

14. Новый тип смешанного каркаса в кристаллической структуре двойного молибдата $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ / Р.Ф. Клевцова и др. // Журн. структурн. химии. – 2000. – Т. 41, №2. – С. 343-348.

15. Базаров Б.Г. и др. Фазовая диаграмма системы $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и свойства двойных молибдатов $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ / Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова, Ж.Г. Базарова, К.Н. Федоров // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48, №9. – С. 1551-1553.

Тушинова Юнна Лудановна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: yutushi@mail.ru.

Базарова Цырендзыжит Тушиновна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru.

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru.

Tushinova Yunna Ludanovna, candidate of chemistry, researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: yutushi@mail.ru.

Bazarova Tsyrendzyhit Tushinovna, candidate of chemistry, junior researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru.

Bazarov Bair Garmaevich, doctor of physics and mathematics, leading researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru.

УДК 541.273. 48

© Т.Г. Хумаева, Т.Н. Хамаганова

СИСТЕМА $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$

Методом РФА изучены фазовые равновесия в тройной системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$. Подтверждено образование одной тройной фазы LiZnBO_3 .

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, фаза, бораты.

T.G. Khumaeva, T.N. Khamaganova

$\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

The phase equilibrium in the triple system $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ was investigated by the X-ray analysis. The formation of one triple phase LiZnBO_3 was confirmed.

Keywords: X-ray analysis, phase, borates.

Бораты щелочных металлов находят применение в качестве материалов для нелинейной оптики, поскольку кристаллы обладают широкой областью прозрачности [1, 2]. Кроме того, цинксодержащие бораты рассматриваются как потенциальные катализаторы и материалы литиевых ионных аккумуляторов [3, 4]. Поэтому получение новых боратных фаз лития с цинком представляет интерес для создания перспективных материалов. В литературе отсутствуют сведения об изучении тройной оксидной системы $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$, имеются данные лишь по граничным двойным системам $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$.

Цель работы – установление фазовых равновесий в субсолидусной области тройной оксидной системы $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ и возможности образования новых соединений.

Экспериментальная часть

Взаимодействие компонентов в исследуемой системе изучали методом твердофазных реакций в интервале температур 450-650°C. Исходными веществами служили карбонат лития марки «х.ч.», оксид цинка – «ос.ч.» и борная кислота квалификации «ос. ч.». Квазибинарные разрезы выявляли путем установления фазового состава точек пересечения всех возможных разрезов системы. Полноту протекания процессов в образцах контролировали по рентгенограммам, снятым на порошковом автодифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Параметры элементарной ячейки полученного бората LiZnBO_3 уточняли методом наименьших квадратов (МНК).

Результаты и их обсуждение

В граничной системе $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ нами подтверждено образование пяти боратов лития, участвующих в равновесии. Образование трех боратов цинка подтверждено в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$. В граничной системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO}$ в условиях проведенного эксперимента двойные фазы не обнаружены. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) образцов системы $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$, прокаленных при 650°C приведены в табл.

Подтверждено образование одного тройного соединения состава 1:2:1 LiZnBO_3 (рис.). Сопоставление рентгенографических данных полученной фазы с литературными показало, что нами получена по аналогии с [3] α –

модификация LiZnBO_3 . Авторы работы отмечают, что α – фаза приготовлена методом твердофазных реакций, а β – LiZnBO_3 получена гидротермально [5].

Таблица

Результаты РФА образцов системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$

№ точки	Содержание в мол.%			Фазовый состав
	Li_2O	ZnO	B_2O_3	
1	25	29	46	C+D+E
2	20	60	20	A+B+H
3	43	29	28	A+D+E
4	17	33	50	C+E
5	22	11	67	C+F
6	8	69	33	G+B+C
7	45	15	43	A+F+H
8	43	41	16	M+B
9	37,5	25	37,5	A+E+H
10	25	50	25	A+B+H
11	8	67	25	A+L+M+H
12	20	40	40	E+A+C+I
13	30	20	50	D+K+H
14	50	25	25	E+A+B+I
15	20	20	60	E+C
16	17	33	50	C+E
17	17	50	33	E+A+H
18	12	17	71	G+F

A – LiBO_2 , B – ZnO , C – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, D – $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, E – ZnB_2O_4 , F – ZnB_4O_7 , G – LiB_3O_5 , H – α - LiZnBO_3 , I – $\text{Li}_4\text{ZnB}_2\text{O}_6$, K – α - $\text{Zn}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$, L – $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, M – Li_3BO_3 .

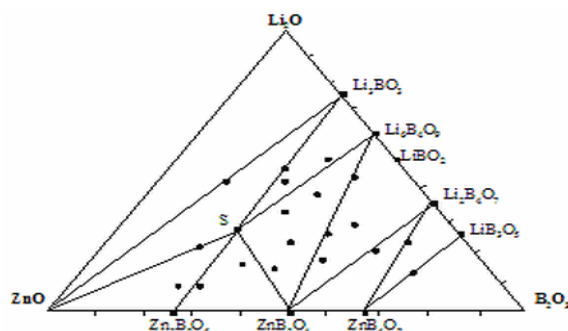


Рис. Изотермическое сечение в субсолидусной области при 650°C

Параметры элементарной ячейки α - LiZnBO_3 уточнены нами с использованием данных [3]. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. C 2/c) с параметрами решетки $a = 8,742(6) \text{ \AA}$, $b = 5,087(3) \text{ \AA}$, $c = 6,109(3) \text{ \AA}$, $\beta = 118,97(4)^\circ$. Структура α - LiZnBO_3 представляет собой каркас, состоящий из ZnO_4 – тетраэдров и BO_3 – треугольников [3]. Тетраэдры ZnO_4 связываются друг с другом через ребра и образуют димеры Zn_2O_6 . Каждый из димеров связан с шестью другими через общие кислородные вершины, образуя Zn-O каркас, который скрепляется атомами бора, находящимися в его пустотах. В каркасе можно выделить шесть каналов, заполненных атомами лития. Координационное число атома лития равно пяти, полиэдр его можно описать как искаженную тригональную бипирамиду.

Литература

1. Becker P. Borate Materials in Nonlinear Optics // Adv. Mater. – 1998. – V.10. – № 13. – P. 979-992.
2. Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M. Progress in the growth of a $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal and its application to ultraviolet light generation // Optical Materials. – 2003. – V. 23. – P. 343-351.
3. Synthesis and characterization of two alkali – metal zinc borates, α – LiZnBO_3 and $\text{Li}_{0,48}\text{Na}_{0,52}\text{ZnBO}_3$ / X. Chen, C. Yang, X. Chang, H. Zang, W. Xiao // S. State Sciences. – 2009. – V.11. – P. 2086-2092.
4. Tsuyumoto I., Kihara A. Synthesis, characterization and charge-discharge properties of layer-structure lithium zink borate, LiZnBO_3 // Materials Science and Applications. – 2013. – V. 4. – P. 246-249.
5. Кристаллические структур $\text{LiZn}[\text{BO}_3]$ и $\text{LiMn}[\text{BO}_3]$ / О.С. Бондарева, М.А. Симонов, Ю.К. Егоров-Тищенко и др. // Кристаллография. – 1978. – Т. 23. – № 3. – С. 487-491.

Хамаганова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: khamaganova@binm.bscnet.ru

Хумаева Туяна Гатыповна, аспирант, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: tuyana8383@mail.ru

Khamaganova Tatyana Nikolaevna, candidate of chemistry, senior researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: khamaganova@binm.bscnet.ru

Khumaeva Tuyana Gatyopovna, postgraduate student, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: tuyana8383@mail.ru

УДК 544

© **A. Delgerjargal, B. Battsengel, J. Oyunjargal,
B. Delgertsetseg, C. Ganzorig**

OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TRANSPARENT GLASS ELECTRODES COATED WITH $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ AND In_2O_3 THIN FILMS

This work was supported by the Asia Research Center in Mongolia and the Korea Foundation for Advanced Studies within the framework of the Projects №3 (2006-2007) and №1 (2007-2008). This work was also supported in part by the Mongolian National Nanotechnology Center

*This paper describes UV-Visible spectroscopic and electrochemical behavior of In_2O_3 and $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ in thin films on the glass substrates of *n*-type transparent conductive oxide (TCO) electrodes. The methods of TCO thin films manufacture have been outlined. The optical absorption and electrochemical properties of In_2O_3 thin films in pure and doped forms have been studied. The mechanisms of electrical conductivity and optical transmission are interdependent. The information in this paper may help in choosing the most appropriate TCO electrode materials for new applications in inorganic and organic solar cells and other optoelectronic devices.*

Keywords: thin films, oxygen-conducting electrodes, mechanisms of electrical conductivity and optical transmission

А. Дэлгэржаргал, Б. Баттсэнгэл, Ж. Оюунжаргал, Б. Дэлгэрцэцэг, С. Ганзориг

ОПТИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ПРОЗРАЧНОГО СТЕКЛА, ПОКРЫТЫХ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ И In_2O_3

*Описывается видимое и ультрафиолетовое спектроскопическое и электрохимическое поведение In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ в тонких пленках на прозрачных стеклянных субстратах *n*-типа кислородпроводящих электродов (TCO). Кратко описаны методы изготовления TCO тонких пленок. Изучены оптическая абсорбция и электрохимические свойства тонких пленок In_2O_3 в чистой и измененных формах. Механизмы электропроводимости и оптической трансмиссии независимы. Данные могут помочь в выборе наиболее подходящих материалов для изготовления TCO электродов с целью поиска новых путей применения в неорганических и органических солнечных ячейках и других оптоэлектронных приборах.*

Ключевые слова: тонкие пленки, кислородпроводящие электроды, механизмы электропроводимости и оптической трансмиссии

The first report on transparent conductive oxide (TCO) was published, when Badeker [1] stated that thin films of Cd metal deposited on the glass in a glow discharge chamber could be oxidized to become transparent while remaining conductive. Since then, most researchers have focused on *n*-type semiconductors consisting of metal (Sn^{4+} , Ti^{2+} , In^{3+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) oxides and their corresponding alloys to develop highly transparent and electrically conductive thin films. The previously published before 2006 material in this field has been reviewed by Ganzorig and Fujihira [2].

A new optical approach was demonstrated by Kuwana and coauthors [3], that is: the use of *n*-type TCO electrode in which the product of an electrochemical reaction is monitored spectroscopically. There has been considerable interest in the fundamental electrochemical properties of SnO_2 semiconductive electrodes deposited on the glass or quartz substrate [4-9]. In this form, electrodes have been prepared that can be used to observe electroactive species near the electrode-solution interface by internal reflectance spectroscopy in the visible region of the spectrum [5-7]. The electrochemical and surface characteristics of doped SnO_2 and In_2O_3 film electrodes [10] were discussed and compared to Pt and Au ones [10, 11]. Kuwana [12] has reviewed some earlier studies of the effect of light irradiation on electrochemical cells and those in which light emission is a consequence of the electrochemical process. Gerischer [13, 14] has discussed the photoeffects in electrochemical systems under illumination associated with semiconductive electrodes. Spectral photosensitization was also discussed from electrochemical point of view, as it was caused by electron transfer from or to excited molecules [14]. Little attention, however, has been given until the early 1970s to the application of these effects for energy conversion.

Fujishima and Honda [15] have discussed the electrochemical photocell based on *n*-type TiO_2 electrode in contact with the aqueous electrolyte and platinum as counter electrode. The photoreaction in their system is the decomposition