

УДК 621.315.592



Сандуляк І.І.

Сандуляк І.І., Касіян А.І.

Технічний університет Молдови, проспект Штефана чел
Маре, 168, Кишинів, MD-2004, Республіка Молдова



Касіян А.І.

**СУЧАСНИЙ СТАН І НОВІ МОЖЛИВОСТІ
ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ
ДОБРОТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

У даній статті наведений короткий огляд перспективних термоелектричних органічних матеріалів. Показано, що органічні сполуки при відповідному синтезі й після точного налагодження електронних властивостей шляхом маніпулювання внутрішньою молекулярною структурою можуть стати серйозними заміниками класичних неорганічних термоелектричних матеріалів. Більшим кроком уперед є реалізація нових тенденцій нанотехнології в проектуванні термоелектричних структур. Представлені найбільш важливі результати, досягнуті в деяких низькорозмірних термоелектричних структурах, таких як надгратки з квантовими точками або молекулярні нанодроти провідних полімерів. Зокрема, останні вищезгадані структури можуть стати дуже перспективними термоелектричними матеріалами, якщо врахувати прогнозовані значення $ZT \sim 15$. Ці прогнози були зроблені в рамках простої одновимірної фізичної моделі, тоді як у більш реалістичній фізичній моделі прогнозуються значення $ZT \sim 1.1$ для сполуки n – типу й $ZT \sim 4$ для сполуки p – типу.

Ключові слова: термоелектрика, органічна сполука, термоелектрична добротність, термоелектричний ККД, холодильний коефіцієнт.

In this paper, a short review of promising thermoelectric organic materials is provided. It is shown that organic compounds, under appropriate synthesis and after accurate tuning of electronic properties by manipulating the internal molecular structure, may become serious substitutes of classical inorganic thermoelectric materials. A big step forward constitutes the implementation of new trends of nanotechnology in designing the thermoelectric structures. In this order, we provide the most important results, achieved in several low-dimensional thermoelectric structures, such as quantum-dot superlattices or molecular nanowires of conducting polymers. More specifically, the latter structures may become very promising thermoelectric materials, if we refer to the predicted values of $ZT \sim 15$. Whereas these predictions were made in the frame of simple one-dimensional physical model, in a more realistic physical model the values of $ZT \sim 1.1$ for an n – type and $ZT \sim 4$ for a p – type compound are predicted.

Key words: Thermoelectricity, organic compound, thermoelectric figure-of-merit, thermoelectric efficiency, the coefficient of performance.

Вступ

За даними Прогнозу світової енергетики на 2016 рік, зробленого МЕА (Міжнародним енергетичним агентством), в 2040 році енергетичний сектор буде виглядати в такий спосіб. Очікується, що попит на енергію зросте на 30 %, в основному в країнах, що розвиваються, 37 %

електроенергії буде вироблятися за рахунок поновлюваних джерел енергії, у порівнянні з 23 % в 2016 році, 150 млн. автомобілів у порівнянні з 1.3 млн. на 50 % виросте попит на природний газ, випереджаючи вугілля в глобальному енергетичному балансі. Рівень споживання нафти складе 103 млн. барелів у добу, у порівнянні з 92.5 в 2015 році. Середньорічний ріст викидів вуглецю в енергетичному секторі складе 0.5 % у порівнянні з 2.4 % з 2000 роком [1].

Ця ситуація наступить в 2040 році, якщо народи виконають обіцянки, дані в рамках Паризької угоди, що вступила в силу 4 листопада 2016 року. Це головний крок уперед у боротьбі проти глобального потепління. У цій угоді викладається глобальний план дій, спрямований на запобігання небезпечної зміни клімату шляхом обмеження глобального потепління до рівня нижче 2 °С. Одним з основних угод з урядами є прийняття надалі швидких дій відповідно до найкращої доступної науки. У цьому порядку слід очікувати заповільнення прогнозованого збільшення викидів вуглекислого газу, пов'язаних з енергією, починаючи з 2000 року, у середньому з 650 млн. тонн у рік до приблизно 150 млн тонн у рік в 2040 році.

Епоха викопних видів палива видасться далекою від завершення й підкреслює завдання досягнення більш амбіційних кліматичних цілей. У результаті великих перетворень у глобальній енергетичній системі, які відбудуться протягом наступних десятиліть, поновлювані джерела й природний газ будуть головними переможцями в змаганні на задоволення росту попиту на енергоресурси до 2040 року. Отже, для досягнення мети 2 °С, енергетичний сектор повинен бути вуглецево-нейтральним до 2100 р. Очікується ріст поновлюваних джерел з $\sim 4.7 \cdot 10^{12}$ кВт·год в 2012 до $\sim 10.6 \cdot 10^{12}$ кВт·год в 2040.

Використання термоелектричних ефективних пристроїв може стати наріжним каменем у цьому величезному процесі побудови нового технологічного майбутнього. Термоелектрика пропонує нові, екологічні чисті технологічні розв'язки перетворення енергії, з перевагами невеликого розміру, високої надійності, відсутності забруднюючих речовин і здійсненності в широкому температурному діапазоні.

У період 70-х років усі спроби поліпшити термоелектричну добротність ZT привели до встановлення граничного значення $ZT \sim 1$ у класичних напівпровідниках [2]. Пізніше з'ясувалося, що ZT не може бути збільшене занадто сильно головним чином через взаємозалежність електропровідності й теплопровідності матеріалу. Тому був зроблений висновок про необхідність більш ретельних досліджень в області термоелектричних властивостей матеріалів. У результаті, в 1970 році було засновано Міжнародне Термоелектричне Товариство. У період між 60 і 90-ми роками істотний прогрес не був досягнутий, і кращими термоелектричними матеріалами для температур поблизу кімнатної булт Bi_2Te_3 і його сплави з $ZT \sim 1$ [3], і $PbTe$ – для більш високих температур. Для температурного діапазону 600 – 700 К ефективних термоелектричних матеріалів не було [4]. Тільки на початку 90-х років наукове співтовариство привертає нову увагу до термоелектричних матеріалів, що продиктовано енергетичною кризою й проблемою охорони навколишнього середовища. У результаті, зроблено багато нових відкриттів, включаючи можливість поліпшення термоелектричних властивостей шляхом керування структурою кристала або сполукою матеріалу. Виділено дві основні області дослідження: об'ємні термоелектричні матеріали й низькорозмірні системи [5]. Із середини 20 сторіччя й до наших днів чимало більших ідей послужило керівними принципами для напрямку досліджень у потрібне русло й розширення знань. Серед них – використання мас важких атомів і складних елементарних ґраток, розсіювання фононів у сплавах, об'ємне наноструктурування, фононне скло/електронний кристал, квантове обмеження електронів, ієрархічне наноструктурування,

ангармонічність і зонна інженерія [6]. Останнім часом велика кількість досліджень показала, що органічні матеріали, об'ємні або наноструктурні, можуть стати дуже перспективними термоелектричними матеріалами [7].

З погляду внутрішньої структурної будови термоелектричні матеріали можна розділити на дві великі категорії: об'ємні ТЕ матеріали й наноструктуровані ТЕ матеріали. Останнім часом спостерігається усе більш сильне переплетення цих категорій. Концепція об'ємного матеріалу зв'язана зі структурами з більшою кількістю атомів у базовій області кристала. У цьому випадку фізичні властивості більш-менш ізотропні й не змінюються при видаленні або додаванні будь-якої кількості атомів. У низькорозмірній системі рух електронів, фононів або фотонів описується хвильовими векторами, які визначаються у двох розмірах (2D) або одному розмірі (1D). При зменшенні розмірності квантові й поверхневі ефекти є більш вираженими, що приводить до нових фізичних властивостей, відмінних від об'ємних. З погляду кількості розмірів, можна виділити різні низькорозмірні системи, такі як 2D квантові структури, структури із квантовими дротами (1D) і квантовими точками (0D). Густина енергетичних станів різко змінюється при зниженні розмірності. Це явище приводить до істотних змін властивостей електронного й теплового переносу [8, 10]. Недавно [11] було показано, що теплопровідність плівок оксиду індію з наногранульною структурою може бути сильно знижена завдяки поліпшенню фононного розсіювання на границях зерен і досягає наднизьких значень $\sim 0.84 \pm 0.12 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при кімнатній температурі. З урахуванням високих значень термоелектричного фактора потужності [12], такі плівки демонструють перспективні термоелектричні властивості.

Останнім часом наукове співтовариство усе більше приділяє уваги дослідженню органічних термоелектричних матеріалів, особливо сполучених полімерів. До найбільш важливих переваг цих матеріалів відносяться: достаток сировинних матеріалів, дешева й екологічно чиста технологія виробництва, гнучкість і широкі можливості маніпулювання молекулярною структурою. У зв'язку з нестабільністю органічних матеріалів при високих температурах, їх застосування як термоелектричних перетворювачів обмежується низькими або помірними температурами [13]. Однією з значних переваг органічних сполук є низька теплопровідність у порівнянні з більшістю неорганічних матеріалів. Ця властивість дуже важлива для термоелектричного матеріалу, оскільки зменшення паразитних втрат тепла дозволяє одержати високі значення ZT . Однак електропровідність більшості органічних сполук порівняно низька. У той же час, фізичні властивості можна ефективно оптимізувати за допомогою хімічних методів і процедур молекулярного легування. В останні роки відзначений стрімкий розвиток електроніки на органічній основі. Це привело до синтезу сотень органічних напівпровідникових сполук з високою рухливістю носіїв заряду, аналогічно полікристалічному кремнію [14].

Звичайно сполучені полімери демонструють високу оборотність легування, механічну гнучкість і задовільну електропровідність уздовж основного ланцюга. Однак полімерні матеріали часто різномірні, у силу співіснування кристалічних і некристалічних областей; нашарування стосу важко контролювати, а розподіл молекул по масі великий. Подолати ці перешкоди можна завдяки застосуванню різних схем синтезу. Електропровідність, а також коефіцієнт Зеєбека, залежать від концентрації носіїв заряду, хімічної структури мономерів, а також просторового розташування молекул. В органічних матеріалах, як і в неорганічних, перенос тепла складається із внеску ґратки й носіїв заряду. Однак закон Відемана-Франца часто порушується через сильний зв'язок між електричними зарядами й коливаннями кристалічної ґратки. У результаті, носії заряду вносять невеликий вклад у теплопровідність. Наприклад,

повідомляється, що якщо електропровідність зразків поліацетилену, поліаніліну й поліпіррола збільшиться на три порядки величини, загальна теплопровідність зросте від $0.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ усього до $1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ [15].

Істотне збільшення термоелектричних властивостей описане для тонких плівок PEDOT: PSS з високою електропровідністю, оброблених гідрофільними розчинниками (етиленгліколь або диметилсульфоксид): $ZT \sim 0.42$ при $T = 300 \text{ К}$ [16]. Величина фактора потужності $P = 1.27 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-2}$ повідомлялася для тонких плівок PP-PEDOT [7]. За оцінками, термоелектрична добротність $ZT \sim 1.02$, але цей результат необхідно перевіряти експериментально, шляхом точного вимірювання теплопровідності. Нанодріт PEDOT /гібридні композити PEDOT показали фактор потужності P порядку $446.6 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-2}$ і $ZT \sim 0.44$ при кімнатній температурі [17].

Недавно було показано [18], що в автономних плівках PEDOT електропровідність і коефіцієнт Зеебека були одночасно збільшені шляхом контролю умов синтезу з досягненням фактора потужності $\sim 7.9 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-2}$. Це дуже важливий результат. Розрахунки з перших принципів [19] на основі функціональної теорії густини (ФТГ) і рівняння переносу Больцмана показали, що поліпіррол (PPy), один із провідних полімерів, має перспективні термоелектричні властивості. Описана розробка термоелектричного генератора з оптимізованого PEDOT: TOS p -типу й неоптимізованого $TTF\text{-}TCNQ/PVC$ n -типу. Цей пристрій може генерувати потужність $P \sim 0.128 \text{ мкВт}$ при $T = 10 \text{ К}$ і 0.27 мкВт при $T = 30 \text{ К}$, дуже важливий результат для застосування в медицині [16]. У той же час, іншим перспективним напрямком дослідження є застосування змішаних органічних і неорганічних сполук [20]. Наприклад, у феніл ацетилені, легovanому наночастками кремнію, отримано $ZT = 0.57$ при $T = 300 \text{ К}$ [21]. Прогрес досягнуто у вивченні термоелектричних властивостей полі(М-ett) (М = метал, ett = етілентетраціолат), який забезпечує кращі характеристики органічних термоелектричних матеріалів n -типу [22].

Високопровідні Q1D органічні кристали

Органічні сполуки на основі невеликих молекул – це ще один клас перспективних термоелектричних органічних матеріалів. Цей клас матеріалів включає комплексні сполуки з переносом зарядів і молекулярні напівпровідники. Зокрема, наша робота сконцентрована на дослідженнях термоелектричних властивостей квазіодномірних органічних сполук з переносом заряду, таких як тетратіафульвален-тетраціанохінодиметан ($TTF\text{-}TCNQ$), тетратіотетрацен-тетраціанохінодиметан $TTT(TCNQ)_2$ і йодид тетратіотетрацена (TTT_2I_3) [23, 24, 25]. Вищезгадані кристали належать до класу квазіодномірних (Q1D) органічних кристалів. Головною характеристикою цих сполук є наявність домінуючого напрямку у внутрішній структурі. Молекули організовані в поздовжні ланцюжки, що утворюють паралельні окремі стоси. Відстань між сусідніми ланцюжками набагато перевищує відстань між двома суміжними молекулами уздовж ланцюжка. Завдяки цій структурній особливості фізичні властивості кристала, такі як електро- і теплопровідність, є сильно анізотропними. У такій сполуці молекули одного ланцюжка відіграють роль акцепторів, а молекули іншого ланцюжка – донорів. Наприклад, в $TTF\text{-}TCNQ$ і $TTT(TCNQ)_2$ n -типу молекули TTF і TTT є сильними донорами, а молекули $TCNQ$ – акцепторами. В TTT_2I_3 p -типу відбувається перенос електричного заряду з молекулярних ланцюжків TTT у ланцюжки йоду, а носіями є дірки. Виражена квазіодномірність внутрішньої структури накладає деякі особливості на рух носіїв заряду. У поздовжньому напрямку накладення хвильових функцій π – електрона створює вузьку

зону провідності, забезпечуючи електропровідність металевого типу. У поперечному ланцюжку за рахунок значної міжланцюжкової відстані, накладання електронних хвильових функцій є несуттєвим, а перенос заряду носить стрибковий характер. Однак оскільки міжланцюжкові взаємодії дуже малі, ми будемо описувати перенос у поздовжньому напрямку в першому наближенні в 3D зонній моделі.

Наріжний камінь цієї фізичної моделі кристала полягає тому, що дві основні електрон-фононні взаємодії в особливих умовах можуть компенсувати один одного. У результаті, для вузької області енергетичних станів у зоні провідності час релаксації носіїв зарядів значно зростає, будучи обмеженим розсіюванням на домішці. Однак у реальних кристалах присутня міжланцюжкова взаємодія з більшим або меншим впливом. Отже, час релаксації обмежується не тільки домішковим розсіюванням, як допускалося в 1D моделі, але й розсіюванням на сусідніх молекулярних ланцюжках. У зв'язку із цим, більш проста 1D фізична модель була покращена з урахуванням взаємодії найближчих ланцюжків в одній площині (2D модель) [26 – 28]. Ці роботи дозволили нам зробити висновок, що для кристалів з низьким рівнем чистоти міжланцюжкова взаємодія є несуттєвою. І, навпаки, для кристалів високої чистоти згадані міжланцюжкові взаємодії стають важливими, суттєво зменшуючи час релаксації носіїв. У результаті, ZT скорочується значно. Для більш точного опису термоелектричних властивостей квазіодномірних органічних кристалів $TTT(TCNQ)_2$ і TTT_2I_3 , була розроблена більш повна фізична модель з урахуванням взаємодії носіїв із сусідніми молекулярними ланцюжками (3D модель) [29 – 31] і домішками.

Гамільтоніан кристалів має вигляд:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \left(I_i V_{0i} \sum_{l=1}^{N_i} e^{-iqr_l} + I_d V_{0d} e^{-E_0/k_0 T} \sum_{m=1}^{N_d} e^{-iqr_m} \right) V^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (1)$$

Перший член описує енергію носіїв заряду в наближенні сильного зв'язку й у наближенні найближчих сусідів. Для електронів енергія $E(\mathbf{k})$ вимірюється від дна зони провідності. Для дірок – від стелі валентної зони. $a_{\mathbf{k}}^+$, $a_{\mathbf{k}}$ – оператори народження й оператори знищення для носія заряду із хвильовим вектором \mathbf{k} . Другий член описує енергію акустичних поздовжніх фононів, розглянутих у гармонійному наближенні й наближенні сильного зв'язку. Для не дуже високих температур і слабких електричних полів оптичними фононами можна знехтувати. $b_{\mathbf{k}}^+$, $b_{\mathbf{k}}$ оператори народження й знищення для фонона із хвильовим вектором \mathbf{q} і частотою $\omega(\mathbf{q})$. У цих кристалах, за рахунок високої поляризованості молекул, мають місце два основні механізми взаємодії носіїв заряду з фононами. Перший механізм належить до типу деформаційного потенціалу, обумовленого зміною енергій переносу відносно міжмолекулярних відстаней. Другий механізм взаємодії аналогічний полярону. У цьому випадку взаємодія викликана зміною індукованої енергії поляризації молекул, що оточують носій заряду. Обидві взаємодії включені в матричний елемент $A(\mathbf{k}, \mathbf{q})$:

$$\begin{aligned} |A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = & 2\hbar / (NM\omega_{\mathbf{q}}) \left\{ w_1^2 \left[\sin(k_x b) - \sin((k_x - q_x) b) \mp \gamma_1 \sin(q_x b) \right]^2 + \right. \\ & \left. + w_2^2 \left[\sin(k_y a) - \sin((k_y - q_y) a) \mp \gamma_2 \sin(q_y a) \right]^2 + w_3^2 \left[\sin(k_y c) - \sin((k_y - q_y) c) \mp \gamma_3 \sin(q_y c) \right]^2 \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

де M – маса TTT і $TCNQ$ молекули, N – кількість молекул в основній області кристала. w_1' , w_2' і w_3' – похідні відносно міжмолекулярних відстаней переносу енергій w_1 , w_2 , w_3 носія з даної моле-

кули до найближчих уздовж векторів решітки a , b , c . Параметри γ_1 , γ_2 і γ_3 мають відносини амплітуд другої взаємодії до першого в напрямку ланцюжків і в поперечному напрямку. В (2) верхній знак відповідає TTT_2I_3 p -типу із провідним x напрямком уздовж b . Нижній знак відповідає $TTT(TCNQ)_2$ n -типу із провідним x напрямком уздовж c .

Навіть найбільш чисті кристали містять певну кількість домішок. У цій фізичній моделі для кристала розглянуто два найважливіші типи домішок (два останні члени в (1)): точкові нейтральні домішкові центри й температурно-активовані дефекти. Останні пов'язані з різними коефіцієнтами теплового розширення ланцюжків різної сполуки. У роботі (1) r_b , r_m – це радіус-вектор домішок і дефектів; I_b , V_{0i} , N_i – відповідно, енергія взаємодії носіїв з домішкою, об'єм дії домішки й кількість домішок; I_d , V_{0d} , N_d – те ж для дефектів. E_0 – енергія активації такого дефекту, V – об'єм базової області кристала. При кімнатній температурі розсіювання носіїв зарядів на обох типах домішкових центрів описується безрозмірним параметром D_0 , який пропорційний концентрації домішок і дефектів і може бути дуже низьким у чистих і ідеальних кристалах.

Термоелектричні властивості досліджені з врахуванням слабого електричного поля й слабого температурного градієнта, прикладеного уздовж провідних ланцюжків. При кімнатній температурі кінетична енергія носіїв заряду в поперечних напрямках набагато менше, ніж кінетична енергія в поздовжньому напрямку. У зв'язку із цим можна знехтувати поперечною кінетичною енергією носіїв у процесах розсіювання. Оскільки модель кристала містить багато взаємодій, у лінійному наближенні відносно прикладеного поля загальний вираз для тензора електропровідності виводиться за допомогою методу двочасткових функцій запізнення Гріна залежно від температури. Рівняння для двочасткових функцій Гріна містить тричасткові функції Гріна, для яких записані нові рівняння. В останніх функції Гріна вищого порядку виражені через двочасткові функції, і в такий спосіб ланцюжок рівнянь для двочасткової функції Гріна замикається. Після деяких перетворень рівняння для функції Гріна приймає вигляд узагальненого кінетичного рівняння Больцмана. Розглядаючи розсіювання носіїв на акустичних фонах як пружне, час релаксації носіїв заряду виражається через імовірність процесу розсіювання. У результаті, лінеаризоване кінетичне рівняння вирішується аналітично. Будемо вважати, що електричне поле й температурний градієнт прикладені в напрямку x , і перенос відбувається в тому ж напрямку x . Тоді електропровідність σ_{xx} , коефіцієнт Зеебека S_{xx} , електронна теплопровідність і термоелектрична добротність $(ZT)_{xx}$ можуть бути виражені аналітично за допомогою масового оператора функції Гріна. Остання є аналогом зворотного часу релаксації носіїв.

Кристали TTT_2I_3 p -типу

Моделювання термоелектричних властивостей можна реалізувати тільки чисельно. На рис. 1 (a і b) представлені поздовжня електропровідність і теплопровідність кристалів TTT_2I_3 різного ступеня чистоти як функція безрозмірної енергії Фермі $\varepsilon_F = E_F/2w_1$, де E_F – енергія Фермі.

Параметри кристалів ті ж, що й в [30], тільки розглянуті більш досконалі кристали. Значення $D_0 = 0.1$ відповідає не дуже чистим кристалам TTT_2I_3 , вирощеним з газової фази зі стехіометричною провідністю $10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ [25]. У цьому випадку 1D і 3D моделі практично збігаються по всій області зміни ε_F . Значення $D_0 = 0.02$ відповідає більш чистим кристалам зі стехіометричною провідністю $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, які ще не синтезовані. Видно, що відхилення між 1D і 3D моделями залишається маленьким. В цьому випадку ймовірність розсіювання носіїв на сусідніх ланцюжках набагато менша, ніж розсіювання на домішках, і більш проста 1D модель ще застосовна. Тільки для надчистих гіпотетичних кристалів, при $D_0 = 0.004$ і

стехіометричній провідності $\sigma_{xx} \sim 6.2 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, процеси розсіювання домішок зменшуються, й стає важливою згадувана міжланцюжкова взаємодія. В цьому випадку необхідно використовувати більш повну 3D фізичну модель. В кристалах TTT_2I_3 стехіометрична концентрація носіїв заряду становить $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, чому відповідає $\varepsilon_F \sim 0.37$. Видно, що зі збільшенням концентрації носіїв відбувається швидке зростання S_{xx} .

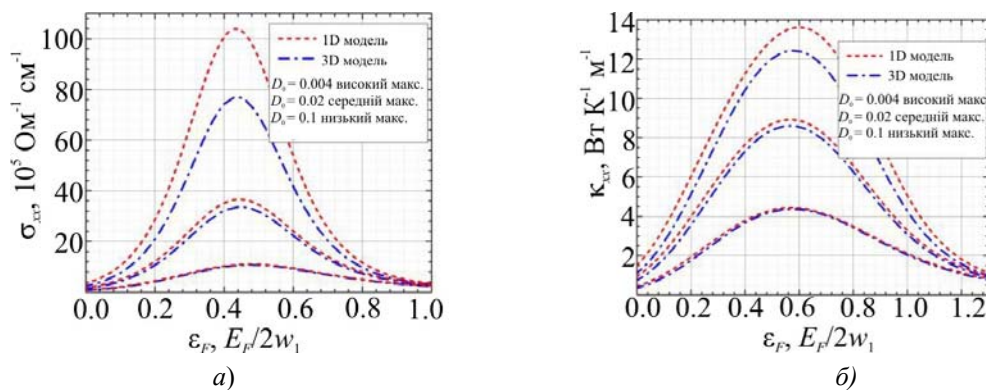


Рис. 1. а) Електропровідність σ_{xx} і б) електронна теплопровідність уздовж напрямку молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі для квазіоднорізного органічного кристала TTT_2I_3 .

З рис. 1б видно, що електронна теплопровідність менш чутлива до міжланцюжкової взаємодії. Як правило, граткова теплопровідність органічних кристалів низька (для TTT_2I_3 $\kappa_{xx}^l \sim 0.6 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\text{м}^{-1}$). У самих чистих стехіометричних кристалах $\kappa_{xx}^e \sim 9 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\text{м}^{-1}$, набагато вища, ніж κ_{xx}^l . З ростом концентрації носіїв κ_{xx}^e зростає значно. Крім того, при порівнянні рис. 1а і б можна помітити, що максимуми σ_{xx} трохи зміщені до більш низьких значень ε_F для TTT_2I_3 відносно максимумів κ_{xx}^e . Це пов'язано з явищем порушення закону Відемана-Франца в цих кристалах [32] і сприятливе для поліпшення термоелектричних властивостей.

На рис. 2а й 2б представлені коефіцієнт Зеебека S_{xx} і термоелектрична добротність $(ZT)_{xx}$ уздовж молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі.

Для стехіометричних кристалів TTT_2I_3 S_{xx} слабо залежить від досконалості кристала й близька до $S_{xx} \sim 35 - 40 \text{ мкВ/К}$, підтвердженої експериментально. Помічено (рис. 2а), що S_{xx} менш чутлива до міжланцюжкових взаємодій і значно зростає зі зниженням ε_F . Якщо концентрація дірок зменшується вдвічі, від $n_h = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (при $\varepsilon_F \sim 0.37$) до $n_h = 0.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (при $\varepsilon_F \sim 0.12$), $S_{xx} \sim 260 \text{ мкВ/К}$ очікується для самих чистих кристалів з $D_0 = 0.004$.

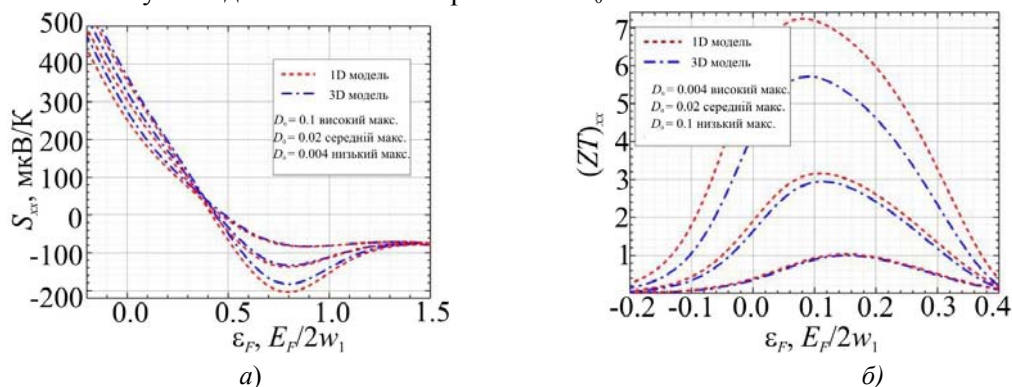


Рис. 2. а) Коефіцієнт Зеебека S_{xx} і б) термоелектрична добротність $(ZT)_{xx}$ уздовж напрямку молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі для квазіоднорізних органічних кристалів TTT_2I_3 p – типу.

У стехіометричному випадку добротність $(ZT)_{xx}$ досить низька (рис. 2б, $(ZT)_{xx} \sim 0.1$ при $\varepsilon_F \sim 0.37$). Якщо концентрація провідних дірок зменшується вдвічі, коефіцієнт Зеебека значно зростає, і, навіть якщо електропровідність знизиться, це приведе до істотного підвищення $(ZT)_{xx}$ до ~ 2.9 для кристалів з $D_0 = 0.02$ і до ~ 5 для кристалів з $D_0 = 0.004$ дуже перспективні результати. Таким чином, для збільшення $(ZT)_{xx}$ у кристалах TTT_2I_3 , необхідно зменшити концентрацію дірок і збільшити чистоту кристала.

Кристали $TTT(TCNQ)_2$ n-типу

Кристали $TTT(TCNQ)_2$ n – типу вивчені менше. Тому чистота описуваних кристалів не повинна бути дуже високою. У зв'язку із цим були розглянуті трохи більш високі значення для D_0 , що означає більшу концентрацію домішок і дефектів, ніж в кристалах TTT_2I_3 . Інші параметри взяті з [31].

На рис. 3 представлена а) електропровідність і б) електронна теплопровідність кристалів $TTT(TCNQ)_2$ уздовж молекулярних ланцюжків TCNQ. У стехіометричних кристалах $TTT(TCNQ)_2$, при концентрації провідних електронів $n = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ або $\varepsilon_F = 0.35$, електропровідність досить низька $\sigma_{xx} \approx 0.46 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ (рис. 3.а). Максимуми κ_{xx}^e ледь зміщені до більш низьких значень ε_F відносно максимумів σ_{xx} (см. рис. 3. а і б).

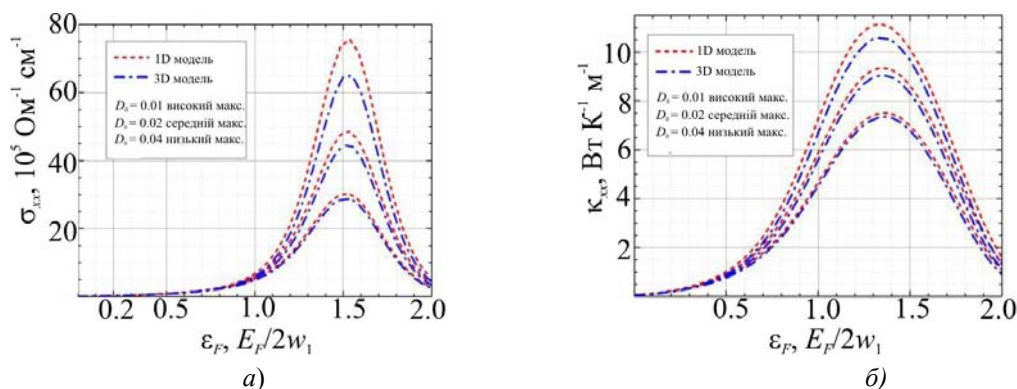


Рис. 3. а) Електропровідність σ_{xx} і б) електронна теплопровідність уздовж напрямку молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі для квазіодномірного органічного кристала $TTT(TCNQ)_2$ n – типу.

У випадку $TTT(TCNQ)_2$ коефіцієнт Зеебека є негативним, оскільки носіями зарядів є електрони (рис. 4а)

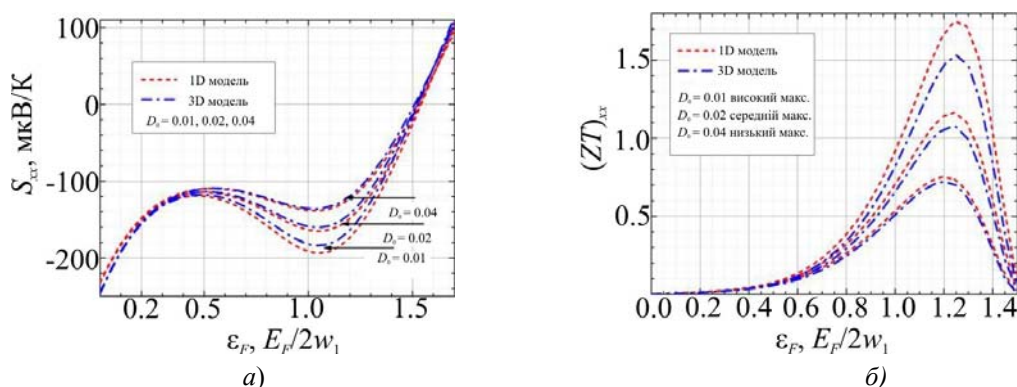


Рис. 4. а) Коефіцієнт Зеебека S_{xx} і б) термоелектрична добротність $(ZT)_{xx}$ уздовж напрямку молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі для квазіодномірних органічних кристалів $TTT(TCNQ)_2$ n – типу.

У стехіометричних кристалах, $n_e = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (або $\varepsilon_F \sim 0.35$), очікується $S_{xx} \sim 120 \text{ мкВ/К}$. Якщо концентрація електронів зростає вдвічі ($\varepsilon_F \sim 1.05$) відносно стехіометричного значення, $S_{xx} = -136 \text{ мкВ/К}$, -160 мкВ/К і -180 мкВ/К очікується для кристалів з $D_0 = 0.04$, 0.02 і 0.01 . Помічено (рис. 4b), що у випадку стехіометричних кристалів термоелектрична добротність ZT досить низька, навіть для кристалів з високим рівнем чистоти. Це пояснюється одночасним підвищенням електро- і теплопровідності зі збільшенням чистоти кристала. Однак якщо концентрація носіїв належним чином налагоджена, кристал входить в область сильної компенсації вищезгаданих електрон-фононних взаємодій. Після цього, якщо леговані кристали пройдуть додаткове очищення, електропровідність зростає, але теплопровідність буде рости повільніше. У результаті, для $TTT(\text{TCNQ})_2$ n -типу й $D_0 = 0.01$ прогноуються наступні значення: $ZT \sim 0.9$ при $\varepsilon_F = 1.05$ і $ZT \sim 1.1$ при $\varepsilon_F = 1.05$. Щоб збільшити $(ZT)_{xx}$ у кристалах $TTT(\text{TCNQ})_2$, необхідно збільшити концентрацію електронів і чистоту кристалів.

Висновки

Описані останні досягнення в області органічних термоелектричних матеріалів. Проведена більш детальна оцінка термоелектричних властивостей квазіодномірних органічних кристалів TTT_2I_3 p – типу й $TTT(\text{TCNQ})_2$ n – типу. Очікується, що кристали даного типу дуже перспективні для термоелектричних застосувань, якщо термоелектричні властивості будуть оптимізовані шляхом точного налагодження концентрації носіїв і подальшого очищення кристала. Таким чином, значення термоелектричної добротності $ZT \sim 5$ можуть бути отримані у відносно чистих кристалах TTT_2I_3 , якщо концентрацію провідних дірок зменшити вдвічі відносно стехіометричної. Як відомо, термоелектричні властивості матеріалів n – типу звичайно гірші, ніж p – типу. Однак значення $ZT \sim 1$ прогноуються для надчистих кристалів $TTT(\text{TCNQ})_2$, якщо концентрацію провідних електронів збільшити вдвічі відносно стехіометричної. Отримані результати відкривають нові можливості для реалізації органічних сполук у нових конкурентоспроможних термоелектричних пристроях. Частково результати були реалізовані в рамках проекту H2ESOT [33] за підтримки програми FP7 Європейської Комісії. Для подальшого поліпшення необхідно розробити більш детальну фізичну модель.

Автори виражають вдячність за підтримку роботи Програмою FP7 Європейської Комісії в рамках гранту № 308768 і науковою програмою Академії наук Молдови в рамках проекту № 14.02.116F.

Список літератури

1. <http://www.iea.org/newsroom/news/2016/november/world-energy-outlook-2016.html>
2. Goldsmid H.J. Introduction to Thermoelectricity. *Springer Berlin Heidelberg*, p. 1 – 6 (2010).
3. Goldsmid H.J. Electronic Refrigeration. In: *Pion, London* (1986).
4. Tritt T.M. Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties and Applications, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1 – 11 (2002).
5. Nolas G.S., Sharp J., and Goldsmid H.J., Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. *Springer, New York* (2001).
6. Morelli D.T. The future of Thermoelectricity: What are the next big ideas? *Proceedings of ICT & ECT. 2015* (Dresden, Germany, 2015).
7. Taroni P.J., Hoces I., Stingelin N., Heeney M., Bilotti E. Thermoelectric Materials: A Brief Historical

- Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers, *Israel Journal of Chemistry* **54** (5-6), 534 – 552 (2014).
8. Tripathi M.N. Thermal and Thermoelectric Properties of Low-Dimensional Semiconductors, *Scholars' Press* (2013).
 9. Lee H.S. Thermoelectrics: Design and Materials, *John Wiley & Sons*, 440 pp. (2016).
 10. Mao J. Size Effect in Thermoelectric Materials, *Quantum Materials* **1**, 16028 (2016).
 11. Brinzari V.I., Cocemasov A.I., Nica D.L. and Korotchenkov G.S. Ultra-Low Thermal Conductivity of Nanogranular Indium Tin Oxide Films Deposited by Spray Pyrolysis, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 071904 (2017).
 12. Korotchenkov G. V. Brinzari, and B.K.Cho, In₂O₃-based Multicomponent Metal Oxide Films and Their Prospects for Thermoelectric Applications, *Solid State Sci.* **52**, 141 – 148 (2016).
 13. Dubey N., Leclerc M. Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **49**, 467 – 475 (2011).
 14. Wang C., Dong H., Hu W., Liu Y. and Zhu D. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: a Material Odyssey of Organic Electronics, *Chem. Rev.* **112**, 2208-2267 (2011).
 15. H. Yan, N. Sada, and N. Toshima, Thermal Transporting Properties of Electrically Conductive Polyaniline Films as Organic Thermoelectric Materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* **69**, 881-887 (2002).
 16. Kim G-H., Shao L., Zhang K. and Pipe K.P. Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* **12**, 719 (2013).
 17. Zhang K., Qiu J. and Wang S. Thermoelectric Properties of PEDOT Nanowire/ PEDOT Hybrids, *Nanoscale* **8**, 8033 (2016).
 18. Zhang L., Goto T., Imae I., Sakurai Y. and Harima Y. Thermoelectric Properties of PEDOT Films Prepared by Electrochemical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **55**(6), 524 – 531, (2017).
 19. Li Ch., Ma H. and Tian Z. Thermoelectric Properties of Crystalline and Amorphous Polypyrrole: A Computational Study, *Applied Thermal Engineering* **111**, 1441-1447 (2017).
 20. Zhao T., Wang D. and Shuai Z. Doping Optimization of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite CH₃NH₃PbI₃ for High Thermoelectric Efficiency. *Synthetic Metals*.
 21. Ashby S.P., Garcia-Canadas J., Min G. and Chao Y. Measurement of Thermoelectric Properties of Phenylacetylene-Capped Silicon Nanoparticles and Their Potential in Fabrication of Thermoelectric Materials. *J. of Electronic Materials* **42**, 1495 (2013).
 22. Sun Y., Xu W., Di C. and Zhu D. Metal-Organic Complexes – Towards Promising Organic Thermoelectric Materials. *Synth. Met.*
 23. Jérôme R. Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF – TCNQ to Superconducting (TMTSF)₂PF₆. *Chem. Rev* **104** (11), 5565 – 5592 (2004).
 24. Буравов Л., Еременко О., Любовский Р., Ягубский Е. Структура и электромагнитные свойства нового высокопроводящего комплекса TTT(TCNQ)₂, *ЖЭТФ*. 1974. **20** (7), С. 208 – 209.
 25. B. Hiltl, C.W. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, (TTT)₂I₃, *Helvetica Chimica Acta*. 1978. **61** (40), p. 501 – 511.
 26. Casian A., Sanduleac I. Organic Thermoelectric Materials: New Opportunities. *Journal of Thermoelectricity* **3**, 11 – 20 (2013).
 27. Casian A., Sanduleac I. Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **7**(7), 706 – 711 (2012).
 28. Casian A., Sanduleac I. Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and

- Experiment. *Journal of Electronic Materials* **43**(10), 3740 – 3745 (2014).
28. Sanduleac I., Casian A. Nanostructured $TTT(TCNQ)_2$ Organic Crystals as Promising Thermoelectric *n*-type Materials: 3D Modeling. *Journal of Electronic Materials* **45**(3), p. 1316 – 1320 (2015).
29. Casian A., Pflaum J., Sanduleac I. Prospects of Low Dimensional Organic Materials for Thermoelectric Applications. *Journal of Thermoelectricity*. 2015. **1**. P. 16 – 26.
30. Casian A., Sanduleac I. Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals: 3D Modeling. *Materials Today: Proceedings* **2**(2), 504 – 509 (2015).
31. Casian A. Violation of Wiedemann-Franz Law in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, *Phys. Rev. B* **81**, 155415 (2010), ISSN 1098 – 0121.
32. <http://www.h2esot.com/>

Надійшла до редакції 09.11.2016