



Зианни К.

Зианни К.^{1,2}

¹ Отделение авиационной технологии, Технологическое образовательное учреждение Стереа Эллада, 34400 Псахна, Греция

² Отделение микроэлектроники, Институт нанонауки и нанотехнологии, Национальный центр научных исследований «Демокрит», 15310 Афины, Греция

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Нанокompозитные материалы обладают потенциалом улучшения термоэлектрических (ТЭ) свойств по сравнению с составляющими материалами объемного типа. Основное влияние на свойства переноса электронов и фононов оказывает рассеяние на границах/поверхностях раздела и энергетических барьерах. В наноструктурах с 1d моделированием концентрации легирующих примесей улучшение ТЭ фактора мощности прогнозировалось при наличии двух фаз для переноса электронов и неоднородной теплопроводности. Нами исследовано влияние размерности композитной наноструктуры на улучшение ТЭ эффективности. Двух- и трехмерные неоднородные наноструктуры были смоделированы с помощью сетевой модели. Наши результаты показывают два режима в зависимости от распределения неоднородности в наноструктурах. Свойства переноса можно объяснить либо усредненными свойствами, либо образованием перколяционных путей проводимости. Наше исследование показывает, что сетевой анализ может быть полезен при проектировании термоэлектрических композитных материалов и для интерпретации экспериментальных данных.

Ключевые слова: моделирование, термоэлектрические свойства переноса, нанокompозиты, сетевой анализ

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

Введение

Эффективные термоэлектрические материалы обладают высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Перспективными материалами для улучшения термоэлектрической

эффективности являются нанокompозитные материалы. В нанокompозитах свойства электронов и фононов разделены благодаря структурной и/или композиционной неоднородности. До сих пор основой для высококачественных ТЭ установок служили неорганические материалы/металлоиды или их композиты [1]. После открытия ТЭ свойств полимеров с собственной проводимостью, таких как полианилины, полипирролы, политиофены или их производные, проводятся их активные исследования, так как они обладают сравнительно низкой теплопроводностью и хорошей электрической проводимостью. Они просты в изготовлении, устойчивы на воздухе, легковесны и намного дешевле в производстве по сравнению с неорганическими аналогами [2, 3]. Недавно было продемонстрировано, что внедрение малоразмерных наноструктур в органические композитные материалы [4-5] существенно улучшило ТЭ характеристики благодаря межкомпонентным связям, вызывающим рассеяние фононов и перескоки носителей заряда [6, 7]. К тому же, применение органических/неорганических нанокompозитов привлекает большое внимание благодаря их исключительным электрическим, тепловым и механическим характеристикам [8-16].

Ранее нами исследованы перспективы улучшения термоэлектрической (ТЭ) эффективности в неоднородных наноструктурах выше режима квантового ограничения [17-18]. В этом режиме электроны и фононы можно рассматривать как носители объемного типа, испытывающие влияние неоднородности при движении через наноструктуру. Основное влияние на их свойства переноса оказывает рассеяние на границах/поверхностях раздела и энергетических барьерах. В одномерных модулированных наноструктурах (нанопроволоках) улучшение ТЭ фактора мощности прогнозировалось при наличии двух фаз для переноса электронов и неоднородной теплопроводности [18]. Мы исследовали влияние размерности наноструктуры на улучшение ТЭ эффективности. Двух- и трехмерные неоднородные наноструктуры были смоделированы с помощью сетевой модели [19]. Описание модели приведено в разделе II. В разделе III мы представляем исследованные нами структуры и результаты расчета свойств переноса. Основные выводы приведены в разделе IV.

Модель

Нами использована программа сетевой модели для расчета термоэлектрических свойств, т.е. общего электрического и теплового сопротивления и общего коэффициента Зеебека модулированных композитных материалов [19]. Реальная структура композитного образца переведена в пиксельную сетку, где каждому пикселю присваиваются локальные свойства переноса, включая объемные свойства, а также контактные свойства с соседними пикселями, которые можно регулировать с учетом реальных границ раздела. Полученные сети встраиваются между левым и правым контактом, при постоянной температуре и с постоянным электростатическим потенциалом. При помощи анализа методом узловых потенциалов получены общее тепловое и электрическое сопротивление структуры, а также локальные напряжения или разности температур между пикселями. В качестве дополнительного этапа используются локальные разности температур для моделирования локальных напряжений Зеебека как источников напряжения между пикселями для получения общего напряжения Зеебека и, таким образом, коэффициента Зеебека структуры.

Результаты и обсуждение

Мы смоделировали нанокompозитные материалы, состоящие из двух фаз: ТЭ-фазы, диспергированной в М-фазе. М-фаза состоит из матричного материала со свойствами

материала объемного типа. ТЭ-фаза состоит из материала с улучшенным коэффициентом Зеебека. Что касается проводимости, мы рассматриваем ТЭ-фазу как диспергированную в (i) проводящей М-фазе или в (ii) изолирующей М-фазе. В первом (последнем) случае проводимость ТЭ-фазы ниже (выше), чем проводимость М-фазы.

Исследуется зависимость свойств переноса от состава нанокomпозита, выраженного в виде процентного соотношения (%) фазы объемного типа (М-фазы) в композитном материале. На рис. 1 показаны три схемы нанокomпозитного материала с различным процентным содержанием фазы объемного типа.

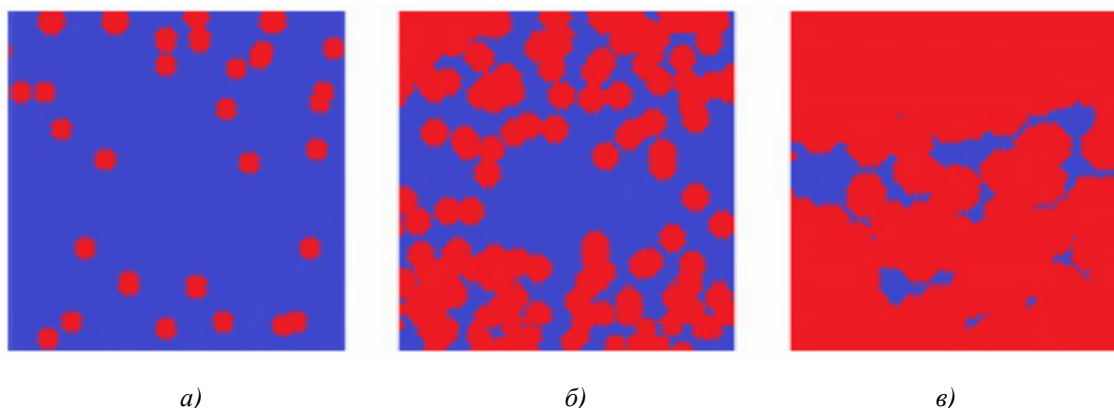


Рис. 1. Двухфазный нанокomпозит с увеличением процентного содержания ТЭ-фазы (красный цвет) по сравнению с М-фазой (голубой цвет) слева направо.

и) ТЭ-фаза, диспергированная в проводящей М-фазе

Свойства переноса композитного материала показаны на рис. 2 и рис. 3 по отношению к свойствам переноса М-фазы объемного типа. На левой панели рис. 2 показана проводимость нанокomпозитного материала. Проводимость возрастает с увеличением процентного содержания более проводящей М-фазы. Нами рассмотрены следующие случаи для свойств переноса двух составляющих фаз: (а) однородные коэффициент Зеебека и теплопроводность (голубые квадраты), (б) улучшенный коэффициент Зеебека в ТЭ-фазе и однородная теплопроводность (зеленые точки), (в) улучшенный коэффициент Зеебека и несколько сниженная теплопроводность в ТЭ-фазе, $\kappa_{TE} = 0.8 \kappa_M$ (малиновые треугольники) и (г) улучшенный коэффициент Зеебека и значительно сниженная теплопроводность в ТЭ-фазе, $\kappa_{TE} = 0.1 \kappa_M$ (красные ромбы).

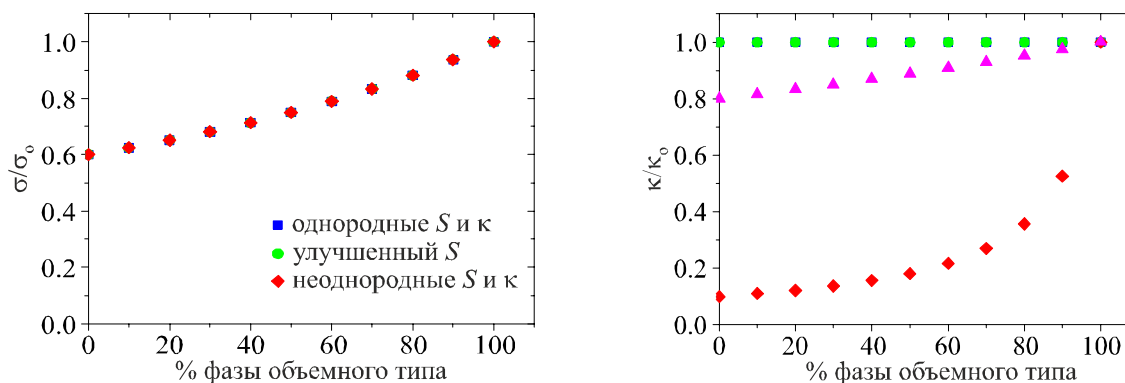


Рис. 2. Электрическая проводимость (слева) и теплопроводность (справа) композитного материала как функция процентного содержания фазы объемного типа (М-фазы).

Проводимость композитного материала во всех случаях оказалась одинаковой (a)-(ε). Во всех этих случаях она возрастает от проводимости ТЭ-фазы до проводимости М-фазы с ростом процентного содержания М-фазы. На рис. 2 (справа) показано, что теплопроводность композитного материала также возрастает от теплопроводности ТЭ-фазы до теплопроводности М-фазы с ростом процентного содержания М-фазы.

Коэффициент Зеебека композитного материала показан на рис. 3 слева. Если теплопроводность ТЭ-фазы такая же (зеленые точки) или несколько ниже (малиновые треугольники), чем теплопроводность М-фазы, коэффициент Зеебека композита снижается почти линейно с увеличением процентного содержания М-фазы. Менее резкое снижение наблюдается, когда теплопроводность ТЭ-фазы значительно ниже (красные ромбы). В этом случае композитный материал имеет улучшенный коэффициент Зеебека даже при низких концентрациях ТЭ-фазы. Справа на рис. 3 показано, что в этом случае ТЭ фактор мощности композитного материала существенно улучшен. Эффективный ТЭ фактор мощности примерно в 4 раза выше, чем у материала объемного типа, когда $\sim 10\%$ ТЭ фазы диспергировано в композитном материале.

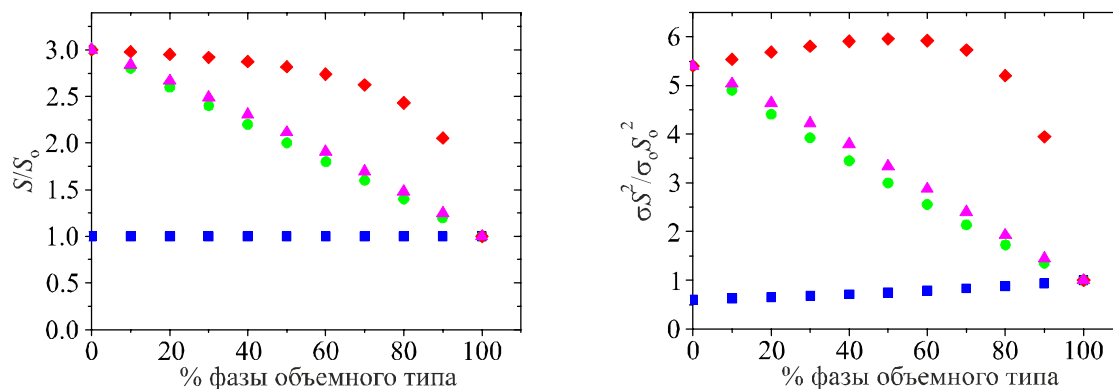


Рис. 3. Коэффициент Зеебека (слева) и фактор мощности (справа) композитного материала как функция процентного содержания фазы объемного типа (М-фазы).

ii) ТЭ-фаза, диспергированная в изолирующей М-фазе

Считается, что $\sigma_{TE} = 60 \sigma_M$, а теплопроводность постоянна. Свойства переноса композитного материала показаны на рис. 4 и 5 по отношению к свойствам переноса ТЭ-фазы. Проводимость композитного материала показана на рис. 4 для структур 3D (голубые ромбы), 2D (зеленые точки) и 1D (красные квадраты). Как и ожидалось, эффективная проводимость снижается с увеличением процентного содержания М-фазы. Можно заметить, что снижение происходит резко и демонстрирует порог перколяции, который зависит от размерности структуры материала. В 3D перколяционный путь формируется со скоростью концентрации $\sim 20 - 0.30$. В 2D перколяционный путь обнаруживается при ~ 0.5 . В 1D перколяционный порог отсутствует, поскольку перколяционный путь не может быть сформирован. В этом случае проводимость объясняется эффективной проводимостью одномерной последовательной резисторной цепи. Проводимость снижается плавно с ростом процентного содержания изолирующей М-фазы.

Коэффициент Зеебека показан на рис. 5 слева. Поведение перколяционного порога для

коэффициента Зеебека, такое же, как и для проводимости в 2D и 3D. В случае 1d обнаруживается линейное возрастание аналогично проводящей М-фазе. В обоих случаях свойства переноса объясняются свойствами эффективной среды, а не свойствами перколяционного пути.

ТЭ фактор мощности показан на рис. 5 справа. Очень низкий ТЭ фактор мощности имеет место ниже порога перколяции для 3D и 2D. Выше порога перколяции ТЭ фактор мощности быстро возрастает и определяется свойствами переноса перколяционного пути (свойствами ТЭ-фазы). В случае 1D снижение ТЭ фактора мощности объясняется свойствами переноса эффективной среды.

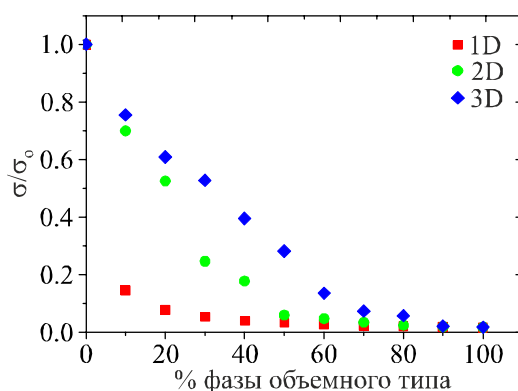


Рис. 4. Проводимость композитного материала по отношению к проводимости ТЭ-фазы для структур 1D (красные квадраты), 2D (зеленые точки) и 3D (голубые ромбы).

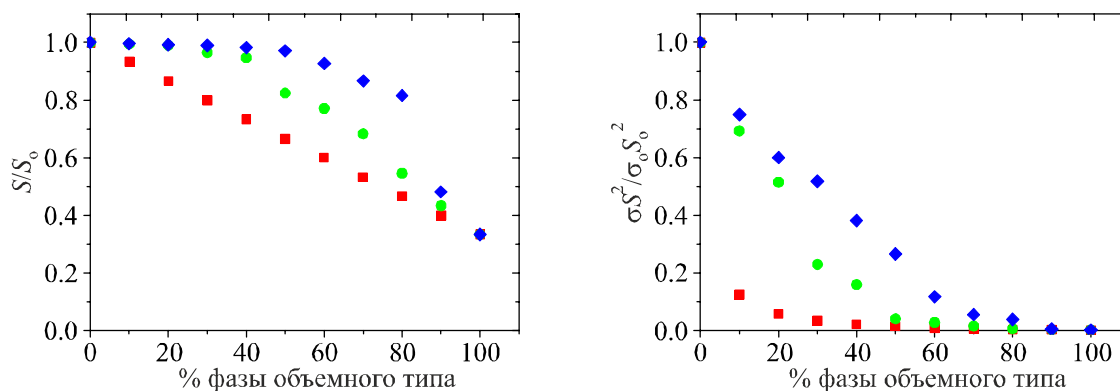


Рис. 5. Коэффициент Зеебека (слева) и ТЭ фактор мощности (справа) композитного материала по отношению к соответствующим свойствам ТЭ-фазы для структур 1D (красные квадраты), 2D (зеленые точки) и 3D (голубые ромбы).

Выводы

Нами исследованы термоэлектрические свойства переноса композитного материала при наличии двух фаз: объемной фазы (М-фазы) и фазы с улучшенными термоэлектрическими свойствами (ТЭ фазы). Для расчета термоэлектрических свойств композитного материала мы применили модель сетевого анализа. Установлено, что термоэлектрические свойства композитного материала в значительной степени зависят от состава материала. Более того, они

зависят от относительных свойств переноса обеих фаз. Мы определили два разных режима. Если М-фаза является проводящей, термоэлектрические свойства композитного материала можно оценить по свойствам эффективной среды со средним составом двух фаз. Если же М-фаза является изолирующей, термоэлектрические свойства композитного материала очень низки ниже порога перколяции. Выше порога перколяции они быстро улучшаются и определяются свойствами перколяционного пути. Наше исследование показывает, что сетевой анализ может быть полезен при проектировании термоэлектрических композитных материалов, а также для интерпретации экспериментальных данных.

Благодарность

Авторы выражают благодарность за поддержку Европейскому общественному фонду – Европейские союзы и Национальные ресурсы в рамках гранта за отличные успехи «АРИСТЕЯ».

Литература

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).

Поступила в редакцию 10.01.2015.