

Д. А. ВАСЯНОВИЧ, И. В. АРТЕМОВ, А. В. НЕЧЕПУРЕНКО, Ю. Т. ЖОЛУДОВ,
Н. Н. РОЖИЦКИЙ, д-р физ.-мат. наук

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЯЧЕЙКАХ ОПТОХЕМОТРОННОГО КВАНТОВОГО ГЕНЕРАТОРА

1 Введение

В последнее время в мире большое внимание уделяется разработке оптохемотронных (ОХ) устройств, принцип действия которых основан на явлении электрохимической люминесценции (ЭХЛ). Этот интерес обусловлен наличием большого количества электрохемиллюминофоров, излучательные свойства которых способны перекрыть практически весь спектр видимого диапазона частот, что делает очень широким круг применения оптохемотронных устройств.

Большую часть разрабатываемых ОХ-устройств составляют некогерентные устройства: индикаторы, преобразователи и др., но и разработка когерентных устройств – органических лазеров с электрохимической накачкой получает все большее развитие [1].

Работы, посвященные созданию оптохемотронного квантового генератора (ОХКГ), появились еще в середине 70-х годов XX века [2], но из-за низкого уровня развития вычислительной техники в то время просчитать математическую модель с требуемой точностью не удалось и устройство не было создано [3]. В наше время японские ученые уже создали ОХКГ и нашли области для его применения [1]. По своим излучательным свойствам он не уступает полупроводниковым лазерам, зато мощностные характеристики делают его намного более выгодным в применении. Так как это лишь первые шаги в этом направлении, остается еще очень много нерешенных вопросов (проблемы долговечности, КПД таких устройств, мало-мощности, нестабильности температуры и т. д.). В настоящей работе поставлена задача компьютерного моделирования основного элемента ОХКГ, ЭХЛ-ячейки, в которой протекают все процессы вплоть до излучения.

В данной статье рассматриваются сущность явления электрохемиллюминесценции и три из множества возможных вариантов построения ЭХЛ-ячейки для получения лазерного эффекта.

2 Физические принципы ЭХЛ

Электрохимической люминесценцией называется люминесценция, возбуждаемая неоптически за счет последовательности электрохимических и рекомбинационных процессов в оптохемотронном устройстве при подаче на него напряжения (электролизе). Процессы переноса электрона происходят в растворе электрохемиллюминофора и на границе раздела «электрод-электрохемиллюминофор».

При подаче напряжения, положительного на анод и отрицательного на катод, в пространстве вблизи электродов происходят реакции восстановления (анод) и окисления (катод), в результате которых образуются катион- и анион-радикалы (КР и АР), A^+ и A^- соответственно. Эти процессы протекают при соответствующих для данного вещества потенциалах восстановления φ_{red}^A и окисления φ_{ox}^A :



По мере диффузии АР и КР в глубь раствора они могут претерпевать столкновения друг с другом, если время жизни этих частиц позволит им приблизиться. При столкновении радикалы рекомбинируют с возможным образованием следующих частиц:

1. Возбужденного синглетного состояния $^1A^*$ и основного синглетного состояния:



2. Триплетного состояния 3A и основного синглетного состояния:



3. Эксимерного синглетного состояния $^1A_2^*$:



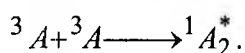
Кванты ЭХЛ γ_{ecl} обычно испускаются при излучательной дезактивации возбужденного синглетного состояния $^1A^*$:



Имеется излучение и в более длинноволновой области, получаемое при дезактивации эксимерного состояния $^1A_2^*$:



Эмиттеры (возбужденные синглетные состояния и эксимеры) иногда образуются через стадию триплет-триплетной аннигиляции (ТТА):



Схематически уравнения (3)-(8), описывающие основные пути развития электрохемилюминесценции, представлены на рис. 1.

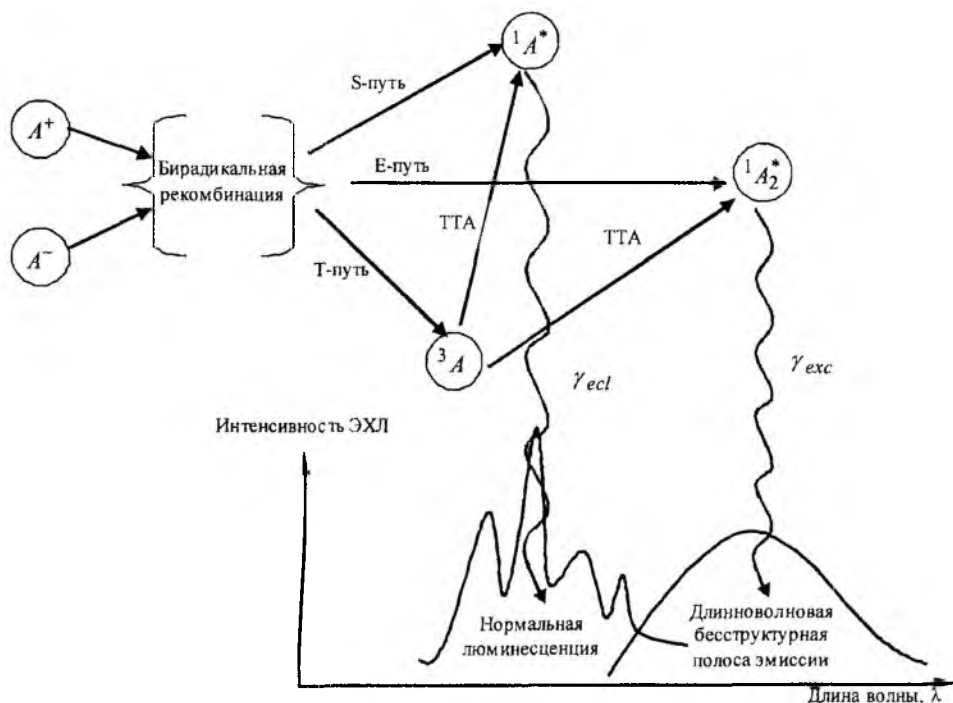


Рис. 1

3 ЭХЛ-ячейки

Одним из вариантов конструкции ЭХЛ-ячейки может служить ячейка, предложенная Мэджерсом [3]. В этой ячейке АР и КР получаются за счет модуляции напряжения, приложенного к электроду, т.е. один электрод служит как катодом, так и анодом. Модуляция производится прямоугольными импульсами различной длительности и амплитуды.

Для ячейки такого вида математическая модель записывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} - D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = k_s \cdot c_3 + k_t \cdot c_2 + c_4 \cdot c_5, \quad (9)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} - D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} = (1 - k_s) \cdot c_4 \cdot c_5 + \beta \cdot c_3 - k_t \cdot c_2, \quad (10)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} - D_3 \frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} = k_s \cdot c_4 \cdot c_5 - (k_s + \beta) \cdot c_3, \quad (11)$$

$$\frac{\partial c_4}{\partial t} - D_4 \frac{\partial^2 c_4}{\partial x^2} = -c_4 \cdot c_5, \quad (12)$$

$$\frac{\partial c_5}{\partial t} - D_5 \frac{\partial^2 c_5}{\partial x^2} = -c_4 \cdot c_5. \quad (13)$$

где, c_1 – концентрация молекул люминофора в основном состоянии;

c_2 – концентрация триплетных состояний;

c_3 – концентрация возбужденных синглетных состояний;

c_4 – концентрация КР;

c_5 – концентрация АР;

D_i – соответствующие коэффициенты диффузии для каждой из частиц, участвующей в процессе электрохемилюминесценции;

k_t, k_s – константы скорости, то есть величины, обратные времени жизни триплетов и синглетов;

β – скорость переходов из синглетных состояний в триплетные;

φ_s – вероятность выхода синглетных состояний при рекомбинации.

В данной системе используются приведенные к единице концентрации $c_i = c_i^* / c_{\Sigma}$ молекул люминофора в разных состояниях, что значительно упрощает систему и расчет; кроме того, вместо координаты и времени используются их приведенные аналоги, связанные с типичными скоростями процессов и расстояниями в ЭХЛ ячейке.

В результате решения приведенной системы уравнений получается распределение частиц по координате x от электрода через 10 мкс после изменения полярности, которое представлено на рис. 2.

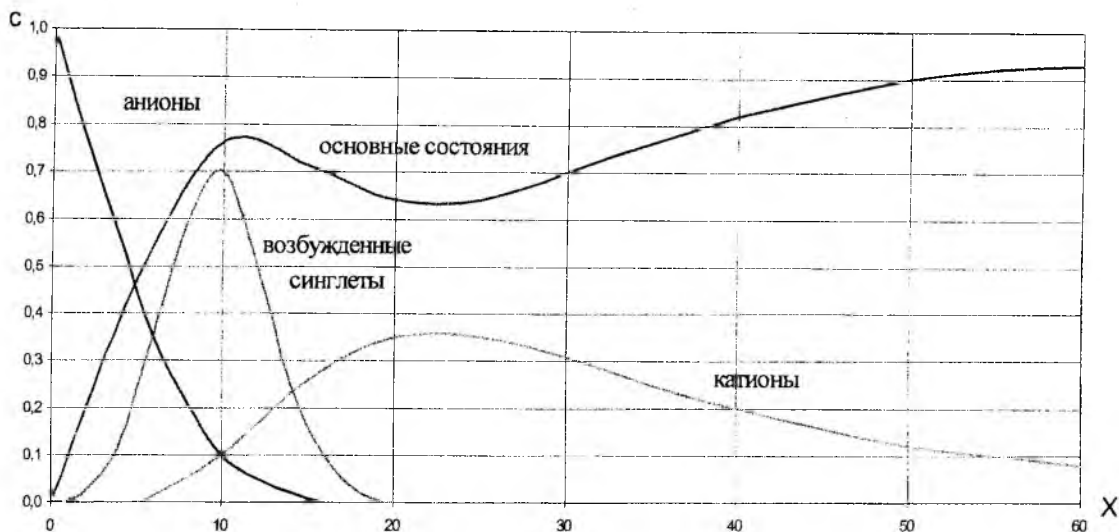


Рис. 2

Большой практический интерес имеют следующие два вида ячеек. Одна из ячеек представляет собой замкнутый объем в виде прямоугольного параллелепипеда, заполненный раствором электрохемилуминофора, на одну пару параллельных стенок которого нанесены электроды – катод и анод. Её схема представлена на рис. 3,

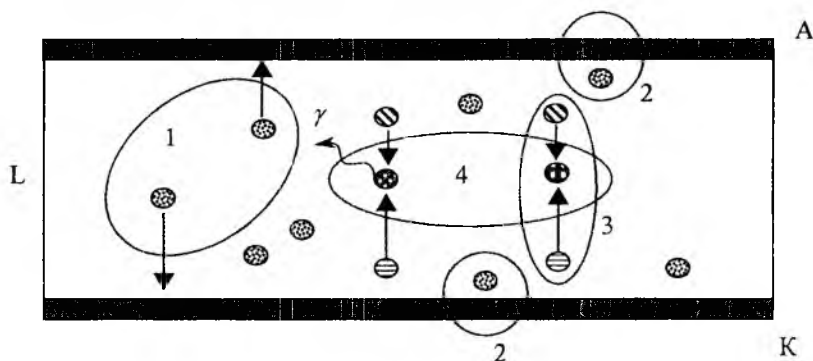


Рис. 3

где:

- - основное синглетное состояние;
- ⊖ - анион-радикал;
- ⊕ - катион-радикал;
- ⊗ - возбужденное синглетное состояние;
- ⊕ - триплетное состояние;

1 – диффузия основных состояний к электродам по градиенту концентрации;

2 – реакции окисления-восстановления на электродах;

3 – диффузия радикалов в глубь раствора;

4 – бирадикальная рекомбинация с созданием триплетных и синглетных состояний

Для такой ячейки математическая модель, описанная выше, также справедлива, но для решения системы уравнений необходимо изменить граничные условия. Начальные условия для этих двух видов ячеек одинаковы: в момент времени $t = 0$, т.е. при отсутствии напряжения на электроде (электродах), в растворе имеются только частицы в основном состоянии, концентрации же АР, КР, триплетов и возбужденных синглетов равны нулю.

Распределения концентраций частиц электрохемилюминофора в ячейке с прямоугольными плоскопараллельными электродами: а) – основных состояний, б) – триплетов, в) – возбужденных синглетов, г) – катионов, д) – анионов, представлены на рис. 4,

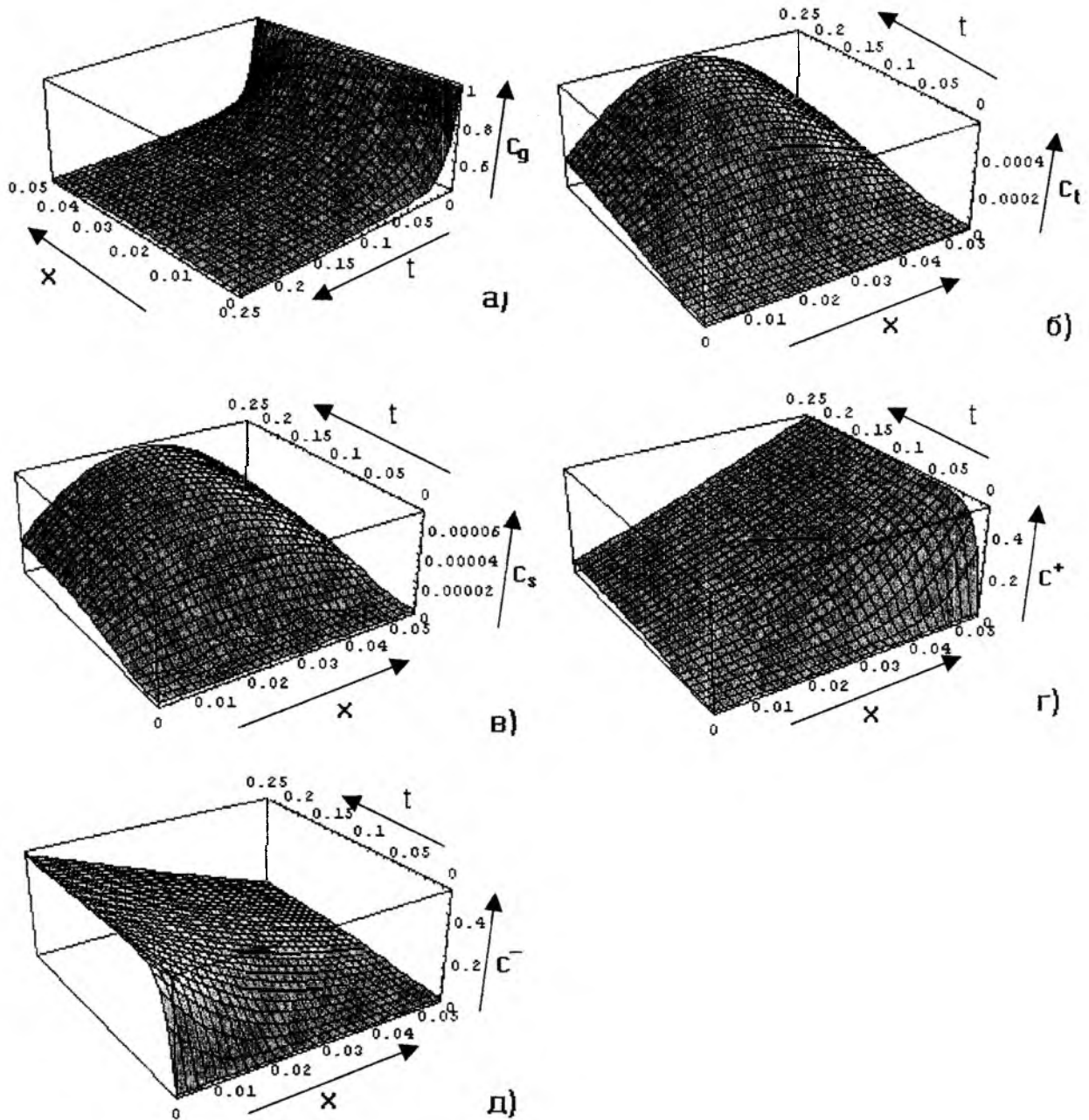


Рис. 4

Другая возможная конструкция ячейки является аналогичной, за исключением того, что на анод наносится тонкая мономолекулярная пленка электрохемилюминофора. Такое конструктивное решение должно повысить вероятность взаимодействия АР с КР, т.к. имеется возможность напыления молекул с заданной ориентацией, т.е. можно расположить

молекулы электрохемилюминофора реакционными поверхностями направленными в раствор, а следовательно навстречу АР. Схема представлена на рис. 5.

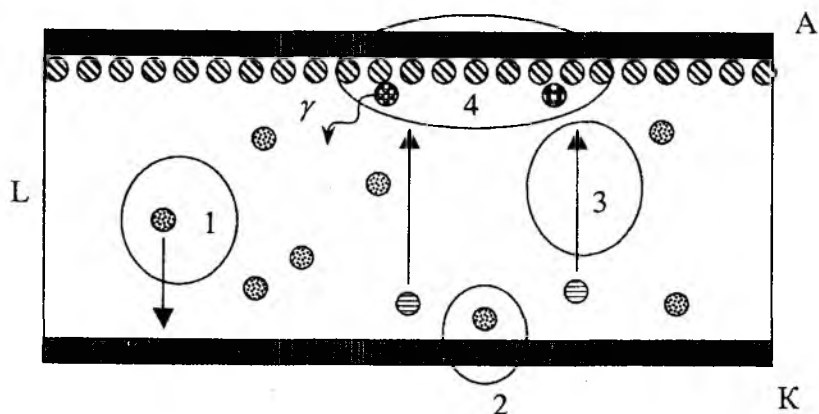


Рис. 5

где:

- - основное синглетное состояние;
- ⊖ - анион-радикал;
- ⊕ - катион-радикал;
- ⊗ - возбужденное синглетное состояние;
- ⊗ - триплетное состояние;

1 – диффузия основных состояний к катоду по градиенту концентрации;

2 – реакции окисления на катоде;

3 – диффузия анион-радикалов к аноду;

4 – бирадикальная аннигиляция с созданием триплетных и синглетных состояний.

Для такого вида ячейки математическая модель записывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} - D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = k_s \cdot c_3 + k_t \cdot c_2, \quad (14)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} - D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} = \beta \cdot c_3 - k_t \cdot c_2, \quad (15)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} - D_3 \frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} = -(k_s + \beta) \cdot c_3, \quad (16)$$

$$\frac{\partial c_4}{\partial t} - D_4 \frac{\partial^2 c_4}{\partial x^2} = 0. \quad (17)$$

Такой вид системы обусловлен тем, что КР сосредоточены в плоскости и их число считается практически неизменным за счет того, что АР значительно меньше КР. Граничные условия в данном случае описывают тот факт, что электрод с напыленной мономолекулярной

пленкой электрохемиллюминесценции является непосредственным источником его молекул в возбужденном состоянии, число которых равно числу попадающих туда за счет диффузии АР. Скорость рекомбинации АР и КР значительно больше, чем скорость диффузии АР к аноду, т.е. всегда имеются КР, а значит вероятность рекомбинации АР, поступающих на электрод, равна 100%. Распределение концентраций частиц в ЭХЛ-ячейке с тонкой пленкой электрохемиллюминесценции: а) – основных состояний, б) – триплетов, в) – синглетов, г) – анионов, представлено на рис. 6,

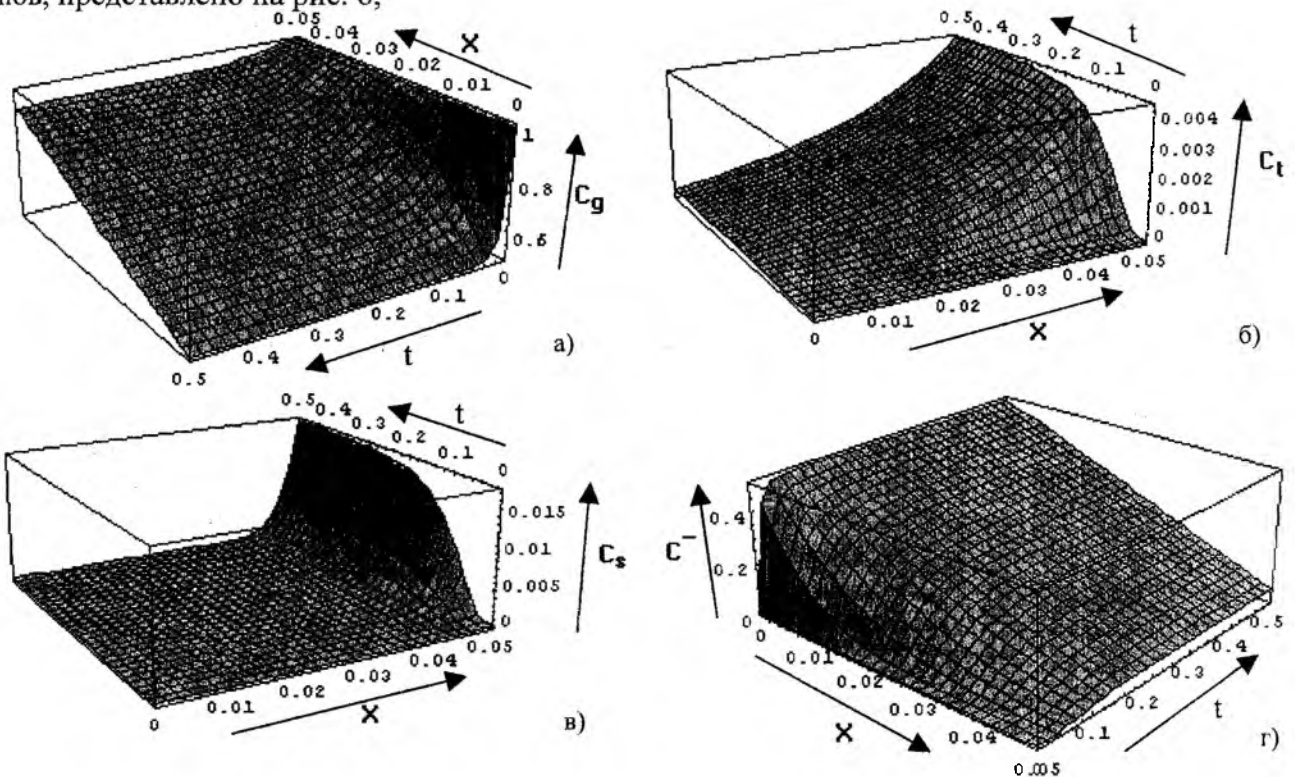


Рис. 6

4 Сравнительный анализ полученных результатов

Для сравнения эффективности и применимости двух типов рассмотренных ЭХЛ ячеек были проведены многократные просчеты моделей, результаты сопоставлены с базовой моделью Мэжера [3], изучено влияние различных параметров ячейки и люминофора на формирование эмиттеров ЭХЛ – синглетных состояний. Основные результаты, полученные для двух моделей при равных размерах ячейки и одинаковых параметрах люминофора, следующие:

1. Распределение эмиттеров ЭХЛ в ячейке первого типа (ячейка со встречной диффузией анионов и катионов) достаточно равномерно по длине, причем концентрация в максимуме значительно ниже, чем для ячейки второго типа (ячейка с диффузией одного из ионов и пленкой из люминофора на электроде) (рис. 7 и 8).

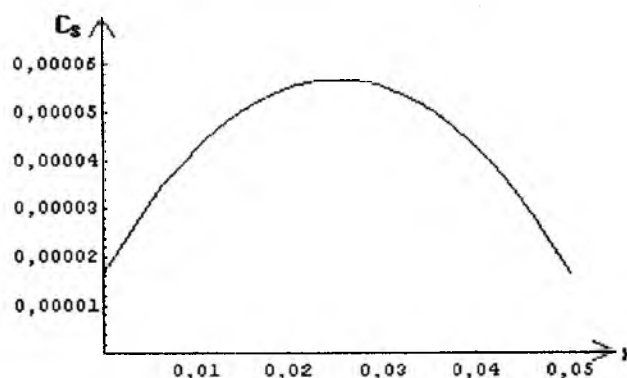


Рис. 7

2. При использованных в анализе параметрах в ячейке первого типа наблюдалась значительная концентрация эмиттеров около электродов (рис 6), что, вероятно, приведет к их повторной ионизации без излучения и снижению эффективности процесса. Важно, что при тех же параметрах в ячейке второго типа такого явления не наблюдалось. Это явление, однако, в значительной мере зависит от параметров ячейки и люминофора, а особенно от времени жизни синглетных состояний. При создании лазера в условиях вынужденного излучения время жизни синглетов может резко сократиться, что устранит данное нежелательное явление.
3. В ячейке второго типа наблюдается резко неоднородное распределение концентрации эмиттеров с максимумом на границе пленочный электрод – раствор люминофора, причем концентрация в максимуме значительно превышает соответствующую величину для ячейки первого типа (рис 7). Подобное сосредоточенное распределение эмиттеров более предпочтительно для создания лазера, так как при этом более вероятно создание инверсной населенности лазерных уровней и получение положительной величины оптического усиления, а также улучшение пространственного ограничения оптического излучения, что важно для реализации одномодового режима. Появляется возможность создания четырехуровневой энергетической схемы, которая предпочтительна для создания и расчета лазеров. Однако резкая неоднородность распределения возбужденных молекул может привести к резкой оптической неоднородности в области генерации. Это требует дополнительных исследований и возможно понадобится применение дополнительных методов для устранения неоднородности, например перемешивания или прокачка активной среды.

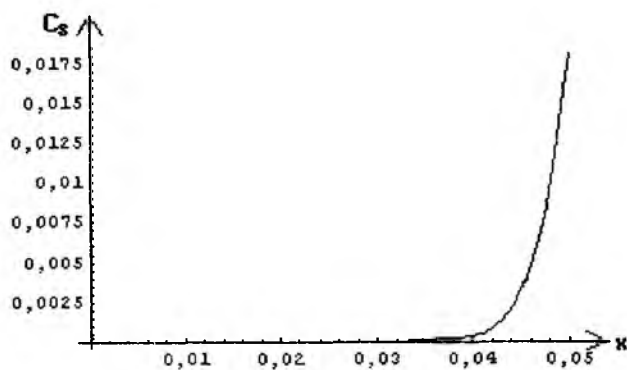


Рис. 8

4. Следует отметить, что при синглетном механизме образования эмиттеров ЭХЛ (в нашей модели $\phi_s=0,8$) в ячейке первого типа концентрация триплетных состояний по всей длине ячейки превосходит концентрацию синглетных состояний (рис. 9а), что связано со значительно большим временем жизни триплетов. В то же время в ячейке с пленочным электродом в приэлектродной области концентрация эмиттеров превосходит концентрацию триплетных состояний (рис. 9б). Этот факт имеет большое значение в том случае, когда люминофор в триплетном состоянии может поглощать кванты света, испущенные эмиттерами ЭХЛ, с переходом на более высокий энергетический уровень.

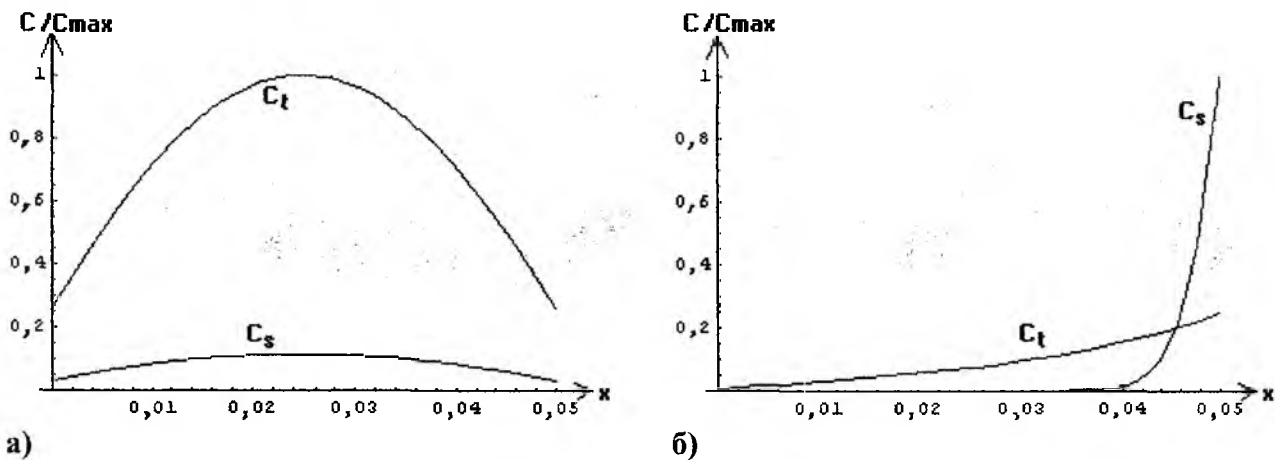


Рис. 9

5 Оценка фотонного выхода в ячейках рассмотренных конструкций

В проведенной работе были изучены и численно рассчитаны процессы диффузии молекул люминофора в ячейках двух типов. Для разработки модели ЭХЛ-лазера необходимо корректно описать процессы спонтанного и вынужденного излучения люминофора. Необходимо также выбрать направление распространения оптического излучения. В модели Мэжерса для излучения выбрано направление в плоскости электродов, т.е. перпендикулярно направлению диффузии люминофора x . При таком выборе направления распространения света математическая модель ячейки значительно усложняется появлением еще одной координаты z . Для решения этой трудности может потребоваться введение ряда упрощений, позволяющих уменьшить размерность системы до двумерной. Это возможно, например, при рассмотрении только стационарного процесса без учета переходных процессов в момент появления вынужденного излучения.

При выборе направления излучения перпендикулярно плоскости электродов не возникает трудностей трехмерной задачи. При этом появляется трудность с выводом излучения из ячейки. Для решения данной задачи можно использовать электроды из материалов, оптически прозрачных на длине волны излучения люминофора, либо использовать несплошные электроды с оптически прозрачным выводом излучения.

При исследованиях решений, полученных для обоих типов ЭХЛ-ячеек, была предпринята попытка оценить качественно и количественно характер спонтанного излучения активной среды, т.е. люминесценцию. Излучение в среде в данном случае определяется спонтанной дезактивацией синглетных состояний люминофора и характеризуется собственным временем жизни синглетов τ_s (в модели используется величина, обратная времени жизни $\eta_s \sim 1/\tau_s$). В уравнениях модели это описывается членом $\eta_s c_3(x, t)$. Для оценки спонтанного излучения можно ввести в систему уравнений модели величину, пропорциональную концентрации фотонов c_f . Нужно также ввести величину, характеризующую время жизни фотонов в объеме ячейки $\tau_f \sim 1/c$ (по аналогии со временем жизни фотонов в оптическом резонаторе лазера), где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света. В отличие от оптического резонатора лазера $\tau_f \sim 1/c$ показывает, что фотоны сразу покидают объем ячейки со скоростью c . Полученное уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial c_f}{\partial t} = \eta_s c_3 - \frac{c_f}{\tau_f} \text{ с начальным условием: } c_f = 0 \text{ при } t = 0.$$

Полученные оценочные распределения излучения для ячеек обоих типов показаны на рис. 10,

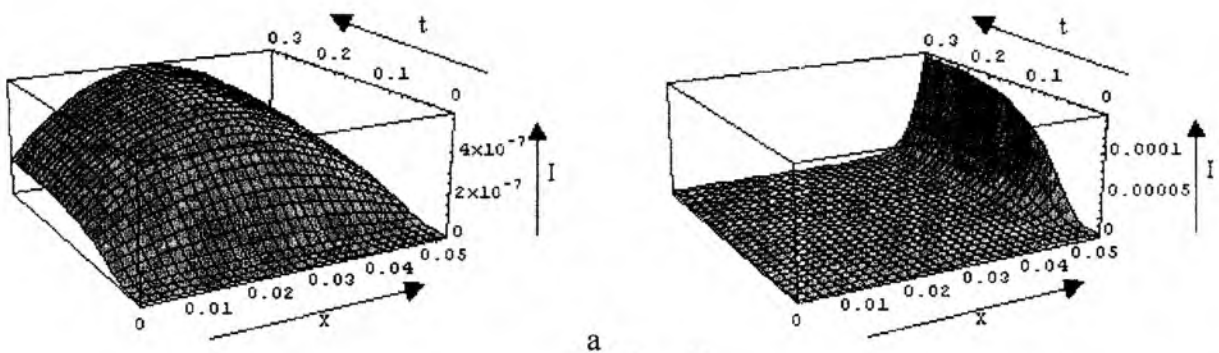


Рис. 10

Для оценки общего числа фотонов, испускаемых ячейкой в момент времени T , можно применить интегрирование функции распределения плотности фотонов c_f по координате x . Обозначив через c_{f1} распределение плотности фотонов в ячейке первого типа, а через c_{f2} – в ячейке второго типа можем сравнить эффективность люминесценции обеих ячеек при равенстве всех условий и параметров. Для распределений, приведенных на рисунке 7, при установлении стационарного режима получилось отношение:

$$\frac{\int_0^L c_{f2}(x, T) dx}{\int_0^L c_{f1}(x, T) dx} \approx 19,088. \quad (18)$$

Данная оценка является приближенной, поскольку не учитывается равномерность распределения излучения по всем направлениям, наличие поглощения в среде, оптические свойства электродов и другие факторы, однако позволяет судить о преимуществе и перспективности выбранной модели ЭХЛ-ячейки.

6 Выводы

Рассмотрены распределения частиц, участвующих в процессе излучения квантов света электрохемилюминесценции для трех из различных конструкций ЭХЛ ячеек. Как видно из полученных результатов, более эффективной является ячейка с напыленной на анод мономолекулярной пленкой электрохемилюминофора. Ячейка с использованием одного электрода, на котором изменяется полярность напряжения, довольно существенно уступает ячейкам с двумя электродами.

Список литературы: 1. Хориучи Т., Нива О., Хатакенака Н., Evidence of Laser Action Driven by Electrochemiluminescence // Nature. 1998. Vol. 394. Pp. 659 – 661. 2. 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. 3. Measures R.M., Physical Constraints Associated with the Development of a Laser Based on Electrochemiluminescence // Applied optics. 1975. Vol. 14. Pp. 909 – 916.

Харьковский национальный
университет радиозлектроники

Поступила в редколлегию 28.01.2003