

УДК 53.06:53.083

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ И ИОННОЛУЧЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОКРЫТИЙ НА ЭЛЕКТРОДЫ КАРДИОСТИМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. О. И. Обрезков<sup>1</sup>, В. А. Базылев<sup>1</sup>, Ю. В. Мартыненко<sup>1, 2</sup>, М. Ю. Нагель<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение “Национальный исследовательский центр Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ”, Москва, Россия

\*E-mail: mifst04nmy@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Изучены электрохимические характеристики катодов кардиостимуляторов с покрытиями TiN, Pt и Ir, а также катоды с покрытием TiN имплантированным ионами Pt и Ir. Наилучшие результаты были получены для катодов с покрытиями Pt и Ir. Установлено, что при помощи ионной имплантации можно улучшить характеристики покрытия из TiN и приблизить их к характеристикам покрытий из Pt и Ir.

DOI: 10.31857/S0367676524040101, EDN: QIDPCY

### ВВЕДЕНИЕ

Имплантируемые электрокардиостимуляторы (ЭКС) являются развивающимся методом лечения аритмии сокращений миокарда [1,2]. На рис. 1 показано расположение ЭКС и вид вживляемого электрода. Для стимуляции сердечных сокращения на вживляемый в миокард катод подаются отрицательные импульсы напряжения, см. рис. 2 и табл. 1.

Основной задачей электродов кардиостимулятора является передача импульса тока в ткань миокарда с наименьшими потерями. Кровь и межклеточная жидкость являются электролитом, поскольку содержат ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . При подаче на электрод потенциала у его поверхности скапливаются ионы противоположного знака, которые образуют двойной электрический слой (ДЭС) с электрической емкостью  $C$  (рис. 3) [3].

Поскольку в процессе воздействия импульса напряжения изменяется распределение заряда у поверхности электрода, то емкость меняется со временем в процессе импульса как  $C(t)$ . Ближний к катоду слой положительных зарядов толщиной 0.3–0.4 нм называется слоем Гельмгольца, за ним следует менее плотный диффузный слой зарядов. Кроме того на поверхности электрода происходят электрохимические реакции. У катода:



в результате которых через ДЭС течет ток Фарадея, и имеется омическое сопротивление Фарадея  $R_{\text{ф}}$ , которое тоже зависит от напряжения в ДЭС и, следовательно, от времени. Эквивалентная схема перехода заряда через ДЭС показана на рис. 4 [4].

Для управления режимом стимуляции используется режим “автозахвата”, при котором электроды кардиостимулятора регистрируют электрическую активность сердца. Для этого требуется быстрая деполяризация электродов после окончания подаваемого импульса.

Было обнаружено существенное влияние свойств поверхности имплантируемых в сердце электродов на передачу тока в миокард и на процесс поляризации. На электроды наносятся покрытия, что позволяет влиять на эффективность передачи стимулирующего электрического заряда в ткань, а также на чувствительность при детектировании электрических потенциалов ответных реакций человеческого организма на электрокардиостимуляцию. Покрытия должны удовлетворять следующим требованиям [2]:

- 1) быть биосовместимым и не вызывать воспалительных процессов за время эксплуатации ЭКС;
- 2) иметь высокую удельную электрическую емкость и малое сопротивление ДЭС,
- 2) стойким к электрохимической коррозии материала в крови;

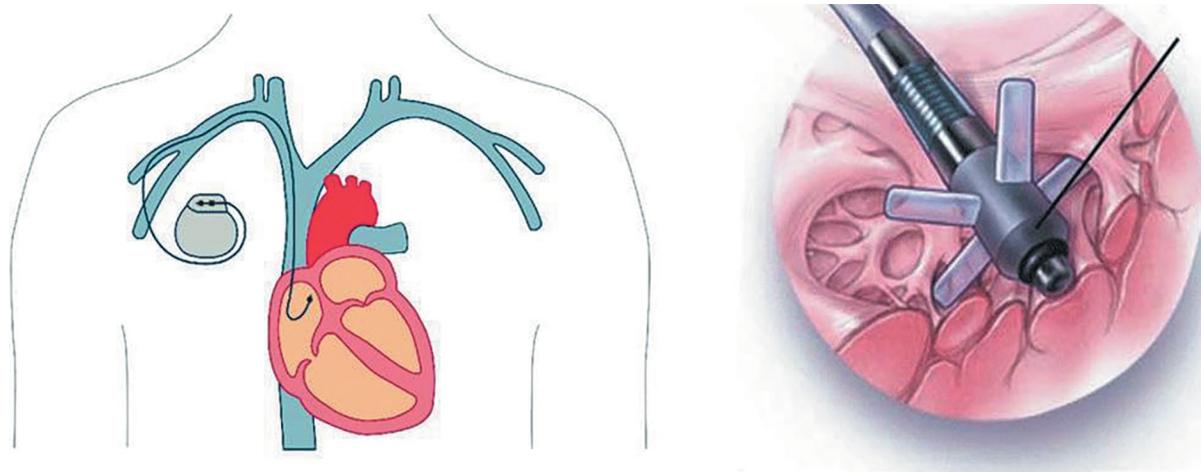


Рис. 1. Расположение ЭКС (слева) и вид вживляемого электрода (справа).

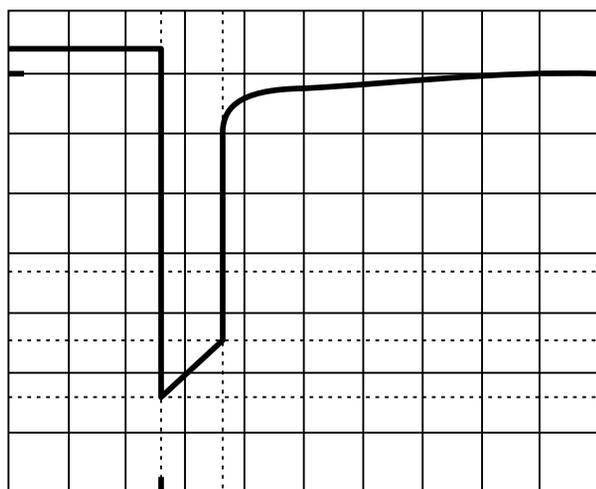


Рис. 2. Форма импульса кардиостимуляции.

Таблица 1. Основные характеристики импульсов электрокардиостимуляции.

| Полярность импульса стимуляции              | отрицательная               |
|---|-----------------------------|
| Частота повторений импульса                 | частота сокращений миокарда |
| Длительность импульса стимуляции, мкс       | 1000–300                    |
| Напряжение в импульсе, В                    | 1.5–10                      |
| Ток в импульсе, мА                          | 1–10                        |
| Проходящий в миокард заряд в импульсе, мкКл | 0.5–5                       |
| Энергия импульса стимуляции, мкДж           | 2–10                        |

3) прочным и иметь надежное сцепление с поверхностью основного материала электрода.

4) процесс нанесения покрытия должен быть технологичным при массовом производстве.

Наиболее используемыми покрытиями катодов являются TiN, Pt, Ir и их оксиды. Для увеличения удельной емкости покрытия должны иметь развитую поверхность. В настоящее время основные производители наносят на электроды ЭКС пористые или фрактальные покрытия, которые обеспечивают высокую емкость ДЭС.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В НИЦ “Курчатовский институт” создана установка для нанесения покрытий на детали кардиальных электродов “Микромед” (см. рис. 5).

На этой установке можно выполнять осаждение покрытий с помощью магнетронного и импульсного дугового испарителя (ИДИ) и стационарного дугового испарителя, а также имплантировать в мишени ионы металлов. Характеристики установки “Микромед” даны в табл. 2.

Нам были исследованы катоды с покрытиями: TiN, Ir, Pt, а также катоды с покрытием TiN, легированные ионами  $Au^+$  и  $Pt^+ + Ir^+$ . Покрытия Ir наносили магнетронным методом толщиной 1.5 и 3 мкм. Покрытия Pt создавали импульсной дугой толщиной 1–1.5 мкм. Покрытия TiN толщиной  $\approx 2$ –3 мкм создавали испарением титана стационарной дугой в присутствии реактивного газа азота.

Легирование покрытия TiN благородными металлами выполняли импульсным пучком ионов с энергией 20–60 кэВ от источника ионов MEVVA, с дозой  $10^{17}$ – $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Для создания развитой поверхности напыляемый образец поддерживали при низкой температуре, соответствующий зоне 1

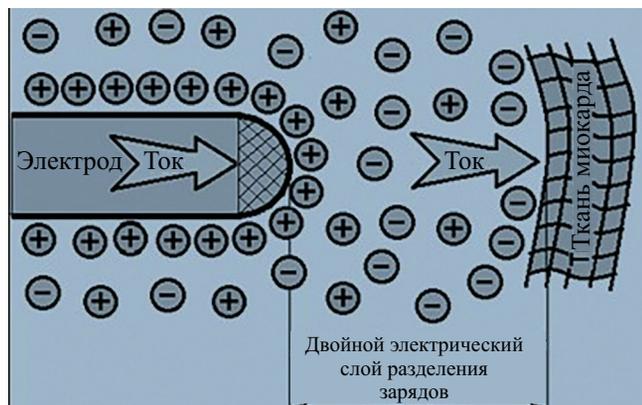


Рис. 3. Схема двойного электрического слоя.

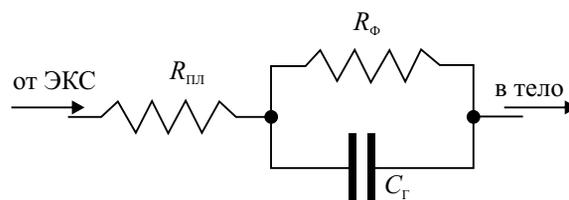


Рис. 4. Эквивалентная схема перехода заряда через ДЭС.  $R_{пл}$  – сопротивление внешней цепи,  $R_{\Phi}(t)$  – сопротивление Фарадея,  $C_{\Gamma}(t)$  – емкость Гельмгольца.

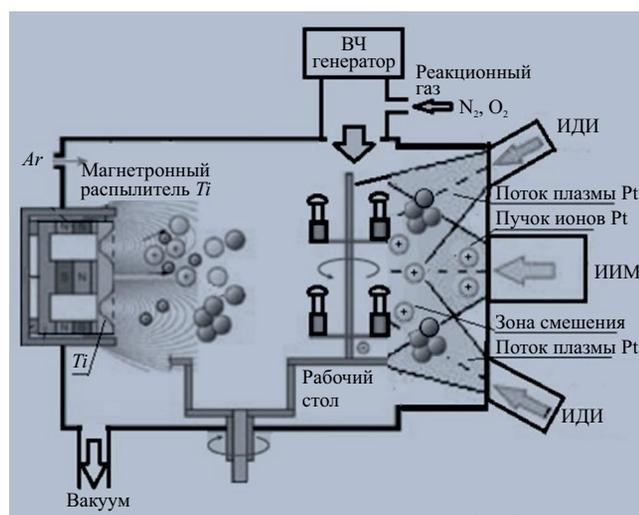


Рис. 5. Схема установки “Микромед”.

Таблица 2. Характеристики установки “Микромед”.

|   |  |                                    |
|---|--|------------------------------------|
| 1 | Потребляемая энергия   | 20 кВт                             |
| 2 | Обслуживается 1-м оператором, управление   | полуавтоматическое, автоматическое |
| 3 | Количество одновременно обрабатываемых деталей                                   | до 1000                            |
| 4 | Наносимые покрытия Ti, TiN, Pt, Ir, Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PtN толщина | 0.05–20 мкм                        |
| 5 | Ионное легирование Pt, Ir в глубину  | до 0.1 мкм                         |

Торнтон [5]. Пример такой поверхности приведен на рис. 6.

На модельных образцах дисках  $d = 9$  мм с соответствующими покрытиями исследованы электрические характеристики при работе в физиологическом растворе. Схема эксперимента показана на рис. 7.

И использованием схемы, показанной на рис. 8, исследовали амплитудные и фазовые частотные характеристики (АФЧХ), которые достаточно просто позволяют получать параметры электродов в линейном приближении [6,7]. Кроме того исследовали отклики на прямоугольные импульсы напряжения, моделирующие работу кардиостимулятора. Этот метод дает более подробную информацию о материале катода, но требует больше времени для обработки результатов.

На рис. 8 показаны амплитудные и фазовые частотные характеристики электрода с платиновым

покрытием при подаче гармонического сигнала напряжения с амплитудой 0.5 В и разными отрицательными смещениями. Амплитуда и фаза зависят от частоты сигнала и величины отрицательного смещения накладываемого на гармоническое напряжение. Увеличение отрицательного смещения на электрод приводит к быстрому формированию ДЭС, увеличению его емкости, и соответственно, уменьшению импеданса и фазы, что наиболее выражено при малых частотах и видно из выражения для импеданса  $Z$  эквивалентной схемы ДЭС, приведенной на рис. 4.

$$Z = R_{пл} + R_{\Phi} / [1 + (i\omega R_{\Phi} C_{\Gamma})], i = \sqrt{-1}. \quad (1)$$

Здесь  $\omega$  – частота гармонического сигнала,  $R_{\Phi}$  – сопротивление ДЭС (сопротивление Фарадея),  $R_{пл}$  имитирует сопротивление тела человека между электродами кардиостимулятора.

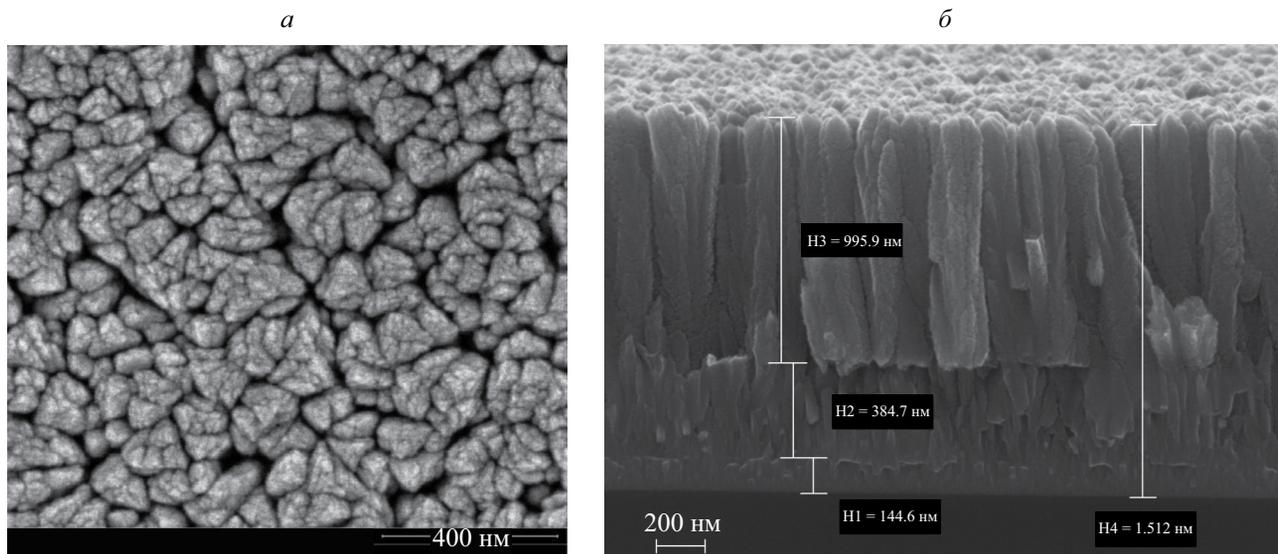


Рис. 6. Поверхность покрытия из нитрида титана, верхний слой которого осажден при температуре 180°C и давлении газа 1.24 Па. *a* – вид покрытия сверху, *б* – сбоку

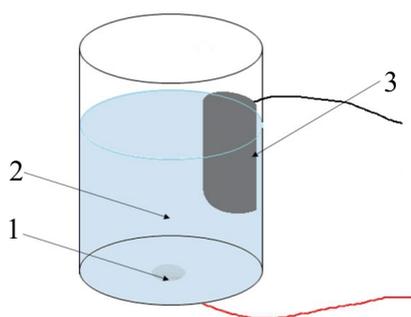


Рис. 7. Схема электрохимических измерений. 1 – образец (катод), 2 – физраствор (NaCl 0,9%), 3 – анод.

Частотная зависимость импеданса, емкости, эффективности передачи энергии, а также остаточной поляризации ДЭС (падение напряжения на ДЭС) определяли следующим методом. Подаваемое напряжение представлено в виде разложения в ряд по гармоникам, кратным периоду следования импульсов стимуляции  $f_0$

$$V(t) = A_0 + \sum_n A_n \cos(2\pi n f_0 t). \quad (2)$$

Тогда ток в цепи представлен в виде

$$I(t) = A_0 Y_0 + \sum_n A_n |Y_n| \cos(2\pi n f_0 t + \varphi_n), \quad (3)$$

где  $Y_n = 1/Z_n$  – адмиттанс (комплексная проводимость) на  $n$ -ой гармонике.

Падение напряжения на ДЭС  $V_{\text{ДЭС}}(t) = V(t) - I(t)R_{\text{пл}}$

$$V_{\text{ДЭС}n}(t) = A_n [\cos(2\pi n f_0 t) - |Y_n| R_{\text{пл}} \cos(2\pi n f_0 t + \varphi_n)]. \quad (4)$$

Эффективность передачи энергии в активную нагрузку

$$\eta_n = |Y_n| R_{\text{пл}}. \quad (5)$$

Емкость ДЭС на  $n$ -й гармонике напряжения равна переносимому гармоникой заряду, создаваемому реактивным током, отнесенному к падению напряжения на ДЭС

$$C_{\text{ДЭС}}(f_n) = |Y_n| V_n \sin \varphi_n / (2\pi n f_0 \cdot V_{\text{ДЭС}n}). \quad (6)$$

Прямоугольные импульсы наилучшим образом моделируют импульсы кардиостимулятора [8]. Зависимость тока от времени для прямоугольных импульсов позволяет определить емкость ДЭС, сопротивление Фарадея  $R_{\text{Ф}}$  и поляризацию ДЭС в зависимости от времени. На рис. 9 показаны характерные зависимости подаваемого на электрод напряжения и тока в цепи от времени.

Методика определения характеристик электрода на основе прямоугольных импульсов напряжения с учетом нелинейных эффектов следующая. Емкость ДЭС равна:

$$C(t) = \int I(t) dt / (U_{\text{ген}} - I_t \cdot R_{\text{пл}}), \quad (7)$$

где  $I(t) = I_t - I_f$ ,  $I_t$  – полный ток в цепи,  $\int I(t) dt$  – заряд ДЭС,  $U_{\text{ген}}$  – напряжение на генераторе,  $I_f$  – ток Фарадея определяемый далее.

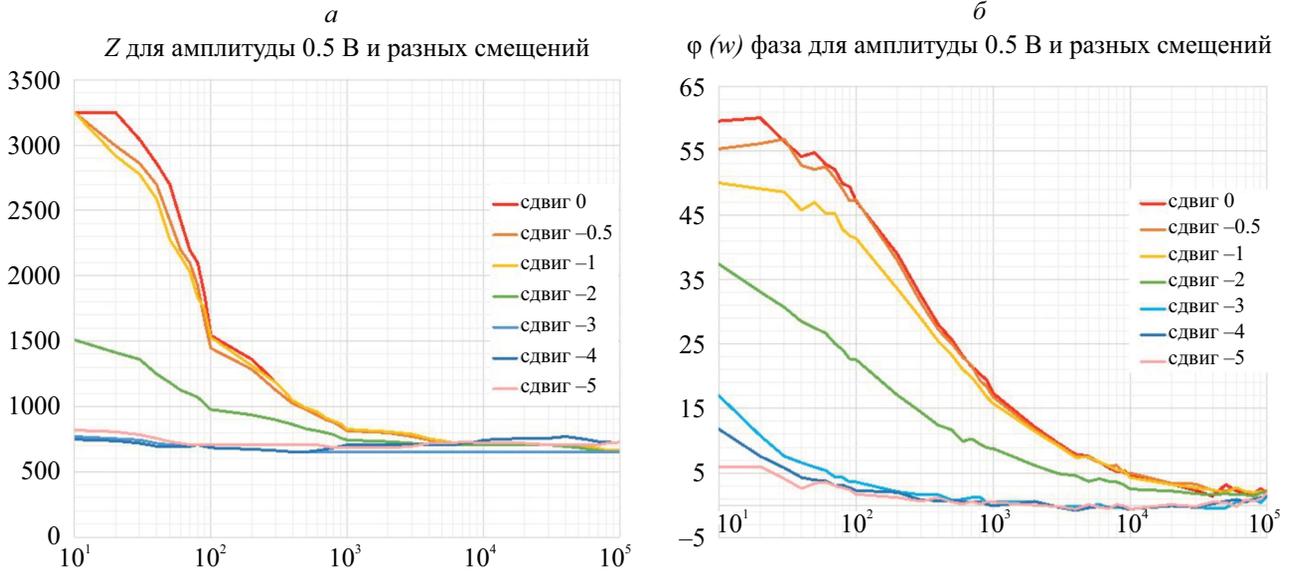


Рис. 8. Амплитудные (а) и фазовые (б) частотные характеристики электрода с платиновым покрытием.

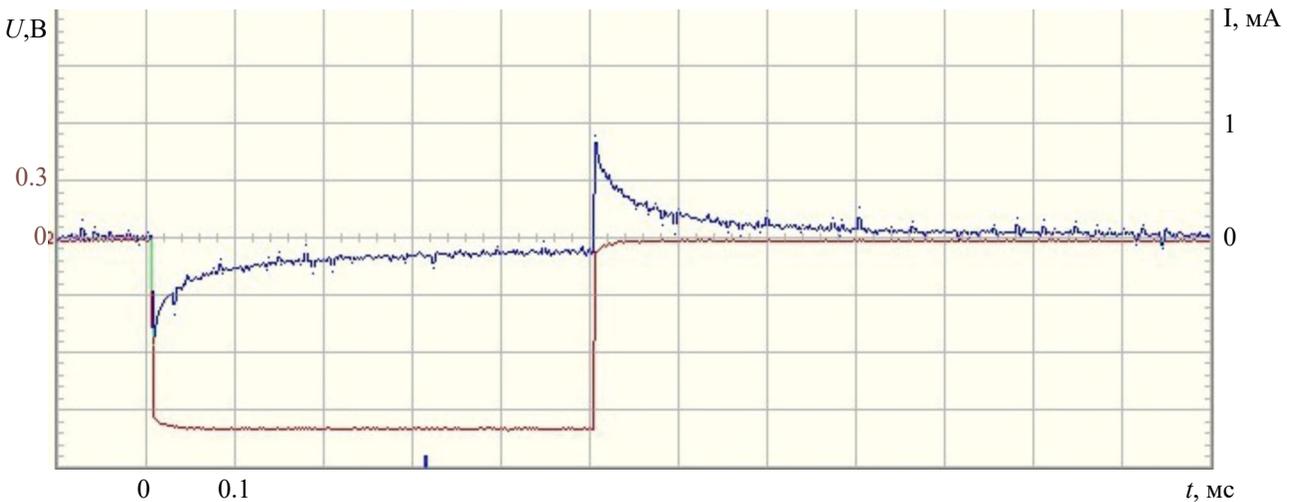


Рис. 9. Напряжение, подаваемое на электрод (нижняя кривая) и ток в цепи (верхняя) в зависимости от времени (клетка по горизонтали – 0.1 мс, по вертикали для напряжения 0.3 В, для тока 0.5 мА).

Для определения тока Фарадея используется формула Тафеля [9]

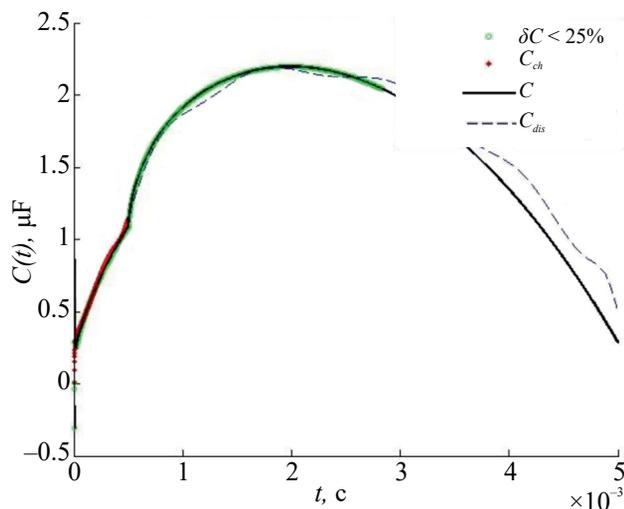
$$I_f = A \cdot \exp(U_H/B), \tag{8}$$

где  $U_H$  – напряжение в слое Гельмгольца,  $B=b/2.3$ ,  $A=a \cdot S$ ,  $S$  – площадь катода,  $a, b$  – тафелевские константы. Для учета стадий подвода (т.е. диффузионного импеданса) и отвода реагирующего вещества в качестве поправки вводится коэффициент  $k(t_p)$ .

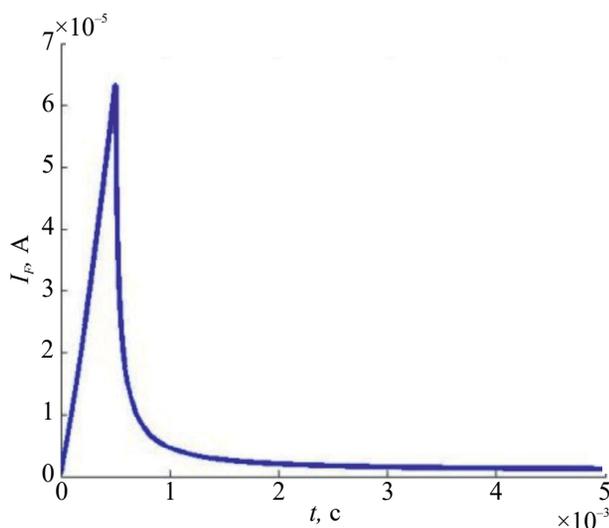
$$I_f = A \cdot k(t_p) \cdot \exp(U_H/B), \tag{9}$$

Зависимость  $k(t_p)$  ( $t_p$  – длительность импульса) можно также интерпретировать, как уменьшение площади  $S_F$ , которая участвует в протекании тока Фарадея.

Определение величин  $A, B, k(t_p)$  возможно из экспериментов для серии импульсов разной длительности с помощью вычисления заряда  $\delta Q = \int I_f dt$ , протекшего через катод в результате тока Фарадея в процессе заряда-разрядки. Зависимость  $k$ , так же как коэффициентов  $A$  и  $B$  от состава поверхности показывает влияние материала покрытия на формирование тока Фарадея и на импеданс ДЭС у катода.

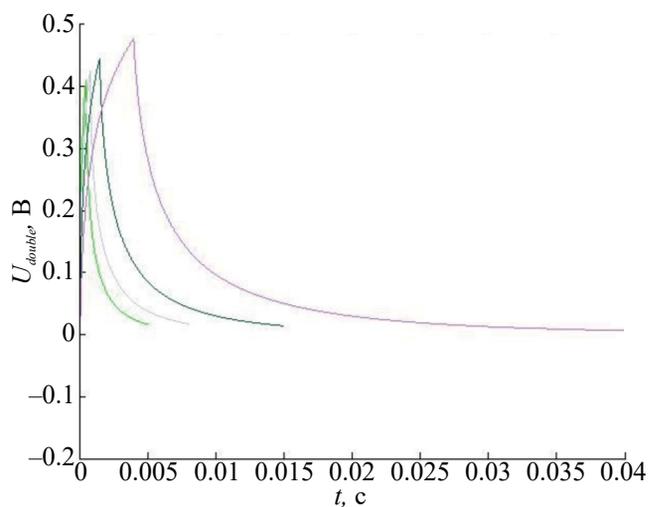


**Рис. 10.** Зависимость емкости ДЭС от времени для импульса напряжением 1В и длительностью 0.5 мс. Толстая темная кривая соответствует процессу зарядки ДЭС, пунктирная кривая – процессу разрядки, аппроксимация зависимости  $I(t)$  полиномами. Тонкая сплошная кривая: аппроксимация  $I(t)$  экспоненциальными зависимостями. Толстая светлая кривая: ошибка определения  $C$  меньше 25%, независимо от величины сопротивления Фарадея.



**Рис. 11.** Зависимость тока Фарадея  $I_F$  от напряжения в ДЭС для импульса 0.5 мс амплитудой 1В для катода с покрытием платиной.

На рис. 10 показана зависимость емкости ДЭС от времени. Видно, что емкость продолжает расти и после снятия напряжения. Это свидетельствует о продолжении роста концентрации зарядов у поверхности катода, поскольку еще велико электрическое поле вблизи него. Только через  $\approx 1.5$  мс начинается убывание емкости. На рис. 11 показана



**Рис. 12.** Зависимость напряжения в ДЭС от времени для импульсов разной длительности амплитудой 1В.

зависимость тока Фарадея от времени. Поляризация ДЭС в зависимости от времени показана на рис. 12 для импульсов разной длительности.

Время деполяризации для исследованного катода с покрытием платины и при амплитуде импульса 1 В, то есть время убывания потенциала до величины необходимой для режима автозахвата сердечного ритма (1 мВ), линейно растет с ростом длительности импульса.

### СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДОВ С РАЗНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Сравнение характеристик электродов с разными покрытиями выполняли по АФЧХ. Изучали покрытия Iг с толщинами 1.5 и 3 мкм, Pt (1 мкм), TiN (2 мкм), и покрытие TiN, имплантированное ионами Pt и Iг с дозами  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. В табл. 3 приведены значения емкости ДЭС.

Наибольшую емкость имеют катоды, покрытые Pt и Iг. Образец с более толстым покрытием Iг имеет более развитую поверхность и поэтому большую емкость. Ионное облучение уменьшает развитость поверхности вследствие стимулированной поверхностной диффузии, сглаживающей рельеф, и поэтому несколько уменьшает емкость ДЭС.

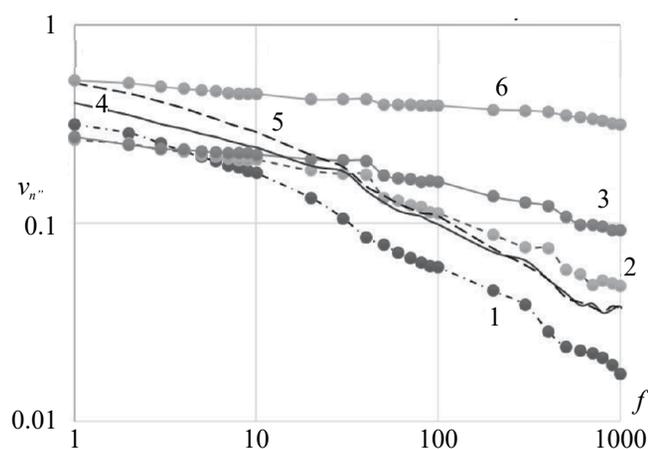
В таблице 4 приведена энергетическая эффективность электродов, рассчитанная по формуле (5), с разными покрытиями при нескольких частотах. Видно, что легирующие элементы увеличивают ток Фарадея и адмитанс, что приводит к увеличению эффективности передачи энергии, приближая ионно-легируемые образцы к образцам с покрытиями Iг и Pt.

**Таблица 3.** Измеренные и рассчитанные по формуле (6) емкости ДЭС, в мкФ при разных частотах. Символом (\*) отмечены легирующие элементы. Цифры в скобках – толщины покрытий в мкм.

| $f$ , Гц | Ir(3)  | Ir(1.5) | Pt     | TiN   | TiN+Au* | TiN+Pt*+Ir* |
|----------|--------|---------|--------|-------|---------|-------------|
| 1        | 186.35 | 136.67  | 119.28 | 91.20 | 89.42   | 78.08       |
| 5        | 48.64  | 39.21   | 42.30  | 30.07 | 19.36   | 27.85       |
| 10       | 25.69  | 23.50   | 25.50  | 16.14 | 11.64   | 17.35       |

**Таблица 4.** Эффективность передачи энергии на гармониках импульса. Символом (\*) отмечены легирующие элементы. В скобках толщина покрытий в мкм.

| $f$ , Гц | Ir(3) | Ir(1,5) | Pt   | TiN+Pt*+Ir* | TiN+Au* | TiN  |
|----------|-------|---------|------|-------------|---------|------|
| 1        | 0.69  | 0.51    | 0.40 | 0.64        | 0.63    | 0.36 |
| 10       | 0.87  | 0.76    | 0.77 | 0.75        | 0.71    | 0.56 |
| 100      | 0.97  | 0.92    | 0.92 | 0.90        | 0.80    | 0.53 |
| 1000     | 0.99  | 0.98    | 0.98 | 0.97        | 0.91    | 0.65 |
| 10000    | 0.99  | 0.99    | 1    | 1           | 0.98    | 0.9  |



**Рис. 13.** Поляризация ДЭС по отношению к напряжению гармоники в зависимости от частоты  $f$  для образцов с покрытиями: 1 – Ir(3), 2 – TiN+Pt\*+Ir\*, 3 – TiN+Au\*, 4 – Ir(1.5), 5 – Pt, 6 – Ti N.

На рис. 13 показаны относительные значения поляризации электродов с разными покрытиями:

$$v_n = V_{ДЭСн} / V_n, \text{ где } V_{ДЭСн} = V_n - I_n R.$$

Видно, что легированные покрытия TiN имеют поляризацию значительно ниже, чем не легированное покрытие TiN. Это также обусловлено увеличением тока Фарадея, который также разряжает емкость ДЭС. Напомним, что низкие значения остаточного потенциала нужны для режима автозахвата, позволяющего регулировать режим работы кардиостимулятора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что покрытия из платиноидов имеют наибольшие значения емкости ДЭС, эффективности передачи энергии и самые низкие значения поляризации, а покрытия нитридом титана уступают по всем перечисленным параметрам. Легирование нитрида титана высокоэнергетическими ионами благородных металлов улучшило показатели по значениям эффективности передачи энергии и поляризации и приблизило нитрид титана к покрытиям платиноидами. Имплантация нитрида титана благородными металлами не увеличило емкости ДЭС.

Работа выполнена в рамках федерального проекта “Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий”, 2023 г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокерия О.Л. Кардиостимуляция. М.: Большая российская энциклопедия, 2017.
2. Schaldach M. Electrotherapy of the heart: technical aspects in cardiac pacing. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 253 p.
3. Двойной электрический слой. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1960.
4. Дубровский И.А. // Мед. техника. 2010. № 4. С. 21; Dubrovskii I.A. // Biomed. Eng. 2010. V. 44. No. 4. P. 138.
5. Thornton J.A. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. V. 7. P. 239.

6. *Pospisil L., de Levie R.* // *Electroanalyt. Chem.* 1969. V. 22. P. 227.
7. *Creager S.E., Wooster T.T.* // *Analyt. Chem.* 1998. V. 70. P. 4257.
8. ГОСТ 31582–2012. Электроды для электрокардиостимуляторов имплантируемые. Технические требования и методы испытаний.
9. *Tafel J.* // *Z. Phys. Chem.* 1905. V. 50. P. 641.

## **Application of plasma and ion beam technologies for the production of coatings on pacemaker electrodes**

**O. I. Obrezkov<sup>1</sup>, V. A. Bazylev<sup>1</sup>, Yu. V. Martynenko<sup>1, 2</sup>, M. Yu. Nagel<sup>1</sup> \***

<sup>1</sup>*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123098 Russia*

<sup>2</sup>*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

Electrochemical characteristics of cathodes of pacemakers with TiN, Pt and Ir coatings, as well as cathodes with TiN coating implanted with Pt and Ir ions were studied. The best results were obtained by cathodes with Pt and Ir coatings. Ion implantation improves TiN coating, and brings its characteristics closer to those of Pt and Ir coatings.