

Касіян А.І.¹, Пфлаум Й.², Сандуляк І.І.¹

¹Технічний університет Молдови, MD-2004, Кишинів, Молдова;

²Університет Юліуса-Максиміліана, Ам Хубланд, 97074 Вюрцбург, Німеччина

ПЕРСПЕКТИВИ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ

Мета даної статті – коротко охарактеризувати стан і проаналізувати перспективи термоелектрики на основі органічних матеріалів. Показано, що низькорозмірні наноструктурні органічні кристали мають найбільші перспективи для термоелектричних застосувань. У цих кристалах густина електронних станів зростає за рахунок низької розмірності спектра носіїв, а взаємозалежність електропровідності, термоЕРС і електронної теплопровідності незначним чином компенсована завдяки більш різноманітним внутрішнім взаємодіям. Термоелектричні властивості кристалів йодиду тетратиотетрацену (TTT_2I_3) проаналізовано в рамках більш повної 3D фізичної моделі і визначені оптимальні параметри для досягнення значень термоелектричної добротності за кімнатної температури $ZT \sim 2$ і навіть вище.

Ключові слова: органічний кристал, кристал йодиду тетратиотетрацену, 3D фізична модель, електропровідність, термоЕРС, електронна теплопровідність, термоелектрична добротність.

The aim of the paper is to present briefly the state-of-art and to analyze the prospects of thermoelectricity based on organic materials. It is shown that low dimensional nanostructured organic crystals have the highest prospects for thermoelectric applications. In these crystals, the density of electronic states is increased due to the low dimensionality of carrier spectrum and the interdependence between electrical conductivity, thermopower and the electronic thermal conductivity is somewhat overcome due to more diverse internal interactions. The thermoelectric properties of tetrathiotetracene–iodide crystals, TTT_2I_3 are analyzed in the frame of a more complete 3D physical model and the optimal parameters are determined in order to achieve values of the thermoelectric figure of merit at room temperature of $ZT \sim 2$ and even higher.

Key words: organic crystal, tetrathiotetracene–iodide crystal, 3D physical model, electrical conductivity, thermopower, electronic thermal conductivity, thermoelectric figure of merit.

Вступ

Пошук і дослідження нових матеріалів з підвищеною термоелектричною добротністю ZT залишається важливою й актуальною проблемою фізики твердого тіла. У цій області за останнє десятиліття досягнуті вражаючі результати. Значення $ZT \sim 2.2$ за 800 К [1] отримане у складних халькогенідних сполуках типу $AgPb_mSbTe_{2+m}$. Значення $ZT \sim 2.4$ [2] виміряне за кімнатної температури у надградкових структурах Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 p -типу. Харман [3] одержав $ZT \sim 3$ у надгратках $PbTeSe$ із квантовими точками [3] і навіть $ZT \sim 3.5$ [4, 5]. Відомо, що за $ZT > 3$ термоелектричні генератори та холодильники можуть економічно конкурувати з тими, які зазвичай застосовуються сьогодні. Але термоелектричне обладнання має очевидні переваги:

відсутність механічного зношування, довговічність, висока надійність, відсутність забруднення навколишнього середовища, безшумна робота. Отже, одержання матеріалів з $ZT > 3$ – це великий прогрес у цій області. Однак, незважаючи на вражаючі результати, є чимало труднощів їх практичного застосування, оскільки технологія одержання таких структур доволі складна, дорога і не може застосовуватися для серійного виробництва. Застосовувані сьогодні термоелектричні матеріали, як і раніше, мають низький ККД. Тому комерціалізація термоелектричного обладнання має обмежене застосування. Проте завдяки масовому виробництву мініатюрних термоелектричних модулів вдалося зберегти постійні температури під час роботи лазерних діодів [5], сидіння з підігрівом, що виготовляються Gentherm Corporation і щорічно встановлюють у сотнях тисяч автомобілів [6, 7], портативних охолоджувачів напоїв [8] та інші застосування.

В останні роки органічні сполуки привертають усе більше уваги як менш дорогі матеріали, що володіють різноманітними й часто незвичайними властивостями порівняно зі своїми неорганічними аналогами, а їх молекулярну структуру можна легко модифікувати відповідно до бажаних фізичних і хімічних властивостей. Крім того, органічні матеріали звичайно мають низьку теплопровідність завдяки їх, головним чином, дисперсійній взаємодії.

У тонких плівках полі 3, 4-етилendioкситиофену (PEDOT), легованого полістіролсульфонатом (PSS) *p*-типу, значення термоелектричної добротності $ZT = 0.42$ за кімнатної температури було виміряно за оптимізації концентрації носіїв [9]. Повідомляється також значення $ZT = 1.02$ у плівках PP-PEDOT/TOS [10], але значення теплопровідності взяті з іншої роботи і тому не підтвержене для плівок з більш високою електропровідністю. Для матеріалів *n*-типу найкращий результат отриманий у неорганічному гібридному полімері полі $Kx-(Ni-ett)$, що пройшов порошкову обробку, де $ZT = 0.2$ за 400 К [11].

Очікується, що нанокompозити органічних і неорганічних компонентів можуть мати поліпшені термоелектричні характеристики в порівнянні з їх окремими компонентами [12-16]. Але істотне поліпшення добротності матеріалу даного класу поки не досягнуто. У нанокompозитах на основі PEDOT значення ZT змінюється від 0.02 до 0.1 [17]. Найвище значення $ZT = 0.57$ за кімнатної температури було виміряно в наночастинках кремнію з наконечниками із фенілацетилена [18].

Також було розроблено різні теоретичні моделі, що описують термоелектричне перенесення в органічних матеріалах [19-24]. Роботу [24] слід згадати особливо, оскільки значення $ZT \sim 15$ за кімнатної температури було спрогнозовано в молекулярних нанодротах провідних полімерів, незважаючи на стрибковий механізм провідності, який, звичайно, призводить до більш низьких рухливостей носіїв, ніж зонне перенесення.

У високопровідних квазіодномірних (Q1D) органічних кристалах з перенесенням зарядів ми прогнозували ще більш високі значення $ZT \sim 20$ за деяких умов [25, 26]. Однак усі прогнози було здійснено на основі строго одновимірної фізичної моделі. В наявних Q1D кристалах йодиду тетратиотетрацену (TTT_2I_3), вирощених з розчину [27] з вимірюваною електропровідністю $\sigma_{xx} = 1.8 \cdot 10^5 \text{ С м}^{-1}$, коефіцієнтом Зеєбека $S_{xx} = 39 \text{ мкВ/К}$ та теплопровідністю $\kappa_{xx} = 1.0 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ уздовж провідних ланцюжків за кімнатної температури було отримано $ZT \cong 0.1$ [28]. Таке низьке значення ZT пояснюється тим, що кристали були не дуже чистими, а параметри не були оптимізованими.

Більш докладне моделювання термоелектричних властивостей TTT_2I_3 кристалів з урахуванням міжланцюгової взаємодії в 2D наближенні було представлено в [29-31]. Показано,

що в не дуже досконалих кристалах в 2D і 1D наближенні виходять схожі результати. Перші теоретичні розрахунки в більш повній 3D фізичній моделі частково реалізовано в роботах [32, 33].

Мета даної статті – представити докладне моделювання термоелектричних властивостей найповнішої 3D фізичної моделі і визначення реальних значень термоелектричної добротності кристалів TTT_2I_3 з підвищеним ступенем чистоти. Буде встановлено критерії застосування більш простої 1D моделі.

Тривимірна модель кристала TTT_2I_3

З погляду структури, Q1D кристали TTT_2I_3 утворюються з окремих стопок або ланцюжків молекул тетраїотетрацену і йоду [30]. Однак тільки ланцюжки тетраїотетрацену є провідними завдяки значному накладанню π – електронних хвильових функцій у напрямку їх перекриття. Дві молекули тетраїотетрацену віддають один електрон ланцюжку йоду, утвореного іонами I_3^- , що виконують роль акцепторів. Електрони на іонах I_3^- перебувають у досить локалізованих станах і не беруть участь у переносі. Таким чином, носіями є дірки. Електропровідність уздовж ланцюжків тетраїотетрацену майже на три порядки вища, ніж у поперечних напрямках. Досі завдяки цій властивості застосовувалася більш проста 1D фізична модель [34–36] і вважалося, що кристал утворюється з незалежних 1D ланцюжків, упакованих в 3D кристалічну структуру. Однак у реальності є деяка додаткова взаємодія між 1D провідними ланцюжками. Звичайно, ця міжланцюжкова взаємодія створить певний вплив на результати 1D апроксимації, особливо в кристалах з високим ступенем чистоти, коли ця взаємодія обмежує рухливість носіїв. Отже, дуже важливо визначити вплив міжланцюжкової взаємодії на термоелектричні властивості в реальних кристалах і в такому випадку визначити критерії, коли усе ще діючою є більш проста 1D модель.

Перенесення заряду і енергії описано у наближенні сильного зв'язку та найближчих сусідів. В 3D моделі енергія дірки із квазіхвильовим вектором \mathbf{k} та її ортогональними проекціями (k_x, k_y, k_z) , відрахованими від верху зони провідності, має форму

$$E(\mathbf{k}) = -2w_1(1 - \cos k_x b) - 2w_2(1 - \cos k_y a) - 2w_3(1 - \cos k_z c), \quad (1)$$

де w_1, w_2, w_3 – енергії перенесення дірок від даної молекули до найближчих, уздовж векторів ґратки $\mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{c}$; вісі x, y, z спрямовані уздовж $\mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{c}$; провідні ланцюги, спрямовані вздовж \mathbf{b} , тому вважається, що w_1 набагато більше, ніж w_2 та w_3 .

Тільки поздовжні акустичні фонони беруться до уваги в законі дисперсії

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(bq_x / 2) + \omega_2^2 \sin^2(aq_y / 2) + \omega_3^2 \sin^2(cq_z / 2), \quad (2)$$

де квазіхвильовий вектор \mathbf{q} має проекції (q_x, q_y, q_z) , а ω_1, ω_2 і ω_3 – граничні частоти в напрямках x, y і z . Завдяки квазіодномірності ω_1 набагато перевищує ω_2 та ω_3 .

Як у попередніх 1D і 2D випадках, розглянуті дві найбільш важливі взаємодії дірок з акустичними фононами, узагальнено для 3D випадку. Одна взаємодія аналогічна деформаційному потенціалу із трьома константами зв'язку w'_1, w'_2 і w'_3 , обумовленими зміною енергій перенесення відносно міжмолекулярних відстаней. Друга взаємодія аналогічна поляронній і обумовлена наведеною поляризацією молекул, що оточують дірку. Константа зв'язку цієї взаємодії визначається середньою поляризацією молекул α_0 .

Квадрат модуля матричного елемента, що описує дірково-фононну взаємодію, має форму

$$|A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 2\hbar / (MN\omega_q) \{w_1'^2 [\sin(k_x b) - \sin((k_x - q_x)b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + w_2'^2 [\sin(k_y a) - \sin((k_y - q_y)a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 + w_3'^2 [\sin(k_z c) - \sin((k_z - q_z)c) + \gamma_3 \sin(q_z c)]^2\}. \quad (3)$$

Тут M – маса молекули TTT , N – число молекул у базовій області кристала. Параметри γ_1 , γ_2 і γ_3 мають значення співвідношень амплітуд між другою взаємодією і першою уздовж ланцюжків і в поперечних напрямках

$$\gamma_1 = 2e^2\alpha_0 / (b^5 w_1'), \quad \gamma_2 = 2e^2\alpha_0 / (a^5 w_2'), \quad \gamma_3 = 2e^2\alpha_0 / (c^5 w_3'), \quad (4)$$

де e – елементарний заряд.

Розсіювання дірок на домішках уважається точковим та нейтральним і також береться до уваги. Швидкість розсіювання на домішках описується в цьому випадку безрозмірним параметром D_0 , який пропорційний концентрації домішок і може вважатися дуже малим, якщо чистота кристала є досить високою. Зміна хвильових векторів \mathbf{k} і \mathbf{q} розглядається у всіх зонах Бріллюена для дірок і фононів, оскільки зона провідності не дуже велика, а температура Дебая для органічних матеріалів відносно низька.

Властивості перенесення

Нехай слабе електричне поле й слабкий температурний градієнт будуть прикладені уздовж провідних ланцюгів. За кімнатної температури можна знехтувати енергією фононів і поперечною кінетичною енергією дірок у ході процесів розсіювання, оскільки вони набагато менші, ніж кінетична енергія дірок уздовж ланцюжків. Наступний крок: лінеаризоване кінетичне рівняння розв'язується аналітично, і електропровідність σ_{xx} , коефіцієнт Зеебека S_{xx} , електронну теплопровідність κ_{xx}^e і $(ZT)_{xx}$ можна виразити через інтеграли перенесення R_n у такий спосіб:

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 R_0, \quad S_{xx} = (k_0 / e)(2w_1 / k_0 T) R_1 / R_0, \quad (5)$$

$$\kappa_{xx}^e = [4w_1^2 \sigma_0 / (e^2 T)] (R_2 - R_1^2 / R_0), \quad (ZT)_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2 T / (\kappa_{xx}^L + \kappa_{xx}^e). \quad (6)$$

Тут

$$\sigma_0 = (2e^2 M v_{s1}^2 w_1^3 r) / (\pi^2 \hbar a b c (k_0 T)^2 w_1'^2), \quad (7)$$

причому $r = 4$ – число молекулярних ланцюжків, що містяться в поперечному перерізі елементарної комірки, κ_{xx}^L – ґраткова теплопровідність, v_{s1} – швидкість звуку вздовж ланцюжків, а R_n – інтеграли перенесення

$$R_n = \int_0^2 d\varepsilon \int_0^\pi d\eta \int_0^\pi d\zeta \varepsilon (2 - \varepsilon) n_{\varepsilon, \eta, \zeta} (1 - n_{\varepsilon, \eta, \zeta}) \times \frac{[\varepsilon + d_1(1 - \cos \eta) + d_2(1 - \cos \zeta) - (1 + d_1 + d_2)\varepsilon_F]^n}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0 + \{d_1^2(1 + \gamma_2^2 + 2\sin^2 \eta - 2\gamma_2 \cos \eta) + d_2^2(1 + \gamma_3^2 + 2\sin^2 \zeta - 2\gamma_3 \cos \zeta)\} / (8\varepsilon(2 - \varepsilon))}. \quad (8)$$

У пропонованій роботі для порівняння з 1D моделлю введені нові безрозмірні змінні $\varepsilon = (1 - \cos(k_x b))$, $\eta = k_y a$ і $\zeta = k_z c$, $n_{\varepsilon, \eta, \zeta}$ – функція розподілу Фермі в цьому новому наборі змінних, $\varepsilon_0 = (\gamma_1 - 1) / \gamma_1$ – безрозмірна резонансна енергія в часі релаксації в

одиницях $2w_1$, $d_1 = w_2/w_1 = w'_2/w'_1$, $d_2 = w_3/w_1 = w'_3/w'_1$, $\epsilon_F = E_F/2w_1$ – 1D енергія Фермі в одиницях $2w_1$. 3D енергія Фермі дорівнює $2w_1(1+d_1+d_2)\epsilon_F$. Параметр D_0 описує діркове розсіювання на домішках

$$D_0 = n_{im}^{3D} I^2 V_0^2 \frac{M v_s^2}{4b^3 a c w_1'^2 k_0 T}, \quad (9)$$

де n_{im}^{3D} – густина домішок, I – висота домішкового потенціалу, а V_0 – область дії потенціалу.

Якщо ввести в (8) $d_1 = 0$ і $d_2 = 0$, можна розрахувати аналітично інтеграли для η і ζ та одержати результати для 1D моделі, розглянутої вище. Видно, що в цьому випадку інтегральне представлення в (8) має максимум за ϵ , близькому до ϵ_0 , і цей максимум може бути досить високий, якщо D_0 надто мале. Це є наслідком взаємної компенсації двох згаданих дірково-фононних взаємодій для станів у зоні провідності, близьких до ϵ_0 . В 1D випадку цей максимум обмежений D_0 . Тепер максимум обмежений і швидкістю міжланцюгового розсіювання. Отже, стає важливим визначити критерії, коли міжланцюгове розсіювання буде переважати і подальше очищення кристала не дасть кращих результатів.

Щоб визначити параметри d_1 і d_2 , ми розрахували електропровідність у поперечних напрямках σ_{yy} і σ_{zz} . Уздовж цих напрямків перекриття діркових хвильових функцій дуже слабке й зручніше записати гамільтоніан системи у вигляді локалізованих станів у молекулах тетраїотетрацену. Відповідно для напрямку y і z найважливішим членом гамільтоніану стає дірково-фононна взаємодія, і член, що описує рух дірок у потенціалі періодичної ґратки розглядається, як невелике збурення. Тому канонічне перетворення застосовне до гамільтоніану, що робить можливим враховувати головну частину дірково-фононної взаємодії, вже в нульовому наближенні. Це також призводить до значного звуження початкової зони провідності уздовж провідних ланцюжків. У результаті в поперечних напрямках перенесення стає стрибковим і носії можна описати, як маленькі полярони.

Вирази для σ_{yy} і σ_{zz} були розраховані чисельним шляхом. Порівнюючи їх з експериментальними даними $\sigma_{yy} \sim \sigma_{zz} = 3.3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, можна визначити, що $w_2 = w_3 = 0.015w_1$. Це величини одного порядку, оскільки ґраткові постійні a і c у напрямку y і z дуже близькі між собою.

Результати й обговорення

Вирази (5) – (8) розраховано чисельним шляхом для квазіодномірних органічних кристалів TTT_2I_3 різного ступеня чистоти. Параметри кристала такі: $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$ (m_e – маса вільного електрона), $a = 18.35 \text{ \AA}$, $b = 4.96 \text{ \AA}$, $c = 18.46 \text{ \AA}$, $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, $w_1 = 0.16 \text{ еВ}$, $w'_1 = 0.26 \text{ еВ\AA}^{-1}$, $r = 4$, $d_1 = d_2 = 0.015$, $k_{xx}^L = 0.6 \text{ ВтК}^{-1}\text{м}^{-1}$. Середня поляризованість молекул тетраїотетрацену була прийнята, як в [30], $\alpha_0 = 45 \text{ \AA}^{-3}$, і це призводить до $\gamma_1 = 1.7$. Параметри γ_2 і γ_3 розраховано відповідно до (4). Для параметра D_0 були обрані такі значення: 0.1, яке відповідає кристалам, вирощеним газофазним методом [37] зі стехіометричною електропровідністю $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; 0.02, яке відповідає більш чистим кристалам, також вирощеним газофазним методом з більш високим $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, і 0.005, яке відповідає ще більш чистим кристалам з $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, які поки не отримані.

На рис. 1 залежності електропровідності σ_{xx} вздовж ланцюжків від безрозмірної енергії

Фермі ε_F в одиницях $2w_1$ показано для цих значень D_0 . Видно, що для не дуже чистих кристалів, що відповідає $D_0 = 0.1$, результати 3D моделі збігаються з результатами більш простої 1D моделі у всій області зміни ε_F . Навіть для більш чистих кристалів, $D_0 = 0.02$, відхилення 3D моделі від 1D моделі, як і раніше, незначне. У цих випадках рухливість носіїв обмежена розсіюванням на домішках, розсіювання на сусідніх ланцюжках не дає істотного внеску в σ_{xx} і натомість можна використовувати більш просту 1D модель. У випадку найчистіших кристалів зі стехіометричною електропровідністю $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ відхилення між 3D і 1D моделлю становить $\sim 18\%$. Тепер розсіювання носіїв на сусідніх ланцюжках вносить істотний вклад в σ_{xx} і необхідно використовувати 3D модель.

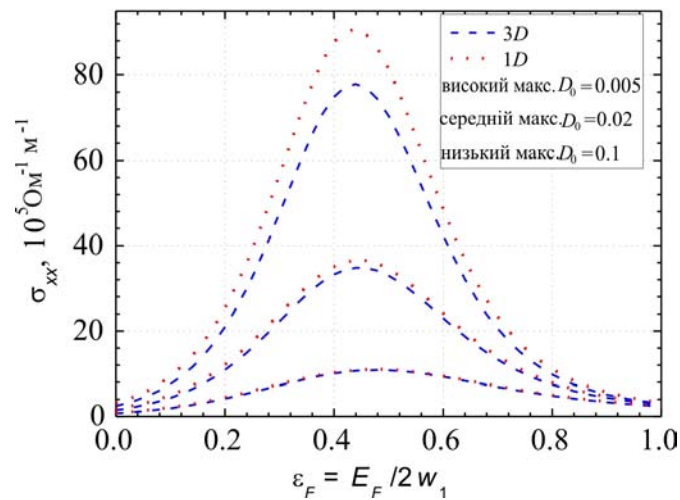


Рис. 1. Електропровідність σ_{xx} вздовж ланцюжків як функція E_F за $\gamma_1 = 1.7$.

На рис. 2 показано залежності термоЕРС (коефіцієнта Зеебека) S_{xx} уздовж ланцюжків від енергії Фермі за кімнатної температури. Видно, що результати моделей для 3D і 1D дуже близькі у всьому інтервалі зміни ε_F . Як видно з (5), S_{xx} пропорційна відношенню інтегралів перенесення R_1/R_0 і тому менш чутлива до міжланцюгової взаємодії. Для стехіометричних кристалів ($\varepsilon_F \sim 0.35$) S_{xx} слабко залежить від досконалості кристалів і приймає значення від 35 до 40 мкВ/К, вимірюваних експериментально. Зі зниженням ε_F від стехіометричного значення S_{xx} значно зростає, що є сприятливим для поліпшення термоелектричних властивостей.

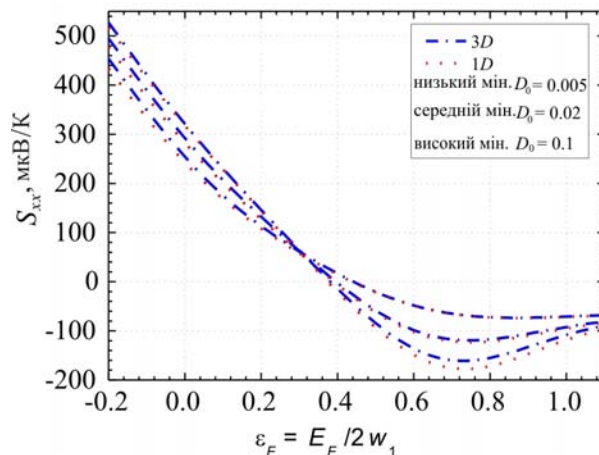


Рис. 2. ТермоЕРС S_{xx} вздовж ланцюжків як функція E_F за $\gamma_1 = 1.7$.

На рис.3 показано залежності електронної теплопровідності уздовж ланцюжків κ_{xx}^e від енергії Фермі за кімнатної температури. Видно, що для кристалів, яким відповідає $D_0 = 0.1$ і 0.02 зі стехіометричною електропровідністю $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ і $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ відповідно прогнози для 3D і 1D моделі практично збігаються. Тільки у випадку найчистіших кристалів, коли $D_0 = 0.005$, спостерігається зменшення κ_{xx}^e приблизно на 5% відносно 1D моделі, тобто менше, ніж у випадку σ_{xx} , коли зменшення становило $\sim 18\%$. Але внесок κ_{xx}^e у загальну теплопровідність значно зріс. Навіть у менш чистих стехіометричних кристалах κ_{xx}^e в 5.5 раза більше, ніж κ_{xx}^L і до 20 разів у найідеальніших кристалах. Це означає, що практично вся теплопровідність належить до електронної частини. Крім того, видно, що максимуми κ_{xx}^e зміщені до більш високих значень ε_F відносно максимумів σ_{xx} . Це забезпечує зниження числа Лоренца в інтервалі ε_F , що важливо для підвищення термоелектричної добротності ZT , отже, сприятливе для поліпшення термоелектричних властивостей.

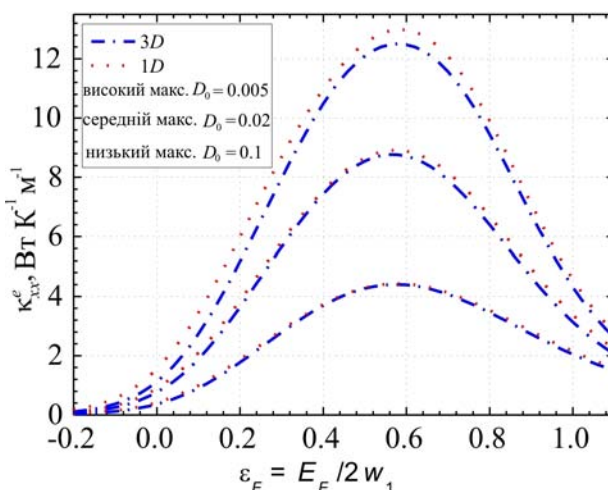


Рис. 3. Електронна теплопровідність вздовж ланцюжків κ_{xx}^e як функція E_F при $\gamma_1 = 1.7$.

На рис.4 показано залежності термоелектричної добротності ZT вздовж ланцюжків від енергії Фермі за кімнатної температури. Видно, що для кристалів з $D_0 = 0.1$ і 0.02 результати моделей 1D і 3D практично збігаються. Але для найбільш ідеальних кристалів ($D_0 = 0.005$) відхилення між 3D і 1D моделями стає важливим. Зниження ZT в 3D моделі відносно 1D досягається 10%, 16% і 40% для $\varepsilon_F = 0; 0.2$ і 0.35 відповідно у стехіометричних кристалах (за $\varepsilon_F \sim 0.35$) ZT досягає дуже малих значень навіть у найчистіших кристалах, оскільки значення коефіцієнта Зеебека становить $\sim 40 \text{ мкВ/К}$, отже, дуже малі. Тому, щоб підвищити ZT , необхідно знизити ε_F або концентрацію носіїв. Як видно з рис. 1-3, у цьому випадку електропровідність σ_{xx} зменшується, термоЕРС S_{xx} значно зростає, а електронна теплопровідність κ_{xx}^e знижується. Таким чином, якщо ε_F знижується до 0.2 (концентрація носіїв зменшується в 1.5 раза, від $1.2 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ до $0.81 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$), очікується, що ZT набудатиме значення 1.0 в існуючих кристалах, вирощених газофазним методом за стехіометричного $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Прогнозовані термоелектричні параметри в цьому випадку становлять: $\sigma_{xx} = 4.1 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $S_{xx} = 113 \text{ мкВ/К}$, $\kappa_{xx}^e = 1.8 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ і $\kappa_{xx} = 2.4 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Головний

внесок у підвищення ZT вносить збільшення фактора потужності $P_{xx} = \sigma_{xxxx}^2$. Тепер для TTT_2I_3 $P_{xx} = 5.2 \cdot 10^{-3}$ Вт м⁻¹ К⁻², що вище, ніж у Bi_2Te_3 , у випадку $ZT \sim 1$, але $P_{xx} = 4 \cdot 10^{-3}$ Вт м⁻¹ К⁻².

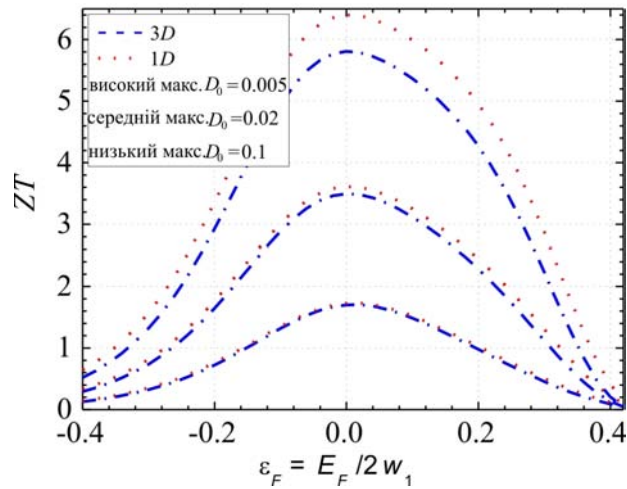


Рис. 4. Термоелектрична добротність ZT як функція E_F вздовж ланцюжків, як функція E_F за $\gamma_1 = 1.7$.

Ще вищі значення $ZT \sim 2.2$ очікуються у досконаліших кристалах із трохи більш високим $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6$ Ом⁻¹ м⁻¹, але вони поки не отримані. У цьому випадку прогноуються параметри: $\sigma_{xx} = 11 \cdot 10^5$ Ом⁻¹ м⁻¹, $S_{xx} = 132$ мкВ/К, $\kappa_{xx}^e = 3.6$ Вт м⁻¹ К⁻¹ і $\kappa_{xx} = 4.2$ Вт м⁻¹ К⁻¹. При цьому P_{xx} досягає значення $1.9 \cdot 10^{-2}$ Вт м⁻¹ К⁻², яке приблизно в 4.7 рази вище, ніж у Bi_2Te_3 .

У зв'язку з цим ми можемо зробити висновок, що значення $ZT \sim 20$, раніше прогнозовані у високопровідних Q1D органічних кристалах, не можуть бути реалізовані в TTT_2I_3 , оскільки в дуже чистих кристалах рухливість носіїв стає обмеженою розсіюванням на сусідніх ланцюжках. Можливо, що в інших структурах, які складаються із більш незалежних високопровідних молекулярних ланцюжків, такі високі значення ZT могли би бути реалізовані. Але в ще більш досконалих кристалах TTT_2I_3 значення $ZT \sim 4$ прогноуються за стехіометричному $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6$ Ом⁻¹ м⁻¹ зі зниженням ε_F до 0.2. У цьому випадку очікуються параметри: $\sigma_{xx} = 2.1 \cdot 10^6$ Ом⁻¹ м⁻¹, $S_{xx} = 146$ мкВ/К, $\kappa_{xx}^e = 5.2$ Вт м⁻¹ К⁻¹ та $\kappa_{xx} = 5.8$ Вт м⁻¹ К⁻¹. Теплопровідність значно зростає в 3.5 рази відносно Bi_2Te_3 , але тепер фактор потужності дорівнює $P_{xx} = 4.4 \cdot 10^{-2}$ Вт м⁻¹ К⁻², що приблизно в 11 разів вище, ніж у Bi_2Te_3 . Таким чином, якщо кристали більш досконалі, ще більший внесок у збільшення ZT вноситься зростанням фактора потужності. Це сприятливо для термоелектричних застосувань, оскільки ZT не обмежується найнижчим значенням ґраткової теплопровідності.

Висновки

Показано докладне моделювання термоелектричних властивостей високопровідних квазіодномірних (Q1D) органічних кристалів з перенесенням заряду TTT_2I_3 у найбільш повній 3D фізичній моделі. Переваги цих кристалів полягають у тому, що густина електронних станів зростає завдяки низькій розмірності спектра носіїв, а взаємозалежність електропровідності, термоЕРС і електронної теплопровідності трохи компенсована більш різноманітними внутрішніми взаємодіями. Залежності електропровідності σ_{xx} , термоЕРС S_{xx} , електронної

теплопровідності κ_{xx}^e й термоелектричної добротності ZT уздовж ланцюжків від енергії Фермі за кімнатної температури подано для 1D і 3D фізичних моделей. Розглянуто три набори кристалів $TlTl_2I_3$: досить чисті зі стехіометричною електропровідністю $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, попередньо вирощені газофазним методом [37], досконаліші із трохи більш високим $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ і навіть ще більш чисті з $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, які поки не синтезовані. Показано, що для першого й другого набору зразків результати для 1D і 3D моделей практично збігаються. Для третього набору стає важливим розсіювання на сусідніх ланцюжках, і необхідно застосовувати 3D модель для правильного опису термоелектричних характеристик. Отримано, що в стехіометричних кристалах ZT приймає дуже низькі значення навіть у найдосконаліших кристалах, оскільки значення коефіцієнта Зеєбека становить близько $\sim 40 \text{ мкВ/К}$, а отже, дуже малі. Щоб збільшити ZT , необхідно зменшити енергію Фермі або концентрацію носіїв. Таким чином, якщо концентрація носіїв зменшується в 1.5 раза, з $1.2 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ до $0.81 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, можна чекати одержання $ZT = 1.0$ в існуючих кристалах зі стехіометричним $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Більш високі значення $ZT \sim 2.2$ очікуються у досконаліших кристалах із трохи більш високим $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, які поки не отримані, і навіть $ZT \sim 4$ у ще більш досконалих кристалах $TlTl_2I_3$ зі стехіометричним $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Важливо відзначити, що хоча електронна частина теплопровідності значно зростає зі зростанням σ_{xx} , основний внесок у збільшення ZT вносить зростання фактора потужності, який в 1.3, 4.7 і 11 разів вищий, ніж у Bi_2Te_3 відповідно для трьох зазначених значень ZT . Зі зниженням концентрації носіїв термоЕРС значно зростає, і в найчистіших кристалах цей ріст ще більш значний. Визначено оптимальні термоелектричні параметри, що дають можливим одержати вищезгадані значення ZT .

Подяка. Автори вдячні за підтримку в рамках програми FP7 Європейського союзу (грант № 308768).

Література

1. D. Bilec, S.D. Mahanti, E. Quarez, K-F. Hsu, R. Pcionek, and M.G. Kanatzidis, Resonant States in Electronic Structures of the High Performance $AgPb_mSbTe_{2+m}$: The Role of Ag-Sb Microstructures. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – № 93. – P.146403.
2. R. Venkatasubramanian, E. Sivola, et al. Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figure of Merit. // *Nature.* – 2001. – 413. – P.597.
3. M.S. Dresselhaus and J.P. in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap. 39 (and references therein).
4. C.B. Vining, $ZT \sim 3.5$: Fifteen Years Progress and Things to Come, *Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoel.* (Odessa. 2007), P. 5-10.
5. T.C. Harman, M.P. Walsh, B.E. LaForge, and G.W. Turner, Nanostructured Thermoelectric Materials. // *J. Electronic Mater.* – 2005. – № 34. – L19-L22.
6. Marlow Inc., “Transmission Lasers (DWDM)”, as accessed on the website: <http://www.marlow.com/industries/telecommunications/transmission-lasers-dwdm.html>.
7. Gentherm, “Climate Seats”, as accessed on the website: <http://www.gentherm.com/page/climate-seats>.
8. “Koolatron”, as accessed on the website: <http://www.koolatron.com/>
9. G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* 12, 719 (2013), DOI: 10.1038/NMAT3635.

10. T. Park, C. Park, B. Kim, H. Shin, and H. Kim, Flexible PEDOT Electrodes with Large Thermoelectric Power Factors to Generate Electricity by the Touch of Fingertips // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – № 6. – P.788.
11. Y. M. Sun, P. Sheng, C. A. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, and D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on *p* - and *n* -Type Poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s // *Adv. Mater.* – 2012. – № 24. – P.932.
12. N. E. Coates, S. K. Yee, B. McCulloch, K. C. See, A. Majumdar, R. A. Segalman, and Jeffrey J. Urban, // *Adv. Mater.* – 2013. – № 25. – P.1629.
13. W.Q.Ao, L.Wang, J. Q. Li, F.Pan, and C.N.Wu, Synthesis and Characterization of Polythiophene/*Bi₂Te₃* Nanocomposite Thermoelectric Material // *J.Electron. Mat.* – 2011. – №40. – P.9.
14. N. Toshima, N. Jiravanichanun, and H. Marutani, Organic Thermoelectric Materials Composed of Conducting Polymers and Metal Particles. // *J. Electron. Mat.* – 2012. – № 41. – P.6.
15. J. Carrete, N. Mingo, G. Tian, H. Agren, A. Baev, and P. N. Prasad, Thermoelectric Properties of Hybrid Organic–Inorganic Superlattices // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2012. – № 20. – P. 10881.
16. Jihui Yang, Hin-Lap Yip, and Alex K.-Y. Jen, Rational Design of Advanced Thermoelectric // Materials, *Advanced Energy Materials* – 2013. – № 3. P.549.
17. P.J. Troni, I. Hoces, I. Singelin N.et al. Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers // *Isr. J. Chem.* – 2014. – №54, P.534-552.
18. Shane P. Ashby, Jorge García-Cañadas, Gao Min and Yimin Chao // *JEM*, – 2013. – №42. – P.1495.
19. G. Kim, K. P. Pipe, Thermoelectric Model to Characterize Carrier Transport in Organic Semiconductors. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – №86 P.208.
20. J. Chen, D. Wang, Z. Shuai, First-Principles Predictions of Thermoelectric Figure of Merit for Organic Materials: Deformation Potential Approximation. *J. Chem. Theory Comput.* **8** (9), 3338 (2012) DOI: 10.1021/ct3004436.
21. J. Yang, Hin-Lap Yip, and Alex K.-Y. Jen, Rational Design of Advanced Thermoelectric Materials // *Advanced Energy Materials* – 2013. – №3. – P. 549–565.
22. D. Wang et al., Modeling Thermoelectric Transport in Organic Materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16505-16520 (2012), DOI: 10.1039/C2CP42710A
23. W. Shi, J. Chen, J. Hi et al., Search for Organic Thermoelectric Materials with High Mobility: The Case of 2,7-Dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene // *Derivatives, Chem. Mater.* – 2014. – №26. – P.669–2677.
24. Y. Wang, J. Zhou, and R. Yang. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24418 (2011).
25. A. Casian in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap.36.
26. Касіян А.І. Перспективи термоелектрики на основі органічних матеріалів / А.І. Касіян Термоелектрика – 2007. – № 3. – С.46-51.
27. V.F. Kaminskii, M.L. Khidekel', R.B. Lyubovskii et all. // *Phys. Status Solidi A* – 1977. – №44. – P.77.
28. A. Casian, I. Sanduleac, Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and Experiment // *J. Electron. Mat.* – 2014. – №43. – P.3740.
29. A. Casian, I. Sanduleac, Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide // *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* – 2012.– №7. – P.706-711.

30. Касіян А.І. Органічні термоелектричні матеріали: нові можливості / А.І. Касіян, І.І. Сандуляк // Термоелектрика – 2013. – № 3. – С.11-19.
31. I. I. Sanduleac, A. I. Casian, J. Pflaum, Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* – 2014. – №9. – P.247-252.
32. Сандуляк І.І. Термоелектричний фактор потужності квазіодновимірних кристалів TTT_2I_3 в тривимірній фізичній моделі / І.І. Сандуляк // Термоелектрика – 2014. – № 4. – С.53-60.
33. A. Casian, I. Sanduleac, Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals: 3D Modeling // *Mat. Today Proc.* (2015), in press.
34. A. Casian, V. Duscias, and Iu. Coropceanu. Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals. *Phys. Rev. B* **66**, 165404 (2002).
35. Касіян А.І. Термоелектричні можливості квазіодномірних органічних кристалів йодид-тетратіотетрацену / А.І. Касіян, В.Г. Душак, В.В. Ничик // Термоелектрика – 2009. – № 2 – С.34-41.
36. A. Casian, J. Stockholm, V. Duscias, and V. Nicik, Low-Dimensional Organic crystal tetrathiotetracene–iodide as thermoelectric material: Reality and Prospects // *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* – 2009. – №4. – P.95-100.
37. B. Hilti and C.W. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, $(TTT)_2I_3$ // *Helvetica Chimica Acta.* – 1978. – №61. – P.501.

Надійшла до редакції 25.02.2015