

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА  
НА ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Касиян А.И.<sup>1</sup>, Горелов В.М.<sup>2</sup>, Дубровин И.В.<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Технический университет Молдовы,

просп. Штефана чел Маре, 168, Кишинев, MD-2004, Молдова;

<sup>2</sup>Институт химии поверхности НАН Украины,

ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина)

---

- Цель данной работы – проанализировать ожидаемые термоэлектрические возможности органических материалов, включая некоторые высокопроводящие квазиодномерные кристаллы. Показано, что интерес исследователей к этим материалам в последние годы возрастает. Большие перспективы термоэлектрических применений имеют квазиодномерные органические кристаллы. Эти материалы объединяют свойства многокомпонентных систем с более разнообразными внутренними взаимодействиями и квазиодномерных квантовых проволок с увеличенной плотностью электронных состояний. Показано, что значения термоэлектрической добротности  $ZT \sim 1.3 - 1.6$  при комнатной температуре ожидаются в реально существующих органических кристаллах тетраиотетрацена-иодида,  $TTT_2I_3$ , если параметры кристалла приближаются к оптимальным.

## Введение

Известно, что проводящие органические материалы обычно обладают более низкой теплопроводностью, чем неорганические материалы. Более того, органические материалы могут быть получены более простыми химическими методами, и ожидается, что такие материалы будут менее дорогими по сравнению с неорганическими. Именно эти свойства давно привлекли внимание к таким материалам с целью термоэлектрических (ТЭ) приложений [1, 2]. Несмотря на относительно высокое значение термоэлектрической добротности  $ZT = 0.15$  при комнатной температуре, наблюдаемое в полимедном фталоцианине [2] еще в 1980 году, термоэлектрические свойства органических материалов все еще изучены слабо. Такая ситуация объясняется только тем, что термоэлектриков мало интересуют органические материалы, а химиков-органиков мало интересуют термоэлектрические материалы. Более того, для поиска хороших органических термоэлектрических материалов необходимо организовывать многопрофильные консорциумы физиков, химиков-органиков и инженеров в области термоэлектричества.

В последние годы наблюдается рост исследований термоэлектрических свойств органических материалов [3 – 10] главным образом в сфере поиска дешевых материалов для превращения хотя бы части низкопотенциального отработанного тепла в электричество. Известно, что почти 90% ежегодного потребления энергии в мире (которое сегодня составляет около 15 тераватт-лет и предположительно достигнет около 30 тераватт-лет к 2050 году [11]), генерируется тепловыми машинами, которые используют сжигание горючих полезных ископаемых – нефти, природного газа и угля в качестве источников тепла. Эти машины обычно работают с КПД 30 – 40 процентов. Таким образом, огромное количество тепла теряется в окружающей среде. Выхлопные газы автомобилей, промышленные технологии и отопление домов генерируют огромное количество неиспользованного отработанного тепла. Естественно, значительный интерес проявляется к поискам экономически эффективных технологий для генерирования электричества из отработанного тепла. Ожидается, что для этих целей

пригодятся именно дешевые и более эффективные термоэлектрические генераторы на основе органических материалов.

В работе [3] термоэлектрические свойства некоторых органических соединений с переносом заряда были измерены с целью достижения прогнозируемого в работах [12, 13] улучшения термоэлектрической эффективности. Однако измерения были проведены на спрессованных таблетках и образцы не отвечают теоретической модели, представленной в работе [13].

В работе [4] использована двухслойная структура, состоящая из слоя пентацена с собственной проводимостью и акцепторного слоя тетрафторо-тетрацианохинодимера с электропроводностью  $\sigma = 0.43$  См/см, коэффициентом Зеебека  $S \sim 200$  мкВ/К и фактором мощности  $P = \sigma S^2 \sim 2.0$  мкВт/м·К<sup>2</sup> с оптимизированной толщиной слоя. В работе [5] показано, что легированные йодом пентаценовые тонкие пленки могут быть потенциальными кандидатами в хорошие органические термоэлектрические материалы. Проводящие полимеры недавно были предложены в качестве термоэлектрических материалов для применения в термогенераторах большой площади. В работе [6] показано, что оптимизация фактора мощности  $P = \sigma S^2$  за счет точного контроля уровня окисления в поли (3, 4-этилендиокситиофене) дала 324 мкВт/м·К<sup>2</sup> и в сочетании с его низкой собственной теплопроводностью ( $\kappa = 0.37$  Вт/м·К) позволила получить  $ZT = 0.25$  при комнатной температуре. К тому же, этот материал устойчив на воздухе.

В легированном ацетилене [7]  $ZT \sim 0.38$  при комнатной температуре измерен при следующих параметрах: электропроводность  $\sigma = 11110$  См/см, коэффициент Зеебека  $S = 28.4$  мкВ/К и теплопроводность  $\kappa = 0.7$  Вт·м<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>. Можно заметить, что, несмотря на чрезвычайно высокую электропроводность, теплопроводность остается очень низкой. Это хороший результат, но проблема в том, что этот материал неустойчив даже на воздухе.

Некоторые авторы пытаются разработать композитные наноструктуры из неорганических и органических термоэлектрических материалов. Ожидается, что композитные материалы, состоящие из неорганических ТЭ наноструктур и полимера, могут иметь гораздо лучшие ТЭ свойства, чем чистый полимер, поскольку композитные материалы могут унаследовать свойства полимера и неорганических наноструктур и даже иметь синергический эффект [9]. И действительно, недавно появились сообщения о нескольких работах по неорганическим-органическим ТЭ композитам (см. [9]). Однако полученные значения  $ZT$  все еще очень далеки от необходимых. Довольно полный и хороший обзор последних достижений в физике полупроводникового термоэлектричества и материалах представлен в работе [10].

Известно, что увеличенные значения  $ZT$  получены в различных квантовых структурах низкой размерности [14–16]. Улучшение ТЭ свойств в таких структурах определяется главным образом двумя факторами: увеличением плотности состояний носителей, ведущим к росту фактора мощности  $P$  и, в наибольшей степени, снижением теплопроводности, вызванным дополнительным рассеянием фононов на границах разделов или перестройкой фононного спектра.

Харман сообщает о значениях фактора мощности порядка  $6.2 - 6.6 \cdot 10^{-3}$  Вт/м·К<sup>2</sup> в квантовых ямах *PbTe/PbEuTe* *n*-типа [17] и  $\sim 1.6 \cdot 10^{-2}$  Вт/м·К<sup>2</sup> для *p*-типа [18]. Нами спрогнозированы теоретически для таких (100) и (111) ориентированных квантовых ям *n*-типа  $P_{100} = 1.75 \cdot 10^{-2}$  Вт/м·К<sup>2</sup> и  $P_{111} = 1.08 \cdot 10^{-2}$  Вт/м·К<sup>2</sup> [19, 20], и оптимальное значение  $\sim 2.5 \cdot 10^{-2}$  Вт/м·К<sup>2</sup> для квантовых ям *p*-типа [21]. Эти значения относятся только к материалам с квантовыми ямами. Более строгая теория термоэлектрического фактора мощности в нанопроволочных-композитных матричных структурах [22] показала необходимость тщательного выбора матричного материала, а также материала нанопроволок для оптимизации термоэлектрического фактора мощности

композитных структур. В недавней работе Кима с коллегами [23] сделан анализ высокого термоэлектрического фактора мощности, прогнозируемого в квантовых ямах или проволоках чрезвычайно малых размеров. Авторы показали, что, если принять во внимание толщину ограничительных слоев, фактическое улучшение термоэлектрического фактора мощности на канал проводимости составляет всего 12 – 40%.

В работе [24] приводится значение  $ZT = 2.4$  для сверхрешеток  $Bi_2Te_3$ - $Sb_2Te_3$ . Высокое значение  $ZT \sim 3$  получено Харманом в сверхрешетках с квантовыми точками  $PbTeSe$  [16] и даже  $ZT \sim 3.5$  [25, 26].

Другим направлением улучшения термоэлектрических свойств материалов является поиск объемных многокомпонентных систем, которые содержат много атомов в элементарной ячейке и имеют более сложные электронные и фононные спектры и более разнообразные внутренние взаимодействия. Примером может служить сложное халькогенидное соединение типа  $AgPb_mSbTe_{2+m}$  с  $ZT \sim 2.2$  при 800 К, как сообщается в работе [27]. Хотя, насколько нам известно, механизм роста  $ZT$  в этом материале еще полностью не изучен, результат является впечатляющим. Проблема в том, что технология получения таких структур является сложной и дорогой. Поэтому практические применения связаны с многочисленными трудностями. Но полученные высокие значения  $ZT$  показывают, что поиск материалов с улучшенными ТЭ свойствами дает результаты, и его необходимо продолжать.

С этой точки зрения органические материалы привлекают все больше внимания в последние годы. Например, в высокопроводящих квазиодномерных органических кристаллах прогнозировались значения  $ZT$  порядка 20 [28 – 31]. Эти материалы можно считать объемными наноструктурами, поскольку они образуются одномерными проводящими цепочками молекул, отстоящими друг от друга примерно на один нанометр. Они объединяют ТЭ свойства структур низкой размерности с повышенной плотностью состояний и многокомпонентных систем с более разнообразными внутренними взаимодействиями. Более того, было показано, что в этих кристаллах нарушается закон Видемана-Франца [32, 33], а число Лоренца может быть уменьшено в несколько раз по сравнению со стандартными значениями.

Цель данной работы – кратко представить современные исследования в области новых органических термоэлектрических материалов и описать ожидаемые в ближайшее время результаты для реально существующих квазиодномерных органических кристаллов тетраиотетрацена-иодида,  $TTT_2I_3$ .

### Квазиодномерные органические кристаллы $TTT_2I_3$

Краткое описание структуры квази-одномерных органических кристаллов тетраиотетрацен-иодида,  $TTT_2I_3$ , приведено в работе [34]. Эти игольчатые кристаллы образованы отдельными цепочками или стопами плоских молекул тетраиотетрацена  $TTT$  и ионов йода. Химическое соединение  $TTT_2I_3$  имеет смешанную валентность: две молекулы  $TTT$  отдают один электрон цепочке йода, которая образуется из ионов  $I_3^-$ . Проводимость цепочек йода пренебрежимо мала, поэтому электропроводящими являются только цепочки  $TTT$ , а носителями являются дырки. Электропроводность  $\sigma$  вдоль цепочек  $TTT$  при комнатной температуре колеблется от  $10^3$  до  $10^4$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> для кристаллов, выращенных из газовой фазы [35], и от 800 до 1800 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> для кристаллов, выращенных из раствора [36]. Таким образом, проводимость очень чувствительна к примеси в кристалле и совершенству, которое зависит от способа выращивания. В направлении, перпендикулярном цепочкам,  $\sigma$  на три порядка меньше, чем в продольном направлении, и не учитывается.

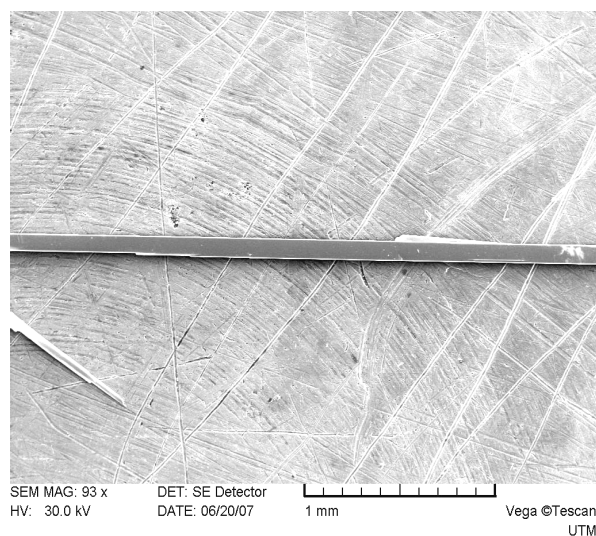


Рис. 1. СЭМ-изображение монокристалла  $TTT_2I_3$ .

Кристаллы  $TTT_2I_3$  активно исследовались более 30 лет тому назад в связи с поисками органических сверхпроводников низкой размерности с высокой критической температурой  $T_c$ . С открытием сверхпроводимости с высокой  $T_c$  в купратах, исследования кристаллов  $TTT_2I_3$  были прекращены. На рис. 1 представлено СЭМ-изображение монокристалла  $TTT_2I_3$ , выращенного из раствора [36].

Благодаря игольчатой структуре перенос заряда и энергии происходит в одномерной проводящей зоне. Применяется модель кристалла, представленная в работах [12, 37]. Движение дырок описано в приближениях сильной связи и ближайших соседей. Поскольку зона проводимости не очень велика, рассматривается изменение электронного  $k$  и фононного  $q$  одномерного квазиимпульсов во всей (1D) зоне Бриллюэна. Приближение эффективной массы не используется.

Учитываются два самых важных дырочно-фононных взаимодействия и рассеяние на примесях. Одно взаимодействие аналогично взаимодействию деформационного потенциала. Константа связи пропорциональна производной  $w'$  по межмолекулярному расстоянию энергии переноса  $w$  дырки из данной молекулы к ближайшей. Второе взаимодействие аналогично взаимодействию полярона, определенному индуцированной поляризацией. Константа связи данного взаимодействия пропорциональна средней поляризуемости молекулы  $\alpha_0$ . В обоих взаимодействиях принимают участие те же дырки и акустические фононы. Следовательно, может иметь место интерференция этих взаимодействий. Благодаря интерференции оба взаимодействия могут компенсировать друг друга для узкой полосы состояний в зоне проводимости. В результате, время релаксации как функция энергии носителей получает высокий максимум для этих состояний. Высота этого максимума ограничена интенсивностью рассеяния на примесях, определенной безразмерным параметром  $D$

$$D = n_{im} I^2 d^2 M v_s^2 / (4b^3 w'^2 k_0 T), \quad (1)$$

где  $n_{im}$  – линейная концентрация примеси,  $I$  и  $d$  – эффективные высота и ширина потенциала примеси,  $M$  – масса молекулы,  $v_s$  и  $b$  – скорость звука и постоянная решетки вдоль цепочек,  $k_0$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – температура. Чем меньше  $D$ , тем выше максимум времени релаксации. Из выражения (1) видно, что параметр  $D$  может быть маленьким, если концентрация

примеси мала, т.е. при высокой чистоте кристалла. Следовательно, в кристаллах, выращенных из газовой фазы, которые имеют более высокую степень чистоты, электропроводность намного выше, чем в кристаллах меньшей чистоты, выращенных из раствора. Мы заинтересованы в том, чтобы максимумы времени релаксации были как можно выше, поскольку высокие значения времени релаксации обеспечат высокую подвижность носителей в этих состояниях и высокую электропроводность, а резкая зависимость от энергии гарантирует высокие значения термоЭДС. Таким образом, мы рассчитываем получить высокие значения  $ZT$ . Параметр  $D$  будет изменяться для кристаллов различной чистоты, но в разумных интервалах.

Будем считать, что слабое электрическое поле и температурный градиент прилагаются вдоль цепочек. Кинетическое уравнение после линеаризации принимает форму уравнения Больцмана. При комнатной температуре процессы рассеяния можно считать упругими. В этом случае кинетическое уравнение решается аналитически, а электропроводность  $\sigma$ , коэффициент Зеебека  $S$ , электронная теплопроводность  $\kappa^e$ , безразмерная термоэлектрическая добротность  $ZT$  и число Лоренца  $L = \kappa^e/\sigma T$  могут быть выражены через интегралы переноса  $R_n$  следующим образом

$$\sigma = R_0, \quad S = R_1 / eTR_0, \quad \kappa^e = (e^2T)^{-1} (R_2 - R_1^2 / R_0), \quad (2)$$

$$ZT = \frac{R_1^2}{e^2T^2R_0^2[\kappa_L / R_0T + L]}, \quad L = \frac{k_0^2}{e^2} \frac{1}{(k_0T)^2} \left[ \frac{R_2}{R_0} - \left( \frac{R_1}{R_0} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где

$$R_n = \int_0^\Delta (E - E_F)^n \sigma(E) (-\partial f_0 / \partial E) dE, \quad (4)$$

$$\sigma(E) = e^2 v^2(E) \tau(E) \rho(E). \quad (5)$$

Здесь  $e$  – носитель заряда,  $\kappa_L$  – решеточная теплопроводность,  $E_F$  – энергия Ферми,  $E$  – энергия носителей,  $0 \leq E \leq \Delta$ ,  $\Delta$  – ширина зоны проводимости,  $\Delta = 4w$ ,  $\partial f_0 / \partial E$  – производная функции распределения Ферми по  $E$ ,  $v^2(E) = \hbar^{-2} b^{-2} E(\Delta - E)$  – квадрат скорости носителя как функция энергии  $E$ ,  $\rho(E) = (2z / \pi abc) [E(\Delta - E)]^{-1/2}$  – плотность электронных состояний на единицу объема и энергии,  $z$  – число цепочек через поперечное сечение элементарной ячейки,  $a$ ,  $b$  и  $c$  – параметры решетки, а  $\tau(E)$  – время релаксации

$$\tau(E) \sim \frac{Mv_s^2 [E(\Delta - E)]^{1/2}}{[\gamma^2 (E - E_0)^2 + 4w^2 D]}, \quad (6)$$

где  $E_0 = 2w(\gamma - 1)/\gamma$  – резонансная энергия в (6),  $\gamma = 2e^2\alpha_0/b^5 |w'|$  – отношение амплитуд вышеупомянутых электрон-фононных взаимодействий.

Когда только первое взаимодействие принимается во внимание ( $\gamma = 0$ ), зависимость  $\tau(E)$  от энергии является плавной функцией обычной формы  $\tau(E) \sim [E(\Delta - E)]^{1/2}$ . Благодаря интерференции обоих дырочно-фононных взаимодействий и рассеянию на примесях, в выражении (6) появился знаменатель. Видно, что при  $E \sim E_0$  знаменатель в (6) становится очень маленьким при малом  $D$ . Время релаксации принимает форму Лоренциана, высота которого ограничивается параметром  $D$  и может быть очень большой в довольно чистых кристаллах (при  $D \approx 1$ ).

## Термоэлектрические свойства

Выражения (2) – (3) рассчитаны для определения термоэлектрических свойств квази-одномерных органических кристаллов  $TTT_2I_3$  различной степени чистоты. Параметры кристаллов следующие:  $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  – масса свободного электрона),  $a = 18.35 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.46 \text{ \AA}$ ,  $v_s = 1.5 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$ ,  $w = 0.16 \text{ эВ}$ ,  $w' = 0.26 \text{ эВ\AA}^{-1}$ ,  $\kappa_L = 0.6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ,  $z = 4$ . Величина поляризуемости  $\alpha_0$  в  $TTT_2I_3$  неизвестна, но может быть оценена приближенно при сравнении с известными величинами поляризуемости других молекул. В антрацене  $\alpha_0 = 25.3 \text{ \AA}^3$  [38], но молекула  $TTT$  крупнее, и  $\alpha_0$  также должна быть больше. Мы приняли  $\alpha_0 = 45 \text{ \AA}^3$ , что соответствует  $\gamma = 1.7$ . Для параметра  $D$  мы выбрали значения: 0.6 для кристаллов, выращенных из раствора [36] при  $\sigma \sim 1800 \cdot \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ; 0.1 для кристаллов, выращенных из газовой фазы [35] при  $\sigma \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  и 0.04 для более чистых кристаллов с чуть более высокой  $\sigma \sim 2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

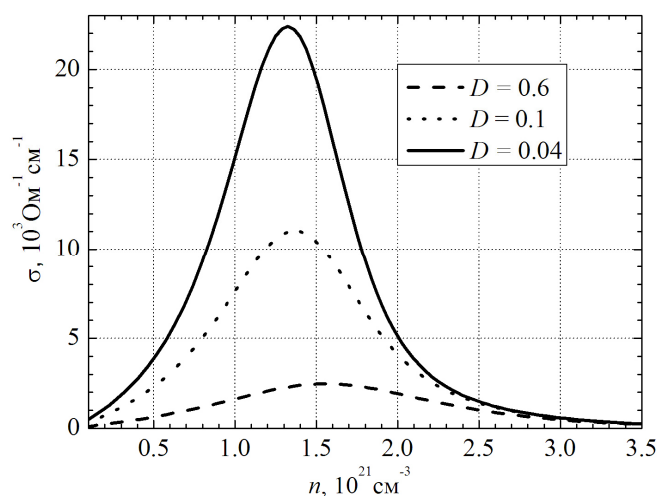


Рис. 2. Электропроводность  $\sigma$  как функция концентрации носителей  $n$ .

На рис. 2 зависимости электропроводности  $\sigma$  от концентрации дырок представлены для различных значений  $D$  и  $\gamma = 1.7$  при комнатной температуре. Для стехиометрических кристаллов это соответствует  $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . На рис. 2 видно, что при этой концентрации  $\sigma$  действительно принимает вышеупомянутые значения. При дальнейшем увеличении концентрации дырок,  $\sigma$  немного увеличивается и приобретает максимальное значение при  $n = 1.51, 1.37$  и  $1.34 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Максимум выше в более чистых кристаллах (при более низких  $D$ ). После максимума носителями становятся электроны, их концентрация снижается, поскольку зона проводимости имеет конечную ширину, и  $\sigma$  снижается также.

В случае, когда принимается во внимание только дырочно-фононное взаимодействие ( $\gamma = 0$ ), максимум  $\sigma$  достигается при концентрации дырок, для которой энергия Ферми находится точно в середине зоны проводимости, когда  $n = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Здесь, за счет взаимного влияния обоих дырочно-фононных взаимодействий, максимумы  $\sigma$  смещаются к более низким концентрациям. Для более низких  $D$  интерференция является более выраженной, а смещение максимума  $\sigma$  больше.

На рис. 3 представлены зависимости термоЭДС (коэффициента Зеебека)  $S$  от концентрации носителей при комнатной температуре. Видно, что области  $p$ -типа  $S$  может достигать необычно высоких значений, особенно в самом чистом кристалле (сплошная линия,  $D = 0.04$ ). Видно также, что  $S$  изменяет свой знак при  $n = 1.51 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  для менее чистых

кристаллов при  $D = 0.6$ , при  $n = 1.37 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  в кристаллах при  $D = 0.1$ , и при  $n = 1.34 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  в самых чистых кристаллах при  $D = 0.04$ . Эти значения  $n$  отвечают концентрациям носителей, при которых  $\sigma$  достигает максимумов на рис. 2. При стехиометрической концентрации  $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$   $S$  очень слабо зависит от чистоты кристалла и принимает значения 45, 42 и 41 мкВ/К для  $D = 0.6, 0.1$  и  $0.04$ , соответственно. Эти значения  $S$  для данной концентрации находятся в измеренном интервале [39, 40].

Зависимости электронной теплопроводности  $\kappa^e$  от концентрации носителей  $n$  представлены на рис. 4. Для  $n$ , соответствующего стехиометрическим кристаллам,  $\kappa^e$  принимает значения 1.0, 3.6 и 5.6 Вт/м·К для кристаллов при  $D = 0.6, 0.1$  и  $0.04$ , соответственно. Таким образом,  $\kappa^e$  возрастает, особенно в самых чистых кристаллах, но сравнительно не так сильно, как  $\sigma$ . Видно, что  $\kappa^e$  также имеет максимумы, как  $\sigma$  на рис. 2, но по сравнению с рис. 2 есть два важных отличия: максимумы  $\kappa^e$  смещены к несколько более высоким концентрациям носителей, чем максимум  $\sigma$ , и они несколько выше по сравнению с  $\sigma$ . Поэтому максимумы  $\kappa^e$  достигаются при  $n = 1.71, 1.54$  и  $1.51 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , соответственно. Это означает, что величина максимумов времени релаксации и их положение на шкале энергий оказывают различное воздействие на электропроводность и электронную теплопроводность, которая определяется добавочным фактором  $(E - E_F)^2$  в (4).

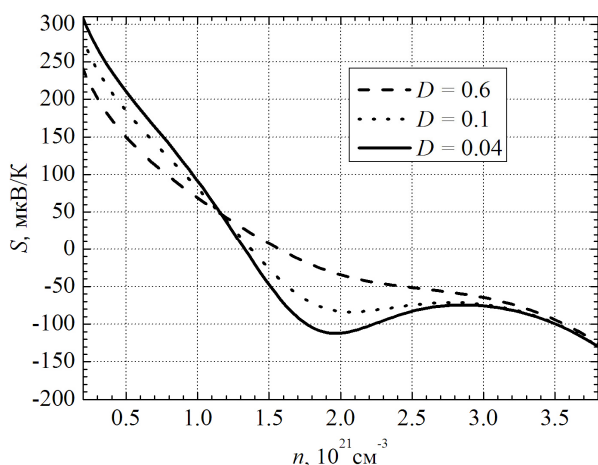


Рис. 3. Зависимости коэффициента Зеебека  $S$  от концентрации носителей  $n$ .

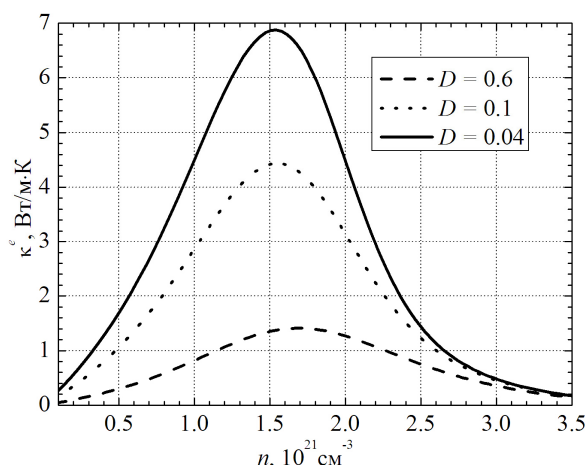


Рис. 4. Зависимости электронной теплопроводности  $\kappa^e$  от  $n$ .

На рис. 5 представлены зависимости числа Лоренца  $L$  от  $n$ . В случае большой зоны проводимости ( $w = 1.6$  эВ) и только первого дырочно-фононного взаимодействия ( $\gamma = 0$ ) имеет место закон Видемана-Франца. Для невырожденного дырочного газа число Лоренца  $L = 2 (k_0/e)^2$ , а для вырожденного газа  $L = (\pi^2/3)(k_0^2/e^2)$ , как и ожидается для высоких температур и рассеяния на акустических фононах (штрихпунктирная линия, горизонтальные участки). В кристаллах  $TTT_2I_3$  комнатную температуру можно считать высокой, поскольку температура Дебая  $\sim 90$  К. Если зона проводимости уже, как в кристаллах  $TTT_2I_3$  ( $w = 0.16$  эВ), закон Видемана-Франца нарушается. Число Лоренца уменьшается во всем интервале рассматриваемых концентраций (штрихпунктирная линия) за счет снижения электронной теплопроводности в более узкой зоне проводимости. Но сильнее всего закон Видемана-Франца нарушается, когда оба дырочно-фононных взаимодействия принимаются во внимание ( $\gamma \neq 0$ ), и их взаимное влияние является более выраженным. В менее чистых кристаллах ( $D = 0.6$ )

максимум времени релаксации является низким, а  $L$  лишь незначительно снижено для  $0.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} < n < 2.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  по сравнению с ранее рассмотренным случаем.

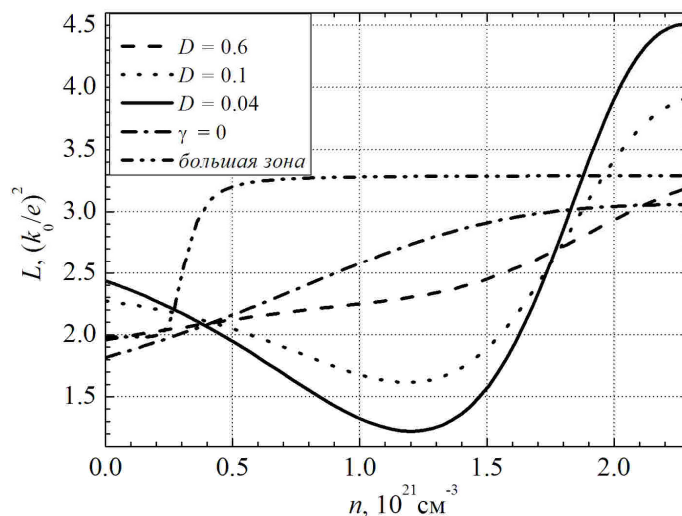


Рис. 5. Зависимости числа Лоренца  $L$  от  $n$ .

Но в более чистых кристаллах закон Видемана-Франца нарушается сильно. Число Лоренца уменьшается в одних интервалах концентраций и возрастает в других, но имеет ярко выраженные минимумы. В самом чистом кристалле ( $D = 0.04$ , сплошная линия) минимум  $L$  достигается при стехиометрической концентрации  $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и  $L_{\min} = 1.2 (k_0/e)^2$ , т.е. оно в 2.75 раза ниже, чем в обычных материалах. Даже в менее чистом кристалле (при  $D = 0.1$ , пунктирная линия)  $L_{\min} = 1.6 (k_0/e)^2$ , т.е. в 2 раза меньше, чем в обычном случае. Наблюдается также, что минимумы  $L$  плавные и крупные. Такая ситуация благоприятна для роста  $ZT$ , поскольку позволяет изменять в широком интервале концентрацию носителей.

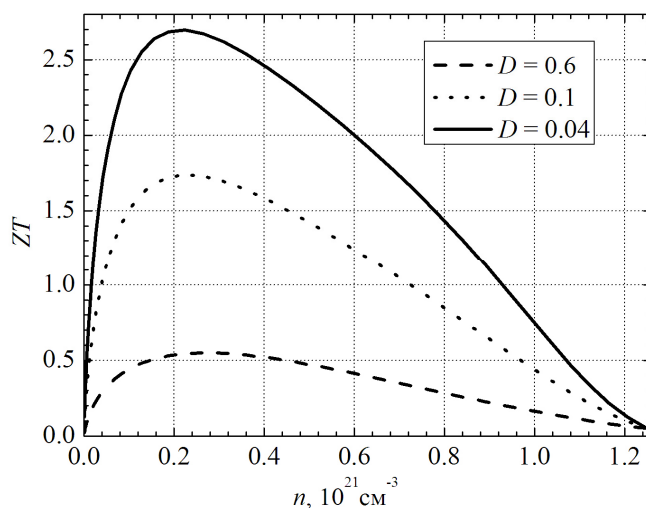


Рис. 6. Зависимости термоэлектрической добротности  $ZT$  от  $n$ .

Зависимости термоэлектрической добротности  $ZT$  от концентрации дырок представлены на рис. 6. Рассмотрены только образцы  $p$ -типа проводимости. При стехиометрической концентрации  $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$   $ZT$  очень мало  $\sim 0.1$  даже в самых чистых кристаллах. Но  $ZT$  особенно быстро возрастает со снижением  $n$  в более чистых кристаллах. Поэтому, если  $n$  уменьшается в 1.5 раза до  $0.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $ZT$  увеличивается до 0.29, 0.87 и 1.4, соответственно,



для кристаллов с  $D = 0.6, 0.1$  и  $0.04$ . Если  $n$  снижается в 2 раза до  $0.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $ZT$  возрастает до 0.60, 1.3 и 2.0, соответственно. Несмотря на то, что  $TTT_2I_3$  – кристаллы смешанной валентности, уменьшение  $n$  возможно, поскольку  $TTT_2I_3$  принимают нестехиометрические соединения с избытком и дефицитом йода.

Интересно знать параметры для двух вышеупомянутых концентраций. Для первой концентрации мы имеем, соответственно, для  $D = 0.6, 0.1$  и  $0.04$ :  $\sigma = 1.16, 4.92$  и  $9.08 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ,  $S = 98.9, 124$  и  $143 \text{ мкВ/К}$ ,  $\kappa^e = 0.57, 2.02$  и  $3.19 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ,  $L = 2.2, 1.8$  и  $1.5 (k_0/e)^2$ . Для второй концентрации:  $\sigma = 0.75, 2.84$  и  $4.88 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ,  $S = 135, 168$  и  $193 \text{ мкВ/К}$ ,  $\kappa^e = 0.36, 1.27$  и  $2.03 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ,  $L = 2.1, 2.0$  и  $1.8 (k_0/e)^2$ . Все параметры рациональны. Тем не менее, если в силу технологических трудностей достичь наивысшей чистоты кристалла (при  $D = 0.04$ , сплошная линия) будет невозможно, остается еще возможность достижения  $ZT \sim 1.3 - 1.4$ , может быть, немного больше, в кристаллах с исходной проводимостью  $\sigma \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (пунктирная линия) после снижения концентрации носителей в направлении оптимальной. Кристаллы с такой проводимостью были получены ранее в связи с поиском высокой температурной сверхпроводимости  $T_c$ . Если в этих кристаллах  $n$  уменьшить в 3 раза, до  $0.4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , ожидается получение  $ZT \sim 1.6$ . Мы надеемся, что достижения современной химии позволят решить данную конкретную проблему и даже синтезировать улучшенные термоэлектрические материалы.

Более подробный анализ показывает, что основной вклад в повышение  $ZT$  вносит рост фактора мощности. Но снижение числа Лоренца также имеет очень важное значение, поскольку существенно уменьшает электронную теплопроводность и, в результате, уменьшает паразитный тепловой поток.

## Выводы

Рассмотрены современные исследования новых органических материалов для термоэлектрических применений. Показано, что интерес исследователей к этим материалам в последние годы возрастает. Самое высокое значение  $ZT \sim 0.38$  при комнатной температуре получено в легированном ацетилене, с единственной проблемой, что этот материал не является устойчивым. Точный контроль уровня окисления поли(3, 4-этилендиокситиофена) обеспечил фактор мощности  $324 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-2}$  и, в сочетании с низкой собственной теплопроводностью ( $\kappa = 0.37 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ), позволил получить  $ZT = 0.25$  при комнатной температуре, и этот материал является устойчивым на воздухе.

Хорошие перспективы для термоэлектрических применений имеют квазиодномерные органические кристаллы. Эти материалы объединяют свойства многокомпонентных систем с более разнообразными внутренними взаимодействиями и квазиодномерных квантовых проволок с увеличенной плотностью электронных состояний. Более подробно проанализированы перспективы существующих квазиодномерных органических кристаллов тетратиотетрацен-йодида,  $TTT_2I_3$ . Рассчитаны и представлены графически зависимости электропроводности  $\sigma$ , коэффициента Зеебека  $S$ , электронной теплопроводности  $\kappa^e$ , числа Лоренца  $L$  и безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$  от концентрации носителей  $n$ .

Показано, что если  $n$  возрастет в 1.5 раза с  $1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  до  $0.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $ZT$  возрастет до 0.29, 0.87 и 1.4, соответственно, для кристаллов с интенсивностью рассеяния на примеси  $D = 0.6, 0.1$  и  $0.04$ . Значения числа Лоренца в этом случае  $L = 2.2, 1.8$  и  $1.5 (k_0/e)^2$ , т.е. значительно меньше по сравнению с обычным значением  $(\pi^2/3)(k_0^2/e^2) \sim 3.3 (k_0/e)^2$ . За счет уменьшения числа Лоренца и  $\kappa^e$ , паразитный тепловой поток снижается примерно в 1.5 раза по

сравнению с обычными материалами. При уменьшении  $n$  в 2 раза до  $0.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $ZT$  возрастает до 0.60, 1.3 и 2.0, соответственно. Таким образом, ожидается, что в существующих кристаллах  $\text{TTF}_2\text{I}_3$  можно будет реализовать значения  $ZT \sim 1.3 - 1.6$  при комнатной температуре после оптимизации параметров кристалла.

Благодарность. Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Украинскому Научно-Технологическому Центру (УНТЦ), грант No. 5344.

## Литература

1. H. Meier, *Organic Semiconductors* (Weinheim: Chemie, 1974).
2. M. Zabrowska, Thermoelectric Properties of Organic Materials (A Review), *High Temperatures – High Pressures* **17**, 215, 1985.
3. H. Itahara, M. Maestato, R. Asahi, H. Yamochi and G. Aito, Thermoelectric Properties of Organic Charge-Transfer Compounds, *J. Electron. Matter.* **38**, 1171, 2009.
4. K. Harada, M. Sumino, C. Adachi, S. Tanaka, K. Miyazaki, 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.
5. K. Hayashi, T. Shinano, Y. Miyazaki and T. Kajitani, Fabrication of Iodine-Doped Pentacene Thin Films for Organic Thermoelectric Devices, *J. Appl. Phys.* **109**, 023712, 2011.
6. O. Bubnova, 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.
7. Y. Xuan, et al., Thermoelectric properties of Conducting Polymers: The Case of Poly(3-hexylthiophene), *Phys. Rev.* **B 82**, 115454, 2010.
8. E. Tamayo, et al., Rubbing effect on Surface Morphology and Thermoelectric Properties of TTF–TCNQ Thin Films, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4554, 2010.
9. Y.Y. Wang, K.F. Cai, J.L. Yin, B.J. An, Y. Du, X. Yao, In Situ Fabrication and Thermoelectric Properties of *PbTe*-Polyaniline Composite Nanostructures, *J Nanopart Res* (2011) 13:533 – 539.
10. Ali Shakouri, Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. 41:399 – 431.
11. A. Slaoui, R.T. Collins, *MRS Bulletin* **32**, 211, 2007.
12. A. Casian, V. Duscic and Iu. Coropceanu, Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals. *Phys. Rev.* **B 66**, 165404 (2002).
13. A. Casian, A. Balandin, V. Duscic and R. Duscic, Modeling of the Thermoelectric Properties in Quasi-One-Dimensional Organic Semiconductors, in *Proc. 21<sup>st</sup> Intern. Conf. on Thermoelectrics* (Long Beach, CA, USA, IEEE, Piscataway, NJ, 2003, 310).
14. J. Nurmus, H. Bottner and A. Lambrecht, in *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D.M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap. 48.
15. H. Beyer, J. Nurmus, H. Bottner, A. Lambrecht, T. Roch, G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1216 (2002).
16. M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.I. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* **19**, 1043-1053 (2007).
17. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh and B.E. LaForge, *Science* **297**, 2229 (2002).
18. T.C. Harman, D.L. Spears, D.R. Callaway, S.H. Groves and M.P. Walsh, In: *Proc. of 16<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics* (Dresden, Germany, 1997, p. 416).
19. A. Casian, I. Sur, H. Scherrer and Z. Dashevsky, Thermoelectric Properties of *PbTe/PbEuTe* Quantum Wells, *Phys. Rev.* **B 61**, 15965-15974 (2000).

20. A. Casian, Z. Dashevsky, V. Kantser, H. Scherrer, I. Sur, A. Sandu, *Phys. Low-Dim. Struct.* **5/6**, 49 (2000).
21. I. Sur, A. Casian and A. Balandin, Electronic Thermal Conductivity and Thermoelectric Figure of Merit of *n*-type *PbTe/PbEuTe* Quantum Wells, *Phys. Rev.* **B 69**, 035306 (2004).
22. D.A. Broido and N. Mingo, Theory of the Thermoelectric Power Factor in Nanowire-Composite Matrix Structures. *Phys. Rev.* **B 74**, 195325 (2006).
23. R. Kim, S. Datta and M.S. Lundstrom, Influence of Dimensionality on Thermoelectric Device Performance, *J. Appl. Phys.* **105**, 034506, 2009.
24. R. Venkatasubramanian, E. Sivola, et al., Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figure of Merit, *Nature* **413**, 597 (2001).
25. C.B. Vining, *ZT ~ 3.5: Fifteen Years Progress and Things to Come*, *Proc. of 5<sup>th</sup> Europe Conf. on Thermoelectrics* (Odessa. 2007, p. 5-10).
26. T.C. Harman, M.P. Walsh, B.E. LaForge and G.W. Turner, Nanostructured Thermoelectric Materials. *J. of Electronic Mater.* **34**, L19-L22 (2005).
27. D. Bilc, S.D. Mahanti, E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek and M.G. Kanatzidis, Resonant States in Electronic Structures of the High Performance *AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>*: The Role of *Ag-Sb* Microstructures, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 146403-1 (2004).
28. A. Casian, Z. Dashevsky, H. Scherrer, V. Dusciac and R. Dusciac, *Proc. of 22<sup>nd</sup> Intern. Conf. on Thermoelectrics* (La Grande-Motte, France (IEEE, Piscataway, NJ, 2004), p. 330-335.
29. A. Casian, in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D.M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap. 36.
30. A. Casian, Prospects of the Thermoelectricity Based on Organic Materials, *J. Thermoelectricity* **3**, 45 (2007).
31. A. Casian, V. Dusciac and R. Dusciac, Low Dimensional Organic Compounds as Promising Thermoelectric Materials, *Proc. of 5<sup>th</sup> Europe Conf. on Thermoelectrics* (Odessa. 2007, p. 41-46).
32. A. Casian, Violation of the Wiedemann-Franz law in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, *Phys. Rev.* **B 81**, 155415 (2010).
33. A.I. Casian, I.I. Balmus and V.G. Dusciac, Decrease of Lorentz number as New Direction of *ZT* Increase in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, *J. Thermoelectricity* **3**, 19-28 (2011).
34. A. Casian, V. Dusciac and V. Niciu, Thermoelectric Opportunities of Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide, *J. Thermoelectricity* **2**, 33-39 (2009).
35. B. Hilti and C.W. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, (*TTT*)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> *Helvetica Chimica Acta* **61** (40), 501(1978).
36. I.F. Shchegolev, E.B. Yagubskii, Cation-Radical Salts of Tetrathiotetracene and Tetraselenotetracene: Synthetic Aspects and Physical Properties. In *Extended Linear Chain Compounds* (N.-Y.: Ed. by I. S. Miller, Plenum Press, 1982, v. 2), p. 385-435.
37. A. Casian, A. Balandin, V. Dusciac, Iu. Coropceanu, *Phys. Low-Dim. Struct.* **9/10**, 43 (2002).
38. R.J.W. Le Fevre and K.M.S. Sundaram, *J. Chem. Soc.* 1963, 4442 (1963).
39. P.M. Chaikin, G. Gruner, I.F. Shchegolev and E.B. Yagubskii, Thermoelectric Power of *TTT*<sub>2</sub>I<sub>3+δ</sub>, *Sol. State Comm.* **32**, 1211, 1979.
40. I.C. Isset, Magnetic Susceptibility, Electrical Resistivity and Thermoelectric Power Measurements of Bis(tetrathiotetracene)-Triiodide, *Phys. Rev.* **18**, 439 (1978)

Поступила в редакцию 25.06.2012.