoru i na istoj temperaturi odgrevanja uočeno je da je amorfna faza i dalje prisutna, da je difrakcioni maksimum koji je odgovarao rutil fazi značajno smanjen, a da se izdvajaju difrakcioni maksimumi koji pripadaju anatas fazi.

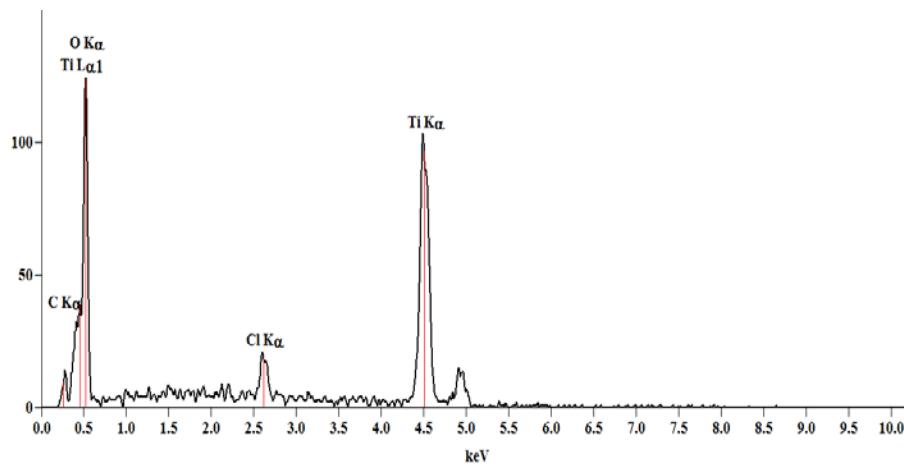


Slika 7.5.11. Difraktogrami praha za uzorke koji su dobijeni iz mikroreaktora koji je napravljen od PDMS-a i od silicijuma i Pyrex stakla na 80°C odgrevani na 200°C u atmosferi kiseonika

Na slici 7.5.12. su prikazani spektri koji su dobijeni EDS analizom i uočava se i dalje prisustvo hlora kod oba uzorka, ali u manjoj količini.



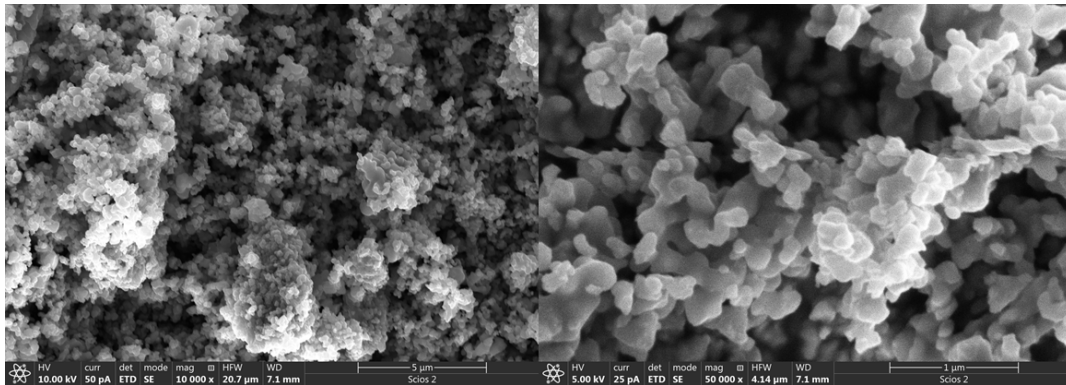
a)



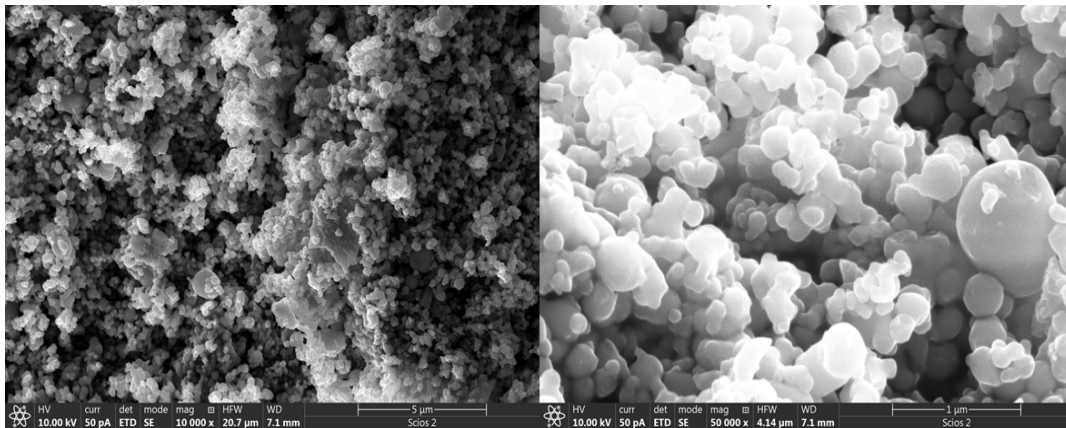
b)

Slika 7.5.12. EDS spektri za uzorke koji su odgrejani na 200°C u atmosferi kiseonika, a) uzorak dobijen iz mikroreaktora od PDMS-a 80°C odgrejan na 200°C, b) uzorak dobijen iz mikroreaktora od silicijuma i Pyrex stakla 80°C odgrejan na 200°C

Oba uzorka su snimljena pomoću skanirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) i morfologija nanočestica je prikazana na slici 7.5.13.



a)



b)

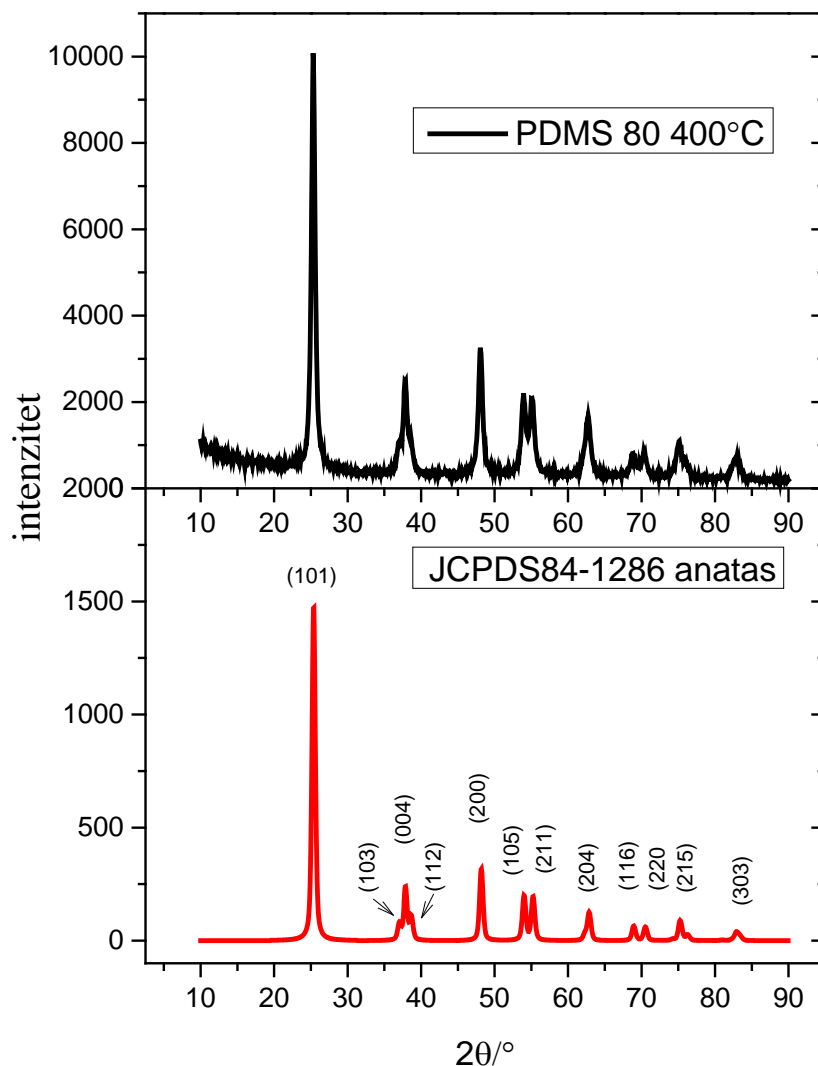
Slika 7.5.13. SEM slike uzoraka dobijenih iz dva tipa mikroreaktora na temperaturi od 80°C i odgrevanih na 200°C u atmosferi kiseonika a) uzorak dobijen iz mikroreaktora od PDMS-a (uvećanje 10000 x – slika levo, uvećanje 50000 x – slika desno), b) uzorak dobijen iz mikroreaktora od silicijuma i Pyrex stakla (uvećanje 10000 x – slika levo, uvećanje 50000 x – slika desno)

Odgrevanje na 200°C je dovelo do međusobnog stapanja čestica, pri čemu je sferni oblik čestica nešto više izražen kod materijala koji je izašao iz mikroreaktora koji je napravljen od silicijuma i Pyrex stakla, slika 7.5.13b). Posmatrajući slike 7.5.13a) i 7.5.13b) vidi se da u uzorcima postoje aglomerati veličine od 3 μm, pa do vrednosti koje su veće od 5 μm i koji se sastoje od stopljenih nanočestica. Veličine nanočestica uzorka koji je dobijen iz mikroreaktora od silicijuma i Pyrex stakla je veća u odnosu na nanočestice uzorka koje su dobijene iz mikroreaktora od PDMS-a i iznosi oko 200 nm.

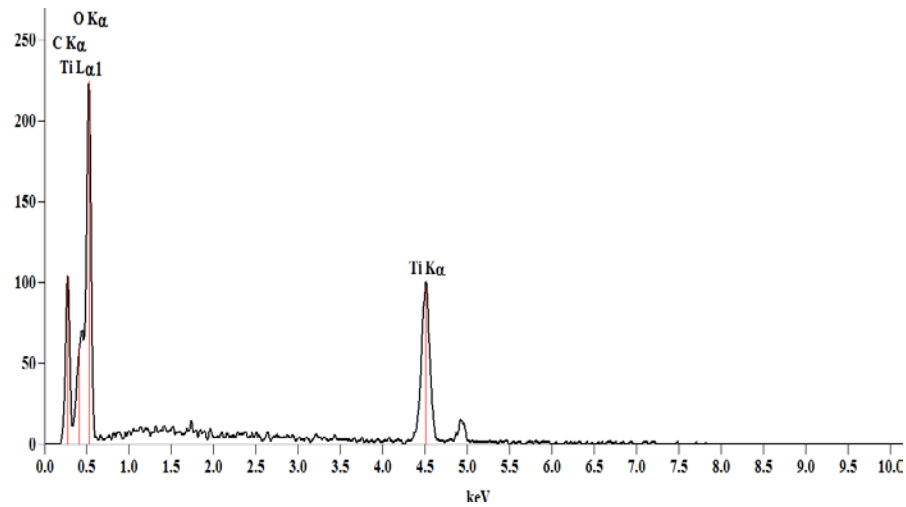
Kao što je navedeno, pored ova dva uzorka koji su odgrejani u atmosferi kiseonika na 200°C u toku 2h, još jedan uzorak, koji je dobijen u mikroreaktoru od PDMS-a na 80°C je odgrejan na višoj

temperaturi, 400°C, za isto vreme ali u vazduhu. Taj uzorak je takođe karakterisan nakon odgrevanja upotrebom redngenske strukturne analize, EDS analize i skenirajuće elektronske mikroskopije. Rezultati karakterizacije su prikazani u daljem tekstu.

Difraktogram ovog uzorka je prikazan na slici 7.5.14. Iz difraktograma se vidi da su difrakcioni maksimumi na karakterističnim uglovima za anatas fazu, iz čega se zaključuje da se odgrevanjem uzorka na 400°C na vazduhu u toku 2h dobija čista anatas faza. Veličina kristalita se može dobiti iz Šererove jednačine (8) koja je navedena u poglavlju 4.3.2. (strana 25) i u ovom slučaju je dobijena vrednost kristalita od 15,3 nm.

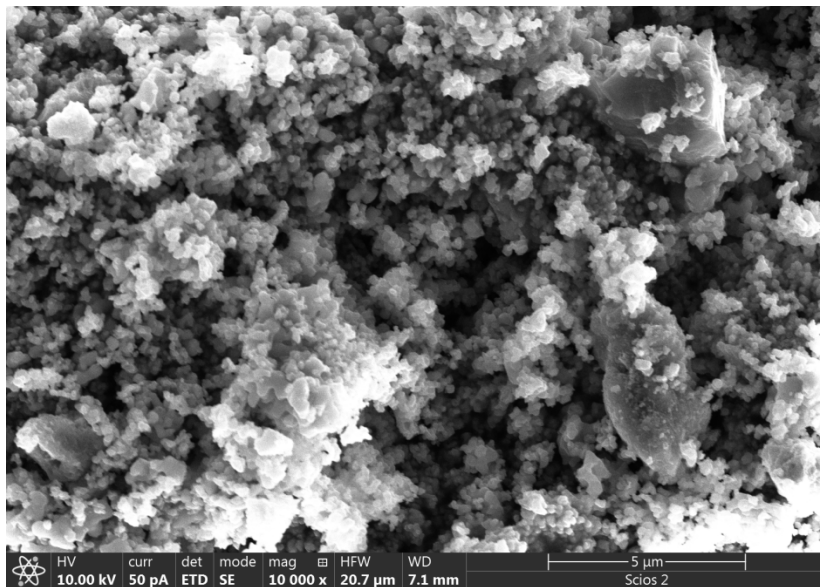


Dijagram 7.5.14. Difraktogram praha dobijenog iz mikroreaktora od PDMS-a tretiranog na 80°C u mikroreaktoru i odgrevanog u peći na 400°C u vazduhu

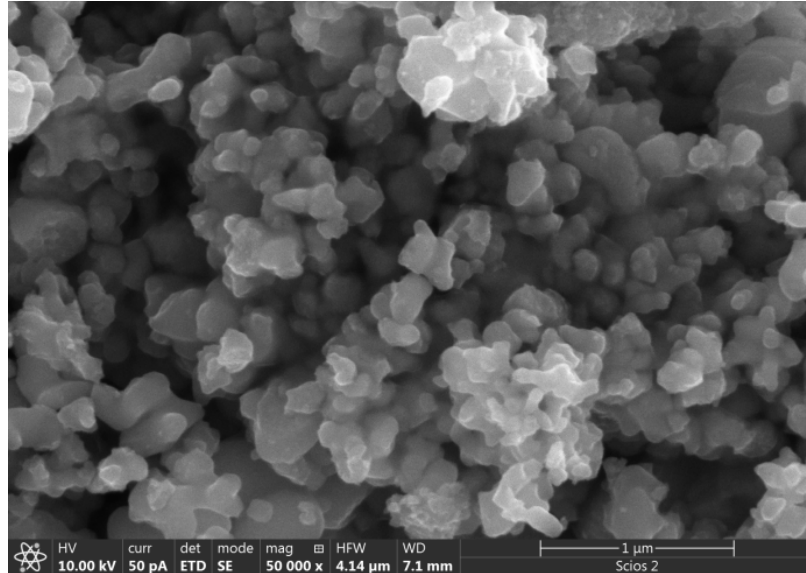


Slika 7.5.15. EDS spektri za uzorak dobijen u mikroreaktoru od PDMS-a na 80°C nakon odgrevanja na 400°C

Sa EDS spektra prikazanog na slici 7.5.15. je uočeno da hlor više nije prisutan u uzorku, što je potvrdilo da je nakon odgrevanja uzorka na 400°C dobijena čista anatas faza.



a)



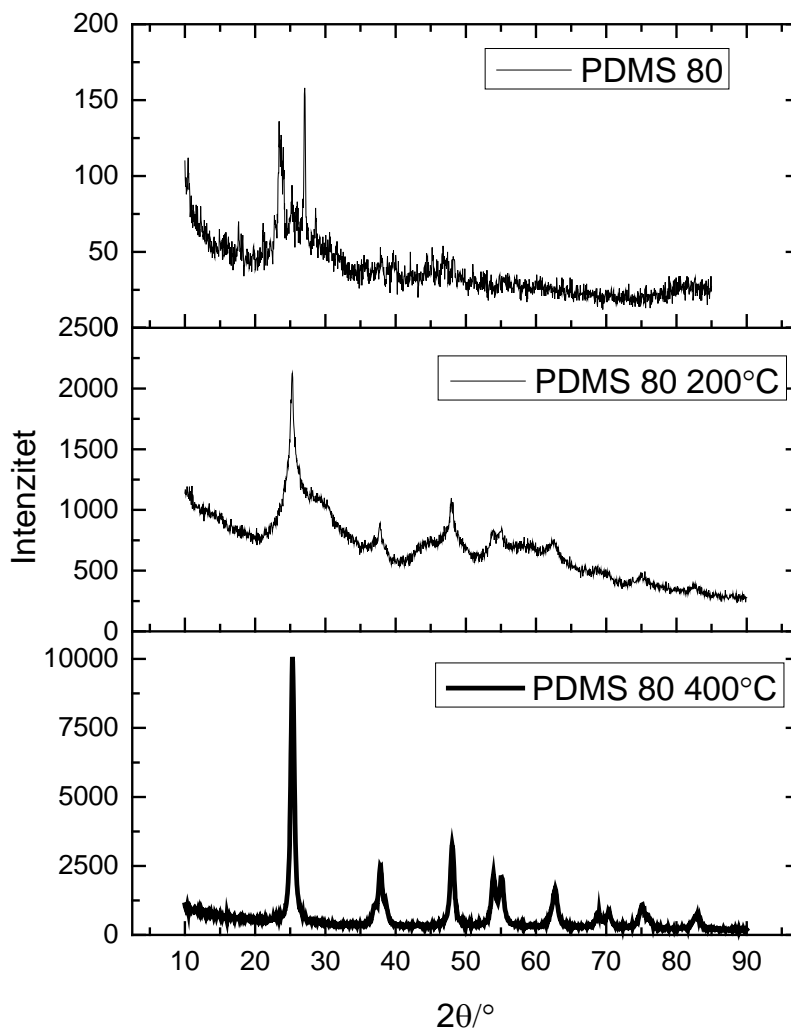
b)

*Slika 7.5.16. SEM slika morfologije uzorka dobijenog u mikroreaktoru od PDMS-a na 80°C nakon odgrevanja na 400°C na vazduhu a) uvećanje 10000 x, b) uvećanje 50000 x*

Iz SEM slika 7.5.16. a) i b), za uzorak koji je dobijen iz mikroreaktora od PDMS-a na 80°C pa odgrejan na 400°C, uočava se da su nanočestice stopljene u veće čestice različitog oblika, veličine 200-300nm, koje grade aglomerate. Na slici 7.5.16.a) mogu se zapaziti i značajno veće pojedinačne čestice čija veličina ide i do 5μm.

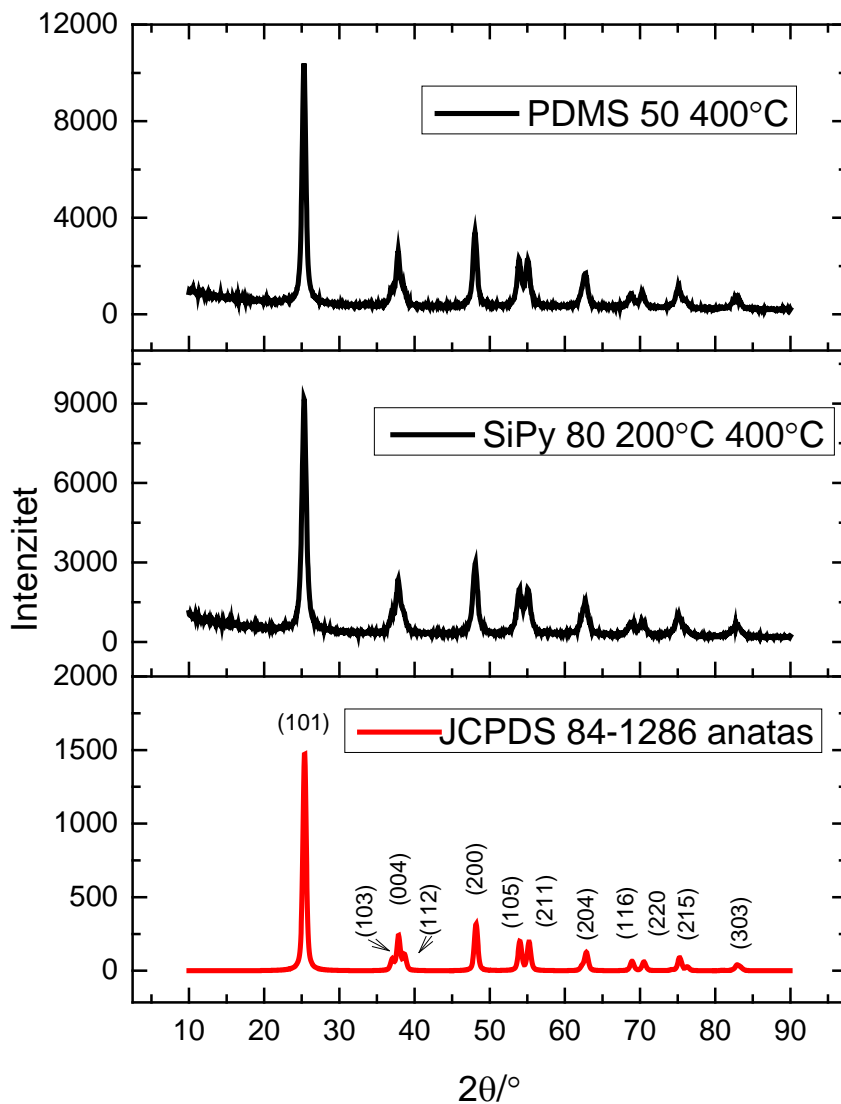
Slika 7.5.17. pokazuje korake prelaska amornog materijala dobijenog na 80°C iz mikroreaktora napravljenog od PDMS-a do čiste anatas faze nakon odgrevanja na 200°C u atmosferi kiseonika i nakon odgrevanja na 400°C u vazduhu. Uočava se da se nakon odgrevanja uzorka na 200°C u atmosferi čistog kiseonika počinju oformljivati kristaliti anatas faze a da se nakon 2h odgrevanja na 400°C u vazduhu dobija čista anatas faza. Prednost ove metode je u tome da se nakon 2min sinteze u mikroreaktoru na 80°C i 2h odgrevanja na vazduhu na 400°C može dobiti čista anatas faza.





Slika 7.5.17. Difraktogrami praha dobijeni od uzorka koji je sintetizovan u mikroreaktoru od PDMS-a na 80°C, odgrejan na 200°C u kiseoniku i odgrejan na 400°C u vazduhu.

Nakon dobijanja čiste anatas faze procesom odgreivanja uzorka na 400°C u vazduhu koji je dobijen u mikroreaktoru od PDMS-a na temperaturi od 80°C, urađeno je i odgreivanje uzoraka na 400°C u toku 2h i to uzorka koji je odgreivan na 200°C u atmosferi kiseonika koji je dobijen iz mikroreaktora SiPy na 80°C i uzorka koji je dobijen u mikroreaktoru napravljenom od PDMS-a na 50°C. Iz difraktograma koji je prikazan na slici 7.5.18. se vidi da je ovim procesom dobijena čista anatas faza za oba uzorka. Pomoću Šererove jednačine izračunata je i veličina kristalita nakon odgreivanja za oba uzorka. Veličina kristalita nakon odgreivanja uzorka koji je dobijen iz mikroreaktora od PDMS-a na 50°C je 14,8 nm, a srednja veličina kristalita koji je dobijen odgreivanjem u kiseoniku na 200°C a zatim na vazduhu na 400°C dobijenog iz mikroreaktora od SiPy na 80°C je 12,7 nm.



Slika 7.5.18. Difraktogrami praha dobijeni od uzoraka koji su odgrejan na 400°C u vazduhu a sintetizovani u mikroreaktoru od PDMS-a na 50°C i mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla na 80°C (pre odgrevanja na 400°C odgrejan na 200°C u atmosferi čistog kiseonika).

Odgrevanjem je pokazano da se u toku 2h na 400°C uzorak prevodi u čistu anatase fazu što se vidi iz difraktograma praha. Posmatrajući SEM sliku za uzorak koji je dobijen iz mikroreaktora od PDMS-a na 80°C i odgrejanog 2h na 400°C zapaža se da dolazi i dalje do pojave stapanja čestica i stvaranja aglomerata ali ako se uporedi sa SEM slikom istog uzorka koji je odgrejan na nižoj temperaturi u atmosferi kiseonika, slika 7.5.13.a), zapaža se da se nakon odgrevanja na 400°C dobijaju čestice izražajnijeg oblika i uniformnijih veličina.

Veličine kristalita za sve uzorke koji su odgrevani na 400°C su dobijene korišćenjem Šererove jednačine (8) i sumirane su u tabeli 7.5.1.

Tabela 7.5.1. Prosečne veličine kristalita za odgrejane uzorke na 400°C

	$2\theta(^{\circ})$	širina na poluvisini $\beta(^{\circ})$	veličina kristalita (nm)
<b>PDMS80400</b>	25,33	0,58	15,3
<b>PDMS50400</b>	25,29	0,60	14,8
<b>SiPy80200400</b>	25,32	0,70	12,7

Vrednost Šererove konstante K je 1, a vrednost  $\lambda$  je talasna dužina upotrebljenog zračenja i ima vrednost 1,5406 Å.

## 8. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji razmatrana je izrada mikroreaktora za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida. Materijali koji su korišćeni u izradi mikroreaktora bili su silicijum, Pyrex staklo i PDMS. Projektovana su i izrađena dva različita tipa mikroreaktora, pri čemu su oba imala integrisane grejače. Prvi tip mikroreaktora bio je od silicijuma i Pyrex stakla sa integrisanim grejačem koji je dobijen postupkom difuzije p-tipa u silicijumu. Drugi tip mikroreaktora bio je od PDMS-a sa integrisanim grejačem od kantal žice.

Mikroreaktor od silicijuma i Pyrex stakla izrađen je primenom standardnih fotolitografskih postupaka koji su detaljno opisani u poglavlju 6. Ovi tehnološki postupci zahtevaju uslove kontrolisane čistoće, temperature i vlažnosti vazduha. Projektovan je i dizajniran mikroreaktor od silicijuma i Pyrex stakla sa dva integrisana grejača, koja su nezavisni jedan u odnosu na drugi, što je postignuto izradom termoizolacionih otvora u silicijumskom delu mikroreaktora. Urađene su numeričke simulacije i detaljna eksperimentalna merenja raspodela temperature u ovom mikroreaktoru u zavisnosti od primenjenih vrednosti struja za dva različita tipa grejača (grejač od zlata i grejač formiran postupkom difuzije p-tipa u silicijumu), kao i dva različita dizajna tih grejača. U prvom slučaju dizajn grejača bio je u obliku meandra, a u drugom slučaju spiralnog oblika. Na osnovu rezultata numeričke simulacije, kao i eksperimentalnih merenja, ustanovljeno je da se za iste vrednosti struje dobijaju više temperature u slučaju kada je grejač formiran postupkom difuzije p-tipa u silicijumu. Pokazano je i da otvori u silicijumskoj pločici, koje su pozicionirane oko grejača, igraju značajnu ulogu u termoizolaciji.

Međutim, raspodela temperature sa dizajnom grejača u obliku meandra nije bila ravnomerna na čitavoj površini grejača, pa se u sledećem koraku pribeglo optimizaciji dizajna grejača. Urađen je spiralni dizajn grejača i pokazano je da takav dizajn daje uniformniju raspodelu temperature na površini mikroreaktora. Numeričke simulacije su pokazale da se dobijaju projektovane temperature u mikroreaktoru primenom grejača koji je formiran dubokom difuzijom p-tipa u silicijumu, kao i da se međusobni uticaj jednog grejača na drugi smanjuje ukoliko postoje termoizolacioni otvori u silicijumu. Na osnovu rezultata numeričkih simulacija i eksperimentalnih merenja odabrana je konačna verzija mikroreaktora od silicijuma i Pyrex stakla sa integrisanim grejačem koji je formiran postupkom duboke difuzije p-tipa u silicijumu i koji je imao spiralni oblik. Formiranje mikrokanala u Pyrex staklu vršeno je primenom postupka vlažnog hemijskog nagrizanja. Mikroreaktor je formiran spajanjem silicijumske pločice sa integrisanim grejačima sa pločicom od Pyrex stakla u kojoj su formirani kanali postupkom anodnog bondovanja.

Drugi tip mikroreaktora izrađen je od polidimetilsiloksana (PDMS-a). 3D štampom je napravljen sistem negativa-kanala od ABS-a koji su zatim potopljeni u neumreženi PDMS. Nakon umrežavanja PDMS-a, ABS se uklanja rastvaranjem u acetonu i kao rezultat dobijamo sistem kanala unutar PDMS-a. Kod ovog tipa mikroreaktora integrisani grejač je bio takođe spiralnog oblika napravljen od kantal žice. I za ovu strukturu detaljno je ispitivana raspodela temperature na površini mikroreaktora kao i vrednosti maksimalnih temperatura koje se mogu postići korišćenjem numeričkih simulacija i

eksperimentalnih merenja. Pokazalo se relativno dobro slaganje između eksperimentalnih rezultata i rezultata simulacije za raspodelu temperature na površini mikroreaktora.

Pored klasičnih mikroreaktora dat je i predlog izrade mikroreaktora sa plazmanskim poboljšanjem. Cilj je da se u mikrokanalima napravi hrapava površina, vlažnim hemijskim nagrivanjem, koja bi bila presvučena plazmanskim materijalom, zlatom. Ta hrapava površina bi predstavljala optički element za sprezanje elektromagnetnih talasa upadnog zračenja sa slobodnim naelektrisanjima na površini plazmanskog materijala pri čemu bi došlo do formiranja površinskih plazmona polaritona i time do visoke lokalizacije elektromagnetnog polja na površini. U daljem radu će se videti uticaj plazmanskog poboljšanja na sintezu nanočestica. U radu su prikazana dva načina hrapavljenja površine silicijuma vlažnim nagrivanjem i oba su dala zadovoljavajuće rezultate.

Sinteza nanočestica u projektovanim i realizovanim mikroreaktorima je poslužila kao potvrda njihove funkcionalnosti. Tok reakcije u kojoj se sintetizuju nanočestice u velikoj meri zavisi od temperature, pH vrednosti rastvora i koncentracije. U ovoj doktorskoj disertaciji rađena je sinteza nanočestica  $\text{TiO}_2$  u mikroreaktorima od Si i Pyrex stakla i PDMS-a koji su imali integrisane grejače. Za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida korišćen je prekursor  $\text{TiCl}_4$  rastvoren u toluenu i terc-butanolu. Sinteze su rađene na dve različite temperature, na  $50^\circ\text{C}$  i na  $80^\circ\text{C}$ . Vreme trajanja reakcije u mikroreaktorima bilo je 2 min. Analiza raspodele veličine nanočestica rađena je primenom metode dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS). U mikroreaktorima od SiPy-a i PDMS-a dobijaju slične širine raspodele veličine čestica, ali se u mikroreaktoru od SiPy-a dobijaju čestice manjih dimenzija. To se objašnjava dimenzijama mikrokanala, jer za mikroreaktor od SiPy kanali imaju najmanje lateralne dimenzije. Pošto su sinteze rađene na dve različite temperature,  $50^\circ\text{C}$  i  $80^\circ\text{C}$ , dobijene su sitnije nanočestice na nižim temperaturama. Kod mikroreaktora od SiPy-a se dobija uža raspodela i manja veličina čestica nego u mikroreaktorima od PDMS-a za istu temperaturu. To možemo objasniti dimenzijama kanala koja je kod mikroreaktora od Si i Pyrex stakla širine  $650\ \mu\text{m}$  a dubine  $300\ \mu\text{m}$  dok je kod PDMS širina kanala  $900\ \mu\text{m}$ .

Pored navedenih prednosti, mikroreaktor od Si i Pyrex stakla ima i ključni nedostatak, a to je zapušanje kanala usled kalcifikacije tokom reakcije. Kada se kanal u mikroreaktoru od SiPy-a zapuši, on više ne može da se koristi. Mikroreaktor od PDMS-a zbog mehaničkih svojstava materijala nema ovu vrstu problema, tako da je mikroreaktor od takvog materijala u ovom slučaju bolji izbor. Mikroreaktor od PDMS-a ima jedan nedostatak a to je poroznost materijala, tako da se dešava da u toku reakcije nanočestice difunduju u zidove kanala pa prinos može biti manji. To dovodi i do smanjenja transparentnosti kanala, pa ukoliko je potrebno vizuelno praćenje ili osvetljavanje reakcije u mikrokanalima to može biti problem.

Pored raspodele veličine nanočestica, koristeći metodu dinamičkog rasejanja svetlosti (DLS) i utvrđivanjem da se na nižim temperaturama dobijaju sitnije nanočestice dok se na višim temperaturama dobijaju veće nanočestice za uzorke koji su dobijeni iz obe vrste mikroreaktora, urađene su i druge analize dobijenih uzoraka iz mikroreaktora napravljenih od PDMS-a i silicijuma i Pyrex stakla na temperaturama od  $50^\circ\text{C}$  i  $80^\circ\text{C}$ . Urađena je rendgenska strukturna analiza za sva četiri uzorka, iz kojih

se uočava da je dobijen amorfnu materijal sa delimičnim razvojem kristalita na difrakcionim maksimumima karakterističnim za rutil fazu. Morfologija uzorka je urađena korišćenjem SEM uređaja a kvalitativna analiza uzorka je urađena EDS analizom. EDS analizom za sva četiri uzorka je utvrđeno da se pored atoma titana i kiseonika u uzorku nalaze i atomi hlora odakle možemo zaključiti da početni prekursor nije izreagovao do kraja. Ovaj podatak se dosta dobro slaže sa difraktogramima dobijenim rendgenskom strukturnom analizom. Urađeni su snimci morfologije uzoraka na SEM uređaju. Pokazano je da su čestice aglomerisane, ali da uzorci koji su tretirani na višim temperaturama u mikroreaktoru imaju izražajnije i oformljenije sferne čestice u odnosu na uzorke koji su dobijeni na nižim temperaturama.

Pošto nije dobijena čista faza titan(IV)-oksida pristupili smo dodatnom odgrevanju uzoraka. Uzorak koji je dobijen u mikroreaktoru od PDMS-a na 80°C je podeljen na dva dela, prvi deo je odgrevan na 200°C u atmosferi kiseonika a drugi deo je odgrevan na 400°C na vazduhu. Pored uzorka koji je dobijen u mikroreaktoru od PDMS-a na 80°C odgrevali smo i uzorak koji je dobijen u mikroreaktoru od SiPy na 80° ali samo u atmosferi čistog kiseonika na 200°C. Odgrevanja su trajala 2h. Nakon završenog odgrevanja uzoraka na vazduhu i u atmosferi čistog kiseonika, na 400°C i 200°C respektivno, uzorci su analizirani rendgenskom strukturnom analizom. Za uzorke koji su se odgrevali u čistom kiseoniku a na nižoj temperaturi, uzorak dobijen iz mikroreaktora od PDMS-a na 80°C i uzorak dobijen iz mikroreaktora od SiPy na 80°C, uočeno je i dalje prisustvo amorfne faze sa potpunim nestankom rutil faze i sa delimičnim nastajanjem kristalita koji su pripadali anatas fazi. Ova dva uzorka su kvalitativno ispitivana sa EDS analizom gde se uočilo i dalje prisustvo atoma hlora. Snimljene su i slike na SEM uređaju odakle se mogla videti morfologija samih čestica. Upoređujući SEM slike pre odgrevanja i posle odgrevanja za ova dva uzorka uočavaju se izražajnije čestice sfernog oblika nakon odgrevanja. Ako se uporede slike sa SEM uređaja za uzorke nakon odgrevanja uočava se da je uzorak koji je dobijen iz mikroreaktora od PDMS-a na 80°C a zatim odgrevan na 200°C u atmosferi čistog kiseonika ima izražajnije i uniformnije sferne čestice u odnosu na uzorak koji je dobijen u mikroreaktoru od SiPy na 80°C a zatim odgrevan na 200°C u atmosferi čistog kiseonika.

Što se tiče uzorka koji je tretiran na vazduhu ali na višoj temperaturi, od 400°C, uočeno je sa difraktograma koji su dobijeni rendgenskom strukturnom analizom da je uzorak u potpunosti prešao u anatas fazu. Korišćenjem Šererove jednačine dobijena je srednja vrednost veličine kristalita od 15,3 nm. Urađena je i kvalitativna analiza ovog uzorka koristeći EDS analizu kojom je dokazano prisustvo atoma titana i kiseonika bez drugih primesa. Snimljena je i morfologija uzorka koristeći SEM uređaj, slike su pokazale da se dobijaju sferne čestice različitih veličina.

Nakon odgrevanja uzorka na 400°C u toku 2h utvrđen je metod dobijanja čiste anatas faze. Uzorak dobijen u mikroreaktoru od PDMS-a na 50°C i uzorak koji je dobijen u mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla na 80°C i odgrevan na 200°C su postupkom odgrevanja na 400°C na vazduhu prevedeni u anatas fazu što je i dokazano rendgenskom strukturnom analizom. Koristeći Šererovu formulu i za ova dva uzorka su izračunate vrednosti veličine kristalita koje su iznosile 14,8 nm za uzorak koji je dobijen u mikroreaktoru od PDMS-a na 50°C a zatim odgrevan 2h na 400°C i 12,7 nm za

uzorak koji je dobijen u mikroreaktoru od silicijuma i Pyrex stakla na 80°C, odgrevanog na 200°C u atmosferi kiseonika i na kraju odgrevanog na 400°C u vazduhu.

U ovoj disertaciji je pokazano da je mikoreaktor napravljen od PDMS-a pogodniji za ovaj tip sinteze nanočestica. U daljem radu će se optimizovati uslovi sinteze nanočestica u mikroreaktoru u smislu povećanja retencionog vremena, odnosno povećanja vremena zadržavanja reaktanata u mikrokanalima u cilju dobijanja čiste anatas faze kao i optimizacija samih kanala u mikroreaktorima od silicijuma i Pyrex stakla u cilju sprečavanja začepjenja kanala.

U planu je da se u daljem radu iskoristi ultrazvuk i mikrotalasno polje kao podsticaj sinteze nanočestica titan(IV)-oksida u mikroreaktoru, kao i sinteza nanočestica sa upotrebom različitih prekursora.



## 9. LITERATURA

- [1] A. Bange, H. B. Halsall, and W. R. Heineman, "Microfluidic immunosensor systems," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 20, no. 12, pp. 2488-2503, 2005/06/15/, 2005.
- [2] C. L. Hansen, E. Skordalakes, J. M. Berger, and S. R. Quake, "A robust and scalable microfluidic metering method that allows protein crystal growth by free interface diffusion," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no. 26, pp. 16531-16536, 2002.
- [3] A. R. Jafek, S. Harbertson, H. Brady, R. Samuel, and B. K. Gale, "Instrumentation for xPCR Incorporating qPCR and HRMA," *Analytical Chemistry*, vol. 90, no. 12, pp. 7190-7196, 2018/06/19, 2018.
- [4] A. Pohar, M. Lakner, and I. Plazl, "Parallel flow of immiscible liquids in a microreactor: modeling and experimental study," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 12, no. 1, pp. 307-316, 2012/01/01, 2012.
- [5] S. Takayama, E. Ostuni, P. LeDuc, K. Naruse, D. E. Ingber, and G. M. Whitesides, "Subcellular positioning of small molecules," *Nature*, vol. 411, no. 6841, pp. 1016-1016, 2001/06/01, 2001.
- [6] David J. Beebe, a. Glennys A. Mensing, and G. M. Walker, "Physics and Applications of Microfluidics in Biology," *Annual Review of Biomedical Engineering*, vol. 4, no. 1, pp. 261-286, 2002.
- [7] E. T. Lagally, and R. A. Mathies, "Integrated genetic analysis microsystems," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, no. 23, pp. R245-R261, 2004/11/20, 2004.
- [8] C. A. Nielsen, R. W. Chrisman, R. E. LaPointe, and T. E. Miller, "Novel Tubing Microreactor for Monitoring Chemical Reactions," *Analytical Chemistry*, vol. 74, no. 13, pp. 3112-3117, 2002/07/01, 2002.
- [9] S. H. DeWitt, "Micro reactors for chemical synthesis," *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 3, no. 3, pp. 350-356, 1999/06/01/, 1999.
- [10] H. Jia, Y. L. Wong, A. Jian, C. C. Tsoi, M. Wang, W. Li, W. Zhang, S. Sang, and X. Zhang, "Microfluidic Reactors for Plasmonic Photocatalysis Using Gold Nanoparticles," *Micromachines*, vol. 10, no. 12, pp. 869, 2019.
- [11] J. I. Yoshida, A. Nagaki, and T. Yamada, "Flash Chemistry: Fast Chemical Synthesis by Using Microreactors," *Chemistry – A European Journal*, vol. 14, no. 25, pp. 7450-7459, 2008.
- [12] C. X. Zhao, L. He, S. Z. Qiao, and A. P. J. Middelberg, "Nanoparticle synthesis in microreactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 7, pp. 1463-1479, 2011/04/01/, 2011.
- [13] R. M. Warner, "Microelectronics: its unusual origin and personality," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 48, no. 11, pp. 2457-2467, 2001.
- [14] J. Andrus, *U.S. Patent No. 3,122,817*, *U.S. Patent and trademark Office, Berkeley Heights, N.J.*, B. H. U.S. Patent and trademark Office, N.J., 1957, 1957.
- [15] J.S. Kilby, *U.S. Patent No. 3,138,743*, *U.S. Patent and Trademark Office, Dallas, TX., Dallas, TX, D. U.S. Patent and Trademark Office, TX.,* 1964.
- [16] R. G. Sweet, "High Frequency Recording with Electrostatically Deflected Ink Jets," *Review of Scientific Instruments*, vol. 36, no. 2, pp. 131-136, 1965.
- [17] L. Rayleigh, "On the capillary phenomena of jets," *Proc. R. Soc. London*, vol. 29, no. 196-199, pp. 71-97, 1879.
- [18] E. Bassous, H. H. Taub, and L. Kuhn, "Ink jet printing nozzle arrays etched in silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 31, no. 2, pp. 135-137, 1977/07/15, 1977.
- [19] S. C. Terry, J. H. Jerman, and J. B. Angell, "A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 26, no. 12, pp. 1880-1886, 1979.

- [20] A. Manz, N. Graber, and H. M. Widmer, "Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, no. 1, pp. 244-248, 1990/01/01/, 1990.
- [21] H. Van Lintel, F. Van de Pol, and S. Bouwstra, "A piezoelectric micropump based on micromachining of silicon," *Sensors and actuators*, vol. 15, no. 2, pp. 153-167, 1988.
- [22] R. Zengerle, J. Ulrich, S. Kluge, M. Richter, and A. Richter, "A bidirectional silicon micropump," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 50, no. 1-2, pp. 81-86, 1995.
- [23] J. G. Smits, "Piezoelectric micropump with three valves working peristaltically," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 21, no. 1, pp. 203-206, 1990/02/01/, 1990.
- [24] H. T. G. van Lintel, F. C. M. van De Pol, and S. Bouwstra, "A piezoelectric micropump based on micromachining of silicon," *Sensors and Actuators*, vol. 15, no. 2, pp. 153-167, 1988/10/01/, 1988.
- [25] A. K. Au, H. Lai, B. R. Utela, and A. Folch, "Microvalves and Micropumps for BioMEMS," *Micromachines*, vol. 2, no. 2, pp. 179-220, 2011.
- [26] S. Shoji, M. Esashi, and T. Matsuo, "Prototype miniature blood gas analyser fabricated on a silicon wafer," *Sensors and Actuators*, vol. 14, no. 2, pp. 101-107, 1988.
- [27] M. A. Huff, M. S. Mettner, T. A. Lober, and M. A. Schmidt, "A pressure-balanced electrostatically-actuated microvalve." pp. 123-127.
- [28] H. Jerman, "Electrically-activated, micromachined diaphragm valves." pp. 65-69.
- [29] J. Tirén, L. Tenerz, and B. Hök, "A batch-fabricated non-reverse valve with cantilever beam manufactured by micromachining of silicon," *Sensors and Actuators*, vol. 18, no. 3, pp. 389-396, 1989/07/01/, 1989.
- [30] T. Ohnstein, T. Fukiura, J. Ridley, and U. Bonne, "Micromachined silicon microvalve." pp. 95-98.
- [31] E. Verpoorte, A. Manz, H. Lüdi, A. Bruno, F. Maystre, B. Krattiger, H. Widmer, B. Van der Schoot, and N. De Rooij, "A silicon flow cell for optical detection in miniaturized total chemical analysis systems," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 6, no. 1-3, pp. 66-70, 1992.
- [32] A. van den Berg, and T. S. Lammerink, "Micro total analysis systems: microfluidic aspects, integration concept and applications," *Microsystem technology in chemistry and life science*, pp. 21-49, 1998.
- [33] D. J. Harrison, A. Manz, Z. Fan, H. Luedi, and H. M. Widmer, "Capillary electrophoresis and sample injection systems integrated on a planar glass chip," *Analytical chemistry*, vol. 64, no. 17, pp. 1926-1932, 1992.
- [34] C. Tymm, J. Zhou, A. Tadimety, A. Burklund, and J. X. Zhang, "Scalable COVID-19 detection enabled by lab-on-chip biosensors," *Cellular and Molecular Bioengineering*, vol. 13, no. 4, pp. 313-329, 2020.
- [35] Y. Q. Fu, J. Luo, N.-T. Nguyen, A. Walton, A. J. Flewitt, X.-T. Zu, Y. Li, G. McHale, A. Matthews, and E. Iborra, "Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications," *Progress in Materials Science*, vol. 89, pp. 31-91, 2017.
- [36] J. Wu, M. Dong, C. Rigatto, Y. Liu, and F. Lin, "Lab-on-chip technology for chronic disease diagnosis," *NPJ digital medicine*, vol. 1, no. 1, pp. 1-11, 2018.
- [37] N. Khalid, I. Kobayashi, and M. Nakajima, "Recent lab-on-chip developments for novel drug discovery," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Systems Biology and Medicine*, vol. 9, no. 4, pp. e1381, 2017.

- [38] S. Büyüktiryaki, Y. Sümbelli, R. Keçili, and C. M. Hussain, "Lab-on-chip platforms for environmental analysis," *Encyclopedia of Analytical Science*, pp. 267-273, 2019.
- [39] P. B. Umbanhowar, V. Prasad, and D. A. Weitz, "Monodisperse Emulsion Generation via Drop Break Off in a Coflowing Stream," *Langmuir*, vol. 16, no. 2, pp. 347-351, 2000/01/01, 2000.
- [40] A. L. Markey, S. Mohr, and P. J. R. Day, "High-throughput droplet PCR," *Methods*, vol. 50, no. 4, pp. 277-281, 2010/04/01/, 2010.
- [41] S. L. Sjostrom, Y. Bai, M. Huang, Z. Liu, J. Nielsen, H. N. Joensson, and H. Andersson Svahn, "High-throughput screening for industrial enzyme production hosts by droplet microfluidics," *Lab on a Chip*, vol. 14, no. 4, pp. 806-813, 2014.
- [42] N. Shembekar, H. Hu, D. Eustace, and C. A. Merten, "Single-Cell Droplet Microfluidic Screening for Antibodies Specifically Binding to Target Cells," *Cell Reports*, vol. 22, no. 8, pp. 2206-2215, 2018/02/20/, 2018.
- [43] S. Abalde-Cela, P. Taladriz-Blanco, M. G. de Oliveira, and C. Abell, "Droplet microfluidics for the highly controlled synthesis of branched gold nanoparticles," *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, pp. 2440, 2018/02/05, 2018.
- [44] G. Xu, D. Nolder, J. Reboud, M. C. Oguike, D. A. van Schalkwyk, C. J. Sutherland, and J. M. Cooper, "Paper-Origami-Based Multiplexed Malaria Diagnostics from Whole Blood," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 49, pp. 15250-15253, 2016.
- [45] C. D. Chin, T. Laksanasopin, Y. K. Cheung, D. Steinmiller, V. Linder, H. Parsa, J. Wang, H. Moore, R. Rouse, G. Umvilighozo, E. Karita, L. Mwambarangwe, S. L. Braunstein, J. van de Wijgert, R. Sahabo, J. E. Justman, W. El-Sadr, and S. K. Sia, "Microfluidics-based diagnostics of infectious diseases in the developing world," *Nature Medicine*, vol. 17, no. 8, pp. 1015-1019, 2011/08/01, 2011.
- [46] Z. Yang, G. Xu, J. Reboud, S. A. Ali, G. Kaur, J. McGiven, N. Boby, P. K. Gupta, P. Chaudhuri, and J. M. Cooper, "Rapid Veterinary Diagnosis of Bovine Reproductive Infectious Diseases from Semen Using Paper-Origami DNA Microfluidics," *ACS Sensors*, vol. 3, no. 2, pp. 403-409, 2018/02/23, 2018.
- [47] T. T. Tsai, S.-W. Shen, C.-M. Cheng, and C.-F. Chen, "Paper-based tuberculosis diagnostic devices with colorimetric gold nanoparticles," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 14, no. 4, pp. 044404, 2013/03/01, 2013.
- [48] C. M. Cheng, A. W. Martinez, J. Gong, C. R. Mace, S. T. Phillips, E. Carrilho, K. A. Mirica, and G. M. Whitesides, "Paper-Based ELISA," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 28, pp. 4771-4774, 2010.
- [49] A. W. Martinez, S. T. Phillips, and G. M. Whitesides, "Three-dimensional microfluidic devices fabricated in layered paper and tape," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 50, pp. 19606-19611, 2008.
- [50] A. Grosberg, A. P. Nesmith, J. A. Goss, M. D. Brigham, M. L. McCain, and K. K. Parker, "Muscle on a chip: In vitro contractility assays for smooth and striated muscle," *Journal of Pharmacological and Toxicological Methods*, vol. 65, no. 3, pp. 126-135, 2012/05/01/, 2012.
- [51] S. H. Park, W. Y. Sim, B.-H. Min, S. S. Yang, A. Khademhosseini, and D. L. Kaplan, "Chip-Based Comparison of the Osteogenesis of Human Bone Marrow- and Adipose Tissue-Derived Mesenchymal Stem Cells under Mechanical Stimulation," *PLOS ONE*, vol. 7, no. 9, pp. e46689, 2012.
- [52] M. C. Liu, H.-C. Shih, J.-G. Wu, T.-W. Weng, C.-Y. Wu, J.-C. Lu, and Y.-C. Tung, "Electrofluidic pressure sensor embedded microfluidic device: a study of endothelial cells under hydrostatic pressure and shear stress combinations," *Lab on a Chip*, vol. 13, no. 9, pp. 1743-1753, 2013.

- [53] M. Schultze, M. Fieß, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C. A. Nicolaidis, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, and V. S. Yakovlev, "Delay in Photoemission," *Science*, vol. 328, no. 5986, pp. 1658-1662, 2010.
- [54] R. Villenave, S. Q. Wales, T. Hamkins-Indik, E. Papafragkou, J. C. Weaver, T. C. Ferrante, A. Bahinski, C. A. Elkins, M. Kulka, and D. E. Ingber, "Human Gut-On-A-Chip Supports Polarized Infection of Coxsackie B1 Virus In Vitro," *PLOS ONE*, vol. 12, no. 2, pp. e0169412, 2017.
- [55] J. Rogal, C. Probst, and P. Loskill, "Integration concepts for multi-organ chips: how to maintain flexibility?!", *Future Science OA*, vol. 3, no. 2, pp. FSO180, 2017.
- [56] O. Reynolds, "XXIX. An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 174, pp. 935-982, 1883.
- [57] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology, Three-Volume Set*: CRC Press, 2018.
- [58] N. Convery, and N. Gadegaard, "30 years of microfluidics," *Micro and Nano Engineering*, vol. 2, pp. 76-91, 2019/03/01/, 2019.
- [59] D. Mark, S. Haeberle, G. Roth, F. von Stetten, and R. Zengerle, "Microfluidic lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 3, pp. 1153-1182, 2010.
- [60] T. Chard, "Pregnancy tests: a review," *Human reproduction*, vol. 7, no. 5, pp. 701-710, 1992.
- [61] T. J. Clark, P. H. McPherson, and K. F. Buechler, "The triage cardiac panel: Cardiac markers for the triage system," *Point of Care*, vol. 1, no. 1, pp. 42-46, 2002.
- [62] P. Böhme, M. Floriot, M.-A. Sirveaux, D. Durain, O. Ziegler, P. Drouin, and B. Guerci, "Evolution of analytical performance in portable glucose meters in the last decade," *Diabetes care*, vol. 26, no. 4, pp. 1170-1175, 2003.
- [63] S. C. Lou, C. Patel, S. Ching, and J. Gordon, "One-step competitive immunochromatographic assay for semiquantitative determination of lipoprotein (a) in plasma," *Clinical chemistry*, vol. 39, no. 4, pp. 619-624, 1993.
- [64] L. Wilhelm, S. Jenckel, and R. Junker, "Test strip handling in screening for drugs of abuse in the clinical toxicological setting," *Laboratoriumsmedizin-Journal of Laboratory Medicine*, vol. 32, no. 3, pp. 168-174, 2008.
- [65] R. Krska, and A. Molinelli, "Rapid test strips for analysis of mycotoxins in food and feed," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 393, no. 1, pp. 67-71, 2009.
- [66] L. Wang, W. Chen, D. Xu, B. S. Shim, Y. Zhu, F. Sun, L. Liu, C. Peng, Z. Jin, and C. Xu, "Simple, rapid, sensitive, and versatile SWNT- paper sensor for environmental toxin detection competitive with ELISA," *Nano letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4147-4152, 2009.
- [67] S. Chen, G. Selecman, and B. Lemieux, "Expanding rapid nucleic acid testing," *IVD Technology*, vol. 7, pp. 51, 2004.
- [68] D. Huh, W. Gu, Y. Kamotani, J. B. Grothberg, and S. Takayama, "Topical review: microfluidics for flow cytometric analysis of cells and particles," 2005.
- [69] X. Wu, C. H. Chon, Y.-N. Wang, Y. Kang, and D. Li, "Simultaneous particle counting and detecting on a chip," *Lab on a Chip*, vol. 8, no. 11, pp. 1943-1949, 2008.
- [70] S. Chang, and Y.-H. Cho, "A continuous size-dependent particle separator using a negative dielectrophoretic virtual pillar array," *Lab on a Chip*, vol. 8, no. 11, pp. 1930-1936, 2008.



- [71] A. A. S. Bhagat, S. S. Kuntaegowdanahalli, and I. Papautsky, "Continuous particle separation in spiral microchannels using dean flows and differential migration," *Lab on a Chip*, vol. 8, no. 11, pp. 1906-1914, 2008.
- [72] J. H. Kang, and J. K. Park, "Magnetophoretic Continuous Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes from Catalytic Impurities in a Microfluidic Device," *Small*, vol. 3, no. 10, pp. 1784-1791, 2007.
- [73] A. Tanimu, S. Jaenicke, and K. Alhooshani, "Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, pp. 792-821, 2017.
- [74] E. Y. Erdem, J. C. Cheng, F. M. Doyle, and A. P. Pisano, "Multi-Temperature Zone, Droplet-based Microreactor for Increased Temperature Control in Nanoparticle Synthesis," *Small*, vol. 10, no. 6, pp. 1076-1080, 2014.
- [75] L. Liu, N. Xiang, and Z. Ni, "Droplet-based microreactor for the production of micro/nanomaterials," *Electrophoresis*, vol. 41, no. 10-11, pp. 833-851, 2020.
- [76] H. Ma, N. Jin, P. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhao, X. Zhang, H. Lü, and J. Liu, "Dynamic characterization of nanoparticles production in a droplet-based continuous flow microreactor," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 144, pp. 247-257, 2019.
- [77] J. W. Hong, V. Studer, G. Hang, W. F. Anderson, and S. R. Quake, "A nanoliter-scale nucleic acid processor with parallel architecture," *Nature biotechnology*, vol. 22, no. 4, pp. 435-439, 2004.
- [78] J. S. Marcus, W. F. Anderson, and S. R. Quake, "Microfluidic single-cell mRNA isolation and analysis," *Analytical chemistry*, vol. 78, no. 9, pp. 3084-3089, 2006.
- [79] J. Melin, A. Lee, K. Foygel, D. E. Leong, S. R. Quake, and M. W. Yao, "In vitro embryo culture in defined, sub-microliter volumes," *Developmental Dynamics*, vol. 238, no. 4, pp. 950-955, 2009.
- [80] A. R. Wheeler, W. R. Thronset, R. J. Whelan, A. M. Leach, R. N. Zare, Y. H. Liao, K. Farrell, I. D. Manger, and A. Daridon, "Microfluidic device for single-cell analysis," *Analytical chemistry*, vol. 75, no. 14, pp. 3581-3586, 2003.
- [81] R. Gorkin, J. Park, J. Siegrist, M. Amasia, B. S. Lee, J.-M. Park, J. Kim, H. Kim, M. Madou, and Y.-K. Cho, "Centrifugal microfluidics for biomedical applications," *Lab on a Chip*, vol. 10, no. 14, pp. 1758-1773, 2010.
- [82] R. Burger, D. Kirby, M. Glynn, C. Nwankire, M. O'Sullivan, J. Siegrist, D. Kinahan, G. Aguirre, G. Kijanka, and R. A. Gorkin III, "Centrifugal microfluidics for cell analysis," *Current opinion in chemical biology*, vol. 16, no. 3-4, pp. 409-414, 2012.
- [83] C.-Y. Lee, G.-B. Lee, J.-L. Lin, F.-C. Huang, and C.-S. Liao, "Integrated microfluidic systems for cell lysis, mixing/pumping and DNA amplification," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, no. 6, pp. 1215, 2005.
- [84] C. C. Chang, and R.-J. Yang, "Electrokinetic mixing in microfluidic systems," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 3, no. 5, pp. 501-525, 2007.
- [85] A. R. Wheeler, H. Moon, C.-J. C. Kim, J. A. Loo, and R. L. Garrell, "Electrowetting-based microfluidics for analysis of peptides and proteins by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry," *Analytical chemistry*, vol. 76, no. 16, pp. 4833-4838, 2004.
- [86] Y. H. Chang, G.-B. Lee, F.-C. Huang, Y.-Y. Chen, and J.-L. Lin, "Integrated polymerase chain reaction chips utilizing digital microfluidics," *Biomedical microdevices*, vol. 8, no. 3, pp. 215-225, 2006.
- [87] R. B. Fair, "Digital microfluidics: is a true lab-on-a-chip possible?," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 3, no. 3, pp. 245-281, 2007.

- [88] Z. Guttenberg, H. Müller, H. Habermüller, A. Geisbauer, J. Pipper, J. Felbel, M. Kielpinski, J. Scriba, and A. Wixforth, "Planar chip device for PCR and hybridization with surface acoustic wave pump," *Lab on a Chip*, vol. 5, no. 3, pp. 308-317, 2005.
- [89] L. Y. Yeo, and J. R. Friend, "Ultrafast microfluidics using surface acoustic waves," *Biomicrofluidics*, vol. 3, no. 1, pp. 012002, 2009.
- [90] A. Jahn, J. E. Reiner, W. N. Vreeland, D. L. DeVoe, L. E. Locascio, and M. Gaitan, "Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, no. 6, pp. 925-934, 2008.
- [91] S. L. Poe, M. A. Cummings, M. P. Haaf, and D. T. McQuade, "Solving the Clogging Problem: Precipitate-Forming Reactions in Flow," *Angewandte Chemie*, vol. 118, no. 10, pp. 1574-1578, 2006.
- [92] J. Wagner, and J. M. Köhler, "Continuous Synthesis of Gold Nanoparticles in a Microreactor," *Nano Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 685-691, 2005/04/01, 2005.
- [93] J. Wang, S. Bai, Y. Wang, T. Wang, and G. Luo, "Continuous and Ultrafast Preparation of In(OH)<sub>3</sub>, InOOH, and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Series in a Microreactor for Gas Sensors," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 6, pp. 2206-2216, 2019/02/13, 2019.
- [94] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, and K. F. Jensen, "Design and packaging of microreactors for high pressure and high temperature applications," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 22, pp. 11310-11320, 2010.
- [95] T. Razzaq, T. N. Glasnov, and C. O. Kappe, "Continuous-flow microreactor chemistry under high-temperature/pressure conditions," Wiley Online Library, 2009.
- [96] B. Gutmann, J. P. Roduit, D. Roberge, and C. O. Kappe, "Synthesis of 5-Substituted 1H-Tetrazoles from Nitriles and Hydrazoic Acid by Using a Safe and Scalable High-Temperature Microreactor Approach," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 39, pp. 7101-7105, 2010.
- [97] J. Baek, P. M. Allen, M. G. Bawendi, and K. F. Jensen, "Investigation of indium phosphide nanocrystal synthesis using a high-temperature and high-pressure continuous flow microreactor," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 3, pp. 627-630, 2011.
- [98] A. Abdeslam, K. Fouad, and A. Khalifa, "Design and optimization of platinum heaters for gas sensor applications," *Dig. J. Nanomater. Biostruct*, vol. 15, pp. 133-141, 2020.
- [99] R. Knitter, R. Lurk, M. Rohde, S. Stolz, and V. Winter, "Heating concepts for ceramic microreactors," *Microreaction Technology*, pp. 86-93: Springer, 2001.
- [100] A. Tommasi, M. Cocuzza, D. Perrone, C. F. Pirri, R. Mosca, M. Villani, N. Delmonte, A. Zappettini, D. Calestani, and S. L. Marasso, "Modeling, Fabrication and Testing of a Customizable Micromachined Hotplate for Sensor Applications," *Sensors*, vol. 17, no. 1, pp. 62, 2017.
- [101] E. M. Chan, R. A. Mathies, and A. P. Alivisatos, "Size-Controlled Growth of CdSe Nanocrystals in Microfluidic Reactors," *Nano Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 199-201, 2003/02/01, 2003.
- [102] B. K. Yen, A. Günther, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, "A microfabricated gas-liquid segmented flow reactor for high-temperature synthesis: the case of CdSe quantum dots," *Angewandte Chemie*, vol. 117, no. 34, pp. 5583-5587, 2005.
- [103] J. D. Winterton, D. R. Myers, J. M. Lippmann, A. P. Pisano, and F. M. Doyle, "A novel continuous microfluidic reactor design for the controlled production of high-quality semiconductor nanocrystals," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, no. 6, pp. 893-905, 2008.

- [104] R. L. Bayt, and K. S. Breuer, "Analysis and testing of a silicon intrinsic-point heater in a micropropulsion application," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 91, no. 3, pp. 249-255, 2001/07/15/, 2001.
- [105] R. M. Tiggelaar, P. v. Male, J. W. Berenschot, J. G. E. Gardeniers, R. E. Oosterbroek, M. H. J. M. d. Croon, J. C. Schouten, A. v. d. Berg, and M. C. Elwenspoek, "Fabrication of a high-temperature microreactor with integrated heater and sensor patterns on an ultrathin silicon membrane," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 119, no. 1, pp. 196-205, 2005/03/28/, 2005.
- [106] J. F. Creemer, S. Helveg, P. J. Kooyman, A. M. Molenbroek, H. W. Zandbergen, and P. M. Sarro, "A MEMS Reactor for Atomic-Scale Microscopy of Nanomaterials Under Industrially Relevant Conditions," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 19, no. 2, pp. 254-264, 2010.
- [107] A. M. Nightingale, and J. C. de Mello, "Microscale synthesis of quantum dots," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 39, pp. 8454-8463, 2010.
- [108] K. Malecha, D. G. Pijanowska, L. J. Golonka, and W. Torbicz, "LTCC microreactor for urea determination in biological fluids," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 141, no. 1, pp. 301-308, 2009/08/18/, 2009.
- [109] M. Mihailović, J. Creemer, and P. Sarro, "Monocrystalline Si-based microhotplate heater," *Proceedings of the SAFE/STW*, pp. 608-611, 2007.
- [110] B. F. Cottam, S. Krishnadasan, A. J. Demello, J. C. Demello, and M. S. Shaffer, "Accelerated synthesis of titanium oxide nanostructures using microfluidic chips," *Lab on a Chip*, vol. 7, no. 2, pp. 167-169, 2007.
- [111] X. Gong, L. Wang, and W. Wen, "Design and fabrication of monodisperse hollow titania microspheres from a microfluidic droplet-template," *Chemical Communications*, no. 31, pp. 4690-4692, 2009.
- [112] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides, "Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)," *ELECTROPHORESIS*, vol. 21, no. 1, pp. 27-40, 2000.
- [113] T. K. Kim, J. K. Kim, and O. C. Jeong, "Measurement of nonlinear mechanical properties of PDMS elastomer," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 8, pp. 1982-1985, 2011.
- [114] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, "Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices," *Anal Chem*, vol. 75, no. 23, pp. 6544-54, Dec 1, 2003.
- [115] A. Singh, M. Shirolkar, N. P. Lalla, C. K. Malek, and S. Kulkarni, "Room temperature, water-based, microreactor synthesis of gold and silver nanoparticles," *International journal of nanotechnology*, vol. 6, no. 5-6, pp. 541-551, 2009.
- [116] R. M. N. Lintag, F. G. D. Leyson, M. S. B. Matibag, and K. J. R. Yap, "Low-cost fabrication of a polydimethylsiloxane (PDMS) microreactor using an improved Print-and-Peel (PAP) method and its performance testing in silver nanoparticle synthesis," *Materials Today: Proceedings*, vol. 22, pp. 185-192, 2020/01/01/, 2020.
- [117] A. Baruah, A. Jindal, C. Acharya, B. Prakash, S. Basu, and A. K. Ganguli, "Microfluidic reactors for the morphology controlled synthesis and photocatalytic study of ZnO nanostructures," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 27, no. 3, pp. 035013, 2017.
- [118] V. T. Thu, A. N. Mai, H. Van Trung, P. T. Thu, B. Q. Tien, N. T. Thuat, and T. Dai Lam, "Fabrication of PDMS-based microfluidic devices: Application for synthesis of magnetic nanoparticles," *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, no. 5, pp. 2576-2581, 2016.



- [119] A. Baruah, A. Singh, V. Sheoran, B. Prakash, and A. K. Ganguli, "Droplet-microfluidics for the controlled synthesis and efficient photocatalysis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Materials Research Express*, vol. 5, no. 7, pp. 075019, 2018.
- [120] T. Fujii, "PDMS-based microfluidic devices for biomedical applications," *Microelectronic Engineering*, vol. 61, pp. 907-914, 2002.
- [121] T. Yamamoto, T. Fujii, and T. Nojima, "PDMS-glass hybrid microreactor array with embedded temperature control device. Application to cell-free protein synthesis," *Lab on a Chip*, vol. 2, no. 4, pp. 197-202, 2002.
- [122] K. Jensen, "The impact of MEMS on the chemical and pharmaceutical industries." pp. 105-110.
- [123] G. Vesper, G. Friedrich, M. Freygang, and R. Zengerle, "A micro reaction tool for heterogeneous catalytic gas phase reactions." pp. 394-399.
- [124] T. M. Floyd, M. A. Schmidt, and K. F. Jensen, "Silicon micromixers with infrared detection for studies of liquid-phase reactions," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44, no. 8, pp. 2351-2358, 2005.
- [125] M. W. Losey, R. J. Jackman, S. L. Firebaugh, M. A. Schmidt, and K. F. Jensen, "Design and fabrication of microfluidic devices for multiphase mixing and reaction," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 11, no. 6, pp. 709-717, 2002.
- [126] X. Zhang, P. Coupland, P. D. Fletcher, and S. J. Haswell, "Monitoring of liquid flow through microtubes using a micropressure sensor," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, no. 1, pp. 19-24, 2009.
- [127] D. B. Go, M. Z. Atashbar, Z. Ramshani, and H.-C. Chang, "Surface acoustic wave devices for chemical sensing and microfluidics: a review and perspective," *Analytical methods*, vol. 9, no. 28, pp. 4112-4134, 2017.
- [128] D. M. Roberge, M. Gottsponer, M. Eyholzer, and N. Kockmann, "Industrial design, scale-up, and use of microreactors," *Chim. Oggi*, vol. 27, no. 4, pp. 8-11, 2009.
- [129] M. Rašljić Rafajilović, K. Radulović, M. M. Smiljanić, Ž. Lazić, Z. Jakšić, D. Stanisavljev, and D. V. Radović, "Monolithically Integrated Diffused Silicon Two-Zone Heaters for Silicon-Pyrex Glass Microreactors for Production of Nanoparticles: Heat Exchange Aspects," *Micromachines*, vol. 11, no. 9, pp. 818, 2020.
- [130] C. Alépée, R. Maurer, L. Paratte, L. Vulpescu, P. Renaud, and A. Renken, "Fast heating and cooling for high temperature chemical microreactors," *Microreaction Technology: Industrial Prospects*, pp. 514-525: Springer, 2000.
- [131] C.-M. Ho, and Y.-C. Tai, "MEMS and its applications for flow control," 1996.
- [132] N. Maluf, and K. Williams, *An introduction to microelectromechanical systems engineering*: Artech House, 2004.
- [133] S. Beeby, G. Ensel, N. M. White, and M. Kraft, *MEMS mechanical sensors*: Artech House, 2004.
- [134] S. M. Sze, *Semiconductor sensors*: John Wiley & Sons, 1994.
- [135] K. E. Petersen, "Silicon as a mechanical material," *Proceedings of the IEEE*, vol. 70, no. 5, pp. 420-457, 1982.
- [136] W. D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering*: Wiley London, 2000.
- [137] X. Li, "11.03 - Continuum Micromechanics and Molecular Dynamics Simulation," *Comprehensive Materials Processing*, S. Hashmi, G. F. Batalha, C. J. Van Tyne and B. Yilbas, eds., pp. 27-59, Oxford: Elsevier, 2014.
- [138] A. Sathaye, and A. Lal, "An ultrasonic micromachined integrated capacitive sensor for biological sample preparation on a microfluidic platform." pp. 1062-1065.

- [139] A. Tuantranont, T. Lomas, K. Jaruwongrungrunsee, A. Jomphoak, and A. Wisitsoraat, "Symmetrical PolyMUMPs-based piezoresistive microcantilever sensors with on-chip temperature compensation for microfluidics applications," *IEEE Sensors Journal*, vol. 8, no. 5, pp. 543-547, 2008.
- [140] Ž. Lazić, M. M. Smiljanić, K. Radulović, M. Rašljic, K. Cvetanović, D. Vasiljević-Radović, Z. Djinović, and C. Kment, "Design and Fabrication of the Silicon Moving Plate with Cantilever Beams for Paraffin Based Actuator."
- [141] A. Castedo, E. Mendoza, I. Angurell, and J. Llorca, "Silicone microreactors for the photocatalytic generation of hydrogen," *Catalysis Today*, vol. 273, pp. 106-111, 2016.
- [142] X. Yao, Y. Zhang, L. Du, J. Liu, and J. Yao, "Review of the applications of microreactors," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 47, pp. 519-539, 2015/07/01/, 2015.
- [143] D. E. Angelescu, *Highly integrated microfluidics design*: Artech House, 2011.
- [144] M. J. Madou, *Manufacturing techniques for microfabrication and nanotechnology*: CRC press, 2011.
- [145] L. Ž, M. M. Smiljanić, and M. Rašljic, "Glass micromachining with sputtered silicon as a masking layer." pp. 175-178.
- [146] J. Park, N.-E. Lee, J. Lee, J. Park, and H. Park, "Deep dry etching of borosilicate glass using SF6 and SF6/Ar inductively coupled plasmas," *Microelectronic engineering*, vol. 82, no. 2, pp. 119-128, 2005.
- [147] T. Diepold, and E. Obermeier, "Smoothing of ultrasonically drilled holes in borosilicate glass by wet chemical etching," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 6, no. 1, pp. 29, 1996.
- [148] A. Ben-Yakar, and R. L. Byer, "Femtosecond laser machining of fluidic microchannels for miniaturized bioanalytical systems." pp. 212-217.
- [149] T. Dietrich, W. Ehrfeld, M. Lacher, M. Krämer, and B. Speit, "Fabrication technologies for microsystems utilizing photoetchable glass," *Microelectronic engineering*, vol. 30, no. 1-4, pp. 497-504, 1996.
- [150] H. Becker, and C. Gärtner, "Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 390, no. 1, pp. 89-111, 2008.
- [151] R. Ruprecht, T. Hanemann, V. Piottter, and J. Hausselt, "Polymer materials for microsystem technologies," *Microsystem technologies*, vol. 5, no. 1, pp. 44-48, 1998.
- [152] S. K. Sia, and G. M. Whitesides, "Microfluidic devices fabricated in Poly(dimethylsiloxane) for biological studies," *ELECTROPHORESIS*, vol. 24, no. 21, pp. 3563-3576, 2003.
- [153] W. H. Grover, A. M. Skelley, C. N. Liu, E. T. Lagally, and R. A. Mathies, "Monolithic membrane valves and diaphragm pumps for practical large-scale integration into glass microfluidic devices," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 89, no. 3, pp. 315-323, 2003.
- [154] L. E. Gevers, I. F. Vankelecom, and P. A. Jacobs, "Solvent-resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes," *Journal of membrane science*, vol. 278, no. 1-2, pp. 199-204, 2006.
- [155] B. Ziaie, A. Baldi, M. Lei, Y. Gu, and R. A. Siegel, "Hard and soft micromachining for BioMEMS: review of techniques and examples of applications in microfluidics and drug delivery," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 56, no. 2, pp. 145-172, 2004.
- [156] V. Saggiomo, and A. H. Velders, "Simple 3D printed scaffold-removal method for the fabrication of intricate microfluidic devices," *Advanced science*, vol. 2, no. 9, pp. 1500125, 2015.

- [157] B. Tymrak, M. Kreiger, and J. M. Pearce, "Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions," *Materials & Design*, vol. 58, pp. 242-246, 2014.
- [158] A. Tojeira, S. S. Biscaia, T. Q. Viana, I. S. Sousa, and G. R. Mitchell, "Controlling Morphology in 3D Printing," *Controlling the morphology of polymers*, pp. 181-207: Springer, 2016.
- [159] J. Garra, T. Long, J. Currie, T. Schneider, R. White, and M. Paranjape, "Dry etching of polydimethylsiloxane for microfluidic systems," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 20, no. 3, pp. 975-982, 2002.
- [160] H. L. Yin, Y.-C. Huang, W. Fang, and J. Hsieh, "A novel electromagnetic elastomer membrane actuator with a semi-embedded coil," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 139, no. 1-2, pp. 194-202, 2007.
- [161] P. A. Sims, W. J. Greenleaf, H. Duan, and X. S. Xie, "Fluorogenic DNA sequencing in PDMS microreactors," *nature methods*, vol. 8, no. 7, pp. 575-580, 2011.
- [162] V. Katoch, N. Sharma, M. Sharma, M. Baghoria, J. J. Panda, M. Singh, and B. Prakash, "Microflow synthesis and enhanced photocatalytic dye degradation performance of antibacterial Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles," *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1-11, 2021.
- [163] F. W. Ling, H. A. Abdulbari, and S.-Y. Chin, "Synthesis and characteristics of silica nanoparticles using modified sol-gel method in microreactor," *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- [164] H. Lee, A. Purdon, and R. Westervelt, "Manipulation of biological cells using a microelectromagnet matrix," *Applied physics letters*, vol. 85, no. 6, pp. 1063-1065, 2004.
- [165] S. W. Kang, S.-H. Tsai, and M.-H. Ko, "Metallic micro heat pipe heat spreader fabrication," *Applied Thermal Engineering*, vol. 24, no. 2-3, pp. 299-309, 2004.
- [166] T. Pan, S. J. McDonald, E. M. Kai, and B. Ziaie, "A magnetically driven PDMS micropump with ball check-valves," *Journal of micromechanics and microengineering*, vol. 15, no. 5, pp. 1021, 2005.
- [167] T. Ohmi, M. Takatoo, and M. Iguchi, "Powder-Metallurgical Free-Form Microchanneling Process for Producing Metallic Microreactors," *Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics*, vol. 9, no. Special\_Issue, pp. s125-s129, 2009.
- [168] M. Rašljić, M. M. Smiljanić, Ž. Lazić, K. Radulović, K. C. Zobenica, and D. V. Radović, "Two types of integrated heaters for synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in microreactors." pp. 11-14.
- [169] A. Richter, D. Kuckling, S. Howitz, T. Gehring, and K.-F. Arndt, "Electronically controllable microvalves based on smart hydrogels: magnitudes and potential applications," *Journal of microelectromechanical systems*, vol. 12, no. 5, pp. 748-753, 2003.
- [170] S. Chen, C. Cheng, and Y.-C. Lin, "Analysis and experiment of a novel actuating design with a shear mode PZT actuator for microfluidic application," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 135, no. 1, pp. 1-9, 2007.
- [171] H. Y. Huang, Y.-L. Lai, and D.-J. Yao, "Dielectrophoretic Microfluidic Device for in Vitro Fertilization," *Micromachines*, vol. 9, no. 3, pp. 135, 2018.
- [172] S. Gallis, U. Futschik, J. Castracane, A. E. Kaloyeros, H. Efstathiadis, W. Sherwood, S. Hayes, and C. G. Fountzoulas, "Thermal chemical vapor deposition of silicon carbide films as protective coatings for microfluidic structures," *MRS Online Proceedings Library*, vol. 742, no. 1, pp. 241-246, 2002.
- [173] D. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, "A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications," *Journal of materials science*, vol. 46, no. 11, pp. 3669-3686, 2011.
- [174] J. Moellmann, S. Ehrlich, R. Tonner, and S. Grimme, "A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO<sub>2</sub> modifications," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 24, no. 42, pp. 424206, 2012.

- [175] M. L. Frank, M. D. Fulkerson, B. R. Patton, and P. K. Dutta, "TiO<sub>2</sub>-based sensor arrays modeled with nonlinear regression analysis for simultaneously determining CO and O<sub>2</sub> concentrations at high temperatures," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, no. 3, pp. 471-479, 2002.
- [176] L. Chen, J. Li, M. Ge, and R. Zhu, "Enhanced activity of tungsten modified CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia," *Catalysis Today*, vol. 153, no. 3-4, pp. 77-83, 2010.
- [177] S. Hinchiranan, Y. Zhang, S. Nagamori, T. Vitidsant, and N. Tsubaki, "TiO<sub>2</sub> promoted Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for Fischer-Tropsch synthesis," *Fuel processing technology*, vol. 89, no. 4, pp. 455-459, 2008.
- [178] S. B. Kim, and S. C. Hong, "Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 35, no. 4, pp. 305-315, 2002.
- [179] P. Panagiotopoulou, and D. I. Kondarides, "Effect of morphological characteristics of TiO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction," *Journal of catalysis*, vol. 225, no. 2, pp. 327-336, 2004.
- [180] D. M. Antonelli, and J. Y. Ying, "Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO<sub>2</sub> by a modified sol-gel method," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 18, pp. 2014-2017, 1995.
- [181] J. Yu, X. Zhao, and Q. Zhao, "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method," *Thin solid films*, vol. 379, no. 1-2, pp. 7-14, 2000.
- [182] L. Zou, "Multilevel resistive switching performance of TiO<sub>2</sub>-based flexible memory prepared by low-temperature sol-gel method with UV irradiation," *Current Applied Physics*, vol. 24, pp. 32-38, 2021.
- [183] S. Mahshid, M. Askari, M. S. Ghamsari, N. Afshar, and S. Lahuti, "Mixed-phase TiO<sub>2</sub> nanoparticles preparation using sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 478, no. 1-2, pp. 586-589, 2009.
- [184] H. Luo, L. Shen, K. Rui, H. Li, and X. Zhang, "Carbon coated Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanorods as superior anode material for high rate lithium ion batteries," *Journal of alloys and compounds*, vol. 572, pp. 37-42, 2013.
- [185] Q. Zhang, and L. Gao, "Preparation of oxide nanocrystals with tunable morphologies by the moderate hydrothermal method: insights from rutile TiO<sub>2</sub>," *Langmuir*, vol. 19, no. 3, pp. 967-971, 2003.
- [186] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. W. Schwank, "A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications," *Catalysis Today*, vol. 225, pp. 34-51, 2014.
- [187] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, and M. Anpo, "Characterization of Fe-TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 216, no. 1, pp. 35-43, 2004.
- [188] V. M. Ramakrishnan, M. Natarajan, A. Santhanam, V. Asokan, and D. Velauthapillai, "Size controlled synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by modified solvothermal method towards effective photo catalytic and photovoltaic applications," *Materials Research Bulletin*, vol. 97, pp. 351-360, 2018.
- [189] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, M. O. Jones, T. Xiao, P. P. Edwards, and Z. Yan, "Study on the photocatalysis of F-S co-doped TiO<sub>2</sub> prepared using solvothermal method," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 96, no. 3-4, pp. 458-465, 2010.



- [190] X. Wu, S. Yin, Q. Dong, C. Guo, H. Li, T. Kimura, and T. Sato, "Synthesis of high visible light active carbon doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 142, pp. 450-457, 2013.
- [191] A. B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A. M. Ferrari, C. Grippo, E. Mariani, and C. Villa, "Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanopowders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 9, pp. 2639-2641, 2005.
- [192] H. E. Wang, L.-X. Zheng, C.-P. Liu, Y.-K. Liu, C.-Y. Luan, H. Cheng, Y. Y. Li, L. Martinu, J. A. Zapien, and I. Bello, "Rapid microwave synthesis of porous TiO<sub>2</sub> spheres and their applications in dye-sensitized solar cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 21, pp. 10419-10425, 2011.
- [193] K. Do Kim, S. H. Kim, and H. T. Kim, "Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 254, no. 1-3, pp. 99-105, 2005.
- [194] D. Zhang, L. Qi, J. Ma, and H. Cheng, "Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 12, pp. 3677-3680, 2002.
- [195] J. M. Wu, "Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide," *Journal of crystal growth*, vol. 269, no. 2-4, pp. 347-355, 2004.
- [196] J. M. Wu, T.-W. Zhang, Y.-W. Zeng, S. Hayakawa, K. Tsuru, and A. Osaka, "Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity," *Langmuir*, vol. 21, no. 15, pp. 6995-7002, 2005.
- [197] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, and M. Fan, "Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material," *Journal of environmental sciences*, vol. 26, no. 11, pp. 2139-2177, 2014.
- [198] J. H. Lee, H.-S. Choi, J.-H. Lee, Y.-J. Kim, S.-J. Suh, C.-S. Chi, and H.-J. Oh, "Fabrication of titania nanotubular film with metal nanoparticles," *Journal of crystal growth*, vol. 311, no. 3, pp. 638-641, 2009.
- [199] J. Liu, J. Xu, R. Che, H. Chen, M. Liu, and Z. Liu, "Hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ TiO<sub>2</sub> yolk-shell microspheres with enhanced microwave-absorption properties," *Chemistry—A European Journal*, vol. 19, no. 21, pp. 6746-6752, 2013.
- [200] I. Djerdj, A. M. Tonejc, M. Bijelić, V. Vranes, and A. Turković, "Transmission electron microscopy studies of nanostructured TiO<sub>2</sub> films on various substrates," *Vacuum*, vol. 80, no. 4, pp. 371-378, 2005.
- [201] M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar, and A. Haseeb, "Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review," *Sensors*, vol. 12, no. 6, pp. 7207-7258, 2012.
- [202] Y. Zhu, H. Li, Y. Koltypin, Y. R. Hacoheh, and A. Gedanken, "Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes," *Chemical communications*, no. 24, pp. 2616-2617, 2001.
- [203] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, "Plasmonics for extreme light concentration and manipulation," *Nature materials*, vol. 9, no. 3, pp. 193-204, 2010.
- [204] H. Ditlbacher, J. Krenn, A. Hohenau, A. Leitner, and F. Aussenegg, "Efficiency of local light-plasmon coupling," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 18, pp. 3665-3667, 2003.
- [205] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*: Springer Science & Business Media, 2007.
- [206] X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, and D. P. Tsai, "Plasmonic photocatalysis," *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, no. 4, pp. 046401, 2013.

- [207] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 824-830, 2003.
- [208] M. Obradov, Z. Jakšić, and D. Vasiljević-Radović, "Suppression of noise in semiconductor infrared detectors using plasmonics," *Journal of Optics*, vol. 16, no. 12, pp. 125011, 2014.
- [209] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catalysis today*, vol. 53, no. 1, pp. 115-129, 1999.
- [210] J. C. Wu, T.-H. Wu, T. Chu, H. Huang, and D. Tsai, "Application of optical-fiber photoreactor for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction," *Topics in catalysis*, vol. 47, no. 3-4, pp. 131-136, 2008.
- [211] H. M. Chen, C. K. Chen, C. C. Lin, R.-S. Liu, H. Yang, W.-S. Chang, K.-H. Chen, T.-S. Chan, J. F. Lee, and D. P. Tsai, "Multi-bandgap-sensitized ZnO nanorod photoelectrode arrays for water splitting: An X-ray absorption spectroscopy approach for the electronic evolution under solar illumination," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 44, pp. 21971-21980, 2011.
- [212] Ž. Lazić, M. Smiljanić, M. Rašljić, I. Mladenović, K. Radulović, M. Sarajlić, and D. Vasiljević-Radović, "Wet isotropic chemical etching of Pyrex glass with masking layers Cr/Au." pp. 1.1-1.
- [213] M. Smiljanić, "Nove primene procesa nagrizanja silicijuma u vodenom rastvoru TMAH u izradi MEMS senzora," *Универзитет у Београду*, 2013.
- [214] M. Rašljić, I. Građanski, M. M. Smiljanić, N. Z. Janković, Ž. Lazić, and K. Cvetanović Zobenica, "Microfabrication of bifurcated microchannels with PDMS and ABS." pp. 05-08.06.
- [215] A. Hrennikoff, "Solution of problems of elasticity by the framework method," 1941.
- [216] M. J. Turner, R. W. Clough, H. C. Martin, and L. Topp, "Stiffness and deflection analysis of complex structures," *journal of the Aeronautical Sciences*, vol. 23, no. 9, pp. 805-823, 1956.
- [217] J. Stetefeld, S. A. McKenna, and T. R. Patel, "Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences," *Biophysical Reviews*, vol. 8, no. 4, pp. 409-427, 2016/12/01, 2016.
- [218] P. Scherrer, "Bestimmung dergrosse und der inneren struktur von kolloiteilchen mittels," *Gottinger Nachr Math Phys*, vol. 2, pp. 98-100, 1918.
- [219] A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Le, C. Ziegler, and H. Gnaser, "Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy," *Surface Science*, vol. 601, no. 18, pp. 4390-4394, 2007/09/15/, 2007.
- [220] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Applied Optics*, vol. 37, no. 22, pp. 5271-5283, 1998/08/01, 1998.
- [221] J. M. Szeifert, J. M. Feckl, D. Fattakhova-Rohlfing, Y. Liu, V. Kalousek, J. Rathousky, and T. Bein, "Ultrasmall Titania Nanocrystals and Their Direct Assembly into Mesoporous Structures Showing Fast Lithium Insertion," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 36, pp. 12605-12611, 2010/09/15, 2010.

## Biografija

Milena Rašljić Rafajilović, istraživač saradnik Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centra za mikroelektronske tehnologije, rođena je 14.05.1985. godine u Drvaru, BiH. Gimnaziju završava u Arandelovcu i Fakultet za fizičku hemiju upisuje 2003. godine.

Diplomirala je januara 2012. godine sa temom „Kinetika dehidracije  $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$  kompleksa” . Iste godine upisuje master akademske studije na istom fakultetu. Master tezu „Termalna degradacije  $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$  kompleksa” brani u septembru 2012. Školske 2012/2013 godine upisuje doktorske studije na istom fakultetu. U toku doktorskih studija uspešno polaže ispite i specijalni kurs pod nazivom „Mikrokanali u staklu i polidimetilsiloksanu kao otvoreni reaktori za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida” koji ujedno predstavlja i prijavu doktorske teze.

U NU IHTM, Univerziteta u Beogradu, u Centru za mikroelektronske tehnologije, angažovana je od aprila 2013. U toku rada na institutu angažovana je na procesima fotolitografije, vlažnog nagrizanja silicijuma (TMAH, KOH), vlažnog nagrizanja Pyrex stakla i tankih metala, termičke oksidacije i difuzije. Učestvovala je u izradi različitih vrsta senzora (fotodioda) i aktuatora, mikroreaktora i solarnih ćelija.

Radila je na projektu Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije pod nazivom *Mikro, nano-sistemi i senzori za primenu u elektroprivredi, procesnoj industriji i zaštiti životne sredine – MiNaSiS TR 32008*. Pored nacionalnog projekta učestvovala je na nekoliko međunarodnih projekata (*2013-2015 Phase Change Actuator, 2015-2018 CellFOS-Optofluidic Platform, 2016-2018 Selected Families of Novel Functional Materials: Properties, Structures and Applications*). U dva navrata, 2017. i 2018. godine, je bila u poseti *Justus-Liebig* univerzitetu u Gizeni, Nemačka, gde je osvojila nova znanja i tehnologije vezane za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida. Dobitnik je nagrada na međunarodnoj konferenciji ETRAN 2014., 2018. i 2019. godine.



Prilog 1.

### Izjava o autorstvu

Potpisana Milena Rašljić Rafajilović

broj indeksa

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija sa pod naslovom

Mikrokanali u staklu i polidimetilsiloksanu kao otvoreni reaktori za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Prilog 2.*

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada**

Ime i prezime autora	<i>Milena Rašljić Rafajilović</i>
Broj indeksa	
Studijski program	<i>Doktorske akademske studije fizičke hemije</i>
Naslov rada	<i>Mikrokanali u staklu i polidimetilsiloksanu kao otvoreni reaktori za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida</i>
Mentor	<i>dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor</i>
Potpisana	<i>Milena Rašljić Rafajilović</i>

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Prilog 3.

**Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

*Mikrokanali u staklu i polidimetilsiloksanu kao otvoreni reaktori za sintezu nanočestica titan(IV)-oksida*

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.