

УДК 621.315.592



Касіян А.І.

Касіян А.І., Сандуляк І.І.

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



Сандуляк І.І.

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ККД Р-N-МОДУЛЯ,
ОТРИМАНОГО З ОРГАНІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

Нами проаналізовані термоелектричні властивості кристалів йодиду тетратіотетрацена р-типу, TTT_2I_3 , і кристалів тетратіотетрацена-тетраціанохінодиметана n-типу, $TTT(TCNQ)_2$, у рамках більш повної 3D фізичної моделі. Показано, що для підвищення термоелектричного ККД концентрацію носіїв необхідно зменшити в кристалах р-типу й збільшити в кристалах n-типу в порівнянні зі стехіометричними. Розглянуті кристали можуть мати нестехіометричний склад. Визначені оптимальні параметри для досягнення якомога більш високих значень термоелектричної добротності. Термоелектричний ККД р-n-модуля моделюється як функція параметрів кристала.

Ключові слова: органічні кристали, термоелектричний ККД, термоелектрична добротність, р-n-модуль, йодид тетратіотетрацена, тетратіотетрацен-тетраціанохінодиметан.

We analyze the thermoelectric properties of p-type tetrathiotetracene-iodide crystals, TTT_2I_3 and of n-type tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane crystals, $TTT(TCNQ)_2$ in the frame of a more complete 3D physical model. It is shown that in order to increase the thermoelectric efficiency it is necessary to decrease the carrier concentration in crystals of p-type and to increase in those of n-type in comparison with the stoichiometric ones. Considered crystals admit nonstoichiometric composition. Optimal parameters are determined in order to achieve as high as possible values of thermoelectric figure of merit ZT. The thermoelectric efficiency of a p-n-module is modelled as function of crystal parameters.

Key words: organic crystals, thermoelectric efficiency, thermoelectric figure of merit, p-n-module, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane.

Вступ

Пошук і дослідження більш ефективних термоелектричних матеріалів залишається важливою й актуальною проблемою твердотільної фізики. В останні роки органічні сполуки привертають усе більшу увагу як менш дорогі матеріали, що володіють більш різноманітними й часто незвичайними властивостями в порівнянні з їхніми неорганічними аналогами. Молекулярну структуру цих сполук можна легко змінити для добору бажаних фізичних і хімічних властивостей. Крім того, органічні матеріали звичайно мають низьку теплопровідність і нешкідливі для навколишнього середовища. Тому органічні матеріали є гарними кандидатами для застосування в системах охолодження й перетворення величезної кількості відходів тепла в електричну енергію.

Головним параметром, що визначає термоелектричні характеристики даного матеріалу, є безрозмірна термоелектрична добротність ZT , де T – робоча температура. У даний час найбільш широко застосовувані в промисловості термоелектричні матеріали на основі Bi_2Te_3 мають $ZT \sim 1$ поблизу кімнатної температури. Це досить низьке значення. Тому сьогодні комерціалізація термоелектричних пристроїв знаходить обмежене застосування. Проте, можна згадати масове виробництво мініатюрних термоелектричних модулів, призначених для підтримки постійної температури лазерних діодів [1], сидінь із клімат-контролем, щорічно встановлюваних у сотнях тисяч автомобілів [2], портативних охолоджувачів напоїв [3] і інші додатки, включаючи космічні.

Значення $ZT \geq 3$ могло б зробити твердотільні перетворювачі економічно конкурентними для традиційно застосовуваних пристроїв. Важливий прогрес у підвищенні ZT досягнуто в неорганічних структурах низької розмірності. Повідомляється про одержання значення $ZT \sim 3$ у надгратках $PbTeSe$ із квантовими точками [4] і навіть $ZT \sim 3.5$ [5]. Однак ці значення реалізовані в технічно дуже складних й дуже дорогих структурах. Проте показано, що такі високі значення ZT можливі.

Поліпшуються й термоелектричні параметри органічних матеріалів. У полі(3, 4-етилендіокситіофені) (PEDOT), легованому тонкими плівками полі(стиролсульфоната) (PSS) *p*-типу, було виміряне значення $ZT = 0.42$ при кімнатній температурі [6]. Повідомляється навіть про значення $ZT \sim 1$, отриманому в плівках PP-PEDOT/Tos [7]. Ми прогнозували високі значення ZT у деяких квазіоднорізних (Q1D) органічних кристалах, включаючи йодид тетратіотерацена *p*-типу, TTT_2I_3 [8] і тетратіотерацен-тетраціанохінодиметан, $TTT(TCNQ)_2$ [9].

У даній статті ми досліджуємо термоелектричні властивості кристалів *p*-типу, TTT_2I_3 і *n*-типу, $TTT(TCNQ)_2$ у рамках більш повної тривимірної (3D) фізичної моделі. Ця модель стає досить громіздкою, але саме вона дозволяє проводити реалістичне моделювання й визначити оптимальні параметри кристала для досягнення максимальних значень термоелектричної добротності. Крім того, вона дозволяє визначити обмеження на поліпшення термоелектричних властивостей носіїв, що накладаються розсіюванням, на сусідніх провідних ланцюгах.

Розглянуті кристали з поліпшеним ступенем досконалості. Внаслідок порушення закону Відемана-Франца й зменшення числа Лоренца, у цих кристалах ріст електропровідності супроводжується зниженням росту електронної теплопровідності. Це вигідно для збільшення термоелектричної добротності ZT . Оптимальні параметри визначені для досягнення якомога більш високих значень ZT . Термоелектричний ККД *p-n*-модуля визначається як функція параметрів кристалів.

ККД термоелектричного перетворювача в режимі генерування електрики

ККД термоелектричного перетворювача для генерування електрики визначається параметром η , який визначається як:

$$\eta = E / Q, \quad (1)$$

де E – енергія, що виділяється на навантаженні, а Q – теплова енергія, що поглинається на гарячому спаї. Як правило, η вимірюється у відсотках, і його значення залежить від ZT використовуваних матеріалів *p*- і *n*-типу. Безрозмірна добротність $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, де σ – електропровідність, S – коефіцієнт Зеєбека, а κ – теплопровідність розглянутого матеріалу. Теплопровідність $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$, де κ_{ph} – фононний внесок, а κ_e – електронний внесок в κ . Необхідні як можна більш високі значення ZT . Може здатися, що для цього досить підвищити одночасно σ і S і знизити κ . Однак σ , S і κ залежать один від другого. Ріст σ веде до зниження S і

підвищення κ_e і навпаки. Тому звичайні промислові термоелектричні пристрої, виготовлені з Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 для застосувань при кімнатній температурі й $PbTe$ для більш високотемпературних застосувань, мають ZT близько одиниці. Для подолання взаємозалежності σ , S та κ_e необхідні нові, більш складні матеріали.

Термоелектричні перетворювачі формуються з ряду термопар, кожна з яких складається із двох віток матеріалів *n-i p*-типу [10]. Наприклад, модуль HZ-14, розроблений компанією Hi-Z, має площу кераміки 6.27 см на 6.27 см керамічної зони і 49 *p-n* пар напівпровідників на основі телуриду вісмуту й товщину близько 5 мм (див. [11] на сайті <http://www.hi-z.com/hz-14.html>.) Модуль забезпечує вихід 25 Вт (ККД 5 %) при різниці температур 300 °С.

Максимальний ККД η_{\max} має вигляд

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_{av}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{av}} + T_c / T_h}, \quad (2)$$

де T_h – температура гарячої сторони, T_c – температура на поверхні охолоджуваної сторони, а T_{av} – середня температура $T_{av} = (T_h + T_c)/2$. Першим фактором в (2) є ККД циклу Карно. ZT_{av} – безрозмірна добротність пристрою, що враховує термоелектричні добротності обох матеріалів *n-i p*-типу. Після геометричної оптимізації по перерізах віток одержимо [12]

$$ZT_{av} = \frac{(S_p - S_n)^2 T_{av}}{[(\sigma_n^{-1} \kappa_n)^{1/2} + (\sigma_p^{-1} \kappa_p)^{1/2}]^2}, \quad (3)$$

де σ_n , σ_p , S_n , S_p , κ_n , і κ_p - електропровідності, коефіцієнти Зеебека й теплопровідності матеріалів *n-i p*-типу, відповідно.

Органічний матеріал *p*-типу

У попередніх публікаціях [8, 13-17] ми показали, що наноструктурні кристали TTT_2I_3 є дуже перспективними матеріалами *p*-типу. Кристали мають голчасту форму довжиною 6-12 мм і товщиною 30-60 мкм, практично готову для термоелектричних віток. Постійні ґратки $a = 18.35 \text{ \AA}$, $b = 4.96 \text{ \AA}$, $c = 18.46 \text{ \AA}$ показують виражену квазіодномірну структуру кристала. У результаті електропровідність σ_p уздовж провідних ланцюжків ТТТ майже на три порядки величини більше, чим у поперечних напрямках. Носіями є дірки. Ширина зони провідності уздовж ланцюжків ТТТ становить $4w_1 = 0.64 \text{ eV}$ ($\sim 25 k_0 T_0$, $T_0 = 300 \text{ K}$), де w_1 – енергія переносу дірки з даної молекули в найближчу молекулу в напрямку **b**. Матричний елемент електрон-фононних взаємодій ураховує дві основні взаємодії. Перша взаємодія обумовлена зміною енергій переносу w_1 , w_2 і w_3 дірки з даної молекули в найближчі уздовж векторів ґратки, за рахунок молекулярних вібрацій і аналогічно деформаційному потенціалу. Три константи взаємодії даного механізму пропорційні похідним w_1' , w_2' , w_3' по міжмолекулярній відстані енергій переносу. Друга взаємодія визначається зміною, за рахунок тих же молекулярних вібрацій, енергії поляризації молекул, що оточують провідну дірку, і аналогічно полярону, але визначається індукованою поляризацією. Константа взаємодії пропорційна середній поляризованості молекули α_0 . Дуже важливо розглядати обидві взаємодії разом, оскільки інтерференція між ними приводить до компенсації для деяких станів у зоні провідності. У результаті, провідність σ значно зростає, особливо в кристалах з високим ступенем чистоти. ТермоЕРС S також зростає, однак електронна теплопровідність κ_e збільшується меншою мірою.

Електропровідність σ_p , коефіцієнт Зеебека S_p і електронну теплопровідність κ_e змодельовано в більш повній 3D моделі як функції безрозмірної енергії Фермі ϵ_F в одиницях

$2w_1$ для кристалів з різними ступенями досконалості, описаними параметром D_0 . Для D_0 були обрані наступні значення: 0.1 для кристалів, вирощених методом газової фази зі стехіометричною електропровідністю $\sigma_p \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; 0.02 для більш чистих кристалів, також вирощених методом газової фази із трохи більш високим $\sigma_p \sim 3 \times 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, ще не отримані, і 0.004 для ще більш досконалих кристалів з $\sigma_p \sim 6.2 \times 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Для цих трьох наборів кристалів очікуються концентрації домішок $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 10^{18} см^{-3} і $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, відповідно, або чистота кристалів: 99.6 %, 99.92 % і 99.98 %. Ці значення чистоти є досяжними.

Деякі набори значень для σ_p , S_p і κ_p представлені нижче в таблиці при $\kappa_L = 0.6 \text{ Втм}^{-1} \text{ К}^{-1}$.

Органічний матеріал *n*-типу

Органічні кристали *n*-типу $TTT(TCNQ)_2$ [9] мають вигляд темно-фіолетових голок довжиною 3 – 6 мм. Внутрішня структура кристала складається з молекулярних ланцюжків TTT і $TCNQ$, розташованих уздовж одного високопровідного напрямку, осі c . Граткові постійні – $c = 3.75 \text{ \AA}$, $b = 12.97 \text{ \AA}$ і $a = 19.15 \text{ \AA}$. Структура кристала також квазіодномірна. Провідність ланцюжків $TCNQ$ набагато вища, ніж у ланцюжків TTT , а носіями є електрони.

Накладення молекулярних орбіталей найближчих молекул уздовж ланцюжка $TCNQ$ створює вузьку зону провідності шириною $4w_1 = 0.5 \text{ eV}$ ($\sim 19 k_0T_0$, $T_0 = 300 \text{ K}$), де w_1 – енергія переносу електрона з даної молекули в найближчу молекулу в напрямку c . У поперечних до ланцюжків напрямках енергії переносу малі, а механізм переносу носить стрибковий характер. Внутрішня структура кристалів $TTT(TCNQ)_2$ аналогічна TTT_2I_3 . Як у випадку з TTT_2I_3 , розглядаються дві електрон-фононні взаємодії: одна по типу деформаційного потенціалу, а інша – аналогічна полярону. Розсіювання на домішках і дефектах описується параметром D_0 . Чисельні розрахунки термоелектричних коефіцієнтів проводилися для кристалів різних ступенів чистоти й, відповідно, $D_0 = 0.1, 0.04, 0.02$ при кімнатній температурі. Деякі набори значень для σ_n , S_n і κ_n представлені нижче в табл. 1, де $\kappa_L = 0.4 \text{ Втм}^{-1} \text{ К}^{-1}$.

Розглянемо термоелектричний модуль, що складається з *n*-віток, утвореної $TTT(TCNQ)_2$ *n*-типу й *p*-віток з TTT_2I_3 , що працює в режимі генерування потужності.

У табл. 1 числові дані для σ_n , σ_p , S_n , S_p , κ_n , і κ_p узяті з попередніх розрахунків. Добротність ZT_{av} *p-n*- модуля й максимальний ККД η_{max} були розраховані згідно (2) і (3).

Таблиця 1

Розрахунки ZT_{av} і максимального ККД η_{max} *p-n*- модуля

σ_n $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	ε_F <i>n</i> -вітки	S_n мкВК^{-1}	$\kappa_n = \kappa_e + \kappa_L$ $\text{Втм}^{-1} \text{ К}^{-1}$	σ_p $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	ε_F <i>p</i> -вітки	S_p мкВК^{-1}	$\kappa_p = \kappa_e + \kappa_L$ $\text{Втм}^{-1}\text{К}^{-1}$	ZT_{av}	η_{max} %
3.0×10^5	0.90	-170	4.4	7.5×10^5	0.09	300	3.1	2.53	13
7.0×10^5	1.00	-181	6.5	8.0×10^5	0.10	280	3.3	3.2	14
7.5×10^5	1.05	-183	7.8	12×10^5	0.15	226	4.3	2.5	13
11×10^5	1.10	-182	8.5	21×10^5	0.20	200	5.8	2.9	14
13×10^5	1.15	-177	9.2	26×10^5	0.25	145	7.3	2.1	12
19×10^5	1.20	-161	9.8	48×10^5	0.30	110	8.6	2.2	12
25×10^5	1.25	-146	10.2	54×10^5	0.35	60	9.6	1.5	9.8
11×10^5	1.10	-182	8.5	8.0×10^5	0.10	280	3.3	3.6	15
13×10^5	1.15	-177	9.2	8.0×10^5	0.10	280	3.3	3.7	15.7

Ці значення вищі, ніж реалізовані в *p-n*-модулі на базі телурида вісмуту для $\Delta T = 300$ К [11]. Більше того, розглянуті в даній роботі органічні матеріали могли б використовуватися в низькотемпературному каскаді ТЕ генераторів, що працюють при більшому ΔT , для поліпшення загального ККД.

З таблиці видно, що найвищий ККД досягається при оптимальних параметрах *n*- і *p*-віток.

Висновки

Максимальний термоелектричний ККД η_{\max} був розрахований для *p-n*-модуля, отриманого із кристалів йодиду тетратіотерацена *p*-типу, TTT_2I_3 , і квазіодномірних кристалів тетратіотерацена-тетраціанохінодиметана, *n*-типу, $TTT(TCNQ)_2$. Розглянуто дві електрон-фононні взаємодії: одна по типу деформаційного потенціалу, а інша аналогічна полярону. Розсіювання на домішках і дефектах описане параметром D_0 . Розглянуті кристали з покращеним ступенем досконалості. Внаслідок порушення закону Відемана-Франца й зменшення числа Лоренца, у цих кристалах ріст електропровідності супроводжується зниженням росту електронної теплопровідності. У табл. 1 представлені різні значення електропровідності σ_n , σ_p , коефіцієнта Зеебека S_n , S_p і електронної теплопровідності κ_n , κ_p для матеріалів *n*- і *p*-типу. Також представлені безрозмірна добротність *p-n*-модуля ZT_{av} й максимальний термоелектричний ККД η_{\max} . Прогнозуються значення ККД порядку 12 – 15 %, дуже перспективні для перетворення низькотемпературних відходів тепла в електричну енергію. Розглянуті в даній роботі органічні матеріали могли б також використовуватися в низькотемпературному каскаді ТЕ генераторів, що працюють у більш широких температурних інтервалах ΔT , з метою поліпшення загального ККД.

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

Список літератури

1. MARLOW INC., “Transmission Lasers (DWDM)”, доступно на сайті: <http://www.marlow.com/industries/telecommunications/transmission-lasers-dwdm.html>.
2. GENTHERM, “Climate Seats”, доступно на сайті: <http://www.gentherm.com/page/climate-seats>.
3. “KOOLATRON”, доступно на сайті: <http://www.koolatron.com/>.
4. Dresselhaus M.S., Heremans J.P. Recent Developments in Low-Dimensional Thermoelectric Materials in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap. 39 (and references therein).
5. Vining C.B. $ZT \sim 3.5$: Fifteen years progress and things to come. *Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoel.*, Odessa. 2007. P. 5 – 10.
6. Kim G-H., Shao L., Zhang K. and Pipe K. P. Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* 2013. 12. P. 719.
7. Troni P.J., HOSES I., et al., Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers. *Isr. J. Chem.* 2014. 54. P. 534.
8. Касіян А.І., Пфлаум Й., Сандуляк І.І. Перспективи низькорозмірних органічних матеріалів для термоелектричних застосувань. *Термоелектрика*. 2015. 1. С. 16 – 26.
9. Sanduleac I., Casian A. Nanostructured $TTT(TCNQ)_2$ Organic Crystals as Promising Thermoelectric

- n*-Type Materials: 3D Modeling. *J. Electron. Mater.* 2015. 45. P. 1316 – 1320.
10. Анатычук Л.И., Термоэлектричество, Том. 2. Термоэлектрические преобразователи мощности (Киев, Черновцы: *Институт термоэлектричества*. 2003). 376 с.
 11. Hi-Z14 Thermoelectric Module. Доступно на сайте <http://www.hi-z.com/hz-14.html>
 12. Snyder G. J., Soto M., Alley R., Koester D., Conner B. Hot Spot Cooling Using Embedded Thermoelectric Coolers. *22nd IEEE SEMI-THERM symposium* (Dallas, TX. 2006. P.135 – 143).
 13. Casian A., Sanduleac I.. Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2012. 7. P. 706 – 711.
 14. Casian A., Sanduleac I. Organic Thermoelectric Materials: New Opportunities, *J. Thermoelectricity* 3. 2013.
 15. Sanduleac I. I., Casian A. I., Pflaum J. Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model, *J.Nanoelectronics and Optoelectronics* 9. 2014. P. 247 – 252.
 16. Casian A., Sanduleac I.. Thermoelectric properties of tetrathiotetracene iodide crystals: modeling and experiment, *J. Electron. Mat.* 2014. 43. P. 3740.
 17. Casian A., Sanduleac I. Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals: 3D Modeling, *Mat. Today Proc.* 2. 2015. P. 504 – 509.

Надійшла до редакції 9.03.2017