

Сандуляк И.И.

Технический университет Молдовы, проспект Штефана чел Маре,
168, MD-2004, Кишинев, Молдова



Сандуляк И.И.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАКТОР МОЩНОСТИ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ TTT_2I_3 В ТРЕХМЕРНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Органические кристаллы йодида тетратиотетрацена (TTT_2I_3) – очень перспективные материалы для термоэлектрических применений. Благодаря выраженной квазиодномерности этих кристаллов происходит увеличение плотности состояний в направлении молекулярных цепочек и, соответственно, возрастание термоЭДС (коэффициента Зеебека). Кроме того, частичная компенсация двух основных электрон-фононных взаимодействий приводит к существенному увеличению подвижности носителей, обеспечивая высокие значения электропроводности. Однако подвижность снижается рассеянием на примесях и межцепочечным взаимодействием. Теоретически для кристаллов повышенной степени чистоты прогнозировались значения фактора мощности до $0.03 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}^2$. Вначале расчеты проводились в рамках упрощенной одномерной модели, без учета слабого межцепочечного взаимодействия. Дальнейшие исследования показали, что для сверхчистых кристаллов это взаимодействие становится важным и расчеты следует выполнять в рамках более реалистичной трехмерной модели. В данной статье электропроводность, термоЭДС и фактор мощности для органических кристаллов TTT_2I_3 представлены в трехмерной модели. Кроме того, определены критерии применимости упрощенной одномерной модели.

Ключевые слова: термоэлектричество, йодид тетратиотетрацена, межцепочечное соединение, трехмерная кристаллическая модель.

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

Key words: Thermoelectricity, Tetrathiotetracene Iodide, Interchain Interaction, Three-Dimensional Crystal Model.

Введение

В последнее время все больше внимания уделяется поиску новых наноструктурных термоэлектрических материалов, особенно органического типа, с улучшенной добротностью ZT . Проектирование и разработка высокоэффективных термоэлектрических устройств, которые смогут обеспечить широко распространенное преобразование низкопотенциального тепла в электричество и наоборот, представляет собой перспективную задачу для ученых. Условием достижения большой добротности является низкая теплопроводность, повышенная электропроводность и высокая термоЭДС материала. Известно, что соединения со сложной кристаллической структурой, типа клатратов и скуттерудитов, имеют очень хорошую термоэлектрическую добротность $ZT \sim 1 \div 1.5$ при $T = 800 \div 1000$ К [1 – 3]. В этих материалах атомы связаны слабо, и возрастает фоннное рассеяние, что приводит к снижению теплопроводности. В то же время, электропроводность практически не изменяется. Отмечено, что соединения Цинтля с большой элементарной ячейкой $Yb_{14}MnSb_{11}$, $Yb_{11}GaSb_9$, $Ca_{11}GaSb_9$ и $SrZnSb_2$ имеют низкую теплопроводность благодаря высокой доле медленных акустических фоннных мод [4].

Высокая плотность электронных состояний может быть достигнута в системах низкой размерности, таких как сверхрешетки, нанопроволоки и квантовые точки: с уменьшением размерности системы плотность электронных состояний расщепляется и становится узкой [5]. Это позволяет получить очень хорошие термоэлектрические свойства: при 600 К в сверхрешетках Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 получено значение $ZT \sim 2.5$, а в сверхрешетках с квантовыми точками $PbTe/PbSe$ $ZT \sim 3$ [6, 7]. Наноструктурированные органические материалы обладают преимуществом, они объединяют свойства как низкоразмерных систем, так и многокомпонентных материалов с более разнообразными и сложными взаимодействиями. Также, их различные свойства хорошо управляются методами молекулярной химии и легированием. Весьма интересные исследования, подающие большие надежды, были выполнены за последние годы. В поли-3, 4-этилендиокситиофен (PEDOT) максимальное значение $ZT = 0.42$ получено путем минимизации общего объема легирующей примеси [8]. Производные 2,7-Диалкаил [1] бензотиено [3,2-b] [1] бензотиофена показали огромные подвижности [10]. Внедрение органических наноструктурированных материалов в производство термоэлектрических приборов является очень перспективным, так как технология производства не является дорогостоящей и эти материалы благоприятны для окружающей среды [9]. Теоретические исследования термоэлектрических свойств квазиодномерных органических кристаллов TTT_2I_3 [11, 16, 18] показали, что последние могут быть обнадуживающими кандидатами для термоэлектрических применений.

Цель данной работы состоит в том, чтобы моделировать электропроводность, термоЭДС и фактор мощности органических кристаллов TTT_2I_3 в рамках более полной трехмерной физической модели и определить критерии, когда может быть применена более простая одномерная модель. Анализируются также возможности увеличения термоэлектрической эффективности.

Трехмерная модель кристалла для органических кристаллов TTT_2I_3

Основная структура органического кристалла TTT_2I_3 определяется главным образом молекулами TTT . Структура орторомбического кристалла состоит из изолированных стоп донорных молекул TTT и акцепторных молекул йода. Межплоскостное расстояние между

молекулами TTT в стопах одинаково и составляет 3.32 \AA , обеспечивая существенное перекрытие π -волновых функций вдоль стоп и электропроводность зонного типа в этом направлении. Расстояние между молекулами серы на соседних молекулах TTT составляет 3.73 \AA . Такой близкий контакт серы обеспечивает незначительное межцепочечное взаимодействие, которое будет принято во внимание в данной статье. Перекрытие волновых функций в поперечном направлении невелико, и электропроводность относится к прыжковому типу. Параллельно продольному направлению \mathbf{b} атомы йода лежат в 4 колонках на область проекции единичной ячейки [12, 13]. Единичная ячейка очень близка к параллелепипеду. Рассматривается декартова система координат, где ось x направлена вдоль вектора \mathbf{b} , а оси y, z – в направлениях \mathbf{a} и \mathbf{c} , соответственно.

Перенос заряда относится к p -типу: две молекулы TTT отдают один электрон цепочке йода. Электропроводность последней очень низкая. В направлении x перекрытие ВЗМО (высших занятых молекулярных орбиталей) молекул TTT создает узкую зону проводимости ($\sim 25 k_0 T_0$, где T_0 – комнатная температура, энергия переноса в направлении x составляет 0.16 эВ). В поперечных направлениях на период решетки (a и c) приходится две молекулы TTT . Энергии переноса w_2 и w_3 в направлениях y и z определяются на основе экспериментальных измерений электропроводности в поперечном и продольном направлениях. Для характеристики структуры вводятся два параметра d_1 и d_2 : $d_1 = w_2/w_1$ и $d_2 = w_3/w_1$. Внутренняя структура кристаллов TTT_2I_3 является сильно квазиодномерной ($d_1 \approx d_2 = 0.013$). Благодаря свойству допускать нестехиометрические соединения, оптимизация содержания йода, определяющего концентрацию дырок, создаст более эффективные устройства на основе TTT_2I_3 с улучшенной термоэлектрической добротностью ZT [12, 14].

Гамильтониан системы для двумерного случая описан в работах [15, 16]. Теперь он имеет вид:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) + \sum_{n, j} IV_0 a_j^+ a_j \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_j). \quad (1)$$

Здесь первый член относится к носителям (дыркам) в приближении сильной связи и ближайших соседей. Энергия носителя, измеренная от потолка зоны, имеет вид:

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

где k_x, k_y, k_z – проекции квазиволнового вектора \mathbf{k} . Второй член в (1) – энергия продольных акустических фононов:

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x b / 2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y a / 2) + \omega_3^2 \sin^2(q_z c / 2), \quad (3)$$

где ω_1, ω_2 и ω_3 – предельные частоты в направлениях x, y и z , а (q_x, q_y, q_z) – проекции квазиволнового вектора \mathbf{q} , $\omega_2 \approx \omega_3 \ll \omega_1$.

Как отмечалось в [17], поперечные вибрации оказывают пренебрежимо малый эффект, поэтому для описания термоэлектрических свойств вполне достаточен простой одномерный фононный спектр.

Третий член в (1) описывает электрон-фононное взаимодействие. Он содержит два главных механизма. Первый определяется изменением интегралов переноса относительно межмолекулярных расстояний (механизм деформационного потенциала); второй аналогичен поляронному: вибрации решетки приводят к изменению энергии поляризации молекул, окружающих носитель заряда.

Квадрат модуля матричного элемента электрон-фононного взаимодействия имеет вид:

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

Здесь γ_1 , γ_2 и γ_3 – параметры, описывающие отношение амплитуд поляронного взаимодействия и взаимодействия типа деформационного потенциала в направлениях x , y и z [15]; w_1' , w_2' и w_3' – производные энергий передачи по межмолекулярному расстоянию.

Последний член в (1) описывает рассеяние зарядовых носителей на примесных центрах, которые считаются точечными, электрически нейтральными и случайно распределенными; I – энергия взаимодействия дырки с примесным центром, V_0 – объем области взаимодействия. Суммирование обеспечивается по всем примесным центрам в базовой области кристалла.

Явления переноса

Вероятность рассеяния имеет вид [15]:

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

где дельта-функция отражает две главных аппроксимации: процессы рассеяния на фононах считаются упругими при комнатной температуре, а энергии w_2 и w_3 не принимаются во внимание по сравнению с w_1 . Линеаризованное кинетическое уравнение решается аналитически, и выражение для электропроводности принимает вид:

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

где $v_x(k)$ – проекция скорости носителей на направление x . Квазиволновой вектор \mathbf{k} имеет квазинепрерывный спектр, и суммирование можно заменить интегрированием по всей зоне Бриллюэна. В такой последовательности интегралы переноса определяются следующим образом:

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

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

Здесь $\varepsilon = E(\mathbf{k})/2w_1$ и $\varepsilon_F = E_F/2w_1$ – это энергия носителей и энергия Ферми в единицах $2w_1$, n_k – функция распределения Ферми для носителей с энергией (2), D_0 – параметр, описывающий рассеяние носителей на примесных центрах:

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

где n_{im}^{3D} – концентрация примеси.

Выражение для электропроводности имеет вид

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 R_0, \quad (9)$$

$$\text{где } \sigma_0 = \frac{2e^2 w_1'^3 v_{s1}^2 M r}{\pi^3 a b c \hbar (k_0 T)^2 w_1'^2}.$$

Здесь $r = 4$ – число молекулярных цепочек через поперечное сечение элементарной ячейки, v_{s1} – скорость звука вдоль цепочек, M – масса молекулы TTT , а w_1' – производная от энергии передачи по межмолекулярному расстоянию.

Коэффициент Зеебека и фактор мощности определяются как:

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

Обсуждение результатов

Численные расчеты для кристаллов различной степени чистоты выполнены в рамках трехмерной и одномерной модели. Параметры кристалла следующие: $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$ (m_e – масса свободного электрона), $a = 18.35 \text{ \AA}$, $b = 4.97 \text{ \AA}$, $c = 18.46 \text{ \AA}$, $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, $w_1 = 0.16 \text{ эВ}$, $w'_1 = 0.26 \text{ эВ} \cdot \text{\AA}^{-1}$ [18]. Средняя поляризуемость молекул TTT $\alpha_0 = 46 \text{ \AA}^{-3}$, что дает $\gamma_1 = 1.7$. Параметры γ_2 и γ_3 рассчитаны из соотношений $\gamma_2 = \gamma_1 b^5 / (a^5 d)$ и $\gamma_3 = \gamma_1 b^5 / (c^5 d)$. Значения периодов решетки a и c очень близки, поэтому можно аппроксимировать $\gamma_2 \approx \gamma_3$.

На рис. 1 электропроводность в направлении x для кристаллов TTT_2I_3 p -типа представлена в зависимости от безразмерной энергии Ферми ϵ_F для $D_0 = 0.3, 0.1, 0.05$. Можно наблюдать выраженную квазиодномерность кристалла: влияние межцепочечного взаимодействия на свойства переноса вдоль молекулярных цепей является слабым и становится различным только для уровня высокой чистоты. Для кристаллов, синтезированных из газовой фазы ($D_0 = 0.1$) замечено, что $\sigma_{xx} \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [13]. Снижение концентрации примесных центров, как следует из теории, приводит к увеличению электропроводности и, следовательно, фактора мощности P_{xx} . Другим способом улучшения P_{xx} является оптимизация концентрации дырок (путем изменения концентрации йодных акцепторов) благодаря свойству кристалла допускать нестехиометрические соединения.

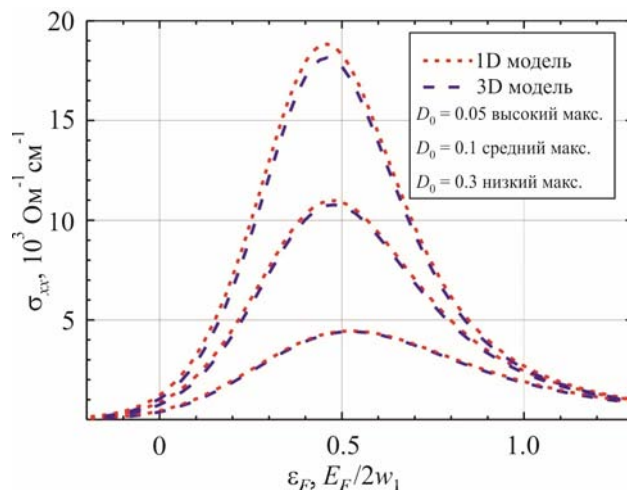


Рис. 1. Электропроводность как функция безразмерной энергии Ферми для $D_0 = 0.3, 0.1, 0.05$.

На рис. 2 представлена термоЭДС (S_{xx}) как функция безразмерной энергии Ферми при комнатной температуре. Для кристаллов p -типа S_{xx} принимает положительные значения. Наблюдается и обратная ситуация: для повышения P_{xx} необходимо уменьшить концентрацию дырок по отношению к стехиометрической концентрации, поскольку эта процедура обеспечивает обычно высокие значения термоЭДС. ТермоЭДС менее чувствительна к межцепочечному взаимодействию. Экспериментально установлено, что $S = 36 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ для кристаллов с $\sigma = 1200 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [12, 19].

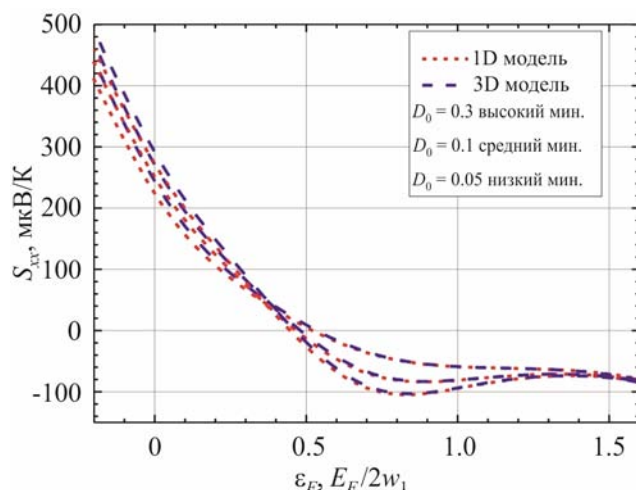


Рис. 2. ТермоЭДС S_{xx} как функция безразмерной энергии Ферми.

На рис. 3 представлен фактор мощности (P_{xx}) как функция безразмерной энергии Ферми. Поправки, внесенные более реалистичной трехмерной моделью, составляют $\sim 10\%$ для $D_0 = 0.05$ и $\epsilon_F = 0.33$ (или стехиометрической концентрации). Для экспериментально полученных кристаллов при $D_0 = 0.1$ отклонения трехмерной модели меньше, и применимы прогнозы, сделанные в рамках одномерной модели. В результате недавних исследований в области высокопроводящих композитов поли-3,4-этилендиокситиофена полистирола сульфоната/графена сообщается о факторе мощности $45.7 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ [20].

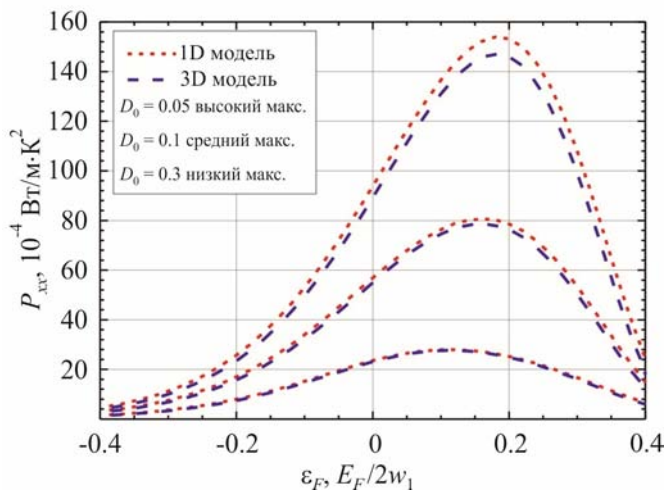


Рис. 3. Фактор мощности P_{xx} как функция безразмерной энергии Ферми.

Замечено, что с увеличением чистоты кристалла важным становится межцепочечное взаимодействие. Чтобы определить критерий, по которому все еще возможна одномерная аппроксимация, выполнены новые численные расчеты для другого набора сверхчистых кристаллов для $D_0 = 0.04, 0.03, 0.02$ и более высоких значений электропроводности, которые пока не достигнуты экспериментально. В самом чистом кристалле прогнозируемая проводимость достигает довольно больших значений порядка $3.5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Для стехиометрических кристаллов $\sigma_{xx} = 16; 20$ и $26 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и относительные поправки, внесенные новой трехмерной моделью, составляют 6%, 7.3% и 9.5%, соответственно.

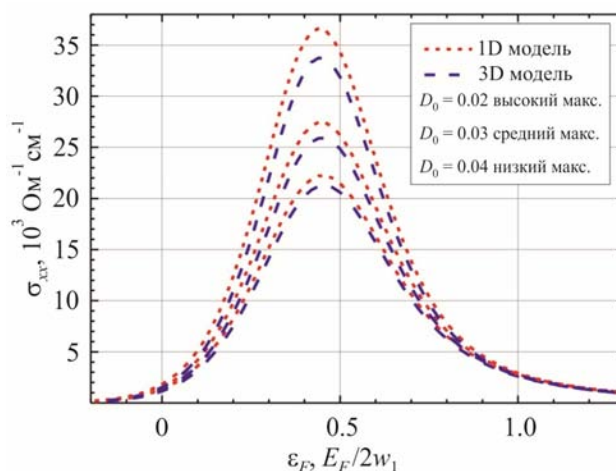


Рис. 4. Электропроводность σ_{xx} как функция безразмерной энергии Ферми для более чистых кристаллов.

На рис. 5 представлена термоЭДС как функция безразмерной энергии Ферми для сверхчистых кристаллов. В этом случае различия между трехмерной и одномерной моделью более различимы, но остаются пренебрежимо малыми.

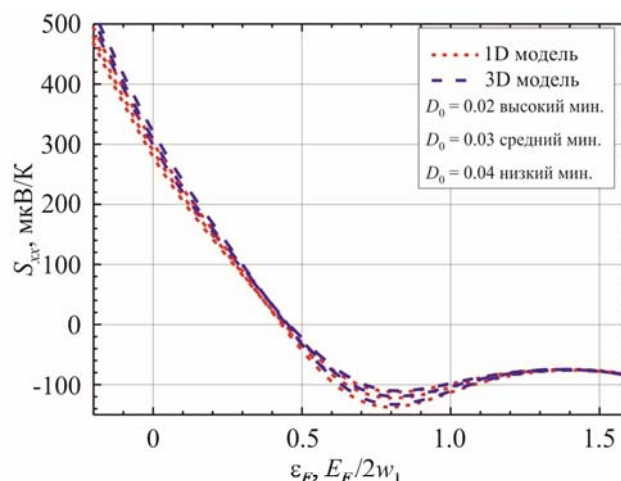


Рис.5.ТермоЭДС как функция безразмерной энергии Ферми для более чистых кристаллов.

Фактор мощности представлен на рис. 6.

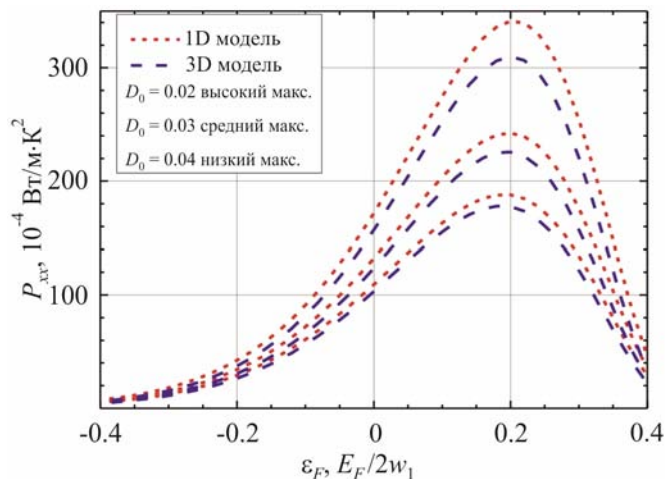


Рис.6. Фактор мощности как функция безразмерной энергии Ферми для более чистых кристаллов.

Как и электропроводность, фактор мощности чувствителен к высоте максимума времени релаксации, определяемой частичной компенсацией вышеупомянутых электрон-фононных взаимодействий. В кристаллах не очень высокой чистоты с высокой концентрацией примесей максимум времени релаксации, а также подвижность носителей ограничены рассеянием на примесях, поэтому рассеянием на ближайших цепочках можно пренебречь. В этом случае одномерная модель является хорошей аппроксимацией. В более чистых кристаллах рассеяние на ближайших цепочках начинает ограничивать высоту максимума времени релаксации и подвижность. Поправки на P_{xx} , внесенные новой трехмерной моделью, составляют 11%, 13% и 16% для $D_0 = 0.04, 0.03, 0.02$ и стехиометрических кристаллов при $\varepsilon_F = 0.33$. Таким образом, для кристаллов TTT_2I_3 с электропроводностью $\sigma_{xx} > 3 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ необходимо применять трехмерную физическую модель.

Выводы

Разработана более реалистичная трехмерная физическая модель органических кристаллов йодида тетратиотетрацена TTT_2I_3 с учетом взаимодействия молекулярных цепочек ближайших соседей. Рассмотрены два ряда параметра D_0 , описывающего рассеяние носителей на примесях: для менее чистых и более чистых кристаллов. Показано, что упрощенная одномерная модель применима к кристаллам не очень высокой чистоты, тогда для сверхчистых кристаллов с электропроводностью $\sigma_{xx} > 3 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ большое значение приобретает межцепочечное взаимодействие, и необходимо использовать трехмерную модель. При применении этой новой физической модели к стехиометрическим кристаллам, выращенным из паровой фазы [13] при $D_0 = 0.1$, прогнозируемые значения электропроводности, термоЭДС и фактора мощности составляют: $\sigma_{xx} = 8.3 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $S_{xx} = 68 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$, $P_{xx} = 39 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}^2$. Максимальное значение P_{xx} в этом случае достигает $80 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}^2$, или в два раза выше, чем для Bi_2Te_3 , самого распространенного промышленного материала, что является очень хорошим результатом.

Благодарность. Автор выражает благодарность А. Касияну за ценные консультации и советы, а также за поддержку работы программой FP7 комиссии Европейского Союза (грант № 308768).

Литература

1. B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science* 272, 1325-1328 (1996).
2. G.S. Nolas, D.T. Morelli, T.M. Tritt, A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29, 89 (1999).
3. G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, S.B. Schujman, Semiconducting Ge Clathrates: Promising Candidates for Thermoelectric Applications, *Appl. Phys. Lett.* 73, 178 (1998).
4. E.S. Toberer, A.F. May, G.J. Snyder, Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials, *Chem. Mater.* 22, 624 (2010).
5. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit, *Phys. Rev.* 47, 12727 (1993).
6. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit, *Nature* 413, 597 (2001).

7. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science* 297, 2229 (2002).
8. G. Kim, L. Shao, K. Zhang, K.P. Pipe, Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* 12, 719 (2013).
9. Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu and D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently, *Adv. Materials*, 31 (2014).
10. W. Shi, J. Chen, J. Xi, D. Wang, and Z. Shuai, Search for Organic Thermoelectric Materials with High Mobility: The Case of 2,7-Dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Derivatives, *Chem. Mater.* 26, 2669 (2014).
11. A.I. Casian, I.I. Sanduleac, Organic Thermoelectric Materials: New Opportunities, *J. Thermoelectricity* 3 (2013).
12. L. Isett, Magnetic Susceptibility, Electrical Resistivity, and Thermoelectric Power Measurements of bis(tetrathiotetracene)-triiodide, *Phys.Rev.* B18 (1978).
13. B. Hilti, C. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, $(TTT)_2I_3$, *Helvetica Chimica Acta*, 61(40), 501, 1978.
14. G. Kim, L. Shao, K. Zhang, K.P. Pipe, Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* 12, 719 (2013).
15. A.I. Casian, I.I. Sanduleac, Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide, *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics* 7, 706-711 (2012).
16. I.I. Sanduleac, A.I. Casian, J. Pflaum, Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* 9, 247-252 (2014).
17. I.I. Sanduleac, Effect of 2D Phonon Spectrum on the Electrical Conductivity and Thermopower of Tetrathiotetracene-Iodide Crystals, *MJPS*, in press (2014).
18. A. Casian, J.G. Stockholm, V. Duscic and V. Niciu, Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene-Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* 4, 95 (2009).
19. P.M. Chaikin, G. Gruner, I.F. Shchegolev and E.B. Yagubskii, Thermoelectric Power of $TTT_2I_{3+\delta}$, *Solid State Communications* 32, 1211 (1979).
20. D. Yoo, J. Kim, J.H. Kim, Direct Synthesis of Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/grapheme Composites and their Applications in Energy Harvesting Systems, *Nano Research* 7 (5), 717-730 (2014).

Поступила в редакцию 29.08.14.