

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК УСТРОЙСТВ ПРИКЛАДНОЙ ОПТОХЕМОТРОНИКИ

В настоящей работе проведен краткий обзор современных технологий и технических решений в бурно развивающемся направлении, которое относится к оптоэлектронике, молекулярной люминесценции и химическому анализу биомедицинских и экологических систем. Разработка устройств жидкофазной органической оптоэлектроники – оптохемотроники – приобрела в современном научном мире немаловажное значение [1]. Это объясняется тем, что в электронике происходит революция технологий. Стремление к миниатюризации электронных устройств приводит к необратимому переходу микроэлектроники в наноэлектронику и молекулярную электронику. Это требует новшеств и в материальной базе электронщика. Органика всегда волновала фантазию ученых как нетронутая целина новых свойств и возможностей. Перспективы развития органической электроники обещают немало новых разработок и приложений, в том числе в области нанотехнологий, OLED's (Organic Light Emitting Diodes) – органических светодиодов, разработки так называемых lab-on-a-chip сенсоров, сопряженных с микропроцессорами и др. [2-5].

Современное развитие оптохемотроники в основном пошло по пути аналитических приложений для различных жидких сред, однако существуют интересные применения и в других сферах промышленности, медицины, экологии, оптоэлектроники и т. д. Ниже приведены некоторые из них.

В биологических анализах (проточно-инжекционные иммуноанализы, ДНК-пробы) применяются несколько различных технологий, основанных по большей части на явлении электрогенерированной хемилюминесценции (ЭХЛ)<sup>1</sup>. Для определения глюкооксидазы, глюкозы и т. п. применяются тонкослойные ячейки с продольным световодом [6-8]. Свет от ЭХЛ люминола отражается в продольный световод и собирается на фотокатоде ФЭУ с режимом счета фотонов. Световод покрыт оксидом индий-олова (ИО) и модифицирован с помощью ковалентно закрепленной глюкооксидазы. Он выходит из тонкослойной ячейки, которая в свою очередь соединена с системой проточного анализа. Следует отметить работы финских ученых, и конкретно М. Ohlin, по достоверному определению малых объемов нового суперантигена к *Escherichia coli*, анализу антител В-типа для цитомегаловируса гликопротеина. Анализы проводились с помощью оборудования ORIGEN Analyzer, IGEN Inc [9] (технология, разработанная этой компанией, также основана на принципе ЭХЛ). Описана возможность получения характеристик различных биомакромолекул (бактериофагов) при использовании устройств BIAcore и ORIGEN Analyzer [10-12]. Технологии ORIGEN используются фармацевтическими компаниями, больницами, клиническими лабораториями, исследовательскими институтами по всему миру. Уже существует около 5000 аналитических систем, основанных на базе ORIGEN. Технология использует специфические электрохемилуминофоры как метки для определения биоконпонент с очень высокой точностью.

В биоанализах также применяется новая технология для клинических, биохимических и химических анализов, основанная на **катодной ЭХЛ**. В основе технологии лежит электрическое возбуждение меченой субстанции горячими электронами. Реакции происходят на кремниевых электродах с нанесенным на них активным слоем и влияют на выход ЭХЛ, что и является аналитическим сигналом. Работы проводятся финскими учеными фирмы Labmaster (г. Турку). Перечень работ этой лаборатории можно найти на сайте <http://www.labmaster.fi>.

<sup>1</sup> Электрогенерированная хемилюминесценция или электрохимическая люминесценция – процесс, в котором определенные химические компоненты, находящиеся в растворе, излучают свет при неоптическом электрохимическом возбуждении

В аналитических системах также используются технологии **микрочипов для химического анализа**, описанные в работах профессора А. Manz (Имперский колледж, Лондон) [13, 14]. Такие разработки позволяют изучить информативные потоки в химических и биохимических средах. Подобные чипы применяют для изучения метаболизма, для исследований в области молекулярной биофизики (например, для изучения молекул ДНК в микрообъемах). С помощью подобных устройств нанoeлектроники проводят химический анализ в пико-, фемто- и аттомольных количествах вещества в микрообъемах образца (в химических микрореакторах), изучают межфазные границы и новые феномены в очень тонких каналах. Созданы интегрированные микроанализаторы с управлением чувствительностью анализа во внешнем потоке (проточно-инжекционный анализ). Их используют для мониторинга изменений окружающей среды, контроля в производстве различных веществ и в медицинских анализах в реальном масштабе времени. Технология разделения смесей дает очень высокую точность разделения и очень малое время анализа с использованием **чипов для электрофореза и хроматографии**. Известны такие разработки как субмикролитровый ЭХЛ-детектор – модель для малообъемных аналитических систем [13], беспроводный ЭХЛ-детектор, предназначенный для прямого и непрямого мониторинга электрофореза в микроструктурном стеклянном устройстве [14]. В этом направлении активно работает лаборатория BioMeriex, Inc. из Сент-Луиса, Миссури, США. В течение последних двух лет эти исследования привели к созданию 31 нового продукта, включающих 23 новых диагностических аппарата (самый последний – аппарат диагностики S.Pneumoniae) и два программных продукта в этой области. Более подробные материалы изложены на сайте <http://www.Biomeriex.com>.

Для анализа ионной составляющей в жидкой фазе в реальном масштабе времени разработаны **ионные сенсоры** [15]. Для многих основных ионов синтезированы чувствительные ионофоры. Такие сенсоры могут быть использованы для определения концентрации ионов не только в жидких, но и в газовых средах. Возможно применение во многих научных и технологических областях - в медицине, производстве фармацевтических препаратов, экологии, технологических процессах контроля, исследовательских лабораториях и т. д. В основе своей они дешевы, при этом имеют хорошую продуктивность и точность.

Оптохемотроника нашла свое применение также в **лазерах, основанных на эффекте ЭХЛ**. Лазеры как класс устройств, начали развиваться с невероятной скоростью с момента изобретения первого лазера в 1960 году. Активная среда для лазера может быть твердой, жидкой, газообразной или плазменной, а условия накачки для создания необходимой инверсии населенности в активной среде включают в себя оптическое, электрическое и тепловое возбуждение. В 1964 году Stockman [16] предположил, что в органических молекулах, в которых полосы абсорбции и эмиссии не пересекаются, возможно получение лазерного эффекта. В 1975 году в Харьковском институте радиоэлектроники профессора Бых А.И. и Рожицкий Н.Н. приступили к расчетам лазера с электрохимической накачкой [17]. В первом приближении электрохимическая энергия в виде реакции переноса электрона (РПЭ) используется для создания инверсии населенности в подходящем электроактивном органическом соединении. Органические лазеры на красителях (Дай-лазеры – Dye-lasers) представляют новый класс лазеров с огромным потенциалом. Такие лазеры работают как в импульсном, так и в непрерывном режимах излучения со сравнительно большими значениями мощностей, высокой спектральной чистотой и, что самое главное, с возможностью плавной перестройки по всему видимому диапазону спектра. Эти характеристики давно позволили Дай-лазеру занять уверенную позицию мощного инструмента для использования в спектроскопии, химических анализах, фотохимии, химической кинетике и исследованиях внешней среды в экологии. Основным недостатком таких лазеров является их зависимость от оптической накачки. Это означает, что для возбуждения активной среды в таком лазере должен присутствовать или другой лазер (азотный для импульсного возбуждения и аргоновый для непрерывного) или импульсная лампа. Это условие ведет к дороговизне, большим размерам и

малой эффективности системы. Полупроводниковый же лазер имеет некоторые преимущества по стоимости, размеру, эффективности, но достаточно ограничен в мощности и перестройке по диапазону длин волн. Спектральные и когерентные свойства таких устройств также оставляют желать лучшего. В свете таких фактов и был разработан лазер с электрохимической накачкой. Первые разработки появились в 1998 году в Японии [18], а сейчас по всему миру ведется работа по оптимизации характеристик этого нового типа устройств. Авторы настоящей статьи занимаются решением именно этой проблемы. Для этого проведено математическое и численное моделирование ЭХЛ-ячейки. Разработанная модель позволяет проводить исследования по подбору оптимальных параметров лазера с ЭХЛ-накачкой. С помощью данной модели возможно осуществление подбора таких параметров лазера как расстояние между электродами, расстояние между зеркалами оптического резонатора и их ориентация, характер органического электрохемилюминофора, направление распространения светового излучения, площадь поверхности электродов, материалы для реализации электрической части ячейки. Возможно также осуществление моделирования нанесения электрохемилюминофора на поверхность одного из электродов в монослое для повышения эффективности устройства. Такая модель ЭХЛ-ячейки для разработки лазера является приоритетной в работе авторов. Лазер с электрохимической накачкой не требует дополнительного лазерного источника для накачки и поэтому имеет большое преимущество по эффективности преобразования энергии накачки в свет. Также такое устройство проще в управлении и должно иметь более широкий диапазон возможных применений. Современные разработки оптохемотронного квантового генератора – лазера – позволили не только повысить интенсивность ЭХЛ излучения за счет обратимой реакции восстановления, но также существенно понизить энергетический порог лазерного эффекта.

В вопросах визуализации изображений также широко используются технологии оптохемотроники. Разработаны дисплеи использующие феномен ЭХЛ. В ведущих странах мира работы активизировались в 90-х годах. На различных конференциях в США и Европе [19] докладывалась информация о создании дисплеев, превосходящих по некоторым характеристикам современные полупроводниковые устройства.

**Органические светодиоды (Organic Light Emitting Diode - OLED)** по многим параметрам также превосходят своих полупроводниковых конкурентов. Благодаря разработкам по пористому кремнию, получены возможности создания микроминиатюрных светодиодов как в жидкой, так и в твердой фазах в микроскопических масштабах [20,21]. Следует отметить работы крупнейшего специалиста в этой области А.Вард из Техасского университета, г. Остин, США [5]. При использовании тонкопленочной технологии изготовления OLEDa, в которой контакт из оксида индий-олова (ITO) применен в качестве оптически-прозрачного анода, контакт из сплава In:Ga или вакуумно напыленного алюминия – в качестве катода, а в качестве активной среды использовалась тонкая пленка известного органического электрохемилюминофора  $(bpy)_2Ru(II)[bpy(COOC_{12}H_{25})_2](ClO_4)_2$ , были получены следующие результаты: яркость излучения OLEDa - 500 кд/м<sup>2</sup> при напряжении 3 В и 2000 кд/м<sup>2</sup> при напряжении 4,5 В. Квантовая и мощностная эффективности составили 1,4 и 0,8% соответственно, а инерционность (время, необходимое для достижения максимальной яркости) составила 1-2 с при постоянном напряжении 3 В. Максимум эмиссии имеет длину волны 660 нм. Это хорошо видимая в освещенной комнате красная люминесценция. Данные параметры говорят о неоспоримом преимуществе таких светодиодов по энергетическим параметрам, однако имеются недостатки в их инерционности. В лаборатории А.Вард проводились также исследования ЭХЛ комплексов рутения с применением различных технологий. Показано, что применение напыления пленок и усовершенствование химической структуры электрохемилюминофоров значительно повышает эффективность излучения. Опыты показали повышение яркости эмиссии при применении солей бипиридила рутения  $Ru(bpy)_3^{2+}$  как эмиттера. Получены следующие результаты: уровни свечения 200 кд/м<sup>2</sup> при напряжении в 3 В и 1000 кд/м<sup>2</sup> при напряжении в 5 В (квантовая эффективность ~1%).

Однако инерционность устройств составляет 10-15 мин при напряжении возбуждения 3 В и 5 мин при 5 В. Интересно, что это исследование профессор А. Bard и его коллеги проводят по заказу министерства обороны США.

Анализ работ мировых ученых показывает перспективность разработок в области прикладной оптоэлектроники и основные пути развития этой науки. Это указывает на необходимость работ по данному направлению и в нашей стране.

**Список литературы:** 1. *Рожницкий Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М.А.* Электрохимическая люминесценция // Харьков. 2000, ХТУРЭ. С. 320. 2. *Voronkina N.I., Avdeenko A.A., Tolmachev A.V., Krasovitskii B.M.* // Functional Materials. 1998. No. 5. P. 253. 3. *Fiaccabrino G.C., de Rooij N.F., Koudelka-Hep M.*, On-chip generation and detection of electrochemiluminescence // *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 359. Pp. 263 – 267. 4. *Michel P., Fiaccabrino G.C., de Rooij N.F., Koudelka-Hep M.*, Integrated sensor for continuous flow electrochemiluminescent measurements of codeine with different ruthenium complexes // *Analytica Chimica Acta*. 1999. Vol. 392. Pp. 95 – 103. 5. *Frank G. Gao, Allen J. Bard.* Solid-state Organic Light-emitting Diodes Based on Tris (2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, No.30. Pp. 7426 – 7427. 6. *Wilson R., Barker M.H., Schiffrin D.J., Abuknesha R.* Electrochemiluminescence flow injection immunoassay for atrazine // *Biosens bioelectron.* 1997. Vol.12. No.4. Pp. 277 – 286. 7. *Wilson R., Kremeskoetter J., Schiffrin D.J., Wilkinson J.S.* Electrochemiluminescence detection of glucose oxidase as a model for flow injection immunoassays // *Biosens bioelectron.* 1996. Vol. 11, No. 8. Pp. 805 – 810. 8. *Kremeskoetter J., Wilson R., Schiffrin D.J., Luff B.J., Wilkinson J.S.* Detection of glucose via electrochemiluminescence in a thin-layer cell with a planar optical wave-guide // *Meas sci technol.* 1995. Vol. 6, No. 9, Pp. 1325 – 1328. 9. *Ohlin M., Borrebaeck C.A.K.* Low affinity antibody binding of an Escherichia coli – derived component // *FEMS Immunol. Med. Microbiol.* 1996. Vol. 13. Pp. 161 – 168. 10. *Ohlin M., Furebring C., Borrebaeck C. A. K.* Low affinity binding of immunoglobulin variable domains: A new superantigen in Escherichia coli? In: *Human B-cell superantigens* // Landes Bioscience Publishers. 1999. Pp.113 – 119. 11. *Ohlin M., Silvestri M., Sundqvist V.-A., Borrebaeck C. A. K.* Cytomegalovirus glycoprotein B-specific antibody analysis using electrochemiluminescence detection-based techniques // *Clin. Diagn. Lab. Immunol.* 1996. Vol. 4. Pp. 107 – 111. 12. *Malmborg A.C., Ohlin M.* Characterization of bacteriophages by the use of BIAcore and Origen analyser // *Intern. J. Biochromatography.* 1999. Vol. 4. Pp.163 – 173. 13. *Arora A., de Mello A. J., Manz A.* Sub-microliter electrochemiluminescence detector – a model for small volume analysis systems // *Anal. Comm.* 1997. Vol. 34. Pp. 393 – 395. 14. *Arora A., Eijkel J. C. T., Morf W. E., Manz A.* A wireless electro-chemiluminescence detector applied to direct and indirect detection for electrophoresis on a microfabricated glass device // *Anal. Chem.* 2001. Vol. 73. Pp.3282 – 3288. 15. *Ohsaka Takeo, Yang Tian* Superoxide Ion Sensor // *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. P. 1379. 16. *Stockman D.L., Mallery W. R., Tiffel T.F.* Proc. IEEE 1964. Vol. 52. P.318. 17. *Рожницкий Н.Н., Худенский Ю.К., Бых А.И.* Мицеллярные ассоциаты в электрохемиизлучении органических соединений // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* 1975. Т. 39, № 11. С. 2340 – 2345. 18. *Хориучи Т., Нива О., Хатакенака Н.*, Laser Action Driven by Electrochemiluminescence // *Nature.* 1998. Vol.394. Pp. 659 – 661. 19. *Jaguairo P., Smirnov A.* Electrochemiluminescence display technology // *Solid state crystals: materials science and applications – Session Conf 1994. Oct, PROCEEDINGS- SPIE THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING.* 1995. Vol. 2373. Pp. 401 – 408. 20. *La Monica S., Balucani M., Lazarouk S., Maiello G., Masini G., Jaguairo P., Ferrari A.* Characterization of Porous Silicon Light Emitting Diodes in High Current Density Conditions // *DIFFUSION AND DEFECT DATA PART B SOLID STATE PHENOMENA.* 1997. Vol. 54. Pp. 21 – 26. 21. *Lazarouk S., Bondarenko V., Jaguairo P., Lacquaniti N.* Electrical characterization of visible emitting electroluminescent Schottky diodes based on n-type porous silicon and on highly doped n-type porous polysilicon // *Amorphous semiconductors: science and technology – International conference 1995. Sep. publication: JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS.* 1996. Vol. 198/200. PT. 2. Pp. 973 – 976

Харьковский национальный  
университет радиоэлектроники

Поступила в редколлегию 12.11.2002