

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.005

СОДОПИРОВАНИЕ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ФОТОВОЛЬТАИКЕ

Н. М. Барабанов¹, Н. Г. Тюрнина², З. Г. Тюрнина³, Е. В. Мальчукова⁴, А. В. Поволоцкий⁵

^{1,5}Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

^{1–3}Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия

⁴Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¹barabanovnikita14@gmail.com

²turnina.ng@iscras.ru

³turnina.zg@iscras.ru

⁴elf_mal@mail.ru

⁵alexey.povolotskiy@spbu.ru

Аннотация

Рассмотрен вопрос влияния содопирования ионами церия и гадолиния на структуру алюмоборосиликатного стекла. Обнаружено, что составы с большим содержанием Gd_2O_3 демонстрируют тенденцию к стеклообразованию, повышая степень полимеризации кремниевой сетки и в то же время сдвигая равновесие $B\emptyset_3^0 \leftrightarrow B\emptyset_4^-$ влево, что находит отражение в наибольшем снижении температурного коэффициента линейного расширения для данного состава по сравнению с матричным стеклом.

Ключевые слова:

алюмоборосиликатное стекло, структура, ближний порядок, содопирование

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки России.

Финансирование:

государственное задание на НИР ИХС РАН (№ 1023032900385-8-1.4.3), субсидия Минобрнауки России.

Для цитирования:

Содопирование ионами лантаноидов как способ управления свойствами боросиликатных стекол, используемых в фотовольтаике / Н. М. Барабанов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 35–41. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.005.

Original article

LANTHANIDE ION DOPING AS A WAY TO CONTROL THE PROPERTIES OF BOROSILICATE GLASSES USED IN PHOTOVOLTAICS

N. M. Barabanov¹, N. G. Tyurnina², Z. G. Tyurnina³, E. V. Malchukova⁴, A. V. Povolotskiy⁵

^{1,5}Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia

^{1–3}I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia

⁴A. F. Ioffe Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

¹barabanovnikita14@gmail.com

²turnina.ng@iscras.ru

³turnina.zg@iscras.ru

⁴elf_mal@mail.ru

⁵alexey.povolotskiy@spbu.ru

Abstract

The paper considers the effect of sodoping with cerium and gadolinium ions on the structure of aluminosilicate glass. It was found that compositions with a high content of Gd_2O_3 show a tendency to glass formation, increasing the degree of polymerization of the silicon mesh and at the same time shifting the equilibrium $B\emptyset_3^0 \leftrightarrow B\emptyset_4^-$ to the formation of symmetric boron triangles, which is reflected in the greatest decrease in TCLE for this composition compared with matrix glass.

Keywords:

aluminoborosilicate glass, structure, short range order, sodoping

Acknowledgments:

the work was performed within the framework of the state assignment for research and Development of the ICS RAS (№ 1023032900385-8-1.4.3), subsidized by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Funding:

state assignment for research and Development of the ICS RAS (No. 1023032900385-8-1.4.3), a subsidy from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation:

Lanthanide ion doping as a way to control the properties of borosilicate glasses used in photovoltaics / N. M. Barabanov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 35–41. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.005.

Введение

Возможность управления оптическими свойствами стёкол путём введения ионов лантаноидов (редкоземельных (РЗ)), меняющих своё зарядовое состояние, привлекательна для различных применений в медицине, оптоэлектронике и фотовольтаике. Известно, что материалы, используемые на внешних поверхностях высокоорбитальных спутников, подвергаются воздействию ионизирующих излучений космического пространства — электронов и протонов радиационных поясов Земли и магнитосферной плазмы [1, 2]. Ионизирующее излучение различного рода является одним из основных факторов, влияющих на их работу и ответственных за деградацию их параметров. Обычная практика предохранения солнечных элементов от воздействия радиации в космическом пространстве — это применение защитных покрытий, предназначенных для поглощения ионизирующего излучения. Такие покрытия, помимо высокой эффективности поглощения ионизирующего излучения, должны обладать высокой радиационно-оптической стойкостью. В настоящее время для защитных покрытий на низких околоземных орбитах используется боросиликатное стекло К-208 [3]. Радиационно-оптическая стойкость стекла данного состава обусловлена включением в него оксида церия CeO_2 , поскольку присутствие в матрице двух его зарядовых состояний (Ce^{3+} , Ce^{4+}) в определённом соотношении обеспечивает не только радиационную устойчивость, но и отсекает вредное ультрафиолетовое излучение [3]. Улучшить защитную функцию стеклянного покрытия возможно либо путём оптимизации его состава, либо через повышение её радиационно-оптической стойкости. Нами предполагается, что изменение состава матричного стекла путём одновременного введения двух РЗ элементов позволит получить стекло, обладающее улучшенными оптическими и структурными характеристиками. Ранее было показано, что увеличение концентрации РЗ ионов в боросиликатном стекле приводит к уменьшению количества радиационных дефектов и структурных модификаций, а включение в состав ионов гадолиния приводит к увеличению ширины запрещённой зоны боросиликатного стекла [4]. При этом РЗ-содопирование изменяет радиационно-оптические характеристики боросиликатного стекла нелинейно в зависимости от концентрационного соотношения РЗ содопантов [5]. Поэтому цель данной работы состояла в исследовании влияния эффекта содопирования ионами церия и гадолиния на структуру алюмоборосиликатного стекла.

Для достижения поставленной задачи структурные особенности стёкол исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), проведён анализ полученных результатов.

Экспериментальная часть

Алюмоборосиликатные стёкла, содопированные Ce, Gd ионами, получены путём добавления сверх 100 % в исходную шихту 1 вес. % смеси $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ в пропорциях ($\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$) 1:3, 1:1 и 3:1 (25:75, 50:50 и 75:25 %). Состав шихты, вес. %: 59,13 SiO_2 , 6,38 Al_2O_3 , 18,24 B_2O_3 , 12,82 Na_2O , 3,5 ZrO_2 . В качестве исходных реагентов использовали H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Gd_2O_3 и SiO_2 . Все реагенты марки ч. д. а. Для гомогенизации навеска перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 мин. Стёкла были синтезированы путём плавления смеси исходных компонентов в воздушной атмосфере муфельной печи ПМ-1800 в платиновых тиглях при температуре 1550 °С в течение 2 ч. Степень взаимодействия исходных реагентов в синтезированных образцах контролировалось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовался спектрометр SENTERRA II (Bruker). Спектры были записаны в диапазоне $200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 3 см^{-1} . Измерение спектров КРС проводилось в ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного парка СПбГУ.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определялся при помощи dilatометра. Измерениям подвергались образцы синтезированных стёкол, предварительно измельчённых в агатовой ступке до тонкости зёрен порядка $60\text{--}80\text{ мкм}$ и спрессованных в виде параллелепипедов размером $10\times5\times5\text{ мм}$, массой $0,5\text{--}0,7\text{ г}$ в зависимости от плотности образца. ТКЛР исследовали на автоматической установке с использованием программируемого терморегулятора Термодат-16, кварцевого dilatометра и цифрового измерителя Tesatronic TT-80 с собственным измерительным щупом TESA GT 21HP на воздухе в интервале температур $25\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нагреве с постоянной скоростью $3\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Основными базовыми структурными группировками боросиликатных стёкол являются треугольники бора BO_3^0 и тетраэдры кремния Q (0–4), где цифра обозначает количество мостиковых атомов кислорода. Введение в состав этих стёкол оксидов-модификаторов по-разному сказывается на кремниевой и боратной подсетках.

В случае боратной сетки взаимодействие модификатора с ней заключается в трансформации симметричных треугольников боросольных колец в тетраэдры бора BO_4^- , способствующие развитию этой сетки в пространстве. Такое воздействие модификаторов приводит, в частности, к росту T_g и снижению ТКЛР, однако достижение такой концентрации модификатора, при которой в кольце образуется больше двух тетраэдров, приводит к обратному процессу деструкции тетраэдров и формированию треугольников бора с немостиковыми атомами кислорода (мета- и пироборатных треугольников).

Взаимодействие же модификатора с кремниевой сеткой следует рассматривать с точки зрения равновесия базовых структурных единиц Q_n ($n = 0\text{--}4$). Отсутствие возможности у атома кремния изменить свою кислородную координацию приводит к накоплению немостиковых атомов кислорода в структуре стекла, что выражается в повышении величины ТКЛР и снижении T_g .

Таким образом, при анализе структуры смешанных боросиликатных стёкол удобно опираться на их индивидуальные базовые и надструктурные группировки, несмотря на то, что боросиликатная сетка в действительности является смешанной.

Анализ структуры исследованных стёкол в рамках нашей работы проводился на основе данных спектров комбинационного рассеяния света (рис. 1).

В спектрах выделяется ряд характеристичных областей, первая из них — высокочастотная в интервале $1250\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, обычно характеризует исключительно колебания симметричных и ассиметричных треугольников бора. Однако для исследованных стёкол её анализ затруднён вследствие малой примеси оксида европия к реактиву Gd_2O_3 , что привело к перекрытию аналитической области узкой полосой люминесценции катиона европия

с максимумом при 1500 см^{-1} . Следует отметить, что концентрация примеси лежит в пределах погрешности рентгеновского энергодисперсионного анализа, вследствие чего её влияние на структуру можно считать незначительным.

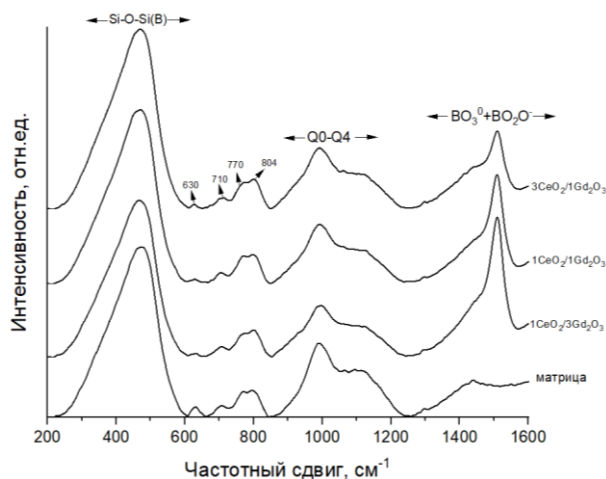


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния алюмоборосиликатного стёкол с различным соотношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$

В интервале $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ находится аналитическая область кремниевых тетраэдров Q_n . Зафиксированная полоса является сложной и ассиметричной, что указывает на наличие в структуре исследованных стёкол тетраэдров различной степени полимеризации. Известно, что полосы колебаний тетраэдров Q_n смещаются в область более низких частот по мере увеличения степени их деполимеризации. Для получения количественных данных о распределении базовых структурных группировок кремния данная спектральная область была представлена с точки зрения суперпозиции гауссовых линий. Для проведения деконволюции были использованы четыре гауссовы полосы. Положение полосы, ответственной за колебания тетраэдров Q_4 , было принято равным 1159 см^{-1} , Q_3 — 1085 см^{-1} , Q_2 — 989 см^{-1} и Q_1 — 916 см^{-1} . Отсутствие полосы кремниевых тетраэдров Q_0 , обычно находящейся в районе 880 см^{-1} , свидетельствует, в свою очередь, об отсутствии данной базовой группировки в составе исследованных стёкол.

Среднечастотная область в интервале $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ характеризует распределение надструктурных группировок бора. В спектре фиксируются полосы с максимумами при 804 , 770 , 750 , 710 и 630 см^{-1} , отражающие колебания бороксольных колец, триборатных группировок с одним тетраэдром бора,

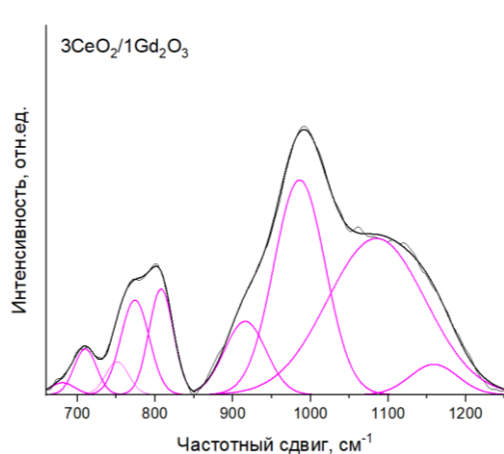


Рис. 2. Типичный пример деконволюции спектра КРС в диапазоне $600\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ для стекла с соотношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, равным 3/1

диборатных группировок с двумя тетраэдрами бора, метабортных группировок с одним немостиковым атомом кислорода, пиробортных группировок с двумя немостиковыми атомами кислорода соответственно. Для данного спектрального интервала также была проведена деконволюция спектра для извлечения информации о структурных преобразованиях боратной сетки. Деконволюция проводилась с использованием пяти гауссовых линий. Положение полосы колебаний бороксольных колец принималось равным 808 см^{-1} , три-, ди-, мета- и пиробортных группировок — 774 , 751 , 710 и 680 см^{-1} соответственно. Пример суммарного спектра деконволюции спектральных интервалов колебаний боратных и кремниевых группировок представлен на рис. 2.

Проанализировать результаты деконволюции спектра КРС в диапазоне $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ можно через отношение интегральной интенсивности полосы бороксольных колец к сумме интегральных интенсивностей полос три- и диборатных группировок. Это отношение можно рассматривать как свидетельство степени трансформации исходной структуры боратного стекла в более полимеризованную форму (рис. 3а). Согласно полученным данным, доля нетрансформированных бороксольных колец для матричного стекла является наименьшей. Это значит, что в составе матрицы большая часть исходных симметричных треугольников была преобразована в тетраэдры бора, что можно рассматривать как большую степень полимеризации боратной сетки матричного стекла. В то же время наименьшая степень трансформации бороксольных колец наблюдается для стекла с соотношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, равным 1/3. Этот факт может указывать на то, что Gd_2O_3 оказывает на боратную сетку воздействие, обратное тому, что обычно оказывают щелочные и щелочноземельные ионы, сдвигая равновесие $\text{BO}_3^0 \leftrightarrow \text{BO}_4^-$ влево. Для стекла с равным отношением оксидов редкоземельных элементов в это же время наблюдается наибольшее значение степени трансформации бороксольного кольца среди стёкол с редкоземельными оксидами, а для образца с отношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, равным 3/1, оно выше, чем для состава с большим содержанием Gd_2O_3 , но ниже, чем для матричного стекла и стекла с равным отношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$. Таким образом, в случае боратной сетки матричное стекло оказывается более полимеризованным, чем все исследованные стёкла, содержащие оксиды CeO_2 и Gd_2O_3 .

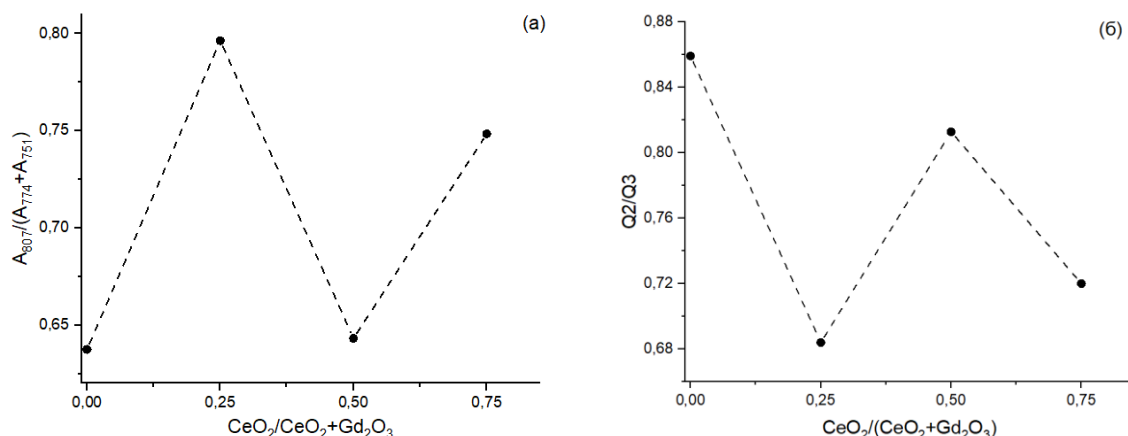


Рис. 3. Зависимость отношения интегральной интенсивности полос:
а — борксолевых колец к сумме интегральных интенсивностей полос три- и диборатных группировок
и б — кремниевых тетраэдров Q2/Q3 от соотношения редкоземельных оксидов

Полученные результаты деконволюции спектра КРС в диапазоне $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ показывают, что основными структурными группировками силикатной сетки в исследованных стёклах являются тетраэдры кремния Q2 и Q3, по этой причине целесообразно проследить изменение полимеризации кремниевой сетки через отношение интегральных интенсивностей полос деконволюции Q2 и Q3. Зависимость этого отношения от состава исследованных стекол представлена на рис. 3б, она отражает наименьшую степень полимеризации кремниевой сетки матричного стекла. В то же время для состава с наибольшим содержанием Gd_2O_3 тенденция в преобразовании кремниевой сетки обратная (по сравнению с таковой для боратной сетки). Наибольшая степень полимеризации кремниевой сетки, выраженная через максимальное значение интегральной интенсивности полосы Q3 и минимальное значение интегральной интенсивности полосы Q2 для данного состава, отражает тот факт, что оксид гадолиния в данном случае выступает в роли стеклообразователя, а не модификатора. Этот же вывод можно сделать и для боратной сетки, где оксид гадолиния не ведёт себя как типичный модификатор. В случае же образца с равным отношением оксидов редкоземельных элементов наблюдается наиболее близкое к матричному отношение интегральных интенсивностей полос Q2 и Q3. Таким образом, в случае обоих сеток, равенство весовых количеств CeO_2 и Gd_2O_3 наиболее сильно приближает допированное стекло к матричному.

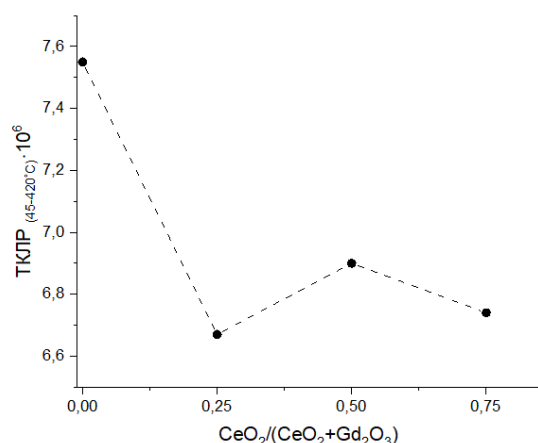


Рис. 4. Зависимость ТКЛР для интервала 45–420 °С от соотношения редкоземельных оксидов

Такая нелинейность свойств исследуемых стекол напоминает явление полищелочного эффекта. В случае же образца с отношением редкоземельных оксидов $3\text{CeO}_2/1\text{Gd}_2\text{O}_3$ величина отношения Q2/Q3 ближе к таковому у состава с отношением $1\text{CeO}_2/3\text{Gd}_2\text{O}_3$, как и в случае боратной сетки. Эффекты полимеризации/деполимеризации для кремниевой и боратной сетки в исследованных образцах, таким образом, имеют разный характер. Определить решающее влияние эффектов деполимеризации боратной сетки и полимеризации кремниевой сетки в случае внедрения в состав матричного стекла оксидов церия и гадолиния можно по измерению значений ТКЛР и построению его зависимости от состава (рис. 4).

Как и следовало ожидать, матричное стекло обладает наибольшим значением ТКЛР, в то время как образец с соотношением $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$, равным 1/3, обладает наименьшим его значением. Этот факт указывает на решающее влияние большей степени полимеризации кремниевой сетки в случае стекла с наивысшим содержанием оксида гадолиния, несмотря на то, что для данного образца боратная сетка оказалась более деполимеризованной (наблюдалась наименьшая степень трансформации симметричных треугольников в тетраэдры бора), чем матричное стекло и стекло с другим соотношением редкоземельных оксидов. В данном случае решающий вклад кремниевой сетки обусловлен большим содержанием SiO_2 в составе исследованных стёкол. Стекло же с равным отношением оксидов CeO_2 и Gd_2O_3 демонстрирует наивысшее значение ТКЛР среди всех редкоземельных стёкол, что связано с близостью его структуры к структуре матричного стекла.

Выводы

В результате проведённого исследования определено влияние оксидов церия и гадолиния на формирование структурной сетки боросиликатного стекла. Обнаружено, что составы с большим содержанием Gd_2O_3 демонстрируют тенденцию к стеклообразованию, повышая степень полимеризации кремниевой сетки и, в то же время, сдвигая равновесие $\text{BO}_3^0 \leftrightarrow \text{BO}_4^-$ влево, что находит отражение в наибольшем снижении ТКЛР для данного состава по сравнению с матричным стеклом. Обнаружено аномальное отклонение свойств и структуры боросиликатного стекла, содопированного оксидом церия и гадолиния в равном весовом отношении. Для этого состава структура обеих сеток стекла наиболее близка к структуре недопированного стекла. Таким образом, показано, что изменением концентрационных соотношений содопантов (состава стекла) можно оказывать влияние на структурные модификации.

Список источников

1. Модель космоса // Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов: науч.-информ. изд. / под ред. Л. С. Новикова. 2007. Т. 2. 1144 с.
2. Ferguson, D. Wimberly S. C. The Best GEO Daytime Spacecraft Charging Index // 51th AIAA Aerospace Sci. Mtg. (AIAA 2013-0810). 2013. January. doi:10.2514/6.2013-810.
3. Защитные покрытия солнечных батарей космических аппаратов с большим ресурсом / В. А. Летин [и др.] // Автономная энергетика: технический прогресс и экономика. 2008–2009. № 24–25. С. 3–13.
4. Radiation Effects and Optical Properties of Aluminoborosilicate Glass Doped with RE Ions / E. V. Malchukova [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2018. Vol. 44 (4). P. 356–363.
5. Aluminoborosilicate glasses codoped with rare-earth elements as radiation-protective covers for solar cells / E. V. Malchukova [et al.] // Semiconductors. 2015. Vol. 49 (6). P.736–740.

References

1. Model' kosmosa [Space model]. *Vozdejstvie kosmicheskoy sredy na materialy i oborudovanie kosmicheskikh apparatov* [The impact of the space environment on spacecraft materials and equipment. Scientific and informational publication], 2007, Vol. 2, 1144 p. (In Russ.).
2. Ferguson D., Wimberly S. C. The Best GEO Daytime Spacecraft Charging Index. 51th AIAA Aerospace Sci. Mtg. (AIAA 2013-0810), 2013, January, doi:10.2514/6.2013-810.
3. Letin V. A., Ecenko L. S., Ageeva T. A., Surkova V. F., Letin V. A., Ecenko L. S., Ageeva T. A., Surkova V. F. *Zashchitnye pokrytiya solnechnykh batarej kosmicheskikh apparatov s bol'shim resursom* [Protective coatings of solar panels of spacecraft with a large resource]. *Avtonomnaya energetika: tekhnicheskij progress i ekonomika* [Autonomous Energy: Technical Progress and Economics], 2008–2009, No. 24–25, pp. 3–13. (In Russ.).
4. Malchukova E. V., Nepomnyashchikh A. I., Bouton B., Terukov E. I. Radiation Effects and Optical Properties of Aluminum borosilicate Glass Doped with Regions. *Glass Physics and Chemistry*, 2018, Vol. 44 (4), pp. 356–363.

5. Malchukova E., Abramov A., Nepomnyashchikh A. I. Terukov E. I. Aluminum borosilicate glasses codoped with rare-earth elements as radiation-protective covers for solar cells. *Semiconductors*, 2015, Vol. 49 (6), pp. 736–740.

Информация об авторах

Никита Максимович Барабанов — студент-магистр;

Наталья Геральдовна Тюрнина — кандидат химических наук;

Зоя Геральдовна Тюрнина — кандидат химических наук;

Евгения Валерьевна Мальчукова — доктор физико-математических наук;

Алексей Валерьевич Поволоцкий — доктор физико-математических наук, профессор.

Information about the authors

Nikita M. Barabanov — Master's Degree Student;

Natalia G. Tyurnina — PhD (Chemistry);

Zoya G. Tyurnina — PhD (Chemistry);

Evgenia V. Malchukova — Dr. Sc. (Physics and Mathematics);

Alexey V. Povolotskiy — Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor.

Статья поступила в редакцию 09.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 09.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.