

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

Promocijas darbs

**Ultraplāni anodēta alumīnija oksīda pārklājumi un to
pielietojumi**

Autors: **Raimonds Poplauskis**

Darba vadītājs: Dr. ķīm. Donāts Erts

RĪGA 2014

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē Neorganiskās ķīmijas katedrā laika posmā no 2009. gada līdz 2013. gadam

Darbs veikts ar Eiropas Sociālā fonda projekts „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē ” Nr.2009/0138/ 1DP/1.1.2.1.2./ 09/IPIA/ VIAA/004



Darba forma: promocijas darbs Ķīmijas nozarē, Neorganiskās ķīmijas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. chem. asoc.prof., Donāts Erts*

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. chem. Antonija Dindune, Rīgas Tehniskā universitāte, Neorganiskās ķīmijas institūts*
- 2) *Dr. chem. Gunārs Bajārs, Latvijas Universitāte, Cietvielu fizikas institūts*
- 3) *Dr. phys. Hab. profesors Sigita Tamulevičiū, Kauņas Universitāte*

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2014. gada 8. maijā 15:00

Latvijas Universitātes

Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē

Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē Kr. Valdemāra ielā 48, 21. auditorijā.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19.

ANOTĀCIJA

Ultraplāni anodēta alumīnija oksīda pārklājumi un to pielietojumi.

Raimonds Popļausks, zinātniskais vadītājs Dr. ķīm. Donāts Erts.

Promocijas darbs veltīts aktuālām problēmām par ultraplāna anodētā alumīnija oksīda pārklājumu iegūšanu uz dažādām virsmām un to pielietojumiem.

Darbā izstrādātas metodikas atkārtojamu liela laukuma (virs 1 cm^2) ultraplānu anodētā alumīnija oksīda masku ar variējamiem poru diametriem, starpporu attālumiem un biezumiem iegūšanai un pārvešanai uz dažādām virsmām, kā arī nanodaļiņu masīvu sensoru pielietojumiem iegūšanu caur šīm maskām. Izstrādāta metode ultraplānu anodētā alumīnija oksīda masku iegūšanai lai iegūtu nanodaļiņu masīvus ar diametru zem 20 nm. Izpētīta Au un Ag nanodaļiņu masīvu ar dažādiem nanodaļiņu diametriem un sadalījumiem plazmonu rezonanse, kas ir svarīga to perspektīviem pielietojumiem nanosensoros.

Izgatavotas eksperimentālās iekārtas un izstrādātas metodes Al zonu, pārklātu ar ultraplānu anodēto alumīnija oksīdu kārtiņām ar dažādu biezumu un poru diametru, iegūšanai. Izgatavotas manipulāciju sistēmas nanodaļiņu spēka mijiedarbību raksturošanai un iegūto zonu izmantošanai adresētai vielu pārnesei. Izmantojot ar nanoporainu ultraplānu alumīnija oksīdu pārklātās zondes, demonstrēta nanotilpumu bioloģiski aktīvu vielu adresējama transportēšana.

ANODĒŠANA, ALUMĪNIJA OKSĪDS, MASKA, NANODAĻIŅAS, ZONDE, VIELU
TRANSPORTS

APZĪMĒJUMI

AAO –	anodēts alumīnija oksīds
UAAO–	ultraplāns anodēts alumīnija oksīds (biezums mazāks par 100 nm)
TE –	tris-EDTA buferšķīdums
EDTA –	etilendiamīntetraacetāts.
TRIS –	hidroksimetil-aminometāns
AFM –	atomspēku mikroskops
DNS –	dezoksiribonukleīnskābe
FL –	foto luminiscence
IP –	izoelektriskais punkts
TF –	kvarca toņdakša (rezonātors)
SEM –	skenējošais elektronu mikroskops
STM–	Skenējošais tuneļmikroskops
PMMA–	Polimetilmet akrilāts
B72–	Polietil, polimetil akrilāts (kopolimērs)
DC –	Līdzstrāva
AC –	Maiņstrāva

SATURS

1.	Literatūras apskats	14
1.1.	Ieskats anodēšanas vēsturē	14
1.1.1.	Anodēšana	14
1.1.2.	Termodinamiskie procesi	15
1.1.3.	Alumīnija virsmas sagatavošana anodēšanai	16
1.1.4.	Alumīnija termiskā apstrāde	16
1.1.5.	Alumīnija virsmas ķīmiskā attīrīšana	17
1.1.6.	AAO slāņa iegūšana	17
1.1.7.	AAO īpašības	17
1.1.8.	Poru veidošanās mehānisms	18
1.1.9.	Anodēšanas kinētiskie procesi	20
1.1.10.	AAO poras raksturojošie parametri	21
1.2.	Alumīnija kodināšana	23
1.3.	AAO fotoluminiscence	24
1.4.	Zondes tuneļmikroskopijai	24
1.5.	Ieskats AFM sistēmās un manipulatoros	25
1.6.	Vielu transports ar manipulatoriem	27
1.7.	Manipulāciju sistēmu dzinēji	29
1.8.	Tumšā lauka mikroskopija	30
1.9.	Nanodaļiņas	31
1.10.	Nanodaļiņu iegūšana	32
1.11.	AAO masku ieguve	33
2.	Eksperimentālā daļa	34
2.1.	Izmantoto izejvielu saraksts	34
2.2.	Izmantotās aparatūras saraksts	35
2.3.	Anodēšanas sistēmas	36
2.3.1.	Anodēšanas sistēma dažādas formas alumīnija sagatavēm	37
2.3.2.	Anodēšanas sistēma plakanām alumīnija sagatavēm	38
2.4.	Plakanu virsmu anodēšana un UAAO izveide	42
2.4.1.	Alumīnija sagataves iegūšana	42
2.4.2.	Alumīnija sagataves elektropulēšana	43
2.4.3.	Alumīnija virsmas anodēšana	44
2.4.4.	Virsmu nostiprinoša polimēra uznešana uz UAAO virsmas	45
2.4.5.	Alumīnija un barjerslāņa kodināšana	45
2.4.6.	UAAO maskas pārņemšana uz substrātu	46
2.4.7.	Nanodaļiņu masīvu izveide	46
2.4.8.	Nanodaļiņu masīvu optisko īpašību pārbaude	46
2.5.	Zondu ar UAAO pārklājumu izveide	47
2.5.1.	Zondu ar UAAO pārklājumu sagatavošana DNS transportam	48
2.5.2.	Materiālu sagatavošana DNS pārnesi (DNS iezīmēšana ar fluorescences marķieriem)	49
3.	Rezultāti un to izvērtējums	51
3.1.	Tehnoloģijas liela laukuma UAAO masku veidošanai	51
3.1.1.	UAAO iegūšana dažādās anodēšanas šūnās	51
3.1.2.	UAAO kārtiņu izveide	52
3.1.3.	Alumīnija kodināšana	56
3.1.4.	UAAO membrānas pārņemšana uz virsmu	56
3.1.5.	Nostiprinošā polimēra un parafina slāniņa noņemšana	57
3.1.6.	UAAO maskas pārņemšana, pielīmējot to pie virsmas	59
3.2.	Nanodaļiņu masīvu izveide	61
3.3.	Nanodaļiņu masīvu ar daļiņu diametru mazāku par 20 nm iegūšana	62

3.4.	Nanodaļiņu masīvu plazmonu rezonanse	65
3.5.	Ar UAAO pārklātu alumīnija zonu iegūšana	68
3.5.1.	Zondes ar UAAO pārklājumu iegūšana līdzstrāvas režīmā.....	69
3.5.2.	Zondes ar UAAO pārklājumu iegūšana maiņstrāvas režīmā.....	73
3.5.3.	Zondes ar UAAO pārklājumu iegūšana pulsējoša sprieguma režīmā	74
3.6.	Iekārtas adresējamai vielu pārnesei un spēka mijiedarbību mērījumiem	79
3.6.1.	Manipulācijas sistēma uz optiskā mikroskopa un AFM bāzes vielu pārņemšanai	79
3.6.2.	Sistēma spēka mijiedarbības mērījumiem	81
3.7.	Nanotilpumu vielu pārnese ar UAAO pārklātām sondēm.....	82
3.7.1.	DNS ievadīšana šūnās	86
	Secinājumi	90
	Literatūras Saraksts.....	91

Pielikums 1

Pielikums 2

Pielikums 3

IEVADS

Iegūstot jaunus materiālus un to struktūras, tiek veidotas ierīces un iekārtas, kuras pārspēj šobrīd esošās vai ir ar jaunām īpašībām un funkcijām. Daudzos gadījumos tiek izmantoti nanotehnoloģiju sasniegumi, piemēram, pusvadītāju elementu radošanā, vielu transportēšanas un dozēšanas sistēmās, sensoru elementu izgatavošanā un kompozīto materiālu ieguvē [1]. Nanotehnoloģija var tikt definēta kā manipulācijas ar matēriju atomu un molekulu līmenī [2], taču vispārpieņemtie izmēri ir no 1 līdz 100 nm.

Mikrobioloģijā ir demonstrēta medikamentu nogāde organismā, izmantojot nanodaļiņas [3]. Tiek veikti pētījumi kā detektēt specifisku vietu organismā, kurā ir nonākušas nanodaļiņas, vai transportētās vielas. Vēl viens pētījumu virziens ir saistīts ar nanodaļiņu izmantošanu ārstniecisko operāciju veikšanai [4]. Pašreiz šūnās notiekošo procesu pētīšanai un detektēšanai pārsvarā izmanto nekustīgus sensorus vai to sakārtotas struktūras [5]. Attīstoties pētīšanas instrumentiem tādiem kā atomspēku mikroskopija (AFM) un skenējošā tuneļmikroskopija (STM), iespējams veikt individuālās manipulācijas ar atsevišķiem atomiem un molekulām [6]. Taču daudzos gadījumos vielu transportam ir nepieciešamas specializētas zondes, kuras spēj vielas gan atbrīvot definētās vietās, gan arī tās savākt. Zondēm jānodrošina liela īpatnējā virsma, kā arī piesaistīto vielu mehāniskā aizsardzība, kad zonde virzās cauri šūnas apvalkam. Pagaidām vielu transports šūnās tiek veikts caur kapilārām sistēmām [56]. Vielu transportēšana nano mērogā paver jaunas iespējas arī litogrāfijas tehnoloģiju attīstīšanai, jo īpaši specifisku struktūru veidošanai, kur nevar tikt izmantoti klasiskie paņēmieni. Piemēram, izmantojot AFM litogrāfijas sistēmas, ar specializētu zondi iespējams uznest vielas uz virsmas noteikta zonā vienā monoslānī [7]. Šāda AFM litogrāfijas sistēma var tikt izmantotas jaunu sensoru izveide.

Daudz pētījumu tiek veikti lai iegūtu jaunas vielu detektēšanas sistēmas, kuras būtu vienkāršākas un lētākas nekā šobrīd lietotās. Kā viena no perspektīvajām metodēm tiek minēta plazmonu rezonanses efekta izmantošana vielu detektēšanā [8]. Pielietojot šo paņēmieni, tiek iegūti selektīvi vielu detektori portatīvām detektēšanas sistēmām. Taču, vēl nav atrisināti jautājumi kā ražot sensorus, kuri darbojas, izmantojot virsmas plazmonu rezonanses efektu, jo tiem ir nepieciešami lieli nanodaļiņu masīvi [9]. Strukturētu sistēmu veidošanā mūsdienās plaši tiek izmantota litogrāfijas tehnika, taču litogrāfijas izmaksas ir pietiekami augstas un ekonomiski neizdevīgas, lai ražotu lielu laukumu nanodaļiņu vai kvantu punktu struktūras, tāpēc tiek meklēti alternatīvi paņēmieni kā iegūt nanodaļiņu masīvus. Viens no piedāvātajiem risinājumiem ir spiedes tehnoloģijas izmantošana, taču šai tehnoloģijai ir vajadzīgs izejas maska, kuru kopēt. Perspektīvs veids liela laukuma sakārtotu nanodaļiņu

masīvu ieguvei ir pašsakārtotas struktūras, kuras var viegli iegūt, piemēram, uz alumīnija virsmas. Alumīnija virsmas anodēšana ir plaši pazīstama metode, ar kuras palīdzību alumīnija virsmas aizsargā no korozijas. Anodēšanas procesā uz alumīnija virsmas var iegūt oksīda struktūru, kura izceļas ar sakārtotu poru režģi. Daudzos nanotehnoloģiskajos risinājumos tiek piedāvāts izmantot alumīnija oksīdu (AAO) par masku citu struktūru veidošanā vai arī pašu AAO izmantot kā gatavu strukturētu veidni.

Promocijas darbā tika pētīta iespēja iegūt ultraplānus anodizēta alumīnija oksīda (UAAO) pārklājumus uz plakanas stikla un silīcija virsmas, kā arī uz plakanas un liektas alumīnija virsmas. UAAO maskas tika izmantotas nanodaļiņu masīvu iegūšanai. Demonstrēta nanodaļiņu masīvu plazmonu rezonanse, ar kuru saistītas lielas cerības reģistrēt noteiktas vielas vai to grupas, veicot operatīvu vielu meklēšanu, vai veicot ātros testos. Tomēr nanodaļiņu vielu detektori vēl joprojām nav plaši izplatīti, jo to veidošanas tehnoloģija ir dārga. Uzkrāto zināšanu bāze par anodētā alumīnija oksīda īpašībām paver iespējas iegūt jaunus paņēmienus, kā lētāk ražot sakārtotus nanodaļiņu masīvus. Nanodaļiņu masīvu veidošanas tehnoloģija paver plašākas iespējas arī citās tehnikas nozarēs, piemēram, jauno atmiņas elementu veidošanu mikroelektronikā.

Praktiskiem pielietojumiem, nepieciešami liela laukuma nanodaļiņu masīvi, taču literatūrā šādu lielu masīvu ieguve praktiski nav parādīta. Nav attīstītas metodes nanodaļiņu ar diametru mazāku par 20 nm masīvu iegūšana, kas ir svarīgi, jo šādu izmēru nanodaļiņām ir novērojami kvantu efekti.

Iegūstot konusveida smailes ar UAAO pārklājumu, ievērojami palielinās to īpatnējā virsma. Zondes ar lielu īpatnējo virsmu var izmantot vielu transportēšanai, uzglabāšanai, lokālos pH mērījumos un mikroelektrodu izveidē. Metāla serde, kura ir pārklāta ar plānu UAAO slānīti, var kalpot kā elektrods elektrostātiskā lauka nodrošināšanai nanotilpumu vielu elektroforētiskai sorbēšanai un desorbēšanai, uz un no virsmas. Nanoporainā virsma var aizsargāt transportējamās vielas no to mehāniskās aizvākšanas, piemēram, ievadot tās šūnās.

Darbā veikta UAAO kārtiņu un masku iegūšana uz dažādu materiālu un formu virsmām, iegūtie pārklājumi testēti nanodaļiņu veidošanai sensoru pielietojumiem un adresējamam nanotilpumu vielu transportam.

Darba mērķis

Izstrādāt tehnoloģijas UAAO masku iegūšanai ar laukumu lielāku par 1 cm^2 uz stikla un silīcija virsmām, kā arī metodes ar UAAO pārklātu Al zonu iegūšanai. Izmantojot UAAO maskas, veidot nanodaļiņu masīvus un pārbaudīt to plazmonu rezonansi, kā arī iegūt nanodaļiņu masīvus ar diametru mazāku par 20 nm. Izveidot iekārtas nanodaļiņu spēka mijiedarbību pētījumiem un adresējamai vielu pārnesei, un pārbaudīt iegūto zonu pielietojamību nanotilpumu vielu nogādei uz norādīto koordināti.

Darba uzdevumi

1. Izveidot variējama poru diametra un biezuma UAAO membrānas ar laukumu lielāku par 1 cm^2 un pārnest tās uz citām virsmām, lai izmantotu kā maskas nanodaļiņu masīvu iegūšanai.
2. Izstrādāt metodiku UAAO masku, caur kurām veidot nanodaļiņu masīvus ar daļiņu diametru mazāku par 20 nm, iegūšanai.
3. Izpētīt izveidoto nanodaļiņu masīvu plazmonu rezonansi un salīdzināt ar teorētiskajiem aprēķiniem.
4. Izveidot iekārtas un izstrādāt metodes Al zonu, kuras pārklātas ar UAAO kārtiņu, iegūšanai. Zondēm jābūt ar lielu īpatnējo virsmu, uz kuras var adsorbēt un desorbēt vielas. Zondes virsmas struktūrai jānodrošina vielu aizsardzība no mehāniskām iedarbībām, veicot to pārnesei uz noteiktu koordināti. Vielu piesaiste un atbrīvošana no zondes ir jāveic ar elektrostātiskā lauka palīdzību
5. Izveidot iekārtas adresējamu nano manipulāciju veikšanai X, Y, un Z virzienos un nanodaļiņu spēka mijiedarbības pētījumiem. Mijiedarbības spēka kontroles sistēmās nedrīkst izmantot enerģijas starojuma avotus (lāzerus).
6. Ar zondi, kura pārklāta ar UAAO, demonstrēt nanotilpumu vielas pārnesei uz noteiktu adresi.

Promocijas darba zinātniskā novitāte

Parādīts, ka, anodēšanas ātruma palēnināšanai izmantojot anodēšanu pie potenciāla 8 – 10 V, tiek iegūtas maskas, caur kurām iegūti nanodaļiņu ar diametru mazāku par 20 nm masīvi. Mazāku par 20 nm diametra daļiņu masīvu veidošanas tehnoloģiju attīstīšana ir aktuāla kvantu efektu pētījumiem un uz šiem efektiem bāzētu jaunu ierīču veidošanai elektronikā.

Izstrādāta metode Al zonu, pārklātu ar UAAO kārtiņu, iegūšanai. Ar iegūtajām zonām demonstrēta nanotilpumu vielu pārnese uz noteikto koordināti.

Darba zinātniskā un praktiskā nozīmība

Darba nozīmību raksturo sekojoši aspekti:

- Pilnveidotā UAAO masku pārveidošanas tehnoloģija nodrošina vienmērīgu liela laukuma (lielāku par 1 cm²) UAAO masku veidošanu un liela laukuma nanodaļiņu ar variējamiem diametriem un sadalījumu masīvu iegūšanu. Nanodaļiņu masīvi ir perspektīvi sensoru, kas pamatoti uz plazmonu rezonanses parādību, kā arī elektronikas ierīču, kurās izmanto kvantu efektus, izgatavošanā.
- Dzels (III) hlorīda izmantošana kopā ar vara (II) hlorīdu alumīnija kodināšanas šķīdumos dod iespēju izvairīties no vara nogulšņu veidošanās uz kodināmā alumīnija un atklātās UAAO maskas virsmām.
- Noteikts, ka UAAO masku mehāniskai nostiprināšanai izmantotā polimēra termiskā noņemšanas metode nodrošina labāku polimēra materiāla aizvākšanu no parauga un nav tik potenciāli bīstama UAAO maskas atslāņošanai no virsmas salīdzinājumā ar šķīdināšanas metodi.
- Izveidotā elektroniskā sistēma mijiedarbības spēku mērījumiem ir unikāla ar to, ka tā var strādāt autonomi vakuuma iekārtās. Tā ir pielietojama dažādu spēka mijiedarbību pētījumiem nanokontaktos un starp nanoobjektiem. Sistēma viegli integrējama dažādās ierīcēs savu mazo izmēru dēļ.
- Demonstrēts, ka ar UAAO kārtiņu pārklātās Al zondes var izmantot bioloģiskajos pētījumos, piemēram, nanotilpumu bioloģiski aktīvu vielu nogādāšanai šūnās un ekstrakcijai no šūnām.

Promocijas darba aprobācija

Raksti

1. Malinovskis, U.; Popļausks, R.; Apsīte, I.; Meijs, R.; Prikulis, J.; Lombardi, F.; Erts, D. Ultra-thin anodic aluminum oxide membranes for production of dense nanoparticles arrays, *J. Phys. Chem. C* (iesniegts).
2. Popļausks, R.; Andžāne, J.; Švirksts, J.; Erts, D. Electrochemically Etched Aluminum Probes with Nanoporous Aluminum Oxide Coatings. *J. Nanotech.* (Iesniegts).
3. Prikulis, J.; Malinovskis, U.; Popļausks, R.; Apsīte, I.; Bergs, G.; Erts, D. Optical Scattering by Dense Disordered Metal Nanoparticle Arrays. *J. Plasmonic.*, **2013**, 1557-1955.
4. Andžāne, J.; Popļausks, R.; Prikulis, J.; Lohmus, R.; Vlassov, S.; Kubatkin, S.; Erts, D. Studies of Dynamic Force Interactions Using Tuning Fork Resonators Inside Scanning and Transmission Electron Microscopes, *Mater. Sci. (Medžiagotyra)*, **2012**, 18, 196-201.
5. Popļausks, R.; Birjukovs, P.; Prikulis, J.; Lohmus, R.; Erts, D. Dynamic Force Sensor for In-situ Studies of Nanometer Size Contacts with Controllable Gap Potential, *Adv. Mater. Res.* **2011**, 222, 166-169.
6. Pastore, I.; Popļausks, R.; Apsīte, I.; Pastare, I.; Lombardi, F.; Erts, D. Fabrication of Ultra Thin Anodic Aluminium Oxide Membranes by Low Anodization Potentials. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2011**, 23, 1-4.

Patenti

1. Prikulis, J.; Popļausks, R.; Meijs, R.; Dzelme, J.; Erts, D. Driver for Piezoelectric Manipulator; Eiropas patents, (Iesniegts, priority: LV/16.04.12/LVA 120060).
2. Prikulis, J.; Popļausks, R.; Meijs, R.; Dzelme, J.; Erts, D. Pjezoelektriska manipulācija vadības iekārta; Latvijas patents Nr LV14548.
3. Popļausks, R.; Dzelme, J.; Malinovskis, U.; Švirksts, J.; Muižnieks, I.; Erts, D. Metāla adats, kuru izmanto kā zondi nanotehnoloģijās. LV13873 (B), 20 marts, 2009.
4. Popļausks, R.; Dzelme, J.; Pastore, I.; Andžāne, J.; Vīksna, A.; Erts, D. Paņēmiens nanotehnoloģijās izmantojamās metāla zondes izgatavošanai. LV13875(B), 20 marts, 2009.
5. Malinovskis, U.; Popļausks, R.; Dzelme, J.; Kaspars, G.; Muižnieks, I.; Erts, D. Paņēmiens makromolekulu vai neliela vielas daudzuma pārvietošanai ar zondi. LV13872(B), 20 marts, 2009.

Konferenču tēzes

1. Apsīte, I.; Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Prikulis, J.; Bergs, G.; Erts, D. Preparation of Short Range Ordered Nanodot Arrays using Ultra-Thin AAO Membranes. *Book of Abstracts*, The 15th International Conference-School

- “Advanced Materials and Technologies”, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2013; p. 65.
2. Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Bergs, G.; Prikulis, J.; Erts, D. Синтез ультратонких мембран из анодированного оксида алюминия для создания массивов наночастиц. *Сборник тезисов докладов*, Менделеев-2013, Sanktpēterburga, Krievija, 2.-5. aprīlis, 2013; 106. lpp.
 3. Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Rutkovskis, V.; Bergs, G.; Prikulis, J.; Erts, D. Synthesis of Ultrathin Anodized Aluminum Oxide Masks and Applications for Sensor Substrate Deposition. *Book of Abstracts*, The 13th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies”, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2012; p. 90.
 4. Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Rutkovskis, V.; Apsite, I.; Prikulis, J.; Lombardi, F.; Erts, D. Optical Properties of Metal Nanoparticle Arrays Deposited through Ultrathin Anodized Aluminum Membrane. *Book of Abstracts*, International Baltic Sea Region Conference “Functional Materials and Nanotechnologies 2010”, Riga, April 17-20, 2012; p. 242.
 5. Popļausks, R.; Rutkovskis, V.; Apsite, I.; Pastare, I.; Lombardi, F.; Erts, D. Fabrication of Ultrathin Anodized Aluminum Membranes for Deposition of Nanodot Arrays. *Book of Abstracts*, International Baltic Sea Region Conference “Functional Materials and Nanotechnologies 2011”, Riga, April 5-8, 2011; p. 72.
 6. Popļausks, R.; Rutkovskis, V.; Apsīte, I.; Pastare, I.; Erts, D. Nanoporainu masku veidošanas tehnoloģijas izstrāde, *Latvijas Universitātes 69. zinātniskās konferences programma*, Analītiskās un fizikālās ķīmijas sekcija, Rīga, Latvija, 18. februāris, 2011; 43. lpp.
 7. Popļausks, R.; Rutkovskis, V.; Apsīte, I.; Erts, D. Nanoporainas maskas nanopunktu masīvu veidošanai uz virsmām. *Latvijas Universitātes 69. zinātniskās konferences programma*, Sekcija “Nanotehnoloģijas un mīkstie materiāli”, Rīga, Latvija, 3. februāris, 2011; 73. lpp.
 8. Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Muižnieks, I.; Erts, D. Small Volume Fluid Transfers into Living Cells Using Nano Injector Based on Nanoporous Probe. *Book of Abstracts*, The 12th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies”, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2010; p. 70.
 9. Andžāne, J.; Popļausks, R.; Birjukovs, P.; Prikulis, J.; Lohmus, R.; Erts, D. Studies of Dynamic Force Interactions Using Tuning Fork Resonators Inside SEM and TEM. *Book of Abstracts*, The 12th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies”, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2010; p. 71.
 10. Popļausks, R.; Prikulis, J.; Lohmus, R.; Erts, D. Dynamic Force Sensor for Material Dependent Nanometer Size Contacts with Controllable Gap Potential. *Book of Digest*, INTER ACADEMIA 2010: The 9th International Conference on Global Research and Education, Riga, Latvia, August 9-12, 2010; p. 213.

11. Erts, D.; Popļausks, R.; Pastore, I.; Malinovskis, U.; Muižnieks, I. Fabrication of Nanoporous AAO Structures for Nanodot Deposition Nanovolume Material Transport. *Book of Digest*, INTER ACADEMIA 2010: The 9th International Conference on Global Research and Education, Riga, Latvia, August 9-12, 2010; p. 25.
12. Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Pastore, I.; Muižnieks, I.; Erts, D. A Nanoinjector Based on Nanoporous Anodized Aluminium Oxide Probes. *Book of Abstracts*, International Baltic Sea Region Conference "Functional materials and nanotechnologies 2010", Riga, Latvia, March 16-19, 2010; p. 150.
13. Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Muižnieks, I.; Erts, D. Individuālu šūnu modifikācija ar nanoporainām zondēm. *Latvijas Universitātes 68. konferences programma*, Fizikas un astronomijas sekcija, apakšsekcija "Nanotehnoloģijas un mīkstie materiāli", Rīga, Latvija, 4. februāris, 2010; 67. lpp.
14. Kaspars, G.; Malinovskis, U.; Popļausks, R.; Švirksts, J.; Muižnieks, I.; Erts, D. Nanoporainas maskas DNS deponēšanai. *Latvijas Universitātes 68. konferences programma*, Ķīmijas plenārsēde, analītiskās un fizikālās ķīmijas sekcija, Rīga, Latvija, 12. februāris, 2010; 61. lpp.
15. Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Muižnieks, I.; Erts, D. Nukleinskābju transports uz individuālām šūnām. *Latvijas Universitātes 68. konferences programma*, Ķīmijas plenārsēde, analītiskās un fizikālās ķīmijas sekcija, Rīga, Latvija, 12. februāris, 2010; 61. lpp.
16. Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Pastore, I.; Kaspars, G.; Muižnieks, I.; Erts, D. AAO Probes as Nanoneedles for Small Volume Fluids Transfer. *Book of Abstracts*, The 11th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies", Palanga, Lithuania, August 27-31, 2009; p. 51.
17. Popļausks, R.; Malinovskis, U.; Pastore, I.; Kaspars, G.; Muižnieks, I.; Erts, D. Transportation of Microliter and Nanoliter Volume Fluids with AAO Probes. *Book of Abstracts*, International Baltic Sea Region Conference "Functional Materials and Nanotechnologies 2009", Riga, Latvia, March 31 - April 3, 2009; p. 171.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Ieskats anodēšanas vēsturē

Alumīnijs pazīstams kopš 1825. gada, bet pirmie pētījumi par alumīnija izstrādājumu virsmas krāsošanas, nodilumizturības un korozijizturības palielināšanu parādījās 1923. gadā (*Bengough's and Stuart's patent*). 1936-tajā gadā (*Caboni*) publicēja alumīnija virsmas krāsošanas paņēmieni, kurā izmantoja alumīnija anodēšanu un maiņstrāvas elektrolīzi dažādos sāļu šķīdumos [10]. Sākoties intensīvai alumīnija sakausējumu izmantošanai aviācijā, sākās daudz pētījumu par alumīnija virsmas apstrādes tehnoloģiju izveidi, lai iegūtu virsmas ar noteiktiem parametriem – cietību, adhēziju u.c. Ievērojams daudzums patentu tika publicēti pagājušā gadsimta 50-tajos gados. Attīstoties elektronu mikroskopijas pētīšanas metodēm un iekārtām, 1953. gadā Kellers un viņa līdzstrādnieki izveidoja pirmo porainā alumīnija modeli, kas aprakstīja heksagonāli sakārtotu alumīnija oksīda poru struktūru [11]. Divpakāpju anodēšanas metode tika izstrādāta 1995. gadā (Masuda, Fukuda). Izmantojot šo metodi, kļuva iespējams iegūt nanoporu masīvus ar vienmērīgu tālo sakārtojumu [12]. Šobrīd nanoporainais alumīnija oksīds tiek uzskatīts par perspektīvu materiālu filtru membrānām, nanostruktūru maskām, vielu inkapsulācijām un nanoizmēra iekārtu veidošanai.

1.1.1. Anodēšana

Anodēšana ir oksīda slāņa veidošana uz metāla virsmas ar elektrolīzes palīdzību. Anodēšana tiek veikta elektrolītiskajā šūnā, kurā par anodu kalpo anodējamā alumīnija sagatave, kurai pieslēgts pozitīvs potenciāls. Anodēšanai tiek izmantoti elektrolīti, kas veicina oksīda slāņa veidošanos uz anoda virsmas, kā arī oksīda šķīdināšanu. Anodēšanas procesā ir svarīgi, lai uz anoda izdalītos atomārais skābeklis, kas veicina oksīda slāņa rašanos uz metāla virsmas [13]. Par katodu parasti izmanto elektrodus, kas izgatavoti no oglekļa, svina, niķeļa, nerūsējoša tērauda – materiāliem, kas ir inerti pret anodēšanas elektrolīta šķīdumu [14].

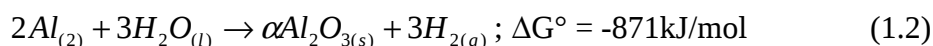
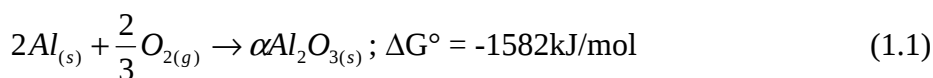
Iegūtā oksīda slāņa biezums un oksīda struktūra ir atkarīga no izmantotā anodēšanas elektrolīta un anodēšanas ilguma [15].

Vispārināti tiek pieņemts, ka porainā oksīda slāņa biezums ir atkarīgs no anodēšanas sprieguma, elektrolīta sastāva un temperatūras. Piemēram, ja anodēšanas process tiek veikts pie zemām temperatūrām ($0 < T < 5\text{ }^{\circ}\text{C}$), tad šo procesu sauc par „cieto” anodēšanu (*hard anodization*), iegūstot biezu, cietu anodēta oksīda pārklājumu. Savukārt, veicot anodēšanu

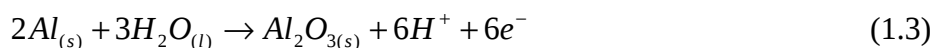
augstākās temperatūrās ($60 < T < 75$ °C), iegūst plānus, mīkstus anodētā alumīnija oksīda (AAO) pārklājumus, kam ir maza mehāniskā cietība; šādu procesu sauc par „mīksto” anodēšanu (*soft anodization*) [16].

1.1.2. Termodinamiskie procesi

Patvaļīgās reakcijas, kas notiek uz alumīnija virsmas, veidojot alumīnija oksīdu, norāda, ka tām piemīt pietiekami liela brīvā Gibbsa enerģija [17]:



Veicot alumīnija elektroķīmisku anodēšanu, uz alumīnija virsmas (anoda) veidojas oksīda slānis:



Savukārt, uz katoda izdalās ūdeņradis:

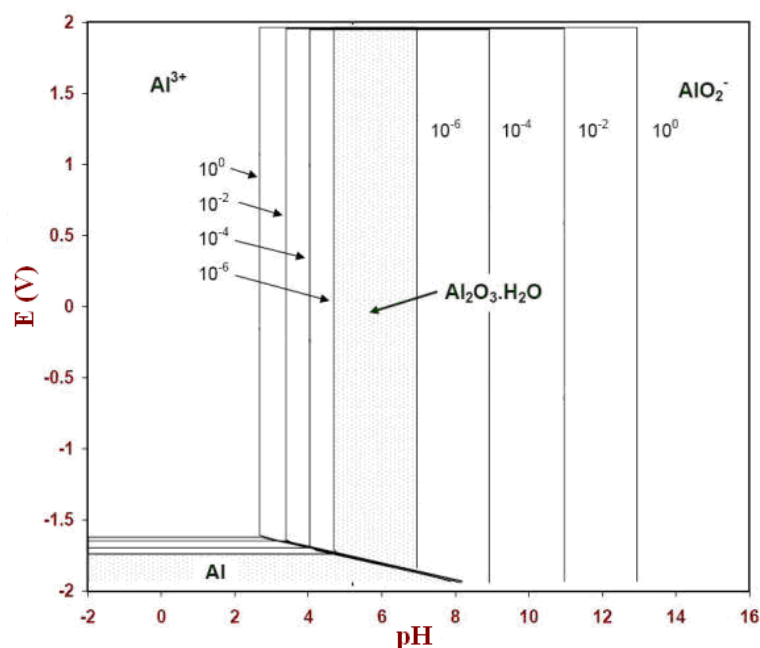


Izmantojot Nernsta vienādojumu, var noteikt reakcijas līdzsvara potenciālu:

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln\left(\frac{[red]}{[ox]}\right) \text{ vai } E = -1,550 - 0,0591 pH \quad (1.5)$$

R – universālā gāzu konstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T – temperatūra Kelvinos, z – elektronu skaits, F – Faradeja konstante (96500 C/mol).

Iepriekšminētās formulas (1.3 – 1.5) parāda, ka notiekošie oksidēšanas procesi uz alumīnija virsmas ir atkarīgi no vides pH un temperatūras. Alumīnija stāvokli atkarībā no pieliktā potenciāla un vides pH uzskatāmi parāda korozijas grafiks, kurā var noteikt alumīnija pasivitātes un reakcijas zonas (skat. 1.1. att.).



1.1. att. Potenciāla - pH diagramma alumīnijam pie 25 °C [18]

Grafikā redzamas zonas, kurās alumīnijs atkarībā no pH un potenciāla ir metālisks, pasivēts ar oksīda slāni vai šķīst dotajā vidē. Gadījumā, kad alumīnijs tiek anodēts spēcīgā skābē, piemēram, perhlorskābē pie zema pH, alumīnijs tiek šķīdināts. Alumīnija šķīdināšanas efektu izmanto alumīnija elektropulēšanas procesos [19].

1.1.3. Alumīnija virsmas sagatavošana anodēšanai

Lai iegūtu viendabīgu oksīda slāni uz alumīnija virsmas, tā virsmai ir jābūt gludai un tīrai. Anodējamā alumīnija virsmas sagatavošana sākas ar mehānisku apstrādi, nepieciešamās formas izveidi, kam vēlāk seko attīrīšana (skalošana) dažādos šķīdinātājos, piemēram, acetonā, izopropanolā, tetrahlorogleklī un citos šķīdinātājos [20]. Virsmas skalošana tiek veikta plūsmā, izmantojot tīrus šķīdinātājus. Virsmas tīrīšanai var izmatot arī dažādus mehāniskus paņēmienus, piemēram, attīrīšanu ultraskaņas vannās, ar kuru palīdzību iespējams uzlabot virsmas attīrīšanas efektivitāti. Rūpniecībā, lai samazinātu organisko šķīdinātāju patēriņu, tos cenšas aizstāt un izmatot freonu (CClF₃) [21].

1.1.4. Alumīnija termiskā apstrāde

Alumīnija termiskā apstrāde tiek veikta ar mērķi samazināt virsmas spriegumus un palielināt plastiskumu; parasti šiem nolūkiem izmanto atkvēlināšanas tehnoloģiju. Alumīnija atkvēlināšanu parasti veic vakuumā vai inertā gāzē; materiāls tiek karsēts 400–500 °C temperatūrā [22]. Karsēšanu laiks ir no 0,5 līdz 3 stundām, atdzesēšanu veic ar noteiktu

ātrumu, aptuveni 20 °C/stundā. Konstants atdzesēšanas ātrums ir jāuztur līdz alumīnija sagataves tiek atdzesētas līdz 290°C, pēc tam atdzesēšanas ātrumu var būt mainīgs [23].

1.1.5. Alumīnija virsmas ķīmiskā attīrīšana

Alumīnija virsmas attīrīšanai tiek izmantotas dažādas tehnoloģijas. Piemēram, 99,999% tīrības alumīnija folijas sagataves tiek tīrītas ūdens šķīdumā, kas sastāv no HF : HNO₃ : HCl attiecībā 0,5 : 1,7 : 6 mol/L, kodināšanu veic 1–3 minūtes 60°C temperatūrā [24].

Pēc virsmas ķīmiskās tīrīšanas to nepieciešams skalot. Skalošana tiek veikta nepārtrauktā plūsmā dejonizētā ūdenī. Par skalošanas beigu signālu tiek izmantoti ūdens elektrovadītspējas mērījumi: ja pievadītā ūdens un aizvadītā ūdens elektrovadītspēja ir praktiski vienāda, tad uzskata, ka virsma ir tīra [20].

1.1.6. AAO slāņa iegūšana

Poraino alumīnija oksīdu iegūst atšķaidītu skābju šķīdumos, konstanta sprieguma (potenciostatiskajā) vai līdzstrāvas (galvanostatiskajā) režīmā. Anodēšanai tiek izmantoti dažādi elektrolītu šķīdumi, visbiežāk izmantotie ir sērskābes, fosforskābes, skābeņskābes ūdens elektrolīti. Izmantojamie spriegumi AAO iegūšanai ir robežās no 10 līdz 200 V, strāvas plūsmas ir robežās no 0,1 līdz 100 mA/cm² [19].

Anodēšana parasti tiek veikta divās stadijās. Pirmās anodēšanas procesā iegūtās poras nav paralēlas un vienveidīgas. Pēc pirmās anodēšanas tiek veikta oksīda slāņa noņemšana – kodināšana. Kodināšana ilgst 0,5–2 stundas 6% hromskābes un 1,8% fosforskābes ūdens šķīdumā 60 °C temperatūrā [25]. Kodināšanas procesā tiek pilnībā noņemts pirmās anodēšanas procesā iegūtais alumīnija oksīds un atklāts metāliskais alumīnijs. Oksīda kodināšanas procesā uz alumīnija virsmas tiek atklātas pirmās anodēšanas poru pamatņu bedrītes, kuras otrās anodēšanas laikā kalpo kā strukturēta jauno poru pamatne. Otrās anodēšanas procesā tiek iegūtas sakārtotas heksagonālas AAO poru struktūras [12].

Otro anodēšanu veic līdzīgā elektrolītā kā pirmās anodēšanas procesā. Otrās anodēšanas laiks var būt robežās no 20 sekundēm līdz vairākām stundām, tas atkarīgs no oksīda biezuma, ko nepieciešams iegūt [26].

1.1.7. AAO īpašības

Anodēšanas procesā ir iespējams iegūt divu tipu oksīda pārklājumus: blīvo un poraino.

Blīvo oksīdu iegūst AAO nešķīdinošos elektrolītos ($5 < \text{pH} < 7$): borskābes, amonija borāta, vai amonija tetraborāta etilēnglikola šķīdumos. Blīvā oksīda pārklājumus plaši izmanto kondensatoru ražošanā elektrotehnikā, jo tam piemīt labas elektroizolatora īpašības.

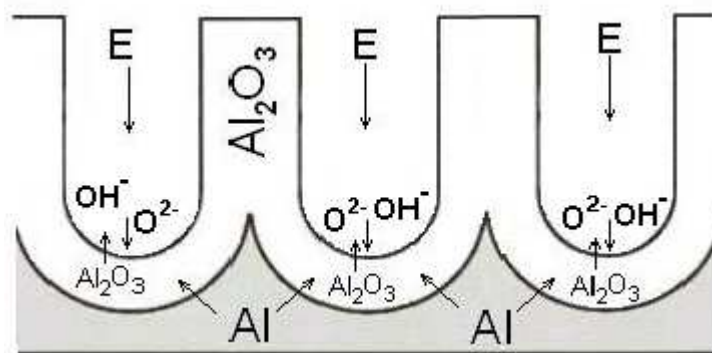
Poraino oksīda pārklājumu (AAO) iegūst elektrolītos, kuros oksīda slānis šķīst nedaudz, vai šķīst lēnāk, nekā veidojas [27–31]. AAO slānim poras ir sakārtotas heksagonāli, iegūto poru tilpnes no metāliskās puses ir noslēgtas ar tā saucamo barjerslāni. Barjerslānis ir oksīda kārtiņa, kas nosedz poras apakšu un pasargā metālisko alumīniju un apkārtējās vides.

Anodēšanas procesā iegūtais AAO sastāv no $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, kur n var būt robežās no 0 līdz 3. Rentgenstaru difraktometrijas analīzes datus noteikts, ka anodētais alumīnija oksīds ir γ' - Al_2O_3 [16].

1.1.8. Poru veidošanās mehānisms

Anodēšanas procesā, veidojoties AAO slānim, elektrolītam nepieciešams uzņemt lielu daudzumu alumīnija jonu, jo lielākais oksidētā alumīnija jonu daudzums tiek ievadīts elektrolītā, nevis saglabāts oksīda slānī. AAO oksīda slāņa biezums var pārsniegt dabiskā oksīda biezumu aptuveni 100 reizes, vai vairāk [27].

AAO veidošanās sākumā jonu plūsma uz alumīnija virsmas sadalās elektrostatiskā lauka iedarbībā; uz alumīnija virsmas izveidojas zonas, kurās oksīda veidošanās notiek ar dažādu ātrumu. Caur plānākajām oksīda vietām, kur ir mazāka pretestība, sākas jonu transports, un notiek poras augšana metāliskā alumīnija tilpnē. Ja tiek izmantota strukturēta virsma, tad AAO slānis izciļņu vietās kļūst biezāks nekā iedobumos. Šo paņēmieni izmanto, veidojot strukturētus AAO poru masīvus, izmantojot litogrāfijas metodes vai dubulto anodēšanu (skat. 1.2. att.) [33].



1.2. att. Poru veidošanās mehānisms un shematiska jonu plūsma caur poras barjerslāni

Anodēšanas procesa summāro vienādojumu, kas noris uz abiem elektrodiem, var aprakstīt sekojoši:



Tomēr reakcijas uz anoda elektroda virsmas ir komplicētākas un tiek aprakstītas ar vairākiem vienādojumiem. Reakcijas uz anoda virsmas notiek kā robežvirsmā metāls/oksīds, tā arī robežvirsmā oksīds/elektrolīts. Būtiska loma anodēšanas elektrolītā ir ne tikai skābes komponentei, bet arī ūdens komponentei. Anodēšanas procesā ūdens tiek sadalīts O^{2-} un OH^- anjonos (skat. 1.7, 1.8 vienādojumu):



Uz robežas metāls/oksīds elektriskā laika ietermē cauri barjerslānim plūstošie skābekļa un hidroksīda anjoni reaģē ar metālisko alumīniju, kas veido alumīnija oksīda savienojumus pēc reakcijas vienādojumiem (1.9, 1.10):



Robežā oksīds/elektrolīts no oksīda slāņa ārā plūstošie alumīnija katjoni reaģē ar ūdeni pēc reakcijas vienādojuma:



Izveidotais Al_2O_3 robežvirsmā oksīds/elektrolīts šķīst:



Alumīnija oksīda šķīšana ir lēnāka nekā tā veidošanās, jo elektriskā lauka ietekmē ūdenī jonu koncentrācija robežvirsmā oksīds/elektrolīts samazinās.

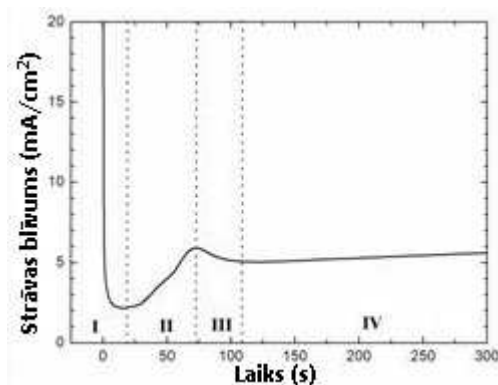
Poru galu (barjerslāņa veidošanās) reakcijas var aprakstīt ar vienādojumu [34,35].



Poru augšanas laikā starp tām notiek konkurence. Tās rezultātā poras, kurām ir mazāki jonu plūsmas kanāli, noslēdzas un to vietu pārņem poras, kas veidojas vienādā ātrumā ar pārējo poru masīvu. Poras jonu plūsmas kanāli veidojas paralēli viens otram un pa īsāko ceļu no metāla/oksīda uz oksīda/elektrolīta robežvirsmu. Noņemot pirmās anodēšanas procesā iegūto oksīda slāni, tiek izlīdzināta sagataves virsma un iegūta poru pamatņu tekstūra, kas nodrošina vienmērīgu poru veidošanās iniciāciju ortās anodēšanas laikā [13,26].

1.1.9. Anodēšanas kinētiskie procesi

AAO poru veidošanās procesa strāvas blīvuma kinētikas raksturlīknes izmaiņas ir parādītas 1.3. attēlā.



1.3. att. Strāvas blīvuma izmaiņa laikā, veidojoties porām: I – barjerslāņa veidošanās; II – poru pamatņu veidošanās; III – poru veidošanās oksīda slānī; IV – poru augšana [36]

Strāvas blīvuma līkne parāda, ka, sākoties anodēšanai, uz alumīnija virsmas notiek vairāki procesi, kas secīgi nomaina viens otru. Anodēšanas sākumā ir novērojams straujš strāvas blīvuma pieaugums pēc kura seko strāvas kritums, kas norāda, ka palielinās virsmas pretestība, jo veidojas pasivējoša oksīda pārklājums – zona (I). Sasniedzot minimālo strāvas plūsmu, tiek sasniegts arī mazākais barjerslāņa augšanas ātrums. Paralēli oksīda slāņa augšanai iegūtais barjerslānis skābes klātbūtnē tiek intensīvi kodināts virsmas defektu un jonu plūsmas vietās. Šādā veidā oksīda slānī sāk veidoties noteiktas zonas, jeb poru pamatnes, caur kurām ir pastiprināts jonu transports – zona (II). Zonā (III) tiek novērots neliels strāvas blīvuma kritums, jo, veidojoties poru tilpnēm un palielinoties poru dziļumam, notiek jonu kustības traucējumi pa poras kanālu. Zona (IV) tiek raksturota ar poru dziļuma palielināšanos – augšanu [37,38].

Anodēšanas procesā strāvas blīvums j tiek apskatīts kā dažādu procesu strāvas blīvumu kopsumma:

$$j = j_a + j_c + j_e, \quad (1.14)$$

kur j_a , j_c un j_e ir attiecīgi anjonu, katjonu un elektronu plūsmas strāvas blīvumi. Ņemot vērā, ka strāva caur alumīnija oksīdu ir maza, galvenie tās nesēji ir tieši anjoni un katjoni:

$$j_i = j_a + j_c \quad (1.15)$$

kur j_i – jonu strāvas blīvums, mA/cm².

1.1.10. AAO poras raksturojošie parametri

AAO poru raksturošanai tiek izmantoti tādi rādītāji, kā poraina slāņa biezums, poru diametrs, starpporu attālums un poru barjerslāņa biezums, porainība un poru blīvums.

Poru barjerslāņa biezums ir atkarīgs no pieliktā sprieguma, skābes un tās koncentrācijas, tas nav atkarīgs no anodēšanas laika. Barjerslāņa biezums tiek raksturots ar vienādojumu:

$$B = A^\circ / U, \quad (1.16)$$

kur B – barjerslāņa biezums; A° – barjerslāņa biezums angstrēmos; U – spriegums voltsos.

Barjerslāņa biezuma veidošanās konstantes dažādas koncentrācijas skābēs ir parādītas 1.1. tabulā. Šie dati ir noderīgi, lai noteiktu barjerslāņa biezumu pie dažādiem spriegumiem. Zinot skābes koncentrāciju un pielikto spriegumu, var aprēķināt barjerslāņa biezumu, taču šajos datos nav ņemta vērā temperatūras ietekme, kas ir svarīga, ja tiek veikta barjerslāņa kodināšana un poru atvēršana.

1.1. tabula

Barjerslāņa biezums dažādās skābēs [16]

Koncentrācija, skābe	$B = A^\circ / U$
15% sērskābe	10,0
2% skābeņskābe	11,8
4% fosforskābe	11,9
3% hromskābe	12,5

Ir noteikts, ka veidojamā AAO pārklājuma biezums ir atkarīgs no anodēšanas laika, skābes un anodējamā materiāla alumīnija, tīrības. Iegūsto AAO kārtiņas biezumu dažādās skābēs var raksturot ar matemātisku izteiksmi, to apkopojums redzams tabulā 1.2. [39].

AAO kārtiņas biezuma atkarība no laika, veicot anodēšanu dažādu skābju elektrolītos

Skābe, spriegums, temperatūra, alumīnija tīrības pakāpe	AAO biezums (μm) (x – anodēšanas laiks, stundas)	Korelācijas koeficients
0,3 M; H ₂ C ₂ O ₄ ; 60 V; 20 °C, Al 99,999 %	22,46x+5,905	0,999
0,3 M; H ₂ C ₂ O ₄ ; 45 V; 20 °C, Al 99,999 %	12,12x+5,887	0,995
0,3 M; H ₂ C ₂ O ₄ ; 45 V; 20 °C, Al 99,5 %	9,440x+3,285	0,99
0,3 M; H ₂ SO ₄ ; 25 V; 1 °C, Al 99,999 %	3,784x+2,49	0,999
0,3 M; H ₂ SO ₄ ; 25 V; 1 °C, Al 99,95 %	2,679x+3,05	0,981
0,3 M; H ₂ C ₂ O ₄ ; 40 V; 1 °C, Al 99,999 %	2,049x+1,15	0,999
0,3 M; H ₂ C ₂ O ₄ ; 40 V; 1 °C, Al 99,5 %	1,300x+2,565	0,954
2%; H ₃ PO ₄ ; 175 V; 0 °C; Al 99,999%	1,942x+0,095	0,99

No 1.2. tabulas datiem redzams, ka oksīda veidošanās ātrums ir lielāks tīrākam alumīnijam un pieaug, palielinoties anodēšanas spriegumam.

Veidojamā AAO pārklājuma starpporu attālumu saistību ar anodēšanas elektrolīta sastāvu un pielikto spriegumu var aprakstīt arī ar matemātisku izteiksmi:

$$D_c = 2,81 \cdot U - 1,7, \quad (1.17)$$

kur D_c – starpporu attālums, nm; U – anodēšanas spriegums, V [39]. Zinot pielikto spriegumu, var aprēķināt gan poru diametru, gan savstarpējo attālumu starp porām.

Poru diametru aprēķina pēc formulas:

$$D_p = \lambda_p U \quad (1.18)$$

kur D_p – poru diametrs, nm; λ_p – poru proporcionalitātes konstante, kas vienāda ar 0,9 nm.

Tā kā poras ir apaļas, var aprēķināt poru sienīņu biezumu:

$$W = 1/2(D_c - D_p) \quad (1.19)$$

kur W – poru sienīņu biezums, nm.

Porainība (α) un poru blīvums (n) nosaka poru daudzumu uz $1 \mu\text{m}^2$. Tos var aprēķināt, izmantojot sekojošas formulas:

$$\alpha = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^2 \quad (1.20)$$

$$n = \frac{2 \cdot 10^6}{\sqrt{3} D_c^2} = \frac{2 \cdot 10^6}{\sqrt{3} U^2 \lambda_c^2} \quad (1.21)$$

kur λ_c – konstante, kas vienāda ar 2,5 nm. No vienādojuma (1.21) var redzēt, ka, palielinot spriegumu, samazinās poru blīvums.

No 1,17 vienādojum ir redzams ka, ar lielāko anodēšanas spriegumu starpporu attālums palielinās, taču šeit nav nekādas norādes uz poru diametru, jo to var ietekmēt anodēšanas temperatūra [40].

1.2. Alumīnija kodināšana

Alumīnija kodināšana lai iegūtu brīvas AAO kārtiņas ir salīdzinoši grūts uzdevums, jo noņemot alumīniju, kārtiņa zaudē savu stabilo nesošo pamatni. Bez alumīnija pamatnes AAO membrāna kļūst viegli mehāniski sagraujama, īpaši tas attiecas uz UAAO kārtiņām ar biezumu 100-300 nm. Literatūrā minētas vairākas metodes alumīnija kodināšanai, bet parasti tiek izmantoti CuCl_2 vai HgCl_2 ūdens šķīdumi [68–74,100].

Alumīnija kodināšanai izmantojot piesātinātu HgCl_2 metodi, var panākt selektīvu alumīnija, kodināšanu, taču reakcija ir eksotermiska, intensīva un grūti kontrolējama. Intensīvas kodināšanas reakcijas dēļ parasti neizdodas iegūt AAO slāni plānāku par 150 nm, jo kārtiņa tiek sagrauta.

Kodināšanas laikā reducējas metāliskais Hg pēc reakcijas:



Lai atbrīvotos no dzīvsudraba savienojumiem, kas palikuši uz AAO maskas, izmanto ūdens – slāpekļskābes šķīdumu masas attiecībā 3:1. Šāds sastāvs nepieciešams, lai ūdenī nešķīstošus dzīvsudraba savienojumus izšķīdinātu un aizvāktu no oksīda virsmas. Taču, kaut arī dzīvsudraba metodei ir vairāki trūkumi, ieskaitot nepieciešamību ievērot papildus drošības prasības, laboratorijas praksē šo metodi izmanto, kad nepieciešama ātra un selektīva alumīnija kodināšana. Dzīvsudrabs un tā savienojumi ir kaitīgi apkārtējai videi, un nav ieteicams tos izmantot tehnoloģiskos procesos.

Otra plaši pielietota metode ir alumīnija selektīva kodināšana ūdens šķīdumā ar sastāvu $\text{CuCl}_2 : \text{HCl}$ attiecībās 0,37 : 1 mol/L. Lielākā šīs metodes priekšrocība ir tā, ka CuCl_2 nav kaitīgs videi, un nav nepieciešami papildus darba drošības pasākumi. Alumīnija kodināšanas reakcija ar CuCl_2 ir eksotermiska. Kodināšanas reakcijas ātrumu var mainīt, mainot reakcijas šķīduma temperatūru un koncentrāciju.

Izmantojot CuCl_2 kodināšanas metodi, uz AAO membrānas izgulsnējas vara nogulsnes, kuras vēlāk ir jānovāc. Elektrolīta sastāvā esošā HCl izdala ūdeņraža gāzi, kas, veidojot burbulīšus pie kodināmās virsmas, palēnina kodināšanas reakcijas ātrumu un gāzes atrašanās laikā mehāniski iedarbojas uz kodināmo virsmu. Izdalītā gāze iedarbojas uz izgulsnēto Cu un veicina tā porainas struktūras izveidi. Tā ir pozitīvi vērtējama iedarbība, jo atvieglo atbrīvošanos no Cu nogulsnēm. Kodināšanas reakcijas var aprakstīt ar šādiem vienādojumiem:



Literatūrā var atrast ieteikumus kā, izmantojot gravitācijas ietekmi un optimālus HCl daudzumus, iespējams samazināt Cu nogulšņu veidošanos [80].

1.3. AAO fotoluminiscence

AAO slānim piemīt fotoluminiscence (FL), kas ir jāņem vērā, ja tiek veikti optiskie spektrālie mērījumi, kuros tiek izmantots AAO [42]. AAO fotoluminiscence visbiežāk tiek novērota 300–490 nm apgabalā pie ierosinošās gaismas viļņa garuma 250 nm. No literatūras datiem var secināt, ka, anodēšanai izmantojot skābeņskābes vai sērskābes elektrolītus, iegūto paraugu FL spektra maksimumi un intensitāte nesakrīt [43]. Piemēram, ja anodēšana veikta sērskābes elektrolītā, FL maksimums ir 345 nm, bet, ja izmantota skābeņskābe, iegūtā AAO FL spektra maksimums ir pie 410 nm. Palielinot skābju koncentrāciju, palielinās FL intensitāte.

AAO FL spektrs atšķiras ne tikai paraugiem, kas iegūti dažādos elektrolītos, bet arī pēc to termiskās apstrādes, jo tiek sagrautas organisko skābju paliekas. Noteikts, ka veidojot AAO jauktajos elektrolītos, FL spektra maksimums ir robežās 390 – 480 nm [44].

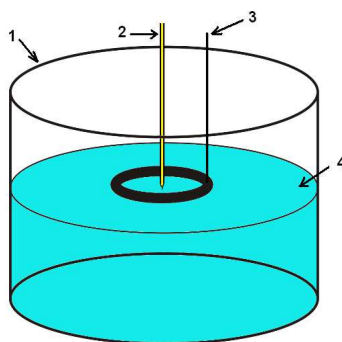
1.4. Zondes tuneļmikroskopijai

Skenējošā tuneļmikroskopija (STM) ir mikroskopijas paveids, kurā parauga virsmas topogrāfija tiek iegūta ar smailu zondi skenējot virsmu. STM sistēmā, lai noteiktu zondes mijiedarbību ar virsmu, tiek veikti strāvas plūsmas mērījumi (elektronu tunelēšana) starp skenēšanas zondes smaili un parauga virsmu. Tuneļefekts nozīmē, ka zonde nav tiešā kontaktā ar parauga virsmu, bet strāva plūst cauri barjerslānim, tādā veidā zonde un parauga virsma tiek pasargātas no degradācijas. Lai iegūtu augstas izšķirtspējas attēlus, STM tiek izmantotas īpaši asas zondes (adatas), kuru smailes rādiuss ir 10 – 15 nm.

STM zondes tiek iegūtas no dažādiem materiāliem, piemēram, volframa, zelta, sudraba, platīna, platīna / irīdija sakausējuma. Zondu veidošanas process balstās uz elektrokodināšanas principu, un iegūto zondu smailes forma ir atkarīga no tādiem faktoriem kā iegremdēšanas dziļums, strāvas blīvums, pieliktais spriegums, kodināšanas procesa pārtraukšanas laiks u.c. STM zondu iegūšanai ir nepieciešamas speciālas elektroķīmiskās šūnas un elektrodu sistēma.

Sudraba zondes veido $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{OH}$ elektrolītā tilpumu attiecībā 1:4. Sudraba stieple tiek iemērta šķīdumā, tai tiek pielikts pozitīvs potenciāls robežās no 1,6 līdz 2,0 V. Par katodu izmanto kādu no inertajiem materiāliem: ogli, platīnu [45].

Zelta zondes var iegūt elektrolīta šķīdumā, kas sastāv no $\text{CaCl}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ masas attiecībās 2:8:1. Kodināšana notiek līdzstrāvas režīmā pie 7 V, kodināmā stieple veido anodu [46]. Elektroķīmiskajā šūnā pretējais elektrods ir gredzenveida. Gredzenveida elektrods var būt no zelta stieples ar diametru 1 mm, kura saliekta gredzenā ar diametru 8 mm. Šis gredzens tiek iemērķts elektrolīta šķīdumā līdz $\frac{3}{4}$ no sava biezuma. Kodināmā 0,25 mm diametra zelta stieple tiek sakarsēta līdz kvēlei un atdzesēta, pēc tam stieples gals tiek ievietots zelta gredzena centrā, ar iegrimi elektrolītā 2–3 mm, un tiek veikta kodināšana (skat. 1.4. att.).



1.4. att. STM zondes veidošanas vispārējā shēma: 1 – kodināšanas trauks; 2 – veidojamā zonde; 3 – gredzenveida elektrods; 4 – kodināšanas elektrolīts [46]

Zondes iegremdēšanu un izvilksanu no kodināšanas elektrolīta parasti veic ar speciālu manipulatora mehānismu. Elektroķīmiskās kodināšanas procesam bieži seko līdz vizuāli ar optisko mikroskopu. Kodināšanas procesu pārtrauc, kad vairs nav saskatāma veidojamās smailes gala saskarsme ar kodināšanas šķīdumu. Par signālu kodināšanas beigām var izmantot minimālās strāvas plūsmas sasniegšanu.

Veicot kodināšanu maiņstrāvas režīmā, zelta gredzena vietā izmanto platīna gredzena elektrodu vai sietiņu. Zondu veidošanai maiņstrāvas režīmā izmanto līdzīgus elektrolītus kā līdzstrāvas režīmā [47–49].

1.5. Ieskats AFM sistēmās un manipulatoros

Atomspēku mikroskopija (AFM) ir mikroskopijas paveids, kurā, tāpat kā STM, tiek izmantota smaile zonde (adata), taču, atšķirībā no STM, par detektēšanas signālu izmanto starpatomu pievilkšanās - atgrūšanās spēkus nevis strāvas plūsmu. Ar AFM iespējams pētīt

dažādu materiālu paraugu virsmu un pat atsevišķu atomu mijiedarbību. AFM ir vismaz 1000 reižu labāka izšķirtspēja nekā optiskajiem mikroskopiem. AFM parauga virsmas skenēšana notiek, uzturot konstantu mijiedarbības spēku starp paraugu un zondi. Parauga virsmas skenēšana dod iespēju iegūt ne tikai virsmas topoloģijas attēlus, bet arī veikt virsmas lokālo fizikālo īpašību mērījumus un manipulācijas [50].

AFM mikroskopā zonde tiek precīzi pozicionēta pa visām trim telpas koordinātām (x , y , z). Zonde ir piestiprināta pie elastīga kronšteina, kam ir spoguļvirsmas, kas labi atstaro lāzera staru. Kronšteins nodrošina elastīgu zondes pieskaršanos parauga virsmai. Lai kontrolētu zondes un virsmas mijiedarbības spēku, tiek izmantots lāzers, kura stars krīt uz kronšteina virsmu, atstarojas un nonāk uz četros segmentos sadalīta fotodetektora virsmas. Zondei skenējot parauga virsmu, mainās kronšteina izliekums, līdz ar to mainās atstarotā lāzera stara pozīcija uz fotodetektora segmentiem. Rezultātā fotodetektora segmentos mainās fotostrāvas lielums. Izmantojot fotostrāvas izmaiņas signālu, AFM kontroles bloks nosaka kronšteina izliekuma lielumu, jeb zondes un parauga virsmas mijiedarbības spēku, ar kādu jāskenē paraugs. Skenēšanas laikā AFM vadības dators automātiski reģistrē jebkādu zondes x , y , z pozīcijas maiņu, iegūtie dati tiek izmantoti parauga virsmas topoloģijas attēlošanai [51].

Virsmas skenēšana var tikt veikta divos režīmos – nepārtrauktā adatas kontaktā ar virsmu (kontakta režīms) un oscilējošā režīmā. Skenēšanas režīma izvēli nosaka pētāmā parauga virsmas īpašības, kā arī tas, kādu informāciju par parauga īpašībām nepieciešams iegūt.

Kontakta režīmu lielo mijiedarbības spēku dēļ var izmantot cietu virsmu skenēšanai, bet ar virsmu vāji saistītas vielas bieži vien tiek no virsmas „noslaucītas”. Oscilējošajā skenēšanas režīmā kronšteins ar zondi mehāniski tiek iesvārstīts pašsvārstību rezonanses frekvencē. Detektēšanas aparātūra šajā gadījumā kontrolē kronšteina un skenēšanas zondes svārstību amplitūdas un/vai fāzes izmaiņas. Parauga virsmu iespējams skenēt gan konstantas amplitūdas, gan konstantas fāzes režīmos. Zondei atrodoties tuvu pie pētāmās virsmas, starp zondi un pētāmo virsmu parādās atomu pievilkšanās - atgrūšanās mijiedarbība, kas izmaina kronšteina svārstību amplitūdu un fāzi. Oscilāciju amplitūdas lielums tiek reģistrēts ar augstāk aprakstīto fotodetektoru, un atkarībā no amplitūdas signāla lieluma, attālums starp adatu un paraugu tiek uzturēts konstants [51,52]. Oscilējošais skenēšanas režīms ir piemērots mīkstu, kā arī virsmu kuras pārklātas ar organisko un bioloģisko vielu molekulām un šūnām, skenēšanai. Oscilējošā režīmā mijiedarbības spēki ir mazāki nekā kontakta režīmā un iespējams iegūt virsmas attēlus, pētāmo paraugu mazāk ietekmējot mehāniski.

AFM sistēmas izmanto arī manipulācijām ar nanodaļiņām, šajā gadījumā daļiņa tiek satverta vai pārvietota citā vietā ar AFM zondes palīdzību [53].

1.6. Vīlu transports ar manipulatoriem

Manipulācijām mikro un nano mērogā ir nepieciešamas ne tikai AFM, STM un citas līdzīgas pētīšanas iekārtas, bet arī citi augstas precizitātes instrumenti un ierīces. Piemēram, eksperimentos ar šūnām tiek izmantotas manipulatoru sistēmas, kuru darbība balstās uz piesūkšanu vai pjezoelektrisko īpašību izmantošanu. Ar mikromanipulatoru palīdzību divi stikla kapilāri tiek virzīti viens pret otru. Šūnu satver un notur ar lielākā diametra kapilāru, otrā kapilārā (adātā) tiek iesūkts vajadzīgs injekcijas sastāvs, un adata tiek ievadīta nofiksētajā šūnā [54].

Ar aprakstīto metodi tiek veiktas mikroinjekcijas dzīvajā šūnā. Mikroinjekcijas tiek veiktas, manuāli vadot mikromanipulatorus. Šūnas izmēri ir mikrometru lielumos, un manipulāciju laiks ir ierobežots ar šūnas dzīvotspēju.

Izmantojot manipulatorus, ir iespējams atlasīt individuālu šūnu no šūnu kolonijas un pētīt to kā atsevišķu objektu [54]. Kā trūkumu manipulatoru vadībā var minēt to, ka pagaidām nav iegūta virsmas detektēšanas sistēma, kas ļautu veikt pietuvošanos pie virsmas ar kontrolētu spēku. Turklāt, manipulatoru vadība parasti tiek veikta, izmantojot optiku, kas nedod pilnīgu telpisku informāciju par objektu. Parasti manipulatorus izmanto darbā ar liela izmēra šūnām - olšūnām, kuru lielums var sasniegt pat vairākus simtus mikrometru. Attīstoties bioloģiskiem pētījumiem, ir svarīgi izstrādāt metodes, ar kuru palīdzību būtu iespējams ievadīt vielas dzīvajās šūnās, nesagraujot to struktūru un dzīvotspēju. Kā viena no iespējām bioaktīvo savienojumu ievadīšanai ir izmantot oglekļa nanoadatu platformu (*Carbon nanosyringe array platform*) [55].

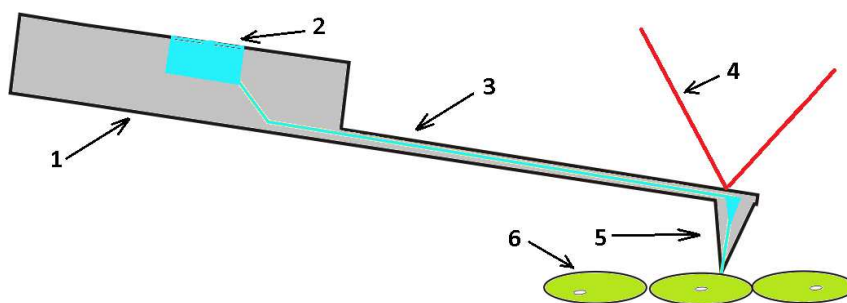
Nanoadatu platformā izmanto modificētas oglekļa caurulītes, kas uzglabā un pārnes ģenētisko materiālu. Lai iegūtu sakārtotu oglekļa nanoadatu platformu, tiek izmantota AAO pamatne ar noteikta izmēra porām. AAO porās pirolīzes procesā tiek izgulsnēts ogleklis. Pirolīzē par izejvielām izmanto acetilēna C_2H_2 un amonjaka NH_3 gāzes maisījumu tilpumu attiecība 1 : 9, pirolīzi veic +600 °C temperatūrā 1 stundu, gāzu plūsmas ātrums ir 100 mL/min.

Iegūtais oglekļa-alumīnija paraugs tiek kodināts argona jonu plūsmā no atvērto AAO poru puses, pēc tam tiek veikta alumīnija oksīda ķīmiskā kodināšana. Mainot kodināšanas laiku, tiek kontrolēts atsegto oglekļa caurulīšu garums. Atklātās oglekļa caurulītes tiek modificētas, pārklājot tās ar atbilstošu polimēru, kas nodrošina transportējamās vielas vieglu ievadīšanu caurulītes tilpnē un izvadīšanu no tās. Uz modificēto oglekļa caurulīšu virsmas horizontālā plaknē tiek uznesta transportējamā viela, pēc tam tiek uztrieptas šūnas. Šūnai

atrodies uz vertikālām oglekļa caurulītēm, gravitācijas spēka iedarbībā caurulītes ieduras šūnā, un caurulītē esošais saturs nokļūst šūnas iekšpusē.

Pierādīts, ka, izmantojot šo tehnoloģiju, ir iespējams ievadīt šūnā ģenētisko materiālu un citas vielas. Kā trūkums jāatzīmē, ka metode nav selektīva, jo nav iespējams ievadīt vielas vienā atsevišķā šūnā vai izvēlēties šūnas noteiktu apgabalu, kurā tiks ievadīta aktīvā viela. Ņemot vērā, ka šūnas virskārta tiek sadurta un bojāta vairākās vietās, tās dzīvotspēja ir apdraudēta [55].

Lai atrisinātu problēmas, kas saistītas ar vielu lokālu ievadīšanu un šūnas un zondes mijiedarbības spēka kontroli, ir izstrādātas vielu pārnese sistēmas uz AFM bāzes. AFM zonu virsma tiek modificēta, pārklājot to ar atbilstošu sorbentu, kas viegli piesaistītu un atbrīvotu vajadzīgo ķīmisko savienojumu. Ar šādām sistēmām var veikt precīzas telpiskas manipulācijas, tomēr šādas zondes ir sarežģīti iegūt, un to izmaksas ir lielas. Šī iemesla dēļ tiek meklēti jauni paņēmieni, kā telpiski precīzi nogādāt šķidrās vielas noteiktā vietā, un ir izveidots „šķīdumu atomspēku mikroskops” (*FluidAFM*) [56]. Sistēma balstās uz skenējošo atomspēku mikroskopu, kas ir pielāgots darbam šķīdumos un ar to var ievadīt nelielus vielas daudzumus jebkurā brīvi izvēlētajā telpas vai plaknes vietā. Sistēmas galvenais elements ir speciālā skenēšanas zonde, kas pēc izskata ir līdzīga standarta AFM zondei, taču tās vidū ir speciāls kanāls, kas savienots ar zondes „mikročipu” caur kronšteina vidusdaļu. Zondē esošais mikrokanāls tiek izmantots šķīstošu vielu transportam (skat. 1.5. att.).



1.5. att. Principālā AFM zondes shēma, kas pielāgota vielu ienešanai šūnā citoloģiskajiem pētījumiem: 1 – AFM zondes pamatne ar ievadāmās vielas plūsmas mikrokanālu caur kronšteinu un zondi; 2 – ievadāma viela; 3 – kronšteins ar caurplūdes kanālu; 4 – lāzera stars; 5 – zondes smaile, kurai ir izvadkanāls; 6 – šūna, kurā tiek transportēta viela [56]

Izmantojot uz AFM balstītās tehnoloģijas, ir iespējams veikt vielu pārnese ar lielāku precizitāti, nekā izmantojot manipulatorus, kā arī ir iespējams labāk kontrolēt šūnas un zondes kontaktu (piespiešanas spēku). Veicot darbu ar šādu sistēmu, var iegūt šūnas virsmas reljefa attēlu, un izvēlēties šūnas apgabalu, kurā ievadīt vielu. Izmantojot AFM vadības bloku, zonde tiek novietota izvēlētajās koordinātās un ar lielāku spēku tiek piespiesta pie šūnas virsmas,

citoplazmatiskā membrāna tiek pārdurta, un notiek mikroinjekcija – šķīduma ievadīšana šūnas citoplazmā [56].

Pagaidām literatūrā nav pieejama informācija par iespējām paņemt ar zondi šķidruma paraugu no dzīvās šūnas iekšpuses, kā arī nav informācijas par AFM sistēmā lietotā atgriezeniskās saites lāzera ietekmi uz dzīvu pētāmo paraugu. Taču, neskatoties uz šiem nenoskaidrotajiem jautājumiem, var secināt, ka „šķīdumu AMF” zonde ir perspektīva ne tikai bioloģiskajos pētījumos, bet arī fizikālajos un ķīmiskajos virsmas pētījumos, kur ir vajadzīgs vielu transports femtolitru un nanolitru apmēros.

1.7. Manipulāciju sistēmu dzinēji

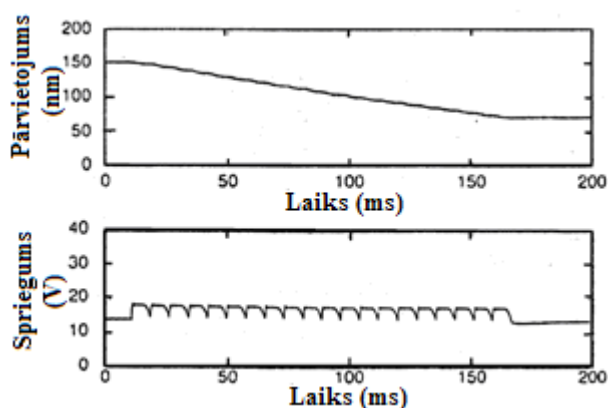
AFM un daudzos mūsdienu manipulatoros tiek izmantots pjezoelektriskais efekts – materiālu (īpaši kristāli un dažas keramikas) spēja ģenerēt elektrisko spriegumu mehāniskās deformācijas rezultātā, kā arī atgriezeniskais pjezoelektriskais efekts – kristālu vai keramiku izmēru izmaiņa ārējā elektriskā laukā. Pjezoelektriskais efekts piemīt kristāliskām vielām tādām kā berlinīts (AlPO_4), kvarcs (SiO_2), signetsāls ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), topāzs ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$), gallija ortofosfāts (GaPO_4) un citām. Pjezoelektriskais efekts novērots arī dažāda veida keramikām, piemēram: BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , Na_xWO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ [57]. Pjezoelektriskais efekts tiek izmantots daudzās tehnikas nozarēs, piemēram, skaņas izraisīšanas un uztveršanas avotos, frekvenču ģeneratoros, precīzās optikas fokusēšanas ierīcēs, atomspēku mikroskopijā, manipulatoru sistēmās, radioelektronikā frekvenču filtros u.c.

Pjezoelektriskajos kristālos pastāv dipoli, kuru pozitīvie un negatīvie elektriskie lādiņi ir telpiski atdalīti, bet kopumā kristāls ir neitrāls. Bez ārējā elektriskā lauka iedarbības dipoli kristālā vai keramikā ir orientēti haotiski.

Tiešajā pjezoelektriskajā efektā potenciālu starpība rodas, ja uz kristālu iedarbojas ar ārējo spēku. Mehāniskās deformācijas rezultātā kristāliskajā režģī esošie dipoli tiek izkustināti no savas vietas; tādējādi veidojas nekompensēts lādiņš, kuru noņem ar kristāla virskārtā esošiem elektrodiem. Potenciāla lielums var sasniegt vairākus kilovoltus, piemēram, ja uz kvarca kristālu, kuram ir kuba forma (šķautne 1 cm), iedarbojas ar spēku 2 kN, no kristāla iegūtais potenciāls var sasniegt 12,5 kV [58].

Atgriezeniskajā pjezoelektriskajā efektā kristālam tiek pievadīts ārējs spriegums, un kristālrežģī esošie dipoli elektriskā lauka ietekmē tiek izkustināti no saviem līdzsvara centriem – orientējas elektriskā lauka virzienā. Domēniem izkustoties no sava līdzsvara stāvokļa, mainās kristāla telpiskais stāvoklis jeb ārējie izmēri, kas arī tiek izmantots pjezokeramikas mehānisko kustību izraisīšanai.

Viens no manipulatoru darbības veidiem balstās uz pjezoelektriskā efekta izmantošanu kustības izraisīšanā ar „grūdienvadības mehānismu” („*Impact Drive Mechanism*” jeb IDM), kas izmanto berzes un impulsa spēkus. IDM sistēma pamatā sastāv no trijām daļām: korpusa, spēka pievades ierīces un inerciālas masas ķermeņa. Padodot elektrisko impulsu uz pjezokeramiku, kristāls saraujas vai izstiepjas. Piemēram, ja spēka pievades kristāls veic strauju saraušanos vai izstiepšanos, tiek radīts spēks, kas ir lielāks par inerciālā ķermeņa berzes spēku. Līdz ar to ķermenis netiek pārvietots spēka pielikšanas virzienā. Ja spēka pievades kristāls veic lēnu saraušanās vai izstiepšanās kustību, tad inerciālais spēka impulss ir mazāks par berzes spēku, līdz ar to inerciālais ķermenis tiek pārbīdīts. Atkarībā no pievadītā elektriskā signāla formas un amplitūdas, mainās pārvietojamās masas virziens, attālums un ātrums. Periodiski atkārtojot spēka pievades kristālam, izraisot tā saraušanos un izstiepšanos, tiek panākta pārvietojamā ķermeņa mehāniska kustība [59, 60]. Ar šādu mehānismu palīdzību ir iespējams veikt objektu kontrolētu kustību no dažiem nanometriem līdz vairākiem milimetriem un vairāk; tas ir atkarīgs no konstrukcijas un tehniskā izpildījuma. IDM ir ērti lietojamas mikrosistēmās, jo to konstrukcijas ir vienkāršas. Pārvietošanas un pieliktā sprieguma grafiki ir parādīti 1.6. attēlā [60].



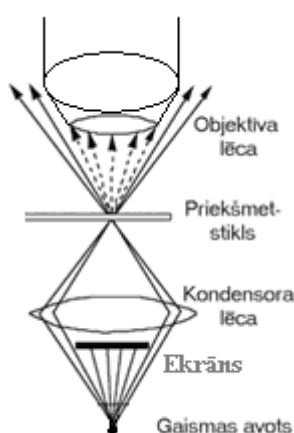
1.6. att. IDM sistēmas darbību raksturojošie grafiki: augšā – pārvietošanās attālums atkarībā no laika, apakšā – pievadītais spriegums [60]

Šāda veida ierīces ir viegli integrējamas dažādos manipulatoros un iekārtās, taču to vadības elektronika ir komplicēta un kristālu darbināšanai ir nepieciešams vairāku simtu voltu spriegums [59].

1.8. Tumšā lauka mikroskopija

Tumšā lauka mikroskopija ir īpašs mikroskopies paveids, ar kuras palīdzību iespējams redzēt objektus, kurus nevar konstatēt ar parasto gaišā lauka mikroskopiju. Tumšā

lauka mikroskopija balstās uz to, ka pētāmais objekts tiek apgaismots ar slīpi krītošiem gaismas stariem. Apgaismojot objektu ar slīpi krītošiem gaismas stariem, gaisma tiešā ceļā nenokļūst objektīvā, bet objektīvā var nokļūt tikai no pētāmā objekta atstarotie gaismas stari. Lai izvairītos no tiešās gaismas staru nonākšanas objektīvā, tiek izmants tumšā lauka kondensors, kuram centrālajā daļā novietots ekrāns, kas neļauj tiešajiem gaismas stariem nokļūt objektīvā (skat. 1.7. att.). Ja tumšā lauka mikroskopa fokālajā plaknē nav nekādu objektu, tad redzes lauks izskatās melns. Savukārt, mikroskopējamie objekti ir redzami kā spoži objekti uz melna fona. Ar tumšā lauka mikroskopijas metodi nevar saskatīt objektu iekšējo uzbūvi vai to struktūru, šī metode parāda tikai objekta kontūras un to klātbūtni.



1.7. att. Gaismas staru ceļš tumšā lauka mikroskopā [62]

Ar tumšā lauka mikroskopijas palīdzību var noteikt objektu ar izmēriem līdz mikrometra simtdaļām, klātbūtni [61]. Tumšā lauka mikroskopija atļauj konstatēt objektus, kas mazāki, nekā redzamas gaismas viļņa garums, tāpēc šis mikroskopijas veids ir piemērots arī lokālās plazmonu rezonanses pētījumu veikšanai. Piemēram, var mērīt nanodaļiņu plazmonu rezonanses spektrus [63].

1.9. Nanodaļiņas

Par nanodaļiņu tiek uzskatīta mikroskopiska daļiņa, kuras izmēri ir robežās no 1 līdz 100 nm un kuras īpašības atšķiras no makroskopiska objekta īpašībām [64]. Valences elektroniem atrodies maza izmēra daļiņā, elektrons uzvedas kā potenciālā trīsdimensiju enerģētiskā bedrē, kurā ir daudz stacionāro enerģētisko līmeņu. Enerģētisko līmeņu izvietojumu nosaka nanodaļiņas forma un izmēri. Notiekot elektronu pārejām starp enerģētiskajiem līmeņiem, notiek arī atbilstoša enerģijas izstarošana fotonu veidā. Tādā veidā

nanodaļīnai parādās noteikts spektrālais raksturs, kas ir atkarīgs no daļiņas izmēra un materiāla.

Nanodaļiņas var atrasties koloidālos šķīdumos, gaisā vai arī būt novietotas uz noteiktas pamatnes. Visplašāk pazīstamās nanodaļiņas ir CsSe, Ag, Au, TiO, Fe, ZnS, ZnSe un citas. Nanodaļiņas var sastāvēt no vairākiem materiālu slāņiem, piemēram, no CdSe kodola un ZnS apvalka, vai arī tikai no viena materiāla, piemēram, Ag. Slāņainā nanodaļiņu veidošanas tehnoloģija ļauj palielināt to fluorescenci un fotonu iznākums var tuvojies 100% [65]. Nanodaļiņas var ierosināt plašā spektra diapazonā un tās var fluorescēt noteiktā spektra joslā. Metāliskām nanodaļiņām piemīt liela fotostabilitāte – tās neizbalo salīdzinot ar organiskas dabas marķieriem. Nanodaļiņu fluorescences spektri ir atkarīgi no nanodaļiņu formas un virsmas materiāla, līdz ar to ir iespējams iegūt nanodaļiņas ar noteiktām spektrālām īpašībām, kas ir svarīgi bioloģiskajos pētījumos.

Veicot nanodaļiņu virsmas modificēšanu, iespējams panākt to afinitāti pret noteiktiem savienojumiem. Molekulai piesaistoties pie nanodaļiņas virsmas, mainās apkārtējas vides laušanas koeficients, kas izraisa plazmonu rezonanses spektra maksimuma nobīdi. Izmantojot nanodaļiņu virsmas modificēšanu un plazmonu rezonanses spektrālās īpašības, ir iespējas veidot selektīvus molekulu detektorus, kuru detektējamais signāls ir spektra maksimuma nobīde atkarībā no detektējamo vielu klātbūtnes [66].

1.10. Nanodaļiņu iegūšana

Koloidālās nanodaļiņu veidošanas metodes problēma ir vienāda lieluma daļiņu atdalīšana, jo sintēzes laikā parasti izveidojas dažāda izmēra nanodaļiņas. Izmantojot koloidālajās sistēmās iegūtās daļiņas, ir sarežģīti iegūt sakārtotu nanodaļiņu masīvus uz virsmām.

Tehnoloģiskajām vajadzībām sakārtotu nanodaļiņu masīvu iegūšanai lieto elektronu litogrāfijas, sfēru litogrāfijas vai nospieduma (*imprint*) kopēšanas tehnoloģijas [67].

Nanodaļiņu iegūšanai literatūrā tiek piedāvāts izmantot arī plānas AAO maskas, kas kalpo kā veidnes. Izmantojot plānas AAO maskas ar biezumu 70 – 120 nm nanodaļiņu uzputināšanai, var iegūt augsta blīvuma sakārtoto nanodaļiņu masīvus. Šādus nanodaļiņu masīvus var izmantot magnētisku, elektronisku un optoelektronisko iekārtu izveidei [68 –74, 27]. Izmantojot AAO maskas, var veidot dažādu materiālu nanodaļiņas, taču šai tehnoloģijai ir savi ierobežojumi, jo alumīnija uzputināšana un anodēšana nav iespējama uz visām virsmām.

AAO masku noņemšanai pēc nanodaļiņu uzputināšanas tiek piedāvātas divas metodes. Pirmā metode ir ķīmiska kodināšana, izmantojot kālija, nātrija sārmu vai arī fosforskābes -

hromskābes šķīdumus. Otrā metode ir līmlentes izmantošana AAO maskas mehāniskai noraušanai. Mehānisko noraušanu lieto gadījumos, ja substrāta virsma vai izveidotie nanodaļiņu masīvi var reaģēt ar kādu no AAO maskās izmantotajiem kodināšanas reaģentiem [75 – 80].

1.11. AAO masku ieguve

Sakārtotu nanodaļiņu masīvu veidošanai tiek izmantotas AAO maskas, kuras ir uznestas (uzklātas) uz substrāta virsmas. AAO maskas iegūst, veicot divpakāpju alumīnija sagataves anodēšanu, izmantojot sērskābes vai skābeņskābes elektrolīta šķīdumus. Uz iegūtā AAO slāņa tiek uzņemta virsmu nostiprinošais polimēra slānis. Kad AAO virsmas kārtiņa ir nostiprināta polimēra slānī, alumīnija metālisko pamatni izšķīdina vara (II) hlorīda šķīdumā. Polimēra slānis notur iegūto AAO masku un pasargā to no saplaisāšanas. Pēc alumīnija kodināšanas tiek veikta poru barjerslāņa atvēršana, izmantojot fosforskābes šķīdumu. Iegūtā AAO maska tiek pārnesta uz ūdens virsmas, un, samazinot ūdens līmeni, maska tiek nosēdināta uz vēlamās pamatnes (substrāta) [69 – 75]. Nostiprinošā polimēra kārtiņas noņemšanai no AAO maskas tiek veikta, paraugu iegremdējot trihlormetānā vai apstrādājot ar skābekļa plazmu [81].

Caur AAO masku var iegūt nanodaļiņu masīvus, nepielietojot dārgas elektronu litogrāfijas metodes. AAO maskas var uznest uz dažādu materiālu substrātiem – tiem nav jābūt elektrovadošiem, tāpat brīvi uznesamai AAO maskai ir vieglāk kontrolēt poru barjerslāņa šķīdināšanu, nekā, gadījumā, kad maska tiek izveidota uz substrāta, anodējot alumīnija pārklājumu [69 – 75].

Pēdējā laikā nanodaļiņu masīvus izmanto arvien jaunās tehnikas un zinātnes nozarēs, piemēram, gaismas diožu, lāzeru un citu iekārtu izveidē [82]. Tāpat nanodaļiņās ir perspektīvas pielietojumiem bioloģiskajos pētījumos, veicot noteiktu vielu meklēšanu un detektēšanu – optisko biosensoru izveidē.

Optisko biosensoru pielietojumiem nanodaļiņu virsma tiek pārklāta ar biosaderīgu polimēru, kas uzlabo daļiņas šķīdību un veic daļiņas funkcionalizāciju ar noteiktām afīnām grupām. Molekulārās bioloģijas pētījumos kā specifiskus afīnos materiālus nanodaļiņu funkcionalizēšanai plaši izmanto sreptavidīna vai avidīna – biotīna kompleksus [66]

Bioloģiskajiem pētījumiem jāizmanto nanodaļiņas, kuru materiāls nav toksisks un ir inerts. Vismazākā toksicitāte piemīt zelta nanodaļiņām, tāpēc zelta nanodaļiņas ir ieteicams lietot dzīvības procesu izpētei [83].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantoto izejvielu saraksts

- Alumīnija stieple (diametrs 0,25 mm), tīrība 99,999% (GoodFellow)
- Alumīnija folija, biezums 0,25 mm, izmēri 100x100 mm, tīrība 99,999% (GoodFellow)
- Acetons, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, „Enola”, CAS: 67-64-1, **F**, **Xi**, S9, S16, S26, R11, R36, R66, R67
- Perhlorskābe, HClO_4 , „Химмед”, CAS: 95998-58-6, **O**, **C**, S23, S26, S36, S45, R5, R8, R35
- Etanols, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, „Enola”, CAS: 64-17-5, **F**, S2, S7, S16, R11
- Sērskābe, H_2SO_4 , „Penta”, 96–98 %, CAS: 7664-93-9, **C**, S26, S30, S45, R35
- Fosforskābe, H_3PO_4 , „Penta”, 85 %, CAS: 7664-38-2, **C**, S26, S45, R34
- Slāpekļskābe, HNO_3 , 65 % Suprapur, Merck, CAS :7697-37-2; R:35, S:28-26-36-45
- Sālsskābe, HCl , 33 %, CAS 7647-01-0; R:34-37, S:26-45
- Hroma (IV) oksīds, CrO_3 , „Sigma - Aldrich”, ACS Reagent, >98%, CAS: 1333-82-0 **O**, **T+**, **C**, S45, S53, S60, S61, R8, R25, R35, R43, R49, R50/53
- Paraloids TM B72, „Rohm and Haas”, 100%, granulas, S22, S24/25, R37
- Nātrija hidroksīds, NaOH , „Sigma - Aldrich”, >98.0%, CAS: 1310-73-2, **C**, S26, S37/39, S45, R35
- Vara (II) hlorīds $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, „Sigma - Aldrich”, ACS Reagent, >99.0%, CAS: 10125-13-0, **Xn**, S26, S37/39, R22, R36/37/38
- Dzelzs(III) hlorīds FeCl_3 , „Sigma - Aldrich”, >97%, CAS:7705-08-0, **Xn** S26/39, R 22/38/41
- Destilēts ūdens, H_2O
- Nitrocelulozes laka, bezkrāsaina, sastāvs: nitroceluloze, etilacetāts, kampars, toluols
- Polimetilmetakrilāts **PMMA**, „Sigma - Aldrich” CAS: 9011-14-7
- **Triton X-100**, „Sigma - Aldrich” CAS: 9002-93-1, **X**, **N**, R22, R41, R51-53, S26, S39, S61
- Parafīns kušanas temperatūra intervālā no +56 līdz +60 °C, Ražotājs, Yamahachi dental MFG.CO
- Divkomponentu elektrovadoša epoksīdlīme **BW2000**
- Skābeņskābe dihidrāts $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ „Merck” CAS: 6153-56-6, R21-22, S24-25

- Polivinilspirts, $(C_4H_4O)_n$, „Enola”, CAS: 9002-89-5, H302, H312, H332, P261, P280, P322, P301, P304, P501
- Tetrahirofurāns, $(CH_2)_4O$, „Enola”, CAS: 109-99-9, F, Xi, R11, R19, R20-22, R36/37, S16, S29, S33
- Izopropanols, C_3H_8O , „Enola”, CAS: 67-63-0, F, R11, R36, R67, S7, S16, S24-26
- Heksāns, C_6H_{14} , „Enola”, CAS: 110-54-3, F, Xn, N, R11, R38, R48/20, R51/53, R62, R65, R67, S2, S16, S29, S33, S36-37
- Dioksāns, $C_4H_8O_2$, „Penta”, CAS: 123-91-1, F, Xn, R11, R19, R36/37, R40, R66, S2, S9, S16, S36/37, S46
- Tetrahlorogleklis, CCl_4 , „Penta”, CAS: 56-23-5, T, N, R23/24/25, R40, R48/23, R59, R52/53, S23, S36/37, S45, S59, S61
- Polietil-metil-akrilāts $(C_6H_{10}O_2)_n$, CAS: 9003-42-3, F, R36/37/38 R43

2.2. Izmantotās aparatūras saraksts

- Līdzstrāvas avots PS3003, regulējams izejas spriegums 0–30 V, maksimālā strāva 3 A
- Līdzstrāvas avots B5-50, regulējams izejas spriegums 0–299 V, maksimālā strāva 200 mA
- Maiņstrāvas avots TE-100, frekvence 50 Hz, regulējams izejas spriegums 0-30V
- Augstomīgais voltmetrs B7-27A/1, ieejas pretestība līdz 10 MΩ, strāvas mērījumi 1 nA – 200 mA
- Osciloskops Tektronix TDS1012, 100MHz
- Multimetrs Meterman XR-38 ar programmnodrošinājumu datu ievākšanai
- Paštaisīts programmējams pulsējošas strāvas avots, -30 līdz +30V, 0–1 A
- Paštaisīta strāvas mērīšanas sistēma, (400 mērījumi/sekundē)
- Paštaisīts atomspēku mikroskops
- Epifluorescentais mikroskops OLYMPUS IX71, ar filtru kubiem, (330–385 nm), gaismas detektēšana no 420 nm, (ierosināšana 450-480 nm), gaismas detektēšana no 515 nm
- Makromanipulators SIGNATONE 96MW-MML, kuram veikta uzlabošana un kuru iespējams attālināti vadīt, izmantojot solu dzinējus Escap R16, TEAC 1527 kopā ar paštaisītu kontrolleri
- Universālo datu ievadišanas izvadišanas interfeisa karte „National Instruments” NI-6012, AAO zondes pozicionēšanai
- Pjēzokeramiskā caurule PT 130.94 (PI), nepieciešama zondes pozicionēšanai

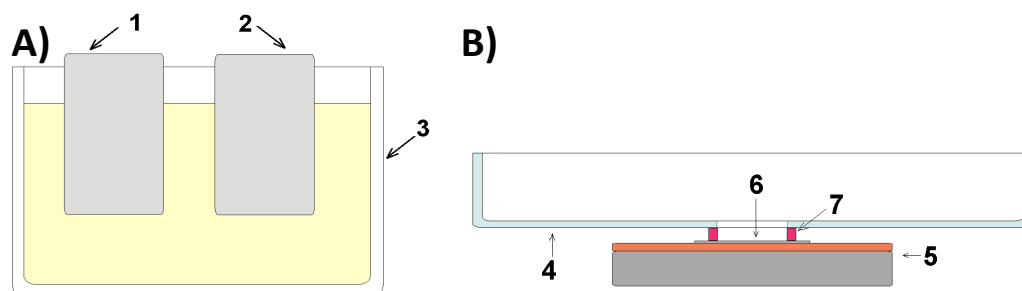
- Oscilācijas kontroles sistēma NANONIS, bloki RC4, OC4 ar programmnodrošinājumu
- Divas mikroskopu videokameras: Watec WAT-902Hz un modernizēta PHILIPS SPC900NC/00
- Divi sistēmu apkalpojoši stacionārie datori, Pentium 4, 1 GHz
- Pašizgatavots komutācijas bloks darba režīmu pārslēgšanai (skenēšana / vielu transports)
- Kvarca toņdakšas rezonatori 32.768 kHz, bez aizsargkorpusa
- Elektrovadošie segstikli ITO, 25x25x1,1 mm, pulēti
- Alumīnija anodēšanas paštaisīta iekārta, kas nodrošina temperatūras kontroli no -5 līdz +30 °C
- Alumīnija anodēšanas paštaisīta iekārta, kas nodrošina temperatūras kontroli no -3 līdz +60 °C
- Peristaltiskais sūknis LKB 2115 BROMMA
- Paštaisīta žāvēšanas iekārta, līdz +80 °C
- Vakuumkrāsns GSL-1100 (ASV), līdz 1200 °C, vakuums $1,0-10^{-3}$ Pa
- Uzputināšanas iekārta „Precision Etchieng Coating System, Gatan Model 682” (Gatan Inc. ASV)
- Optiskais spektrometrs OCEAN optics USB4000 (ASV)
- Atomspēku mikroskops MFP-3D (ASV)
- Skenējošais elektronu mikroskops FE-SEM Hitachi S4800 (Japāna), Mikroskopa izšķiršanas spēja ir līdz 1 nm (pie 15 kV)

2.3. Anodēšanas sistēmas

Anodēšanas procesu veikšanai tika izmantotas divas dažādas konstrukcijas anodēšanas sistēmas, kuras atšķiras ar izmantojamo alumīnija sagatavju formām un sagatavju stiprināšanas paņēmieniem.

Pirmajā anodēšanas sistēmā var izmantot dažādas formas alumīnija sagataves (apaļas, plakanas, liektas). Sagatave tiek iegremdēta anodēšanas elektrolītā, un anodēšana notiek uz visas sagataves virsmas, skat. 2.1. A attēlu.

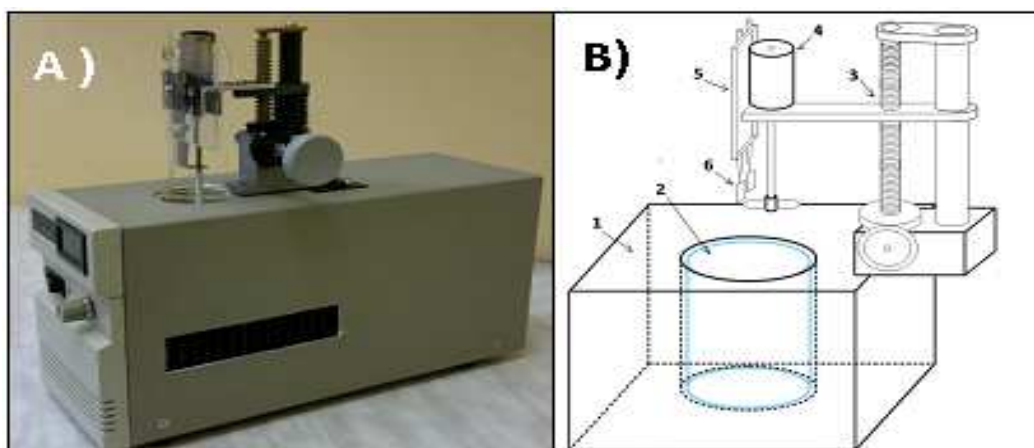
Otrā anodēšanas sistēmā, anodēšanu veic tikai uz plakanām alumīnija sagatavēm (plāksnītēm). Elektrolīts pie alumīnija plāksnītes piekļūst noteiktā laukumā (skat. 2.1. B attēlu).



2.1. att. Anodēšanas paņēmieni: A) iegremdējot elektrodus anodēšanas elektrolītā; 1- anods (alumīnija sagatave), 2- katods (Pt), 3- anodēšanas elektrolīta rezervuārs; B) Alumīnija plāksnītes virsmas anodēšana noteiktā laukumā: 4 – anodēšanas elektrolīta rezervuārs; 5 – termobloks (Peltje elements, vara anods, anodējamā sagatave, blīve); 6 – anodējamā alumīnija sagatave; 7- blīve

2.3.1. Anodēšanas sistēma dažādas formas alumīnija sagatavēm

Dažādas formas un laukumu sagatavju anodēšanai lietotās sistēmas kopskats ir parādīts 2.2. (A) attēlā un skice redzama 2.2. (B) attēlā. Sistēmas korpusā ir novietots alumīnija termobloks (1), kurā ievieto rezervuāru ar anodēšanas elektrolītu (2). Par elektrolīta rezervuāru izmanto 70 mm augstu kvarca stikla vārglāzi ar diametru 42 mm. Alumīnija termobloka temperatūra tiek regulēta, izmantojot Peltje elementu PE-40/53 [84], kuru vada paštaisītas elektronikas bloks (skat. Pielikums 1). Anodēšanas temperatūras regulēšanu un uzturēšanu var veikt robežās no +30 līdz –5 °C. Elektrolīta maisīšanu nodrošina mehāniskais maisītājs (4).



2.2. att. Izveidotā anodēšanas sistēma: A) sistēmas kopskats; B) sistēmas skice: 1 – alumīnija termobloks; 2 – anodēšanas trauks; 3 – elektrodu pacelšanas-nolaišanas mehānisms (lifts); 4 – mehāniskais maisītājs ar motoru; 5 – elektrodu stiprināšanas plāksne; 6 – anodēšanas elektrodi

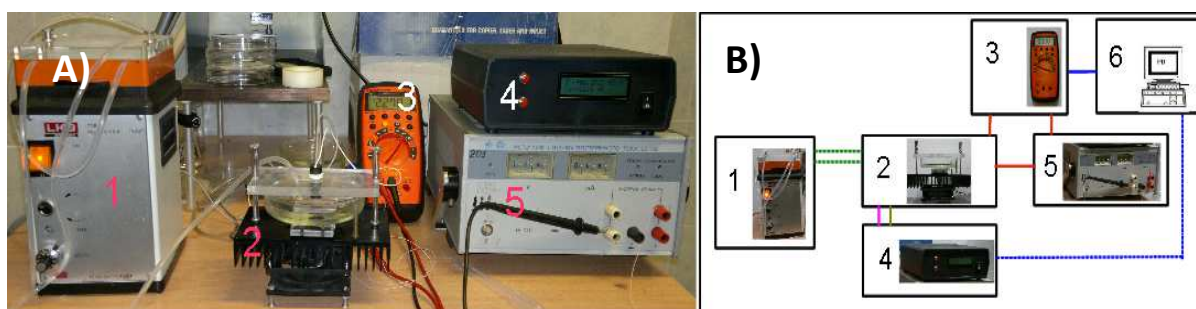
Anodēšanas elektrodi (6) tiek stiprināti uz kustīgas platformas (5) kopā ar elektrolīta mehānisko maisītāju (4). Ar kustīgās platformas palīdzību ir iespējams regulēt anodēšanas sagataves (anods) un katoda elektroda iegremdēšanu elektrolītā tā, lai anodēšanas sagatave būtu maksimāli iegremdēta anodēšanas elektrolītā, bet elektrolīts nesaskartos ar alumīnija sagataves fiksēšanas spaili. Ar kustīgās platformas palīdzību elektrodu arī izceļ no elektrolīta.

Anodēšanas procesā izmanto platīna plāksnes katodu, kura laukuma attiecība pret anodējamās virsmas laukumu ir 1:1. Anodējamo sagatavi stiprina inerta materiāla spailē (platīna irīdija stieple, sakausējums 70/30 masu attiecībā). Platīna irīdija spailē nekorodē, to viegli tīrīt, tā nodrošina labu elektrisko kontaktu ar alumīnija sagatavi agresīvā skābju iedarbības vidē, uz tās neveidojas oksīdi, kuri var nokļūt kodināšanas elektrolītā un piesārņot to.

Izveidotajā anodēšanas sistēmā elektrodi un anodēšanas trauks kopā ar elektrolītu ir nomaināmi, kas ir svarīgi, ja nepieciešams veikt elektroķīmiskos procesus dažādos elektrolītos.

2.3.2. Anodēšanas sistēma plakanām alumīnija sagatavēm

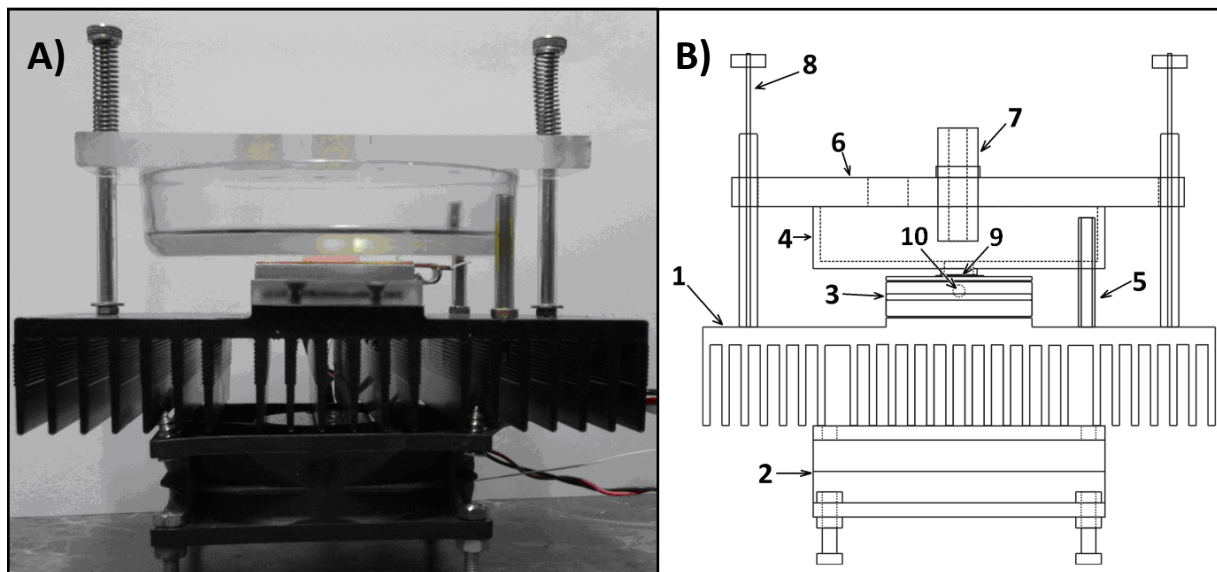
Anodēšanas sistēma plakano virsmu (plāksnīšu) anodēšanai parādīta 2.3. attēlā. Peristaltiskais sūknis *LKB Bromma 2115*, elektrolīta cirkulācijai un maisīšanai (1). Paštaisīta anodēšanas šūna (2). Multimetrs *Meterman XR83* (3). Paštaisīts temperatūras vadības bloks (4). Strāvas avots *B5-50* (5). Mērījumu datu uzkrāšanas dators (6) (nav parādīts 2.3. (A) attēlā).



2.3. att. Izveidotā anodēšanas sistēma: A) sistēmas kopskats; B) slēguma shēma: 1 – peristaltiskais sūknis, 2 – anodēšanas šūna, 3 – multimetrs, 4 – paštaisīts temperatūras vadības bloks, 5 – sprieguma avots, 6 – dators, kopskata bildē nav parādīts

Anodēšanas šūna (2) izveidota, pamatojoties uz literatūras avotā [16] dotajiem konstruktīviem paņēmieniem, taču konstrukcijā ir veiktas izmaiņas, izgatavojot anodēšanas elektrolīta rezervuāru no kvarca un metakrilāta stikliem. Caurspīdīgie materiāli ir izvēlēti

tāpēc, lai atvieglotu elektropulēšanas un anodēšanas procesa vizuālo kontroli. Paštaisītās anodēšanas šūnas konstrukcija ir parādīta 2.4. attēlā.



2.4. att. Paštaisīta anodēšanas šūna: A) anodēšanas šūnas kopskats; B) anodēšanas šūnas skice:

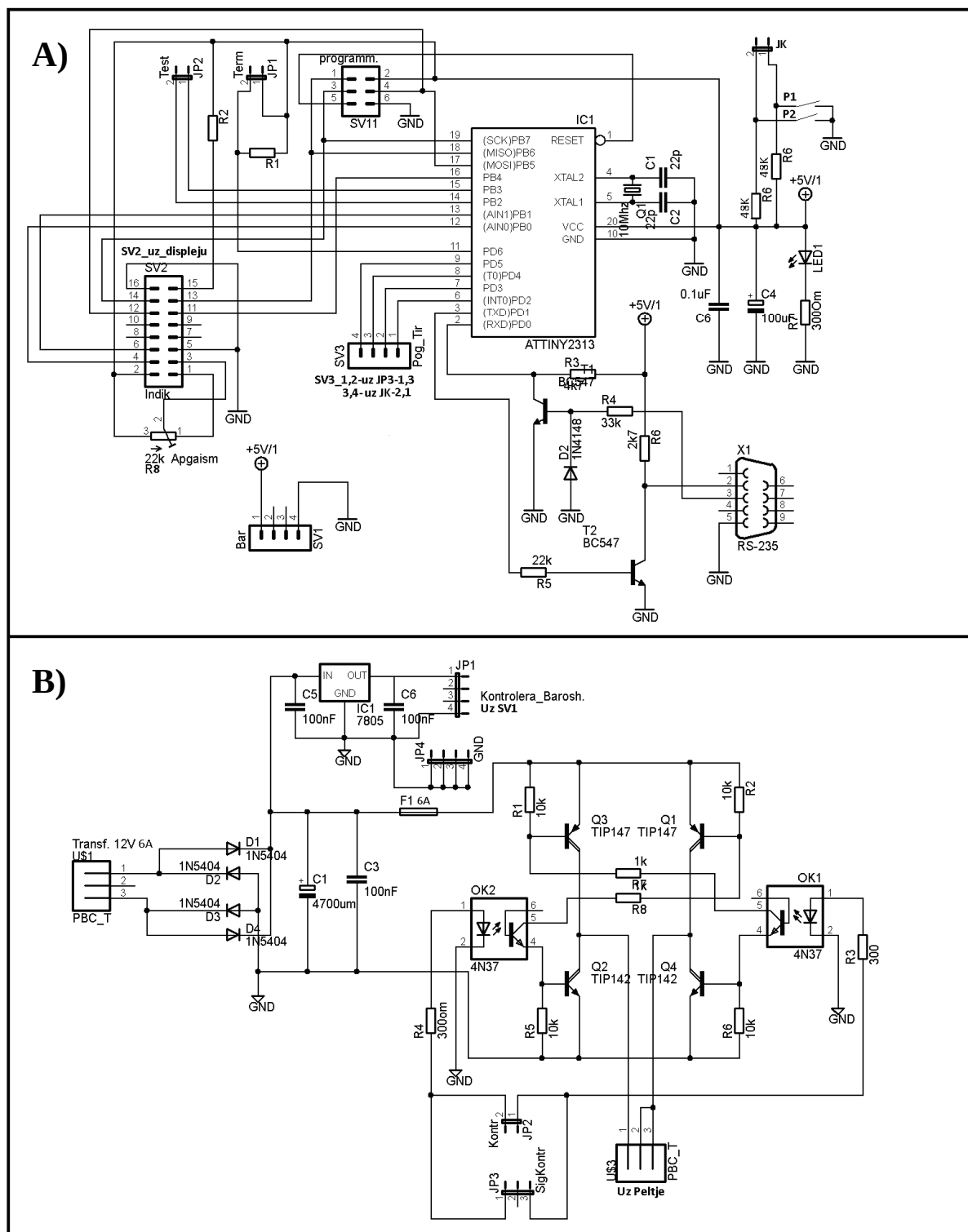
- 1 – siltumapmaiņas radiators; 2 – elektriskais ventilators; 3 – termobloks (Peltje elements, vara anods, anodējamā sagatave, blīve); 4 – anodēšanas elektrolīta rezervuārs; 5 – rezervuāra centrēšanas atdure; 6 – rezervuāra piespiedējlāksne; 7 – katoda elektrods; 8 – savilkšanas skrūves; 9 – anodējamā sagatave, kas atrodas uz vara anoda; 10 – termodevējs; 11- blīve

Anodēšanas šūna ir aprīkota ar elektrisko dzesēšanas-sildīšanas elementu (Peltje PE-40/53) un digitālo temperatūras mērītāju *DS18B20* [85]. Peltje elementa darbībai ir nepieciešams siltumapmaiņas radiators (1), kas papildus tiek dzesēts ar elektrisko ventilatoru (2). Anoda virsma ir vara plāksne, kas neveido pasivējošo oksīda slāni saskarsmē ar anodēšanas elektrolītu, un kalpo kā indikators elektrolīta noplūdes gadījumā, izraisot lielāku strāvas plūsmu, nekā normālos anodēšanas apstākļos. Anodējamā plāksnīte, sagatave, (9) novietota uz anoda elektroda, kas atrodas tiešā metāliskā kontaktā ar Peltje elementa virsmu. Sagataves temperatūra kontrolēta ar termodevēju, kas atrodas kontaktā ar anodējamo sagatavi. Anodēšana notiek uz sagataves vienas puses, nepieļaujot anodēšanas procesu uz sagataves malām. Anodēšanas elektrolīta rezervuārs (4) ir trauks no kvarca stikla, kam pamatnē ir urbums, caur kuru elektrolīts piekļūst pie anodējamās sagataves. Sistēmas hermētiskumu starp anodēšanas trauku un alumīnija sagatavi nodrošina ar atbilstošā diametra silikongumijas blīvi, kuru nostiprina, piespiežot elektrolīta rezervuāru pie sagataves ar piespiedējlāksni (6), ko pievelk ar savilkšanas skrūvēm (8). Savilkšanas skrūvēm ir ierobežojošas atdures, lai nepārsniegtu rezervuāra piespiešanas spēku pie sagataves virsmas. Piespiešanas spēka

kontrolē ir nepieciešama, lai ne bojātu blīvi un nesalauztu konstrukcijas detaļas. Piespiedējplāksnē ir paredzēta vieta ogles katoda elektroda nostiprināšanai (7). Katoda elektrodā ir caurejošs urbums, caur kuru izvilktā teflona caurulīte, pa kuru cirkulāri plūst anodēšanas elektrolīts uz anodējamo virsmu un tādējādi tiek nodrošināta maisīšana.

Izveidotajā šūnā veic: elektropulēšanu, anodēšanu, oksīda kodināšanu, bez alumīnija sagataves izņemšanas no anodēšanas šūnas.

Anodēšanas šūnā var uzturēt anodēšanas temperatūru robežās no -3 līdz $+60$ °C. Temperatūras kontroli veic ar paštaisītu ārējo elektronikas bloku (4) (skat. 2.4. att.), kas ieslēgts atgriezeniskajā saite ar anodēšanas šūnu. Anodēšanas temperatūras kontroles bloka elektriskās shēmas var apskatīt 2.5. attēlā.



2.5. att. Paštaisītā temperatūras kontroles bloka elektriskās shēmas: A) vadības bloks; B) barošanas un Peltje elementa vadības bloks

Temperatūras kontroli dotajā sistēmā veic, izmantojot firmas *Atmel* AVR mikroprocesoru [86], kas veic anodēšanas temperatūras mērīšanu, Peltje elementa vadīšanu, uzstādīto parametru un anodēšanas temperatūras attēlošanu uz divrindu šķidro kristālu indikatora (skat. 2.5. (A) att.). Peltje elementa komutēšanai (sildīšana / dzesēšana) izmanto

speciāli veidotu shēmu (skat. 2.5. (B) att.), kas nodrošina arī temperatūras kontroles bloka barošanu.

2.4. Plakanu virsmu anodēšana un UAAO izveide

UAAO iegūšana uz plakanām alumīnija sagatavju virsmām sastāv no vairākiem neatkarīgiem etapiem, tādiem kā alumīnija sagataves iegūšana, attīrīšana, elektropulēšana un dubultā anodēšana.

2.4.1. Alumīnija sagataves iegūšana

Anodēšanai izmantoja alumīnija plāksnes ar izmēriem 100 x 100 mm, biezumu 0,25 mm un alumīnija tīrību 99,999% (Goodfellow). Nav ieteicams izmantot plānākas plāksnes, jo, veicot mehāniskās pārneses un apstrādes operācijas anodēšanas un pēc anodēšanas laikā, plāksnīti ir sarežģīti satvert un noturēt, lai nesagrautu izveidoto UAAO. Nav ieteicams izmantot arī plāksnes biezākas par 0,5 mm, jo alumīnija bieža slāņa kodināšana ir laikietilpīga un ekonomiskajā ziņā neizdevīga.

Pirms anodēšanas no alumīnija plāksnēm ar presēšanu un vienlaicīgu virsmas izlīdzināšanu tika veidotas mazākā izmēra plāksnītes – sagataves. Presēšana nodrošināja praktiski vienādus izmērus un virsmas gludumu visām alumīnija sagatavēm. Alumīnija sagatavju laukumu izvēlējās par 12 – 15 mm² lielāku nekā plānotais UAAO laukums. Lielākais sagataves laukums bija nepieciešams, lai iestiprināt sagatavi anodēšanas spailē, un lai būtu vieta, aiz kuras noturēt sagatavi, veicot manipulācijas operācijas anodēšanas un pēc anodēšanas laikā. Ar presēšanu iegūto alumīnija sagatavju izmēri bija 9 x 18 x 0,25 mm. Pēc presēšanas alumīnija sagataves 30 minūtes attīrīja acetona ultraskaņas vannā. Pēc attīrīšanas sagataves skaloja izopropilspirtā, un lieko šķīdumu ar saspīestā gaisa plūsmu uzreiz nopūta no sagatavju virsmas.

Pēc attīrīšanas sagataves ievietoja vakuumkrāsnī *GSL-1100* [87], lai veiktu atlaidināšanu. Atlaidināšana izlīdzina iekšējos mehāniskos spriegumus materiālā. Atlaidināšanu veica vakuumā ar spiedienu zem $1,0 \times 10^{-2}$ Pa. Atlaidināšanas temperatūras paaugstināšanas un samazināšanās kinētiku tika mainīta saskaņā ar literatūras avota [22] rekomendācijām. Temperatūru līdz 450 °C palielināja ar ātrumu 3,5 °C/min, lai notiktu vienmērīga sagatavju sasilšana. Temperatūrā 450 °C alumīnija sagataves tika izturētas vienu stundu, pēc tam temperatūru ar ātrumu 20 °C/stundā samazināja līdz temperatūrai 240 °C. Tālāk alumīnija sagataves tika atstātas nekontrolētai atdzišanai līdz istabas temperatūrai.

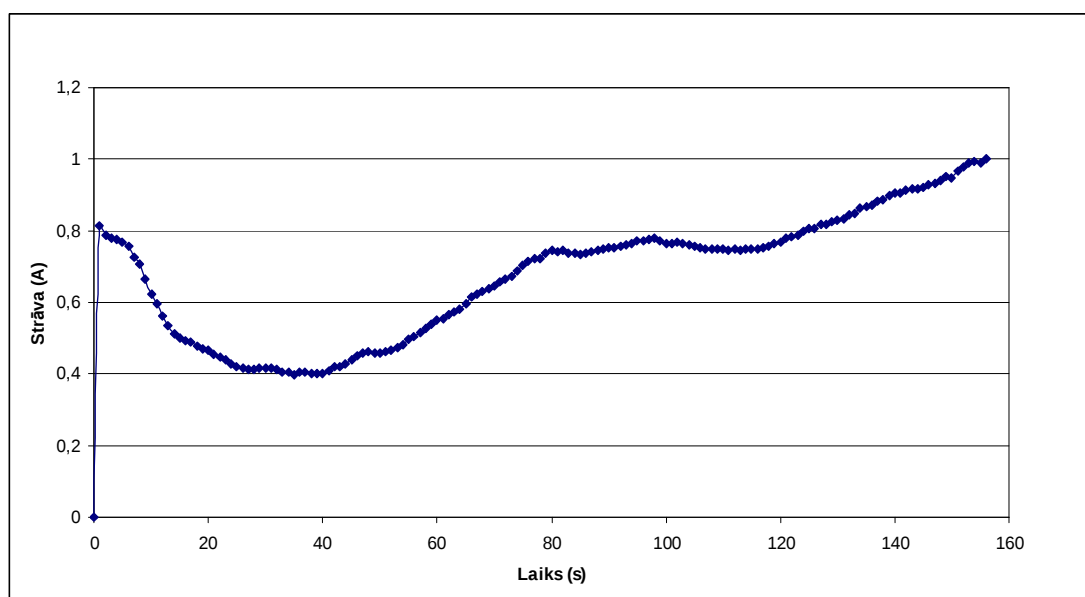
Pēc atlaidināšanas alumīnija sagataves iepakoja noslēgtā iepakojumā, kur tās glabāja nākošajiem apstrādes etapiem.

2.4.2. Alumīnija sagataves elektropulēšana

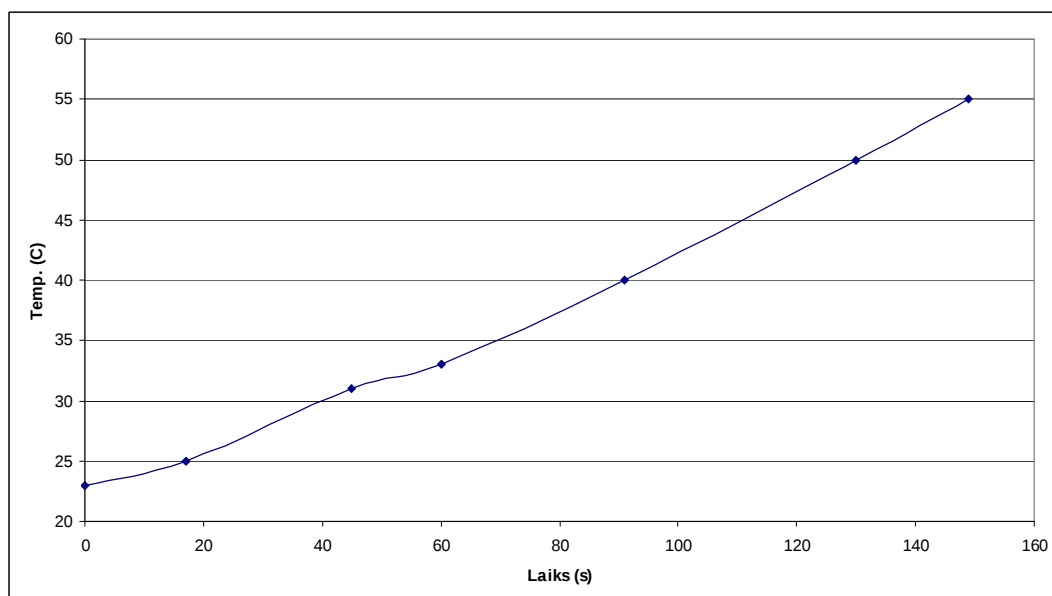
Lai uzlabotu virsmas gludumu, atlaidinātās sagataves pirms anodēšanas tika elektropulētas. Alumīnija sagatavju elektropulēšana ir viena no efektīvākām un mehāniski virsmu vismazāk ietekmējošām metodēm. Taču ar elektropulēšanu nevar izlīdzināt lielus defektus, bet var tikai izlīdzināt virsmas mikronegludumus.

Elektropulēšanu veica standarta apstākļos istabas temperatūrā, izmantojot līdzstrāvu. Elektropulēšanas potenciāls bija 10 – 13 V, strāvas blīvums 0,4 – 0,9 A/cm². Elektropulēšanai izmantoja anodēšanas iekārtas, kas aprakstītas 2.3.1. un 2.3.2. nodaļās. Elektropulēšanai izmantotā elektrolīta sastāvs bija CH₃CH₂OH (96%) : HClO₄ (70%) tilpuma attiecībā 5:1. Tikko pagatavotam elektrolītam veica testa elektropulēšanu, izmantojot alumīnija plāksnīti un platīna elektrodu, sakumā izdalījās gāze, tās izdalīšanās pakāpeniski samazinājās procesa gaitā. Kad gāzes izdalīšanās vairāk nebija novērojama, elektrolītu lietoja elektropulēšanai. Gāzes izdalīšanās uz anoda elektroda ir traucējoša, jo gāzes burbulīši palielina elektroda pretestību (polarizāciju), un veidojas nelīdzena sagataves virsma. Veicot elektropulēšanu, sagataves virsma sākumā bija pelēcīgi matēta, pulēšanas procesa beigās tā kļūst metāliski spīdīga (spoguļgluda). Pēc elektropulēšanas sagatavi skaloja destilētā ūdenī un nožāvēja saspiesta gaisa plūsmā.

Elektropulēšanas procesa gaitā pēc noteikta laika palielinājās strāvas stiprums (skat. 2.6. att.), tāpat novēroja elektropulēšanas elektrolīta sasilšanu (skat. 2.7. att.).



2.6. att. Strāvas stipruma atkarība no alumīnija sagataves elektropulēšanas laika



2.7. att. Elektropulēšanas elektrolīta sasilšana atkarībā no alumīnija sagataves elektropulēšanas laika

No grafikiem 2.6. un 2.7. attēlos ir redzams, ka elektropulēšanu nav ieteicams veikt pie lielas strāvas plūsmas, jo palielinās elektrolīta temperatūra, un elektrolīts iztvaiko. Tāpēc elektropulēšanu veic iekārtās, kas nodrošinātas temperatūras kontroli.

2.4.3. Alumīnija virsmas anodēšana

Lai uz alumīnija sagataves virsmas veidotos kvalitatīvs UAAO, ieteicams izmantot dubultās anodēšanas paņēmieni [12]. Dubulto anodēšanu veica konstantā temperatūrā līdzstrāvas režīmā, izmantojot konstantu potenciālu. Par katodu izmantoja platīna vai ogles elektrodu, par anodu – alumīnija sagatavi. Anodēšanas parametru izvēle bija atkarīga no izmantojamiem elektrolītiem un to koncentrācijas. Eksperimentos izmantoja 0,3 – 1,3 M H_2SO_4 , anodēšanas potenciāls 8 – 20 V, un 0,3 – 1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, anodēšanas potenciāls 40 – 60 V. Pirmā anodēšana ir nepieciešama, lai uz alumīnija sagataves izveidotos AAO poru aizmetņu struktūra, kas otrajā anodēšanā veicina sakārtotu poru veidošanos. Pirmās anodēšanas rezultātā uz alumīnija sagataves virsmas izveidojas AAO, taču poru regularitāte un lielums ir nevienmērīgs. Pirmās anodēšanas ilgums ir 2 stundas.

Pēc pirmās anodēšanas AAO ķīmiski kodināja, izmantojot H_3PO_4 : H_2CrO_4 (1,3 : 0,35 mol/L) ūdens šķīdumu, kodināšanu veica 3 stundas 60 – 70 °C temperatūrā [81]. Pēc oksīda kodināšanas alumīnija sagatavi noskaloja un vizuāli novērtēja tās kvalitāti (virsmas spīdīgumu, līdzenumu).

Ja anodēšanai izmantoja šūnu, kurai nav noteikts anodēšanas laukums (skat. 2.3.1. nodaļu), alumīnija plāksnīti (sagatavi) nožāvēja un no vienas puses pārklāja ar

nitrocelulozes laku. Laka kalpoja kā izolators, kas nepieļāva ar laku pārklātās sagataves puses anodēšanu. Rezultātā sagataves anodēšana notika tikai no tās sagataves puses, kas nebija pārklāta ar laku. Nitrocelulozes laku žāvēja istabas temperatūrā aptuveni 30 minūtes. Kad laka sacietēja, veica sagataves otro anodēšanu.

Otrās anodēšanas laikā ieguva UAAO slāni ar noteiktu biezumu un poru diametru. Otrās anodēšanas apstākļi bija identiski pirmajai anodēšanai, taču anodēšanas laiks bija īsāks. Anodēšanas laiku izvēlējās atkarībā no nepieciešamā UAAO biezuma, bet vismazāko anodēšanas laiku noteica no strāvas plūsmas kinētikas. Piemēram, izmantojot 0,3M H_2SO_4 elektrolītu, UAAO poru augšana sākās no 25. – 30. sekundes pēc anodēšanas sākuma. Ja anodēšanu veica īsākā laikā, tad UAAO netika iegūts.

Pēc otrās anodēšanas alumīnija sagatavi skaloja destilētā ūdenī, acetonā un izopropilspirtā. Skalošana acetonā bija nepieciešama, lai novāktu nitrolakas polimēru no alumīnija sagataves puses, kas nebija anodēta.

2.4.4. Virsmu nostiprinoša polimēra uznešana uz UAAO virsmas

Uz anodēšanas procesā iegūtās UAAO virsmas uznesa šķidru polimēru, kas nostiprina UAAO pēc alumīnija nokodināšanas (skat. 2.4.5. nodaļu). Virsmas nostiprināšanu veica ar: PMMA 6% šķīdumu anisolā vai etilmetakrilāta kopolimēra „B72” 4 – 7% šķīdumu tetrahidrofuranā. Polimēru uznesa, izmantojot rotējošā diska tehnoloģiju. Diska rotācijas ātrums bija 1500–3000 apgr./min. Pēc polimēra uznešanas paraugu žāvēja 12 stundas istabas temperatūrā.

2.4.5. Alumīnija un barjerslāņa kodināšana

Lai iegūtu UAAO membrānu, veica alumīnija pamatnes kodināšanu. Alumīnija kodināšanai izmantoja HgCl_2 vai CuCl_2/HCl maisījumu. Reakciju rezultātā izgulsnējās Hg vai Cu metāliskā veidā, bet tā kā minēto savienojumu ūdens elektrolīti nereaģē ar UAAO, tas palika neskarts.

Reducētie metāli no UAAO membrānas tika noņemti mehāniski. Varu var noskalot ar ūdens plūsmu, jo tas veido irdenas nogulsnes. Izgulsnētais dzīvsudrabs veido atsevišķus metāliskus pilienus un atdalās no virsmas, pēc tam virsmu skalo atšķaidītā HNO_3 [81, 101].

Pēc alumīnija kodināšanas iegūtā UAAO membrāna ir ar barjerslāni (aizvērtām porām). Praktiskajām vajadzībām bieži vien nepieciešamas membrānas, kuru poras ir atvērtas no abiem galiem. Barjerslāni nokodināja, iemērcot UAAO membrānu uz vairākām minūtēm fosforskābē paaugstinātā temperatūrā (60 – 80 °C). Lai nesagrautu un neizšķīdinātu UAAO membrānu, ir jāievēro kodināšanas laiks un kodināšanas šķīduma temperatūra.

2.4.6. UAAO maskas pārvešana uz substrātu

Pēc poru atvēršanas nostiprināto UAAO masku pārveša uz izvēlētajā substrāta virsmu, izmantojot ūdens virsmu. Polimēra kārtiņā nostiprinātā UAAO maska atrodas uz ūdens virsmas, bet substrāts atrodas zem ūdens. Pazeminot ūdens līmeni, polimērā nostiprinātā UAAO maska tika nosēdināta uz substrāta virsmas. Pēc maskas nosēdināšanas un ūdens novākšanas, paraugu žāvēja 24 stundas istabas temperatūrā. Polimēra noņemšanu no UAAO maskas veica acetona, izmantojot tiltiņa metodi ar šķīdinātāja plūsmas ātrumu ap 0,33 $\mu\text{L/s}$.

2.4.7. Nanodaļiņu masīvu izveide

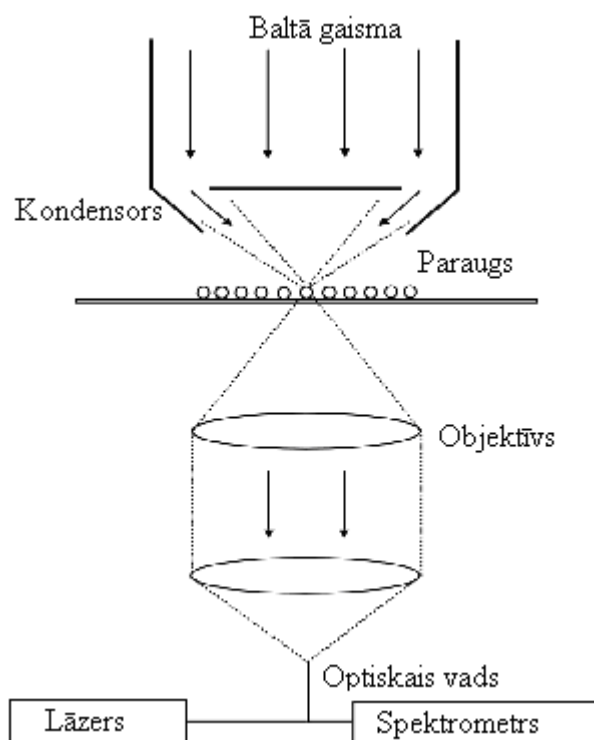
Metālu uzputināšanu caur UAAO maskām veica ar „Precision Etchieng Coating System Gatan Model 682” sistēmu. Nanodaļiņas ar diametru mazāku par 20 nm veidotas no 10 nm bieza Cr slāņa. Nanodaļiņas ar diametru virs 20 nm veidotas no Cr/Ag vai Cr/Au 3/20 nm bieziem slāņiem.

Lai atklātu nanodaļiņu masīvus, pēc uzputināšanas UAAO masku noņēma, izmantojot ķīmisko metodi. AAO masku nokodināja ar 0,2 M NaOH šķīdumu, izturot 12 stundas istabas temperatūrā. Alternatīvā metode ir mehāniskā AAO maskas noraušana, izmantojot līmlenti-”Thermal tape 120”.

2.4.8. Nanodaļiņu masīvu optisko īpašību pārbaude

Izveidoto nanodaļiņu masīvu optisko īpašību raksturošanai izmantoja skenējošo elektronu un tumšā lauka optisko mikroskopu.

Plazmonu rezonanses efekta mērījumus veica, izmantojot spektrometru „OCEAN Optics USB4000”, kas tieši savienots ar invertējošo mikroskopu OLYMPUS IX71, aprīkotu ar tumšā lauka novērošanas sistēmu un pozīcijas noteikšanas lāzeri (skat. 2.8. att.).

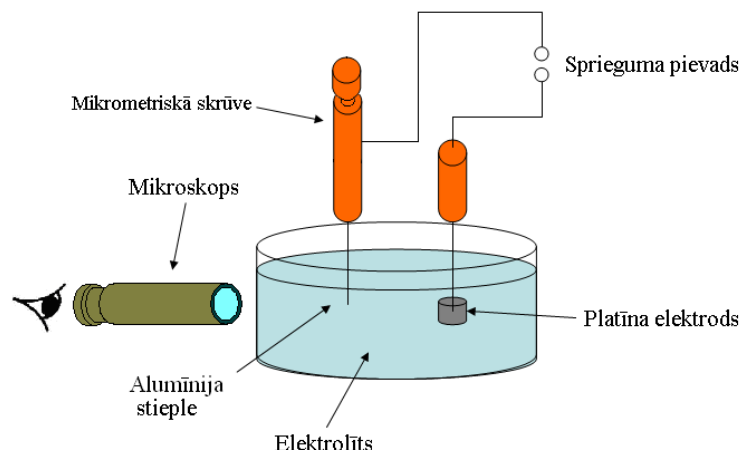


2.8. att. Tumšā lauka optiskā mikroskopa, pozīcijas noteikšanas lāzera un spektrometra slēguma shēma

Vispirms izveidoto nanodaļiņu masīvu aplūkoja tumšā lauka mikroskopā, plazmonu rezonansi ierosināja, izmantojot balto nepolarizēto gaismu, tad, izmantojot pozīcijas noteikšanas lāzeru, veica vietas identificēšanu, kurā tiks mērīta lokālā plazmonu rezonanse. Lāzers vizuāli parāda mērīšanas vietu no kuras tiek uzņemta plazmonu rezonances spektrs, jo mikroskopa redzes lauks ir vairāki simti mikrometri, bet spektru uzņem no vietas ar laukumu ap $25\ \mu\text{m}^2$. Mērīšanas vieta tika nofotografēta, lai vēlāk to varētu atrast to raksturošanai ar citām mikroskopijas metodēm, piemēram, SEM.

2.5. Zondu ar UAAO pārklājumu izveide

Zondes smailes tika veidotas, kodinot alumīnija stiepli ar diametru 0,25 mm un tīrības pakāpi 99.999% (GoodFellow). Kodināšanas veikšanai tika izveidota iekārta, ar kuras palīdzību var veikt elektrodu iegremdēšanu noteiktā dziļumā kodināšanas šķīdumā, kā arī veikt elektrodu izvilkšanu no kodināšanas šķīduma. Zondu veidošanai izmantoja 2.3.1. nodaļā aprakstīto anodēšanas iekārtu. Kodināšanas sistēma sastāv no kodināšanas trauka, platīna katoda elektroda, kura laukums ir aptuveni 10 reizes lielāks nekā iegremdētais alumīnija stieples virsmas laukums (skat. 2.9. att.). Alumīnija stiepli iestiprināja kodināšanas iekārtā un vertikāli iegremdēja elektrolīta maisījumā 2 mm dziļumā. Stieples iegremdēšanas dziļuma kontroli veica, izmantojot mikrometrisko skrūvi, vai mikroliftu.

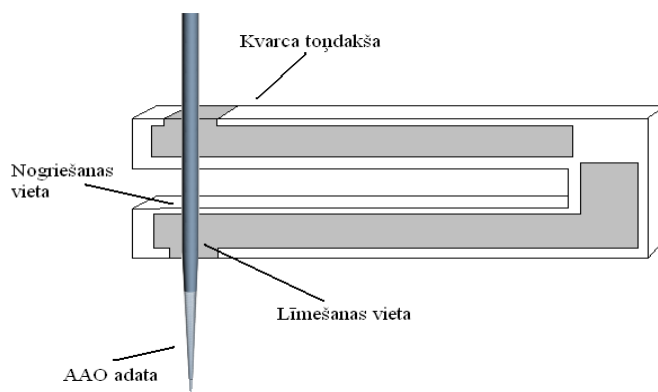


2.9. att. Zondu ar UAAO pārklājumu veidošanas iekārtas shēma [88]

Ar UAAO pārklātu zonu kodināšanas sistēma ir līdzīga STM zonu iegūšanas sistēmai [46], taču zonu kodināšanas process netiek veikts tik ilgi, kamēr kodināmā zonde tiek nokodināta līdz elektrolīta virsmai, jo tad tiek iegūtas zondes ar lielu smailes rādiusu. Zonu veidošanai izmantoja elektrolītus, no perhlorskābes, sērskābes un fosforskābes ūdens šķīdumiem, kuru koncentrācijas tika eksperimentāli piemeklētas, pievadītie elektrodu potenciāli bija 10 – 25 V [88]. Zonu veidošanu veica līdzstrāvas, maiņstrāvas un pulsējošas strāvas režīmos. Strāvas nodrošināšanai izmantoja līdzstrāvas barošanas avotu B5-45, maiņstrāvas barošanas avotu TE-100, un paštaisītu programmējamo pulsējošas strāvas avotu. Kodināšanas procesa vizuālai novērošanai izmantoja optisko mikroskopu 8X30.

2.5.1. Zonu ar UAAO pārklājumu sagatavošana DNS transportam

Izveidotās alumīnija zondes ar UAAO pārklājumu izmantoja DNS adresētās pārneses eksperimentos. Sākumā tika atlasītas derīgas zondes, kuru virsma bija vienmērīgi pārklāta ar UAAO un ar smailes rādiusu mazāku par 300 nm. Pēc tam zondes tika nostiprinātas uz kvarca toņdakšas, kas ir elektromehāniskais rezonators ar rezonanses frekvenci 32,768 kHz. Zondi pielīmēja pie kvarca toņdakšas, izmantojot elektrovadošo epoksīdlīmi BW2000. Elektrovadošā epoksīdlīme nepieciešama, lai alumīnija zondes serde būtu tiešā kontaktā ar vienu no rezonatora elektrodiem, caur kuru uz zondi tiek padots potenciāls DNS elektroforētiskai ievadīšanai zondē un izvadīšanai no tās. Pēc pielīmēšanas zondes smaile atradās 0,5 mm attālumā no rezonatora zara virsmas. Kvarca toņdakšas ar pielīmētu zondi shēma ir parādīta 2.10. attēlā.



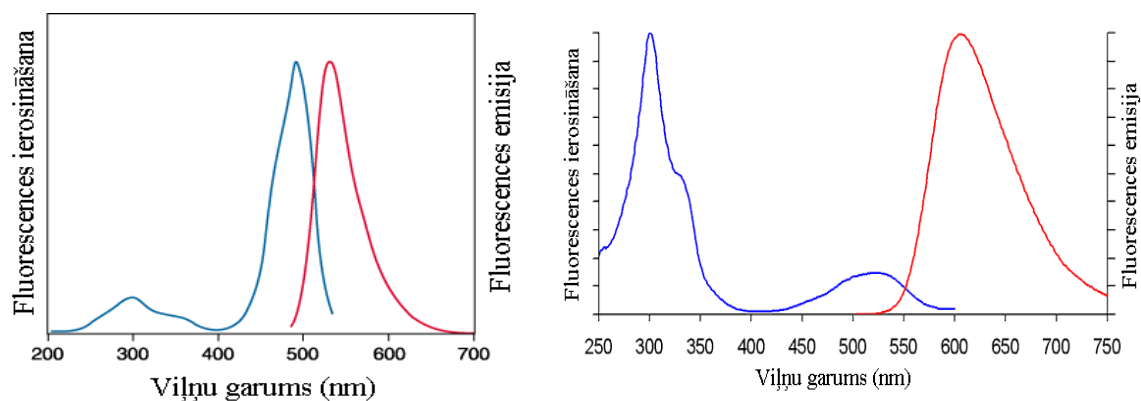
2.10. att. Alumīnija zondes ar UAAO pārklājumu līmēšanas princips

Pielīmēšanas laikā zonde atradās speciālā paštaisītā mehāniskajā turētājā, ar kura palīdzību zondi tuvināja pie kvarca toņdakšas. Zondes līmēšanas procesu kontrolēja, izmantojot optisko mikroskopu. Pielīmēto zondi žāvēja 20 stundas 50 °C temperatūrā, pēc tam nogrieza zondes alumīnija stieples lieko daļu. Izveidoto konstrukciju, kas sastāvēja no kvarca toņdakšas un zondes ar UAAO pārklājumu, testēja elektroniski. Elektronisko testēšanu veica ar oscilācijas kontroles sistēmu „NANONIS”, testēšanas rezultātā noteica kvarca toņdakšas rezonanses frekvenci un noskaidroja izveidotā svārstību kontūra labumu. Testēšanas rezultātā arī noskaidroja, vai kvarca toņdakšas sistēma nav bojāta, un vai izveidotā sistēma spēj darboties.

2.5.2. Materiālu sagatavošana DNS pārnesei (DNS iezīmēšana ar fluorescences marķieriem)

Vielu adresētai pārnesei tika izmatoti DNS, iezīmēti ar vienu no sekojošiem iezīmēšanas marķieriem: YOYO-1 vai etīdija bromīdu ($C_{21}H_{20}BrN_3$). Divu dažādu marķieru izmantošana bija nepieciešama, lai pierādītu, ka ievadāmā DNS tiešām atrodas zondē. Katrs marķieris fluorescē savā spektrālajā apgabalā, un šie apgabali nepārklājas, līdz ar to tas izslēdz iespēju marķieru fluorescenci sajaukt ar kādu citu nejaušu spektru.

YOYO-1 un etīdija bromīda fluorescences un tās ierosināšanas spektri ir parādīti 2.11. attēlā.



2.11. att. Fluorescences un fluorescenci ierosinošās gaismas spektri iezīmētai DNS (pa kreisi – iezīmēšana ar YOYO-1, pa labi – ar etīdija bromīdu); zilā likne – fluorescenci ierosinošās gaismas spektrs, sarkanā likne – fluorescences spektrs [89, 90]

YOYO-1 un etīdija bromīda marķieru priekšrocības:

1. Tiem ir spožas krāsas dažādos spektra rajonos, tos ir viegli atšķirt.
2. YOYO-1 un etīdija bromīda marķieru fluorescences spektrs nesakrīt ar AAO fluorescenci, kas ir 390 – 480 nm [43]. YOYO-1 fluorescence ir robežās 509 – 560 nm, bet etīdija bromīda fluorescence 580 – 650 nm. Etīdija bromīda fluorescence ir vājāka nekā YOYO-1 tomēr tas ir vieglāk atšķirams no AAO fluorescences nekā YOYO-1.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Tehnoloģijas liela laukuma UAAO masku veidošanai

Uz plazmonu rezonanses izmaiņām (efekta) bāzētu sensoru iegūšanai un atmiņas elementu veidošanai elektronikā ir nepieciešami pēc iespējas lielāki vienmērīgi nanodaļiņu masīvu pārklājumi. Lai arī sensoros ir iespējams izmantot individuālas nanodaļiņas, tomēr lieli nanodaļiņu masīvi uzlabo signāla/trokšņu attiecību, turklāt nanodaļiņu savstarpējā mijiedarbība rada būtiski atšķirīgas plazmonu rezonanses spektra īpašības. Nanodaļiņu masīvu ieguvei var izmantot UAAO masku tehnoloģiju, kas ir ekonomiski lētāka un ātrāka metode nekā elektronstaru litogrāfijas sistēmu izmantošana. Lai izveidotu nanodaļiņu masīvus, ir nepieciešams anodētās maskas pārnest uz piemērotu pamatni. Literatūrā ir demonstrētas pārvešanas tehnoloģijas UAAO maskām ar laukumu $\sim 100 \mu\text{m}^2$. Lai pārnestu liela laukuma (virs 1 cm^2) UAAO maskas, tika modificētas jau zināmās masku ieguves un transportēšanas tehnoloģijas.

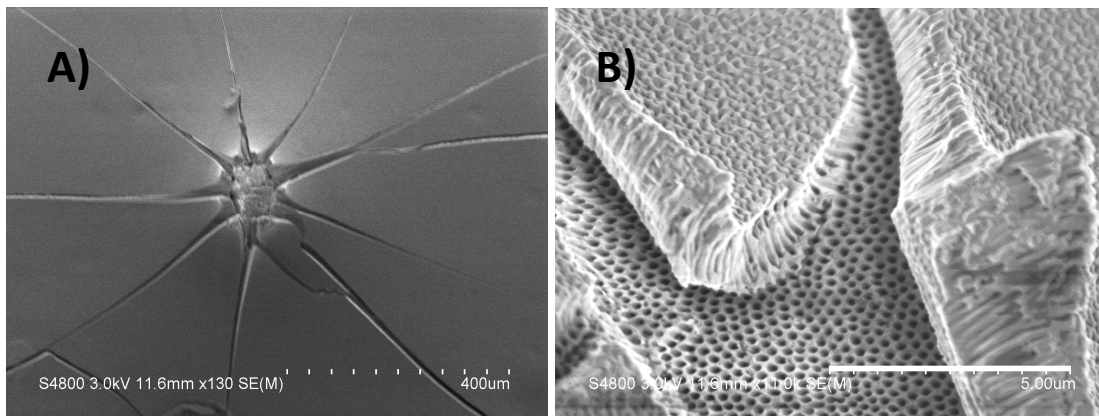
3.1.1. UAAO iegūšana dažādās anodēšanas šūnās

Izveidotās anodēšanas šūnas, kas aprakstītas 2.3.1. un 2.3.2. nodaļās, tika pārbaudītas dažādu spriegumu režīmos un dažādos elektrolītos: spriegumu intervālos 6 - 25 V sērskābes, 20 - 60 V skābeņskābes un 90 - 195 V fosforskābes elektrolītos. Tika noskaidrots, šūna, kas izveidota Al anodēšanai ar iegremdēšanas metodi (2.2. attēls), ir piemērota izmantošanai līdz 60 V spriegumiem. Veicot anodēšanu fosforskābes elektrolītos pie sprieguma lielāka nekā 60 V, uz alumīnija sagataves šķautnēm un virsmas var notikt oksīda slāņa bojāšana, kuras rezultātā uz atklātas Al virsmas nanoporainā slāņa tuvumā vai zem tā tiek sadalīts ūdens un izdalās gāzes. Gāzu izdalīšanās rezultātā UAAO uz sagataves šķautnēm plaisā un izveidojas defekti, kuriem ir mazāka pretestība virsmas oksīda jonu plūsmai. Defektu veidošanās UAAO kārtiņā uz šķautnēm vai alumīnija virsmas anodēšanas procesā izsauc strāvas fluktuācijas vai strāvas palielināšanos.

Šūna, kas izveidota Al anodēšanai ar iegremdēšanas metodi, tika piemērota arī Al zondes smaiļu, kuras ir pārklātas ar UAAO, veidošanai. Šūnas konstrukcijā ir iekļauts mehāniskais pacēlājs, ar kuru ir iespējams regulēt kodināmās zondes iegrimi.

Anodēšanas šūnu, kas paredzēta noteikta laukuma virsmas anodēšanai (2.4. attēls), var izmantot anodēšanai līdz 200 V spriegumam fosforskābē, taču šajā šūnā anodēšanu var veikt tikai pie strāvas blīvuma mazāka par $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pie lielākiem strāvas blīvumiem ir

novērojama anodētās virsmas caursīte, kas izpaužas kā porainā oksīda daļēja atslāņošana no virsmas vai arī pilnīga atraušana no virsmas un regulāru poru izveidi uz Al virsmas apakšējā slānī (skat. 3.1. att.).

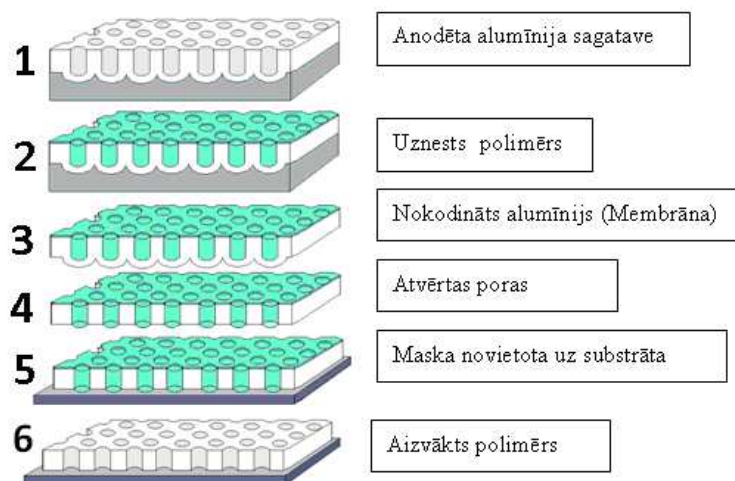


3.1. att. Pirmajā anodēšanā izveidotā AAO slāņa virsmas ar defektu SEM attēls. Veidošanas spriegums 200 V, strāvas blīvums $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$: A) AAO slāņa kopskats; B) sekundārā porainā struktūra bojājuma vietā

Anodēšanas šūnā, kas ir paredzēta noteikta laukuma virsmas anodēšanai, temperatūra tiek mērīta tieši uz elektroda virsmas nevis kopējās anodēšanas elektrolīta tilpnē, kā tas ir šūnā, kas izveidota anodēšanai ar iegremdēšanas metodi. Temperatūras mērīšana uz anodēšanas elektroda virsmas nodrošina ātrāku temperatūras izmaiņu reģistrēšanu un regulēšanu nekā šūnā, kur temperatūra tiek mērīta šķidrumā.

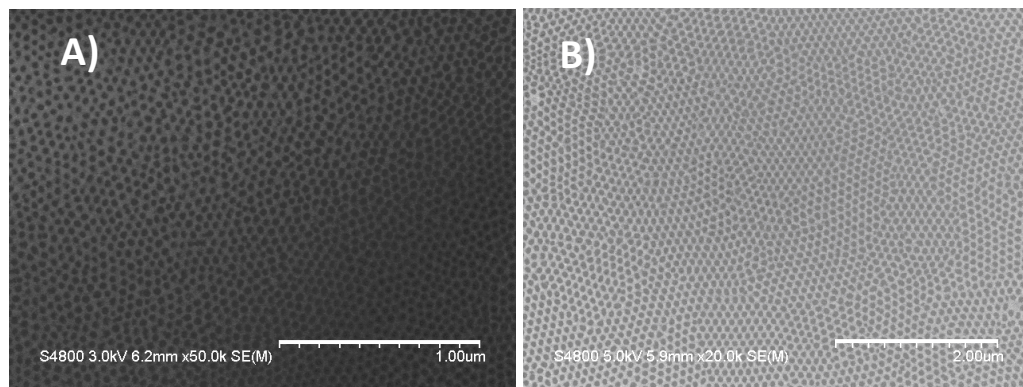
3.1.2. UAAO kārtiņu izveide

Lai iegūtu UAAO ar variējamiem poru diametriem un starpporu attālumiem, tika izmatoti dažādu skābju elektrolīti (sērskābe, fosforskābe, skābeņskābe) dažādās koncentrācijās. Lielu laukumu UAAO masku veidošanai kā elektrolīti galvenokārt tika izmantoti 0,3 M sērskābe un skābeņskābe. Maskas izveide tika veikta vairākās secīgās stadijās, operāciju secība ir redzama 3.2. attēlā.



3.2. att. UAAO kārtiņas izveides un pārvešanas uz substrāta virsmas shēma: 1 - UAAO kārtiņa, izveidota uz Al virsmas; 2 - uzests kārtiņu nostiprinošs polimērs; 3 - nokodināts metāliskais alumīnijs, 4 - nokodināts barjerslānis, atvērtas poras; 5 - ar polimēru nostiprināta kārtiņa novietota uz substrāta; 6 - UAAO maska uz virsmas pēc polimēra aizvākšanas

Veicot anodēšanu sērskābes elektrolītā pie spriegumiem 15 - 22 V, tika iegūtas UAAO kārtiņas ar poru diametriem robežās no 26 līdz 40 nm (skat. 3.3. A att.), bet anodējot skābeņskābes elektrolītā pie spriegumiem 40 - 60 V, tika iegūts UAAO kārtiņas ar poru diametriem no 44 līdz 80 nm (skat. 3.3. B att.). Sērskābes un skābeņskābes elektrolītos iegūto UAAO masku raksturlielumi parādīti tabulā 3.1.



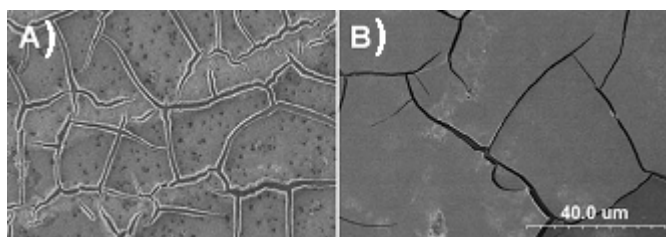
3.3. att. UAAO virsmu SEM attēli: A) anodēšana veikta 0,3 M H_2SO_4 elektrolītā pie sprieguma 20 V, poru diametrs 32 nm; B) anodēšana veikta 0,3 M skābeņskābes elektrolītā, anodēšanas spriegums 40 V, poru diametrs 54 nm

UAAO veidošanas parametri un masku raksturlielumi

Anodēšanas spriegums (V)	Laiks (s)	Skābe, koncentrācija	Maskas biezums (nm)	Poru diametrs pēc to atvēršanas (nm)
20	35	0,3M H ₂ SO ₄	90±15	32±8
20	45	0,3M H ₂ SO ₄	155±34	32±8
40	35	0,3M H ₂ C ₂ O ₄	140±30	54±10

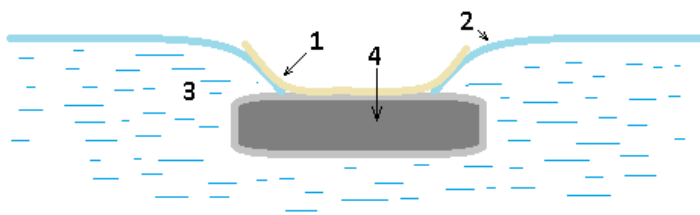
Nanodaļiņu masīvu veidošanai ar UAAO kārtiņu palīdzību ir nepieciešamas maskas ar „poru diametrs : maskas biezums” attiecība 1:3 [91]. Izvērtējot šo prasību, ir redzams, ka liela diametra poru maskas var būt relatīvi biezākas, tāpēc tās būs mehāniski izturīgākas nekā maskas ar maza diametra porām.

Pārnesot liela laukuma ($\geq 1 \text{ cm}^2$) UAAO kārtiņas uz substrāta virsmu, izmantojot literatūrā aprakstītos kārtiņu nostiprinošos plānus polimēra slāņišus [71], uz virsmām tika iegūtas fragmentētas maskas. Attēla 3.4. redzamās UAAO maskas tika veidotas atbilstoši 3.1. attēlā parādītajai secībai. Alumīnija virsmas otrā anodēšana tika veikta 45 sekundes 0,3 M H₂SO₄ elektrolītā pie sprieguma 20 V. Iegūtā UAAO kārtiņa (1) tika apstrādāta ar nostiprinošo polimēra pārklājumu (2) ar mērķi izveidot mehāniski izturīgu kārtiņu, kura netiktu sagrauta nākošajos apstrādes etapos. Darbā UAAO mehāniskās stingrības palielināšanai kā pārklājums tika izmantots PMMA 6% šķīdums anisolā. Polimēra šķīdumi tika uznesti uz sausas anodētās alumīnija sagataves izmantojot rotējošā diska metodi ar rotācijas ātrumiem 1500 un 3000 apgr./min., kā rezultātā uz virsmas izveidojās attiecīgi ~3,6 un ~1,8 μm biezas polimēra kārtiņas. Pēc tam ar CuCl₂ tika nokodināts metāliskais alumīnijs un uz šķīduma virsmas palika ar PMMA nostiprināta UAAO kārtiņa (3). Lai iegūtu nanoporainas maskas, poru vienu galu bloķējošais barjerslānis tika nokodināts 5% fosforskābē 20 minūtes (4). Pēc tam UAAO maska ar nostiprinošo PMMA membrānu tika pārnesta uz virsmas (5) un polimērs tika izšķīdināts acetona, kā rezultātā uz virsmas palika UAAO maskas ar poru diametriem 32±8 nm un biezumu 155±34 nm. Kā redzams no attēla 3.4., UAAO slānim, kura laukums ir apmēram 100 μm^2 , UAAO mehāniska nostiprināšana ar šādu polimēra kārtiņu ir nepietiekoša, jo polimēra slānis nespēj nodrošināt pietiekamu stingrību uz kodināšanas šķīduma virsmas alumīnija kodināšanas procesā (skat. att.3.4.).



3.4. att. Uz silīcija virsmas pārnesto UAAO masku SEM attēli. UAAO kārtiņa iegūta 0,3 M H_2SO_4 elektrolītā pie potenciāla 20 V. Anodēšanas laiks 45 s, poru diametrs 32 nm, maskas biezums 155 nm. Izmantotais nostiprinošā polimēra PMMA slānīša biezums: A) 1,8 μm ; B) 3,6 μm

Viens no galvenajiem UAAO maskas fragmentēšanas iemesliem ir tas, ka, atbrīvojot UAAO kārtiņu, alumīnija kodināšanas procesā ar plānu polimēra slānīti nostiprinātā UAAO kārtiņa izliecas, jo Al pamatnes noņemšanas laikā notiek Al kodināšana arī zem UAAO kārtiņas malām (skat. 3.5. att.). Vēl viens no maskas fragmentēšanas iemesliem ir arī Al kodināšanas procesā radušos vara nogulšņu uzkrāšanās uz UAAO virsmas.



3.5. att. Alumīnija kodināšanas procesa, atbrīvojot liela laukuma ar plānu polimēra slānīti nostiprinātu UAAO, shēma: 1 – ar plānu polimēra kārtiņu nostiprinātais UAAO; 2 – kodināšanas šķīduma virsma; 3 – kodināšanas šķīdums; 4 – metāliskais alumīnijs

Lai izvairītos no UAAO kārtiņas fragmentēšanas un iegūtu liela laukuma pārklājumus, var palielināt polimēra kārtiņas biezumu, bet tad izmantot rotējošā diska tehnoloģiju nav lietderīgi. Bieza virsmas nostiprinošā polimēra kārtiņa apgrūtina masku atsegšanu, jo tās noņemšanai ir nepieciešams ilgāks polimēra šķīdināšanas laiks, kurā var tikt nevienmērīgi atsegta UAAO maska un tā šķīdinātāja mehāniskās iedarbības rezultātā tā var tikt sagrauta.

Lai papildus nostiprinātu UAAO virsmu, virs 1,8 vai 3,6 μm biezajiem nostiprinošā PMMA slānīšiem tika uzests parafīna slānis. Rezultātā palielinājās izveidotās struktūras mehāniskā stingrība, turklāt parafīna slāni pēc tam var noņemt atsevišķi, neietekmējot PMMA pamatslāni. Parafīna slāņa noņemšana ir nepieciešama, lai atvieglotu maskas atbrīvošanu no polimēra PMMA termiskās iedarbības rezultātā.

Parafīns tika uzklāts uz PMMA virsmas 2-3 mm biezā slānī, veicot tā termisku kausēšanu. Parafīna uzklāšanas procesā nedrīkst pieļaut alumīnija sagataves metāliskās daļas pārklāšanu ar parafīnu. Pēc UAAO virsmas nostiprināšanas, sagatavei atrodoties uz kodināšanas šķīduma virsmas, tika veikta alumīnija kodināšana.

3.1.3. Alumīnija kodināšana

Alumīnija kodināšanai lietojot CuCl_2 ūdens sāļsskābes šķīdumu, tika novērota vara nogulsņu, kuras pēc tam ir jānovāc, izgulsnēšanās uz UAAO virsmas. Lai atbrīvotos no vara nogulsnēm, tika palielināta HCl koncentrācija kodināšanas šķīdumā. Tas izraisīja intensīvāku gāzu izdalīšanos, kuras, savukārt, mehāniski iedarbojās uz vara nogulsnēm, taču šī iedarbība bija nepietiekoša, lai UAAO virsmu attīrītu no Cu nogulsnēm.

Lai izvairītos no vara nogulsņu veidošanās, Al kodināšanas šķīdumam tika pievienots FeCl_3 , kā rezultātā, izdevās izvairīties no metāliskā Cu nogulsnēm uz UAAO virsmas. Kodināšanas procesā gan CuCl_2 , gan FeCl_3 reaģē ar metālisko alumīniju skat. 3.1 un 3.2 vienādojumu:



Al kodināšanas ātrums, izmantojot FeCl_3 , ir mazāks nekā kodinot ar CuCl_2 . FeCl_3 galvenā loma kodināšanas procesā ir virsmas attīrīšana no Cu nogulsnēm pēc reakcijas vienādojuma 3.3:



Tika noteikts, ka kodināšanas šķīduma optimālākais sastāvs ir $\text{CuCl}_2 : \text{HCl} : \text{FeCl}_3 = 0,4 : 0,1 : 0,6 \text{ mol/L}$.

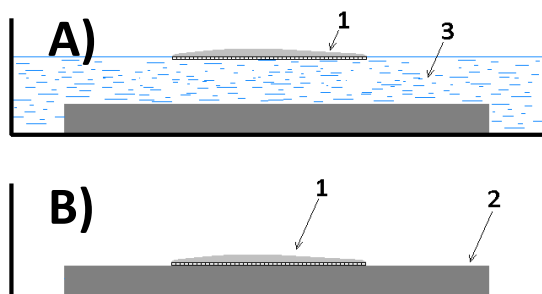
Papildus, lai samazinātu kodināšanas šķīduma spraiguma spēkus, kuri var mehāniski deformēt UAAO kārtiņu, alumīnija kodināšanas šķīdumam tika pievienota virsmas aktīva viela - nejonisks surfoktants, Triton X-100 (40-50 μL uz 20 mL kodināšanas šķīduma).

Lietojot papildus UAAO virsmas nostiprināšanu ar parafīnu, alumīnija kodināšana tika veikta pazeminātā temperatūrā 4-6 °C, jo pie augstākām temperatūrām parafīna slānis zaudē cietību.

3.1.4. UAAO membrānas pārvešana uz virsmu

Pēc metāliskā alumīnija noņemšanas atsegtā UAAO kārtiņa tika kodināta (skat. 3.2. (4) att.), lai atvērtu poru barjerslāni un iegūtu ultraplāno AAO masku. Barjerslāņa kodināšana tika veikta 20 minūtes 5% H_3PO_4 šķīdumā istabas temperatūrā līdzīgi kā alumīnija

noņemšanas gadījumā, paraugam atrodoties uz šķīduma virsmas. Pēc kodināšanas membrāna tika nosēdināta uz substrāta virsmas, pazeminot ūdens līmeni traukā (skat. 3.6. att.).



3.6. att. Ar polimēru un parafīnu nostiprinātās UAAO kārtiņas uznešana uz substrāta virsmas, izmantojot ūdens līmeņa pazemināšanu: A) nostiprinātā maska (1), šķīdums (3), B) UAAO maska (1) uz substrāta (2) virsmas

Pēc kārtiņas novietošanas uz substrāta virsmas tika veikta žāvēšana 24 stundas istabas temperatūrā. Tik ilga žāvēšana bija nepieciešama, lai aizvāktu ūdens slānīti, kurš veidojas starp masku un substrāta virsmu, kā arī ūdeni no nanoporām.

3.1.5. Nostiprinošā polimēra un parafīna slānīša noņemšana

Lai iegūtu UAAO masku ir jānoņem nostiprinošā polimēra un parafīna slānīši. Nostiprinošo slānīšu noņemšana ir sarežģīts uzdevums, jo šajā operācijā maska ir visvieglāk mehāniski ietekmējama.

Vispirms tika noņemts 1-2 mm biežais parafīna slānis, kuru izšķīdināja heksānā. Paraugu nav ieteicams iemērt šķīdumā, jo parafīna šķīdināšanas laikā ar PMMA nostiprināto UAAO membrānu ar šķīduma plūsmas kustību var atraut un aiznest prom no substrāta virsmas. Otrkārt starp UAAO membrānu un substrātu var nokļūt šķīdinātājs un izšķīdinātais parafīns. Tā kā uz robežvirsmas ir apgrūtināta šķīdumu apmaiņa, ir sarežģīti atbrīvoties no polimēra un šķīdinātāja paliekām starp AAO membrānu un substrātu.

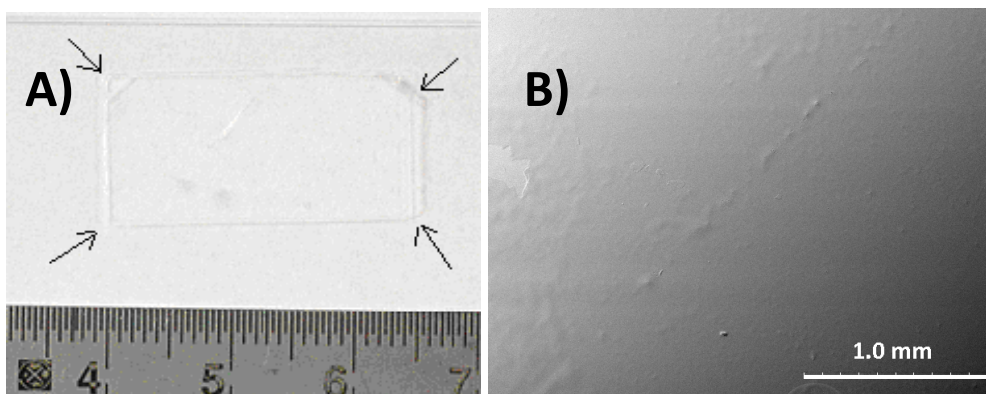
Parafīna slāņa noņemšana tika veikta, izmantojot slīpo plakni vai tiltiņa metodi, heksāna plūsmā ar ātrumu 0,15 – 0,33 mL/sekundē. Pēc parafīna noņemšanas no PMMA slānīša virsmas tika veikta parauga termiskā apstrāde, kuras laikā PMMA nostiprinošais polimērs tika sublimēts - oksidēts. Paraugs tika karsēts 2 stundas 500 °C temperatūrā kvarca caurulē (diametrs 45 mm garums 700 mm), caur kuru plūst skābeklis ar ātrumu 0,2 - 0,3 L/min.

Termiskās iedarbības procesā sadalās viss PMMA polimērs. Termiskā polimēra noņemšana ir drošāka par šķīdināšanas metodēm, jo ir mazāka iespēja sagraut masku.

Maskas sagraušana, veicot nostiprinošā polimēra šķīdināšanu, var notikt, jo, šķīdinātājam pakļūstot zem maskas, var samazināties UAAO adhēzija ar virsmu līdz pat daļas vai visas maskas atslāņošanai no virsmas. Aizvācot polimēru, to termiski sadalot, iegūst tīrākus paraugus, jo gāzveida reakcijas produkti tiek vieglāk aizvadīti prom no nanoporainā materiāla salīdzinot ar šķīdumiem un ir iespējams izvairīties no izšķīdušo materiālu paliekām pēc šķīdinātāja iztvaikošanas. Parafīna slānīša noņemšana pirms parauga termiskās apstrādes ir nepieciešama drošības apsvērumu dēļ lai karsēšanas caurulē skābekļa atmosfērā neatrastos pārāk liels daudzums iztvaikojušā nostiprināšanas materiāla, kas var novest pie polimēra un parafīna aizdegšanās vai sprādzienbīstamas gāzes izveidošanās.

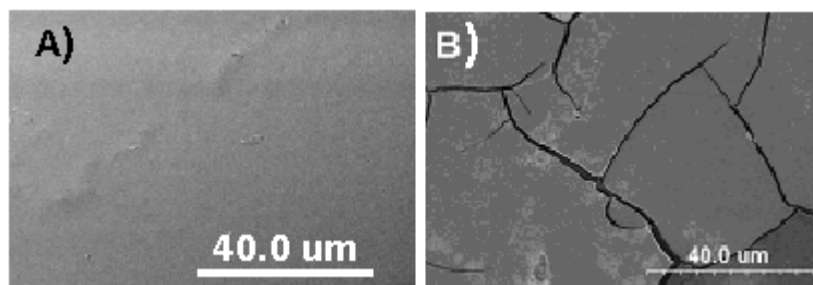
Gadījumos, kad substrāta pamatnei nebija pieļaujama termiskā apstrāde, nostiprināšanas polimēra PMMA slānītis tika noņemts, to izšķīdinot polāros šķīdinātājos tādos kā acetons vai tetrahidrofurāns.

Izmantojot augstāk minēto masku uznešanas tehnoloģiju izveidoto liela izmēra UAAO masku, piemēri ir parādīti 3.7. un 3.8. A attēlos. Laukumā lielākā par 1 cm^2 tika iegūta viendabīga UAAO maska ar poru diametru 50 nm, biezumu ap 250 nm.



3.7. att. UAAO maska ar poru diametru 50 nm un biezumu ap 250 nm uz stikla virsmas ar laukumu $>1\text{ cm}^2$ optiskie attēli dažādos palielinājumos

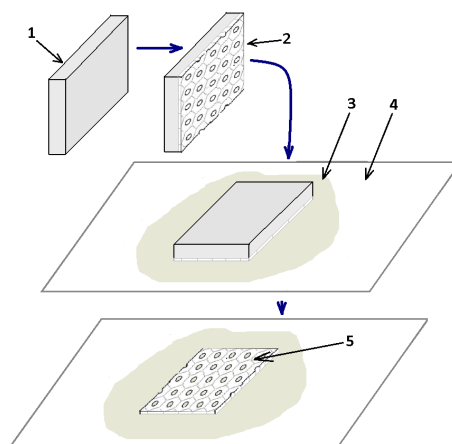
No attēliem redzams, ka, izmantojot UAAO nostiprināšanai ar PMMA un parafīna slānīšiem un termisko apstrādi PMMA aizvākšanai, tika iegūta nefragmentēta maska (attēli 3.7. un 3.8. A) salīdzinot ar masku, kas tika iegūta, izmantojot nostiprinājumu tikai ar plānu PMMA slānīti un ķīmisko metodi tās noņemšanai (skat. 3.8. B attēlu).



3.8. att. UAAO maskas uz stikla virsmas SEM attēli: (A) maska iegūta, pārklājot UAAO virsmu ar PMMA un parafīna slānīšiem; (B) maska iegūta, pārklājot UAAO virsmu ar $\sim 3,6 \mu\text{m}$ biezu PMMA slānīti

3.1.6. UAAO maskas pārvešana, pielīmējot to pie virsmas

Lai samazinātu UAAO kārtiņas sagraušanas iespēju tika izmantots alternatīvs UAAO kārtiņas nostiprināšanas paņēmiens, to pirms Al kodināšanas pielīmējot pie virsmas ar 6% PMMA šķīdumu anizolā (skat. 3.9. att.).

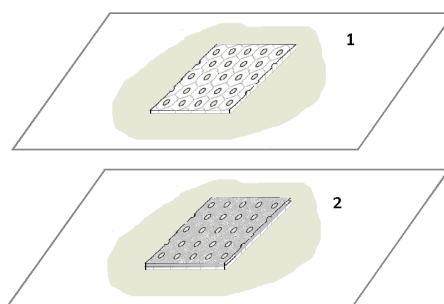


3.9. att. UAAO kārtiņas pielīmēšana pie cietas virsmas: 1 – alumīnija plāksnīte; 2 – anodētā alumīnija plāksnīte; 3 – līmēšanai izmantotais polimērs, 4 – pielīmēšanas virsma, 5 – atsegta UAAO kārtiņa pēc Al kodināšanas

Par nostiprināšanas virsmu tika izmantots stikla priekšmetstikliņš, uz kura no anodētās puses tika pielīmēta UAAO sagatave, kā parādīts 3.9. attēlā. Kā līme tika izmantots 6% PMMA šķīdumu anizolā un pielīmēšana tika veikta tā, lai starp savienotajām daļām nebūtu gaisa ieslēgumu. Izveidotā struktūra tika žāvēta 24 stundas istabas temperatūrā. Tika noskaidrots, ka līmēšanai nevar izmantot polimērus, kas šķīdināti acetona, jo starp stiklu un alumīnija plāksnīti veidojas zonas, kurās ir gaisa ieslēgumi, tāpēc plāksnītes anodētā virsma netiek pielīmēta vienmērīgi. Tukšo zonu izcelsmi var izskaidrot ar acetona tvaiku klātbūtni,

jo, polimēram žūstot, acetona tvaikam, kas atrodas starp stiklu un alumīnija sagatavi, ir apgrūtināta izeja. Ja UAAO slānis nav stingri saistīts ar substrātu, alumīnija kodināšanas laikā UAAO kārtiņa pilnīgi vai daļēji tiek atrauta no substrāta virsmas.

Alumīnija kodināšana un poru barjerslāņa atvēršana tika veikta ar tādiem pašiem reaģentiem kā aprakstīts (3.1.3. un 3.1.4. nodaļās) ar atšķirību, ka paraugs tika iegremdēts šķīdumā, nevis tika novietots uz šķīduma virsmas. Pēc poru atvēršanas iegūtā UAAO maska virsma tika noskalota un nožāvēta. UAAO maskas pārvešana no priekšmetstikliņa uz citu virsmu tika veikta sekojoši. Vispirms uz membrānas virsmas tika uzņemts parafīna slānis (skat. att. 3.10.), pēc tam sagatave tika iemērkta acetona šķīdumā, lai izšķīdinātu pielīmēšanai pie stikla izmantoto PMMA slāni.

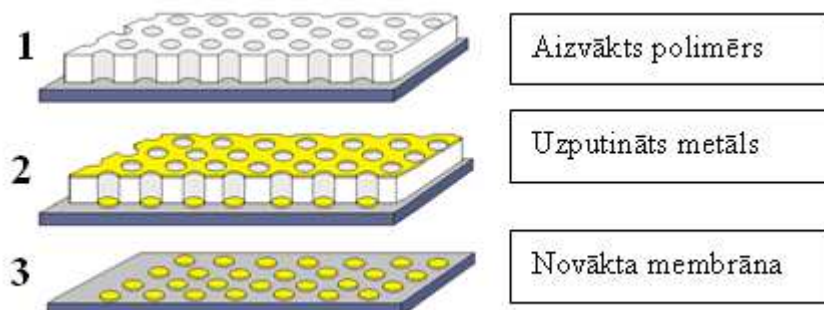


3.10. att. Parafīna uzvešana uz UAAO membrānas virsmas: 1 – maska pēc alumīnija nokodināšanas un poru atvēršanas, maska atrodas uz fiksējošās virsmas, 2- uzkausētais parafīna slānis uz maskas virsmas

Acetons izšķīdina pielīmēšanai izmantoto PMMA slāni, bet parafīns ar piesaistīto UAAO masku paliek šķīdumā. Acetons šķīdināšanai tika izvēlēts tāpēc, ka parafīnam ir lielāks blīvums nekā acetona - attiecīgi $0,9 \text{ g/cm}^3$ un $0,791 \text{ g/cm}^3$, kas nodrošināja, ka ar parafīnu nostiprinātā UAAO membrāna neuzpeldēja šķīdinātāja virspusē PMMA šķīdināšanas laikā. Pēc PMMA izšķīdināšanas acetons tika nomainīts ar ūdeni, līdz ar to arī parafīna nostiprinātā UAAO maska tika pacelta uz ūdens virsmas. Ar parafīnu pārklātās UAAO membrānas tālāka pārvešana uz substrātu tika veikta līdzīgi kā aprakstīts nodaļās 3.1.4 un 3.1.5. Lai gan līmēšanas metode nodrošina labāku UAAO kārtiņas mehānisko stingrību alumīnija kodināšanas laikā, šī metode ir laikietilpīgāka, tāpēc darbā tika izmantota UAAO virsmas nostiprināšanas ar PMMA un parafīna slāņiem.

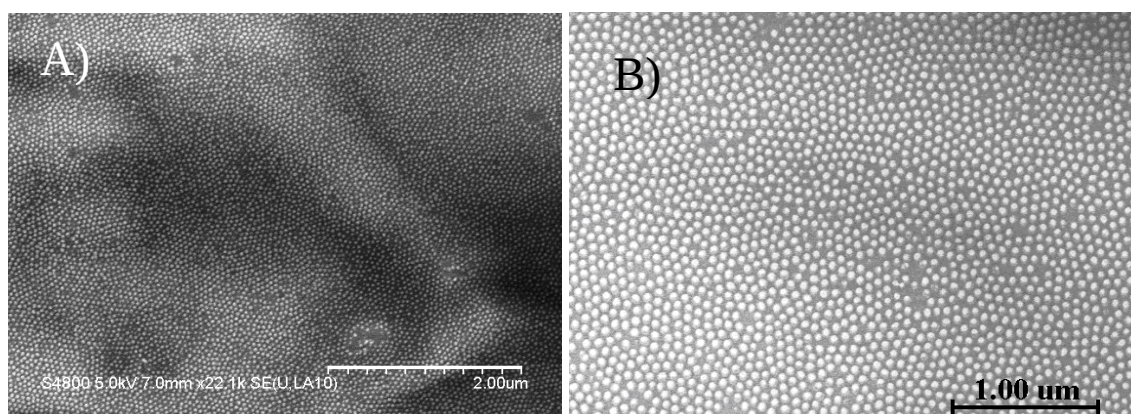
3.2. Nanodaļiņu masīvu izveide

Nanodaļiņu masīvi tika iegūti, veicot metālu uzputināšanu uz substrāta caur UAAO maskām. Nanodaļiņu masīvu izveidi shematiski var apskatīt 3.11. attēlā.



3.11. att. Secīgo operāciju shēma, veidojot nanodaļiņu masīvus: 1 – uz substrāta virsmas uznesta UAAO maska, 2 – uzputināts metāls, 3 – nanodaļiņu masīvs iegūts, noņemot masku

Izmantojot jonu putināšanas tehnoloģiju, uz stikla un silīcija substrātiem tika iegūti liela laukuma (virs 1 cm^2) un 24 - 70 nm diametra nanodaļiņu masīvi. Liela laukuma nanodaļiņu masīvu veidošanas un maskas materiāla aizvākšanas tehnoloģijas izstrādei nanodaļiņas tika veidotas no Ti un Cr, jo tiem ir laba adhēzija ar stikla un silīcija virsmām. Ag un Au nanodaļiņu adhēzijas nodrošināšanai starp substrātu un Ag vai Au, sākotnēji uz substrāta virsmas tika uzputināts 3 - 5 nm biezs Cr vai Ti starpslānis un pēc tam tika uzputināts nepieciešamā biezuma Ag vai Au slāniši. Lai atbrīvotos no UAAO maskas un uz tās virsmas uzputinātā metāla, tika veikta AAO šķīdināšana vai noraušana ar termisko līmlenti.



3.12. att. Sudraba nanodaļiņu masīvu uz stikla virsmas SEM attēli: A) maska iegūta anodējot Al pie 20 V, nanodaļiņu diametrs 24 nm, B) maska iegūta anodējot Al pie 40 V, nanodaļiņu diametrs 54 nm

Attēla 3.12. parādīti Ag nanodaļiņu ar diametriem 24 nm un 54 nm masīvi, kuri tika iegūti, uzputinot sudrabu caur UAAO maskām, kas attiecīgi iegūtas sērskābes (spriegums 20 V) un skābeņskābes (40 V) elektrolītos. Iegūto UAAO masku biezumi attiecīgi bija 100 un 150 nm. Kā redzams no attēla, nanodaļiņas nesaskaras viena ar otru un ir tuvu sakārtotas. Iegūto nanodaļiņu masīvi atrodas vienā plaknē.

3.3. Nanodaļiņu masīvu ar daļiņu diametru mazāku par 20 nm iegūšana

Lai iegūtu nanodaļiņu masīvus ar diametru mazāku par 20 nm, ir nepieciešamas UAAO maskas ar poru diametru mazāku par 20 nm un kārtiņu biezumu mazāku par 100 nm lai nodrošinātu poru diametra/biezuma attiecību mazāku par 1:5. Literatūra ir norāde, ka kinētisko procesu palēnināšanai un poru diametra samazināšanai anodēšanas elektrolītam var pievienot glikola šķīdumu, ar kura palīdzību tiek pazemināta elektrolīta sasalšanas temperatūra, līdz ar to ir iespējams strādāt -20 °C temperatūrā un pie zemas anodēšanas strāvas plūsmas [100].

Darbā, lai palēninātu anodēšanas ātrumu, tika veikta anodēšana pie pazeminātiem spriegumiem. Pie anodēšanas spriegumiem 8 – 12 V 0,3M H₂SO₄ elektrolītā uz Al virsmas veidojas UAAO kārtiņas ar poru diametriem 8 – 16 nm.

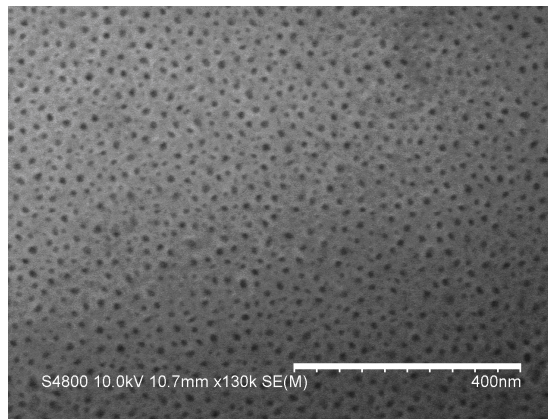
Veicot eksperimentāli iegūto poru diametra salīdzināšanu ar teorētiskajiem aprēķiniem (skat. formulas 1.15. – 1.16.) vislabākā sakritība novērojama pie anodēšanas sprieguma 8 V (skat. 3.2. tabulu).

3.2. tabula

Anodētā alumīnija ultraplāno kārtiņu poru diametrs, anodēšanu veicot 0,3 M sērskābē pie spriegumiem 8, 10 un 12 V.

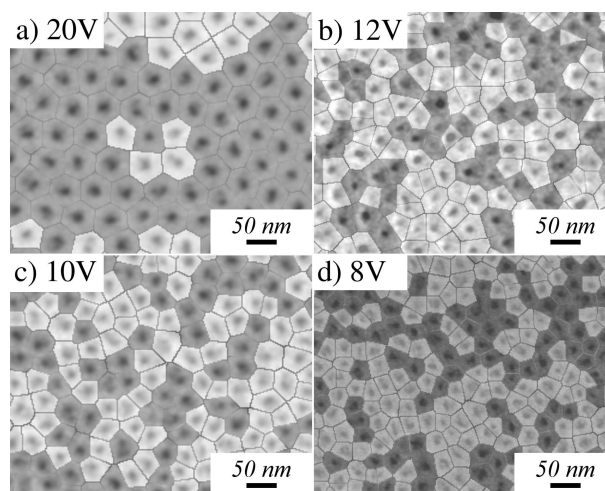
	Spriegums (V)		
	8	10	12
Teorētiskie poru diametri (nm)	7,2	9	10,8
Iegūtais poru diametrs pirms barjerslāņa šķīdināšanas (nm)	8±2	13±2	16±2
Iegūtais poru diametrs pēc barjerslāņa šķīdināšanas (nm)	-	18±2	20±2

Kā redzams tabulā 3.2., poru barjerslāņa šķīdināšanas procesā iegūto poru diametri palielinās, kas izskaidrojams ar poru iekšējo paplašināšanos barjerslāņa kodināšanas rezultātā. Veicot anodēšanu pie 8 V, tika iegūtas AAO virsmas ar tuvu sakārtotu poru izvietojumu (skat. att. 3.13.) proti, attālums starp blakusesošo poru centriem ir gandrīz nemainīgs, bet virsmai kopumā nav periodiskas struktūras.



3.13. att. AAO struktūras uz alumīnija virsmas, kura iegūta pie anodēšanas potenciāla 8 V, 0,3M H₂SO₄ elektrolītā, SEM attēls. Poru diametrs 8±2 nm

Porainās alumīnija oksīda virsmas raksturošanai tika veikta poru sakārtotības analīze izmantojot „Voronoja” diagrammas. Diagrammas veido no AAO virsmas attēliem, kas iegūti ar SEM. Analizējot poraino AAO virsmas attēlu, poru tilpnes tika definētas kā punkti, kuriem var digitāli noteikt atrašanās koordinātas. Katram punktam ar blakus esošo tika novilkta imaginārā robeža, kas izveido noteiktas formas daudzstūrī. Daudzstūru malas tika iegūtas, velkot taisnes starp diviem tuvākajiem punktiem un iegūto nogriezni dalot uz pusēm ar perpendikulāru taisni. Apkopojot datus par iegūto dažādo daudzstūru skaitu uz virsmas, var novērtēt cik daudz dotajā virsmā ir heksagonālu, pentagonālu un citu daudzstūru. Veicot „Voronoja” diagrammu analīzi, kas iegūtas no AAO virsmām, kuras anodētas 0,3 M sērskābes elektrolītā pie dažādiem spriegumiem, tika noskaidrots, ka pie anodēšanas spriegumiem 20 V, 12 V, 10 V un 8 V iegūto heksagonālo poru daudzums sastāda attiecīgi 80%, 38%, 45%, 44% no kopējā poru skaita. Iegūto „Voronoja” diagrammu analīzes attēli un poru struktūras dažādos spriegumos ir redzamas 3.14. attēlā.

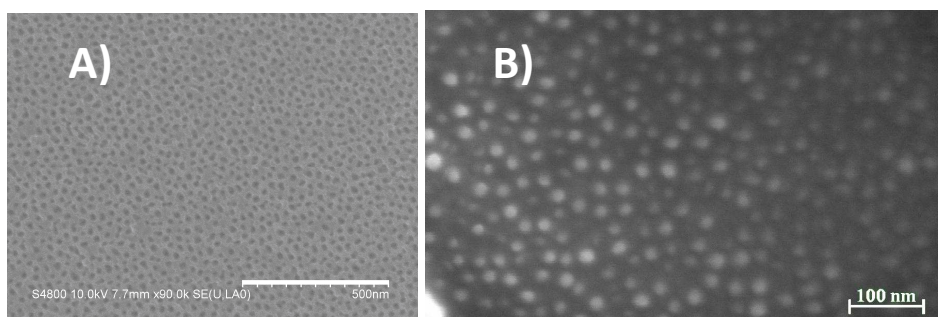


3.14. att. UAAO poru SEM attēli no kuriem iegūtas „Voronoja” diagrammas, kas iezīmē neheksagonālās poras. Anodēšana veikta pie potenciāla 8 V 0,3 M H₂SO₄ elektrolītā, poru diametrs 8±2 nm

Kā redzamas no „Voronoja” diagrammu analīzes, vislielākā poru sakārtotība, jeb heksagonālā struktūra ir novērojama AAO virsmai, kas iegūta, anodējot pie 20 V sprieguma. Mazākos par 20 V anodēšanas spriegumos heksagonālo poru skaits samazinās.

Masku pārnese uz substrāta virsmu tika veikta membrānām, kas iegūtas izmantojot 10 V un lielāku anodēšanas potenciālu. Pie 8 V anodētai maskai ar poru diametru ~8 nm, un nosacījumu, ka poru diametra un membrānas biezuma attiecībā jābūt 1:3, maskas biezumam ir jābūt ~24 nm. Realizēt tik plānu masku pārnese lielā laukumā pagaidām nav izdevies.

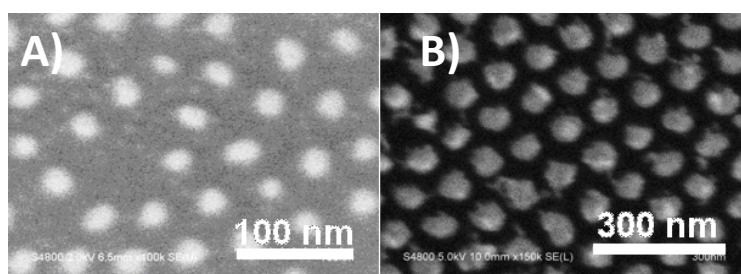
Anodējot pie 10 V, tika iegūtas maskas ar poru diametriem no 16 līdz 20 nm un biezumiem no 35 līdz 74 nm. Maskas tika izmantotas Cr nanodaļiņu masīvu izveidei uz silīcija un stikla virsmas. Maskas noņemšana no substrāta virsmas tika veikta mehāniski ar līmlenti. Iegūtajos masīvos nanodaļiņu diametri bija robežās no 15 līdz 20 nm (skat. 3.15.B att.)



3.15. att. Maskas un iegūto daļiņu SEM attēli: A) UAAO maska ar poru diametru 19 nm un biezumu 74 nm, iegūta pie anodēšanas sprieguma 10 V, B) nanodaļiņu ar diametriem 15 - 19 nm masīvs, iegūts, izmantojot UAAO masku

3.4. Nanodaļiņu masīvu plazmonu rezonanse

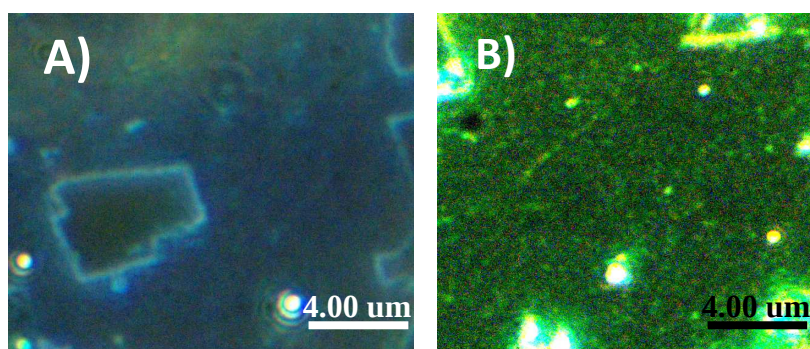
Plazmonu rezonances mērījumi tikai veikti Ag nanodaļiņu masīviem, kuri izveidoti uzputinot caur UAAO maskām, kuras tika iegūtas sērskābes un skābeņskābes elektrolītos. Caur maskām, kas veidotas sērskābes elektrolītos, tika iegūti masīvi ar nanodaļiņu diametriem 14 - 24 nm un savstarpējo attālumu 20 - 28 nm, (skat. piemēru 3.16. A att.). Izmantojot skābeņskābi, tika iegūti masīvi ar nanodaļiņu diametriem 60 - 74 nm (skat. 3.16. B att.). Attēlos var redzēt, ka dažu nanodaļiņu kontūras nav apaļas, kas, iespējams, ir saistīts ar nepilnībā nošķīdināto AAO masku vai arī nanodaļiņu veidošanos neregulāras formas porās.



3.16. att. Nanodaļiņu masīvu SEM attēli: A) sērskābes elektrolītā iegūtā maska, nanodaļiņu diametrs 20 - 24 nm, B) skābeņskābes elektrolītā iegūtā maska, nanodaļiņu diametrs 60 - 74 nm

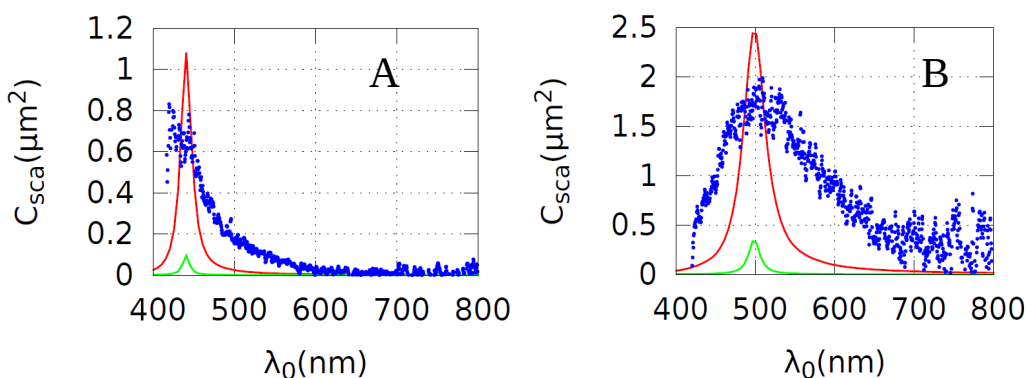
Maza diametra sudraba nanodaļiņu masīvu tumšā lauka optiskie attēli parādīti 3.17. attēlā. Kā redzams no optiskā attēla, 14 nm diametra nanodaļiņu masīva sadalījums pa virsmu ir vienmērīgs. Sudraba nanodaļiņu masīvu optiskās izkliedes rezonances ir zilzaļajā spektra reģionā (450 - 500 nm) un tās maksimuma vērtība atkarīga no nanodaļiņu izmēra un savstarpējā attāluma (skat. 3.17. attēlu). Izveidotiem nanodaļiņu masīviem tika mērīti plazmonu rezonances spektri (izkliedes šķērsriezums atkarībā no viļņa garuma). 3.18. attēlā

nomērītie spektri parāda, ka iegūtos nanodaļiņu masīvu plazmonu rezonanse ir novērojama redzamajā spektra diapazonā.



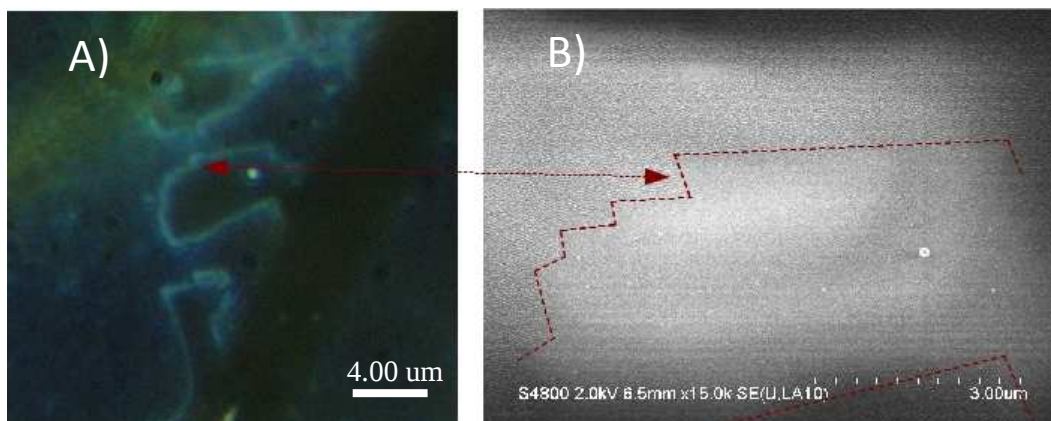
3.17. att. Nanodaļiņu masīvu tumšā lauka optiskie attēla uzņēmumi: A) nanodaļiņu diametrs 14 nm, B) nanodaļiņu diametrs 22 nm

Izmantojot plazmonu rezonances aprēķinu metodes [102] tika iegūtas teorētiskas plazmonu rezonances spektru līknes. Teorētiskajos aprēķinos nanodaļiņu diametri un to sastarpējie attālumi atbilda eksperimentos iegūtajiem nanodaļiņu masīviem. Teorētisko aprēķinu spektra līknes polarizētā un nepolarizētā gaismā ir attiecīgi parādītas ar sarkano un zaļo līniju. Kā redzams no eksperimentā iegūtajiem un teorētiski aprēķinātiem spektriem, to maksimumi sakrīt, taču eksperimentālās līknes ir platākas, ko var izskaidrot ar izveidoto nanodaļiņu izmēru un formas nevienmērīgumu.



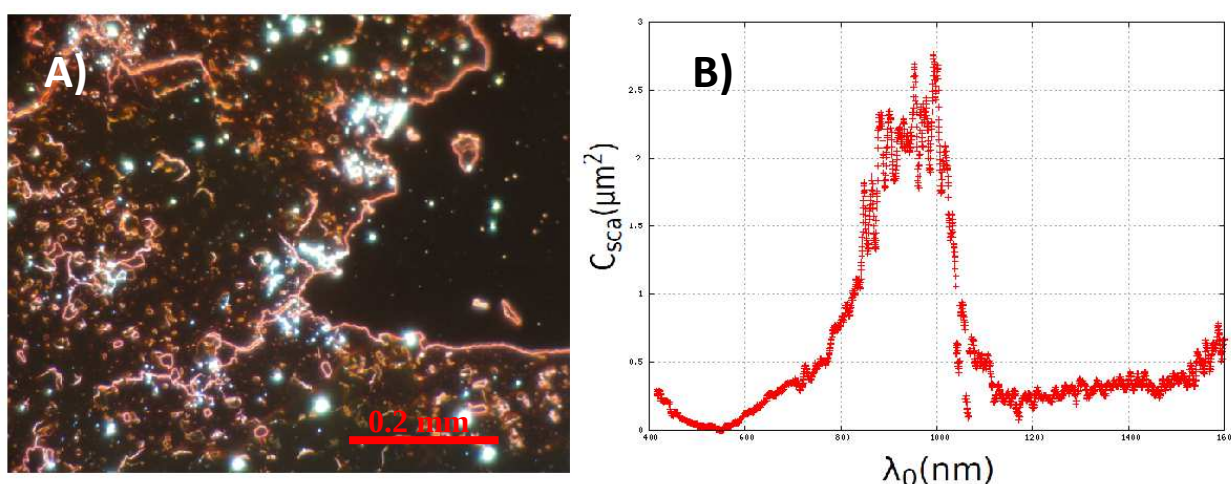
3.18. att. Sudraba nanodaļiņu masīvu optiskās izkļiedes plazmonu rezonances spektri: A) – nanodaļiņas 18-24 nm; B) - nanodaļiņas 67 nm. Sarkanā līkne – teorētiskā izkļiede nepolarizētā gaismā, zaļā līkne – teorētiskā izkļiede polarizētā gaismā, zilie punkti atbilst eksperimentāliem datiem

Veicot izveidoto nanodaļiņu masīvu optisko mikroskopiju tumšā laukā, tika noteikts, ka dotie masīvi izkļiedē gaismu dažās zonās intensīvāk nekā citās. Analizējot iegūtos attēlus tika konstatēts, ka pastiprināta gaismas izkļiede ir novērojama masīvu kontūru robežzonās (skat. 3.19. att.).



3.19. att. Nanodaļiņu masīvu kontūru raksturošana: A - optiskais tumšā lauka mikroskopa attēls, kurā ir redzama kontūra (parādīta ar bultu), B – SEM attēls dotajai zonai; ar līnijām izcelta robežzona, kuru atdala apgabalu ar nanodaļiņām (pa kreisi) no apgabala, kur nav izveidots nanodaļiņu masīvs (pa labi)

Zelta nanodaļiņu ar 20 – 25 nm diametru masīvu plazmonu rezonanses spektrs ir novērojams sarkanajā - infrasarkanajā diapazonā, (skat. 3.20. att.).



3.20. att. Zelta nanodaļiņu masīvs: A) tumšā lauka mikroskopijas attēls; B) optiskās izkliedes spektrs nanodaļiņām ar diametru 24 nm

Izmantojot tumšā lauka mikroskopiju, noteikts, ka izveidotajiem sudraba un zelta nanodaļiņu masīviem ir novērojama lokālā plazmonu rezonanse, to rezonanses spektrs atkarīgs no daļiņu diametra un materiāla. No eksperimentu rezultātiem var secināt, ka izveidotie nanodaļiņu masīvi ir perspektīvi tālākiem pētījumiem, jo tie ir tuvu sakārtoti un nanodaļiņas nesaskaras viena ar otru.

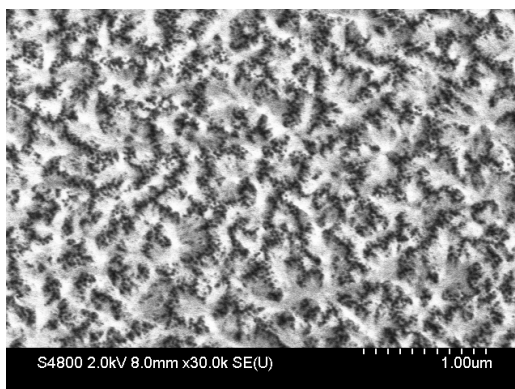
Dažāda izmēra daļiņu kombinācijas var būt noderīgas jaunu strukturētu materiālu veidošanā elektronikā, saules enerģijas akumulēšanas iekārtās un sensoros.

3.5. Ar UAAO pārklātu alumīnija zonu iegūšana

Darbā tika pārbaudītas iespējas izgatavot Al konusveida virsmas, kuras ir pārklātas ar UAAO kārtiņu. Konusveida virsmas, kuras ir pārklātas ar nanoporainu materiālu, ir perspektīvas specializētu zonu izveidei, kas var būt izmantotas vielu pārnesei.

Zondes ar UAAO pārklājumu tika veidotas, izmantojot sērskābes un fosforskābes ūdens šķīdumus. Fosforskābe neelektroķīmiskos procesos tiek lietota AAO slāņa kodināšanai un barjerslāņa noņemšanai, veicot poru atvēršanu. Tika pieņemts, ka, veicot anodēšanu pie zemiem spriegumiem līdz 25 V, fosforskābe iedarbosies tikai ķīmiski, kodinot AAO, bet AAO slānis veidosies, anodējot alumīniju sērskābes elektrolītā. Kodināšanas process zonu veidošanai ir svarīgs, lai izveidotu zondes smaili.

Veicot eksperimentu sērijas tika noskaidrots, ka zonu veidošanas procesa realizācijai ir nepieciešams izmantot koncentrētākus skābju šķīdumus nekā vispārpieņemtā AAO veidošanā anodēšanas procesā [12, 13], jo, izmantojot atšķaidītas skābes, intensīvāk notiek alumīnija oksīda iegūšana nekā alumīnija oksīda šķīšana, ko pierāda arī att. 1.1. attēlā redzamā potenciāla- pH diagramma [18]. Turpretī anodējot koncentrētos šķīdumos, tiek nodrošināta vienlaicīga virsmas anodēšana, kā arī oksīda šķīdināšana un zondes smailes veidošanās. Eksperimentos tika piemērots, ka zondes, pārklātas ar nanoporainu kārtiņu var iegūt elektrolītos kas sastāv no H_2SO_4 , un H_3PO_4 maisījuma ar koncentrāciju intervālos 3,1 – 7,5 un 3,5 – 8,4 mol/L. Lai noskaidrotu doto elektrolītu anodēšanas un kodināšanas īpašības, tie tika testēti uz plakanām virsmām, un tika konstatēts, ka sērskābes – fosforskābes elektrolītos veidojas porainas struktūras, taču poras tiek intensīvi šķīdinātas, kā rezultātā neiegūst sakārtotas struktūras (skat. 3.21. att.).



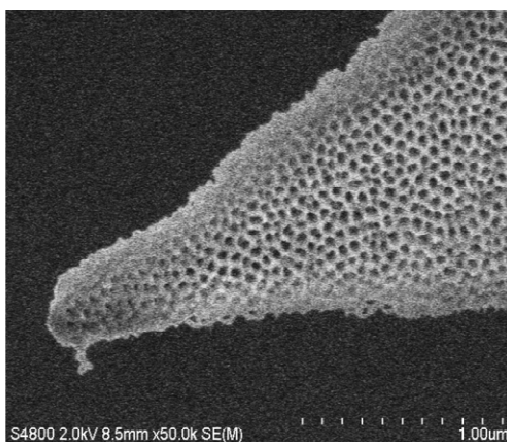
3.21. att. Plakanas Al virsmas SEM attēls pēc anodēšanas sērskābes – fosforskābes elektrolītā (4,7 un 5,2 mol/L), anodēšanas potenciāls 15 V, anodēšanas laiks 30 sekundes

Kā redzams no SEM attēla, izmantojot sērskābes – fosforskābes elektrolītu, nav iegūta poraina virsma [12]. Attēlā ir redzami struktūru sakopojumi, kuros ir saskatāma poraina virsma. No iegūtā attēla var secināt, ka anodēšanas procesā veidojas AAO, taču tas tiek šķīdināts un pāri palikušas oksīda struktūras daļas virsmas spraiguma spēka iedarbībā tiek savilkta kopā.

Veicot doto elektrolītu testēšanu zonu kodināšanas eksperimentos, tika noskaidrots, ka zondes var iegūt izmantojot visas augstāk minētās elektrolītu koncentrācijas, taču visoptimālākais kodināšanas - anodēšanas elektrolīts kas sastāv no H_2SO_4 , un H_3PO_4 , attiecībā 4,7 un 5,2 mol/L.

3.5.1. Zondes ar UAAO pārklājumu iegūšana līdzstrāvas režīmā

Veicot eksperimentus līdzstrāvas režīmā un anodējot - kodinot stiepli sērskābes-fosforskābes elektrolītā, tika iegūtas smailes, kurām ir porainas virsmas (skat. piemēru 3.22. att.), taču sekmīgo zonu iznākums ir ap 10 %, kas liecina par dažādām konkurējošām reakcijās anodēšanas- kodināšanas laikā.



3.22. att. AAO zondes smailes, izveidotas anodējot līdzstrāvas režīmā, SEM attēls. Smailes rādiuss 130 nm, poru diametrs 40-60 nm.

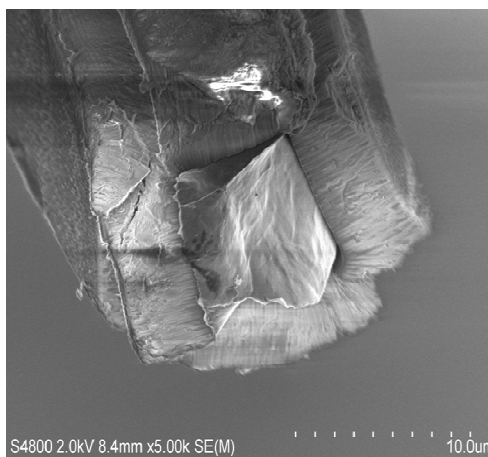
Zondes veidošanas laikā pievadītais pozitīvais potenciāls bija robežās no 6 līdz 40 V. Procesā sākumā pievadītais potenciāls no 6 V pakāpeniski tika palielināts ar ātrumu ap 0,5 V/s. Sprieguma palielināšana bija nepieciešama, lai veidoties UAAO pārklājumam biežumā uz apaļas virsmas rastos poru konkurenci, kas uz apaļas virsmas izraisa oksīda slāņa atšķelšanu un atraušanos [88]. Zondes tika iegūtas istabas temperatūrā. Paaugstinot temperatūru, anodēšanas un kodināšanas reakcijas ātrumi palielinājās, taču temperatūras paaugstināšana neietekmēja ne zonu struktūru, ne kvalitatīvo- labo zonu iznākumu.

Veicot zonu veidošanu līdzstrāvas režīmā, bieži varēja novērot, ka AAO virsma ir sašķelta (skat. 3.23. att.). Kā redzams attēlā, zondes pārklājums ir sašķēlies divās daļās, kas liecina, ka uz apaļas virsmas AAO ir saspriegots.



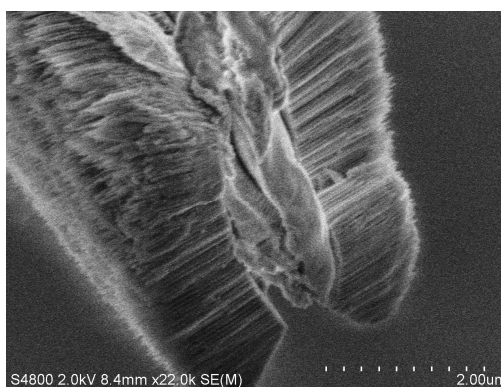
3.23. att. Iegūtā zondes smailes, kuras AAO virsma ir sašķelta, SEM attēls. Zonde veidota līdzstrāvas režīmā H_2SO_4 , un H_3PO_4 , attiecībā 4,7 un 5,2 mol/L

Lai pārbaudītu vai zondes smailes galā ir saglabājusies metāliska serde un noteiktu AAO kārtiņas biezumu, tika veikta zondes šķērsriezuma struktūras izpēte. Al stieple tika iegremdēta elektrolītā 7 mm dziļumā, kodināšana tika veikta līdzstrāvas režīmā līdz anodēšanas potenciālam 27 V. Visintensīvākā kodināšana notika elektrolīta ap 2 mm dziļumā no robežas šķīdums/gaiss. Stieples diametram intensīvās kodināšanas zonā samazinoties līdz aptuveni 15 μm , tās izturība kļūst par vāju, lai noturēt šķīdumā iegremdēto pārējo stieples svaru, tādēļ tā visvairāk nokodinātajā posmā pārtrūkst. Ar šo metodi iegūto zondes šķērsriezumu var redzēt 3.24. attēlā. No attēla var redzēt, ka zondes iekšienē (serdē) ir saglabājusies neanodēts metāliskais alumīnijs. Zondes virskārta ir pārklāta ar 4000 nm biezu AAO kārtu. Redzams, ka poras tik biežā slānī neaug radiāli pret centru, bet veidojas noteiktās plaknēs. Dažādu plakņu kontaktu vietā ir saskatāma AAO sašķelšanās. Lūzumu veidošanos oksīda kārtiņā var izskaidrot ar to, ka poras uz alumīnija virsmas aug perpendikulāri virsmai, taču, porām augot perpendikulāri apaļai virsmai, rodas spriegumi, un porains pārklājums sāk šķēlēties. Ar noraušanas metodi iegūtais šķērsriezums raksturo zondes struktūru vidusdaļā, taču zondes smailes struktūra paliek nezināma.



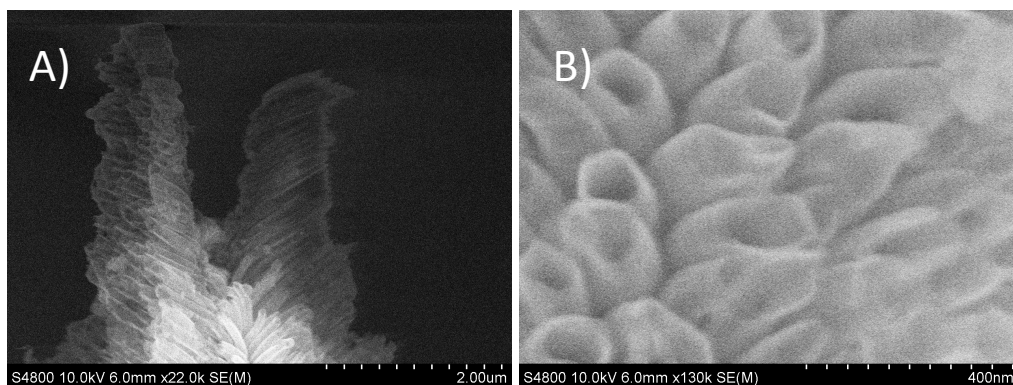
3.24. att. Līdzstrāvas režīmā iegūtās zondes šķērs griezuma SEM attēls. Apkārt Al serdei redzams AAO oksīda veidotais slānis

Lai izpētītu zondes smailes struktūru, zonde tika salauzta. Zondes salaušana normālā istabas temperatūrā nedod uzskatāmus rezultātus, jo zondes serdē esošais alumīnijs plastiski deformējas un nav iespējams noteikt tā iepriekšējo formu. Lai palielinātu metāliskā Al trauslumu, zonde tika atdzesēta šķidrajā slāpekļī -195 °C. Pēc atdzesētas zondes smailes mehāniskas salaušanas, lūzuma vietās var novērot krasu robežu starp alumīniju un AAO kārtiņu, kā arī AAO kārtiņas šķērs griezumu. Kā redzams attēlā 3.25., smailes rajonā AAO kārtiņa ir sadalījusies 2 daļās. Iegūtais attēls demonstrē, ka biežam AAO slānim (~1000 nm) ir tendence veidoties plāknē. Starp abām AAO kārtiņām Al virsma ir pārklāta ar plānu AAO slāni.



3.25. att. Līdzstrāvas režīmā veidotās zondes šķērs griezuma SEM attēls, kurš iegūts pēc līdz šķidrā slāpekļa temperatūrai atdzesētas zondes salaušanas

Veicot AAO kārtiņu izpēti, tika novērots, ka AAO individuāla nanopora var zaudēt sasaisti ar blakus esošajām porām un izkārtoties nevis paralēli, bet noteiktā leņķī viena pret otru (skat. 3.26. att.). Šo leņķi, acīmredzot, nosaka alumīnija virsmas izliekums.



3.26. att. Līdzstrāvā veidotas zondes SEM attēls: A) zondes smaile, uz kuras ir saskatāmas AAO atsevišķas cauruļveida poras; B) cauruļveida poras palielinājumā

Līdzstrāvas režīmā iegūtām zondēm ir novērojamas lielas atšķirības nanoporu sakārtojumā, zondes konusa daļā un pašā smailē. Viens no iespējamiem atšķirību iemesliem varētu būt virsmas dažāda alumīnija virsmas pasivācija uz zondes smailes un uz konusa virsmas.

Izvērtējot zonu veidošanas paņēmieni, izmantojot līdzstrāvas metodi, var secināt, ka ir grūti kontrolēt zondes kodināšanas ātrumu, jo notiek alumīnija stieples virsmas pasivācija. Pasivācijas efektu var izskaidrot ar biezu oksīda slāņa veidošanos anodēšanas procesā uz zondes virsmas. Oksīda slānis bremzē jonu plūsmu un zondes smailes kodināšanu. Veidojoties biežam nanoporainā oksīda slānim, oksīda virsma sāk sašķelties, izveidojot nelīdzenu virsmu, vai izveidojot asas šķautnes. Tika konstatēts, ka zonu veidošanas procesā H_3PO_4 kodināšana ātrums ir mazāks par poru veidošanās ātrumu, tāpēc veidojas biezs oksīda slānis un garas poras.

Gadījumos, kad kodināšanas process apstājas pasivācijas dēļ, kodināšanu bija iespējams atjaunot, palielinot pieliktā sprieguma vērtību par 3-5 V. Process atjaunojas spontāni un anodēšana un kodināšana norit intensīvāk nekā līdz tam. Palielinot anodēšanas potenciālu, palielinās varbūtība, ka izveidotajā oksīdā notiks elektriskā caursite. Oksīda elektriskā caursite notiek pie 25 V un lielākiem spriegumiem, un tai bija gadījuma raksturs.

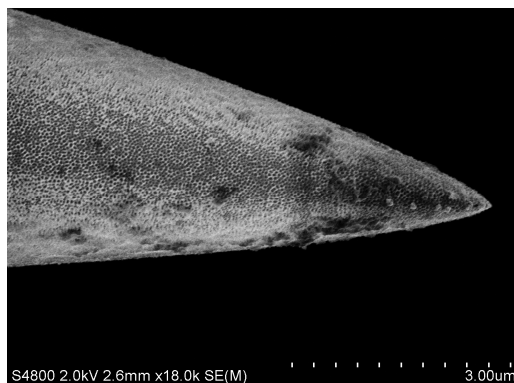
Līdzstrāvas režīmā izveidoto zonu vidējie raksturlielumi ir sekojoši: AAO poru diametrs ir robežās 40 – 60 nm, poru dziļums zondes konusa vidusdaļā ir līdz 4000 nm, iegūto smailu rādiusi ir robežās no 130 līdz 2000 nm.

Tā kā ar līdzstrāvas metodi iegūtām zondēm ir slikta atkārtotamība un arī poru garums ir liels, tika pētītas iespējas iegūt pārklājumus citos anodēšanas režīmos, kuros tiktu veicināta izveidotā oksīda šķīdināšana, smailes intensīvāka veidošana un plānāku AAO kārtiņu veidošanos.

3.5.2. Zondes ar UAAO pārklājumu iegūšana maiņstrāvas režīmā

Lai izmainītu attiecības starp AAO veidošanas un kodināšanas ātrumiem, ar UAAO pārklāto zonu iegūšanai tika izmantots maiņstrāvas režīms. Maiņstrāvas iedarbībā uz alumīnija virsmas ir iespējami kā anodēšanas, tā arī katodēšanas procesi. Eksperimentos elektrolīts sastāv no H_2SO_4 , un H_3PO_4 , attiecībā 4,7 un 5,2 mol/L. Kodināšanas gaita tika novērota optiskajā mikroskopā, reakcija tika pārtraukta, kad iemērtās stieples garums šķīdumā samazinās par 40 - 60%.

Tika atrasts, ka ar porām pārklātas zondes veidojas, kad maiņstrāvas spriegums ir robežās 14 - 22 V, bet vislabākās kvalitātes zondes tika iegūtas pie spriegumiem 14 – 15 V. Vienu no izveidotajām zondēm var aplūkot 3.27. attēlā.



3.27. att. Zondes ar UAAO pārklājumu SEM attēls. Zonde iegūtā maiņstrāvas režīmā pie sprieguma 14 V, poru diametrs 40-60 nm, smailes rādiuss 250 nm

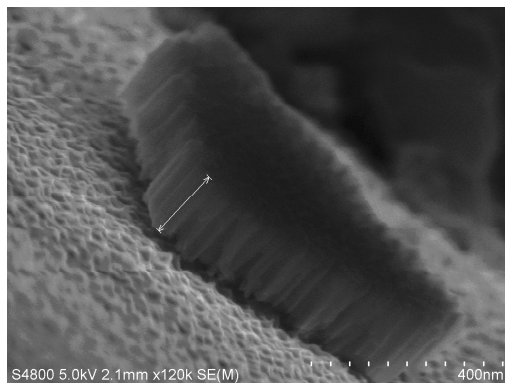
Izvērtējot maiņstrāvas režīmā iegūtās zondes, var secināt, ka izveidoto zonu smailes rādiuss mainās robežās no 250 līdz 2000 nm, poru diametrs – no 40 līdz 60 nm. Iegūtie raksturīgākie zonu parametri atkarībā no sprieguma apkopoti 3.3 tabulā.

3.3. tabula

$H_2SO_4 : H_3PO_4 : H_2O$ elektrolītā iegūto anodēto alumīnija oksīda zonu parametri atkarībā no anodēšanas sprieguma.

Smailes rādiuss (nm)	Anodēšanas spriegums (V)	Poru diametrs (nm)
Neveidojas	11	---
250	14	40-60
350	15	40-50
1000	16	30-40
2000	17	20-40

Atdzesējot zondes šķidrā slāpekļā un tās salaužot, tika konstatēts, ka zonu virsmu klāj AAO slānis ar biezumu ap 150 nm (skat. 3.28. att.).



3.28. att. Zondes, salauztas pēc atdzesēšanas šķidrā slāpekļī, SEM attēls. Zonde iegūta maiņstrāvas režīmā pie sprieguma 15 V. Izmērītais AAO pārklājuma biezums ir 150 nm.

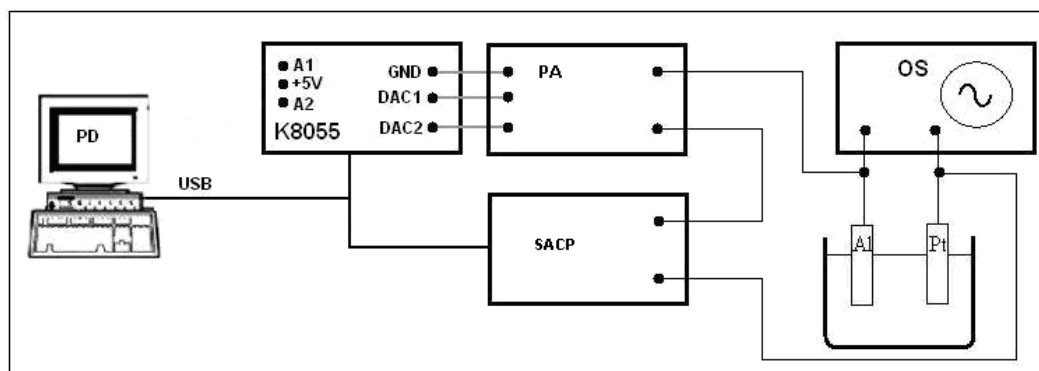
Veidojot zondes ar maiņstrāvas metodi, uz alumīnija stieples virsmas izdalās gāzes, izdalītie gāzes burbulīši nosedz kodināmo-anodējamo virsmu un bloķē reakcijas uz virsmas. Izdalītā gāze traucē arī optiskai procesa novērošanai un, līdz ar to, arī anodēšanas-kodināšanas beigu stāvokļa noteikšanai. Parasti anodēšanā gāzu izdalīšanu un atraušanu no virsmas veicina, maisot elektrolīta šķīdumu, bet dotajos apstākļos to nevar pielietot, jo šķīduma plūsma var izkropļot šķidrums menisku intensīvās kodināšanas zonā.

Maiņstrāvas režīmā zondes smailes kodināšanas reakcija notiek vienmērīgāk salīdzinot ar līdzstrāvas režīmu, tā neapstājas. Izveidotajām zondēm ir izteiktas konusveida smailes, gala rādiuss un UAAO pārklājuma biezums praktiski nav atkarīgs pieliktā sprieguma. 50 Hz maiņstrāvas režīmā izveidoto zonu UAAO slāņi ir ~ 10 reizes plānāki nekā līdzstrāvas režīmā iegūtie. Maiņstrāvas režīmā papildus kodināšanai ar fosforskābi uz zondes virsmas notiek intensīvs kodināšanās process, ko izraisa maiņstrāvas negatīvā pusperiodā izraisītā katodēšana. Katodēšanas process tiek izskaidrots kā ūdeņraža jonu koncentrācijas palielināšana pie AAO virsmas. Ūdeņraža joni iesaistās reakcijā ar alumīnija oksīdu un papildus kodina izveidoto AAO slāni [95]:



3.5.3. Zondes ar UAAO pārklājumu iegūšana pulsējoša sprieguma režīmā

Pārklājumu modificēšanai uz zondes virsmas tika izvēlēta impulsu metode, kurā tika kontrolēts impulsa laiks un amplitūda. Impulsa garums tika mainīts atkarībā no anodēšanas strāvas vērtībām. Eksperimentu veikšanai tika izveidota speciāla sistēma (skat. 3.29. att.).



3.29. att. Ar UAAO pārklātu zonu veidošanas iekārtas shēma ar tiešo pastiprināšanu: PD – dati apstrādes un vadības dators, K8055 – interfeisa karte, PA – jaudas pastiprinātājs, SACP – strāvas plūsmas mērītājs, OS – osciloskops

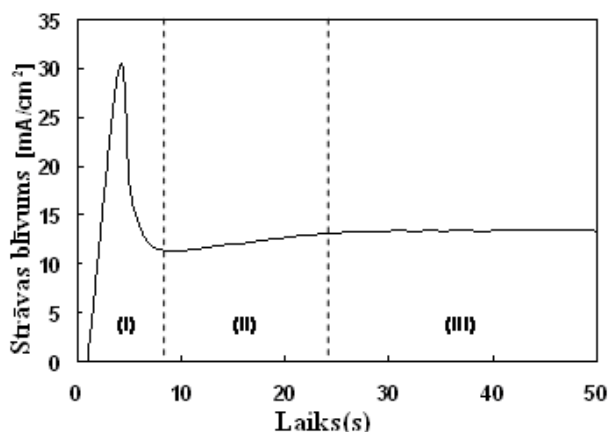
Izveidotā anodēšanas sistēma tika samontēta no speciāli šai vajadzībai konstruētiem elektronikas blokiem PA un SACP. Impulsu ģenerēšanai tiek izmantots dators ar interfeisa karti K8055, impulsu parametru formēšanai tika izveidota speciāla datora programma. Programmas ģenerējamo impulsu garumi ir maināmi robežās no 10 ms līdz 1 s. Impulsi tiek pastiprināti, izmantojot jaudas pastiprinātāju PA, kas nodrošina regulējamu izejas spriegumu intervālā no -30 līdz +30 V, ar maksimālo izejas strāvu ± 1 A, maksimālo ieejas spriegumu ± 2 V, pastiprinājuma koeficientu 18, maksimālo maiņstrāvas frekvenci 10 KHz. Pastiprināšanas bloks PA ir modificēts darbam līdzstrāvas režīmā, un var pastiprināt kā pozitīvus, tā arī negatīvus impulsus.

Pastiprinātie impulsi no PA bloka tiek pievadīti uz anodēšanas kodināšanas šūnu, kurā veic alumīnija zondes veidošanu. Signāla sprieguma kontrole ir veikta, izmantojot osciloskopu OS un strāvas analogciparu pārveidotāju SACP. Osciloskopu izmantoja sprieguma impulsu formu vizualizēšanai.

SACP ir strāvas mērīšanas bloks, kas strāvas plūsmas mērījumus sūta uz datoru apstrādei un saglabāšanai. Strāvas mērīšanas ātrums ar izveidoto bloku ir robežās no 200 līdz 400 mērījumi sekundē. SCAP bloka darbības nodrošināšanai tika izmantoti divi 12 bitu analogu-ciparu pārveidotāji ADS7818 [93], kuru vadība tiek veikta ar AVR Attiny 2313 kontrolieri. Kontrolieris veic arī sistēmas sinhronizāciju, datu apstrādi (konvertēšanu) un nosūtīšanu uz datoru. Kontroliera un datu pārveidotāja shēma ir parādīta 2. pielikumā.

Zonu veidošanā pulsējoša sprieguma impulsu ilgums tika izvēlēts, balstoties uz anodēšanas procesa strāvas blīvuma kinētiskās līknes datiem. No šīs līknes ir iespējams noteikt, kad sākas poru izveidošanās un slāņa augšana biezumā, līdzīgi kā ultraplāna (~ 100 nm) anodēta alumīnija oksīda izveidē [81]. Plakanai alumīnija virsmai, kurai veikta

anodēšana standarta apstākļos līdzstrāvas režīmā pie 20 V sprieguma 0,3 M H₂SO₄ elektrolīta šķīdumā, iegūtā kinētiskā līkne redzama attēlā 3.30.



3.30. att. Eksperimentāli iegūtā anodēšanas kinētiskās līkne plakanai alumīnija virsmai. Anodēšana veikta pie 20 V sprieguma, izmantojot 0,3 M H₂SO₄ elektrolītu. Līkne sadalīta trijos apgabalos: (I) barjerslāņa oksīda rašanās uz virsmas, (II) poru pamatņu iegūšana, (III) porainā pārklājuma augšana

3.30. attēlā redzamajā strāvas kinētiskajā līknē ir parādīti laika intervāli, kuros rodas poru apakšējais alumīnija oksīda barjerslānis (I), poru pamatnes (II) un turpinās poru augšanas process – palielinās nanoporainā oksīda pārklājuma biezums (III).

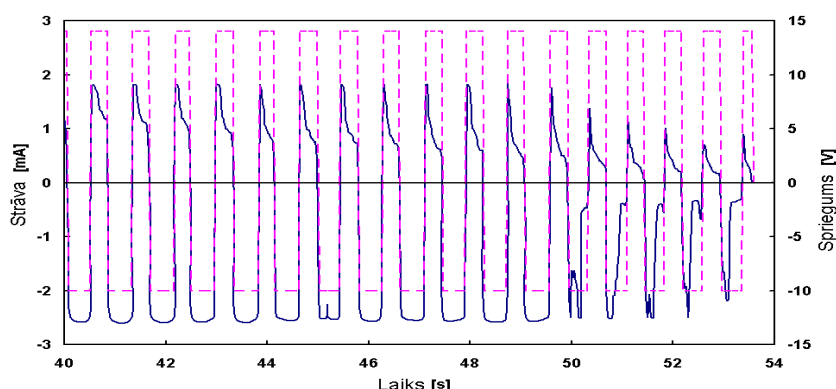
Pulsējošās strāvas kodināšanas – anodēšanas gaitā pozitīvo impulsu ilgums tika iestādīts vienāds ar kinētiskās līknes daļas (I) garumu, kas beidzas ar līknes zemāko punktu, kas norāda uz poru veidošanos sākumu. Ja anodēšanas impulss ir garāks, kinētiskais process pārietu uz zonu (II), kurā sākas poru veidošanās process un anodētais slānis augs biezumā. Eksperimentā, izmantojot SACP mērījumu datus, pozitīvā impulsa garums tika kontrolēts reālā laikā, sekojot strāvas kinētiskās līknes izmaiņām, neļaujot impulsa garumam būt ilgākam par kinētiskās līknes posma (I) garumu. Kad tika sasniegts posma (I) zemākais punkts, pozitīvais impulss tika pārtraukts, un tika ieslēgts negatīvas polaritātes impulss. Poras uz Al virsmas rodas tāpēc, ka poru pamatnes un oksīda slānis netiek pilnīgi nošķīdināts līdz nākošajam pozitīvā impulsa sākumam. Eksperimentāli tika noteikts, ka optimālākā pozitīvo impulsu amplitūda ir 10 – 25 V. Pie lielākiem spriegumiem sākās intensīvas blakus reakcijas (tiek sadalīts ūdens un izdalās gāzes), kā rezultātā iegūst nekvalitatīvas zondes. Pie zemākiem pozitīvā sprieguma impulsiem iegūt zondi nav iespējams.

Negatīvo impulsu garums tika izvēlēts eksperimentāli un tas bija 1 – 5 reizes ilgāks nekā pozitīvā impulsa garums. Vēl ilgāku negatīvo impulsu izmantošana nedeva nekādu

ievērojamu efektu ne smailes rādiusa samazināšanai, ne porainā pārklājuma kvalitātei. Eksperimentos negatīvo impulsa amplitūda bija 5 – 12 V.

Beidzoties negatīvā impulsa darbības laikam, uz alumīnija elektrodu tiek padots jauns pozitīvas polaritātes impulss, notiek anodēšanas reakcijas atjaunošanās – „restarts” (skat. 3.31. att.).

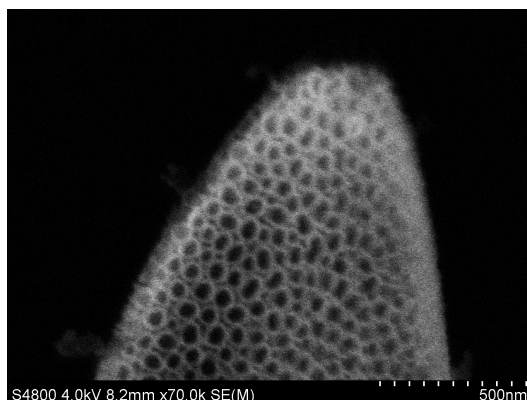
Tāpat kā maiņstrāvas gadījumā, negatīvā impulsa iedarbībā, tiek grauts pozitīvā impulsa iedarbības laikā izveidotais AAO barjerslānis, un sagraudā slāņa biezumu var kontrolēt ar negatīvā impulsa garumu.



3.31. att. Reālā laika anodēšanas-katodēšanas strāvas kinētikas līknes. Pozitīvā un negatīvā sprieguma impulsu ilgumu attiecīgi ir 0,3 un 0,4 s, amplitūdas attiecīgi +14 un -10 V

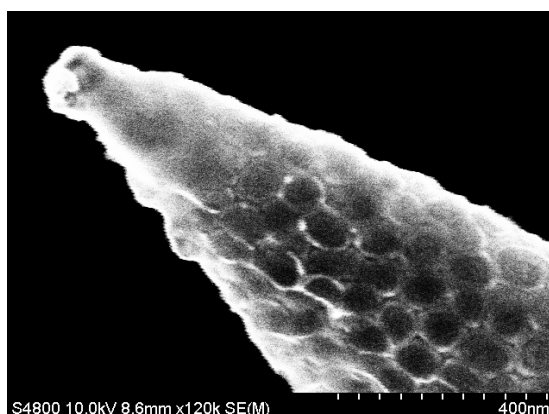
Tika parādīts, ka, veidojot ar UAAO pārklāta Al zondes pulsējošā sprieguma režīmā, ir iespējams mainīt anodēšanas ātrumu, kā rezultātā var iegūt zondes ar dažādiem smailes rādiusiem.

Veicot zonu virsmas mikroskopiskos pētījumus un iegūšanas parametru optimizēšanu, tika noteikts, ka AAO kārtiņas biezums uz zondes smailes ir 50 nm, kas atbilst UAAO kārtiņas nosacījumiem (zem 200 nm), tās ir pietiekoši elastīgas un bez fragmentācijas pārklāj koniskās zondes virsmas (skat. 3.32. att.).



3.32. att. Zondes smailes, kura pārklāta ar vienmērīgu UAAO kārtiņu, SEM attēls. Zonde iegūta impulsu režīmā; pozitīvā un negatīvā impulsa ilgumi attiecīgi 0,2 un 0,3 s, amplitūdas attiecīgi +14 un -10V, smailes rādiuss 200 nm

Kā redzams no attēliem 3.32 un 3.33, pārklājuma struktūra plānajā slānī atgādina caurulīšu blīvu pakojumu. Samazinot pozitīvā sprieguma impulsa iedarbības laiku, tika panākts, ka zondes smaile ir ar vismazāko rādiusu 70 nm, bet uz tā alumīnija oksīda pārklājumā apmēram 200 nm attālumā no smailes neveidojas nanoporas (skat. 3.33. att.).



3.33. att. UAAO zondes, iegūtās pulsējošās strāvas režīmā, SEM attēls. Pozitīvā un negatīvā impulsa ilguma attiecība 0,1 un 0,1 s, amplitūdas attiecīgi +15 un -15V, smailes rādiuss 70 nm

Analizējot ar visām metodēm iegūto ar AAO pārklāto Al zonu parametrus var secināt, ka zonu veidošanu ir labāk veikt ar pulsējošā sprieguma metodi, kur impulsa garums tiek mainīts atkarībā no anodēšanas strāvas plūsmas izmaiņām.

Izveidotās zondes, kurām smailes pārklātas ar UAAO kārtiņu tika izmantotas vielu pārneses eksperimentos. Pēc zonu attēliem tika noteikts ka ar zonu palīdzību var tikt pārnestas vielas ar tilpumu $10^2 - 10^7 \text{ nm}^3$.

3.6. Iekārtas adresējamai vielu pārnesei un spēka mijiedarbību mērījumiem

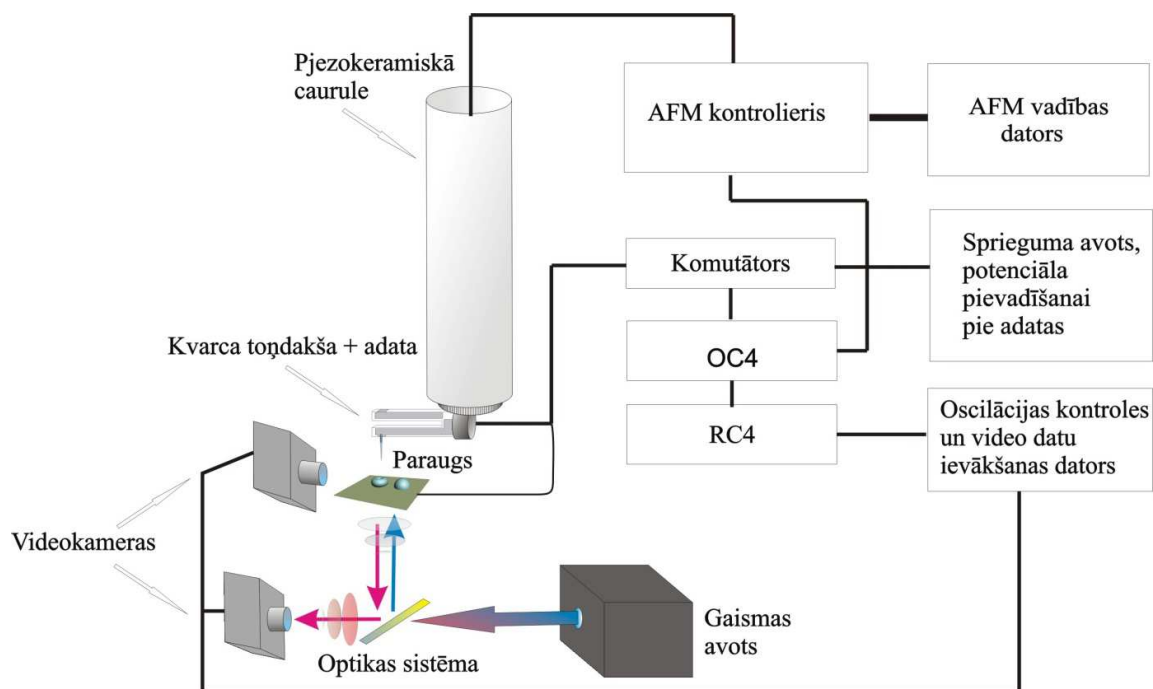
Vielu pārņemšanai, izmantojot zondes ar UAAO pārklājumu, kā arī spēka mijiedarbību pētījumiem nanokontaktos, tika izveidotas divas nanomanipulāciju sistēmas.

Pirmā nanomanipulāciju sistēma tika izveidota uz AFM bāzes (skat. sistēmas aprakstu 3.6.1. nodaļā). Atšķirībā no literatūrā demonstrētā „šķīdumu” AFM [56], izveidotajā sistēmā var izmantot nestandarta paštaisītas zondes. Izveidotajā sistēmā AFM zondes kontrolei netika izmantots lāzers, kurš ar savu starojumu var degradēt vai sagraut pārņemamo vielu. Izveidotā sistēma vielu ievadīšanai un izvadišanai izmanto elektrostātisko lauku, ko nenodrošina „šķīdumu” AFM.

Otrā manipulācijas sistēma spēka mijiedarbību mērījumiem starp nanodaļiņām un zondēm (skat. nodaļu 3.6.2.) tika veidota ar maksimāli maziem izmēriem, lai to varētu savietot ar citām sistēmām, piemēram, ar SEM un TEM.

3.6.1. Manipulācijas sistēma uz optiskā mikroskopa un AFM bāzes vielu pārņemšanai

Nanomanipulāciju sistēma tika izveidota, izmantojot jau gatavus un speciāli konstruētus mezglus (skat. 3.34. att.). Kā gatavi mezgli sistēmas veidošanai tika izmantotas sekojošas iekārtas: epifluorescentais mikroskops OLYMPUS IX71, uz kura uzmontēts mikromanipulators SIGNATONE 96MW-MML, un AFM skenēšanas mezgls. Zondes mijiedarbības spēka detektēšanai ar virsmu tika izmantota pašu gatavota kvarca tonāksas detektēšanas sistēma, kuras vadību veic ar oscilācijas kontroles sistēmu NANONIS (bloki RC4, OC4). Lai varētu pozicionēt AAO zondi X, Y, Z koordinātēs, tika izmantotas divas mikroskopu videokameras – Watec WAT-902Hz un PHILIPS SPC900NC/00. Elektroforētisko procesu nodrošināšanai tika izmantots līdzstrāvas avots PS3003 un augstomīgais voltmetrs B7-27A/1. Nanomanipulācijas sistēmu apkalpo divi stacionārie datori un komutācijas bloks, vielu sorbcijas un desorbcijas režīmu pārslēgšanai. Manipulatoru vadīšanai tika izveidota speciāla programmatūra.



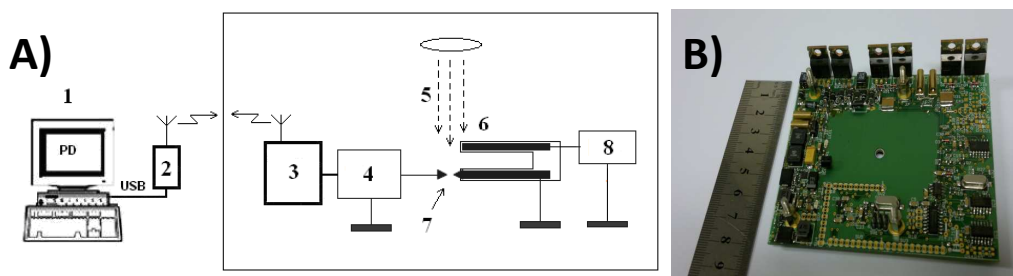
3.34. att. Shēma nanomanipulāciju sistēmai, balstīta uz optiskā mikroskopu un AFM, kura paredzēta vielu pārvešanai uz noteikti koordināti, izmantojot ar UAAO pārklātas Al zondes.

Uz optiskā mikroskopa priekšmeta galdiņa tika nostiprināts mikromanipulators, kuram piestiprināta pjezokeramikas caurulīte, kura pārvieto kvarca toņdakšu ar tajā iestiprināto AAO zondi ar subnanometru precizitāti. Uz priekšmeta galdiņa atrodas arī elektrovadošais priekšmetstikliņš ar paraugu, uz kuru tiek pārnesti nanotilpumu lieli vielu daudzumi. Apskatot paraugu optiskajā mikroskopā, tika izvēlēts viens objekts pret kuru tika noteikta ar AAO pārklātās zondes pozīcija attiecībā pret izvēlēto objektu. Pēc tam ar mikromanipulatoru zonde tika pietuvināta izvēlētajam objektam un novietota virs tā. Tuvināšanas laikā tika izmantotas abas mikroskopa videokameras, kuru optiskās asis atrodas 90° leņķī attiecībā viena pret otru, (skat. 3.34. att.). Kad zonde bija precīzi pozicionēta virs izvēlēta objekta, tās koordinātes tika fiksētas kā atskaites punkts. Pēc atskaites punkta fiksēšanas zonde automātiskajā režīmā tika pārvietota uz vietu, kur zondē iepilda pārnesamo vielu. Pārnesamā viela AAO nanoporās tika iepildīta elektroforētiski. DNS iepildīšanu zondē un tās pārvietošana tika veikta tumsā, lai iezīmētā viela neizbalētu. Zondes atgriešana atskaites punktā (virs parauga) notika automātiskajā režīmā. Kad zonde sasniedza atskaites punktu, zondi tuvināja virsmai. RC4 un OC4 bloki nodrošināja kvarca toņdakšas rezonanses frekvences ierosināšanu un kvarca toņdakšas svārstību amplitūdas mērījumus. Kvarca toņdakšas svārstību amplitūdas mērījumi tika sūtīti uz AFM kontrolieri, kas kontrolē pjezokeramiskai caurulītei pievadīto augstspriegumu. Mainot augstspriegumu uz pjezokeramiskās caurulītes, tika mainīts attālums starp zondi un parauga virsmu. Veicot zondes tuvināšanu virsmai, pjezokeramiskā caurulīte

atrodas maksimālā izstieptā pozīcija, zondei nonākot virsmas tuvumā sākas mijiedarbība starp zondi un virsmu, kā rezultātā mainās kvarca toņdakšas svārstību amplitūda un fāze. Ar atgriezeniskās saites palīdzību, mainot spriegumu uz pjezokeramiku, sistēma uztur uzdoto mijiedarbības lielumu starp paraugu un zondi. Izmantojot šādu atgriezenisko saiti, tiek panākta AAO zondes „inteliģenta” pieskaršanās pie virsmas, nesagraujot zondi. Zondei atrodoties noteiktā adresē, izmantojot komutatoru, zondes oscilācijas tiek pārtrauktas, un radīts elektrostatiskais lauku starp zondi un parauga virsmu. Elektrostatiskā laukā iedarbībā pārnēsamā viela tiek sorbēta vai desorbēta. Lai veiktu vielu fluorescento detektēšanu pēc vielu desorbēšanas, zondi nepieciešams atvilkt no virsmas, lai tā vairs neatrastos optiskā mikroskopa redzes laukā. Tas ir nepieciešams, lai fluorescentais signāls no zondes nepārklātos ar signālu no dotās adreses.

3.6.2. Sistēma spēka mijiedarbības mērījumiem

Uz kvarca toņdakšas rezonanses svārstību izmaiņu detektēšanu balstīta autonoma nanomanipulāciju sistēma tika izveidota arī spēka mijiedarbības pētījumu veikšanai *in situ* skenējošajā elektronu vai optiskajā mikroskopos. Lai nebūtu nepieciešams veikt izmaiņas vakuuma iekārtās un sistēmas vadībai un barošanas nodrošinājumam neizmantotu vadu līnijas, tika izstrādāta speciāla autonoma elektronika, kuras blokshēmu (A) un vadības elektronikas plate ir parādītas 3.35. attēlā.

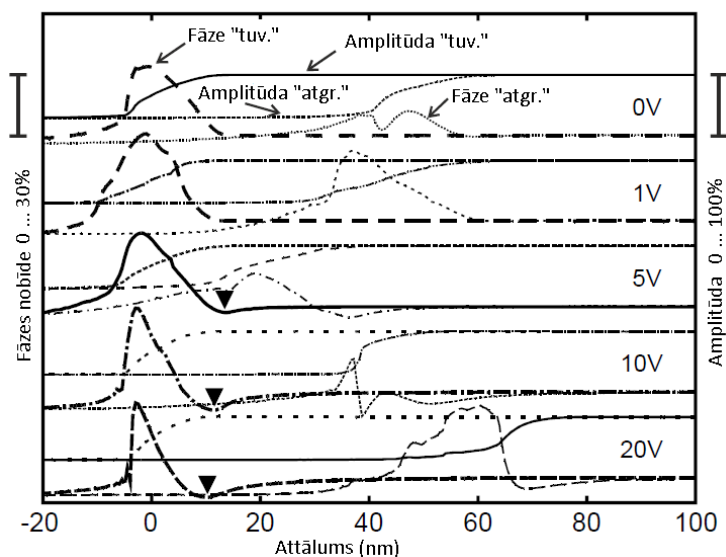


3.35. att. Autonoma nanomanipulāciju sistēma: A) sistēmas blokshēma: 1 – vadības dators; 2 – bezvadu sakaru modulis; 3 – autonomais vadības bloks; 4 – inerciālās slīdes motors; 5 – elektronu mikroskopa kūlis; 6 – kvarca toņdakša; 7 – pētāmais objekts; 8 – sinhrodetektors; B) izveidotās sistēmas elektronikas plate

Ar izveidotās elektronikas (3) palīdzību tika veikta inerciālās slīdes dzinēja vadīšana (4), lai ar subnanometru precizitāti varētu pietuvināt un pozicionēt zondi pie izvēlēta objekta virsmas (7). Lai zonde nenonāktu pārāk ciešā kontaktā ar pētāmo objektu, tika izmantots

sinhrodetektors (8) ar kvarca toņdakšas sistēmu (6), kurā toņdakšas amplitūdas vai fāzes signāla izmaiņas ir atkarīgas no mijiedarbības spēka starp zondi un virsmu.

Ar izveidoto sistēmu iespējams iegūt elektriskos kontaktus ar pētāmo nanodaļiņu vai mikroobjektu, noteikt virsmas cietību, adhēziju, van der Vālsas un citus savstarpējās mijiedarbības spēkus. Ar izveidoto sistēmu vakuumā *in situ* tika uzņemtas spēka mijiedarbības līknes atkarībā no potenciāla un mijiedarbības attāluma starp volframa un zelta smailiem elektrodiem (skat. 3.36. att.).

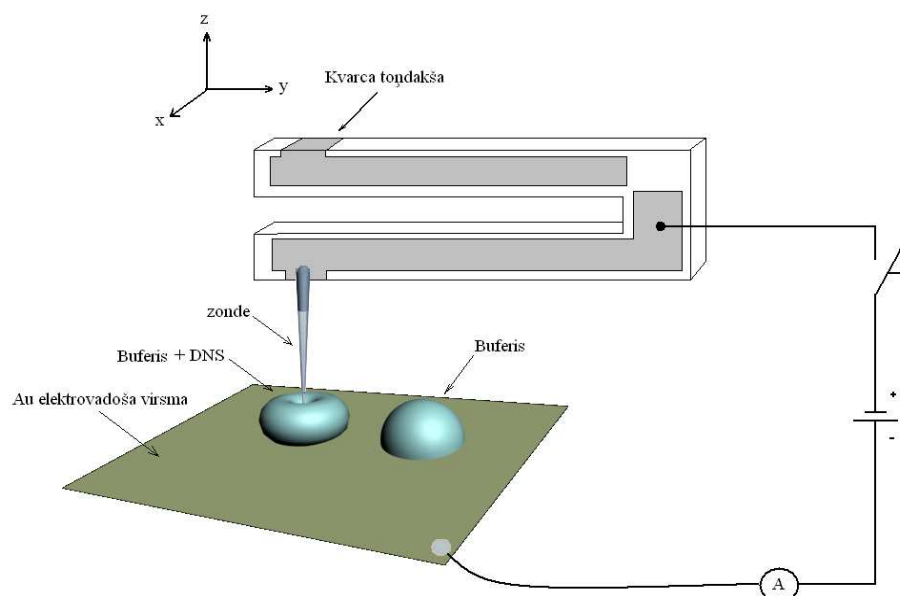


3.36. att. Kvarca toņdakšas rezonanses amplitūdas un fāzes atkarība no attāluma starp elektrodiem pie dažādiem potenciāliem starp elektrodiem

No iegūtajām līknēm ir redzams, ka statistiskais potenciāls uz elektrodiem ietekmē mijiedarbības spēkus atkarībā no attāluma starp tiem. No šiem datiem var konstatēt, ka sprieguma intervālā no 0 līdz 20 V elektrostatiskā mijiedarbība ir konstatējama savstarpējos attālos līdz ~ 60 nm. Izveidotā iekārta ir perspektīva pielietojumiem nano un elektronanomehānikās.

3.7. Nanotilpumu vielu pārnese ar UAAO pārklātām zondēm

Izmantojot uz AFM un optiska fluorescentā mikroskopa bāzes izveidoto sistēmu, tika demonstrēta vielu pārnese starp diviem buferšķīdumu mikropilieniem ar nolūku pārbaudīt, vai ir iespējama DNS sorbcija un desorbcija uz un no UAAO pārklājuma. Realizētās pārneses shēmu var aplūkot 3.37. attēlā.



3.37. att. Realizētās pārneses shēma: kvarca toņdakša, alumīnija zonde, mikropilieni sorbcijas (pa kreisi) un desorbcijas (pa labi) realizēšana, ar 10 nm biezu Au kārtiņu pārklāts segstikliņš

Sorbcijas un desorbcijas realizēšanai tika izmantoti standarta buferšķīduma ar $\text{pH}=8$ mikropilieni. Adsorbcijas demonstrēšanai paredzētajā mikropilienā atradās DNS iezīmētas molekulas.

Pirms DNS sorbcijas un desorbcijas alumīnija zondes 24 stundas tika izturētas destilētā ūdenī. Tas nepieciešams, lai no alumīnija oksīda nanoporām izšķīdinātu anodēšanas skābju paliekas, kā arī lai atgaisotu nanoporas. Gaisa klātbūtne nanoporās nav pieļaujama, jo gaiss bloķē molekulu un jonu kustību poru iekšienē. Sorbcijas eksperimenti ar ūdenī neizturētajām zondēm tika veikti vairākas reizes, bet DNS pārņemšana netika novērota.

Sorbcijas un desorbcijas potenciāli tika izvēlēti tā, lai pievadītais spriegums nepārsniegtu ūdens sadalīšanās potenciālu ($1,25\text{ V}$ pie 25 °C [97]). Ūdens sadalīšanās reakcijā veidojas atomārais skābeklis, bet DNS molekulām atomārā skābekļa klātbūtne nav vēlama, jo skābeklis var oksidēt DNS.

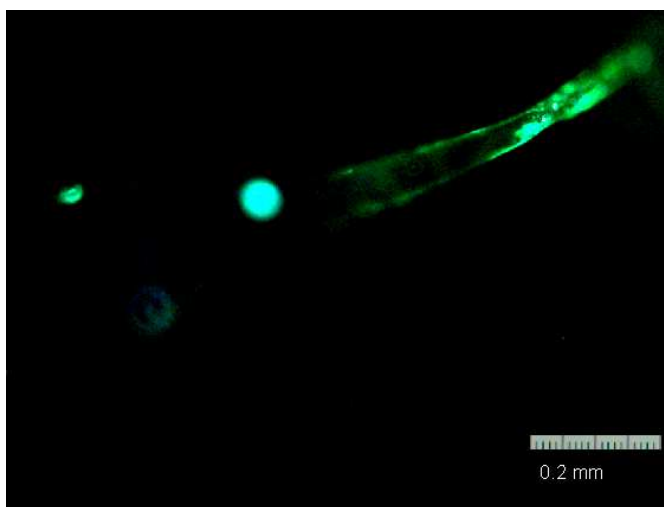
Sorbcijas un desorbcijas veikšanai pievadītā potenciāla zīme tika izvēlēta ņemot vērā to, ka DNS molekulas elektrostātiskā laukā pārvietojas uz pozitīvo polu. Pirms DNS sorbcijas zondē tika noteikta kvarca toņdakšas un zondes konstrukcijas rezonanses frekvence, pēc tam zonde tika pietuvināta elektrovadošā segstikliņa virsmai. Zondei pietuvinoties un mijiedarbojoties ar segstikliņa virsmu, kvarca toņdakšas oscilācijas amplitūda sāk samazināties. Tuvināšana tika apturēta automātiski, kad amplitūda samazinājās par 10 %. Tad zondi attālināja no virsmas $100\text{ }\mu\text{m}$. Zondes pietuvināšana pie segstikliņa virsmas un atvilkšana tika veikta ar mērķi noteikt segstikliņa pozīciju pa Z asi. Zondes atvilkšana bija

nepieciešama, lai sorbcijas un desorbcijas laikā zonde atrastos konstantā attālumā (100 μm) no pretējā elektroda (segstikliņa).

Uz mikroskopa segstikliņa, kurš elektrovadāmības un gaismas caurlaidīguma nodrošināšanai bija pārklāts ar 10 nm biezu Au kārtiņu, tika uzpilināts 1 μL iezīmēta DNS šķīduma $\sim 0,5$ mm horizontālajā attālumā no zondes smailes. Piliena diametrs bija ap 0,6 mm. Izmantojot AFM sistēmas manipulatoru, UAAO zonde horizontāli tika iebīdīta piliena centrā. Kad zonde atrodas pilienā, komutators pārtrauca kvarca tonāksos oscilācijas, uz segstikliņa Au pārklājuma tika padots negatīvs potenciāls, bet uz alumīnija zondi - pozitīvais potenciāls. Sorbcijas un desorbcijas procesos elektrostatisks lauks bija robežās no 1 V/cm līdz 10 V/cm.

Uzpilināšanas un sorbcijas laikā DNS piliens netika apgaismots, lai neizbalētu DNS fluorescentais iezīmējums. Sorbcijas process ilga 5 – 10 minūtes.

Eksperimenti tika veikti pie potenciāliem, ne lielākiem par 0,6 V jo, veicot sorbciju pie ± 1 V, tika novērota gāzu izdalīšanās, kas saistīta ar ūdens sadalīšanos [98]. Tāpēc 1 V un lielāki potenciāli netika izmantoti ne sorbcijas, ne desorbcijas eksperimentos. Aplūkojot zondes fluorescentajā optiskajā mikroskopā pēc DNS sorbcijas, pie potenciāla +0,6 tika novērota zonu smailes fluorescence, kas pierāda, ka notiek DNS pārvešana no šķīduma uz alumīnija zondi (3.38. attēls).



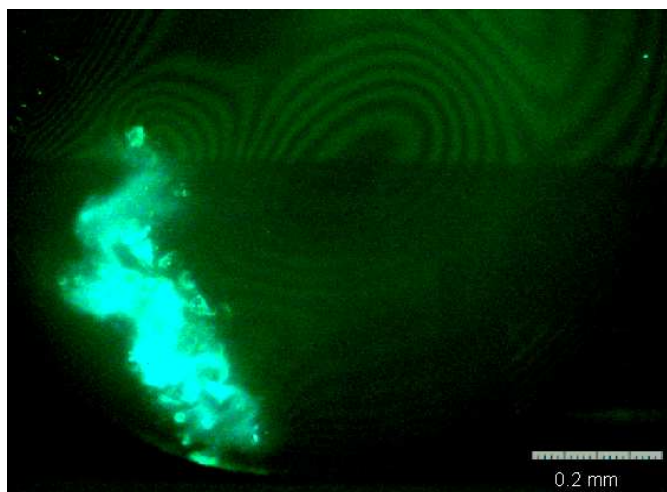
3.38. att. Alumīnija porainās zondes smailes fluorescence, kas bija saskarsmē ar YOYO-1 iezīmēto DNS šķīdumu (izmantotais potenciāls +0,6 V)

3.38. attēlā var redzēt, ka vislielākā fluorescences intensitāte ir uz zondes smailes, kas saistīts ar lielāku elektrostatisks lauku, jo zondes smaile atrodas vistuvāk Au elektrodam.

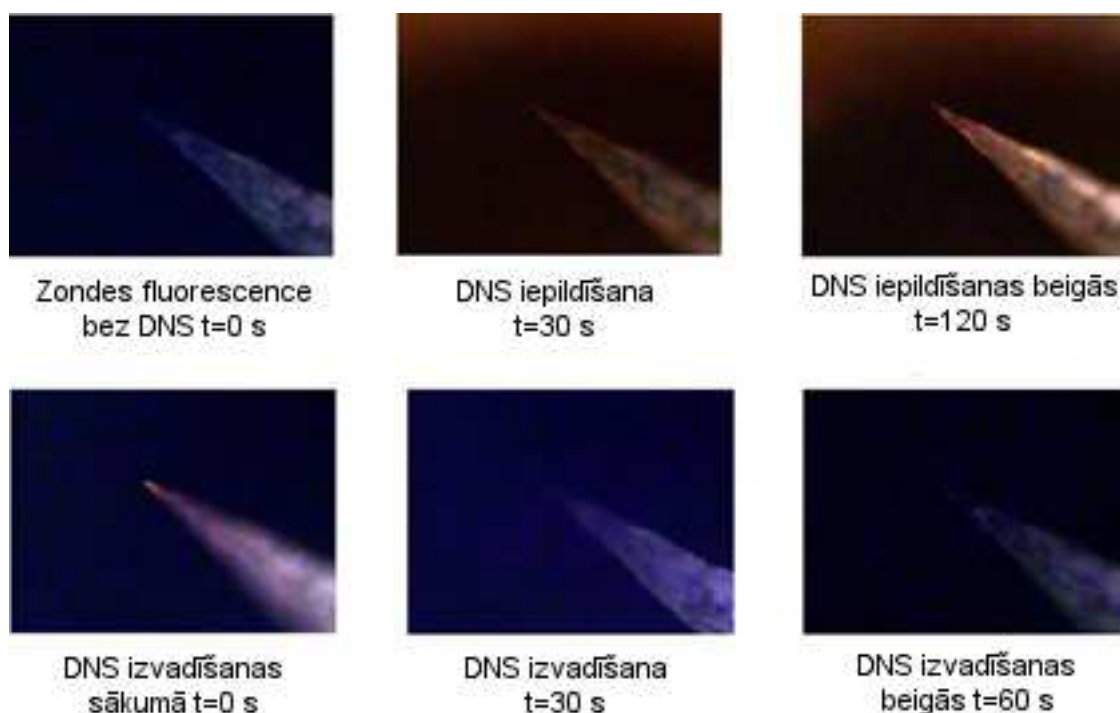
Pēc sorbcijas veikšanas zonde tika izņemta ārā no piliena, un, noturot nemainīgu augstumu 100 μm , tika ievietota 1 μL tīrā (bez DNS) buferšķīduma pilienā. Pēc ievietošanas pilienā tika mainītas elektrodu polaritātes, kā rezultātā notika DNS molekulu desorbcija no

zondes porām. Par sekmīgu DNS pārnesi liecināja pilienā novērotā YOYO-1 fluorescence (3.39. attēls).

Identiskos apstākļos tika pārbaudīta iespēja pārnest DNS molekulas, izmantojot gludas zelta zondes, taču sorbcijas / desorbcijas procesi uz Au zondes un mikropilienu netika novēroti, kas liecina par UAAO pārklājumu efektivitāti nanotilpumu vielu pārnesēi.



3.39. att. Piliena fluorescence, uz kuru no zondes porainas virsmas tika pārņemts ar YOYO-1 iezīmētais DNS (izmantotais potenciāls $-0,1$ V)

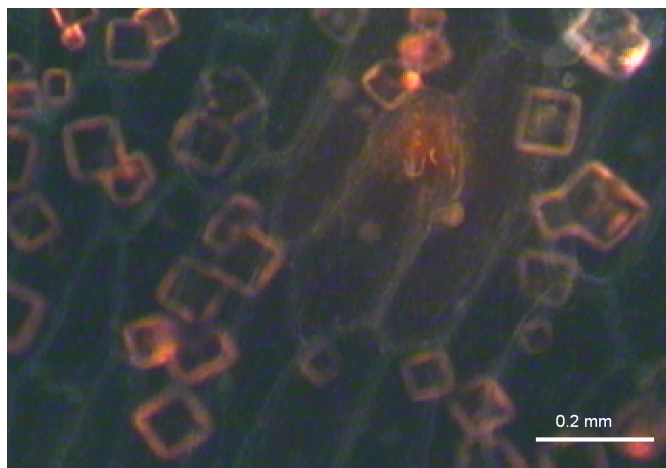


3.40. att. Ar UAAO pārklātas zondes optiskie attēli, adsorbējot un desorbējot ar etiķa bromīdu iezīmēto DNS. Ievadīšanai pielikts spriegums $+0,5$ V, izvadīšanai $-0,5$ V

DNS sorbcijas un desorbcijas ar UAAO pārklātā alumīnija zondē izmaiņas laikā tika novērtētas, uzņemot fluorescences fotoattēlu sēriju (3.40. att.). Pārnesē tika izmantotas DNS molekulas, kuras tika iezīmētas ar etīdija bromīdu. DNS sorbcija un desorbcija tika realizēta pie konstanta potenciāla (0,5 V) visā pārneses laikā. No sorbcijas attēliem ir redzams, ka zondes sorbcijas laikā maina savu krāsu no zilgas uz sarkanīgu. Zilgā krāsa atbilst UAAO fluorescencei, bet sarkanā – iezīmēšanas vielai. Krāsas maiņa uz sarkano norāda, ka uz zondes palielinās iezīmēšanas vielas koncentrācija. Līdzīgi ir redzams, ka, veicot vielas desorbciju, zondes krāsa mainās no sarkanīgas uz zilganu, kas pierāda, ka iezīmēšanas vielas koncentrācija uz zondes virsmas desorbcijas laikā samazinās. Pēc DNS izvadīšanas beigām zondei ir līdzīga krāsa, kāda tā bija pirms zondes iepildīšanas ar DNS. Gan iepildīšana, gan izvadīšana no nanoporainās zondes ir samērā lēns process, tāpēc, mainot iepildīšanas vai izvadīšanas laikus, ir iespējams kontrolēt ievadītās vai izvadītās vielas daudzumu.

3.7.1. DNS ievadīšana šūnās

Zondes ar iezīmēto DNS adresētā ievadīšana šūnā tika veikta līdzīgi kā DNS pārneses eksperimentos starp mikropilienu. Atšķirība bija tajā, ka DNS no zondes tika ievadīta šūnas citoplazmā. DNS elektroforētiskai iepildīšanai zondē un izvadīšanai no UAAO virsmas, tika uzstādīts strāvas starp diviem elektrodiem ierobežojums 30 nA. Strāvas ierobežošana bija nepieciešama, lai izslēgtu intensīvas elektroķīmiskas reakcijas buferšķīdumā un šūnas tilpnē. Šūnu monoslāņi tika iegūti, preparējot sīpolu *Allium cepa* šūnas. Eksperimenta sākumā zondi mitrināja buferšķīdumā ar pH = 8, lai UAAO nanoporas piepildītos ar līdzīga sastāva elektrolītu, kādā bija izšķīdināts iezīmētais DNS. Uz attīrītas un sagatavotas caurspīdīgas elektrovadošas virsmas (ITO stikls) tika uznesta šūnu monoslānis, un ar optisko mikroskopu tika veikta zondes pozicionēšana virs izvēlētas šūnas – adreses. Pēc zondes pozicionēšanas, līdzīgi kā mikropilienu metodē, zondē no mikropilienu tika sorbēts iezīmētais DNS, un UAAO zonde tika atgriezta sākuma stāvoklī, virs izvēlētas šūnas. Visu iepriekš minēto darbību laiks bija aptuveni 7 – 10 min, tāpēc bija jānodrošina šūnu monoslāņa mitrināšana, lai nesāktos virsmas žūšanas process. Šūnu monoslāņa virsmas mitrināšanai tika izmantotas piesūcinātas filtrpapīra strēmeles ar buferšķīdumu, kuras atradās maksimāli tuvu darbības zonai. Gadījumos, kad virsma netika pietiekoši mitrināta, šūnas zaudēja elastību, un izveidojas sāļu kristāli (skat. 3.41. att.).

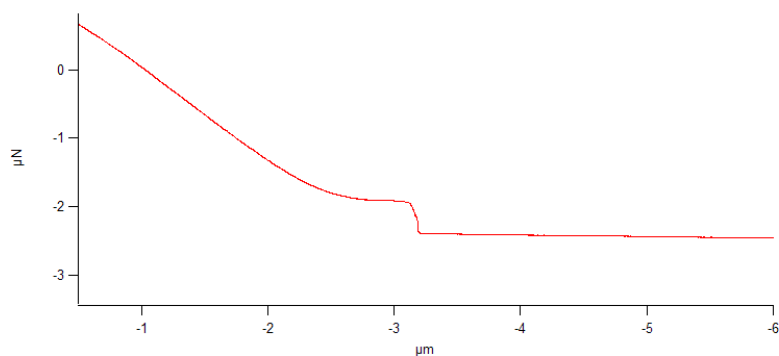


3.41. att. Kristālu veidošanās uz šūnu virsmas nepietiekošas mitrināšanas dēļ

Šūnu monoslāņa virskārtas mitrināšana jāveic uzmanīgi, jo nedrīkst pieļaut, ka šūnas uzpeld, un tādā veidā tiek pazaudētas izvēlētās šūnas koordinātes. Nav pieļaujams arī biezs mitrinošā šķīduma slānis šūnu virskārtā, jo tad tiek detektēta nevis šūnu virskārta, bet šķīduma virsma. Tādā veidā tiek maldīgi noteikts atskaites punkts par šūnas virsmas attālumu, un zonde netiek ievadīta šūnā. Neievadot zondi šūnā, desorbētā viela var izkliedēties šķīduma virsējā slānī vai neizkļūt ārā no zondes porām.

Zondes tuvināšana šūnapvalkam un ieduršana tika veikta, izmantojot AFM kontroles vadības bloku. Zondes ievadīšana šūnas citoplazmā ir viens no sarežģītākiem uzdevumiem, jo šajā etapā kvarca oscilācijas sistēma, kura ir ciešā kontaktā ar virsmu, parasti tiek pārslogota, un vairs nav iespējams noteikt, vai zonde ir izgājusi cauri šūnapvalkam. Tika noskaidrots, ka zondes, kuras ir nepareizi iestiprinātas, t.i. kad zondes centrālā ass nav perpendikulāra šūnas virsmai, lūzt vai saliecas, caurdurot šūnapvalku. Ja salauzta zonde tiek nogādāta šūnas citoplazmā, zondes bojājuma vietās sākas alumīnija ķīmiskas reakcijas ar ūdeni vai šūnas citoplazmas sastāvu.

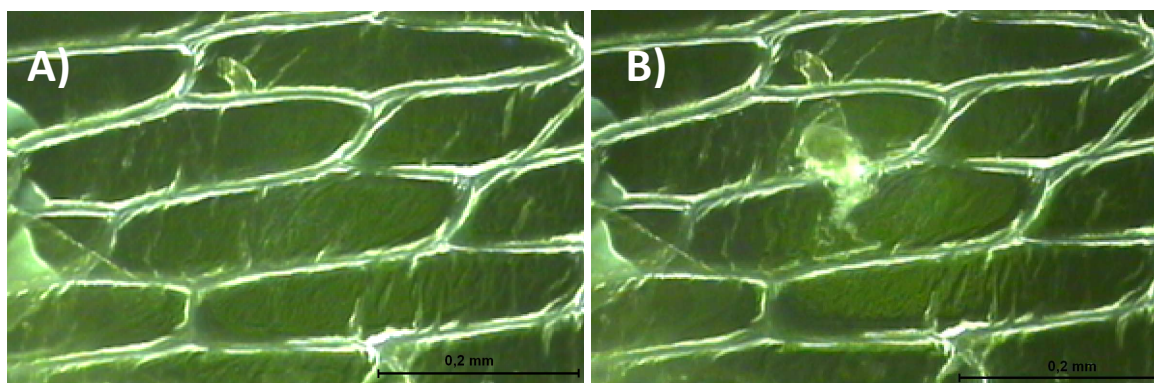
Zondes ievadīšana tika veikta, balstoties jau iepriekš ar standarta AFM noteiktiem šūnas apvalka pretestības (spēka) mērījumiem atkarībā no ieduršanas dziļuma. Mērījumos tika noteikts rekomendējamais zondes ieduršanas dziļums, (skat. 3.42. att.). Kā redzams attēlā, šūnas apvalks ir elastisks un tikai pēc 3.2 μm pārvietošanas zonde caurdur šūnas atvalku, kas parādās kā straujš spēka samazinājums.



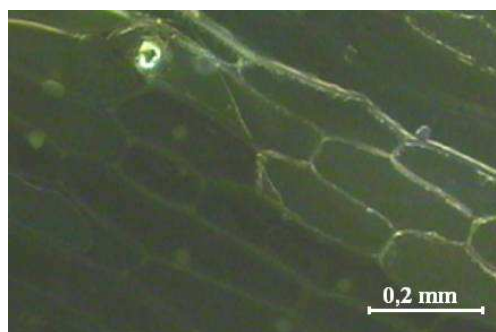
3.42. att. Šūnas apvalka pretestības spēka atkarība no AFM zondes ieduršanas dziļuma, caurdurot šūnas apvalku

Kā redzams no 3.42. attēlā, lai pārdurtu šūnas apvalku, zonde tika ievadīta no virsmas kontakta vietas $\sim 3,2 \mu\text{m}$ dziļumā.

Par DNS ievadīšanu šūnā var spriest pēc attēliem 3.43 un 3.44., kuros ir redzama zondes ieduršanas vieta, kas ir apaļš spīdīgs veidojums, kas ir saistīts ar iezīmētā DNS fluorescenci.



3.43. att. Šūnu monoslānis: (A) pirms zondes ievadīšanas, (B) pēc zondes ievadīšanas un DNS desorbcijas



3.44. att. *Allium cepis* šūna, kurā ir bijusi ievadīta ar UAAO pārklāta Al zonde un desorbētas DNS molekulas. Perforācijas vietā ir redzams spožs aplītis, kas ir saistīts ar iezīmētā DNS fluorescenci

Izvērtējot iegūtos rezultātus, var secināt, ka izveidotā manipulācijas sistēma veiksmīgi ir nogādājusi UAAO zondi automātiskā režīmā uz izvēlētu šūnu, veikusi zondes tuvināšanu un ieduršanu šūnā, un ir veikta sekojoša DNS pārnese šūnā.

SECINĀJUMI

1. Lielu laukumu ($\geq 1 \text{ cm}^2$) UAAO masku transportēšanai un uznešanai uz substrāta virsmas, lai tās nesadalītos atsevišķos fragmentos, ir nepieciešams modificēt literatūrā piedāvātās metodes mazo laukumu ($100 \mu\text{m}$) masku pārnešanai. UAAO kārtiņu nostiprinošā polimēra kārtiņa ir papildus jānostiprina ar polimēra slānīti. Izmantojot jau zināmās polimēru šķīdināšanas metodes lai attīrītu maskas virsmu no nostiprinošā polimēra, ir sarežģīti kontrolēt polimēra noņemšanas kvalitāti un mehānisko iedarbību uz masku. Viens no piedāvājumiem problēmas risinājumiem ir izmantot paraugu termisko apstrādi oksidējošā gāzes plūsmā. Gāzes plūsma mazāk mehāniski ietekmē UAAO masku nekā šķīdinātāji, kā arī gāzveida reakcijas produkti nepiesārņo UAAO masku.
2. Izmantojot anodēšanu 0,3 M sērskābes elektrolītā, tika demonstrēts, ka pie $\geq 10 \text{ V}$ spriegumiem iegūtās UAAO maskas ar poru diametra un biezuma attiecību 1:3 iespējams veiksmīgi pārnest uz substrāta virsmas. Izmantojot pārnestās maskas, iespējams iegūt nanodaļiņu masīvus ar daļiņu diametru mazāku par 20 nm. Pie mazākiem spriegumiem anodēšanas procesi notiek atbilstoši teorētiskajiem aprēķiniem, taču iegūtās maskas ar poru diametra un biezuma attiecību 1:3 pārnest neizdevās.
3. Eksperimentāli novērots, ka, notiekot anodēšanas procesam, vienlaicīgi noris alumīnija sagataves (stieples) kodināšana un anodēšana. Anodējot Al stiepli sērskābes un fosforskābes elektrolītu maisījumā, var iegūt koniskas Al virsmas ar smailes diametru robežās no 70 līdz 2000 nm, kas ir pārklātas ar variējama biezuma poraino UAAO kārtiņu. Ar UAAO pārklātās smailes var tikt pielietotas vielu transportēšanai.
4. Izveidota zonu nanopozicionēšanas sistēma, kas var darboties vakuumā vai skenējošā elektronu mikroskopā. Izmantojot šo sistēmu, tika veikti nanomanipulāciju un mērījumu eksperimenti attālinātā režīmā. Izveidotās sistēmas novitāte ir tās iespēja strādāt autonomi un automātiskā režīmā. Šī īpašība ir noderīga, ja nepieciešams strādāt slēgtā vidē, piemēram, vakuumiekārtās, kur ir tehniski sarežģīti veikt to modificēšanu.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Rajiv, S.; Santosh, S.; Sugandha, S. Nanotechnology: The Future Medicine. *J. Cutan. Aesthet. Surg.* **2010**, 3, 32-33.
2. Drexler, K. E. *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. Anchor Books: New York, 1986; pp 298
3. Marty, J. J.; Oppenheim, R. C.; Speiser, P. Nanoparticles--a New Colloidal Drug Delivery System. *Pharm. Acta Helv.* **1978**, 53, 17-23.
4. Couvreur, P. Nanoparticles in drug delivery, Past, present and future. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2013**, 65, 21-23.
5. Ратнер, М.; Ратнер, Д. *Нанотехнология. Простое объяснение очередной гениальной идеи*. Вильяме: Москва, 2004; 240 с
6. Hla, S.W. Scanning Tunneling Microscopy Single Atom/Molecule Manipulation and Its Application to Nanoscience and Technology. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2005**, 23, 1351-1360
7. Venugopal, G.; Kim, S. J. Nanolithography. In *Advances in Micro/Nano Electromechanical Systems and Fabrication Technologies*; Takahata, K., Ed.; InTech, 2013; pp 187–206.
8. Zeng, S.; Yong, K. T.; Roy, I.; Dinh, X. Q.; Yu, X.; Luan, F. A Review on Functionalized Gold Nanoparticles for Biosensing Applications. *Plasmonics* **2011**, 6, 491-506.
9. Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 267-297.
10. Lerner, L. Electrolytic Coloring of Hard Anodized Aluminum Alloys [tiešsaiste]. <http://d-chn.biz/2010/11/24/electrolytic-coloring-of-hard-anodized-aluminum-alloys> (skatīts 20.06.2012).
11. Keller, F.; Hunter, M. S.; Robinson D. L. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **1953**, 100, 411-419.
12. Masuda, H.; Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268, 1466-1468.
13. Yu, H. M.; Lee, J. Fabrication of Nanomaterials Using Anodic Aluminum Oxide and Their Properties. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, 11, 339-345.
14. Poinern, G. E. J.; Ali, N.; Fawcett, D. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. *Materials* **2011**, 4, 487-526.

15. Sulka, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry*; Eftekhari, A., Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008; pp 1-116.
16. Choi, J. Fabrication of Monodomain Porous Alumina using Nanoimprint Lithography and its Applications. Ph.D. Thesis [tiešsaiste], Martin Luther University of Halle-Wittenberg, Halle-Wittenberg, 2004; pp 1-12. <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055> (skatīts 20.06.2013).
17. Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*; McGraw-Hill, Inc: New York, 1999; pp 1424
18. Aluminum E-pH (Pourbaix) Diagram. [tiešsaiste]. Corrosion science and engineering information hub. <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-aluminum.htm> (skatīts 20.06.2013).
19. Oh, J. Porous Anodic Aluminum Oxide Scaffolds Formation Mechanisms and Applications. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Tehnology, Massachusetts, 2010.
20. Anodising of Aluminium. [tiešsaiste]. New Zealand Institute of Chemistry. <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8E.pdf> (skatīts 20.01.2013).
21. Коледов, Л. А. *Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок*; Лань: С-Петербург, 2007; 400 с
22. Tasaltin, N.; Ozturk, S.; Yuzer, H.; Ozturk, Z. Z. Simple Fabrication of Highly Ordered AAO Nanotubes. *J. Optoelectron. Biomed. Mater.* **2009**, *1*, 79-84.
23. Materials World, **2004**, *12*, 37-38,
24. Wet Chemical Etchants Standardized at the Center of Excellence in Nanoelectronics (CEN). [tiešsaiste]. The Center of Excellence in Nanoelectronics, Indian Institute of Science, Bangalore, India. http://sindhu.ece.iisc.ernet.in/nanofab/twiki/pub/Main/WetEtchRecipes/CHEMICAL_ETCHANTS.pdf (skatīts 2012.01.14).
25. Wang, N., Zhang, W.; Xu, J.; Ma, B.; Zhang, Z.; Jin, Q.; Bunte, E.; Hupkes, J.; Bochem. H. P. Initial Stage of Pore Formation Process in Anodic Aluminum Oxide Template. *J. Solid State Electr.* **2010**, *14*, 1377-1382.
26. Jessensky, O.; Muller, F.; Gosele, U. Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1173-1175.
27. Sui, Y. C.; Saniger, J. M. Characterization of Anodic Porous Alumina by AFM. *Mater. Lett.* **2001**, *48*, 127-136.
28. Wang, Z.; Su, Y.-K.; Li, L. H.-L. AFM Study of Gold Nanovire Array Electrodeposited Within Anodic Aluminum Oxide Template. *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 563-565.

29. Wang, X.; Wang, X.; Huang, W.; Sebastian, P. J.; Gamboa, S. Sol-gel Template Synthesis of Highly Ordered MnO₂ Nanowire Arrays. *J. Power Sources* **2005**, *140*, 211-215.
30. Abdel Rehim, S. S.; Hassan, H. H.; Amin, M. A. Galvanostatic Anodization of Pure Al in Some Aqueous Acid Solutions Part I: Growth Kinetics, Composition and Morphological Structure of Porous and Barrier-Type Anodic Alumina Films. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 1257-1264.
31. Brace, A. W.; Sheasby, P. G. *The Technology of Anodizing Aluminum*; Technicopy Limited: Stonehouse, 1979; pp 1–19.
32. Patermarakis, G.; Kapiris, G. Processes, Parameters and Mechanisms Controlling the Normal and Abnormal Growth of Porous Anodic Alumina Films. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *17*, 1133-1158
33. Patermarakis, G. Development of a Theory for the Determination of the Composition of the Anodising Solution Inside the Pores During the Growth of Porous Anodic Al₂O₃ Films on Aluminium by a Transport Phenomenon Analysis. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *447*, 25-41.
34. Benfield, R. E.; Grandjean, D.; Dore, J. C.; Esfahanian, H.; Wu, Z.; Kroll, M.; Geerkens, M.; Schmid, G. Structure of Assemblies of Metal Nanowires in Mesoporous Alumina Membranes Studied by EXAFS, XANES, X-ray Diffraction and SAXS. *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 327-342.
35. Bard, A. J. *Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology*; Wiley: New York, 1994; pp 82–84.
36. Petru S. Fodor. Physics Department at Cleveland state University. [atsauce 20.02.2013]. Pieejams internetā: www.csuohio.edu/physics.
37. Parkhutik, V. P.; Serushsky, V. I. Theoretical Modeling of Porous Oxide Growth on Aluminum. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1992**, *25*, 1258-1263.
38. Thompson, G. E.; Furneaux, R. C.; Wood, G. C.; Richardson, J. A.; Goode, J. S. Nucleation and Growth of Porous Anodic Films on Aluminum. *Nature* **1978**, *272*, 433-435.
39. Zaraska, L.; Sulka, G. D.; Jaskula, M. Anodic Alumina Membranes with Defined Pore Diameters and Thicknesses Obtained by Adjusting the Anodizing Duration and Pore Opening/Widening Time. *J. Solid State Electr.* **2011**, *15*, 2427-2436.
40. Ebihara, K.; Takahashi, H.; Nagayama, M. Structure and Density of Anodic Oxide Films Formed on Aluminium in Oxalic Acid Solutions. *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* **1983**, *34*, 548-553.

41. Li, A. P.; Muller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gosele, U. Hexagonal Pore Arrays with a 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6023-6026.
42. Комаров, Ф. Ф.; Мудый, А. В.; Власукова, Л.А.; Мухуров, Н. И.; Иванюкович, А. В. Интенсивная голубая люминесценция анодного оксида алюминия. *Оптика и Спектроскопия*, **2008**, *104*, 272-275.
43. Wang, J.; Wang, C.-W.; Li S.-Y.; Zhou, F. The Effect of Oxalic and Sulfuric Ions on the Photoluminescence of Anodic Aluminum Oxide Formed in a Mixture of Sulfuric and Oxalic Acid. *Appl. Phys. A* **2009**, *94*, 939–942.
44. Mukhurov, N. I.; Zhvavyi, S. P.; Terekhov, S. N.; Panarin, A. Yu.; Kotova, I. F.; Pershukovich, P. P.; Khodasevich, I. A.; Gasenkova, I. V.; Orlovich, V. A. Influence of Electrolyte Composition on Photoluminescent Properties of Anodic Aluminum Oxide. *J. Appl. Spectrosc.* **2008**, *75*, 214-218.
45. Iwami, M.; Uehara, Y.; Ushioda, S. Preparation of Silver Tips for Scanning Tunneling Microscopy Imaging. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 4010-4011.
46. Abbou, J.; Demaille, C.; Druet M.; Moiroux J. Fabrication of Submicrometer-Sized Gold Electrodes of Controlled Geometry for Scanning Electrochemical-Atomic Force Microscopy. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 6355-6363
47. Construction of the Tip. [tiešsaiste]. Web Physics, Davidson College. <http://webphysics.davidson.edu/alumni/jocowan/FinalP/finpro.htm> (skatīts 10.04.2008).
48. Ernst, S. Optimisation of the Preparation Process for Tips Used in Scanning Tunneling Microscopy. Ph.D. Thesis. Max-Planck Institut, Dresden, 2006.
49. Libioulle, L.; Houbion, Y.; Gilles, J. M. Very Sharp Platinum Tips for Scanning Tunneling Microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 97-100.
50. Humphris, A. D. L.; Miles, M. J.; Hobbs, J. K. A Mechanical Microscope: High-Speed Atomic Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 034106, 1-3.
51. Fuierer, R. Asylum Research 3D-MFP™ Atomic Force Microscopes. [tiešsaiste]. <http://nano.indiana.edu/Files/MFP3D/MFP3D%20Manual2.pdf> (skatīts october 2009).
52. Vilalta-Clemente, A.; Gloystein, K.; Frangis, N. Principles of Atomic Force Microscopy (AFM). *Lecture of Prof. Nikos Frangis*, Physics of Advanced Materials Winter School: Growth and Characterization of Advanced Materials Focused on Structural Characterization, Thessaloniki, Greece, January 14-18, 2008; pp 1–10.
53. Frommer, J. Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy in Organic Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1298-1328.

54. Kudoh, G.; Yamagata, S.; Higuchi, F. Development of Micro Manipulator Using Piezoelectric Element. *J. Mamm. Ova Res.* **1990**, 7, 7-12.
55. Park, S.; Kim, Y.-S.; Kim, W. B.; Jon, S. Carbon Nanosyringe Array as a Platform for Intracellular Delivery. *Nano Lett.* **2009**, 9, 1325-1329.
56. Meister, A.; Gabi, M.; Berh, P.; Studer, P.; Voros, J.; Niedermann, P.; Bitterli, J.; Polesel-Maris, J.; Liley, M.; Heinzelmann, H.; Zambelli, T. FluidFM: Combining Atomic Force Microscopy and Nanofluidics in a Universal Liquid Delivery System for Single Cell Applications and Beyond. *Nano Lett.* **2009**, 9, 2501-2507
57. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. "Chapter 1". *Principles of Instrumental Analysis*; Brooks/Cole: Belmont, 2007; 9.
58. Piezoelectricity. [tiešsaiste]. <http://chemlinks.beloit.edu/BlueLight/pages/piezo> (skatīts 13.04.2010).
59. Working Principle of Attocube's Positioners. [tiešsaiste]. http://www.atocube.com/nanoPOSITIONING/working_principal.htm (skatīts 19.05.2009).
60. Yamagata, Y.; Higuchi, T. A Micropositioning Device for Precision Automatic Assembly using Impact Force of Piezoelectric Elements. *Proceedings of 1995 IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 1995 IEEE International Conference on Robotics and Automation, Nagoya, Aichi, Japan, May 21-27, 1995; pp 666–671.
61. Kondratovičs, U. Mikroskopēšanas pamatprincipi augu uzbūves pētīšanā. [tiešsaiste]. Praktisko darbu modulis. ESF projekts Nr. VPD1/ESF/PIAA/05/APK/3.2.5.2./0021/0063. http://skolai.daba.lv/proj_materiali/macibu_materiali/c/1_nod_mikrosk_pam_princ_augu_uzb_petisana_uk_c.pdf (skatīts 10.07.2013).
62. Dark field microscopy. [tiešsaiste]. Experimental biosciences laboratory resources. <http://www.ruf.rice.edu/~bioslabs/methods/microscopy/dfield.html> (skatīts 20.06.2013). (attēla modifikācija)
63. Grigorenko, A. N.; Beloglazov, A. A.; Nikitin, P. I.; Kuhne, C.; Steiner, G.; Salzer, R. Dark-Field Surface Plasmon Resonance Microscopy. *Opt. Commun.* **2000**, 174, 151-155.
64. Auffan, M.; Rose, J.; Bottero, J. Y.; Lowry, G. V.; Jolivet, J. P.; Wiesner, M. R. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental health and safety perspective. *Nat. Nanotechnology* **2009**, 4, 634-641.
65. Orndoff, R. L. High Affinity Peptide Neurotoxin Quantum Dot Conjugates for Detecting Endogenous Targets in Live Cells and Ex Vivo Tissue. Ph.D. Thesis, Vanderbilt University, Nashville, 2009.

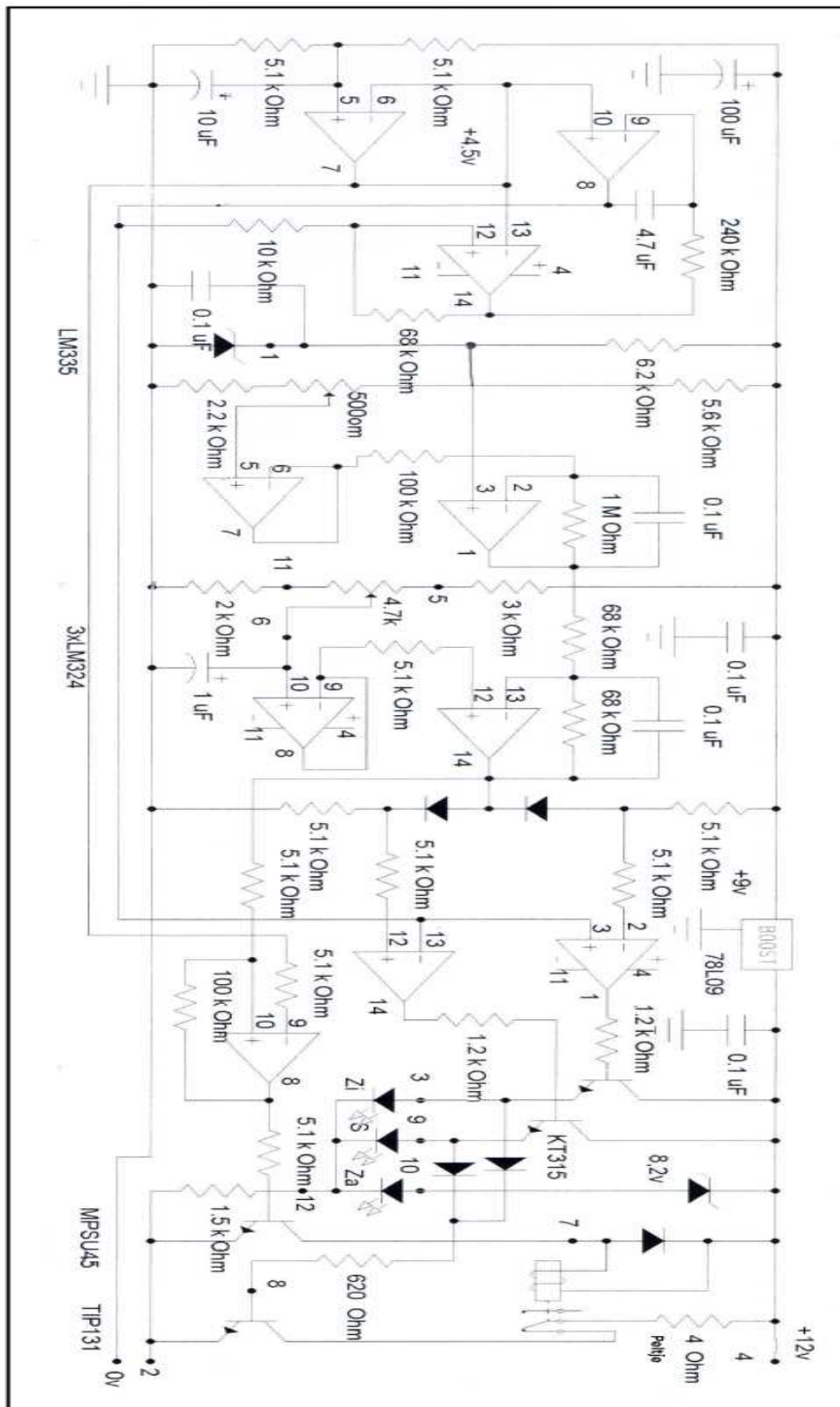
66. Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science* **2005**, *307*, 538-544.
67. Petryayeva, E.; Krull, U. J. Localized Surface Plasmon Resonance: Nanostructures, Bioassays and Biosensing—A Review. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *706*, 8-24.
68. Shingubara, S. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. *J. Nanopart. Res.* **2003**, *5*, 17-30.
69. Ding, G. Q.; Zheng, M. J.; Xu, W. L.; Shen, W. Z. Fabrication of Controllable Free-Standing Ultrathin Porous Alumina Membranes. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1285-1289.
70. Chen, W.; Wu, J.-S.; Xia, X.-H. Porous Anodic Alumina with Continuously Manipulated Pore/Cell Size. *ACS Nano* **2008**, *2*, 959-965.
71. Sung, J.-H.; Moon, H.; Bahng, J. H.; Koo, J.-Y.; Kim, B. Simple Fabrication of High Density Quantum Dot Arrays Using Anodic Aluminium Oxide Mask. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2004**, *818*, 311-316.
72. Lee, W.; Han, H.; Lotnyk, A.; Schubert, M. A.; Senz, S.; Alexe, M.; Hesse, D.; Baik, S.; Gosele, U. Individually Addressable Epitaxial Ferroelectric Nanocapacitor Arrays with Near Tb Inch⁻² Density. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 402-407.
73. Kim, Y.-H.; Han, Y.-H.; Lee, H.-J.; Lee, H.-B. High Density Silver Nanowire Arrays Using Self-Ordered Anodic Aluminium Oxide (AAO) Membrane. *J. Korean Chem. Soc.* **2008**, *45*, 191-195.
74. Mao, R. W.; Lin, S. K.; Tsai, C. S. In Situ Preparation of an Ultra-Thin Nanomask on a Silicon Wafer. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 025301, 1-6.
75. Park, S. K.; Noh, J. S.; Chin, W. B.; Sung, D. D. Fabrication of Metal Nanodots Arrays Using a Porous Alumina Membrane as a Template. *Curr. App. Phys.* **2007**, *7*, 180-185.
76. Yin, A.; Tzolov, M.; Cardimona, D.; Guo, L.; Xu, J. Fabrication of Highly Ordered Anodic Aluminium Oxide Templates on Silicon Substrates. *IET Circuits Devices Syst.* **2007**, *1*, 205-209.
77. Hu, H.; He, D. Fabrication of Si Nanodot Array by Plasma Enhanced CVD Using Porous Alumina Templates. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1019-1022.
78. Rahman, M. T.; Shams, N. N.; Lai, C.-H. Nonlithographic Fabrication of 25 nm Magnetic Nanodot Arrays with Perpendicular Anisotropy over a Large Area. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 07C112, 1-3.
79. Jung, M.; Oh, B.-K.; Choi, J. W. Fabrication of Au Nanodots with 60 nm Diameter on ITO Glass: Towards Nanobiochip Using Nanoporous Alumina Mask. *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 1006-1010.

80. Kim, C.; Park, J. B.; Jee, H.-G.; Lee, S. B.; Boo, J.-H.; Kim, S. K.; Yoo, J.-B.; Lee, J. S.; Lee, H. Formation of Au Nanostructures Through an Alumina Mask by Laser-Assisted Deposition. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 306-312.
81. Pastore, I.; Poplausks, R.; Apsite, I.; Pastare, I.; Lombardi, F.; Erts D. Fabrication of Ultra Thin Anodic Aluminium Oxide Membranes by Low Anodization Voltages. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2011**, 23, 012025, 1-4.
82. Tiwari, P. M.; Vig, K.; Dennis, V. A.; Singh S. R. Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications. *Nanomaterials* **2011**, 1, 31-63.
83. Liu, R. Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Materials by Template-Directed Method. Master's Thesis, University of New Orleans, New Orleans, 2004.
84. Thermoelectric Cooler STONECOLD PM-40X40-53. Datasheet. [tiešsaiste]. <http://www.kosmodrom.com.ua/pdf/PM-40X40-53.pdf> (skatīts 20.06.2013).
85. Programmable Resolution 1-Wire Digital Thermometer DS18B20. Datasheet. [tiešsaiste]. <http://datasheets.maximintegrated.com/en/ds/DS18B20.pdf> (skatīts 20.06.2013).
86. ATMEL ATtiny2313 Microcontroller. Datasheet. [tiešsaiste]. <http://www.atmel.com/Images/doc2543.pdf> (skatīts 02.03.2012).
87. High Temperature Vacuum Tube Furnance GSL-1100. Operational Manual. [tiešsaiste]. <http://web.ornl.gov/sci/diffusion/Experimental/Apparatus/MTI%20Furnace%20Manual%20GSL-1100X2-110.pdf> (skatīts 01.07.2013).
88. Popļausks, R.; Dzelme, J.; Pastore, I.; Andžāne, J.; Vīksna, A.; Erts, D. Paņēmiens nanotehnoloģijās izmantojamas metāla zondes izgatavošanai. LV13875(B), March 20, 2009.
89. Fluorescence Ex/Em spectra of YOYO®-1 bound to DNA. [tiešsaiste]. <http://www.lifetechnologies.com/order/catalog/product/Y3601> (skatīts 14.08.2012).
90. Fluorescence Ex/Em spectra of UltraPure™ Ethidium Bromide bound to DNA. [tiešsaiste]. <http://www.lifetechnologies.com/order/catalog/product/15585011> (skatīts 14.08.2012).
91. Chun, H.; Hahm, G. M.; Homma, Y.; Meritz, R.; Kuramochi, K.; Menon, L.; Ci, L.; Ajayan, P. M.; Jung Y. J. Engineering Low-Aspect Ratio Carbon Nanostructures: Nanocups, Nanorings and Nanocontainers. *ACS Nano* **2009**, 3, 1274-1278.
92. 200W Discrete Power Amplifier K8060, Velleman Kit. Assembly Manual. http://www.velleman.eu/downloads/0/illustrated/illustrated_assembly_manual_k8060_rev1.pdf (skatīts .15.02.2010).

93. 12-Bit High Speed Low Power Sampling Analog-to-Digital Converter BURR-BROWN ADS7818. Datasheet. [tiešsaiste] <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ads7818.pdf> (skatīts .15.02.2010).
94. Lee, W.; Schwirn, K.; Steinhart, M.; Pippel, E.; Scholz, R.; Gosele, U. Structural Engineering of Nanoporous Anodic Aluminium Oxide by Pulse Anodization of Aluminium. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 234-239.
95. Chung, C. K.; Liao, M. W.; Chang H. C.; Lee, C. T. Effects of Temperature and Voltage Mode on Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Film by One-Step Anodization. *Thin Solid Films* **2011**, 520, 1554-1558.
96. Liu, R. Synthesis, characterization and properties of nanostructured materiāls by template-directed method. A Thesis. Jilin University **2002**.
97. Pauling, L. *General Chemistry*, 3rd ed.; W. H. Freeman: San Francisco, 1970; pp 517-519.
98. Malinovskis, U.; Popļausks, R.; Dzelme, J.; Kaspars, G.; Muižnieks, I.; Erts, D. Paņēmiens makromolekulu vai neliela vielas daudzuma pārvietošanai ar zondi. LV13872(B), March 20, 2009.
99. Нащекин, А. В.; Туроверов, К. К.; Усов, О. А.; Сидоров, А. И.; Брунков, П. Н.; Соколов, Р. В. Биосенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса. [tiešsaiste]. Каталог научно-образовательных ресурсов для наноиндустрии. <http://nano.fcior.edu.ru/card/27103/biosensory-na-osnove-poverhnostnogo-plazmonnogo-rezonansa.html> (skatīts 25.03.2008).
100. Wu, M.; Wen, L.; Lei, Y.; Ostendrop, S.; Chein, K.; Wilde, G. Ultrathin Alumina Membranes for Surface Nanopatterning in Fabricating Quantum-Sized Nanodots. *Small* **2010**, 6, 695-699.
101. Belwalkar, A.; Grasing, E.; Van Geertruyden, W.; Huang, Z.; Misiolek W. Z. Effect of Processing Parameters on Pore Structure and Thickness of Anodic Aluminum Oxide (AAO) Tubular Membranes. *J. Memb. Sci.* **2008**, 319, 192-198.
102. Bohren, C. F.; Huffman, D. R. Absorption and Scattering by a Sphere. In *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2007; pp 82-129.

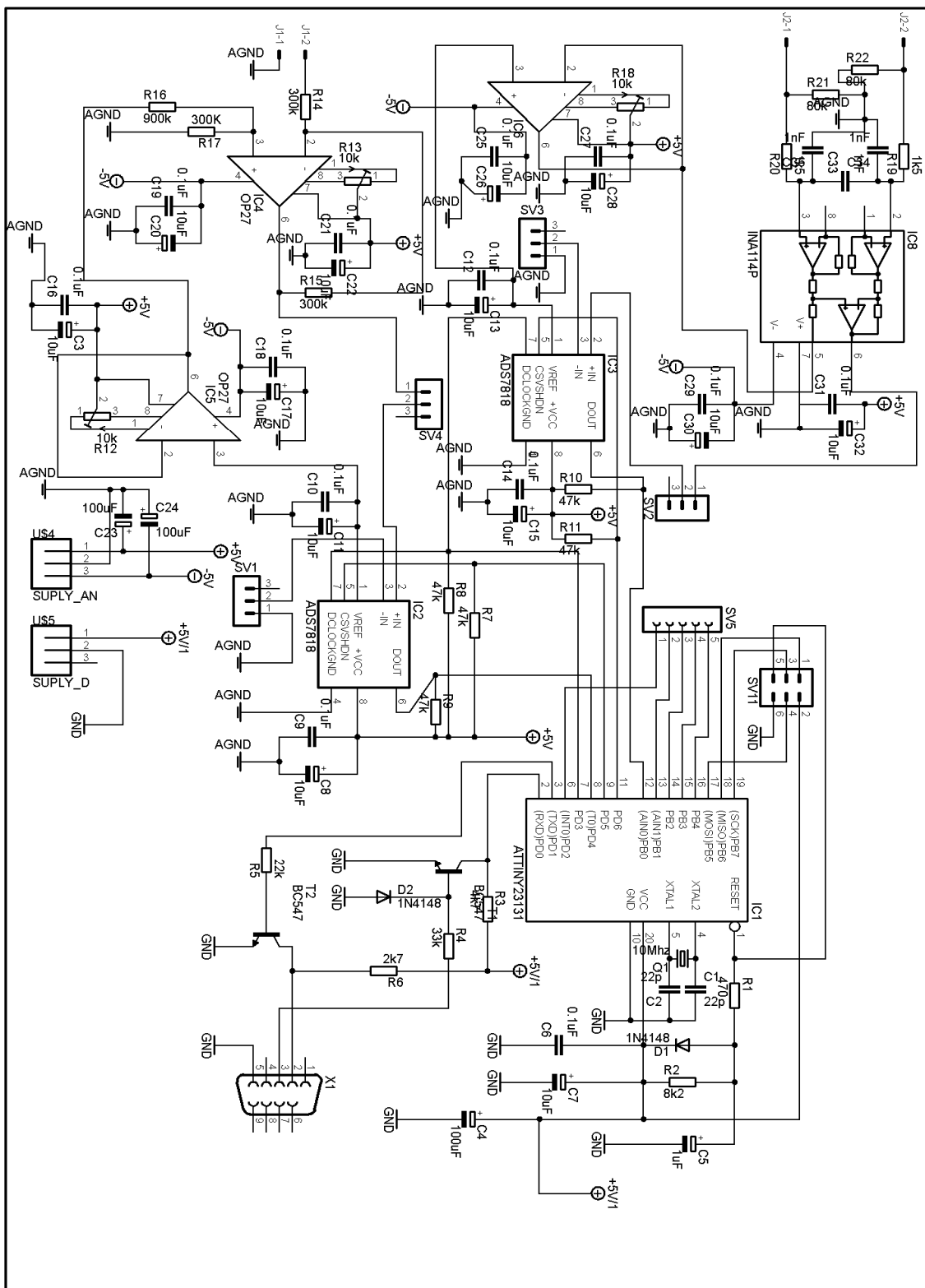
Pielikums 1

Anodēšanas šūnas termokontroles elektronikas bloka shēma



Pielikums 2

Elektronikas bloka shēma datu ievākšanas blokam SACP



Promocijas darbs „Ultraplāni anodēta alumīnija oksīda pārklājumi un to pielietojums”
izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____ /R. Poplauskis/

2014. gada _____

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Zinātniskais vadītājs: *Dr. chem., asoc.prof., Donāts Erts*

Paraksts: _____ /D. Erts/

2014. gada _____

Darbs iesniegts

LU Ķīmijas nozares Promocijas padomē: _____ (*datums*)

Padomes sekretāre: _____
(*personiskais paraksts*) (*paraksta atšifrējums*)

Darbs aizstāvēts Promocijas padomes sēdē :

_____ protokols Nr. _____
(*datums*) (*protokola Nr.*)

Padomes sekretāre: _____
(*personiskais paraksts*) (*paraksta atšifrējums*)