

Собственная люминесценция CsCaCl_3 и в значительной мере CsCl связана с остожно-валентными переходами, поскольку соблюдаются неравенство (4) и другие необходимые условия: $h\nu_i \approx E_{cc}$, $\tau \leq 1$ нс, высокая температурная устойчивость излучения.

Список литературы

- [1] Родный П. А., Иванов В. А. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по сцинтилляторам. Харьков, 1981. С. 67—68.
- [2] Ершов Н. Н., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. № 1. С. 89—93.
- [3] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2865—2867.
- [4] Головин А. В., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 1. С. 176—180.
- [5] Alecsandrov Yu. M., Makhov V. N., Syrejschicova T. I., Yakimenko M. N. // Nucl. Instrum. and Methods. 1987. V. A261. N 2. P. 153—155.
- [6] Kubota S., Itoh M., Ruan (Gen) J., Sakuragi S., Hashimoto S. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 22. P. 2319—2322.
- [7] Родный П. А. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1989. В. 39.
- [8] Бельский А. Н., Колобанов В. Н., Михайлин В. В., Рыбаков Б. В., Терехин М. А. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. № 3. С. 590—592.
- [9] Smith J. A., Pong W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 12. P. 5931—5936.
- [10] Волошиновский А. С., Пашук И. П., Пидзырайло Н. С. // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. № 6. С. 851—853.
- [11] Rubloff G. W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 2. P. 662—684.
- [12] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 5. С. 1196—1197.

Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступило в Редакцию
25 октября 1988 г.

УДК 539.21 : 537

Физика твердого тела, том 31, в. 5, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 5, 1989

ИОННЫЕ ТОКИ, ОГРАНИЧЕННЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ, В ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИТИЯ

Е. С. Нимон, А. В. Чуриков, А. А. Сенотов, А. Л. Львов,
А. Н. Чувашкин

На поверхности литиевого электрода, находящегося в контакте с неводным электролитным раствором, образуются пассивирующие пленки, обладающие свойствами твердого электролита — относительно высокой ионной и низкой электронной проводимостью [1, 2].

В настоящей работе проводились исследования ионного транспорта в твердоэлектродных пленках (ТЭП), которые формировались на поверхности лития в одномолярных растворах LiAlCl_4 в тионилхлориде (ТХ) и LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната (ПК) с диметоксиэтаном (ДМЭ). В первом случае образовывались поликристаллические пленки на основе LiCl , а во втором случае — поликристаллические пленки на основе Li_2CO_3 [1].

Использованные в настоящей работе объекты весьма удобны для изучения особенностей ионного транспорта в твердых электролитах, которые находятся в контакте с электродами, представляющими собой резервуар ионных носителей. Кроме того, исследования ионного переноса в системе литий—ТЭП—неводный раствор представляют значительный

практический интерес в связи с разработкой высокоэнергоемких химических источников тока [2].

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) системы литий—ТЭП—раствор проводились методом одиночных импульсов тока [3]. Для построения ВАХ использовались значения потенциала литиевого электрода, установившиеся во времени после включения тока. Измерения

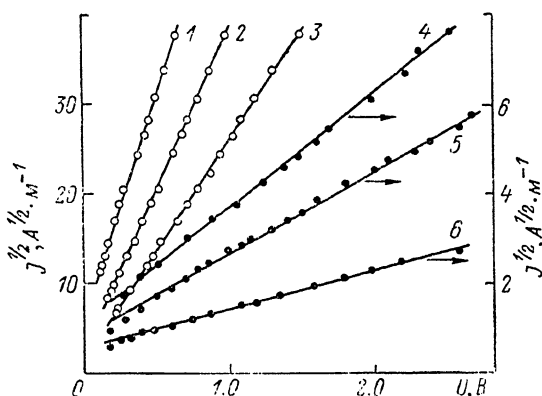


Рис. 1. ВАХ Li электрода в растворах ПК+ДМЭ, 1 М LiClO₄ (1—3) и ТХ, 1 М LiAlCl₄ (4—6) при различных временах формирования ТЭП.

1 — 1, 2 — 23, 3 — 576, 4 — 10, 5 — 25, 6 — 216 ч.

проводились в трехэлектродных электрохимических ячейках. Исследуемый и вспомогательный электроды, так же как электрод сравнения, относительно которого измерялся потенциал исследуемого электрода, изготавливались из металлического лития. В измеренные значения потенциала вносились поправки на величину падения напряжения в растворе между электродом сравнения и поверхностью исследуемого электрода.

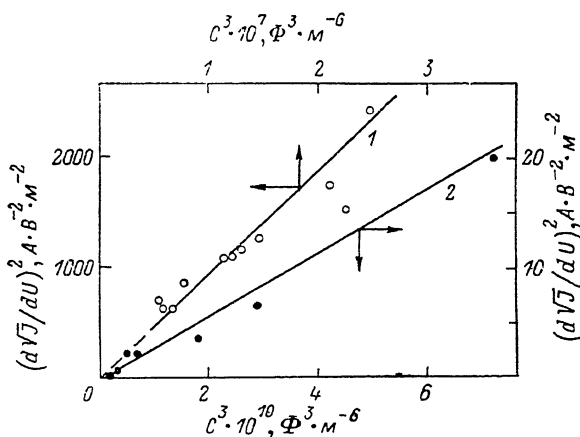


Рис. 2. Зависимости $(dVJ/dU)^2$, C^3 для систем Li/ПК+ДМЭ, 1 М LiClO₄ (1) и Li/ТХ, 1 М LiAlCl₄ (2).

Толщины твердоэлектролитных слоев вычислялись из измеренных значений дифференциальной емкости C системы литий—ТЭП—раствор.

На рис. 1 представлены ВАХ системы литий—ТЭП—раствор, отвечающие положительному потенциалу на исследуемом электроде. При достаточно больших значениях потенциала наблюдаются квадратичные зависимости J , U . В области малых потенциалов ВАХ представляли собой прямые, выходящие из начала координат. Значения ионного сопротивления ТЭП, вычисленные из наклона этих прямых, возрастали с увеличением времени контакта литиевого электрода с раствором. Как видно

из рис. 2, квадрат тангенса угла наклона прямых в координатах $J^{1/2}$, U к оси абсцисс пропорционален кубу величины дифференциальной емкости. Таким образом, ток анодного растворения лития при достаточно больших потенциалах пропорционален величине U^2/L^3 , где L — толщина ТЭП. Полученные данные указывают [4] на наличие в исследуемых системах ионных токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). Ионная природа ТОПЗ однозначно определяется эффектом растворения литиевого электрода (т. е. переносом массы) при протекании тока.

Транспортные характеристики твердоэлектролитных пленок на поверхности лития

Формирование пленки	Время контакта лития с раствором, ч	L , нм	N_0 , м^{-3}	σ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
В ПК растворе	1	10.0	$2.7 \cdot 10^{24}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
	6	10.5	$1.7 \cdot 10^{24}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$
	80	12.5	$7.8 \cdot 10^{23}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$
	1100	16.0	$4.4 \cdot 10^{23}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
В ТХ растворе	5	100	$9.6 \cdot 10^{22}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$
	25	150	$4.7 \cdot 10^{22}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
	216	310	$1.9 \cdot 10^{22}$	$5.7 \cdot 10^{-7}$
	360	350	$1.4 \cdot 10^{22}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$

Было установлено, что экспериментальные ВАХ в широком интервале J и U с высокой точностью описываются уравнением [4], которое справедливо для монополярной инжекции в безловушечное твердое тело, обладающее собственной проводимостью. Это позволило рассчитать отсутствующие в литературе значения концентрации N_0 и подвижности μ мобильных ионов (или их вакансий) в ТЭП. Найденные значения N_0 и ионной проводимости σ (см. таблицу) существенно уменьшаются во времени, что, очевидно, связано с наличием в свежобразованных ТЭП большого количества неравновесных точечных дефектов. Совершенствование ТЭП и уменьшение скорости их роста приводят к наблюдаемому уменьшению средней концентрации мобильных ионов во времени.

Полученные результаты указывают на возможность описания ионного транспорта в ТЭП на поверхности лития в рамках модели, учитывающей наряду с собственной ионной проводимостью пленок ионный ТОПЗ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Dey A. N. // Thin Solid Films. 1977. V. 43. P. 131—171.
 [2] Lithium Batteries / Ed. J. P. Gabano N. Y.: Academic Press, 1983. P. 455.
 [3] Методы измерения в электрохимии / Под ред. Э. Егера, А. Залкинда. М.: Мир, 1977. 585 с.
 [4] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского
НИИ химии
Саратов

Поступило в Редакцию
26 сентября 1988 г.
В окончательной редакции
21 ноября 1988 г.