

УДК 537.322; 537.323

Касіян А.І., Сандуляк І.І.



Касіян А.І.

Технічний університет Молдови
пр. Штефан чел Маре, 168,
Кишинів, MD – 2004, Молдова



Сандуляк І.І.

ОРГАНІЧНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ: НОВІ МОЖЛИВОСТІ

Мета роботи полягає в дослідженні можливостей органічних матеріалів для термоелектричних застосувань. Недавно в молекулярних нанодротах були передбачені значення $ZT \sim 15$. Ще більш високі значення ZT були передбачені нами. Однак ці пророкування було в рамках строгої одномірної фізичної моделі. Цілком необхідно оцінити внесок взаємодій між ланцюжками в ці пророкування. Ми надаємо результати моделювання термоелектричних властивостей кристалів йодованого тетраіотетрацену з урахуванням взаємодії між ланцюжками. Встановлено, що в кристалах з низьким ступенем чистоти цією взаємодією можна знехтувати. Однак у більш чистих кристалах вона стає важливою. Визначені критерії, коли цією взаємодією можна знехтувати, а також очікувані значення електропровідності коефіцієнта Зеебека й термоелектричного фактора потужності, обмежені взаємодією між ланцюжками.

Ключові слова: термоелектрика, електропровідність, коефіцієнт Зеебека, фактор потужності, органічні термоелектричні матеріали, йодований тетраіотетрацен

The aim of the paper is to estimate the opportunities of organic materials for thermoelectric applications. Recently in molecular nanowires of conducting polymers the values of $ZT \sim 15$ were predicted. Still higher values of ZT have been predicted by us. However, these predictions were made in the frame of a strictly one-dimensional physical model. It is absolutely necessary to estimate the contribution of interchain interaction to these predictions. We present the results of thermoelectric properties modeling of tetrathiotetracene-iodide crystals, taking into account the interchain interaction. It is established that in crystals with not very high degree of purity this interaction can be neglected. However, in purer crystals it becomes important. The criteria when this interaction can be neglected, as well as the expected values of electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermoelectric power factor limited by interchain interaction are determined.

Key words: thermoelectricity, electric conductivity, Seebeck coefficient, power factor, organic thermoelectric materials, tetrathiotetracene-iodide

Вступ

Останніми роками появляється все більше публікацій, присвячених дослідженням термоелектричних можливостей органічних матеріалів. Ці матеріали мають дуже різноманітні, а часто й незвичайні властивості. Звичайно, ці матеріали мають нижчу теплопровідність, ніж неорганічні матеріали. Очікується, що вони будуть мати більш високу термоелектричну ефективність і будуть дешевшими порівняно з відомими неорганічними термоелектричними матеріалами. Таким чином, саме органічні матеріали є незаперечними кандидатами для застосувань

із метою перетворення в термоелектричну енергію хоча б частини з величезного низькоякісного відпрацьованого тепла.

З кожним роком термоелектричні параметри органічних матеріалів поліпшуються. Тепер найбільше виміряне значення термоелектричної добротності за кімнатної температури дорівнює $ZT=0.57$. Воно було отримане в покритих фенілацетиленом кремнієвих нано частках [1]. Зразки були підготовлені у вигляді пресованих таблеток. Виміри показали високе значення коефіцієнта Зеебека $S = 3228.8 \mu\text{В/К}$, малу електропровідність $\sigma = 18.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, але низьку теплопровідність $\kappa = 0.1 \text{ Втм}^{-1}\text{К}^{-1}$. Це значення ZT досить близьке до тих, які характерні для звичайних термоелектричних матеріалів.

Безліч різних органічних матеріалів досліджуються з метою поліпшення їх термоелектричних властивостей. У [2] було показано, що тонкі плівки пентацена, легованого йодом, можуть бути потенційними кандидатами для гарних термоелектричних матеріалів. У двошаровій структурі, складеній із шару власного пентацена й акцепторного шару з тетрафлуоро-тетрасіанокуїнодіметана, було виміряно значення фактора потужності $P = \sigma S^2 \sim 2.0 \mu\text{Вт/мк}^2$ [3], коли товщини шарів були оптимізовані. Легований ацетилен з дуже високою електропровідністю порядку $1.1 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $S = 28 \mu\text{В/К}$ і $\kappa = 0.7 \text{ Вт}^{-1}\text{К}^{-1}$ показав [4] $ZT = 0.38$ за кімнатної температури. Проблема полягає в тому, що матеріал нестабільний, однак ця проблема може бути розв'язана в майбутньому. У полі (3, 4-етилendioкситіофені) (PEDOT) було виміряно значення $ZT = 0.25$ за кімнатної температури з параметрами [5] $\sigma = 6700 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $S = 220 \mu\text{В/К}$, фактор потужності $P = \sigma S^2 = 324 \mu\text{Вт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$, $\kappa = 0.37 \text{ Вт}^{-1}\text{К}^{-1}$ і полімер стабільний. Було також показано [6], що на відміну від хімічного легування, електрохімічне легування дає можливість краще контролювати ступінь окислення полімеру шляхом керування потенціалом електрода й виміру струму зарядки, досягаючи таким способом поліпшених термоелектричних властивостей.

Японська фірма Fujifilm Corp повідомила в лютому 2013 р. (див. greenoptimistic.com) про створення термоелектричного матеріалу, з використанням органічного полімеру на основі PEDOT з $ZT=0.27$ і навіть вище. Матеріал розроблений разом з національним інститутом передової індустріальної науки і технології. Переваги цього матеріалу – низька вартість і можливість створення перетворювального модуля шляхом використання технологій друкування. Короткий огляд розвитку термоелектричних матеріалів на основі полі (3, 4 – етилендіокситіофена) (PEDOT) за останні роки представлений в [7], де $ZT \sim 1$ передбачений у цьому класі матеріалів.

У [8] минулому розроблені органічні термоелектричні матеріали як типу n , так і p з ZT від 0.1 до 0.2 близько 400 К. Було виготовлено термоелектричний модуль, складений з 35 n - p -елементів, який розвиває потужність $2.8 \mu\text{Вт см}^2$ (найвища для органічних термоелектричних обладнань) з різницею температури $\Delta T = 80 \text{ К}$.

Опубліковано кілька робіт про неорганічні – органічні композити [9-14]. Однак отримані значення ZT ще занадто малі. Було представлено різні теоретичні моделі для опису термоелектричного переносу в органічних матеріалах [15-18]. У молекулярних нано нитках із провідних полімерів були передвіщені значення $ZT \sim 15$ за кімнатної температури [18]. Важливо, що в цій роботі перенос заряду й енергії описаний у стрибковій моделі, яка застосовна у випадку сильного електрон-фононної взаємодії й звичайно дає меншу провідність, ніж у зонній моделі. Передвіщено також, що найбільше значення фактора потужності може досягти $500 \mu\text{Вт/см К}^2$ в PEDOT: P_{ss} молекулярному ланцюжку, що значно більше, ніж у неорганічних нано дротах.

Ще вищі значення $ZT \sim 20$ передбачені нами [19-21] у високо провідних квазіодномірних (ККД) органічних кристалах з переносом заряду. Однак вищенаведені пророкування були зроблені в рамках строго одномірної фізичної моделі. Навіть якщо з експериментальних даних відомо, що взаємодія між молекулярними ланцюжками в ККД кристалах мала, цілком необхідно оцінити внесок цієї взаємодії в перенос заряду й тепла.

Мета пропонованої роботи полягає в тому, щоб виконати детальніше моделювання термоелектричних властивостей ККД кристалів йодованого тетратіотетрацену, TTT_2I_3 , враховуючи взаємодію між ланцюжками. Будуть також перевірені результати роботи [22] у рамках цієї більш повної фізичної моделі. Для простоти застосовано 2D модель. Установлено, що в кристалах з низьким ступенем чистоти цією взаємодією можна знехтувати, тому що розсіювання на домішках уже обмежує рухливість носіїв. Однак у більш чистих кристалах, які допускають вищі значення ZT , ця взаємодія стає важливою. Визначені критерії, коли цією взаємодією можна знехтувати. Визначені також значення електропровідності, коефіцієнта Зеєбека й термоелектричного фактора потужності, обмежені взаємодією між ланцюжками.

Двомірна модель для кристала TTT_2I_3

Квазіодномірні органічні кристали йодованого тетратіотетрацену, TTT_2I_3 , утворені з окремих ланцюжків або стопок плоских молекул TTT і іонів йоду. Це – сполука змішаної валентності: дві молекули TTT віддають один електрон ланцюжку йоду, який утворений з іонів I_3^- . Тільки ланцюжки TTT є електропровідними й носіями є дірки. Кристали допускають нестехіометричну сполуку типу $TTT_2I_{3\pm\delta}$ з надлишком або недоліком йоду. Оскільки йод відіграє роль акцептора, концентрація дірок залежить від вмісту йоду й може бути вищою або нижчою від стехіометричної концентрації $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Це дуже важливо, тому що в термоелектричних матеріалах, звичайно, необхідно оптимізувати концентрацію носіїв для того, щоб досягти максимальної ефективності.

Кристали називаються квазіодномірними, тому що носії рухаються головним чином уздовж провідних молекулярних ланцюжків і рідко стрибають із одного ланцюжка на інший. У результаті, електрична провідність уздовж ланцюжків TTT приблизно на три порядки величини більша, ніж у поперечних напрямках. Механізм переносу уздовж ланцюжків є зонним, тоді як у поперечних напрямках вони стрибкові. Завдяки цьому факту раніше, в [23-25], ми знехтували останнім механізмом і розглядали строго одномірну модель кристала. Інакше кажучи, ми знехтували можливістю носія перейти з одного на інший провідний ланцюжок. Це наближення дало можливість нам досліджувати термоелектричні властивості цих кристалів у більш простій фізичній моделі. Тепер ми врахуємо цю можливість, для того щоб визначити, як ця нова взаємодія змінить раніше оцінені значення термоелектричної ефективності.

Для простоти будемо використовувати двомірну модель кристала. Перенос заряду й енергії описується в наближеннях сильно зв'язаних електронів і найближчих сусідів. Енергія дірки з 2D квазіхвильовим k і проекціями (k_x, k_y) має вигляд

$$\varepsilon(k) = -2w_1[1 - \cos(k_x b)] - 2w_2[1 - \cos(k_y a)]. \quad (1)$$

Енергія вимірюється з верхнього краю зони провідності, w_1 і w_2 означають енергії переходу носія між найближчими молекулами уздовж і між ланцюжками, b і a – постійні ґратки уздовж і в поперечному до ланцюжків напрямку. Вісь x спрямована уздовж b , а y – у перпендикулярному напрямку. Умова квазіодномірності кристала означає, що $w_2 \ll w_1$. Частота поздовжніх акустичних фононів має вигляд

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x b / 2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y a / 2), \quad (2)$$

де 2D квазіхвильовий вектор q має проекції (q_x, q_y) , а ω_1 і ω_2 – це граничні частоти в напрямках x і y , $\omega_2 \ll \omega_1$.

Дві найбільш важливі взаємодії дірок з фононами, розглянуті раніше, доповнені врахуванням стрибків носіїв між ланцюжками. Перша взаємодія подібна до деформаційного потенціалу. Друга

взаємодія є поляронного типу, але обумовлена індукованою поляризацією молекул, що оточують дірку провідності. Квадрат модуля матричного елемента повної взаємодії має вигляд

$$|A(k, q)|^2 = 2\hbar / (NM\omega_q) \{w_1'^2 [\sin(k_x b) - \sin((k_x - q_x) b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + w_2'^2 [\sin(k_y a) - \sin((k_y - q_y) a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2\}. \quad (3)$$

Тут N – число молекул в основній області кристала, M – маса молекули TTT , w_1' і w_2' – похідні від w_1 і w_2 по міжмолекулярній відстані. В (3) члени, які залежать від k_x і k_y , описують першу взаємодію, а члени, які залежать тільки від q_x і q_y , описують другу взаємодію. Параметри γ_1 і γ_2 мають сенс відношення амплітуд другої взаємодії до першої в напрямку ланцюжків і в поперечному напрямку

$$\gamma_1 = 2e^2\alpha_0 / (b^5 w_1'), \quad \gamma_2 = 2e^2\alpha_0 / (a^5 w_2'), \quad (4)$$

де e – заряд електрона, α_0 – середня поляризованість молекули TTT . Відзначимо, що оскільки w_1 і w_2 позитивні й експоненційно зменшуються зі збільшенням міжмолекулярної відстані, w_1' і w_2' будуть негативними і γ_1 і γ_2 будуть негативними теж. Оскільки зона провідності не є дуже широкою й температура Дебая порівняно низька, зміни хвильових векторів k і q слід брати по всій Бріллоуєнівській зоні дірок і фононів: $-\pi/b \leq k_x \leq \pi/b$, $-\pi/a \leq k_y \leq \pi/a$, $-\pi/b \leq q_x \leq \pi/b$, $-\pi/a \leq q_y \leq \pi/a$.

Розсіювання дірок на домішках також враховується. Домішки вважаються точковими й нейтральними. У цьому випадку темп домішкового розсіювання описується безрозмірним параметром D_0 , який пропорційний концентрації домішки й може бути зроблений дуже малим, якщо чистота кристала досить висока.

Перенос заряду й тепла

Будемо вважати, що уздовж ланцюжків прикладене слабе електричне поле й слабкий градієнт температури. У цьому випадку кінетичне рівняння для нерівноважної функції розподілу може бути лінеаризоване, воно набуває виду рівняння Больцмана. За майже кімнатної температури ми можемо знехтувати в процесах розсіювання від стану k в $k \pm q$ енергією фононів і поперечною кінетичною енергією дірки, тому що ці енергії значно менші від кінетичної енергії дірки уздовж ланцюжків. Тоді кінетичне рівняння розв'язується аналітично й може бути введене поняття часу релаксації як в 1D випадку. Але тепер час релаксації є функцією від k_x і k_y

$$\tau(k_x, k_y) = \frac{\hbar M v_{s1}^2 w_1' |\sin(k_x b)|}{4b^2 k_0 T w_1'^2 [(1 - \gamma_1 \cos(k_x b))^2 + D_0 + w_2'^2 (1 + \gamma_2^2 + 2 \sin^2(k_y a) - 2\gamma_2 \cos(k_y a)) / (2w_1'^2 \sin^2(k_x b))]} \quad (5)$$

Із виведенням (5) ми знехтували членом пропорційності $(bv_{s2} / av_{s1})^2$, що походить від закону дисперсії фононів, де v_{s1} – швидкість звуку уздовж ланцюжків і v_{s2} – швидкість звуку в напрямку перпендикулярному до ланцюжків, k_0 є константа Больцмана. Також в (5) ми замінили функцію розподілу фононів Nq її високотемпературною межею $Nq \cong k_0 T / \hbar \omega_q \gg 1$, тому що за температури, майже кімнатної T_0 , ми маємо $\hbar \omega_q \ll k_0 T_0$. Ми також замінили знаки γ_1 і γ_2 . Звідси й далі γ_1 і γ_2 є позитивними.

Якщо в (5) знехтувати взаємодією між ланцюжками, тобто якщо взяти $w_2 = 0$, $w_2' = 0$, і $\gamma_2 = 0$, тоді виходять колишні результати, які відповідають 1D моделі. Видно, що час релаксації має максимум для значень k_x , близьких до тих, для яких перший член у знаменнику (5) обертається в нуль. Це означає, що для цих значень k_x у зоні провідності обоє дірчато-фононні взаємодії сильно компенсують один одного. В 1D випадку висота максимуму часу релаксації обмежена параметром D_0 , тобто розсіюванням носіїв на домішках. Оскільки поліпшення термоелектричних властивостей

визначається висотою максимуму часу релаксації, було рекомендовано збільшити чистоту кристала, щоб зменшити наскільки можливо D_0 і збільшити висоту максимуму часу релаксації. В 2D моделі висота максимуму обмежена також взаємодією між ланцюжками. Тепер ми повинні визначити значення параметрів, коли остання взаємодія стає більш важливою. У цьому випадку подальше очищення кристала з метою зменшення D_0 не поліпшить термоелектричні властивості, оскільки взаємодія між ланцюжками вже обмежує висоту максимуму часу релаксації.

За допомогою (5) електрична провідність уздовж ланцюжків $TTT \sigma_{xx}$, термоЕРС (коефіцієнт Зеєбека) S_{xx} і фактор потужності P_{xx} можуть бути виражені через транспортні інтеграли в такий спосіб:

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 R_0, S_{xx} = (k_0 / e)(2w_1 / k_0 T) R_1 / R_0, P_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2, \quad (6)$$

де

$$\sigma_0 = (2e^2 M v_{s1}^2 w_1^3 r) / (\pi^2 h a b c (k_0 T)^2 w_1^2), \quad (7)$$

r є число ланцюжків, що проходять через поперечний переріз одиначної ґратки, а R_n – це транспортні інтеграли

$$R_n = \int_0^2 d\varepsilon \int_0^\pi \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)^n \varepsilon (2 - \varepsilon) n_{\varepsilon, \eta} (1 - n_{\varepsilon, \eta}) d\eta}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0 + w_2'^2 (1 + \gamma_2^2 + 2 \sin^2 \eta - 2 \gamma_2 \cos \eta) / (2 w_1'^2 \varepsilon (2 - \varepsilon))}. \quad (8)$$

Тут для того, щоб вирази для транспортних інтегралів (а також для часу релаксації) були ближчі до 1D випадку, ми ввели замість k_x нову змінну $\varepsilon = (1 - \cos(k_x b))$, де ε має сенс безрозмірної кінетичної енергії дірки, відліченої від дна зони провідності в одиницях $2w_1$. А $\varepsilon_0 = (\gamma_1 - 1) / \gamma_1$ має сенс резонансної енергії (у тих же одиницях), яка відповідає максимуму часу релаксації. Також замість k_y була введена безрозмірна величина $\eta = k_y a$, а $n_{\varepsilon, \eta}$ – функція розподілу Фермі в змінних ε й η . Якщо в (8) поставити $w_2 = 0$, $w_2' = 0$, і $\gamma_2 = 0$, тоді виходять колишні результати, які відповідають 1D моделі.

Термоелектричні властивості

На жаль, термоелектричні властивості можуть бути досліджені тільки чисельно. Вирази (6) – (8) обчислені для квазіоднорічних органічних кристалів TTT_2I_3 з різним ступенем чистоти. Параметри кристалів: $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$ (m_e – маса вільного електрона), $a = 18.35$ А, $b = 4.96$ А, $c = 18.46$ А, $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3$ м/с, $w_1 = 0.16$ еВ, $w_1' = 0.26$ еВ/А⁻¹, $r = 4$. Параметри w_2 і w_2' були оцінені в [26], $w_2 = 1.44 \cdot 10^{-3}$ еВ і $w_2' = 2.34 \cdot 10^{-3}$ еВ/А⁻¹. Значення поляризованості α_0 в TTT_2I_3 може бути оцінене приблизно при порівнянні з відомими поляризованостями інших молекул того ж типу. Ми взяли $\alpha_0 = 45$ А³, чому відповідає $\gamma = 1.7$, як в [22]. Для γ_2 впливає $\gamma_2 = \gamma_1 (a^5 w_1') / (b^5 w_2') = 3.47 \gamma_1$, тобто $\gamma_2 = 5.9$.

Для параметра D_0 ми виберемо три значення: 0.3, що відповідає кристалам, вирощеним газової фази в [27] з $\sigma \sim 3500$ Ом⁻¹см⁻¹; 0.1, що відповідає кристалам, вирощеним методом газової фази в Ref. 28 з $\sigma \sim 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹ і 0.05, що відповідає більш чистим кристалам із дещо вищою $\sigma \sim 1.7 \cdot 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹.

На рис. 1 показано залежності електричної провідності уздовж ланцюжків σ_{xx} від енергії Фермі в одиницях $2w_1$ для цих значень D_0 .

У стехіометричних кристалах TTT_2I_3 концентрація дірок дорівнює $n = 1.2 \cdot 10^{21}$ см⁻³, якій відповідає $\varepsilon_F \sim 0.37$. З рис. 1 видно, що значення σ_{xx} , обчислені в більш повній 2D моделі, практично збігаються з тими, які в минулому обчислені в 1D наближенні, у всьому інтервалі зміни енергії Фермі. Це означає, що для стехіометричних кристалів, і тим більше для кристалів з більш низькою концентрацією носіїв, необхідних для поліпшення термоелектричних властивостей, але з цим ступенем чистоти, досить застосувати більш просте 1D наближення.

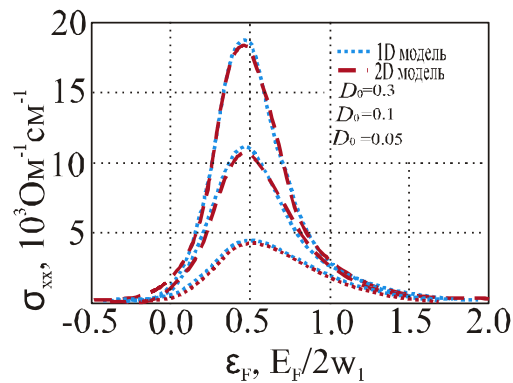


Рис. 1. Електрична провідність вздовж ланцюжків σ_{xx} як функція від енергії Фермі E_F для $\gamma = 1.7$: для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.3, 0.1$ і 0.05 відповідно.

На рис. 2 показано залежності термоЕРС (коефіцієнта Зеєбека) S_{xx} від енергії Фермі за кімнатної температури. Видно, що в кристалах з розглянутим ступенем чистоти взаємодія між ланцюжками виявляє ще менший вплив на термоЕРС, чому на σ_{xx} : криві для 1D і 2D моделей збігаються. Це також означає, що завдяки додатковому множнику $(\epsilon - \epsilon_F)$ в чисельнику підінтегрального виразу в (8) значення висоти максимуму часу релаксації має менший вплив на термоЕРС, ніж на електричну провідність.

На рис. 3 подано залежності термоелектричного фактора потужності P_{xx} від енергії Фермі. Видно, що криві для 1D і 2D моделей дуже близькі між собою. Для $\epsilon_F = 0.2$ значення $P_{xx} \sim 1.4 \cdot 10^{-2}$ Вт/мК², або в 3.5 раза вищі, ніж в Bi_2Te_3 .

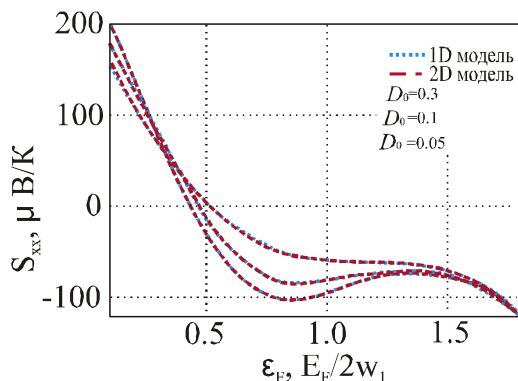


Рис. 2. ТермоЕРС S_{xx} як функція від енергії Фермі E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.05, 0.1$ і 0.3 .

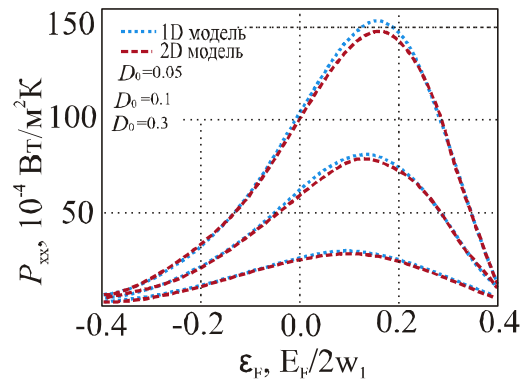


Рис. 3. Фактор потужності як функція від енергії Фермі E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.3, 0.1$ і 0.05 .

Для того щоб визначити, коли взаємодія між ланцюжками стає важливою, розглянемо ще більш чисті кристали TTT_2I_3 з меншими значеннями параметра D_0 : 0.04, 0.03 і 0.02. Цим значенням D_0 і стехіометричним концентраціям відповідають $\sigma_{xx} \sim 2 \cdot 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹, $2.5 \cdot 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹ і $3.2 \cdot 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹. Кристали TTT_2I_3 з таким високим ступенем чистоти й відповідно з такою високою провідністю ще не були синтезовані, але це можливо в майбутньому.

На рис. 4 показано залежності електричної провідності уздовж ланцюжків σ_{xx} від енергії Фермі для цих менших значень D_0 . Видно, що тепер відхилення 2D моделі від 1D більш значне, особливо у випадку найчистіших кристалів з $D_0 = 0.02$, коли для стехіометричних кристалів значення провідності в 2D моделі нижче на 10%, ніж в 1D випадку. Але для кристалів із ϵ_F близько 0.2, необхідних для того, щоб збільшити фактор потужності, криві для 1D і 2D моделей практично збігаються.

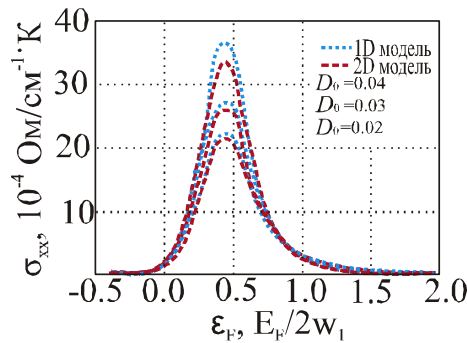


Рис. 4. Електрична провідність уздовж ланцюжків σ_{xx} як функція від енергії Фермі E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих.

На рис. 5 подано залежності термоЕРС S_{xx} від енергії Фермі. Як і слід було сподіватися, відхилення між 1D і 2D моделями є усе ще менші, ніж для σ_{xx} , пунктирні й штрихові криві практично збігаються, особливо в інтервалі E_F між 0.2 і 0.4. Це є додатковим підтвердженням, що висота максимуму часу релаксації впливає на S_{xx} більше, ніж на σ_{xx} . У цьому випадку для розрахунків термоЕРС S_{xx} досить застосувати простішу 1D модель.

Залежності термоелектричного фактора потужності P_{xx} від енергії Фермі показано на

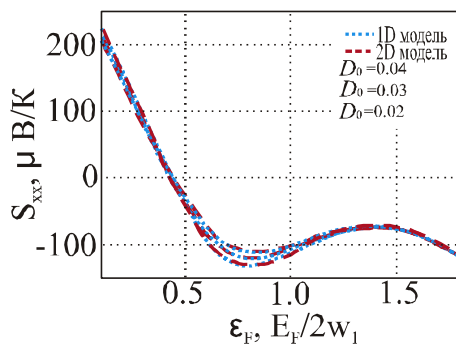


Рис. 5. ТермоЕРС S_{xx} як функція від E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.02, 0.03$ і 0.04 .

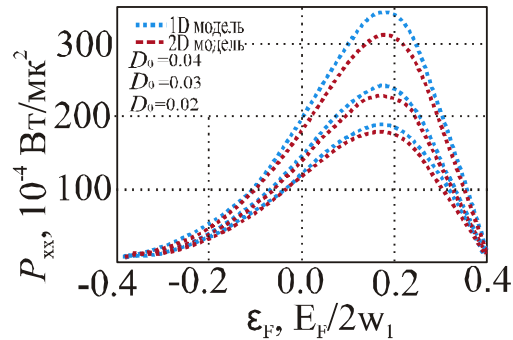


Рис. 6. Фактор потужності як функція від енергії Фермі E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.04, 0.03$ і 0.02 .

Тепер відхилення між 1D і 2D моделями, накопичені від σ_{xx} і S_{xx} , збільшилися, але не дуже значно. Так, навіть у самих чистих кристалах з $D_0 = 0.02$ максимальне значення P_{xx} в 2D моделі менше тільки на 10%. Враховуючи, що похибка моделювання також $\sim 10\%$, ми можемо стверджувати, що для всіх кристалів з розглянутим тут ступенем чистоти більш проста фізична 1D модель застосовна, і передвіщені раніше результати для поліпшення термоелектричних властивостей мають силу. Так, у раніше синтезованих кристалах з $\sigma_{xx} \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [28] очікується одержати після оптимізації концентрації носіїв значення $P_{xx} \sim 8 \cdot 10^3 \text{ Вт/мк}^2$ (див. рис. 3, крива з $D_0 = 0.1$) або в 2 рази вище, ніж в Bi_2Te_3 . У найчистіших кристалах з $\sigma_{xx} \sim 3.2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для стехіометричних сполук максимальне значення P_{xx} очікується $\sim 3.2 \cdot 10^2 \text{ Вт/мк}^2$ (див. рис. 6, крива з $D_0 = 0.02$), або в 8 раз вище, ніж в Bi_2Te_3 . Цьому значенню P_{xx} відповідають $\sigma_{xx} = 9 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ і $S_{xx} = 190 \text{ мВ/К}$. Це дуже добрий передбачений результат. Звичайно, для кристалів із ще більш високим ступенем чистоти взаємодію між ланцюжками треба брати до уваги.

Висновок

Проаналізовано дослідження нових органічних матеріалів для термоелектричних застосувань, опубліковані за останні два роки. Органічні матеріали усе більше привертають увагу дослідників.

Очікується, що ці матеріали будуть мати більш високу ефективність і будуть менш дорогими, ніж відомі неорганічні матеріали. Найбільш вимірне значення термоелектричної добротності за кімнатної температури дорівнює $ZT=0.57$ і було отримане на покритих фенілацетиленом кремнієвих наночастках. Це значення ZT є досить близьким до тих, які характерні для звичайних термоелектричних матеріалів. У двошаровій структурі, складеній із шару власного пентацена й акцепторного шару з тетрафлуоро-тетрасіанокуїнодіметану, було виміряно значення фактора потужності $P = \sigma S^2 \sim 2.0 \text{ мВт/мк}^2$ [3]. У полі(3, 4-етилендіокситіофені) (PEDOT) було виміряно значення $ZT=0.25$ за кімнатної температури з параметрами [5] $\sigma = 6700 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $S = 220 \text{ мВ/К}$, фактор потужності $P = \sigma S^2 = 324 \text{ мВт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$, $\kappa = 0.37 \text{ Вт}^{-1}\text{К}^{-1}$ і полімер стабільний. $ZT \sim 1$ передбачено в цьому класі матеріалів. Оpubліковано кілька робіт про неорганічні – органічні композити, однак отримані значення ZT ще занадто малі. Цікаво, що в молекулярних нано нитках із провідних полімерів були передбачені значення $ZT \sim 15$ за кімнатної температури [18], незважаючи на стрибковий механізм провідності. Раніше ще вищі значення ZT були передбачені нами у високопровідних квазіодномірних органічних кристалах. Однак, це вищенаведене пророкування було зроблено в рамках строгої одномірної фізичної моделі. У пропонованій роботі ми врахували можливість носія перейти з одного ланцюжка на інший в рамках двомірної фізичної моделі. Розглянуті кристали йодованого тетраіотетрацену, TTT_2I_3 . Показано, що в кристалах з невисоким ступенем чистоти цією додатковою взаємодією можна знехтувати, тому що розсіювання на домішках уже обмежує рухливість носіїв. У цьому випадку передбаченні параметри; $\sigma_{xx} = 9 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $S_{xx} = 190 \text{ мВ/К}$ і $P_{xx} = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/мк}^2$, або в 8 разів вищі, ніж в Bi_2Te_3 . Для TTT_2I_3 можливо знехтувати взаємодією між ланцюжками й використовувати 1D наближення для кристалів з електричною провідністю уздовж ланцюжків до $\sigma_{xx} \sim 4 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ або трохи вище. Однак, у більш чистих кристалах з більш високими значеннями σ_{xx} ця взаємодія стає важливою

Ми висловлюємо подяку програмі FP7 комісії ЄС за підтримку з допомогою гранту №.308768.

Література

1. Ashby S. P., Garcia-Canadas J. Min G., Chao Y. Measurement of thermoelectric properties of phenylacetylene-capped silicon nanoparticles and their potential in fabrication of thermoelectric materials. JEM, 2012. DOI: 10.1007/s11664-012-2297-x.
2. Hayashi K., Shinano T., Miyazaki Y., and Kajitani T. Fabrication of iodine-doped pentacene thin films for organic thermoelectric devices, J. Appl. Phys. **109**, 023712, 2011.
3. Harada K., Sumino M., Adachi C., Tanaka S., and Miyazaki K. Improved thermoelectric performance of organic thin-film elements utilizing a bilayer structure of pentacene and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ), Appl. Phys. Lett., **96**, 253304, 2010.
4. Xuan Y., et al., Thermoelectric properties of conducting polymers: The case of poly (3-hexylthiophene), Phys. Rev. **B 82**, 115454, 2010.
5. Bubnova O., et al. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer. poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Nature Materials, **10**, 429, 2011. DOI: 10.1038/NMAT3012.
6. Bubnova O., Berggren M. and Crispin X. Tuning the thermoelectric properties of conducting polymers in an electrochemical transistor. J. Am. Chem. Soc. **134**, 16456, 2012.
7. Yue R. and Xu L. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini-review. Synt. Met. **162**, 912, 2012.
8. Sun Y. et al., Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on *p*- and *n*-Type Poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s, Adv. Mater. **24**, 932, 2012.

9. Wang Y. Y., Cai K. F., Yin J. L., An B. J., Du Y., Yao X. In situ fabrication and thermoelectric properties of PbTe–polyaniline composite nanostructures, *J Nanopart Res.* **13**,533, 2011.
10. Ao W. Q., Wang L., Li J. Q., Pan F., Wu C. N. Synthesis and Characterization of Polythiophene/Bi₂Te₃ Nanocomposite Thermoelectric Material. *J. Electron. Mat.* **40**, 9, 2011.
11. Toshima N., Jiravanichanun N., Marutani H. Organic thermoelectric materials composed of conducting polymers and metal particles. *J. Electron. Mat.* **41**, 6, 2012.
12. Wang Y., Cai K., Yao X. Facile fabrication and thermoelectric properties of PbTe-modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 1163, 2011.
13. Carrete J., Mingo N., Tian G., Agren H., Baev A., and Prasad P. N. Thermoelectric Properties of Hybrid Organic–Inorganic Superlattices, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (20), 10881, 2012.
14. Yu C., Choi K., Yin L., and Grunlan J. C. Light-Weight Flexible Carbon Nanotube Based Organic Composites with Large Thermoelectric Power Factors. *ACS Nano*, **5** (10), 7885, 2011.
15. Kim G. and Pipe K. P. Thermoelectric model to characterize carrier transport in organic semiconductors, *Phys. Rev.* **B 86**, 085208, 2012.
16. Dudis, D. S.; Ferguson, J. D.; Check, M.; Schmidt, J. E.; Kemp, E. R.; Robbins, T.; Shumaker, J. A.; Chen, G.; Seibel, H. A. Multidimensional nanoscopic approaches to new thermoelectric materials. *Proc. SPIE* 2010, 7683, No. 76830S.
17. Chen J., Wang D., Shuai Z. First-Principles Predictions of Thermoelectric Figure of Merit for Organic Materials: Deformation Potential Approximation, *J. Chem. Theory Comput.* **8** (9), 3338, 2012.
18. Wang Y., Zhou J., and Yang R. Thermoelectric properties of molecular nanowires. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24418, 2011.
19. Casian A., Dashevsky Z., Scherrer H., Dusciac V., Dusciac R. *Proc. of 22nd Intern. Conf. on Thermoel., La Grande-Motte, France (IEEE, Piscataway, NJ, 2004)*, p. 330-335.
20. Casian A., in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap.36.
21. Casian A., Prospects of the thermoelectricity based on organic materials. *J. of Thermoelectricity*, **3**, 45, 2007.
22. Casian A.I., Gorelov B.M., Dubrovin I.V. State of art and prospects of thermoelectricity on organic materials. *J. of Thermoelectricity*, **3**, 7, 2012.
23. Casian A., Dusciac V., and Coropceanu Iu. Huge carrier mobilities expected in quasi-one-dimensional organic crystals. *Phys. Rev.* **B 66**, 165404 (2002).
24. Casian A., Dusciac V., and Nicic V. Thermoelectric opportunities of quasi-one-dimensional organic crystals of tetrathiotetracene–iodide, *J. of Thermoelectricity*, **2**, 33-39, 2009.
25. Casian A., Stockholm J., Dusciac V., Nicic V. Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene–Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects, *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **4**, 95-100, 2009.
26. Casian A., Sanduleac I. Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene -Iodide. *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics* **7**, 706-711, 2012.
27. Isset I.C. Magnetic susceptibility, electrical resistivity, and thermoelectric power measurements of bis(tetrathiotetracene)-triiodide, *Phys. Rev.* **18**, 439 (1978)
28. Hiltl B. and Mayer C.W. Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)–Triiodide, (TTT)₂I₃. *Helvetica Chimica Acta*, **61**, Nr 40, 501, (1978).

Надійшла до редакції 16.05.2013