О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПРИБОРОВ В УСТРОЙСТВАХ АСУ (I часть)

А. И. Бых, И. Ф. Огороднейчук, Ю. К. Худенский

Харьков

К приборам и устройствам, выполняющим задачи, связанные с восприятием, переработкой, передачей, хранением и воспроизведением информации, предъявляются самые разнообразные требования, выполнить которые можно не только совершенствуя уже существующие технические средства автоматики, вычислительной техники и электроники, но и разрабатывая новые средства на основе использования последних достижений различных областей науки (химотроника, оптоэлектроника и др.) [1, 2].

В работах [3, 4, 5] рассмотрена возможность использования для построения различных устройств индикации электрофлорных материалов, представляющих собой жидкие вещества, дающие яркое свечение или изменяющие цвет при пропускании малых токов и при воздействии ультрафиолетового излучения.

В последнее время появилось большое количество работ по исследованию механизмов свечения новых типов электрофлорных композиций, существенно отличающихся от материалов, описанных в [3—5], тем, что они образуют световое излучение, названное электрохемилюминесценцией (ЭХЛ), за счет электролиза раствора и не требуют воздействия ультрафиолетового излучения.

В данной статье рассматривается фактический материал по оптическим и электрофизическим характеристикам элементов, использующих эффект электрохемилюминесценции, определяется возможность применения их в автоматике и электронной технике.

Электрохемилюминесценция органических соединений в апротонных растворителях

До последнего времени уделялось сравнительно мало внимания световому излучению, вызываемому электролизом [8]. Еще в 1929 г. была обнаружена хемилюминесценция люминала [6], но лишь недавно, учитывая тенденцию к микроминиатюризации устройств автоматики и вычислительной техники, и в связи с поисками новых способов отображения для создания малогабаритных, экономичных и универсальных устройств индикации начали проводиться интенсивные исследования люминесценции растворов органических соединений, вызванной электролизом при низких напряжениях [7, 9—11]. Некоторые авторы [8, 12—18] обнаружили, что значительное количество органических соединений люминесцирует при последовательном электрическом окислении и восстановлении (или восстановлении и окислении) их на инертных электродах в полярных растворителях. Такой процесс был назван электрохемилюминесценцией (ЭХЛ). Основные компоненты электрофлорной композиции, в которой наблюдается ЭХЛ — активатор и электролит, растворенные в апротонном растворителе.

Исходя из того, что спектр ЭХЛ во многих случаях идентичен спектру флуоресценции данного электроактивного вещества, наиболее удобно описывать электрохемилюминесценцию как процесс образования катион- и анион-радикалов активатора, аннигиляцию их и образование нейтральных молекул в возбужденном состоянии (прямая генерация возбужденных молекул в синглетном состоянии — механизм 1). Некоторые исследователи считают, что наблюдаемое синглетное излучение возникает в результате триплет-триплетной аннигиляции: при взаимодействии катион- и анион-радикалов возникают возбужденные молекулы в триплетном состоянии, после чего две такие молекулы, аннигилируя, образуют возбужденную молекулу в синглетном состоянии (механизм 2). В обоих случаях возбужденные синглетные молекулы, переходя в основное состояние, высвечивают энергию возбуждения в виде квантов электрохемилюминесценции. Однако обнаружен целый ряд реакций, в которых процесс протекает иначе.

Первый механизм ЭХЛ можно записать следующим образом [20, 21]:

$R \rightarrow R^+ + e^-$ — окисление на поверхности электрода при положительном импульсе напряжения; (1)

$R + e^- \rightarrow R^-$ — восстановление на поверхности электрода (2)

$R^+ + 2e^- \rightarrow R^-$ при отрицательном импульсе напряжения; (3)

$R^+ + R^- \xrightarrow{k} {}^1R^* + R$ — в объеме раствора; (4)

${}^1R^* \xrightarrow{k} R + h\nu$ — излучение света; (5)

${}^1R^* \xrightarrow{k_6} R$ — безызлучательный переход или (6)

${}^1R^* + Z \xrightarrow{k_7} R$ тушение; (7)

${}^1R^* + R \xrightarrow{k_8} 2R$ — концентрационное тушение, (8)

где R — органическая молекула;
R^+, R^- — катион- и анион-радикалы соответственно;
${}^1R^*$ — молекула в возбужденном синглетном состоянии;
Z — тушитель (растворитель, электролит или примесь);
$k_{4,5,6,7,8}$ — константы скорости соответствующих реакций.

Количественная зависимость интенсивности световыхода ЭХЛ в функции тока, времени и кинетических параметров была определена Фельдбергом [20]. Рассматривая раствор как набор малых гомогенных элементов объема, параллельных поверхности электрода, и предполагая, что диффузия — единственный механизм переноса активного вещества между элементами ($D=D_R=D_{R^+}=D_{R^-}=\ldots$), а излучательный переход является очень быстрым и тушение отсутствует, Фельдберг получил следующую полуэмпирическую зависимость:

$$\log \frac{IF}{\pi^{1/2}\varphi_e i_1} = -1{,}45\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)^{1/2} + 0{,}71, \qquad (9)$$

где I — интенсивность синглетного излучения, моли фотонов в секунду;
F — число Фарадея;
τ_1; τ_2 — длительность положительного и отрицательного импульсов соответственно;
i_1 — ток во время τ_1;
φ_e — доля возбужденных состояний ${}^1R^*$, претерпевающих излучательные переходы (квантовый выход),

$$\varphi_e = \frac{k_5}{k_5 + k_6 + k_7 C_z + k_8 C_k}, \qquad (10)$$

где C_R — объемная концентрация R;

C_z — концентрация тушителя Z.

Соотношение (9) справедливо только при $k_4 C_R \tau_1 \geqslant 10^3$.

Реакции взаимодействия R^+ и R^- происходят на расстояниях, пропорциональных $\tau_1^{1/2}$.

Эти выкладки считаются тождественными и для эксимерного излучения.

В работе [21] были проведены аналогичные расчеты для механизма 2, включающего в себя сопутствующие реакции (1) — (8), а также

$$R^+ + R^- \xrightarrow{k_{11}} {}^3R^* + R \quad — \tag{11}$$

образование возбужденной молекулы в триплетном состоянии;

$${}^3R^* + {}^3R^* \xrightarrow{k_{12}} {}^1R^* + R \quad — \tag{12}$$

триплет-триплетную аннигиляцию;

$${}^3R^* + Q \xrightarrow{k_{13}} R \quad — \tag{13}$$

тушение возбужденных триплетных состояний.

Установлено, что при $\gamma > 0$ уравнение (9) видоизменяется и в значительной степени зависит от константы тушения триплетных состояний

$$\beta = \frac{C_Q^2 k_{13}^2 \tau_1}{k_{12} C_R},$$

где $\gamma = \frac{k_{11}}{k_4 + k_{11}}$ определяет долю реакций катион- и анион-радикалов, образующих возбужденные молекулы в триплетных состояниях;

C_Q — концентрация тушителя Q;

k_{11-13} — константы скоростей соответствующих реакций.

При $\gamma = 1$ (генерация синглетов путем 100%-ной триплет-триплетной аннигиляции) в уравнении (9) коэффициент при $\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)^{1/2}$ становится равным $-2{,}9$. Этим объясняются более отрицательные, чем $-1{,}45$, тангенсы углов наклона зависимости $\log P\tau_1^{1/2}$ от $\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)^{1/2}$ [29, 30, 34]. При малых длительностях импульсов отрицательный угол наклона данной зависимости также возрастет [29].

Таким образом, наклон $\log P\tau_1^{1/2}$ от $\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)^{1/2} < -1{,}45$ при специально введенном тушителе триплетных состояний свидетельствует о триплет-триплетной аннигиляции. Тушителями триплетных состояний могут быть различные примеси, электролит, растворитель и сами ион-радикалы вещества.

Электрофлорные материалы

При получении оптимальных характеристик устройств, включающих электрохемилюминесцентные элементы, помимо конструкций самих элементов и их электрических характеристик, определяющим является пра-

вильный выбор компонентов ЭХЛ-композиции. В определенных условиях значительное число люминесцирующих органических соединений обладает электрохемилюминесценцией. В статьях [8, 12—15, 17—19, 23] описана ЭХЛ различных ароматических углеводородов и их производных с донорным замещением, а в [16, 23, 26, 27] — некоторых классов гетероциклических соединений. Основные собственные электрофизические параметры ряда соединений, обладающих в указанных композициях максимальной интенсивностью ЭХЛ, приведены в таблице. Данные показывают, что большая часть композиций, содержащих в качестве активаторов незамещенные ароматические конденсированные углеводороды, имеет малый выход ЭХЛ. Световыход электрохемилюминесценции полиаценов можно значительно повысить, используя в качестве активаторов соответствующие соединения с донорными заместителями (метокси-, аминогруппы). При этом необходимо учитывать, что изменение световыхода ЭХЛ может быть достигнуто как за счет изменения растворимости активатора, увеличения констант скорости электрохимической генерации радикалов, так и за счет увеличения выхода собственной люминесценции молекул замещенных полиаценов (например, путем уменьшения безызлучательной деградации энергии, изменения констант скорости электрохемилюминесцентных реакций в растворе) или уменьшения выхода тушащих примесей.

В работе [23] при исследовании влияния химической структуры активаторов на выход ЭХЛ установлено, что он связан не только с выходом флуоресценции этих органических соединений, но и со стабильностью продуктов их одноэлектронного восстановления и окисления. Выводы авторов базируются на экспериментальных результатах, полученных при исследовании метокси- и аминопроизводных нафталина, антрацена, бифенила и пирена. Наиболее эффективные активаторы из этой группы органических соединений приведены в таблице.

Композиции, активированные гетероциклическими соединениями, обладают, как правило, более высокой интенсивностью электрохемилюминесценции (например, 1, 3, 4, 7 — тетрафенилизобензофуран — соединение № 27). Замена в данном соединении фенильных групп, находящихся в параположении в фурановом кольце, на метокси-группы (1, 3-ди-п-анизил-4, 7-дифенилизобензофуран) приводит к значительному повышению растворимости и яркости, к смещению максимума спектра свечения (565 *нм*) и повышению стабильности катион-радикалов. Введение п-фенил-заместителей в фенильные группы фурана соединения № 27, т. е. использование 1, 3-ди-п-бифенил-4, 7-дифенилизобензофурана, также вызывает смещение максимума флуоресценции в длинноволновую область, но сопровождается понижением растворимости активатора (~ 2 *mM*), следствием чего явилось уменьшение интенсивности ЭХЛ. Н-метокси-замещение в фенильных группах бензольного кольца соединения № 27 приводит к смещению максимума флуоресценции в коротковолновую область и также к уменьшению интенсивности ЭХЛ [16].

Электрофизические характеристики ЭХЛ-элемента

Для практического применения электрофлорного эффекта в различных приборах и устройствах автоматики и электронной техники необходимо знание основных электрофизических характеристик и параметров ЭХЛ-элемента, а именно: яркости и спектра излучения, вида и величины напряжения питания, тока через ячейку, импеданса, эффективности и к. п. д. элемента, времени жизни (стабильности) ион-радикалов и т. п.

Электрофлорный элемент в простейшем случае представляет собой ячейку из стекла или любого химически стойкого для данной композиции материала, имеющую оптический вывод для наблюдения свечения и заполненную ЭХЛ-композицией. Инертные электроды, помещенные в композицию, чаще всего имеют вид цилиндров, стержней, листов из платины или золота (8, 12—18) или вид проводящих прозрачных покрытий из SnO_2 на стенках ячейки [17]. В качестве растворителей используются обычно диметилформамид (ДМФ), ацетонитрил (АН) и бензонитрил (БН), а в качестве электролитов, повышающих электропроводность композиций, — перхлорат тетрабутиламмония (ТБАП), перхлорат тетраэтиламмония (ТЭАП), бромид тетрабутиламмония (ТБАБ) и др.

Под действием приложенного напряжения на электродах протекают электрохимические одноэлектронные реакции восстановления и окисления с образованием анион- и катион-радикалов активатора (электролиз). Электролиз активатора можно осуществлять с помощью постоянного и переменного токов (импульсного или синусоидального). Более эффективен электролиз переменным током, так как при этом оба типа ион-радикалов образуются у одного и того же электрода при регулируемых диффузией электрохимических реакциях в противоположных полуциклах, т. е. эти вещества могут принять участие в электрохемилюминесцентной реакции в диффузионном слое Нернста, не нуждаясь в механическом переносе реагирующих частиц активатора, связанном с возможным возникновением побочных реакций [13].

При подаче одиночного импульса (I=3—10 *ма*; $\tau \geqslant$ 1—10 *сек*) на электроды ЭХЛ-элемента и изменении его полярности на противоположную на одном из электродов возникает излучение ЭХЛ, проявляющееся в виде свечения, окружающего электрод и простирающегося вглубь раствора (0,5—1 *мм*). В зависимости от типа активатора свечение возникает или сразу после изменения направления тока, или с запаздыванием (0,2—2 *сек*). Интенсивность излучения при возбуждении отдельными импульсами вначале растет до максимального значения, а затем уменьшается (время нарастания и спада также зависит от типа люминесцирующего активатора). При перемешивании раствора интенсивность свечения увеличивается и наблюдается движение свечения от электрода в раствор (до 1 *см*) [8, 27, 31].

Подбирая активаторы с различным временем жизни анион- и катион-радикалов, изменяя их концентрацию, а также соответствующим образом площади электродов, можно получить свечение на любом из электродов или на обоих одновременно.

При использовании электроактивных веществ, образующих устойчивые положительные и отрицательные ион-радикалы, свечение электрохемилюминесценции можно получить при электролизе постоянным напряжением (даже без перемешивания), так как диффузия будет достаточной для смешивания реагирующих продуктов (3—4в).

Яркость свечения является основным параметром ЭХЛ-элемента. Рассмотрим зависимость ее от различных факторов, прежде всего от типа и концентрации активатора в растворе и стабильности образующихся анион- и катион-радикалов. Увеличить яркость свечения ЭХЛ можно также за счет повышения скорости диффузии при увеличении электропроводности композиции в связи с повышением концентрации электролита; увеличении питающего напряжения; уменьшении расстояния между электродами и оптимальном выборе сечения и конфигурации электродов.

На рис. 1 показана зависимость яркости свечения ЭХЛ-растворов, активированных 1, 3, 4, 7-тетрафенилизобензофураном (кривая *1*)

и 1, 3-ди-п-анизил-4, 7-дифенилизобензофураном (кривая *2*), от концентрации активатора в композиции (возбуждение импульсное с $f = 60$ *гц* и $U_m = 8$ *в*) [16]. Линейный рост яркости с увеличением концентрации активатора свидетельствует о том, что количество квантов света, испускаемых при ЭХЛ, прямо пропорционально числу возбужденных молекул. Прекращение роста интенсивности электрохемилюминесценции (насыщение) и даже уменьшение ее является следствием проявления

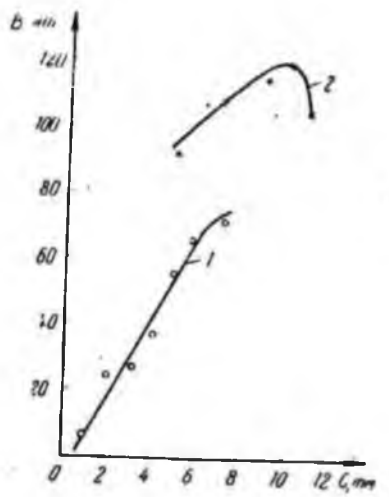

Рис. 1. Зависимость яркости свечения ЭХЛ от концентрации активатора в электрофлорной композиции.

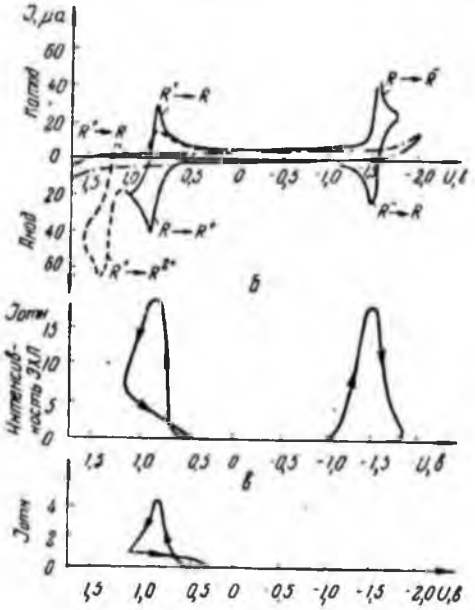

Рис. 2. Характеристики электрофлорного элемента:
а — динамические вольт-амперные;
б, *в* — динамические вольт-люксовые.

эффекта концентрационного тушения. Ход зависимости яркости излучения ЭХЛ в функции концентрации электролита подобен описанному графику.

На рис. 2 представлены типичные примеры характеристик, полученных при возбуждении рубрена (1 *mM*) в ДМФ с ТБАП (10^{-1} *м*) треугольными импульсами (циклическая вольтамметрия) [17, 30]. Рабочие электроды и электрод сравнения ЭХЛ-элемента выполнены из платиновой фольги. Скорость нарастания напряжения равна 0,1 *в/сек*. Размах напряжений на электродах в положительную и отрицательную стороны соответственно равен +1,66 и —1,9 *в* (относительно электрода сравнения).

Кривые (*а*) представляют собой динамические вольт-амперные характеристики электрофлорного элемента с рубреном (сплошная и пунктирная линии) и без него (штрих-пунктирная линия). Видно, что данная характеристика является сугубо нелинейной и многоступенчатой. По ней определяются потенциалы, при которых генерируется анион-(R^-) и катион-радикалы (R^+), а также двухзарядные ионы (R^{2+}) активатора (пунктирная кривая).

Исследование тока, протекающего через ЭХЛ-элемент, показало, что наряду с фарадеевским током (активной составляющей тока элемента), определяющим процесс электрохемилюминесценции, существует также значительный зарядный ток (емкостная составляющая тока).

В связи с этим значительная часть потребляемой мощности не преобразуется в световую. Необходимо использовать завышенное напряжение на элементе для получения максимальной интенсивности ЭХЛ из-за большого падения напряжения на элементе в начале импульса, в результате чего увеличивается возможность возникновения побочных реакций в конце импульса, когда падение напряжения минимально.

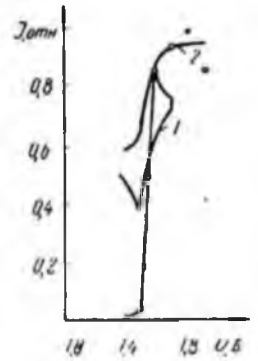

Рис. 3. Зависимость яркости свечения ЭХЛ от величины напряжения возбуждения (статическая вольт-люксовая характеристика).

Кривые рис. 2, *б*, *в* представляют собой динамические вольт-люксовые характеристики при возбуждении данного ЭХЛ-элемента треугольными импульсами с размахом амплитуд от +1,2 *в* до —1,6 *в* (*б*); от 0 до +1,2 *в* и от 0 до —1,6 *в* (*в*). Из рис. 2, *б* видно, что свечение ЭХЛ наблюдается как на анодной, так и на катодной ветвях, что соответствует аннигиляционной электрохемилюминесценции положительного и отрицательного ион-радикалов. Соотношение пиков интенсивности ЭХЛ для анодной и катодной ветвей является функцией скорости нарастания возбуждающего напряжения (из-за малой стабильности катион-радикала). При подаче возбуждающего напряжения, линейно нарастающего от 0 до —1,6, испускания света не наблюдается, в то время как при подаче напряжения, изменяющегося от 0 до +1,2 *в* свечение ЭХЛ отмечено в диапазоне напряжений, соответствующих образованию катион-радикалов рубрена в ДМФ за счет восстановления последних (преаннигиляционная ЭХЛ). Интенсивность свечения преаннигиляционной ЭХЛ значительно ниже, чем при аннигиляции анион- и катион-радикалов [8, 27, 36].

Рис. 3 иллюстрирует зависимость яркости свечения ЭХЛ от величины напряжения возбуждения (кривая 2) [30]. Данная зависимость была получена следующим образом. Катион-радикалы генерировались за 10 *сек* до подачи отрицательного импульса на электроды ЭХЛ-элемента (объект исследования оставался прежним — рис. 2). После этого, регистрируя максимумы интенсивности излучаемого света для различных амплитуд отрицательных прямоугольных импульсов (диапазон изменения до —1,9 *в*), строили статическую вольт-люксовую характеристику. Из рис. 3 видно, что яркость ЭХЛ увеличивается прямо пропорционально (иногда экспоненциально) величине возбуждающегося напряжения с последующим насыщением [13, 14, 16, 17, 35]. Насыщение может быть связано с необратимыми изменениями в молекулах активатора, растворителя или электролита. Для большей наглядности зависимости яркости ЭХЛ от величины возбуждающего напряжения статическая вольт-люксовая характеристика наложена на отрицательную ветвь динамической вольт-амперной характеристики (образование анион-радикалов активатора). Видно, что интенсивность излучения ЭХЛ изменяется аналогично величине протекающего через ячейку тока.

Существенно повышается яркость электрохемилюминесценции в результате предварительной поляризации электродов потенциалами, вызывающими частичную ионизацию ароматических люминесцирующих молекул, за счет увеличения концентрации этих молекул на электродах в ионной и молекулярной форме.

Режим работы с предварительной поляризацией рабочего электрода ЭХЛ-элемента позволяет генерировать световые импульсы электрохемилюминесценции без запаздывания, с более высокими яркостями с помощью однополярных возбуждающих импульсов длительностью

$>5 \cdot 10^{-6}$ *сек*. При раздельной подаче возбуждающих импульсов и поляризующего напряжения ЭХЛ не наблюдалась. ЭХЛ-элемент в этом случае обладает нелинейной вольт-люксовой характеристикой [33, 34].

Анализ частотных характеристик (зависимостей интенсивности излучаемого света от частоты) ЭХЛ-элементов, заполненных композициями, активированными ароматическими углеводородами, показывает, что яркость ЭХЛ уменьшается пропорционально частоте и верхний предел ($\geqslant 10$ *кгц*) определяется, по-видимому, постоянной времени (RC) ЭХЛ-элемента [13, 35]. Частотная характеристика ЭХЛ-композиций, активированных гетероциклическими соединениями, имеет несколько другой вид: например, интенсивность ЭХЛ насыщенного раствора, активированного 1, 3, 4, 7-тетрафенилизобензофураном, оставалась постоянной (≈ 60 *нт*) в диапазоне 50—3000 *гц* с максимумом (73 *нт*) на 120—130 *гц* [16].

Частота световых импульсов чаще всего выше (обычно вдвое) частоты возбуждающих импульсов. Максимумы образуются в каждом полуцикле [13], причем первые световые вспышки ЭХЛ почти всегда ярче, чем последующие. В зависимости от типа активатора, напряжения возбуждения, присутствия примесей и кислорода свечение электрохемилюминесценции может прекратиться через несколько циклов или существовать длительное время [17, 32].

Значительное влияние на ЭХЛ оказывают различные примеси. Некоторые авторы считают, например, что примеси воды и кислорода в растворе оказывают тушащее действие на ЭХЛ [13, 18, 19, 27, 32], в то же время в работах [8, 14] имеются сведения о том, что содержание воды в композиции до 5% не приводит к тушению ЭХЛ, а продувание раствора молекулярным кислородом (1—5%) даже сенсибилизирует свечение электрохемилюминесценции.

Кроме яркости, времени жизни ион-радикалов, тока и напряжения возбуждения ЭХЛ-элемента к основным параметрам его следует отнести также эффективность — отношение энергии, выделенной в виде светового излучения, к энергии, потребленной электрофлорным элементом. Обычно он лежит в пределах 0,3—0,6%. Эффективность относительно фарадеевского процесса, естественно, будет выше [27].

ВЫВОДЫ

Рассмотрение электрофизических характеристик и параметров ЭХЛ-элементов позволяет сделать вывод о возможности изготовления электрохемилюминесцентных приборов и применения их в различных устройствах и системах автоматики и вычислительной техники.

В работах [3—5] указывается на возможность использования электрофлорных материалов для создания плоских матричных панелей, больших экранов, одноточечных и многоточечных ячеек, мнемосхем, трехмерных отображающих устройств и др. Потенциальными преимуществами таких индикаторов являются простота отображения информации, низкие рабочие напряжения и токи, возможность сопряжения с интегральными схемами, получение изображений различных цветов, сравнительно высокая яркость, возможность создания универсальных индикаторов и т. д.). Более подробно ЭХЛ-матричные экраны рассмотрены авторами в работах [34, 35].

Так как в ЭХЛ-элементах протекают процессы, близкие электрохимическим процессам, имеющим место в химотронных приборах, они могут найти применение при создании подобных приборов и устройств, но имеющих более высокую пороговую чувствительность, частотный

Продолжение таблицы

№ п/п.	Электрохемилюминесцирующее вещество (активатор)	Концентрация, [моль]	Флуоресценция* (спектр), [*нм* или цвет]	ЭХЛ (спектр)*, [*нм* или цвет]	Интенсивность*	Напряжение, *в*	Растворитель**	Опорный электролит**	Концентрация электролита, [моль]	Потенциал, *в*		Время жизни или стабильность, *сек*		Источник
										восстановления	окисления	R^+	R^-	
11	9—10 дифенилантрацен	10^{-3}	410—435	410—435	—	>3,5	.	ТБАП ТБАБ	0,1	—1,8÷2,0 —1,8÷1,95	+1,22 +1,25	Относительно стабилен до 10	Умеренно стабилен Нестабилен	[12, 4, 28]
12	1, 2, 5, 6-дибензилантрацен	10^{-3}	Фиолетовый	Голубовато-фиолетовый	Средняя	—	.	ТЭАБ	0,1—0,01	—	—	—	—	[8]
13	9—10-диметоксиантрацен	10^{-3}	435	—	.	3—15 (60 *гц*)	ДМФ	ТБАП	0,1	1,9 (ДМФ)	+0,98 (АН)	0,01	15	[23]
14	9—10-бис (2,6-диметоксифенил) антрацен	10^{-3}	425	425	.	3—15 (60 *гц*)	.	.	0,1	—2,08	+1,18	15	15	[23]
15	9—10-дифеноксиантрацен	10^{-3}	432	—	Средняя	3—15 (60 *гц*)	ДМФ	ТБАП	0,1	—1,71	+1,2	0,01	15	[23]
16	9—10-бис (фенилэтинил) антрацен	10^{-3}	508	—	.	3—15 (60 *гц*)	.	.	0,1	—1,29	+1,16	0,01	15	[23]
17	1,6-бисдиметиламинопирен	10^{-3}	453	545	.	3—15 (60 *гц*)	.	.	0,1	—2,16	+0,49	15	2—3	[23]
18	1,6-бис (метилтиол) пирен	10^{-3}	438,416	530	.	3—15 (60 *гц*)	.	.	0,1	—1,83	+0,96	0,03	15	[23]
19	1,4 диметоксинафталин	10^{-3}	460	560	.	3—15 (60 *гц*)	.	.	0,1	—2,69	+1,1	0,2	0,01	[23]
20	1,4-бис (метилтиол) нафталин	10^{-3}	405	—	.	3—15 (60 *гц*)	.	.	0,1	—2,22	—1,07	0,2	0,01	[23]
21	2-диметиламинонафталин	10^{-3}	415	—	.	3—15 (60 *гц*)	.	.	0,1	—2,63	+0,67	0,09	15	[23]
22	1,5-бисдиметиламинонафталин	10^{-3}	402	—	.	3—15	.	.	0,1	—2,64	+0,58	0,07	4	[23]

Продолжение таблицы

№ п/п.	Электрохемилюминесцирующее вещество (активатор)	Концентрация, [моль]	Флуоресценция* (спектр), [*нм* или цвет]	ЭХЛ (спектр)*, [*нм* или цвет]	Интенсивность*	Напряжение, *в*	Растворитель**	Опорный электролит**	Концентрация электролита, [моль]	Потенциал, *в*		Время жизни или стабильность, *сек*		Источник
										восстановления	окисления	R^+	R^-	
23	2,6-бисдиметиламинонафталин	10^{-3}	450—455	450—455	—	3—15	.	.	0,1	—2,71	+0,26	15	4—5	[23]
24	2,7-бисдиметиламинонафталин	10^{-3}	400—425	—	—	3—15	.	.	0,1	—2,77	+0,57	0,01	15	[23]
25	1, 4, 5, 8-тетрафенилнафталин	10^{-3}	430—440	430—440	—	3—15	ДМФ	ТБАП	0,1	—1,98	+1,39	—	—	[23]
26	Н-Н-тетраметилбензидин	10^{-3}	403	—	—	3—15	.	.	0,1	Нет восстановления	+0,43	15	Нет восстановления	[23]
	Гетероциклические соединения													
27	1, 3, 4, 7-тетрафенилизобензофуран	(1—6) 10^{-3}	530	530	Сильная	7—8	ДМФ	ТБАП	0,1	—1,86 —2,11 —2,38	+0,89	Нестабилен ⩽0,5	>15	[16, 26]
28	Н-метил-1, 3, 4, 7-тетрафенилизобензофуран	(1—6) 10^{-3}	490	490	Слабая	7—8	.	.	0,1	—2,35	+0,67	>15	1—2	[16, 26]
29	Н-метил-1,3-ди п-анизил-4,7-дифенилизоиндол	(1—6) 10^{-3}	507	507	.	7—8	.	.	0,1	—2,42	+0,59	>15	1—2	[16, 26]

Примечания. * Значения максимумов полос флуоресценции и ЭХЛ, а также интенсивность ЭХЛ приводятся в соответствие с результатами авторов работ.

** ДМФ — диметилформамид; АН — ацетонитрил; ТЭАБ — бромид тетраэтиламмония; ТЭАП — перхлорат тетраэтиламмония; ТБАБ — бромид тетрабутиламмония; ТБАБ — перхлорат тетрабутиламмония.

диапазон и разрешающую способность вследствие наличия оптического выхода.

Свечение ЭХЛ за счет преобразования электрической энергии и анализ электрофизических характеристик и параметров ЭХЛ-элемента дает повод надеяться на возможность создания элементов, близких к оптоэлектронным.

Кроме устройств автоматики и вычислительной техники, электрохемилюминесцентные элементы могут найти применение в бионике [33] для создания быстродействующих электрохимических моделей нейронов; в гидродинамике — для измерения скорости переноса массы [37] и в других областях науки и техники.

Проведение дальнейших исследований, направленных на улучшение параметров и характеристик ЭХЛ-элементов, а также на создание конкретных приборов и устройств, может значительно расширить область использования электрохемилюминесценции и привести к созданию нового направления электронной техники — оптохимотроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Лидоренко. Химотроника. «Электротехника», 1965, № 3.
2. В. П. Деркач, В. М. Корсунский. Электролюминесцентные устройства. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1968.
3. J. K. Alburger. Electronic industries, 1957, v. 16, № 2, p. 50—53.
4. J. K. Alburger. Patent U. S. A. № 3123806, 1964.
5. L. La Fond, R. Roy. Missiles and rockets, 1964, 15, № 14, p. 27—47.
6. N. Harvey. J. Phys. Chem. 1929, v. 33, p. 1453—1459.
7. T. Kuwana. J. Electroanal. Chem. 1963, v. 6, p. 164.
8. D. M. Hercules. Science. 1964. v. 145, p. 808—809.
9. Г. Пул. Основные методы и системы индикации. Перев. с англ., Изд-во «Энергия». 1969.
10. И. Ф. Огороднейчук, Ю. К. Худенский, Ф. Я. Евсеев, А. И. Бых. Анализ современных устройств индикации. Сб. «Приборы и системы автоматики», вып. 16. Изд-во ХГУ, Харьков, 1970.
11. И. Ф. Огороднейчук, Ю. К. Худенский, А. И. Бых. Современные электрохимические устройства индикации, ч. I. Сб. «Приборы и системы автоматики», вып. 15. Изд-во ХГУ, Харьков, 1970.
12. E. A. Chandross, F. J. Sonntag. J. Am. Chem. Soc. 1964, v. 86, p. 3179—3180.
13. R. E. Visco, E. A. Chandross. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 5350—5351.
14. K. S. V. Santhanam, A. J. Bard. J. Am. Chem. Soc, 1965, v. 87, № 1, p. 139—140.
15. E. A. Chandross, J. W. Longworth, R. E. Visco. J. Am. Chem. Soc, 1965, v. 87, p. 3259—3260.
16. A. Zweig, G. Metzler, A. Maurer, B. G. Roberts. J. Am. Chem. Soc, 1966, v. 88, p. 2864—2865.
17. D. M. Hercules, R. C. Lansbury, D. K. Roe., J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4578—4583.
18. D. L. Maricle, A. Maurer. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89. p. 188—189.
19. A. Zweig, D. L. Maricl, J. S. Brinen, A. H. Maurer. J. Am. Chem. Soc. 1967, v. 89, № 2, p. 473—474.
20. S. W. Feldberg. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 390—393.
21. S. W. Feldberg. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 12, p. 3928—3930.
22. A. Weller. K. Zacariasse. J. Chem. Phys, 1967, v. 46, p. 4984—4985.
23. A. Zweig, A. Maurer, B. G. Roberts. J. Org. Chem. 1967, v. 32, p. 1322—1329.
24. B. C. A. Parker, G. D. Scort. Tranc. Farad. Soc, 1967, v. 63, p. 2618—2622.
25. K. S. K. Santhanam, A. J. Bard. J. Am. Chem. Soc, 1966, v. 88, p. 2669—2675.
26. A. Zweig. A. K. Hoffman, D. L. Maricl, A. H. Maurer. Chem. Comm. 1967, № 1, p. 106—108.
27. A. Zweig. A. K. Hoffman, D. L. Maricl, A. H. Maurer. J. Am. Chem. Soc. 1968, v. 90, p. 261—268.
28. E. A. Chandross. Electrochim. acta, 1968, v. 13, p. 571—582.
29. R. E. Visco, E. A. Chandross. Electrochim. acta, 1968, v. 13, p. 1187—1196.

30. J. Chang, D. M. Hercules, D. K. Roe. Electrochim. acta, 1968, v. 13, p. 1197—1207.
31. L. R. Faulkner, A. J. Bard. J. Am. Chem. Soc, 1968, v. 90, p. 6284—6290.
32. D. M. Malbin, H. B. Mark. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 2786—2787, № 8.
33. А. И. Бых, Л. В. Воевода, Ю. К. Худенский. Об одной возможности создания быстродействующей электрохимической модели нейронов. Сб. «Бионика», вып. 5. Изд-во ХГУ. Харьков, 1970.
34. Ю. К. Худенский, А. И. Бых, Л. В. Воевода, Ф. Я. Евсеев. Современные электрохимические устройства индикации (II часть). «Приборы и системы автоматики», вып. 16, Изд-во ХГУ, Харьков, 1970.
35. И. Ф. Огороднейчук, А. И. Бых, Ю. К. Худенский. Особенности частотной характеристики электрохемилюминесцентного индикатора. Сб. «Приборы и системы автоматики», вып. 14. Изд-во ХГУ. Харьков, 1970.
36. E. A. Chandross, R. E. Visco. J. Phys. Chem, 1968, v. 72, № 1, p. 378—379.
37. Спрингер. Использование электрохемилюминесценции для измерения скорости переноса массы. «Приборы для научных исследований», 1964, № 10.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОСТРОЕНИЯ АППАРАТУРЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ФАЗОВЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ СИСТЕМ МНОГОКАНАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ЗАПИСИ

С. Н. Шавловский, В. Л. Булгач

Киев

Развитие вычислительной техники, распространение механизированной обработки данных с помощью ЦВМ, внедрение автоматов с программным управлением обусловило в последнее время широкое использование в практике научных исследований и на производстве регистрации ряда параметров в дискретной форме на многодорожечной магнитной ленте с помощью многоканальных магнитофонов (например, в виде параллельного двоичного кода).

Перекос записывающих и считывающих головок, биение ведущего вала, дефекты магнитной ленты, перекос и неравномерность прижима ленты, неодинаковая задержка в трактах разных каналов и целый ряд других причин вызывают возникновение при записи или считывании кодо-импульсной информации паразитного фазового сдвига $\Delta\varphi$ между импульсными последовательностями, размещенными на различных дорожках ленты.

Систематическая составляющая $\Delta\varphi$ сводится к допустимому минимуму при настройке и регламентных проверках устройств магнитной записи и воспроизведения. Случайная составляющая $\Delta\varphi$, а также его систематическая составляющая, возникающая в периоды между регламентными проверками, в большинстве случаев не контролируются. Высокий уровень $\Delta\varphi$ может привести к сильному искажению кодовых комбинаций и неправильным результатам обработки считываемой информации. Кроме того, $\Delta\varphi$ может вноситься самим источником информации и делать ее непригодной для обработки. Поэтому при считывании информации, записанной параллельным кодом на многодорожечной магнитной ленте, обязательно должен контролироваться фазовый сдвиг импульсов в различных разрядах кода относительно друг друга, т. е. фазовый сдвиг импульсных последовательностей, считываемых с различных дорожек ленты. Из практики хорошо известно, что основными причинами, вызывающими $\Delta\varphi$, является неточность механических узлов и деформация ленты [1, 2]. Поэтому, как правило, достаточно в процессе считывания контролировать фазовый сдвиг между импульсными последовательностями, записанными на крайних дорожках ленты, на которых $\Delta\varphi$, вызванный этими причинами, будет макси-