

УДК 537.32; 537.323

Касиян А.И.<sup>1</sup>, Пфлаум Й.<sup>2</sup>, Сандуляк И.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Технический университет Молдовы, MD-2004, Кишинев, Молдова

<sup>2</sup>Университет Юлиуса-Максимилиана, Ам Хубланд, 97074 Вюрцбург, Германия

## ПЕРСПЕКТИВЫ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

---

*В данной статье кратко представлено состояние и проанализированы перспективы термоэлектричества на основе органических материалов. Показано, что низкоразмерные наноструктурные органические кристаллы имеют наибольшие перспективы для термоэлектрических применений. В этих кристаллах плотность электронных состояний возрастает за счет низкой размерности спектра носителей, а взаимозависимость электропроводности, термоЭДС и электронной теплопроводности несколько компенсирована вследствие более разнообразных внутренних взаимодействий. Термоэлектрические свойства кристаллов иодида тетраиотетрацена ( $TTT_2I_3$ ) проанализированы в рамках более полной 3D физической модели, и определены оптимальные параметры для достижения значений термоэлектрической добротности при комнатной температуре  $ZT \sim 2$  и даже выше.*

**Ключевые слова:** органический кристалл, кристалл иодида тетраиотетрацена, 3D физическая модель, электропроводность, термоЭДС, электронная теплопроводность, термоэлектрическая добротность.

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

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

### Введение

Поиск и исследование новых материалов с повышенной термоэлектрической добротностью ( $ZT$ ) является важной и актуальной проблемой современной физики твердого тела. В этой области за последнее десятилетие достигнуты впечатляющие результаты. Значение  $ZT \sim 2.2$  при 800 К получено в сложных халькогенидных соединениях типа  $AgPb_mSbTe_{2+m}$  [1]. Значение  $ZT \sim 2.4$  зарегистрировано при комнатной температуре в сверхрешеточных структурах  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$   $p$ -типа [2]. Харман получил  $ZT \sim 3$  в сверхрешетках  $PbTeSe$  с квантовыми точками [3], и даже  $ZT \sim 3.5$  [4, 5]. Известно, что при  $ZT > 3$  термоэлектрические

генераторы и холодильники могут экономически конкурировать с обычно применяемыми сегодня. Вместе с тем, термоэлектрические устройства обладают очевидными преимуществами: отсутствием механического износа, долговечностью, высокой надежностью, отсутствием загрязнения окружающей среды, бесшумной работой. Следовательно, получение материалов с  $ZT > 3$  – это большой прогресс в данной области.

Однако, несмотря на впечатляющие результаты, существует немало трудностей практического применения таких материалов, поскольку технология их получения является сложной, дорогой и не может применяться для серийного производства. Применяемые сегодня термоэлектрические материалы по-прежнему обладают низким КПД. Поэтому возможности коммерциализации термоэлектрических устройств пока ограничены. Тем не менее, благодаря массовому производству миниатюрных термоэлектрических модулей удалось обеспечить постоянство температуры при работе лазерных диодов [5], реализовать сидения с подогревом, изготавливаемые Gentherm Corporation и ежегодно устанавливаемые в сотнях тысяч автомобилей [6, 7], портативные охладители напитков [8] и другие применения.

В последние годы органические соединения привлекают все больше внимания как более дешевые материалы, обладающие разнообразными и часто необычными свойствами по сравнению со своими неорганическими аналогами, а их молекулярную структуру можно легко модифицировать в соответствии с желаемыми физическими и химическими свойствами. Кроме того, органические материалы обычно обладают низкой теплопроводностью.

В тонких пленках легированного поли (стиролсульфоната) (PSS) поли (3, 4-этилендиокситиофена) (PEDOT) при оптимизации концентрации носителей  $p$ -типа было получено значение термоэлектрической добротности  $ZT = 0.42$  при комнатной температуре [9]. Сообщается также о значении  $ZT = 1.02$  в пленках PP-PEDOT/Tos [10], но значение теплопроводности взято из другой работы и поэтому не подтверждено для пленок с более высокой электропроводностью. Для материалов  $n$ -типа наилучший результат получен в прошедшем порошковую обработку неорганическом гибридном полимере, поли [ $Kx-(Ni-ett)$ ], где наблюдалось  $ZT = 0.2$  при 400 К [11].

Ожидается, что нанокompозиты органических и неорганических компонентов могут иметь улучшенные термоэлектрические характеристики по сравнению с их отдельными компонентами [12-16]. Но существенное улучшение добротности материала данного класса пока не достигнуто. В нанокompозитах на основе PEDOT значение  $ZT$  изменяется от 0.02 до 0.1 [17]. Самое высокое значение  $ZT = 0.57$  при комнатной температуре было измерено в наночастицах кремния с наконечниками из фенилацетилена [18].

Также были разработаны различные теоретические модели, описывающие термоэлектрический перенос в органических материалах [19-24]. Работу [24] следует упомянуть особо, поскольку значение  $ZT \sim 15$  при комнатной температуре было спрогнозировано в молекулярных нанопроволоках проводящих полимеров, несмотря на прыжковый механизм проводимости, который обычно приводит к более низким подвижностям носителей, чем зонный перенос.

В высокопроводящих квазиодномерных (Q1D) органических кристаллах с переносом зарядов мы прогнозировали еще более высокие значения  $ZT \sim 20$  при некоторых условиях [25, 26]. Однако все прогнозы были сделаны на основе строго одномерной физической модели. В существующих Q1D кристаллах иодида тетрагидротетрацена,  $TTT_2I_3$ , выращенных из раствора [27] с измеренной электропроводностью  $\sigma_{xx} = 1.8 \cdot 10^5 \text{ См}^{-1}$ , коэффициентом Зеебека  $S_{xx} = 39 \text{ мкВ/К}$  и теплопроводностью  $\kappa_{xx} = 1.0 \text{ Втм}^{-1}\text{К}^{-1}$  вдоль проводящих цепочек при

комнатной температуре было получено  $ZT \cong 0.1$  [28]. Такое низкое значение  $ZT$  объясняется тем, что кристаллы были не очень чистыми, а их параметры не были оптимизированы.

Более подробное моделирование термоэлектрических свойств  $TTT_2I_3$  кристаллов с учетом межцепочечного взаимодействия в 2D приближении было представлено в работах [29-31]. Показано, что в не очень совершенных кристаллах в 2D и 1D приближении получают схожие результаты. Первые теоретические расчеты в более полной 3D физической модели частично реализованы в работах [32, 33].

Цель данной статьи – представить подробное моделирование термоэлектрических свойств самой полной 3D физической модели и определить реальные значения термоэлектрической добротности кристаллов  $TTT_2I_3$  с повышенной степенью чистоты, а так же установить критерии применения более простой 1D модели.

### Трехмерная модель кристалла $TTT_2I_3$

С точки зрения структуры, Q1D кристаллы иодида тетратиотетрацена образуются из отдельных стопок или цепочек молекул иода и тетратиотетрацена [30]. Однако только цепочки тетратиотетрацена являются проводящими благодаря значительному наложению  $\pi$ -электронных волновых функций в направлении их укладки. Две молекулы тетратиотетрацена отдают один электрон цепочке иода, образованной ионами  $I_3^-$ , выполняющими роль акцепторов. Электроны на ионах  $I_3^-$  находятся в довольно локализованных состояниях и не участвуют в переносе заряда. Таким образом, носителями являются дырки. Электропроводность вдоль цепочек тетратиотетрацена почти на три порядка выше, чем в поперечных направлениях. Ранее благодаря этому свойству применялась более простая 1D физическая модель [34-36] и считалось, что кристалл образуется из независимых 1D цепочек, упакованных в 3D кристаллическую структуру. Однако реально существует некоторое дополнительное взаимодействие между 1D проводящими цепочками, что несомненно окажет некоторое влияние на результаты 1D аппроксимации. Это взаимодействие особенно важно в кристаллах с высокой степенью чистоты, где оно ограничивает подвижность носителей. Следовательно, очень важно определить влияние межцепочечного взаимодействия на термоэлектрические свойства в реальных кристаллах и в этой связи определить критерии справедливости более простой 1D модели.

Перенос заряда и энергии описан в приближении сильной связи и ближайших соседей. В 3D модели энергия дырки с квазиволновым вектором  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ , измеряемая от потолка зоны проводимости, представляется в виде

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

где  $w_1, w_2, w_3$  – энергии переноса дырок от данной молекулы к ближайшим вдоль векторов решетки  $\mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{c}$ . Оси  $x, y, z$  направлены вдоль  $\mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{c}$ ; проводящие цепи направлены вдоль  $\mathbf{b}$  и считается, что  $w_1$  намного больше, чем  $w_2$  и  $w_3$ .

Только продольные акустические фононы с законом дисперсии

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

принимаются во внимание. Здесь  $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$  – квазиволновой вектор фонона, а  $\omega_1, \omega_2$  и  $\omega_3$  – предельные частоты в направлениях  $x, y$  и  $z$ . Благодаря квазиодномерности,  $\omega_1$  намного превышает  $\omega_2$  и  $\omega_3$ .

Как и в предыдущих 1D и 2D случаях, рассмотрены два наиболее важных взаимодействия дырок с акустическими фононами, обобщенные для 3D случая. Одно взаимодействие описывается деформационным потенциалом с тремя константами связи  $w'_1$ ,  $w'_2$  и  $w'_3$ , определяемыми изменением энергий переноса к величине межмолекулярных расстояний. Второе взаимодействие аналогично полярному и обусловлено наведенной поляризацией молекул, окружающих дырку. Константа связи данного взаимодействия определяется средней поляризацией молекул  $\alpha_0$ .

Квадрат модуля матричного элемента, описывающий дырочно-фононное взаимодействие, имеет вид

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

Здесь  $M$  – масса молекулы  $TTT$ ,  $N$  – число молекул в базовой области кристалла. Параметры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  определяются отношением амплитуд между вторым взаимодействием и первым вдоль цепочек и в поперечных направлениях

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

где  $e$  – элементарный заряд.

Рассеяние дырок на примесях считается точечным и нейтральным и также принимается во внимание. Скорость рассеяния на примесях описывается в этом случае безразмерным параметром  $D_0$ , пропорциональным концентрации примесей он может предполагаться очень малым, если чистота кристалла довольно высока. Изменение волновых векторов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{q}$  рассматривается во всех зонах Бриллюэна для дырок и фононов, поскольку зона проводимости не очень велика, а температура Дебая для органических материалов относительно низка.

### Свойства переноса

Пусть слабое электрическое поле и слабый температурный градиент будут приложены вдоль проводящих цепей. При комнатной температуре можно пренебречь энергией фононов и поперечной кинетической энергией дырок в ходе процессов рассеяния, поскольку они намного меньше, чем кинетическая энергия движения дырок вдоль цепочек. Линеаризованное кинетическое уравнение решается аналитически в результате чего электропроводность  $\sigma_{xx}$ , коэффициент Зеебека  $S_{xx}$ , электронную теплопроводность  $\kappa_{xx}^e$  и  $(ZT)_{xx}$  можно выразить через интегралы переноса  $R_n$ :

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

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

где

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

Здесь  $r = 4$  – число молекулярных цепочек, содержащихся в поперечном сечении элементарной ячейки,  $\kappa_{xx}^L$  – решеточная теплопроводность,  $v_{s1}$  – скорость звука вдоль цепочек, а  $R_n$  – интегралы переноса

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

В данной работе, для сравнения с 1D моделью, введены новые безразмерные переменные  $\varepsilon = (1 - \cos(k_x b))$ ,  $\eta = k_y a$  и  $\zeta = k_z c$ ;  $n_{\varepsilon, \eta, \zeta}$  – функция распределения Ферми в этом новом наборе переменных;  $\varepsilon_0 = (\gamma_1 - 1) / \gamma_1$  – безразмерная резонансная энергия релаксации в единицах  $2w_1$ ;  $d_1 = w_2/w_1 = w'_2/w'_1$ ,  $d_2 = w_3/w_1 = w'_3/w'_1$ ;  $\varepsilon_F = E_F/2w_1$  – 1D-энергия Ферми в единицах  $2w_1$ . 3D-энергия Ферми равна  $2w_1(1+d_1+d_2)\varepsilon_F$ . Параметр  $D_0$  описывает дырочное рассеяние на примесях

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

где  $n_{im}^{3D}$  – плотность примесей,  $I$  – высота примесного потенциала, а  $V_0$  – область действия потенциала.

Полагая в (8)  $d_1 = 0$  и  $d_2 = 0$ , можно рассчитать аналитически интегралы для  $\eta$  и  $\zeta$  и получить результаты для 1D модели, рассмотренной выше. Видно, что в этом случае интегральное представление в (8) имеет максимум при  $\varepsilon$ , близком к  $\varepsilon_0$ , и этот максимум может быть довольно высок, если  $D_0$  достаточно мало. Это является следствием взаимной компенсации двух упомянутых дырочно-фононных взаимодействий для состояний в зоне проводимости, близких к  $\varepsilon_0$ . В 1D-случае этот максимум ограничен значением  $D_0$ . Теперь максимум ограничен и скоростью межцепочечного рассеяния. Следовательно, становится важным определить критерии, когда межцепочечное рассеяние будет преобладающим, и дальнейшая очистка кристалла не приведет к улучшению результатов.

Для определения параметров  $d_1$  и  $d_2$ , мы рассчитали электропроводность в поперечных направлениях  $\sigma_{yy}$  и  $\sigma_{zz}$ . Вдоль этих направлений перекрытие дырочных волновых функций очень слабое и удобнее записать гамильтониан системы в представлении локализованных состояний в молекулах тетратиотетрацена. Соответственно, для направления  $y$  и  $z$  самым важным членом гамильтониана становится дырочно-фононное взаимодействие, а член, описывающий движение дырок в поле периодической решетки, рассматривается как небольшое возмущение. Поэтому к гамильтониану применимо каноническое преобразование, позволяющее учитывать главную часть дырочно-фононного взаимодействия уже в нулевом приближении. Это также приводит к значительному сужению начальной зоны проводимости вдоль проводящих цепочек. В результате, перенос в поперечных направлениях становится прыжковым, и носители можно описывать как маленькие поляроны.

Выражения для  $\sigma_{yy}$  и  $\sigma_{zz}$  были рассчитаны численным способом. Сравнивая их с экспериментальными данными  $\sigma_{yy} \sim \sigma_{zz} = 3.3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , можно определить, что  $w_2 = w_3 = 0.015w_1$ . Это величины одного порядка, поскольку решеточные постоянные  $a$  и  $c$  в направлении  $y$  и  $z$  очень близки между собой.

## Результаты и обсуждение

Выражения (5) – (8) были рассчитаны численным способом для квазиодномерных органических кристаллов  $TTT_2I_3$  различной степени чистоты. Параметры кристалла следующие:  $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  – масса свободного электрона),  $a = 18.35 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.46 \text{ \AA}$ ,

$v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3$  м/с,  $w_1 = 0.16$  эВ,  $w'_1 = 0.26$  эВ·Å<sup>-1</sup>,  $r = 4$ ,  $d_1 = d_2 = 0.015$ ,  $k_{xx}^L = 0.6$  Вт·К<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>. Средняя поляризуемость молекул тетратиотетрацена была принята, аналогично [30]  $\alpha_0 = 45$  Å<sup>3</sup>, что приводит к  $\gamma_1 = 1.7$ . Параметры  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  были рассчитаны в соответствии с (4). Для параметра  $D_0$  были выбраны следующие значения: 0.1, что соответствует кристаллам, выращенным газофазным методом [37] со стехиометрической электропроводностью  $\sigma_{xx} \sim 10^6$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>; 0.02, что соответствует более чистым кристаллам, также выращенным газофазным методом с более высоким  $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>, и 0.005, что соответствует еще более совершенным кристаллам с  $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>, которые пока не получены.

На рис. 1 представлены зависимости электропроводности вдоль цепочек  $\sigma_{xx}$  от безразмерной энергии Ферми  $\varepsilon_F$  в единицах  $2w_1$  для этих значений  $D_0$ . Видно, что для не очень чистых кристаллов ( $D_0 = 0.1$ ), результаты 3D-модели совпадают с результатами более простой 1D-модели во всей области изменения  $\varepsilon_F$ . Даже для более чистых кристаллов ( $D_0 = 0.02$ ), отклонение 3D-модели от 1D-модели по-прежнему незначительно. В этих случаях подвижность носителей ограничена рассеянием на примесях, рассеяние на соседних цепочках не дает важного вклада в  $\sigma_{xx}$  так что можно использовать более простую 1D-модель. В случае самых чистых кристаллов со стехиометрической электропроводностью  $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> отклонение между 3D- и 1D-моделью составляет  $\sim 18\%$ . Теперь рассеяние носителей на соседних цепочках вносит существенный вклад в  $\sigma_{xx}$  и необходимо использовать 3D-модель.

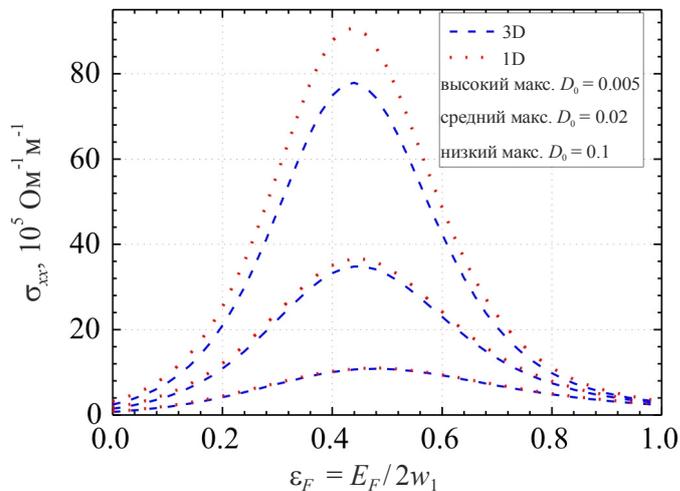


Рис. 1. Электропроводность  $\sigma_{xx}$  вдоль цепочек как функция  $E_F$  при  $\gamma_1 = 1.7$ .

На рис. 2 представлены зависимости термоЭДС (коэффициента Зеебека) вдоль цепочек  $S_{xx}$  от энергии Ферми при комнатной температуре. Видно, что результаты для 3D- и 1D-моделей очень близки во всем интервале изменения  $\varepsilon_F$ . Как видно из (5),  $S_{xx}$  пропорционально отношению интегралов переноса  $R_1/R_0$  и поэтому менее чувствительно к межцепочечному взаимодействию. Для стехиометрических кристаллов ( $\varepsilon_F \sim 0.35$ )  $S_{xx}$  слабо зависит от совершенства кристаллов и принимает значения от 35 до 40 мкВ/К, что установлено экспериментально. При снижении  $\varepsilon_F$  от стехиометрического значения,  $S_{xx}$  значительно возрастает, что благоприятно для улучшения термоэлектрических свойств.

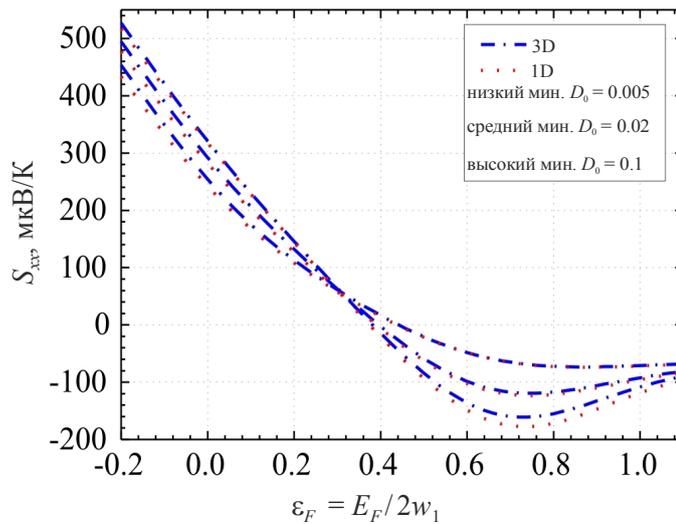


Рис. 2. ТермоЭДС  $S_{xx}$  вдоль цепочек как функция  $E_F$  при  $\gamma_1 = 1.7$ .

На рис. 3 представлены зависимости электронной теплопроводности вдоль цепочек  $\kappa_{xx}^e$  от энергии Ферми при комнатной температуре. Видно, что для кристаллов  $D_0 = 0.1$  и  $0.02$  со стехиометрической электропроводностью  $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  и  $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , соответственно, прогнозы для 3D- и 1D-моделей практически совпадают. Только в случае самых чистых кристаллов с  $D_0 = 0.005$  наблюдается уменьшение  $\kappa_{xx}^e$  примерно на 5% по отношению к 1D-модели, т.е. меньше, чем в случае  $\sigma_{xx}$ , когда уменьшение составляло  $\sim 18\%$ . Но здесь вклад  $\kappa_{xx}^e$  в общую теплопроводность значительно возрос. Даже в менее чистых стехиометрических кристаллах  $\kappa_{xx}^e$  в 5.5 раза больше, чем  $\kappa_{xx}^L$  и до 20 раз в самых идеальных кристаллах. Это означает, что практически вся теплопроводность обеспечивается электронной системой. Кроме того, видно, что максимумы  $\kappa_{xx}^e$  смещены к более высоким значениям  $\epsilon_F$  по отношению к максимумам  $\sigma_{xx}$ . Это обуславливает уменьшение числа Лоренца в окрестности  $\epsilon_F$ , что важно для повышения термоэлектрической добротности  $ZT$ , и, следовательно, благоприятно для улучшения термоэлектрических свойств.

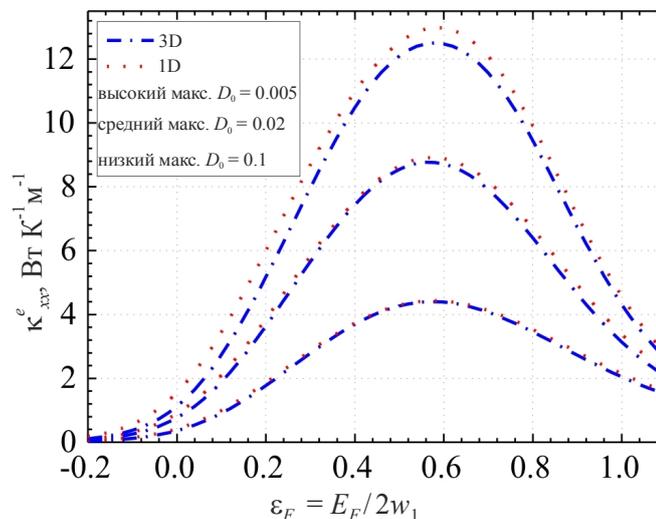


Рис.3. Электронная теплопроводность вдоль цепочек  $\kappa_{xx}^e$  как функция  $E_F$  при  $\gamma_1 = 1.7$ .

На рис. 4 представлены зависимости термоэлектрической добротности вдоль цепочек  $ZT$  от энергии Ферми при комнатной температуре. Видно, что для кристаллов с  $D_0 = 0.1$  и  $0.02$  результаты 1D- и 3D-моделей практически совпадают. Но для наиболее совершенных кристаллов ( $D_0 = 0.005$ ) отклонение между результатами этих моделей становится существенным. Уменьшение  $ZT$  в 3D-модели по сравнению 1D-модели достигает 10%, 16% и 40% для  $\epsilon_F = 0$ ;  $0.2$  и  $0.35$ , соответственно. В стехиометрических кристаллах (при  $\epsilon_F \sim 0.35$ )  $ZT$  принимает очень малые значения даже в самых совершенных кристаллах, поскольку значения коэффициента Зеебека составляют  $\sim 40$  мкВ/К, и, следовательно, очень малы. Поэтому, для увеличения  $ZT$ , необходимо снизить  $\epsilon_F$  или концентрацию носителей. Как видно из рис. 1 – рис. 3, в этом случае электропроводность  $\sigma_{xx}$  уменьшается, термоЭДС  $S_{xx}$  значительно возрастает, а электронная теплопроводность  $\kappa_{xx}^e$  снижается. Таким образом, если  $\epsilon_F$  снижается до  $0.2$  (концентрация носителей уменьшается в 1.5 раза, от  $1.2 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$  до  $0.81 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ ), то ожидается, что  $ZT$  достигнет значения 1.0 в существующих кристаллах, выращенных газофазным методом при стехиометрическом  $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Прогнозируемые термоэлектрические параметры в этом случае составят:  $\sigma_{xx} = 4.1 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ,  $S_{xx} = 113 \text{ мкВ/К}$ ,  $\kappa_{xx}^e = 1.8 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$  и  $\kappa_{xx} = 2.4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Главный вклад в увеличение  $ZT$  вносит возрастание фактора мощности  $P_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2$ . Теперь для  $\text{TTT}_2\text{I}_3$   $P_{xx} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-2}$ , что выше, чем в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , в случае  $ZT \sim 1$ , но  $P_{xx} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-2}$ .

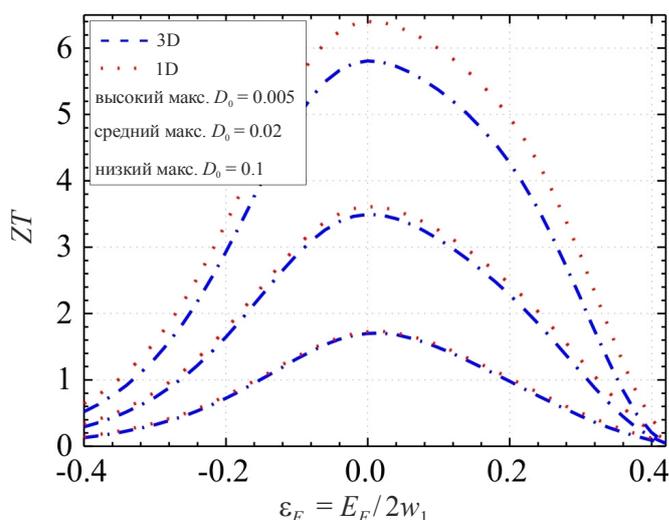


Рис. 4. Термоэлектрическая добротность  $ZT$  как функция  $E_F$  вдоль цепочек как функция  $E_F$  при  $\gamma_1 = 1.7$ .

Еще более высокие значения  $ZT \sim 2.2$  ожидаются в более совершенных кристаллах с несколько более высоким  $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , но которые пока не получены. В этом случае прогнозируются параметры:  $\sigma_{xx} = 11 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ,  $S_{xx} = 132 \text{ мкВ/К}$ ,  $\kappa_{xx}^e = 3.6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$  и  $\kappa_{xx} = 4.2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ . При этом  $P_{xx}$  будет достигать значения  $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-2}$ , что примерно в 4.7 раза выше, чем у  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

В связи с этим мы можем заключить, что значения  $ZT \sim 20$ , ранее прогнозируемые в высокопроводящих Q1D органических кристаллах, не могут быть реализованы в  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ , поскольку в очень чистых кристаллах подвижность носителей становится ограниченной вследствие рассеяния на соседних цепочках. Возможно, что в других структурах, состоящих из более независимых высокопроводящих молекулярных цепочек, такие высокие значения  $ZT$

могли бы быть реализованы. Но в еще более совершенных кристаллах  $TTT_2I_3$  значения  $ZT \sim 4$  прогнозируются при стехиометрическом  $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  со снижением  $\varepsilon_F$  до 0.2. В этом случае ожидаются параметры:  $\sigma_{xx} = 2.1 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ,  $S_{xx} = 146 \text{ мкВ/К}$ ,  $\kappa_{xx}^e = 5.2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$  и  $\kappa_{xx} = 5.8 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Теплопроводность при этом значительно возрастает в 3.5 раза по отношению к  $Bi_2Te_3$ , но теперь фактор мощности будет равен  $P_{xx} = 4.4 \cdot 10^{-2} \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-2}$ , что примерно в 11 раз выше, чем в  $Bi_2Te_3$ . Таким образом, если кристаллы более совершенны, еще больший вклад в увеличение  $ZT$  вносится возрастанием фактора мощности. Этот факт благоприятен для термоэлектрических применений, поскольку  $ZT$  не ограничивается самым низким значением решеточной теплопроводности.

## Выводы

Представлено подробное моделирование термоэлектрических свойств высокопроводящих квазиодномерных (Q1D) органических кристаллов  $TTT_2I_3$  с переносом заряда в наиболее полной 3D физической модели. Преимущества этих кристаллов состоят в том, что плотность электронных состояний возрастает благодаря низкой размерности спектра носителей, а взаимозависимость электропроводности, термоЭДС и электронной теплопроводности несколько компенсирована более разнообразными внутренними взаимодействиями.

Для 1D- и 3D-моделей представлены зависимости электропроводности  $\sigma_{xx}$ , термоЭДС  $S_{xx}$ , электронной теплопроводности  $\kappa_{xx}^e$  и термоэлектрической добротности  $ZT$  вдоль цепочек от энергии Ферми при комнатной температуре. Рассмотрены три набора кристаллов  $TTT_2I_3$ : достаточно чистые со стехиометрической электропроводностью  $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , предварительно выращенные газофазным методом [37], более совершенные с несколько более высоким  $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , и еще более совершенные с  $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , которые пока не синтезированы. Показано, что для первого и второго набора образцов результаты для 1D- и 3D-моделей практически совпадают. Для третьего набора становится важным рассеяние на соседних цепочках, и необходимо применять 3D-модель для правильного описания термоэлектрических характеристик.

Установлено, что в стехиометрических кристаллах  $ZT$  принимает очень низкие значения даже в самых совершенных кристаллах, поскольку значения коэффициента Зеебека составляют около  $\sim 40 \text{ мкВ/К}$ , следовательно, очень малы. Чтобы увеличить  $ZT$ , необходимо уменьшить энергию Ферми или концентрацию носителей. Таким образом, при уменьшении концентрации носителей в 1.5 раза, с  $1.2 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$  до  $0.81 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ , можно ожидать получения  $ZT = 1.0$  в существующих кристаллах со стехиометрическим  $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ .

Более высокие значения  $ZT \sim 2.2$  ожидаются в более совершенных кристаллах с несколько более высоким  $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , которые пока не получены, и даже  $ZT \sim 4$  в еще более совершенных кристаллах  $TTT_2I_3$  со стехиометрическим  $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ .

Важно отметить, что хотя электронная часть теплопроводности значительно возрастает с ростом  $\sigma_{xx}$ , основной вклад в увеличение  $ZT$  вносит рост фактора мощности, который в 1.3, 4.7 и 11 раз выше, чем у  $Bi_2Te_3$ , соответственно, для трех указанных значений  $ZT$ . При снижении концентрации носителей термоЭДС сильно возрастает, и в самых совершенных кристаллах этот рост еще более значителен. Определены оптимальные термоэлектрические параметры, позволяющие получить вышеупомянутые значения  $ZT$ .

## Благодарность

Авторы признательны за поддержку в рамках программы FP7 Европейского союза (грант № 308768).

## Литература

1. 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  $AgPb_mSbTe_{2+m}$ : The Role of  $Ag-Sb$  Microstructures, *Phys. Rev. Lett.* 93, 146403-1 (2004).
2. R. Venkatasubramanian, E. Sivola, et al. Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figure of Merit, *Nature* 413, 597 (2001).
3. M.S. Dresselhaus and J.P. in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap. 39 (and references therein).
4. C.B. Vining,  $ZT \sim 3.5$ : Fifteen Years Progress and Things to Come, *Proc. of 5<sup>th</sup> Europe Conf. on Thermoel.* (Odessa. 2007), p. 5-10.
5. T.C. Harman, M.P. Walsh, B.E. LaForge, and G.W. Turner, Nanostructured Thermoelectric Materials. *J. Electronic Mater.* 34, L19-L22 (2005).
6. Marlow Inc., "Transmission Lasers (DWDM)", as accessed on the website: <http://www.marlow.com/industries/telecommunications/transmission-lasers-dwdm.html>.
7. Gentherm, "Climate Seats", as accessed on the website: <http://www.gentherm.com/page/climate-seats>.
8. "Koolatron", as accessed on the website: <http://www.koolatron.com/>
9. G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K.P. Pipe, Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* 12, 719 (2013), DOI: 10.1038/NMAT3635.
10. T. Park, C. Park, B. Kim, H. Shin, and H. Kim, Flexible PEDOT Electrodes with Large Thermoelectric Power Factors to Generate Electricity by the Touch of Fingertips, *Energy Environ. Sci.* 6, 788 (2013).
11. Y.M. Sun, P. Sheng, C.A. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, and D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on *p*- and *n*-Type Poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s, *Adv. Mater.* 24, 932 (2012).
12. N.E. Coates, S.K. Yee, B. McCulloch, K.C. See, A. Majumdar, R.A. Segalman, and Jeffrey J. Urban, *Adv. Mater.* 25, 1629 (2013).
13. W.Q. Ao, L. Wang, J.Q. Li, F. Pan, and C.N. Wu, Synthesis and Characterization of Polythiophene/ $Bi_2Te_3$  Nanocomposite Thermoelectric Material, *J. Electron. Mat.* 40, 9 (2011).
14. N. Toshima, N. Jiravanichanun, and H. Marutani, Organic Thermoelectric Materials Composed of Conducting Polymers and Metal Particles. *J. Electron. Mat.* 41, 6 (2012).
15. J. Carrete, N. Mingo, G. Tian, H. Agren, A. Baev, and P.N. Prasad, Thermoelectric Properties of Hybrid Organic-Inorganic Superlattices, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (20), 10881 (2012).
16. Jihui Yang, Hin-Lap Yip, and Alex K.-Y. Jen, Rational Design of Advanced Thermoelectric Materials, *Advanced Energy Materials* 3, 549 (2013).
17. P.J. Troni, I. Hoces, I. Singelin N. et al. Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers, *Isr. J. Chem.* 54, 534-552 (2014).
18. Shane P. Ashby, Jorge García-Cañadas, Gao Min and Yimin Chao, *JEM*, 42, 1495 (2013).

19. G. Kim, K.P. Pipe, Thermoelectric Model to Characterize Carrier Transport in Organic Semiconductors. *Phys. Rev. B*, 86, 085208 (2012).
20. J. Chen, D. Wang, Z. Shuai, First-Principles Predictions of Thermoelectric Figure of Merit for Organic Materials: Deformation Potential Approximation. *J. Chem. Theory Comput.* 8 (9), 3338 (2012) DOI: 10.1021/ct3004436.
21. J. Yang, Hin-Lap Yip, and Alex K.-Y. Jen, Rational Design of Advanced Thermoelectric Materials, *Advanced Energy Materials* 3, 5, 549–565 (2013).
22. D. Wang et al., Modeling Thermoelectric Transport in Organic Materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 16505-16520 (2012), DOI: 10.1039/C2CP42710A
23. W. Shi, J. Chen, J. Hi et al., Search for Organic Thermoelectric Materials with High Mobility: The Case of 2,7-Dialkyl [1] benzothieno [3,2-b] [1] benzothiophene Derivatives, *Chem. Mater.* 26, 669–2677 (2014).
24. Y. Wang, J. Zhou, and R. Yang. *J. Phys. Chem. C* 115, 24418 (2011).
25. A. Casian in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap.36.
26. A. Casian, Prospects of the Thermoelectricity Based on Organic Materials, *J. Thermoelectricity* 3, 45 (2007).
27. V.F. Kaminskii, M.L. Khidekel', R.B. Lyubovskii et al. *Phys. Status Solidi A* 44, 77 (1977).
28. A. Casian, I. Sanduleac, Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and Experiment, *J. Electron. Mat.* 43, 3740 (2014).
29. A. Casian, I. Sanduleac, Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* 7, 706-711 (2012).
30. A.I. Casian, I.I. Sanduleac, *Organic Thermoelectric Materials: New Opportunities*, *J. Thermoelectricity*, 3, 2013.
31. I.I. Sanduleac, A.I. Casian, J. Pflaum, Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 9, 247-252, 2014.
32. I.I. Sanduleac, Thermoelectric Power Factor of  $TTT_2I_3$  Quasi-One-Dimensional Crystals in the 3D Physical Model, *J. Thermoelectricity* 4, 50 (2014).
33. A. Casian, I. Sanduleac, Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals: 3D Modeling, *Mat. Today Proc.* (2015), in press.
34. A. Casian, V. Dusciac, and Iu. Coropceanu. Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals. *Phys. Rev. B* 66, 165404 (2002).
35. A. Casian, V. Dusciac, and V. Nicic. Thermoelectric Opportunities of Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide, *J. Thermoelectricity* 2, 33-39 (2009).
36. A. Casian, J. Stockholm, V. Dusciac, and V. Nicik, Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene-Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* 4, 95-100 (2009).
37. B. Hilti and C.W. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide,  $(TTT)_2I_3$ , *Helvetica Chimica Acta* 61 (40), 501(1978).

Поступила в редакцию 25.02.2015.