



Сандуляк І.І.

Сандуляк І.І.

Технічний університет Молдови, просп. Штефана чел Маре,  
168, Кишинів, MD – 2004, Молдова

### ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ФАКТОР ПОТУЖНОСТІ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ КРИСТАЛІВ $TTT_2I_3$ В ТРИВИМІРНІЙ ФІЗИЧНІЙ МОДЕЛІ

Органічні кристали йодиду тетратіотетрацену ( $TTT_2I_3$ ) – це дуже перспективні матеріали для термоелектричних застосувань. Завдяки вираженій квазіоднорізності цих кристалів відбувається збільшення густини станів у напрямку молекулярних ланцюжків і відповідно зростання термоЕРС (коефіцієнта Зеебека). Крім того, часткова компенсація двох основних електрон-фононних взаємодій призводить до істотного збільшення рухливості носіїв, забезпечуючи високі значення електропровідності. Однак рухливість знижується розсіюванням на домішках і міжланцюжковою взаємодією. Теоретично для кристалів підвищеного ступеня чистоти прогнозувалися значення фактора потужності до  $0.03 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}^2$ . Спочатку розрахунки проводились у рамках спрощеної одновимірної моделі, без урахування слабкої міжланцюжкової взаємодії. Подальші дослідження показали, що для зверхчистих кристалів ця взаємодія стає важливою й розрахунки слід виконувати в рамках більш реалістичної тривимірної моделі. У цій статті електропровідність, термоЕРС та фактор потужності для органічних кристалів  $TTT_2I_3$  подано в тривимірній моделі. Крім того, визначено критерії застосовності спрощеної одновимірної моделі.

**Ключові слова:** термоелектрика, йодид тетратіотетрацена, міжланцюжкове з'єднання, тривимірна кристалічна модель.

*Tetrathiotetracene – Iodide organic crystals ( $TTT_2I_3$ ) are very prospective materials for thermoelectric applications. Due to their pronounced quasi-one-dimensionality, the density of states is increased in the direction of molecular chains and, respectively, the Seebeck coefficient is also increased. In addition, partial compensation of two main electron-phonon interactions leads to significant increase of carrier mobility, ensuring high values of electrical conductivity. However, the mobility is diminished by the scattering on impurities and by the interchain interaction. Power factor values up to  $0.03 \text{ W/m}\cdot\text{K}^2$  for crystals with increased purity were predicted theoretically. Initially, the estimations were performed in the frame of a simplified one-dimensional (1D) model, neglecting the weak interchain interaction. Further investigations showed that for ultra-pure crystals this interaction becomes important and the calculations should be performed in the frame of a more realistic 3D model. In this paper, the electrical conductivity, Seebeck coefficient and the power factor for  $TTT_2I_3$  organic crystals are presented in a 3D model. Also, the criteria of applicability of the simplified 1D model are estimated.*

**Key words:** thermoelectricity, tetrathiotetracene Iodide, interchain interaction, three-dimensional crystal model.

## Вступ

Останнім часом все більше уваги приділяється пошуку нових наноструктурних термоелектричних матеріалів, особливо органічного типу, з поліпшеною добротністю  $ZT$ . Проектування й розробка високоефективних термоелектричних пристроїв, які зможуть забезпечити широко розповсюджене перетворення низькопотенційного тепла в електрику й навпаки, явля собою перспективне завдання для вчених. Більша добротність вимагає, щоб даний матеріал мав низьку теплопровідність, підвищену електропровідність і високу термоЕРС. Відомо, що різні сполуки зі складною кристалічною структурою, типу клатратів і скуттерудитів мають чудову термоелектричну добротність  $ZT \sim 1 \div 1.5$  за  $T = 800 \div 1000$  К [1 - 3]. У цих матеріалах атоми зв'язані слабо, і зростає фононне розсіювання, що призводить до зниження теплопровідності. У той же час електропровідність практично не змінюється. Відзначено, що сполуки Цинтля з великою елементарною коміркою  $Yb_{14}MnSb_{11}$ ,  $Yb_{11}GaSb_9$ ,  $Ca_{11}GaSb_9$  і  $SrZnSb_2$  мають низьку теплопровідність завдяки високій частці повільних акустичних фононних мод [4].

Висока густина електронних станів може бути досягнута в системах низької розмірності, таких як надгратки, нанодоти й квантові точки: зі зменшенням розмірів системи густина електронних станів розщеплюється й стає вузькою [5]. Це дає можливість одержати дуже добрі термоелектричні властивості: за 600К у надгратках  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  отримане значення  $ZT \sim 2.5$ , а у надгратках з квантовими точками  $PbTe/PbSe$   $ZT \sim 3$  [6, 7]. Наноструктуровані органічні матеріали мають перевагу в тому, що вони поєднують властивості як низькорозмірних систем, так і багатокомпонентних матеріалів з більш різноманітними й складними взаємодіями. Також, їхні різні властивості добре керуються за допомогою процедур молекулярної хімії й легуванням. Досить цікаві дослідження були виконані за останні роки, що подають більші надії. У полі-3, 4-етилendioкситіофен (PEDOT) максимальне значення  $ZT = 0.42$  отримане шляхом мінімізації загального об'єму легуючої домішки [8]. Похідні 2, 7-диалкаїл [1] бензотієно [3,2-b] [1] бензотіофену показали величезні рухливості [10]. Впровадження органічних наноструктурованих матеріалів у виробництво термоелектричних пристроїв є дуже перспективним, тому що технологія виробництва не є дорогою і ці матеріали сприйнятливі для навколишнього середовища [9]. Теоретичні дослідження термоелектричних властивостей квазіодновимірних органічних кристалів  $TTT_2I_3$  [11, 16, 18] показали, що останні можуть бути обнадійливими кандидатами для термоелектричних застосувань.

Мета даної роботи полягає в тому, щоб змодельовати електропровідність, термоЕРС і фактор потужності органічних кристалів  $TTT_2I_3$  в рамках більш повної тривимірної фізичної моделі й визначити критерії, коли може бути застосована більш проста одновимірна модель. Аналізуються також можливості збільшення термоелектричної ефективності.

## Тривимірна модель кристала для органічних кристалів $TTT_2I_3$

Основна структура органічного кристала  $TTT_2I_3$  визначається головним чином молекулами  $TTT$ . Структура орторомбічного кристала складається з ізольованих стоп донорних молекул  $TTT$  і акцепторних молекул йоду. Міжплощинна відстань між молекулами  $TTT$  у стопах однакова й становить 3.32 Å, забезпечуючи істотне перекриття  $\pi$ -хвильових функцій вздовж стоп і електропровідність зонного типу в цьому напрямку. Відстань між молекулами сірки на сусідніх молекулах  $TTT$  становить 3.73 Å. Такий близький контакт сірки забезпечує незначну міжланцюжкову взаємодію, яка буде взята до уваги в пропонованій статті. Перекриття хвильових функцій у поперечному напрямку невелике, і електропровідність

належить до стрибкового типу. Паралельно поздовжньому напрямку  $b$  атоми йоду лежать в 4 колонках на область проєкції одиничної комірки [12, 13]. Одинична комірка дуже близька до паралелепіпеда. Розглядається декартова система координат, коли вісь  $x$  лежить у напрямку  $b$ , а осі  $y, z$  – у напрямках  $a$  і  $c$  відповідно.

Перенесення заряду належить до  $p$ -типу: дві молекули  $TTT$  віддають один електрон ланцюжку йоду. Електропровідність останнього дуже низька. У напрямку  $x$  перекриття ВЗМО (вищих зайнятих молекулярних орбіталей) молекул  $TTT$  створює вузьку зону провідності ( $\sim 25 k_0T_0$ ,  $T_0$  – кімнатна температура, енергія перенесення в напрямку  $x$  становить 0.16 eВ). У поперечних напрямках є дві молекули  $TTT$  на період ґратки ( $a$  і  $c$ ). Енергії перенесення  $w_2$  і  $w_3$  у напрямках  $y$  і  $z$  визначаються на основі експериментальних вимірювань електропровідності в поперечному й поздовжньому напрямках. Два параметри  $d_1$  і  $d_2$  вводяться в такий спосіб:  $d_1 = w_2/w_1$  та  $d_2 = w_3/w_1$ . Внутрішня структура кристалів  $TTT_2I_3$  є сильно квазіодновимірною ( $d_1 \approx d_2 = 0.013$ ). Завдяки властивості допускати нестехіометричні сполуки, оптимізація вмісту йоду, що визначає концентрацію дірок, створить більш ефективні пристрої на основі  $TTT_2I_3$  з поліпшеною термоелектричною добротністю  $ZT$  [12, 14].

Гамільтоніан системи був описаний раніше [15, 16] для двовимірного випадку. Тепер він має вигляд

$$H = \sum_k \varepsilon(\mathbf{k}) a_k^+ a_k + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{k,q} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_k^+ a_{k+q} (b_q + b_{-q}^+) + \sum_{n,j} IV_0 a_j^+ a_j \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_j). \quad (1)$$

Тут перший член належить до носіїв (дірок) у наближенні сильного зв'язку й найближчих сусідів. Енергія носія, виміряна від стелі екстремуми зони, має вигляд

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = 2w_1 \cos(k_x b) + 2w_2 \cos(k_y a) + 2w_3 \cos(k_z c), \quad (2)$$

де  $k_x, k_y, k_z$  – проєкції квазіхвильового вектора  $\mathbf{k}$ .

Другий член в (1) – це енергія поздовжніх акустичних фононів:

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x b / 2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y a / 2) + \omega_3^2 \sin^2(q_z c / 2), \quad (3)$$

де  $\omega_1, \omega_2$  і  $\omega_3$  – граничні частоти в напрямках  $x, y$  і  $z$ , ( $q_x, q_y, q_z$ ) – проєкції квазіхвильового вектора  $\mathbf{q}$ ,  $\omega_2 \approx \omega_3 \ll \omega_1$ .

Як відзначалося в [17], поперечні вібрації створюють малий ефект, котрим можна знехтувати, і простий одномірний фононний спектр цілком достатній для опису термоелектричних властивостей.

Третій член в (1) описує електрон-фононну взаємодію. Він містить два головні механізми. Перший механізм визначається зміною інтегралів перенесення щодо міжмолекулярних відстаней (механізм деформаційного потенціалу). Другий механізм аналогічний поляронному: вібрації ґратки призводять до зміни енергії поляризації молекул, що оточують носій заряду.

Квадратний модуль матричного елемента електрон-фононної взаємодії має вигляд

$$\begin{aligned} |A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = & 2\hbar / (NM \omega_q) \{ w_1'^2 [\sin(k_x b) - \sin(k_x - q_x, b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + \\ & w_2'^2 [\sin(k_y a) - \sin(k_y - q_y, a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 \} + w_3'^2 [\sin(k_z c) - \sin(k_z - q_z, c) + \gamma_3 \sin(q_z c)]^2 \}. \end{aligned} \quad (4)$$

Тут  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  і  $\gamma_3$  – параметри, що описують відношення амплітуд поляронної взаємодії й взаємодії типу деформаційного потенціалу в напрямках  $x$ ,  $y$  і  $z$  [15],  $w'_1$ ,  $w'_2$  і  $w'_3$  – похідні енергій передачі по міжмолекулярній відстані.

Останній член в (1) описує розсіювання зарядових носіїв на домішкових центрах, які вважаються точковими, електрично нейтральними й випадково розподіленими;  $I$  – енергія взаємодії дірки із домішковим центром,  $V_0$  – об'єм області взаємодії. Підсумовування забезпечується по всіх домішкових центрах в базовій області кристала.

## Явища перенесення

Імовірність розсіювання набуває вигляду [15]

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = 2\pi k_0 T / (\hbar^2 \omega_q |A(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2) \delta[\varepsilon(k_x + q_x) - \varepsilon(k_x)], \quad (5)$$

де дельта-функція містить дві головні апроксимації: процеси розсіювання на фонах вважаються пружними за кімнатної температури, а енергії  $w_2$  і  $w_3$  не беруться до уваги в порівняно з  $w_1$ . Лінеаризоване кінетичне рівняння розв'язується аналітичним шляхом, і вираз для електропровідності набуває вигляду

$$\sigma_{xx}(0) = -\frac{8e^2 w_1^2 a^2}{k_0 T V \hbar^2} \sum_k \sin^2(k_x b) n_k (1 - n_k) / \sum_{k'} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [1 - v_x(k_x') / v_x(k_x)], \quad (6)$$

де  $v_x(k)$  є проекція швидкості носіїв на напрямок  $x$ . Квазіхвильовий вектор  $\mathbf{k}$  має квазінеперервний спектр, і підсумовування можна замінити інтегруванням по всій зоні Бріллюена. В такій послідовності інтеграл переносу визначаються в такий спосіб:

$$R_n = abc \int_0^{\pi/a} dk_x \int_0^{\pi/b} dk_y \int_0^{\pi/c} dk_z \sin^3(k_x b) n_k (1 - n_k) \times \quad (7)$$

$$\times \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)^n / (2w_1)^n}{(1 - \gamma_1 \cos(k_x b))^2 + \frac{1}{4 \sin^2(k_x b)} \{d_1^2 [1 + \gamma_2^2 + 2 \sin^2(k_y a) - 2\gamma_2 \cos(k_y a)] + d_2^2 [1 + \gamma_3^2 + 2 \sin^2(k_z c) - 2\gamma_3 \cos(k_z c)]\} + D_0}$$

Тут  $\varepsilon = E(\mathbf{k})/2w_1$ ,  $\varepsilon_F = E_F/2w_1$  – енергія носіїв і енергія Фермі в одиницях  $2w_1$ ,  $n_k$  – функція розподілу Фермі для носіїв з енергією (2),  $D_0$  – параметр, що описує розсіювання носіїв на домішкових центрах:

$$D_0 = n_{im}^{3D} I^2 V_0^2 \frac{M v_s^2}{4b^3 a c w_1'^2 k_0 T}, \quad (8)$$

де  $n_{im}^{3D}$  – концентрація домішки.

Вираз для електропровідності набуває вигляду

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 R_0, \quad \text{де } \sigma_0 = \frac{2e^2 w_1^3 v_{s1}^2 M r}{\pi^3 a b c \hbar (k_0 T)^2 w_1'^2}. \quad (9)$$

Тут  $r = 4$  – число молекулярних ланцюжків через поперечний переріз елементарної комірки,  $v_{s1}$  – швидкість звуку вздовж ланцюжків,  $M$  – маса молекули  $TTT$ , а  $w'_1$  – похідна від енергії передачі по міжмолекулярній відстані.

Коефіцієнт Зесбека й фактор потужності визначаються як

$$S_{xx} = (k_0 / e)(2w_1 / k_0 T)R_1 / R_0, \quad P_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2. \quad (10)$$

## Обговорення результатів

Чисельні розрахунки для кристалів різного ступеня чистоти виконані в рамках тривимірної й одновимірної моделі. Параметри кристала такі:  $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  – маса вільного електрона),  $a = 18.35 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.97 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.46 \text{ \AA}$ ,  $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ ,  $w_1 = 0.16 \text{ еВ}$ ,  $w'_1 = 0.26 \text{ еВ\AA}^{-1}$  [18]. Середня поляризованість молекул  $TTT$   $\alpha_0 = 46 \text{ \AA}^3$ , що дає  $\gamma_1 = 1.7$ . Параметри  $\gamma_2$  і  $\gamma_3$  розраховано зі співвідношень  $\gamma_2 = \gamma_1 b^5 / (a^5 d)$  і  $\gamma_3 = \gamma_1 b^5 / (c^5 d)$ . Значення періодів ґратки  $a$  і  $c$  дуже близькі, тому можна апроксимувати  $\gamma_2 \approx \gamma_3$ .

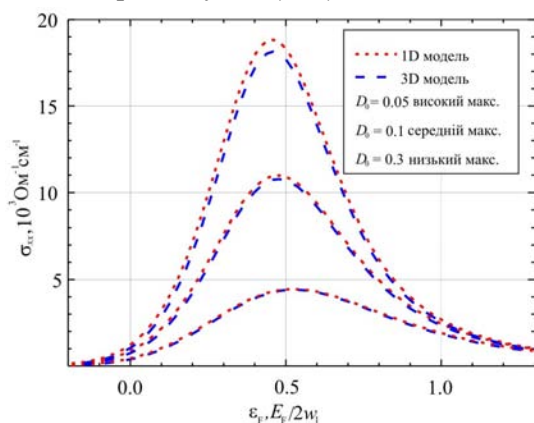


Рис. 1. Електропровідність як функція безрозмірної енергії Фермі для  $D_0 = 0.3, 0.1, 0.05$ .

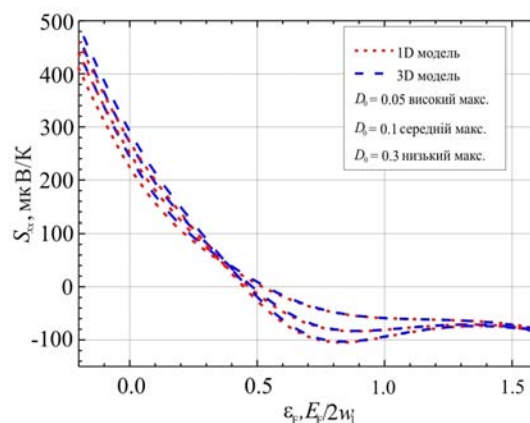


Рис. 2. ТермоЕРС  $S_{xx}$  як функція безрозмірної енергії Фермі.

На рис. 1 електропровідність у напрямку  $x$  для кристалів  $TTT_2I_3$   $p$ -типу показано залежно від безрозмірної енергії Фермі для  $D_0 = 0.3, 0.1, 0.05$ . Можна спостерігати виражену квазіодновимірність кристала: вплив міжланцюжкової взаємодії на властивості перенесення вздовж молекулярних ланцюгів є слабким і стає помітним тільки для рівня високої чистоти. Для кристалів, синтезованих з газової фази ( $D_0 = 0.1$ ), помічено, що  $\sigma_{xx} \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  [13]. Зниження концентрації домішкових центрів, як випливає з теорії, призводить до збільшення електропровідності й, отже, фактора потужності  $P_{xx}$ . Іншим способом поліпшення  $P_{xx}$  є оптимізація концентрації дірок (шляхом зміни концентрації йодних акцепторів) завдяки властивості кристала допускати нестехіометричні сполуки.

На рис. 2 показано термоЕРС ( $S_{xx}$ ) як функція безрозмірної енергії Фермі за кімнатної температури. Для кристалів  $p$ -типу  $S_{xx}$  набуває позитивних значень. Спостерігається й обернена ситуація: для підвищення  $P_{xx}$  необхідно зменшити концентрацію дірок відносно стехіометричної концентрації, оскільки ця процедура забезпечує звичайно високі значення термоЕРС. ТермоЕРС менш чутлива до міжланцюжкової взаємодії. Експериментально встановлено, що  $S = 36 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  для кристалів з  $\sigma = 1200 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  [12, 19].

На рис. 3 подано фактор потужності ( $P_{xx}$ ) як функцію безрозмірної енергії Фермі. Виправлення, внесені більш реалістичною тривимірною моделлю, становлять  $\sim 10\%$  для  $D_0 = 0.05$  і

$\varepsilon_F = 0.33$  (або стехіометричної концентрації). Для експериментально отриманих кристалів за  $D_0 = 0.1$  відхилення тривимірної моделі менше і застосовні прогнози, зроблені в рамках одновимірної моделі. У результаті недавніх досліджень в області високопровідних композитів полі-3, 4-етилендіокситіофену полістиролу сульфонату/графена повідомляється про фактор потужності  $45.7 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  [20].

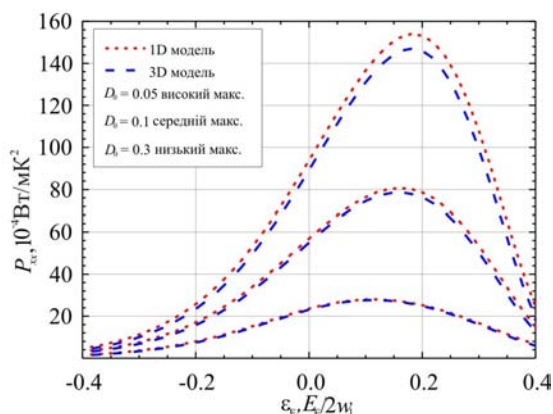


Рис. 3. Фактор потужності  $P_{xx}$  як функція безрозмірної енергії Фермі.

Помічено, що міжланцюжкова взаємодія стає важливою зі збільшенням чистоти кристала. Щоб визначити критерій, за яким все ще можлива одновимірна апроксимація, виконано нові чисельні розрахунки для іншого набору надчистих кристалів для  $D_0 = 0.04, 0.03, 0.02$  і більш високих значень електропровідності, які поки не досягнуті експериментально. У самому чистому кристалі прогнозована провідність досягає досить великих значень порядку  $3.5 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (рис. 4). Для стехіометричних кристалів  $\sigma_{xx} = 16; 20$  і  $26 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  і відносні поправки, внесені новою тривимірною моделлю, становлять 6%, 7.3% і 9.5% відповідно.

На рис. 5 термоЕРС показано як функцію безрозмірної енергії Фермі ( $\varepsilon_F$ ) для надчистих кристалів. У цьому випадку відмінності між тривимірною й одновимірною моделлю помітнішими, але залишаються малими і ними можна знехтувати.

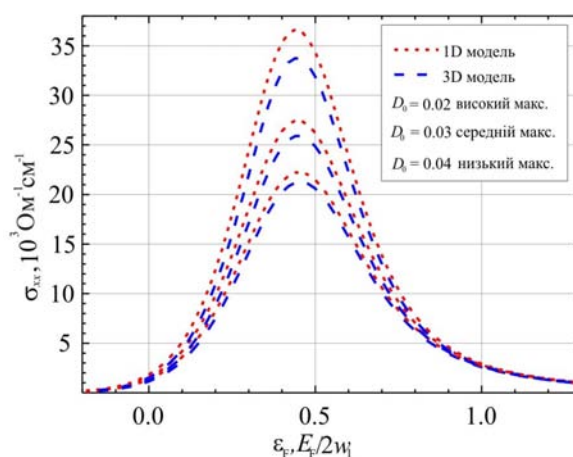


Рис. 4. Електропровідність  $\sigma_{xx}$  як функція безрозмірної енергії Фермі для більш чистих кристалів.

Фактор потужності подано на рис. 6. Як і електропровідність, фактор потужності чутливий до висоти максимуму часу релаксації, обумовленою частковою компенсацією вищезгаданих електрон-фононних взаємодій. У кристалах не дуже високої чистоти з високою концентрацією домішок максимум часу релаксації, а також рухливість носіїв обмежені розсіюванням на домішках, і

розсіюванням на найближчих ланцюжках можна знехтувати. У цьому випадку одновимірної моделі є доброю апроксимацією.

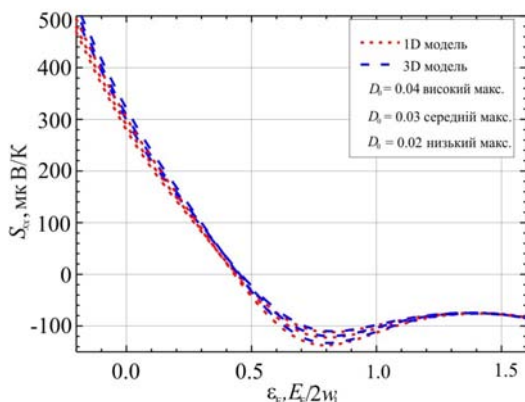


Рис. 5. ТермоЕРС як функція безрозмірної енергії Фермі для більш чистих кристалів.

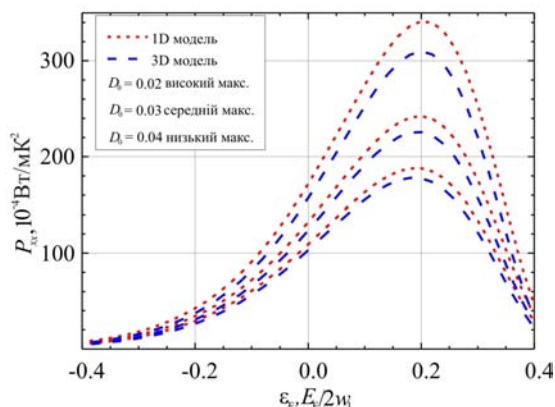


Рис. 6. Фактор потужності як функція безрозмірної енергії Фермі для більш чистих кристалів.

У більш чистих кристалах розсіювання на найближчих ланцюжках починає обмежувати висоту максимуму часу релаксації й рухливість. Поправки на  $P_{xx}$ , внесені новою тривимірною моделлю, становлять 11%, 13% і 16% для  $D_0 = 0.04, 0.03, 0.02$  і стехіометричних кристалів за  $\epsilon_F = 0.33$ . Таким чином, для кристалів  $TTT_2I_3$  з електропровідністю  $\sigma_{xx} > 3 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  необхідно застосовувати тривимірну фізичну модель.

## Висновки

Реалістичнішу тривимірну фізичну модель органічних кристалів йодиду тетратіотетрацену  $TTT_2I_3$  розроблено з врахуванням взаємодії молекулярних ланцюжків найближчих сусідів. Розглянуто два ряди параметра  $D_0$ , який описує розсіювання носіїв на домішках: для менш чистих і більш чистих кристалів. Показано, що спрощена одновимірної моделі застосовна до кристалів не дуже високої чистоти, тоді як для надчистих кристалів з електропровідністю  $\sigma_{xx} > 3 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  велике значення набуває міжланцюжкова взаємодія, і необхідно використовувати тривимірну модель. При застосуванні цієї нової фізичної моделі до стехіометричних кристалів, вирощених з парової фази [13] за  $D_0 = 0.1$ , прогнозовані значення електропровідності, термоЕРС і фактора потужності становлять:  $\sigma_{xx} = 8.3 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,  $S_{xx} = 68 \times 10^{-6} \text{ В/К}$ ,  $P_{xx} = 39 \times 10^{-4} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}^2$ . Максимальне значення  $P_{xx}$  у цьому випадку досягає  $80 \times 10^{-4} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}^2$  або вдвічі вище, ніж для  $Bi_2Te_3$ , найпоширенішого промислового матеріалу, що є дуже добрим результатом.

Подяка. Автор висловлює подяку А. Касяну за цінні консультації й поради, а також за підтримку роботи програмою FP7 комісії Європейського Союзу (грант № 308768).

## Література

1. В. С. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science* **272**, 1325-1328 (1996).
2. G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 89 (1999).
3. G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman, Semiconducting Ge Clathrates: Promising Candidates for Thermoelectric Applications, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 178 (1998).

4. E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials, *Chem. Mater.* **22**, 624 (2010).
5. L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit, *Phys. Rev.* **47**, 12727 (1993).
6. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit, *Nature* **413**, 597 (2001).
7. T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. Laforge, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science* **297**, 2229 (2002).
8. G. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* **12**, 719 (2013).
9. Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu and D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently, *Adv. Materials*, **31** (2014).
10. W. Shi, J. Chen, J. Xi, D. Wang, and Z. Shuai, Search for Organic Thermoelectric Materials with High Mobility: The Case of 2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Derivatives, *Chem. Mater.* **26**, 2669 (2014).
11. Касіян А.І. Органічні термоелектричні матеріали: нові можливості / А.І. Касіян, І.І. Сандуляк // Термоелектрика. – 2013. – № 3. – С.11 – 19.
12. L. Isett, Magnetic Susceptibility, Electrical Resistivity, and Thermoelectric Power Measurements of bis(tetrathiotetracene)-triiodide, *Phys.Rev.* **B18** (1978).
13. B. Hilti, C. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide,  $(TTT)_2I_3$ , *Helvetica Chimica Acta*, **61**(40), 501, 1978.
14. G. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* **12**, 719 (2013).
15. A. I. Casian, I. I. Sanduleac, 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).
16. I. I. Sanduleac, A. I. Casian, J. Pflaum, Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* **9**, 247-252 (2014).
17. I. I. Sanduleac, Effect of 2D Phonon Spectrum on the Electrical Conductivity and Thermopower of Tetrathiotetracene-Iodide Crystals, *MJPS*, in press (2014).
18. A. Casian, J.G. Stockholm, V. Dusciac and V. Niciu, Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene-Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* **4**, 95 (2009).
19. P.M. Chaikin, G. Gruner, I.F. Shchegolev and E.B. Yagubskii, Thermoelectric Power of  $TTT_2I_{3+\delta}$ , *Solid State Communications* **32**, 1211 (1979).
20. D. Yoo, J. Kim, J.H. Kim, Direct Synthesis of Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/grapheme Composites and their Applications in Energy Harvesting Systems, *Nano Research* **7** (5), 717-730 (2014).

Надійшла до редакції 29.08.2014