

СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА ИНДИКАЦИИ. I ЧАСТЬ.

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

Х а р ь к о в

Применение полупроводниковых и микромодульных элементов для конструирования устройств автоматики и вычислительной техники позволяет существенно уменьшить их габариты и потребляемую мощность. В электрических цепях этих устройств применяются сигналы с малым уровнем, которые часто выводятся на соответствующие электронные системы отображения. Однако широко применяемые в настоящее время в системах отображения электронно-лучевые трубки, электролюминесцентные панели и т. д. не могут быть непосредственно состыкованы с этими схемами управления. Наряду с газоразрядными приборами, тонкопленочными сублиматфосфорами в качестве отображающих устройств в полупроводниковых и микромодульных схемах применяются различные электрохимические отображающие системы.

В электрохимических индикаторах и системах отображения используются различные электрохимические реакции с переносом электрона, протекающие на молекулярном уровне. В рабочем материале индикатора электрохимические реакции могут протекать как внутри молекул, между молекулами, так и между молекулами и электродами. В последнем случае в индикаторе реализуются гетерогенные реакции с переносом электрона. При внутри- и междумолекулярном переносе система может быть рассмотрена как гомогенная. Общая теория электрохимических реакций с переносом электрона, которая может быть применена для рассмотрения основных процессов в электрохимических индикаторах, изложена в работах [1, 2].

Визуализация информации в электрохимических гетерогенных индикаторах происходит за счет образования окрашенных или люминесцирующих молекулярных форм или испускания люминесценции при пропускании электрического тока. Свет люминесценции или соответствующие молекулярные формы возникают при электронных и безызлучательных переходах в молекулах, связанных с реакциями переноса электронов. В гомогенных электрохимических индикаторах реакции образования окрашенных форм молекул не связаны с протеканием тока в индикаторе; они происходят при оптическом или термическом возбуждении.

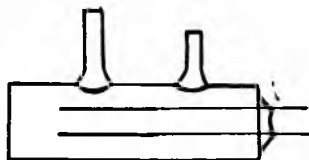
В соответствии с видом возбуждения рабочие материалы этих индикаторов делятся на фотохромные и термохромные.

Использование фотохромных материалов для создания динамической системы индикации описано в монографии [3]. Основные преимущества фотохромной индикации: высокая разрешающая способность (более 1000 линий/мм), возможность цветной индикации, быстрого стирания информации, широкие пределы времени индикации окрашенных форм. Однако запись информации на фотохромных материалах проводится световым лучом в ультрафиолетовом диапазоне. Под действием квантов возбуждающего света в фотохромных материалах происходят электронные переходы молекул (например, спиропиранов) из основного состояния в возбужденное, в котором молекулы претерпевают обратимые реакции с образованием окрашенных форм. Значительным недостатком таких систем является частичная необратимость этих реакций. Таким образом, система записи на фотохромные материалы включает либо электронно-лучевую трубку, излучающую в ультрафиолетовом диапазоне, либо лазер со сканированием.

Принцип использования термохромных материалов [4] аналогичен фотохромным. Термохромные материалы обладают более высоким уровнем собственных шумов. Гомогенные электрохимические индикаторы в схемах с малым уровнем сигнала и прямой стыковкой с полупроводниковыми элементами неприменимы.

Общность гетерогенных электрохимических индикаторных устройств состоит в использовании электрохимических реакций с переносом электронов на различные электроды, введенные в ячейки устройства. Применяя различные гетерогенные электрохимические реакции можно конструировать электрохимические индикаторы типа «да» — «нет», цифровые, буквенные, матричные и объемные индикаторы [4, 5, 6].

Простейший электрохимический индикатор, изображенный на рисунке, представляет собой миниатюрную электролитическую ячейку с прозрачным корпусом и введенными в него двумя инертными металлическими электродами (например, платиновыми). Ячейка заполнена прозрачным электролитом (полярный растворитель с добавкой хорошо диссоциирующей соли и активного материала). Электролит и электроды индикатора образуют обратимую электрохимическую систему. Подбор активатора электролита производится таким образом, чтобы под действием слабого электрического тока в растворе электролита возникали ионы или молекулы активатора в возбужденном состоянии. Электрохимические реакции в гетерогенных индикаторах протекают при малых потенциалах от сотых долей вольта до нескольких вольт. Токопотребление отдельной ячейки при поверхности электродов в 1 см^2 составляет от долей до десяти миллиампер.



В гетерогенных электрохимических индикаторах могут быть использованы следующие рабочие материалы: электрохромные, электрофлуорохромные, электрохемилюминесцентные, или электрофлорные.

В ячейке электрохромного индикатора с платиновыми электродами, содержащего водный раствор йодистой ртути и йодистого калия, под напряжением 0,6 в, при протекании электрического тока на положительном электроде образуются ионы трийодида, имеющего характерную коричневую окраску. В статье [7] описаны электрохромные индикаторы, в которых окрашивание приэлектродной области происходит в связи с изменением концентрации гидроксильных ионов в этой области при протекании электрического тока. В качестве растворителя в этих системах используется дистиллированная вода, вторичной добавки — хлористый калий. Активаторами электролита являются молекулы ряда производных нитрофенола и др. Окрашивание электрода происходит при потенциалах 0,7 в и токах порядка 0,1 *ма*.

В отличие от электрохромных индикаторов электрофлуорохромные нужны для визуализации записанной информации в облучении ультрафиолетовым светом. Активаторами электролитов в них являются производные amino-нафтолсульфоновой кислоты и другие органические вещества. К недостаткам электрохромных и электрофлуорохромных индикаторов следует отнести узкий температурный диапазон их устойчивой работы и газовыделение на электродах, вторичность процессов изменения оптических характеристик активатора, которые следуют за изменением свойств растворителя при электролизе. Основной же недостаток электрофлуорохромных индикаторов — необходимость подсветки их от дополнительного источника ультрафиолетового излучения для наблюдения записанной информации.

В статье [4] указаны принципы конструирования электрохемилуминесцентных индивидуальных индикаторов, знаковых и цифровых индикаторов, а также панелей-матриц и объемных отображающих систем. Электрохемилуминесцентная реакция включает перенос электрона между органическими молекулами активатора электролита и металлическими электродами с образованием анион- и катион-радикалов (R^+ и R^-). Дальнейшие реакции, включающие эти радикалы, приводят к образованию исходной молекулы активатора в возбужденном состоянии. При дезактивации этого возбужденного состояния молекулы или испускают квант света (электрохемилуминесценцию — ЭХЛ), или разменивает эту энергию по колебательным степеням свободы, или вступает в химическую реакцию. В качестве активаторов в системах ЭХЛ используют полнацены [8, 9]: нафталин, антрацен; гетероциклические соединения [10], например, изоиндол и т. д. Растворителями служат диметилформамид или ацетонитрил.

По сравнению с гомогенными, электрохромными и электрофотохромными электрохимическими индикаторами ЭХЛ — индикаторы обладают целым рядом существенных преимуществ:

- 1) не нуждаются в посторонней подсветке для считывания информации;
- 2) имеют более широкий рабочий температурный диапазон;
- 3) процесс возбуждения активатора в них является первичным, что снижает энергопотребление ячейки.

Указанные преимущества ЭХЛ-индикаторов позволяют надеяться, что они в ближайшее время найдут применение в отображающей технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Marcus. *Electrochimica acta*, 1968, № 13, p. 995.
2. N. S. Hush. *Electrochimica acta*, 1968, № 13, p. 1005.
3. Электронные системы отображения информации (под ред. Д. Ховарда). Воен.-издат, 1966.
4. L. La Fond. *Missiles and rockets*, 1965, p. 27—47.
5. Электрохимические преобразователи информации (под ред. проф. Луковцева). Изд-во «Наука», 1966.
6. U. S. Patent 3123806, 1964, 3 mar.
7. I. K. Albarger. *Electronics Industries*, 1957, № 16, p. 50.
8. D. M. Hercules. *Science*, 1964, v. 145, p. 808.
9. R. E. Visco, E. A. Chandross. *Electrochimica acta*, № 13, p. 1187, 1968.
10. A. Zweig. *J. Am Chem. Soc.* 1966, v. 88, p. 2864.

ПОЛЕМИКА

ЗАМЕЧАНИЯ О РАБОТЕ В. С. БЛУДОВА «ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ КОММИВОЯЖЕРА»

Ю. Ю. Финкельштейн

Москва

В. С. Блудов в работе [1] изложил метод решения задачи коммивояжера, основанный на теореме, сформулированной им на стр. 106 статьи [1]. Эта теорема ошибочна, как показывает приводимый ниже пример (все обозначения заимствованы из работы [1]).

Пример. Положим $m = 3$.

V_i	10	19	19						
U_i	$\frac{j}{i}$	1	2	3	$\frac{j}{i}$	1	2	3	
	19	1	X	10	9	1	X	18	20
	19	2	9	X	10	2	11	X	18
	10	3	1	9	X	3	18	11	X
Таблица $\ a_{ij} \ $					Таблица $\ L_{ij} \ $				