

MATERIAL ORGANIC NANOSTRUCTURAT PENTRU SENZORI DE INFRAROȘU

Anatolie CASIAN, Ion BALMUȘ, Viorel DUȘCIAC, Veaceslav NICIC

Universitatea Tehnică a Moldovei
Email: acasian@mail.utm.md

Abstract: *The possibilities of nanostructured crystals of tetrathiotetracene-iodide as sensible elements of thermoelectric sensors of long wave lengths infrared radiation are analyzed. The power factor of these crystals is modulated as function of carriers concentration and other parameters. A more complete crystal model is used which takes into account simultaneously two more important electron-phonon interactions and scattering on impurities. It is shown that for optimal crystal parameters the power factor can attain values much greater than in known inorganic materials and structures. Recommendations for obtaining such crystals are presented.*

Cuvinte cheie: *Material organic, material nanostructurat, senzori de infraroșu, factor termoelectric de calitate, tetrathiotetracene-iodide.*

1. Introducere

În ultimii ani, cerințele de senzori de radiație infraroșie în domeniul de unde lungi a spectrului de radiație au crescut considerabil. Este de notat, că senzorii fotoelectrici sunt sensibili numai până la lungimi de undă de 1,3 μm . Însă senzorii termoelectrici pot fi utilizați până la cele mai mari lungimi de undă. Afară de aceasta, senzorii termoelectrici au avantaje importante în comparație cu alți senzori de radiație termică. Ei au detecție înaltă, stabilitate înaltă, spectru larg de sensibilitate, ei funcționează fără surse electrice. Pentru a mări sensibilitatea senzorului se cere de a colecta radiația infraroșie de pe un interval de unde cât mai larg. La fel, este necesar de a avea materiale termoelectrice cât mai eficiente. Cercetări științifice în acest domeniu se duc în multe laboratoare din lume.

Parametrul cel mai important, care determină posibilitatea pentru ca materialul dat să fie utilizat în calitate de element sensibil al senzorului este factorul termoelectric de putere $P = \sigma S^2$, unde σ este conductivitatea electrică, iar S este coeficientul termoelectric (coeficientul Seebeck). Sunt necesare materiale noi cu valori cât mai mari posibile ale factorului termoelectric de putere P . S-ar părea simplu, de mărit în același material conductivitatea electrică și coeficientul termoelectric. Însă aceste cerințe pentru materiale obișnuite sunt contradictorii: mărirea lui σ duce neapărat la micșorarea lui S și invers. Pentru a înlătura aceste contradicții se cere de a căuta și studia materiale noi cu structuri ale spectrului energetic mai complicate.

Cel mai bun material termoelectric masiv comercializat Bi_2Te_3 are valori ale factorului termoelectric de putere $P \sim 40 \mu\text{W}/\text{cm.K}^2$ la temperatura camerei. Recent, valori mărite ale factorului termoelectric de putere au fost obținute în superrețele cu gropi cuantice [1]. Creșterea coeficientului termoelectric în astfel de structuri este obținută datorită creșterii densității stărilor electronice. În rezultat, nivelul Fermi se deplasează mai jos. Purtătorii de sarcină, care în materialul masiv la concentrația dată ar fi fost degenerați, devin în structurile cuantice nedegenerați. Contribuția la S a energiei potențiale medii de transport schimbă semnul și S crește considerabil. În același timp apare posibilitatea de a mari și concentrația purtătorilor de sarcină pentru a obține o creștere simultană a lui S și σ , și deci a lui P . Mai multe tipuri de structuri cu gropi și fire cuantice au fost obținute. În [2] valori ale factorului de putere de ordinul 62-66 $\mu\text{W}/\text{cm.K}^2$ au fost măsurate în gropi cuantice de $n\text{-PbTe/PbEuTe}$. Noi am prezis în mod teoretic valori și mai mari ale lui P [3-5] în astfel de structuri. Valori și mai mari ale lui $P = 160 \mu\text{W}/\text{cm.K}^2$ au fost măsurate în structuri de tipul $p\text{-PbTe/PbEuTe}$ [6]. Însă tehnologia de producere a acestor structuri este foarte complicată și costisitoare.

În ultimii ani materialele organice atrag o atenție tot mai mare ca materiale cu proprietăți mult mai diverse și materiale mai puțin costisitoare în comparație cu cele anorganice. Noi am demonstrat în lucrările [7, 8], că în cristalele organice cvasiunidimensionale în anumite condiții se pot obține valori ridicate ale coeficientului termoelectric și a factorului de putere. Astfel de cristale nanostructurate unesc împreună avantajele sistemelor cu dimensionalitate redusă și a materialelor din multe componente cu interacțiuni mai complicate. Ultimele noastre lucrări [9 - 11] au demonstrat, că cristalele organice cvasiunidimensionale nanostructurate de iodură de tetrathiotetracene au proprietăți termoelectrice foarte promițătoare.

Scopul lucrării de față este de a modela factorul termoelectric de putere P în astfel de cristale și de a determina parametrii optimali, care vor asigura cele mai înalte valori ale lui P .

2. Modelul cristalului

Cristalele organice cvasiunidimensionale nanostructurate de iodură de tetratiotetracenă, TTT_2I_3 , sunt formate din lanțuri segregate de molecule planare de tetratiotetracenă TTT și lanțuri de iod. Distanța dintre lanțurile de TTT sunt de ordinul a unui nanometru, de aceea cristalele se numesc nanostructurate. Suprapunerea funcțiilor de undă a electronilor în lungul lanțurilor de TTT este puternică, iar în direcțiile transversale este slabă. Funcțiile de undă a ionilor de iod sunt puternic localizate. Ca rezultat, numai conductivitatea electrică în lungul lanțurilor de TTT este importantă și cristalele pot fi considerate ca având conductivitate unidimensională. Ba mai mult, zona de conducție unidimensională este suficient de largă, ca mecanismul de conducție să fie de bandă. Fiecare două molecule de TTT transmit un electron atomilor de iod, care au rolul de acceptori. Compusul este de valență mixtă, iar purtătorii de sarcină sunt golurile.

Au fost luate în considerație două mecanisme mai importante de interacțiune a golurilor cu vibrațiile rețelei cristaline [12]. Primul mecanism este asemănător cu cel al potențialului de deformare. Constanta de interacțiune a golurilor cu fononii acustici este proporțională cu derivata w' (în raport cu distanța intermoleculară) a energiei de transfer w a purtătorului de sarcină de la o moleculă la cea mai apropiată în lungul lanțurilor. Al doilea mecanism este asemănător cu cel al polaronului, numai că se are în vedere polarizarea indusă a moleculelor. Constanta de interacțiune a golurilor cu fononii acustici pentru acest mecanism este proporțională cu polarizabilitatea medie a moleculei α_0 . Pentru ca acest mecanism să fie important este necesar, ca moleculele să fie destul de mari cu o polarizabilitate semnificativă. În aceste două interacțiuni participă aceleași goluri și aceleași fononi și este important ca între ele să se realizeze o interferență semnificativă. Interferența duce la apariția în banda de conducție a unei fâșii înguste de stări, pentru care aceste două interacțiuni se compensează reciproc. Timpul de relaxare pentru aceste stări ca funcție de energia golurilor va avea un maximum, care poate fi destul de pronunțat. Dacă energia Fermi se va afla în vecinătatea acestor stări, atunci purtătorii de sarcină din aceste stări vor avea mobilitate mărită, iar conductivitatea cristalului va fi și ea mărită. Datorită maximumului timpului de relaxare, și coeficientul termoelectric va crește, ceea ce va duce la creșterea factorului termoelectric de putere P . Se ține cont și de împrăștierea purtătorilor de sarcină pe impurități, care întotdeauna există în cristal. Impuritățile vor duce la descreșterea lui P , de aceea cristalul trebuie să fie destul de perfect.

Parametrii cristalelor TTT_2I_3 sunt: energia de transfer a purtătorului de sarcină de la o moleculă la cea mai apropiată în lungul lanțurilor $w = 0.16 \text{ eV}$, $w' = 0.22 \text{ eV} \Rightarrow^{-1}$, masa moleculei TTT $m = 6.5 \times 10^5 m_e$ (m_e este masa electronului liber), constantele rețelei $a = 18.35 \Rightarrow$, $b = 4.96 \Rightarrow$, $c = 18.46 \Rightarrow$, (direcția lanțurilor este \mathbf{b}), viteza sunetului în lungul lanțurilor este $v_s = 1.5 \times 10^5 \text{ cm/s}$, concentrația golurilor în cristalele obișnuite stehiometrice $n = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. La această concentrație a purtătorilor de sarcină energia Fermi adimensională, exprimată în unități de $2w$, este $\varepsilon_F = E_F/2w = 0.35$, unde E_F este energia Fermi în eV . Modelul cristalului conține doi parametri importanți: parametrul γ , care reprezintă raportul amplitudinilor celor două mecanisme de interacțiune, menționate mai sus, și parametrul D , care descrie împrăștierea golurilor pe impurități. Acesta din urmă depinde de concentrația impurităților.

3. Modelarea factorului termoelectric de putere

Într-un interval larg lângă temperatura camerei împrăștierea golurilor pe fononii acustici poate fi considerată elastică. În acest caz ecuația cinetică pentru funcția de distribuție de neechilibru a golurilor se rezolvă exact [12] și pentru conductivitatea electrică σ , coeficientul termoelectric S și factorul termoelectric de putere P se obțin expresii analitice, dar exprimate prin integralele de transport R_n :

$$\sigma = R_0, \quad S = R_1 / eTR_0, \quad P = R_2 / (e^2 T^2 R_0), \quad (1)$$

$$R_n = -\frac{2e^2 az}{\pi \hbar^2 bc} \int_0^\Delta (E - E_F)^n [E(\Delta - E)]^{1/2} \tau(E) f_0' dE. \quad (2)$$

Aici z este numărul de lanțuri moleculare, care trec prin secțiunea transversală a celulei elementare, $f_0'(E)$ este derivata de la funcția de distribuție Fermi în raport cu energia purtătorului E , $\Delta = 4w$ este lărgimea

benzii de conducție, $0 \leq E \leq \Delta$, $\tau(E)$ este timpul de relaxare a purtătorilor de sarcină. Integrarea în (2) se efectuează pe toate energiile în banda de conducție, fiindcă aceasta nu este prea largă.

Expresiile (1) pentru σ , S și P au fost modelate pentru cristalele TTT_2I_3 în dependență de energia Fermi adimensională ε_F . Parametrul γ nu este cunoscut în cristalele TTT_2I_3 , fiindcă nu este cunoscută polarizabilitatea moleculei TTT în cristal. Pentru γ a fost aleasă o valoare rezonabilă $\gamma = 1.5$. Pentru parametrul D au fost luate trei valori $D = 0.2, 0.1$ și 0.06 , care corespund la trei concentrații diferite a impurităților mai aproape de situația experimentală. Cu cât D este mai mic, cu atât cristalul este mai pur.

În Fig. 1 sunt prezentate dependențele lui σ de ε_F la temperatura camerei pentru trei valori ale lui D . Se vede, că dependențele au maxime. Cu cât cristalul este mai pur (mai mic este D), cu atât maximum este mai mare, dar maximele sunt atinse la valori mai mari ale energiei Fermi sau a concentrației golurilor, decât în cristalele stehiometrice. Aceste majorări ale lui σ se datoresc contribuției golurilor din stările din banda de conducție cu valori ridicate ale timpului de relaxare.

În Fig. 2 sunt prezentate dependențele de ε_F a coeficientului termoelectric S . Se observă, că S atinge valori neobișnuit de mari la valori mici ale lui ε_F . În intervalul $\varepsilon_F \sim 0.3 - 0.4$ coeficientul termoelectric slab depinde de ε_F , cum se și observă experimental. Pentru $\varepsilon_F > 0.4$ coeficientul termoelectric devine negativ, ceea ce se explică prin contribuția purtătorilor de sarcină escitați de pe stările lângă ε_F pe stările lângă maximumul timpului de relaxare. Aceștia sunt electroni și $S < 0$.

Dependențele factorului termoelectric de putere P de ε_F sunt prezentate în Fig. 3. Datorită creșterii lui σ și descreșterii lui S , factorul de putere are maximum, acesta fiind cu atât mai înalt, cu cât cristalul este mai perfect. Maximumul cel mai înalt atinge valoarea de $180 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$, fiind de 4.5 ori mai mare decât în Bi_2Te_3 , cel mai larg întrebuințat material termoelectric masiv. Această valoare este mai mare decât cea calculată în [13]. Însă maximumul are loc la concentrații $n \sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ de trei ori mai mici decât în cristalele stehiometrice ($\varepsilon_F = 0.07$). Această concentrație poate fi obținută, deoarece compusul TTT_2I_3 admite compoziții nestehiometrice. Atomii de iod joacă rolul de acceptori. Pentru a micșora concentrația golurilor trebuie de diminuat concentrația iodului și a obține compuși de tipul $\text{TTT}_2\text{I}_{3-\delta}$. Dar chiar și pentru concentrații mai mari, când $\varepsilon_F = 0.2$, (n este micșorat numai de 1.5 ori de la $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ până la $7.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) se așteaptă $P \sim 135 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$, foarte bun rezultat.

În cristalul mai puțin pur ($D = 0.1$) valoarea lui P_{\max} este de $120 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$, fiind încă de 3 ori mai mare decât în Bi_2Te_3 . Chiar și în cel mai puțin pur cristal, pentru care $D = 0.2$, valoarea lui P_{\max} este totuși mai mare decât în Bi_2Te_3 . Dar pentru cristalele obișnuite stehiometrice valoarea lui P este mică. Noi am ales trei valori ale lui D , cât mai aproape de cele ce

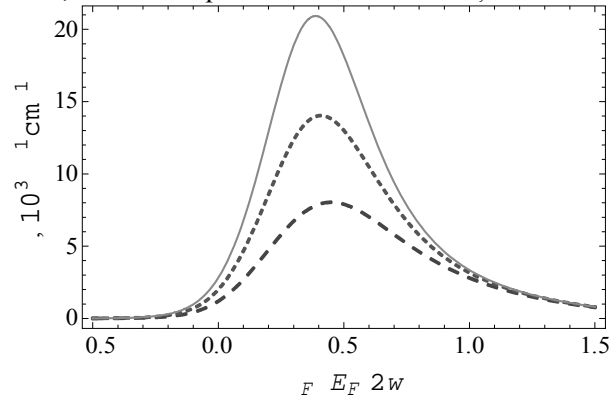


Fig. 1. Pentru curba din liniuțe $D = 0.2$, pentru cea din puncte $D = 0.1$, pentru cea continuă $D = 0.06$, $\gamma = 1.5$.

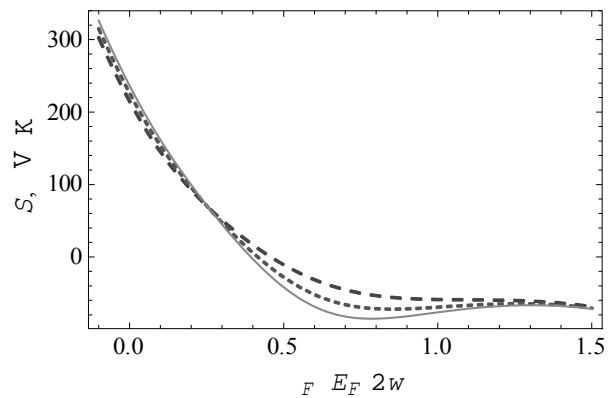


Fig. 2. Pentru curba din liniuțe $D = 0.2$, pentru cea din puncte $D = 0.1$, pentru cea continuă $D = 0.06$, $\gamma = 1.5$.

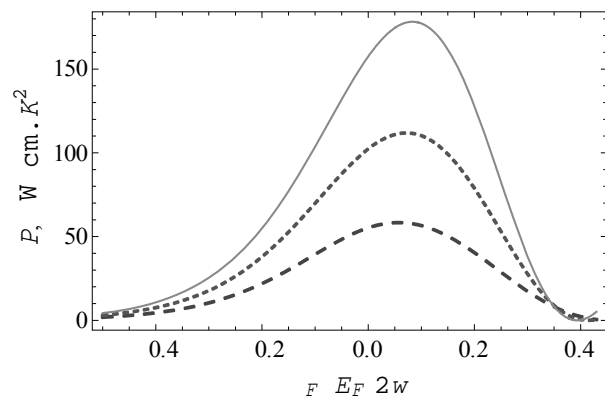


Fig. 3. Pentru curba din liniuțe $D = 0.2$, pentru cea din puncte $D = 0.1$, pentru cea continuă $D = 0.06$, $\gamma = 1.5$.

se observă în mod experimental. Desigur, dacă puritatea cristalelor va fi mai mare, astfel că parametrul D va fi mai mic ca 0.06, atunci putem aștepta valori mai mari ale factorului termoelectric de putere P .

În Fig. 4 sunt prezentate dependențele lui P pentru $\gamma = 1.7$ și aceleași valori ale lui D . Maximele puțin au crescut, dar ce e mai important, s-au deplasat la concentrații mai mari ale golurilor. Acum maximumul cel mai înalt al lui P se realizează la concentrația golurilor $n = 7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, care este numai de 1.7 ori mai mică decât în cristalele stehiometrice. Exprimăm încrederea, că aceste rezultate vor fi posibile de realizat.

4. Concluzii

A fost modelat factorul termoelectric de putere P în cristale organice nanostructurate TTT_2I_3 în funcție de parametrii cristalelor. În cristalele obișnuite stehiometrice valoarea lui P este mică și slab depinde de puritatea cristalului, care este descrisă de parametrul D . Pentru D au fost alese trei valori 0.2, 0.1 și 0.06. Cu cât D este mai mic, cu atât gradul de puritate a cristalului este mai mare. Dacă însă concentrația golurilor este diminuată de 1.7 ori de la $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ până la $7.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ se așteaptă $P_{\max} \sim 135 \mu\text{W/cm.K}^2$ pentru cristalele cu parametrul $\gamma = 1.5$ și $P_{\max} \sim 180 \mu\text{W/cm.K}^2$ pentru cristalele cu parametrul $\gamma = 1.7$, unde γ este raportul amplitudinilor a două interacțiuni electron-fononice mai importante, foarte bune rezultate.

Bibliografie

1. Dresselhouse M. S., Heremance J. P. *Recent developments in low-dimensional thermoelectric materials* .In: Thermoelectric Handbook; Macro to Nano, Ed. by Rowe, CRC press, FL, 2006, Chap. 39.
2. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., and LaForge B.E. *Science*, Vol. **297**, 2229 (2002).
3. Casian A., Sur I., Scherrer H., Dashevsky Z., *Thermoelectric properties of n-type PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum wells*, *Phys. Rev. B*, **61**, 15965-15974 (2000).
4. Casian A., Dashevsky Z., Kantser V., Scherrer H., Sur I., Sandu A. *Theoretical modeling of the thermoelectric properties in AIVBVI quantum well structures*, *Phys. Low-Dim. Struct.*, **5/6**, 49 (2000).
5. Sur I., Casian A., and Balandin A. *Electronic thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of n-type PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum wells*, *Phys. Rev. B*, **69**, 035306 (2004).
6. Harman T. C., Spears D. L., Callaway D. R., Groves S. H., and Walsh M. P. *Proc. of 16th Int. Conf. on Thermoel.*, Dresden, Germany, 1997, p. 416.
7. Dusciac R., Dusciac V., Casian A. *A possibility to increase the thermopower in quasi-one-dimensional organic crystals*, *J. of Thermoelectricity*, **1**, 30, 2006
8. Casian A., Stockholm J., Dusciac V., Dusciac R., Coropceanu Iu. *Modeling of the thermoelectric power factor in quasi-one-dimensional organic crystals*, in *Abstr. of 25th Inter. Conf. on Thermoel.*, Wien, Austria, p. 17, 2006.
9. Casian A., Stockholm J., Dusciac V., Nicik V. *Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene-Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects*, *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **4**, 95-100, 2009.
10. Casian A., Dusciac V., and Nicik V. *Thermoelectric opportunities of quasi-one-dimensional organic crystals of tetrathiotetracene-iodide*, *J. of Thermoelectricity*, **2**, 33-39, 2009.
11. Casian A. *Violation of the Wiedemann-Franz law in quasi-one-dimensional organic crystals*. *Phys. Rev. B* **81**, 155415, 2010.
12. Casian A., Dusciac V., and Coropceanu Iu. *Huge carrier mobilities expected in Q1D organic crystals*, *Phys. Rev. B*, **66**, 165404 (2002).
13. Casian A., Balmus, I., Dusciac V., and Nicik V. *More efficient nanostructured material for noncontact body temperature measurement*, *Int. Conf. on Nanotechn. and Biomedical Eng.*, Chisinau, UTM, 164-167, 2011.

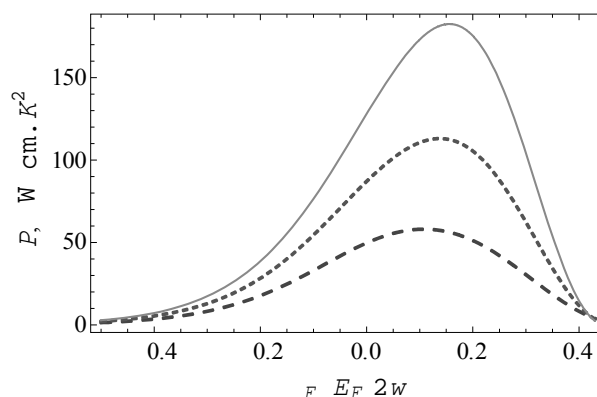


Fig. 4. Pentru curba din liniuțe $D = 0.2$, pentru cea din puncte $D = 0.1$, pentru cea continuă $D = 0.06$, $\gamma = 1.7$.