

УДК 537.322; 537.323

Касиян А.И., Сандуляк И.И.



Касиян А.И.

Технический университет Молдовы,
пр. Штефан чел Маре, 168, MD-2004,
Кишинев, Молдова



Сандуляк И.И.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Цель работы состоит в исследовании возможностей органических материалов для термоэлектрических применений. Недавно в молекулярных нанопроволоках были предсказаны значения термоэлектрической добротности $ZT \sim 15$. Ещё более высокие значения ZT были предсказаны нами. Однако эти предсказания были сделаны в рамках строго одномерной физической модели. Совершенно необходимо оценить вклад взаимодействий между цепочками в эти предсказания. Мы представляем результаты моделирования термоэлектрических свойств кристаллов йодированного тетратиотетрацена с учетом взаимодействия между цепочками. Установлено, что в кристаллах с низкой степенью чистоты этим взаимодействием можно пренебречь. Однако в более чистых кристаллах оно становится важным. Определены критерии, когда этим взаимодействием можно пренебречь, а также ожидаемые значения электропроводности, коэффициента Зеебека и термоэлектрического фактора мощности, ограниченные взаимодействием между цепочками.

Ключевые слова: термоэлектричество, электропроводность, коэффициент Зеебека, фактор мощности, органические термоэлектрические материалы, йодированный тетратиотетрацен.

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

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

Введение

В последние годы отмечается всё большее число публикаций, посвященных исследованиям термоэлектрических возможностей органических материалов. Эти материалы обладают более разнообразными, а часто и необычными свойствами. Обычно эти материалы имеют более низкую теплопроводность, чем неорганические материалы. Ожидается, что эти

материалы будут иметь более высокую термоэлектрическую эффективность и будут менее дорогими по сравнению с известными неорганическими термоэлектрическими материалами. Таким образом, именно органические материалы являются хорошими кандидатами для применений с целью преобразования в термоэлектрическую энергию хотя бы части из огромного низкопотенциального отработанного тепла.

С каждым годом термоэлектрические параметры органических материалов улучшаются. Теперь наибольшее измеренное значение термоэлектрической добротности при комнатной температуре равно $ZT = 0.57$ и было получено в покрытых фенилацетиленом кремниевых наночастицах [1]. Образцы были подготовлены в виде прессованных таблеток. Измерения показали высокое значение коэффициента Зеебека $S = 3228.8$ мкВ/К, малую электропроводность $\sigma = 18.1$ Ом⁻¹м⁻¹, но низкую теплопроводность $\kappa = 0.1$ Вт·м⁻¹К⁻¹. Это значение ZT является довольно близким к тем, которые характерны для обычных термоэлектрических материалов.

Множество различных органических материалов исследуются с целью улучшения их термоэлектрических свойств. В [2] было показано, что тонкие пленки пентацена легированного йодом могут быть потенциальными кандидатами для хороших термоэлектрических материалов. В двухслойной структуре, составленной из слоя собственного пентацена и акцепторного слоя из тетрафлуоро-тетрасианокуинодиметана было измерено значение фактора мощности $P = \sigma S^2 \sim 2.0$ мкВт/(м·К²), когда толщины слоев были оптимизированы [3]. Легированный ацетилен с очень высокой электропроводностью порядка $1.1 \cdot 10^6$ Ом⁻¹м⁻¹, $S = 28$ мкВ/К и $\kappa = 0.7$ Вт·м⁻¹К⁻¹ показал $ZT = 0.38$ при комнатной температуре [4]. Проблема состоит в том, что материал нестабилен, однако, эта проблема может быть решена в будущем. В поли (3, 4-этилендиокситиофене) (PEDOT) было измерено значение $ZT = 0.25$ при комнатной температуре с параметрами [5] $\sigma = 6700$ Ом⁻¹м⁻¹, $S = 220$ мкВ/К, фактор мощности $P = \sigma S^2 = 324$ мкВт·м⁻¹К⁻², $\kappa = 0.37$ Вт·м⁻¹К⁻¹ и полимер стабилен. Было также показано [6], что в отличие от химического легирования, электрохимическое легирование позволяет лучше контролировать степень окисления полимера путем управления потенциалом электрода и измерения тока зарядки, достигая таким способом улучшенных термоэлектрических свойств.

Японская фирма Fujifilm Corp. объявила в феврале 2013 г. (см. greenoptimistic.com) о создании термоэлектрического материала, используя органический полимер на основе PEDOT с $ZT = 0.27$ и даже выше. Материал был разработан совместно с Национальным Институтом Передовой Индустриальной Науки и Технологии. Преимущества этого материала – низкая стоимость и возможность создания преобразовательного модуля путем использования технологий печатания. Краткий обзор развития термоэлектрических материалов на основе 3, 4-этилендиокситиофена (PEDOT) за последние годы представлен в [7], где $ZT \sim 1$ предсказан в этом классе материалов.

В работе [8] представлены разработки органических термоэлектрических материалов как типа n , так и p с ZT от 0.1 до 0.2 при около 400 К. Был изготовлен термоэлектрический модуль, составленный из 35 n - p -элементов, который развивает мощность 2.8 мкВт·см⁻² (наивысшая для органических термоэлектрических устройствах) при разности температуры $\Delta T = 80$ К.

Было опубликовано несколько работ о неорганических – органических композитах [9-14]. Однако полученные значения ZT являются еще слишком малыми. Были представлены различные теоретические модели для описания термоэлектрического переноса в органических материалах [15-18]. В молекулярных нанонитях из проводящих полимеров были предсказаны значения

$ZT \sim 15$ при комнатной температуре [18]. Важно, что в этой работе перенос заряда и энергии описан в прыжковой модели, которая применима в случае сильного электрон-фононного взаимодействия и обычно дает меньшую проводимость, чем в зонной модели. Предсказано также, что наибольшее значение фактор мощности может достичь $500 \text{ мкВт}/(\text{см}\cdot\text{K}^2)$ в PEDOT:PSS молекулярной цепочке, что значительно больше, чем в неорганических нанопроволоках.

Еще более высокие значения $ZT \sim 20$ были предсказаны нами в высокопроводящих квазиодномерных (К1Д) органических кристаллах с переносом заряда [19-21]. Однако вышеприведенные предсказания были сделаны в рамках строго одномерной физической модели. Даже если из экспериментальных данных известно, что взаимодействие между молекулярными цепочками в К1Д кристаллах мало, совершенно необходимо оценить вклад этого взаимодействия в перенос заряда и тепла.

Цель данной работы состоит в выполнении более детального моделирования термоэлектрических свойств К1Д кристаллов йодированного тетратиотетрацена, TTT_2I_3 , учитывая взаимодействие между цепочками. Будут также проверены результаты работы [22] в рамках этой более полной физической модели. Для простоты применена 2D модель. Установлено, что в кристаллах с низкой степенью чистоты этим взаимодействием можно пренебречь, потому что рассеяние на примесях уже ограничивает подвижность носителей. Однако в более чистых кристаллах, которые допускают более высокие значения ZT , это взаимодействие становится важным. Определены критерии, когда этим взаимодействием можно пренебречь. Определены также значения электропроводности, коэффициента Зеебека и термоэлектрического фактора мощности, ограниченные взаимодействием между цепочками.

Двумерная модель для кристалла TTT_2I_3

Квазиодномерные органические кристаллы йодированного тетратиотетрацена, TTT_2I_3 , состоят из отдельных цепочек или стопок плоских молекул TTT и ионов йода. Это – соединение смешанной валентности: две молекулы TTT отдают один электрон цепочке йода, которая образована из ионов I_3^- . Только цепочки TTT являются электропроводящими и носителями являются дырки. Кристаллы допускают нестехиометрический состав типа $TTT_2I_{3\pm\delta}$ с избытком или недостатком йода. Так как йод играет роль акцептора, концентрация дырок зависит от содержания йода и может быть выше или ниже стехиометрической концентрации $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Это очень важно, потому что в термоэлектрических материалах обычно необходимо оптимизировать концентрацию носителей, для того чтобы достичь максимальной эффективности.

Кристаллы называются квазиодномерными, потому что носители движутся главным образом вдоль проводящих молекулярных цепочек и редко перепрыгивают с одной цепочки на другую. В результате, электрическая проводимость вдоль цепочек TTT приблизительно на три порядка величины больше, чем в поперечных направлениях. Механизм переноса вдоль цепочек является зонным, тогда как в поперечных направлениях – прыжковым. Благодаря этому факту, раньше в работах [23-25] мы пренебрегли последним механизмом и рассматривали строго одномерную модель кристалла. Другими словами, мы пренебрегли возможностью носителя перейти с одной на другую проводящую цепочку. Это приближение позволило нам исследовать термоэлектрические свойства этих кристаллов в более простой физической модели. Теперь мы учтем эту возможность, для того чтобы определить, как это новое взаимодействие изменит ранее оцененные значения термоэлектрической эффективности.

Для простоты будем использовать двумерную модель кристалла. Перенос заряда и

энергии описывается в приближениях сильно связанных электронов и ближайших соседей. Энергия дырки с 2D квазиволновым \mathbf{k} и проекциями (k_x, k_y) имеет вид

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

Энергия отсчитывается от верхнего края зоны проводимости, w_1 и w_2 означают энергии перехода носителя между ближайшими молекулами вдоль и между цепочками, b и a – постоянные решетки вдоль и в поперечном к цепочкам направлении. Ось x направлена вдоль \mathbf{b} , а y – перпендикулярно. Условие квазиодномерности кристалла означает, что $w_2 \ll w_1$. Частота продольных акустических фононов имеет вид

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

где 2D квазиволновой вектор \mathbf{q} имеет проекции (q_x, q_y) , а ω_1 и ω_2 – это предельные частоты в направлениях x и y , $\omega_2 \ll \omega_1$.

Два наиболее важные взаимодействия дырок с фононами, рассмотренные ранее, дополнены учетом прыжков носителей между цепочками. Первое взаимодействие подобно деформационному потенциалу; второе относится к поляронному типу, но обусловлено индуцированной поляризацией молекул, окружающих дырку проводимости. Квадрат модуля матричного элемента полного взаимодействия имеет вид

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

Здесь N – число молекул в основной области кристалла, M – масса молекулы TTT , w_1' и w_2' – производные от w_1 и w_2 по межмолекулярному расстоянию. В уравнении (3) члены, зависящие от k_x и k_y , описывают первое взаимодействие, а зависящие только от q_x и q_y описывают второе взаимодействие. Параметры γ_1 и γ_2 имеют смысл отношений амплитуд второго взаимодействия к первому в направлении цепочек и в поперечном направлении

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

где e – заряд электрона, α_0 – средняя поляризуемость молекулы TTT . Отметим, что, так как w_1 и w_2 положительны и экспоненциально уменьшаются с увеличением межмолекулярного расстояния, w_1' и w_2' будут отрицательными; γ_1 и γ_2 также будут отрицательными, так как зона проводимости не очень широка и температура Дебая сравнительно низка; изменения волновых векторов \mathbf{k} и \mathbf{q} следует брать по всей зоне Бриллюэна дырок и фононов: $-\pi/b \leq k_x \leq \pi/b$, $-\pi/a \leq k_y \leq \pi/a$, $-\pi/b \leq q_x \leq \pi/b$, $-\pi/a \leq q_y \leq \pi/a$.

Учитывается также рассеяние дырок на примесях. Примеси считаются точечными и нейтральными. В этом случае темп примесного рассеяния описывается безразмерным параметром D_0 , пропорциональным концентрации примеси и может быть сделан очень малым, если чистота кристалла достаточно высока.

Перенос заряда и тепла

Будем считать, что вдоль цепочек приложено слабое электрическое поле и малый градиент температуры. В этом случае кинетическое уравнение для неравновесной функции распределения может быть линеаризовано и принимает вид уравнения Больцмана. Вблизи комнатной температуры можно пренебречь в процессах рассеяния от состояния \mathbf{k} в $\mathbf{k} \pm \mathbf{q}$ энергией фононов и поперечной кинетической энергией дырки, потому что эти энергии

значительно меньше кинетической энергии дырки вдоль цепочек. Тогда кинетическое уравнение решается аналитически и, подобно 1D случаю, может быть введено понятие времени релаксации. Только теперь время релаксации является функцией от k_x и k_y ,

$$\tau(k_x, k_y) = \frac{\hbar M v_{s1}^2 w_1 |\sin(k_x b)|}{4b^2 k_0 T w_1^2 [(1 - \gamma_1 \cos(k_x b))^2 + D_0 + w_2^2 (1 + \gamma_2^2 + 2 \sin^2(k_y a) - 2\gamma_2 \cos(k_y a)) / (2w_1^2 \sin^2(k_x b))]} \quad (5)$$

При выводе (5) мы пренебрегли членом пропорциональным $(bv_{s2}/av_{s1})^2$, происходящим из закона дисперсии фононов, где v_{s1} – скорость звука вдоль цепочек, а v_{s2} – скорость звука в направлении перпендикулярном к цепочкам; k_0 – постоянная Больцмана. Также, в (5) мы заменили функцию распределения фононов N_q ее высокотемпературным пределом $N_q \cong k_0 T / \hbar \omega_q \gg 1$, т.к. вблизи комнатной температуры T_0 мы имеем $\hbar \omega_q \ll k_0 T_0$. Мы также заменили знаки γ_1 и γ_2 . Здесь и далее γ_1 и γ_2 являются положительными.

Если в (5) пренебречь взаимодействием между цепочками, т.е., если положить $w_2 = 0$, $w_2' = 0$, и $\gamma_2 = 0$, то получаются прежние результаты, соответствующие 1D модели. Видно, что время релаксации имеет максимум для значений k_x , близких к тем, для которых первый член в знаменателе (5) обращается в ноль. Это означает, что для этих значений k_x в зоне проводимости оба дырочно-фононные взаимодействия сильно компенсируют друг друга. В 1D случае высота максимума времени релаксации ограничена параметром D_0 , т.е. рассеянием носителей на примесях. Поскольку улучшение термоэлектрических свойств определяется высотой максимума времени релаксации, было рекомендовано увеличить чистоту кристалла, чтобы уменьшить, насколько возможно, D_0 и увеличить высоту максимума времени релаксации. В 2D модели высота максимума ограничена также взаимодействием между цепочками. Теперь нужно определить значения параметров, при которых последнее взаимодействие становится более важным. В этом случае дальнейшая очистка кристалла с целью уменьшения D_0 не улучшит термоэлектрические свойства, поскольку взаимодействие между цепочками уже ограничивает высоту максимума времени релаксации.

С помощью (5) электрическая проводимость вдоль цепочек $TTT \sigma_{xx}$, термоЭДС (коэффициент Зеебека) S_{xx} и фактор мощности P_{xx} могут быть выражены через транспортные интегралы следующим образом

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

$$\text{где} \quad \sigma_0 = (2e^2 M v_{s1}^2 w_1^3 r) / (\pi^2 \hbar abc (k_0 T)^2 w_1^2), \quad (7)$$

r – число цепочек, проходящих через поперечное сечение единичной ячейки, а R_n – транспортные интегралы

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

Для того, чтобы выражения для транспортных интегралов (и времени релаксации) были ближе к 1D случаю, мы ввели вместо k_x новую переменную $\varepsilon = (1 - \cos(k_x b))$, где ε имеет смысл безразмерной кинетической энергии дырки, отсчитанной от дна зоны проводимости в единицах $2w_1$. Величина $\varepsilon_0 = (\gamma_1 - 1)/\gamma_1$ имеет смысл резонансной энергии (в тех же единицах), которая соответствует максимуму времени релаксации. Кроме того, вместо k_y введена безразмерная величина $\eta = k_y a$; $n_{\varepsilon, \eta}$ – функция распределения Ферми в переменных ε и η . Если в (8) положить $w_2 = 0$, $w_2' = 0$, и $\gamma_2 = 0$, то получаются прежние результаты, соответствующие 1D модели.

Термоэлектрические свойства

К сожалению, термоэлектрические свойства могут быть исследованы только численно. Величины (6) – (8) были вычислены для квазиодномерных органических кристаллов TTT_2I_3 с различной степенью чистоты. Параметры кристаллов: $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$ (m_e – масса свободного электрона), $a = 18.35 \text{ \AA}$, $b = 4.96 \text{ \AA}$, $c = 18.46 \text{ \AA}$, $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, $w_1 = 0.16 \text{ эВ}$, $w_1' = 0.26 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^{-1}$, $r = 4$. Параметры w_2 и w_2' были оценены в [26]; $w_2 = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$ и $w_2' = 2.34 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^{-1}$. Значение поляризуемости α_0 в TTT_2I_3 может быть оценено приближенно, из сравнения с известными поляризуемостями других молекул того же типа. Аналогично [22], мы взяли $\alpha_0 = 45 \text{ \AA}^3$, чему соответствует $\gamma = 1.7$. Для γ_2 следует $\gamma_2 = \gamma_1 (a^5 w_1') / (b^5 w_2') = 3.47 \gamma_1$, т.е. $\gamma_2 = 5.9$.

Для параметра D_0 выбирались три значения: 0.3, что соответствует кристаллам, выращенным методом газовой фазы в [27] с $\sigma \sim 3500 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; 0.1, что соответствует кристаллам, выращенным методом газовой фазы в [28] с $\sigma \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и 0.05, что соответствует более чистым кристаллам с $\sigma \sim 1.7 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 представлены зависимости электрической проводимости вдоль цепочек σ_{xx} от энергии Ферми в единицах $2w_1$ для этих значений D_0 . В стехиометрических кристаллах TTT_2I_3 концентрация дырок равна $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, которой соответствует $\varepsilon_F \sim 0.37$. Из рис. 1 видно, что значения σ_{xx} , вычисленные в более полной 2D модели, практически совпадают с теми, которые были вычислены в 1D приближении, во всем интервале изменения энергии Ферми. Это означает, что для стехиометрических кристаллов, и тем более для кристаллов с более низкой концентрацией носителей, необходимых для улучшения термоэлектрических свойств, но с той же степенью чистоты, достаточно применить более простое 1D приближение.

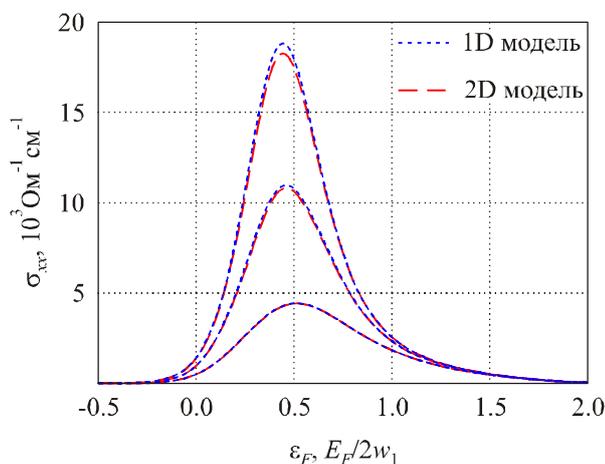


Рис. 1. Электрическая проводимость вдоль цепочек σ_{xx} как функция от энергии Ферми E_F при $\gamma = 1.7$ для нижней, средней и верхней кривых $D_0 = 0.3, 0.1$ и 0.05 , соответственно.

На рис. 2 представлены зависимости термоЭДС (коэффициента Зеебека) S_{xx} от энергии Ферми при комнатной температуре. Видно, что в кристаллах с рассматриваемой степенью чистоты взаимодействие между цепочками оказывает еще меньшее влияние на термоЭДС, чем на σ_{xx} : кривые для 1D и 2D моделей совпадают. Это также означает, что благодаря дополнительному множителю $(\varepsilon - \varepsilon_F)$ в числителе подынтегрального выражения в (8), значение высоты максимума времени релаксации имеет меньшее влияние на термоЭДС, чем на электрическую проводимость. На рис. 3 представлены зависимости термоэлектрического

фактора мощности P_{xx} от энергии Ферми. Видно, что кривые для 1D и 2D моделей очень близки между собой. Для $\varepsilon_F = 0.2$ значение $P_{xx} \sim 1.4 \cdot 10^{-2}$ Вт/м·К², или в 3.5 раза выше, чем в Bi_2Te_3 .

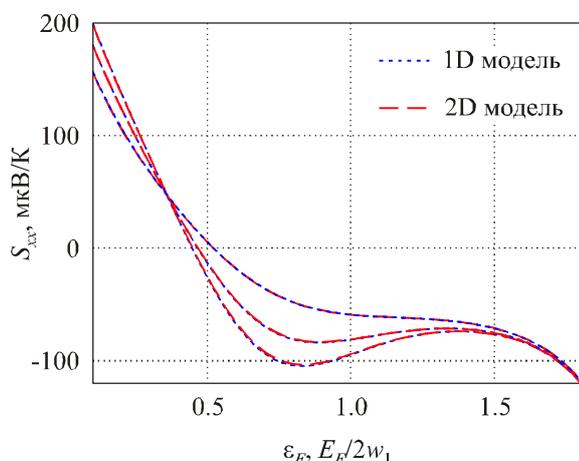


Рис. 2. ТермоЭДС S_{xx} как функция от энергии Ферми E_F : для нижней, средней и верхней кривых $D_0 = 0.05, 0.1$ и 0.3 .

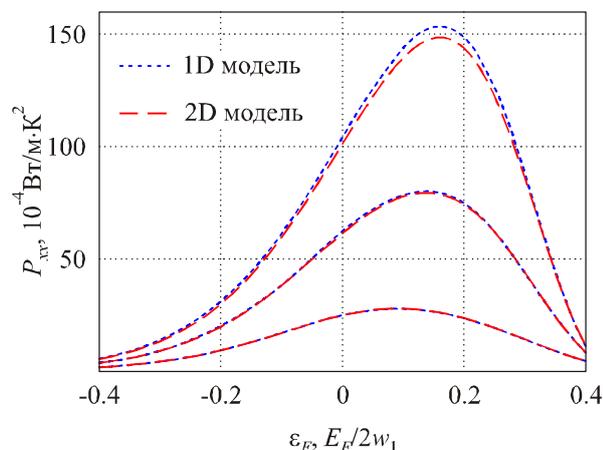


Рис. 3. Фактор мощности как функция от энергии Ферми E_F : для нижней, средней и верхней кривых $D_0 = 0.3, 0.1$ и 0.05 .

Для того чтобы определить, когда взаимодействие между цепочками становится важным, рассмотрим еще более чистые кристаллы TTT_2I_3 с меньшими значениями параметра D_0 : 0.04, 0.03 и 0.02. Этим значениям D_0 и стехиометрическим концентрациям соответствуют $\sigma_{xx} \sim 2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $2.5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и $3.2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Кристаллы TTT_2I_3 с такой высокой степенью чистоты и, соответственно, с такой высокой проводимостью еще не были синтезированы, но это возможно в будущем.

На рис. 4 представлены зависимости электрической проводимости вдоль цепочек σ_{xx} от энергии Ферми для этих меньших значений D_0 . Видно, что теперь отклонения 2D модели от 1D являются более значительными, особенно в случае самых чистых кристаллов с $D_0 = 0.02$, когда для стехиометрических кристаллов значение проводимости в 2D модели ниже на 10 % чем, в 1D случае. Но для кристаллов с $\varepsilon_F \approx 0.2$, что необходимо для того, чтобы увеличить фактор мощности, кривые для 1D и 2D моделей практически совпадают.

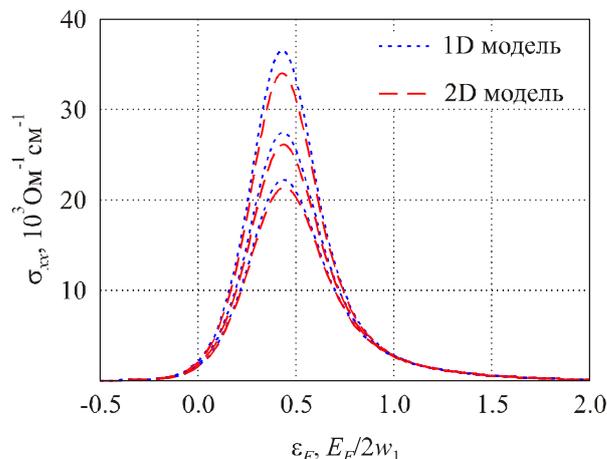


Рис. 4. Электрическая проводимость вдоль цепочек σ_{xx} как функция от энергии Ферми E_F : для нижней, средней и верхней кривых $D_0 = 0.04, 0.03$ и 0.02 , соответственно.

На рис. 5 представлены зависимости термоЭДС S_{xx} от энергии Ферми. Как и следовало ожидать, расхождения между 1D и 2D моделями еще меньше, чем для σ_{xx} : пунктирные и штриховые кривые практически совпадают, особенно в интервале ε_F между 0.2 и 0.4. Это является дополнительным подтверждением того, что высота максимума времени релаксации оказывает меньшее влияние на S_{xx} , чем на σ_{xx} . В этом случае для расчета термоЭДС S_{xx} достаточно применить более простую 1D модель.

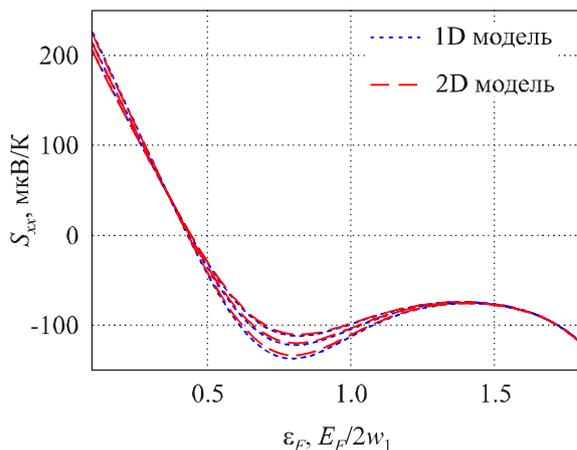


Рис. 5. ТермоЭДС S_{xx} как функция от энергии Ферми E_F : для нижней, средней и верхней кривых $D_0 = 0.02, 0.03$ и 0.04 .

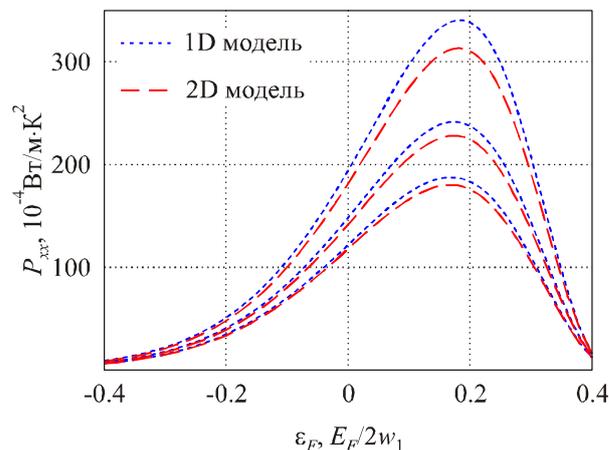


Рис. 6. Фактор мощности как функция от энергии Ферми E_F : для нижней, средней и верхней кривых $D_0 = 0.04, 0.03$ и 0.02 .

На рис. 6 представлены зависимости термоэлектрического фактора мощности P_{xx} от энергии Ферми. Теперь различия между 1D и 2D моделями, вызванные изменением σ_{xx} и S_{xx} , увеличились, но не очень значительно. Так, даже в самых чистых кристаллах с $D_0 = 0.02$, максимальное значение P_{xx} в 2D модели меньше только на 10%. Учитывая, что погрешность моделирования также близка к 10%, мы можем заключить, что для всех кристаллов с рассмотренной здесь степенью чистоты, применима более простая физическая 1D модель, и предсказанные ранее результаты для улучшения термоэлектрических свойств имеют силу. В ранее синтезированных кристаллах с $\sigma_{xx} \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [28] после оптимизации концентрации носителей ожидается получить значение $P_{xx} \sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ (см. рис. 3, кривая с $D_0 = 0.1$) или в 2 раза выше, чем в Bi_2Te_3 . В наиболее чистых кристаллах с $\sigma_{xx} \sim 3.2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для стехиометрических соединений, максимальное значение P_{xx} ожидается близким к $3.2 \cdot 10^{-2} \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ (см. рис. 6, кривая с $D_0 = 0.02$), что в 8 раз выше, чем в Bi_2Te_3 . Этому значению P_{xx} соответствуют $\sigma_{xx} = 9 \cdot 10^3 \text{ Вт}^{-1}\text{см}^{-1}$ и $S_{xx} = 190 \text{ мкВ}/\text{К}$, что является очень хорошим прогнозируемым результатом. Конечно, для кристаллов с более высокой степенью чистоты, надо принимать во внимание взаимодействие между цепочками.

Выводы

Проанализированы результаты исследований новых органических материалов для термоэлектрических применений, опубликованные за последние два года. Органические материалы все более привлекают внимание исследователей. Ожидается, что эти материалы будут иметь более высокую эффективность и будут менее дорогими, чем известные неорганические материалы. Наибольшее измеренное, при комнатной температуре, значение термоэлектрической добротности равное $ZT = 0.57$, было получено на покрытых фенилацетиленом кремниевых наночастицах. Это значение ZT является довольно близким к тем, которые характерны для обычных

термоэлектрических материалов. В двухслойной структуре, составленной из слоя пентацена и акцепторного слоя из тетрафлуоро-тетрацианохинодиметана, было измерено значение фактора мощности $P = \sigma S^2 \sim 2.0$ мкВт/(м·К²) [3]. В 3,4-этилендиокситиофене (PEDOT) было измерено значение $ZT = 0.25$ при комнатной температуре с параметрами $\sigma = 6700$ Ом⁻¹м⁻¹, $S = 220$ мкВ/К, фактор мощности $P = \sigma S^2 = 324$ мкВт·м⁻¹К⁻², $\kappa = 0.37$ Вт·м⁻¹К⁻¹ [5]. Этот полимер стабилен, а в этом классе материалов предсказано $ZT \sim 1$. Опубликовано несколько работ о гибридных неорганически-органических композитах, однако наблюдаемые там значения ZT являются еще слишком малыми. Интересно, что для молекулярных нанонитей из проводящих полимеров прогнозировались значения $ZT \sim 15$ при комнатной температуре [18], несмотря на прыжковый механизм проводимости. Ранее нами прогнозировались еще более высокие значения ZT для высоко проводящих квазиодномерных органических кристаллов. Однако этот и вышеприведенный прогнозы были сделаны в рамках строго одномерной физической модели. В настоящей работе мы учли возможность перехода носителя с одной цепочки на другую в рамках двумерной физической модели. Рассмотрены кристаллы йодированного тетраиотетрацена, TTT_2I_3 . Показано, что в кристаллах с невысокой степенью чистоты этим дополнительным взаимодействием можно пренебречь, поскольку рассеяние на примесях уже ограничивает подвижность носителей. В этом случае прогнозируется достижение параметров: $\sigma_{xx} = 9 \cdot 10^3$ Ом⁻¹см⁻¹, $S_{xx} = 190$ мкВ/К и $P_{xx} = 3.2 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К²), которые в 8 раз выше, чем в Bi_2Te_3 . Для TTT_2I_3 можно пренебречь взаимодействием между цепочками и использовать 1D приближение для кристаллов с электрической проводимостью вдоль цепочек до $\sigma_{xx} \sim 4 \cdot 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹ или несколько выше. Однако в более чистых кристаллах (с более высокими значениями σ_{xx}) это взаимодействие становится важным.

Мы приносим благодарность программе FP7 Комиссии ЕС за поддержку посредством гранта no.308768.

Литература

1. S.P. Ashby, J. Garcia-Canadas, G. Min, and Y. Chao, Measurement of Thermoelectric Properties of Phenylacetylene-Capped Silicon Nanoparticles and Their Potential in Fabrication of Thermoelectric Materials, *JEM*, DOI: 10.1007/s11664-012-2297-x (2012).
2. 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.
3. 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.
4. Y. Xuan, et al., Thermoelectric properties of Conducting Polymers: The Case of Poly (3-hexylthiophene), *Phys. Rev. B* 82, 115454, 2010.
5. 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.
6. O. Bubnova, M. Berggren, and X. Crispin, Tuning the Thermoelectric Properties of Conducting Polymers in an Electrochemical Transistor, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 16456 (2012).
7. R. Yue and L. Xu, Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) as Promising Organic Thermoelectric Materials: A Mini-Review, *Synt. Met.* 162, 912 (2012).
8. Y. Sun et al., Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on *p*- and *n*-type Poly (metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s, *Adv. Mater.* 24, 932 (2012).
9. 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.* 13, 533 (2011).
10. 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.* 40, 9 (2011).
 11. N. Toshima, N. Jiravanichanun, and H. Marutani, Organic Thermoelectric Materials Composed of Conducting Polymers and Metal Particles. *J. Electron. Mat.* 41, 6 (2012).
 12. Y. Wang, K. Cai, and X. Yao, Facile Fabrication and Thermoelectric Properties of *PbTe*-Modified Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 1163 (2011).
 13. J. Carrete, N. Mingo, G. Tian, H. Agren, A. Baev, P.N. Prasad, Thermoelectric Properties of Hybrid Organic-Inorganic Superlattices, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (20), 10881 (2012).
 14. C. Yu, K. Choi, L. Yin, and J.C. Grunlan, Light-Weight Flexible Carbon Nanotube Based Organic Composites with Large Thermoelectric Power Factors, *ACS Nano*, 5 (10), 7885 (2011).
 15. G. Kim and K.P. Pipe, Thermoelectric Model to Characterize Carrier Transport in Organic Semiconductors, *Phys. Rev. B* 86, 085208 (2012).
 16. D.S. Dudis, J.D. Ferguson, M. Check, J.E. Schmidt, E.R. Kemp, T. Robbins, J.A. Shumaker; G. Chen, H.A. Seibel, Multidimensional Nanoscopic Approaches to New Thermoelectric Materials, *Proc. SPIE* 76830S (2010).
 17. 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).
 18. Y. Wang, J. Zhou, R. Yang, Thermoelectric Properties of Molecular Nanowires, *J. Phys. Chem. C* 115, 24418(2011).
 19. A. Casian, Z. Dashevsky, H. Scherrer, V. Duscic, and R. Duscic, *Proc. of 22nd Intern. Conf. on Thermoel.*, La Grande-Motte, France (IEEE, Piscataway, NJ, 2004), p. 330-335.
 20. A. Casian, in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D.M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap.36.
 21. Касиян А.И. Перспективы термоэлектричества на основе органических материалов / А.И. Касиян // Термоэлектричество. – 2007. – № 3. – С. 46 – 51.
 22. Касиян А.И. Состояние и перспективы термоэлектричества на органических материалах / А.И. Касиян, В.М. Горелов, И.В. Дубровин // Термоэлектричество. – 2012. – № 3. – С. 7 – 17.
 23. A. Casian, V. Duscic and Iu. Coropceanu, Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals. *Phys. Rev. B* 66, 165404 (2002).
 24. Касиян А.И. Термоэлектрические возможности квазиодномерных органических кристаллов иодид-тетратиотетрацена // А.И. Касиян, В.Г. Душак, В.В. Ничик // Термоэлектричество. – 2009. – № 2. – С. 34 – 40.
 25. A. Casian, J. Stockholm, V. Duscic, V. Nicik, Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene-Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* 4, 95-100(2009).
 26. A. Casian, I. Sanduleac, Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* 7, 706-711 (2012).
 27. I.C. Isset, Magnetic Susceptibility, Electrical Resistivity and Thermoelectric Power Measurements of Bis(tetrahitotetracene)-Triiodide, *Phys. Rev.* 18, 439 (1978).
 28. B. Hilti and C.W. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, (*TTT*)₂I₃, *Helvetica Chimica Acta* 61 (40), 501 (1978).

Поступила в редакцию 16.05.2013.