

М. А. Паращенко, Н. С. Филиппов, В. В. Кириенко, С. И. Романов

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия*

*map@isp.nsc.ru, filippov@isp.nsc.ru
kirienko@isp.nsc.ru, romanov@isp.nsc.ru*

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ПОТОКА ЖИДКОСТИ

Работа посвящена созданию и характеристике сенсора потока жидкости, работающего на основе электрокинетического эффекта – потенциала течения. Продемонстрирована возможность применения кремниевых микроканальных мембран в качестве чувствительного элемента такого потенциометрического сенсора. В экспериментах с использованием деионизованной воды определен электрический отклик сенсора на прохождение жидкости через мембрану. Установлена линейная зависимость рабочей характеристики электрокинетического устройства, определена чувствительность и сделана оценка быстродействия. Предложена конструкция сенсора, оптимальная для применения в микрофлюидных системах.

Ключевые слова: макропористый кремний, микроканальная мембрана, потенциал течения, микрофлюидная система, сенсор потока жидкости.

Введение

В последние годы наблюдалось стремительное развитие микро- и нанофлюидных систем, применяемых при решении различных биоаналитических задач для медицины, молекулярной биологии, вирусологии и геномной инженерии. В этой связи все чаще возникала потребность в универсальном высокотехнологичном материале для изготовления основных элементов многофункциональных биоаналитических комплексов. На роль такого материала идеально подходил пористый кремний, на основе которого создавались биосенсоры [1–3], молекулярные и клеточные фильтры [4–6], твердотельные носители с огромной внутренней поверхностью и широким диапазоном линейных размеров пор – от нескольких нанометров до десятков микрометров [7–9]. Пористый кремний предоставлял практически неограниченные возможности для модификации своей структуры, высшим проявлением которой были высокоупорядоченные формы материала – микро- и наноканальный кремний [10].

По многим причинам биосовместимый микроканальный кремний рассматривался как наиболее перспективный материал для создания компактных электроосмотических насосов [11]. Микронасосы подобного типа всегда привлекали внимание простотой изготовления, легкостью интеграции в сложные микро- и нанофлюидные системы и, самое главное, отсутствием движущихся частей, что обеспечивало высокую надежность и долговечность транспортного устройства. Однако в прецизионных системах при работе подобных микронасосов неизбежно возникала проблема точного и не возмущающего контроля за транспортом анализируемых биологических растворов.

Измерения потока жидкости могли быть выполнены с помощью различных микроэлектромеханических сенсоров и приборов [12], однако большинство из них было не совместимо с биологическими системами в силу своей конструкции или принципа работы. В настоящее время существуют работы, посвященные созданию сенсоров, которые регистрируют потенциал течения, возникающий на краях капилляра или мем-

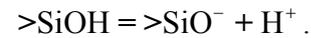
браны при протекании жидкости [13–15]. Эти компактные потенциометрические устройства, действующие на основе электрокинетического явления, были разработаны и изготовлены как в планарном (кремний, стекло) [13; 14], так и в объемном [15] исполнении (коммерчески доступные стеклянные фильтры). Очень перспективным материалом в этом направлении исследований, на наш взгляд, является микроканальный кремний с упорядоченной структурой сквозных каналов. Мембраны из этого материала еще не были изучены в качестве чувствительного элемента подобных сенсоров.

В настоящей работе сделан первый шаг в создании потенциометрического сенсора потока жидкости на основе кремниевой микроканальной мембраны, который был апробирован на повсеместно используемой в биологических исследованиях в качестве основного растворителя деионизованной воде.

Электрокинетический сенсор

Принцип работы. Основным элементом созданного устройства являлась кремниевая микроканальная мембрана, стенки которой закрыты слоем двуокиси кремния, сформированным высокотемпературным окислением кремния в парах воды. На поверхности двуокиси кремния при контакте с деионизованной водой ($\text{pH} \sim 7$) происходила диссоциация поверхностных ионогенных групп твердой фазы SiO_2 [16–18] с образованием

приграничного слоя, содержащего связанный поверхностный O^- и ионы H^+ в растворе:



Электростатическое взаимодействие зарядов противоположного знака приводило к образованию двойного электрического слоя (ДЭС), представляющего собой пространственно разделенные отрицательно заряженные группы SiO^- на поверхности двуокиси кремния и положительно заряженные ионы водорода (противоионы), сосредоточенные вблизи нее (рис. 1, 1).

Для растворов электролитов двойной электрический слой, состоящий из зарядов противоположного знака, может быть рассмотрен как конденсатор. В модели Гуи – Чепмена – Штерна [19] внешнюю обкладку этого конденсатора разделили на слой Штерна из неподвижных противоионов, относительно крепко «привязанных» к поверхности твердой фазы, и на диффузный слой подвижных ионов. Протяженность диффузного слоя определялась длиной экранирования Дебая λ_D , на которой происходило падение внутреннего электростатического потенциала в e раз. Длина Дебая зависела исключительно от свойств жидкости, а не от заряда и потенциала поверхности твердой фазы [20]. При возникновении потока электролита через каналы мембраны движущаяся масса жидкости увлекала за собой ионы, находящиеся в диффузной части ДЭС (рис. 1, 2). В результате происходил вынос противоионов одного знака на одну сторону мембраны (рис. 1, 3). Движение зарядов вдоль стенок каналов представляло собой поверхностный конвективный ток I_s . Из-за перераспределения зарядов между противоположными сторонами мембраны появлялась разность потенциалов, называемая потенциалом течения V_s . Потенциал течения порождал вторичный объемный ток проводимости I_c , обратный по направлению к конвективному току I_s . Разность потенциалов возрастала до тех пор, пока объемный ток не становился равным поверхностному току, и в стационарном состоянии не принимала максимальное значение. В работе [13] была решена электрогидродинамическая задача течения жидкости через микроканал, имеющий круглое и прямоугольное поперечные сечения. В приближении, когда длина Дебая была меньше радиуса микро-

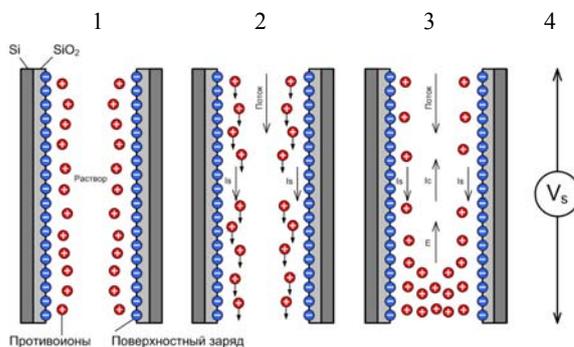


Рис. 1. Возникновение потенциала течения: 1 – образование двойного электрического слоя в микроканале; 2 – увлечение противоионов (катионов) потоком жидкости и появление конвективного тока; 3 – зарождение вторичного объемного тока; 4 – возникновение потенциала течения. На рисунке подвижные анионы не показаны

канала, получены аналитические выражения, связывающие потенциал течения V_s , расход жидкости Q и разность давлений ΔP , вызывающая течение. Не вдаваясь в детали, функциональная зависимость между этими величинами могла быть представлена в виде

$$V_s = f_1(s_1, s_2) \cdot Q = f_2(s_1, s_2) \cdot \Delta P,$$

где функции $f_1(s_1, s_2)$ и $f_2(s_1, s_2)$ зависели только от параметров s_1 и s_2 , характеризующих структуру микроканала и раствор электролита соответственно. Важно отметить, что имела место прямо пропорциональная зависимость между измеряемым сенсором напряжением и расходом жидкости или скоростью потока жидкости на любом участке транспортной магистрали микрофлюидной системы (Q , деленная на площадь сечения интересующего участка).

Изготовление микроканальной мембраны. Основу сенсора – кремниевую микроканальную мембрану с ячейкой каналов 10×10 мкм², диаметром 8 мм, площадью 0,5 см² и толщиной 230 мкм, заключенную в монолитное обрамление, получали методом анодного электрохимического травления пластины монокристаллического кремния с проводимостью *p*-типа, удельным сопротивлением 40 Ом·см и кристаллографической ориентацией поверхности (100). Детальное описание процесса анодного травления кремния представлено ранее в [21; 22]. Схема изготовления мембраны приведена на рис. 2. На рис. 3 представлено изображение фронтальной поверхности мембраны, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Морфология входных отверстий в каналы на противоположных сторонах мембраны различалась, что было связано со способом вскрытия микроканалов, благодаря чему поверхности имели разные коэффициенты прозрачности (отношение площади, не заполненной материалом, к общей площади поверхности). Для использованной в экспериментах микроканальной мембраны коэффициент прозрачности фронтальной поверхности был равным 66 %, в то время как у тыльной – более 90 %. Схематично структурная асимметрия сквозных микроканалов отражена на рис. 2, этапы изготовления 5 и 6. Термическое окисление в парах воды при 1 000 °С в течение 1 ч позволило сформировать на всей поверхности кремниевой структуры слой SiO₂ толщиной 90 нм (этап 6 на рис. 2).

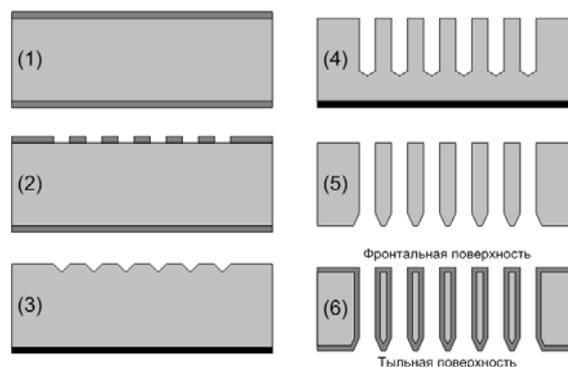


Рис. 2. Схема изготовления кремниевой микроканальной мембраны. Основные этапы: 1 – термическое окисление пластины кремния; 2 – вскрытие окон в слое диэлектрика; 3 – получение затравочных ямок; 4 – анодное электрохимическое травление; 5 – вскрытие микроканалов; 6 – высокотемпературное окисление микроканальной мембраны с формированием поверхностной структуры двуокись кремния – кремний

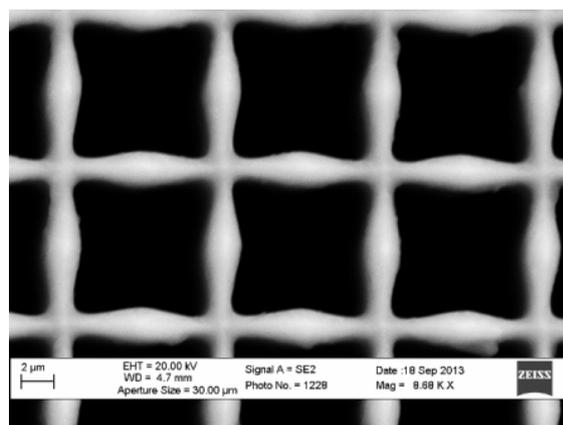


Рис. 3. СЭМ-изображение фронтальной поверхности кремниевой микроканальной мембраны с ячейкой каналов 10×10 мкм² после операции высокотемпературного окисления (см. рис. 2, этап 6)

Конструкция сенсора. Изготовленная микроканальная мембрана помещалась в симметричную двухкамерную ячейку, имеющую сквозной вертикальный канал диаметром 2,5 мм (рис. 4). Внутри ячейки на расстоянии 200 мкм с обеих сторон от мембраны располагались сетчатые вольфрамовые электроды толщиной 50 мкм с отверстиями гексагональной формы, поперечный размер которых составлял 150 мкм. Расстояние между электродами с учетом толщины мембраны и уплотняющих колец, изготовленных из полидиметилсилоксана, было приблизительно 600 мкм. Над ячейкой вертикально закреплялся стеклянный калибро-

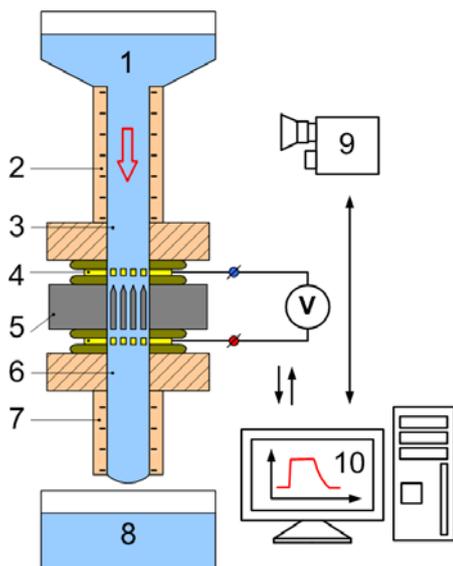


Рис. 4. Схема сенсорного устройства с измерительным стендом: 1 – загрузочный резервуар; 2 – стеклянный калиброванный капилляр; 3 – верхняя камера; 4 – вольфрамовые электроды и уплотняющие кольца; 5 – микроканальная мембрана; 6 – нижняя камера; 7 – гибкий капилляр; 8 – накопитель; 9 – видеокамера; 10 – ЭВМ. Стрелка показывает направление движения жидкости

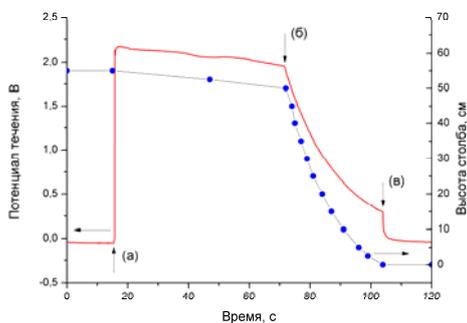


Рис. 5. Типичные зависимости потенциала течения (сплошная красная линия) и высоты столба жидкости над мембраной (линия, проведенная через точки) от времени при движении воды через электрокинетический сенсор: а – открытие вентиля, начало течения жидкости; а–б – истечение жидкости из резервуара; б–в – прохождение жидкости по стеклянному калиброванному капилляру; в – прекращение движения жидкости через мембрану сенсора

ванный капилляр с внутренним диаметром 2,5 мм длиной 500 мм. Капилляр крепился к загрузочному резервуару высотой 100 мм с внутренним диаметром 20 мм. При заполнении резервуара и капилляра деионизованной водой создавалось давление на микроканальную мембрану, которая для уменьшения гидродинамического сопротивления была

обращена тыльной стороной (сторона с большим коэффициентом прозрачности) к потоку жидкости. К выходному отверстию ячейки присоединялся гибкий капилляр длиной 120 мм, через который прошедшая через устройство вода сливалась в накопитель. В гибкий капилляр был встроен специальный вентиль, позволяющий перекрывать поток жидкости через систему. На схематичном изображении сенсорного устройства с измерительным стендом (см. рис. 4) вентиль не показан.

Методика измерений. Измеряемыми величинами являлись высота столба жидкости над мембраной и возникающее между электродами напряжение электрического поля (потенциал течения). Изменение высоты столба жидкости в загрузочном резервуаре и стеклянном калиброванном капилляре относительно мембраны регистрировали с помощью видеокамеры. Создаваемый потоком воды потенциал течения фиксировался с помощью цифрового мультиметра «Keithley 2000», работающего в режиме вольтметра (входное сопротивление > 10 ГОм). Управление процессами измерения, накопления, сохранения и вывода получаемых данных осуществлялось с помощью ЭВМ с использованием протокола GPIB под контролем программного обеспечения, созданного в среде разработки Embarcadero RAD Studio XE2.

Все измерения проводились при комнатной температуре по следующей схеме:

- 1) предварительная продувка системы инертным газом (аргоном) с целью восстановления исходного состояния сенсора;
- 2) заливка в систему деионизованной воды специальным калиброванным дозатором;
- 3) открывание перекрывающего транспортную магистраль вентиля;
- 4) регистрация высоты столба жидкости над мембраной и непрерывное измерение межэлектродного напряжения.

В работе использовалась чистая деионизованная вода ($\text{pH} = 6,5$), полученная с помощью установки очистки воды «Milli-Q Integral-10» (Millipore).

Результаты и обсуждение

Во всех экспериментах сенсор на основе кремниевой микроканальной мембраны демонстрировал появление на электродах на-

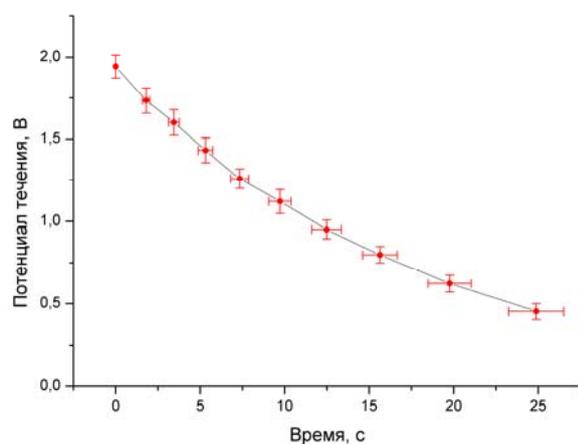
пряжения электрического поля при прохождении через него рабочей жидкости. Нижний электрод, расположенный на выходе воды из мембраны, имел положительную поляризацию. Это было обусловлено тем, что на поверхности микроканалов находился диэлектрический слой SiO_2 , несущий отрицательный заряд, возникающий при контакте с деионизованной водой ($\text{pH} = 6,5$). В результате внутри микроканалов формировался диффузный слой избыточных катионов, в нашем случае протонов, которые при движении жидкости устремлялись к нижнему электроду, заряжая его положительным потенциалом.

Рисунок 5 демонстрирует типичные зависимости синхронно регистрируемых потенциала течения и высоты столба воды над микроканальной мембраной во время движения жидкости по транспортной магистрали системы. На полученных кривых отмечены характерные отрезки времени. При открывании вентиля (стрелка *a*) напряжение между электродами сенсора резко увеличи-

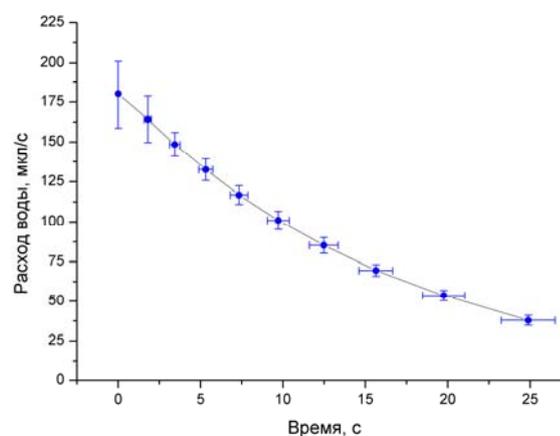
лось – с $V_0 = -0,053$ В до $V_s = 2,17$ В, и в дальнейшем уменьшалось по мере падения уровня воды сначала в резервуаре, а затем и в стеклянном капилляре. В момент времени *b* уровень воды в капилляре опустился до мембраны, и движение жидкости прекратилось. При этом потенциал течения V_s резко уменьшился с 0,3 В до исходного значения напряжения V_0 . Для интервала времени *b–в*, когда движение жидкости происходило в калиброванном капилляре, на рис. 6 приведены временные зависимости потенциала течения $V_s(t)$, расхода воды $Q(t)$ и разности давлений на мембране $\Delta P(t)$. Используя эти данные и исключая t , были получены уже рабочие характеристики созданного сенсора $V_s(Q)$ и $V_s(\Delta P)$, которые представлены на рис. 7. Установленные линейные зависимости легко аппроксимировались следующими функциями:

$$V_s = k_{VQ} \cdot Q = k_{VP} \cdot \Delta P,$$

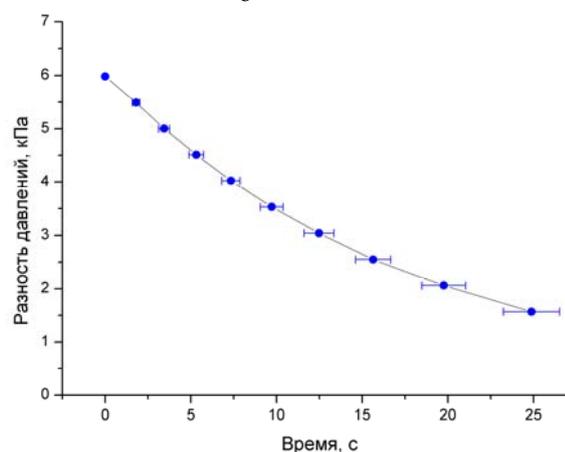
где $k_{VQ} = 0,01$ В·с/мкл и $k_{VP} = 0,32$ В/кПа.



а



б



в

Рис. 6. Зависимость потенциала течения (а) и расхода жидкости (б) от времени прохождения деионизованной воды по калиброванному капилляру; изменение разности давлений (в), оказываемых жидкостью на микроканальную мембрану, во времени при течении деионизованной воды в калиброванном капилляре. Интервал ошибок измерений указан с доверительной вероятностью 90 %

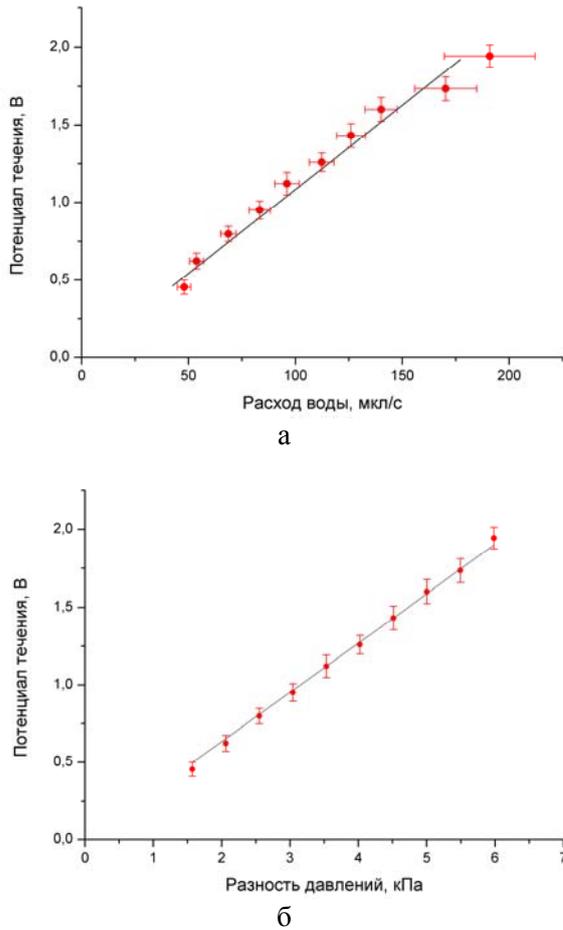


Рис. 7. Зависимость потенциала течения от расхода жидкости (а) при прохождении деионизованной воды через калиброванный капилляр и от разности давлений (б), оказываемых деионизованной водой на микроканальную мембрану при прохождении калиброванного капилляра. Интервал ошибок измерений указан с доверительной вероятностью 90 %

Потенциал течения V_s как выходной сигнал созданного электрокинетического сенсора был измерен для расхода воды Q , изменяющегося в диапазоне 50–200 мкл/с. В этих пределах чувствительность потенциалометрического устройства составила величину $S = \Delta V_s / \Delta Q = k_{VQ} = 0,01$ В·с/мкл. Другими словами, изменение расхода воды Q как измеряемой величины на 1 мкл/с приводило к изменению выходного сигнала сенсора на 10 мВ, что для измерений электрических величин далеко не предел. Однако для установления пороговой чувствительности рассматриваемого средства измерений необходимо использовать источник сверхмалых потоков жидкостей, что и предполагается сделать в последующих исследованиях.

Время установления и релаксации стационарного максимального значения потенциала течения V_s было оценено в ходе многочисленных испытаний реакции сенсора на подачу и отключение потока жидкости. Время нарастания переднего и затухания заднего фронтов повторяющихся импульсов V_s не превышало 200 мс. Полученная таким образом верхняя оценка быстродействия предлагаемого прибора уже допускает его применение для контроля пульсирующих течений жидкостей в микрофлюидных системах с частотами, по крайней мере, не превышающими 5 Гц.

Дальнейшая оптимизация структуры электрокинетического сенсора потока жидкости, например созданием металлических электродов непосредственно на поверхностях микроканальной мембраны, позволит улучшить основные характеристики устройства, а именно чувствительность, пороговую чувствительность, рабочий диапазон и быстродействие.

Заключение

Полученные данные убедительно показали, что потенциалометрический электрокинетический сенсор потока жидкости, созданный на основе асимметричной кремниевой микроканальной мембраны, может быть эффективным устройством для применения в микро- и нанофлюидных системах. В экспериментах с использованием деионизованной воды была установлена зависимость потенциала течения от расхода жидкости, проходящей через мембрану, в диапазоне потоков 50–200 мкл/с. Потенциал течения изменялся в пределах 0,5–2 В. В соответствии с теорией электрокинетического явления зависимость имела линейный характер с чувствительностью сенсора 0,01 В·с/мкл. Стационарное и максимальное значение потенциала течения устанавливалось в пределах 200 мс.

Намечен путь оптимизации структуры разработанного сенсора, который позволит создать устройство, обеспечивающее точный контроль за транспортом жидких сред в микро- и нанофлюидных системах.

Результаты настоящей работы стали основой для разработки новых, более простых и эффективных сенсорных систем, работающих на основе электрокинетического явления потенциала течения.

Часть исследований выполнена на оборудовании ЦКП «Наноструктуры».

Список литературы

1. Паращенко М. А., Вандышева Н. В., Кириенко В. В., Филиппов Н. С., Романов С. И. Сенсор на основе кремниевого микроканального резистора // Микроэлектроника. 2013. Т. 42, № 1. С. 23–33.
2. Jane A., Dronov R., Hodges A., Voelcker N. H. Porous silicon biosensors on the advance // Trends in Biotechnology. 2009. Vol. 27. No. 4. P. 230–239.
3. Saha H. Porous Silicon Sensors – Elusive and Erudite // Int. J. on Smart Sensing and Intelligent Systems. 2008. Vol. 1. No. 1. P. 34–56.
4. Létant S. E., van Buuren T. W., Terminello L. J. Nanochannel Arrays on Silicon Platforms by Electrochemistry // Nano Lett. 2004. Vol. 4. No. 9. P. 1705–1707.
5. Филиппов Н. С., Вандышева Н. В., Паращенко М. А., Косолюбов С. С., Семенова О. И., Анарбаев Р. О., Пышный Д. В., Пышная И. А., Романов С. И. Электрофоретическое осаждение коллоидных наночастиц CdS на аморфную кремниевую мембрану // ФТП. 2014. Т. 48, № 7. С. 995–1001.
6. Вайнер О. Б., Запорожченко И. А., Романов С. И., Миронов С. Г., Пышный Д. В., Пышная И. А., Дмитриенко Е. В., Лактионов П. П. Использование микроканальных кремниевых матриц для размер-селективной сепарации клеток // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Биология, клиническая медицина. 2010. Т. 8, вып. 2. С. 5–12.
7. Searson P. C. Porous silicon membranes // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59. № 7. P. 832–833.
8. Yamaguchi R., Miyamoto K., Ishibashi K. et al. DNA hybridization detection by porous silicon-based DNA microarray in conjugation with infrared microspectroscopy // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. No. 1. P. 014303.
9. Романов С. И., Пышный Д. В., Вандышева Н. В., Ломзов А. А., Бубликов А. В. Кремниевая микроканальная матрица для биочиповых технологий // Нано- и микро-системная техника. 2007. № 9. С. 55–61.
10. Романов С. И. Прикладной и фундаментальный пористый кремний // Юбилейный сборник избранных трудов Института физики полупроводников им А. В. Ржанова СО РАН (1964–2014) / Под ред. А. В. Латышевой, А. В. Двуреченского, А. Л. Асеева. Новосибирск: Параллель, 2014. С. 626–645.
11. Паращенко М. А., Филиппов Н. С., Кириенко В. В., Романов С. И. Электроосмотический насос на основе асимметричных кремниевых микроканальных мембран // Автометрия. 2014. Т. 50, № 3. С. 121–129.
12. Nguyen N. T. Micromachined flow sensors – a review // Flow Meas. Instrum. 1997. Vol. 8. No. 1. P. 7–16.
13. Kim D.-K., Majumdar A., Kim S. J. Electrokinetic flow meter // Sensors and Actuators A. 2007. Vol. 136. P. 80–89.
14. Kim D.-K., Kim D., Kim S. J. An electrokinetic pressure sensor // J. Micromech. Microeng. 2008. Vol. 18. P. 055006.
15. Dendo I. A Micro-Dimensional Tip Streaming Potential Pressure Sensor // 14th Annual International Conference of the IEEE. 1992. Vol. 1. P. 151–152.
16. Papirer E. Adsorption on Silica Surfaces. N. Y.: Marcel Dekker Inc, 2000. 774 p.
17. Parida S. K., Dash S., Patel S., Mishra B. K. Adsorption of organic molecules on silica surface // Advances in Colloid and Interface Science. 2006. Vol. 121. No. 1–3. P. 77–110.
18. Hunter R. J. Zeta potential in colloid science: Principles and applications. N. Y.: Academic Press, 1981. 386 p.
19. Probstein R. F. Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction. N. Y.: John Wiley and Sons Inc, 1994. 416 p.
20. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
21. Пат. № 2 388 109 РФ. Способ получения кремниевой микроканальной мембраны в монолитном обрамлении / Вандышева Н. В., Романов С. И. 27.04.2010. Бюл. № 12.
22. Пат. № 2 410 792 РФ. Способ получения кремниевой микроканальной матрицы / Вандышева Н. В., Косолюбов С. С., Романов С. И. 27.01.2011. Бюл. № 3.
23. Гридчин В. А., Драгунов В. П. Физика микросистем: Учеб. пособие: В 2 ч. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. Ч. 1. 416 с.

24. *Sbai M., Szymczyk A., Fievet P. et al.* Influence of the membrane pore conductance on tangential streaming potential // *Langmuir*. 2003. Vol. 19. No. 21. P. 8867–8871.

Список принятых обозначений

ДЭС – двойной электрический слой
 I_s – поверхностный конвективный ток
 I_c – объемный ток проводимости
 V_s – потенциал течения

V_0 – начальное значение напряжения между электродами

Q – объемный расход жидкости

ΔP – разность давлений, вызывающая течение

t – время

k_{VQ}, k_{VP} – коэффициенты линейной аппроксимации

S – чувствительность сенсора

Материал поступил в редколлегию 10.04.2014

M. A. Parashchenko, N. S. Filippov, V. V. Kirienko, S. I. Romanov

ELECTROKINETIC LIQUID FLOW SENSOR

This paper deals with fabrication and characterization of liquid flow sensor based on electrokinetic effect – streaming potential. The possibility of using silicon microchannel membrane as a sensing element of the sensor has been demonstrated. Electric response of the sensor has been determined by passing deionized water through the membrane. A linear dependence of the operating characteristic has been found. Sensitivity and performance of the electrokinetic device have been evaluated. The optimal design of the liquid flow sensor has been proposed.

Keywords: macroporous silicon, microchannel membrane, streaming potential, microfluidic system, liquid flow sensor.