

Обособленное подразделение «Отдел микротехнологий» – Ярославль Отделения
физико–технологических исследований имени К. А. Валиева
Центра перспективной микроэлектроники Национальный исследовательский
центр «Курчатовский институт»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

На правах рукописи



Шлепаков Павел Сергеевич

Разработка микрофлюидного насоса на основе электрохимического актюатора

Специальность 2.2.2. Электронная компонентная база микро– и наноэлектроники,
квантовых устройств

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д. т. н. И. В. Уваров

Ярославль – 2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Микрофлюидные системы. Применение и методы	11
1.1 Микрофлюидные системы.....	11
1.2 Перемещение жидкости в микрофлюидном чипе	14
1.3 Микрофлюидные устройства доставки лекарств	18
1.4 Типы микронасосов	20
1.5 Задание движения жидкости с помощью клапанов	35
1.6 Задание движения жидкости с помощью специальной формы каналов.....	42
1.7 Перистальтический метод перекачки	45
1.8 Выводы по итогам литературного обзора	49
Глава 2. Методы изготовления образцов и проведения исследований	51
2.1 Технология изготовления перистальтического микронасоса	51
2.1.1 Фотошаблоны для фотолитографии.....	53
2.1.2 Изготовление актюаторов микронасоса.....	59
2.1.3 Разделение на чипы стеклянной пластины.....	60
2.1.4 Изготовление каналов для жидкости и входных отверстий на кремниевой подложке	63
2.2 Перистальтический метод перекачки насоса.....	65
2.3 Растровая электронная микроскопия.....	66
2.4 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	66
2.5 Измерительный стенд.....	67
2.6 Проектирование держателя	72
2.7 Выводы по итогам второй главы.....	75
Глава 3. Оптимизация рабочих характеристик актюатора	77
3.1 Изготовление актюатора	77
3.2 Принцип действия актюатора.....	80
3.3 Исследование зависимости износа электродов от частоты импульсов напряжения	82
3.3.1 Деградация электродов в зависимости от частоты импульсов и длительности электролиза	82
3.3.2 Исследование поверхности электродов с помощью растрового электронного микроскопа.....	84
3.3.3 Химический состав электродов	86
3.3.4 Разрушение электродов	89

3.3.5 Ток в электрохимической ячейке	92
3.4 Исследование оптимальной формы электродов.....	96
3.5 Исследование оптимального материала электродов.....	102
3.6 Материал мембраны	109
3.7 Исследование оптимальных параметров срачивания ПДМС к SU-8	110
3.8 Исследование отклонения мембраны	112
3.9 Исследование усилия актюатора.....	114
3.10 Исследование рабочей частоты актюатора	116
3.11 Реализация прерывания серии во взрывном режиме работы актюатора...	124
3.12 Выводы по итогам третьей главы	126
Глава 4. Тестирование насоса	128
4.1 Изготовление микронасоса	128
4.2 Тестирование насоса в невзрывном режиме работы.....	129
4.3 Микронасос во взрывном режиме работы	131
4.4 Выводы по итогам четвертой главы	132
Заключение	134
Список литературы	135

Введение

Микрофлюидные системы являются отдельным классом микроэлектромеханических систем и представляют собой чипы с сетью микроканалов и камер, по которым осуществляется движение и анализ жидкости. Благодаря миниатюрным размерам эти устройства открывают новые возможности в исследовании клеток, быстрой диагностике заболеваний и прецизионной доставке лекарств. Микрофлюидный чип представляет собой сеть микроканалов и камер для обработки и анализа исследуемого вещества. В пределах одного микрофлюидного чипа может выполняться совокупность различных операций, поэтому такие устройства называют «лабораторией на чипе».

Микрофлюидные чипы различного назначения продаются на коммерческой основе компаниями Agilent Technologies, ABTECH Scientific Inc, Gyros Protein Technologies, Standard Biotools и др. Исследованиями микрофлюидных устройств по всему миру занимается множество ученых. За последние десять лет ежегодное количество опубликованных статей с упоминанием «лаборатории на чипе» («lab on a chip») в среднем составляет свыше ста тысяч.

Рабочие характеристики микрофлюидных устройств во многом определяются микронасосом, на основе которого он построен. Насосы для микрофлюидных чипов представляют собой одну или совокупность нескольких рабочих камер с гибкой мембраной. Отклонение мембраны создает движение жидкости по микроканалам. Применяются микронасосы различных типов и конструкций. Однако простое, компактное и энергоэффективное устройство для перекачки жидкости, способное точно регулировать дозировку вещества, на данный момент не создано. Существующие насосы демонстрируют расход от 1 до 1000 мкл/мин при объеме более 10 мм³ и дозировку перекачки ~100 нл. Дальнейшее уменьшение размера устройства до кубических миллиметров значительно ухудшает его рабочие характеристики или вовсе невозможно. Совершенствование насосов известных типов практически достигло своего предела, дальнейшее уменьшение размеров и улучшение производительности требует применения принципиально иных подходов.

Наиболее перспективным принципом работы насоса является электролиз переменной полярности. В данном типе электролиза в камере, закрытой сверху гибкой мембраной, серией микросекундных импульсов напряжения производятся нанопузыри водорода и кислорода. Своим объемом нанопузыри создают повышенное давление в камере, толкают мембрану и создают движение жидкости над ней. После прекращения электролиза нанопузыри газа в ходе спонтанной реакции горения H_2 и O_2 преобразуются обратно в воду в течение нескольких миллисекунд, и мембрана возвращается в исходное положение. Для осуществления движения мембраны не требуется большой объем камеры, а один рабочий цикл может осуществляться за время ~ 10 мс. Разработка насоса на основе взрыва водород–кислородной смеси позволит уменьшить объем устройства на два порядка по сравнению с другими изделиями. Такой микронасос сможет работать со сравнительно высокой частотой до 100 Гц и перекачивать жидкость со сверхточной дозировкой, сохраняя при этом приемлемый расход.

Целью работы являлось исследование и разработка микронасоса на основе электролиза переменной полярности с объемом рабочей части, меньшей по сравнению с другими типами насосов, при этом расходом и точностью дозировки, не уступающим по характеристикам существующим устройствам. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе поставлены следующие **задачи**:

1. Провести сравнительный анализ существующих микронасосов с количественной оценкой расхода, точности дозировки, объема рабочей части. Оценить возможность применения этих типов насосов для перекачки лекарств. Обосновать выбор наиболее перспективного принципа работы насоса.
2. Спроектировать микронасос, подобрать оптимальные материалы, провести моделирование работы устройства, рассчитать ключевые характеристики насоса.
3. Разработать маршрут изготовления микронасоса и отладить технологические процессы производства устройства. Изготовить микронасос.
4. Разработать метрологическое обеспечение диссертационного исследования для измерения рабочих характеристик насоса.

5. Исследовать особенности электролиза переменной полярности и оптимизировать рабочие характеристики устройства за счет оптимизации формы и материала электродов, частоты смены полярности электролиза и длительности рабочего сигнала

Научная новизна работы

1. Впервые продемонстрирован микронасос на основе электролиза переменной полярности. Быстрое удаление газа обеспечивает работу насоса с частотой 25 Гц, что на несколько порядков больше по сравнению с классическим электрохимическим насосом. Это открывает возможность уменьшения размеров устройства без потери производительности и обеспечивает ранее не достижимую насосами других типов точность дозировки 0,14 нл.

2. Разработан способ работы электрохимического актюатора во взрывном режиме, основанном на достижении критической концентрации водорода и кислорода, приводящей к взрыву и отклонению мембраны. Способ обеспечивает многократное срабатывание, исключает паразитный ход мембраны и излишнее энергопотребление, а также способен повысить расход насоса до 3 мкл/мин, характерный для насосов в десятки раз больших размеров.

3. Установлен механизм деградации титановых электродов в процессе электролиза переменной полярности. Показано, что на краях электродов формируется оксидный слой с механическими напряжениями, приводящие к его отслоению. С повышением частоты смены полярности электролиза скорость окисления снижается.

Достоверность результатов, полученных в данной работе, определяется применением современных экспериментальных методик, воспроизводимостью результатов, а также согласием экспериментальных данных с результатами математического моделирования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Принцип работы микромеханического насоса, основанный на электролизе переменной полярности. Предложенный принцип повышает рабочую

частоту устройства на несколько порядков по сравнению с классическим электрохимическим насосом и позволяет уменьшить его размер на два порядка, тем самым достичь высокой точности дозирования.

2. Способ работы электрохимического актюатора, основанный на взрыве водород-кислородной смеси и обеспечивающий рост скорости перекачки в десятки раз по сравнению с режимом без взрыва.

3. Серия экспериментальных исследований разрушения титановых электродов различной формы в процессе электролиза переменной полярности частотой 50 – 500 кГц.

Практическая ценность работы

Разработана технология изготовления мембранного микронасоса. Технология позволяет получить единый микрофлюидный чип с двумя уровнями микроканалов и входными отверстиями для их заполнения жидкостями. С одной стороны чип закрыт стеклянной пластиной, через которую возможно отслеживать процессы в каналах и камерах. Размеры каналов и количество/форма камер может быть выбрана произвольно. К камерам возможно подвести электроды или чувствительные элементы, изготовленные методом фотолитографии. Таким образом, данная технология подходит для изготовления микрофлюидных чипов различного назначения.

Разработан и изготовлен микронасос, работающий за счет электролиза напряжением переменной полярности. Насос демонстрирует дозировку 0,14 нл, что на порядок точнее по сравнению с известными насосами различных типов. Объем рабочей части составляет 3 мм³, на два порядка меньший по сравнению с другими устройствами электрохимического типа. Определены оптимальная форма электродов насоса и материал их рабочего слоя. Исследование рабочих характеристик насоса и преимущества изделия делают его применимым для использования в микрофлюидных системах, в частности в системах доставки лекарств, и открывают новые возможности как в лабораторных исследованиях, так и в медицине.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы докладывались автором на следующих российских и международных конференциях:

Основные результаты работы докладывались автором на следующих российских и международных конференциях:

- International Conference «Micro– and Nanoelectronics – 2023» (ICMNE), Moscow – Zvenigorod, Russia, 2023, 2021;
- Российский форум Микроэлектроника 2022 Школа молодых ученых, пгт. Гурзуф, Россия, 2022;
- Всероссийская межвузовская научно–техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, Зеленоград, Россия, 2024 и 2023;
- Всероссийская межвузовская научно–техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Россия, 2024.
- International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (SPbOPEN), Saint Petersburg, Russia, 2024, 2023, 2022, 2021, 2020, 2019, 2018;
- Международная научно–техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии», Минск, Беларусь, 2021 и 2020;
- International Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures (ISMPSN), Yaroslavl, Russia, 2019;
- Всероссийская с международным участием молодежная научно–практическая конференция «Физика, техника и технология сложных систем», Ярославль, Россия, 2023, 2022, 2021;

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 работ, из них 2 – статьи в российских журналах, рекомендованных ВАК, 4 – статьи в изданиях, индексируемых в Scopus и WoS, 2 – статьи, входящие в первый квартиль (Q1), 1 – патент РФ на изобретение.

Личный вклад автора

Общая постановка задачи осуществлялась соискателем совместно с научным руководителем Уваровым И. В. В диссертации изложены результаты, полученные как лично автором, так и в соавторстве с Наумовым В. В. (магнетронное распыление), Меленевым А. Е. (разработка и изготовление генератора сигналов), Королёвой О. М. (фотолитография), Вагановой Е. И. (жидкостное травление), Морозовым О. В. (плазмохимическое травление кремния), Мазалецким Л. А. (РЭМ–исследования, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ). Обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных, 3D печать вспомогательных приспособлений для экспериментов, автоматизация получения и анализа осциллограмм проводились соискателем самостоятельно.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы и содержит 147 страниц, 103 рисунка, 9 таблиц. Список использованных источников включает 126 наименований.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах

Статьи в российских журналах, рекомендованных ВАК:

1. Микронасос на основе быстрого электрохимического актюатора / **П. С. Шлепаков**, И. В. Уваров, А. М. Абрамычев, В. Б. Световой // Наноиндустрия. – 2023. – Т. 16, № S9-2(119). – С. 594-596.
2. Быстрый электрохимический микронасос для портативного модуля доставки лекарств / И. В. Уваров, **П. С. Шлепаков**, А. М. Абрамычев, В. Б. Световой // Микроэлектроника. – 2023. – Т. 52, № 3. – С. 227-235.

Статьи в изданиях, индексируемых в Scopus и WoS:

1. 3. Uvarov, I. V. A Fast and Strong Microactuator Powered by Internal Combustion of Hydrogen and Oxygen / I. V. Uvarov, **P. S. Shlepakov**, V. B. Svetovoy // Advanced Materials Technologies. – 2024. – V. 9. – №. 18. – P. 2400690. Q1
2. A peristaltic micropump based on the fast electrochemical actuator: Design, fabrication, and preliminary testing / I. V. Uvarov, **P. S. Shlepakov**, A. E. Melenev [et al.] // Actuators. – 2021. – Vol. 10, No. 3 - P. 62.

3. Highly energetic impact of H₂ and O₂ nanobubbles on Pt surface / I. V. Uvarov, **P. S. Shlepakov**, A. V. Postnikov, V. B. Svetovoy // Journal of Colloid and Interface Science. – 2021. – Vol. 582. – P. 167-176. Q1
4. Degradation of titanium electrodes in the alternating polarity electrolysis / **P. S. Shlepakov**, I. V. Uvarov, V. V. Naumov [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2019. – Vol. 14, No. 6. – P. 5211-5225.

Патенты:

1. Патент № 2820788 Российская Федерация, МПК G01L 3/00 (2006.01). Способ работы электрохимического актюатора: №2023130354: заявл. 22.11.2023: опубл. 10.06.2024 / Уваров И. В., **Шлепаков П. С.**, Световой В. Б. ; заявитель ФТИАН им. К. А. Валиева РАН. – 18 с.

Глава 1. Микрофлюидные системы. Применение и методы

1.1 Микрофлюидные системы

Микроэлектромеханические системы (МЭМС) доказали свою эффективность и активно применяются в биотехнологиях, оптоэлектронике и устройствах связи [1, 2]. Технология Био–МЭМС, объединяющая принципы молекулярной биологии, генетики и аналитической химии с методами изготовления МЭМС, стала основой для создания разнообразных микрофлюидных устройств, предназначенных для анализа материалов. Эти миниатюрные устройства могут выполнять множество важных задач по подготовке и обработке образцов, включая смешивание, разделение на составляющие и перемещение материала в отдельные камеры для анализа [3–7]. Био–МЭМС устройства отличаются высокой степенью автоматизации работы и обеспечивают быстрый анализ.

Полная цепочка операций подготовки и анализа образцов может осуществляться в пределах одного чипа. Поэтому такие устройства называют «лабораторией на чипе» (ЛНЧ). Микрофлюидный чип представляет собой сеть микроканалов и камер. Помимо высокой скорости анализа, ЛНЧ имеют ряд дополнительных преимуществ. В частности, они характеризуются меньшей погрешностью измерений, высокой чувствительностью и низкой стоимостью. Поперечный размер каналов составляет от десятых долей до нескольких сотен микрон. В результате чего данные устройства способны оперировать малыми объемами (10^{-9} – 10^{-18} л) жидкости [8]. По сравнению с традиционными лабораторными методами, для исследования с помощью ЛНЧ требуется гораздо меньше материала образца и реагентов. Низкая стоимость ЛНЧ позволяет использовать для каждого отдельного эксперимента свое устройство, что гарантирует высокую стерильность и предотвращает перекрестное загрязнение. Лаборатории на чипе хорошо зарекомендовали себя в геномной инженерии, мониторинге окружающей среды и диагностики заболеваний [9– 12].

На Рисунке 1 представлен микрофлюидный чип для анализа физиологических жидкостей человека [13]. Размеры чипа всего 18x9 мм. Он имеет по паре резервуара для образца и реагентов с каждой стороны. Каналы высотой 90 мкм и шириной 500 мкм оснащены электродами (видны черным цветом) для манипуляции с жидкостью с помощью эффекта электросмачиваемости. Жидкость перемещается дозированными порциями в виде капель объемом 1–2 мкл. На чипе присутствуют специальные области для смешивания образца жидкости и специального реагента. Для каждой физиологической жидкости существует свой реагент, который окрашивает смесь в тот или иной цвет. В зависимости от концентрации исследуемого вещества в смеси, она окрашивается с различной интенсивностью.

Полученная смесь после смешивания перемещается в специальную камеру для анализа, представленную на Рисунке 2. Светодиод генерирует излучение с фиксированной длиной волны. Свет проходит через стеклянные стенки чипа и каплю жидкости в канале. С помощью фотодиода с противоположной стороны измеряется интенсивность прошедшего света. Вычисляется коэффициент поглощения жидкости, который затем пересчитывается в требуемый медицинский показатель.

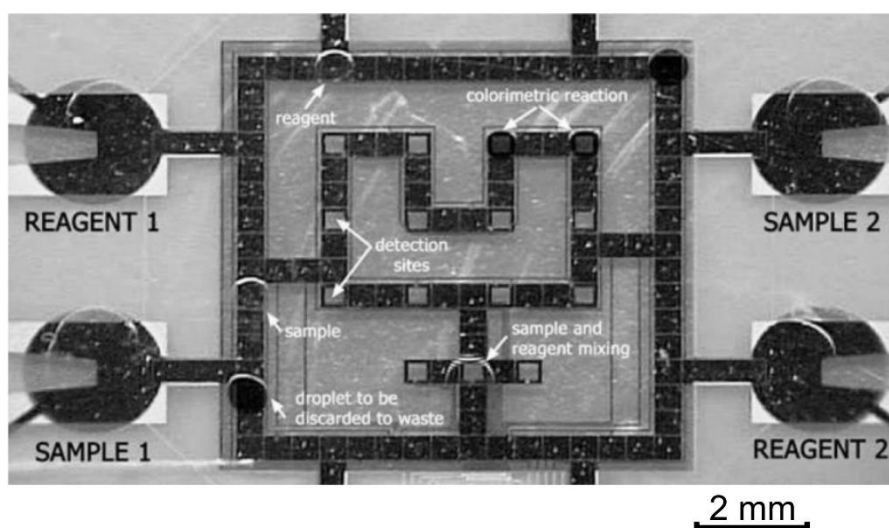


Рисунок 1 – Фото микрофлюидного чипа для анализа крови

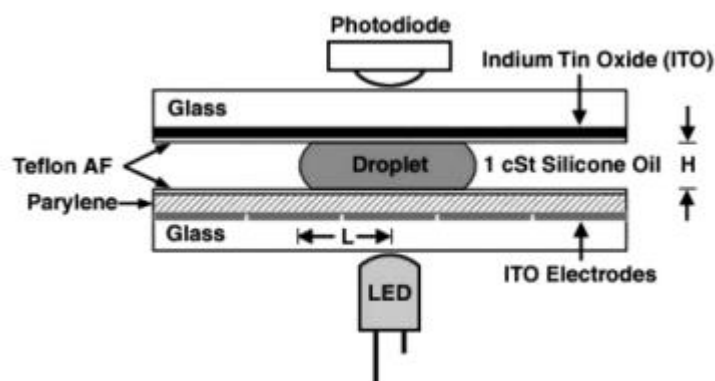


Рисунок 2 – Схематичное изображение сечения камеры для анализа жидкости

Помимо анализа жидкости с помощью определения оптического поглощения для микрофлюидных систем также адаптированы и применяются следующие методы: электрохимический, масс спектрометрический, анализ коэффициента преломления, поверхностный плазмонный резонанс, хемилюминесценция, флюоресценция и др. [14].

Обработка малого объема жидкости обеспечивает идентичные условия подготовки всей пробы образца, что значительно повышает точность анализа. Одной из ключевых особенностей микрофлюидных устройств является интеграция различных функциональных блоков для подготовки материала, например, смешивание с одновременным нагревом. Таким образом время обработки может быть дополнительно уменьшено. Для классического лабораторного анализа процессы подготовки образца (смешивание, разделение по фракциям, сортировка) могут занимать часы или даже сутки. С помощью микрофлюидного чипа возможно подготовить материал за короткое время от долей секунды до нескольких минут.

Кроме того, поскольку микроканалы и камеры занимают малую площадь на чипе, обработка и анализ образцов может быть масштабно распараллелены [14]. Прокачивая жидкость через множество каналов со специальными ловушками возможно проводить исследования как единичных объектов (клеток, микрочастиц), так и отдельных областей этих объектов (например, действие лекарства на стенку клетки или её внутренние части). Пример таких ловушек изображен на Рисунке 3. Путем смешивания различных реагентов (или реагентов с различной концентрацией действующего вещества) с исследуемым материалом в отдельных

каналах можно добиться одновременного выполнения целого массива экспериментов. С 1990–х годов микрофлюидные системы активно развивались и стали мощным инструментом в анализе веществ [16, 17] и быстрой диагностики заболеваний [18, 19], а также открыли новые возможности в исследовании клеток [20, 21].

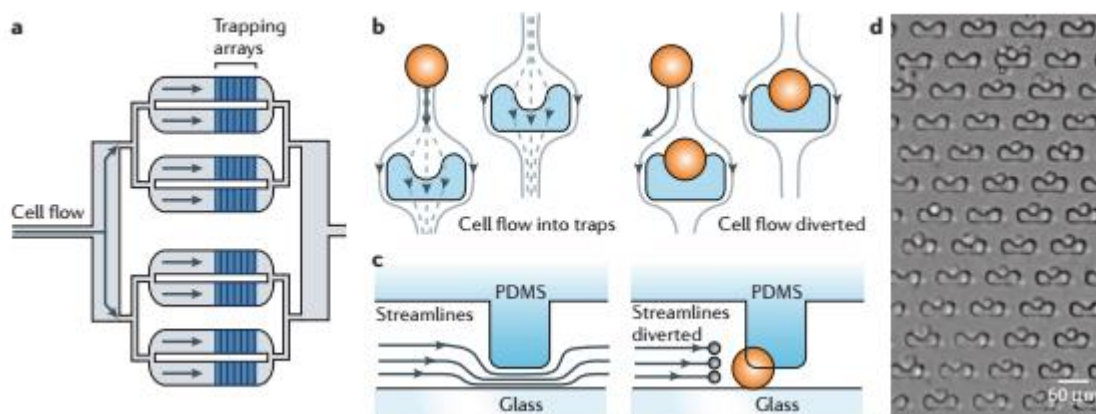


Рисунок 3 – Схема улавливания клеток в специальные ловушки

1.2 Перемещение жидкости в микрофлюидном чипе

Перемещение жидкости по каналам может осуществляться различными методами. Наиболее простым является движение за счет капиллярных сил. Пример микрофлюидного чипа, в котором используется данный метод представлен на Рисунке 4. Капля исследуемой жидкости помещается во входное отверстие чипа и капиллярными силами переносится в область с реагентом. Исследуемый материал смешивается с реагентом, двигается к тестовым полосам в специальном смотровом окне чипа. На полосы нанесено вещество индикатор. При реакции с индикатором, смешанная на предыдущем этапе жидкость окрашивается. Таким образом устанавливается наличие или отсутствие исследуемого вещества в образце. Метод движения за счет капиллярных сил прост в реализации. Однако перемещение жидкости происходит неконтролируемым образом, то есть без регулирования

скорости течения и дозировки жидкости. Зависимость скорости движения жидкостей от её состава приводит к ложным результатам анализа и снижает точность метода исследования.

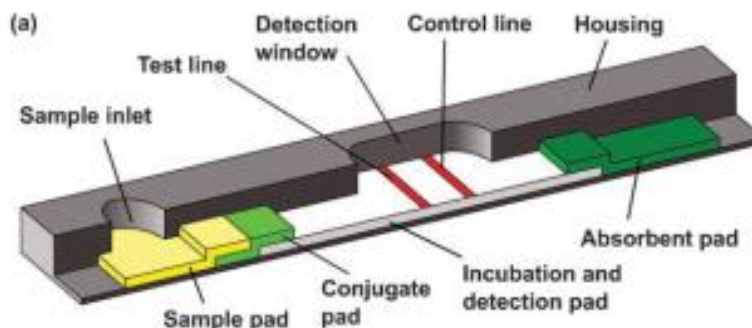


Рисунок 4 – Схематичное изображение микрофлюидного чипа с организацией движения исследуемой жидкости капиллярным методом

Перемещение методом электросмачивания происходит за счет изменения смачиваемости поверхности в зависимости от приложенного потенциала к электроду. Пример устройства, использующего данный метод представлен на Рисунке 1. Принцип действия метода электросмачивания изображен на Рисунке 5. Вдоль всей протяженности каналов расположены электроды с индивидуальным подключением. Каналы изнутри покрыты гидрофобной поверхностью. Напряжение между каплей и электродом, расположенным под каплей, определяет ее смачиваемость. Изменяя напряжение между соседними электродами, жидкость может разделяться на капли, которые в свою очередь могут перемещаться, сливаться или разделяться на меньшие части. Операции перемещения могут быть запрограммированы пользователем. В результате чего на одном чипе с двухмерным массивом электродов оперативно могут выполняться параллельные операции.

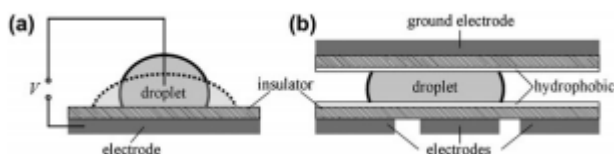


Рисунок 5 – Принцип движения жидкости методом электросмачивания

В электрокинетический методе также к жидкости прикладывается потенциал. Принцип действия электрокинетического метода движения изображен на Рисунке 6. Электрический потенциал прикладывается к жидкости на всем протяжении канала индуцируя электрический двойной слой и ионы. Между началом и концом канала создается разность потенциалов, которая побуждает двигаться заряженную жидкость в заданном направлении. Электрокинетический метод обеспечивает высокую точность дозирования жидкости. Однако, как и в методе электросмачивания к жидкости прикладывается потенциал, в результате чего в ней возникает градиент кислотности и генерация пузырей газа. Протекание тока приводит к нагреву жидкости. Таким образом свойства жидкости в процессе перемещения изменяются, что может привести к неверным результатам исследования.

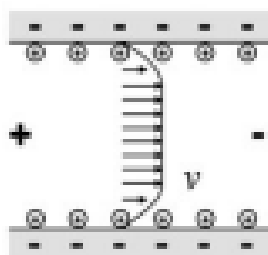


Рисунок 6 – Принцип движения жидкости электрокинетическим методом

Также используется центробежная сила при вращении микрофлюидного чипа. Схематичное изображение принципа действия метода центрифигурования представлено на Рисунке 7. Чип размещается на краю вращающейся платформы. Варьируя частоту вращения точно контролируется движение жидкости в каналах. Данный метод используется для медицинских анализов. Центробежное ускорение позволяет разделять жидкость по фракциям, и анализировать компоненты отдельно. В данном методе требуется центрифуга, подвижная часть оборудования. Анализ образца может осуществляться лишь бесконтактным методом, например, с помощью лазерного излучения. При увеличении числа операций, применяемых в микрофлюидном чипе, необходимо увеличивать диаметр вращающейся платформы. Таким образом площадь платформы увеличивается квадратично длине чипа. Также центробежная сила зависит от расстояния до центра вращения

платформы, что усложняет процесс разработки микрофлюидного чипа и методики исследования.

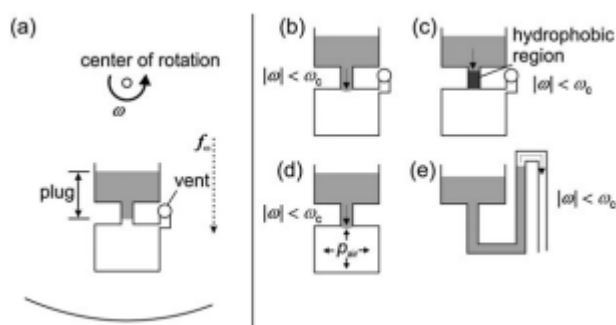


Рисунок 7 – Схематичное изображение метода центрифугирования

Движение отдельных капель жидкости также возможно с помощью акустических волн, бегущих по специально подготовленной гидрофобной поверхности в газообразной среде. Схематично метод представлен на Рисунке 8. Ударная волна в данном методе может пагубно воздействовать на клетки и микрочастицы в исследуемой жидкости [15].

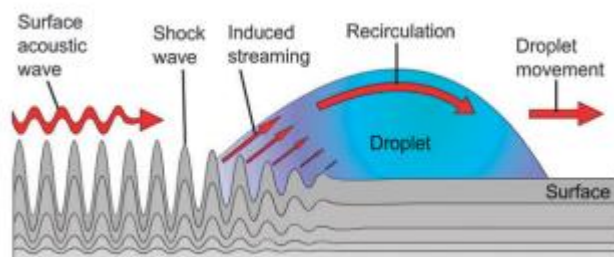


Рисунок 8 – Перемещение капли жидкости методом ударной волны

Отдельно стоит выделить метод перемещения жидкости с помощью микронасосов. Насос создает давление с одной стороны канала, за счет чего жидкость передвигается от одной камеры в другую. Благодаря малой ширине каналов, жидкость по ним протекает ламинарно. Такой поток жидкости используется для разделения и сортировки частиц/клеток отличающихся по какому-либо физическому параметру (масса, размер). Как правило, насос представляет собой камеру с двумя клапанами, заполненную рабочей жидкостью и закрытой подвижной мембраной [26]. Схематичное изображение насоса представлено на Рисунке 9. Мембрана совершает возвратно-поступательное

движение и прокачивает жидкость через камеру в направлении, задаваемом клапанами. Движение мембраны осуществляется специальным устройством – актюатором. Так как жидкость отделена от актюатора мембраной, она не подвергается нагреву, электролизу и иным физическим процессам, влияющим на подготовку образца и чистоту анализа. Насосы способны перекачивать жидкость дозированными порциями, что позволяет точно контролировать процесс исследования.

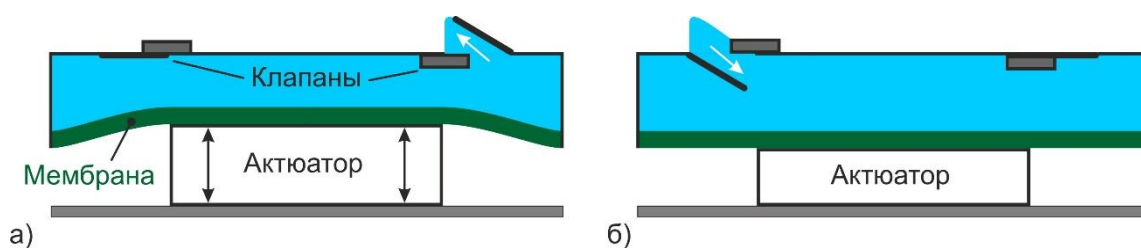


Рисунок 9 – Общий вид насоса и его работа: а) отклонение мембраны актюатором
б) возвращение мембраны в исходное состояние

1.3 Микрофлюидные устройства доставки лекарств

Микрофлюидные устройства, в которых для перемещения жидкости используется микронасос, способны прецизионно доставлять лекарства к различным органам и тканям человеческого организма [22, 23]. Адресная доставка позволяет уменьшить побочные эффекты лекарств и подобрать индивидуальный наиболее эффективный план лечения. Для доставки лекарств к очагам болезни используются имплантируемые устройства, представляющие собой микронасос, с помощью которого осуществляется точная подготовка дозы лекарства из встроенного резервуара и его дальнейшая перекачка к пораженным тканям через иглу.

Пример реализации системы доставки лекарств представлен на Рисунке 10 [24]. Система имплантируется в тело человека или животного и предназначено для доставки лекарства непосредственно к раковой опухоли. Устройство имеет массив

из 100 резервуаров с лекарством объемом 300 нл каждый, которые могут открываться независимо друг от друга. Массив представлен на Рисунке 10а и имеет габариты $15 \times 15 \times 1$ мм. Один резервуар схематично представлен на Рисунке 10б. Снизу он запечатан индий–оловянным припоем, сверху закрыт золотой мембраной 50×50 мкм. Открытие резервуара происходит за счет микросекундного импульса тока, проходящего через мембрану. Ток нагревает мембрану, вследствие чего она разрушается, высвобождая лекарство из резервуара. Чип имеет беспроводное управление, которое обеспечивает электроника, представленная на Рисунке 10в. Фотография готового устройства представлена на Рисунке 10г. Оно имеет размеры $4,5 \times 15 \times 1$ см.

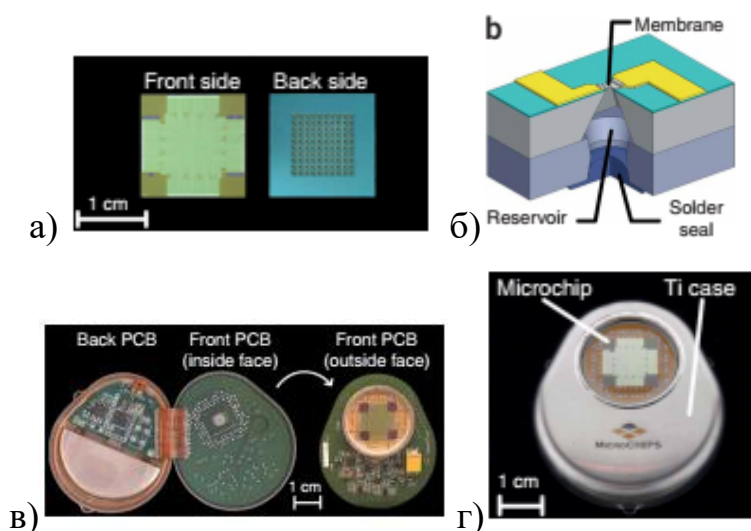


Рисунок 10 – Имплантируемое устройство доставки лекарств а) лицевая и обратная стороны массива из 100 резервуаров, б) схематичный рисунок одного резервуара, в) электронные компоненты на печатной плате в корпусе устройства
в) фото готового устройства Dana Lipp Imaging

Другой пример использования микрофлюидного МЭМС–устройства доставки лекарств [25] представлен на Рисунке 11. Устройство имеет габариты $13 \times 16 \times 5$ мм, содержит электрохимический насос, резервуар с лекарством, батареею, электронику для управления и канулю (трубку для доставки лекарств в глаз). Схематичное расположение устройства изображено на Рисунке 11а. Резервуар с лекарством имеет возможность повторного заполнения извне, а заряд батареи осуществляется

с помощью беспроводной передачи энергии за счет электромагнитной индукции. Система предназначена для лечения хронического увеита.

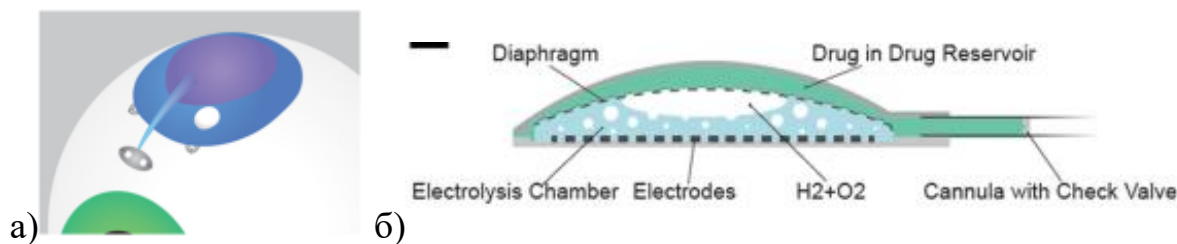


Рисунок 11 – Устройство доставки лекарств а) расположение устройства на глазе, б) принцип действия [25]

Как видно из примеров, габариты устройства доставки лекарств могут достигать имеют весьма малы. Однако, даже устройства объемом 1 см³, как в случае последнего примера, могут доставлять неудобства при ношении. Передача энергии в систему доставки лекарств может осуществляться беспроводным методом, таким образом изделие содержит электронику, батарею малой емкости, микронасос и резервуар с лекарством. Сэкономив объем устройства за счет внедрения меньшего по микронасоса, можно повысить объем резервуара с лекарством или удобство ношения устройства. На сегодняшний день успехи в миниатюризации электроники и батарей колоссальны. В то время как наблюдается отсутствие насосов микронных размеров менее 0,1 см³, одновременно с этим способных перекачивать жидкость со скоростью ~0,1 мкл/мин и иметь возможность перекачки лекарства дозированными порциями с высокой точностью. В данной работе далее представлен литературный обзор принципов работы микронасосов и выбран наиболее перспективный вариант.

1.4 Типы микронасосов

Как было упомянуто выше, широкому распространению устройств адресной доставки лекарств препятствует отсутствие компактного энергоэффективного

насоса, совместимого с хорошо известными методами изготовления микроэлектроники. Характеристики насоса определяются актюатором, управляющим движением мембраны (см. Рисунок 9). Применяются актюаторы различных типов, но каждый из них имеет недостатки. Для простоты восприятия далее насос будет изображен без верхнего канала перекачиваемой жидкости и клапанов.

Работа пьезоэлектрических насосов [27–32] основана на обратном пьезоэффекте и изображена на Рисунке 12. К мембране крепится слой пьезоэлектрика с двумя электродами. Материал пьезоэлектрика ориентирован таким образом, чтобы при приложении напряжения к электродам мембрана отклонялась перпендикулярно своей плоскости, тем самым перемещая жидкость. Такие насосы обеспечивают высокий расход жидкости до ~ 100 мл/мин, быстрый отклик, высокое давление до 50 кПа и высокую точность дозирования ~ 10 нл/цикл. Однако достигается это за счет складывания пьезоэлектрических слоев и увеличения размера устройства до 1 см^3 и высокого электрического напряжения более 100 В, прикладываемого к электродам. Кроме того, методы изготовления пьезоэлектрических актюаторов несовместимы со стандартными методами микроэлектроники.

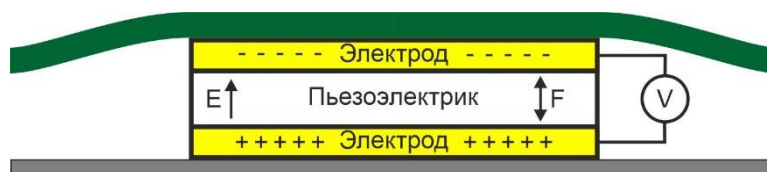


Рисунок 12 – Принцип работы пьезоэлектрического насоса

На Рисунке 13а представлен пример реализации пьезоэлектрического насоса [31]. Актюатор представляет собой кантилевер с пьезоэлектрическим материалом. Прикладывая напряжение к кантилеверу, в нем возникают механические напряжения, изгибающие конец кантилевера вниз. Конец кантилевера давит на диафрагму и происходит вытеснение жидкости. Напряжение обратной полярности на кантилевере провоцирует изгиб вверх, отклоняя мембрану вверх. Направление перекачки задается клапанами. Размеры актюатора $20 \times 20 \times 0,7$ мм. На Рисунке 13б

представлена реализация пьезоэлектрического насоса, состоящего из пьезоэлектрической пружины с электродами в её складках [32]. Схема работы такого насоса представлена на Рисунке 13в. Такая конструкция обеспечивает максимальную скорость перекачки, но сильно увеличивает размеры актюатора 20x20x15 мм.

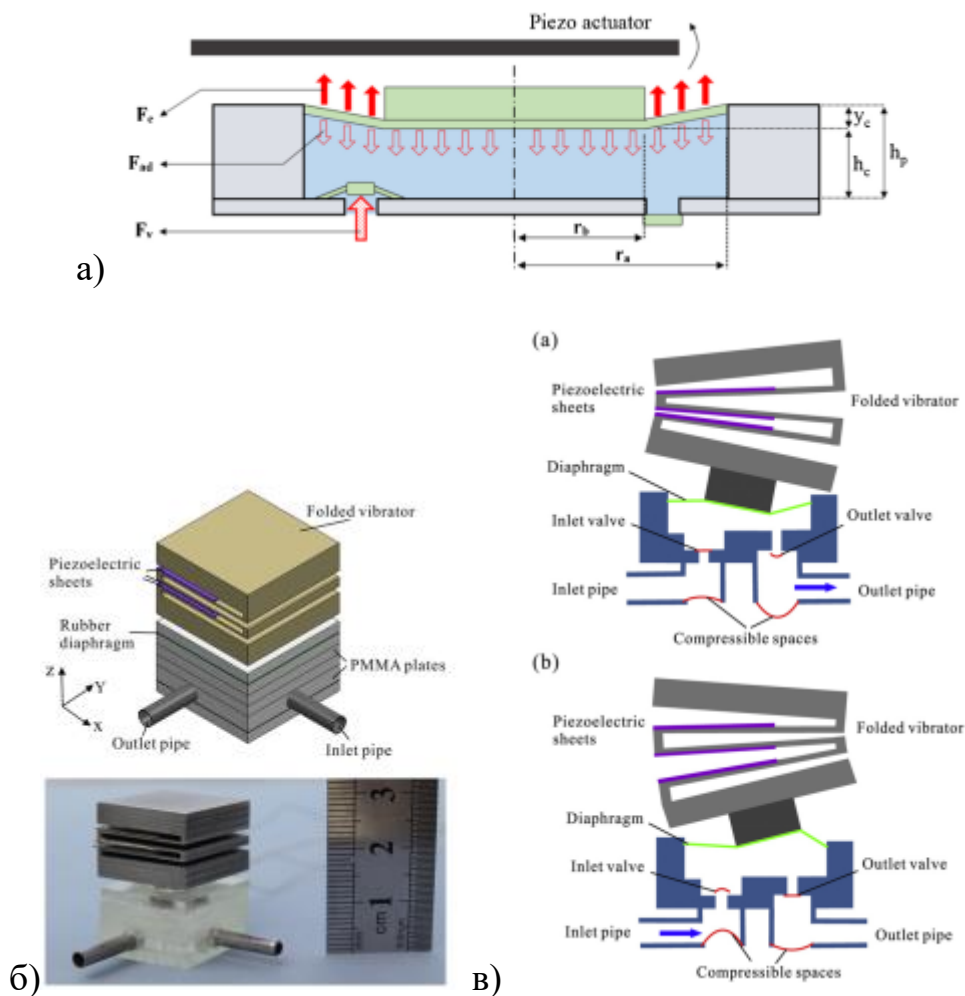


Рисунок 13 – Пьезоэлектрический насос: а) Конструкция с кантилевером [31], б) конструкция с пружиной, в) принцип работы насоса с пружиной [32]

Работа электростатических насосов основана на законе Кулона. Один электрод расположен на мембране, второй на подложке. Для возникновения Кулоновского отталкивания электродам прикладывается электрическое напряжение одинаковой полярности. В результате отталкивания мембрана отклоняется вверх (см. Рисунок 14). Электростатические насосы изготавливаются с помощью известных методов микроэлектроники, имеют высокую рабочую частоту до 400 Гц, развивают

умеренное давление до 20 кПа. Однако демонстрируют низкий расход до 30 мкл/мин при высоком рабочем напряжении более 100 В [33– 35]. Так как при работе насоса с полярными жидкостями происходит электролиз, данный тип насосов применяется лишь для перекачки неполярных жидкостей или воздуха [28, 34, 35].

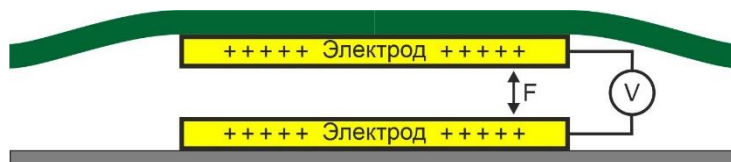


Рисунок 14 – Принцип работы электростатического насоса

На Рисунке 15 представлена конструкция и фотография электростатического микронасоса [35]. Его размеры 5x32x0.5 мм. Он представляет собой четыре электрода сверху и один общий электрод в основании канала. Последовательно прикладывая потенциал к верхним электродам относительно нижнего, создается направленное движение газа в камере высотой 15 мкм. Скорость перекачки составляет 30 мкл/мин при напряжении на электродах 90 В.

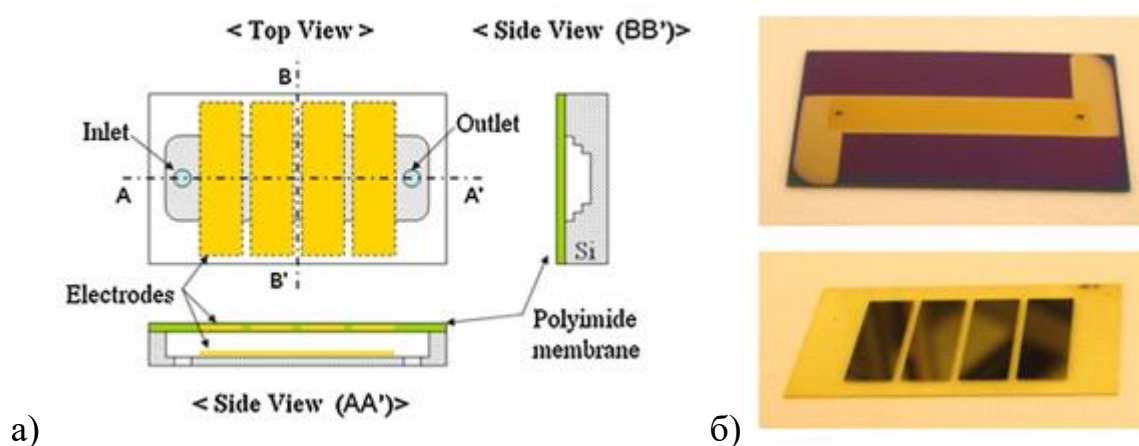


Рисунок 15 – Электростатический насос а) конструкция б) реализация. Вверху каналом с нижним электродом, внизу полиамидная пленка с верхними электродами [35]

К мембране электромагнитного насоса крепится постоянный магнит, который отклоняется за счет действия электромагнитного поля катушки под подложкой [36–38]. Также сама мембрана может являться магнитом [39]. Схема и принцип

действия насоса изображены на Рисунке 16. Данные устройства способны работать с частотой до 50 Гц. Отклоняющая сила мембраны зависит от количества витков катушки и силе тока ~ 1 А [37], проходящего через нее, при этом катушка может нагреваться до $\sim 100^\circ\text{C}$ и требует охлаждения при длительной работе [36]. Актюатор насоса оказывает влияние на лекарство нагревом и магнитным полем. Кроме того, электромагнитные насосы сложны для миниатюризации. Ни постоянный магнит, ни катушку с высокой индуктивностью невозможно изготовить с помощью традиционных методов микроэлектроники.

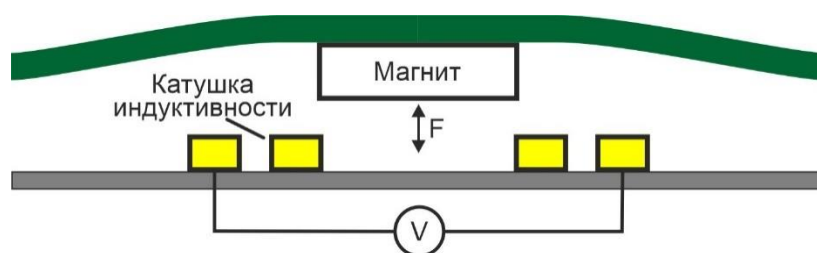


Рисунок 16 – Принцип работы электромагнитного насоса

На Рисунке 17а представлена конструкция электромагнитного насоса [38]. Катушка индуктивности выполнена на стеклянной подложке. Ширина линии катушки от 100 до 200 мкм. Замыкание контура катушки производится сквозь подложку (см. Рисунок 17б). Авторы не указывают каким образом изготовлена вертикальная дорожка и каким способом к мембране крепится постоянный NdFeB магнит. Скорость перекачки данного насоса составляет 6 мл/мин.

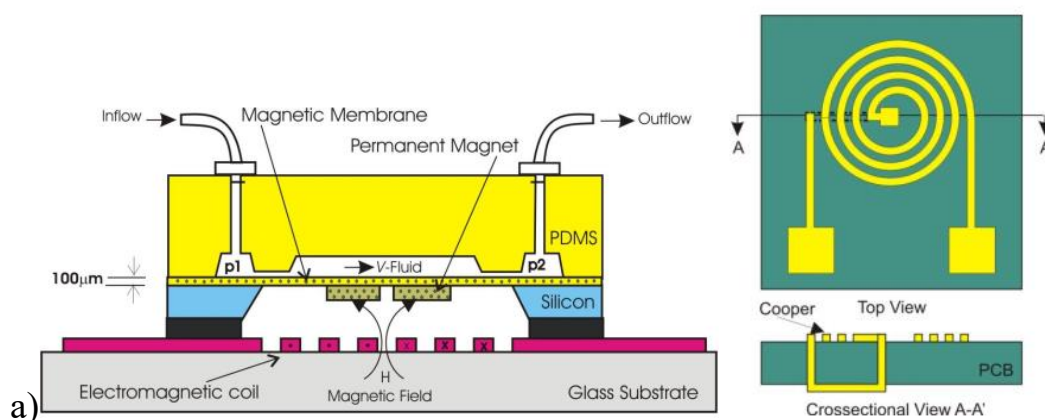


Рисунок 17 – Схема электромагнитного микронасоса с планарной катушкой индуктивности а) вид сбоку б) катушка [38]

Планарные катушки имеют малую индуктивность, следовательно, мембрана насоса отклоняется с малым усилием и отклонением. В результате чего расход насоса сильно ограничивается. Для увеличения расхода прибегают к использованию классической катушки индуктивностью под мембраной с постоянным магнитом [40]. Вариант насоса с классической катушкой индуктивности представлен на Рисунке 18. Латеральные размеры насосов на рисунках 17 и 18 имеют один порядок, однако в случае последнего существенный вклад в объем устройства вносит его высота 20 мм. Увеличение числа витков катушки индуктивности позволило увеличить расход насоса на 3 порядка по сравнению с устройством с планарной катушкой.

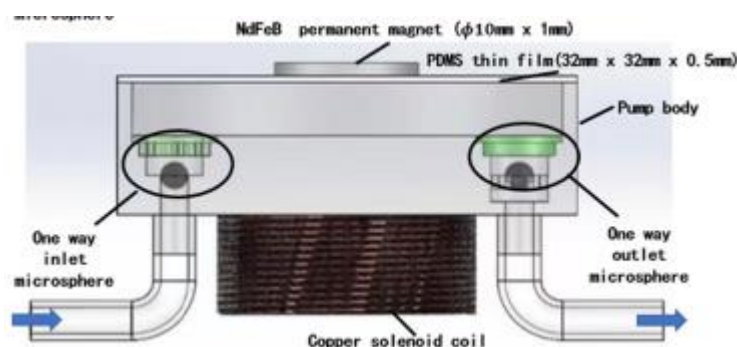


Рисунок 18 – Конструкция электромагнитного насоса с классической катушкой индуктивности [40]

Термические насосы перекачивают жидкость за счет изменения свойств рабочего материала в камере при нагреве. Это может быть увеличение объема газа [41] или гидрогеля [42], изгиб пластинки из сплава с эффектом памяти [43], а также за счет формирования пузырей пара в перекачиваемой жидкости [44]. Такие устройства не требуют высокого рабочего напряжения, изготавливаются по планарной технологии и компактны. Однако ввиду рассеивания тепла термические насосы имеют низкую рабочую частоту ($\sim 0,01$ Гц), высокое энергопотребление ~ 1 Вт и латеральные размеры ~ 10 мм². В литературе описан насос, работающий на принципе нагрева перекачиваемой жидкости и образования в камере пузыря пара способный работать на частоте 3 Гц. Однако он, как и прочие термические насосы, за счет нагрева может изменять свойства перекачиваемого материала, что крайне

нежелательно в средствах доставки лекарств и «лаборатории на чипе» для анализа вещества.

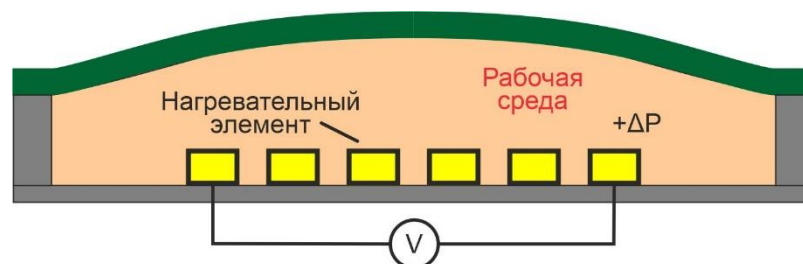


Рисунок 19 – Принцип работы термического насоса

На Рисунке 20 схематично представлен микронасос, выталкивающий жидкость из резервуара методом нагрева воздуха в специально отведенной камере [41]. Ток в передающей катушка индуктивности, расположенной под чипом, индуцирует ток в планарной катушке. За счет Джоулева тепла от протекания тока в планарной катушке индуктивности воздух в камере нагревается от 22°C до 50°C за 5 минут. При расширении воздух выталкивает 9,8 мкл жидкости из камеры посередине к выходному отверстию. Максимальное давление, создаваемое насосом, составляет 400 Па. Расход насоса до 5 мкл/мин при потреблении 0,9 Вт. Размеры чипа 22x7x4 мм.

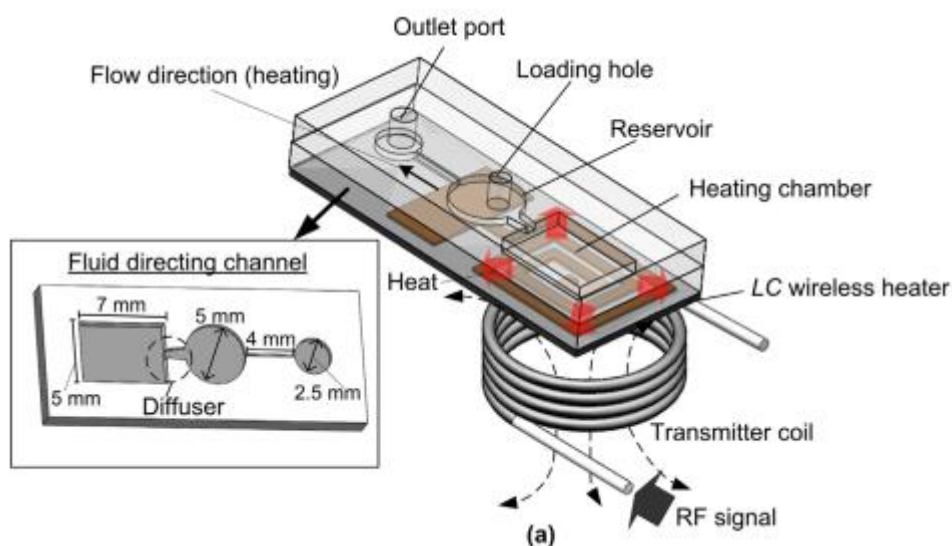


Рисунок 20 – Термический насос, основанный на нагреве воздуха в камере [41]

Другие авторы продемонстрировали термический насос схожей конструкции, но со встроенной управляющей катушкой индуктивности [44]. Схема устройства

представлена на Рисунке 21. Планарная катушка индуктивности из 16 витков приклеивается под камерой микрофлюидного чипа. На дне камеры диаметром 6 мм и высотой 2 мм методом электроосаждения формируется структура из трех слоев Cr/Cu/Ni в форме круга диаметром 3 мм. При протекании переменного тока частотой 100 кГц в катушке индуктивности происходит нагрев Cr/Cu/Ni слоев в камере, провоцируя вскипание перекачиваемой жидкости. Во время кипения в жидкости производятся пузыри газа, которые выталкивают её из камеры. Направленное движение жидкости организуется с помощью диффузоров – входных/выходных каналов в форме трапеции. Максимальное развиваемое давление насоса составляет 230 Па при энергопотреблении 3 Вт и максимальном расходе около 100 мкл/мин.

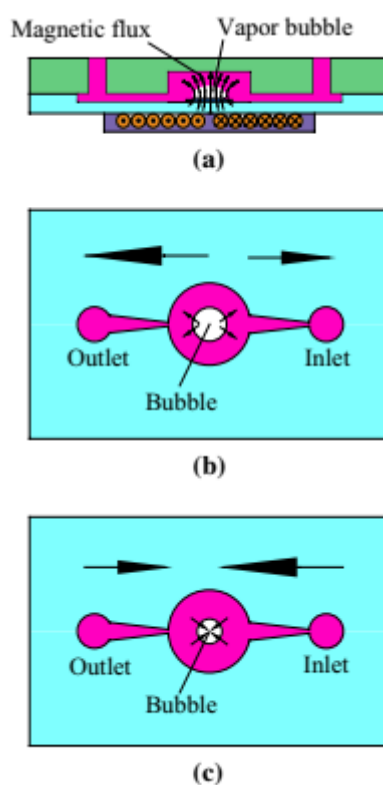


Рисунок 21 – Схема работы термического насоса на основе вскипания перекачиваемой жидкости

К термическим насосам также относятся устройства, использующие нагрев сплавов с эффектом памяти. Пример такого насоса представлен на Рисунке 22 [43]. Изготавливается массив горизонтальных балок, закрепленных с двух концов.

Размеры одной балки 1,2x5,2 мм, размеры массива из шести балок 5,6x7,8 мм. Материал балок представляет собой металлический сплав с эффектом памяти. В массив между балками вставляется трубка из полидиметилсилоксана (ПДМС), балки искривляются. При пропускании электрического тока через массив балки восстанавливают свою форму, сжимают трубку и выдавливают жидкость из неё. После остывания под действием упругих сил ПДМС трубки балки вновь искривляются, трубка заполняется новой жидкостью. Для создания направленного потока жидкости используют два массива балок на одной трубке, которые перистальтическим методом поочередно сжимают трубку. Сжатие трубки одним массивом происходит в течение более 20 секунд. Энергопотребление устройства составляет единицы Ватт. При этом происходит нагрев массива балок до температуры около 80°C, а перекачиваемой жидкости до 50°C. Ввиду чего данное устройство не подходит для систем доставки лекарств.

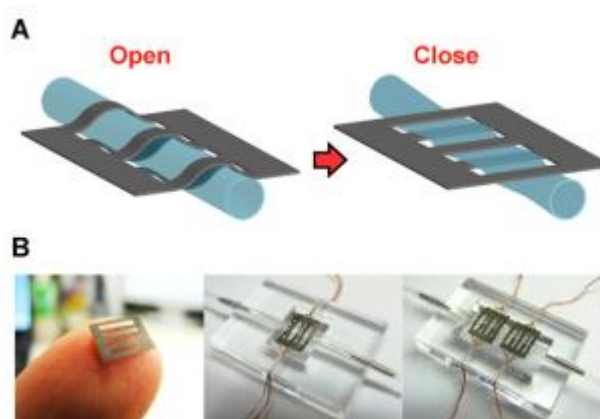


Рисунок 22 – Термический насос на основе пластин из сплава с эффектом памяти [43]

В качестве расширяющегося при нагреве вещества может применяться термочувствительного гель (например, N-изопропилакриламид) [42]. Насос, основанный на данном принципе работы представлен на Рисунке 23. На поверхности расположены дорожки в виде меандра из меди. Через меандр пропускается электрический ток мощностью ~100 мВт, в следствие чего в течение 30 с происходит расширение геля, движение мембраны и вытеснение жидкости из камеры. Отклонение мембраны может варьироваться от 70 до 190 мкм. Остывание

и возвращение мембраны в исходное положение происходит в течение 75–475 секунд.

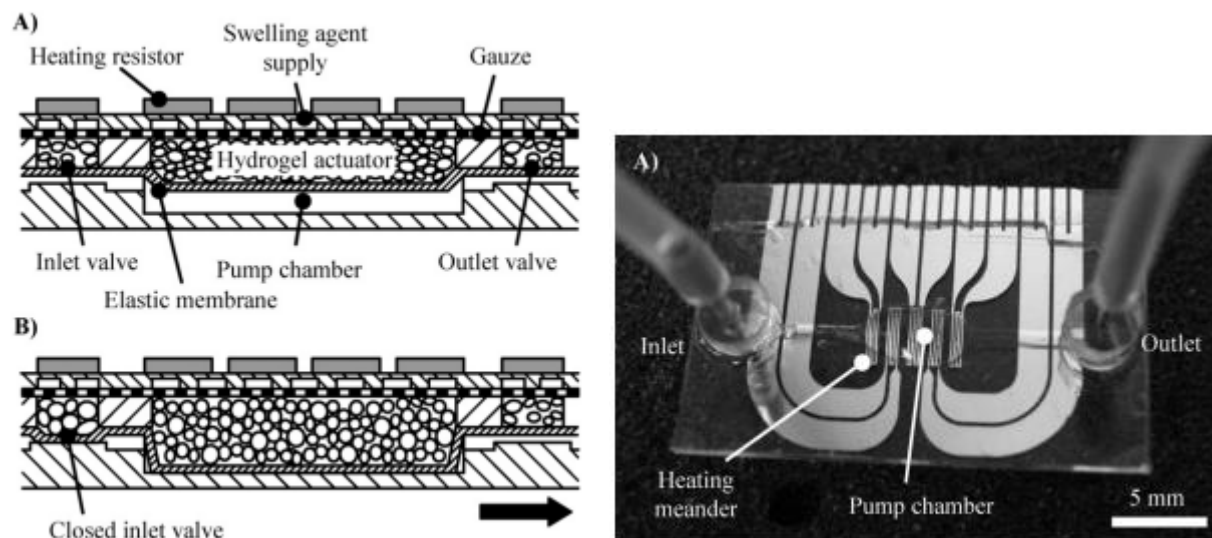


Рисунок 23 – Термический насос на основе термочувствительного геля. Схема работы насоса (слева) и фотография устройства (справа) [42]

Осмотический насос действует за счет разности концентрации вещества в двух растворах, разделенных между собой полупроницаемой мембраной [45–47]. Обычно используют разную концентрацию воды. Схематичное изображение принципа работы осмотического насоса представлено на Рисунке 24. Вода способна попасть через мембрану в область, где её концентрация низка, а вещество с малой концентрацией воды. Осмотические насосы способны создавать давление ~ 100 кПа, перекачивать жидкость со скоростью ~ 1 мкл/мин. Однако не могут осуществлять перекачку по команде и дозированными порциями с точно заданной скоростью и в отдельные промежутки времени. Ввиду необратимости процесса осмоса перекачка происходит непрерывно до насыщения осмотического раствора водой, для прекращения перекачки необходимо извлечь насос из системы. Также осмотические насосы очень сложно интегрируются в микрофлюидную системы и обычно представляют собой отдельное замкнутое устройство с заранее заложенным количеством выкачиваемого вещества.

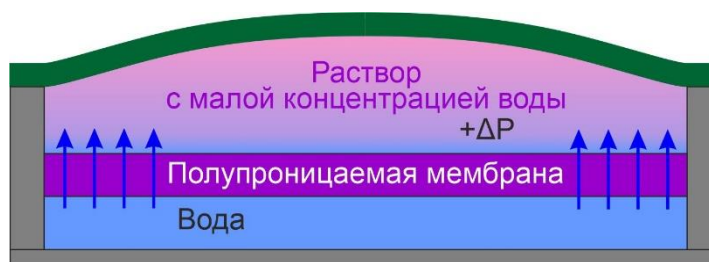


Рисунок 24 – Принцип работы осмотического насоса

Пример осмотического насоса представлен на Рисунке 25 [48]. Устройство содержит картридж с лекарством для борьбы с болезнью Паркинсона. Обычно больным приходится принимать таблетки через равные промежутки времени. Предложенное устройство может монтироваться к десне в специальный зубной протез. Осмотический насос позволяет равными порциями 1,85 мкл/час в течение трех дней доставлять лекарство непосредственно в кровь. Всё устройство выполнено в виде сменного картриджа. По истечению срока использования картридж заменяется на новый.

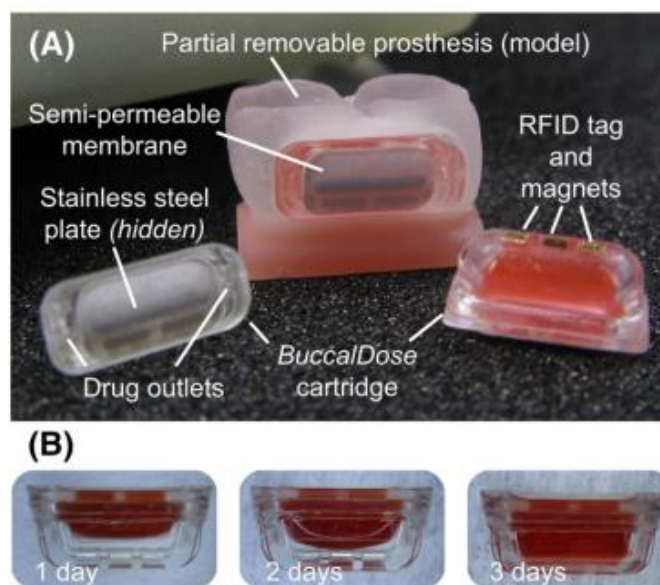


Рисунок 25 – Осмотический насос, с лекарством для лечения болезни Паркинсона [48]

В пневматических насосах отклонение мембраны производится в результате создания повышенного давления воздуха [49–51]. Насосы данного типа имеют широкий диапазон скорости перекачки 1–1000 мкл/мин, способны развивать

давление до 50 кПа, не влияют на свойства лекарства. Максимальная рабочая частота таких насосов составляет ~ 10 Гц. Однако для работы данного насоса требуется внешний насос, основанный на другом принципе работы.



Рисунок 26 – Схема работы пневматического насоса

Схематичное изображение конструкции и работы пневматического насоса [50] представлено на Рисунке 27. Воздушный канал изготовлен в виде меандра, который на всем своем пути пересекает канал для перекачиваемой жидкости 5 раз. Создавая давление в воздушном канале мембраны в пересечении каналов последовательно отклоняются слева направо, организуется перекачка жидкости перистальтическим методом.

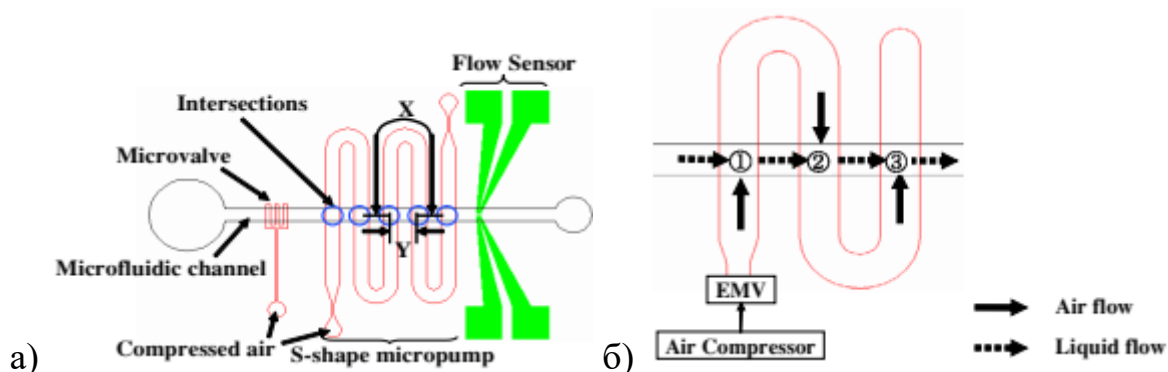


Рисунок 27 – Пневматический насос: а) конструкция и б) принцип работы [50]

Принцип работы электрохимического насоса представлен на Рисунке 28. Электрохимические насосы представляют собой камеру с двумя электродами внутри, заполненную электролитом [52–54]. В качестве электролита служит водный раствор соли. К электродам прикладывается постоянное напряжение, происходит электрохимическое разложение воды. На аноде выделяется кислород, на катоде водорода. Газ производится в виде пузырей, которые своим объемом толкают мембрану вверх, создавая течение перекачиваемой жидкости. Данные насосы компактны, демонстрируют высокий расход, не влияют на свойства

перекачиваемой жидкости и могут быть изготовлены по технологии МЭМС. Электрохимический насос применяется в микрофлюидных имплантируемых устройствах доставки лекарств [55–58]. Ввиду необходимости генерации пузырей газа в камере, объем насоса не может быть менее чем $0,5 \text{ см}^3$. Конструкция насоса не позволяет работать устройству с высокой рабочей частотой из-за медленного растворения газа в камере в течение нескольких минут [52].

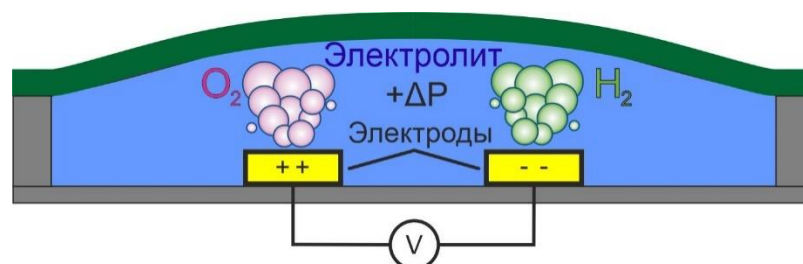


Рисунок 28 – Принцип работы электрохимического насоса

На Рисунке 29 изображены конструкция и фотографии электрохимического насоса, выталкивающего лекарство из резервуара [52]. Камера с электролитом имеет диаметр 5 мм и высотой 2,7 мм. В камере внизу размещены платиновые электроды толщиной 300 нм. Электроды закрыты электропроводной пленкой из Нафiona для защиты электродов от их повреждений в результате протекания тока и для повышения эффективности производства пузырей. Камера с электролитом закрыта мембраной из ПДМС. При генерации пузырей во время электролиза постоянным током в камере мембрана выдавливает лекарство вверх из специального резервуара.

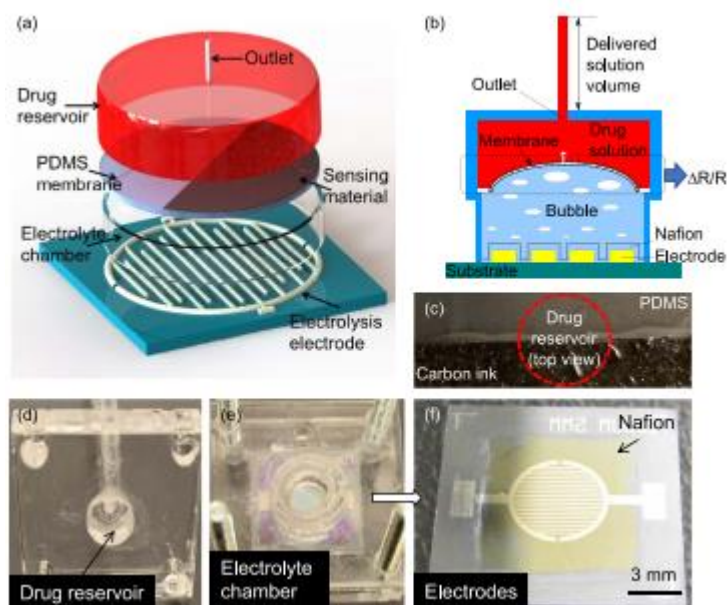


Рисунок 29 – Схема и фотография электрохимического насоса [52]

Зависимость отклонения мембраны от времени представлена на Рисунке 30. Видно, что ход мембраны вверх осуществляется за время ~ 10 секунд. А возвращение мембраны происходит за время ~ 1 мин. Для наискорейшего растворения пузырей газа в камере на электроды был нанесен пористый никель (красная и синяя линии). Стоит заметить, что без пористого никеля в камере происходит накопление пузырей газа, которые не растворяются. Таким образом рабочая частота классического электрохимического насоса составляет менее 0,001 Гц. Энергопотребление электрохимических насосов сравнительно низкое и составляет ~ 10 мВт. Скорость перекачки ~ 1 мкл/мин при размерах $0,3 \text{ см}^3$.

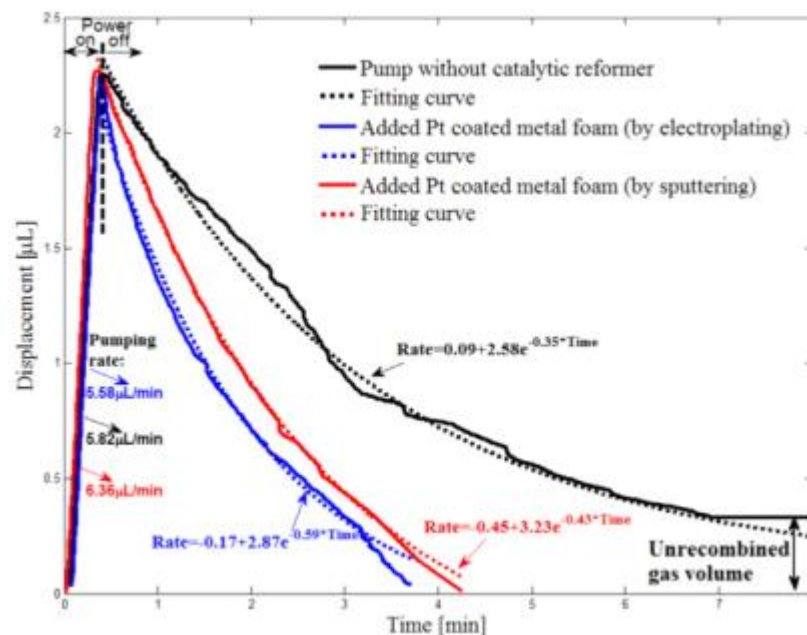


Рисунок 30 – Зависимость отклонения мембраны от времени электрохимического актюатора [57]

В данной работе предлагается электрохимический насос на основе быстрого электрохимического актюатора. Принцип действия актюатора представлен на Рисунке 31. В обычном режиме (Рисунок 31а). Один электрод заземляется, на второй подаются импульсы напряжения переменной полярности с частотой порядка 100 кГц. В этом случае газ генерируется виде нанопузырей водорода и кислорода диаметром ~ 100 нм. После прекращения импульсов пузыри растворяются в камере в течение миллисекунд ввиду реакции горения водорода и кислорода, что позволяет повысить рабочую частоту на 5 порядков и достичь сверхточной дозировки перекачки. При повышенной амплитуде сверх некоего граничного напряжения U_{th} концентрация нанопузырей достигает критического значения, они объединяются в микропузырь, который затем взрывается с высвобождением значительной энергии и сильным отклонением мембраны (см. Рисунок 31б).

Исходя из возможностей быстрого электрохимического актюатора, ожидается, что насос на его основе будет иметь сверхточную дозировку, широкий диапазон регулирования скорости перекачки с максимальным значением расхода, не уступающим по сравнению с другими устройствами соответствующего размера.

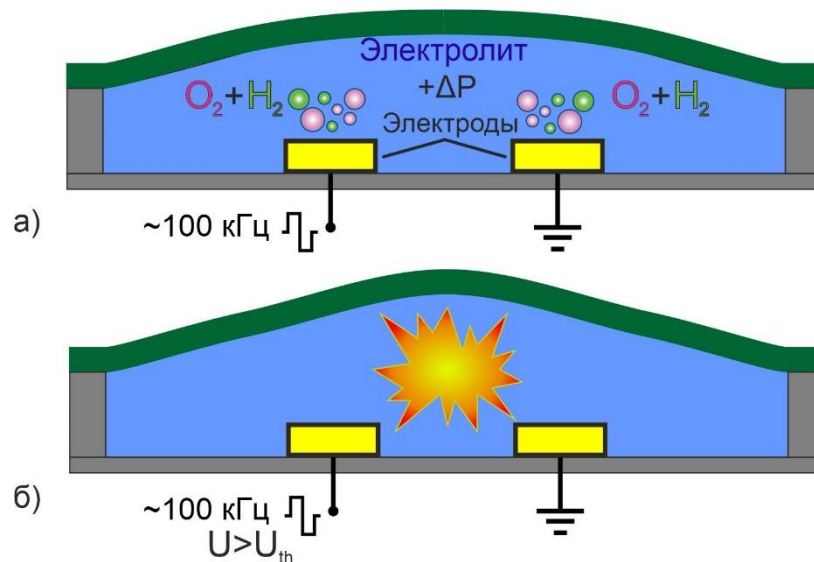


Рисунок 31 – Принцип работы быстрого электрохимического актюатора в обычном (а) и во взрывном (б) режимах

1.5 Задание движения жидкости с помощью клапанов

В насосах, осуществляющих циклическое движение мембраны необходимо задавать движение жидкости вперед и не допускать её обратного потока. Направление жидкости эффективно могут создавать специальные клапаны. Клапаны предназначены для открытия выходного и перекрытии входного каналов камеры при рабочем ходе мембраны насоса для перекачки жидкости вперед. В момент возвращения мембраны в исходное положение для поступления новой жидкости в камеру открывается входной клапан и перекрывается выходной. Клапаны могут иметь различную конструкцию и быть как активными, так и пассивными. Пример активных клапанов представлен на рисунках 32 и 33. Клапаны на Рисунке 32 изображены слева и справа от термического насоса. Принцип работы клапанов аналогичный принципу работы термического насоса [42]: термочувствительный гель нагревается, расширяется и перекрывает канал в требуемом месте.

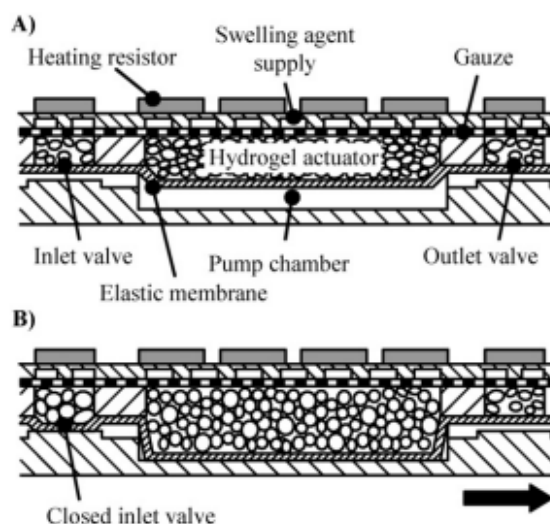


Рисунок 32 – Пример активных клапанов на основе расширения термочувствительного геля [42]

По причине большей теплопроводности у жидкости по сравнению с газом термические клапаны в жидкости демонстрируют повышенное энергопотребление. Электростатический метод движения клапанов не реализуем в электропроводящих жидкостях [59]. При уменьшении размеров каналов силы поверхностного натяжения становятся более значимыми. На Рисунке 33 представлены изображения клапана в виде горизонтального затвора 450x300 мкм. Перекрытие канала шириной 100 мкм осуществляется с помощью генерации пузырей в жидкости на разных сторонах «якоря» затвора. Пузыри газа производятся с помощью нагревателей у основания затвора. В работе авторов, представляющих пневматический микронасос [50] (см. Рисунок 27) в конструкции чипа представлен пневматический клапан. Активные микроклапаны способны закрывать канал при давлении жидкости в нем $10\text{--}10^4$ Па.

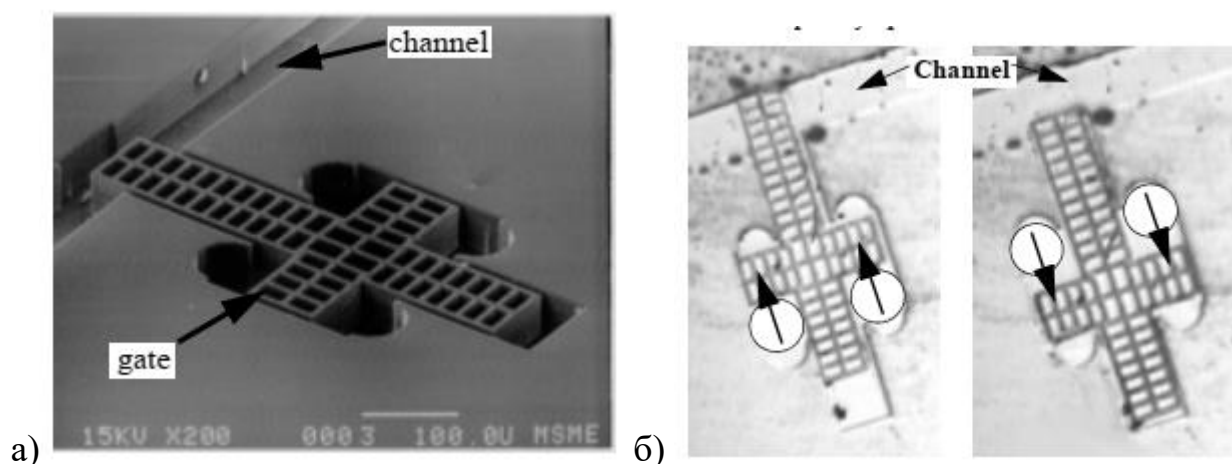


Рисунок 33 – Пример активного клапана на основе движения затвора за счет кипения жидкости [59] а) РЭМ изображение затвора под углом, б) РЭМ изображения работы затвора

Внедрение активных клапанов в микрофлюидную систему подразумевает дополнительное оборудование для управления клапанами, которое должно быть синхронизовано с насосом. Давление в жидкости, которое создает мембрана насоса может использоваться для автоматического управления пассивными клапанами. В литературе встречается множество различных конструкций пассивных клапанов.

Авторы [61] представили в своей работе шаровый клапан. Принцип действия клапана представлен на Рисунке 34а. Стальной шар диаметром 0,7 мм помещается в канал в виде усеченного конуса. Течение жидкости возможно только в направлении от узкой части канала к широкой, так как диаметр канала больше диаметра шара и жидкость течет, огибая шар. При обратном давлении шар затыкает узкую часть канала и предотвращает течение жидкости в обратную сторону.

Идеальный клапан пропускает жидкость без сопротивления в прямом направлении и не пропускает вовсе жидкость в обратном направлении. На Рисунке 34б изображена экспериментальная зависимость скорости перемещения жидкости в зависимости от давления. При положительном давлении жидкость течет в прямом направлении. При малых значениях давления зависимость близка к линейной. При повышении давления скорость течения жидкости стремится к постоянному значению, определяемому геометрией клапана. При отрицательном давлении

скорость течения близка к нулю, но отлична от него. Таким образом пассивный клапан не предотвращает полностью обратный ход жидкости, но задает её направление благодаря разности скорости пропускания жидкости в двух направлениях.

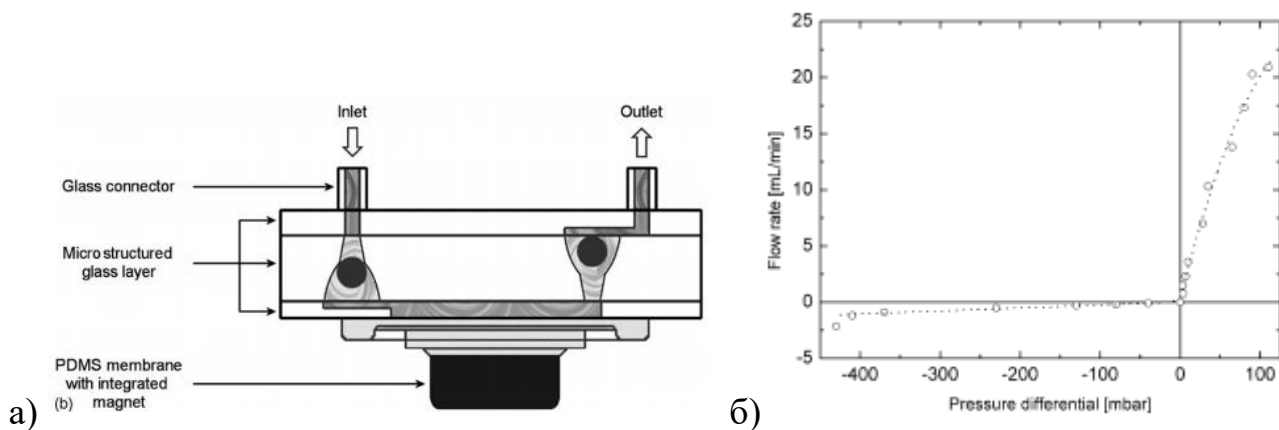
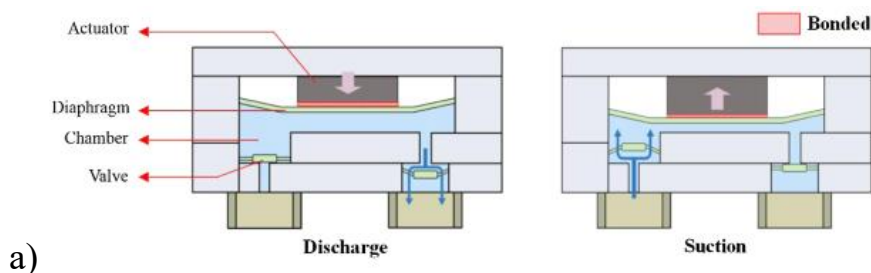


Рисунок 34 – Электромагнитный насос с шаровыми клапанами [61] а) принцип действия и б) зависимость скорости жидкости от давления в канале

Пьезоэлектрический насоса на Рисунке 13а [31] имеет вертикальные мембранные клапаны. Принцип работы такого клапана схематично представлен на Рисунке 35а. Мембрана в зависимости от разницы давления под ней и над ней либо отклоняется и пропускает жидкость, либо перекрывает собой канал. Насос направленно выталкивает жидкость из камеры с помощью открытия одного клапана и закачивает в камеру новую порцию жидкости с помощью открытия другого клапана. Фотография мембраны клапана из ПДМС представлена на Рисунке 35б. Внешнее кольцо мембраны срачивается с подложкой перекрывая вертикальный канал центральной мембраной. Также вертикальный клапан может представлять собой прямоугольную створку, закрепленную с одной стороны (см. Рисунок 35в) [62].



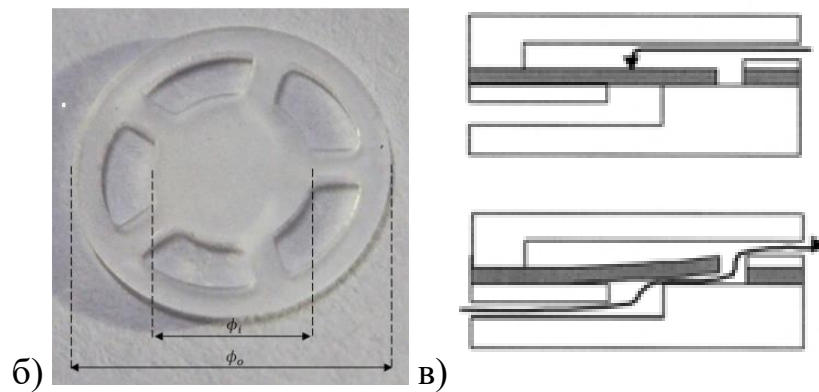


Рисунок 35 – Вертикальный мембранный клапан: а) принцип работы, б) фото мембраны клапана, диаметр $\phi_i=2$ мм, $\phi_o=5,8$ мм, толщина 300 мкм в) клапан в виде прямоугольной створки, вид сбоку

Для внедрения в микрофлюидную систему вертикальных клапанов необходимо наличие двух уровней каналов, что влечет за собой дополнительные технологические операции и усложнение конструкции системы. Планарные клапаны не имеют этого недостатка. Их створки отклоняются в горизонтальной плоскости. Пример пассивного клапана изображен на Рисунке 36а,б. Он представляет собой створку, которая может отклоняться вдоль направления течения от области повышенного давления к области пониженного давления. С правой стороны движение створки ничем не ограничено, с левой стороны движение ограничено стопором – массивным элементом. Стопор и створка изготовлены из ПДМС. Между стопором и каналом, а также между стопором и створкой есть небольшой зазор. При отклонении створки влево, зазор ей перекрывается. При отклонении створки вправо жидкость перемещается через зазор. Таким образом создается направленное движение жидкости вправо.

На Рисунке 36в,г изображены зависимости скорости течения жидкости в прямом (вправо) и обратном (влево) направлениях. Из графиков видно, что скорость течения в прямом направлении составляет ~ 1 мл/мин. В обратном направлении при тех же значениях давления скорость потока жидкости на порядок меньше.

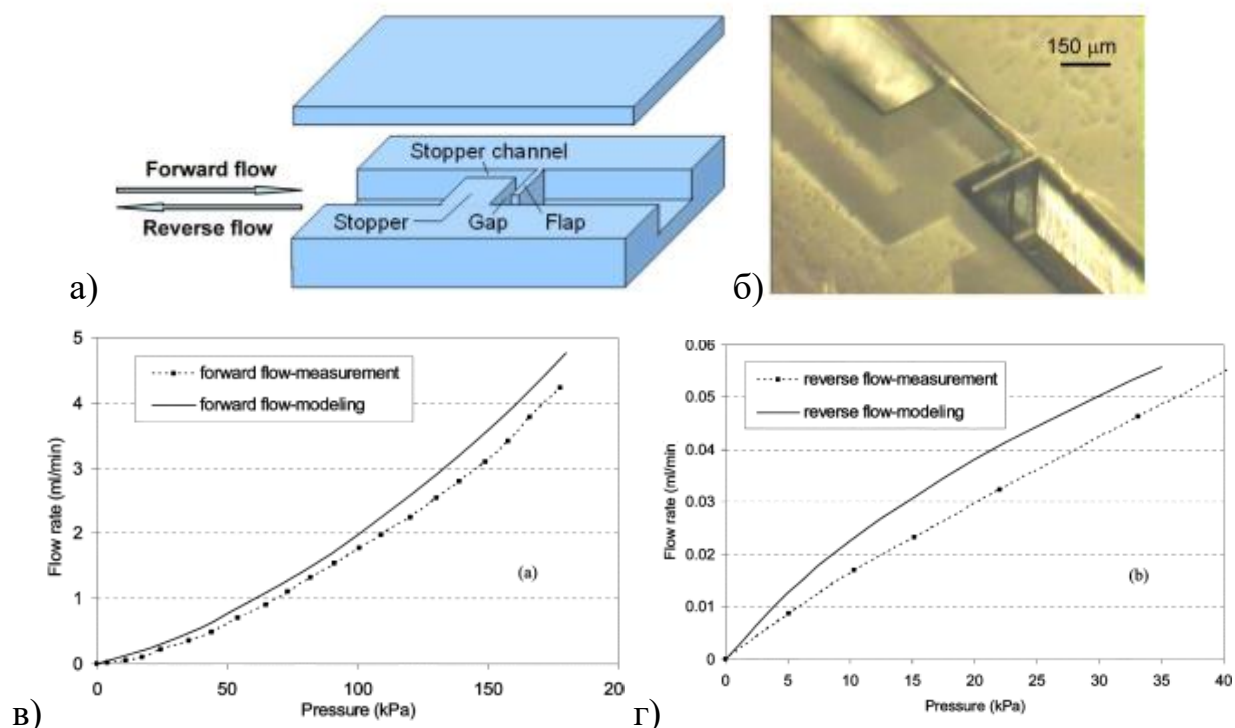


Рисунок 36 – Пассивный клапан со створкой и стопором а) схематичное изображение, б) фотография клапана и зависимость скорости течения в) в прямом и г) обратном направлениях от давления [63]

Авторы работы [64] изготовили природоподобный клапан из двух створок, который встречается в венах человека. На Рисунке 37 представлены принцип работы (а) и фотография двустворчатого клапана. В прямом направлении створки раскрываются, пропуская жидкость. В обратном направлении давление жидкости заставляет створки схлопываться друг о друга и блокировать обратный поток жидкости.

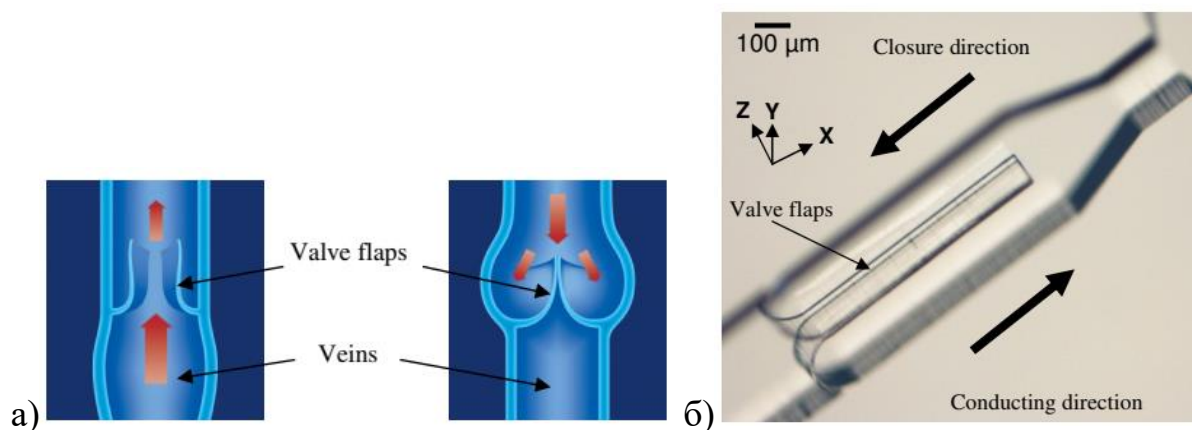


Рисунок 37 – Клапан в виде двух створок а) принцип работы клапана на примере кровеносной вены, б) фото искусственного клапана из ПДМС

Для сравнения эффективности клапанов различной конструкции рассчитывается так называемое сопротивление клапана R в прямом и обратном направлении по формуле:

$$R = \frac{\Delta p}{Q}, \quad (1)$$

где Δp – разность давления в областях до и после клапана, Q – скорость потока жидкости. Показателем эффективности клапана является его значение диодичности Di , которое рассчитывается по следующей формуле:

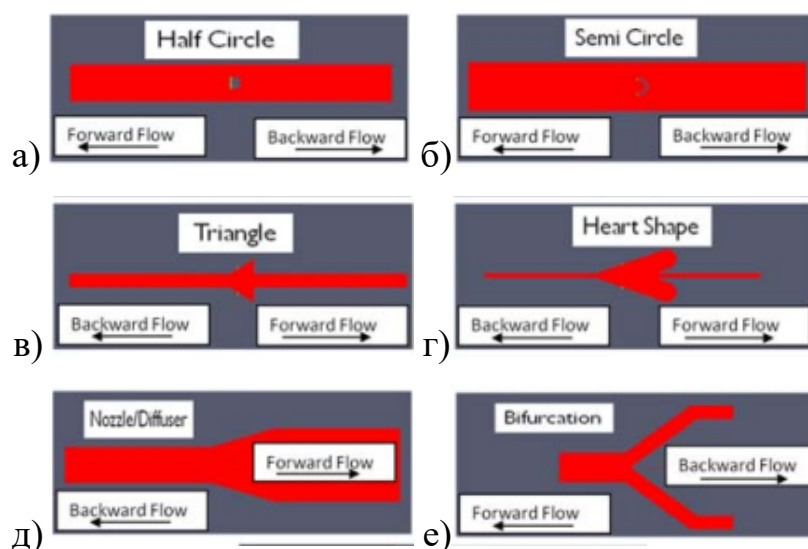
$$Di = \frac{R_r}{R_f} = \left(\frac{\Delta p_r}{\Delta p_f} \right)_Q, \quad (2)$$

где R_r и R_f – сопротивление клапана в обратном и прямом направлении перекачки, Δp_r и Δp_f разность давления в областях до и после клапана при одинаковой скорости потока жидкости Q в обратном и прямом направлении соответственно. Диодичность $Di > 1$ показывает, что клапан преимущественно пропускает жидкость в прямом направлении.

Например, диодичность клапана на Рисунке 36 [63] составляет $Di=8$. Диодичность двустворчатого клапана [64], представленного на Рисунке 37 достигает 1–6 единиц. В то же время диодичность шарового клапана из рисунка 34 достигает 200. Анализ литературы показал, что чем проще клапан в изготовлении, тем ниже его диодичность. Клапаны с низким значением диодичности могут эффективно проявлять себя в работе с насосами, работающими на высокой рабочей частотой.

1.6 Задание движения жидкости с помощью специальной формы каналов

С уменьшением размеров элементов микрофлюидной системы клапаны становятся неудобным решением ввиду повышения вероятности закупоривания каналов и сложности изготовления микроклапанов. Без внедрения дополнительных элементов в микрофлюидную систему направленного движения жидкости можно добиться с помощью специальной формы каналов. Различные варианты форм каналов представлены на Рисунке 38 [65]. Направление жидкости задается либо добавлением в канал несимметричных препятствий (полукруг, полукольцо) или изменением формы канала (расширением/сужением, раздвоением, поворотом). Такие каналы размещают до и после рабочей камеры насоса. При движении мембраны насоса жидкость двигается в обе стороны, но преимущественно в прямом направлении. Это происходит ввиду разного сопротивления каналов в ту или иную сторону. На примере диффузоров видно, что в прямом направлении сечение канала увеличивается, сопротивление уменьшается так как давление жидкости впереди ниже. При обратном ходе жидкости сечение канала уменьшается, давление в сужении возрастает и жидкость двигается обратно с меньшей скоростью, перемещается меньший объем жидкости.



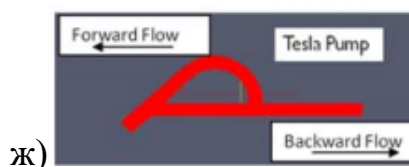


Рисунок 38 – Каналы различной формы (обозначены красным), задающие направление жидкости [65] с препятствием в виде а) полукруга, б) полукольца. Канал в виде в) треугольника, г) формы сердца д) диффузора е) раздвоения и ж) канал Теслы

Ввиду использования насосов для жидкостей различного состава с разными физическими свойствами диодичность исследуют в зависимости от числа Рейнольдса. Число Рейнольдса учитывает сечение канала, скорость жидкости в нём, а также её плотность и вязкость перекачиваемой жидкости. На Рисунке 39 представлена зависимость диодичности от числа Рейнольдса для каналов различной формы. Как видно из графиков диодичность треугольных каналов, каналов Теслы и каналов (Рисунок 39 а,б) с препятствиями внутри близка к единице при большем диапазоне чисел Рейнольдса. Лишь при больших числах данные формы каналов могут создать направленное движение жидкости. Для остальных форм из рисунка 39в,г,д видно, что диодичность начинает возрастать после некоторого порогового значения. Наименьшее пороговое значение имеет раздвоенный канал (Рисунок 39д). На некоторых интервалах чисел Рейнольдса диодичность составляет менее единицы. Это означает, что насос с каналами такой формы работал бы в обратную сторону. Диодичность, равная 2, говорит о том, что в момент одного цикла насоса две части жидкости перекачиваются в прямом направлении, а одна часть в обратном.

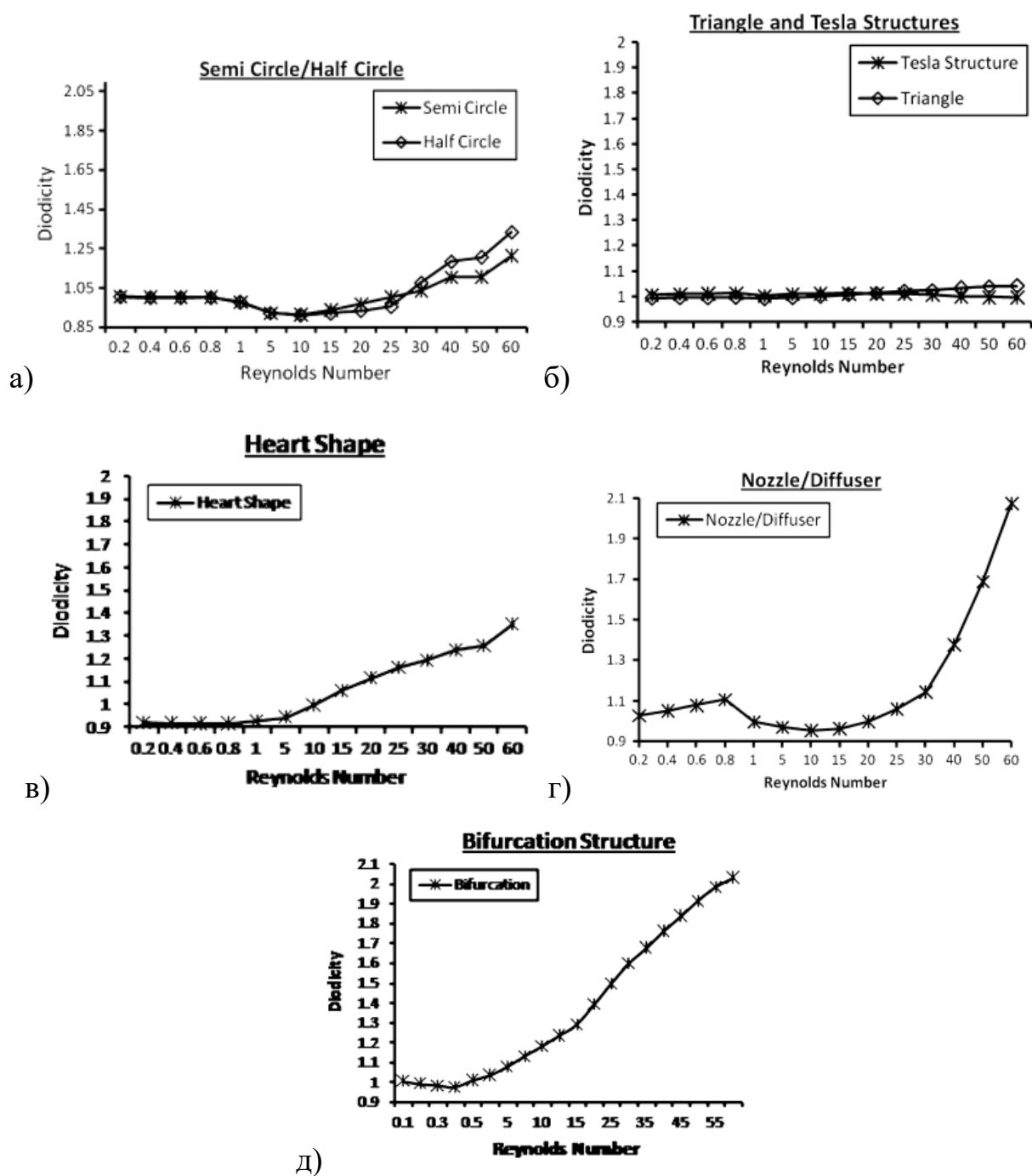


Рисунок 39 – Зависимость диодичности канала от числа Рейнольдса для различных форм канала: а) канал с препятствием в виде полукруга/полукольца, б) канал Теслы и треугольный канал в) канал с форме сердца г) канал в виде диффузора и д) раздвоенный канал

Метод задания направления движения жидкости с помощью каналов специальной формы позволяет эффективно перекачивать жидкость лишь при больших числах Рейнольдса. Число Рейнольдса пропорционально скорости потока

жидкости и её плотности, обратнопропорционально вязкости. Это означает, что большие числа достижимы для жидкостей с малой вязкостью и высокой скорости потока. Таким образом, данный метод подходит для спиртов и газов. Для перекачки воды необходим быстрый и сильный насос. В литературе насосы, удовлетворяющие данным условиям, обычно имеют габариты $\sim 1 \text{ см}^3$. Однако применение каналов специальной формы подразумевает использование насоса с габаритами $\sim 1 \text{ мм}^3$. Также данным методом подразумевается обратный ход части жидкости, что не всегда допустимо.

1.7 Перистальтический метод перекачки

Перистальтика является одним из важнейших механизмов перекачки в природе. Перистальтическим методом осуществляется перемещение пищи по пищеварительному тракту, движение крови по кровеносным сосудам и т.д. Этот метод вдохновил исследователей создать перистальтический насос для микрофлюидных систем. Перекачка осуществляется за счет последовательной работы актюаторов, каждый из которых выталкивает часть жидкости. Направление жидкости задается путем перекрывания канала в обратном направлении и открытии клапана в прямом направлении перекачки.

Для организации перекачки перистальтическим методом организуется дублирование однокамерных насосов без усложнения технологии изготовления. В качестве примера таких устройств служат уже представленные выше термический насос, основанный на расширении геля [42] (см. Рисунок 32) и пневматический насос [50] (см. Рисунок 27). Фактически все устройство представляет собой совокупность клапанов. Интересное решение было представлено учеными из Калифорнии. Они продемонстрировали массив 25×40 из пневматических клапанов [60]. Схематичное изображение чипа представлено на Рисунке 40. Каждый клапан может управляться индивидуально.

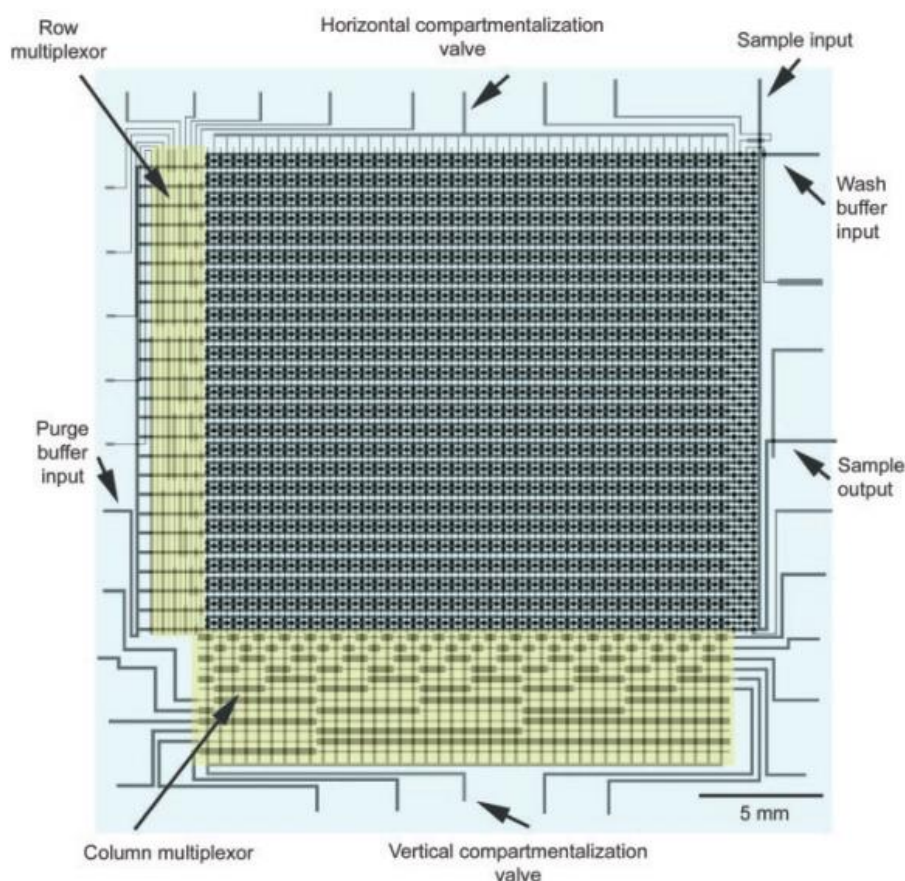


Рисунок 40 – Схематичное изображение массива пневматических клапанов

На одном чипе можно выполнять множество параллельных перемещений и смешиваний жидкости по заданной программе. Фото ячеек массива с выполнением различных операций с жидкостью представлено на Рисунке 41. Такой чип хорошо подходит под задачи экспериментов для химического анализа, где исследуется раствор с различным содержанием материалов. В таких исследованиях число экспериментов экспоненциально возрастает с увеличением числа смешиваемых веществ. Размер камер с клапанами составляет 100×100 мкм с высотой 9 мкм. Малые размеры камер достигнуты благодаря выносу оборудования, нагоняющего воздух в пневмоклапаны за пределы чипа. Для управления такой системой требуется число внешних компрессоров воздуха с адресным управлением порядка числа строк клапанов в массиве.

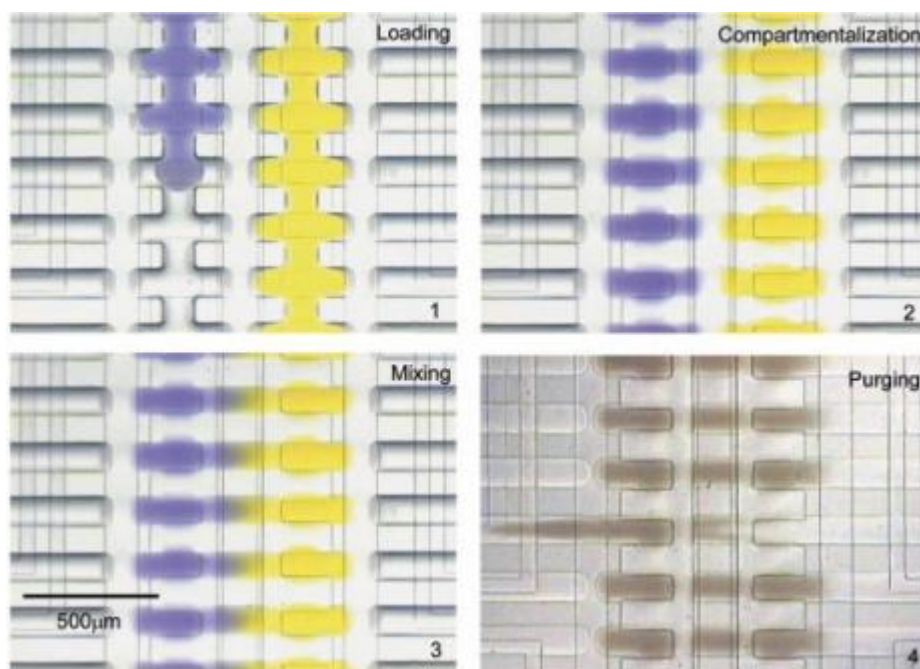


Рисунок 41 – Фото микрофлюидного массива ячеек. Операции закачки жидкости, смешивания и перемещение части полученного раствора влево

Не всегда оправданно использование целого массива из клапанов. В литературе чаще всего встречаются перистальтические насосы, состоящие из трёх и более камер, которые работают в определенной последовательности для перемещения жидкости по каналам [66–70]. Первый МЭМС перистальтический насос был представлен Смитсом в 1990 году. Устройство имело 3 пьезоэлектрических актюатора, один цикл работы состоял из 6 этапов [29]. Насос способен перекачивать жидкость со скоростью 3 мкл/мин и создавать давление 5.9 кПа.

Для уменьшения размеров устройства и сложности управления исследовались микронасосы и с двумя камерами. Один из первых исследователей, кто презентовал двухкамерный насос был Берг в 2003 году [49]. В его работе были представлены двухкамерный и трёхкамерный насосы. Цикл работы двухкамерного насоса и диаграмма включения актюаторов представлены на Рисунке 42.

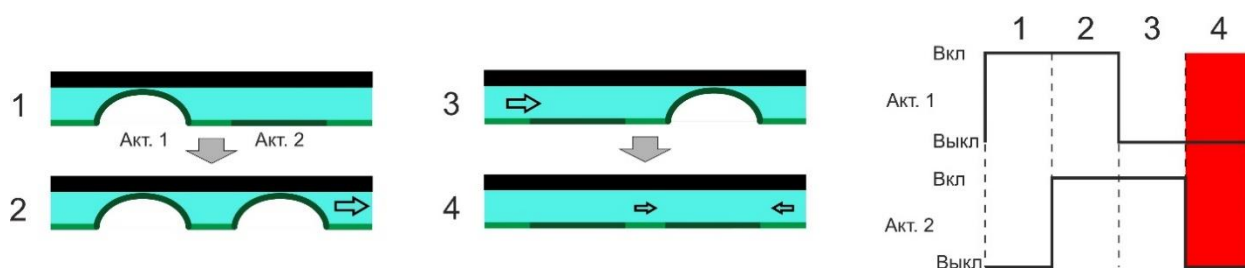


Рисунок 42 – Цикл работы и диаграмма включения актюаторов двухкамерного перистальтического насоса

Рабочий сигнал каждого последующего актюатора сдвинут на четверть периода работы относительно предыдущего актюатора. На четвертом этапе цикла канал с перекачиваемой жидкостью полностью открыт. Поэтому двухкамерные насосы способны создать меньшее давление жидкости по сравнению с трёхкамерными устройствами. Для насоса с тремя камерами в литературе встречаются различные схемы работы. Рабочий сигнал актюаторов может быть сдвинут на $2/3$, $1/4$ и $1/6$ периода. Циклы работы насоса трехкамерного насоса представлены на Рисунке 43.

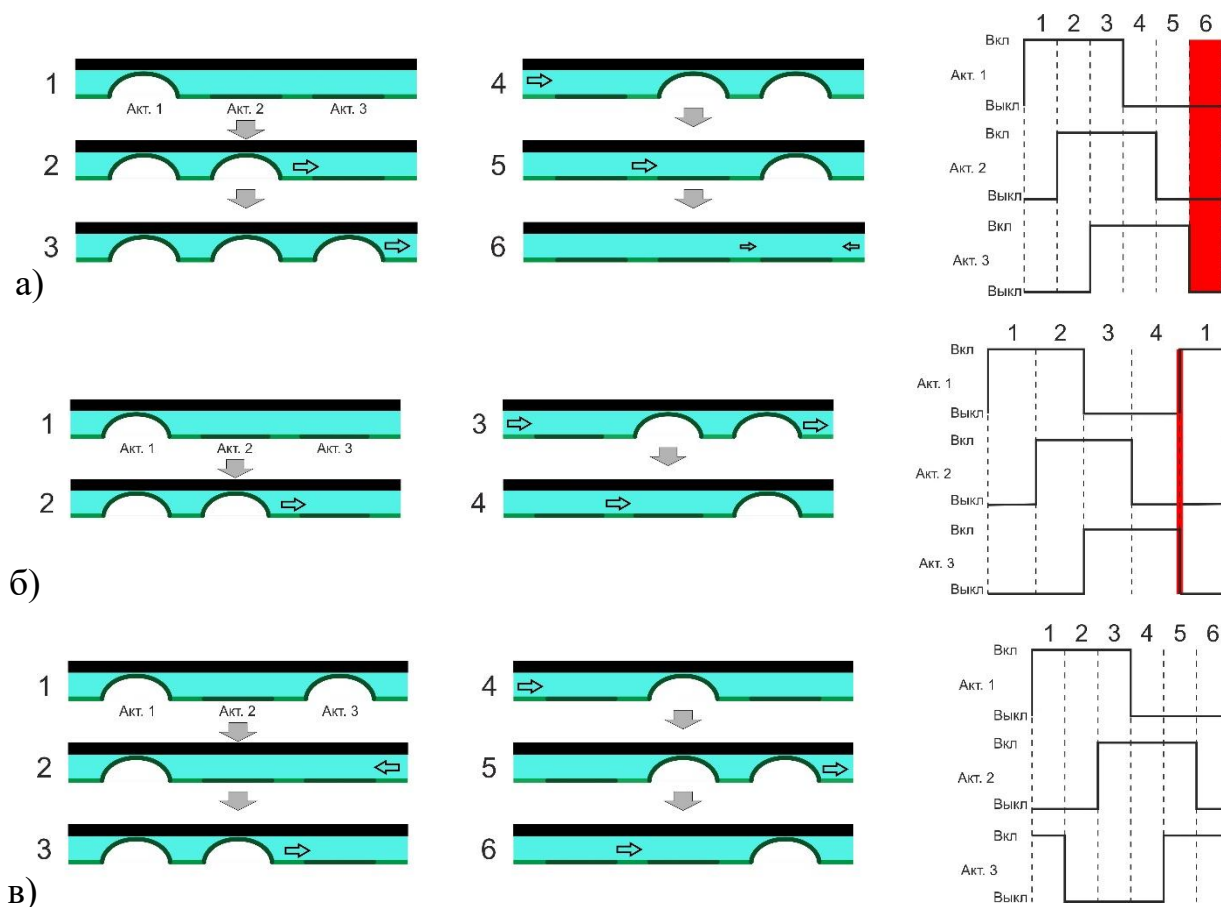


Рисунок 43 – Цикл работы и диаграммы включения актюаторов трёхкамерного перистальтического насоса со сдвигом фаз на а) $1/6$, б) $1/4$ и в) $2/3$ периода работы актюатора

Как видно, при работе насоса со сдвигом работы актюаторов на $1/6$ периода на шестом этапе канал полностью открыт. В конце четвертого этапа работы насоса со сдвигом $1/4$ периода в момент переключения актюаторов канал также открыт, что может повлечь за собой обратный ход жидкости. В цикле работы со сдвигом фаз включения актюаторов на $2/3$ периода канал всегда перекрыт хотя бы одной мембраной, что позволяет насосу создавать более высокое давление жидкости по сравнению с работой с другими сдвигами фаз. Таким образом для изготовления выбрана схема работы трехкамерного насоса со сдвигом фаз актюаторов $2/3$ периода.

1.8 Выводы по итогам литературного обзора

В ходе анализа литературы выявлена необходимость в разработке микронасоса для микрофлюидных систем доставки лекарства на новом принципе работы, сочетающего в себе следующие рабочие характеристики: высокая рабочая частота свыше 1 Гц, малый объем устройства менее 100 мм^3 , способность перекачки жидкости дозированными порциями.

Рабочие характеристики микронасоса определяются актюатором, на основе которого изготавливается насос. Наиболее перспективным актюатором, способным реализовать в насосе требуемые рабочие характеристики является актюатор на основе взрыва водород–кислородной смеси. По своей конструкции он похож электрохимический актюатор и представляет собой камеру, закрытую гибкой мембраной с двумя электродами внутри. Однако в процессе электролиза два газа (водород и кислород) производится в виде нанопузырей, за счет чего в ходе реакции горения газов эти пузыри быстро диссоциируют обратно в воду в течение

нескольких миллисекунд. Для создания газа в виде нанопузырей к электродам прикладываются импульсы напряжения переменной полярности. Кроме того, данный актюатор имеет два режима работы. В первом режиме отклонение мембраны осуществляется за время ~ 10 мс, во втором режиме за время ~ 10 мкм. Комбинируя эти режимы, перекачка жидкости может осуществляться как с высокой скоростью, так и с высокой точностью дозировки.

Рассмотрены методы задания направления жидкости. Активные клапаны, основанные на отличном от работы насоса принципе работы, требуют дополнительное внешнее оборудование для управления и значительное усложнение конструкции устройства. Пассивные клапаны устраняют этот недостаток, но требуют дополнительных операций в маршруте изготовления. Для внедрения вертикальных клапанов необходимо добавить ещё один уровень каналов в устройстве. Для внедрения горизонтальных – дополнительные подготовительные исследования, так как при неверном подборе параметров клапана он не будет выполнять свои функции. Метод изменения формы каналов демонстрирует малые значения диодичности и также требует дополнительных экспериментальных исследований для достижения эффективной работы насоса.

Наиболее оптимальным методом является дублирование актюаторов последовательно друг за другом и организация перекачки перистальтическим методом. Данный метод не требует дополнительных исследований, так как характеристики актюатора подразумеваются изученными. Также не требуется добавление новых технологических операций при изготовлении, так как все актюаторы формируются на подложке параллельно. Выбрана конфигурация из трех актюаторов, работающих с задержкой $2/3$ периода. В такой конфигурации в каждый момент времени работы насоса канал с перекачиваемой жидкостью перекрывается хотя бы одной мембраной, что не допускает обратного хода жидкости.

Глава 2. Методы изготовления образцов и проведения исследований

2.1 Технология изготовления перистальтического микронасоса

Микронасос схематично изображена на Рисунке 44. В своем составе он имеет три быстрых электрохимических актюатора на нижнем уровне и канал для перекачиваемой жидкости на верхнем уровне, закрытый кремниевой подложкой толщиной 380 мкм с входными/выходными отверстиями для перекачиваемой жидкости и электролита. Нижний уровень изготавливается на стеклянной подложке Borofloat 33 диаметром 100 мм. Процедура изготовления изображена на Рисунке 45.

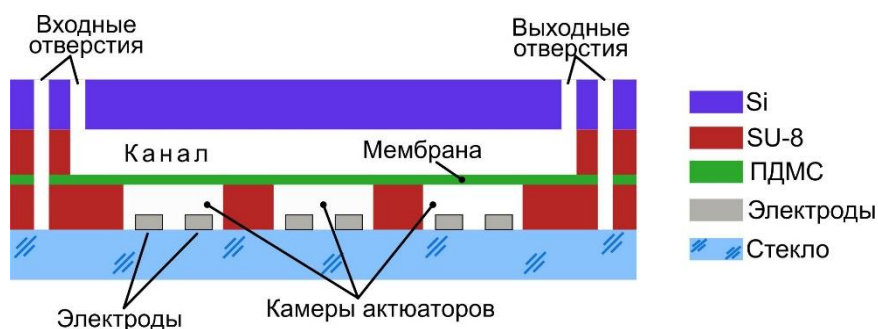


Рисунок 44 – Схематичное изображение микронасоса, вид сбоку

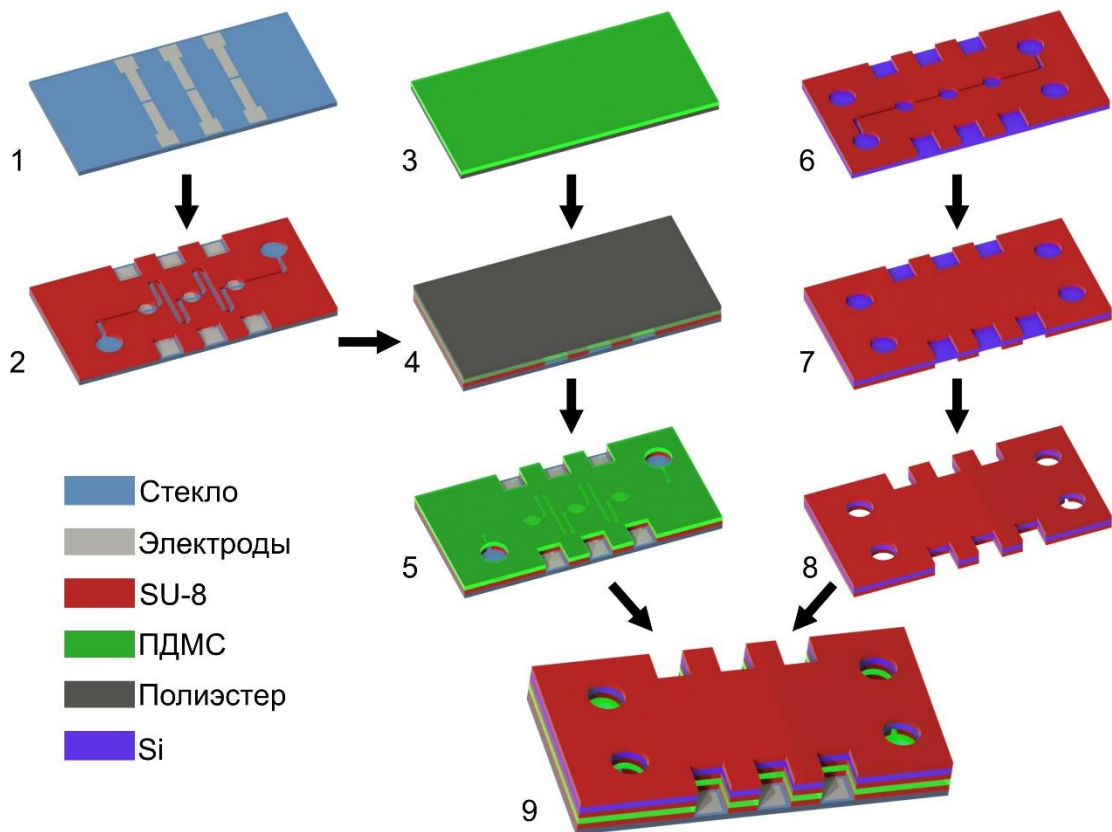


Рисунок 45 – Этапы процесса изготовления микронасоса

Схематичное изображение актюаторов, каналов и контактных линий в центре чипа представлено на Рисунке 46. Диаметр камеры актюаторов составляет 500 мкм, как и в предыдущих экспериментах. Актюаторы соединены между собой каналом шириной 50 мкм. Подача управляющего напряжения на один актюатор приводит к электролизу в соседней камере актюатора. Для минимизации этого эффекта длина канала между актюаторами увеличена до 10 мм. Канал для перекачиваемой жидкости шириной 120 мкм проходит напрямую и также содержит три камеры диаметром 500 мкм над актюаторами. Таким образом объем рабочей части микронасоса составляет всего 3 мм³, что на порядок меньше по сравнению с другими насосами, известных на сегодняшний день [52, 56, 105, 123]. Прозрачность стекла позволяет наблюдать движение мембран и менисков в каналах.

Электроды имеют концентрическую форму, так как они демонстрируют равномерный износ, низкое значение граничного напряжения, а также наиболее эффективно производят газ ввиду длинных областей с наивысшей плотностью

тока. Диаметр внешнего электрода 350 мкм, внутреннего 150 мкм. Расстояние и ширина внешнего электрода составляют 50 мкм.

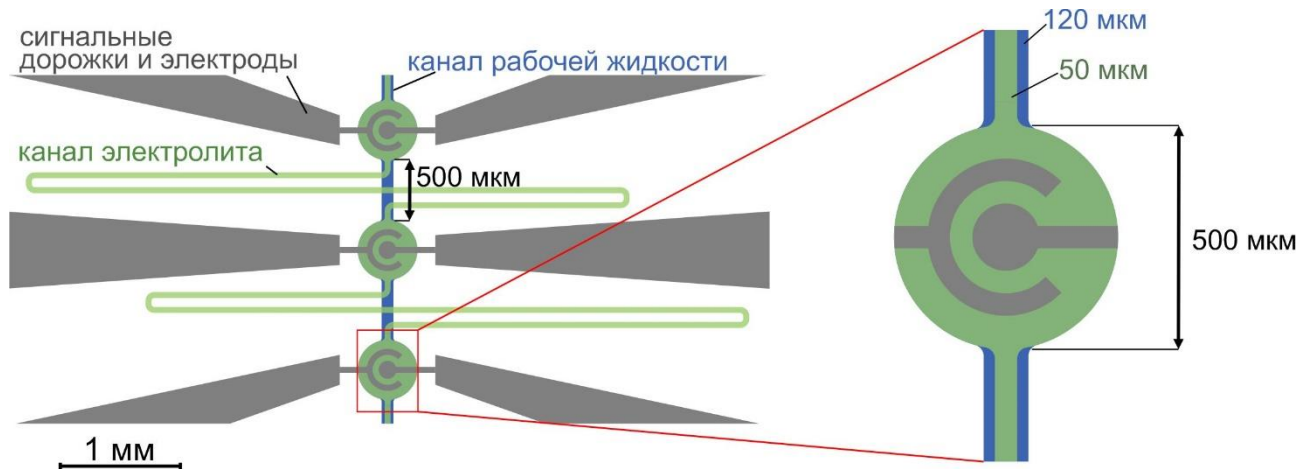


Рисунок 46 – Схема расположения каналов и электродов насоса, вид сверху

2.1.1 Фотошаблоны для фотолитографии

В маршруте изготовления микронасоса используется 4 фотошаблона. Фотошаблоны представляют собой подложку из боросиликатного стекла размером 127х127 мм и толщиной 2,3 мм с сформированным рисунком из слоя хрома толщиной 100 нм. Фотография фотошаблона в коробке представлена на Рисунке 47.

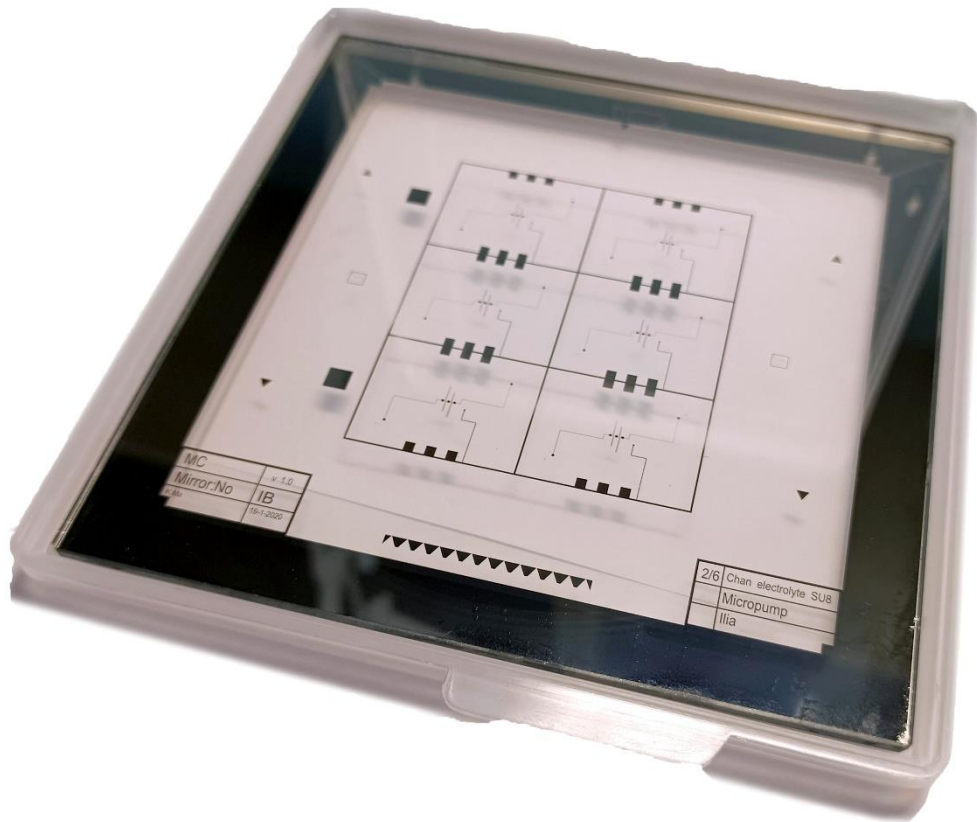


Рисунок 47 – Фотография стеклянного фотошаблона

Чертежи фотошаблонов подготовлены в системе автоматизированного производства AutoCAD. Закрашенные фигуры соответствуют областям фотошаблона со слоем хрома. Первый фотошаблон имеет рисунок электродов, контактных дорожек, ведущих к ним и контактных площадок 1,7x1,7 мм. Фотошаблон предназначен для взрывной литографии, поэтому в областях электродов слой хрома отсутствует и данные участки прозрачны. Чертеж фотошаблона представлен на Рисунке 48.

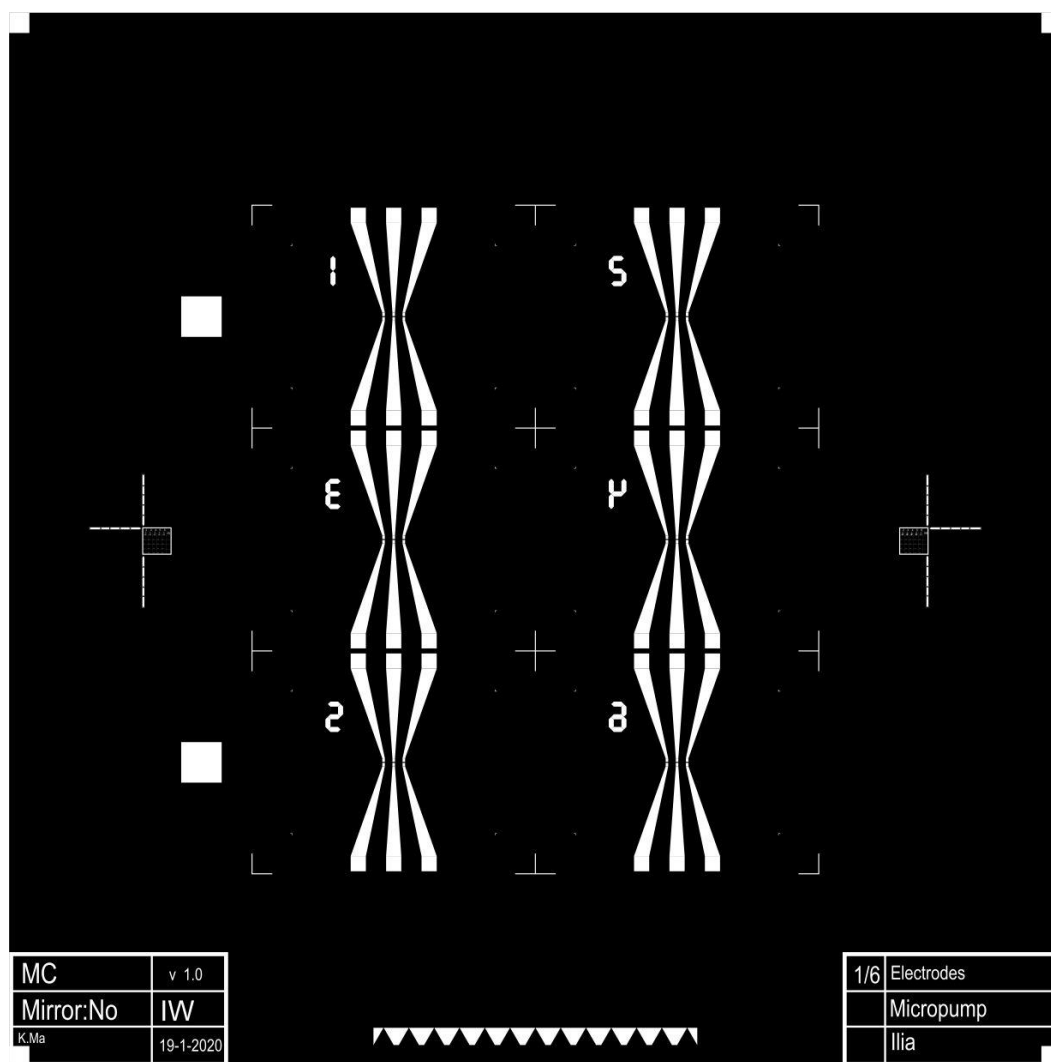


Рисунок 48 – Чертеж фотошаблона для формирования электродов и контактных площадок/дорожек

Чертеж второго фотошаблона представлен на Рисунке 49 повторяет очертания каналов и камер актюатора и входных отверстий диаметром 0,5 мм для заполнения камер электролитом.

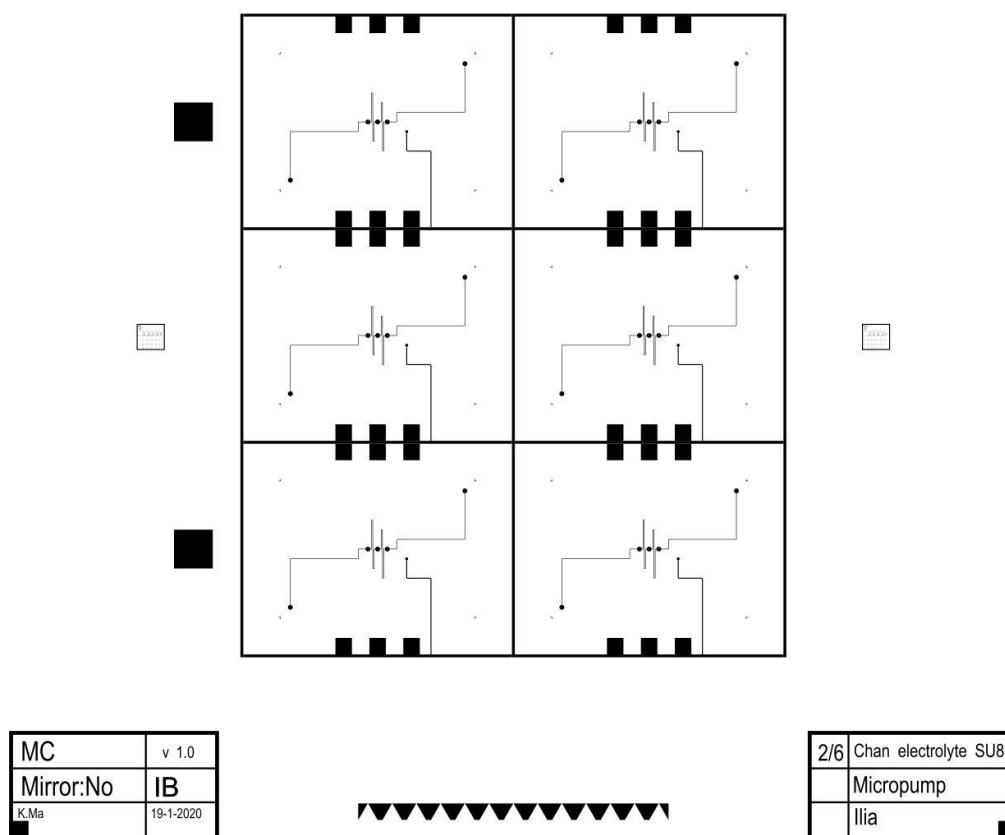


Рисунок 49 – Чертеж фотошаблона для формирования камер актюаторов и каналов для электролита

Каналы и камеры формируются из негативного фоторезиста, поэтому данные участки на фотошаблоне закрыты хромом и не пропускают ультрафиолет. Для подачи сигналов на электроды в чертеже присутствуют «окна» для контактных площадок. Фотошаблон для изготовления каналов для перекачиваемой жидкости на кремниевой пластине выполнен по тому же принципу, но с добавлением областей входных отверстий для закачки электролита в камеры актюаторов. Чертеж фотошаблона представлен на Рисунке 50. Четвертый фотошаблон предназначен для создания маски для реактивного ионного травления кремния на тыльной стороне подложки. В качестве маски для травления используется фоторезист SU–8, поэтому фотошаблон негативный. Чертеж фотошаблона представлен на Рисунке 51.

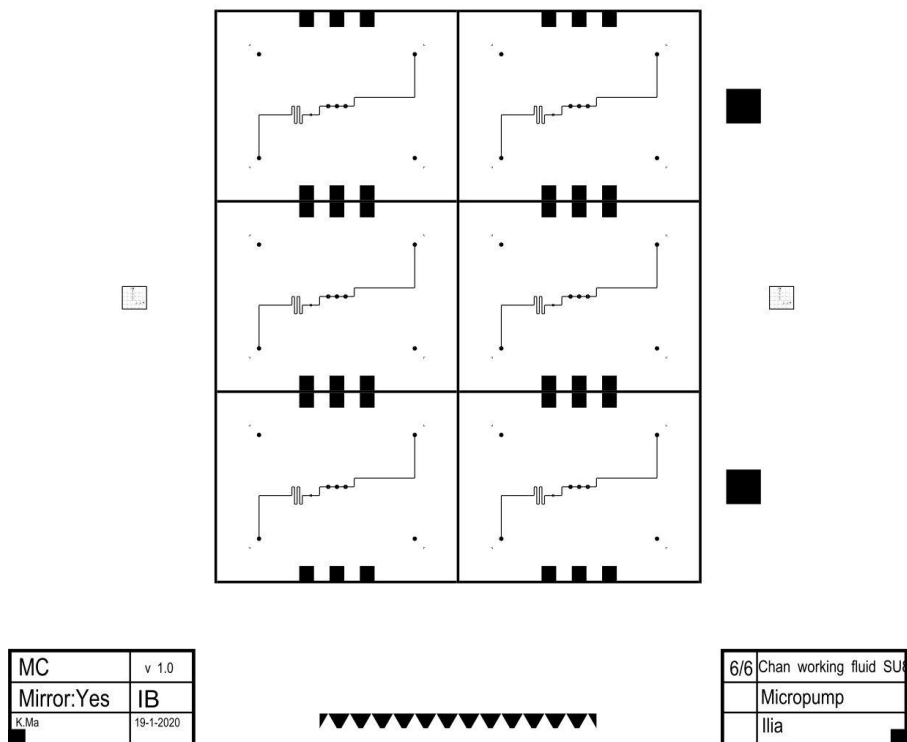


Рисунок 50 – Чертеж фотошаблона для формирования каналов для перекачиваемой жидкости

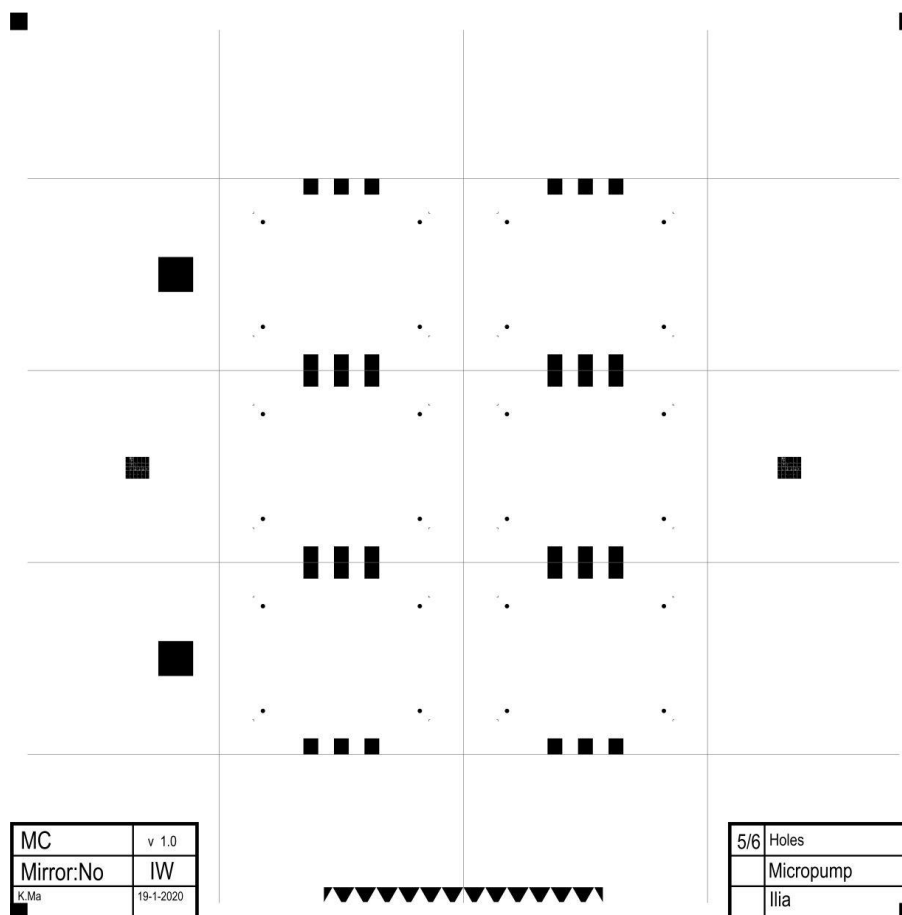


Рисунок 51 – Чертеж фотошаблона для формирования маски для ионного реактивного травления кремния

Расположение масок входных отверстий для заполнения каналов микронасоса с лицевой стороны и входных отверстий на тыльной стороне кремниевой пластины должно совпадать. Точность совмещения до 5 мкм осуществляется с помощью специальных знаков на фотошаблоне, расположенных по периметру каждого чипа. Для совмещения масок использовалась установка двустороннего совмещения фотошаблонов и экспонирования SUSS MJB1. Фотография установки представлена на Рисунке 52. Установка имеет ртутную лампу с длиной волны из ультрафиолетового диапазона для экспонирования фоторезиста. А также две инфракрасные лампы и инфракрасную камеру для совмещения фотошаблона на тыльной стороне подложки с рисунком из фоторезиста на лицевой стороне кремниевой пластины.



Рисунок 52 – Установка двустороннего совмещения и экспонирования SUSS MJB

2.1.2 Изготовление актюаторов микронасоса

На подложку методом магнетронного распыления последовательно наносились металлические слои Ti/Al/Ti толщинами 10/500/150 нм. Методом взрывной фотолитографии формировалась маска из рутения. Рутений имеет высокую твердость и низкое электрическое сопротивление, используется в качестве рабочего слоя электродов. В результате травления через рутениевую маску нижележащих слоев металлов формировались три пары электродов, сигнальных линий и контактных площадок. Затем на подложку наносился фоторезист SU-8 3005 толщиной 16 мкм в котором методом фотолитографии формировались три камеры актюатора диаметром 500 мкм и каналы для электролита шириной 50 мкм. Предварительная и финальная сушка фоторезиста проводились при температуре 95 и 80°C в течение 20 и 10 мин соответственно.

2.1.3 Разделение на чипы стеклянной пластины

Между операциями формирования электродов на стеклянной подложке и формированием на ней каналов для электролита с помощью установки дисковой резки выполнялись канавки для последующего разделения пластины на чипы. Этапы разделения пластины на чипы представлены на Рисунке 53. На лицевую поверхность подложки с электродами методом центрифугирования при частоте 1000 об/мин временно наносился слой фоторезиста ФП3515 толщиной 1 мкм. К лицевой стороне пластины приклеивалась полиамидная пленка толщиной 70 мкм (этап 2). Таким образом рабочая поверхность стеклянной подложки защищалась от повреждений во время резки пластины.

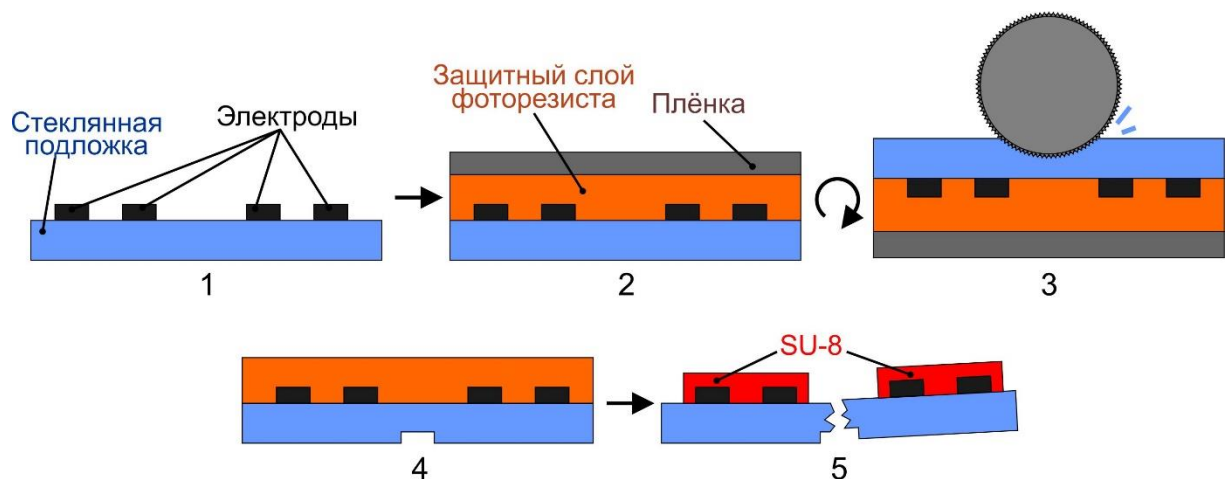


Рисунок 53 – Операции со стеклянной подложкой

Пластина закреплялась на координатном столике тыльной стороной вверх. Разделение чипов выполнялось с помощью установки дисковой резки «ЭМ–225». Установка имеет пневмопривод с закрепленным диском для резки кремниевых и стеклянных пластин. Пластина закрепляется на специальном координатном вакуумном столике. Во время резки обеспечивается непрерывная подача дистиллированной воды на поверхность пластины для охлаждения.

Пластина закреплялась на вакуумном столике установки. Диск для резки раскручивался до 4000 об/мин. Через стеклянную поверхность видны границы чипов, сформированные из металла одновременно с изготовлением электродов.

Вдоль границ чипов выполнялась резка пластины на глубину 100 мкм (этап 3). Данная глубина позволяет снять пластину со столика без повреждений (этап 4) и проводить дальнейшие манипуляции. Защитный фоторезист экспонировался и удалялся с лицевой стороны пластины. Затем формировались каналы для электролита из фоторезиста SU-8, и подложка раскалывалась вдоль канавок на прямоугольные чипы 20x30 мм (этап 5). Изготовление ПДМС мембраны и сращивание с SU-8

Третьим этапом формируется мембрана из ПДМС. Материал наносится методом центрифугирования на гибкую полиэстеровую пленку, вращающуюся с частотой 2000 об/мин. На пленке формируется слой ПДМС толщиной 60 мкм. Затем выполнялось сращивание мембраны с фоторезистом на стеклянной подложке.

Сращивание ПДМС с фоторезистом SU-8 осуществлялось с помощью активации химической N-C связи между материалами. Для этого первым этапом поверхность ПДМС обрабатывалась в азотной плазме в установке плазменной очистки Diener Atto, представленной на Рисунке 54. Установка имеет цилиндрическую вакуумную камеру объемом 10 л с чередующимися электродами внутри. Генератор создает между электродами переменное напряжение с частотой 13,56 МГц, происходит ионизация и движение атомов газа в камере. Установка позволяет заполнять камеру двумя различными газами и регулировать мощность плазмы до 300 Вт. Частота 13,56 МГц позволяет обрабатывать поверхность образцов в камере без повреждения их поверхности. Оптимальные параметры процесса обработки в плазме найдены опытным путем.



Рисунок 54 – Установка плазменной очистки Diener Atto

После обработки в азоте структура прижималась к слою SU–8, и вся сборка прогревалась в сушильном шкафу в течение 30 мин при температуре 100°C. Сращивание происходило в результате химической реакции между эпоксидными группами, находящимися на поверхности слоя SU–8, с аминогруппами на поверхности структуры из ПДМС. Достаточное количество эпоксидных групп на поверхности SU–8 обеспечивалось естественным образом, так как термическая обработка фоторезиста проводилась при температуре ниже 95°C. Именно поэтому задубливание не выполнялось.

В то же время, аминогруппы на поверхности ПДМС в нормальном состоянии отсутствовали. Они искусственно вносились путем обработки ПДМС в азотной плазме. Обработанная поверхность ПДМС приводилась в контакт с поверхностью SU–8, и выполнялся прогрев сборки. Повышенная температура запускала химическую реакцию, в результате которой образовывалась пептидная (N–C) связь [73]. После сращивания адгезия ПДМС к SU–8 существенно превосходила адгезию ПДМС к полиэстерной пленке, что позволило удалить пленку вручную.

2.1.4 Изготовление каналов для жидкости и входных отверстий на кремниевой подложке

Верхний уровень изготавливался на кремниевой подложке. На лицевую сторону наносился фоторезист SU-8 толщиной 10 мкм. Методом контактной литографии в фоторезисте формируются камеры и каналы для перекачиваемой жидкости шириной 100 мкм (Рисунок 45 этап 6). Седьмым этапом на тыльной стороне формировалась маска из SU-8, через которую на восьмом этапе выполняется реактивное ионное травление кремния с использованием плазмы SF_6 и CH_4F_8 [74]. Основные этапы данного метода схематично представлены на Рисунке 55.

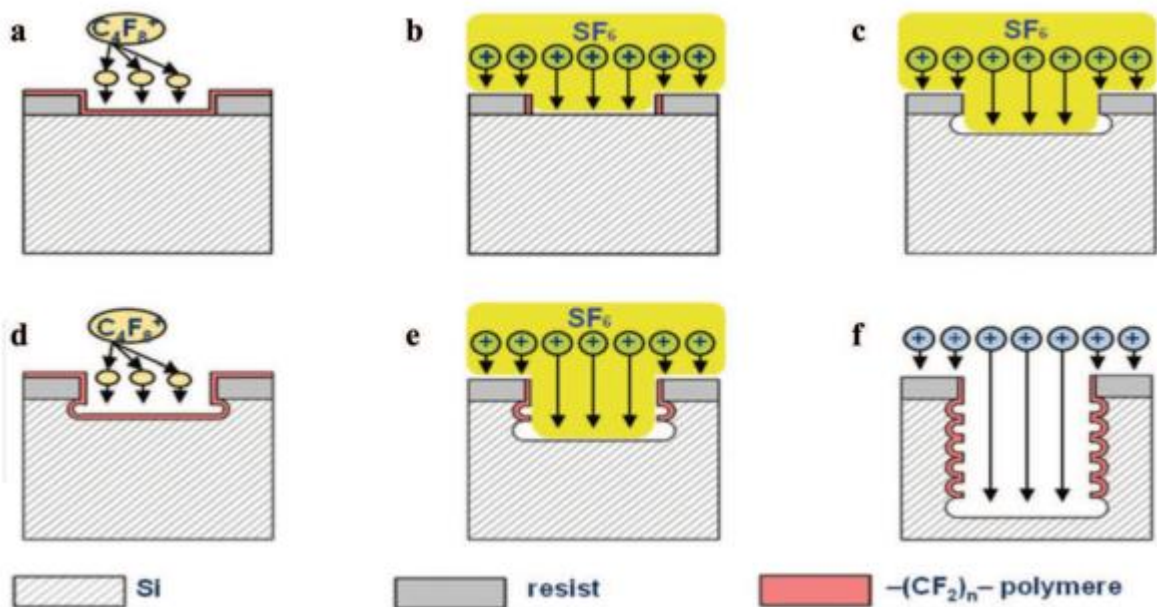


Рисунок 55 – Этапы ионного реактивного плазменного травления кремния [74]

Данный процесс состоит из трёх этапов: осаждение пассивирующей (деактивирующей) пленки, травление нижнего края пленки и травление кремния. В камеру реактора вводят газ CH_4F_8 и «разжигают» плазму. Это приводит к возникновению радикальных комплексов, которые осаждаются на подложку в виде пассивирующей пленки. Активные части радикалов прикрепляются к кремнию и

образуют пассивирующую мембрану. В процессе осаждения пассивирующая пленка также осаждается и на боковые стенки канавки травления.

После нанесения защитной пленки начинается процесс травления, который осуществляется с помощью другого газа SF_6 . Он способен травить как пленку, так и кремний. В ионизированном состоянии SF_6 диссоциирует на SF_4 и SF_2 и атомарного фтора, который реагирует с кремнием. Данные ионы почти отвесно летят к канавке из фоторезиста или кремния, не успевая провзаимодействовать с защитной пленкой на боковой стенке. Ионы фтора адсорбируются и вступают в реакцию, разрушая защитную пленку, а затем и дно канавки. При этом травление кремния идёт изотропным способом и только в том месте, где нет защитной плёнки, поэтому происходит латеральный подтрав в бок пластины. Однако он много меньше протрава пластины вниз. Данный процесс называется высокоанизотропным, поскольку отношение суммарного подтрава вбок к суммарному протраву вниз очень мало. Затем продукты травления и распада газа удаляются из камеры и процесс повторяется заново.

После окончания формирования траншеи оставшуюся пассивирующую плёнку можно десорбировать нагревом подложки. Так уже при температурах $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше полимер (плёнка), который был нанесён на пластину, десорбируется.

В рамках данной работы травление кремния осуществлялось на установке реактивного ионного травления RDE 300 производства фирмы Alkatel. Управление подачей газов и чередование этапов травления производилось по заданной программе. Оптимальные параметры процесса найдены экспериментально.

В результате травления в пластине формировались отверстия для закачки перекачиваемой жидкости и окна для доступа к контактным площадкам. Пластина с кремниевой подложкой разделялась на отдельные чипы. Заключительной операцией являлось сращивание стеклянной и кремниевой пластин по описанной выше процедуре.

2.2 Перистальтический метод перекачки насоса

Для тестирования была выбрана реализация насоса перистальтического типа, так как процесс изготовления устройства содержит те же самые этапы, что и процесс изготовления актюатора. Отсутствие клапанов компенсировалось наличием трёх актюаторов, работающих последовательно, как изображено на Рисунке 56а и перекачивают жидкость слева направо. Соответствующие осциллограммы управляющего напряжения представлены на Рисунке 56б. Для каждого актюатора управляющий сигнал представляет собой серию импульсов напряжения амплитудой 5В и длительностью t_a . За это время мембрана поднимается вверх и двигает жидкость над собой. Во время паузы длительностью t_p мембрана возвращается в исходное положение. Управляющий сигнал одинаков для каждого актюатора, но сдвинут на $2t_a/3$ и $4t_a/3$ для второго и третьего актюаторов соответственно. Длительность активного времени и паузы одинаковая и составляла 20 мс. Таким образом рабочий период насоса составляет $t=t_a+t_p=40$ мс, а рабочая частота $1/t=25$ Гц.

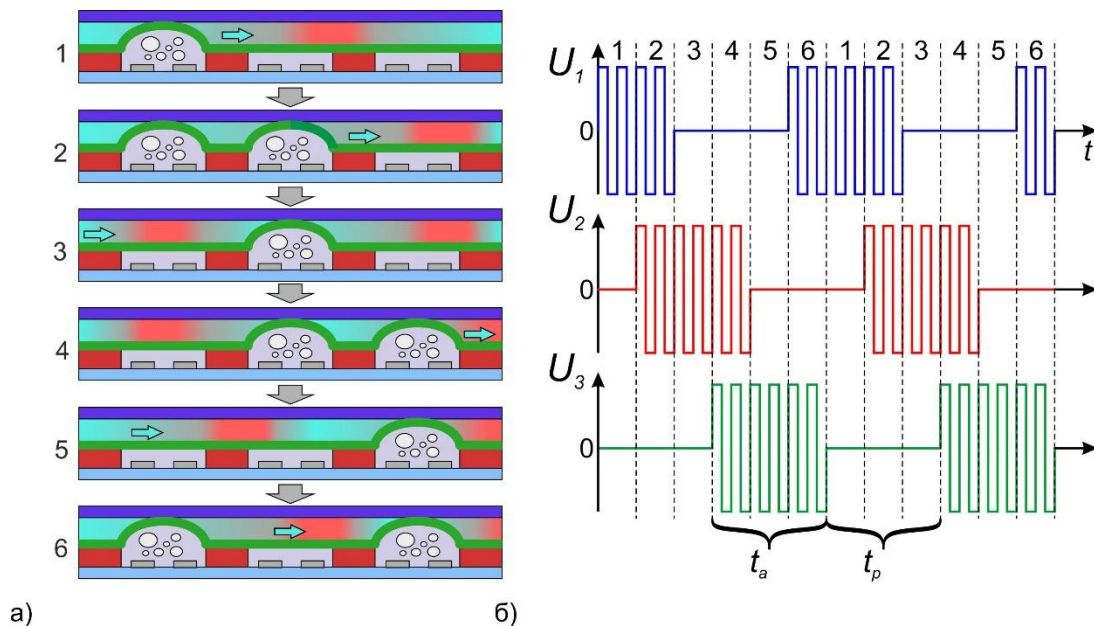


Рисунок 56 – Работа перистальтического насоса (а) последовательность работы актюаторов и (б) осциллограммы управляющего напряжения актюаторов

2.3 Растровая электронная микроскопия

Растровый электронный микроскоп (РЭМ)– это прибор с большими возможностями, позволяющий исследовать образцы на микронном и субмикронном уровнях. При взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца возникают следующие типы сигналов вторичные электроны, отраженные электроны, оже–электроны, характеристическое рентгеновское излучение и фотоны различных энергий. Эти сигналы исходят из специфичных эмиссионных областей внутри образца и используются для изучения состава и топографии поверхности объекта.

В РЭМ наибольший интерес представляют сигналы, создаваемые вторичными и отраженными электронами, поскольку они меняются при изменении топографии поверхности по мере того, как электронный луч сканирует образец. Вторичная электронная эмиссия возникает в объеме вблизи области падения пучка, что позволяет получать изображения с относительно высоким разрешением. Объемность изображения возникает за счет большой глубины фокуса растрового электронного микроскопа, а также эффекта оттеснения рельефа контраста во вторичных электронах.

В данной работе использовался растровый электронный микроскоп Supra 40 с приставкой INCAx–act для энергодисперсионного микроанализа фирмы Carl Zeiss с максимальным разрешением 1,3 нм.

2.4 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

При возбуждении электронным пучком атомы вещества испускают характеристическое рентгеновское излучение. Интенсивность этого излучения зависит от количества вещества в исследуемом образце. Для создания пучка электронов использовался РЭМ Supra 40. Детектирование возникающего

рентгеновского излучения осуществлялось с помощью приставки к электронному микроскопу INCA Energy производства фирмы Oxford Instruments. Детектор преобразует рентгеновское излучение в электрический сигнал, который затем обрабатывается программно–аппаратным комплексом. Анализ полученных рентгенограмм осуществлялся с помощью программного обеспечения «INCA Energy SEM». Рентгеновская спектроскопия позволяет изучить наличие и концентрацию элементов в материале образца.

2.5 Измерительный стенд

Для тестирования актюатора и микронасоса использовался лабораторный стенд, схема которого представлена на Рисунке 57. Самодельный генератор способен производить прямоугольные импульсы напряжения переменной полярности частотой от 50 до 500 кГц. Образец закреплялся в специальном держателе, изготовленном с помощью 3D принтера. Держатель находился на столике оптического микроскопа Mitutoyo. Генератор подключался параллельно к контактным площадкам образца и 4–х каналному USB осциллографу АКИП 75442В.

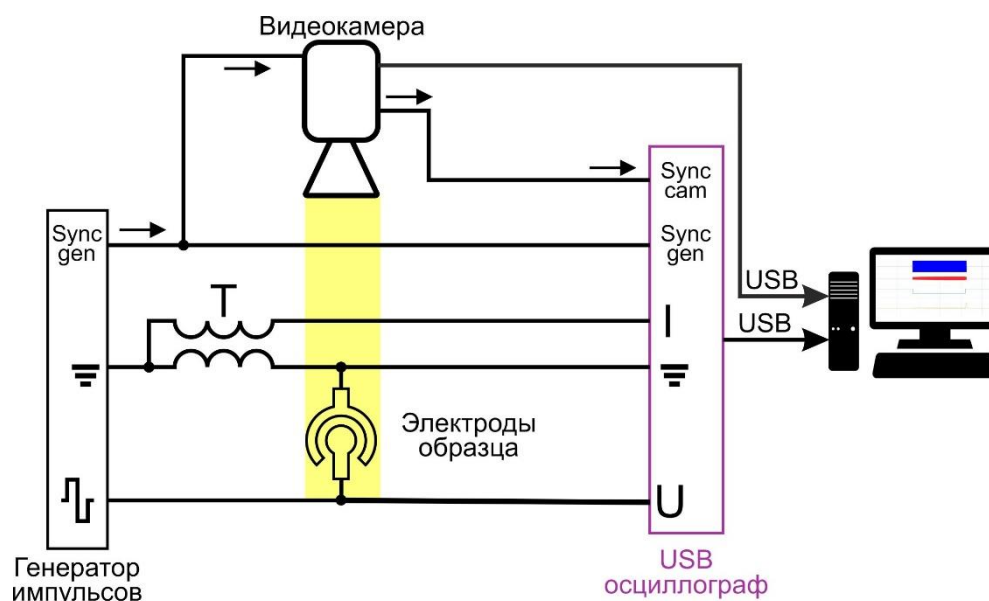


Рисунок 57 – Схема лабораторного стенда

Осциллограф АКИП 75442В представлен на Рисунке 58. Данный осциллограф имеет разрешение сигнала по амплитуде 16 бит (65536 значений), полосу пропускания до 200 МГц, буфер временной памяти на 512 мс при частоте измерений 10^9 раз в секунду. Осциллограммы выводятся на монитор компьютера с возможностью сохранения на жесткий диск с целью дальнейшего анализа. Осциллограф имеет 4 независимых входных канала.



Рисунок 58 – USB осциллограф АКИП–7542В

В работе использовался самодельный генератор импульсов напряжения. Фотография генератора представлена на Рисунке 59. Он имеет сигнальных 3 выхода для генерации импульсов и 3 выхода для измерения тока через внутренний резистор. Параметры рабочего сигнала для каждого актюатора настраивались с помощью программного обеспечения, установленного на персональный компьютер. Окно программы для управления генератором импульсов представлено на Рисунке 60. Для настройки доступно изменять частоту импульсов, амплитуду напряжения и скважность импульсов, сдвиг рабочего сигнала между актюаторами по времени, количество периодов, длительность перерыва между пачками импульсов.



Рисунок 59 – Генератор импульсов напряжения

Канал 1		Канал 2		Тип сигнала		Настройки порта	
1. Частота, Гц	500 000	1. Частота, Гц	500 000	☒ Непрерывный	Port: 		
2. Количество сэмплов	10	2. Количество сэмплов	10	☐ Пакет	Открыть		
3. Сквозность, %	50.00	3. Сквозность, %	50.00	☐ Циклический по току (непрерывно)			
4. Амплитуда, В	13.00	4. Амплитуда, В	5.00	☐ Пакет по току			
5. Смещение, В	-0.10	5. Смещение, В	0.00	Форма сигнала		Мониторинг тока	
6. Количество периодов	10000	6. Количество периодов	10000	☒ Прямоугольник	☐ Канал 1		
7. Интервал пакетов, с	0.3300	7. Интервал пакетов, с	0.3300	☐ Синус	☐ Канал 2		
8. Количество пакетов	1	8. Количество пакетов	1	☐ Прямоугольник с MB 0	☐ Канал 3		
9. Чувствительность к току	7	9. Чувствительность к току	0	☐ Старт по синхросигналу	☐ Все каналы		
10. Задержка остановки, мкс	0	10. Задержка старта, с	0.1000	Старт!	Модель генератора		
		11. Задержка остановки, мкс	0	Стоп!	☒ Одноканальный		
		12. Фаза второго канала	0	Измерить ток	☐ Двухканальный		
Канал 1 сигнал 2		Канал 2 сигнал 2		Калибровка смещения	Ток 0		
1. Частота, Гц	500 000	1. Частота, Гц	500 000	Поддерживать ток	PID_Ki 200 000 000		
2. Количество сэмплов	10	2. Количество сэмплов	10	☐ Передача параметров	Помощь		
3. Сквозность, %	50.00	3. Сквозность, %	50.00				
4. Амплитуда, В	0.00	4. Амплитуда, В	1.00				
5. Смещение, В	0.00	5. Смещение, В	0.00				
6. Количество периодов	5000	6. Количество периодов	5000				
7. Интервал пакетов, с	0.0500	7. Интервал пакетов, с	0.0500				
8. Количество пакетов	3	8. Количество пакетов	3				
9. Чувствительность к току	0	9. Чувствительность к току	0				
10. Задержка старта, с	0.2000	10. Задержка старта, с	0.2000				
11. Фаза третьего канала	0	11. Фаза третьего канала	0				

Рисунок 60 – Окно программы управления генератором сигналов

Генератор способен подавать серию импульсов с заданной длительностью. Данная опция подходит для невзрывного режима работы актюатора. Во время взрывного режима работы актюатора генератор способен отследить взрыв в камере по падению тока через электроды и прервать серию импульсов напряжения. Для отслеживания рассчитывается среднее значение силы тока за два разных промежутка времени: короткий и длительный. Длительность промежутков много меньше длительности серии. При падении тока его среднее значение за короткий промежуток времени будет меньше чем значение за длительный промежуток времени. При превышении определенного порога разницы между средними

значениями серия импульсов напряжения прерывается. Данный метод запатентован научным коллективом, в состав которого включен соискатель (Патент РФ № 2820788). Отслеживание средних значений тока осуществляется дополнительной аппаратной частью, встроенной в генератор импульсов.

Один электрод актюатора заземлялся, на второй подавался управляющий сигнал с генератора. При тестировании микронасоса каждый актюатор подключался к независимому каналу генератора импульсов. Сила тока, прошедшего через электроды, измерялась с помощью измерительного трансформатора тока Т, подключенного к осциллографу.

Для наблюдения за образцом использовались видеокамера, подключенная к отдельному окуляру микроскопа. Камера Moticam 1М использовалась для записи видео экспериментов. Камера Jenoptic ProgRes CF способна осуществлять съемку по синхроимпульсу, поданному на специальный вход. Также на специальном выходе камера выдает постоянное напряжение 3,3 В во время экспозиции кадра. Синхроимпульс для съемки формируется генератором импульсов и параллельно поступает на вход осциллографа. Сигнал экспозиции от камеры также отслеживается осциллографом.

Пример полученных осциллограмм представлен на Рисунке 61. Данные осциллограммы возможно масштабировать и исследовать подробнее. Тем самым отследить точно амплитуду и период управляющего сигнала, тока, измерить длительность серии импульсов, отследить падение тока в результате взрыва микропузыря, измерить длительность экспонирования кадра для камеры Jenoptic.

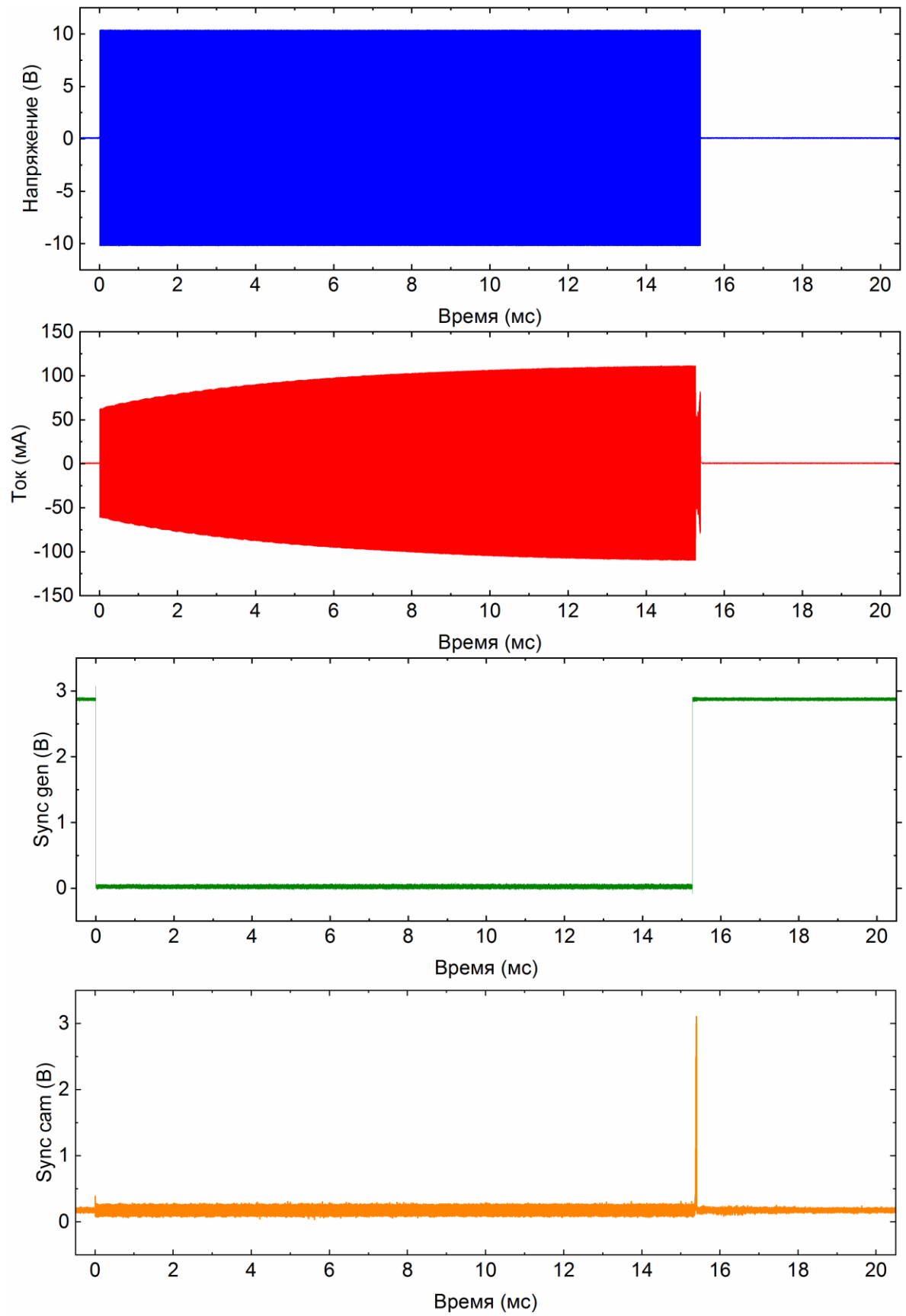


Рисунок 61 – Пример полученных осциллограмм

На Рисунке 63 представлены осциллограммы сигналов в момент взрыва. Взрыв микропузыря в камере актюатора влечет за собой понижение амплитуды тока ввиду вытеснения электролита над электродами. В момент взрыва уровень сигнала «Sync gen» повышается. Биполярные импульсы напряжения, которые подаются на сигнальный электрод, должны прекратиться. Однако, генератор был настроен таким образом, чтобы импульсы продолжались и после взрыва в течение 125 мкс. По соотнесению осциллограмм сигналов тока и выдержки кадра «Sync cam» понятно какой именно момент взрыва запечатлен на фотографии.

2.6 Проектирование держателя

Для исследования характеристик микронасоса был спроектирован и изготовлен специальный держатель для чипа с устройством, изображенный на Рисунке 62.

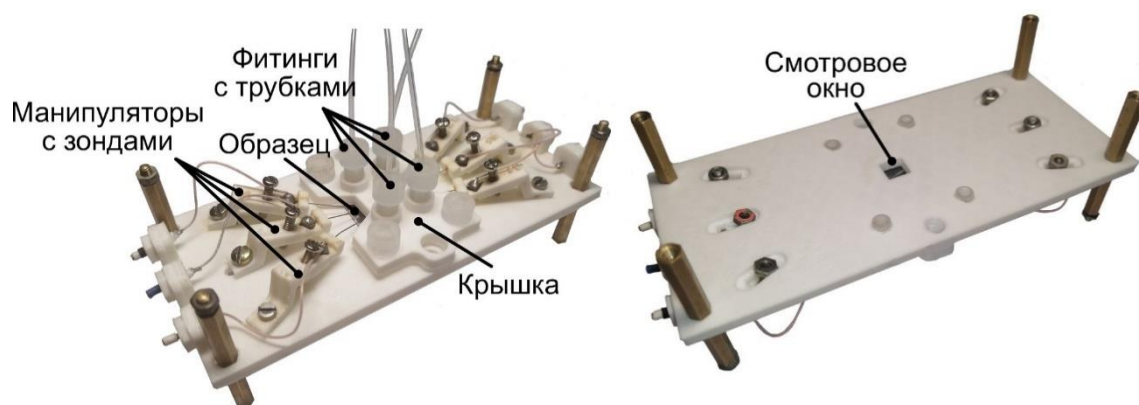


Рисунок 62 – Держатель чипа с насосом (а) вид сверху и (б) вид снизу

Держатель состоит из платформы для размещения чипа и зондов с выводами по периметру для подключения управляющих сигналов к контактным площадкам. Зонд представляет собой пластиковую направляющую с внедренным зондом из хрома и выходным проводом. Чип размещается в центре платформы, где находится «окно» для наблюдения за каналами насоса и камерами актюатора. Сверху чип фиксируется пластиковой крышкой с помощью пластиковых винтов, которые

вкручиваются в платформу. В крышке предусмотрены отверстия для подключения микрофлюидных трубок с помощью пластиковых фитингов. По углам платформы вкручиваются металлические ножки для установки держателя на столик микроскопа. 3D модель держателя спроектирована в программном пакете Autodesk Fusion 360. Крышка, платформа и направляющая для зондов изготовлены из PLA пластика на 3D принтере FlashForge Creator Pro. PLA пластик имеет оптимальное значение предела прочности и способен незначительно изгибаться без разрушения, что обеспечивает длительный срок службы направляющих зондов и надежное фиксирование образца без повреждения чипа.

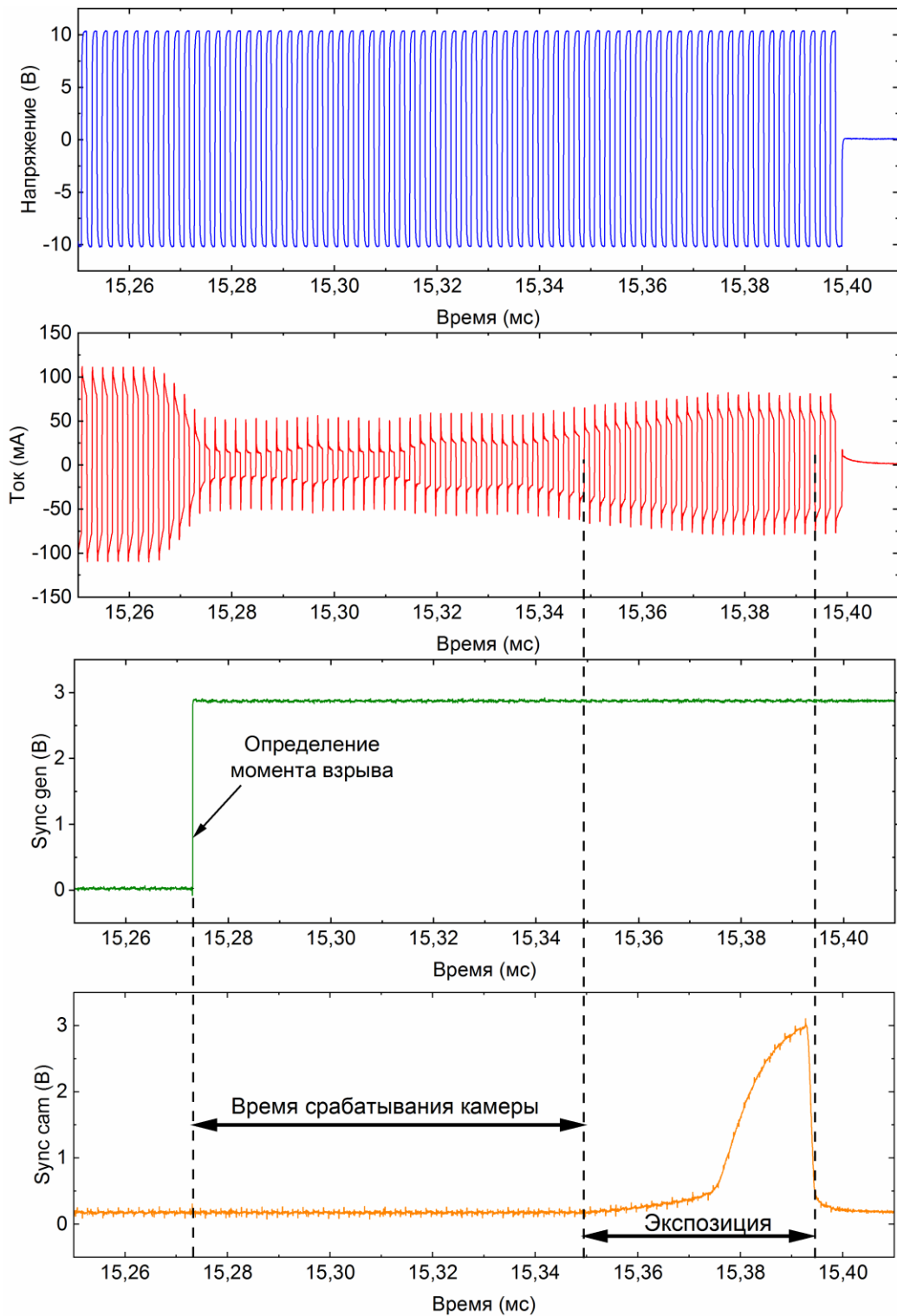


Рисунок 63 – Осциллограммы в момент взрыва

Чтобы измерить отклонение мембраны актюатора использовались образцы с напылением Al толщиной 3 нм на ПДМС мембрану. Съемка образцов велась сбоку под углом, близким к 90° . Используемый микроскоп Mitutoyo устроен таким образом, что свет падает из объектива на образец и отражается в него назад. Если

образец размещен под углом, то свет почти не отражается в объектив и фотографии получаются темные.

Для измерения развиваемого усилия на мембрану устанавливался металлический шар диаметром 1,05 мм и массой 4,1 мг, а также металлическая пластинка размером $3,9 \times 2,0 \times 0,6$ мм и массой 35 мг. Перемещение нагрузки записывается на видеокамеру со скоростью 240 кадров в секунду.

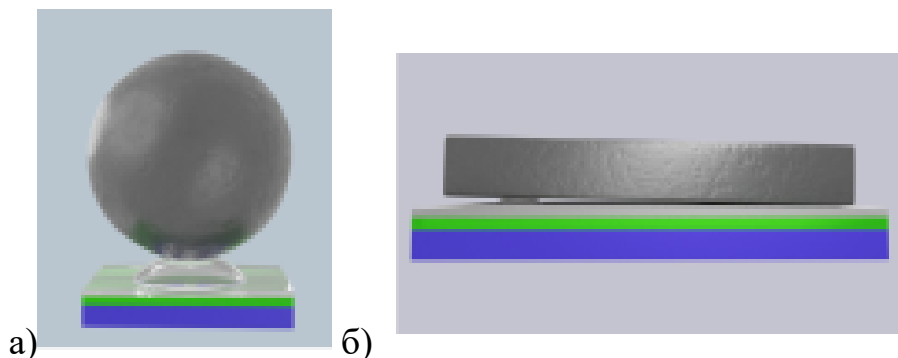


Рисунок 64 – Схематичное изображение исследования усилия актюатора во взрывном режиме работы с нагрузкой в виде а) шара и б) пластинки

2.7 Выводы по итогам второй главы

Во второй главе выбраны методы изготовления и исследования рабочих характеристик актюатора и насоса. Методы изготовления включают в себя стандартные процессы микроэлектроники. Такие как фотолитография, плазменное травление кремния, нанесение металлических слоев методом магнетронного распыления.

Представлен перистальтический метод работы насоса. Отсутствие клапанов компенсировалось наличием трёх актюаторов, работающих последовательно. Последовательность работы актюаторов задает направление перекачки жидкости.

Методы исследования позволяют подробно отследить деградацию электродов актюатора в зависимости от различных факторов (состав электродов, рабочий сигнал, длительность работы устройства и т.д.). Имеется возможность варьировать

параметры выходного сигнала генератора. Доступно изменение частоты, скважности и амплитуды импульсов напряжения, длительность пачки рабочего сигнала. Осциллограф позволяет вести запись процессов изменения напряжения и тока через электрохимическую ячейку, с помощью видеокамеры контролируется состояние электродов, камеры актюатора и отслеживается движение мениска жидкости по каналам. С помощью высокоскоростной камеры исследуется отклонение мембраны.

Глава 3. Оптимизация рабочих характеристик актюатора

3.1 Изготовление актюатора

Для тестирования рабочих характеристик актюатора он изготавливался отдельно. На кремниевой пластине КДБ ориентации 100 с удельным сопротивлением 9,6–14,4 Ом·см и диаметром 100 мм выращивался слой SiO_2 . Для этого кремниевая подложка помещалась в печь с температурой воздуха 1080°C. В печи на пластину непрерывно подавался поток кислорода с расходом 300 л/час с дистиллированной водой 0,5 л/час. За время обработки 4,5 часа на кремнии формировался слой SiO_2 толщиной 1 мкм. Этот диэлектрический слой позволяет изолировать разные контактные линии и электроды друг от друга.

Материал электродов наносился на кремниевую подложку методом магнетронного распыления наносились последовательно слой Ti 10 нм и слой Al 500 нм. Титан использовался в качестве адгезионного слоя. Алюминиевый слой предназначен для уменьшения электрического сопротивления контактных дорожек чипа. Затем наносился рабочий слой электрода из различных металлов для тестирования его износостойкости в электролизе переменной полярности. Методом фотолитографии формировалась маска для последующего жидкостного травления металлов и формирования электродов. Если рабочим слоем являлся рутений, он наносится методом взрывной литографии. Рутениевый слой оставался в области электродов и контактных дорожек и служил маской для жидкостного травления нижних слоев металла.

С помощью фотолитографии из негативного фоторезиста SU–8 3005 формировалась камера и каналы для электролита. Фоторезист также служил в качестве изолирующего слоя при тестировании работы открытых электродов. Для этого фоторезист в два слоя наносился на подложку методом центрифугирования с частотой вращения 1000 об/мин. Затем SU–8 предварительно просушивался при температуре 95°C в течение 20 минут. После чего участки вокруг камер и каналов

экспонировались ультрафиолетовым излучением с длиной волны 365 нм в течение 5 минут с дозой экспонирования 200 мкДж/см². После чего подложка с фоторезистом вновь подвергалась просушке при температуре 80°C в течение 10 минут. Таким образом, стенки микрофлюидных каналов полимеризовались и затвердевали. Для удаления фоторезиста в неэкспонированных областях, а именно внутри каналов и камер, на SU-8 наносился сниматель этиллактат на 6 минут. После чего подложка промывалась в дистиллированной воде и лишний фоторезист удалялся. Задубливание фоторезиста не осуществлялось ввиду дальнейшей необходимости срачивания SU-8 с ПДМС. Ориентация кремниевой подложки 100 позволяет расколоть пластину после изготовления электродов в камере на прямоугольные чипы 20x30 мм.

Для тестирования хода мембраны методом центрифугирования ПДМС наносился на отдельную кремниевую пластину. Использовался ПДМС марки Sylgard 184. Основной компонент смешивался с отвердителем в соотношении 10:1 по массе. Затем раствор помещался в вакуумную камеру с давлением 1 мбар для удаления газа и заливался в форму либо на кремниевую пластину при центрифугировании. После сушки в сушильном шкафу Экрос ES-4620 при 100 °C в течение 35 минут ПДМС готов к использованию. Состав и метод приготовления ПДМС для актюатора и для насоса идентичны. При частоте центрифуги 1000 об/мин получен слой ПДМС толщиной 30 мкм.

С мембраной сращен ПДМС слой толщиной 1 см с вырезанным центром в середине для удобства подключения микрофлюидных трубок. ПДМС мембрана вместе со слоем ПДМС легко отрывается от пластины ввиду меньшей силы адгезии ПДМС к кремнию чем ПДМС к ПДМС. Затем эти два слоя ПДМС срачиваются с SU-8 на пластине с электродами. Процесс срачивания описан ниже. Схематичное изображение актюатора и его состав, а также фотография готового чипа представлены на Рисунке 65.

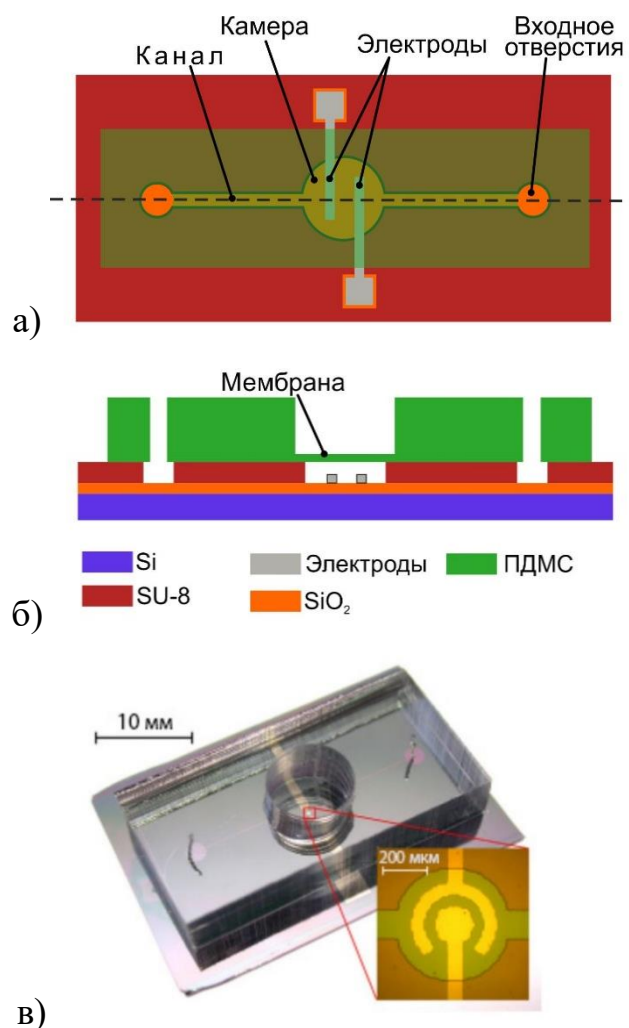


Рисунок 65 – Схематичное изображение актюатора (а) вид сверху и (б) вид сбоку в сечении через пунктирную линию, а также фотография (в) изготовленного чипа с актюатором

Таким образом, актюатор представляет собой камеру на окисленной кремниевой подложке, выполненную из фоторезиста SU–8, закрытую гибкой мембраной из ПДМС с двумя электродами внутри. Для заполнения камеры актюатора электролитом были подготовлены две силиконовые трубки с внешним и внутренним диаметром 1,6 и 0,6 мм соответственно. В один конец трубки вставлялся шприц с иглой диаметром 0,75 мм. В другой конец вставлялась отдельная металлическая трубка длиной 2 см, внешним диаметром 0,75 мм. Эта сторона микрофлюидной трубки предназначена для подключения к чипу путем вдавливания металлического конца трубки в ПДМС. С помощью шприца камера актюатора через каналы заполнялась электролитом – одномолярным раствором

сульфата натрия в дистиллированной воде. Силиконовые трубки прозрачный и легко изгибаются. В результате чего ими удобно манипулировать и отслеживать мениск электролита.

3.2 Принцип действия актюатора

На один электрод подаются прямоугольные импульсы переменной полярности длительностью 5 мкс. Таким образом, период сигнала составляет 10 мкс, а частота 100 кГц. Второй электрод заземлен. Пример осциллограммы напряжения и тока, проходящего через электрохимическую ячейку (электрод–электролит–электрод) представлен на Рисунке 66.

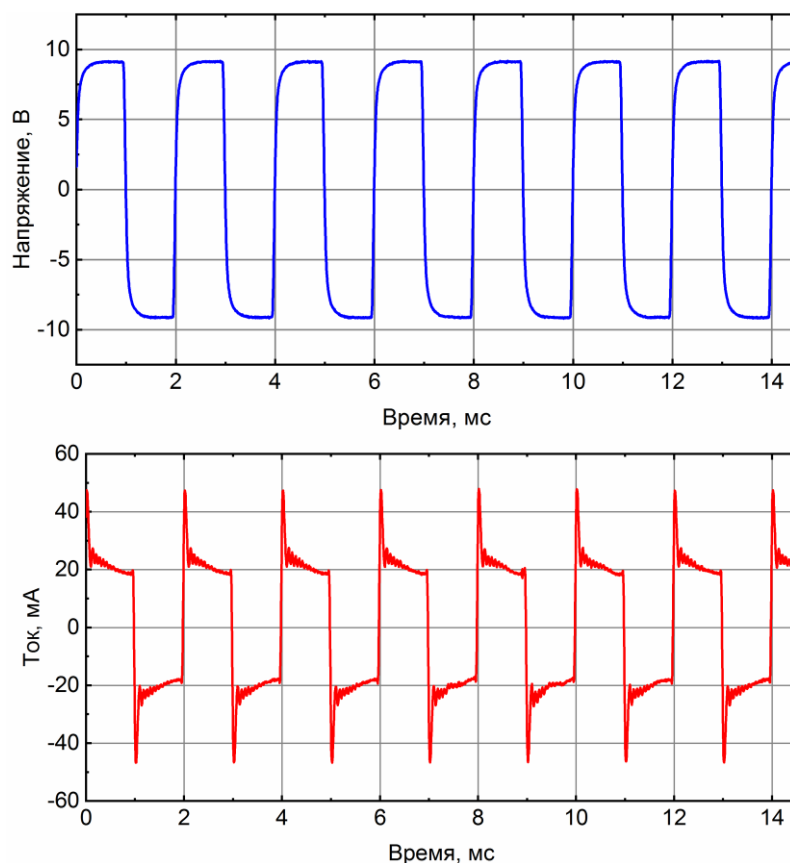


Рисунок 66 – Пример осциллограммы управляющего сигнала напряжения и тока, проходящего через электрохимическую ячейку

Зависимость силы тока, проходящего через электроды от времени за один импульс имеет зависимость, состоящую из суммы двух компонент:

$$I = I_F + I_1 e^{-\frac{t}{\tau_c}}, \quad (3)$$

где I_F – ток Фарадея, не зависящий от времени, $I_1 e^{-\frac{t}{\tau_c}}$ – компонента, отвечающая за зарядку–разрядку слоя ионов, образующихся на поверхности электрода. I_1 – некоторое постоянное значение тока, τ_c – время релаксации, зависящее от емкости так называемого двойного электрического слоя.

В процессе электролиза происходит разложение воды. При анодной поляризации импульса на электроде выделяется кислород, при катодной поляризации – водород. Анодная и катодная поляризации периодически сменяют друг друга, в результате чего на каждом электроде выделяется попеременно водород и кислород. Количество произведенных молекул газа N (водорода и кислорода) вычисляется по формуле:

$$N = \frac{3 I_F t_s}{4 |e|} \quad (4)$$

где e – заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, I_F – средняя Фарадеевская компонента серии импульсов тока длительностью t_s . Значение I_F может быть найдено методом аппроксимации импульса тока зависимостью (3). Плотность тока Фарадея может достигать 100 А/см^2 . Экспериментально показано [71], что вблизи электрода перенасыщение электролита, выделяющимися газами достигает 2700 и 1200 для водорода и кислорода соответственно. При этом газ выделяется в виде нанопузырей диаметром около 100 нм. Наличие нанопузырей заметно лишь благодаря изменению коэффициента преломления электролита [72].

Так как пузыри водорода и кислорода равномерно смешаны друг с другом, после прекращения электролиза они быстро растворяются в ходе спонтанной реакции горения в течение нескольких миллисекунд. Быстрое растворение газа позволяет актюатору работать с частотой на несколько порядков больше по сравнению с классическими электрохимическими актюаторами.

3.3 Исследование зависимости износа электродов от частоты импульсов напряжения

3.3.1 Деградация электродов в зависимости от частоты импульсов и длительности электролиза

В электролизе импульсами переменной полярности частотой 50 – 400 кГц исследован износ титановых электродов толщиной 100 нм треугольной формы. Тестировались образцы с шириной основания электродов 100 и 200 мкм, расстояние между электродами 50 мкм. Такие форма и состав электродов обеспечивают быстрый износ электродов, который заметен при наблюдении в оптический микроскоп. Контактные линии покрыты дополнительно слоем алюминия толщиной 500 нм и изолированы фоторезистом SU-8. Фотография образца сверху и схема строения представлены на Рисунке 67. Образец с электродами размещался на дне чашки Петри, заполненной электролитом – одномолярным раствором сульфата натрия в дистиллированной воде.

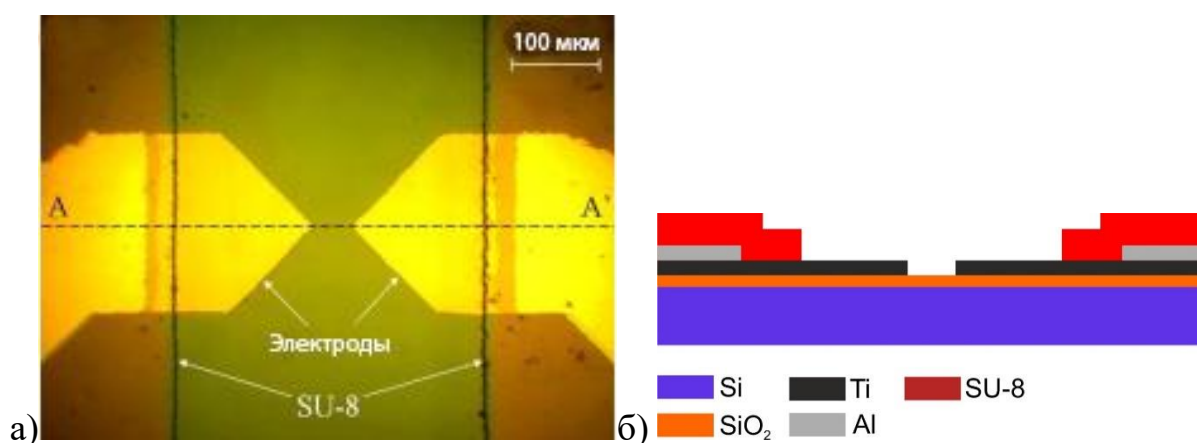


Рисунок 67 – Электроды (а) фото сверху, (б) схема образца в сечении А–А

Исследована зависимость деградации электродов от длительности электролиза импульсами переменной полярности частотой $f = 200$ кГц для электродов шириной 200 мкм. Длительность электролиза варьировалась от 5 до 160

с. Фотографии электродов после процесса представлены на Рисунке 68. Продолжение электролиза приводит к дальнейшему потемнению электродов. Потемнение начинается с краев, затем распространяется в центральную часть. Интенсивное потемнение наблюдается в первые 40 секунд электролиза. Затем цвет меняется незначительно.

Электроды меняют цвет вследствие формирования поверхностных слоев. Известно [75], что в электролизе постоянным током на титановом аноде формируется оксидная пленка, меняющая цвет электрода в следствие интерференции света. Изначально образуется желтая пленка, затем по мере роста она становится коричневой [75,76]. Чтобы проверить этот эффект, образец с шириной электродов 100 мкм был протестирован в электролизе постоянным током. Постоянное напряжение 9 В прикладывалось к рабочему электроду в течение 60 секунд. Анод приобрел ярко выраженный коричневый цвет (см. Рисунок 69). В электролизе переменным напряжением каждый электрод периодически является анодом, следовательно, подвергается окислению и темнеет. Однако существует и несколько отличий от электролиза постоянным током. Во–первых, края электродов обычно темнее центральной части, в то время как анод в постоянном электролизе темнеет однородно. Во–вторых, чем ниже частота импульсов, тем интенсивнее изменяется цвет электродов (см. Рисунок 70). В–третьих, при низких частотах происходит частичное удаление материала электрода с подложки. Такого явления не наблюдается в постоянном электролизе при одинаковом напряжении. Для объяснения этой особенности необходимо исследовать морфологию и химический состав электродов, а также протекание тока через электрохимическую ячейку.

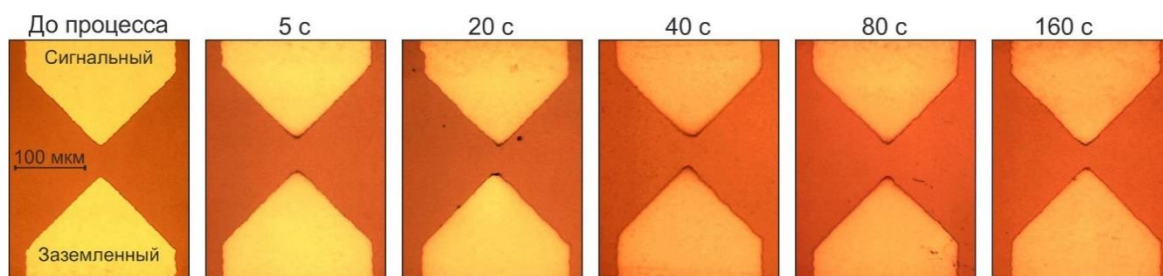


Рисунок 68 – Фотографии электродов в оптический микроскоп после электролиза переменной полярности разной длительности

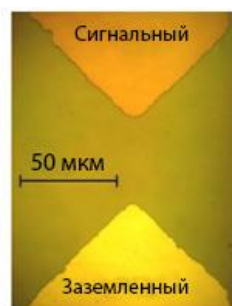


Рисунок 69 – Фотография электродов после электролиза постоянным напряжением 9 В в течение 60 секунд

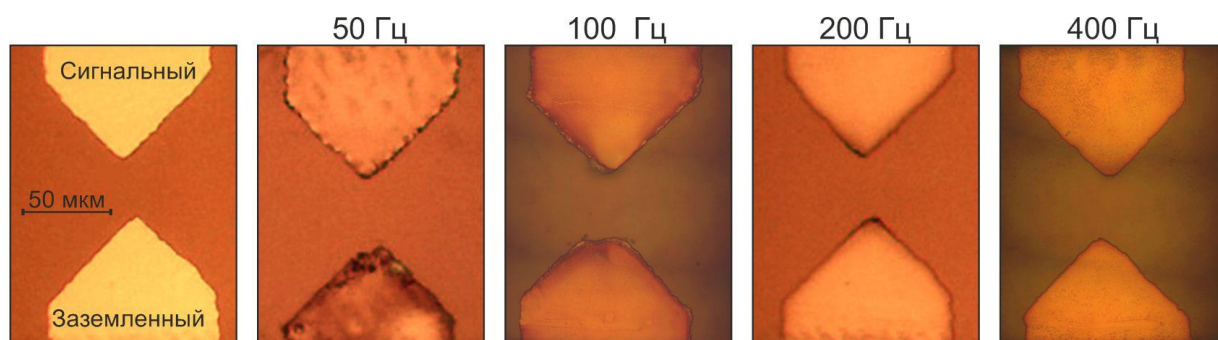


Рисунок 70 – Фотографии электродов после электролиза переменной полярности с различной частотой импульсов напряжения. Слева изображение электродов до электролиза.

3.3.2 Исследование поверхности электродов с помощью растрового электронного микроскопа

РЭМ изображения электродов после электролиза переменной полярности представлены на Рисунке 71 а–г. Видно разрушение края для частот 50 и 100 кГц. При частоте 200 кГц разрушение меньше, но заметно при осмотре электрода под углом 20° к подложке. Практически незаметно разрушение края для частоты 400 кГц. После постоянного электролиза разрушения электродов не наблюдается (см. Рисунок 71 д,е).

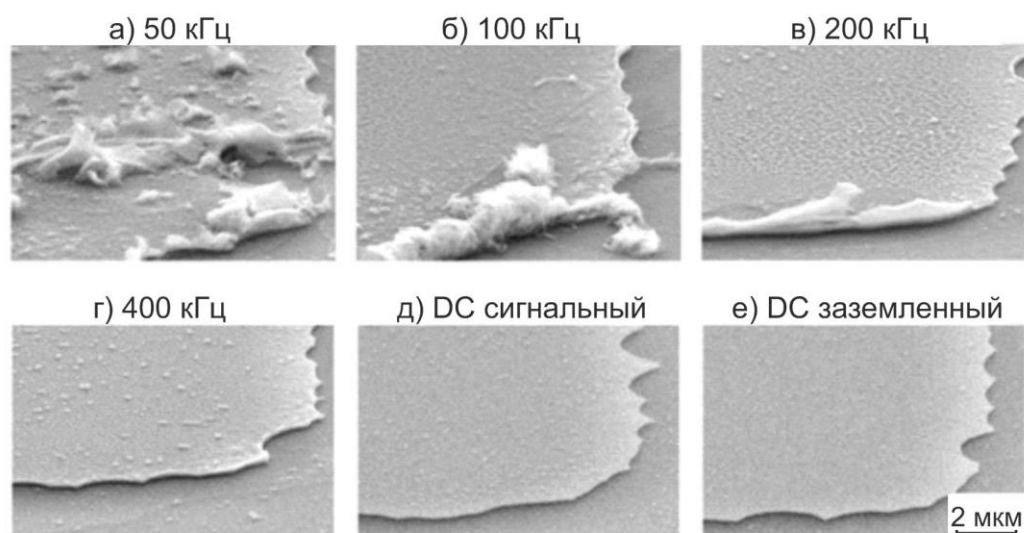


Рисунок 71 – РЭМ изображения электродов после процесса электролиза длительностью 60 с. Изображения получены под углом 20° к подложке при увеличении 10000х. а–г – После электролиза переменным напряжением, д–е – сигнальный и заземленный электроды после электролиза постоянным напряжением

На поверхности электродов после электролиза переменной полярности можно различить три области с разной морфологией. Схематичное расположение этих областей и соответствующие им РЭМ изображения поверхности представлены на Рисунке 72 справа. Центральная часть электрода покрыта отдельными частицами с латеральным размером 50–200 нм (область I). Ближе к краю частицы становятся больше и сливаются друг с другом, формируя собой «сетку» (область II). На краю сетка преобразуется в непрерывный слой (область III). Через мелкие разломы в этом слое оценена его толщина 50 – 100 нм. Переход сетчатой области в сплошную представлен на Рисунке 71в. Все три области присутствуют для образцов, тестированных на всех частотах кроме 50 кГц. После электролиза на этой низкой частоте образовался лишь сплошной слой. С возрастанием частоты область III сужается. Для электролиза с частотой 100 кГц ширина этой области составляет 10 мкм, для 400 кГц ширина области III около 4 мкм. Сравнение РЭМ изображений с фотографиями на Рисунке 70 показало, что непрерывный слой выглядит темнее центральной части.

Электроды после электролиза постоянного тока имеют однородную морфологию поверхности на всей площади. Этому соответствует однородность цвета электродов на фотографии в оптический микроскоп (Рисунок 69). На катоде заметны частицы размером 20–30 нм. На аноде частицы неразличимы и поверхность выглядит гладкой.

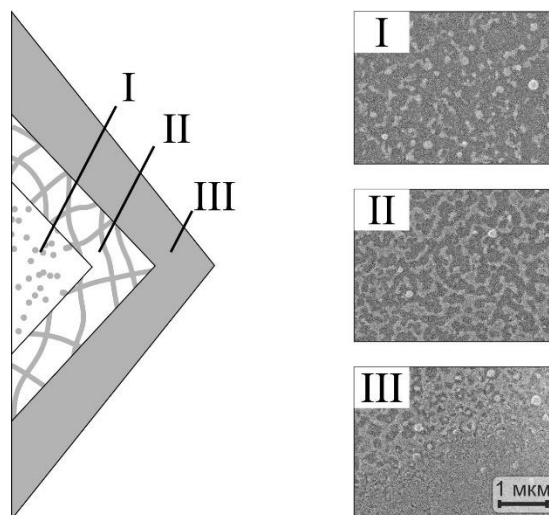


Рисунок 72 – Схематичное расположение областей с различной морфологией поверхности. I – отдельные частицы на поверхности, II – поверхность, покрытая сетью продолговатых частиц, III – электроды покрытые непрерывным слоем.

Соответствующие области поверхности электродов показаны на РЭМ изображениях справа.

3.3.3 Химический состав электродов

Энергодисперсионный рентгеновский анализ подтвердил, что причиной потемнения титана в электролизе постоянным током является окисление материала. Химический состав электродов, изображенных на Рисунке 69, представлен в Таблице 1. В аноде кислорода содержится больше чем в катоде (22 и 3 ат.% соответственно). В то же время анод содержит меньше титана и кремния так как верхний оксидный слой препятствует прохождению падающих электронов и ослабляет излучение от слоев Ti и SiO₂. Наблюдается небольшое количество

углерода, оставшегося в процессе изготовления от фоторезиста. Данные анализа получены для центральной части электродов, однако по всей площади наблюдается одинаковый состав.

Химический состав электрода после электролиза импульсами переменной полярности с частотой 100 кГц также представлен в Таблице 1. Процентное содержание кислорода в обоих электродах больше чем в катоде после постоянного электролиза, однако, в отличие от анода, кислород распределен неравномерно. Меньше всего кислорода обнаружено в центральной части электрода с отдельными частицами на поверхности (область I, Рисунок 72). Наибольшее количество кислорода содержится на краю электродов. Эта область покрыта сплошным слоем (область III, Рисунок 72). Также наблюдается повышение содержания углерода и фтора в материале электрода. Определенное количество фтора остается после травления титана в плавиковой кислоте. Углерод в образце остается от фоторезиста. Содержание O, C и F возрастает от центра к краю электрода. Можно сделать вывод, что материал, покрывающий электрод в процессе электролиза содержит эти элементы. В области III (сплошной слой) содержание C, O и F больше по сравнению с областями I и II.

Для исследования материала, покрывающего электрод в электролизе переменной полярности, проведен анализ рентгеновского спектра частицы в области I и поверхности электрода между частицами (Рисунок 73). Видно, что пики спектра, соответствующие C, O и F в частице, выше чем для поверхности электрода. Разница пиков по высоте ожидалась значительнее. Однако, частицы лежат очень рядом друг с другом (см. вставку в Рисунок 73). Энергодисперсионный анализ при ускоряющем напряжении 4 кВ возбуждает электроны в атомах приблизительно в радиусе 200 нм вокруг области анализа. Во время анализа области между частицами, соседние частицы находились в районе возбуждения, а их излучение способствовало росту пиков C, O и F. Важно заметить, что пик Ti имеет одинаковую высоту для обоих спектров. Это означает, что титан содержится не только в электроде, но также и в частице. Таким образом, материал, формирующийся на электродах, преимущественно состоит из титана и кислорода

с добавлением С и F. Так как титан легко окисляется, можно считать, что материалом, покрывающим электрод, является оксид титана с включениями углерода и фтора. Оксид скапливается в отдельные частицы в центральной области электродов, в то время как на их краях формируется непрерывный слой.

Таблица 1 – Химический состав электродов после электролиза длительностью 60 с. Содержание химических элементов представлено в атомных процентах. В случае постоянного электролиза анализ осуществлялся в центральной части электродов. В случае электролиза переменной полярности анализ проводился в областях I, II и III на заземленном электроде. Область анализа имеет размеры 3,5x2,5 мкм².

Химический элемент	Электролиз постоянным напряжением		Электролиз переменным напряжением		
	Сигнальный электрод	Заземленный электрод	Область I	Область II	Область III
C	1,2	1,9	2,6	4,0	6,1
O	21,8	2,9	18,7	24,9	30,2
F			1,9	3,5	5,0
Si	1,1	1,5	1,4	1,2	0,9
Ti	75,9	93,7	75,2	65,9	57,4

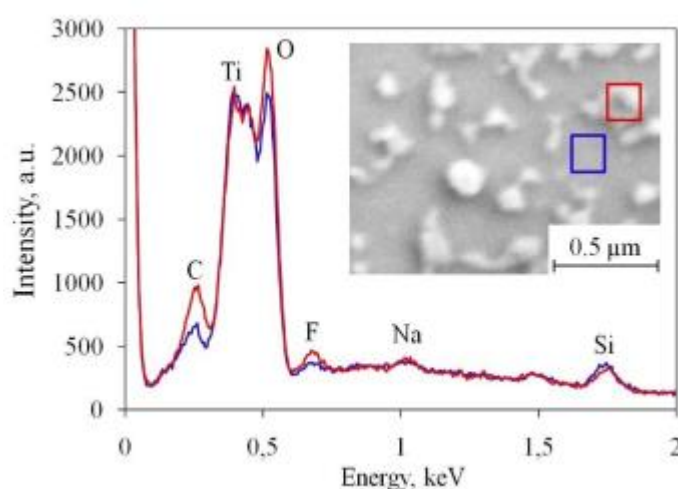


Рисунок 73 – Энергетический спектр электрода после электролиза импульсами переменной полярности с частотой 100 кГц в течение 60 с. На вставке представлено РЭМ изображение поверхности с указанием области

энергодисперсионного анализа. Спектр измерялся от частицы (красный цвет) и от поверхности электрода (синий цвет). Область анализа имеет размеры $150 \times 150 \text{ нм}^2$

Неравномерное распределение оксида может быть объяснено следующим образом. Титан окисляется во время положительного импульса напряжения. Плотность тока больше на краях электрода чем в центральной части. Таким образом, на краю производится больше оксида титана и больший объем материала нарастает в этой области. Во время отрицательного импульса напряжения титан восстанавливается из оксида. Однако, восстановить титан, который лежит в глубине оксида сложнее. Титан может восстановиться только в центральной области электрода, где слой оксида относительно тоньше, а на краю полное восстановление не происходит. Затем ситуация повторяется в следующем периоде управляющего сигнала. В результате оксид титана накапливается преимущественно на краю электрода.

3.3.4 Разрушение электродов

Края электродов повредились после электролиза переменной полярности с частотой 50, 100 и 200 кГц. Разрушение сопровождалось формированием крупных частиц с латеральным размером несколько микрометров на самом краю электродов и в непосредственной близости (Рисунок 71а–в). Эти частицы и область электродов на которой они лежат имеют одинаковый химический состав. По всей видимости частицы представляют собой отслоившийся от подложки край электрода. Отслоение может происходить из-за внутреннего механического напряжения, возникающего в пленке во время электролиза переменной полярности. Закрученная форма отслоившегося края (Рисунок 71б–в) говорит о наличии механических напряжений.

Отрыв пленки от подложки под действием внутренних механических напряжений является широко известной проблемой в изготовлении микроструктур

[77]. Известно несколько причин возникновения механических напряжений. Они могут быть вызваны возникшими в процессе осаждения кристаллографическими дефектами, которые присутствуют в пленке [78] или в результате разного коэффициента температурного расширения [79]. В процессе изготовления образцов в данной работе титан демонстрирует высокую адгезию к слою SiO_2 на подложке. Таким образом, механическое напряжение, создаваемое во время осаждения, не приводит к отслоению материала. Изменение температуры края электрода также не способно привести к такому эффекту. Как было показано в предыдущих исследованиях, повышение температуры рядом с электродами достигает всего нескольких градусов [72].

Механические напряжения должны возникать во время роста оксидной пленки на поверхности электрода. Появление напряжения во время анодного окисления титана описано в литературе [80–84]. Величина напряжения может достигать порядка нескольких сотен МПа и может разрушить пленку [84]. Известно несколько факторов, приводящих к возникновению механических напряжений: разные постоянные решетки TiO_2 и Ti , разные числа переноса для металла и ионов кислорода в пленке и эффект электрострикции. Формирование растягивающих [80] и сжимающих напряжений [84] было показано. Напряжение обоих знаков в зависимости от параметров электролиза и метода подготовки образца наблюдалось в экспериментах [81–83]. Свернутая форма отслоившегося края электрода в данной работе говорит о том, что возникают растягивающие напряжения. Водород, который адсорбировался в оксиде титана во время катодной поляризации также может значительно повлиять на внутренние напряжения [85].

Химический состав электродов, показанных на Рисунке 71а–г представлен в Таблице 2. Данные получены в области III рядом с местами повреждения электродов. Наибольшее содержание кислорода (более чем 30 ат. %) наблюдается у образцов, протестированных при частоте импульсов 50 и 100 кГц. Эти электроды деградировали в большей степени. Образец, протестированный при частоте 400 кГц, деградировал в меньшей степени. Содержание кислорода в его электродах также наименьшее и составляет 23 ат.%. Таким образом, чем больше содержание

кислорода, тем больше износ. Справедливо предположить, что повышенное содержание О означает наличие толстого слоя оксидного слоя. Некоторые авторы наблюдали повышение внутреннего напряжения при росте оксидной пленки [84]. Вероятно, это и произошло в данном эксперименте. Чем больше окислен электрод, тем большее напряжение возникает и наблюдается больший износ. Важно отметить, что анод в постоянном электролизе не имеет подобных повреждений. По сравнению с электролизом переменной полярности анод содержит меньше кислорода (22 ат.%, таблица 1), который распределен более равномерно.

Зависимость содержания кислорода от частоты так же может быть объяснена дисбалансом между окислением и восстановлением. При низкой частоте фаза окисления долгая, и более толстые слои оксида титана формируются на электроде. Чем толще слой оксида, тем сложнее проходит процесс восстановления. При высокой частоте фаза окисления сравнительно короче, а более тонкий слой оксида восстанавливается легче.

Таблица 2 – Химический состав электродов после процесса электролиза переменной полярности в течение 60 с. Энергодисперсионный анализ осуществлялся в области III, область анализа 3,5x2,5 мкм². Содержание химических элементов приведено в ат.%

Химический элемент	50 кГц	100 кГц	200 кГц	400 кГц
C	5,79	6,1	6,40	5,95
O	34,44	30,2	25,26	22,72
F	7,68	5,0	3,52	2,84
Si	0,85	0,9	1,18	1,80
Ti	50,76	57,4	63,28	66,45

3.3.5 Ток в электрохимической ячейке

В постоянном электролизе пленка оксида титана изолирует анод от электролита, в результате чего ток через электроды быстро уменьшается, а затем и вовсе перестает течь. Для образца на Рисунке 19 максимальное значение тока составляло 5 мА в самом начале импульса, затем монотонно уменьшалось до нуля за время около 5 мс. На катоде наблюдалось появление нескольких видимых пузырей газа. В электролизе переменной полярности на выбранных частотах видимого газа не наблюдается, в то время как через электроды протекает значительный ток. Осциллограмма тока при частоте электролиза 200 кГц, измеренная в разные моменты времени, представлена на Рисунке 74. Острый пик, который появляется в начале импульса, обусловлен зарядкой–разрядкой двойного слоя поверхности электрода и не имеет Фарадеевской компоненты, отвечающей за электрохимический процесс [71]. Осцилляции частотой около 10 МГц присутствуют ввиду нестабильной работы усилителя. Во время импульса на осциллограмме наблюдается плато тока Фарадея. Однако, форма импульса со временем изменяется. В конце плато присутствует своеобразный горб (см. осциллограммы на 25–той и 40–вой секундах). Горб постепенно сдвигается в начало импульса. Затем, после первой минуты электролиза, он исчезает и оставляет после себя малые значения тока. После этого осциллограмма тока незначительно изменяется (см. 80–тую и 160–тую секунды). Импульс тока имеет одинаковую форму для всех остальных исследованных частот.

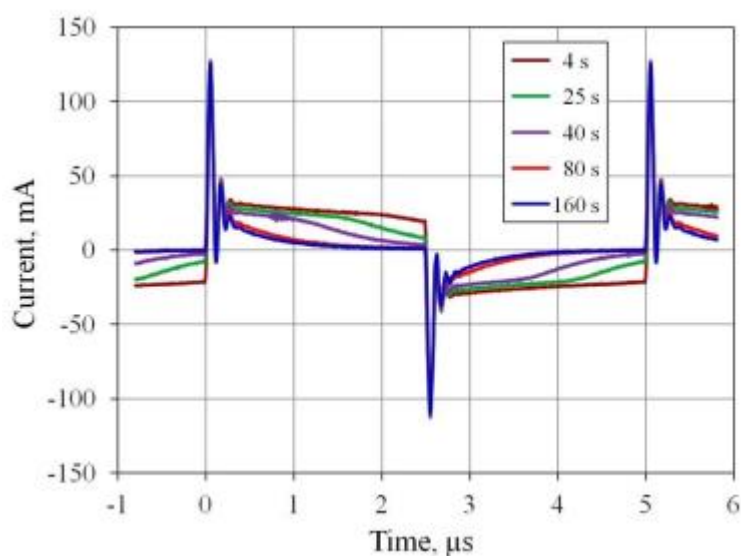


Рисунок 74 – Ток, прошедший через электрохимическую ячейку при частоте импульсов напряжения 200 кГц. Осциллограммы измерены на 4–той, 25–той, 40–ой, 80–той и 160–той секундах после начала электролиза.

При условии, если материал электрода не изменяется химически в электрохимическом процессе, ток, прошедший через электрохимическую ячейку, имеет две составляющие: ток зарядки–разрядки и ток Фарадея. Зависимость тока от времени может быть представлена в следующем виде [71]:

$$I(t) = I_F + I_1 e^{-t/\tau_c}, \quad (5)$$

где I_F – ток Фарадея, I_1 – постоянная, τ_c – время релаксации, зависящее от ёмкости двойного слоя. Данная зависимость хорошо соотносится с полученными осциллограммами в начале и в конце процесса электролиза переменной полярности, где плато не имеет горба. Перед аппроксимацией сглаживанием были убраны осцилляции. Для осциллограммы на 4–той секунде методом аппроксимации вычислена величина $I_F = 26$ мА. Для осциллограммы на 160–той секунде $I_F = 2$ мА. Как можно заметить, ток Фарадея уменьшается более чем на порядок, но все равно остается значительным. Electrodes шириной 200 мкм имеют площадь 0,02 мм². При $I_F = 2$ мА средняя плотность тока $j_F = 10$ А/см², однако локально j_F может достигать значений на порядок выше ввиду неоднородного распределения тока [71]. Это значение значительно превышает плотность тока

$< 0,1 \text{ A/cm}^2$, типичного значения, которое достигается в актюаторах, основанных на постоянном электролизе [53, 54, 86].

Своеобразная форма осциллограмм для 25–той и 40–ой секунд не позволяет рассчитать ток Фарадея методом, описанным выше. Вероятно, дополнительная компонента, связанная с окислением–восстановлением, вносит свой вклад в ток. Чтобы учитывать эту компоненту, рассчитывалось среднее значение тока I_{AV} , протекающего через электрохимическую ячейку. Осциллограмма интегрирована по нескольким периодам и разделена на соответствующее время. При отрицательных импульсах взяты абсолютные значения тока. Временная зависимость среднего тока показана на Рисунке 75. Представлены данные для образцов с различной длительностью процесса электролиза. В первые секунды электролиза I_{AV} имеет значения от 25 до 35 мА. Различия значений тока между образцами объясняются разными толщинами слоя титана и предварительной обработкой электродов. Небольшое повышение среднего тока наблюдается на 15–той секунде электролиза, однако затем ток монотонно уменьшается до тех пор, пока не достигнет наименьшего значения 7–13 мА. Значение среднего тока перестает изменяться приблизительно на 100–той секунде, а I_F в это время имеет значение 1–2 мА Средний ток всегда выше тока Фарадея так как включает все компоненты.

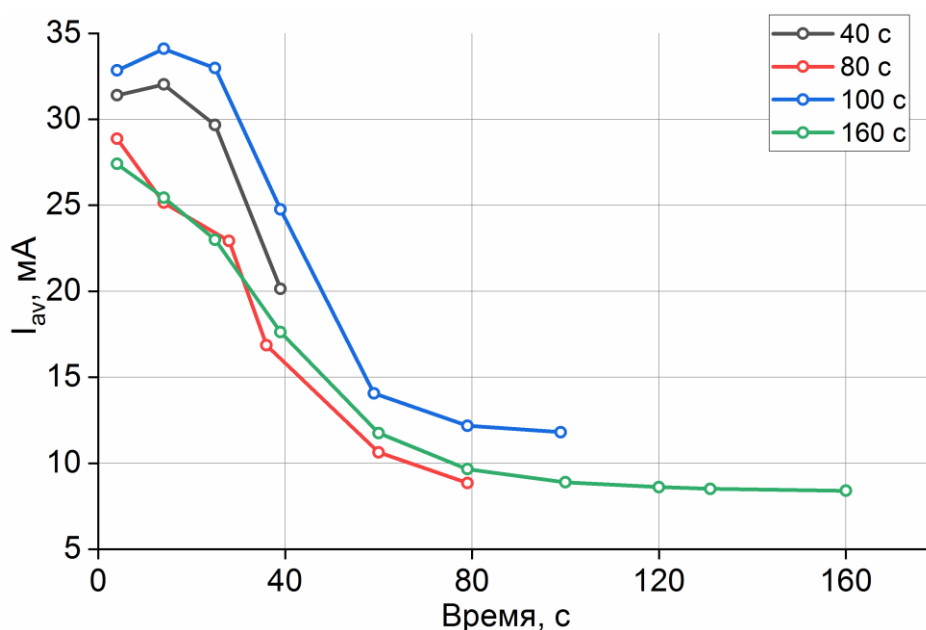


Рисунок 75 – Временная зависимость среднего тока, прошедшего через электроды при частоте 200 кГц. Данные для образцов, тестируемых в течение 40, 80, 100 и 160-ти секунд

Средний ток уменьшается одновременно с изменением цвета электродов. При частоте электролиза 200 кГц электроды темнеют в первые 40 с (см. Рисунок 68), в то время как быстрое падение тока происходит в течение 60 с (см. Рисунок 75). Формирование оксида титана на поверхности электрода уменьшает ток. Постепенное уменьшение тока и потемнение электродов свидетельствует о том, что процесс окисления превалирует над процессом восстановления. Однако, значение тока в последствии держится на определенном значении, а потемнение останавливается. Это означает, что окисление и восстановление компенсируют друг друга. Данный процесс может продолжаться несколько часов при токе Фарадея порядка 1 мА, в то время как в постоянном электролизе ток перестает протекать спустя миллисекунды. Возможность пропускать ток Фарадея в электролизе переменным напряжением может быть объяснен устойчивым состоянием процессов окисления и восстановления. Это устойчивое состояние позволяет достичь значительно большую плотность тока по сравнению с электролизом постоянным током, в котором отсутствует процесс восстановления, а оксид полностью блокирует ток.

Титановые электроды, тестируемые в процессе электролиза переменной полярности, отличаются от электродов, тестируемых в обычном постоянном электролизе, не только по распределению оксида, но и по химическому составу слоя, покрывающего электроды. Как было сказано выше, оксид титана, выросший в электролизе переменным напряжением, также содержит углерод и фтор. Образец содержит эти элементы в малых количествах, но во время электролиза их локальное содержание может увеличиваться до нескольких процентов. С и F могут быть перенесены на поверхность электродов из прилегающих поверхностей образца и из электролита путем конвекции. Короткий импульс напряжения генерирует нанопузыри водорода и кислорода над электродами. Жидкость, содержащая эти

пузыри имеет меньшую плотность по сравнению с окружающим электролитом и поднимается вверх за счет выталкивающей силы, как было продемонстрировано ранее [87]. Жидкость от периферии двигается к электродам, затем насыщается нанопузырями, и ситуация повторяется вновь. Таким образом, электролит постоянно перемешивается. В дополнение к этому, водород и кислород слившиеся в один нанопузырь исчезают в ходе реакции горения, высвобождая значительное количество энергии [71]. Эти процессы, отсутствующие в электролизе постоянным напряжением, также способствуют конвекции.

3.4 Исследование оптимальной формы электродов

При электролизе импульсами переменной полярности электроды быстро разрушаются ввиду высокой плотности тока порядка 100 А/см^2 [71]. Материал электродов либо быстро разрушается ввиду механического действия нанопузырей, либо окисляется. В результате окисления ток Фарадея и генерация газа снижаются, работа актюатора ухудшается. Количество произведенного газа может быть увеличено путем оптимизации формы электродов. Увеличение площади поверхности повышает контакт электродов с электролитом, тем самым понижает электрическое сопротивление электрохимической ячейки и повышает ток. Форма электродов определяет распределение плотности тока, следовательно, предпочтительные места износа электродов и скорость их деградации. Расстояние между электродами также играет важную роль.

Для исследования эффективности производства газа и износа были подготовлены образцы с различной формой электродов, изображенные на Рисунке 76. Электроды представляют собой три слоя Ti/Al/Ti толщиной 10/500/500 нм соответственно и размещены на кремниевой подложке со слоем оксида кремния толщиной 0,9 мкм. Вокруг электродов сформированы стенки круглой камеры из фоторезиста SU-8. Данный слой SU-8 также изолирует контактные линии от

электролита. Диаметр камеры образца такой же как у актюатора, но не закрыт сверху мембраной. Подложка разделялась на отдельные образцы размером $8 \times 20 \text{ мм}^2$. На Рисунке 77 схематично изображен образец в сечении.

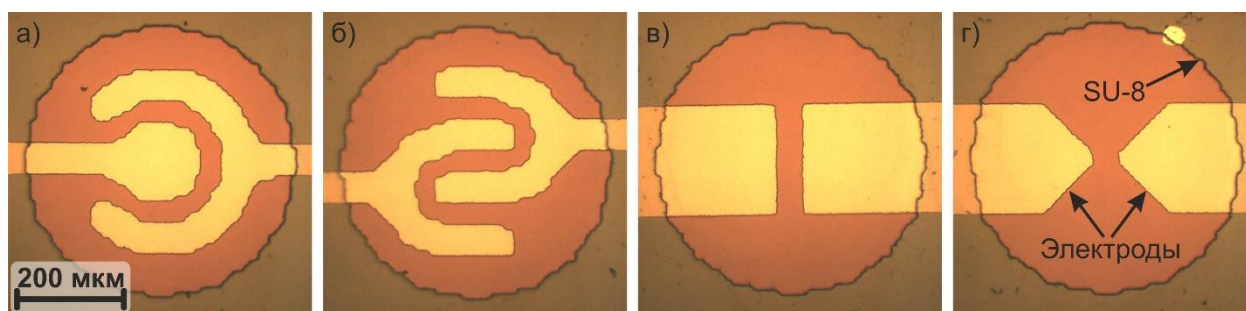


Рисунок 76 – Фотографии электродов различной формы: (а) кольцевые, (б) встречно–штыревые, (в) прямоугольные, (г) треугольные

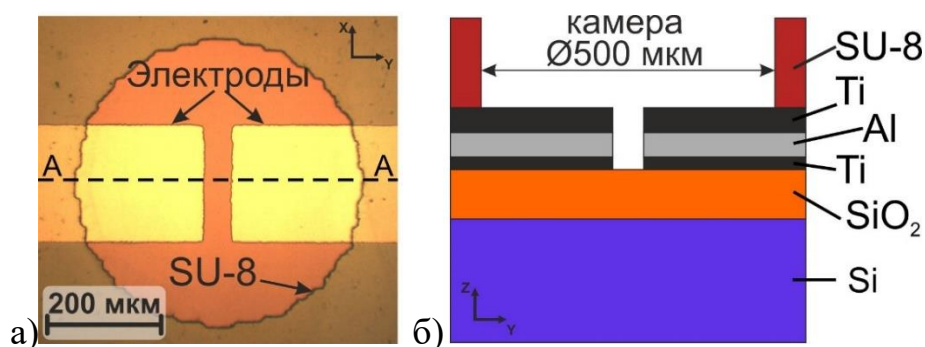


Рисунок 77 – Прямоугольные электроды а) фото сверху и б) схематичное изображение образца в сечении А–А

Образец помещался на дно чашки Петри, заполненной электролитом – одномолярным раствором Na_2SO_4 в дистиллированной воде. Толщина слоя электролита над образцом составляла 2 мм. Электроды тестировались в электролизе импульсами переменной полярности частотой 200 кГц амплитудой 6 В в обычном режиме работы. А также во взрывном режиме серией 10^5 импульсов каждые 2 секунды. Амплитуда импульсов изначально равна значению граничного напряжения U_{th} после которого возникают взрывы до достижения $U_{th}=19 \text{ В}$, максимального значения амплитуды генератора импульсов. В каждом режиме тестировалось по три образца.

Зависимость среднего значения тока от времени представлена на Рисунке 78. Понижение тока в первые 100 секунд прослеживается в электролизе с любой формой электродов ввиду окисления титана. Небольшое возрастание тока в течение 10 с начала электролиза наблюдается в случаях с кольцевыми и встречно–штыревыми электродами. В начале эксперимента кольцевые и встречно–штыревые электроды демонстрируют наивысшие значения среднего тока 38–40 мА, в то время как прямоугольные и треугольные электроды проводят значительно меньший ток 22 и 16 мА соответственно.

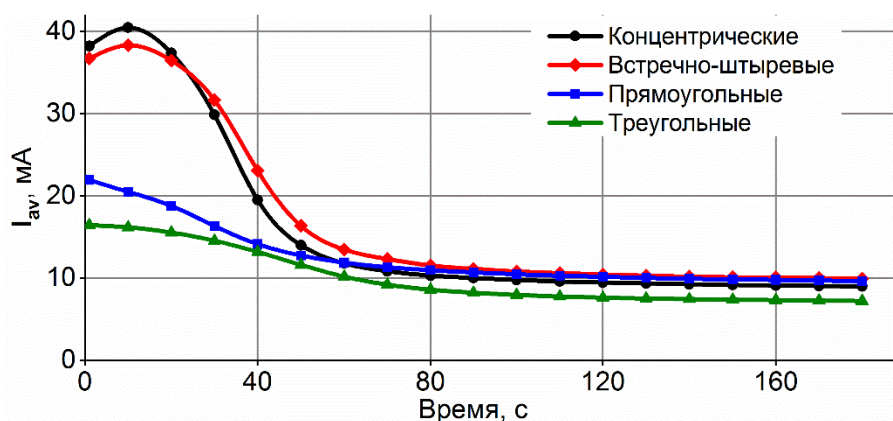


Рисунок 78 – Зависимость среднего тока, протекающего через электроды разной формы

Камера, заполненная электролитом с электродами предложенных форм на дне, была смоделирована методом конечных элементов. Рассчитанная проводимость электрохимической ячейки представлена на Рисунке 79. Чем больше проводимость, тем больше начальный ток. После 100 секунд электролиза ток достигает постоянных значений. В конце эксперимента (180 с) наибольшее значение тока 10 мА наблюдается у встречно–штыревых и прямоугольных электродов. Треугольная форма электродов продемонстрировала худший результат 7 мА. Падение тока является можно устранить путем повышения амплитуды напряжения импульсов до граничного напряжения U_{th} не включительно.

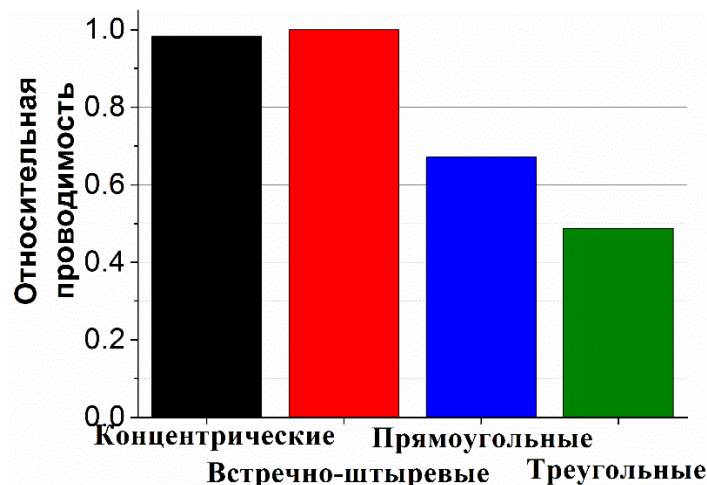


Рисунок 79 – Относительная проводимость электрохимической ячейки с электродами предложенных форм

Результаты экспериментов во взрывном режиме представлены в Таблице 3. Кольцевые и встречно–штыревые электроды начинают производить взрывы при наименьшей амплитуде напряжения $U_{th} = 10$ В. Треугольные показали наибольшее начальное $U_{th} = 13$ В. Граничное значение амплитуды напряжения постепенно возрастает по мере окисления титана. В случае треугольных электродов U_{th} возросло до 19 В за 4 минуты. Прямоугольная форма электродов обеспечивает производство взрывов при $U_{th} = 12$ В и наименьшую скорость возрастания граничного напряжения (см. таблицу 3).

Таблица 3 – Характеристики электродов во взрывном режиме

Форма электродов	Начальное U_{th} , В	Скорость возрастания U_{th} , В/ мин	Относительная громкость «взрыва»
Концентрические	10	1	0,7
Встречно–штыревые	10	3	0,4
Прямоугольные	12	0,32	0,9
Треугольные	13	1,5	1

Фотографии электродов после эксперимента во взрывном режиме представлены на Рисунке 80а. Наблюдается потемнение и частичное удаление

материала электродов от подложки. Изменение цвета связано с окислением титана на поверхности электродов [22, 23] и разрушением материала ввиду высокой плотности тока. На треугольных электродах виден меньший износ по сравнению со встречно–штыревыми, которые пострадали сильнее всех. Верхний титановый слой частично удалился с внутренних выступов, обнажая алюминиевый подслой. Распределение плотности тока по поверхности электродов было рассчитано методом конечных элементов. Области наивысшей плотности тока представлены на Рисунке 80б. Эти области расположены на краях и углах электродов и совпадают с экспериментально обнаруженными областями наибольшего износа.

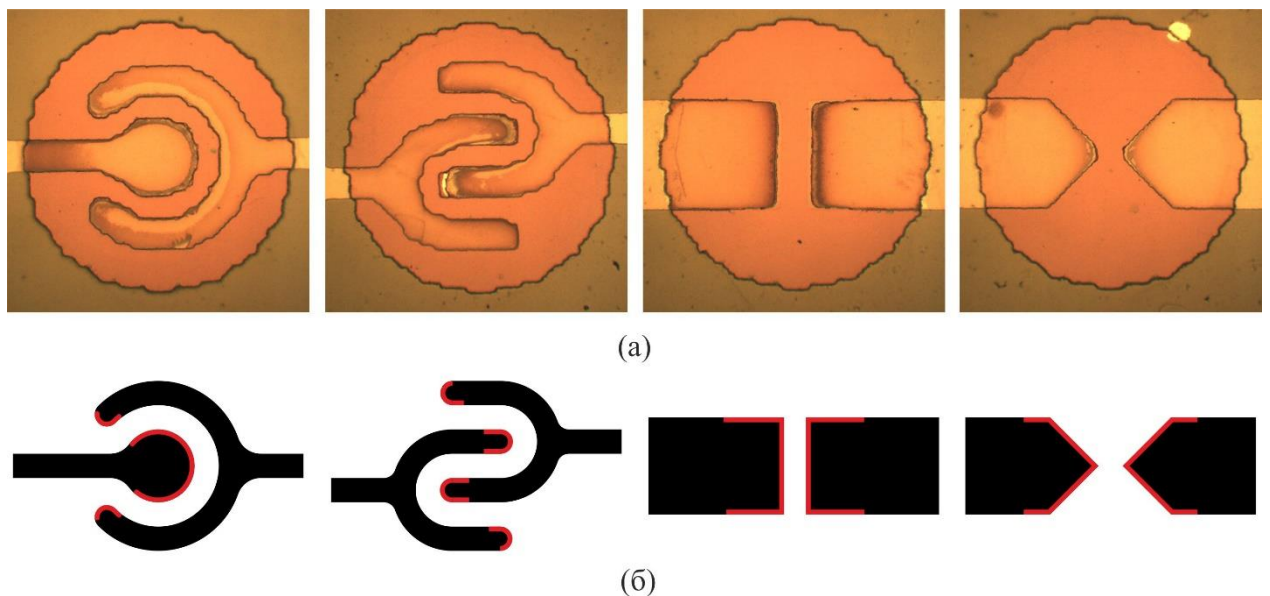


Рисунок 80 – Фотографии электродов после эксперимента во взрывном режиме (а) и схематичное изображение областей с наибольшей плотностью тока (отмечено красным) по результатам расчёта МКЭ

Прямоугольные электроды способны генерировать взрывы несмотря на сильный износ. Один образец в течение 50 минут был способен производить взрывы при U_{th} менее 18 В. Эксперимент был остановлен после повреждения слоя SU-8 в результате многократных взрывов и возникновении ямки в кремниевой подложке (см. Рисунок 81). Взрывы происходят в результате достижения критической концентрации нанопузырей газа в электролите. Плотно упакованные нанопузыри сливаются в микропузырь, который затем взрывается в ходе реакции горения. Судя по всему, прямоугольные электроды обеспечивают наилучшую

локализацию нанопузырей по сравнению с электродами других форм, которые способны генерировать взрывы при меньшей амплитуде импульсов напряжения.

Мощность взрыва оценивалась по его звуку в виде щелчка. Самые громкие щелчки производили прямоугольные электроды (см. таблицу 3). Встречно–штыревые электроды создают самые тихие взрывы так как области наибольшей плотности тока, где производство газа активнее всего, малы и удалены друг от друга. В результате чего, имеется всего лишь несколько областей, где возможен взрыв. Тем не менее микропузырь генерировался малым числом нанопузырей. Однако, в закрытой камере актюатора произведенный газ аккумулируется и достичь критической концентрации легче.

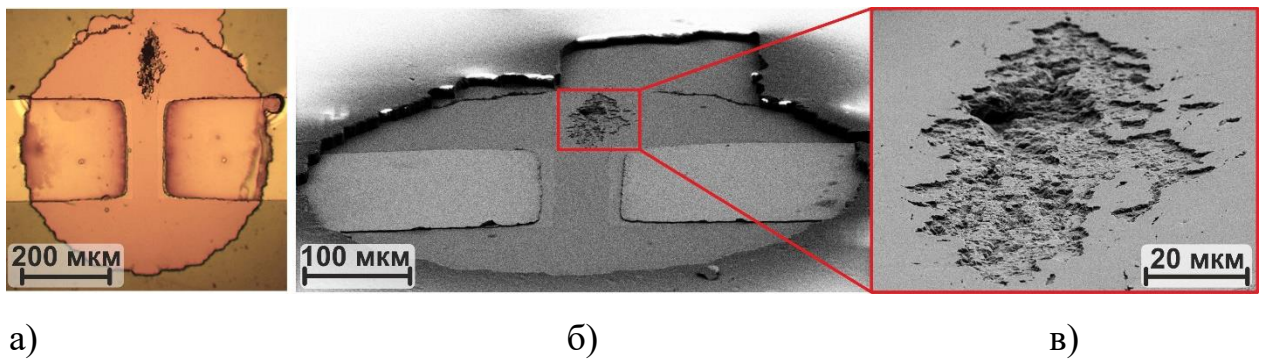


Рисунок 81 – Прямоугольные электроды после 50–ти минут работы во взрывном режиме: (а) фотография в оптический микроскоп, вид сверху, (б) РЭМ изображение под углом 20° к подложке, (в) увеличенное изображение ямки в подложке, появившейся в результате взрывов.

Таким образом кольцевая форма электродов имеет несколько преимуществ. А именно: демонстрируют высокую проводимость электрохимической ячейки, сравнительно низкий износ, имеют низкое начальное значение U_{th} . А также имеют самую длинную протяженность областей с наивысшей плотностью тока, которые расположены напротив соседнего электрода. Кольцевые электроды генерируют взрывы не самой высокой мощности, однако в разных случайных местах, что увеличивает срок службы актюатора за счет равномерного износа.

3.5 Исследование оптимального материала электродов

В литературе описаны и исследованы материалы электродов для электролиза постоянного тока. Отдельные материалы для катода и отдельные для анода. В процессе электролиза импульсами напряжения переменной полярности каждый электрод попеременно является анодом и катодом. Верный подбор материала увеличит срок службы электрода, однако поведение материалов в условиях электролиза импульсами высокой частоты плохо изучено. В данном исследовании протестированы электроды из разных материалов, выбран материал, обеспечивающий длительную работу устройства и высокую производительность.

Электроды с рабочим слоем из Ti, Ta, Cu, Ni, Pt и Au были изготовлены на кремниевой подложке со слоем SiO₂ 0,9 мкм. Слои Ti, Ta, Pt и Au имеют толщину 100 нм и подслои Al 500 нм. Слои Ni и Cu толщиной 500 нм. Материалы слоев и их толщины представлены в Таблице 4. Электроды имеют форму круга и кольца (кольцевые электроды на Рисунке 76а с внешним диаметром 350 мкм. Сигнальные линии покрыты слоем SU-8 толщиной 8 мкм.

Таблица 4 – Слои электродов с различными материалами рабочего слоя

Материал рабочего слоя	Слои и их толщины (нм)
Ti	Ti/Al/Ti 10/500/100
Ta	Ti/Al/Ta 10/500/100
Cu	Ti/Cu 10/500
Ni	Ni 500
Pt	Ti/Al/Pt 10/500/100
Au	Ti/Al/Ti/Au 10/500/10/100

Чип с электродами помещался на дно чашки Петри, заполненной электролитом – одномолярным раствором Na₂SO₄ в дистиллированной воде. Электролиз осуществлялся импульсами переменной полярности частотой 500 кГц.

Образцы тестировались в двух режимах. В первом импульсы имели фиксированную амплитуду напряжения 8 В при длительности электролиза 30

минут. Каждые 10 секунд рассчитывалось среднее значение тока I_{av} , прошедшего через электрохимическую ячейку. Во втором режиме серия из 2.5×10^5 импульсов подавалась на сигнальный электрод раз в 2 секунды. Амплитуда импульсов равнялась граничному значению U_{th} . Таким образом каждые 2 секунды осуществлялся взрыв. Эксперимент продолжался до тех пор, пока U_{th} не превысит 17 В. В каждом режиме тестировалось по три образца.

Зависимость среднего тока от времени электролиза в первом режиме представлена на Рисунке 82. Прослеживается падение I_{av} для всех электродов. В начале платиновые, золотые и медные электроды демонстрируют наибольшие значения I_{av} 50–65 мА. Начальное значение I_{av} в случае титановых электродов составляет 43 мА. Ток через платиновые и медные электроды падает медленнее по сравнению с другими, однако очень быстро деградируют. Износ проявляется в виде потемнения материала. Фотографии электродов после 30 минут непрерывного электролиза представлены на Рисунке 83. Данные повреждения значительно ухудшают производительность образцов. В конце эксперимента золотые электроды демонстрируют наивысший ток 20 мА, но существенный износ. Титановые электроды пропускают ток 18 мА с незначительным изменением цвета ввиду окисления титана. Электроды с рабочим слоем из тантала также немного потемнели. Однако Та электроды пропускают значительно меньший ток $I_{av} < 12$ мА. Уменьшение тока в электролизе с титановыми электродами происходит ввиду низкой проводимости оксида титана. Оксид титана является полупроводником n-типа [88], что позволяет току идти даже через окисный слой. Данные для Ni электродов не показаны на Рисунке 82 так как они разрушились в первые 5 секунд электролиза. Никелевые электроды производили видимые пузыри газа благодаря высокой скорости выделения кислорода [89]. Это недопустимо при работе актюатора, так как пузыри могут заполнить рабочую камеру и изолировать электроды от электролита, что влечет за собой остановку работы устройства. Стоит отметить, что внутренний электрод обычно страдает больше чем внешний по причине того, что он имеет в два раза меньшую площадь и, следовательно, на его поверхности более высокая плотность тока.

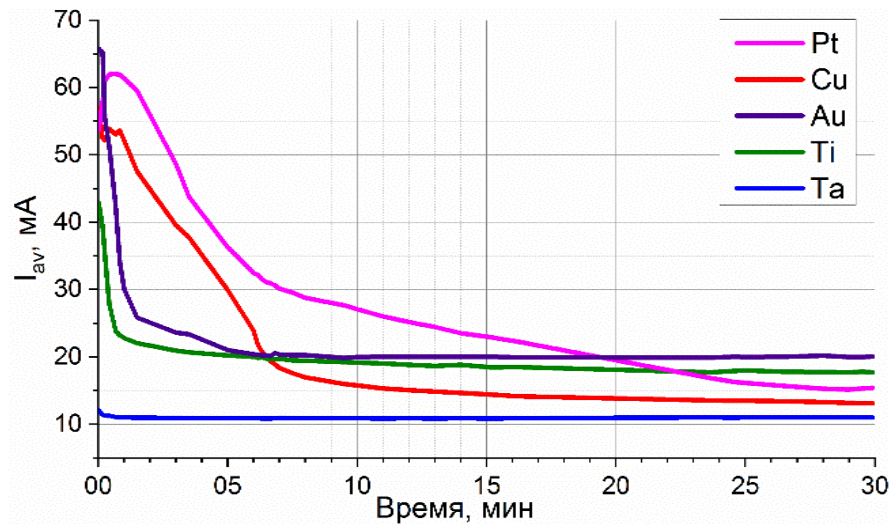


Рисунок 82 – Зависимость среднего тока через электроды различного материала от времени электролиза

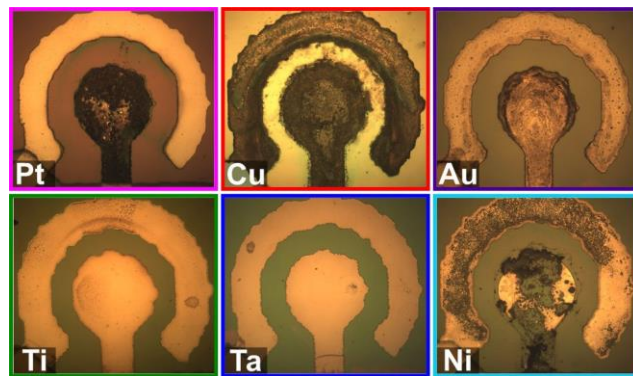


Рисунок 83 – Фотографии электродов после электролиза в режиме непрерывных импульсов

Электроды с рабочим слоем из меди, титана, платины и золота обеспечивают наибольший ток во время электролиза и были выбраны для тестирования во взрывном режиме. Для всех образцов значение U_{th} возрастало по мере эксперимента ввиду деградации рабочего слоя. Медные и золотые электроды начинали производить взрывы при наименьшем $U_{th} = 9,5$ В, как показано в Таблице 5. Электроды с титановым рабочим слоем требуют наибольшую начальную амплитуду $U_{th} = 11,6$ В для генерации взрыва. Однако они демонстрируют высокую износостойкость. В результате чего они производили взрывы в течение 12 минут до достижения амплитуды напряжения 17 В. Износ титановых электродов по сравнению с другими незначителен (см. Рисунок 84). Как видно, оксид титана защищает электроды от повреждений. Медные электроды производили взрывы в

течение 3,5 минут, но затем их работа прервалась в результате окисления. Платиновое и золотое покрытие удалилось взрывами во время эксперимента. Электроды с золотым рабочим слоем деградировали медленнее по сравнению с платиновыми электродами (10,5 минут для Au и 1 мин для Pt).

Таблица 5 – Рабочие характеристики электродов во взрывном режиме

Материал рабочего слоя	Cu	Ti	Pt	Au
U_{th} начальное, В	9,5	11,6	11	9,5
U_{th} максимальное, В	12,5	17	11	11,6
Скорость возрастания U_{th} , В/мин	0,9	0,45	0	0,2

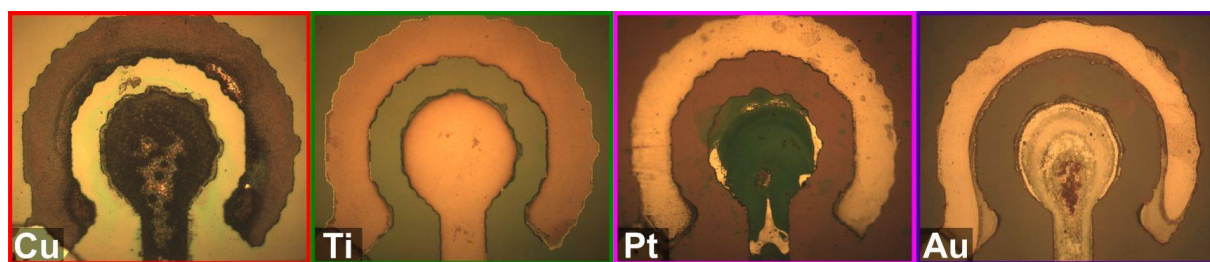


Рисунок 84 – Фотографии электродов после эксперимента во взрывном режиме

Некоторые образцы с титановыми электродами продемонстрировали повышенную стойкость к окислению. При электролизе непрерывными импульсами напряжения ток через электроды этих образцов падал значительно медленнее по сравнению с обычными титановыми электродами, как показано на Рисунке 85. Во взрывном режиме значение U_{th} медленнее повышалось. В результате чего данные образцы производили взрывы в течение десятков минут без значительного износа. Энергодисперсионный анализ показал, что обычные и износостойкие электроды имеют идентичный состав. Как правило износостойкие образцы находились в центре кремниевой пластины, на которой были изготовлены. Возможно, высокая стойкость к окислению основана на микроструктуре металлической пленки. Данный феномен требует отдельного исследования.

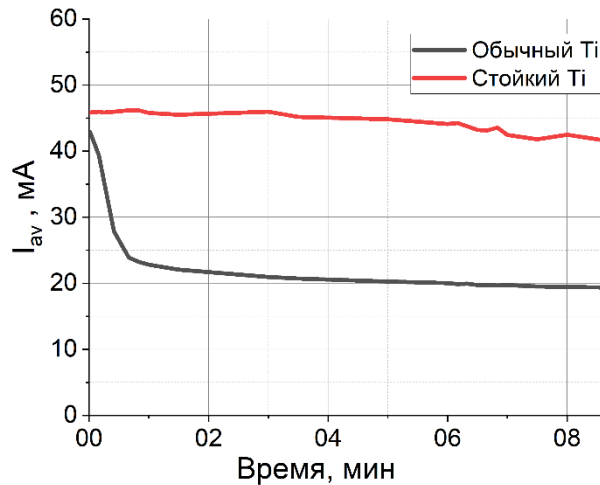


Рисунок 85 – Временная зависимость среднего тока, прошедшего через обычные и износостойкие титановые электроды в электролизе непрерывными импульсами напряжения

Как было показано выше, во время электролиза импульсами переменной полярности частотой ~ 100 кГц наблюдается окисление материала электродов. Дополнительные исследования продемонстрировали механическое воздействие нанопузырей, также разрушающих поверхность электродов [90]. Механическое воздействие наиболее заметно на платиновых электродах, на которых можно исключить воздействие окисления. Твердость платины составляет 3,5 единицы по шкале Мооса [91], в то время как твердость титана значительно выше и равна 6, а оксида титана около 6,5. Титановые электроды могут противостоять механическому воздействию, но деградируют от окисления. Ровно противоположная ситуация с платиновыми электродами. Таким образом для рабочего слоя электродов требуется твердый материал, который не подвергается окислению или имеет окисел с хорошей электропроводностью.

Перспективным материалом электродов является рутений. По твердости он превосходит титан (6,5 единиц). Удельное сопротивление рутения ($7,1 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$) меньше чем у платины и титана ($9,6 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ и $39 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ соответственно) [92]. Более того удельное сопротивление оксида рутения даже меньше чем у чистого титана ($35 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$) [93]. Эти свойства рутения позволяют ожидать стойкость

материала к механическому воздействию нанопузырей, так и к процессу окисления.

Проведено сравнение рутениевых электродов с платиновыми в режиме непрерывными импульсами напряжения частотой 500 кГц и с титановыми электродами во взрывном режиме. В первом режиме работы электроды представляли собой рабочий слой толщиной 100 нм. Зависимость среднего тока от времени для платиновых и рутениевых электродов представлена на Рисунке 86а. В начале электролиза образцы демонстрировали близкие значения тока 35 мА и 32,5 мА ввиду относительно близкого удельного сопротивления. Затем ток, протекающий через платиновые электроды начина падать ввиду механических повреждений. И на 13 минуте центральный электрод разрушился (см. Рисунок 86б), что привело к стремительному падению тока. В то же время ток через рутениевые электроды постепенно повышался в течение эксперимента по причине нагрева электролита и образца. Как видно из рисунка 86б износа рутениевых электродов не наблюдается.

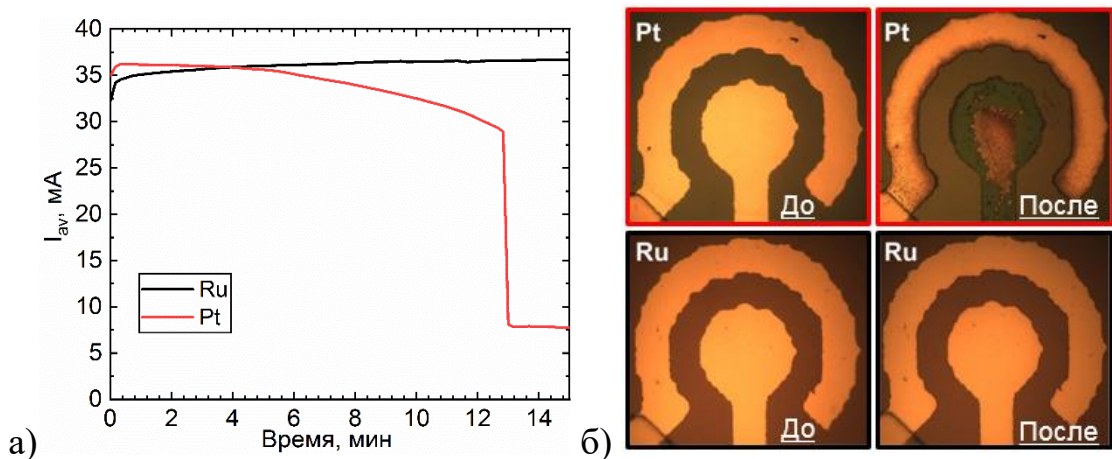


Рисунок 86 – Зависимость среднего тока от времени (а) и фотографии электродов сверху до и после эксперимента в непрерывном режиме (б)

Проведен энергодисперсионный анализ края сигнального электрода до и после электролиза. Результаты анализа представлены на Рисунке 87. Как видно из спектра после электролиза в материале электрода повышается концентрация кислорода. Однако это не приводит к уменьшению тока через электроды. Очевидно, на поверхности электродов образуется оксид рутения. Повышенная

интенсивность пика кремния до электролиза объясняется меньшей толщиной электродов, в результате чего излучение от кремниевой подложки заметно сильнее.

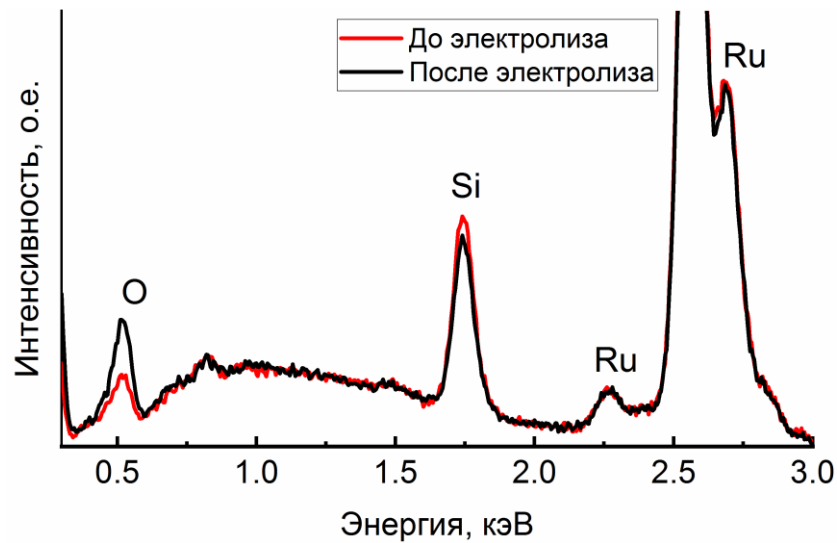


Рисунок 87 – Энергодисперсионный спектр сигнального рутениевого электрода до и после электролиза

Во втором режиме взрывы генерировались каждые 2 с, к рабочему слою Ti и Ru электродов был добавлен подслой Al 500 нм. Электроды тестировались до достижения U_{th} 19 В. Начальное граничное значение напряжения для титановых и рутениевых электродов составляло 12–13 и 10–11 В соответственно. Титановые электроды темнели за счет образования окисного слоя (см. Рисунок 88), а U_{th} достигало 19 В за 18 минут. Рутениевые электроды генерировали взрывы в течение двух часов. Граничное значение напряжения возрастало до 12 В в виду механических повреждений от взрывов. Эксперимент продолжался до критического разрушения центрального электрода. По сравнению с титановыми электродами, рутениевые проработали в несколько раз дольше.

Таким образом рутениевый рабочий слой обеспечивает лучшую износостойкость от механического воздействия нанопузырей и имеет оксид с высокой проводимостью, что в совокупности позволяет электродам длительно и стабильно работать в электролизе импульсами переменной полярности.

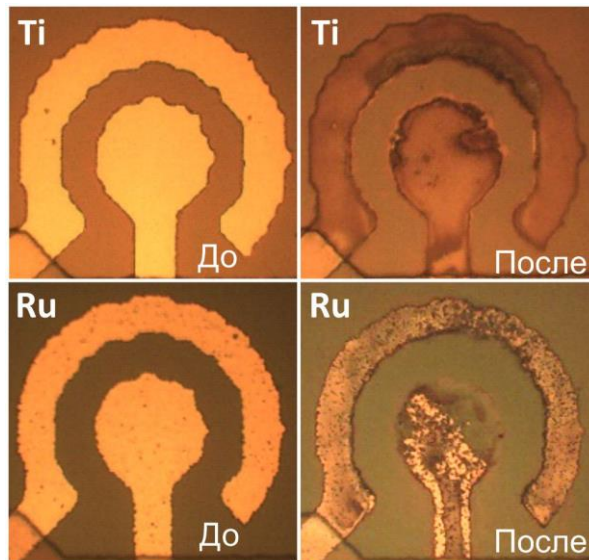


Рисунок 88 – Ti и Ru электроды до и после работы во взрывном режиме работы

3.6 Материал мембраны

Материал мембраны должен быть эластичным, диэлектрическим и выдерживать большие растяжения. Материал должен иметь возможность срачивания с фоторезистом SU–8. Поверхность SU–8 не идеально гладкая, на ней могут лежать микрочастицы из атмосферы. Поэтому мембрана должна быть настолько эластичной, чтобы огибать все несовершенства поверхности SU–8 для наилучшей адгезии срачивания. В качестве материала мембраны выбран полидиметилсилоксан (ПДМС). ПДМС гораздо мягче конкурента на место материала мембраны SiN_x . Модуль Юнга SiN_x и ПДМС 1,3 МПа и 250 ГПа соответственно. Это свойство ПДМС позволяет огибать неровности поверхности при срачивании. В литературе достаточно подробно описан способ срачивания ПДМС к SU–8. В дополнение эластичность ПДМС позволяет мембране выдерживать большие растяжения, возникающие во взрывном режиме работы насоса [94].

3.7 Исследование оптимальных параметров сращивания ПДМС к SU-8

Первым этапом в процессе сращивания поверхность ПДМС обрабатывалась в плазме азота для активации аминогрупп на поверхности ПДМС структуры. Исследованы оптимальные параметры давления азота в камере установки плазменной очистки и мощность плазмы. Результат сращивания очень чувствителен к данным параметрам. Слишком высокие значения давления и мощности плазмы приводят к растрескиванию поверхности ПДМС и появлению бороздок. Бороздки на ПДМС представлены на Рисунке 89. В то же время чересчур низкие значения давления и мощности не позволяют активировать достаточное количество аминогрупп. В обоих случаях невозможно достичь высокой адгезии ПДМС, и давление в камере актюатора отслаивает мембрану.

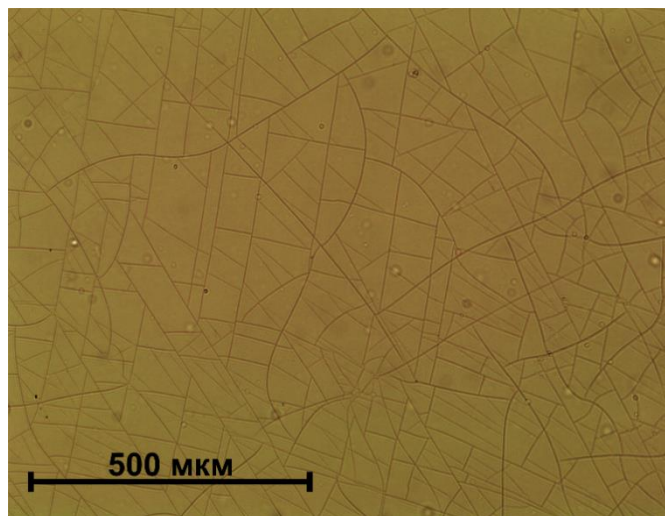


Рисунок 89 – Поврежденная поверхность ПДМС после обработки в плазме

Оптимальные параметры обработки в плазме были найдены экспериментально. В качестве образцов были подготовлены кусочки ПДМС $1 \times 1 \times 1$ см³ и кремниевая подложка со слоем SU-8 толщиной 16 мкм, нанесенным методом центрифугирования. Фотография образца ПДМС на кремниевой подложке с фоторезистом представлена на Рисунке 90. Мощность плазмы, давление азота в камере установки плазменной очистки и длительность обработки варьировались для достижения наилучшей адгезии ПДМС к SU-8.

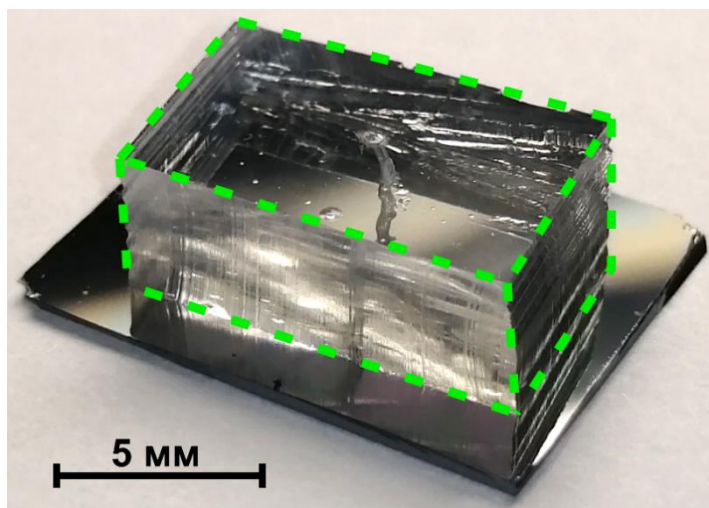


Рисунок 90 – Образец ПДМС (отмечен пунктирной зеленой линией) на кремниевой подложке со слоем SU–8

Мощность плазмы варьировалась в диапазоне от 50 Вт до максимально возможного значения установки 300 Вт. Давление изменялось от 0,1 до 0,4 мбар. Ниже 0,4 мбар плазма не разжигалась. Длительность обработки в плазме изменялась в пределах от 120 с до 1050 с. После плазменной обработки образец ПДМС размещался на кремниевой пластине, приводился в контакт с SU–8. Сильное надавливание на ПДМС исключено, ввиду возможности закупоривания каналов актюатора. В то же время слабое давление на ПДМС оставит пузыри воздуха между образцом и подложкой и приведет к слабой адгезии. ПДМС является эластичным материалом, который обволакивает неоднородности поверхности SU–8. Заключительным этапом служил нагрев образца при температуре 100°C в течение 30 минут.

Наилучшую адгезию обеспечивала обработка ПДМС в азотной плазме в течение 210 секунд при давлении 0,4 мбар при мощности плазмы 200 Вт. При данных параметрах невозможно оторвать образец от подложки не повредив ПДМС. Результат испытания адгезии в этом случае представлен на Рисунке 91. Как видно из рисунка, ПДМС разорвался в объеме образца, а не в месте срачивания.



Рисунок 91 – Результат испытания адгезии ПДМС к SU–8 при оптимальных параметрах обработки в азотной плазме

Результаты исследования подтверждены на образцах мембраны из ПДМС толщиной 60 мкм, нанесенной на полиэстерную пленку. Прижатие мембраны после обработки в плазме осуществлялось валиком, напечатанном на 3D принтере из PLA пластика. Движениями от центра к краю пузыри воздуха исключались из места контакта ПДМС и SU–8. После прогрева сборки полиэстерная пленка беспрепятственно удалялась ввиду адгезии ПДМС к SU–8 большей чем ПДМС к пленке.

3.8 Исследование отклонения мембраны

Для исследования отклонения мембраны с ПДМС мембраной толщиной 30 мкм. В невзрывном режиме работы ранее исследовалось отклонение с титановыми электродами [94]. Ход мембраны измерялся с помощью интерферометра Майкельсона и высокоскоростной видеокамеры со скоростью записи 10000 кадров в секунду. В качестве управляющего сигнала актюатора служила серия импульсов напряжения частотой 500 кГц длительностью 40 мс. Результаты измерения представлены на Рисунке 92. Видно, что чем выше амплитуда импульсов, тем

больше отклонение мембраны. При повышении амплитуды до 13 В замечена работа актюатора во взрывном режиме. Отклонение мембраны осуществлено в очень короткий промежуток времени ≈ 10 мкс и не было зафиксировано интерферометром. Записи с высокоскоростной камеры не позволили запечатлеть детали хода мембран. Однако по кадрам удалось оценить её отклонение, оно составляет ≈ 90 мкм [94].

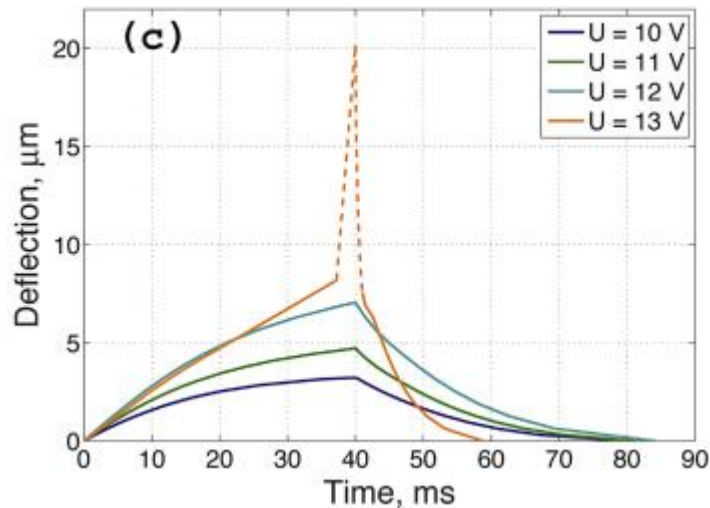


Рисунок 92 – Зависимость отклонения мембраны от времени при различной амплитуде напряжения импульсов. Пунктирной линией отмечено быстрое отклонение мембраны, которое не смогло корректно зафиксировано фотодетекторами [94]

Во взрывном режиме отклонение мембраны актюатора с рутениевыми электродами измерялось с помощью фотокамеры, синхронизованной с моментом взрыва. Управляющим сигналом служила серия импульсов напряжения частотой 500 кГц длительностью 20 мс и амплитудой 12 В. Фото отклонения представлено на Рисунке 93. Силуэт мембраны выглядит темным. Длительность выдержки фотографии составляла 50 мкм, в то время как мембрана отклоняется в течение 10 мкм, в результате силуэт мембраны выглядит размытым. Анализ изображений отклонения мембраны показал, что в среднем отклонение мембраны составляет 100 мкм. В нейтральном положении мембрана сливается с фоном, что говорит о её исходном нулевом отклонении

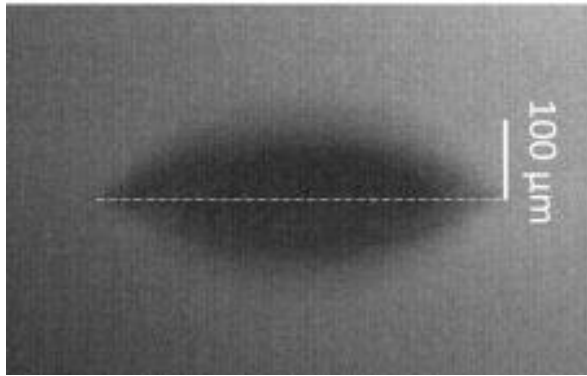


Рисунок 93 – Фотография отклонения мембраны под углом 8° к подложке во взрывном режиме

3.9 Исследование усилия актюатора

В эксперименте в невзрывном режиме актюатор поднимал половину пластины массой 0,12 мг. Таким образом развивал усилие 0,6 мкН [94]. Ход мембраны осуществлялся за время ~ 10 мс, различимое фотоприемниками интерферометра. Во взрывном режиме мембрана совершает движение за время около 300 мкс, поэтому усилие актюатора исследовалось методом нагрузки мембраны металлическим шаром и пластинкой.

Взрыв в камере подбрасывает шар массой 4,1 мг на высоту h до 29 мм. Устройство сообщает шару энергию $E = m \cdot g \cdot h = 1.2$ мкДж, где m – масса шара. Начальная скорость шара $v = (2 \cdot g \cdot h)^{1/2} = 0.75$ м/с. Согласно осциллограмме тока, отклонение мембраны происходит за $t_0 = 10$ мкс. Таким образом, начальное ускорение шара составляет $a \approx v/t_0 = 7\,700$ g. А развиваемое усилие преобразователя $F = m \cdot a \approx 0,31$ Н. Устройство приводит в движение макроскопический объект, в 200 раз превосходящий его по объему и в 1300 раз по массе. При установке на мембрану металлической пластинки массой 35 мг преобразователь развивает усилие около 0.5 Н. Таким образом, исследуемое устройство микронного размера способно перемещать макроскопические объекты в 11 000 раз тяжелее себя. Схематичное изображение эксперимента с сохраненными относительными

размерами представлено на рисунках 94 а,г, фотографии эксперимента представлены на Рисунке 94 б–в, д–е.

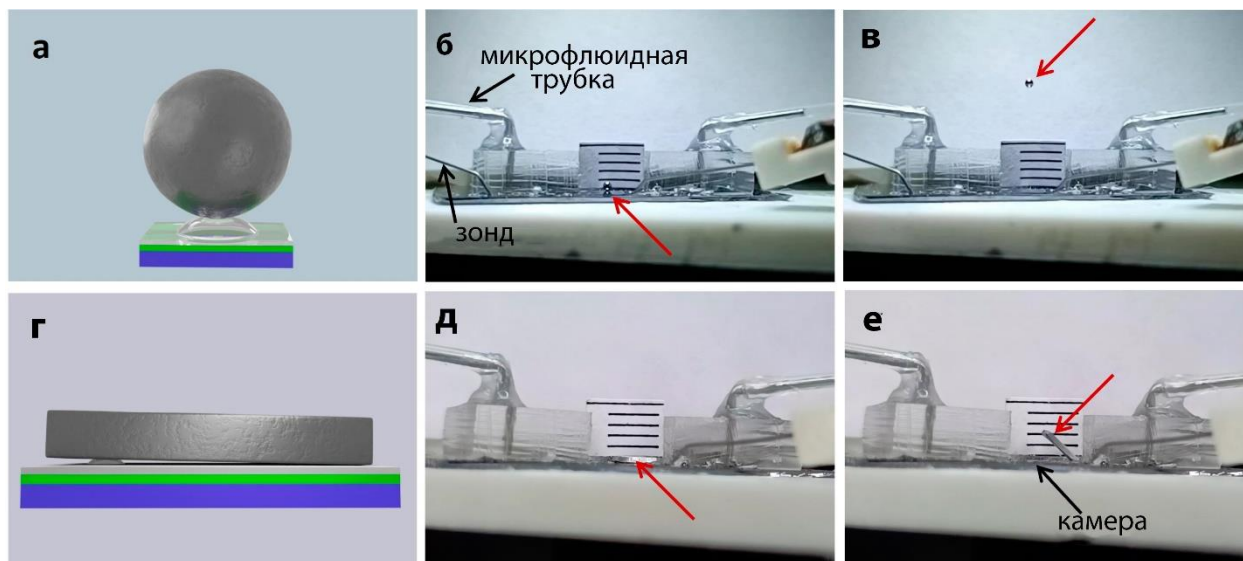


Рисунок 94 – Измерение развиваемой силы: (а) схематичное изображение груза в виде шарика на мембране, (б) начальное положение шара; (в) шар подброшен взрывом на высоту 12 мм; (г) схематичное изображение пластины на мембране; (д) начальное положение пластины; (е) левый край пластины поднят взрывом на высоту 2 мм.

На Рисунке 95 представлены данные об удельной силе актюаторов разного типа[95–121]. Видно, что актюатор, предложенный в данной работе по усилию на порядок опережает известные устройства других авторов.

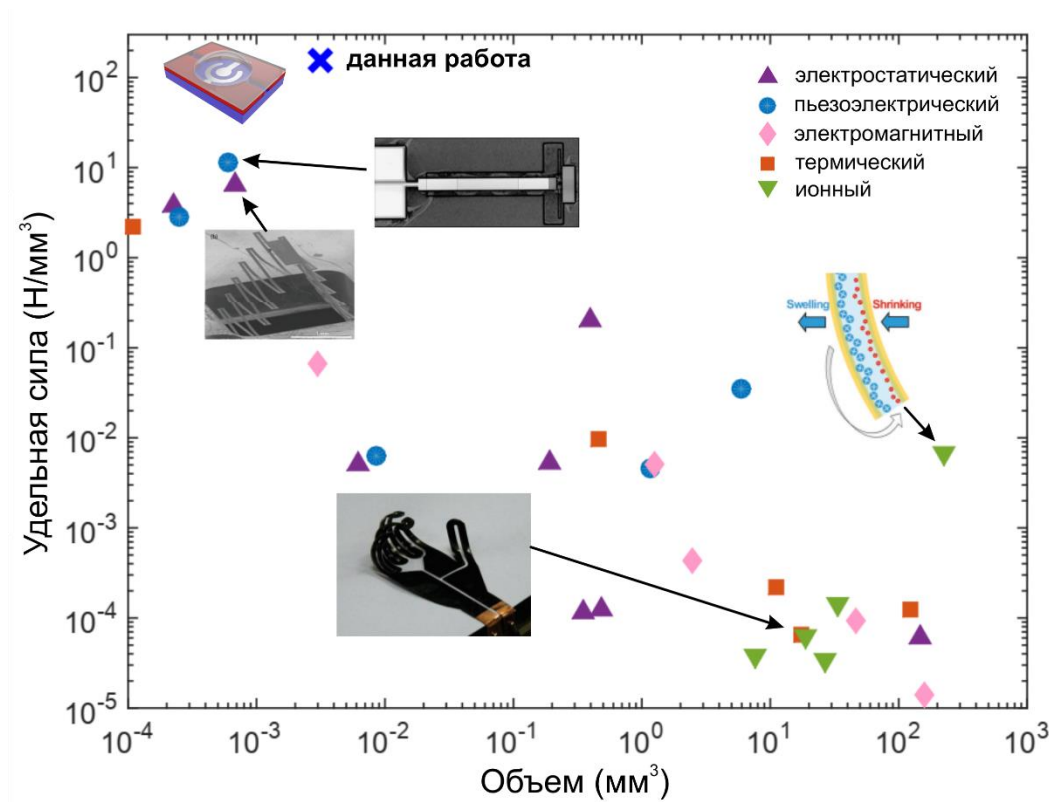


Рисунок 95 – Удельная сила различных типов актюаторов

3.10 Исследование рабочей частоты актюатора

Из зависимости отклонения мембраны от времени (см. Рисунок 92) [94] в невзрывном режиме следует, что мембрана успевает отклониться и вернуться в исходное состояние за время около 100 мс. Таким образом максимальная рабочая частота актюатора в невзрывном режиме составляет $f=1/0,1\text{ с}=10\text{ Гц}$. Максимальная рабочая частота актюатора во взрывном режиме работы исследована в данной работе.

В качестве образцов служили актюаторы с электродами диаметром 350 мкм. Электроды состояли из последовательно напыленных слоев Ti/Al/Ti/Ru толщиной 10/500/10/150 нм соответственно на кремниевой подложке со слоем SiO₂. Камера электродов выполнена из SU-8 толщиной 16 мкм и закрыта сверху мембраной из ПДМС толщиной 30 мкм.

Камера актюатора заполнялась электролитом – раствором 1М Na_2SO_4 в дистиллированной воде. Электроды образца подключались к генератору импульсов. Внешний электрод заземлялся, на центральный электрод подавался сигнал напряжения. Осциллограммы управляющего напряжения и тока, прошедшего через электроды, фиксировались с помощью осциллографа. Процесс эксперимента записывался на камеру, подключенную к оптическому микроскопу. Управляющий сигнал напряжения представляет собой серию биполярных импульсов напряжения частотой 500 кГц и активным временем $t_a=20$ мс.

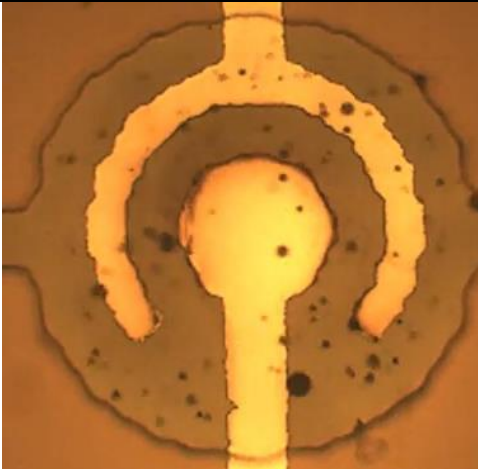
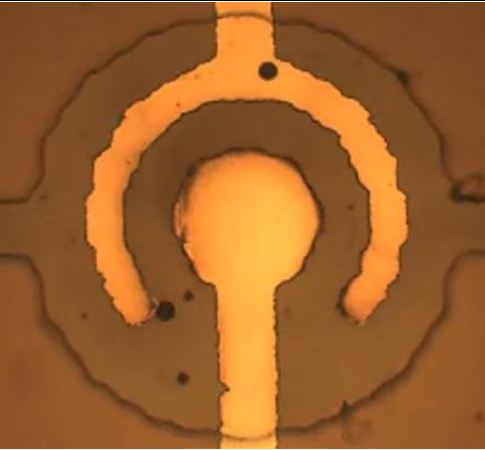
После взрыва в камере актюатора наблюдаются остаточные микропузыри газа с латеральным размером ~ 10 мкм. Эти микропузыри могут накапливаться и объединяться в камере актюатора, тем самым препятствуя электролизу и дальнейшей работе устройства. Во время серии импульсов напряжения управляющего сигнала в камере актюатора сначала происходит первый сильный взрыв. Затем следуют менее сильные локальные взрывы. Первый взрыв совершает полезную работу по отклонению мембраны и оставляет некоторое количество видимых микропузырей после себя. Последующие локальные взрывы полезной работы не совершают, но также оставляют микропузыри, тем самым ускоряя накопление газа в камере. В свою очередь наличие газа в камере препятствует электролизу и делает дальнейшую работу актюатора невозможной. При сильном взрыве наблюдается падение амплитуды силы тока, прошедшего через электроды. Отслеживая осциллограмму тока возможно отследить момент первого взрыва, прервать серию импульсов напряжения и предотвратить генерацию газа вторичными взрывами. Для этого был использован генератор импульсов, способный прерывать серию после первого взрыва.

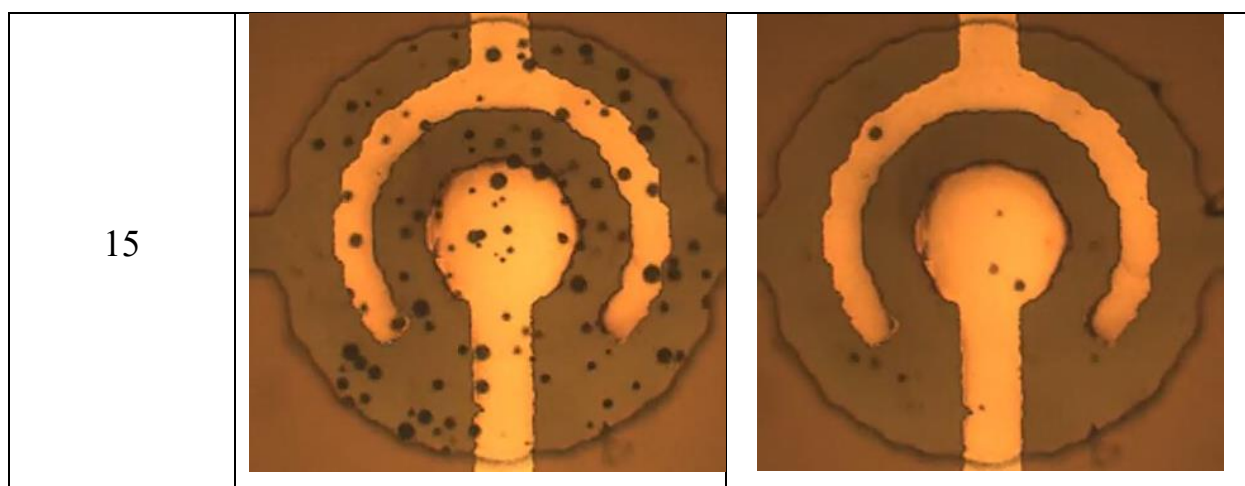
В режимах без прерывания (БП) и с прерыванием (СП) серии импульсов напряжения исследовалось максимальное количество серий $N_{\text{макс}}$ до прекращения работы актюатора. Сначала исследовалась зависимость $N_{\text{макс}}$ от амплитуды импульсов напряжения U равной 11, 13 и 15 В. Активное время импульсов $t_a=20$ мс, пассивное $t_p=80$ мс, таким образом частота взрывов равна $f = 1 \text{ с} / (t_a + t_p) = 10$ Гц. Затем при фиксированной амплитуде 11 В измерялась зависимость $N_{\text{макс}}$ от частоты

серий f . Активное время импульсов $t_a=20$ мс. Пассивное время было равным 80, 180 и 980 мс. Таким образом частота взрывов составляла 10, 5 и 1 Гц.

Сначала к электродам прикладывалась одна серия импульсов напряжения длительностью 20 мс и амплитудой 11–15 В для оценки накопления газа за один рабочий цикл. Фотографии камеры актюатора в момент сразу после взрыва представлены в Таблице 6.

Таблица 6 – Фото камеры актюатора после одной серии импульсов

Амплитуда напряжения , В	Без прерывания серии	С прерыванием серии
11		
13		



Как видно из таблицы 6 в режиме без прерывания серии (БП) производится больше пузырей газа с наличием более крупных пузырей по сравнению с режимом с прерыванием (СП). В эксперименте замечено, что длительность растворения пузырей пропорциональна квадрату их диаметра. Так как пузырь может быть крупнее высоты камеры актюатора, высота пузыря может быть меньше его латеральных размеров. Значение диаметра оценивалось при виде актюатора сверху.

Затем измерялось количество серий импульсов $N_{\text{макс}}$ различной амплитуды. Работа актюатора прекращалась после накопления пузыря газа латеральным размером, равным размеру центрального электрода. Пример образования такого пузыря представлен на Рисунке 96. Количество серий изменялось кратно 10. Результаты эксперимента представлены в Таблице 7.

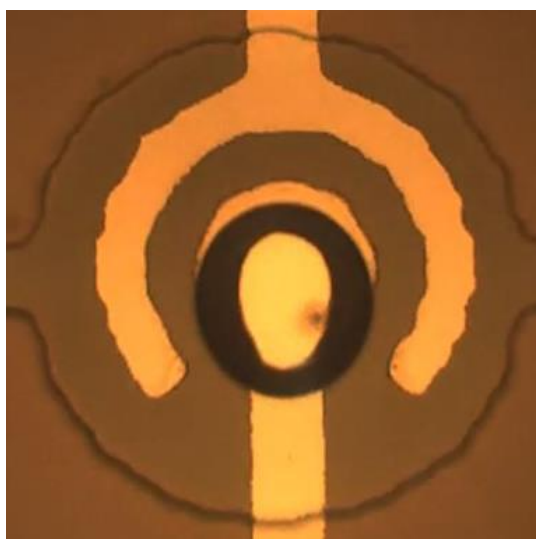


Рисунок 96 – Накопление газа критического размер в камере

Таблица 7 – Результаты эксперимента при различной амплитуде импульсов (10 Гц, $t_p=80$ мс)

Амплитуда напряжения, В		11	13	15
Количество серий импульсов для накопления газа критического размера	БП	30	20	10
	СП	90	250	>1000, газ не копится

В режиме БП $N_{\text{макс}}$ варьируется от 10 до 30 серий. Зависимость $N_{\text{макс}}$ от амплитуды наблюдается для режима СП. В этом режиме повышение амплитуды напряжения с 11 до 13 В позволяет увеличить $N_{\text{макс}}$ более чем в 2 раза. При амплитуде 15 В за пассивное время $t_p = 80$ мс газ успевает раствориться не объединяясь в пузырь критического размера.

Осциллограммы тока для режимов БП и СП представлены на рисунках 97 и 98 соответственно.

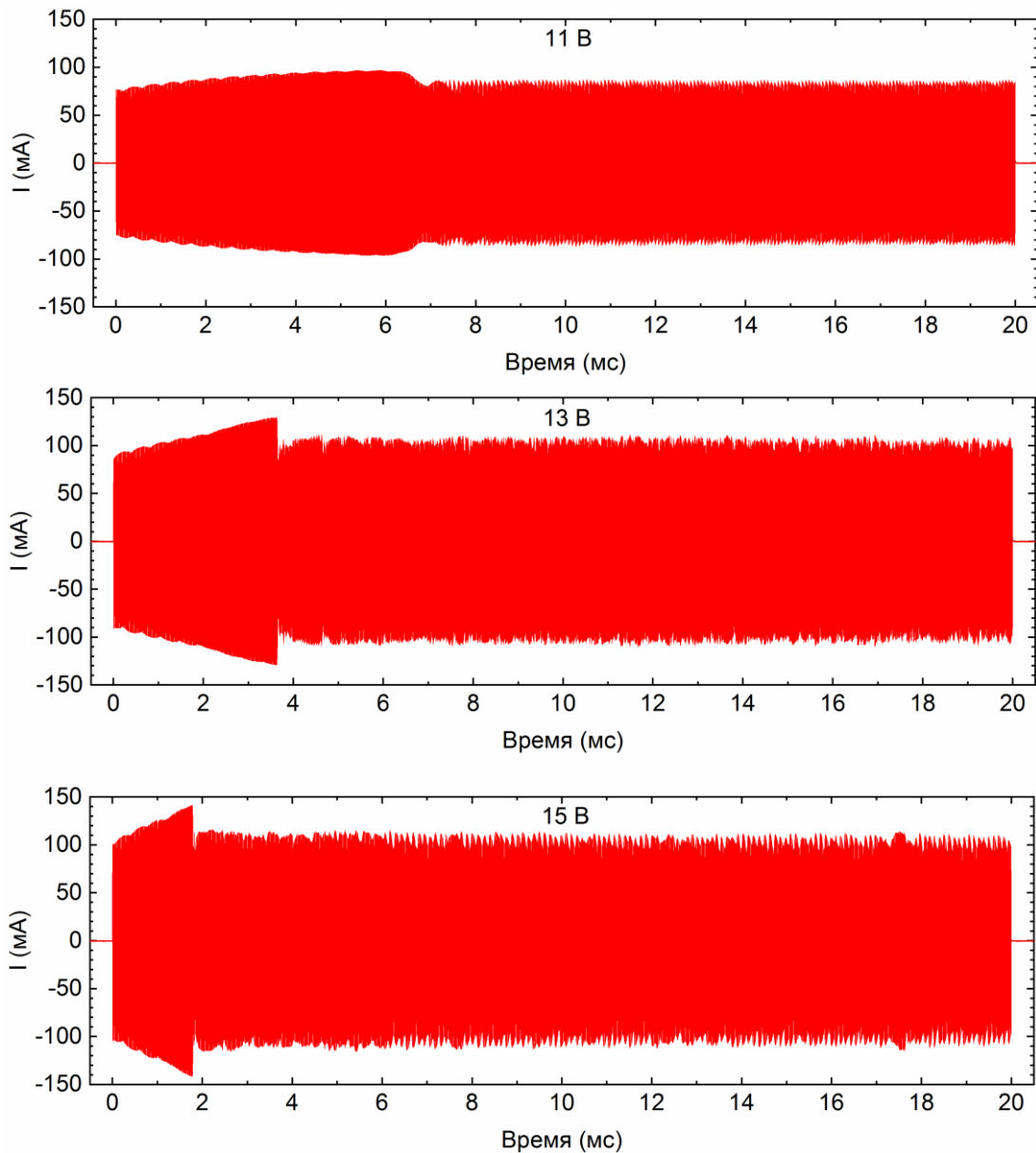


Рисунок 97 – Осциллограммы тока при различной амплитуде импульсов напряжения в режиме без прерывания серии

На осциллограммах, изображенных на Рисунке 97 видно, что амплитуда импульсов тока постепенно возрастает до определенного момента. В этот момент происходит первый взрыв – быстрое расширение микропузыря. Взрыв уносит электролит за пределы центрального электрода и наблюдается резкое падение тока. После схлопывания пузыря ток возвращается к начальному значению, а затем его амплитуда незначительно изменяется в результате последующих вторичных взрывов.

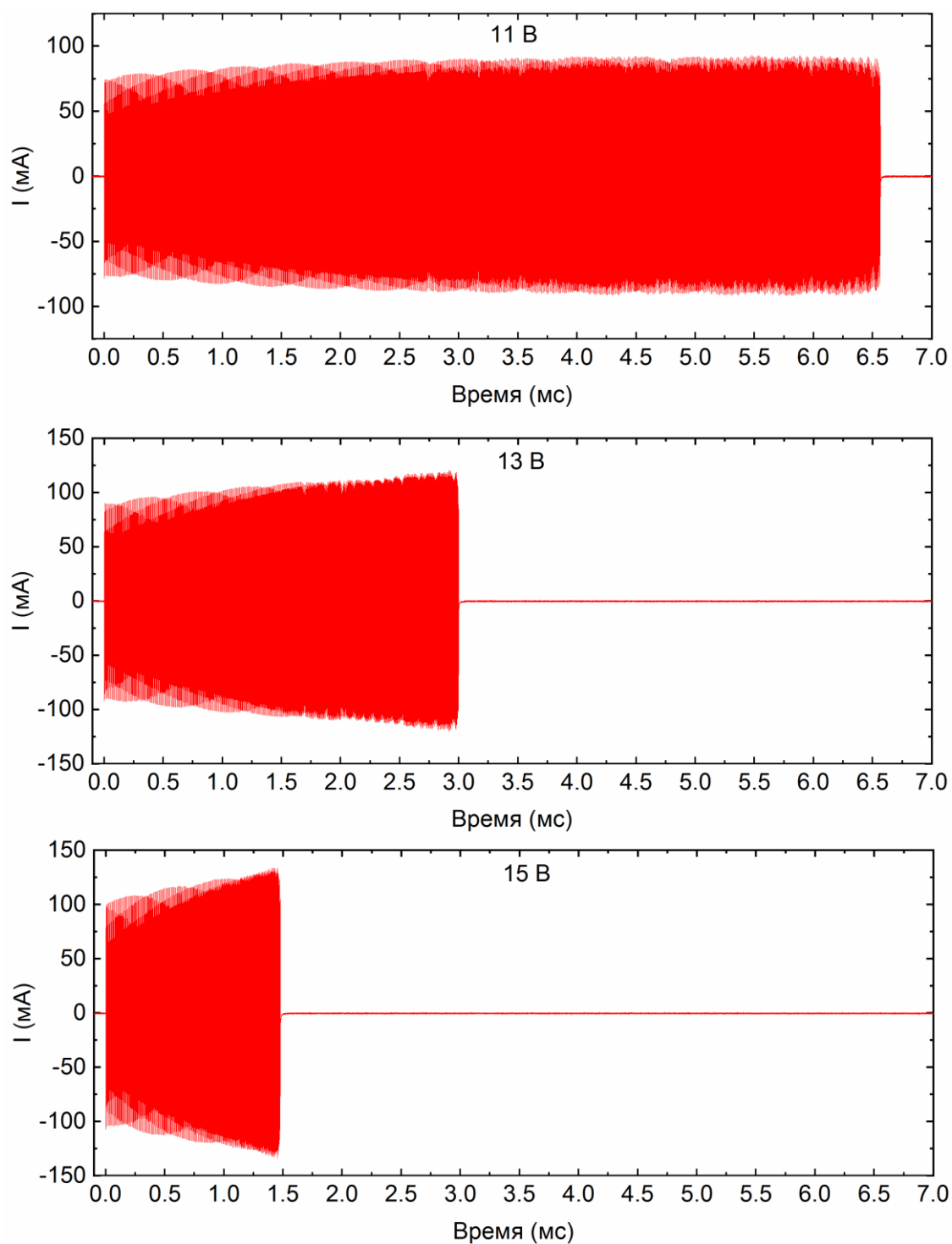


Рисунок 98 – Осциллограммы тока при различной амплитуде импульсов напряжения в режиме с прерыванием серии

Серия импульсов напряжения в режиме СП прерывается сразу после первого взрыва.

Количество произведенных молекул газа N (водорода и кислорода) в результате серии импульсов можно найти по следующей формуле (4). Значение I_F

выбиралось равным значению силы тока перед переключением полярности импульса.

Потребляемая мощность актюатора P рассчитывается по формуле:

$$P = \frac{\int_0^{t_s} U(t)I(t)dt}{t_a + t_p}, \quad (6)$$

где U и I – напряжение и сила тока серии импульсов.

Вычисленные значения N и P представлены в Таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики управляющего сигнала и силы тока

	Режим без прерывания серии			Режим с прерыванием серии		
Амплитуда напряжения, В	11	13	15	11	13	15
Длительность серии, мс	20			6,57	3	1,48
$N/10^{15}$	3,55	4,82	4,12	1,25	0,73	0,4
P , мВт	115,6	186	177	40,6	28	17,4

Из таблицы 8 видно, что при большей амплитуде длительность серии в режиме СП уменьшается. При амплитуде 15 В длительность серии составляет всего 1,5 мс. Исходя из значения N , для режима БП повышение амплитуды импульсов ведет к увеличению количества молекул выделившегося газа и потребляемой мощности. Для режима СП увеличение амплитуды приводит к уменьшению необходимого числа молекул газа для производства взрыва. С ростом амплитуды напряжения возрастает и амплитуда тока, прошедшего через электроды. Однако за счет уменьшения длительности серии потребляемая мощность понижается.

Затем исследовалась зависимость $N_{\text{макс}}$ от частоты серий импульсов. Амплитуда серии импульсов составляла 11 В, $t_a=20$ мс. Результаты исследования представлены в Таблице 9.

Таблица 9 – Результаты исследования зависимости $N_{\text{макс}}$ от частоты серии

Частота, Гц		10	5	1
Количество серий импульсов для накопления газа критического объема	Режим без прерывания серии	30	20	20
	Режим с прерыванием серии	90	150	>500, газ не копится

Для режима без прерывания вновь нет зависимости от частоты, так как в этом режиме газ полностью растворяется за время около 10 с. То есть для непрерывной работы актюатора в данном режиме потребовалась бы частота более 0,1 Гц. Для режима с прерыванием серии наблюдается увеличение $N_{\text{макс}}$ при уменьшении частоты. При частоте 1 Гц возможна непрерывная работа актюатора.

3.11 Реализация прерывания серии во взрывном режиме работы актюатора

Индукцированный ток генератора импульсов подается на преобразователь тока в напряжение, выполненный в виде резистора. Напряжение, повторяющее форму тока, поступает на выпрямитель, реализованный по схеме идеального диода. Выпрямленное напряжение подается на два интегратора, каждый из которых реализован в виде электрической цепи, состоящей из резистора и конденсатора. Управляющее устройство, встроенное в генератор импульсов имеет два интегратора тока, прошедшего через электроды. Первый интегратор имеет время интегрирования 4,7 мкс, в то время как второй интегратор выполняет интегрирование на интервале 73 мкс. Выходные сигналы интеграторов поступают на компаратор, реализованный на операционном усилителе. Сигнал первого интегратора подается на положительный вход компаратора напрямую, а сигнал второго интегратора проходит на отрицательный вход через резистивный делитель

напряжения с коэффициентом передачи 0,93. Выходной сигнал компаратора поступает на вход прерывания микроконтроллера.

Управляющее устройство прерывает серию импульсов следующим образом. Взрывающийся микропузырь изолирует электроды от электролита, что приводит к спаду тока, протекающего через них. В отсутствие спада тока разность напряжений на положительном и отрицательном входах компаратора имеет положительную величину благодаря делителю напряжения, уменьшающему величину сигнала второго интегратора. При наступлении спада выходное напряжение первого интегратора убывает быстрее выходного напряжения второго интегратора, поэтому через некоторое время разность напряжений на входах компаратора становится отрицательной. Это событие приводит к смене логического состояния компаратора, что является сигналом для микроконтроллера к прерыванию серии импульсов. Таким образом, наличие двух интеграторов, делителя напряжения и компаратора в составе управляющего устройства позволяет ему прерывать серию импульсов по наступлению взрыва. Благодаря этому актюатор имеет возможность работать с большим диапазоном перемещения.

Коэффициент передачи делителя напряжения определяет чувствительность управляющего устройства к величине спада тока, которая, в свою очередь, связана с размером взрывающегося микропузыря. Более крупный пузырь вызывает более сильный спад и обеспечивает больший диапазон перемещения мембраны. Величина спада обычно составляет от 5% до 70%, поэтому коэффициент передачи делителя выбирают из диапазона от 0,3 до 0,95. При низком коэффициенте передачи управляющее устройство не прерывает серию импульсов при возникновении слабых взрывов и подает импульсы до тех пор, пока не возникнет сильный взрыв или не наступит окончание серии. При высоком коэффициенте передачи управляющее устройство прерывает серию импульсов по наступлению как сильных, так и слабых взрывов.

Мощность, потребляемая микромеханической частью за рабочий цикл длительностью 100 мс, составляет 28 мВт, в то время как в режиме работы без прерывания серии импульсов напряжения устройство потребляет более 40 мВт.

3.12 Выводы по итогам третьей главы

Исследованы рабочие характеристики актюатора в зависимости от формы электродов. Кольцевая форма электродов обеспечивает высокую проводимость электрохимической ячейки, низкий износ, имеют низкое начальное значение U_{th} . Также данные электроды имеют самую длинную протяженность областей с наивысшей плотностью тока, которые расположены напротив соседнего электрода. Кольцевые электроды генерируют взрывы в разных случайных местах камеры, что увеличивает срок службы актюатора за счет равномерного износа.

Исследована деградация электродов в процессе электролиза импульсами переменной полярности частотой ~ 100 кГц в зависимости от частоты импульсов и материала электродов. Детально исследованы причины деградации электродов. Выявлены необходимые свойства материалов, которые обеспечивают стабильную и долговечную работу актюатора. Материал должен иметь высокую твердость и иметь оксид с высокой электропроводностью. Рутениевый рабочий слой электродов обеспечивает наилучшую износостойкость от механического воздействия нанопузырей и имеет оксид с высокой проводимостью, что в совокупности позволяет электродам длительно и стабильно работать в электролизе импульсами переменной полярности.

Исследовано отклонение мембраны и усилие актюатора во взрывном режиме работы. Экспериментально установлена максимальная рабочая частота актюатора и причины её ограничения. Предложен метод повышения частоты за счет отслеживания первого взрыва и прерывания импульсов во время него.

Исследовано накопление газа в камере актюатора в режимах без прерывания серии импульсов и с прерыванием. Так как в режиме без прерывания после первого взрыва производятся вторичные взрывы, то газа генерируется больше в виде пузырей большего размера по сравнению с режимом с прерыванием серии. Повышение амплитуды импульсов управляющего напряжения до 15 В и уменьшение рабочей частоты актюатора до 1 Гц не влияет на накопление газа в

режиме БП. Понижение частоты серий в режиме СП способствует увеличению $N_{\text{макс}}$, а при частоте 1 Гц актюатор способен работать непрерывно. Повышение амплитуды с 11 В до 15 В позволяет уменьшить длительность серии до 1,5 мс, сократить объем газа, требующийся для создания взрыва в 3 раза и повысить рабочую частоту актюатора во взрывном режиме до 10 Гц. При этом расход энергии уменьшается более чем в 2 раза. Если сравнивать работу в режимах СП и БП, то увеличение амплитуды в режиме СП помогает сократить объем газа для взрыва в 10 раз и энергопотребление в 6,5 раз.

Глава 4. Тестирование насоса

4.1 Изготовление микронасоса

Стеклянная подложка готового чипа с электродами и каналами для электролита на стеклянной подложке представлена на Рисунке 99а. Фотография чипа на кремниевой подложке с каналами для перекачиваемой жидкости представлена на Рисунке 99б.

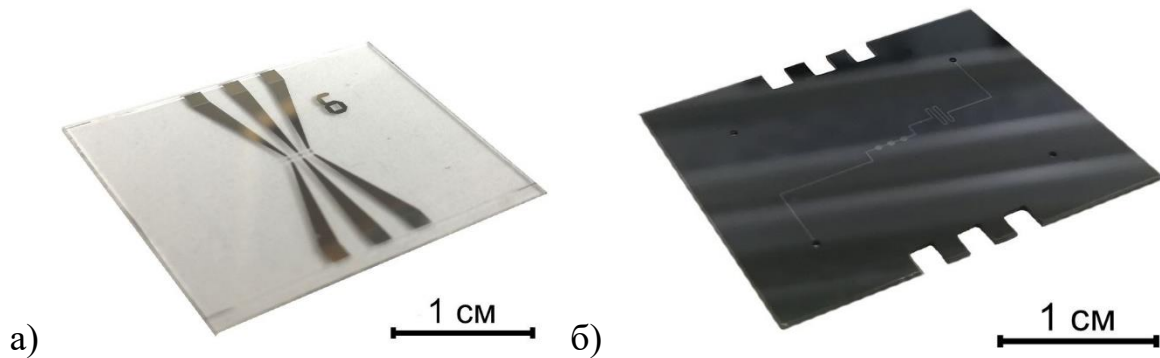


Рисунок 99 – Фотография двух составных частей микронасоса: а) чип с тремя актюаторами и каналами для электролита, б) Чип с каналами для перекачиваемой жидкости и входными отверстиями

Изготовленный микронасос представлен на Рисунке 100. Он представляет собой чип с латеральным размером 20×30 мм и толщиной около 0.9 мм. Со стороны стеклянной подложки видны электроды и каналы с электролитом и перекачиваемой жидкостью. Со стороны кремниевой пластины располагаются четыре входных отверстия диаметром 0,5 мм для заполнения каналов жидкостью и окна для доступа к контактным площадкам электродов.

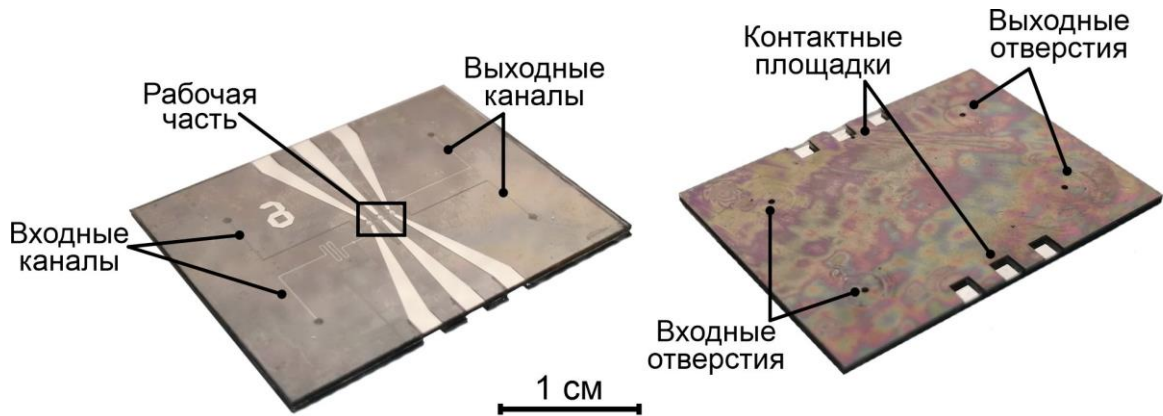


Рисунок 100 – Изготовленный чип микронасоса (а) вид со стороны стеклянной подложки и (б) вид со стороны кремниевой подложки

4.2 Тестирование насоса в невзрывном режиме работы

Чипы с микронасосами были изготовлены. Устройство размещено в специальном держателе. В каналы закачаны соответствующие жидкости. Электролит – одномолярный раствор сульфата натрия в дистиллированной воде, перекачиваемая жидкость – дистиллированная вода. Канал для перекачиваемой жидкости заполнялся таким образом, чтобы все три верхние камеры были заполнены, а мениск был виден в микроскоп через окно держателя. По перемещению мениска отслеживались дозировка и скорость перекачки.

Амплитуда импульсов напряжения рабочего сигнала была равна 5В, заведомо меньшей значения граничного напряжения во избежание взрывного режима. За один цикл работы насоса перекачано 0,14 нл воды. Изменение положение мениска показано на Рисунке 101. Объем дозировки ΔV можно вычислить как $\Delta V \approx \frac{1}{2} \frac{\pi r^2 d}{2}$, где r – радиус мембраны 250 мкм, d – отклонение мембраны. Из этой формулы следует, что отклонению мембраны составляет 2,9 мкм, то есть не перекрывала собой канал полностью.

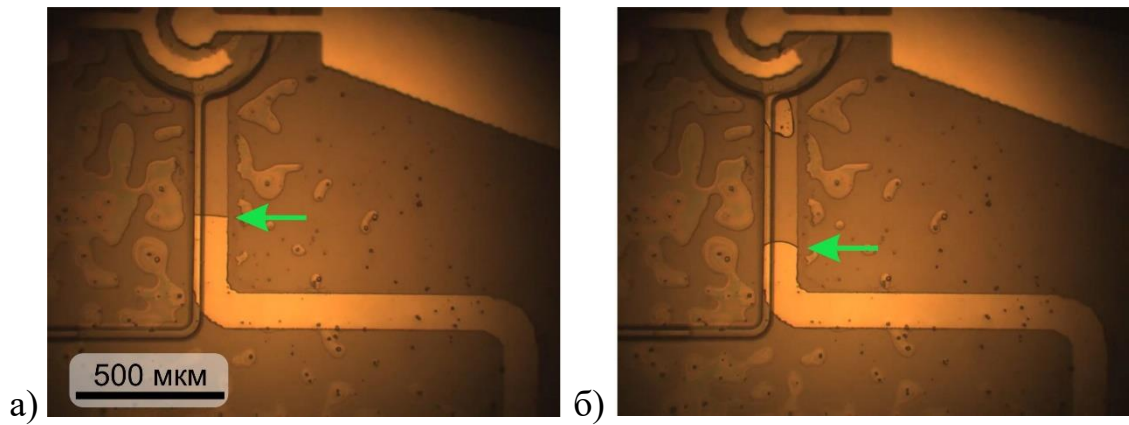


Рисунок 101 – Положение мениска рабочей жидкости в канале а) до и б) после одного цикла работы насоса

Рабочий сигнал для исследования расхода насоса представлял собой серию импульсов 20 мс с перерывом той же длительности. Таким образом рабочая частота насоса составляла $1/40 \text{ мс} = 25 \text{ Гц}$. Скорость перекачки измерялась при работе устройства в течение 1,7 с. За это время мениск сдвинулся на 1460 мкм, как показано на Рисунке 102, что соответствует расходу 0,06 мкл/мин. При полном перекрытии канала перекачиваемой жидкости расход ожидался 0,37 мкл/мин. Ввиду сопротивления движению мембраны водой и противодействия уже перекачанной жидкости экспериментальное значение расхода оказалось в 6 раз ниже.

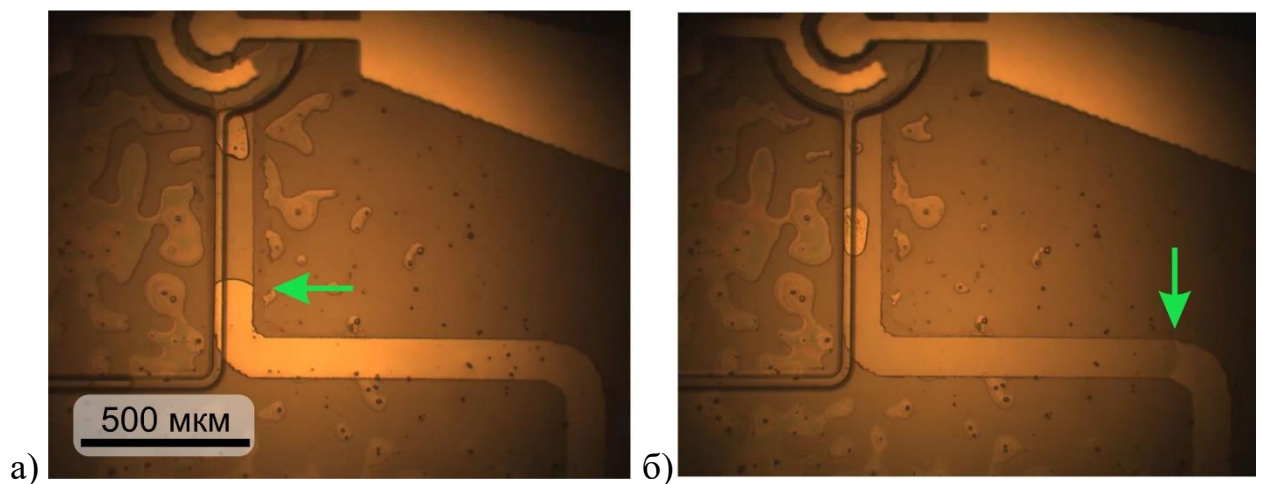


Рисунок 102 – Положение мениска рабочей жидкости в канале при измерении расхода: а) в начале работы и б) в конце работы

Для сравнения рабочих характеристик микронасосов между собой необходимо учитывать их объем рабочей части. Поэтому сравнивается удельное значение расхода. Для представленного насоса удельный расход составляет 0,02 мкл/(мин мм³). Традиционные электрохимические насосы, работающие при электролизе постоянным током имеют расход 0,05 мкл/(мин мм³) [52, 54, 56, 105]. Насосы других типов [28, 124–126] способны перекачивать жидкость со скоростью от 1 до 1000 мкл/мин и имеют объем рабочей части более 100 мм³. За небольшим исключением их удельный расход составляет менее 0,02 мкл/(мин мм³). Таким образом микронасос на основе быстрого электрохимического актюатора демонстрирует производительность, сравнимую с классическими электрохимическими насосами и устройствами, основанными на других принципах работы.

4.3 Микронасос во взрывном режиме работы

Во взрывном режиме отклонение мембраны актюатора составляет 100 мкм. Микронасос с высотой каналов для перекачиваемой жидкости 50 мкм способен за один рабочий цикл переместить $\Delta V = 4,9$ нл. При рабочей частоте 10 Гц расход будет составлять 49 нл/с $\approx$ 3 мкл/мин. Объем рабочей части устройства при этом составляет 3 мм³. На Рисунке 103 представлены данные [28] скорости перекачки для насосов различных типов в зависимости от объема устройства, где отмечен насос предложенный в данной работе во взрывном режиме работы. Из рисунка видно, разработанный насос на порядок опережает по скорости перекачки сравнимые по размеру насосы. И сравним по скорости с устройствами в десятки раз большего размера.

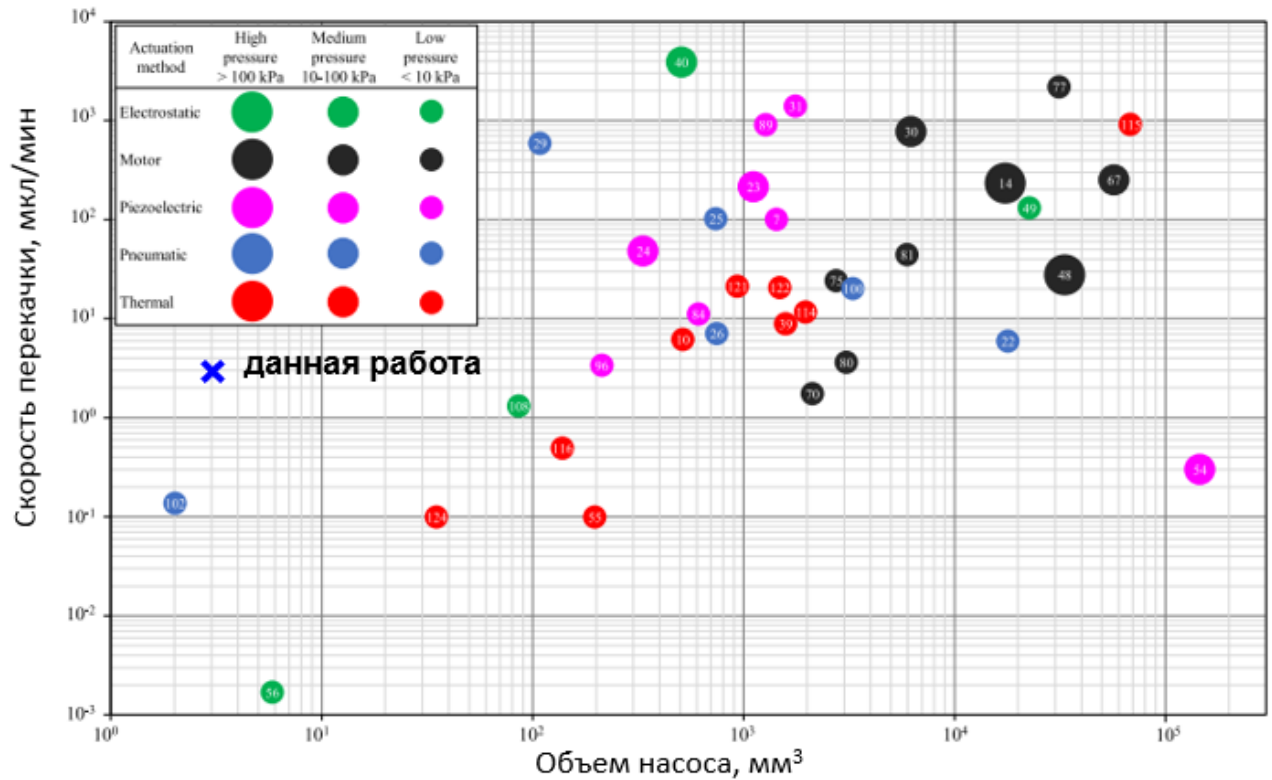


Рисунок 103 – Скорость перекачки в зависимости от объема насосов различных типов [28]

4.4 Выводы по итогам четвертой главы

В четвертой главе диссертации представлены готовый чип перистальтического насоса на основе электрохимического актюатора. Чип состоит из двух подложек. На стеклянной выполнены электроды, каналы и камеры для электролита. На кремниевой изготовлены каналы для перекачиваемой жидкости и входные отверстия микронасоса. Объем рабочей части устройства при этом составляет 3 мм³.

Микронасос протестирован в режиме без взрыва. Точность перекачки насоса составляет 0,14 нл, недостижимая ранее другими типами микронасосов. Скорость перекачки насоса составляет 0,06 мкл/мин. По абсолютному значению расход невелик, однако удельному значению (отношению расхода к объему устройства)

устройства сравним с классическими электрохимическими насосами и устройствами, основанными на других принципах работы.

Для увеличения расхода необходим взрывной режим работы насоса. Исходя из расчетов при рабочей частоте 10 Гц расход будет составлять 49 нл/с $\approx$ 3 мкл/мин. Обзор литературы показал, что разработанный насос во взрывном режиме на порядок опережает по скорости перекачки сравнимые по размеру насосы. И сравним по скорости с устройствами в десятки раз большего размера.

Заключение

Были получены следующие основные результаты:

1. Разработан и изготовлен микронасос перистальтического типа на новом принципе – электролизе переменной полярности.
2. Оптимизирована работа насоса за счет выбора материала, формы и рабочего слоя электродов, а также частоты импульсов напряжения и длительности рабочего сигнала. Концентрические электроды эффективно производят газ в камере насоса. В режиме без взрывов износа рутениевых электродов не наблюдается, во взрывном режиме насос способен работать несколько часов. За счет отслеживания взрывов повышена рабочая частота насоса во взрывном режиме.
3. Исследованы рабочие характеристики микронасоса. Устройство имеет малый объем рабочей части 3 мм^3 , что позволяет достичь сверхвысокую точность дозировки $0,14 \text{ нл}$, при расходе 3 мкл/мин , сопоставимом с другими устройствами. Электрохимический насос способен циклично работать с частотой до 25 Гц , на несколько порядков большей по сравнению с классическим электрохимическим насосом.

Список литературы

1. Bao M. Future of microelectromechanical systems (MEMS) / M. Bao, W. Wang // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 1996. – V. 56, – № 1–2. – P. 135–141.
2. Romig A. Materials issues in microelectromechanical devices: science, engineering, manufacturability and reliability / A. Romig, M.T. Dugger, P.J. McWhorter // *Acta Materialia*. – 2003. – V. 51, – № 19. – P. 5837–5866.
3. Hard and soft micromachining for BioMEMS: review of techniques and examples of applications in microfluidics and drug delivery / B. Ziaie, A. Baldi, M. Lei [et al.]. // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2004. – V. 56, – № 2. – P. 145–172.
4. Microchip-based chemical and biochemical analysis systems / K. Sato, A. Hibara, M. Tokeshi [et al.] // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2003. – V. 55, – № 3. – P. 379–391.
5. Raiteri R. Micromechanics senses biomolecules / R. Raiteri, M. Grattarola, R. Berger // *Materials Today*. – 2002. – V. 5, – № 1. – P. 22–29.
6. Jain K.K. Biotechnological applications of lab-chips and microarrays / K.K. Jain // *Trends in Biotechnology*. – 2000. – V. 18, – № 7. – P. 278–280.
7. Chiem N.H. Microchip systems for immunoassay: an integrated immunoreactor with electrophoretic separation for serum theophylline determination / N.H. Chiem, D.J. Harrison // *Clinical Chemistry*. – 1998. – V. 44, – № 3. – P. 591–598.
8. Fabrication and Applications of Microfluidic Devices: A Review / A. Niculescu, C. Chircov, A.C. Bîrcă, A.M. Grumezescu // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – V. 22, – № 4. – P. 2011.
9. Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology / D.R. Reyes, D. Iossifidis, P. Aurox, A. Manz // *Analytical Chemistry*. – 2002. – V. 74, – № 12. – P. 2623–2636.
10. Micro Total Analysis Systems. 2. Analytical Standard Operations and Applications / P. Aurox, D. Iossifidis, D.R. Reyes, A. Manz // *Analytical Chemistry*. – 2002. – V. 74, – № 12. – P. 2637–2652.

11. Li P.C.H. Transport, Manipulation, and Reaction of Biological Cells On–Chip Using Electrokinetic Effects / P.C.H. Li, D.J. Harrison // *Analytical Chemistry*. – 1997. – V. 69, – № 8. – P. 1564–1568.
12. Microchip Device for Cell Lysis, Multiplex PCR Amplification, and Electrophoretic Sizing / L.C. Waters, S.C. Jacobson, N. Kroutchinina [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 70, – № 1. – P. 158–162.
13. Srinivasan V. An integrated digital microfluidic lab–on–a–chip for clinical diagnostics on human physiological fluids / V. Srinivasan, V.K. Pamula, R.B. Fair // *Lab on a Chip*. – 2004. – V. 4, – № 4. – P. 310.
14. Dittrich P.S. Lab–on–a–chip: microfluidics in drug discovery / P.S. Dittrich, A. Manz // *Nature Reviews Drug Discovery*. – 2006. – V. 5, – № 3. – P. 210–218.
15. Microfluidic Lab–on–a–Chip Platforms: Requirements, Characteristics and Applications / D. Mark, S. Haeberle, G. Roth [et al.] // *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. – 2010. – P. 305–376.
16. Fluorometric Determination of Sulfite and Nitrite in Aqueous Samples Using a Novel Detection Unit of a Microfluidic Device / S. Fujii, T. Tokuyama, M. Abo, A. Okubo // *Analytical Sciences*. – 2004. – V. 20, – № 1. – P. 209–212.
17. Isotachopheresis and isotachopheresis — zone electrophoresis separations of inorganic anions present in water samples on a planar chip with column–coupling separation channels and conductivity detection / R. Bodor, V. Madajová, D. Kaniansky [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – V. 916, – № 1–2. – P. 155–165.
18. Garcia–Cordero J.L. Microfluidic systems for cancer diagnostics / J.L. Garcia–Cordero, S.J. Maerkl // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2020. – V. 65, – P. 37–44.
19. Microfluidic systems for hydrodynamic trapping of cells and clusters / Q. Luan, C. Macaraniag, J. Zhou, I. Papautsky // *Biomicrofluidics*. – 2020. – V. 14, – № 3. – P. 031502.
20. Recent advances in microfluidic cell sorting techniques based on both physical and biochemical principles / W. Tang, D. Jiang, Z. Li [et al.] // *Electrophoresis*. – 2018. – V. 40, – № 6. – P. 930–954.

21. Recent progress of inertial microfluidic-based cell separation / X. Xu, X. Huang, J. Sun [et al.] // *The Analyst*. – 2021. – V. 146, – № 23. – P. 7070–7086.
22. Microfluidics for advanced drug delivery systems / R. Riahi, A. Tamayol, S.A.M. Shaegh [et al.] // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2015. – V. 7, – P. 101–112.
23. Advanced implantable drug delivery technologies: transforming the clinical landscape of therapeutics for chronic diseases / F.P. Pons-Faudoa, A. Ballerini, J. Sakamoto, A. Grattoni // *Biomedical Microdevices*. – 2019. – V. 21, – № 2. – P. 1–22.
24. Chronic, programmed polypeptide delivery from an implanted, multireservoir microchip device / J.H. Prescott, S. Lipka, S. Baldwin [et al.] // *Nature Biotechnology*. – 2006. – V. 24, – № 4. – P. 437–438.
25. One-Year Feasibility Study of Replenish MicroPump for Intravitreal Drug Delivery: A Pilot Study / J. Gutiérrez-Hernández, S. Caffey, W. Abdallah [et al.] // *Translational Vision Science & Technology*. – 2014. – V. 3, – № 4. – P. 1.
26. Wang Y. Micropumps and biomedical applications – A review / Y. Wang, L. Fu // *Microelectronic Engineering*. – 2018. – V. 195, – P. 121–138.
27. A review of recent studies on piezoelectric pumps and their applications / H. Li, J. Liu, K. Li, Y. Liu // *Mechanical Systems and Signal Processing*. – 2021. – V. 151, – P. 107393.
28. A review of peristaltic micropumps / F. Forouzandeh, A. Arevalo, A. Alfadhel, D.A. Borkholder // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2021. – V. 326, – P. 112602.
29. Smits J.G. Piezoelectric micropump with three valves working peristaltically / J.G. Smits // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 1990. – V. 21, – № 1–3. – P. 203–206.
30. A High-Performance Piezoelectric Micropump with Multi-Chamber in Series / X. Liu, X. Li, M. Wang [et al.] // *Applied Sciences*. – 2022. – V. 12, – № 9. – P. 4483.

31. Ma H. Development of a piezoelectric micropump with novel separable design for medical applications / H. Ma, W. Luo, J. Lin // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2015. – V. 236, – P. 57–66.
32. A compact and high flow-rate piezoelectric micropump with a folded vibrator / X.Y. Wang, Y.T. Ma, G.Y. Yan, Z.H. Feng // *Smart Materials and Structures*. – 2014. – V. 23, – № 11. – P. 115005.
33. Modeling and fabrication of electrostatically actuated diaphragms for on-chip valving of MEMS-compatible microfluidic systems / A.C. Atik, M.D. Özkan, E. Özgür [et al.] // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2020. – V. 30, – № 11. – P. 115001.
34. An Integrated Electrostatic Peristaltic 18-Stage Gas Micropump With Active Microvalves / H. Kim, A.A. Astle, K. Najafi [et al.] // *Journal of Microelectromechanical Systems*. – 2015. – V. 24, – № 1. – P. 192–206.
35. Lee K.S. An electrostatically driven valve-less peristaltic micropump with a stepwise chamber / K.S. Lee, B. Kim, M.A. Shannon // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2012. – V. 187, – P. 183–189.
36. Experimental study and optimized design on electromagnetic pump for liquid sodium / L. Wang, Y. Hou, L. Shi [et al.] // *Annals of Nuclear Energy*. – 2019. – V. 124 – P. 426–440.
37. Qi C. A Disposable Electromagnetic Bi-Directional Micropump Utilizing a Rotating Multi-Pole Ring Magnetic Coupling / C. Qi, N. Sugita, T. Shinshi // *Micromachines*. – 2022. – V. 13, – № 10. – P. 1565.
38. Magnetic polymer based micropumps for microfluidic sample delivery system / J. Yunas, M. M. Said, R. E. Pawinanto // *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*. – 2021. – V. 85, – №. 1. – P. 12–21.
39. On-demand controlled release of docetaxel from a battery-less MEMS drug delivery device / F.N. Pirmoradi, J.K. Jackson, H.M. Burt, M. Chiao // *Lab on a Chip*. – 2011. – V. 11, – № 16. – P. 2744.

40. Design and research of the one-way microsphere valve and the PDMS film electromagnetic micropump / X. Miao, H. Lu, H. Chen, S. Liu // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2022. – V. 26, – № 9. – P. 67.
41. Wireless powered thermo-pneumatic micropump using frequency-controlled heater / P.S. Chee, M.N. Minjal, P.L. Leow, M.S.M. Ali // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2015. – V. 233, – P. 1–8.
42. Micropumps operated by swelling and shrinking of temperature-sensitive hydrogels / A. Richter, S. Klatt, G. Paschew, C. Klenke // *Lab Chip*. – 2009. – V. 9, – № 4. – P. 613–618.
43. Miniaturized shape memory alloy pumps for stepping microfluidic transport / F. Sassa, Y. Al-Zain, T. Ginoza [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – V. 165, – № 1. – P. 157–163.
44. A high flow rate thermal bubble-driven micropump with induction heating / B. Liu, J. Sun, D. Li [et al.] // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2016. – V. 20, – № 11. – P. 1–9.
45. Almoshari Y. Osmotic Pump Drug Delivery Systems—A Comprehensive Review / Y. Almoshari // *Pharmaceuticals*. – 2022. – V. 15, – № 11. – P. 1430.
46. Osmotic pump drug delivery system: a novel approach / K. Singh, M.K. Walia, G. Agarwal, S.L. Harikumar // *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*. – 2013. – V. 3, – № 5. – P. 156–162.
47. Osmotic micropumps for drug delivery / S. Herrlich, S. Spieth, S. Messner, R. Zengerle // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2012. – V. 64, – № 14. – P. 1617–1627.
48. Miniaturized osmotic pump for oromucosal drug delivery with external readout station / S. Herrlich, T. Lorenz, M. Marker [et al.] // *2011 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*. – 2011. – P. 8380–8383.
49. A two-stage discrete peristaltic micropump / J. Berg, R. Anderson, M. Anaya [et al.] // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2003. – V. 104, – № 1. – P. 6–10.

50. Wang C. Pneumatically driven peristaltic micropumps utilizing serpentine–shape channels / C. Wang, G. Lee // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2006. – V. 16, – № 2. – P. 341–348.
51. Yang Y. A pneumatic micropump incorporated with a normally closed valve capable of generating a high pumping rate and a high back pressure / Y. Yang, S. Hsiung, G. Lee // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2008. – V. 6, – № 6. – P. 823–833.
52. Yi Y. An electrochemically actuated drug delivery device with in–situ dosage sensing / Y. Yi, M. Chiao, B. Wang // *Smart Materials and Structures*. – 2021. – V. 30, – № 5. – P. 055003.
53. Sheybani R. A MEMS electrochemical bellows actuator for fluid metering applications / R. Sheybani, H. Gensler, E. Meng // *Biomedical Microdevices*. – 2012. – V. 15, – № 1. – P. 37–48.
54. Design, fabrication and performance evaluation of a printed–circuit–board microfluidic electrolytic pump for lab–on–a–chip devices / H. Kim, H. Hwang, S. Baek, D. Kim // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2018. – V. 277, – P. 73–84.
55. Implantable MEMS drug delivery device for cancer radiation reduction / H. Gensler, R. Sheybani, P. Li [et al.] // *2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*. – 2010. – P. 23–26.
56. A wireless implantable micropump for chronic drug infusion against cancer / A. Cobo, R. Sheybani, H. Tu, E. Meng // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2016. – V. 239, – P. 18–25.
57. A pulsed mode electrolytic drug delivery device / Y. Yi, U. Buttner, A.A.A. Carreno [et al.] // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2015. – V. 25, – № 10. – P. 105011.
58. Chung A.J. A robust, electrochemically driven microwell drug delivery system for controlled vasopressin release / A.J. Chung, Y.S. Huh, D. Erickson // *Biomedical Microdevices*. – 2009. – V. 11, – № 4. – P. 861–867.
59. Papavasiliou A.P. Fabrication of a Free Floating Silicon Gate Valve / A.P. Papavasiliou, D. Liepmann, A.P. Pisano // *Micro–Electro–Mechanical Systems (MEMS)*. – 1999. – P. 435–440.

60. Thorsen T. Microfluidic large-scale integration / T. Thorsen, S. J. Maerkl, S. R. Quake // *Science*. – 2002. – V 11, № 5593. – P. 580–584.
61. A ball valve micropump in glass fabricated by powder blasting / C. Yamahata, F. Lacharme, Y. Burri, M.A. Gijs // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – V. 110, – № 1. – P. 1–7.
62. Microfluidics Section: Design and Fabrication of Integrated Passive Valves and Pumps for Flexible Polymer 3-Dimensional Microfluidic Systems / N.L. Jeon, D.T. Chiu, C.J. Wargo [et al.] // *Biomedical Microdevices*. – 2002. – V. 4, – № 2. – P. 117–121.
63. Yang B. A Planar Compliance-Based Self-Adaptive MicrofluidVariable Resistor / B. Yang, Q. Lin // *Journal of Microelectromechanical Systems*. – 2007. – V. 16, – № 2. – P. 411–419.
64. A novel valve for microfluidic PDMS-based systems / I. Klammer, A. Buchenauer, G. Dura [et al.] // *2008 IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*. – 2008. – P. 626–629.
65. The effect of the microfluidic diodicity on the efficiency of valve-less rectification micropumps using Lattice Boltzmann Method / A. Fadl, Z. Zhang, S. Geller [et al.] // *Microsystem Technologies*. – 2009. – V. 15, – № 9. – P. 1379–1387.
66. Laser D.J. A review of micropumps / D.J. Laser, J.G. Santiago // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2004. – V. 14, – № 6. – P. R35–R64.
67. Nguyen N. MEMS–Micropumps: A Review / N. Nguyen, X. Huang, T.K. Chuan // *Journal of Fluids Engineering*. – 2002. – V. 124, – № 2. – P. 384–392.
68. Leu T. Numerical and experimental studies of phase difference effects on flow rate of peristaltic micro-pumps with pumping chambers in series configurations / T. Leu, D. Gong, D. Pan // *Microsystem Technologies*. – 2015. – V. 23, – № 2. – P. 329–341.
69. Iverson B.D. Recent advances in microscale pumping technologies: a review and evaluation / B.D. Iverson, S.V. Garimella // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2008. – V. 5, – № 2. – P. 145–174.

70. MEMS-based micropumps in drug delivery and biomedical applications / A. Nisar, N. Afzulpurkar, B. Mahaisavariya, A. Tuantranont // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2008. – V. 130, – № 2. – P. 917–942.
71. Svetovoy V.B. Transient nanobubbles in short-time electrolysis / V.B. Svetovoy, R.G.P. Sanders, M.C. Elwenspoek // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25, – № 18. – P. 184002.
72. Electrically controlled cloud of bulk nanobubbles in water solutions / A.V. Postnikov, I.V. Uvarov, M.V. Lokhanin, V.B. Svetovoy // *PLOS ONE*. – 2017. – V. 12, – № 7. – P. e0181727.
73. Sealing SU-8 microfluidic channels using PDMS / Z. Zhang, P. Zhao, G. Xiao [et al.] // *Biomicrofluidics*. – 2011. – V. 5, – № 4.
74. Golishnikov A.A. Research and development of deep anisotropic plasma silicon etching process to form MEMS structures / A.A. Golishnikov, D.A. Kostyukov, M.G. Putrya // *Russian Microelectronics*. – 2012. – V. 41, – № 7. – P. 365–369.
75. Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry / S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 185, – № 2–3. – P. 303–310.
76. Self-colour anodizing of titanium / J. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana, R. Winand // *Surface Technology*. – 1982. – V. 16, – № 2. – P. 153–162.
77. Senturia, S. D. *Microsystem design* / S. D. Senturia. Springer Science and Business Media. – New York, 2001, – 689 p. – ISBN 978-0-7923-7246-2.
78. Seshan, K. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques* / K. Seshan. Noyes Publications. – Norwich, 2002, – 430 p. – ISBN 978-0815517788.
79. Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films / F. Dross, J. Robbelein, B. Vandevelde [et al.] // *Applied Physics A*. – 2007. – V. 89, – № 1. – P. 149–152.
80. Archibald L. Internal stresses formed during the anodic oxidation of titanium / L. Archibald // *Electrochimica Acta*. – 1977. – V. 22, – № 6. – P. 657–659.

81. Sahu S.N. A Laser Beam Deflection System for Measuring Stress Variations in Thin Film Electrodes / S.N. Sahu, J. Scarminio, F. Decker // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1990. – V. 137, – № 4. – P. 1150–1154.
82. Nelson J. Stress generation during anodic oxidation of titanium and aluminum / J. Nelson, R. Oriani // *Corrosion Science*. – 1993. – V. 34, – № 2. – P. 307–326.
83. Shibata T. The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium / T. Shibata, Y. Zhu // *Corrosion Science*. – 1995. – V. 37, – № 2. – P. 253–270.
84. Ueno K. Stresses of a Titanium Thin-Film Electrode Generated during Anodic Oxidation by a Beam-Bending Method / K. Ueno, S.-. Pyun, M. Seo // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2000. – V. 147, – № 12. – P. 4519.
85. Kim J. Effect of hydrogen on stresses in anodic oxide film on titanium / J. Kim, S. Pyun, M. Seo // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48, – № 9. – P. 1123–1130.
86. Yi Y. A cyclically actuated electrolytic drug delivery device / Y. Yi, U. Buttner, I.G. Foulds // *Lab on a Chip*. – 2015. – V. 15, – № 17. – P. 3540–3548.
87. Collective behavior of bulk nanobubbles produced by alternating polarity electrolysis / A.V. Postnikov, I.V. Uvarov, N.V. Penkov, V.B. Svetovoy // *Nanoscale*. – 2018. – V. 10, – № 1. – P. 428–435.
88. Characteristics of titanium oxide films deposited by an activated reactive evaporation method / T. Fujii, N. Sakata, J. Takada [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 1994. – V. 9, – № 6. – P. 1468–1473.
89. Lyons M.E. A comparative study of the oxygen evolution reaction on oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in base / M.E. Lyons, M.P. Brandon // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2010. – V. 641, – № 1–2. – P. 119–130.
90. Highly energetic impact of H₂ and O₂ nanobubbles on Pt surface / I.V. Uvarov, P.S. Shlepakov, A.V. Postnikov, V.B. Svetovoy // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – V. 582, – P. 167–176.

91. Szymansky, A. Hardness estimation of minerals, rocks and ceramic materials / A. Szymansky, J. Szymansky ; Elsevier Science Publishers. – Amsterdam 1990, – 330 p. – ISBN 978-0-4449-8898-0.
92. Haynes, W.M. Hand book of Chemistry and Physics. 97th ed. / Haynes W.M. Boca Raton: CRC Press, 2016. – 2670 p. – ISBN 978-1-4987-5429-3.
93. Ryden W. D. Electrical Transport Properties of IrO₂ and RuO₂ /W.D. Ryden, A.W. Lawson, C.C. Sartain // Physical Review B. – 1970. – V. 1, – № 4. – P. 1494–1500.
94. Electrochemical membrane microactuator with a millisecond response time / I.V. Uvarov, M.V. Lokhanin, A.V. Postnikov [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V. 260, – P. 12–20.
95. Li L. Study of scratch drive actuator force characteristics / L. Li, J.G. Brown, D. Uttamchandani // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2002. – V. 12, – № 6. – P. 736–741.
96. Patel C.D. A High–Reliability High–Linearity High–Power RF MEMS Metal–Contact Switch for DC–40–GHz Applications / C.D. Patel, G.M. Rebeiz // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 2012. – V. 60, – № 10. – P. 3096–3112.
97. Khan I. Development of a MEMS repulsive actuator for large out–of–plane force / I. Khan, R. Ben Mrad // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2014. – V. 24, – № 3. – P. 035022.
98. Felder J. Large Vertical Displacement Electrostatic Zipper Microstage Actuators / J. Felder, E. Lee, D.L. DeVoe // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2015. – V. 24, – № 4. – P. 896–903.
99. Ba–Tis F. A 3–DOF MEMS Electrostatic Piston–Tube Actuator / F. Ba–Tis, R. Ben–Mrad // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2015. – V. 24, – № 4. – P. 1173–1184.
100. Contreras D.S. Dynamics of electrostatic inchworm motors for silicon microrobots / D.S. Contreras, K.S.J. Pister // 2017 International Conference on Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales (MARSS). – 2017. – P. 1–6.

101. Schaler E.W. Thin-film repulsive-force electrostatic actuators / E.W. Schaler, T.I. Zohdi, R.S. Fearing // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2018. – V. 270, – P. 252–261.
102. Cellular shape micromachined actuator ribbons / A. Abbasalipour, P. Palit, S. Sheikhlari [et al.] // *Microsystems & Nanoengineering*. – 2022. – V. 8, – № 1.
103. Thin-Film PZT Lateral Actuators With Extended Stroke / K. Oldham, J. Pulskamp, R. Polcawich, M. Dubey // *Journal of Microelectromechanical Systems*. – 2008. – V. 17, – № 4. – P. 890–899.
104. Conway N.J. A strain amplifying piezoelectric MEMS actuator / N.J. Conway, Z.J. Traina, S. Kim // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2007. – V. 17, – № 4. – P. 781–787.
105. Shunt RF MEMS contact switch based on PZT-on-SOI technology / T.G. Ivanov, J.S. Pulskamp, R.G. Polcawich, R.M. Proie // *2012 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium Digest*. – 2012. – P. 1–3.
106. Xie X. A high-force, out-of-plane actuator with a MEMS-enabled microscissor motion amplifier / X. Xie, C. Livermore // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – V. 660, – P. 012026.
107. Jafferis N.T. Design and manufacturing rules for maximizing the performance of polycrystalline piezoelectric bending actuators / N.T. Jafferis, M.J. Smith, R.J. Wood // *Smart Materials and Structures*. – 2015. – V. 24, – № 6. – P. 065023.
108. Wright J. A. A large-force, fully-integrated MEMS magnetic actuator. / J. A Wright, Y. C. Tai, S. C. Chang. // *Proceedings of International Solid State Sensors and Actuators Conference (Transducers' 97) IEEE*. – 1997. – V. 2, – P. 793–796
109. Feldmann M. Novel Microrobots and Micromotors Using Lorentz Force Driven Linear Microactuators Based on Polymer Magnets / M. Feldmann, S. Buttgenbach // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2007. – V. 43, – № 10. – P. 3891–3895.
110. A high-bandwidth electromagnetic MEMS motion stage for scanning applications / Y. Choi, J.J. Gorman, N.G. Dagalakakis [et al.] // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2012. – V. 22, – № 10. – P. 105012.

111. A micro electromagnetic actuator with high force density / Y. Wang, C. Zhi, B. Tang [et al.] // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2021. – V. 331, – P. 112771.
112. Qi C. A MEMS–based electromagnetic membrane actuator utilizing bonded magnets with large displacement / C. Qi, D. Han, T. Shinshi // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2021. – V. 330, – P. 112834.
113. Low–voltage and high–performance electrothermal actuator based on multi–walled carbon nanotube/polymer composites / Z. Zeng, H. Jin, L. Zhang [et al.] // *Carbon*. – 2015. – V. 84, – P. 327–334.
114. Large–Strain, Multiform Movements from Designable Electrothermal Actuators Based on Large Highly Anisotropic Carbon Nanotube Sheets / Q. Li, C. Liu, Y. Lin [et al.] // *ACS Nano*. – 2015. – V. 9, – № 1. – P. 409–418.
115. Sinclair M. A high force low area MEMS thermal actuator / M. Sinclair // *ITHERM 2000. The Seventh Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems* (Cat. No.00CH37069). – None. – P. 127–132.
116. Shape Memory Alloy Actuators for Silicon Microgrippers / M. Garces–Schroder, T. Zimmermann, C. Siemers [et al.] // *Journal of Microelectromechanical Systems*. – 2019. – V. 28, – № 5. – P. 869–881.
117. One–volt–driven superfast polymer actuators based on single–ion conductors / O. Kim, H. Kim, U.H. Choi, M.J. Park // *Nature Communications*. – 2016. – V. 7, – № 1.
118. Ionic covalent organic framework based electrolyte for fast–response ultra–low voltage electrochemical actuators / F. Yu, J. Ciou, S. Chen [et al.] // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13, – № 1.
119. Polysulfonated covalent organic framework as active electrode host for mobile cation guests in electrochemical soft actuator / M. Mahato, M. Garai, V.H. Nguyen [et al.] // *Science Advances*. – 2023. – V. 9, – № 50.
120. Graphitic carbon nitride nanosheet electrode–based high–performance ionic actuator / G. Wu, Y. Hu, Y. Liu [et al.] // *Nature Communications*. – 2015. – V. 6, – № 1. – P. 7258.

121. Newton Output Blocking Force under Low-Voltage Stimulation for Carbon Nanotube–Electroactive Polymer Composite Artificial Muscles / I.P. Chen, M. Yang, C. Yang [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – V. 9, – № 6. – P. 5550–5555.
122. Design of an implantable active microport system for patient specific drug release / A. Geipel, F. Goldschmidtboeing, P. Jantscheff [et al.] // Biomedical Microdevices. – 2008. – V. 10, – № 4. – P. 469–478.
123. A Controllable and Integrated Pump-enabled Microfluidic Chip and Its Application in Droplets Generating / B. Zhao, X. Cui, W. Ren [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – V. 7, – № 1.
124. Insulin Micropump with Embedded Pressure Sensors for Failure Detection and Delivery of Accurate Monitoring / D. Dumont-Fillon, H. Tahriou, C. Conan, E. Chappel // Micromachines. – 2014. – V. 5, – № 4. – P. 1161–1172.
125. An intra-cerebral drug delivery system for freely moving animals / S. Spieth, A. Schumacher, T. Holtzman [et al.] // Biomedical Microdevices. – 2012. – V. 14, – № 5. – P. 799–809.
126. A Skin-Contact-Actuated Micropump for Transdermal Drug Delivery / C. Mousoulis, M. Ochoa, D. Papageorgiou, B. Ziaie // IEEE Transactions on Biomedical Engineering. – 2011. – V. 58, – № 5. – P. 1492–1498.