

УДК 539.23, 537.39, 661.6

DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_4\\_57\\_7](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_4_57_7)

EDN: ABXCND

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

В.Е. Гайшун<sup>1</sup>, А.В. Семченко<sup>1</sup>, В. Верлан<sup>2</sup>, Д.Л. Коваленко<sup>1</sup>, В.В. Васьеви́ч<sup>1</sup>,  
О.И. Тюленкова<sup>1</sup>, К.Д. Данильченко<sup>1</sup>, А.А. Маевский<sup>1</sup>, Ш.У. Юлдашев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

<sup>2</sup>Институт прикладной физики, Государственный университет Молдовы, Кишинев

<sup>3</sup>Центр Нанотехнологических разработок, Национальный университет Узбекистана, Ташкент

## NANOCOMPOSITE MATERIALS CONTAINING RARE EARTH COMPLEXES FOR APPLICATION IN SOLAR ENERGY

V.E. Gaishun<sup>1</sup>, A.V. Semchenko<sup>1</sup>, V. Verlan<sup>2</sup>, D.L. Kovalenko<sup>1</sup>, V.V. Vaskevich<sup>1</sup>,  
O.I. Tyulenkova<sup>1</sup>, K.D. Danilchenko<sup>1</sup>, A.A. Maevsky<sup>1</sup>, S.U. Yuldashev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Francisk Skorina Gomel State University

<sup>2</sup>Institute of Applied Physics, State University of Moldova, Chisinau

<sup>3</sup>Center of Nanotechnologies Development, National University of Uzbekistan, Tashkent

**Аннотация.** Представлена методика получения нанокomпозитных органо-неорганических материалов, легированных редкоземельными элементами. Определены оптимальные режимы формирования композитных полимерных слоев. Установлено влияние исходного состава и режимов термообработки на толщину, адгезию и оптические свойства полученных пленок. Проведены исследования топографии поверхности и спектрально-люминесцентных свойств полученных полимерных пленок.

**Ключевые слова:** золь-гель, органический полимер, редкоземельные элементы, адгезия, механическая прочность, оптические свойства, люминесценция.

**Для цитирования:** Нанокomпозитные материалы, содержащие комплексы редкоземельных элементов, для применения в солнечной энергетике / В.Е. Гайшун, А.В. Семченко, В. Верлан, Д.Л. Коваленко, В.В. Васьеви́ч, О.И. Тюленкова, К.Д. Данильченко, А.А. Маевский, Ш.У. Юлдашев // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 4 (57). – С. 7–13. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_4\\_57\\_7](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_4_57_7). – EDN: ABXCND

**Abstract.** Sol-gel technique for obtaining nanocomposite organic-inorganic materials doped with rare earth elements is presented. The optimal regimes for the formation of composite polymer layers have been determined. The influence of the initial composition and heat treatment modes on the thickness, adhesion and optical properties of the resulting films has been established. Studies of the surface topography and spectral-luminescent properties of the synthesized polymer films have been carried out.

**Keywords:** sol-gel, organic polymer, rare earth elements, adhesion, mechanical strength, optical properties, luminescence.

**For citation:** Nanocomposite materials containing rare earth complexes for application in solar energy / V.E. Gaishun, A.V. Semchenko, V. Verlan, D.L. Kovalenko, V.V. Vaskevich, O.I. Tyulenkova, K.D. Danilchenko, A.A. Maevsky, S.U. Yuldashev // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 4 (57). – P. 7–13. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2023\\_4\\_57\\_7](https://doi.org/10.54341/20778708_2023_4_57_7) (in Russian). – EDN: ABXCND

### Введение

В настоящее время проводятся исследования в области разработки органических фотоэлектрических элементов. Полимерные материалы, применяемые в этих устройствах, имеют невысокую стоимость, небольшую толщину и гибкость по сравнению с традиционными солнечными элементами.

Принцип работы органических фотоэлектрических элементов аналогичен традиционным солнечными элементами. Преобразование фотонов в электроны состоит из четырех этапов:

поглощение фотонов и образование экситонов; диффузия экситонов на границу между двумя материалами, их диссоциация и разделение зарядов с последующим их переносом на электрод [1].

Органический фотоэлектрический элемент обычно состоит из полимерной подложки, проводящего слоя (к примеру, оксидом индия-олова), фотоактивного слоя, и электродов. Фотоактивный слой состоит из донора и акцептора электронов, которые отвечают за поглощение фотонов, разделение электрических зарядов и их перенос к электродам. Поглощение фотонов

создает экситоны, которые представляют собой пары электрон-дырка, взаимодействующие посредством кулоновского притяжения. Для генерации электрического тока эти электронно-дырочные пары должны разделиться на границе перехода перед рекомбинацией. К сожалению, из-за короткого времени жизни экситона длина диффузии составляет от 10 до 20 нанометров. Это означает, что в процессе возникновения тока участвуют только экситоны, созданные в пределах расстояния диффузии до границы раздела. Когда длина диффузии экситонов выходит за пределы расстояния до границы раздела, генерируемые носители рекомбинируют, прежде чем они успевают разделиться. Необходимо, чтобы активный слой был достаточно толстым для поглощения значительного количества света [2].

Золь-гель технология в настоящее время достаточно широко применяется для синтеза различных материалов, в том числе нанокompозитных, применяемых в технологии получения солнечных элементов [3], [4]. Золь-гель системы обладают такими привлекательными свойствами, как механическая прочность, химическая инертность и возможность изменения характера и силы взаимодействия наночастиц с матрицей [5].

В данной работе предлагается разработанная методика формирования фотоактивного слоя на основе полимерных нанокompозитных органо-неорганических материалов, легированных редкоземельными элементами.

## 1 Синтез, материалы и методы исследования

Использование поливинилацетата низших альдегидов позволяет получать пленки с высокой адгезией к различным материалам, обладающих хорошей химической стойкостью, прозрачностью и светостойкостью. В качестве полимерной основы был выбран поливинилбутираль благодаря хорошей растворимости в спиртах (метиловом, этиловом, изопропиловом и бутиловом) и совместимости с другими пленкообразователями (феноло-, мочевино-, меламиноформальдегидами, нитратом целлюлозы и др.).

Формирование и синтез нанокompозитных фотоактивных органо-неорганических материалов, содержащих редкоземельные элементы, проходит в три этапа:

- подготовка исходного раствора;
- введение в состав солей редкоземельных элементов;
- формирование тонкой пленки на подложке (нанесение, сушка).

Схема процесса, отражающая технологию получения легированных нанокompозитных материалов, представлена на рисунке 1.1.

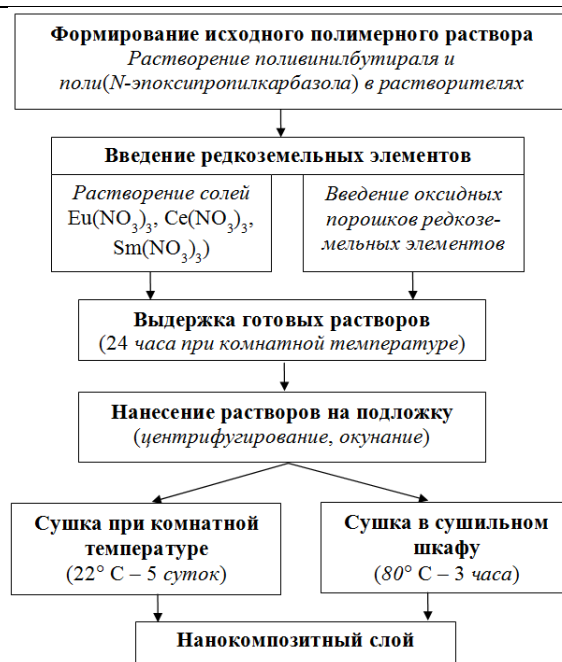


Рисунок 1.1 – Схема получения нанокompозитных материалов, легированных редкоземельными элементами

Для формирования однородных пленок методом центрифугирования исходные растворы должны обладать определенной вязкостью от 3 сСт ( $\text{мм}^2/\text{с}$ ) до 9 сСт ( $\text{мм}^2/\text{с}$ ). При большей вязкости затрудняется растекание раствора, что приводит к образованию неоднородной по толщине пленки и образованию трещин на этапе сушки. Для изучения влияния концентрации поливинилбутирала в этиловом спирте на вязкость провели реологические исследования полученных растворов (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Результаты измерения вязкости полученных растворов на основе поливинилбутирала

Концентрация поливинилбутирала, масс. %	Вязкость, сСт ( $\text{мм}^2/\text{с}$ )
2	1,67
3	1,84
4	2,16
5	3,41
6	5,45
7	6,83
8	8,12
9	9,2
10	11,73

Результаты исследования показывают, что растворы с концентрацией поливинилбутирала до 4 масс. % имеют низкую вязкость до 2,16 сСт, при нанесении таких растворов на подложку методом центрифугирования происходит растекание

раствора и быстрое испарение практически без образования пленки.

Растворы с концентрацией поливинилбутирала 9 масс. % и более имеют высокую вязкость более 9 сСт, при нанесении таких растворов на подложку методом центрифугирования происходит медленное растекание раствора с образованием волнообразных разводов и неровностей поверхности получаемой пленки.

Таким образом, оптимальными для формирования однородных пленок методом центрифугирования являются концентрации поливинилбутирала в этиловом спирте от 5 масс. % до 8 масс. %.

Для синтеза легированных нанокomпозитных органо-неорганических материалов в полученный раствор вводили соли нитратов европия и церия, а также заранее синтезированные методами химического осаждения и методом Печини нанокристаллические порошки европия. После полного растворения солей и перемешивания до однородного состояния готовые растворы выдерживают в темном месте при комнатной температуре в течение суток.

Разрабатываемый полимерный нанокomпозит будет использоваться в солнечном элементе в качестве активного слоя, поэтому он должен обладать необходимыми физическими свойствами, наиболее существенными из которых являются прочность сцепления полимера с материалом подложки для формирования многослойной структуры солнечного элемента и механическая прочность для предотвращения повреждения активного полимерного слоя. Для дальнейшего исследования была приготовлена серия образцов на основе 5% раствора поливинилбутирала в различных растворителях, легированных редкоземельными элементами.

Для исследования показателя преломления и толщины полученных образцов был использован быстродействующий лазерный эллипсомер ЛЭФ-757, который предназначен для проведения измерений толщин и оптических констант тонкопленочных материалов.

Исследования оптических свойств (спектров поглощения и пропускания) полученных материалов в видимой области от 300 нм до 800 нм проводились с использованием спектрофотометра Varian CARY 50.

Для исследования топографии поверхности полученных полимерных пленок на основе поливинилбутирала, содержащих наноструктурные порошки европия, провели исследования поверхности с использованием сканирующего зондового микроскопа СОЛБЕР Р47-PRO (ООО НТ-МДТ, Москва).

Измерения проводили в 5 разных точках пластины. Результаты исследования показывают, что пленки на основе поли(N-эпоксипропилкарбазола) и поливинилбутирала имеют схожий показатель преломления около 1,5. Толщина

полученных полимерных слоев варьируется в диапазоне от 2,8 мкм для пленок из поли(N-эпоксипропилкарбазола) до 3,1 мкм для пленок на основе поливинилбутирала. Это может быть связано с большей исходной концентрацией поливинилбутирала (5–7 %) по сравнению с концентрацией поли(N-эпоксипропилкарбазола) (1–2 %). Использование в качестве растворителя различных растворителей не влияет на показатель преломления и толщину получаемых полимерных слоев.

Испытание адгезионных свойств выполняется в целях контроля качества и применяется для соблюдения промышленных стандартов и технических условий. Исследование адгезии проводили согласно ГОСТ 31149-2014 методом решетчатого надреза [6]. Установлено, что использование различных растворителей не оказывает существенного влияния на адгезию к подложке полученных полимерных композиционных покрытий. Все покрытия, не зависимо от растворителя, имеют самый высокий класс адгезии согласно ГОСТ 31149-2014 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился). Стоит отметить, что использование в качестве растворителя изопропилового спирта приводит к образованию незначительных сколов и осыпанию покрытия по краю надреза.

Для определения механической прочности тонких покрытий чаще всего применяют склерометрический метод и метод истирания. Наиболее подходящими методами определения механической прочности тонких покрытий являются те, которые основаны на определении прочности покрытий к истиранию. Прочность полученных в ходе выполнения работы покрытий определялась методом истирания резиновым наконечником, изготовленным из пищевой резины средней плотности (П-С), через батистовую прокладку при следующих параметрах: частота вращения,  $\text{мин}^{-1}$  – от 30 до 100, число оборотов – 3000, нагрузка на наконечник – 200 г, расстояние от оси вращения – 5 мм. Результаты исследования указывают, что полученные покрытия обладают механической стойкостью к истиранию более 3000 циклов, что позволяет их использовать для формирования многослойной структуры солнечного элемента.

## 2 Результаты исследования и их обсуждение

Для определения максимально допустимой температуры обработки получаемых пленок на основе растворов поливинилбутирала и установления влияния используемого растворителя на оптические и спектрально-люминесцентные свойства проведены исследования оптических свойств получаемых материалов. Результаты исследования представлены на рисунках 2.1–2.2.

Результаты исследования показывают, что при температурах сушки вплоть до 125° С изменений в оптических характеристиках полученных пленок нет. При увеличении температуры сушки больше 125° С происходит деградация поливинилбутирала, что приводит к резкому снижению оптических свойств. Увеличение концентрации вводимых солей церия приводит к снижению пропускания на 2–3%, что связано с увеличением рассеивания в пленках. Использование растворителей различного типа не оказывает существенного влияния на оптические свойства получаемых пленок.

Результаты исследования топографии поверхности полученных полимерных пленок на основе поливинилбутирала, содержащих наноструктурные порошки европия, (рисунок 2.3) указывают на однородную структуру полученных пленок без

видимых включений. Это свидетельствует о том, что пленки имеют аморфную структуру.

Шероховатость поверхности изменяется в пределах от 5 нм до 7 нм, что свидетельствует о равномерном распределении наноструктурных порошков европия по поверхности пленки.

Результаты исследования фотолюминесцентных свойств полученных материалов показывают, что полученные материалы имеют низкую интенсивность свечения, что может быть связано с низким содержанием редкоземельных элементов в составе. Для увеличения фотолюминесцентных свойств в получаемых материалах необходимо перейти от использования солей редкоземельных элементов к синтезируемым нанокристаллическим порошкам комплексного состава, которые должны обеспечить более выраженные фотолюминесцентные свойства получаемых материалов.

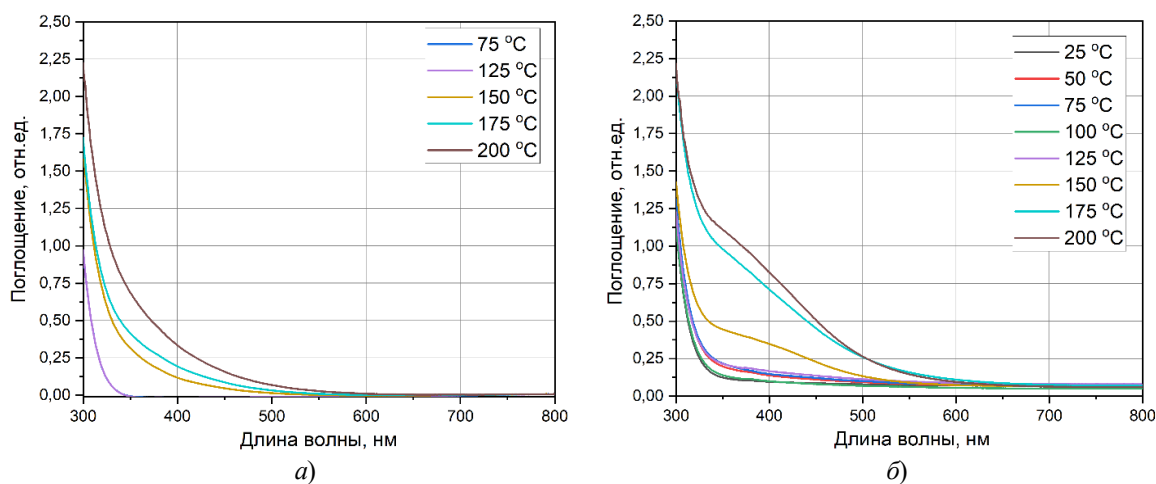


Рисунок 2.1 – Спектры поглощения пленок поливинилбутирала: а) с бутиловым спиртом; б) с изопропиловым спиртом

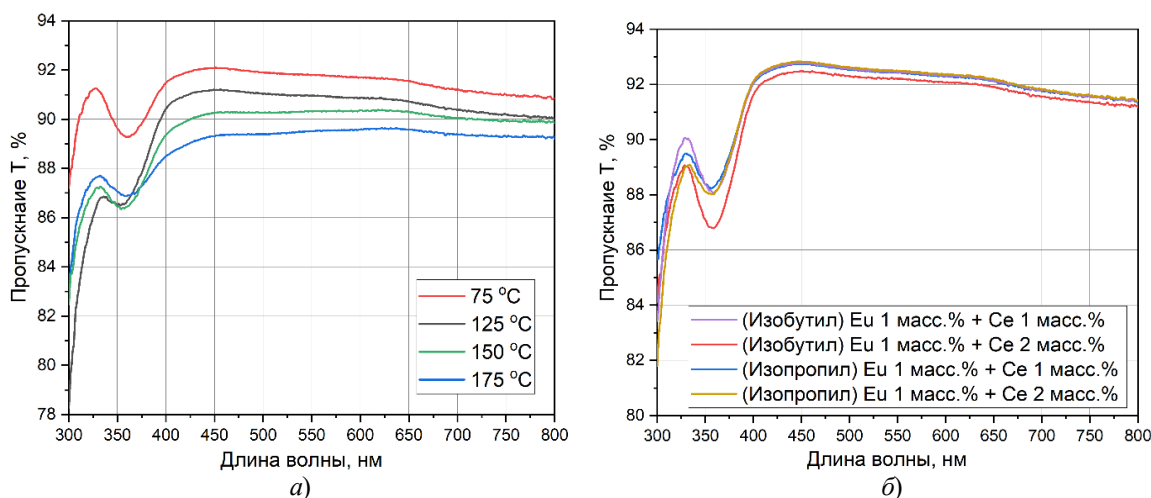


Рисунок 2.2 – Спектры поглощения пленок поливинилбутирала, содержащих редкоземельные соединения европия и церия: а) в зависимости от температуры обработки; б) в зависимости от состава

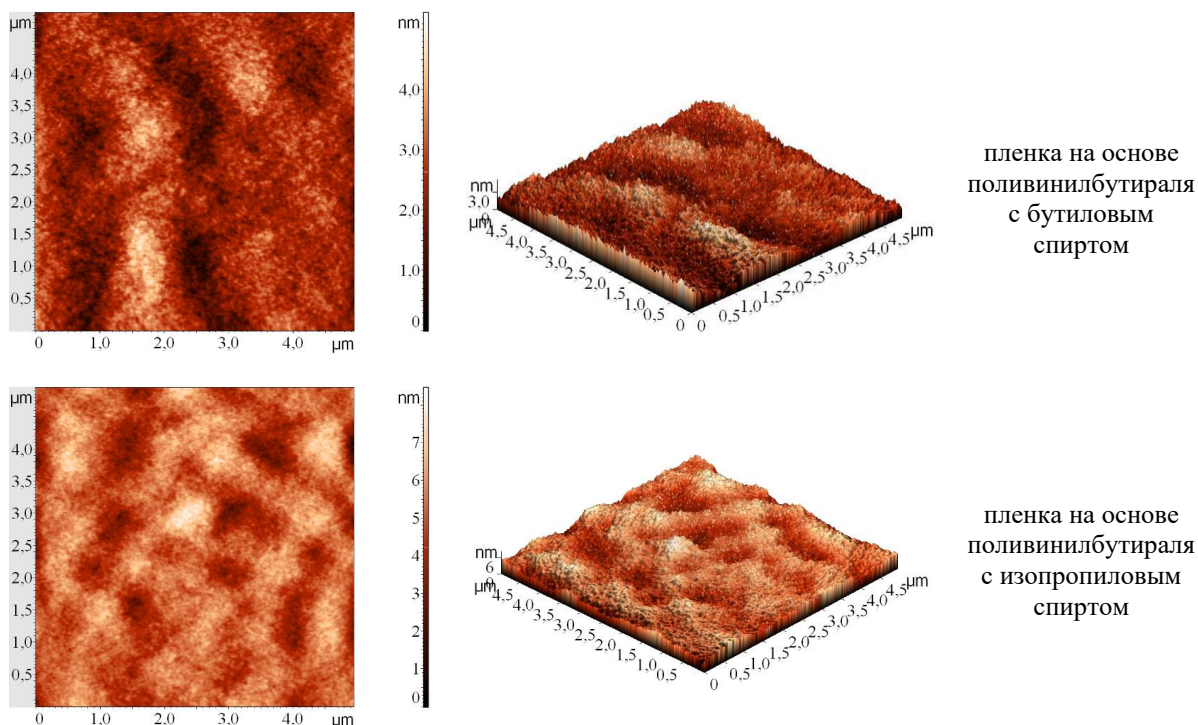


Рисунок 2.3 – Топография поверхности полимерных пленок, содержащих 2 масс.% наноструктурного порошка европия

На рисунке 2.4 показан спектр люминесценции высокого разрешения ( $0,2 \text{ см}^{-1}$ ) для переходов  ${}^5D_i \rightarrow {}^7F_{0-3}$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  при 300 К. Полосы переходов из верхнего возбужденного состояния  ${}^5D_0$  обычно очень слабы. Полоса при длине волны 580 нм, относящаяся к переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , относится к переходам  $4f \rightarrow 4f$  с очень малой полушириной (0,48 нм).

На рисунке 2.5 показано положение полосы излучения фотолюминесценции  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  при различных концентрациях. Спектр люминесценции перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  показывает, что полоса действительно состоит из основного компонента (около 99% интегральной интенсивности) и дополнительного очень слабого компонента, что вероятно связано с дефектными состояниями.

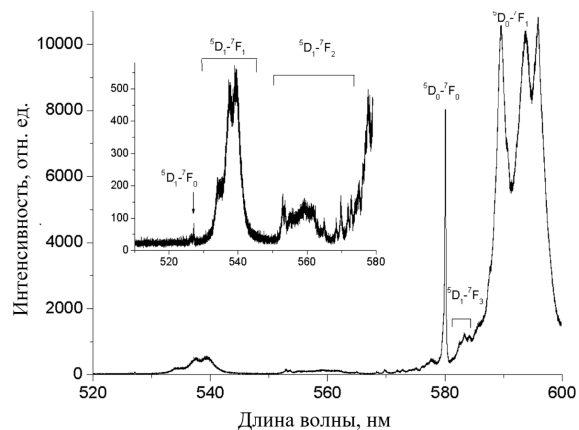


Рисунок 2.4 – Спектр люминесценции наноструктурного порошка европия

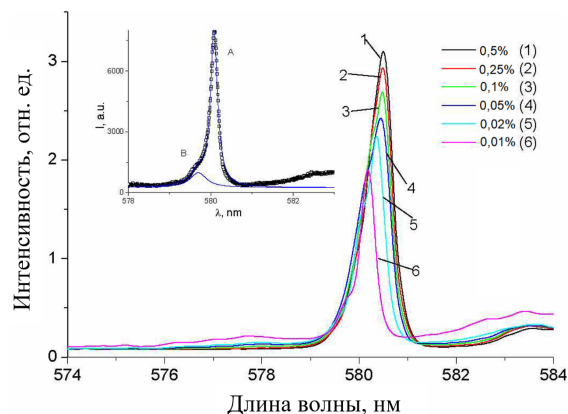


Рисунок 2.5 – Спектр люминесценции пленок поли(N-эпоксипропилкарбазола) с различным содержанием наноструктурного порошка европия

Характерный переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  свидетельствует о том, что ион  $\text{Eu(III)}$  занимает позицию симметрии  $C_{nv}$ ,  $C_n$  или  $C_s$ . Поскольку как возбужденное, так и основное состояние перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  являются невырожденными, отдельный пик полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  соответствует отдельному иону  $\text{Eu(III)}$  в нанокристалле.

В катодолюминесцентном спектре одного из полученных порошков европия проявляются полосы люминесценции, связанные с  $\text{Eu}^{3+}$ , и широкая полоса с максимумом около 460 нм (рисунок 2.6). При рассмотрении переходов  $\text{Eu}^{3+}$  с уровня  ${}^5D_0$  в спектре можно установить, что он характерен для аморфного оксидного соединения, где  $\text{Eu}^{3+}$  занимает позиции, преимущественно близкие к  $C_{2v}$ .

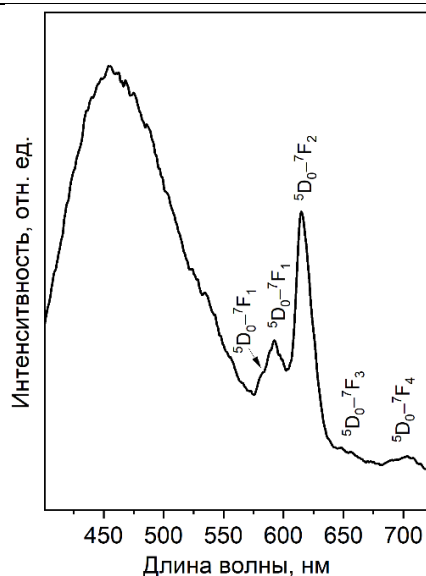


Рисунок 2.6 – Спектр люминесценции наноструктурированного порошка европия

При детальном рассмотрении переходов  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 2.6) можно установить, что в спектрах появляются дополнительные полосы в области переходов  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  и  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ , не характерные для аморфных соединений.

#### Заключение

Разработана методика получения нанокомпозитных органо-неорганических пленок, легированных редкоземельными элементами. Приготовлена серия стабильных растворов на основе поливинилбутираля в различных растворителях. Проведены исследования вязкости полученных растворов, экспериментальным путем установлено, что оптимальной является концентрация поливинилбутираля в этиловом спирте от 5 масс. % до 8 масс. %. При установленных концентрациях исходные растворы имеют однородную структуру и необходимую вязкость для нанесения методом центрифугирования.

Проведены исследования показателя преломления и толщины полученных полимерных слоев. Полученные пленки имеют толщину от 2,85 до 3,1 мкм и показатель преломления равный 1,5, что согласуется с результатами, представленными в публикациях [7].

Проведены исследования адгезии получаемых материалов. Установлены зависимости физических свойств полученных материалов от условий синтеза, типа растворителя и метода нанесения на подложку. Установлено, что использование различных растворителей не оказывает существенного влияния на адгезию к подложке полученных полимерных композиционных покрытий. Все покрытия имеют самый высокий класс адгезии. Установлено, что при увеличении температуры сушки свыше  $150^\circ\text{C}$  адгезия

покрытий снижается. Полимерные покрытия, прошедшие термообработку при  $(175-200)^\circ\text{C}$ , имеют класс адгезии – 1.

Установлено, что при температурах сушки вплоть до  $125^\circ\text{C}$  изменений в оптических характеристиках полученных пленок нет. При увеличении температуры сушки больше  $125^\circ\text{C}$  происходит деградация поливинилбутираля, что приводит к ухудшению оптических и спектрально-люминесцентных свойств. Увеличение концентрации вводимых солей редкоземельных элементов приводит к ухудшению пропускания на 2–3%. Использование растворителей различного типа не оказывает влияния на оптические свойства получаемых пленок.

Проведены исследования топографии поверхности полученных полимерных пленок, содержащих наноструктурные порошки европия. Результаты исследования указывают на однородную структуру полученных пленок без видимых включений. Шероховатость поверхности изменяется в пределах от 7 нм до 9 нм, что свидетельствует о равномерном распределении наноструктурных порошков европия по поверхности пленки.

Из результатов анализа спектрально-люминесцентных свойств полученных материалов следует, что ион  $\text{Eu}(\text{III})$  занимает позицию симметрии  $C_{nv}$ ,  $C_n$  или  $C_s$ . Поскольку как возбужденное, так и основное состояние перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  являются невырожденными, отдельный пик полосы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  соответствует отдельному иону  $\text{Eu}(\text{III})$  в нанокристалле.

Разработанные нанокомпозитные материалы, содержащие комплексы редких земель, являются перспективными материалами в качестве фотоактивного слоя для получения органических фотоэлектрических элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Солнечные элементы на основе органических и органо-неорганических материалов / В.В. Лобанов, М.И. Теребинская, О.В. Филоненко, О.И. Ткачук // Поверхность. – 2019. – № 11 (26). – С. 270–343.
2. Photoluminescence properties of new dinuclear  $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$  and mononuclear  $\text{Eu}(\text{TFA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$  complexes / V.I Verlan, I.P. Culeac, O. Bordian, M.S. Iovu, A.I. Bulhac, V.E. Zubareva, A.V. Semchenko // Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies XI. – 2023. – Vol. 12493. – P. 1249305.
3. Pandey, P. Rare earth ion (La, Ce, and Eu) doped ZnO nanoparticles synthesized via sol-gel method / P. Pandey, R. Kurchania, F.Z. Haque // Application in dye sensitized solar cells. Optics and Spectroscopy. – 2015. – Vol. 119 (4). – P. 666–671.

4. *Strong coupling of plasmon and nanocavity modes for dual-band, near-perfect absorbers and ultrathin photovoltaics* / C. Hägglund, G. Zeltzer, R. Ruiz, A. Wangperawong, K.E. Roelofs, S.F. Bent // ACS Photonics. – 2016. – Vol. 3 – P. 456–463.

5. *Активные слои легированные редкоземельными металлами для повышения эффективности солнечных элементов* / В.В. Малютина-Бронская, В.Б. Залесский, Т.Р. Леонова, А.М. Поликанин, В.А. Мудрый, А.В. Семченко, В.В. Сидский // Проблемы физики, математики и техники. – 2012. – № 4 (13). – С. 26–29.

6. *ГОСТ 31149-2014 Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза.* – Введ. 01.09.2015. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2015. – 12 с.

7. *Novel conductive multi-walled polymeric nanotubes of poly(diazoaminobenzene) for single-layer polymer solar cell* / S. Shabzendedar, A.R. Modarresi-Alam, A. Bahrpeyma, M. Noroozifar, K. Kerman // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Vol. 149. – P. 104529.

*Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проекты T22МЛД-003 и T22УЗБ-074 и НАЦР Республики Молдова, проекты 20.80009.5007.14, 22 80013.5007.6ВІ.*

*Поступила в редакцию 05.09.2023.*

#### **Информация об авторах**

*Гайшуун Владимир Евгеньевич* – к.ф.-м.н., доцент  
*Семченко Алина Валентиновна* – к.ф.-м.н., доцент  
*Верлан Виктор Ион* – д.ф.-м.н.  
*Коваленко Дмитрий Леонидович* – к.ф.-м.н., доцент  
*Васькевич Василий Васильевич* – ст. преподаватель  
*Тюленкова Ольга Ивановна* – ст. науч. сотр.,  
*Данильченко Константин Дмитриевич* – мл. науч. сотр.  
*Маевский Александр Артурович* – мл. науч. сотрудник  
*Юлдашев Шавкат Узгенович* – д.ф.-м.н., профессор