



Зіанні К.

¹Відділення авіаційної технології, Технологічна освітня установа
Стереа Еллада, 34400 Псахна, Греція;

²Відділення мікроелектроніки, Інститут нанонауки й нанотехнології,
Національний центр наукових досліджень «Демокрит»,
15310 Афіни, Греція

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДУЛЬОВАНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Нанокompозитні матеріали мають потенціал поліпшення термоелектричних (TE) властивостей у порівнянні із матеріалами об'ємного типу. Основний вплив на властивості переносу електронів і фононів виявляє розсіювання на границях/поверхнях розділу та енергетичних бар'єрах. У наноструктурах з 1D моделюванням концентрації лежучих домішок прогнозувалося поліпшення TE фактора потужності за наявності двох фаз для переносу електронів і неоднорідної теплопровідності. Нами досліджено вплив розмірності композитної наноструктури на поліпшення TE ефективності. Дво- і тривимірні неоднорідні наноструктури було змодельовано за допомогою мережевої моделі. Наші результати показують два режими, залежно від розподілу неоднорідності в наноструктурах. Властивості переносу можна пояснити або усередненими властивостями, або утворенням перколяційних шляхів провідності. Наше дослідження показує, що мережевий аналіз може бути корисним при проектуванні термоелектричних композитних матеріалів та для інтерпретації експериментальних даних.

Ключові слова: моделювання, термоелектричні властивості переносу, нанокompозити; мережевий аналіз.

Nanocomposite materials are promising for improved thermoelectric (TE) properties compared to the constituent bulk-like materials. Main effects on electrons and phonons transport properties originate from scattering on boundaries/interfaces and energy barriers. In nanostructures with a 1D doping concentration modulation, a TE power factor enhancement was predicted in the presence of two phases for the electron transport and non-uniform thermal conductivity. We have explored the influence of the composite nanostructure dimensionality on the TE efficiency enhancement. The two- and three- dimensional non-uniform nanostructures have been modeled by a network model. Our results indicate two regimes depending on the distribution of the non-uniformity in the nanostructures. The transport properties can be interpreted by either average properties or by the formation of percolation paths for conduction. Our study indicates that a network analysis could be useful in designing thermoelectric composite materials and to interpret experimental data.

Key words: modeling, thermoelectric transport properties, nanocomposites, network analysis.

Вступ

Ефективні термоелектричні матеріали вимагають покращених властивостей електронного переносу й слабкої теплопровідності. Нанокompозитні матеріали є перспективними

матеріалами для поліпшення термоелектричної ефективності. У нанокмполімерів властивості електронів і фононів розділені завдяки структурній і/або композиційній неоднорідності. Дотепер основою для високоякісних ТЕ установок служили неорганічні матеріали/металоїди або їх композити [1]. Після відкриття ТЕ властивостей полімерів із власною провідністю, таких як поліаніліни, поліпіроли, політіофени або їх похідні, ведеться їх активне дослідження тому, що вони мають порівняно низьку теплопровідність, добру електричну провідність, прості у виготовленні, стійкі на повітрі, легковагі й набагато дешевші у виробництві порівняно з неорганічними аналогами [2, 3]. Недавно було продемонстровано, що впровадження низькорозмірних наноструктур в органічні композитні матеріали [4-5] суттєво поліпшило ТЕ характеристики завдяки міжкомпонентним сполукам, викликаючи розсіювання фононів і перескоки носіїв заряду [6, 7]. До того ж, застосування органічних/неорганічних нанокмполімерів привертає велику увагу завдяки їх винятковим електричним, тепловим і механічним характеристикам [8-16].

Раніше нами було досліджено перспективи поліпшення термоелектричної ефективності в неоднорідних наноструктурах вище режиму квантового обмеження [17-18]. У цьому режимі електрони й фонони можна розглядати як носії об'ємного типу, що відчувають вплив неоднорідностей при русі через наноструктуру. Основний вплив на їх властивості переносу виявляє розсіювання на границях/поверхнях розділу та енергетичних бар'єрах. В одновимірних модульованих наноструктурах (нанодротах) поліпшення ТЕ фактора потужності прогнозувалося за наявності двох фаз для переносу електронів і неоднорідної теплопровідності [18]. Ми досліджували вплив розмірності наноструктури на поліпшення ТЕ ефективності. Двох- і тривимірні неоднорідні наноструктури було змодельовано за допомогою мережевої моделі [19]. Опис моделі наведено у розділі II. У розділі III ми показуємо досліджені нами структури й результати розрахунків властивостей переносу. Основні висновки наведено в розділі IV.

Модель

Нами використано програму мережевої моделі для розрахунків термоелектричних властивостей, тобто загального електричного й теплового опору й загального коефіцієнта Зеєбека модульованих композитних матеріалів [19]. Реальна структура композитного зразка переведена в піксельну сітку, де кожному пікселю привласнюються локальні властивості переносу, включаючи об'ємні властивості, а також контактні властивості із сусідніми пікселями, які можна регулювати з урахуванням реальних границь розділу. Отримані мережі вбудовуються між лівим і правим контактом за постійної температури та з постійним електростатичним потенціалом. За допомогою аналізу методом вузлових потенціалів отримано загальний тепловий і електричний опір структури, а також локальні напруги або різниці температур між пікселями. Як додатковий етап використовуються локальні різниці температур для моделювання локальних напруг Зеєбека, як джерел напруги між пікселями, для одержання загальної напруги Зеєбека й, таким чином, коефіцієнта Зеєбека структури.

Результати й обговорення

Ми змодельовали нанокмполімерні матеріали, що складаються із двох фаз: ТЕ-фази, диспергированої в М-фазі: М-фаза складається з матричного матеріалу із властивостями матеріалу об'ємного типу. ТЕ-фаза складається з матеріалу з поліпшеним коефіцієнтом Зеєбека.

Що стосується провідності, ми розглядаємо ТЕ-фазу як дисперговану в (i) провідній М-фазі або в (ii) ізолюючій М-фазі. У першому (останньому) випадку провідність ТЕ-фази нижча (вища), ніж провідність М-фази.

Досліджується залежність властивостей переносу від сполуки нанокмполімеру, вираженого у вигляді процентного співвідношення (%) фази об'ємного типу (М-фази) у композитному матеріалі. На рис.1 показано три схеми нанокмполімерного матеріалу з різним процентним вмістом фази об'ємного типу.

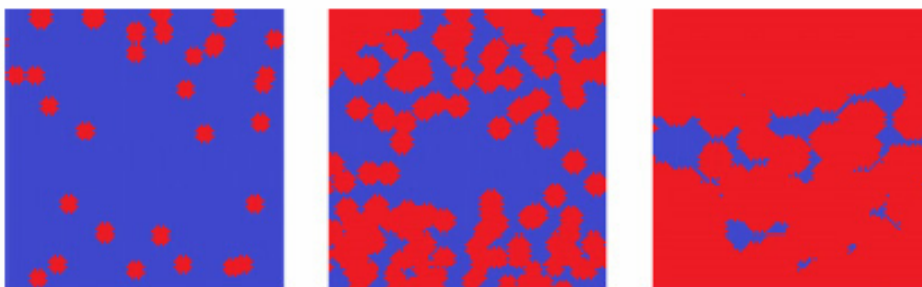


Рис. 1. Двофазний нанокмполімер зі збільшенням процентного вмісту ТЕ-фази (червоний колір) у порівнянні з М-фазою (блакитний колір) зліва направо

(i) ТЕ-фаза, диспергована в провідній М-фазі

Властивості переносу композитного матеріалу показано на рис. 2 і 3 відносно властивостей переносу М-фази об'ємного типу. На лівій панелі рис. 2 показано провідність нанокмполімерного матеріалу. Провідність зростає зі збільшенням процентного вмісту більш провідної М-фази. Нами розглянуто наступні випадки для властивостей переносу двох складових фаз: (а) постійні коефіцієнти Зеєбека й теплопровідність (блакитні квадрати), (б) поліпшений коефіцієнт Зеєбека в ТЕ-фазі й постійна теплопровідність (зелені крапки), (в) поліпшений коефіцієнт Зеєбека й трохи знижена теплопровідність у ТЕ-фазі, $\kappa_{TE}=0.8 \kappa_M$ (малинові трикутники) і (г) поліпшений коефіцієнт Зеєбека й значно знижена теплопровідність у ТЕ-фазі, $\kappa_{TE}=0.1 \kappa_M$ (червоні ромби). Провідність композитного матеріалу у всіх випадках виявилася однаковою (а)-(г). У всіх цих випадках вона зростає від провідності ТЕ-фази до провідності М-фази зі збільшенням процентного вмісту М-фази. На правій панелі рис.2 показано, що теплопровідність композитного матеріалу також зростає від теплопровідності ТЕ-фази до теплопровідності М-фази зі зростанням процентного вмісту М-фази.

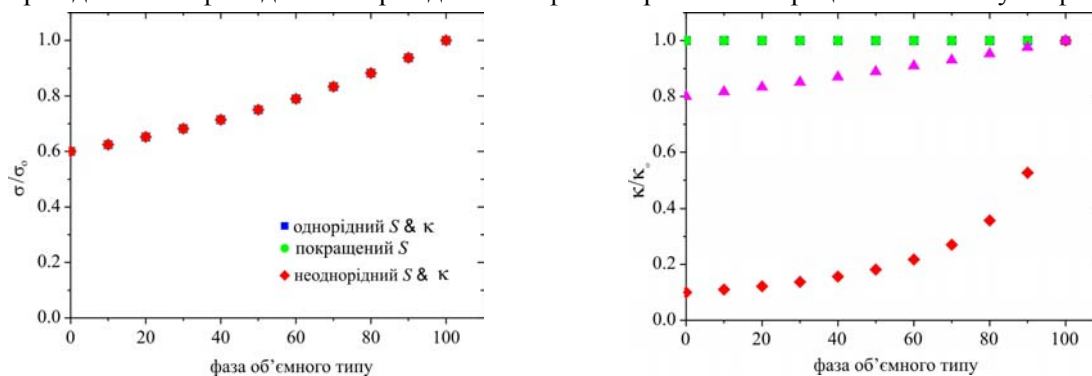


Рис. 2. Електрична провідність (ліва панель) і теплопровідність (права панель) композитного матеріалу як функція процентного вмісту фази об'ємного типу (М-фази).

Пояснення символів дане в тексті статті.

Коефіцієнт Зеебека композитного матеріалу показано на лівій панелі рис.3. Коли теплопровідність ТЕ-фази така ж (зелені крапки) або трохи нижча (малинові трикутники), ніж теплопровідність М-фази, коефіцієнт Зеебека композиту знижується майже лінійно зі збільшенням процентного вмісту М-фази. Менш різке зниження спостерігається, коли теплопровідність ТЕ-фази значно нижча (червоні ромби). У цьому випадку композитний матеріал має поліпшений коефіцієнт Зеебека навіть за низьких концентрацій ТЕ-фази. На правій панелі рис. 3 показано, що в цьому випадку ТЕ фактор потужності композитного матеріалу суттєво поліпшений. Ефективний ТЕ фактор потужності приблизно в 4 рази вищий, ніж у матеріалу об'ємного типу, коли $\sim 10\%$ ТЕ фази диспергировано в композитному матеріалі.

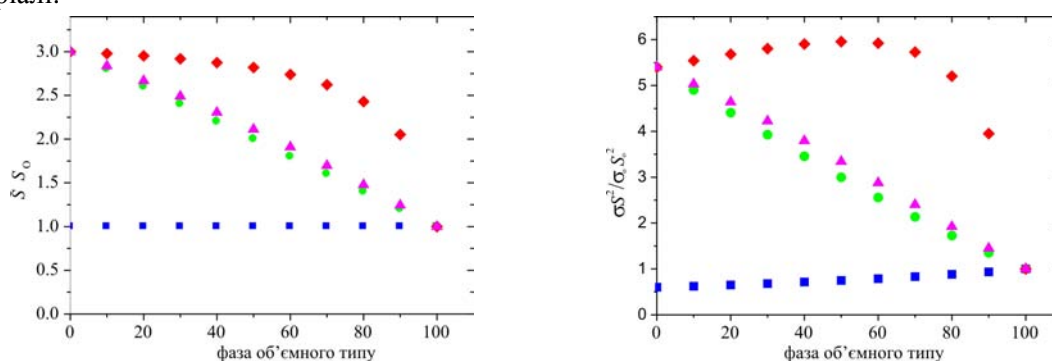


Рис. 3. Коефіцієнт Зеебека (ліва панель) і фактор потужності (права панель) композитного матеріалу як функція процентного вмісту фази об'ємного типу (М-фази).

Символи такі ж, як на рис. 2 і пояснюються в тексті статті.

(ii) ТЕ-фаза, диспергирована в ізолюючій М-фазі

Вважається, що $\sigma_{TE} = 60 \sigma_M$, а теплопровідність постійна. Властивості переносу композитного матеріалу показано на рис.4 і 5 відносно властивостей переносу ТЕ-фази. Провідність композитного матеріалу показано на рис. 4 для структур 3D (блакитні ромби), 2D (зелені крапки) і 1D (червоні квадрати). Як і очікувалося, ефективна провідність знижується зі збільшенням процентного вмісту М-фази. Можна помітити, що зниження відбувається різко й демонструє поріг перколяції, який залежить від розмірності структури матеріалу. В 3D перколяційний шлях формується зі швидкістю концентрації $\sim 0.20-0.30$. В 2D перколяційний шлях проявляється за ~ 0.5 . В 1D перколяційний поріг відсутній, оскільки перколяційний шлях не може бути сформований. У цьому випадку провідність пояснюється ефективною провідністю 1D послідовного резистивного ланцюга. Провідність знижується плавно зі зростанням процентного вмісту ізолюючої М-фази.

Коефіцієнт Зеебека показано на лівій панелі рис.5. Така ж поведінка перколяційного порогу спостерігається для коефіцієнта Зеебека, як і для провідності в 2D і 3D. Лінійне зростання проявляється у випадку 1D аналогічно провідній М-фазі. Властивості переносу пояснюються в обох випадках (i) і (ii) властивостями ефективного середовища, а не властивостями перколяційного шляху.

ТЕ фактор потужності показано на правій панелі рис. 5. Дуже низький ТЕ фактор потужності наявний нижче порогу перколяції для 3D і 2D. ТЕ фактор потужності швидко зростає вище порогу перколяції та визначається властивостями переносу перколяційного шляху (властивостями ТЕ-фази). Для 1D зниження ТЕ фактора потужності пояснюється властивостями переносу ефективного середовища.

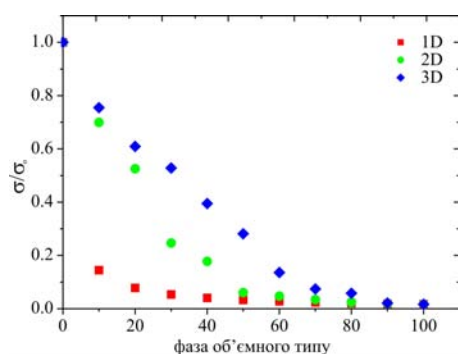


Рис. 4. Провідність композитного матеріалу відносно провідності ТЕ-фази для структур 1D (червоні квадрати), 2D (зелені точки) і 3D (блакитні ромби).

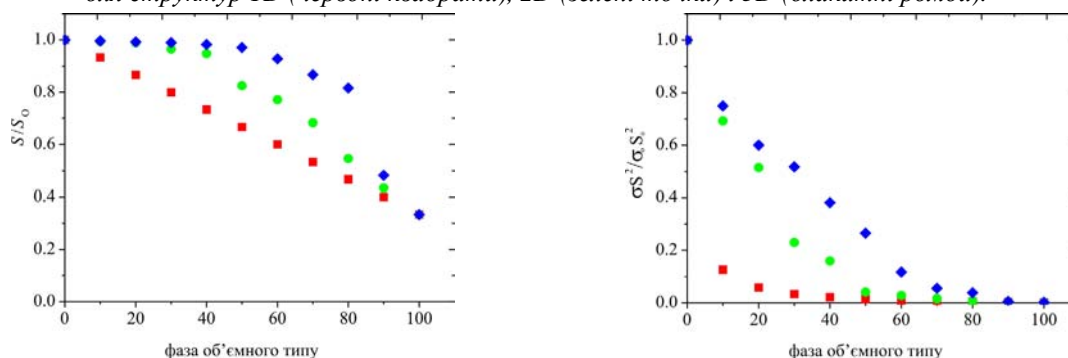


Рис. 5. Коефіцієнт Зеебека (ліва панель) і ТЕ фактор потужності (права панель) композитного матеріалу відносно відповідних властивостей ТЕ-фази для структур 1D (червоні квадрати), 2D (зелені точки) і 3D (блакитні ромби).

Висновки

Нами досліджено термоелектричні властивості переносу композитного матеріалу за наявності двох фаз: об'ємної фази (М-фази) і фази з поліпшеними термоелектричними властивостями (ТЕ-фази). Для розрахунків термоелектричних властивостей композитного матеріалу ми застосували модель мережевого аналізу. Встановлено, що термоелектричні властивості композитного матеріалу значною мірою залежать від складу матеріалу. Більше того, вони залежать від відносних властивостей переносу обох фаз. Ми визначили два різних режими. Коли М-фаза є провідною, термоелектричні властивості композитного матеріалу можна оцінити за властивостями ефективного середовища із середнім складом двох фаз. Коли М-фаза є ізолюючою, термоелектричні властивості композитного матеріалу дуже низької якості, нижче порогу перколяції. Вище порогу перколяції вони швидко поліпшуються й визначаються властивостями перколяційного шляху. Наше дослідження показує, що мережевий аналіз може бути корисний для проектування термоелектричних композитних матеріалів і для інтерпретації експериментальних даних.

Подяка Автори висловлюють подяку за підтримку Європейському суспільному фонду – Європейські союзи й Національні ресурси в рамках гранту за відмінні успіхи «АРІСТЕЯ».

References

1. A.J.Minnich, M.S.Dresselhaus, Z.F.Ren, and G.Chen, Bulk Nanostructured Thermoelectric Materials: Current Research and Future Prospects, *Energy Environ. Sci.* **2**, 466–79 (2009).
2. O.Bubnova and X.Crispi, Towards Polymer-Based Organic Thermoelectric Generators, *Energy Environ. Sci.* **5**, 9345–62 (2012).

3. N.Dubey and M.Leclerc, Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials, *J. Polym. Sci. B* **49** 467–75(2011).
4. N.Toshima, M.Imai and S.Ichikawa, Organic–Inorganic Nanohybrids as Novel Thermoelectric Materials: Hybrids of Polyaniline and Bismuth(III) Telluride Nanoparticles, *J. Electron. Mater.* **42** , 898–902(2010).
5. C.C.Liu, F.X.Jiang, M.Y.Huang, B.Y.Lu, R.R.Yue, and J.K.Xu, Free-Standing PEDOT-PSS/Ca₃Co₄O₉ Composite Films as Novel Thermoelectric Materials *J. Electron. Mater.* **40**, 948–52 (2011)
6. M.Zebarjadi, K.Esfarjani, M.S.Dresselhaus, Z.F.Ren, and G.Chen, Perspectives on Thermoelectrics: from Fundamentals to Device Applications, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5147–62 (2012)
7. Y.Du, S.Z.Shen, K.Cai, and P.S.Casey, Research Progress on Polymer–Inorganic Thermoelectric Nanocomposite Materials, *Prog. Polym. Sci.* **37**, 820–41(2012).
8. C.Meng, C.Liu, and S.A.Fan, A Promising Approach to Enhanced Thermoelectric Properties Using Carbon Nanotube Networks, *Adv. Mater.* **22**, 535–9 (2010).
9. Q.H.Wang, D.O.Bellisario, L.W.Drahushuk, R.M.Jain, S.Kruss, M.P.Landry, S.G.Mahajan, S.F.E.Shimizu, Z.W.Ulissi, and M.S.Strano, Low Dimensional Carbon Materials for Applications in Mass and Energy Transport, *Chem. Mater.* **26**, 172–83 (2014).
10. L.Wang, X.Lu, S.Lei, and Y.Song, Graphene-Based Polyaniline Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications, *J. Mater. Chem. A* **2**, 4491–509(2014).
11. C.Yu, Y.S.Kim, D.Kim, and J.C.Grunlan, Thermoelectric Behavior of Segregated-Network Polymer Nanocomposites, *Nano Lett.* **8**, 4428–32 (2008).
12. J.Xiang and L.T.Drzal, Templated Growth of Polyaniline on Exfoliated Graphene Nanoplatelets (GNP) and its Thermoelectric Properties, *Polymer* **53**, 4202–10(2012).
13. B.Abad, I.Alda, P.Díaz-Chao, H.Kawakami, A.Almarza, D.Amantia, D.Gutierrez, L.Aubouy, and M.Martín-González, Improved Power Factor of Polyaniline Nanocomposites with Exfoliated Graphene Nanoplatelets (GNPs), *J. Mater.Chem. A* **1**, 10450–7 (2013).
14. C.A.Hewitt, A.B.Kaiser, S.Roth, M.Craps, R.Czerw, and D.L.Carroll, Multilayered Carbon Nanotube/Polymer Composite Based Thermoelectric Fabrics, *Nano Lett.* **12**, 1307–10 (2012).
15. D.Kim, Y.Kim, K.Choi, J.C.Grunlan, and C.Yu, Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate), *ACS Nano* **4**, 513–23 (2010).
16. R.Islam, Chan-Yu-King Roch, J.-F.Brun, C.Gors, A.Addad, M.Depriester, A.Hadj-Sahraoui, and F.Rousse, Transport and Thermoelectric Properties of Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites, *Nanotechnology* **25**, 475705-11(2014).
17. N.Neophytou, X.Zianni, H.Kosina, S.Frabboni, B.Lorenzi, and D.Narducci, Simultaneous Increase in Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient in Highly Boron-Doped Nanocrystalline Si, *Nanotechnology* **24** (20), 205402 (2013).
18. X.Zianni, D.Narducci, Parametric Modeling of Energy Filtering in Thermoelectric Nanocomposites, *Journal of Applied Physics* **117**, 035102 (2015).
19. F.Gather, C.Heiliger, and P.J.Klar, NeMo: A Network Model Program for Analyzing the Thermoelectric Properties of Meso and Nanostructured Composite Materials, *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 97e107 (2011).

Надійшла до редакції 10.01.2015