

Градов О.В.¹, Шевченко Д.А.²

¹Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН

²Научно-исследовательский институт молекулярной электроники

Энтракометрические лаборатории на чипе и энтракометрическая каталиметрия на чипах: осциллополяррографические и модуляционно-поляррографические исследования в СВЧ-поле. Часть 2: Конструктивная имплементация.

Рассматривается возможность создания СВЧ-чувствительных устройств (чипов исследовательского и аналитического назначения) для электрохимии на базе пленок каталитически-активного металла, используемых в качестве энтракометров. При этом вводится в рассмотрение новый класс ранее не исследовавшихся физических / физико-химических процессов – СВЧ-активируемые процессы на поверхности чипа.

Ключевые слова: энтракометр, болометр, осциллополяррография, стробоскопическая осциллография, СВЧ электрохимия, модуляционная поляррография, радиочастотная поляррография, вольтамперометрия.

Как правило, говоря о микроволновых исследовательских системах на чипе, имеют в виду, прежде всего, устройства для микроволновой фотоники, в том числе: фазовращатели [1,2], системы модуляции и частотной дискриминации на фотонных чипах [3,4], фильтры и фазовращатели на стимулированном бриллюэновском рассеянии [5-7], микроволновые синтезаторы частоты на базе бриллюэновских осцилляторов на чипе [8]. В других случаях имеются в виду системы манипуляции электронами на чипе [9,10] (в том числе – системы манипуляции одиночными электронными спинами [11], аналоги которых реализовывали ранее методами туннельной микроскопии и микроманипуляции [12-14]), атомные часы на чипе [15]. Существует непреодолимая, на первый взгляд, разница между микроволновыми чипами и устройствами на чипе, с одной стороны, и химическими лабораториями на чипе, с другой стороны. Однако это впечатление обманчиво, так как: во-первых, увеличивается степень интеграции микроволновых систем на чипе (СВЧ-электро-оптомеханические [16], сочетающие фермионные коммуникации, микроволновые резонаторы и квантовые точки [17] и т.п. чипы), что дает возможность контролировать и модулировать сразу несколько параметров в чипе, включая параметры, относящиеся к аналитическому сигналу вне СВЧ-диапазона; во-вторых, появляются СВЧ-чипы, приближенные к задачам хемометрической направленности и способные использоваться в исследовании физико-химических свойств вещества / аналита и процессов в нём – радиочастотные анализаторы спектра (640 гб/с. – СВЧ-диапазон) на фотонных чипах [18], радиометры в формате систем на чипе («System-on-Chip», SoC) [19], устройства фотоники с оптической задержкой и обработкой сигнала на КМОП [20] (следует отметить широкую применимость КМОП-матриц как детекторов в стандартных лабораториях на чипе [21-23], в том числе – гибридирующих оптические и электрохимические методы анализа [24], помимо КМОП-контроллеров и базированных на КМОП систем питания для аналитической микрофлюидики лабораторий на чипе [25,26]); в-третьих, появляются «квантово-механические лаборатории на чипе» [27], базирующиеся

то есть в одном электроде может совмещать химически-активную и физически-пассивную (приемно-детектирующую) функцию в едином чипе. Во-вторых, если исходить из свойств электродных матриц как антенн, то необходима известная соизмеримость с длиной волны, а если использовать электрод-энтракометр как сенсор мощности, не синхронизированный с радиоэлектронной измерительной системой (что очевидно из физической задачи), то это не является облигатным, следовательно – возможно имплементировать на чипе источники и детекторы для диапазонов длин волн, не коррелирующих жестко с размерами чипа. Эта возможность зависит от того, планируется ли в ходе эксперимента исследовать не только тепловые, но и селективные (радиочастотные, магнитно-резонансные и др.) эффекты.

В связи с последним замечанием следует указать на опыт совмещения измерений на полярографических электродах с методами ЭПР в СВЧ-диапазоне (L-диапазон – 1.2 ГГц) в физиолого-биохимических задачах [43], а также прецеденты ЭПР-мониторинга генерации радикалов в электрохимических водных системах [44]. Под подобные измерения в 1980-е гг. были разработаны специальные приспособления с терморегуляцией [45], что адекватно предлагаемой идеологии эмпирического разделения термических и нетермических типов / механизмов эффектов на чипе при использовании электрокаталитических энтракометров. Следует, к слову, отметить, что в работе [43] использовался Pt-содержащий электрод, PtO₂ – катализатор Адамса, используемый для восстановления и гидрогенолиза в органическом синтезе (как гидрат диоксида платины). Термические эффекты типа кипения и появления струй при микроволновой вольтамперометрии [46] являются чисто термическими, поэтому не входят в пределы специфического действия конкретных поддиапазонов СВЧ. Поэтому т.н. «microwave enhanced electroanalysis», проводимый, в частности, на Pt-электродах [47], может быть проведен на них как на энтракометрах в области термальных эффектов только неселективно к эффекту конкретных диапазонов / длин волн. Дифференциальные методы измерений с привязкой к длине волны и термическому эффекту рекомендуется проводить с использованием электродов различной теплоемкости (т.н. generator-collector voltammetry at paired electrode junctions [48] может, с модификацией и определенными дополнениями, быть имплементирована в рамках этой задачи). В связи с этим представляет интерес также двухэлектродный капиллярный электрофорез на чипе с платиновой проволокой в качестве псевдореферентного электрода [49], так как капиллярный электрофорез имплементирован в качестве средства СВЧ-активируемого электрохимического детектирования [50], но, в то же время, СВЧ-активированный вариант электрофореза не был имплементирован на чипе.

Библиографический список

1. Burla M., Cortés L.R., Li M., Wang X., Chrostowski L., Azaña J. On-chip programmable ultra-wideband microwave photonic phase shifter and true time delay unit // *Opt. Lett.* – 2014. – Vol. 39, Issue 21. – pp. 6181-6184.
2. Zhuang L., Hoekman M., Taddei C., Leinse A., Heideman R.G., Hulzinga A., Verpoorte J., Oldenbeuving R.M., van Dijk P.W., Boller K.J., Roeloffzen C.G. On-chip microwave photonic beamformer circuits operating with phase modulation and direct detection // *Opt. Expr.* – 2014. – Vol. 22, Issue 14. – pp. 17079-17091.
3. Zhuang L., Taddei C., Hoekman M., Leinse A., Heideman R., van Dijk P., Roeloffzen C. Ring resonator-based on-chip modulation transformer for high-performance phase-modulated microwave photonic links // *Opt. Expr.* – 2013. – Vol. 21, Issue 22. – pp. 25999-26013.
4. Marpaung D., Roeloffzen C., Leinse A., Hoekman M. A photonic chip based frequency discriminator for a high performance microwave photonic link // *Opt. Expr.* – 2010. – Vol. 18, Issue 26. – pp. 27359-27370.
5. Pagani M., Marpaung D., Choi D.Y., Madden S.J., Luther-Davies B., Eggleton B.J. Tunable wideband microwave photonic phase shifter using on-chip stimulated Brillouin scattering // *Opt. Express.* – 2014. – Vol. 22, Issue 23. – pp. 28810-28818.
6. Choudhary A., Aryanfar I., Shahnian S., Morrison B., Vu K., Madden S., Luther-Davies B., Marpaung D., Eggleton B.J. Tailoring of the Brillouin gain for on-chip widely tunable and reconfigurable broadband microwave photonic filters // *Opt. Lett.* – 2016. – Vol. 41, Issue 3. – pp. 436-439.

7. Byrnes A., Pant R., Li E., Choi D.Y., Poulton C.G., Fan S., Madden S., Luther-Davies B., Eggleton B.J. Photonic chip based tunable and reconfigurable narrowband microwave photonic filter using stimulated Brillouin scattering // *Opt. Express.* – 2012. – Vol. 20, Issue 17. – pp. 18836-18845.
8. Li J., Lee H., Vahala K.J. Microwave synthesizer using an on-chip Brillouin oscillator // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4, Art. No.: 2097 [DOI: 10.1038/ncomms3097].
9. Hammer J., Thomas S., Weber P., Hommelhoff P. Microwave Chip-Based Beam Splitter for Low-Energy Guided Electrons // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – Vol. 114, Issue 25. – pp. 254801-1 – 254801-5.
10. Hoffrogge J., Fröhlich R., Kasevich M.A., Hommelhoff P. Microwave guiding of electrons on a chip // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 106, Issue 19. – pp. 193001-1 – 193001-4.
11. Obata T., Pioro-Ladrière M., Kubo T., Yoshida K., Tokura Y., Tarucha S. Microwave band on-chip coil technique for single electron spin resonance in a quantum dot // *Rev. Sci. Instrum.* – 2007. – Vol. 78, Issue 10. – pp. 104704-1 - 104704-7.
12. Buchachenko A.L., Kozhushner M.A., Shub B.R. Tunneling spectroscopy of single electron spin // *Russian Chemical Bulletin.* – 1998. – Vol. 47, Issue 9. – pp. 1683-1685.
13. Kozhushner M.A., Shub B.R., Muryasov R.R. On the experimental possibilities of observing single spins in a STM // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters.* – 1998. – Vol. 67, Issue 7. – pp. 508-512.
14. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Kharitonov V.A., Belysheva T.V., Trakhtenberg L.I., Shub B.R. Single electronic traps in tin and zinc oxides // *Nanotechnologies in Russia.* – 2014. – Vol. 9, Issue 3. – pp. 151-156.
15. Lacroute C., Reinhard F., Ramirez-Martinez F., Deutsch C., Schneider T., Reichel J., Rosenbusch P. Preliminary results of the trapped atom clock on a chip // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.* – 2010. – Vol. 57, Issue 1. – pp. 106-110.
16. Winger M., Blasius T.D., Mayer Alegre T.P., Safavi-Naeini A.H., Meenehan S., Cohen J., Stobbe S., Painter O. A chip-scale integrated cavity-electro-optomechanics platform // *Opt. Express.* – 2011. – Vol. 19, Issue 25. – pp. 24905-24921.
17. Delbecq M.R., Schmitt V., Parmentier F.D., Roch N., Viennot J.J., Fève G., Huard B., Mora C., Cottet A., Kontos T. Coupling a quantum dot, fermionic leads, and a microwave cavity on a chip // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 107, Issue 25. – pp. 256804-1 - 256804-5.
18. Vo T.D., Pelusi M.D., Schröder J., Luan F., Madden S.J., Choi D.Y., Bulla D.A., Luther-Davies B., Eggleton B.J. Simultaneous multi-impairment monitoring of 640 Gb/s signals using photonic chip based RF spectrum analyzer // *Opt. Express.* – 2010. – Vol. 18, Issue 4. – pp. 3938-3945.
19. Tasselli G., Alimenti F., Fonte A., Zito D., Roselli L., De Rossi D., Lanatà A., Neri B., Tognetti A. Wearable microwave radiometers for remote fire detection: System-on-Chip (SoC) design and proof of the concept // *Conf. Proc. IEEE Eng. Med. Biol. Soc.* – 2008. – pp. 981-984.
20. Burla M., Marpaung D., Zhuang L., Roeloffzen C., Khan M.R., Leinse A., Hoekman M., Heideman R. On-chip CMOS compatible reconfigurable optical delay line with separate carrier tuning for microwave photonic signal processing // *Opt. Express.* – 2011. – Vol. 19, Issue 22. – pp. 21475-21484.
21. Linder V., Koster S., Franks W., Kraus T., Verpoorte E., Heer F., Hierlemann A., de Rooij N.F. Microfluidics/CMOS orthogonal capabilities for cell biology // *Biomed. Microdev.* – 2006. – Vol. 8, Issue 2. – pp. 159-166.
22. Liu Y., Smela E., Nelson N.M., Abshire P. Cell-lab on a chip: a CMOS-based microsystem for culturing and monitoring cells // *Conf. Proc. IEEE Eng. Med. Biol. Soc.* – 2004 – Vol. 4. – pp. 2534-2537.
23. Ciftlik A.T., Gijs M.A. Parylene to silicon nitride bonding for post-integration of high pressure microfluidics to CMOS devices // *Lab Chip.* – 2012. – Vol. 12, Issue 2. – pp. 396-400.
24. Huang Y., Mason A.J. Lab-on-CMOS integration of microfluidics and electrochemical sensors // *Lab Chip.* – 2013. – Vol. 13, Issue 19. – pp. 3929-3934.
25. Khorasani M., Behnam M., van den Berg L., Backhouse C.J., Elliott D.G. High-Voltage CMOS Controller for Microfluidics // *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.* – 2009. – Vol. 3, Issue 2. – pp. 89-96.
26. Behnam M., Kaigala G.V., Khorasani M., Marshall P., Backhouse C.J., Elliott D.G. An integrated CMOS high voltage supply for lab-on-a-chip systems // *Lab Chip.* – 2008. – Vol. 8, Issue 9. – pp. 1524-1529.
27. Ensslin K., Gustavsson S., Gasser U., Küng B., Ihn T. A quantum mechanics lab on a chip // *Lab Chip.* – 2010. – Vol. 10, Issue 17. – pp. 2199-2202.
28. Chen X., Song L., Assadsangabi B., Fang J., Mohamed Ali M.S., Takahata K. Wirelessly addressable heater array for centrifugal microfluidics and Escherichia coli sterilization // *Conf. Proc. IEEE Eng. Med. Biol. Soc.* – 2013. – pp. 5505-5508.
29. Zhang W., Zhang H., Williams S.E., Zhou A. Microfabricated three-electrode on-chip PDMS device with a vibration motor for stripping voltammetric detection of heavy metal ions // *Talanta.* – 2015. – Vol. 132. – pp. 321-326.

30. Wang J., Polsky R., Tian B., Chatrathi M.P. Voltammetry on microfluidic chip platforms // *Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 72, Issue 21. – pp. 5285-5289.
31. El-Said W.A., Yea C.H., Kim H., Oh B.K., Choi J.W. Cell-based chip for the detection of anticancer effect on HeLa cells using cyclic voltammetry // *Biosens. Bioelectron.* – 2009. – Vol. 24, Issue 5. – pp. 1259-1265.
32. Jang A., Zou Z., Lee K.K., Ahn C.H., Bishop P.L. Potentiometric and voltammetric polymer lab chip sensors for determination of nitrate, pH and Cd(II) in water // *Talanta.* – 2010. – Vol. 83, Issue 1. – pp. 1-8.
33. Kokkinos C., Economou A., Raptis I. Microfabricated disposable lab-on-a-chip sensors with integrated bismuth microelectrode arrays for voltammetric determination of trace metals // *Anal. Chim. Acta.* – 2012. – Vol. 710. – pp. 1-8.
34. Herzog G., Moujahid W., Twomey K., Lyons C., Ogurtsov V.I. On-chip electrochemical microsystems for measurements of copper and conductivity in artificial seawater // *Talanta.* – 2013. – Vol. 116. – pp. 26-32.
35. Kokkinos C., Economou A. Tin film sensor with on-chip three-electrode configuration for voltammetric determination of trace Tl(I) in strong acidic media // *Talanta.* – 2014. – Vol. 125. – pp. 215-220.
36. Shao H., Yu H., Li X., Li Y., Jiang J., Wei H., Wang G., Dai T., Chen Q., Yang J., Jiang X. On-chip microwave signal generation based on a silicon microring modulator // *Opt. Lett.* – 2015. – Vol. 40, Issue 14. – pp. 3360-3363.
37. Microwave enhanced electrochemistry {Microwave radiation was applied in electrochemical methods in 1998 when Frank Marken and Richard G. Compton in Oxford placed a piece of platinum wire inside microwave cavity in small electrochemical cell}. https://en.wikipedia.org/wiki/Microwave_enhanced_electrochemistry [Электр. пецып.]
38. Tributsch H., Schlichthörl G., Elstner L. Microwave (photo) electrochemistry: new insight into illuminated interfaces // *Electrochimica acta.* – 1993. – Vol. 38, Issue 1. – pp. 141-152.
39. Tributsch H. Microwave (Photo)Electrochemistry // *Modern Aspects of Electrochemistry.* – Vol. 33. – pp. 435-522.
40. Rassaei L., Compton R. G., Marken F. Microwave-Enhanced Electrochemistry in Locally Superheated Aqueous– Glycerol Electrolyte Media // *Journ. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol 113, Issue 8. – pp. 3046-3049.
41. Ghanem M. A. et al. Microwave-enhanced electrochemical processes in micellar surfactant media // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2005. – Vol. 9, Issue 12. – pp. 809-815.
42. Rassaei L., Nebel M., Rees N.V., Compton R.G., Schuhmann W., Marken F. Discharge cavitation during microwave electrochemistry at micrometre-sized electrodes // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46, Issue 5. – pp. 812-814.
43. O'Hara J.A., Khan N., Hou H., Wilmo C.M., Demidenko E., Dunn J.F., Swartz H.M. Comparison of EPR oximetry and Eppendorf polarographic electrode assessments of rat brain PtO₂ // *Physiol Meas.* – 2004. – Vol. 25, Issue 6. – pp. 1413-1423.
44. Piette L. H., Ludwig P., Adams R. N. Electron Paramagnetic Resonance and Electrochemistry. Studies of Electrochemically Generated Radical Ions in Aqueous Solution // *Analytical Chemistry.* – 1962. – Vol. 34, Issue 8. – pp. 916-921.
45. Fernando K. R. et al. Cell for combined electrochemistry and ESR measurements at variable temperatures in a Varian TE 102 microwave cavity // *Journal of Magnetic Resonance.* – 1986. – Vol. 68, Issue 3. – pp. 551-555.
46. Ghanem MA, Thompson M, Compton RG, Coles BA, Harvey S, Parker KH, O'Hare D, Marken F. Microwave induced jet boiling investigated via voltammetry at ring-disk microelectrodes // *Journ Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110, Issue 35. – pp. 17589-17594.
47. Ghanem M.A., Compton R.G., Coles B.A., Canals A., Marken F. Microwave enhanced electroanalysis of formulations: processes in micellar media at glassy carbon and at platinum electrodes // *Analyst.* – 2005. – Vol. 130, Issue 10. – pp. 1425-1431.
48. Rassaei L., French R.W., Compton R.G., Marken F. Microwave-enhanced electroanalytical processes: generator-collector voltammetry at paired gold electrode junctions // *Analyst.* – 2009. – Vol. 134, Issue 5. – pp. 887-892.
49. Pan J., Chen Z., Yao M., Li X., Li Y., Sun D., Yu Y. A two-electrode system-based electrochemiluminescence detection for microfluidic capillary electrophoresis and its application in pharmaceutical analysis // *Luminescence.* – 2014. – Vol. 29, Issue 5. – pp. 427-432.
50. Förster S, Matysik FM, Ghanem MA, Marken F. Capillary electrophoresis with microwave-enhanced electrochemical detection // *Analyst.* – 2006. – Vol. 131, Issue 11. – pp. 1210-1212.