

به نام خدا

(نام دانشگاه)

عنوان پروژه

()

ارائه دهنده

()

استاد راهنما

()

(زمان ارائه)

۴	چکیده.....
۵	فصل اول: مقدمه.....
۱۶	فصل دوم: مرور بر منابع.....
۱۷	۲,۱ حالت توزیع قطرات.....
۱۷	۲,۲ جریان مداوم.....
۱۷	۲,۳ قطره های آن دیماند.....
۱۸	۲,۴ حالت گذار از DoD به CS.....
۱۸	۲,۵ حالت انتقال مایع.....
۱۹	۲,۵,۱ تماس با سطح.....
۱۹	۲,۵,۲ بدون تماس با سطح.....
۲۶	فصل سوم: روش آزمایش.....
۲۶	۳,۱ آنودایز کردن.....
۲۷	۳,۲ جریان - ولتاژ و اندازه گیری ظرفیت.....
۲۸	۳,۳ بازتاب اشعه ایکس (XRR) [۷۴].....
۳۱	۳,۴ اسکن پروب کلوین.....
۳۲	۳,۵ زاویه تماس استاتیک.....
۳۳	۳,۶ زاویه تماس دینامیک.....
۳۴	۳,۷ میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس.....
۳۵	۳,۸ میکروسکوپ نیروی اتمی.....
۳۵	۳,۹ مات- شاتکی.....
۳۸	فصل چهارم: نتایج و بحث.....
۳۸	۴,۱ اکسید آلومینیوم + Cytob.....
۳۸	۴,۱,۱ Electrowetting استاتیک.....
۳۹	۴,۱,۱,۱ اثر ضخامت اکسید.....
۴۴	۴,۱,۱,۲ اثر ضخامت پلیمر.....
۴۵	۴,۱,۲ الکترووتینگ چرخه ای.....

۴۷	..... اسکن کلوین پروب.....	۴,۱,۳
۵۰	..... Cytop + اکسید تانتالوم.....	۴,۲
۵۰	..... الکترووتینگ استاتیک.....	۴,۲,۱
۵۲	..... الکترووتینگ چرخه ای.....	۴,۲,۲
۵۳	..... ODPA + اکسید.....	۴,۳
۵۴	..... الکترووتینگ استاتیک.....	۴,۳,۱
۵۶	..... بررسی الکترووتینگ چرخه ای.....	۴,۳,۲
۵۷	..... الکترووتینگ دینامیک.....	۴,۴
۵۹	..... فصل پنجم: بیان نتایج و توصیه ها.....	
۵۹	..... ۵,۱- نتیجه گیری.....	
۶۲	..... ۵,۲-پیشنهادات آینده.....	
۶۵	..... منابع.....	

## چکیده

اثر الکتروپینگ به صورت «تغییر در زاویه تماس الکتروولیت و جسم جامد به دلیل اختلاف پتانسیل اعمال شده بین جامد و مایع» تعریف شده است. پدیده الکترووتینگ می تواند به عنوان نیروهایی که از میدان الکتريکی اعمال شود قابل درک باشد. زمینه حاشیه در گوشه های قطره الکتروولیت به سمت جلو و قطره های پایین بر روی الکتروود، سبب کاهش زاویه تماس ماکروسکوپی و افزایش سطح تماس قطره می شود. الکترووتینگ را می-توان از دیدگاه ترمودینامیکی نیز مشاهده کرد. از آنجا که کشش سطحی یک رابط است که به عنوان انرژی آزاد ذرات مورد نیاز برای ایجاد یک منطقه خاص از که سطح تعریف شده است، که شامل هر دو اجزای شیمیایی و الکتريکی که تاثیر قابل توجهی در آن معادله دارند می شود. جزء شیمیایی فقط کشش سطحی طبیعی از رابط جامد / الکتروولیت با میدان الکتريکی است. جزء الکتريکی از انرژی ذخیره شده در خازن بین جسم رسانا و الکتروولیت تشکیل شده است

در این مقاله سیستم های الکترووتینگ برای ولتاژهای پایین طراحی شده اند. در این مقاله سعی شده که دو لایه مواد برای دستیابی به افزایش ظرفیت در ولتاژ اعمال شده زیر ۲۰ ولت و کمتر ایجاد شود. بدین منظور از یک لایه اکسید فلزی و یک لایه پلیمر آبگریز استفاده شد. اکسیدهای استفاده شده در این پژوهش اکسید آلومینیوم و تانتالوم می باشند. همچنین پلیمر بکار رفته در این پایان نامه، Cytos است. عملکرد این مواد در حالات مختلف الکترووتینگ از جمله حالت چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی های بیشتر از آنالیز SEM و AFM استفاده شد. برای انجام اندازه گیری های الکترونیکی از تانسئومتر استفاده گردید. تغییر کلی در زاویه تماس به ۲۵-۳۰ درجه از زاویه تماس پایه آبگریز ۱۱۰ درجه ای محدود شده تا زاویه تماس اشباع بین ۸۰-۸۵ درجه را محدود کند. نتایج حاصل از این پژوهش به طور مفصل در بخش نتیجه گیری توضیح داده شده است. نتایج این پایان نامه می توان در صنایع مختلف الکترونیکی، نانو فناوری، پزشکی و ... استفاده کرد.

## فصل اول: مقدمه

با توجه به تسلط نیروهای سطحی با افزایش نسبت سطح به حجم، تغییرات حجم نانو سیالات از میکرو به نانو با چالش زیادی رو به رو است [۱, ۲]. به طور معمول، پمپ های خارجی یا پمپ های تراشه ای دقیق با میکرو تراشه برای ایجاد شیب فشار در حرکت سیال استفاده می شود. به طور خلاصه، خاصیت ترشوندگی یک سطح را می توان با اعمال میدان الکتریکی دستکاری کرد. این پدیده، که به عنوان الکترووتینگ شناخته می شود، شامل گسترش یک قطره مایع است که بر روی یک الکتروود قرار می گیرد [۳, ۴]. براساس این کشف، دانشمندان بر این باور بودند دستگاههای مبتنی بر الکترووتینگ که حاوی لایه دی الکتریک اضافه شده بین قطره و یک الکتروود رسانا هستند، اعمال ولتاژهای بزرگ را تحمل می کنند و باعث تغییر قابل توجه زاویه تماس می شوند. دستگاه هایی که از این اثر استفاده می کنند شامل نمایشگرهای الکترواپتیک، کاغذ الکترونیکی و لنزهای تمرکز هستند. علاوه بر این، الکترووتینگ با کنترل انتقال قطره در سراسر طول الکتروود به کاربردهای وسیعی در علم تراشه های آزمایشگاهی دست یافت [۵, ۶].

مدیریت و کار با مایعات در مقیاس میکرو یا نانو لیتر، چالش های مهمی را به همراه دارد زیرا فیزیک بنیادین سیالات در چنین مقیاس هایی، به علت تنش سطحی و غلظت ویسکوزیته بر نیروهای ناشی از آن، به شدت تغییر می کند [۵, ۷]. سیستم های آزمایشگاهی از پمپ ها برای تولید گرادیان فشار استفاده می کنند و انتقال سیال را فعال می کنند، اما در ابتدا پمپ ها خارج از ساختار تراشه قرار داشتند که باعث ایجاد محدودیت هایی در حرکت و کاربرد دستگاه می شد. در سیستم های که تراشه در خود دستگاه قرار داشت، پمپ های مکانیکی با تکیه بر اجزای کاملاً میکرو ماشینی استفاده می شد، اما با هزینه های بالا و قابلیت اطمینان کم این مکانیزم ها را محدود کرد [۸].

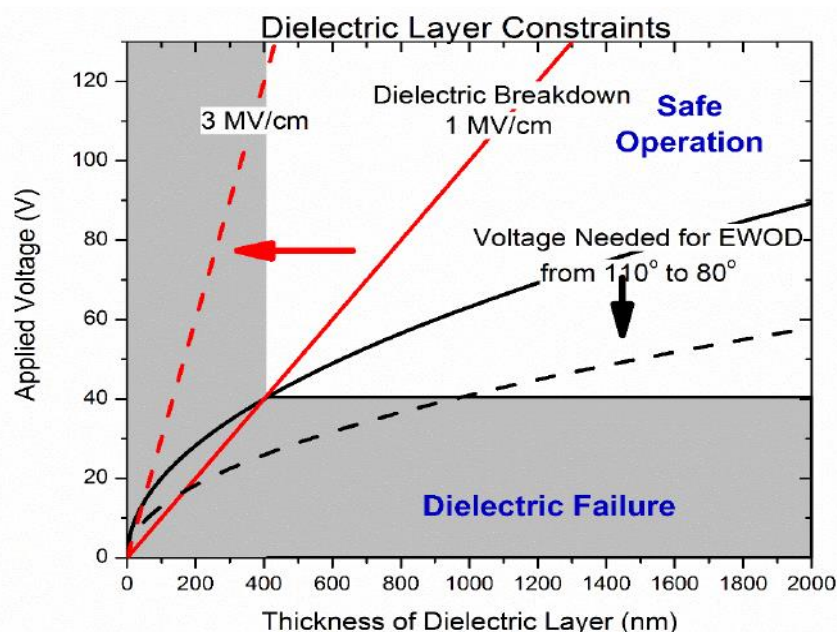
در ابتدا، پلیمرها به عنوان لایه دی الکتریک از انتقال جریان بین مایع و الکتروود جلوگیری می کردند، به این صورت که سطح آبگریزی به منظور کاهش مقاومت حرکت قطره ایجاد می کردند. با این حال، این لایه ها

معمولا بیش از یک میکرون ضخامت دارند. در نتیجه، این لایه ها به بیش از ۱۰۰ ولت برای تغییر زاویه تماس نیاز داشتند. برای کاهش این میزان ولتاژ، دانشمندان به فکر استفاده از مواد تازه ای افتادند [۹] [۸].

دستکاری سطح مرطوب می تواند از طریق کنترل حرارتی (thermocapillarity) یا کنترل الکتریکی (electrocapillarity) به دست آید، زیرا با توجه به کارایی بالاتری در کنار اجتناب از حرارت دهی به سیال، کنترل الکتریکی بهتر انجام می شود [۹, ۱۰]. اثر الکتروکاپیلاریتی یک قطره بر روی سطح الکتروود به عنوان الکترووتینگ شناخته می شود. این پدیده عبارت است از ارتقاء قابلیت ترشوندگی سطح توسط اعمال میدان الکتریکی [۹, ۱۱]. در ابتدا، الکترووتینگ در فلزات با موفقیت محدود به کار گرفته شد، زیرا در فلزات تنها تغییر زاویه تماس کوچکی قبل از الکتروولیز محلول های آبی رخ می داد. در سال ۱۹۹۳، برگ کشف کرد که استفاده از یک لایه عایق الکتریکی بین الکتروود و الکتروولیت، باعث تغییر زاویه تماس برگشت پذیر در مقیاس بزرگ می شود، به این ترتیب الکترووتینگ بر دی الکتریک یا EWOD (Electrowetting on dielectric) ایجاد شد [۵]. توانایی ارائه کنترل برگشت پذیر و دقیق زاویه تماس، فرصتی برای ایجاد بسیاری از برنامه های جدید بر اساس این اثر ایجاد کرد. دستگاه های تجاری مبتنی بر EWOD در حال حاضر عبارتند از: صفحه نمایش الکترواپتیک (شرکت Liquidvista) [۱۲]، لنزهای فوکوس متغیر (شرکت Varioptic) [۱۳]، کاغذ الکترونیکی (شرکت پلاستیک لوجیک) [۱۰] و سایر کارهای آزمایشگاهی بر تراشه [۱۴].

برای دستیابی به عملکرد EWOD مناسب، لایه دی الکتریک باید عایق بندی شود، دارای قدرت دی الکتریک قابل توجه باشد و زاویه تماس اولیه بیش از ۱۰۰ درجه باشد [۱۵]. تئوری لیپمان-یانگ معادله ای برای پیش بینی تغییر زاویه تماس با ولتاژ اعمال شده است که بستگی به ظرفیت لایه دی الکتریک دارد. بنابراین، زمانی که ضخامت لایه دی الکتریک کاهش می یابد، ولتاژ مورد نیاز برای دستیابی به زاویه تماس داده شده نیز تغییر می کند. در واقع، ویژگی های شکست لایه نیز باید در نظر گرفته شود [۱۶]. حداکثر ولتاژ کاربردی در یک ضخامت مشخص مربوط به میدان شکسته است که محدودیت اساسی در ضخامت لایه دی الکتریک را نشان می دهد. اثر متقابل ثابت دی الکتریک، ضخامت و استحکام شکست آن در شکل ۱ نشان داده شده

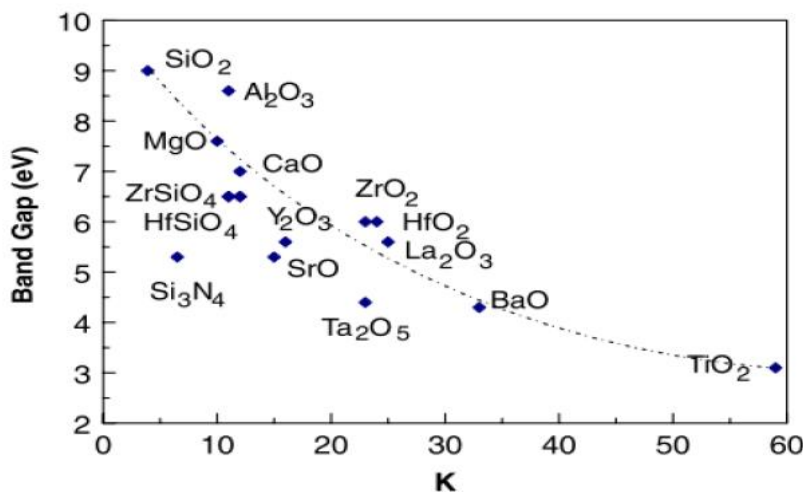
است. داده های یک پلیمر تجاری آبریز EWOD معمولی ، Cytop، با خطوط پر رنگ نشان داده شده است، استحکام میدان شکست غیر مستقل خطی به رنگ قرمز و ولتاژ ریشه مربع مورد نیاز برای ۳۰ درجه تغییر زاویه تماس به رنگ سیاه نشان داده شده است. تغییر زاویه تماس ۳۰ درجه برای سیستم های موجود در هوا در عمل EWOD معمولاً حداکثر است [۱۷]. محدودیت عملیاتی پلیمر برای دستیابی به این تغییر زاویه تماس با سوئیچ میدان مغناطیسی (رنگ قرمز) با زاویه تماس مورد نیاز تغییر ولتاژ در ۴۰ ولت همراه است. اگر ولتاژ پایین نسبت به این حد عملیاتی اعمال شود، تغییر در زاویه تماس باید کمتر از ۳۰ درجه باشد یا لایه دی الکتریک، که با رنگ خاکستری نشان داده شده، مورد بررسی قرار گیرد [۱۸]. پلیمر دارای میدان شکستگی کم (۱۰۰ / ۱۰۰) است و نیاز به بیش از ۴۰۰ نانومتر برای دستیابی به تغییر زاویه تماس بدون شکست دارد. حداقل ولتاژ عملیاتی را می توان با انتخاب یک مقاومت قوی تر شکست و / یا ثابت ماده دی الکتریک، نشان داد که در شکل ۱ با منحنی خط چین بیان شده است. اگر هر دو خواص مواد سه بار افزایش پیدا کنند، بهبود ترکیب باعث کاهش ولتاژ کاری به ۶ ولت می شود و نیاز به یک لایه دی الکتریک ضخیم با ضخامت ۲۰ نانومتر دارد [۱۹].



شکل ۱- حداقل ولتاژ و ضخامت لایه دی الکتریکی مورد نیاز برای ۳۰ درجه تغییر زاویه در عملیات EWOD برای ۱۰۰ / ۱۰۰

[۲۰] cm

محرك اصلی برای به حداقل رساندن وابستگی ولتاژ به زاویه تماس، استفاده از ماده ای با ثابت دی الکتریک زیاد به عنوان لایه دی الکتریک اولیه است. مواد دی الکتریک باید مشابه با جریان  $\text{SiO}_2$  به عنوان اکسید کننده ورودی در CMOS است [۲۱]. دی الکتریک باید به عنوان یک عایق کاری، به ویژه در رابطه با الکترولیت های آبی استفاده شود، مخصوصا هنگامی که ولتاژ اعمال شده بیش از توان پایداری محلول الکتروشیمیایی باشد. بنابراین، فیلم هایی با باندگپ بزرگ مطلوب هستند، زیرا این مواد ضخامت کافی برای جلوگیری از تونل زنی را دارند. علاوه بر این، لایه ایده آل نقایص الکترونیکی محدودی را ارائه می دهد، زیرا هدایت کمک شده تا زمانی که مسیر نفوذ بحرانی در نهایت منجر به شکست دی الکتریک شود، توسط حفره به وجود می آید [۲۲]. شکل ۲ مواد دی الکتریک معمولی را برای اکسید دروازه در CMOS نشان می دهد که در آن انتقال بین قطر دی الکتریک و باند گپ نشان داده شده است [۲۳]. دی الکتریک های انتخاب شده برای این مطالعه عبارتند از:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ، که مطابق با الزامات مشخص شده و محدودیت های آزمایشگاه هستند.



شکل ۲: ثابت دی الکتریک و باندگپ برای اکسید های مختلف [۲۳].

لایه آبگریز به عنوان مولفه دوم دی الکتریک ارزیابی می شود. سه ماده مختلف آبگریز برای بررسی زاویه تماس اولیه با حداقل مقاومت سه فاز تماس خطی مورد مطالعه قرار خواهند گرفت. فلوروپلیمر تجاری Cytop، که معمولاً در مراجع الکتریکی استفاده می شود، مورد استفاده قرار می گیرد. پلیمر فقط برای ضخامت های



بزرگتر از ۲۰ نانومتر قابل اعتماد است. ضخامت لایه آبریز می تواند تنها با استفاده از یک لایه ی خودمختار کاهش یابند. اسید فسفونیک و سیلان در شرایط مختلف تشکیل محلول برای ایجاد یک سطح پیوسته و پایدار مورد مطالعه قرار می گیرد [۲۴].

استفاده از میکروقطره مایع در مهندسی و علوم تجربی به بیش از یک قرن پیش بر می گردد برای مثال مطالعه و استفاده از اسپری تولید ذرات معلق در هوا، و استفاده از آئروسول برای تولید میکروقطره برای تایید پیش بینی های مکانیک سیالات، نظریه اتمی و شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵، ۲۶]. توانایی تولید میکروقطرات مایع با اندازه از پیش تعیین شده، با توجه به نیاز، با مدار دقیق کنترلی بیش از چند دهه است که اختراع شده است [۲۷]. به تازگی استفاده جالب تری از روش اسپری برای تولید میکروقطرات دقیقا به طور کامل کنترل شده، پدیدار شده است. با توجه به افزایش حساسیت آشکارسازها، نیاز به مقیاس بزرگی از سنجش ترکیب شیمیایی با استفاده از مواد شیمیایی هزینه بسیار بالایی دارد، و به میکرو دیسپینگ حجم نانولیتتر کمی از مایعات برای ساخت سنسور ترکیبی نیاز دارد. علاوه براین در جامعه علوم فیزیکی به طور فزاینده از میکروقطرات استفاده شده است. در سال ۱۹۹۲ در مرکز شتاب دهنده خطی استنفورد، یک تیم تحقیقاتی که لی عضو آن بود بر روی توسعه دستگاهی برای تولید جریان کنترلی از میکروقطرات مایع به منظور انجام جستجو برای ثبات ماده کسری جدا شده، تحقیق کردند. میکرو محیط جدا برای مطالعه پدیده های فیزیکی، نوری و شیمیایی اساسی استفاده می شود. به منظور به دست آوردن توان توده و سطح دقت اندازه گیری بار مورد نظر لی، قطره هایی با قطر کمتر از ۱۰ میکرون و پوششی در اندازه مورد نظر تولید کرد. او برای انجام اینکار بیش از یک سال به طور مداوم در حال اجرا و آزمایش بود [۲۸] [۲۲، ۲۶].

کاربرد میکروقطرات جلوگیری از آلوده شدن سطح توسط سایر سیالات است. برای مثال مسافت استاندارد که یک تولید کننده میکرو قطرات می تواند از روزنه به بیرون پرتاب می کند تا به هدف بخورد حدود ۱۰ سانتیمتر است [۲۹]. این اندازه گیری برای قطره ای با قطر ۱۰۰ میکرون صورت گرفته است. میکرو قطرات شناور در لوله های ایزوله شده شامل لوله ها و مجرا های واکنش برای مطالعه دیوار های جامد استفاده می شوند، همچنین لوله و مجرا های یک محلول فوق اشباع نیز مطالعه شده است [۳۰]. میکرو قطرات شناور شده

شامل ترکیبات فلورسانس پیوسته هستند که میکرو قطره سیال در هوا به طور ناپیوسته و در فصل مشترک (اینتر فیس) فوتون های ساطع شده را به دام می اندازند. این فوتون ها در امتداد سطح درونی میکرو قطره کروی ایجاد می شوند [۱۳].

بحث حباب ها و اجسام کروی غیر صلب، اثرات آنها بر یکدیگر بحث بسیار مفصلی است و تحقیقات بسیاری در این مورد صورت گرفته است [۳۱-۳۶]. لیکن به اجمال می توان گفت که اگر کره از شکل جامد و صلب خارج شود (مانند حباب کروی و قطره کروی) در این حالت جریان های داخلی در درون حباب و قطره وجود خواهد داشت که این جریانات با حرکت کره در فاز پیوسته یا تغییر فاز پیوسته و یا وجود هر دو حالت فازی تشدید می یابند [۳۷]. بررسی اثر تلاطم های درونی توسط بسیاری از افراد مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۸-۴۴]. این اثر حاکی از افزایش راندمان انتقال جرم خواهد بود. وجود اثرات فعال کننده های سطحی در فصل مشترک دو فاز می تواند در میزان تلاطم های درونی اثر بگذارد. ممکن است میزان تلاطم ها و چرخش های درونی آن چنان زیاد و قوی باشد که در هر لحظه بتوان غلظت درون کره ها را ثابت و یکنواخت دانست، در چنین شرایطی شاید بتوان از مقاومت درونی فاز پراکنده صرف نظر نمود [۴۵]. این حالت بیشتر در جریان های گازی و نسبتا بزرگ دیده می شود. شاید به همین دلیل است که بنا به نظر بعضی از محققان می توان از مقاومت فاز گازی (به صورت حباب) در تماس حباب های گازی با مایع در یک طرف ظرف مجهز به هم زن صرف نظر نموده و مقاومت کل را در فاز پیوسته در نظر گرفت [۴۶]. ممکن است تلاطم و اختلاط های داخلی در قطرات مایع یا حباب با حرکت فاز پیوسته، صعود حباب ها و قطرات حتی برای اندک زمان ایجاد شود [۴۷]. ممکن است گاهی در طول تشکیل حباب ها یا قطرات، نوسانات در حال تشکیل به نحوی باشد که در اثر صعود یا نزول درون آن باقی بماند. اندازه حباب یا قطره کروی و نوسانات درونی آنها، وجود مزاحمت در مسیر حرکت آنها و زمان های تشکیل، صعود و نزول و اتلاف، میزان مقاومت هر یک از فاز ها و... همه از موارد تحقیق و بحث می باشند. اگر چه موارد فوق الذکر توسط بسیاری از محققان مورد بررسی قرار گرفته است، لیکن نیازمند تحقیقات بیشتری است [۴۷-۵۰].

استفاده موضعی از دستگاه های میکروفلوئید با بیومولکول ها برای کنترل فضایی و زمانی سلول های زنده با هدف کنترل قرار گرفتن در معرض دارو، آنالیز سلولی و مطالعه کشت های مشترک ضروری است. رویکرد متداولی که اغلب برای به دست آوردن الگوهای سلولی دو بعدی استفاده می شود مبتنی بر سلول های بذر بر روی زیربخش های سیتوفیلیک در داخل زیرلایه سیتوفیلیک می باشد. استراتژی های مختلف برای دستیابی به این الگوها در ترکیب با سیستم های میکروفلوئید مبتنی بر کانال مورد بررسی قرار گرفته اند، از جمله چاپ میکرو تماسی (mCP)، الگوی میکروفلوئیک، فوتولیتوگرافی، اشعه ماوراء بنفش، و الگو برداری مبتنی بر استنسیل (شابلون). با این حال، ادغام مولکول های بایو با الگوی میکرو در چیپ های سلولی میکرو فلوئید دیجیتال مبتنی بر EWOD (Electrowetting-on-Dielectric)، به رغم توجه قابل توجهی به این پلت فرم میکروفلوئید مبتنی بر قطره است، تا کنون بررسی نشده است. EWOD شکلی از EHD است که نقش ساختار قطرات با اندازه میکرو متر را ایفا کرده است [۱۲].

قطرات EWOD به عنوان مخزن برای آنالیز تک سلول ها مورد استفاده قرار می گیرند، با اینحال به دلیل خصوصیات مختلف آنها اعم از اندازه قطره، تثبیت قطره، روش های دستکاری و غیره سازگاری زیستی بیشتری دارند.

دی الکترو فروسیس ها یا DEP، می تواند برای تولید قطرات یکنواخت با کشیدن قطرات کوچک از یک مخزن مایع مورد استفاده قرار گیرد. این تفاوت الکترو اسمز و دیگر فرآیندهای EHD است چرا که سیال می تواند خنثی گردد، و نیروی وارد بر مایع که توسط یک میدان الکتریکی غیر یکنواخت ایجاد می شود، پر نشده است. اصل عمل در ورای تشکیل قطرات - DEP رانده شده می باشد در این پدیده که مایعات قطبی خواهند شد به مناطق با شدت میدان الکتریکی بیشتر جذب می شوند. در حالی که تولید قطره به روش EWOD از سه نیروی اصلی توابع DEP: نیروی خیس کردن در سطح بین قطره، محیط اطراف آن، و سطح تماس آن استفاده می کند. اندازه و یکنواختی قطرات به اندازه و فرکانس ولتاژ اعمال شده بستگی دارد. لازم نیست که قطرات در تماس با سطح باشند، اما لازم است که قطره از یک مایع با گذردهی دی الکتریک بالاتر از مایع اطراف آن تشکیل شود [۱۲].

اخیرا برای انجام آزمایشات مبتنی بر سلول های معلق، برای ایزوله سازی و تمرکز سلول های روی تراشه، و برای انجام اولین کشت خودکار سلولی بر روی یک پلت فرم میکروفلوئیدیک، از میکروفلوئیدیک دیجیتال مبتنی بر EWOD استفاده شده است. استفاده از میکروفلوئیدیک دیجیتال برای آنالیز سلول های چسبیده تا زمان معرفی اولین کشت سلولی به صورت خودکار بر روی یک پلت فرم میکروفلوئیدیک، گزارش نشده بودند.

تعدادی از تکنیک های میکرو فلوئیدیک، به ویژه الکترو وتینگ بر روی دی الکتریک (EWOD)، گاهی اوقات به عنوان قطره میکروفلوئیدیک نیز شناخته می شوند. قطرات EWOD به طور کلی بزرگتر (دامنه میکرو لیتر تا نانو لیتر) از اندازه معمولی قطره هایی هستند که در میکروفلوئیدیک مورد استفاده قرار میگیرند و به ندرت در سطوح به جای مایع دستکاری می شوند. در دستگاه های EWOD، قطره ها به صورت جداگانه مورد توجه قرار می گیرند، این مورد همیشه مد نظر دستگاه های میکروفلوئیدیک قطره ای نیست [۵۱].

متمرکز کننده های دی الکتروفور تیک با موفقیت بر روی تراشه مبتنی بر EWOD توسعه یافت. در چنین چپیی، دو نیروی الکتروسینتیکی بزرگ بر روی اشیاء در مقیاس های مختلف اعمال شد. EWOD برای پمپ کردن قطرات در یک مقیاس میلیمتر استفاده می شود، در حالی که DEP ذرات زیستی را اندازه میکرو دستکاری می کند. سلول و دانه های پلی استایرن به منظور نشان دادن قابلیت غلظتی توسط نیروهای pDEP و nDEP مورد استفاده قرار گرفتند [۵۱].

از آنجا که الکترودها با یک لایه دی الکتریک پوشیده شده اند، به جای ایجاد میدان های الکتریکی غیر یکنواخت در مایع، سیگنال های فرکانس پایین در لایه دی الکتریک مصرف می شود و EWOD را فراهم می کند. لازم است از سیگنال های فرکانس بالا برای تولید DEP بر روی یک تراشه مبتنی بر EWOD استفاده شود. EWOD و DEP دو نمونه از دستکاری الکتروسینتیک هستند که در سالهای اخیر به طور گسترده در کاربردهای آزمایشگاهی روی تراشه ها استفاده شده اند. EWOD در راه اندازی میکرو ذرات استفاده شده، زیرا توانایی تر کردن سطح به صورت الکتریکی را دارا است [۲۰].

ولتاژ اعمال شده به یک دی الکتریک سطح آبگریز (به عنوان مثال، تفلون) را به سطحی آب دوست تبدیل می کند. ایجاد، حمل و نقل، ادغام و تقسیم قطره ها با موفقیت در دستگاه EWOD انجام شد و در نتیجه EWOD به کاندید مناسبی برای پمپ کردن میکروسیال ها تبدیل شد. با این حال، واکنش آبگریزی می تواند بایو ذرات (به عنوان مثال، سلول ها و پروتئین ها) را بر روی سطح تفلون دستگاه های EWOD جذب کند، در نتیجه باعث کاهش نمونه و آلودگی تراشه می گردد [۲۰].

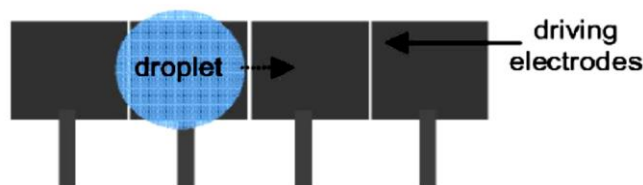
در چنین دستگاهی، EWOD قطره هایی در اندازه میلیمتر را فعال می کند و DEP سلول ها را در مقیاس میکرو بکار می گیرد. در اینجا دو مساله مهم باید در نظر گرفته شود: (۱) توانایی حرکت بایو فلویید توسط EWOD و (۲) تولید DEP توسط الکترودهای پوشش داده شده با دی الکتریک [۱۰، ۲۰].

تنش سطحی یک نیروی غالب در محدوده میکرو است. EWOD وسیله ای برای تغییر کشش سطحی بین سطح جامد دی الکتریک و مایع بالای آن با استفاده از ولتاژ در طول لایه دی الکتریک است. این پدیده را می توان برای انتقال قطرات مایع در یک الکتروده پوشش داده شده با دی الکتریک و سطحی با پوشش آب گریز استفاده کرد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، یک قطره مایع بین دو صفحه شیشه قرار گرفته است. فضای میانی توسط ضخامت جداکننده ها تعیین می شود (در شکل ۱ نشان داده نشده است). صفحه پایینی حاوی مجموعه ای از الکترودهای محرک است، و صفحه بالایی یک الکتروده خالی دارد. هنگام استفاده از ولتاژ بین صفحات بالا و پایین، سطح بالای الکتروده با دریافت انرژی (دوم از سمت راست) از آبگریز (ماهیت تفلون) به آب دوست تغییر می کند. بنابراین، قطره به سمت راست حرکت می کند. زاویه تماس قطره را می توان با معادلات لیپمن و یانگ بیان کرد:

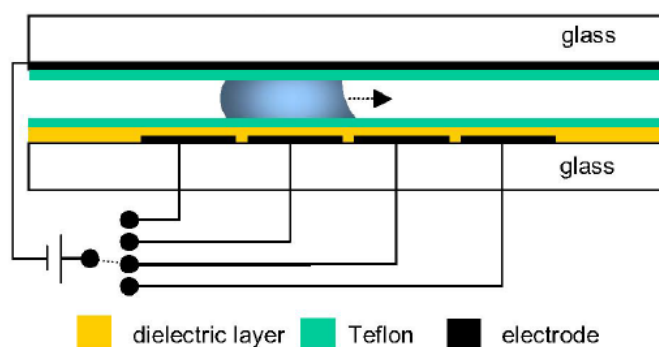
$$\cos \theta(V) = \cos \theta_0 + \frac{\epsilon_0 \epsilon}{2\gamma_{LG} t} V^2, \quad (1)$$

جایی که  $\epsilon_0$  نفوذ پذیری خلاء،  $\epsilon$  و  $t$  نفوذ پذیری و ضخامت لایه دی الکتریک است،  $\gamma_{LG}$  تنش بین فاز مایع گاز است. هنگامی که یک ولتاژ  $V$  بر لایه دی الکتریک اعمال می شود، زاویه تماس از  $\theta_0$  به  $\theta(V)$

تغییر می کند. وجود و خواص لایه دی الکتریک برای تولید EWOD ضروری است. دی الکتریک یکنواخت بدون جریان نشتی ضروری است [۲۰].



الف) نما بالا یک دستگاه EWOD. قطره را می توان با استفاده از ولتاژ در الکترودها پمپ کرد.



ب) نمایش مقطع یک دستگاه EWOD.

شکل ۳: نمایش مقطع یک دستگاه EWOD: میکرو فلونیدیک دیجیتالی که توسط EWOD کنترل می شوند.

اگر چه مکانیزم های پایه EWOD و DEP یکسان نیستند، اما الزامات مشابهی میکروالکترودهای الهام بخش ما برای ترکیب این دو نیرو الکتروسینتیک بودند. اعتقاد بر این است که ادغام EWOD و DEP توانایی های آنها را برای کشف زمینه های تحقیق جدید افزایش می دهد. هر دو الکتروود DEP و EWOD بر روی صفحه پایه الگوبرداری شده و با پوشش های دی الکتریک و آب گریز پوشانده شده اند. صفحه بالا حاوی یک الکتروود خالی است که یک لایه آب گریز نازک در بالای آن قرار دارد. الکترودهای DEP ۱۰۰ میکرو متر عرض دارند و عرض الکترودهای EWOD ۱ میلی متر است. ارتفاع مایع ۲۰۰ میکرو متر می باشد [۵۲].

در اهداف کلی این مقاله برای ولتاژ پایین EWOD، سوالات علمی زیر بررسی می شود. (۱) آیا اکسید های آندی می توانند به عنوان دی الکتریک با ثابت بالا در سیستم های الکترواستاتیک کار کنند، (۲) آیا تک لایه های خودمختار به طور قابل اعتماد به عنوان لایه آبگریز عمل می کنند و (۳) چگونه سیستم های دو لایه

خراب می شوند. علاوه بر این، امید است این کار چارچوبی برای درک بهتر سیستم های الکترواستاتیک ایجاد کند و ویژگی های ساختارهای موفق را افزایش دهد.

## فصل دوم: مرور بر منابع

این فصل، زمینه های نظری بسیاری از مباحث تحت پوشش در پایان نامه را بیان می کند. به طور خاص، مفهوم مرطوب شدن و گسترش آن به روش الکتریکی مورد بحث قرار می گیرد و شکل گیری اکسید های آنودایز و خواص آنها بیان می گردد.

به طور کلی، کار در زمینه تولید قطره (و به نوبه خود، میکروسیالات) در محیط کوچک، برای فعالیت های شیمیایی، فرآیندهای پزشکی و صنعتی بیولوژیکی با هدف افزایش بهره وری و اثر بخشی بیشتر می باشد [۵۳]. در برنامه های کاربردی تشخیصی و تحلیلی، که در آن مقدار نمونه های با هزینه بالا و یا با دسترسی محدود است، تنوع وسیع تری از آزمون را می توان در حجم نمونه کوچکتر با تبدیل آن نمونه ها به میکروقطرات انجام داد. اینکار با استفاده از یک ژنراتور قطره و یا دستگاه ها و روش های دیگر صورت می گیرد. در برنامه های کاربردی مصنوعی و بر اساس واکنش ها، با کاهش اندازه لوله تولید میکروقطرات، سینتیک واکنش در مقیاس زمانی بسیار کوتاه تری رخ می دهد [۲۰، ۵۳]. از کاربردهای دیگر میکرو قطرات این است که تلفات در تولید را می توان از طریق جایگزین کردن فرآیندهای موادی با حذف سنتی فرآیندهای مواد اضافی کاهش داد و یا حذف نمود [۲۳].

تغییر زاویه تعادل قطره افتاده توسط میدان الکتریکی ابتدا توسط گابریل لیپمان و در اصطلاح کلاسیک معادله electrocapillarity [۱۲]، با استفاده از ترمودینامیک بین فازی بررسی شد. لیپمان نشان داد که تجمع شار ناشی از میدان در فلز در یک رابط الکترولیت-جیوه با توزیع یون های شار مخالف در ناحیه مایع منجر به کاهش کشش سطحی موثر بین فازی می شود. رابطه معکوس بین تنش سطح ( $\gamma$ )، ولتاژ ( $V$ ) و تراکم شار ( $\rho$ ) توسط معادله (۲) در پتانسیل شیمیایی ثابت ( $\mu$ ) ارائه شده است:

$$\rho = - \left. \frac{\partial \gamma}{\partial V} \right|_{\mu} \quad (2)$$



وابستگی ولتاژ به تنش سطحی با یکپارچگی معادله ۲ مشاهده می شود. اما این نیاز به دانستن رابطه برای توزیع یون های وابسته به ولتاژ در مایع دارد. توزیع یون در رابط بار به عنوان دو لایه الکتریکی شناخته می شود که به طور جامع با توجه به یون ها در معادله و یک مولفه پراکنده وابسته به پتانسیل کاربردی و غلظت یون است.

## ۲,۱ حالت توزیع قطرات

یک تولید کننده قطره می تواند در هر یک از دو حالت توزیع شامل CS یا DoD به کار گرفته شود ( کولی<sup>۱</sup> و دیگران ۲۰۰۱؛ فن<sup>۲</sup> و همکاران ۲۰۰۸؛ کاسترجو<sup>۳</sup> ان- پیتا<sup>۴</sup> و همکاران ۲۰۰۸؛ لو<sup>۵</sup> ۱۹۹۸).

## ۲,۲ جریان مداوم

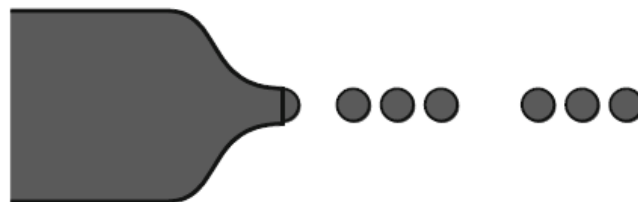
این روش همچنین به عنوان ژنراتور فشار زائد شناخته شده است، یک ژنراتور قطره CS با بهره گیری از بی ثباتی ذاتی در یک جت باریک ( به طور کلی ۵۰-۸۰ میکرومتر در قطر ) به شکل یک خط پیوسته از قطرات پایین دست از روزنه جت می باشد. این بی ثباتی، همچنین به عنوان فروپاشی ریلی شناخته شده است، با توجه به مقاله لرد ریلی که با انتشار تحقیقات اولیه خود در این موضوع در سال ۱۸۷۸ ( ریلی ۱۸۷۸ ) فرکانس های اپارازیتی در جت را ترویج داد، باعث تجزیه قطرات پراکنده با اندازه قابل پیش بینی شده است ( کولی و همکاران ۲۰۰۱ ). محدوده قطر برای قطرات تولید شده در ژنراتور قطره CS ۳۰۰-۵۰۰ میکرومتر می باشد (المک<sup>۶</sup> و همکاران ۲۰۰۱).

## ۲,۳ قطره های آن دیمانند<sup>۶</sup>

---

Cooley<sup>۱</sup>  
Fan<sup>۲</sup>  
Castrejo'n-Pita<sup>۳</sup>  
Le<sup>۴</sup>  
Ulmke<sup>۵</sup>  
Drop-on-demand<sup>۶</sup>

به عنوان یک ژنراتور بدون فشار شناخته شده است، ژنراتور تولید قطره DoD محدود به یک یا چند قطره در پاسخ به محرک های خارجی است [۵۴]. قطرات تولید شده در این روش به طور کلی ۱۰-۱۰۰ میکرومتر قطر دارند (المک و همکاران ۲۰۰۱). ژنراتور قطره DoD محوری است که در آن شکل موج ورودی از فرکانس و دامنه مشخص شده، تابع کنترل بهره برداری از ژنراتور است. شماتیک ژنراتور قطره DoD، در شکل ۲ نشان داده شده است. یک ژنراتور تابع محور که در آن سیگنال هدایت شده ژنراتور با استفاده از دو تابع مولد در فرکانس های مختلف، با تشکیل «انفجار» قطرات با جدایی کوتاه بین قطرات پشت سر هم و جداسازی بعد از انفجار ایجاد می شود (سویتزر<sup>۷</sup> ۱۹۹۱).



شکل ۴- نوعی عملیات ژنراتور پشت سر هم (سویتزر<sup>۸</sup> ۱۹۹۱)

#### ۲,۴ حالت گذار از DoD به CS

گذار از یک ژنراتور قطره بین DoD و CS و تولید قطره مورد مطالعه و اندازه گیری قرار گرفته است. میچام<sup>۹</sup> و همکاران انتقال بین تخلیه، تخلیه DoD و تخلیه CS را از منظر مقیاس مشخصه زمانی برای فرآیند تخلیه، نیروهای اینرسی، عمل موینگی و نیروهای چسبناک مورد بررسی قرار دادند (میچام و همکاران ۲۰۰۵). این انتقال بسیار مهم است، زیرا دستگاه با قابلیت های عملیاتی در هر دو حالت به این بستگی دارد که چگونه طراحی و هدایت شود (پیرس<sup>۱۰</sup> و خوری-یاکو<sup>۱۱</sup> ۲۰۰۳).

#### ۲,۵ حالت انتقال مایع



<sup>۷</sup> Switzer  
<sup>۸</sup> Switzer  
<sup>۹</sup> Meacham  
<sup>۱۰</sup> Perc  
<sup>۱۱</sup> Khuri-Yaku

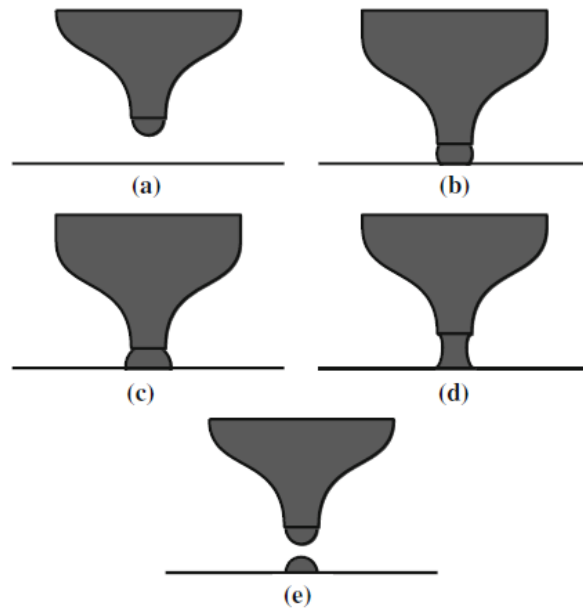
برای رسوب قطرات مایع در هوا در حالت جامد، قطرات را می توان با دستگاه در تماس با سطح یا بدون تماس تولید کرد.

### ۲,۵,۱ تماس با سطح

برای تولید قطره تماسی، قطره در نوک و تکیه گاه سطح جامد ژنراتور به طور همزمان در طول تشکیل می شود، همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است. تماس با چاپ را می توان با تحریک، تسهیل و یا به سادگی توسط نیروهای کشش چسبناک و سطح انجام داد (پیراسسی<sup>۱۲</sup> ۲۰۰۱). در توزیع قطره تماسی، خواص سطح توزیع شده از عوامل مؤثر بر تولید قطره است. علاوه بر این، احتمال آلودگی از سر توزیع شده با دیگر مواد افزایش می یابد (کولی و دیگران ۲۰۰۱). ژنراتور تماس با قطرات همچنین باید قادر به حرکت نسبی نوک دستگاه به سطح در سه بعد به منظور چاپ قطره های متعدد باشد: در امتداد محور X و Y برای تغییر محل قطره و در امتداد محور Z، برای اینکه شکل قطره به سطح وابسته است [۵۵].

### ۲,۵,۲ بدون تماس با سطح

برای تولید قطره بدون تماس، ژنراتور قطره وادار به حرکت در یک مایع برای غلبه بر نیروهای گرانش و سطحی می شود، در این حالت قطره به آسانی شکسته شود. این حرکت را می توان بر مایع محرک شرح داد [۵۶]. از آنجا که قطره قبل از رسیدن به سطح تولید می شود، که مربوط به خواص فرآیند تولید قطره سطحی است، طراحی ژنراتور تولید قطره بدون تماس با سطح در مقایسه با یک ژنراتور تولید قطره تماس یافته با سطح ساده تر است. علاوه بر این، بسیاری از ژنراتورهای تولید قطره بدون تماس فقط نیاز به حرکت در دو بعد (محور X و Y) دارند زیرا فاصله نسبی بین سر تولید کننده و پشتیبانی چندان اهمیتی ندارد. این کاهش و ساده سازی «نوک» ژنراتور در مقایسه با توزیع تماسی اجازه چاپ سریع تر قطره های متعدد در سراسر سطح را می دهد.



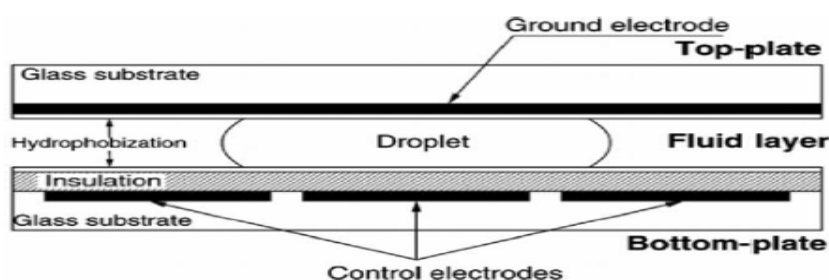
شکل ۵- فرآیند تولید قطره با تماس. (a) ژنراتور نزدیک سطح. (b) قطرات ژنراتور و سطح متصل می شود. (c) سپرده عملگر مایع اضافی بر روی سطح. (d) ژنراتور محور. اتصال مایع به صورت گردنی شکل آغاز می شود. (e) شکافتن اتصال مایع. تشکیل قطره بر روی سطح (کولی و دیگران ۲۰۰۱)

اندازه کوچک قطرات میکروفلوئید اجازه می دهد تا پدیده دینامیک مایع که در آن اندازه متوسط مولکولی ها مهم است، مطالعه شوند. این مطالعات شامل موارد زیر هستند:

- قانون استوکس و شکست در رژیم ذرات بسیار کوچک. انتقال از جریان آشفته و آرام برای مقاومت در برابر کشیدن اشیا با اندازه های مختلف را می توان به طور مستقیم با میکروقطرات با اندازه های مختلف در حال سقوط در هوا مورد مطالعه قرار داد.
- حرکت براونی، که می تواند به طور مستقیم مشاهده شود. این حرکت با اندازه قطرات و دما متوسط و فشار ارتباط دارد.
- اندازه گیری نیروی ترمو پروتیک، که در میکروقطرات گرادیان درجه حرارت کنترل شده گرفته شده است.

میکروقطرات توزیع شده آن دیماند (قطره های درخواستی) همراه با سنسور حساس نوری می توانند برای ساخت یک دستگاه استفاده شوند، دستگاهی که می تواند تیتراسیون سریع خودکار بر روی نمونه های بسیار

کمی از مایع را انجام دهد. یک تیم تحقیقاتی در موسسه سلطنتی فناوری در استکهلم، سوئد، نشان داد قطره آن دیماند سیستم فیزوالکتریک قادر به انجام تیتراسیون خودکار در حجم نمونه ۹ نانولیتتر در ۵ ثانیه است. مقایسه بین تولید کننده قطرات DEP و EWOD به وسیله زنگ و کروسمیر و جانز<sup>۳</sup> صورت گرفته است. آنها با مشاهده مکانیسم تولید قطره مبتنی بر EWOD دریافتند که یک سطح الکتریکی می تواند انرژی درونی ظاهری را بین یک سیال و سطح در ارتباط با آن تغییر دهد. زمانی که انرژی درونی ظاهری مستقیماً روی زاویه تماس و اتصال و برخورد اثر می گذارد، زمینه الکتریکی می تواند در جهت کاهش زاویه تماس و علت و منشا آن زمینه سطح مرطوب استفاده شود. اینکه یک سطح ذاتا آب دوست است می تواند به طور موقت در نزدیکی جریان سیال زیاد شود. شیوه های (دستگاه های) EWOD می توانند هر یک از این دو یک یا هر دو شیوه هم تراز با هم ایجاد کنند. یک شیوه هم ایجاد زمینه الکتروودی است که اغلب روی لایه بالایی تاثیر می گذارد و با کنترل الکترودها روی به پایین جای داده شده است (شکل ۴). این دو لایه شامل یک لایه عایق و یک لایه روکش جداکننده قطرات از الکترودها است. فعالیت ایجاد شده از الکترودهای به کار رفته و وارد کننده سیال تر از کانال و در حدود چند ده میکرو ثانیه انجام می شود، شکل سیال یک مایع به اندازه یک انگشت بین الکترودها شروع می شود. پس از اینکه از جریان الکترودها به سمت خارج عوض می شود، سطح آب گریز به عقب برگشت داده می شود. اندازه قطرات وابسته به قدرت زمینه الکتریکی، بسامد زمینه به کار رفته، و عرض قسمت باز کانال است [۲۲].



شکل ۶- نمودار قیاسی سیستم قطرات مبتنی بر EWOD. در این مورد، الکترودهایی از جنس اکسید قلع ایندینیوم به کار

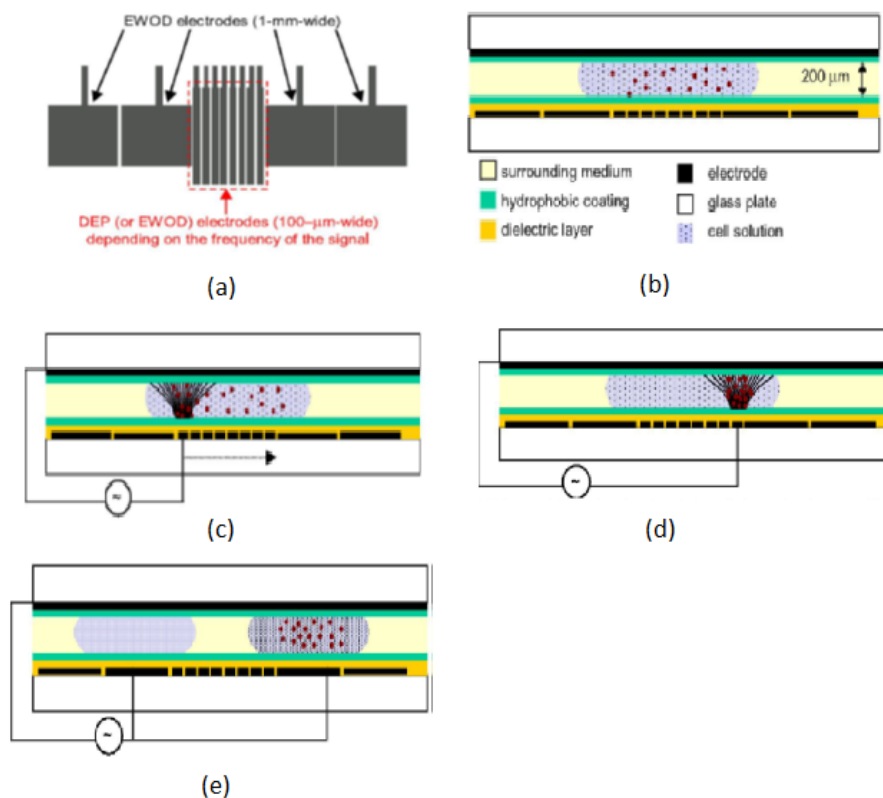
رفته است، پوشش یا روکش تفلون به شکل آبگریزی و با پاریلن عایق بندی تهیه گردیده [۵۷]

با در نظر گرفتن اینکه بسامد پایین قطرات بزرگ تر تولید می کند می تواند نتیجه گرفت که بسامد بالا حاصل قطرات کوچک است [۵۸]. یک مزیت استفاده از تولیدکننده EHD این است که این روش به صورت خارجی نیاز به پمپ ندارد، و به سیستم اجازه می دهد تا بیشتر به هم پیوسته و فشرده شوند و جذب در آنها بهتر اتفاق می افتد. در حقیقت، تعدادی از قطرات تولید شده می توانند به وسیله الکتروود به کار رفته در سطح قوی کنترل شود [۵۹]. گروه های استفاده شده در زمینه های مستحکم تر می توانند با تکنیک های تولید قطرات EHD برای نمونه های مختلف به وسیله اسپری الکتریکی ایجاد شوند. برای آزمایش های اسپکترومتری، یا قدرت در زمینه پایین برای نمونه هایی با توزیع کنترل شده می توان از تراشه های DNA استفاده کرد [۶۰].

در حقیقت امولسیون فاز مایع- مایع، پراکندگی گاز- مایع نیز در سیستم های میکرو سیالاتی گزارش شده است. روی اندازه و حجم شکاف میکرو حباب ها کنترل می شود تا بتوان از آنها در کاربردهای مختلف استفاده کرد. یک سیستم میکرو حباب مونودیسپرس، لاپلاس فشار، نیروی هدایت شده پشت سر دیفیوژن گاز در یک مایع، به طور قابل توجهی کاهش یافته و در نتیجه در بیشتر ساختارها از میکرو حباب پایدار شده استفاده می شود. سیستم های میکروسیالاتی، با توانایی لمس مایعات در مقیاس میکرو، روش های موثری برای تولید میکرو حباب های مونودیسپرس فراهم می کند. طراحی دستگاه های میکرو سیالاتی برای تولید کردن میکرو حباب شامل اتصال T شکل، مویرگی و باریک و جریان متمرکز است. اندازه بسامد، و شکاف گاز از میکرو حباب ها وابسته به سرعت جریان از گاز و فاز پیوسته، سیالات ویسکوز، و هندسه کانال است [۲۲، ۶۰].

روش متمرکز کردن سلول های معلق در یک قطره مایع در شکل ۵ قسمت های (e) - (c) نشان داده شده است. ابتدا قطره سلولی بر روی الکترودهای DEP قرار داده می شود یا توسط نیروی EWOD به آنجا منتقل می شود. سپس ولتاژ بر روی یکی از الکترودهای DEP از سمت چپ (شکل ۵ (c)) به سمت راست (شکل ۵ (d)) به صورت پیوسته اعمال می شود. الکتروود DEP انرژی گرفته میدان های الکتریکی غیر یکنواختی تولید می کند (توسط خطوط الکتریکی نشان داده شده)، که باعث می شود سلول های DEP از سمت چپ

به راست بروند. پس از انتقال سلول ها به یک طرف قطره (سمت راست نشان داده شده)، قطره توسط الکترودهای EWOD به دو قطره فرعی با غلظت های مختلف سلولی تقسیم می شود (شکل ۵ (e)).



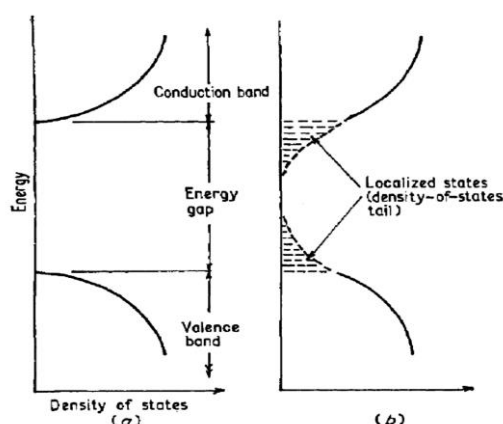
شکل ۷- پیکربندی و روش دستگاه برای دستیابی به کنسانترتور DEP بر روی دستگاه EWOD. (a) نمای بالا. الکترودهای نوار شکل برای EWOD یا DEP و الکترودهای مربعی شکل برای EWOD. (b): سطح مقطع دستگاه (c) با انرژی دادن به یکی از الکترودهای نوار شکل، میدان الکتریکی یکنواخت ایجاد می شود. (c): با انرژی دادن به هر الکترودهای نوار شکل در یک مجموعه، میدان الکتریکی غیر یکنواخت از چپ به راست منتقل می شود. (e) استفاده از EWOD برای برش قطره.

اکسیدهای فلزی یک باند گپ بزرگی (۳ تا ۹ عدد) را نشان می دهد و به عنوان دی الکتریک طبقه بندی می شوند؛ با این حال، با استفاده از یک میدان الکتریکی، هنوز هم جریان کوچکی از طریق لایه ها جریان می یابد، به علت وجود نقص، امکان انتقال الکترون ها یا یون ها از طریق مکانیزم های مختلف هدایت فراهم می گردد. زمانی که یک چگالی نقص بحرانی در مسیر هدایت الکتریکی بین الکترودها ایجاد می کند، جریان پیوسته از این جریان نشت یافته باعث تنش های الکتریکی در دی الکتریک می شود که منجر به شکست می

شود [۵]. در دستگاه های الکتریکی طراحی شده برای عملیات پیوسته، قابلیت اطمینان دی الکتریک بسیار مهم است. بنابراین، مکانیزم های نشت معمول در موارد زیر برای توضیح پدیده های پایه ای که ممکن است در نهایت موجب شکست دی الکتریک شود مورد بحث قرار می گیرد.

الکترون هایی که پیوند قوی لایه دی الکتریک دارند از طریق تغییر قطبش دی الکتریک به زمینه های کاربردی پاسخ می دهند. در دماهای بالاتر از صفر کلوین برخی از الکترون ها می توانند از لحاظ حرارتی تحریک شوند و غلظت کمی از ناخالصی های اهدا کننده می تواند باند هدایت را پر کند [۶۱]. جریان هدایت در عایق ها تحت یک میدان الکتریکی کوچک بسیار کوچک خواهد بود زیرا هدایت آنها به طور ذاتی کم است، به ترتیب  $10^{-10}$  تا  $10^{-20}$   $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . با این حال، جریان هدایت از طریق فیلم دی الکتریک هنگامی که میدان الکتریکی بزرگ اعمال می شود، قابل توجه است [۶۱، ۶۲].

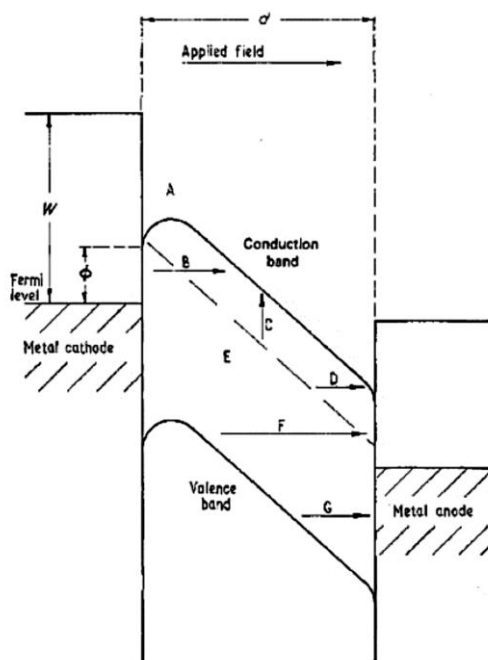
ساختار باند جامد به وسیله ساختار بلوری آن و به صورت موضعی توسط نظم کوتاه مدت آن تعریف می شود [۵۱]، و یک فاصله ممنوعه که به خوبی برای جامدات کریستالی تعریف شده، تولید می شود. با این حال، بسیاری از لایه های دی الکتریک آمورف هستند که تمایل دارند لبه های باند را آغشته کنند، همانطور که به صورت شماتیک در شکل ۸ نشان داده شده است. ماهیت آمورف همانند صفحات جانبی، حالت های سطحی و جای خالی، اجازه می دهد که فرآیندهای الکترونیک در انرژی های پایین تر از حفره های مصنوعی بلافاصله بوجود آیند [۸]. در نتیجه تراکم جریان مشاهده شده خیلی بیشتر از حد انتظار است [۲۰].



شکل ۸- نمودار انرژی یک عایق (a) کریستالی (b) آمورف. تصویر از [۶۳]



مواد مورد استفاده در الکتروویتینگ، همه عایق‌هایی هستند که دارای یک شکاف باند حد اقل چند الکترون می‌باشند که موجب هدایت الکتریکی بسیار کم می‌شود. چند مکانیسم انتقال بار می‌تواند همسو باشد، اما به طور کلی یک مکانیسم بر اساس ضخامت دی الکتریک غالب می‌شود [۶۴]. فرآیندهای هدایت الکتریکی در دی الکتریک عمدتاً به عنوان دامنه یا محدوده الکتروود دسته بندی می‌شوند، همانطور که در شکل ۹ برای پیکربندی فلز-عایق-فلز نشان داده شده است. هدایت الکتروود محدود شده به خواص رابط الکتروود/دی الکتریک بستگی دارد و از یک انتشار ناشی از دما یا انتشار ناشی از میدان (A)، تونل زنی Fowler-Nordheim (B) یا تونل زنی مستقیم (F) پیرو می‌کند [۶۵، ۶۶]. هدایت محدود شده جسم بالک به خواص الکتریکی لایه دی الکتریک، به ویژه توزیع انرژی تله و فاصله متقابل آنها در طول لایه بستگی دارد، که منجر به یکی از فرآیندهای حمل و نقل زیر می‌شود: انتشار Pole-Frenkel (C)، بار-فضا یا هدایت یونی (E).



شکل ۹- بررسی اجمالی مکانیزم‌های هدایت احتمالی در سیستم‌های فلز-عایق-فلز [۶۴]

# فصل سوم: روش آزمایش

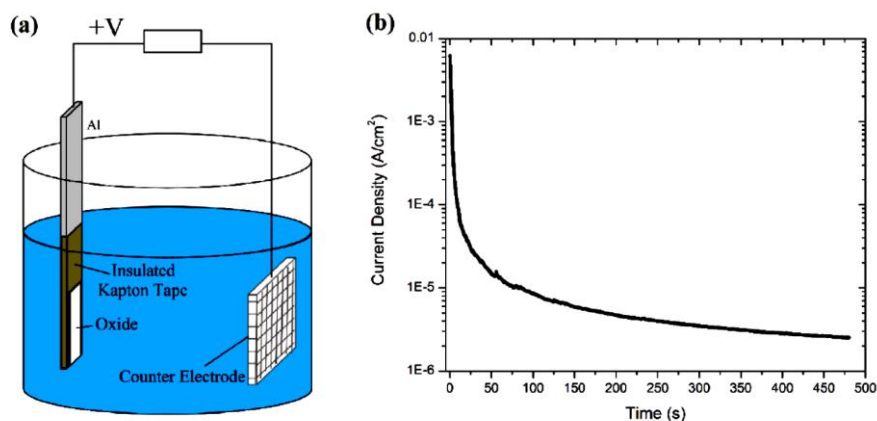
این فصل روش های اصلی آزمایش برای ساخت و مشخص کردن خواص فیلم های دو جداره مورد استفاده در این پروژه را توصیف می کند. بر تکنیک های کمتر مورد استفاده قرار گرفته تاکید می شود.

## ۳.۱ آنودایز کردن

لایه های اکسید از طریق اکسیداسیون آنودیک از فیلم های آلومینیوم و تانتالوم تبخیر شده یا اسپری شده رشد می کنند و از این طریق، در این پژوهش، لایه دی الکتریک عایق الکتریکی برای سیستم های الکترووتینگ انجام شد. بسیاری از الکترولیتهای آنودایزای مختلف برای به دست آوردن شرایط بهینه تشکیل این مواد مورد آزمایش قرار گرفتند، اما راه حل سازگار و قابل تجدید پذیر برای هر دو فلز، در این پژوهش، ۳۰ درصد وزنی پنتابورات آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ ) در ۹۹/۹۹ درصد اتیلن گلیکول بود.

فیلم های آلومینیومی با ضخامت ۱۰۰ نانومتر با تبخیر پرتو الکترونی (Fremont, CHA Industries) بر روی سطح خارجی ویفر Si، که با لایه چسبنده تیتانیوم با ضخامت ۵ نانومتر از قبل پوشش داده شده بود، رشد یافت. نمونه ها از ویفر اصلی با استفاده از الماس برش داده شدند و سپس به صورت متوالی با استون، ایزوپروپانول و متانول شستشو شدند. آنودایز کردن آلومینیوم در دمای اتاق در یک سلول الکتروشیمیایی با دو الکتروود انجام شد. الکتروودها با پیکربندی عمودی با پتانسیل ثابت قرار داشتند، فرایند آنودایز کردن به مدت ۸ دقیقه با استفاده از یک الکتروود پلاتینی انجام شد. شکل ۱۰ (a) پیکربندی سلول را همراه با دانسیته جریان نسبت به زمان آنودایز در شکل ۱۰ (b) نشان می دهد. ضخامت اکسید پس از حدود ۲ دقیقه در زمانی که اکثر بار در ۳۰ ثانیه اول با مقادیر جریان بالا (بار = زمان فعلی x) داده می شود، تقریباً ثابت باقی می ماند. این ضخامت به وسیله الیپزومتری تعیین می شود. منبع تغذیه Kepco ولتاژ را کنترل کرد و از Keithley ۲۰۰۱ متری برای نظارت بر جریان فعلی تحت کنترل برنامه LabVIEW استفاده شد. پس از آنودیزاسیون، لایه اکسید با آب Millipore و استون پاکسازی شد، سپس بلافاصله مورد استفاده

قرار گرفت یا در دسیکاتور خلا ذخیره شد. فیلم تانتالیوم با ضخامت ۱۰۰ نانومتر بر روی ویفر Si پوشش داده شد. آنودایز کردن و آماده سازی سطح مشابه روش لایه های آلومینیومی بود.



شکل ۱۰- (a) ست آپ آنودایز با استفاده از نوار آلومینیوم و الکتروود پلاتین (b) دانسیته جریان نسبت به زمان آنودایز کردن اکسید آلومینیوم در ۲۰ ولت [۶۷]

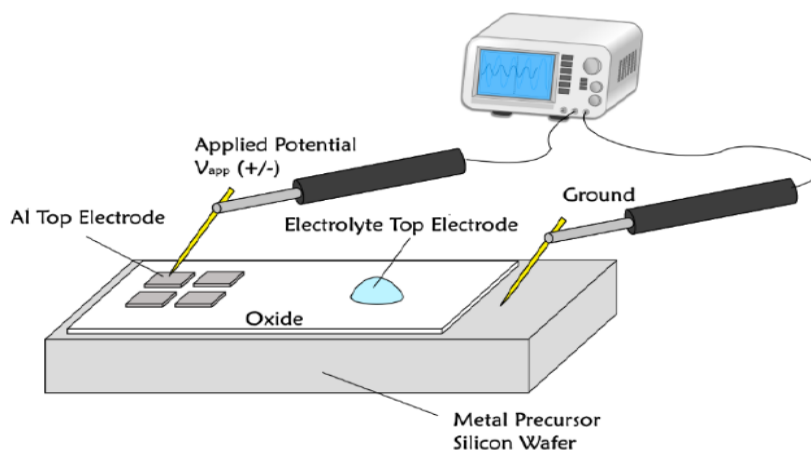
### ۳،۲ جریان - ولتاژ و اندازه گیری ظرفیت

ویژگی های جریان ولتاژ (I-V) فیلم های اکسیدی با استفاده از هر دو پیکربندی فلز-اکسید-فلز (MOM) و الکترولیت-اکسید-فلز (EOM) ثبت شد. تصویر کلی از روش تست در شکل ۱۱ آمده است. نمونه ها از طریق یک چاک خلاء با دو اتصال بر روی ایستگاه پروب Micromanipulator 7000 قرار داده می شوند. هر پروب از یک سوزن تنگستن طلایی استفاده می کند که به یک تجزیه کننده امولسیون نیمه هادی HP ۴۱۴۵ متصل است.

اتصال MOM با قرار دادن یک فیلم آلومینیومی با ضخامت ۱۰۰ نانومتر با تبخیر الکترون-پرتو در بالای لایه سد اکسید فلزی حاصل شد. هشت اتصال مستقل آلومینیومی با مساحت ۸۰ میلیمتر مربع در مکان های متمایز در اکسید با استفاده از ماسک سایه رشد داده شدند. اتصالات EOM با قرار دادن دقیق یک قطره ۱،۵ میکرو لیتر از محلول سدیم سولفات ۰/۰۵ مولار بر روی سطح اکسید با یک پیپت ایجاد شد. تمام محلول

هایی که در بالا توضیح داده شد از Milli-Q water (مقاومت  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )، با استفاده از مواد شیمیایی تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج با خلوص بیشتر از ۹۹٪ بدست آمدند.

پیکربندی اندازه گیری مشابه همراه با تحلیلگر پارامتر Keithley 4200 SCS مورد استفاده قرار گرفت. خصوصیات I-V اندازه گیری شده با سیستم Keithley ویژگی های نمونه مشابه اندازه گیری شده با سیستم HP 4145b را تایید کرد. سیستم Keithley اجازه می دهد تا اندازه گیری های خازنی، که در پیکربندی MOM اجرا می شود، هم بر اساس بایاس و هم بر اساس فرکانس، برای تعیین ثابت دی الکتریک اجرا می شوند.



شکل ۱۱- ست آپ مورد استفاده برای اندازه گیری I-V و C-V [۶۷]

### ۳،۳ بازتاب اشعه ایکس (XRR) [۶۸]

اندازه گیری بازتاب اشعه ایکس معمولاً برای توصیف فیلم های نازک با استفاده از اصل بازتابش به جای تفرق براگ استفاده می شود. اندازه گیری XRR از جهت طبیعی روی سطح فیلم برای به دست آوردن ضخامت فیلم، زبری سطح و تراکم سطح استفاده می کند.

تصویر شماتیک از اندازه گیری برای یک بستر صاف در شکل ۱۲ نشان داده شده است. اسکن از  $0^\circ = 2\theta$  شروع می شود که در آن پرتو در ابتدا کاملاً توسط رابط هوا-فیلم منعکس شده است. هنگامی که زاویه حادثه برابر با زاویه بحرانی می گردد، آنگاه اشعه ایکس در سراسر سطح نمونه پخش می شود. این زاویه به عنوان

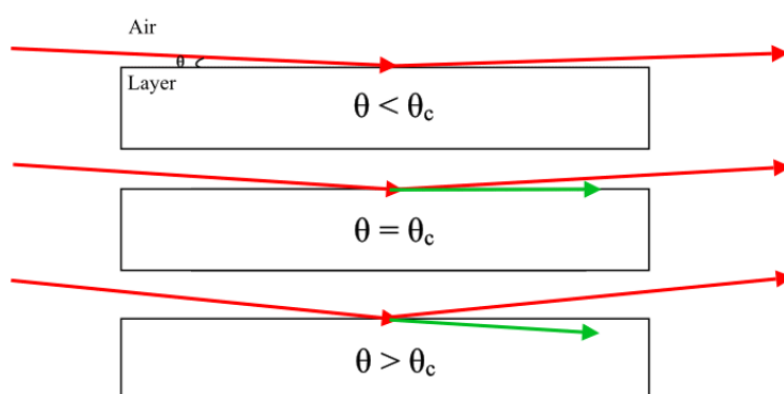
زاویه ای که زیر زاویه کل بازتاب پرتو اشعه ایکس قرار دارد، تعریف می شود [۶۹]. زاویه بحرانی توسط معادله ۳ داده می شود، که در آن  $n$  نشانگر شاخص بازتابش مواد است، مقدار وابسته به چگالی، عنوان یک مرجع برای هوا  $n = 1$  در نظر گرفته می شود.

$$\cos(\theta_c) = n \quad (3)$$

برای زوایای بزرگتر از  $\theta_c$ ، اشعه ایکس با استفاده از انکسار در زیر لایه نفوذ می کند. شدت آن توسط رفتار نوسانگری به سرعت کاهش می یابد، این به عنوان محدودیت های Kiessig شناخته می شود. لبه Kiessig به عنوان نتیجه تغییر فاز اتفاق می افتد که در نتیجه تداخل سازنده و مخرب از رابط، بستر و فیلم در این مورد ساده، با دوره نوسان وابسته به ضخامت رخ می دهد. ضخامت فیلم ( $T$ ) توسط معادله ۴ محاسبه می شود.

$$T = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \quad (4)$$

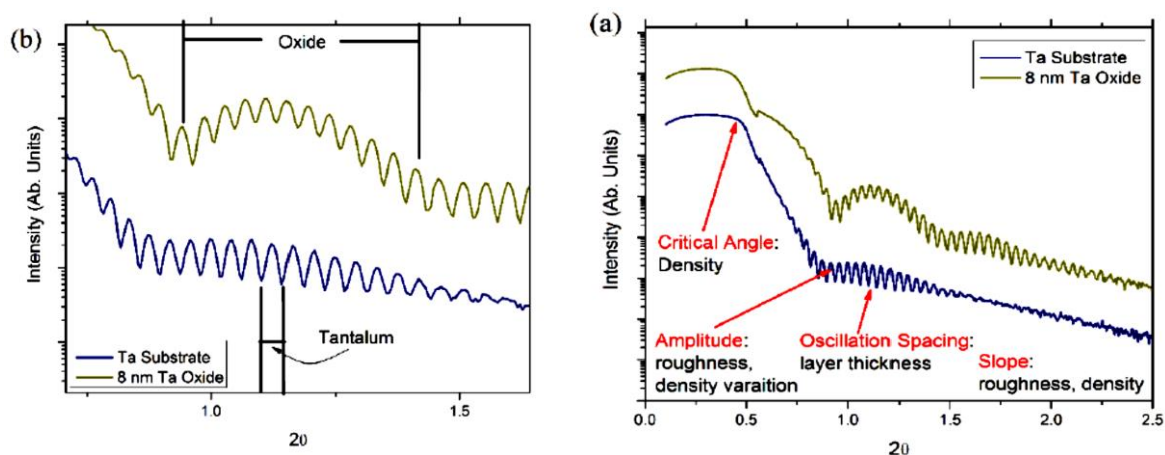
که در آن  $q_z$  دوره نوسان در فضای متقابل از شدت منعکس شده است. ( $q_z = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$ )



شکل ۱۲- همترازی پرتو اندازه گیری پایه XRR [۱۰, ۶۷]

اندازه گیری های XRR با استفاده از یک سیستم Panalytical X'Pert Pro در پیکربندی پرتو حاد انجام شد. هر نمونه نیاز به مجموعه ای از بهینه سازی ها برای پرتو و هماهنگی نمونه برای حداکثر رساندن سیگنال

در طول اندازه گیری قبل از اندازه گیری XRR دارد. پرتو در محدوده  $2\theta$  از  $0$  تا  $3$  درجه اسکن شد، بیش از این بازه شدت اندازه گیری را نمی توان از نویز پس زمینه دستگاه مشخص نمود. شکل ۱۳ الگوهای تجربی XRR را برای یک لایه تانتالوم اسپری شده (رنگ آبی) و زیر ساختار پس از آنودایز کردن با یک لایه اکسید  $8$  نانومتری را نشان می دهد. ویژگی های کلیدی اندازه گیری نشان دادن موقعیت زاویه بحرانی، لبه Kiessig برای لایه اکسید و تانتالم (شکل ۱۳ (b))، همراه با زبری که تابع شیب در مقادیر  $2\theta$  بالاتر است (بیشتر از  $1$  درجه).



شکل ۱۳- (a) داده های XRR برای لایه های تانتالیوم (بنفش) و اکسید تانتالوم (طلا)، با ویژگی های XRR مشخص در

نمودار (b) لبه Kiessig [۱۰]

روش اولیه برای تجزیه و تحلیل داده های XRR به ساخت مدلی از سیستم با مقادیر تقریبی برای تراکم، زبری و ضخامت نیاز دارد. به عنوان مثال در شکل ۱۳، سیستم یک لایه سیلیکونی، لایه تانتالیوم و اکسید تانتالوم است. ضخامت لایه ها را می توان به صورت ساده از لبه Kiessig با استفاده از معادله ۴ برای تانتالم و اکسید تانتالوم ارزیابی کرد. سیلیکون شناسایی نشده است زیرا ضخامت آن بیشتر از  $200$  نانومتر است. با استفاده از زبری تخمین زده شده و دانسیته بالک برای هر لایه، نرم افزار یک پروفایل شبیه سازی شده را برای ساختار ایجاد می کند. این ساختار شبیه سازی شده از طریق بسته نرم افزاری Reflectivity Panalytical و سپس با طیف های واقعی مقایسه می شود. این نرم افزار تابع حداقل مربعات مناسب از ساختار مواد شبیه سازی شده را برای داده های تجربی اجرا می کند، و ضخامت لایه ها، زبری و تراکم را تغییر

می دهد. این روش باید با دقت انجام شود زیرا نرم افزار برای تولید نتایج غیر فیزیکی بدون محدود کردن پارامترهای مختلف آسان است، اما برای سیستم ما پارامترهای زیرلایه / اکسید در حال حاضر تقریباً شناخته شده است، تا از این طریق روند تسهیل یابد. روش قابل اطمینان برای تفسیر این بود که خواص لایه های تکی را مشخص کنیم. به عنوان مثال در شکل ۱۳ (a)، ساخت مدل برای بستر تانتالم یک حالت ساده است که دانسیته، ضخامت و زبری را برای هر لایه بدست می دهد. تجزیه و تحلیل فیلم های آنودایز از خواص قبلاً تعیین شده لایه پایه استفاده می کند. این به ویژه برای تک لایه های ایجاد شده اهمیت دارد زیرا تغییرات در داده های XRR جزئی هستند و نیاز به مدل کاملی از لایه های زیرین دارند.

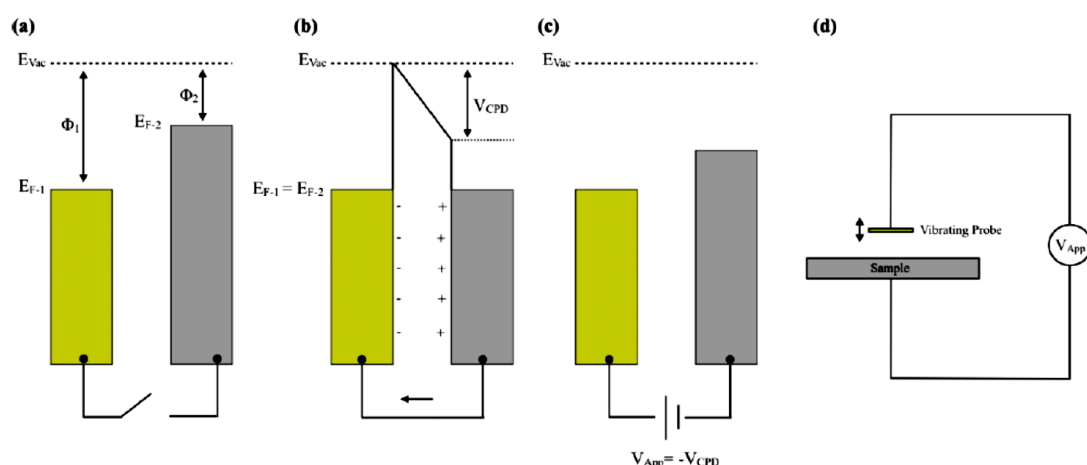
### ۳,۴ اسکن پروب کلوین

اسکن پروب کلوین (SKP) یک روش غیر تماس است که از یک پروب خازنی ارتعاشی برای اندازه گیری پتانسیل سطح بین یک نمونه و پروب ارتعاشی استفاده می کند [۷۰]. در نتیجه یک نقشه پتانسیل تماس متفاوتی را که برابر با عملکرد کار محلی است ایجاد می نماید. توصیف ساده این تکنیک در شکل ۱۴ نمایش داده شده است که اندازه گیری زمانی که دو فلز با هم جمع می شوند را نشان می دهد. ابتدا در (a) دو فلز متصل نیستند و  $E_{F-i}$  (انرژی فرمی) و  $\Phi_i$  (تابع کار) با زیرنویس I نشان دهنده فلز ۱ یا ۲ هستند. اتصال فلزات از طریق یک مدار خارجی (b) منتج به حرکت الکترون ها از تابع کار پایین (فلز ۲) تا تابع کار بالاتر (فلز ۱) می شود، این تا زمانی ادامه می یابد که سطح فارمی برابر شود. اندازه گیری این اختلاف ولتاژ بین مواد با استفاده از یک ولتاژ (VAPP) که به صورت خارجی اعمال شده انجام می شود تا زمانی که دیگر هیچ جریانی در آن وجود نداشته باشد (c).

خلاصه کلی از شکل ۱۴ نشان می دهد که چگونه سیستم تنها با دو رسانا کار می کند، همانطور که در ابتدا توسط لرد کلوین در سال ۱۸۹۸ انجام شد [۷۱]. اندازه گیری ها برای مواد در این پروژه، تابع کار را اندازه گیری نمی کنند، بلکه مقدار پتانسیل را برای سطح عایق می سنجند. این سیستم از یک پروب ارتعاشی طلای

با لرزش سینوسی در نمونه (شکل ۱۴ (d)) استفاده می کند، این پروب بهینه شده در طراحی برای اندازه گیری حساس به میزان قابل توجهی نسبت به نمای کلی از (c) - (a) استفاده می شود.

اندازه گیری های SKP با یک سیستم پیشرفته محیطی پیشرفته (اسکاتلند) KP (اسکاتلند) با استفاده از نوک پروب نازک با قطر ۵۰ میکرو متر انجام شد. با استفاده از روش null، یک بایاس خارجی اعمال میشود و تا زمانی که هیچ جریان مشاهده نگردد، پتانسیل تماسی تعریف شده (CPD) تعیین می گردد. ما از تکنیک SKP به منظور نظارت بر خسارت ساختار دو لایه پس از اندازه گیری EWOD با اسکن کردن فواصل ۰,۲۵ میلیمتر در شبکه X-Y برای تولید نقشه سطح استفاده می کنیم. مقادیر CPD پروب کلونین اجازه می دهد تا دانسیته بار در فیلم مشخص شود و با عملکرد الکتریکی در ارتباط باشد.



شکل ۱۴- طرح عملیاتی (a) - (c) SKP فرایند اندازه گیری اختلاف پتانسیل تماس بین دو فلز و (d) پیکربندی اندازه گیری

واقعی. [۲۶]

### ۳,۵ زاویه تماس استاتیک

از دستگاه Ram-Hart Goniometer Model-200، برای تصویر برداری و اندازه گیری زاویه تماس استفاده شد، همچنین از نرم افزار تجزیه و تحلیل آن، به منظور تصویر برداری استاندارد قطره استفاده گردید. سیستم از یک دوربین برای تصویر برداری قطره با یک منبع نور در پشت قطره استفاده می کند، و از این طریق شکل حاصل شده را به تصویر می کشد. اندازه گیری های الکترووینگ استاتیک با قرار دادن یک قطره



۱۰-۱۰۰ میکرو لیتری از یک محلول سولفات سدیم ۰,۰۵ مولار در هوا، بر روی یک استک دولایه و اعمال ولتاژ بین زیرلایه فلزی و یک پروب طلا که مستقیماً با قطره الکترولیت در تماس است، انجام می شود. یک منبع تغذیه Kepco ولتاژ را کنترل می کرد و Keithley ۲۰۰۱ متر برای نظارت بر جریان با استفاده از برنامه Labview مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳,۶ زاویه تماس دینامیک

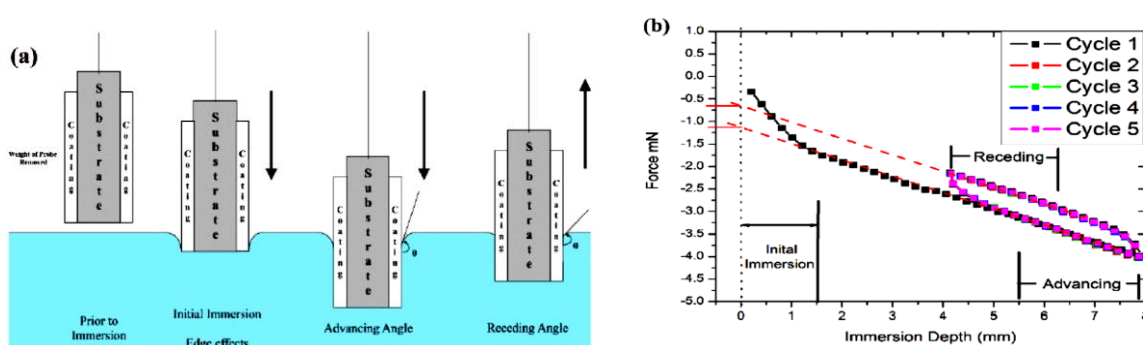
زاویه تماس دینامیکی حرکت مرز سه فاز را نشان می دهد که زاویه تماس «رو به جلو» و «رو به عقب نشینی» را نشان می دهد می کند و همچنین اختلاف آنها با زاویه تماس زاویه (CAH) تعریف شده را بیان می کند. CAH معمولاً با استفاده از یکی از این سه روش اندازه گیری می شود [۷۲]. ساده ترین روش حرکت قطره چرخاندن نمونه است که نظارت بر زاویه های در این حالت به صورت اپتیکی انجام می شود در حالی که قطرات به کل اسلاید در آمده اند (شبهه به سیستم زاویه استاتیک). روش دوم مایع را از قطره اضافه می کند و زاویه تماس را در طول تغییر حجم اندازه گیری می کند. روش سوم به طور خارجی حرکت سطح را کنترل می کند، این روش نیروی حاصل از غوطه ور کردن نمونه در داخل و خارج از حمام مایع را اندازه گیری می نماید. این تکنیک، به نام ورقه Wilhelmy شناخته می شود، زاویه تماس را با تعادل نیروی نمونه، با استفاده از معادله های ۵ و ۶ محاسبه می کند. ابزار برای اندازه گیری وزن نمونه، قبل از وارد شدن به مایع، اصلاح می شود. اثرات نیروی شناوری به وسیله برونمایی نمودار از سطح به عمق غوطه وری صفر ایزوله می شود. نیروی باقی مانده، نیروی تر شوندگی (معادله ۶) همراه با P به عنوان سطح تر شده است، که اجازه تعیین زاویه تماسی را می دهد.

$$F_{total} = F_{wetting} + \text{weight of probe} - \text{buoyancy} \quad (۵)$$

$$F_{wetting} = \gamma L V \cdot P \cdot \cos \theta \quad (۶)$$

در این تحقیق ما از تنسیومتر Krüss و منبع تغذیه Kepco در هنگام بررسی عملکرد ولتاژ وابسته استفاده کردیم. شکل شماتیک این روش تکنیک و داده های حاصل در شکل ۱۵ نشان داده شده است. در ابتدا، غوطه

وری تغییر رفتار نیروی عمقی را با تماس لبه به همراه با سطح مایع و هر ناهماهنگی لبه تا ۱,۵ میلی متر نشان می دهد. به طور معمول، اندازه گیری مکرر روی سطح در عمقی به دور از لبه نمونه، برای این مثال در ۴ تا ۸ میلی متری، انجام می شود. زوایای پیشروی و عقب نشینی با استفاده از خطی (نقطه چین قرمز رنگ) برای مناطق برجسته و پیشرفته محاسبه می شود. در مقایسه با اندازه گیری زاویه تماس قطر ثابت، سیستم به ما اجازه می دهد تا تست های تماس زاویه ای را در یک پیکربندی غیر معمول تغییر شکل سه بعدی فاز انجام دهیم و اثر اشباع شدن زاویه تماس را در الکتروتینگ) و هیستریزیس بررسی کنیم.



شکل ۱۵: (a) شکل شماتیک یک زیرلایه پوشش داده شده آگریز که در یک حمام مایع غوطه ور می شود و زاویه تماس را از جلو و عقب نمایش می دهد (b) داده های مربوط به عمق غوطه وری مربوط به فرایند (a). داده ها از سطح Cytop ۲۱ nm بدست آمده اند [۲۱].

### ۳,۷ میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس

میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) اجازه تصویربرداری از سطح با تمرکز پرتو الکترونی به واسطه مجموعه ای از لنزهای مغناطیسی روی ماده مورد بررسی را می دهد. پرتو در سراسر سطح نمونه، با استفاده از الکترون های ثانویه منتشر می شود، توسط آشکارساز دریافت می گردد، و در نهایت تصویر پردازش شده کامپیوتر پردازش حاصل می شود. اگر الکترون های پرتو از انرژی کافی برخوردار باشند، آنگاه الکترون های مواد مورد بررسی را به حالت انرژی با سطح بالاتر برانگیخته می کنند و از این طریق اشعه ایکس مشخصی را به وجود می آورند که اجازه تجزیه و تحلیل عناصر به نام طیف سنجی اشعه ایکس (EDS) را می دهد [۷۳].

در این کار از یک FEI Quanta 650 SEM با یک آشکارساز Oxford X-MaxN EDS به منظور بررسی سطح اکسیدها و پلیمرها استفاده شده است. به دلیل این که سیستم های تحت بررسی عایق هستند، ولتاژ شتاب دهنده بسیار پایینی استفاده می شود، به طور معمول ۵۰۰ وات، تا میزان بار را به حداقل برساند و در عین حال اجازه تصویربرداری از سطح را بدهد. برای اندازه گیری EDS از انرژی سطح بالاتری استفاده می شود، با این حال این انرژی همچنان کمتر از ۵ کیلوولت است، تا از این طریق بتوان K-alpha مشخصه اشعه ایکس را برای شناسایی عناصر نمونه مورد نظر ایجاد کرد.

### ۳,۸ میکروسکوپ نیروی اتمی

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از یک پروب نیرو برای لمس کردن سطح برای تولید توپوگرافی سطح دو بعدی در مقیاس نانومتر استفاده می کند [۷۴]. نوک پروب به یک پایه انعطاف پذیر در نزدیکی سطح متصل است. خم شدن پایه به علت نیروهای سطحی در حین اسکن کردن می باشد. لیزری که روی پایه متمرکز شده است، بر یک فوتو دیود بازتاب می یابد. سپس خم شدن پایه با تغییر واکنش فوتودیود اندازه گیری می شود که با تبدیل آن به یک تصویر دو بعدی همراه است.

سیستم Bruker Innova AFM برای بررسی مواد پلیمری و SAM در این پژوهش استفاده شده است. پروب های سیلیکونی AFM با نیروی ثابت ۴۰ نیوتن / متر با پوشش بازتابنده آلومینیومی کاور شده اند و از آن در حالت ضربه زدن استفاده می شود. حالت ضربه زدن از نوسان در فرکانس رزونانس (۳۰۰-۴۰۰ کیلو هرتز) و تماس متناوب با سطح نمونه استفاده می کند [۷۵]. این حالت عملیات تغییر و آسیب بر روی مواد نرم را محدود می کند، در حالی که سایش در نوک پروب را نیز کاهش می دهد. اسکن AFM از طریق نرم افزار آنالیز Bruker NanoScope v. 1.5 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است که محاسبات ارتفاع و زبری، از بین بردن نویز و حذف چرخش نمونه را انجام می دهد.

### ۳,۹ مات - شاتکی

تجزیه و تحلیل Mott-Schottky نوع خاصی از اندازه گیری امپدانس برای مشخص کردن نوع دوپینگ و تراکم و همچنین ولتاژ باند الکتروود نیمه هادی است. این تکنیک در شناسایی لایه های عایق تحت اصول مشابه با اندازه گیری ظرفیت وابستگی به ولتاژ تحت شرایط تخلیه، موثر است [۱۱، ۷۶-۷۹]. ما از این تکنیک برای بررسی عیوب در اکسیدهای فلزی آمورف استفاده می کنیم.

در شرایط تخلیه، ظرفیت اندازه گیری غالب، همان بار فضا در لایه اکسیدی است. با استفاده از پواسون یک

بعدی، معادله ۷، تراکم شار ( $\rho$ ) را در موقعیت  $x$  از سطح با اختلاف پتانسیل ( $V$ ) بدست می آید.

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (7)$$

با استفاده از قانون گاوس مربوط به میدان الکتریکی برای بار در فصل مشترک و نیز استفاده از توزیع بولتزمن برای توصیف توزیع الکترون، معادله ۷ را می توان برای بدست آوردن Mott-Schottky (معادله ۸) حل کرد و رابطه ولتاژ مربعی معکوس را بدست آورد [۱۱، ۸۰].

$$\frac{1}{C^2} = \frac{\pm 2}{\epsilon \epsilon_0 e N} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (8)$$

که در آن  $C$  خازن،  $e$  شار پایه،  $V$  پتانسیل کاربردی،  $V_{fb}$  پتانسیل باند فلت،  $k$  ثابت Boltzmann، و  $T$  درجه حرارت مطلق است. اندازه گیری ها در pH 9.2 و محلول بافر بورات (۰.۷۵ مولار  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -10  $\text{H}_2\text{O}$  و ۰.۰۵ مولار  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) در دمای اتاق با یک الکتروود مرجع جیوه / Mercurous (MSE, 0VMSE) (= ۰.۶۵V) در فرکانس ۱ کیلوهرتز در محدوده پتانسیل VMSE ۰-۲ با استفاده از پتانسیواستات Biologic SP-150 (گرنوبل، فرانسه) انجام شد.

اندازه گیری یک ولتاژ سینوسی ac کوچک (۱۰ تا ۱۵ مگاوات)،  $V(t)$  را به معادله ۹ اعمال کردند، در نتیجه از معادله ۱۰ جریان بدست آمد، که در آن  $I_0$  جریان حالت پایدار و  $I_m$  حداکثر جریان از سیگنال سینوسی

است. امپدانس حاصل،  $Z$ ، به سادگی با استفاده از قانون اهم و با فرکانس زاویه  $\omega$ ، از معادله ۱۱ حاصل می شود.

$$v(t) = V_m \sin(\omega t) \quad (9)$$

$$i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta) \quad (10)$$

$$Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)} = Z' + jZ'' \quad (11)$$

ظرفیت خازن (C) از اجزای موهومی امپدانس در معادله ۱۲ محاسبه می شود، که در فرکانس (f) با بالاترین میزان خازن اندازه گیری می گردد، و معمولاً برای اکسید مورد بررسی در حدود ۱ کیلوهرتز است [۱۱].

$$Z'' = -1/(2\pi f C) \quad (12)$$



## فصل چهارم: نتایج و بحث

عملکرد الکتریکی توسط سه نوع مشخصه مورد بررسی قرار می گیرد: استاتیک، چرخه ای و دینامیک. اندازه گیری های استاتیک زاویه تماس به نسبت ولتاژ اعمال شده به صورت مرحله با اندازه گام ۱ وات تا شکست لایه، کنترل می شود. اندازه گیری های سیکلی ثبات اندازه گیری های EWOD تکرار شده در سطح را بررسی می کند، هدف از این کار درک علل کاهش عملکرد است. اندازه گیری های دینامیکی جریان الکتریکی را در طول حرکت خارجی کنترل شده در سطح بررسی می کنند، بنابراین برگشت پذیری فرآیند EWOD تخمین زده می شود. با استفاده از سیستم اکسید آلومینیوم + Cytop، اهمیت ضخامت برای هر لایه و همچنین نحوه تکثیر آن در بسیاری از چرخه های اعمال ولتاژ بررسی می شود. ویژگی جامع این سیستم، پایه ای برای مطالعه اینکه چگونه اکسید تانتالوم و لایه های مختلف هیدروفوبیک عملکرد، EWOD را تغییر می دهد، تعیین می کند.

### ۴,۱ اکسید آلومینیوم + Cytop

#### ۴,۱,۱ Electrowetting استاتیک

ویژگی های زاویه تماس نسبت به ولتاژ اعمال شده با افزایش ولتاژ گام به گام و نگه داشتن آن به مدت ۱۰ ثانیه ثبت شد؛ در تمام طیف عملیات پایدار این اندازه گیری به صورت استاتیک در نظر گرفته شده است، زیرا سرعت انتقال قطعی تقریباً ۱۰ تا ۱۵۰ میلیمتر بر ثانیه است [۸۱] و زمان پاسخ قطعی آن کمتر از ۱۵ میلی متر می باشد [۸۲]؛ بنابراین تغییر شکل قطره به طور فوری اتفاق می افتد. ضخامت هر دو لایه Cytop و  $AlO_x$  متغیر بود (جدول ۱)، در نتیجه ظرفیت متغیر کلی بدست آمد؛ اگر دو ظرفیت در سری ها به طور قابل توجهی متفاوت باشند، آنگاه کوچکترین ظرفیت غالب خواهد شد. جدول ۱ ضخامت دو لایه و درصد محاسبه شده افت ولتاژ کل در پلیمر و ولتاژ کلی VT مورد نیاز برای عبور از ولتاژ شکست در لایه پلیمر را نشان می دهد. برای محاسبات از معادله استفاده شد، جزئیات بیشتر بعداً مورد بحث قرار خواهد گرفت:

$$V_T = E_{polymer} \left( t_{polymer} + \frac{\epsilon_{polymer}}{\epsilon_{oxide}} t_{oxide} \right) \quad (13)$$

که در معادله فوق  $E$  قدرت میدان شکست ( $V / nm$ )،  $t$  ضخامت ( $nm$ )، و  $\epsilon$  استحکام دی الکتریک است.

جدول ۱- خلاصه ای از تنظیمات نمونه مورد استفاده در این مطالعه با درصد ولتاژ کل در لایه Cytop و ولتاژ مورد نیاز برای عبور از میدان شکسته Cytop.

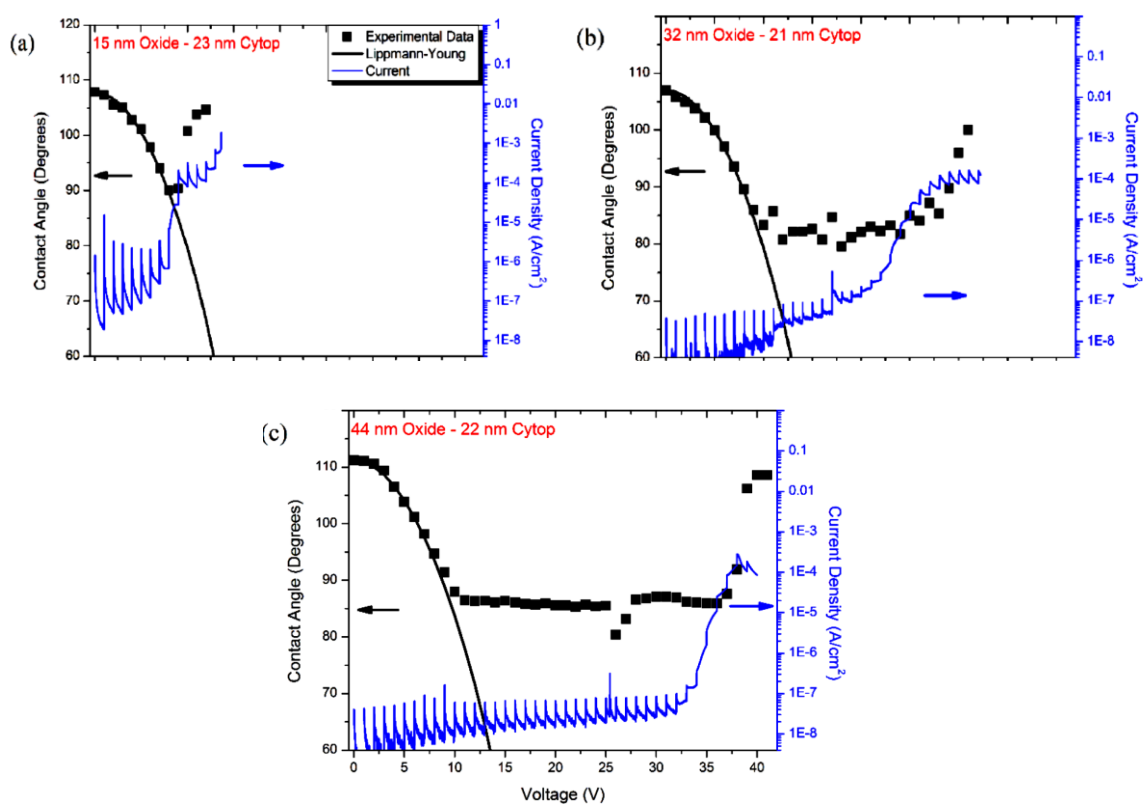
$T_{AlOx}$ (nm)	$T_{Cytop}$ (nm)	$V_{drop}$ Cytop (%)	$V_T$ (V)
۱۵	۲۳	۸۶,۸	۲,۵۹
۳۲	۲۱	۷۵,۵	۲,۹۹
۴۴	۲۲	۶۸,۲	۳,۳۹
۴۴	۴۳	۸۰,۷	۵,۵۹
۴۴	۲۱۰	۹۵,۳	۲۳,۱۳

به منظور دستیابی به EWOD قابل توجهی کمتر از  $V = 10$ ، ظرفیت کلی باید حداکثر شود، که نیاز به ضخامت کمتر لایه Cytop و  $AlO_x$  دارد. نمونه ای با فیلم ضخیم Cytop، ۲۱۰ نانومتر، برای مقایسه عملکرد اضافه شده است، که اجازه می دهد مقدار قابل توجهی از الکترووتینگ بدون عبور از میدان شکستن پلیمر اتفاق بیافتد.

۴,۱,۱,۱ اثر ضخامت اکسید

شکل ۱۶ زاویه تماس نسبت به ولتاژ اعمال شده برای سه ضخامت اکسید آلومینیوم مختلف (۱۵ نانومتر تا ۴۴ نانومتر) را نشان می دهد، در حالی که ضخامت لایه Cytop را در حدود ۲ نانومتر و شرایط تولید مشابه ثابت مگه داشته است. ولتاژ اعمال شده تا زمانی که حرکت اکسیژن قابل ملاحظه ای روی سطح نمونه رخ می دهد، افزایش می یابد. این موضوع با حضور حباب ها در طول تصویربرداری قطره نشان داده می شود و با

دانشیته جریان بالا از طریق دو لایه ( $10^{-6} \square / \square \square^2 - 10^{-5}$ ) تایید می شود. داده ها در محور های توزیع دوگانه نشان داده شده اند که یکی از محورها زاویه تماس (محور سمت چپ، سیاه) و دیگری جریان را بر روی ولتاژ (محور راست، آبی) به شکل تابعی از ولتاژ نشان می دهند. هر آزمایش سه منطقه الکتریکی را نشان می دهد: EWOD با ولتاژ کم، اشباع شدن و تجزیه. اشباع زاویه تماس در حدود ۸۵-۹۰ درجه در شکل ۱۶ (b) و (c) بدون تحرک گاز مشاهده می شود. تجزیه پس از شروع حرکت اکسیژن از فیلم اکسید مشاهده شده است، این پدیده با ثبت زاویه تماس قابل استناد است.



شکل ۱۶- اندازه گیری جریان الکترووتینگ و جریان نشت در دو لایه تقریباً ۲۲ نانومتری Cytosol + اکسید آلومینیوم با

ضخامت (a) ۱۵nm (b) ۳۲nm (c) ۴۴nm [۶۷]

مرحله اول روش الکترووتینگ، نزدیک به رابطه لیپمان-یانگ است. داده های تجربی در این محدوده با استفاده از ظرفیت سری محاسبه شده Cytosol (با  $\epsilon_r=2.1$  و ضخامت ۲۱ nm) و اکسید آلومینیوم ( $\epsilon_r=9$ )، با ضخامت های متفاوت) در نظر گرفته شده اند. پارامترهای مربوط به مواد مورد آزمایش با استفاده از XRR (i) و الیپسومتری به عنوان اندازه گیری ضخامت مستقل و (ii) اندازه گیری های خازنی حالت جامد برای تعیین



ثابت دی الکتریک مورد تایید قرار گرفتند. هر نمونه حداقل آسیب را برای تغییر زاویه تماس در ولتاژ پایین نشان داد، این موضوع بیان می کند که چرخه هیستریزیس در زاویه تماس کم (به عنوان مثال، تفاوت کوچک بین زاویه جلو و عقب)، با زاویه تماس اولیه در محدوده ۱۰۷-۱۱۱ درجه در نمونه ارتباط دارد.

همانطور که در گوپتا و همکاران توضیح داده شد [۵۲]، حرکت اولیه خط تماس اغلب با لمس خطوط تماسی مهار می شود و در نتیجه هیستریزیس سطح و آستانه ولتاژ برای ایجاد تغییر شکل حاصل می شود. به منظور به حداقل رساندن هیستریزیس زاویه تماس، طراحی سیستم های الکترواستاتیک می تواند قطره ها را به قطره های غوطه ور شده در روغن [۸۳]، قطره هایی که روی فیلم روغنی قرار می گیرد [۸۱] دسته بندی کند یا ممکن است از جریان متناوب استفاده شود [۸۴]؛ این رویکردها هیستریزیس مشاهده شده را ۱۰-۱۵ درجه در هوا کاهش می دهند [۲۰]، استفاده از این روش ها با هزینه پیچیده طراحی، عملیات و مدل سازی سیستم همراه است. به طور خاص، تأثیر روغن در سیستم EWOD با توجه به تأثیر آن بر اشباع زاویه تماس [۸۵] و ولتاژ شکست [۲۳] مورد بحث قرار گرفته است. در حالی که نمونه های ما چنین هزینه هایی را شامل نمی شوند، زیرا سیستم دو لایه به طور ایده آل از رابطه  $L-Y$ ، احتمالاً به عنوان نتیجه زبری محدود (زبری RMS بر یک ناحیه ۱ میکرو متر  $\times$  ۱ میکرومتر ۲ نانومتر بود، این ناحیه نشان داده نمی شود) و نقص سطحی در لایه پلیمری، پیروی می کند. همانطور که در شکل ۱۶ دیده می شود هیچ تغییر قابل توجهی از رفتار مطلوب  $L-Y$  و یا هیچ ناپیوستگی در جریان، زمانی که ولتاژ بیش از ولتاژ شکست پلیمر باشد، مشاهده نمی شود. این نشان می دهد که جریان نشتی به وسیله خصوصیات اکسید آلومینیوم محدود شده است [۲۲].

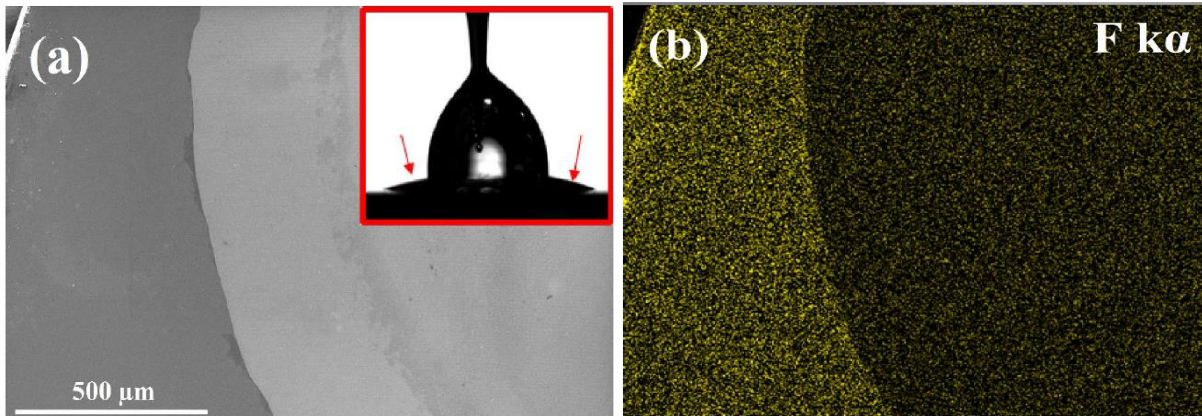
مرحله دوم این فرآیند با CAS مطابقت دارد، شروع آن با انحراف اولیه از منحنی  $L-Y$  ایده آل تعریف شده است. پدیده اشباع زاویه تماس، نقطه ای از بحث در حال انجام در جامعه EW است، که تا کنون بدون علت باقی مانده است [۸۵]. چندین گروه دلیل اساسی برای CAS پیشنهاد کرده اند، مانند بار در دی الکتریک [۸۶]، بار مایع عایق [۸۵]، یونیزاسیون گاز [۸۷]، بی ثباتی خط ارتباطی [۸۷]، [۸۸]، [۸۹] یا تفسیر الکتروشیمیایی برای رسیدن به تنش موازی صفر [۸۹] [۹۰]. CAS در شکل ۱۶ (b) و (c) مشاهده می شود، در حالی که در نمونه نشان داده شده در شکل (۱۶)، قبل از CAS تجزیه دی الکتریک انجام شد. در

سیستم پلیمری / اکسیدی حاضر، CAS همواره در زاویه تماس بین ۸۰-۹۰ درجه قرار دارد، و حداقل مقدار مشاهده شده برای آن ۷۹ درجه است. یک ویژگی جالب برای چنین فیلم هایی با ضخامت کم، بی ثباتی نسبی زاویه اشباع است. به عنوان مثال، شکل ۱۶ (c) یک زاویه ثابت تا ۲۵ ولت به نمایش در می آید که در آن پیک جریان مشاهده می شود، این باعث می شود که زاویه ترشوندگی تا ۶ درجه افزایش داشته باشد. این زاویه در طول نگه داشتن ولتاژ پایدار ثابت باقی می ماند، اما در طول چرخه ولتاژ بعدی، به مقدار زاویه اشباع اولیه کاهش می یابد. شواهد چنین رفتاری در شکل ۱۸ (a) در دسترس است. این تغییرات جزئی در زاویه ترشوندگی در منطقه اشباع همیشه در طول اندازه گیری های انجام شده در این مطالعه دیده می شود و احتمالاً ناشی از تاثیر ولتاژ قوی در سیستم فیلم نازکی به علت ظرفیت خازنی بزرگتر است که در زیر توضیح داده شده است. به طور خاص، تحت تفسیر الکترومکانیکی جریان الکترووتینگ، نیروی خالصی که بر روی قطره اعمال می شود، توسط مجموع بار خازن مربع ولتاژ اعمال شده  $(CV^2 / 2)$  [۹۱] تامین می گردد. بی ثباتی زاویه اشباع نشان می دهد که به جای یک پدیده مطلق که تر شدن را محدود می کند، تعادل بین نیروهای متضاد اتفاق می افتد که به طور موقت اجازه می دهد تا قبل از بازگشت به زاویه اشباع اولیه، ترشوندگی حاصل شود. به عنوان مثال، نیروی افقی محاسبه شده بر روی خط تماس در شرایط ایده آل، در شکل ۱۶ (c) از  $0,041 \text{ N / m}$  در اشباع ( $10 \text{ V}$ ) تا بیش از چهار برابر افزایش می یابد و به  $0,18 \text{ N / m}$  در طول تر شدن پیشرفته در ۲۵ ولت می رسد. این نیرو برای لایه های نازک بسیار زیاد هستند؛ در مقابل، Cytop با ضخامت ۵۰۰ نانومتر نیروی بسیار پایینتری از  $0,011 \text{ N / m}$  در ۲۵ ولت به دست می دهد، که ۱۶ برابر کمتر است.

نیروی بسیار قوی تری بر روی فیلم های نازک شکل ۱۶ اعمال می شوند که می تواند بر نیروی مخالف که مانع حرکت بیشتر خط تماس در سیستم های پلیمری ضخیم هستند غلبه کنند، این غلبه نیرو هر چند به طور موقت است اما قبل از عدم ثبات و اشباع شدن زاویه تماس رخ می دهد. همانطور که در آزمایش های چرخه ای بحث خواهد شد، به نظر می رسد شار در فصل مشترک الکتروولیت-پلیمر عملکرد EWOD را کاهش دهد. بازگشت زاویه تماس از حالت تر شده ناپایدار به زاویه تماس اشباع می تواند نتیجه ترکیب بار در

سطح تازه تر شده باشد. بار جذب شده یا تزریق شده در پلیمر بخشی از میدان الکتریکی را نشان می دهد، که باعث کاهش نیروی محرکه در مایع می شود و نیز باعث می شود سیستم به زاویه اشباع بازگردد.

مرحله سوم شناسایی زمانی رخ می دهد که ولتاژ اعمال شده از طریق لایه اکسید بیش از ولتاژ آنودیازسیون باشد و منجر به انتقال از هدایت الکتریکی به یونی در اکسید شود، انتقال یونی پس از تکامل گاز انجام می شود [۲۲]. حباب های بسیار کوچک گاز در مرکز قطره الکترولیتی همزمان با شروع رکود زاویه تماس مشاهده می شوند. این رکود احتمالاً ناشی از فروپاشی لایه اکسیدی است که در ولتاژهای بالاتر از ولتاژ آنودیازسیون رخ می دهد که به این ترتیب قادر به نگهداری بار نیست، باعث می شود قطره به تنظیم مجدد زاویه تماس اولیه بپردازد. این برای هر نمونه در شکل ۱۶، حتی در فیلم هایی که اشباع نشدند نیز نشان داده شده است. با افزایش ولتاژ در منطقه شکست، زاویه تماس شروع به کاهش چشمگیر می کند تا تقریباً مرطوب شدن کامل صورت گیرد ( $\theta < 15^\circ$ ). شکل ۱۷ سطح نمونه ای از Cytop / اکسید آلومینیوم را پس از شکست نشان می دهد. پس از اینکه قطره به سمت زاویه ایجاد شده روی تکامل گاز حرکت می کند، الکترولیت شروع به نشان دادن یک منطقه مرطوب شده در کنار قطره می نماید، این مناطق با فلش های قرمز در انتهای شکل ۱۷ (a) نشان داده شده اند. با استفاده از ولتاژ اضافی، قطره به طور کلی تماس با پروب سوزنی را از دست می دهد و بر روی سطح کاملاً مرطوب می افتد. تصویربرداری از سطح پس از اندازه گیری حذف پلیمر در سراسر منطقه قطره (شکل ۱۷ (a)) را نشان می دهد، این موضوع توسط سیگنال ضعیف تر فلورین  $K\alpha$  در منطقه داخلی زرد رنگ تایید شده است (شکل ۱۷ (b)). شکل قطره در ناحیه مرطوب یک گوشه تیز میان بخش مایع و قطره مرطوب را نشان می دهد که نباید امکان پذیر باشد، زیرا این پیکربندی با راه حل های معادله یانگ-لاپلاس نیمکره ای ناسازگار است (معادله ۱). فرض می کنیم که در این حالت تکامل اکسیژن نیروی کافی برای ایجاد قطره در لایه پلیمری را ایجاد می کند و اجازه می دهد، تا زمان انزوا نهایی کامل شود، مایع از زیر فیلم Cytop نشت کند. مطالعات مشابهی برای بررسی سطح قبل از مرحله خالص سازی و جداسازی کامل پلیمر انجام شده است اما هیچ ویژگی قابل توجهی در آنها مشاهده نشده است.



شکل ۱۷- تصویر SEM از اکسید آلومینیوم - لایه Cytop که نشان دهنده جدا شدن فلوروپلیمر به واسطه تر شدن قطره می باشد. نقشه EDS از سیگنال فلورین به رنگ زرد داده شده است [۶۷].

#### ۴,۱,۱,۲ اثر ضخامت پلیمر

نمونه هایی با ضخامت پلیمرهای مختلف (۴۳ نانومتر - ۲۱۰ نانومتر) در بالای  $AIO_x$  ۴۴ نانومتری دارای سه منطقه مشخصه هستند که در بخش قبلی بحث شده است. ظرفیت دو لایه در حال حاضر تحت تاثیر لایه پلیمری قرار گرفته است، به علت اینکه مقاومت دی الکتریک لایه پلیمر چهار برابر کمتر از لایه اکسیدی می باشد. افزایش ضخامت لایه های پلیمری باعث کاهش ظرفیت کل، ضعیف شدن پاسخ اولیه ولتاژ EWOD می شود. نرخ زاویه تماس با ولتاژ در حال حاضر پایین تر مقدار است، اما زاویه اشباع تقریباً همانند آزمایش های نشان داده شده در شکل ۱۶ است و تقریباً مشابه می باشد. شکست در این دستگاه ها از طریق مکانیسم مشابه شکست اکسید رخ می دهد، و به همان شکل منجر به جداسازی لایه پلیمری می شود.

شکل ۱۸ زاویه تماس و داده های جریان نشتی را برای دو ضخامت Cytop ۴۳ و ۲۱۰ نانومتر نشان می دهد. منطقه تماس اشباع زاویه همان رفتار ناپایدار را نشان می دهد، که در رابطه با شکل ۱۶ توضیح داده شده است، این موضوع تأثیر قابل توجهی تعادل نیروهای مخالف بر زاویه اشباع را توضیح می دهد. در شکل ۱۸ قسمت (a)، زاویه اشباع به طور منظم کاهش می یابد تا زمانیکه یک ناپیوستگی در زاویه پایین، پیش از رکود در حالت اشباع ایجاد شود. این فرآیند به ویژه در لایه ۲۱۰ نانومتر مشهودتر است، که نشان دهنده سه نمونه با افزایش تر شدن قبل از عقب رفتن زاویه تماس ظاهری و رسیدن به مقادیر اولیه CAS می باشد. افزایش

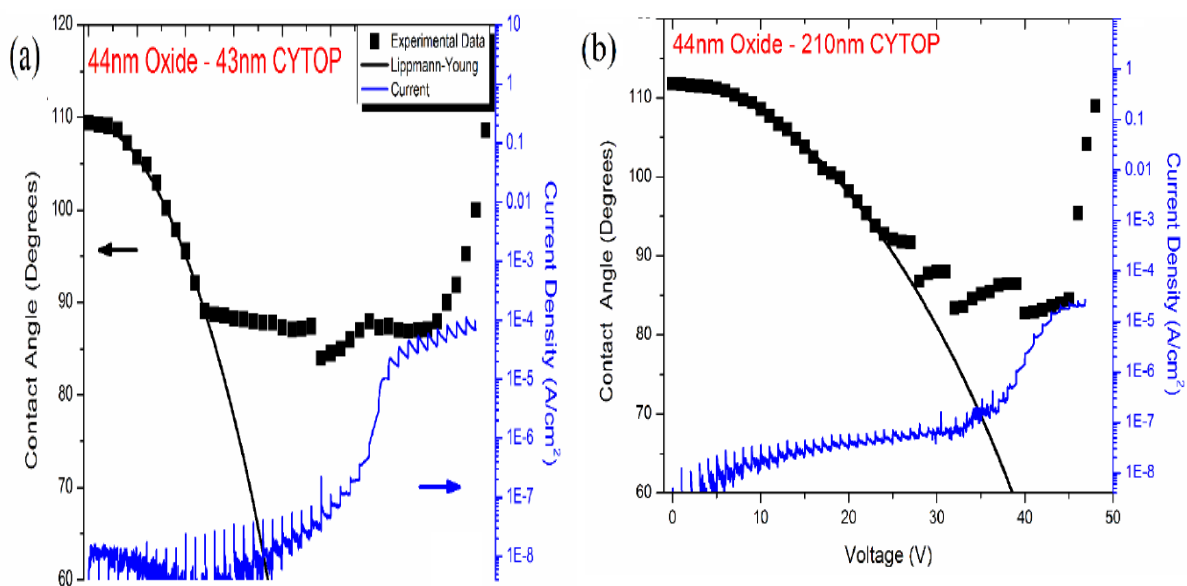
ضخامت لایه پلیمر باعث افزایش ولتاژ قطره می شود و شروع هدایت یونی در اکسید از ۳۰ ولت در Cytop ۴۳ نانومتری را تا تقریباً به ۴۰ ولت در ۲۱۰ نانومتر جابجا می کند. رفتار مشابهی در این دو لایه دیده می شود، و در نهایت در تکامل گاز در فیلم اکسید ممکن است کاهش زاویه تماس، و خراب شدن پلیمر حاصل گردد. توجه کنید که ولتاژ خروجی از میدان مغناطیسی Cytop در حالت ۲۱۰ نانومتر، تقریباً ۲۳ ولت است و هیچ تفاوت خاصی در عملکرد در مقایسه با موارد قبلی پلیمر نازک وجود ندارد. این امر به ما نشان می دهد که لایه اکسیدی جریان نشت را محدود می کند و عملکرد EWOD را مستقل از ضخامت پلیمر کنترل می نماید.

به منظور افزایش وابستگی زاویه تماس به ولتاژ در این دو لایه، ضخامت لایه پلیمر باید حداقل شود. لایه پلیمری با ضخامت ~ ۲۰ نانومتر در مجموعه قبلی استفاده شد، زیرا فرایند سنتز این لایه به سادگی توسط ما قابل انجام بود؛ لایه های نازک معمولاً شکاف و یا قطره های کوچکی که توسط تصویربرداری SEM دیده می شود را نشان می دهند. همانطور که در شکل ۱۸ نشان داده شده است، ضخامت پلیمر بزرگتر هیچ مزیتی در مقایسه با پلیمرهای ۲۰ نانومتر برای اندازه گیری ولتاژ یکپارچه و مرحله ای از خود نشان نداد. بنابراین نتیجه می گیریم که از دیدگاه الکترووتینگ استاتیک پله ای، پلیمر باید به اندازه ی نازک باشد تا یک سطح ثابت و یکنواخت به وجود آید، تنها در این صورت است که آبگریزی کافی به وجود می آید و در نهایت سهم پلیمر را در ظرفیت کلی کاهش می دهد.

#### ۴,۱,۲ الکترووتینگ چرخه ای

اندازه گیری های قبلی، عملکرد الکترووتینگ را در یک نمونه از طریق تمام مراحل الکتریکی تا شکست و شکست بررسی کردند. این اندازه گیری منجر به جدا شدن پلیمر و از کاهش عملکرد EWOD شد. در مقابل، نمونه های مشابهی که در ولتاژ پایین تر از ولتاژ آنودیازاسیون  $AIO_x$  مورد آزمایش قرار گرفتند، ویژگی های قابل بازیابی را برای چندین دوره نشان دادند. با این وجود گزارش شده است که تخریب قابل توجهی از عملکرد الکترووتینگ بر روی بسیاری از چرخه های رخ می دهد که نشان دهنده کاهش مستمر در تغییر زاویه تماس

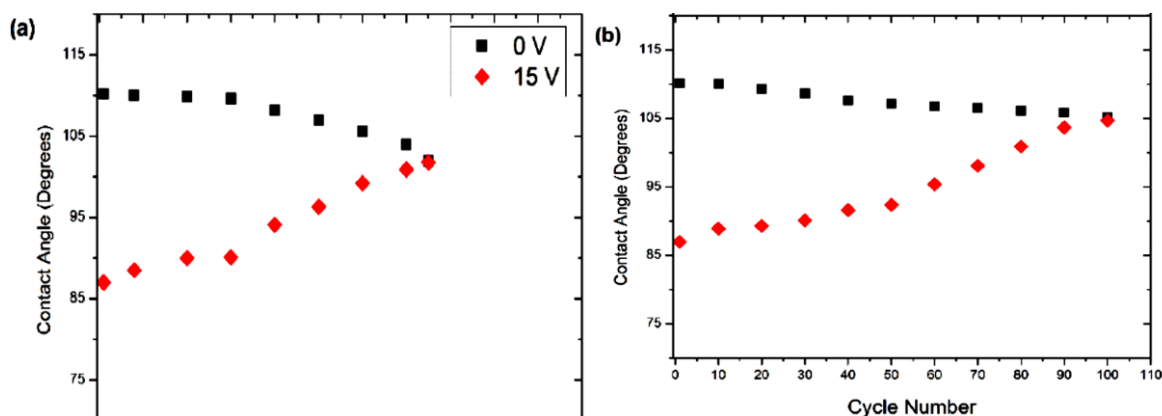
می باشد [۹۲]. شایع ترین توضیح برای چنین تخریبی در طول زمان، تزریق بارهای فلوروپلیمر در حین بایاس ولتاژ است. نشان داده شده است که این مواد به طور دائم از بار موجود در خازن نگهداری می کنند. به طور تجربی نشان داده شده است که فلوروپلیمرها با ضخامت میکرون، بار  $3,9 \text{ mC} / \text{cm}^2$  را نگهداری می کنند، و به عنوان کنترل کننده عمل می نمایند [۹۳-۹۵]؛ به طور خاص نشان داده شد که Cytop میزان بار  $1,5 \text{ mC} / \text{cm}^2$  را ذخیره می نماید، این میزان بار برای حداقل ۴۰۰۰ ساعت نگهداری می شود. مفهوم بار به دام افتاده باعث کاهش واکنش لایه می شود مدت‌ها پیش بیان شده بود [۸۶]، این پدیده پس از مشاهده آستانه پاسخ الکترووتینگ غیرقابل برگشت پیشنهاد شد. بری و همکارانش این تئوری را با توسعه یک مدل تجربی بر اساس ولتاژ شکافت فلوروپلیمر به عنوان مقدار آستانه برای تزریق بار گسترش دادند [۹۶]. در سیستم دو لایه اکسید پلیمری، ولتاژ آستانه برای تزریق بار نقطه ای است که افت ولتاژ در لایه پلیمر از طریق ظرفیت سری مدل شده است، از میدان شکست از لایه پلیمر فراتر می رود.



شکل ۱۸- اندازه گیری الکترووتینگ و جریان نشتی در دو لایه اکسید آلومینیوم - Cytop (a) ۴۳nm و (b) ۲۱۰nm [۶۷]. داده های زاویه تماس ب رنگ سیاه (محور سمت چپ) و دانسیته جریان به رنگ آبی (محور سمت راست) نشان داده شده اند.

برگشت پذیری تغییر زاویه تماس (CAC) برای پیکربندی های دو لایه پلیمر - اکسید در شکل ۱۶ بررسی شد. زاویه اشباع در طول اندازه گیری های جابجایی ۸۶ درجه در ۱۱ ولت بود (به شکل ۱۶ (c) نگاه کنید)،

این منجر به انتخاب ۱۵ ولت برای حداکثر ولتاژ اعمال شده در حالت «on» شد، تا از اشباع بودن در حالی که کمتر از نصف ولتاژ آنودایز (۳۰ ولت) باقی مانده است اطمینان حاصل شود. در نتیجه تخریب نامطلوب در لایه اکسیدی به حداقل می رسد. یک چرخه به عنوان یک دوره «on» ۱۰ ثانیه ای در ولتاژ مشخص شده و یک دوره «off» ۱۰ ثانیه ای در ۰ وات تعریف شده است. شکل ۱۹ CAC حاصل از پلیمر ۲۱ نانومتری و اکسید دو لایه ۳۲ نانومتری را نشان می دهد، در قسمت (b) شکل ۱۹ نیز لایه ۲۱ نانومتر / ۴۴ نانومتری به نمایش در آمده است. ولتاژ آستانه در هر دو مورد به دلیل ضخامت لایه پلیمر کمتر از ۵ ولت است که در هر دو مورد منجر به شکست سریع CAC می شود. در ضخامت لایه اکسید بالاتر، مقدار CAC برگشت پذیر افزایش می یابد.

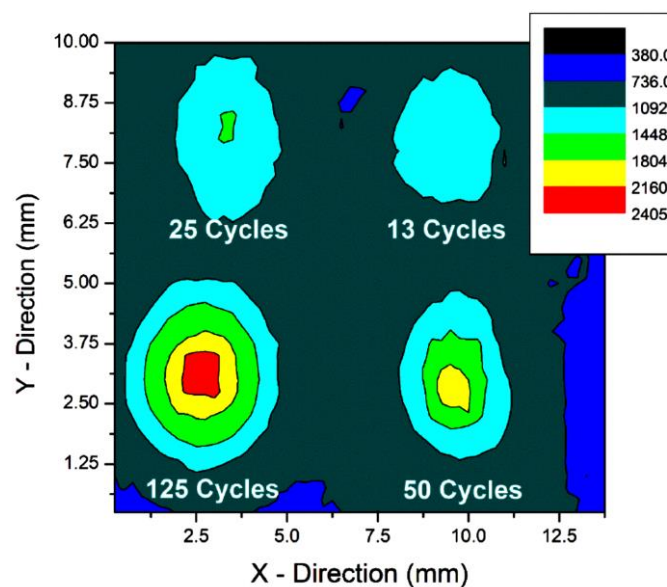


شکل ۱۹- زاویه تماس نسبت به تعداد چرخه برای اندازه گیری های سیکل (a) اکسید ۳۲ نانومتری آلومینیوم - Cytop ۲۱ نانومتری و (b) اکسید ۴۴ نانومتری آلومینیوم - Cytop ۲۲ نانومتری. این نمودار برای زمانی است که تر شدگی مشاهده نشده است [۶۷].

۴,۱,۳ اسکن کلون پروب

اندازه گیری های SKP برای ارزیابی میزان آسیب در طی اندازه گیری های EWOD چرخه ای انجام شد. اسکن در سراسر سطح نمونه یک نقشه پتانسیل تماسی (CPD) را فراهم می کند که می تواند برای ایجاد همبستگی احتمالی بین پتانسیل سطح زمین و تخریب زاویه تماس استفاده شود. شکل ۲۰ نمایش CPD را در Cytop اکسید نیتروژن ۴۴ را پس از ۱۳، ۲۵، ۵۰ و ۱۲۵ دوره در ۱۵ ولت در یک زیرلایه بزرگ اندازه

گیری می کند. CAC به سرعت پس از ۵۰ سیکل کاهش می یابد، زیرا لایه Cytop تحت ولتاژ بسیار بالاتر از  $V_T$  قرار دارد، بنابراین حداقل مقاومت در برابر اتصال به بار را فراهم می کند. پس از ۱۳ سیکل، بستر در میزان قابل اندازه گیری آسیب دیدگی را نشان می دهد که با پیشرفت تنش سیکل به طور قابل توجهی افزایش می یابد. پس از ۵۰ سیکل CPD  $1000 \text{ mV}$  اندازه گیری شد، که مربوط به مرحله ای است که دو لایه توانایی الکترووتینگ را از دست می دهند. پس از ۱۲۵ سیکل و زمانی که CPD به  $1600 \text{ mV}$  می رسد، هیچ CAC اتفاق نمی افتد.

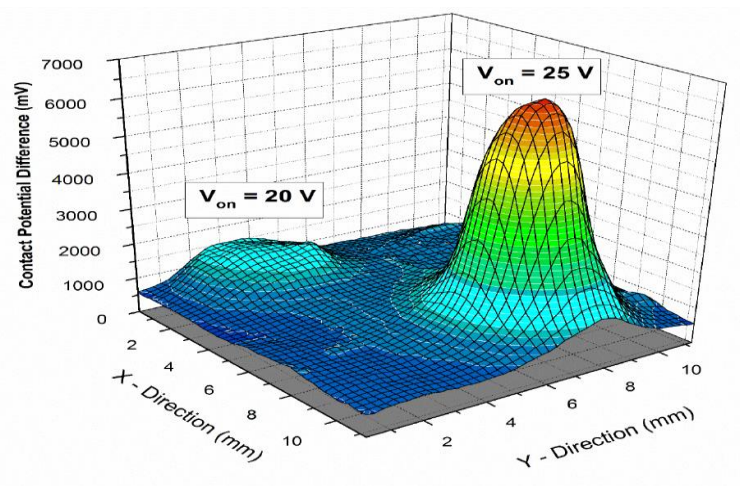


شکل ۲۰- تماس با نقشه های پتانسیل سطوح کل چرخه برای  $44 \text{ nm Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ nm Cytop}$ ، اعداد در شکل نشان داده شده اند. رنگ ها به مگاوات مربوط می شوند [۶۷].

اسکن پروب کلونین در لایه ضخیم پلیمر دولایه اطلاعات بسیار مفیدی را بدست می دهد. تخریب مواد پس از ۳۲۵ سیکل گزارش شده در شکل ۱۹ با SKP مورد بررسی قرار گرفت، همانطور که در شکل ۲۱ نشان داده شده است. دو آزمایش چرخه نشان دهنده تفاوت چشمگیر در آسیب پلیمری ۲۰ و ۲۵ ولت است. اسکن از بستر CPD سازگاری را در حدود  $530 \pm 100$  میلی ولت در سراسر سطح حفظ می کند. تفاوت قابل ملاحظه ای با آنچه که قبلا در مورد ۲۰ وات دیده شد، ثابت کرد که CAC ثابت است، در حالی که میزان آسیب در ۲۵ ولت بیشتر است، این رو این حالت قطره را بیشتر از الکترودها محدود می کند. با این حال،



براساس مفهوم ولتاژ آستانه برای اتصال به بار، حالت  $V = 20$  باید در زیرلایه تست نشده غیر قابل تشخیص باشد زیرا مقدارش از آستانه بیشتر نشده است. این نشان می دهد که با  $V_{on} = 20$  برخی از بارها هنوز هم در لایه پلیمری وجود دارند، از این رو در طول بسیاری از چرخه ها باید تکرار پذیری CAC کاهش یابد.



شکل ۲۱- نقشه اختلاف پتانسیل تماسی سطح  $44\text{ nm Al}_2\text{O}_3 - 210\text{ nm Cytop}$  با مقادیر ولتاژ اعمال شده برای چرخه الکترووینینگ [۶۷].

روش تزریق شار معمولاً به منظور تعیین یکپارچگی اکسید ورودی در تولید نیمه هادی ها با رسوب بار از طریق تخلیه کرونا استفاده می شود [۹۷]. اگر بار به دام انداخته شده درون لایه پلیمری قرار بگیرد و به طور قابل توجهی بزرگتر از بار اکسید آلومینیوم و فصل مشترک آن باشد، دانسیته بار صرفاً به علت ظرفیت پلیمر کاهش خواهد یافت [۹۸, ۱۰]. طبق این فرض، بار حاصل از مقادیر CPD بر حسب  $25$  و  $5.539 \times 10^{-6}$   $\text{mC/cm}^2$  و بر حسب  $25$  ولت  $9.704 \times 10^{-6}$   $\text{mC/cm}^2$  تخمین زده می شود. با این حال هر دو مقدار کمتر از آنهایی هستند که در مدل بار پنهان شده در اندازه گیری های سیکلی بحث شده اند. این امکان وجود دارد که مفروضات و تجزیه و تحلیل ساده بار SKP نتواند تصویر کاملی ارائه کند و یا اینکه بار به دام افتاده مدل EWOD بر شارژ تزریق شده غلبه کند، زیرا فرض می شود که تمام تخریب در زاویه تماس ناشی از بار فیلم است. با این حال، این نتایج به طور کیفی آنچه که در اندازه گیری چرخه و اهمیت مفهوم ولتاژ آستانه مشاهده شده را نشان می دهد. بنابراین، اندازه گیری های طولانی مدت در سیستم های ولتاژ پایین EWOD ممکن است به طور ناگهانی منجر به تخریب پلیمر فیلم نازک شود، زیرا  $V_T$  همیشه باید کمتر از ولتاژ مورد

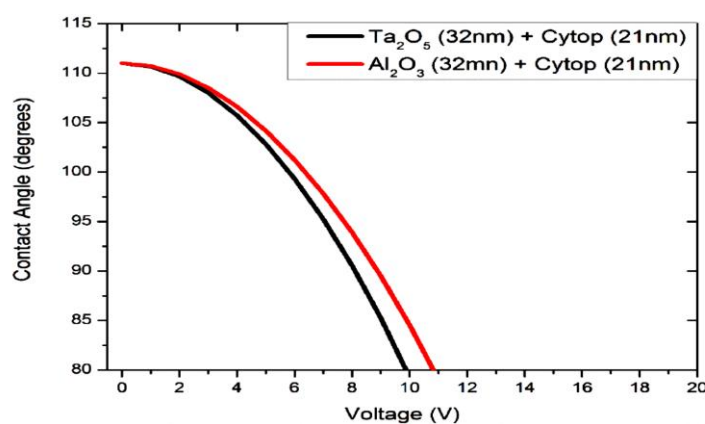
نیاز برای EWOD باشد. به منظور بهبود پایداری طولانی مدت این سیستم های دو لایه، لازم است ترکیب بار در فیلم پلیمری محدود شود، به عنوان مثال اینکار را می توان با تغییر اندازه یون ها [۹۹] [۲۳]، یا استفاده از الکترولیت های غیر آبی [۱۰۰] انجام داد.

## ۴،۲ اکسید تانتالوم + Cytop

۴،۲،۱ الکترووتینگ استاتیک

**عملکرد EWOD اکسید تانتالوم نیز با استفاده از پیکربندی اندازه گیری های مشابه برای بررسی اکسید**

آلومینیوم مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲۲، تئوری طرح لیپمان-یانگ را نشان می دهد که لایه های اکسید آلومینیوم و تانتالوم همراه با ۲۱ نانومتر Cytop را با یکدیگر مقایسه کرده است. ولتاژ کل اعمال شده مورد نیاز برای بدست آوردن زاویه تئوری CAS ۸۵ درجه تنها با کم کردن ۱ ولت، کاهش می یابد. ضخامت اکسید و پلیمر به منظور ارزیابی عملکرد EWOD متغیر بودند، اما تنها با استفاده از فیلم های نازک Cytop، می توان اختلاف بین عملکرد اکسید فلزی را مشاهده نمود. ثابت دی الکتریک اکسید تانتالوم ۲۵ است در حالی که ثابت دی الکتریک اکسید آلومینیوم ۹ می باشد، این افزایش در ثابت دی الکتریک اثر محدودی دارد زیرا لایه پلیمری ظرفیت کل را تحت تاثیر خود قرار می دهد. با افزایش ضخامت پلیمر، تفاوت بین منحنی ها قابل تشخیص نیست.

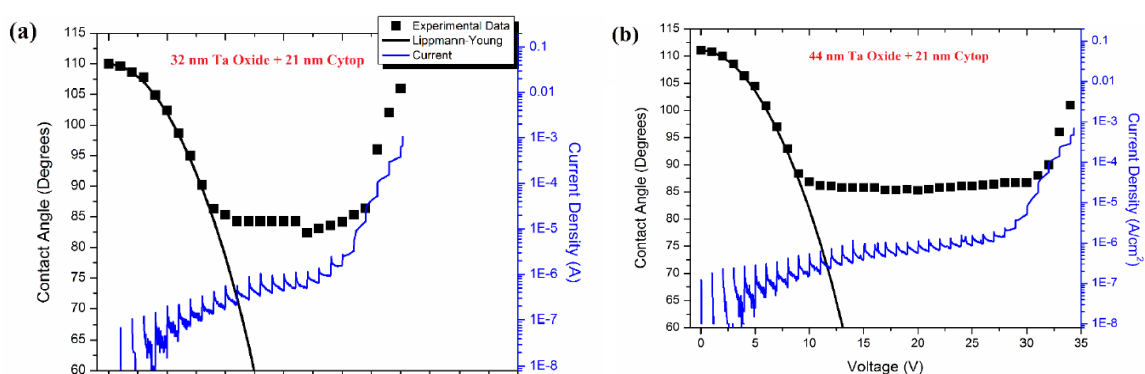


شکل ۲۲- زاویه تماس تئوری به نسبت ولتاژ لیپمان-یانگ منحنی ۲۱ نانومتر Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cytop + 32nm (سیاه) و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(قرمز) [۶۷]

اندازه گیری کامل EWOD در شکل ۲۳ برای اکسید تانتالوم ۳۲ و ۴۴ نانومتری با یک لایه Cytop ۲۱ نانومتری نشان داده شده است. پاسخ مشابه سه منطقه می باشد که در شکل ۱۶ برای حالت L-Y ایده آل، CAS و شکست به تصویر کشیده شده است. تغییر هدایت الکترونی به یونی در ولتاژ آنودیزاسیون رخ می دهد که دلیل آن در مقادیر کمی پایین تر از اکسید آلومینیوم به خاطر وابستگی ضخامت متفاوت به ولتاژ آنودایزای مواد است. به عنوان مثال، اکسید آلومینیوم ۴۴ نانومتری در ۳۰ ولت آنودایز شده است، در حالیکه برای رشد اکسید تانتالوم ۴۴ نانومتری به ۲۶,۵ ولت نیاز است تا هدایت الکترونی به یونی زودتر اتفاق بیافتد. پس از شروع واکنش با گاز شکسته شدن یکسان است و زاویه تماس به مقدار واقعی بر میگردد. با اضافه کردن ولتاژ، لایه پلیمر جدا می شود و سطح مرطوب می گردد.

بزرگترین تفاوت بین سیستم اکسید آلومینیوم و اکسید تانتالوم در طول اندازه گیری دانسیته جریان دیده می شود. در منطقه CAS، جریان اکسید تانتالوم تقریباً  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$  است در حالی که متوسط دانسیته جریان در سیستم دو لایه آلومینیومی تقریباً  $5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  است. دلیل این است که اکسید تانتالوم جریان نشت بیشتری را به دلیل شکاف باند کوچکتر از خود نشان می دهد. افزایش قابل توجه جریان در طول اندازه گیری منجر به تغییر عملکرد منحنی ولتاژ تک مرحله ای نمی شود، اما به احتمال زیاد بر روی آزمون های چرخه ای تاثیر می گذارد، این موضوع در بخش ۴,۲,۲ بحث خواهد شد.



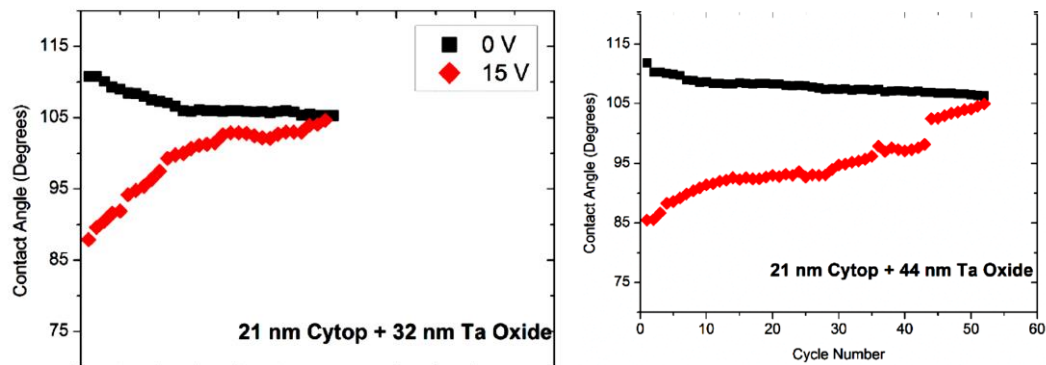
شکل ۲۳- اندازه گیری الکتروتنینگ و جریان نشتی در دو لایه ۲۲ نانومتری Cytop + اکسید تانتالوم با ضخامت (a) ۳۲ نانومتر و (b) ۴۴ نانومتر. داده های زاویه تماس به رنگ سیاه (محور سمت چپ) و داده های دانسیته جریان به رنگ آبی (محور راست) نشان داده شده اند [۶۷].

ترکیباتی با ضخامت مشابه اکسید / پلیمر به منظور بررسی عملکرد چرخه ای با استفاده از اکسید تانتالیم به جای اکسید آلومینیوم آزمایش شده و نتایج آن در شکل ۲۴ نشان داده شده است. آزمایشات چرخه ای با استفاده از  $V_{on} = 15 \text{ V}$  در منطقه CAS برای هر دو حالت ۳۲ نانومتری (شکل ۲۳ (a)) و ۴۴ نانومتر (شکل ۲۳ (b)) انجام شد. حالت اکسید تانتالوم ۳۲ نانومتری، از CAC اولیه ۲۲,۹ درجه، به سرعت بعد از ۱۵ سیکل به کمتر از ۵ درجه کاهش یافت. چندین اندازه گیری در یک سطح نمونه (نقاط تازه) تعداد سیکل های جدید را برای CAC نشان داد که می توانند ولتاژ را به صفر برسانند. در مقایسه با شکل ۱۹ (a)، نمونه های اکسید آلومینیومی نسبتاً پایدار CAC تا ۴۰ ولت داشتند و بدون CAC پس از ۸۰ سیکل شکست رخ می داد که پنجره قابل ملاحظه ای به منظور استفاده مجدد بود. اکسید تانتالوم ۴۴ نانومتری عملکرد CAC بسیار پایدار را نشان داد، همانطور که در شکل ۲۴ (b) نشان داده شده است. در ابتدا، CAC ۲۶,۴ درجه را نشان داد اما به راحتی پس از تنها ۱۰ دوره به ۱۵,۳ درجه کاهش یافته است. این CAC نسبتاً پایدار تا ۳۰ سیکل با تخریب کامل ۵۵ سیکل باقی می ماند. باز هم، در مقایسه با ضخامت مشابه سیستم  $AIO_x$ ، عملکرد قابلیت بازیابی به شدت کمتری را نشان می دهد.

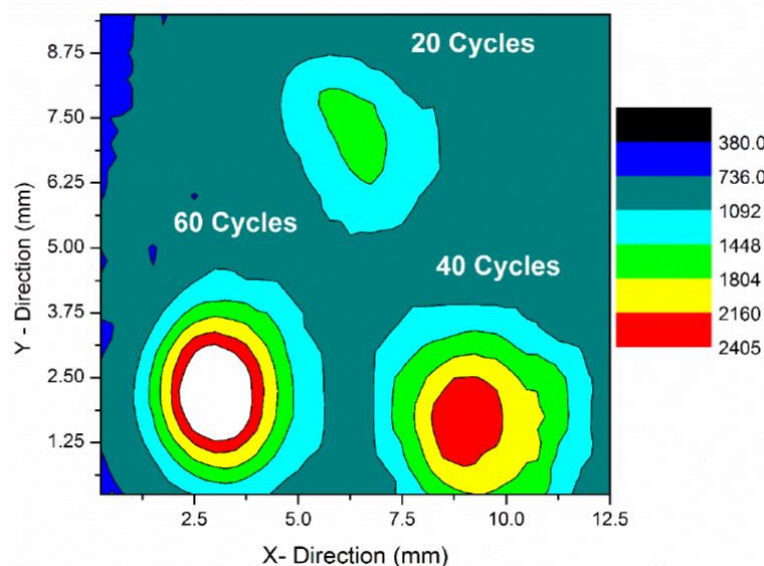
همانطور که در بخش قبلی پیشنهاد دادیم، جریان نشتی بالاتر باعث تزریق بار بیشتر و تضعیف سریع تر لایه می شود. برای فیلم های نازک ( $\sim 20$  نانومتر Cytop)، ولتاژ اعمال شده به طور قابل توجهی بالاتر از ولتاژ  $V_T$  است، این نشان می دهد که میدان در سراسر پلیمر بسیار بیشتر از شکست است. بنابراین، فیلم های اکسید تانتالوم مقاومت کمتر به تخریب سریع عملکرد EWOD دارند.

آسیب به سطوح به علت تغییر زاویه تماس چرخه با استفاده از سیستم SKP اندازه گیری CPD سطح برای یک زیرلایه تک ۲۱ نانومتری Cytop + اکسید تانتالوم ۴۴ نانومتری مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲۵ CPD بعد از ۲۰، ۴۰ و ۶۰ سیکل در ۱۵ ولت را نمایش می دهد. نمودار از رنگ مشابه برای بیان آستانه استفاده کرده که CPD را بر حسب mV در شکل ۲۰ برای اکسید آلومینیوم نشان می دهد. بستر پس زمینه CPD

مشابه سیستم قبلی با مقدار  $827 \text{ mV}$  است. دو لایه مبتنی بر تانتالیوم، مقادیر CPD بالاتر را نشان می دهد، CPD نهایی بدون CAC برابر با  $1980 \text{ mV}$  است در حالی که این مقدار برای اکسید آلومینیوم  $1600$  بود. اگرچه CPD نهایی بدون CAC برای اکسید تانتالوم بالاتر است، اما مقدار کل CPD برای دو سیستم زمانی که CAC وجود نداشته باشد، تقریباً ثابت باقی می ماند.



شکل ۲۴- زاویه تماس نسبت به تعداد چرخه برای اندازه گیری های چرخه ای (a) اکسید تانتالوم ۳۲ نانومتری + Cytop ۲۱ نانومتری و (b) اکسید تانتالوم ۴۴ نانومتری + Cytop ۲۲ نانومتری، تا زمانی که دیگر ترشوندگی مشاهده نشود [۶۷].



شکل ۲۵- نقشه اختلاف پتانسیل بالقوه تماسی ۴۴ نانومتر Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - ۲۱ نانومتر Cytop ، تعداد کل چرخه در شکل نشان داده شده. رنگ ها نشان دهنده مگا وات هستند [۶۷].

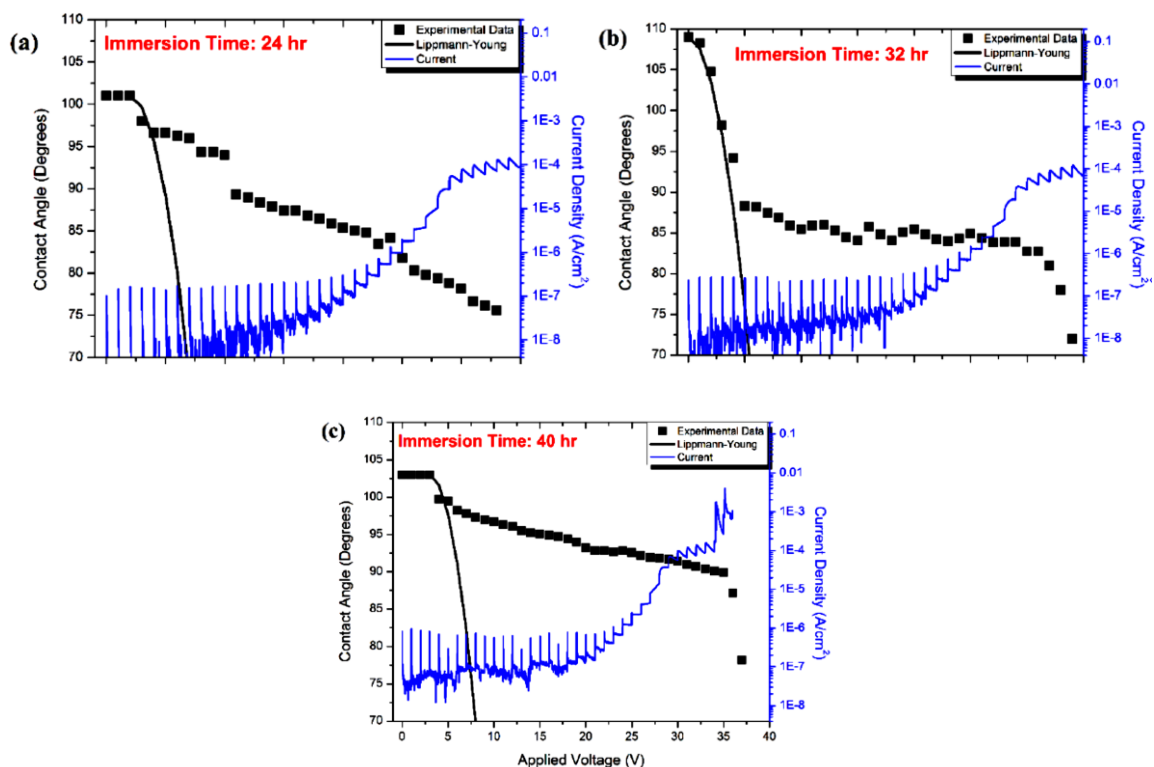
۴,۳ اکسید + ODP

الکترووتینگ استاتیک تک لایه های ODPa، برای هر دو زیرلایه اکسید آلومینیوم و تانتالیم بررسی شدند در حالی که زمان غوطه وری در تولوئن ۴۵ درجه متغیر است. شکل ۲۶ زاویه تماس و دانسیته نسبت به ولتاژ اعمال شده برای ۱ میلی مولار ODPa را نشان می دهد که توسط غوطه وری به مدت ۴، ۲۴، ۳۲ و ۶۰ ساعت در اکسید آلومینیوم ۴۴ نانومتر ساخته شده است. EWOD سه رژیم کلی را شبیه آنچه در سیستم پلیمری دیده می شود نشان می دهد. دانسیته جریان که از طریق EWOD اندازه گیری شده است، به طور دقیق از آنچه که برای زیرلایه اکسید آلومینیوم انتظار می رود، پیروی می کند، لایه SAM هیچ تغییری در انتقال جریان ایجاد نمی نماید.

منطقه الکتریکی اولیه، LY EWOD ایده آل را به دلیل هیستریزیس بالا که برای زمان های مختلف غوطه وری مشاهده شده است، نشان نمیدهد. منحنی LY برای سیستم مدل شده (خط سیاه) و تمام افست های غوطه وری شدن به جز ۳۲ ساعت شبیه سازی شده است. نمونه در غوطه وری ۴ ساعت چندین ناحیه پین را نشان می دهد و تا زمانی که پریدن باعث ایجاد یک وضعیت جدید پین شود، در آن زاویه تماس تغییر نمی کند. در زمان غوطه وری کم این امکان وجود دارد که این اثر ترکیبی از هیستریزیس و عدم انسجام در لایه باشد. نمونه ای که در زمان غوطه وری ۳۲ ساعت رشد کرد، در طول ارزیابی تشکیل لایه، بالاترین زاویه تماس (۱۱۲ درجه) و کمترین CAH (۱۵ درجه) را ایجاد نمود. بدیهی است که این شرایط شکل گیری منجر به بهترین پاسخ EWOD داده شده در تنها ۷ ولت خواهد شد.

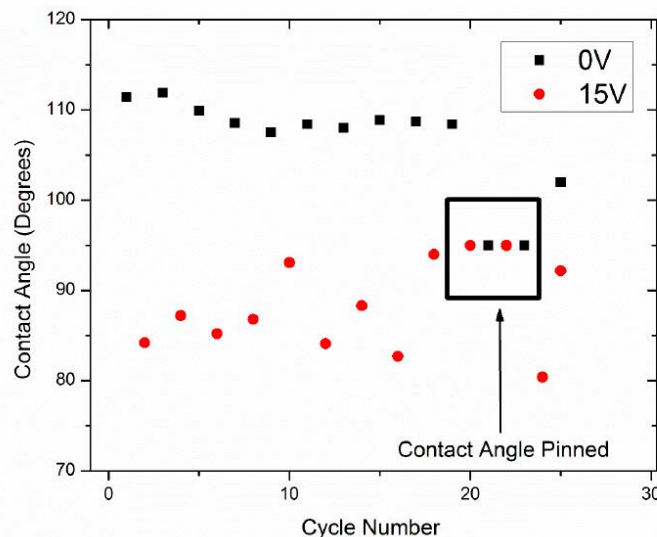
منطقه نهایی مربوط به وضعیتی است که در آن ولتاژ بیشتر از میدان شکست لایه اکسید آلومینیوم است. این امر موجب ایجاد جریان از طریق سطح اکسید آلومینیوم در ولتاژ بالا می شود که باعث واکنش با گاز می گردد. همزمان، جذب یکنواخت از فیلم اکسید، باعث کاهش غیر قابل برگشت زاویه تماس می شود. بنابراین، زاویه تماس را به جای تماس اولیه که در سیستم Cytosol دیده می شود، می بینیم. جالب است که یکنواختی

ثابت باقی می ماند، این حتی اگر افت ولتاژ بر روی SAM قبل از شکستن فیلم اکسید قابل توجه باشد هم نشان دهنده زاویه تماس است. این در تمام سیستم های SAM مورد مطالعه در این کار مشاهده می شود. شکل گیری SAM روی اکسید تانتالیم هیچ تفاوت قابل ملاحظه ای در ویژگی های تشکیل لایه نشان نداد. رفتار EWOD در شکل ۲۶ زاویه تماس و جریان را نسبت به ولتاژ برای فیلم های ODPA 1mM تشکیل شده در ۲۴، ۳۲ و ۴۰ ساعت در ۴۵ درجه سانتیگراد تولوئن نشان می دهد. پاسخ مشابه برای سه رژیم در ODPA-اکسید آلومینیوم مشاهده شده است. تفاوت بین سیستم ها عمدتاً تراکم جریان بالا در طول اندازه گیری با توجه به لایه اکسید تانتالیم و زاویه تماس سریع در مقابل تغییر ولتاژ در پاسخ ایده آل L-Y به علت قدرت دی الکتریک بالاتر است.



شکل ۲۶- اندازه گیری الکترووینگ و جریان نشت ODPA (زمان تشکیل در قطعه) + اکسید تانتالوم ۴۴ نانومتری. داده های زاویه تماس به رنگ سیاه (محور سمت چپ) و دانسیته جریان به رنگ آبی (محور سمت راست) نشان داده شده اند [۶۷].

آزمایش های سیکلی روی فیلم های ODPa رشد یافته بر هر دو زیر لایه اکسید فلزی، نتایج متناقضی با تغییرات گسترده نشان دادند. به نظر می رسد اندازه گیری های سیکلی که سطح را در طول اندازه گیری تغییر دهند و باعث می شود زاویه تماس تغییر ناپذیر باشد. شکل ۲۷ زاویه تماس نسبت به تعداد سیگنال برای اندازه گیری در ۳۲ ساعت غوطه وری ODPa در اکسید آلومینیوم را نشان می دهد. این یکی از اندازه گیری های مختلف در این از پیکربندی سطح آبریز است که نتایج بی نظیری را نشان می دهد. به عنوان مثال، در شکل ۲۷، چرخه اولیه همانطور که انتظار می رود عادی است، اما نوسانات زیادی در زاویه تماس در طول  $V_{on} = 15\text{ V}$  بین ۸۴ درجه و ۹۲ درجه با  $V_{on} = 0\text{ V}$  بازگشت وجود دارد سپس خط تماس در ۲۰ سیکل و زاویه ۹۵ درجه پین شد. واضح است که این اندازه گیری تنها روی سطح اجرا می شود و این پاسخ دقیق تکرار نمی شود، اما رفتار کلی همواره مشاهده می شود. به طور معمول، خط تماس پین می شود و هیچ CAC برای چندین چرخه مشاهده نمیگردد. تصویربرداری با SEM ولتاژ کم و AFM تغییرات قابل توجهی در فیلم نشان نمی دهد. پیدا کردن لبه خط تماس در جایی که تغییر رخ می دهد با AFM مشکل است، بنابراین نمی توان به طور قطعی بیان کرد که لایه بدون تغییر باقی می ماند.




شکل ۲۷- زاویه تماس به نسبت تعداد چرخه برای اندازه گیری های چرخه ای اکسید تانتالوم با یک تک سلول ODPa که

برای ۳۲ ساعت در ۴۵ درجه سانتیگراد تولوئن غوطه ور شده است [۶۷].



## ۴,۴ الکترووتینگ دینامیک

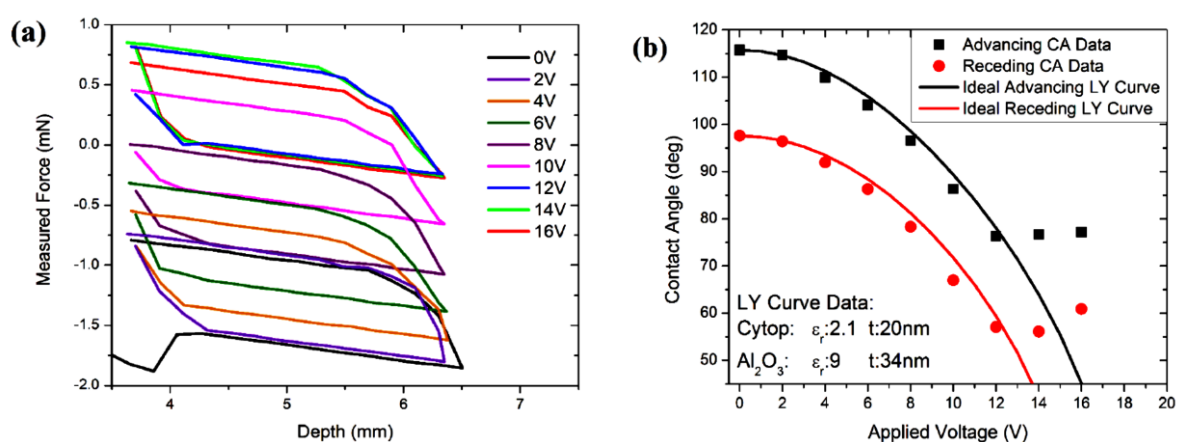
آخرین بررسی EWOD انجام شده در این پایان نامه  بررسی جریان الکتریکی در طول اندازه گیری های دینامیک است. اندازه گیری اجازه بررسی منحصر به فردی را می دهد زیرا خط تماس به طور چشمگیری از یک قطره کوچک با اندازه میلی متر به دو فصل مشترک صفحه ای بزرگ با عرض ۲۰ میلی متر تغییر کرده است. علاوه بر این ناحیه که به طور قابل توجهی بزرگتر شده، شکل خط تماس هم اکنون از یک خط به دایره تغییر یافته است. EWOD در طول حرکت خارجی قبلا توسط نلسون و همکارانش بررسی شده است، آنها با نظارت بر زاویه تماس در پیکربندی صفحه موازی و حرکت صفحه الکترووتینگ را کنترل کرده اند. آنها نشان دادند که تغییر زاویه تماس باعث شده الکترووتینگ بتواند به شدت توسط عدد کاپیلاری ( $Ca = \mu v$ ) تغییر کند که در آن  $\mu$  ویسکوزیته دینامیک و  $v$  سرعت غوطه وری است [۲۰] تانسئومتر اجازه کنترل مستقیم حرکات صفحات با نرخ سرعت ۳ میلی متر / دقیقه و  $Ca = 6.25 \times 10^{-7}$  را می دهد. همچنین با استفاده از تانسئومتر می توان تغییر زاویه تماس که صرفا بر اساس الکترووتینگ است را بررسی کرد [۱۰۱].

[۱۰۲].

شکل ۲۸، داده های عمق نیروی نسبت به عمق غوطه وری (شکل ۲۸ (a)) و زاویه تماس رو به جلو (نمودارسیاه) و زاویه تماس رو به عقب (قرمز) (شکل ۲۸ (b)) را در دو بازه از ولتاژ با منحنی  $LY$  ایده آل برای هر دو اندازه گیری نشان می دهد. زاویه تماس، وابستگی نظری  $L-Y$  را برای هر دو زاویه رو به جلو و رو به عقب با زاویه نشسته ارائه می دهد. این تنها تفاوت بین منحنی ها است. بنابراین، داده های اندازه گیری شده نشان می دهد که هیستیریزیس به وضوح مستقل از میدان اعمال شده با مقدار ۱۴,۳ درجه است، و شبیه به میدان ۱۲,۲ درجه بدون EWOD می باشد. CAH برای این سطح هیچ تاثیری بر حرکت خطوط تماس در طول اندازه گیری EWOD با قطره ها نشان نداد، و این اندازه گیری هم هیچ موضوعی را بیان نکرد [۱۰۲].

جالب توجه است که CAS در طول اندازه گیری های دینامیک رفتار منحصر به فردی را نشان می دهد. در شکل ۲۸ (b)، CAS در Cytosol با زاویه کم در هنگام اندازه گیری EWOD قطره رخ می دهد. در طول

آزمایش، خط تماس را می توان در سیستم آزمایش تانسئومتر زمانی که در حالی ضبط اطلاعات عمق نیرو است، مشاهده کرد. در ولتاژ پایین زاویه تماس در خط تماس یکنواخت است، اما در اطراف ولتاژ اشباع، بعضی مناطق همچنان شاهد افزایش تر شدن هستند، در حالی که دیگر مناطق بدون تغییر باقی می مانند. بنابراین، زاویه تماس محاسبه شده، به جای اندازه گیری زوایای اشباع غیرمعمول قطره، پاسخ مایع را نشان می دهد. اندازه گیری پروب جالب را برای CAS ارائه می دهد و تغییرات زاویه اشباع را در سطوح مشابه به نمایش در می آورد. این موضوع به صورت مفصل تر در بخش پیشنهاد آینده در فصل ۵ بحث خواهد شد.



شکل ۲۸ - اندازه گیری های دینامیکی EWOD در Cytop ۲۱ نانومتری + اکسید آلومینیوم ۳۴ نانومتری. با استفاده از

الکترولیت ۰,۵ مولار (a) منحنی عمق-نیرو و (b) زاویه تماس رو به جلو و رو به عقب بدست آمده. [۶۷]

## فصل پنجم: بیان نتایج و توصیه ها

### ۵.۱- نتیجه گیری

کار ارائه شده در این پایان نامه، سیستم های الکترووتینگ طراحی شده برای کارکرد در ولتاژهای پایین را مورد بررسی قرار می دهد. تغییر کلی در زاویه تماس به ۲۵-۳۰ درجه از زاویه تماس پایه آبگریز ۱۱۰ درجه ای محدود شده تا زاویه تماس اشباع بین ۸۰-۸۵ درجه را محدود کند. تمرکز اصلی این اثر این بود که دو لایه مواد برای دستیابی به این افزایش ظرفیت در ولتاژ اعمال شده زیر ۲۰ ولت و کمتر ایجاد شود. به منظور دستیابی به این نتیجه، یک پلیمر آبگریز ساده نمی تواند مورد استفاده قرار گیرد؛ بدین ترتیب، مواد دو لایه مورد مطالعه شامل یک دی الکتریک، لایه اکسید فلزی ایزوله و یک لایه هیدروفوب بودند و در این پژوهش بکار گرفته شدند.

اکسید تانتالم و آلومینیوم در این مطالعه به عنوان لایه های اکسید فلزی انتخاب شدند. هر دو لایه فلزی اجازه تشکیل اکسید ساده و قابل کنترل از طریق فرایند آنودیزاسیون را می دهند، در نتیجه یک فیلم اکسیدی با قابلیت بازتولید بالا ایجاد می شود. اکسید آلومینیوم یک لایه عایق با میدان شکست الکترومغناطیسی تقریباً  $6 \text{ MV/cm}$  در قطبش مورد مطالعه با ثابت دی الکتریک ۹ فراهم می کند. این لایه دارای باند گپ تقریباً  $8 \text{ eV}$  است، اما دارای چگالی بالایی از فصل مشترک دهنده و گیرنده می باشد که به فرآیندهای هدایت الکترون کمک کرده و در نهایت باعث شکست می شوند. اکسید تانتالوم اجازه بهبود قدرت دی الکتریک با ثابت دی الکتریک ۲۵ را می دهد، اما میدان شکست با استفاده از آن به تقریباً  $3 \text{ MV/cm}$  کاهش می یابد. مهمترین مشخصه برای تجزیه و تحلیل الکتریکی، نحوه عملکرد اکسید در ارتباط با مایعات الکترولیتی بود. هر دو سیستم با استفاده از الگوریتم آندی، جریان الکتریکی غالب الکترون را تا زمانیکه از ولتاژ آنودیزاسیون بالاتر می رود نشان می دهد و پس از آن در یک منطقه کوچک رشد اکسید قبل از تکامل گاز اتفاق می افتد. تحت قطبش کاتدی، هر دو اکسید به سرعت در زیر  $5 \text{ V}$  از بین می روند. آنالیزها نشان می دهند که این

مواد می توانند به عنوان لایه های با استحکام دی الکتریک بالا برای سیستم های الکترواستاتیک تحت قطبش آندی بکار روند.

لایه های آبگریز به عنوان پوشش فوقانی در لایه اکسید فلزی که به صورت آندی رشد داده شده اند، مورد بررسی قرار گرفتند. هدف ایجاد لایه ای بود می تواند به راحتی قابل بازسازی باشد، و زاویه تماس اولیه بالایی داشته باشد و مانع از حرکت خط تماس در هنگام آزمایش الکترووتینگ نشود. سه ماده مورد مطالعه قرار گرفتند، یک فلوروپلیمر تجارتي Cytop و دو نوع تک لایه ی خود تشکیل شونده (SAMS)، فسفونیک اسید و سیلان. لایه های Cytop بوسیله اسپین کوتینگ تشکیل می شوند که اجازه تشکیل فیلم هایی با قابلیت بازتولیدی بسیار بیشتر را فراهم می کند، همچنین در این رو ضخامت را می توان به دقت تعیین کرد و خواص دی الکتریک را بهبود داد. لایه ها به طور پیوسته زاویه تماس با آب بیشتر از ۱۰۷ درجه داشتند که میانگین هیستیریزس زاویه تماس ۱۲,۲ درجه را (CAH) نشان می دهد. فیلم های قابل بازیابی محدود به ضخامت بیش از ۲۰ نانومتر شدند، این محدودیت با هدف کاهش بیشتر وابستگی به ولتاژ الکتریکی ایجاد شده است. SAM ها از طریق رسوب محلول در یک حلال آلی تشکیل شده اند. طیف گسترده ای از شرایط محلول ها برای تشکیل لایه های قابل بازیافت با زاویه تماس بالا و مقادیر پایین هیستیریزس زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفت. فیلم فسفونیک اسید در محلول اسیدی ۱ میلی مولار اکتا دیسیل فسفونیک اسید که در تولوئن با دمای ۴۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳۲ ساعت قرار داشت، ایجاد شد، این شرایط مطابق زاویه تماس و شرایط هیستیریزس مورد انتظار بوده است. به همین ترتیب، لایه های سیلان با ۲٪ (v/v) تریکلور (اکتادسیل) سیلان - تولوئن تحت اتمسفر آرگون به مدت ۳۰ دقیقه تولید شدند و در نتیجه یک لایه ۲,۱۷ نانومتری با یک زاویه ۱۱۱ و CAH تنها ۱۱ درجه به دست آمد. در نتیجه، تمام مواد مورد مطالعه نشان دادند که می توانند به عنوان یک فیلم آبگریز برای مطالعه الکترووتینگ عمل کنند.

عملکرد الکتریکی در اکسید فلزی ترکیب شده و اکسید دو لایه با استفاده از ولتاژ پله ای، از افزایش تا شکست و شرایط چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت. سه رژیم در طول ولتاژ پله ای مشاهده شد: رفتار ایده آل لیپمن-یانگ در ولتاژ های پایین، اشباع زاویه تماس و شکست. تر شدن اولیه به طور برگشت پذیر رخ می دهد تا به

زاویه اشباع بین ۸۲ تا ۸۹ درجه برسد. شکست نهایی پس از تجزیه اکسید اتفاق می افتد، که منجر به شروع واکنش با اکسیژن می شود. پس از شکست، پلیمر Cytop در ابتدا کاهش زاویه تماس را از زاویه ورودی اولیه، تا رسوب کامل پلیمر نشان می دهد. هر دو لایه با جدا کردن SAM ها زمانی که اکسید شروع به واکنش با گاز می کند، کاهش زاویه تماس را نشان می دهند. این مطالعه با موفقیت نشان داد که این مدل از الکترووتینگ حالت ایده آل برای ولتاژ اعمال شده ۱۲ ولت در Cytop، ۶ ولت در اسید فسفونیک و ۵ ولت در سیلان است.

آزمایش های ترشوندگی چرخشی، ثبات دراز مدت سیستم را مورد بررسی قرار دادند، در این آزمایشات بر تغییر زاویه تماس تمرکز شده بود. هم اکسید تانتالم و هم اکسید آلومینیوم با استفاده از ضخامت های مختلف پوشش های Cytop، مورد مطالعه قرار گرفتند. لایه های Cytop نازک (>۵۰ نانومتر) کاهش رطوبت با چرخه های ولتاژ اعمال شده را تا زمانی که تغییر زاویه تماس رخ نمی دهد، نشان می دهند. مطالعه ولتاژ ( $V_T$ )، که برابر با افت ولتاژ پلیمر نسبت به استحکام شکستن لایه است، توانایی تکرار عملکرد الکترووتینگ را بیان می کند. هنگامی که  $V_T$  از میدان شکست فراتر رفت، و بار قابل توجهی به فیلم تزریق شد، توان الکترووتینگ به حداقل می رسد، در حالی که در ولتاژهای کمتر از  $V_T$  الکترووتینگ بسیار تکرارپذیری رخ خواهد داد. نقشه های پتانسیل سطح با استفاده از پروب کلونین، کاهش تغییر زاویه تماس را به بار ثبت شده مرتبط می کند. ارزیابی سیکل SAM های اسید فسفونیک قابلیت بازتولید بسیار ضعیفی را تولید می کند. SAM های سیلان کاهش زاویه تماس سریعی را نشان می دهند، این موضوع با توجه به ولتاژ اعمال شده که بیش از  $V_T$  برای دو لایه است، شبیه به سیستم Cytop می باشد.

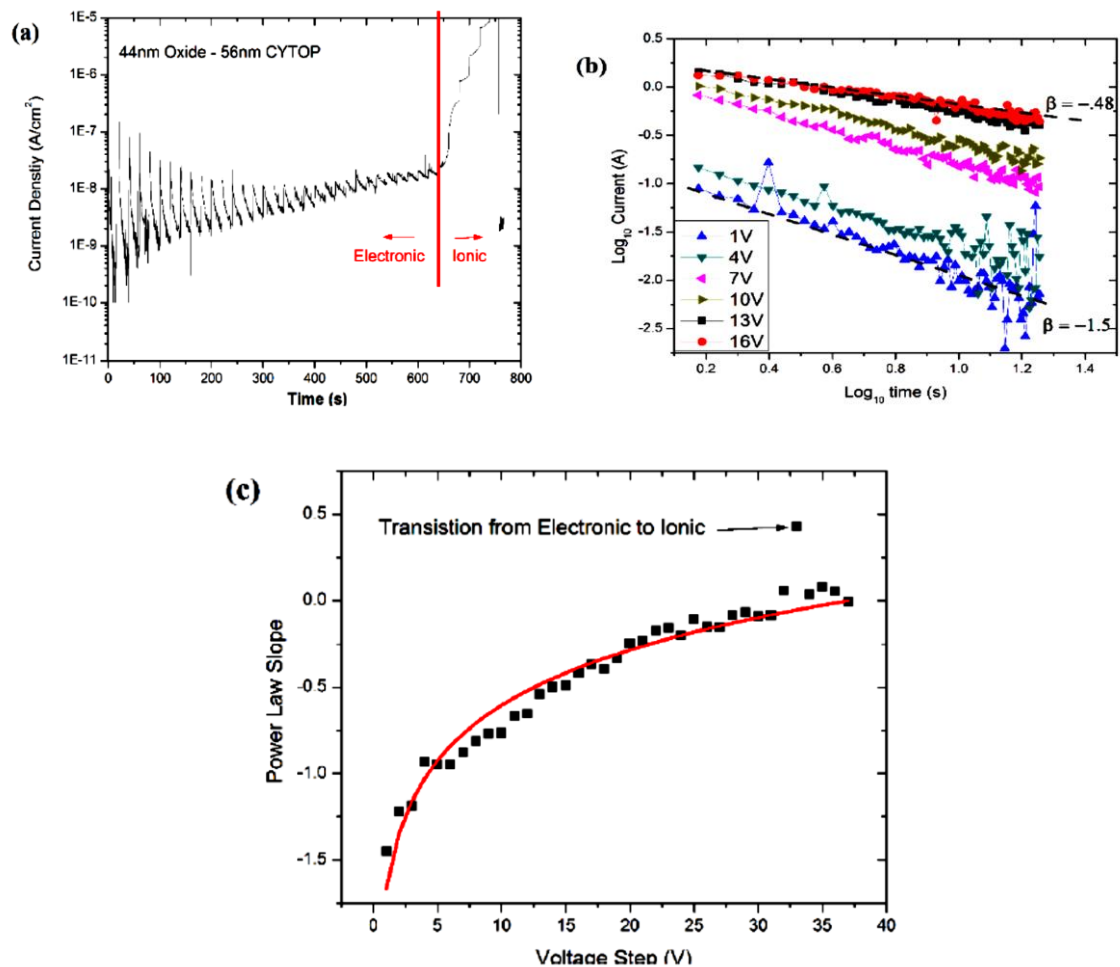
امکان الکترووتینگ قابل توجه در ولتاژهای با اندازه ۵ ولت برای مواد مورد بررسی وجود دارد. اکسیدهای فلزی آندی فیلم های ساده ای تولید می کنند که مقدار زیادی الکترووتینگ پایدار فراهم می سازد و از این طریق قطبیت محدود می شود. خواص اکسید آندی، بخصوص ولتاژ آنودیازسیون، شکست در اندازه گیری های پله ای را کنترل می کند. برای سیستم های کاربردی تک، از قبیل یک دستگاه آزمایشی آزمایشگاهی بر روی تراشه یکبار مصرف، الکترووتینگ مورد نیاز فقط با یک باتری قابل دستیابی است. با این حال، بر اساس

مطالعات چرخه ای، دو لایه برای برنامه های کاربردی که نیازمند تحریک بیش از حد مایع دارد، عمل نمی کنند. مفهوم آستانه ولتاژ از مدل بار غوطه ور شده [۹۶]، ولتاژ را برای تغییر زاویه تماس قابل بازیابی پیش بینی کرده است. این رابطه باید در طراحی آینده سیستم های الکتریکی با ولتاژ پایین به منظور استفاده مجدد مورد استفاده قرار گیرد.

## ۵،۲-پیشنهادات آینده

مطالعات این پایان نامه به اکسید فلزی آندی به عنوان لایه دی الکتریک اولیه محدود شده است. در نتیجه وابستگی قطبیت فیلم به شرایط الکترولیتی، اندازه گیری تنها می تواند با استفاده از ولتاژ مثبت اعمال شده بر لایه فلز پایه اجرا شود. با استفاده از روش های جایگزین تشکیل فیلم های اکسید فلزی و یا از طریق اصلاح لایه های آنودایز، دی الکتریک می تواند با استفاده از ولتاژ دو قطبی بکار گرفته شود. این امر می تواند به طور بالقوه میزان بار را در لایه پلیمری کاهش داده و میزان الکترووتینگ سیکلی را افزایش می دهد.

یکی دیگر از ویژگی های کلیدی در سیستم الکترووتینگ این است که مایعات الکترولیتی می توانند تا حد زیادی پاسخ دو لایه را تغییر دهند. مراجع و همچنین مطالعات ما وابستگی اندازه یون به شکست الکترووتینگ را نشان داده است [۲۲]، [۱۰۰]؛ با این حال، این اندازه گیری هنوز محدود به سیستم های آب می باشد. مطالعات اولیه ما در مورد مایع یونی، متشکل از ۱-بوتیل-۳-متیل لیمیدازولیم تترافلوروبورات نشان داد که الکترووتینگ کل با زاویه ۱۳،۱ درجه از حالت پایه ۸۶،۴ درجه به منظور اشباع سازی در ۷۳،۱ درجه بر روی اکسید تانتالوم ۴۴ نانومتری + Cytos ۲۱ نانومتری رخ می دهد. با این وجود، سیال، تغییر زاویه تماس چرخشی را در ۲۵۰ سیکل و حداقل اختلاف پتانسیل تماس اندازه گیری شده توسط سیستم پروب کلون را نشان داد. گسترش مجموعه ای از مایعات مورد مطالعه می تواند تا حد زیادی درک ما از سیستم را افزایش دهد و راه های دیگری را برای ارائه روش های الکترووتینگ بازتولید شوند فراهم سازد.



شکل ۲۹- (a) دانسیته جریان به نسبت زمان اندازه گیری الکترووتینگ مرحله ای در اکسید آلومینیوم ۴۴ نانومتری + Cytop ۵۶ نانومتری، (b) داده های زمان-جریان بر روی مقیاس log-log با بتا نشان داده شده است که شیب هر مرحله ولتاژ را نشان می دهد و (c) شاخص قانون توان در هر مرحله ولتاژ، با که به صورت تابع نمایی قرمز رنگ نشان داده شده است [۶۷].

تلاش زیادی برای درک فرآیندهای هدایت الکترونی و یونی در سیستم انجام شده است. جریان در حین اندازه گیری های الکترووتینگ در فصل ۴ هرگز توضیح ساده ای نمی دهد. شکل ۲۹، بررسی داده های جریان را برای اکسید آلومینیوم ۴۴ نانومتری + Cytop ۵۶ نانومتر همراه با قانون توان مناسب نشان می دهد. داده های زمان - جریان در قسمت (a) از طریق یک رابطه قانون توان  $I = \alpha t^{-\beta}$  توصیف گردید. این قانون در قسمت (b) با استفاده از یک لگاریتم (جریان) به لگاریتم (زمان) رسم شده است. شیب هر سری از داده در نمودار log-log به نشانگر مولفه قانون توان ( $\beta$ ) می باشد. این مولفه از قانون توان سپس در قسمت (c) در هر مرحله از الکترووتینگ در طول اندازه گیری جریان الکترونیکی، با انطباق نمایی داده های به رنگ قرمز

نظارت می شود. شیب افزایشی برای جریان با هر مرحله ولتاژ رابطه جالبی ایجاد می کند که ممکن است  
بینش بیشتری نسبت به درک فرآیندهای اساسی که در لایه های دی الکتریک اتفاق می افتد فراهم نماید.





- [١] E. L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, and M. F. Danisman, "Bonding self-assembled, compact organophosphonate monolayers to the native oxide surface of silicon," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 16074-16080, 2003.
- [٢] E. Balaur, J. M. Macak, L. Taveira, and P. Schmuki, "Tailoring the wettability of TiO<sub>2</sub> nanotube layers," *Electrochemistry Communications*, vol. 7, pp. 1066-1070, 2005.
- [٣] M. R. Baklanov, J.-F. de Marneffe, D. Shamiryan, A. M. Urbanowicz, H. Shi, T. V. Rakhimova, *et al.*, "Plasma processing of low-k dielectrics," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 4, 2013.
- [٤] S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, "Charge conduction and breakdown mechanisms in self-assembled nanodielectrics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 7158-7168, 2009.
- [٥] F. Saeki, J. Baum, H. Moon, J.-Y. Yoon, C. Kim, and R. Garrell, "Electrowetting on dielectrics (EWOD): reducing voltage requirements for microfluidics," *Polym. Mater. Sci. Eng.*, vol. 85, pp. ١٢-١٣, ٢٠٠١.
- [٦] K. Shlmizu, G. Thompson, G. Wood, and K. Kobayashi, "Structural ordering in annealed anodic oxide films on aluminium," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 61, pp. 133-137, 1990.
- [٧] F. Mugele and J.-C. Baret, "Electrowetting :from basics to applications," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, p. R705, 2005.
- [٨] P. V. Raje and N. C. Murmu, "A review on electrohydrodynamic-inkjet printing technology," *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* ,vol. 4, pp. 174-183, ٢٠١٤.
- [٩] N. Cabrera and N. F. Mott, "Theory of the oxidation of metals," *Reports on progress in physics*, vol. 12, p. 163, 1949.
- [١٠] K. R. McIntosh, S. C. Baker-Finch, N. E. Grant, A. F. Thomson, S. Singh, and I. D. Baikie, "Charge density in atmospheric pressure chemical vapor deposition TiO<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>-passivated silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, pp. G190-G195, 2009.
- [١١] S. R. Morrison, "Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes," 198.
- [١٢] A. Schober, R. Günther, A. Schwienhorst, M. Döring, and B. Lindemann, "Accurate high-speed liquid handling of very small biological samples," *Biotechniques*, vol. 15, pp. 324-329, 1993.
- [١٣] S. L. Anna, N. Bontoux, and H. A. Stone, "Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels," *Applied physics letters*, vol. 82, pp. 364-366, 2003.
- [١٤] E. Litborn, M. Stjernström, and J. Roeraade, "Nanoliter titration based on piezoelectric drop-on-demand technology and laser-induced fluorescence detection," *Analytical Chemistry*, vol. ٧٠, pp. ٤٨٤٧-٤٨٥٢, ١٩٩٨.
- [١٥] B. Benfedda, L. Hamadou, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, and F. Charlot, "Electrochemical Impedance Investigation of Anodic Alumina Barrier Layer," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, pp. C372-C381, 2012.
- [١٦] N. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, and M. D. C. Belo, "The electronic structure of passive films formed on stainless steels," *Corrosion Science*, vol. 37, pp. 1809-1822, 1995.
- [١٧] A. Bransky, N. Korin, M. Khoury, and S. Levenberg, "A microfluidic droplet generator based on a piezoelectric actuator," *Lab on a Chip*, vol. 9, pp. 516-520, 2009.
- [١٨] N. Hakiki and M. D. C. Belo, "Electronic Structure of Passive Films Formed on Molybdenum-Containing Ferritic Stainless Steels," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 3088-٣٠٩٤, ١٩٩٦.

- [19] Q. Lu, P. Skeldon, G. Thompson, D. Masheder, H. Habazaki, and K. Shimizu, "Transport numbers of metal and oxygen species in anodic tantalum," *Corrosion science*, vol. 46, pp. 117-124, 2004.
- [20] W. C. Nelson, P. Sen, and C.-J. C. Kim, "Dynamic contact angles and hysteresis under electrowetting-on-dielectric," *Langmuir*, vol. 27, pp. 10319-10326, 2011.
- [21] A. Marchand, S. Das, J. H. Snoeijer, and B. Andreotti, "Contact angles on a soft solid: From Young's law to Neumann's law," *Physical review letters*, vol. 109, p. 236101, 2012.
- [22] M. Mibus, C. Jensen, X. Hu, C. Knosp, M. Reed, and G. Zangari, "Dielectric breakdown and failure of anodic aluminum oxide films for electrowetting systems," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 014901, 2013.
- [23] B. D. Rabideau and A. E. Ismail, "Mechanisms of hydrogen bond formation between ionic liquids and cellulose and the influence of water content," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, pp. 5767-5775, 2015.
- [24] J. Pringle, "The migration of oxygen during the anodic oxidation of tantalum," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 120, pp. 1391-1400, 1973.
- [25] K. Shimizu, K. Kobayashi, G. Thompson, P. Skeldon, and G. Wood, "A novel marker approach for the determination of transport numbers during the growth of anodic oxide films on tantalum," *Philosophical Magazine A*, vol. 72, pp. 1409-1412, 1995.
- [26] P. Kim, M. J. Kreder, J. Alvarenga, and J. Aizenberg, "Hierarchical or not? Effect of the length scale and hierarchy of the surface roughness on omniphobicity of lubricant-infused substrates," *Nano letters*, vol. 13, pp. 1793-1799, 2013.
- [27] B. K. Shimizu, K. Kobayashi, G. Thompson, and G. Wood, "A novel marker for the determination of transport numbers during anodic barrier oxide growth on aluminium," *Philosophical Magazine B*, vol. 64, pp. 345-353, 1991.
- [28] T.-S. Wong, S. H. Kang, S. K. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, *et al.*, "Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity," *Nature*, vol. 477, p. 443, 2011.
- [29] C. Chaneliere, J. Autran, R. Devine, and B. Balland, "Tantalum pentoxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films for advanced dielectric applications," *Materials Science and Engineering: R : Reports*, vol. 22, pp. 279-322, 1998.
- [30] C. Wang, L. Fang, G. Zhang, D.-M. Zhuang, and M.-S. Wu, "I-V characteristics of tantalum oxide film and the effect of defects on its electrical properties," *Thin Solid Films*, vol. 458, pp. 246-250, 2004.
- [31] D. M. Smyth, G. Shirn, and T. Tripp, "Heat-Treatment of Anodic Oxide Films on Tantalum I. The Effects on Dielectric Properties," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 110, pp. 1264-1271, 1963.
- [32] S. Ezhilvalavan and T.-Y. Tseng, "Conduction mechanisms in amorphous and crystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films," *Journal of applied physics*, vol. 83, pp. 497-501, 1998.
- [33] J. Frenkel, "On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors," *Physical Review*, vol. 54, p. 647, 1938.
- [34] G. Morcan, S. S. Ang, T. Lenihan, L. W. Schaper, and W. D. Brown, "Characterization of thin film tantalum oxide capacitors on polyimide substrates," *IEEE Transactions on advanced packaging*, vol. 22, pp. 499-509, 1999.
- [35] G. Morcan, S. Ang, W. Brown, L. Schaper, and T. Lenihan, "Characterization of Flexible Thin Film Tantalum Oxide Capacitors," *Dielectric Material Integration for Microelectronics*, vol. 98, p. 241, 1998.
- [36] G. Sethi, M. Olszta, J. Li, J. Sloppy, M. W. Horn, E. C. Dickey, *et al.*, "Structure and dielectric properties of amorphous tantalum pentoxide thin film capacitors," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2007. CEIDP 2007. Annual Report-Conference on*, 2007, pp. 815-818.

- [37] X. Wu, S. Soss, E. Rymaszewski, and T.-M. Lu, "Dielectric constant dependence of Poole-Frenkel potential in tantalum oxide thin films," *Materials chemistry and physics*, vol. 38, pp. 297-300, 1994.
- [38] V. Macagno and J. Schultze, "The growth and properties of thin oxide layers on tantalum electrodes," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 180, pp. 157-170, 1984.
- [39] L. Zhang, D. D. Macdonald, E. Sikora, and J. Sikora, "On the kinetics of growth of anodic oxide films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, pp. 898-905, 1998.
- [40] N. Khalil and J. Leach, "The anodic oxidation of valve metals—I. Determination of ionic transport numbers by  $\alpha$ -spectrometry," *Electrochimica Acta*, vol. 31, pp. 1279-1285, 1986.
- [41] F. Di Quarto, C. Gentile, S. Piazza, and C. Sunseri, "A photoelectrochemical study on anodic tantalum oxide films," *Corrosion science*, vol. 35, pp. 801-808, 1993.
- [42] L.-X. Huang, B. Koo, and C.-J. Kim, "Sputtered-Anodized  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  as the Dielectric Layer for Electrowetting-on-Dielectric," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 22, pp. 253-255, 2013.
- [43] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G. Thompson, and D. Masheder, "Dielectric properties of anodic films formed on sputtering-deposited tantalum in phosphoric acid solution", *Thin Solid Films*, vol. 429, pp. 238-242, 2003.
- [44] G. Cavigliasso, M. Esplandiu, and V. Macagno, "Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 28, pp. 1213-1219, 1998.
- [45] E. Bormashenko, R. Pogreb, Y. Bormashenko, R. Grynyov, and O. Gendelman, "Low voltage reversible electrowetting exploiting lubricated polymer honeycomb substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 171.20.14, 2014.
- [46] D. Allen, R. Schad, G. Zangari, I. Zana, D. Yang, M. Tondra, *et al.*, "Pinhole decoration in magnetic tunnel junctions," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, pp. 1830-1833, 2000.
- [47] K. Khare, M. Brinkmann, B. Law, S. Herminghaus, and R. Seemann, "Switching wetting morphologies in triangular grooves," *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 166, pp. 151-154, 2009.
- [48] A. Huebner, S. Sharma, M. Srisa-Art, F. Hollfelder, and J. B. Edel, "Microdroplets: a sea of applications?," *Lab on a Chip*, vol. 8, pp. 1244-1254, 2008.
- [49] R. B. Fair, "Digital microfluidics: is a true lab-on-a-chip possible?," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 3, pp. 245-281, 2007.
- [50] S. Kuiper and B. Hendriks, "Variable-focus liquid lens for miniature cameras," *Applied physics letters*, vol. 85, pp. 1128-1130, 2004.
- [51] P. Ben-Tzvi, R. B. Mrad, and A. A. Goldenberg, "A conceptual design and FE analysis of a piezoceramic actuated dispensing system for microdrops generation in microarray applications," *Mechatronics*, vol. 17, pp. 1-13, 2007.
- [52] R. Gupta, D. M. Sheth, T. K. Boone, A. B. Sevilla, and J. Fréchet, "Impact of pinning of the triple contact line on electrowetting performance," *Langmuir*, vol. 27, pp. 14.20.11, 923-14929
- [53] K. Koike and Y. Koike, "Design of low-loss graded-index plastic optical fiber based on partially fluorinated methacrylate polymer," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 27, pp. 41-46, 2009.
- [54] F. Schreiber, "Structure and growth of self-assembling monolayers," *Progress in surface science*, vol. 65, pp. 151-257, 2000.
- [55] L. Thomsen, B. Watts, D. V. Cotton, and P. C. Dastoor, "Measuring the tilt angle of ODTMS self-assembled monolayers on Al oxide surfaces," *Synthetic metals*, vol. 154, pp. 9-12, 2005.
- [56] L. Thomsen, B. Watts, D. V. Cotton, J. S. Quinton, and P. C. Dastoor, "Adsorption and orientation kinetics of self-assembled films of octadecyltrimethoxysilane on aluminium oxide surfaces," *Surface and interface analysis*, vol. 37, pp. 472-477, 2005.

- [٥٧] A. A. Goghari and S. Chandra, "Producing droplets smaller than the nozzle diameter by using a pneumatic drop-on-demand droplet generator," *Experiments in Fluids*, vol. 44, pp. 105-114, ٢٠٠٨.
- [٥٨] P. Thissen, M. Valtiner, and G. Grundmeier, "Stability of phosphonic acid self-assembled monolayers on amorphous and single-crystalline aluminum oxide surfaces in aqueous solution," *Langmuir*, vol. 26, pp. 156-164, 2009.
- [٥٩] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology," *Chemical reviews*, vol. 105, pp. 1103-1170, 2005.
- [٦٠] D. K. Schwartz, "Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 52, pp. 107-137, 2001.
- [٦١] S. Onclin, B. J. Ravoo, and D. N. Reinhoudt, "Engineering silicon oxide surfaces using Self-Assembled monolayers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, pp. 6282-6304, ٢٠٠٥.
- [٦٢] J. Woodward and D. Schwartz, "In situ observation of self-assembled monolayer growth," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, pp. 7861-7862, 1996.
- [٦٣] J. Simmons, "Conduction in thin dielectric films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 4, p. 613, 1971.
- [٦٤] D. Campbell and A. Morley, "Electrical conduction in thin metallic, dielectric and metallic-dielectric films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 34, p. 283, 1971.
- [٦٥] I. Doudevski and D. K. Schwartz, "Concentration dependence of self-assembled monolayer island nucleation and growth," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 6867-٦٨٧٢, ٢٠٠١.
- [٦٦] J. Woodward, H. Gwin, and D. Schwartz, "Contact angles on surfaces with mesoscopic chemical heterogeneity," *Langmuir*, vol. 16, pp. 2957-2٩٦٦, ١٩٩٦.
- [٦٧] H. Moon, S. K. Cho, R. L. Garrell, and C.-J. C. Kim, "Low voltage electrowetting-on-dielectric," *Journal of applied physics*, vol. 92, pp. 4080-4087, 2002.
- [٦٨] A. Gibaud and G. Vignaud, "Specular reflectivity from smooth and rough surfaces ", *X-ray and Neutron Reflectivity*, vol. 770, pp. 85-131, 2008.
- [٦٩] C. L. Soles, H.-J. Lee, B. D. Vogt, E. K. Lin, and W.-L. Wu, "Structure Characterization of Nanoporous Interlevel Dielectric Thin Films With X-Ray and Neutron Radiation," 2007.
- [٧٠] I. Baikie and P. Estrup, "Low cost PC based scanning Kelvin probe," *Review of scientific instruments*, vol. 69, pp. 3902-3907, 1998.
- [٧١] L. Kelvin, "V. Contact electricity of metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 46, pp. 82-120, 1898.
- [٧٢] H. Eral and J. Oh, "Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications," *Colloid and polymer science*, vol. 291, pp. 247-260, 2013.
- [٧٣] C. J. Faulkner, R. E. Fischer, and G. K. Jennings, "Surface-initiated polymerization of 5-(perfluoro-n-alkyl) norbornenes from gold substrates," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 1203-١٢٠٩, ٢٠١٠.
- [٧٤] G. Haugstad, *Atomic force microscopy: understanding basic modes and advanced applications*: John Wiley & Sons, 2012.
- [٧٥] S .N. Magonov and M. H. Whangbo, "Surface Analysis with STM and AFM: experiment and theoretical aspects of image analysis," *VCH: New York*, 1996.
- [٧٦] A. Fattah-Alhosseini, "Passivity of AISI 321 stainless steel in 0.5 M H2SO4 solution studied by Mott–Schottky analysis in conjunction with the point defect model," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. S1342-S1348, 2016.
- [٧٧] K. L. Levine, D. E. Tallman, and G. P. Bierwagen, "Mott–Schottky analysis of aluminium oxide formed in the presence of different mediators on the surface of aluminium alloy 2024-T3," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 199, pp. 321-326, 2008.

- [V8] R. De Gryse, W. Gomes, F. Cardon, and J. Vennik, "On the Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor/Electrolyte Systems," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, pp. 711-712, 1975.
- [V9] M. Carmezim, A. Simões, M. Figueiredo, and M. D. C. Belo, "Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel," *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 451-470, 2002.
- [A0] K. Gelderman, L. Lee, and S. Donne, "Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott-Schottky equation," *Journal of chemical education*, vol. 84, p. 685, 2007.
- [A1] R. Bavière, J. Boutet, and Y. Fouillet, "Dynamics of droplet transport induced by electrowetting actuation," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 4, pp. 287-294, 2008.
- [A2] H. Verheijen and M. Prins, "Contact angles and wetting velocity measured electrically," *Review of scientific instruments*, vol. 70, pp. 3668-3673, 1999.
- [A3] H. Ren, R. B. Fair, M. G. Pollack, and E. J. Shaughnessy, "Dynamics of electro-wetting droplet transport," *Sensors and actuators B: chemical*, vol. 87, pp. 201-206, 2002.
- [A4] F. Li and F. Mugele, "How to make sticky surfaces slippery: Contact angle hysteresis in electrowetting with alternating voltage," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 244108, 2008.
- [A5] S. Chevalliot, S. Kuiper, and J. Heikenfeld, "Experimental validation of the invariance of electrowetting contact angle saturation," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 26, pp. 1909-1930, 2012.
- [A6] H. Verheijen and M. Prins, "Reversible electrowetting and trapping of charge: model and experiments," *Langmuir*, vol. 15, pp. 6616-6620, 1999.
- [A7] M. Vallet, M. Vallade, and B. Berge, "Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 11, pp. 583-591, 1999.
- [A8] F. Mugele and S. Herminghaus, "Electrostatic stabilization of fluid microstructures," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 2303-2305, 2002.
- [A9] A. Quinn, R. Sedev, and J. Ralston, "Contact angle saturation in electrowetting," *The journal of physical chemistry B*, vol. 109, pp. 6268-6275, 2005.
- [A0] V. Peykov, A. Quinn, and J. Ralston, "Electrowetting: a model for contact-angle saturation," *Colloid and Polymer Science*, vol. 278, pp. 789-793, 2000.
- [A1] S. K. Chung, K. Rhee, and S. K. Cho, "Bubble actuation by electrowetting-on-dielectric (EWOD) and its applications: A review," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, vol. 11, pp. 991-1006, 2010.
- [A2] B. Koo and C.-J. Kim, "Evaluation of repeated electrowetting on three different fluoropolymer top coatings," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 23, p. 067002, 2013.
- [A3] J. Boland, Y.-H. Chao, Y. Suzuki, and Y. Tai, "Micro electret power generator," in *Micro Electro Mechanical Systems, 2003. MEMS-03 Kyoto. IEEE The Sixteenth Annual International Conference on*, 2003, pp. 538-541.
- [A4] H.-w. Lo and Y.-C. Tai, "Parylene-based electret power generators," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, p. 104006, 2008.
- [A5] Y. Sakane, Y. Suzuki, and N. Kasagi, "The development of a high-performance perfluorinated polymer electret and its application to micro power generation," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, p. 104011, 2008.
- [A6] S. Berry, J. Kedzierski, and B. Abedian, "Irreversible electrowetting on thin fluoropolymer films," *Langmuir*, vol. 23, pp. 12429-12435, 2007.
- [A7] D. K. Schroder, "Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications," *Measurement Science and Technology*, vol. 12, p. R16, 2001.
- [A8] S. Glunz, D. Biro, S. Rein, and W. Warta, "Field-effect passivation of the SiO<sub>2</sub>/Si interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 683-691, 1999.
- [A9] B. Raj, M. Dhindsa, N. R. Smith, R. Laughlin, and J. Heikenfeld, "Ion and liquid dependent dielectric failure in electrowetting systems," *Langmuir*, vol. 25, pp. 12387-12392, 2009.

- [100] S. Chevalliot, J. Heikenfeld, L. Clapp, A. Milarcik, and S. Vilner, "Analysis of nonaqueous electrowetting fluids for displays," *Journal of Display Technology*, vol. 7, pp. 649-656, 2011.
- [101] L. Calvet, R. Wheeler, and M. Reed, "Electron transport measurements of Schottky barrier inhomogeneities," *Applied physics letters*, vol. 80, pp. 1761-1763, 2002.
- [102] I.-C. Chen, S. E. Holland, and C. Hu, "Electrical breakdown in thin gate and tunneling oxides," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 32, pp. 413-422, 1985.