

Рентгеноструктурный анализ и оптические свойства композитов LDPE – Bi_2Te_3

Айсель Гамзаева

Гянджинский Государственный Университет
ayselhemzeyeva15@gmail.com

1. Введение

Как известно, соединения типа Bi_2Te_3 и твёрдые растворы на их основе нашли практическое применение в качестве термоэлектрических материалов. Для более широкого использования необходимо повышение термоэлектрической эффективности, что обычно достигается легированием этих соединений или подбором определённых составов твёрдых растворов. Теоретические расчёты [1] указывают, что значительного увеличения термоэлектрической эффективности можно достичь использованием низкоразмерных структур (тонкие плёнки, нанонити, нанокристаллы и т.п.) на основе этих соединений.

Нанокompозиты были получены путём термического прессования полиэтилена низкой плотности (LDPE - Low Density Polyethylene) и Bi_2Te_3 в порошкообразном состоянии с весовой концентрацией 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% и 70% [2]. Предварительно порошок просеивался через специальное ситечко и размеры нанокристаллитов Bi_2Te_3 не превышали 50 нм.

Целью настоящей статьи является исследование оптических свойств нанокompозитов – матрицы LDPE с наполнителем в виде нанокристаллитов Bi_2Te_3 .

2. Характеризация нанокompозитов

Характеризация нано композитных образцов проводилась методами дифракции рентгеновских лучей и комбинационного рассеяния света.

Рентгенодифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре *Bruker D2-PHASER*. На рисунке 1 представлены дифрактограммы нанокompозитов LDPE - Bi_2Te_3 различной концентрации (5%, 10%, 30%, 40%, 50%, 60% и 70%). Хорошо заметно, что при низких концентрациях Bi_2Te_3 (5%, 10%) при углах 2θ примерно равными

21,6° и 24,0°, по значению интенсивностей доминируют рефлексы, характерные для матрицы – LDPE. С увеличением концентрации Bi_2Te_3 интенсивность рефлексов, характерных для Bi_2Te_3 , возрастает, а интенсивность рефлексов при углах 21,6 и 24 градуса существенно падает.

В Таблице 1 приведены средние размеры нанокристаллитов, оцененные по формуле Шеррера. Как видно из Табл. 1 средние размеры нанокристаллитов действительно находятся в пределах 50

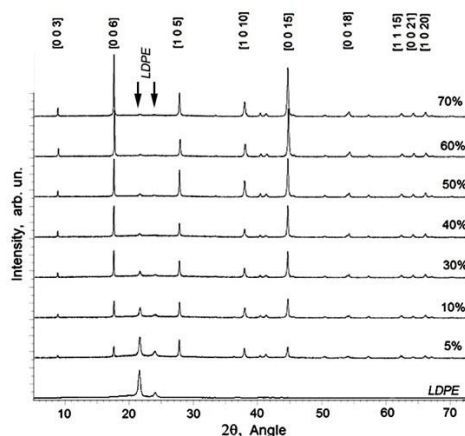


Рисунок 1. Дифракция рентгеновских лучей в нанокомпозитах LDPE - Bi_2Te_3 с различной концентрацией наночастиц (5%, 10%, 30%, 40%, 50%, 60% и 70%).

Содержание Bi_2Te_3 (%)	Полуширина спектр. линии (градусы)	Размеры кристаллитов (нм)
5	0.245	33.2
10	0.255	31.9
30	0.252	32.3
40	0.239	34.0
50	0.278	29.3
60	0.291	27.9
70	0.299	27.2

Таблица 1. Средние размеры кристаллитов Bi_2Te_3 в нанокомпозитах.

нм и уменьшаются, примерно на 20%, с увеличением концентрации Bi_2Te_3 . Однако, последняя тенденция вряд ли свидетельствует о реальных изменениях размеров нанокристаллитов, ввиду больших погрешностей при их оценке, обусловленных слабой интенсивностью дифракционных пиков при низкой концентрации Bi_2Te_3 .

Исследования комбинационного рассеяния света проводились на трехмерном конфокальном рамановском микроспектрометре *Nanofinder 30* (*Tokyo Instr.*), длина волны возбуждения $\lambda = 532$ нм. Радиус сечения

падающего на наноккомпозит лазерного луча был равен примерно 4 мкм. Исследования проводились в геометрии обратного рассеяния. Приёмником излучения служила охлаждаемая CCD-камера (-70°C), работающая в режиме счета фотонов. Все измерения сделаны при времени экспозиции 20 секунд и мощности возбуждающего излучения 10 мВт. Точность определения положения спектральной линии была не хуже $0,5\text{ см}^{-1}$.

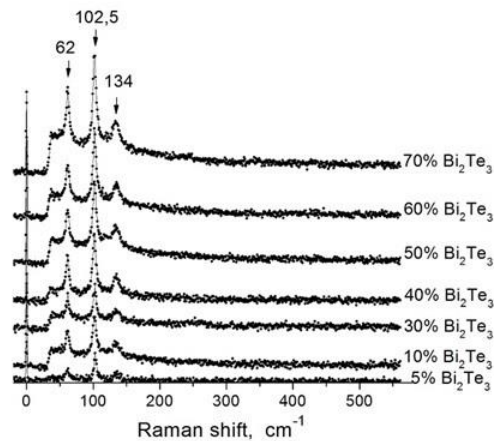


Рисунок 2. Спектры комбинационного рассеяния наноккомпозитов с различными концентрациями Bi_2Te_3 (5%, 10%, 30%, 40%, 50%, 60% и 70%).

Результаты исследований спектров комбинационного рассеяния на наноккомпозитах с различными концентрациями наполнителя Bi_2Te_3 (5%, 10%, 30%, 40%, 50%, 60% и 70%) представлены на рисунке 2. Хорошо видно, что в данной геометрии рассеяния для всех концентраций наполнителя Bi_2Te_3 отчётливо наблюдаются характерные для Bi_2Te_3 три КР-активные моды [3]: на частоте 62 см^{-1} (A_{1g}^1), на частоте $102,5\text{ см}^{-1}$ (E_g^2) и на частоте 134 см^{-1} (A_{1g}^2). С увеличением концентрации наполнителя Bi_2Te_3 интенсивность рамановских мод возрастает.

3. Эллипсометрические измерения и анализ полученных данных

Для исследования оптических параметров наноккомпозитов нами были проведены спектральные эллипсометрические исследования, являющиеся высокочувствительным и точным оптическим методом исследования поверхностей и границ раздела различных сред. Этот метод основан на изучении изменения состояния поляризации отражённого света после взаимодействия его с поверхностью границ раздела этих сред. Измерения проводились на эллипсометре оптического диапазона M-2000 DI (J.A. Woollam Co, Inc.). Спектральная зависимость эллипсометрических параметров Δ и Ψ снималась в диапазоне энергий фотонов 1-6 эВ с шагом 50 мэВ при углах падения в диапазоне 60° - 75° .

Основное уравнение эллипсометрии, связывающее между собой эллипсометрические параметры Δ , Ψ и комплексные значения коэффициентов отражения Френеля r_p и r_s для p и s компонентов эллиптически поляризованного света записывается в виде [4]:

$$\operatorname{tg}(\Psi) \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad (1)$$

Выбор адекватной оптической модели, правильно описывающей отражающие свойства исследуемого образца является одним из важных этапов при эллипсометрических исследованиях. В наших исследованиях наиболее подходящей оптической моделью оказалась система, содержащая один и более слоев с разной стехиометрией, так как в образцах отсутствовала единая стехиометрия из-за кластеризации наночастиц и полиэтилена. Таким образом, для решения обратной эллипсометрической задачи в связи с неоднородностью нанокомпозитов нами была выбрана модель "однородная подложка – однородный слой" [4]. Вычисления проводились на основе аппроксимации эффективной среды (Effective Medium Approximation, EMA) приближением Бруггемана [5]:

$$\sum_{j=1}^n \rho_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_j + 2\varepsilon_{ef}} = 0 \quad (2)$$

Здесь ρ_j - доля j -того вещества, ε_j - диэлектрическая постоянная j -того вещества, ε_{ef} - эффективная диэлектрическая постоянная.

Так как ε комплексная величина, то для него запишем:

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (3)$$

Для расчета n и k , показателя преломления и экстинкции, соответственно, применялись формулы (4) и (5).

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2}}{2}} \quad (4)$$

$$k = \frac{\varepsilon_i}{\sqrt{2\left(\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2}\right)}} \quad (5)$$

Приближение Бруггемана для слоев нанокompозитов состоящих из двух компонентов - наночастиц Bi_2Te_3 и полиэтилена примет вид:

$$\rho_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} \frac{\varepsilon_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} + 2\varepsilon_{ef}} + \rho_{PE} \frac{\varepsilon_{PE} - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_{PE} + 2\varepsilon_{ef}} = 0 \quad (6)$$

Здесь $\rho_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ и ρ_{PE} доля Bi_2Te_3 и PE соответственно, $\varepsilon_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ - диэлектрическая постоянная Bi_2Te_3 , ε_{PE} - диэлектрическая постоянная PE, ε_{ef} - эффективная диэлектрическая постоянная.

Применив приближение Бруггемана (6), для указанных номинальных концентраций, были рассчитаны спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции, представленные на рисунке 3. Из рисунка 3 становится понятным, какой должна быть дисперсия в идеальном нанокompозите с увеличением содержания наночастиц Bi_2Te_3 .

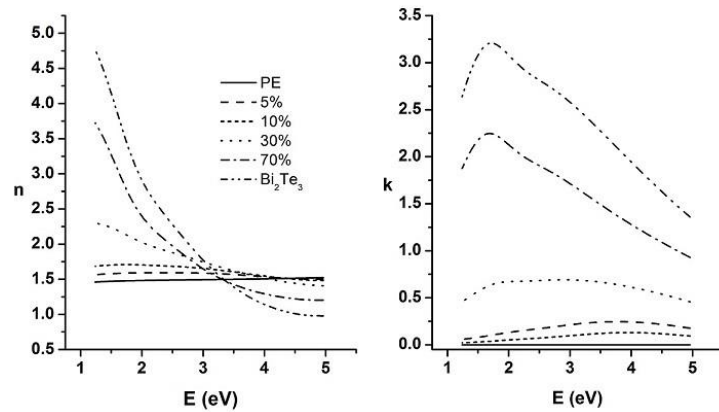


Рисунок 3. Показатели преломления и экстинкции, рассчитанные при указанных номинальных концентрациях, в диапазоне энергий 1-5 eV.

Однако, наблюдается отклонение расчетных величин показателей преломления и экстинкции (рис.3) от измеренных экспериментально, что указывает на неоднородность образцов. При указанной технологии получения неизбежно внедрение в нанокompозиты воздушных полостей. Для слоев содержащих еще и третий компонент "воздух" (void) приближение Бруггемана примет вид:

$$\rho_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} \frac{\varepsilon_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} + 2\varepsilon_{ef}} + \rho_{PE} \frac{\varepsilon_{PE} - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_{PE} + 2\varepsilon_{ef}} + (1 - \rho_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} - \rho_{PE}) \frac{\varepsilon_{\text{Void}} - \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_{\text{Void}} + 2\varepsilon_{ef}} = 0 \quad (7)$$

здесь ϵ_{Void} - диэлектрическая постоянная воздуха.

Необходимо отметить, что физически разумная модель с наименьшей средней стандартной ошибкой (MSE, Mean Standard Error) считается наиболее достоверной. Нами были вычислены величины MSE для всех концентраций нанокompозитов. Оказалось, что для нанокompозитов с содержанием наночастиц Bi_2Te_3 концентрациями 5%, 10%, 30%, 40% и 50% является подходящей модель "один слой-подложка". Однако, для концентраций 60% и 70% при использовании указанной модели, величина MSE получалась большим. В этом случае, для нанокompозитов с номинальной концентраций наночастиц Bi_2Te_3 60% и 70%, наиболее подходящей оказалась модель с тремя слоями, что связано с возрастанием неоднородности из-за роста концентрации наночастиц. Величины MSE с учётом вышеизложенного приведены в таблице 2.

Образец	5% Bi_2Te_3	10% Bi_2Te_3	20% Bi_2Te_3	30% Bi_2Te_3	40% Bi_2Te_3	50% Bi_2Te_3	60% Bi_2Te_3	70% Bi_2Te_3
MSE	5.7	6.7	7.1	5.3	6.6	7.8	5.1	6.9

Таблица 2. Величины MSE для нанокompозитов с различной номинальной концентрацией наночастиц Bi_2Te_3 .

Полученные величины MSE свидетельствуют о хорошем соответствии построенной модели с экспериментальными данными. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные кривые) Ψ и Δ для нанокompозита концентраций наночастиц Bi_2Te_3 30% показаны на рисунке 4. Из рисунка 4 видно хорошее согласие между экспериментальными и расчетными (пунктирные

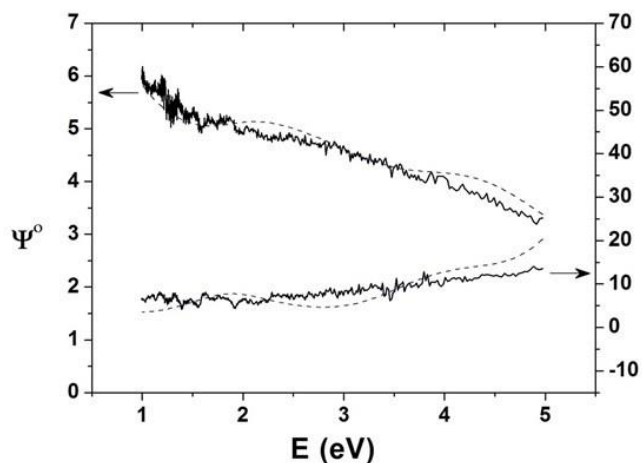


Рисунок 4. Параметры спектроскопической эллипсометрии для нанокompозита с концентрацией наночастиц Bi_2Te_3 30%. Сплошной линией обозначены экспериментальные данные, штриховой линией обозначены расчётные данные.

кривые) данными.

Вычисленные в приближении Бруггемана, концентрации и толщины слоёв приведены в таблице 3 (для концентраций наночастиц 5%, 10%, 30%, 40%, 50%) и таблице 4 (для концентраций наночастиц 60% и 70%).

Подложка	Образец	5% Bi ₂ Te ₃	10% Bi ₂ Te ₃	20% Bi ₂ Te ₃	30% Bi ₂ Te ₃	40% Bi ₂ Te ₃	50% Bi ₂ Te ₃	
	Толщина	200 мкм	200 мкм	200 мкм	200 мкм	200 мкм	200 мкм	200 мкм
	Bi ₂ Te ₃ , %	5	8.7	10.6	10.1	11.7	11.6	
	Воздух, %	1	16.1	26.5	27.8	31.1	10.3	
Слой 1	Толщина	63 нм	53 нм	49 нм	48 нм	46 нм	56 нм	
	Bi ₂ Te ₃ , %	2.8	4.8	5.5	5.3	6	7.9	

Таблица 3. Концентрации и толщины слоёв в рамках однослойной модели.

Подложка	Образец	60% Bi ₂ Te ₃	70% Bi ₂ Te ₃
	Толщина	200 мкм	200 мкм
	Bi ₂ Te ₃ , %	23.4	49.5
	Воздух, %	1	16.1
Слой 1	Толщина	138 нм	108 нм
	Bi ₂ Te ₃ , %	39.3	26.8
	Воздух, %	58.1	58.7
Слой 2	Толщина	25 нм	50 нм
	Bi ₂ Te ₃ , %	16.7	23.8
	Воздух, %	2.8	2.5
Слой 3	Толщина	31 нм	62 нм
	Bi ₂ Te ₃ , %	8.4	8

Таблица 4. Концентрации и толщины слоёв в рамках трёхслойной модели.

Из представленных таблиц 3 и 4 хорошо видно, что номинальные концентрации не соответствуют измеренным в ходе эллипсометрии. Это связано с кластеризацией в образцах и недостающая часть нанокристалитов скапливается в кластерах, что будет показано далее в работе. В работе [6] описана методика исследования корреляции между деполяризацией D и зернистостью и определения среднего размера зёрен. Применительно к нашему случаю, эти исследования помогли оценить средние размеры микрокластеров, образованных группами наночастиц. Как видно из рисунка 5, с увеличением энергии фотона (уменьшением длины волны) деполяризация образца сначала следует критерию Рэлея для шероховатой поверхности (т.е. для меньшего угла падения она больше, чем для большего). Однако при достижении энергии соответствующие длинам волн 200-250 нм, наблюдается

прямо противоположное поведение (т.е. деполяризация для меньшего угла падения меньше чем для большего), как ясно видно на вставке к рисунку 5.

Согласно [6] значение 200-250 нм соответствуют средним размерам микрокластеров, образованных наночастицами телурида висмута. Принимая во внимание, что средний размер наночастиц составляет 50 нм, можно заключить, что наночастицы в исследованном образце образуют микрокластеры состоящие из 4-5 наночастиц.

Следует отметить, что размеры кристаллитов измеренных методом рентгеновской дифракции относятся к одиночным кристаллитам, а не к кластерам.

На рисунке 6 показана зависимость поляризации $P=(1-D)$ от синуса угла скольжения γ (сумма углов падения и скольжения составляет 90 градусов). Как видно, из рисунка 6, поляризация P уменьшается с увеличением угла скольжения. Иными словами, для образцов всех составов, поляризация следует критерию Рэлея для шероховатых поверхностей со средним размером неоднородностей меньшим

длины волны, что для энергии фотона 4 эВ составляет 310 нм.

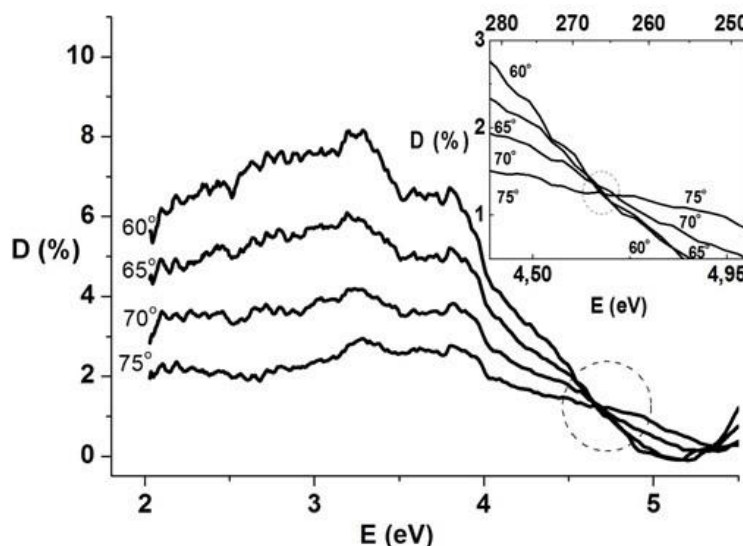


Рисунок 5. Деполяризация D для нанокompозита с 30% содержанием наночастиц Bi_2Te_3 .

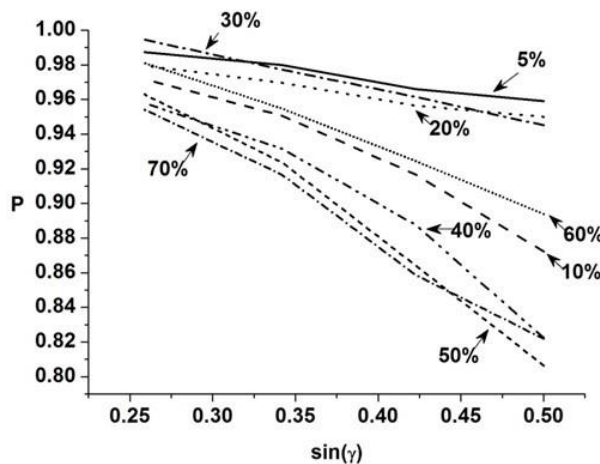


Рисунок 6. Зависимость поляризации P от синуса угла скольжения γ при энергии фотонов 4 эВ (310 нм) для образцов разного состава.

Следует отметить, что эллипсометрические исследования проводились с использованием фокусирующего устройства и размер светового пятна на образце не превышал 250 мкм. Это позволило выбрать достаточно гладкие участки поверхности с наименьшей деполяризацией, а также правильно выбрать угол падения, при которых между эллипсометрическими параметрами и диэлектрической функцией имеется однозначное соответствие. При деполяризации превышающей 5% обеспечение такого соответствия проблематично.

Поскольку наиболее предпочтительными (с точки зрения чувствительности) являются эллипсометрические измерения при углах близких к углу Брюстера материала, то следовало бы восстанавливать диэлектрическую функцию по эллипсометрическим данным, полученным на углах близких к 60° (угол Брюстера полиэтилена при $n=1.5$). Однако учитывая реальную деполяризацию (рисунок 5), только образцы с содержанием 5, 20 и 30% Bi_2Te_3 одновременно удовлетворяют как критерию по деполяризации ($<5\%$) так и условию по углу (60°). Для остальных составов при восстановлении диэлектрической функции за основу брались эллипсометрические данные полученные при углах $70-72^\circ$, при которых деполяризация находилась в пределах допустимого уровня (рисунок 6).

4. Заключение.

Таким образом, нами получены и охарактеризованы методами дифракции рентгеновских лучей и спектров комбинационного рассеяния света нанокompозиты - матрицы LDPE с наполнителем в виде нанокристаллитов Bi_2Te_3 .

Методами спектроскопической эллипсометрии обнаружено отклонение номинальных концентраций наночастиц Bi_2Te_3 от их реального содержания в нанокompозите. Вследствие неоднородности нанокompозитов предложены различные многослойные модели. Проведены вычисления на основе аппроксимации эффективной среды (Effective Medium Approximation, EMA) приближением Бруггемана, получена дисперсия мнимой и действительной частей диэлектрической функции. В данной работе объяснена природа неоднородностей в нанокompозитах, путём изучения деполяризующих свойств нанокompозитов.

Список литературы

- [1] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B, **47**, 12727 (1993).
- [2] Э.М. Годжаев, С.Ш. Кахраманов, К.Дж. Гюльмамедов, А.Ю. Гамзаева.
Термоэлектричество. N.3, 21 (2013).
- [3] W. Richter, H. Kohler, C.R. Becker. Phys. Stat. Sol. (b), **84**, 619 (1977).
- [4] H. Fujiwara. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications,
West Sussex, John Wiley & Sons Ltd (2007).
- [5] D. Stroud. Superlattices and Microstructures, **23**, 567 (1998).
- [6] N. Mamedov, Y. Shim, H. Toyota, K. Wakita, N. Yamamoto, and S. Iida.
Phys. Stat. Sol. (a), 203, 2873 (2006).