

Оптические свойства полиэтилена, наполненного нанокристаллитами Bi_2Te_3

© А.Ю. Гамзаева¹, Э.Г. Ализаде², Н.Т. Мамедов², Н.А. Абдуллаев^{2,†}, И.Р. Амирасланов²,
Е.Н. Алиева², Х.Н. Ахмедова², Г.Х. Аждаров², К.Ш. Кахраманов², С.А. Немов³

¹ Гянджинский государственный университет,
Az-2003 Гянджа, Азербайджан

² Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

† E-mail: abnadir@mail.ru

(Получена 21 мая 2018 г. Принята к печати 10 сентября 2018 г.)

Путем термического прессования полиэтилена низкой плотности и Bi_2Te_3 в порошкообразном состоянии с размерами нанокристаллов ~ 50 нм, получены композитные смеси с различной концентрацией составляющих. Полученные образцы, предварительно охарактеризованные методами рентгеновской дифрактометрии и комбинационного рассеяния света, исследованы методом спектроскопической эллипсометрии в интервале энергий фотонов 1–6 эВ. На основе измеренных оптических констант полиэтилена и кристалла Bi_2Te_3 , в приближении эффективной среды Бруггемана, рассчитаны диэлектрические функции для композитов с номинальной весовой концентрацией Bi_2Te_3 5, 10, 30, 40, 50, 60 и 70%. Анализ деполаризационных особенностей отраженного света позволил установить реальную неоднородность исследуемых композитных образцов, обусловленную кластеризацией нанокристаллитов при увеличении весовой концентрации Bi_2Te_3 в полиэтилене и предложить наиболее достоверную оптическую модель полученных композитов.

DOI: 10.21883/FTR.2019.02.47105.8912

1. Введение

Как известно, соединения типа Bi_2Te_3 и твердые 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 определенных составов твердых растворов. Теоретические расчеты [1] указывают, что значительного увеличения термоэлектрической эффективности можно достичь использованием низкоразмерных структур (тонкие пленки, нанонити, нанокристаллы и т.п.) на основе этих соединений.

Нанокompозиты были получены путем термического прессования полиэтилена низкой плотности (LDPE — Low Density Polyethylene) и Bi_2Te_3 в порошкообразном состоянии с массовой 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.

Цель настоящей статьи заключается в исследовании оптических свойств нанокompозитов — матрицы LDPE с наполнителем в виде нанокристаллитов Bi_2Te_3 .

2. Характеризация нанокompозитов

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

Рентгенодифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Bruker D2-PHASER. На рис. 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

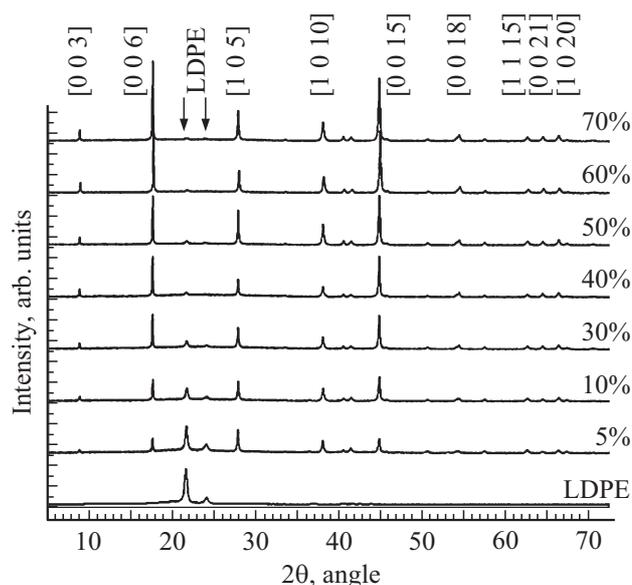


Рис. 1. Дифракция рентгеновских лучей в нанокompозитах LDPE– Bi_2Te_3 с различной концентрацией наночастиц (5, 10, 30, 40, 50, 60 и 70%).

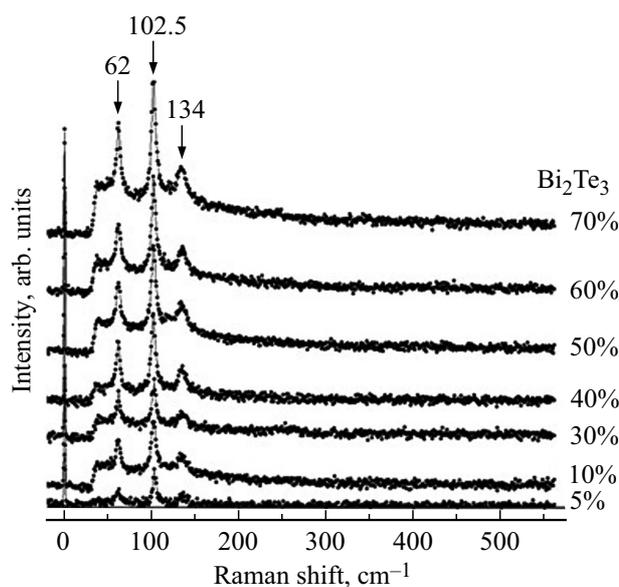
Таблица 1. Средние размеры кристаллитов Bi_2Te_3 в нанокompозитах

Содержание Bi_2Te_3 , %	Полуширина спектральной линии, град	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

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° существенно падает.

В табл. 1 приведены средние размеры нанокристаллитов, оцененные по формуле Шеррера. Как видно из табл. 1, средние размеры нанокристаллитов действительно находятся в пределах 50 нм и уменьшаются на $\sim 20\%$ 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 (КР) света проводились на трехмерном конфокальном рамановском микроспектрометре Nanofinder 30 (Tokyo Instr.), длина волны возбуждения $\lambda = 532$ нм. Радиус сечения

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

падающего на нанокompозит лазерного луча был равен ~ 4 мкм. Исследования проводились в геометрии обратного рассеяния. Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера (-70°C), работающая в режиме счета фотонов. Все измерения сделаны при времени экспозиции 20 с и мощности возбуждающего излучения 10 мВт. Точность определения положения спектральной линии была не хуже 0.5 cm^{-1} . Результаты исследований спектров комбинационного рассеяния на нанокompозитах с различными концентрациями наполнителя Bi_2Te_3 (5, 10, 30, 40, 50, 60 и 70%) представлены на рис. 2. Хорошо видно, что в данной геометрии рассеяния для всех концентраций наполнителя Bi_2Te_3 отчетливо наблюдаются характерные для Bi_2Te_3 три КР-активные моды [3]: на частоте 62 cm^{-1} (A_{1g}^1), на частоте 102.5 cm^{-1} (E_g^2) и на частоте 134 cm^{-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 нанокompозитов 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 отраженного 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 $60-75^\circ$.

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 компонент эллиптически поляризованного света, записывается в виде [4]

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

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 нанокompозитов нами была выбрана модель „однородная подложка — однородный слой“ [4]. Вычисления проводились на основе

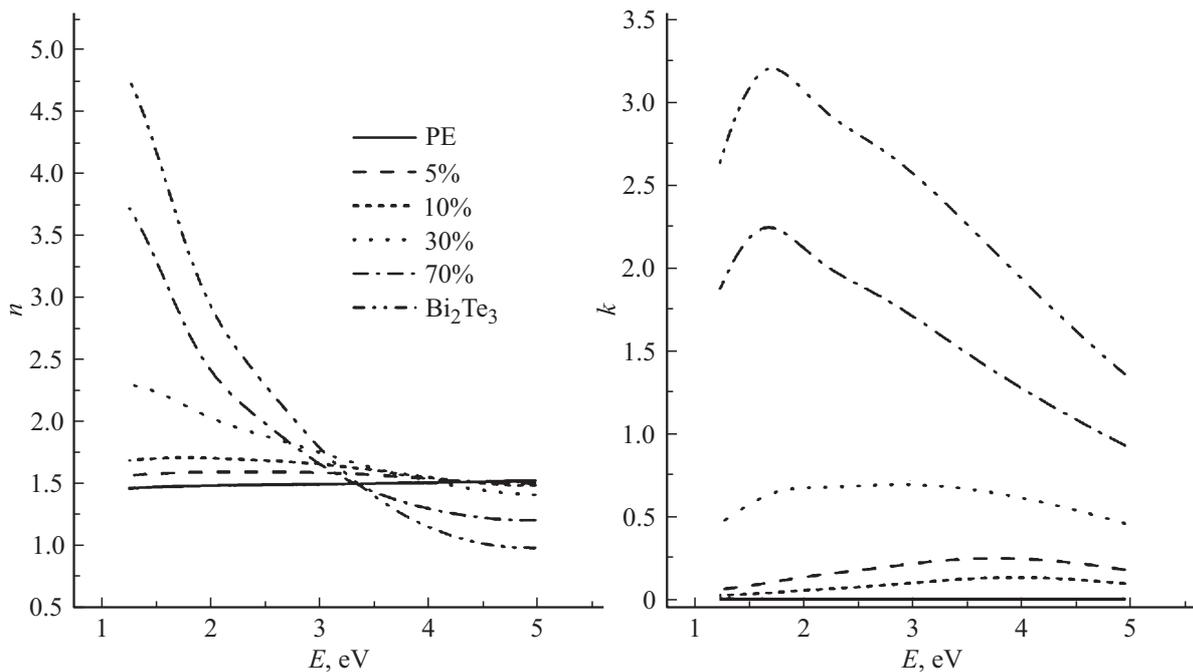


Рис. 3. Показатели преломления и экстинкции, рассчитанные при указанных номинальных концентрациях, в диапазоне энергий 1–5 эВ.

аппроксимации эффективной среды (Effective Medium Approximation, EMA) приближением Бруггемана [5]:

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

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

Так как ϵ — комплексная величина, для него запишем

$$\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i. \quad (3)$$

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

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2}}{2}}, \quad (4)$$

$$k = \frac{\epsilon_i}{\sqrt{2(\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2})}}. \quad (5)$$

Приближение Бруггемана для слоев нанокомпозитов, состоящих из двух компонентов — наночастиц Bi_2Te_3 и полиэтилена, примет вид

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

Здесь $\epsilon_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ и ρ_{PE} — Bi_2Te_3 и PE соответственно, $\epsilon_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ — 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 рис. 3. Из рис. 3 становится понятным, какой должна быть дисперсия в идеальном нанокompозите с увеличением содержания наночастиц Bi_2Te_3 .

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

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

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%

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

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

Таблица 3. Концентрации и толщины слоев в рамках одно-слойной модели

Содержание Bi_2Te_3 , %		5	10	20	30	40	50
Подложка	Толщина, мкм	200	200	200	200	200	200
	Bi_2Te_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, нм	63	53	49	48	46	56
	Bi_2Te_3 , %	2.8	4.8	5.5	5.3	6	7.9

Таблица 4. Концентрации и толщины слоев в рамках трех-слойной модели

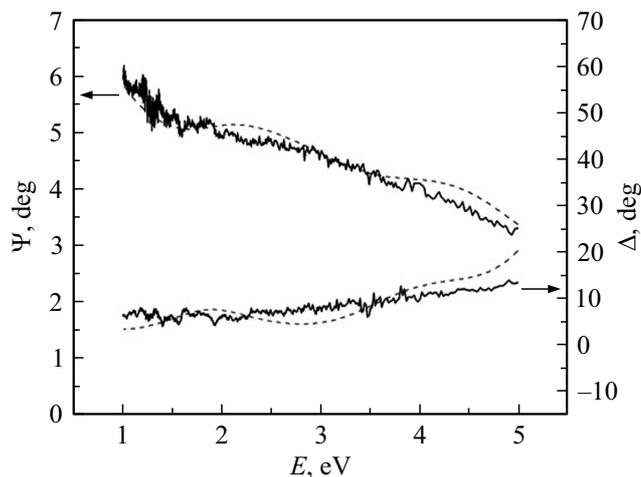
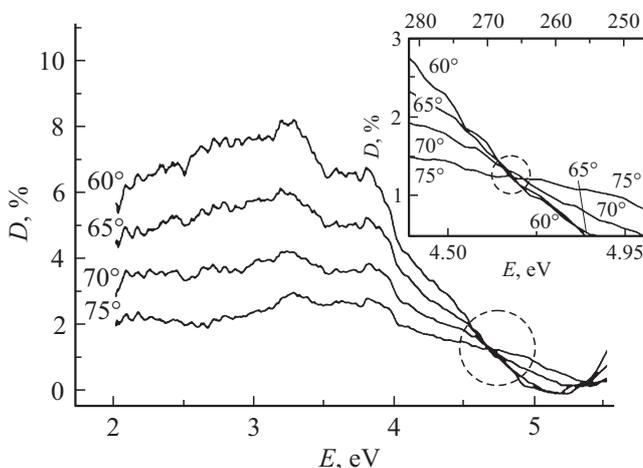
Концентрация Bi_2Te_3 , %		60	70
Подложка	Толщина, мкм	200	200
	Bi_2Te_3 , %	23.4	49.5
	Воздух, %	1	16.1
Слой 1	Толщина, нм	138	108
	Bi_2Te_3 , %	39.3	26.8
	Воздух, %	58.1	58.7
Слой 2	Толщина, нм	25	50
	Bi_2Te_3 , %	16.7	23.8
	Воздух, %	2.8	2.5
Слой 3	Толщина, нм	31	62
	Bi_2Te_3 , %	8.4	8

при использовании указанной модели величина MSE получалась большей. В этом случае для нанокompозитов с номинальной концентрацией 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 учетом вышеизложенного приведены в табл. 2.

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

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

Из представленных табл. 3 и 4 хорошо видно, что номинальные концентрации не соответствуют измеренным в ходе эллипсометрии. Это связано с кластеризацией в образцах и недостающая часть нанокристаллитов скапливается в кластерах, что будет показано далее. В работе [6] описана методика исследования корреляции между деполяризацией D и зернистостью и определения среднего размера зерен. Применительно к нашему случаю, эти исследования помогли оценить средние размеры микрокластеров, образованных группами наночастиц. Как видно из рис. 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, соответствующей длинам волн 200–250 нм, наблюдается прямо противоположное поведение (т.е. деполя-

**Рис. 4.** Параметры спектроскопической эллипсометрии для нанокompозита с концентрацией наночастиц Bi_2Te_3 30%. Сплошной линией обозначены экспериментальные данные, штриховой — обозначены расчетные данные.**Рис. 5.** Деполяризация D для нанокompозита с 30% содержанием наночастиц Bi_2Te_3 .

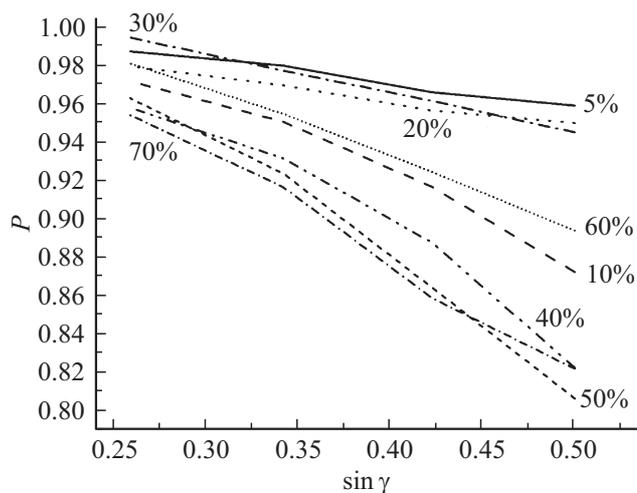


Рис. 6. Зависимость поляризации P от синуса угла скольжения γ при энергии фотонов 4 эВ (310 нм) для образцов разного состава.

ризация для меньшего угла падения меньше, чем для большего), как ясно видно на вставке к рис. 5. Согласно [6], значение 200–250 нм соответствуют средним размерам микрокластеров, образованных наночастицами теллурида 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 рис. 6 показана зависимость поляризации $P = (1 - D)$ от синуса угла скольжения γ (сумма углов падения и скольжения составляет 90°). Как видно из рис. 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.

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 (рис. 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 $70\text{--}72^\circ$, при которых деполяризация находилась в пределах допустимого уровня (рис. 6).

4. Заключение

Таким образом, нами получены и охарактеризованы методами дифракции рентгеновских лучей и спектров комбинационного рассеяния света наноконкомпозиты — 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 наноконкомпозите. Вследствие неоднородности наноконкомпозитов 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 наноконкомпозитах путем изучения деполяризующих свойств наноконкомпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики (гранты № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1 и № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1).

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, № 3, 21 (2013).
- [3] W. Richter, H. Kohler, C.R. Becker. Phys. Status Solidi B, **84**, 619 (1977).
- [4] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons Ltd, 2007).
- [5] D. Stroud. Superlat. Microstr., **23**, 567 (1998).
- [6] N. Mamedov, Y. Shim, H. Toyota, K. Wakita, N. Yamamoto, S. Iida. Phys. Status Solidi A, **203**, 2873 (2006).

Редактор Г.А. Оганесян

Optical properties of polyethylene filled with Bi_2Te_3 nanocrystallites

A.Yu. Gamzayeva¹, E.G. Alizade², N.T. Mamedov²,
N.A. Abdullayev², I.R. Amiraslanov², Y.N. Aliyeva²,
Kh.N. Akhmedova², G.H. Azhdarov²,
K.Sh. Kahramanov², S.A. Nemov³

¹ Ganja State University,
Az-2003, Ganja, Azerbaijan

² Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Composite mixtures of the low density polyethylene (LDPE) and powdered Bi_2Te_3 nanocrystals with different concentration of the constituents were prepared by thermal pressing. The obtained mixtures were preliminary characterized by X-ray diffraction and Raman scattering and then studied by spectroscopic ellipsometry over the photon energy range 1–6 eV. Using Bruggeman effective medium approximation and the values of optical constants obtained for polyethylene and Bi_2Te_3 crystal from spectroscopic ellipsometric measurements, the dielectric function of the ideally homogeneous mixtures of the considered constituents was calculated for compositions with 5, 10, 30, 40, 50, 60 and 70% weight concentrations of Bi_2Te_3 nanocrystallites. The analysis of the depolarization peculiarities of the reflected light allowed to disclose samples' inhomogeneity caused by the clusterization of nanocrystallites with increasing weight concentration of Bi_2Te_3 in polyethylene and to propose a most reliable optical model of the obtained composites.