

Алюмоборосиликатные стекла, содопированные редкоземельными элементами, как радиационно-защитные покрытия солнечных батарей

© Е.В. Мальчукова^{†¶}, А.С. Абрамов^{†*}, А.И. Непомнящих[‡], Е.И. Теруков^{†*}

[†] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

^{*} ООО „Научно-технический центр тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе“, 194064 Санкт-Петербург, Россия

[‡] Институт геохимии им А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, 664033 Иркутск, Россия

(Получена 6 ноября 2014 г. Принята к печати 11 ноября 2014 г.)

Работа посвящена исследованию радиационной стойкости алюмоборосиликатных стекол содопированных редкоземельными ионами Sm, Gd или Sm, Eu в различных соотношениях. Исследовалось влияние содопирования и β -излучения с дозой 10^9 Гр на оптическое пропускание и спектры электронного парамагнитного резонанса. Результаты исследования показали, что введение содопантов Sm, Gd в соотношении 1:1 уменьшает количество радиационных дефектов и увеличивает пропускание облученных стекол в видимой области.

1. Введение

Разработка практических солнечных батарей была инициирована в Bell Laboratories в начале 1950-х годов [1]. С тех пор, эти устройства применяются как для космических, так и для наземных задач. Функционирование современных космических аппаратов требует значительных энергетических ресурсов, которые пополняются именно от фотоэлектрических преобразователей — солнечных батарей.

Одним из основных факторов, влияющих на работу солнечных батарей космических аппаратов, из-за которых происходит деградация их параметров, является воздействие ионизирующего излучения различного типа. Для защиты солнечных элементов от радиационного воздействия космического пространства обычно применяют защитные покрытия, предназначенные для поглощения материалом покрытия ионизирующего излучения. Такие покрытия помимо высокой эффективности поглощения ионизирующего излучения должны обладать высокой радиационно-оптической устойчивостью для предотвращения снижения их прозрачности, приводящего к деградации солнечных батарей.

В качестве основных защитных покрытий используются стеклянные пластины, изготовленные из многокомпонентного силикатного стекла. Воздействие ионизирующего излучения может приводить к окрашиванию таких защитных покрытий, что связано с образованием дефектов, вызывающих поглощение в видимой части спектра. Появление центров окраски в материале покрытия ведет к снижению пропускания и, следовательно, к оптической деградации солнечного элемента [2,3]. Для предотвращения образования этих центров в защитные покрытия вводят так называемые протекто-

ры — элементы с активными донорно-акцепторными свойствами, которыми обладают поливалентные ионы (сурьма, висмут, церий, олово, железо). Показано, что введение в боросиликатное стекло ионов церия (Ce) и присутствие в матрице двух его зарядовых состояний (Ce^{3+} , Ce^{4+}) в определенном соотношении обеспечивают не только радиационно-оптическую устойчивость, но и отсекают вредное ультрафиолетовое излучение [2–4]. Известно, что на равновесие $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ влияют такие факторы, как концентрация CeO_2 в стекле и технологические параметры варки стекла — окислительно-восстановительные условия и продолжительность варки [5]. Поэтому вопрос о соотношении $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$ отдельно решается для каждого конкретного случая с учетом состава стекла, введенной в его состав концентрации церия, вида, мощности и дозы ионизирующего излучения, спектральной области применения, что делает применение церия в качестве протектора достаточно сложным.

Недавние исследования, проведенные нашей группой с целью изучения влияния ионизирующего излучения на микроструктуру многокомпонентного алюмоборосиликатного стекла, допированного редкоземельными (РЗ) элементами, показали, что данная стеклянная матрица является радиационно стойким материалом: увеличение концентрации РЗ допантов ограничивает и микроструктурные модификации, и процесс образования радиационных дефектов [6–8]. Наблюдаемая эволюция проявляется с большей эффективностью для поливалентных РЗ элементов (Sm, Eu и Ce). В то же время известно, что при введении ионов Gd и Nd алюмоборосиликатные стекла менее подвержены радиационному окрашиванию по сравнению с введением РЗ ионов переменной валентности. В связи с этим было интересно выяснить влияние присутствия двух типов РЗ допантов на структу-

[¶] E-mail: elf_mal@mail.ru

ру и оптические характеристики алюмоборосиликатной матрицы.

В данной работе представлены первые результаты комплексного исследования содопированных РЗ элементами алюмоборосиликатных стекол (РЗ = Sm, Gd и Sm, Eu) с целью поиска условий синтеза, позволяющих получить материалы, обладающие повышенной радиационно-оптической устойчивостью, необходимой для их использования в качестве защитных радиационно-оптических покрытий солнечных элементов.

2. Методика эксперимента

Алюмоборосиликатные стекла, содопированные Sm, Gd или Sm, Eu, были приготовлены добавлением в шихту, составленную из 5 окислов, 1 и 2% по массе смеси ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$) или ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$) в пропорциях ($[\text{Sm}_2\text{O}_3]/[\text{Gd}_2\text{O}_3]$ или $[\text{Sm}_2\text{O}_3]/[\text{Eu}_2\text{O}_3]$) 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1. Состав шихты (по массе): 59.13% SiO_2 , 6.38% Al_2O_3 , 18.24% B_2O_3 , 12.82% Na_2O , 3.5% ZrO_2 . Стекла были получены путем плавления смеси порошков при температуре 1500°C на воздухе. Облучение образцов толщиной 0.5 мм проводилось электронами с энергией 2.5 МэВ, получаемыми при помощи ускорителя Ван дер Граафа.

Для измерения спектров оптического пропускания стекол был использован спектрофотометр Agilent Varian Cary 5000. Измерения спектров проводились на образцах толщиной 0.5 мм отполированных на ручном шлифовальном круге при помощи абразива из карбида кремния со средним размером зерна 10 мкм (1000-grit). Спектры пропускания измерялись с шагом 1 нм в диапазоне от 200 до 1500 нм, что перекрывает область спектральной чувствительности не только кремниевых солнечных элементов, но и большинства фотопреобразователей, изготовленных по другим технологиям.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были получены при комнатной температуре для X-полосы (частота $\nu \approx 9.420$ ГГц) с помощью спектрометра EMX Bruker. Спектры ЭПР были нормированы на вес образца, равный 100 г.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Спектры электронного парамагнитного резонанса

На рис. 1 представлены спектры ЭПР, наблюдаемые для содопированных Sm, Gd и Sm, Eu алюмоборосиликатных стекол. Следует сказать, что полученные спектры не имеют особенностей в положении основных полос по сравнению со спектрами Gd- или Eu-допированных стекол [7,8]. Наблюдаемый сигнал ЭПР приписывается ионам Gd^{3+} или Eu^{2+} , находящимся в структуре стеклян- ной матрицы под действием кристаллического поля

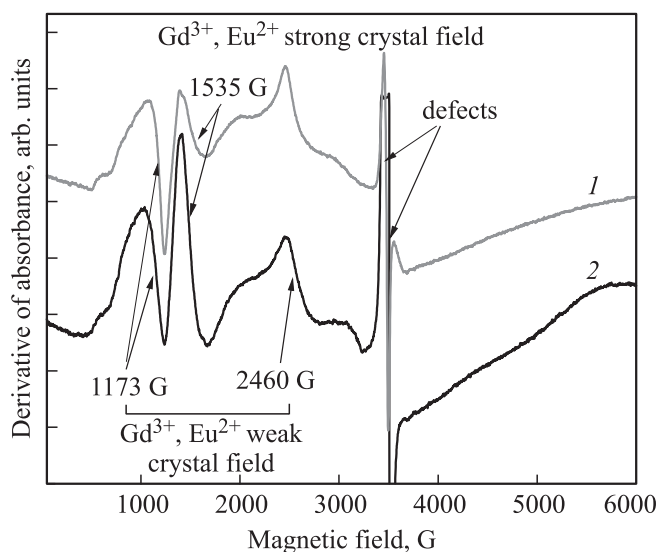


Рис. 1. Спектры ЭПР облученного дозой 10^9 Гр содопированного Sm, Gd (1) и Sm, Eu (2) алюмоборосиликатного стекла в соотношении содопантов 1 : 3.

различной величины [9,10]. Так, резонансы при 1173 и 2460 Гс характерны для ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} , локализованных в позициях, подверженных влиянию слабого поля окружающих лигандов, в то время как резонанс при 1535 Гс отождествляется с сильным влиянием ближайшего окружения. Первое положение описывается координационным числом $n = 8$ или более — $\text{Gd}_{[n>6]}$, $\text{Eu}_{[n>6]}$. Находящиеся же во втором положении ионы Gd^{3+} , Eu^{2+} могут иметь число окружающих лигандов менее 6 ($n \leq 6$) — $\text{Gd}_{[n<6]}$, $\text{Eu}_{[n<6]}$ [9,10]. Данное заключение согласуется с утверждением о том, что редкоземельные ионы вообще и ионы Gd^{3+} в частности [11] определяют свое характерное окружение в стекле.

Несмотря на то что положение и форма основных полос в спектрах ЭПР, допированных отдельно Gd, Eu или содопированных Sm, Eu, Sm, Gd алюмоборосиликатных стекол, неизменны, зависимость соотношения между интенсивностями полос ЭПР, приписываемых различным окружениям РЗ ионов, от концентрации содопантов проявляет отличное от Gd-, Eu-допированных стекол поведение [7,8]. На рис. 2 приведено отношение интенсивностей сигналов ЭПР, производимых ионами Gd, Eu с координационным числом < 6 и > 6 : $I(\text{Gd}_{[n<6]})/I(\text{Gd}_{[n>6]})$, $I(\text{Eu}_{[n<6]})/I(\text{Eu}_{[n>6]})$. Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации содопантов (Gd или Eu) отношение интенсивности полос ЭПР, соответствующих положениям ионов гадолиния и европия в сильном ($n < 6$) и слабом ($n > 6$) кристаллическом поле, уменьшается с ростом отношения $[\text{Gd}]/[\text{Sm}]$, $[\text{Eu}]/[\text{Sm}]$ до достижения минимального значения при отношении $\sim 1 : 1$. С дальнейшим увеличением отношения $[\text{Gd}]/[\text{Sm}]$, $[\text{Eu}]/[\text{Sm}]$ отношение интенсивностей полос ЭПР $I(\text{Gd}_{[n<6]})/I(\text{Gd}_{[n>6]})$, $I(\text{Eu}_{[n<6]})/I(\text{Eu}_{[n>6]})$ снова возрастает (рис. 2, а и б). Структура радиационных дефектов алюмоборосиликат-

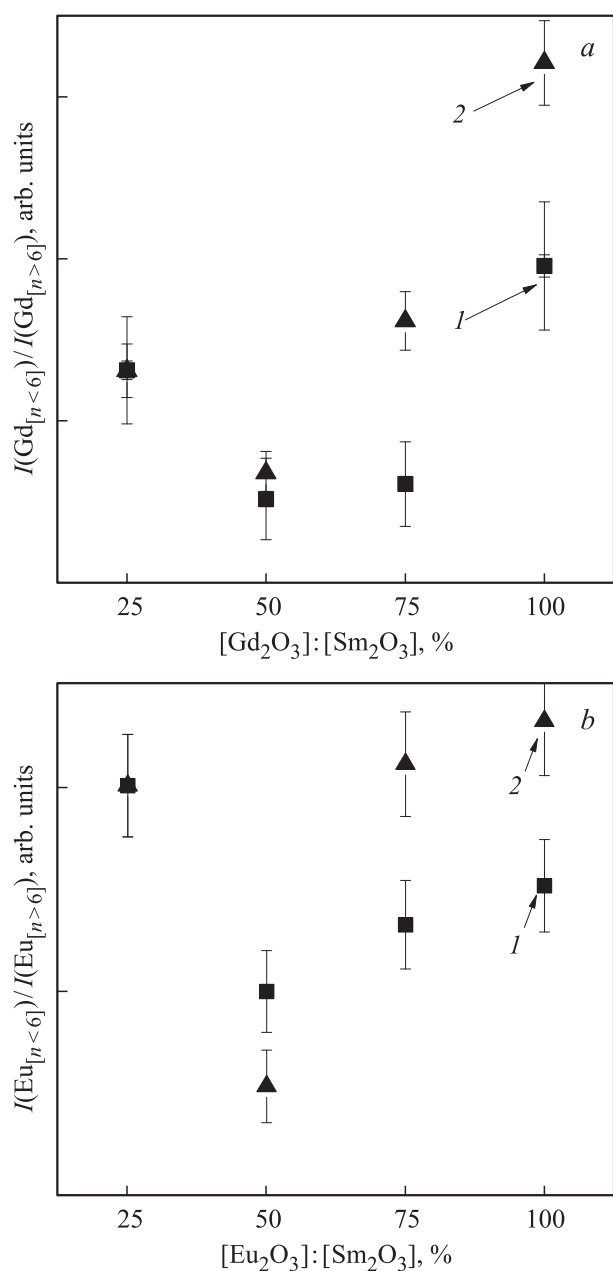


Рис. 2. Относительное количество ионов Gd^{3+} (a) и Eu^{2+} (b), локализованных в позициях с $n \leq 6$, в облученном дозой 10^9 Гр алюмоборосиликатном стекле в зависимости от соотношения содопантов для их общей массовой концентрации 1% (1) и 2% (2).

ной матрицы также не претерпевает никаких видоизменений: спектр ЭПР собственных дефектов, наведенных облучением, характерен для дырочных (связанных с бором) и электронных (E') центров. Интересно отметить, что количество дефектов в содопированных Sm, Gd и Sm, Eu стеклах (рис. 3, a и b) меняется в зависимости от соотношения между содопантами таким же образом, что и зависимости $I(Gd_{n<6})/I(Gd_{n>6})$, $I(Eu_{n<6})/I(Eu_{n>6})$ (рис. 2, a и b).

Принимая во внимание результаты исследований для алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Sm, Gd и Eu [6–8], логично предположить, что смешивание двух допантов должно было бы привести к монотонно убывающей зависимости от концентрации P3 содопантов в ряду от гадолиния к самарию как для относительного количества ионов Gd или Eu, локализованных в позициях с $n \leq 6$, так и для количества радиационных дефектов. Однако наблюдаемая эволюция концентрации радиационных дефектов не имеет ничего общего с зависимостями, представленными для рассмотренных ранее P3 допантов [6–8]. Для всех допированных P3 элементами (P3 = Gd, Sm, Ce, Nd,

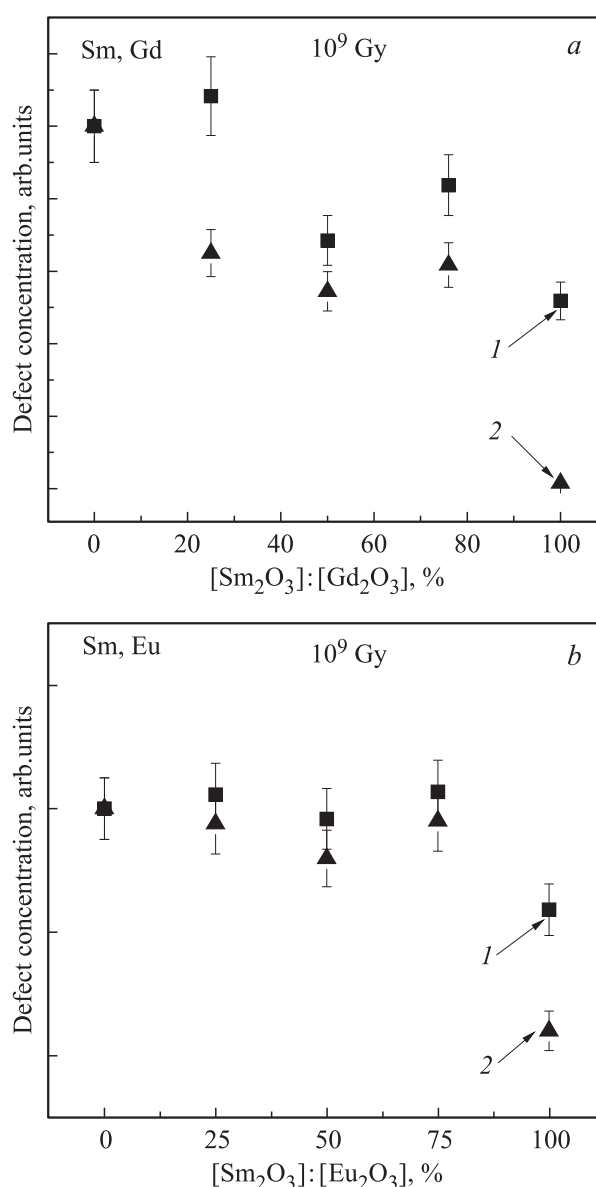


Рис. 3. Количество радиационных дефектов алюмоборосиликатного стекла в зависимости от соотношения оксидов самария и гадолиния (a), самария и европия (b) для их общей массовой концентрации 1% (1) и 2% (2).

Eu) алюмоборосиликатных стекол было обнаружено монотонное уменьшение количества радиационных дефектов с увеличением концентрации ионов PЗ [6–8]. Минимальная концентрация дефектов соответствует ситуации, когда количество положений PЗ ионов с $n \geq 6$ максимально. Уменьшение концентрации радиационных дефектов связывается с уменьшением миграции ионов натрия в структуре облученного допированного PЗ примесью алюмоборосиликатного стекла [12]. Высказывается предположение о том, что прекурсоры радиационных дефектов, локализованные вблизи щелочного иона, занимающего положение модификатора, активируют его миграцию при облучении. Таким образом, соотношение допантов 1:1 соответствует минимальному количеству дефектов, минимальной подвижности ионов натрия в матрице стекла и максимальному числу позиций ионов Gd или Eu, находящихся под действием слабого поля лигандов. Однако последующее изменение соотношения концентраций содопантов до пропорции 3:1 приводит как к увеличению радиационных дефектов, так и к сокращению положений PЗ ионов с $n \geq 6$. Наблюдаемая зависимость отношения позиций ионов Gd с различными координационными числами становится понятной, если учитывать тот факт, что ионы Gd могут, во-первых, конкурировать с ионами натрия за положения зарядового компенсатора в структуре алюмоборосиликатного стекла, а во-вторых, распределены по двум окружениям в этой матрице — боратному и силикатному [13]. При малых концентрациях ионы Gd встраиваются преимущественно в боратное окружение. С увеличением концентрации ионов Gd происходит насыщение позиций с боратным окружением, что приводит к внедрению ионов Gd в силикатное окружение [13]. Учитывая сказанное, можно дать следующее объяснение полученным результатам. Увеличение числа положений ионов Gd или Eu с большим координационным числом сопровождается уменьшением диффузионной способности натрия. После достижения определенной избыточной концентрации этих ионов наблюдается насыщение их распределения в боратном окружении и начинается заполнение силикатного окружения. При этом увеличивается миграция натрия и растет концентрация радиационных дефектов. Поэтому можно сказать, что содопирование оказывает значительное влияние на процесс образования собственных радиационных дефектов алюмоборосиликатного стекла.

Ранее нами было показано, что допирование алюмоборосиликатной матрицы ионами редкоземельных элементов приводит к подавлению процесса образования собственных радиационных дефектов. Это связано с тем, что электронно-дырочные пары, образующиеся вследствие облучения, с большей эффективностью участвуют в процессах перезарядки допирующих ионов, чем в процессах образования дефектов матрицы путем разрыва связей между ионами-стеклообразователями и кислородом. Однако допирование PЗ элементами не позволяет достичь повышения радиационной стойкости

при условии сохранения прозрачности алюмоборосиликатной матрицы под действием ионизирующего излучения в случае Sm- или Eu-допирования, а в случае Gd-допирования — при сохранении прозрачности стекла количество радиационных дефектов уменьшается незначительно. Поэтому содопирование, как показало данное исследование, может оказаться полезной методикой для получения прозрачного и радиационно стойкого материала.

3.2. Оптическое пропускание

При применении стекол в качестве защитного покрытия солнечных элементов основным вопросом является прозрачность стекла в области чувствительности фотоэлектрических преобразователей и ее изменения под действием радиации. Спектры пропускания стекол в исходном и облученном состояниях приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что исходное пропускание недопированного стекла в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах составляло 85% и более. Максималь-

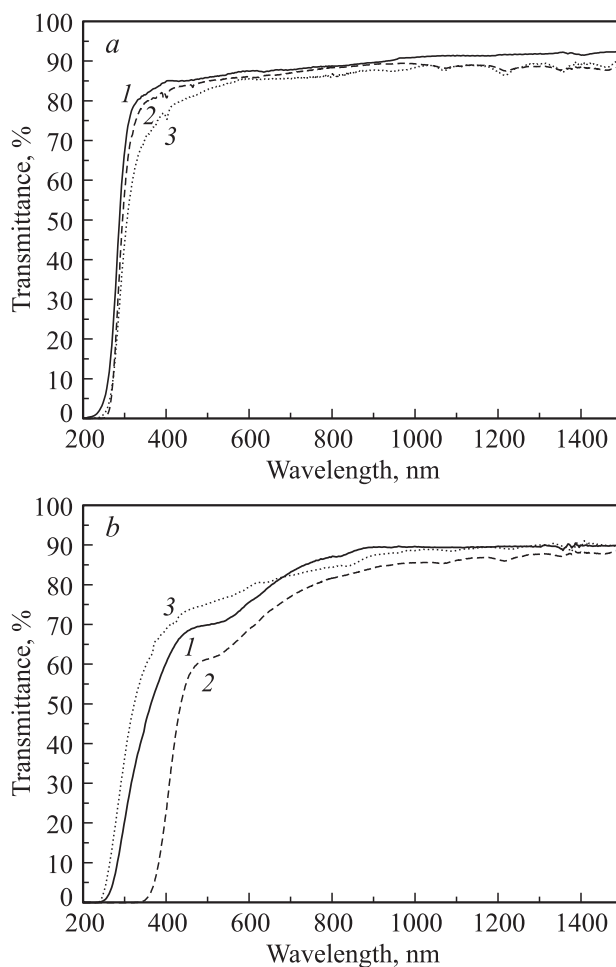


Рис. 4. Спектры пропускания недопированного (1), содопированных Sm, Eu (2) и Sm, Gd (3) образцов в исходном состоянии (а) и после облучения дозой 10^9 Гр (б).

ная величина пропускания $> 92\%$, наблюдаемая в ближнем ИК диапазоне, определялась отражением от лицевой и тыльной поверхностей стекла. С уменьшением длины волны от 1500 до 400 нм наблюдалось снижение пропускания, что может быть связано как с ростом показателя преломления стекла, так и с увеличением рассеяния света на шероховатостях поверхности, оставшихся вследствие ограниченных возможностей ручной шлифовки.

Облучение привело к снижению оптического пропускания недопированного стекла во всем исследованном диапазоне. Наиболее существенное уменьшение пропускания наблюдалось при длинах волн < 800 нм, что объясняется образованием в стекле под действием радиации широкого спектра электронных и дырочных дефектов, связанных с бором, кислородом и кремнием [14]. При длинах волн > 800 нм наблюдались достаточно слабые, не превышающие 3%, изменения пропускания.

Влияние содопирования в соотношении $[Sm]/[Eu] = 1:1$ и $[Sm]/[Gd] = 1:1$ на оптическое пропускание стекол в исходном и облученном состояниях проиллюстрировано рис. 4. Из рис. 4, а видно, что в исходном состоянии пропускание содопированных стекол в видимом и ближнем ИК диапазонах превышало 77%. Наиболее существенные изменения пропускания наблюдались на образце, содопированном Sm, Gd. Основные изменения были в области от 300 до 500 нм, где уменьшение пропускания по сравнению с недопированным образцом достигало 10%.

Облучение привело к снижению пропускания всех исследованных стекол (рис. 4, б). При этом наибольшее увеличение поглощения наблюдалось для стекла, содопированного Sm, Eu. В то же время из рис. 4, б видно, что в облученном состоянии содопирование Sm, Gd привело к увеличению пропускания в видимой области не только по сравнению с образцом, содопированным Sm, Eu, но и с недопированным образцом. Таким образом, можно предположить, что содопирование Sm, Gd приводит к подавлению создания радиационных дефектов, ответственных за увеличение оптического поглощения в видимой области спектра.

4. Заключение

Исследовано влияние содопирования ионами Gd, Sm или Eu, Sm на структурные и оптические свойства алюмоборосиликатного стекла под воздействием β -излучения. Использование спектроскопии ЭПР показало, что минимальное количество радиационных дефектов в содопированных Sm, Gd алюмоборосиликатных стеклах достигается при соотношении РЗ содопантов в пропорции 1:1. В облученном состоянии стекло, изготовленное с содержанием содопантов $[Gd]/[Sm] \approx 1:1$, обладает большей величиной пропускания в видимом диапазоне по сравнению с недопированным стеклом. Полученные результаты позволяют надеяться, что

при соответствующем подборе содержания содопантов можно значительно повысить радиационно-оптическую стойкость материала, используемого для радиационно-защитного покрытия солнечных батарей.

Список литературы

- [1] M. Chapind, S. Fullerc, L. Pearsong. *J. Appl. Phys.*, **25**, 676 (1954).
- [2] K.M Fyles. *Glass Technol.*, **32**, 40 (1991).
- [3] С.М. Бреховских, В.А. Тюльнин. *Радиационные центры в неорганических стеклах* (М., Энергоатомиздат, 1988).
- [4] В.А. Летин, Л.С. Гаценко и др. НТО НПП „Квант“: *Анализ состояния и оптимизации защиты солнечных батарей от воздействия деструктивных факторов при длительной работе в космосе* (М., 1995) с. 22.
- [5] Г.О. Карапетян. *Опт. и спектр.*, **3** (6), 641 (1957).
- [6] E. Malchukova, B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb. *J. Non-Cryst. Sol.*, **353**, 2397 (2007).
- [7] E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, G. Petite. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352** (4), 297 (2006).
- [8] E. Malchukova, B. Boizot. *Mater. Res. Bull.*, **45**, 1299 (2010).
- [9] С.М. Brodbeck, L.E. Iton. *J. Chem. Phys.*, **83**, 4285 (1985).
- [10] L.E. Iton, С.М. Brodbeck, S.L. Suib, G.D. Stucky. *J. Chem. Phys.*, **79**, 1185 (1983).
- [11] B. Sreedhar, Ch. Sumalatha, K. Kojima. *J. Non-Cryst. Sol.*, **192–193**, 203 (1995).
- [12] B. Boizot, N. Ollier, F. Olivier, G. Petite, D. Ghaleb, E. Malchukova. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **240**, 146 (2005).
- [13] M. Qian, L. Li, H. Li, D.M. Strachan. *J. Non-Cryst. Sol.*, **333**, 1 (2004).
- [14] D. Ehrт, P. Ebeling. *Glass Technol.*, **44** (2), 46 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Rare elements codoped aluminoborosilicate glasses as covers for solar cells

E. Malchukova⁺, A. Abramov⁺⁺,
A. Nepomnyaschich[‡], E. Terukov⁺⁺

⁺ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

^{*} „R&D Center of Thin Film Technologies

in Energetics under Ioffe Institute“ LLC,

194064 St. Petersburg, Russia

[‡] Vinogradov Institute of Geochemistry,

Siberian branch of Russian Academy of Sciences,

664033 Irkutsk, Russia

Abstract This work is devoted to the study of radiation resistance of aluminoborosilicate glasses codoped with Sm,Gd or Sm,Eu ions in different ratios. We focused on the effects of β -radiation with dose 10^9 Gy on optical transmission and electron paramagnetic resonance spectra. We have shown that Sm,Gd codoping in the ratio 1:1 decreases amount of radiation defects and enhances visible light transmission of glasses studied.