

INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 537.32/ 539.21

SANDULEAC IONEL

**EFFECTUL INTERACȚIUNILOR ÎNTRE LANȚURILE
MOLECULARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR
TERMOELECTRICE ALE CRISTALELOR
NANOSTRUCTURATE DE TTT_2I_3 și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$**

131.03 – FIZICA STATISTICĂ ȘI CINETICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în fizică

CHIȘINĂU, 2016

Teza a fost elaborată la catedra „Mecanica Teoretică” a Universității Tehnice a Moldovei.

Conducător științific:

CASIAN Anatolie doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician al Academiei Internaționale de Termoelectricitate.

Referenți oficiali:

CANȚER Valeriu academician, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, membru titular al AȘM.

CLOCHIȘNER Sofia doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor cercetător.

Componența consiliului științific specializat:

MACOVEI Mihai *președinte al consiliului științific specializat (CȘS), doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător.*

BAZNAT Mircea *secretar științific al CȘS, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător.*

SINEAVSCHI Elerlanj *membru al CȘS, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar.*

PALADI Florentin *membru al CȘS, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar.*

TRONCIU Vasile *membru al CȘS, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar universitar.*

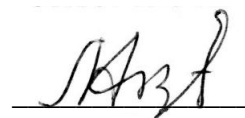
NICA Denis *membru al CȘS, doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător.*

Susținerea va avea loc la 7 octombrie, 2016 ora 15:00 în ședința Consiliului științific specializat D 02.131.03-01 din cadrul Institutului de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei (str. Academiei, 5, MD-2028, Chișinău, R. Moldova).

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică Centrală „Andrei Lupan” (str. Academiei, 5, MD-2028, Chișinău, R. Moldova) și pe pagina web a CNAA (www.cnaa.md).


Autoreferatul a fost expediat la 03 septembrie 2016

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
BAZNAT Mircea, dr. în șt. fiz.-mat., conf. cercet.

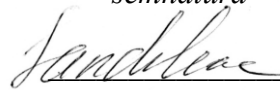


semnătura

Conducător științific,
CASIAN Anatolie, dr. hab în șt. fiz.-mat., prof. univ.



semnătura



semnătura

Autor,
SANDULEAC Ionel

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei și importanța problemei abordate

Această lucrare este dedicată cercetării proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale cu conductivitate electrică ridicată. Alegerea temei de cercetare a fost determinată de interesul sporit al comunității științifice și ingineresti pentru aplicațiile termoelectrice ale materialelor organice. Familia compușilor organici prezintă proprietăți mai diversificate și interacțiuni interne mai complexe decât materialele termoelectrice anorganice. Conductivitatea termică a acestor compuși este relativ joasă iar concentrația purtătorilor de sarcină poate fi modificată relativ ușor prin tehnicile chimiei moleculare. Structurile organice pot fi sintetizate prin metode chimice ieftine și sunt ecologic neutre. În ultimele două decenii au fost depuse eforturi considerabile pentru îmbunătățirea proprietăților termoelectrice ale materialelor organice, în special a conductorilor polimeri. La începutul anilor '90 ai secolului trecut a fost demonstrat teoretic că structurile cu dimensionalitate redusă manifestă proprietăți termoelectrice de perspectivă datorită densității sporite de stări energetice. Acest concept se realizează parțial în cristalele organice cvasiunidimensionale, cum ar fi TTT_2I_3 și $TTT(TCNQ)_2$. Structura internă a acestor cristale constă din lanțuri moleculare paralele, orientate într-o direcție. În rezultat, acești compuși manifestă proprietăți de transport pronunțate în direcție longitudinală. La momentul actual în structurile termoelectrice anorganice parametrul termoelectric de calitate ZT raportat variază între 1, 1.3, 2.2 sau chiar 3.5 și 3.8, însă ultimele rezultate nu au fost verificate. De menționat că pentru $ZT > 3$ dispozitivele termoelectrice în bază de structuri solide ar deveni competitive economic cu convertoarele ordinare. În materialele organice a fost raportat: $ZT \sim 0.42$ în compușii PEDOT:PSS și $ZT \sim 0.57$ în structurile organice combinate cu compușii anorganici. Există lucrări teoretice care prezic valori $ZT \sim 15$ sau chiar $ZT \sim 20$ pentru cristalele organice de TTT_2I_3 de tip p (analiza detaliată a stării în domeniu este prezentată în capitolul 1). Aceste rezultate au fost în cadrul unui model fizic simplificat al cristalului care neglijează interacțiunea între firele moleculare. Cristalul real, însă, este masiv și presupune împachetarea firelor moleculare într-o structură tridimensională (3D). Pentru o descriere mai realistă a fenomenelor de transport în direcția longitudinală este necesar de a include în modelul fizic interacțiunea slabă între firele moleculare, care influențează mișcarea sarcinilor electrice, acesta fiind scopul principal al tezei. Actualmente, multe laboratoare desfășoară cercetări intense în domeniul proprietăților termoelectrice ale compușilor de diferită compoziție. Materialele termoelectrice eficiente ar permite elaborarea dispozitivelor de conversie a căldurii în energie electrică la un randament înalt. Unul dintre avantajele acestei tehnologii este că convertoarele termoelectrice ar putea nu numai să reutilizeze o parte din căldura pierdută (nefolosită) în rezultatul activității umane, dar ar putea reduce și volumul de căldură eliminată în

mediul ambiant, contribuind la preîntâmpinarea efectului de încălzire globală. Elaborarea de noi materiale termoelectrice eficiente este deci o perspectivă atât economică cât și ecologică.

Scopul principal al lucrării este modelarea și analiza proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale de TTT_2I_3 și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și determinarea parametrilor optimali pentru obținerea eficienței termoelectrice maxime.

Obiectivele principale: elaborarea unui model fizic mai complet pentru cercetarea fenomenelor de transport; deducerea ecuației cinetice de tip Boltzmann și modelarea numerică a proprietăților termoelectrice ale cristalului; elaborarea de recomandări pentru realizarea experimentală.

Metodologia cercetării științifice

Pentru realizarea obiectivelor tezei au fost implementate următoarele modele teoretice și metode de analiză:

1. A fost aplicată aproximația electronilor puternic legați pentru determinarea spectrului energetic al purtătorilor de sarcină.
2. A fost considerată doar componenta acustică longitudinală a spectrului fononic. Pentru aplicații termoelectrice, în cristalele analizate interacțiunea cu fononii optici este neglijabilă.
3. A fost dedusă funcția Hamilton de interacțiune electron-fononică în caz general tridimensional, ținând cont de două mecanisme principale de interacțiune: mecanismul de tipul polaronului și mecanismul potențialului de deformare. Între aceste două mecanisme are loc fenomenul de interferență, important pentru modelarea proprietăților termoelectrice.
4. A fost aplicată metoda funcțiilor Green bi-particulă retardate pentru descrierea fenomenelor termoelectrice.
5. A fost utilizat pachetul de calcul Wolfram Mathematica pentru analiza și modelarea numerică a expresiilor obținute analitic.

Noutatea științifică a lucrării

1. Pentru prima dată a fost elaborat un model fizic tridimensional (3D) mai complet pentru descrierea proceselor cinetice care decurg în lungul lanțurilor moleculare. Spre deosebire de modelul simplificat unidimensional (1D), în cazul 3D se ține cont și de interacțiunea slabă între lanțurile adiacente.
2. Este originală metoda de calcul a timpului de relaxare a purtătorilor de sarcină și a coeficienților termoelectrice, care ține cont de fenomenul de interferență a interacțiunilor electron-fononice și de împrăștierea purtătorilor de sarcină pe lanțurile moleculare adiacente.
3. Este prezentată în premieră modelarea coeficienților termoelectrice ca funcție de energia Fermi și puritatea cristalului în cadrul modelului fizic 3D.

4. Sunt propuse recomandări originale pentru eficientizarea proprietăților termoelectrice ale cristalelor de TTT_2I_3 și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ prin ajustarea concentrației purtătorilor de sarcină și purificarea ulterioară.

Problema științifică soluționată

Elaborarea unui model fizic complet (3D) pentru cristalele organice cvasiunidimensionale de tipul TTT_2I_3 și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$, care descrie mai exact proprietățile termoelectrice, modelarea parametrilor termoelectrice și determinarea valorilor optime ale acestor parametri pentru a obține valori maxime ale parametrului termoelectric de calitate ZT .

Rezultate științifice principale înaintate spre susținere:

1. A fost elaborat un model fizic nou tridimensional (3D) pentru descrierea efectelor termoelectrice în cristalele organice cvasiunidimensionale de tipul p - TTT_2I_3 și n - $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$.
2. Expresia analitică pentru timpul de relaxare a purtătorilor de sarcină a fost dedusă în baza funcțiilor Green bi-particulă retardate, ținându-se cont de interferența interacțiunilor electron-fononice.
3. Au fost determinate proprietățile termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale de TTT_2I_3 și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ ca funcție de energia Fermi adimensională pentru diferite grade de puritate a cristalului.
4. În baza expresiilor analitice obținute a fost modelată numeric eficiența termoelectrică a cuplului $p - n$ construit din cristalele organice de TTT_2I_3 și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$, în regim de generare a energiei electrice și în regim de refrigerare.

Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

Semnificația științifică a tezei constă în elaborarea unui model fizic tridimensional nou pentru descrierea proceselor cinetice în cristalele organice cvasiunidimensionale. Acest model permite aprecierea influenței interacțiunii dintre lanțurile moleculare adiacente asupra transportului sarcinii electrice în direcția lanțurilor moleculare. Utilizarea metodei funcțiilor Green bi-particulă retard permite obținerea ecuației cinetice generalizate de tip Boltzmann în baza Hamiltonianului total al cristalului. Un rezultat important este modelarea numerică a proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale ca funcție de anumiți parametri ai cristalului, utilizând un model fizic mai realist. Sunt determinați parametrii optimi ai cristalului pentru care se poate obține eficiență termoelectrică maximă. În rezultat sunt înaintate anumite recomandări pentru îmbunătățirea proprietăților termoelectrice ale cristalelor, prin controlul atent al procesului de dopaj și prin purificarea ulterioară. Este modelată numeric eficiența totală a cuplului $p - n$ construit din cristale organice de TTT_2I_3 de tip p și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ de tip n . A fost prezisă posibilitatea de a obține

un randament de conversie a energiei termice în energie electrică de $\sim 12\%$ pentru o diferență de temperatură de 180 K între partea fierbinte a cuplului și răcitor. În regim de refrigerare termoelectrică se așteaptă un coeficient de performanță maxim $CP_{max} = 8.5$ pentru $\Delta T = 10$ K și $CP_{max} = 4.2$ pentru $\Delta T = 20$ K mai jos de temperatura camerei, respectiv. Rezultatele obținute sunt implementate în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768.

Aprobarea rezultatelor obținute

Principalele rezultate științifice ale tezei au fost prezentate la următoarele conferințe:

- 2-nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering „**ICNBME – 2013**”, Chișinău, Moldova, 18 – 20 aprilie, 2013.
- XV Forum of Thermoelectricity, Tallin, Estonia, 21 – 24 mai, 2013.
- Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, Chișinău, Moldova, 15 – 23 noiembrie, 2013.
- 11th European Conference on Thermoelectrics „**ECT – 2013**”, Noordwijk, Olanda, 18 – 20 noiembrie, 2013.
- 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics „**MSCMP – 2014**”, Chișinău, Moldova, 16 – 19 septembrie, 2014.
- 12th European Conference on Thermoelectrics „**ECT – 2014**”, Madrid, Spania, 24 – 26 septembrie, 2014.
- 8th International Conference on Microelectronic and Computer Science „**ICMCS – 2014**”, Chișinău, Moldova, 22 – 25 octombrie, 2014.
- Conferința Fizicienilor din Moldova „**CFM – 2014**”, Chișinău, Moldova, 9 – 10 octombrie, 2014.
- Conferința Jubiliară a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, Chișinău, Moldova, 20 octombrie, 2014.
- XVI International Forum of Thermoelectricity, Paris, Franța, 19 – 22 mai, 2015.
- 5th International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics „**ICTEI – 2015**”, Chișinău, Moldova, 20 – 23 mai, 2015.
- 34th Annual International Conference on Thermoelectrics & 13th European Conference on Thermoelectrics „**ICT&ECT – 2015**”, Dresden, Germania, 28 iunie – 2 iulie, 2015.
- The 39th ARA Congress, Frascati, Italia, 20 – 31 iulie, 2015.
- 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering „**ICNBME – 2015**”, Chișinău, Moldova, 23 – 26 septembrie, 2015.
- Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light, Chișinău, Moldova, 23 – 26 septembrie, 2015.

- Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM Chișinău, Moldova, 26 – 28 noiembrie, 2015.

Publicații

În total pe subiectul tezei au fost realizate 23 publicații (12 articole în reviste de specialitate și 11 comunicări la conferințe). 2 articole și 1 rezumat sunt publicate fără coautori.

Volumul și structura tezei

Teza constă din introducere, patru capitole și concluzii generale. Bibliografia conține 194 referințe. Volumul tezei este de 123 pagini. Teza conține 38 figuri și un tabel.

Cuvinte-cheie

Termoelectricitate, cristale organice cvasiunidimensionale, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane, lanțuri moleculare, conductivitate electrică, coeficientul Seebeck, conductivitate termică, parametrul termoelectric de calitate.

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** sunt prezentate actualitatea și importanța temei de cercetare, scopul și obiectivele tezei, noutatea științifică, importanța teoretică și valoarea aplicativă a rezultatelor obținute.

Capitolul 1, ***Materiale termoelectrice: starea actuală și perspective*** prezintă o succintă trecere în revistă a stării actuale în domeniul tezei. Sunt analizate rezultatele celor mai recente cercetări teoretice și experimentale asupra proprietăților termoelectrice ale diferitor compuși.

În capitolul 2, ***Modelul fizic al cristalului organic cvasiunidimensional cu conductivitate electrică ridicată***, este prezentat modelul fizic nou elaborat, tridimensional. În acest capitol sunt descrise detaliat fenomenele de transport termoelectric în cristalele organice cu cvasiunidimensionalitate puternic pronunțată. Această clasă de materiale se caracterizează prin conductivitate electrică ridicată. Structura internă este constituită din lanțuri liniare sau stive moleculare împachetate într-o structură tridimensională (3D) stabilă. Transportul sarcinii electrice se realizează predominant de-a lungul lanțurilor moleculare. În această direcție, suprapunerea orbitalilor moleculari π duce la formarea unui gaz electronic unidimensional. Se deschide o bandă de conducție relativ îngustă, dar suficientă pentru a aplica modelul de bandă în descrierea transportului sarcinilor electrice. În direcție transversală distanța intermoleculară este mai mare decât în lungul lanțurilor, și suprapunerea funcțiilor de undă este insuficientă pentru a asigura conductivitatea de bandă. În consecință, transportul sarcinii electrice se realizează prin mecanismul de salturi, proces asistat de fononi. Această interpretare explică anizotropia pronunțată în conductivitatea electrică, raportată în lucrările experimentale. Din categoria materialelor organice cu perspectivă pentru aplicații termoelectrice se evidențiază unii compuși complecși cu transfer de sarcină ca TTT(TCNQ)₂ [3, 4],

TTT₂I₃ [5-7] și polimerii cristalini. În TTT(TCNQ)₂ de tip *n* și TTT₂I₃ de tip *p* se realizează conductivitatea electrică de tip metalic, cu $\sigma_{xx} \sim 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ în lungul lanțurilor de TCNQ și $\sigma_{xx} = 800 - 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ în lungul lanțurilor de TTT la temperatura camerei [5, 8]. Întrucât ambele cristale admit compuși cu concentrație nestoichiometrică a purtătorilor de sarcină, optimizarea semnificativă a proprietăților termoelectrice poate fi realizată prin aplicarea procedurilor de dopaj. În formă generală, Hamiltonianul total al cristalului de tip *p* sau *n* poate fi scris ca:

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

unde primul termen este Hamiltonianul purtătorilor de sarcină în reprezentarea impulsurilor. $a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}$ sunt operatorii de creare și anihilare a unui electron (gol) cu vectorul de undă $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z, s\}$, în care este inclus și numărul cuantic de spin, *s*. Energia purtătorilor de sarcină $E(\mathbf{k})$ este dedusă analitic în cadrul aproximației electronilor puternic legați și are forma:

$$E(\mathbf{k}) = \sum_n w_n \cos(\mathbf{k}, \mathbf{r}_n^0) \quad (2)$$

unde $w_n = w(|\mathbf{r}_n^0\rangle) = w(|\mathbf{r}_j^0 - \mathbf{r}_i^0\rangle) = w(i, j)$, $i \neq j$ este energia de transfer a unui electron între moleculele *i* și *j*. Întrucât suprapunerea orbitalelor moleculare superioare descrește exponențial cu distanța vom considera transferul sarcinii electrice doar între cei mai apropiați vecini. Al doilea termen din (1) reprezintă Hamiltonianul fononilor. $b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}$ sunt operatorii de creare și anihilare a unui fonon cu vectorul de undă \mathbf{q} . În aceste cristale, la temperaturi nu prea înalte și cîmpuri electrice slabe, interacțiunea purtătorilor de sarcină cu fononii optici este neglijabilă.

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \sum_n \omega_n^2 \sin^2(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n^0 / 2), \quad n = 1, 2, 3. \quad (3)$$

unde $\omega_n = 2v_{sn}/r_n^0$ este frecvența limită pentru direcția \mathbf{r}_n^0 cu viteza sunetului v_{sn} . \mathbf{q} este cvasi-vectorul de undă al fononilor. Anterior a fost demonstrat [9] că pot fi neglijate și componentele transversale ale spectrului acustic și în modelul fizic elaborat se ține cont doar de ramura fononilor acustici longitudinali. Al treilea termen din (1) descrie Hamiltonianul de interacțiune electron-fononică, introdusă prin elementul matricii de interacțiune:

$$A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sum_n w_n 'i \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\mathbf{q}}}} \frac{(\mathbf{r}_n^0, \mathbf{e}_{\mathbf{q}})}{|\mathbf{r}_n^0|} [\sin(\mathbf{k}, \mathbf{r}_n^0) - \sin(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{r}_n^0) + \gamma_n \sin(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n^0)] \quad (4)$$

Interacțiunea purtătorilor de sarcină cu fononii se realizează prin intermediul a două mecanisme: de tipul polaronului și mecanismul datorat variației integralelor de suprapunere a orbitalilor vecini. Mecanismul de interacțiune de tipul polaronului apare datorită fluctuației energiei de polarizare a moleculei la variația distanței intermoleculare. În al doilea caz, cuplajul electronilor (golurilor) cu

vibrațiile rețelei cristaline se realizează datorită variației energiei de transfer w_{ij} în raport cu constanta rețelei. Amplitudinea primului mecanism de interacțiune, raportată la amplitudinea celui de-al doilea mecanism, se descrie prin parametrul adimensional γ_n :

$$\gamma_n = 2\alpha_0 e^2 / (w_n |\mathbf{r}_n^0|^5) \quad (5)$$

unde α_0 este polarizabilitatea medie a moleculei. În (4) va fi aplicată aproximația celor mai apropiați vecini. Ultimul termen din Hamiltonian descrie interacțiunea purtătorilor de sarcină cu impuritățile. Vom deosebi: impurități punctiforme, neutre electric și distribuite aleatoriu și defecte structurale ale rețelei cristaline, care apar din cauza incomensurabilității constantei rețelei și sunt activate termic.

În cristalele organice cvasiunidimensionale de tipul TTT_2I_3 sau $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$, în direcție transversală, conductivitatea electrică este cu câteva ordine mai mică decât în direcție longitudinală. Modelul fizic dezvoltat presupune transportul sarcinii electrice prin mecanismul de bandă doar în direcția lanțurilor moleculare, care în continuare va fi considerată ca direcția x a sistemului Cartezian de coordonate. Componentele tensorului conductivității electrice și a conductivității termice în această direcție sunt:

$$j_{ex} = \sigma_{xx} S_{xx} - \sigma_{xx} S_{xx} \nabla_x T; j_{qx} = T \sigma_{xx} S_{xx} E_{xx} - \kappa_{xx}^e \nabla_x T, \quad (6)$$

unde σ_{xx} este componenta tensorului conductivității electrice a materialului, S – coeficientul Seebeck, κ_{xx}^e – conductivitatea termică electronică și ∇T – gradientul de temperatură, E_{xx} – intensitatea câmpului electric în lungul firelor.

La nivel microscopic, fenomenele de transport sunt caracterizate printr-o funcție de distribuție de neechilibru a purtătorilor de sarcină electrică. Operatorii densității de curent electric și flux termic iau forma:

$$j_{ex} = -\frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k},s} v_x(\mathbf{k},s) f_{\mathbf{k},s}; j_{qx} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k},s} (E_{\mathbf{k},s} - E_F) v_x(\mathbf{k},s) f_{\mathbf{k},s} \quad (7)$$

În prima aproximație, funcția de distribuție poate fi reprezentată ca suma dintre funcția de distribuție de echilibru și componenta de neechilibru, care descrie influența forțelor externe asupra sistemului, $f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0 + f_{\mathbf{k}}'$ (8)

De obicei, problema se soluționează prin utilizarea ecuației cinetice de tip Boltzmann. Există însă posibilitatea de a descrie exact sistemul, fără a separa funcția de distribuție, utilizând o metodă îmbunătățită a teoriei perturbațiilor. În acest sens, valoarea medie a operatorilor densității de curent electric și termic se exprimă prin corelatorii Kubo. Apoi, funcțiile corelative sunt exprimate prin funcții Green bi-particulă retardate conform metodei propuse de Zubarev. Se scrie ecuația de mișcare a funcției Green în baza Hamiltonianului total al cristalului iar lanțul de funcții Green

obținut se întrerupe considerînd un parametru mic. În final, ecuația cinetică generalizată de tip Boltzmann ia forma:

$$0 = \sum_{\mathbf{k}} \frac{v_x^2(\mathbf{k})n_{\mathbf{k}}(1-n_{\mathbf{k}})}{k_B T} [e_x \mathbf{E}_x + \frac{E[\mathbf{k}] - E_F}{T} \nabla_x T] - \sum_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}}^x v_x(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}}^x \quad (9)$$

unde \mathbf{E}_x este cîmpul electric extern, iar $M_{\mathbf{k}}^x$ este operatorul de masă al funcției Green $G_{\mathbf{k}}^x$:

$$M_{\mathbf{k}}^x = \sum_{\mathbf{q}} W_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}} [1 - \frac{v_x(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{v_x(\mathbf{k})}] \quad (10)$$

Probabilitatea de împrăștiere a electronilor pe fononi este:

$$W_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |A(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{q})|^2 \{ (N_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta[E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}}] + (1 + N_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta[E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{\mathbf{q}}] \} \quad (11)$$

unde $N_{\mathbf{q}}$ și $n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ sunt numărul de fononi în starea cu vectorul de undă \mathbf{k} și, respectiv, numărul de electroni. Soluția ecuației (9) va fi căutată în forma:

$$G_{\mathbf{k}}^x = G_{\mathbf{k}}^{(1)} + G_{\mathbf{k}}^{(2)} + h(\mathbf{k}) / M_{\mathbf{k}}^x \quad (12)$$

unde $G_{\mathbf{k}}^{(1)}$ și $G_{\mathbf{k}}^{(2)}$ joacă rolul funcției de distribuție de neechilibru, $f_{\mathbf{k}}' = G_{\mathbf{k}}^{(1)} + G_{\mathbf{k}}^{(2)}$ iar $h(\mathbf{k})$ este o funcție simetrică față de \mathbf{k} . Revenind la expresiile (7), pentru coeficienții termoelectrice ai cristalului pe direcția longitudinală firelor moleculare se obține:

1. Conductivitatea electrică și coeficientul Seebeck:

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{k_B T V} \sum_{\mathbf{k}} \Lambda; \quad S_{xx} = -\frac{1}{eT} \sum_{\mathbf{k}} [E(\mathbf{k}) - E_F] \Lambda / \sum_{\mathbf{k}} \Lambda \quad (13)$$

2. Conductivitatea termică electronică

$$\kappa_{xx}^e = \frac{1}{k_B T^2 V} \{ \sum_{\mathbf{k}} [E(\mathbf{k}) - E_F]^2 \Lambda - [\sum_{\mathbf{k}} [E(\mathbf{k}) - E_F]^2 \Lambda]^2 / \sum_{\mathbf{k}} \Lambda \} \quad (14)$$

3. Factorul de putere, numărul Lorenz și coeficientul termoelectric de calitate:

$$P_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2; \quad L_{xx} = \kappa_{xx}^e / (\sigma_{xx} T); \quad ZT_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2 T / (\kappa_{xx}^L + \kappa_{xx}^e) \quad (15)$$

unde κ_{xx}^L este conductivitatea termică a rețelei, $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z, s\}$, Pentru comoditate s-a notat

$$\Lambda = \frac{v_x^2(\mathbf{k})n_{\mathbf{k}}(1-n_{\mathbf{k}})}{M_{\mathbf{k}}^x} \quad (16)$$

În calculele numerice, suma se înlocuiește prin integrare după \mathbf{k} și \mathbf{q} pe toată zona Brillouin. Pe direcțiile transversale firelor moleculare, purtătorii de sarcină efectuează o mișcare de difuzie și nu de bandă, iar transportul sarcinii electrice poate fi descris prin mecanismul de salturi. În reprezentarea de noduri, Hamiltonianul total al cristalului poate fi scris în forma:

$$H = \sum_{i,j} w(i,j) a_i^+ a_j + \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda} b_{\lambda}^+ b_{\lambda} + \sum_{i,\lambda} U(i,\lambda) (b_{\lambda} + b_{-\lambda}^+) a_i^+ a_i + \sum_{i,j,\lambda} V(i,j,\lambda) (b_{\lambda} + b_{-\lambda}^+) a_i^+ a_j \quad (17)$$

unde a_i^+ și a_i sunt operatorii de creare și anihilare a unui electron suplimentar pe molecula i , în starea $|i\rangle$ cu energia E_i . $w(i, j)$ este energia de transfer a unui purtător de sarcină de pe nodul j pe nodul i , $\hbar\omega_\lambda$ este energia fononului iar b_λ^+ b_λ sunt operatorii de creare și anihilare a unui fonon de pe ramura de oscilație λ . Ținând cont de faptul că în câmpuri externe slabe, nivelele energetice interne ale moleculelor nu sunt excitate, vom considera doar cu un singur nivel energetic E_i al moleculei. Pentru comoditate, acest nivel energetic va servi ca nivel de referință pentru măsurarea energiei electronilor, $E_i = 0$. Termenii $U(i, \lambda)$ și $V(i, j, \lambda)$ descriu mecanismele de interacțiune electron-fononică care rezultă din variația integralelor de suprapunere și din variația energiei de polarizare a moleculelor. În urma aplicării teoriei perturbațiilor și a transformării canonice Lang-Firsov, pentru conductivitatea electrică în direcție transversală se obține expresia:

$$\sigma_{yy} = \frac{\sqrt{\pi}e^2 a^2 w_2^2}{2(k_B T)^{3/2} \hbar V} \sum_i n_i (1 - n_i) e^{-\frac{E_a(i)}{k_B T}} E_a(i) \quad (18)$$

unde n_i este numărul de electroni (sau goluri) de conducție localizați pe nodul i , iar $E_a(i)$ este energia de activare. În cristalul de TTT_2I_3 , două molecule de TTT cedează un electron lanțului de iod, iar în cristalul de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ două molecule de TCNQ acceptă un electron de la lanțul de TTT. Pentru ambele cristale se realizează condiția:

$$\sum_i n_i (1 - n_i) \approx N_e / 4 \quad (19)$$

unde N_e este numărul total de electroni în regiunea de bază a cristalului. Astfel, pentru componenta yy a tensorului conductivității electrice se obține:

$$\sigma_{yy} = \frac{\sqrt{\pi}e^2 a^2 w_2^2 n}{8\hbar(k_B T)^{3/2} E_a^{3/2}} e^{-E_a/k_B T} \quad (20)$$

unde n este concentrația purtătorilor de sarcină în regiunea de bază a cristalului. Energia de activare E_a determină o dependență de temperatură $\sigma_{yy}(T)$ cu caracter activațional. Se observă că E_a este definită în principal de elementul matricial de interacțiune electron-fononică în direcția longitudinală, cu conductivitate electrică înaltă. În cristalul de TTT_2I_3 $E_a = 0.05$ eV. Calcularea conductivității electrice transversală reprezintă un moment foarte important în elaborarea modelului fizic 3D, întrucât permite evaluarea parametrilor adimensionali $d_1 = w_2/w_1 = w_2'/w_1'$ și $d_2 = w_3/w_1 = w_3'/w_1'$, și estimarea energiei de transfer în direcției transversale. În TTT_2I_3 $d_1 \approx d_2 = 0.015$.

În capitolul 3, *Cristalul organic cvasiunidimensional de tetrathiotetracene-iodide (TTT_2I_3)*, sunt analizate particularitățile de structură ale acestui compus organic. Modelul fizic 3D, dezvoltat în capitolul 2, este adaptat pentru acest cristal ținând cont de faptul că conductivitatea electrică se realizează în lungul lanțurilor de TTT, prin goluri. Vom considera un sistem Cartezian de coordonate, cu axa x orientată de-a lungul firelor moleculare și axele y și z – în direcții

perpendicularare. Constantele rețelei cristaline pentru direcțiile x , y și z sunt: $b = 4.96 \text{ \AA}$, $a = 18.35 \text{ \AA}$, $c = 18.46 \text{ \AA}$ [3]. Suprapunerea orbitalilor moleculari π pe direcția x asigură formarea unei benzi de conducție de lățime $4w_1 = 0.64 \text{ eV}$ [8], unde $w_1 = 0.16 \text{ eV}$ este energia de transfer a unui gol între două molecule TTT adiacente. În direcțiile transversale, suprapunerea funcțiilor de undă moleculare este nesemnificativă și energiile de transfer sunt foarte mici, $w_2 \approx w_3 = 0.015 w_1$. Transportul sarcinii electrice se realizează prin mecanismul de salturi și conductivitatea electrică transversală este cu trei ordine de mărime mai joasă decât cea longitudinală [10].

Parametrii cristalului sunt: viteza sunetului pe direcțiile x , y și z , $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ m/s}$, $v_{s2} \approx v_{s3} \sim v_{s1}/3$, polarizabilitatea medie a moleculei de TTT, $\alpha_0 = 46 \text{ \AA}^3$ [11, 12] și în rezultat, parametrul adimensional $\gamma_1 = 1.7$. Derivata energiei de transfer în raport cu distanța intermoleculară pe direcția x , $w'_1 = 0.26 \text{ eV \AA}^{-1}$, masa moleculei de TTT, $m = 6.5 \cdot 10^5 m_e$ (m_e este masa electronului liber), concentrația stoichiometrică a golurilor $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, ceea ce corespunde $\varepsilon_F \sim 0.35$, unde $\varepsilon_F = E_F/2w_1$ este energia Fermi adimensională. Timpul de relaxarea a purtătorilor de sarcină se definește prin operatorul de masă al funcției Green G_k^x (10) în forma:

$$\tau_k = (M_k^x)^{-1} \quad (21)$$

În cazul strict 1D, timpul de relaxare ia forma:

$$\tau_\varepsilon = \frac{\hbar v_{s1}^2 m |w_1|}{4b^2 k_B T (w_1)^2} \frac{\sqrt{\varepsilon(2-\varepsilon)}}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0} \quad (22)$$

unde $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$, $\varepsilon = [0, 2]$ este energia adimensională a golurilor în direcția lanțurilor moleculare, $\varepsilon_0 = (\gamma_1 - 1)/\gamma_1$ este energia adimensională de rezonanță, iar D_0 este coeficientul adimensional care procesele împrăștiere pe impuritățile statice. Graficul $\tau(\varepsilon)$ la $T = 300 \text{ K}$ este trasat pentru două cristale de puritate diferită: $D_0 = 0.3$ pentru cristale crescute din fază gazoasă, cu $\sigma \sim 3500 \text{ \Omega}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [8], și $D_0 = 0.1$ pentru cristalele cu $\sigma \sim 10^4 \text{ \Omega}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, [5].

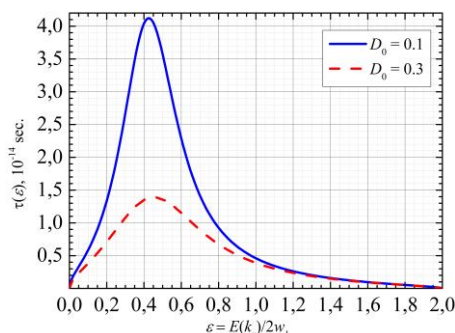


Fig. 1. Timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină ca funcție de $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$.

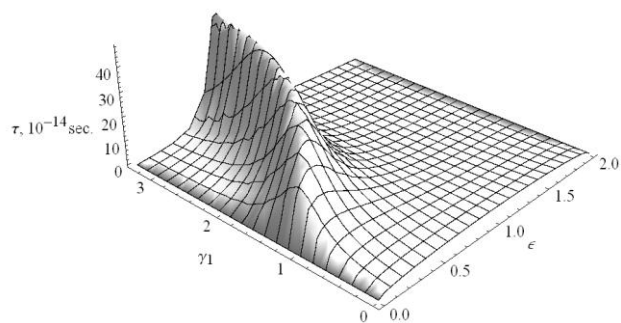


Fig. 2. Timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină ca funcție de energia adimensională $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$ și parametrul γ_1 .

Se observă că dependența timpului de relaxare ca funcție de ε are forma unui Lorentzian și atinge un maximum pronunțat pentru stările energetice din vecinătatea $\varepsilon_0 \approx 0.41 < 1$, dacă $\gamma_1 > 1$.

Parametrul γ_1 joacă un rol important. Pentru cazul cînd mecanismul de interacțiune electron-fononică de tipul polaronului este neglijat, $\gamma_1 = 0$, timpul de relaxare manifestă maximum. În cazul cînd se ține cont de compensarea reciprocă a mecanismelor de interacțiune electron-fononice, $\gamma_1 \neq 0$ și timpului de relaxare τ crește rapid, cu maximum în prima jumătate a intervalului de energie ε .

Conductivitatea electrică σ_{xx} , coeficientul Seebeck S_{xx} , factorul de putere P_{xx} , conductivitatea termică electronică κ_{xx}^e , numărul Lorenz L_{xx} și parametrul termoelectric de calitate $(ZT)_{xx}$ în direcția firelor moleculare, au fost modelate pentru cristalul de TTT_2I_3 utilizînd expresiile (13)-(15). Au fost trasate graficele dependențelor $\sigma_{xx}(T)$, $S_{xx}(T)$ și au fost realizate comparații cu datele măsurate experimental, raportate în literatură. Procesele de împrăștiere pe impurități și pe defectele activate termic sunt introduse prin parametrul adimensional $G = D_0 + D_1 \exp(-E_0/k_B T)$, unde energia de activare E_0 se definește ca energia minimă de creare a defectului. La temperatura camerei, conductivitatea electrică de-a lungul firelor de TTT este $\sigma_{xx} = 1.8 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Din curba experimentală (Fig.3) se observă că σ_{xx} crește odată cu descreșterea temperaturii, apoi la $T \sim 100$ K se manifestă o tranziție lentă metal-dielectric.

Din Fig.3 și 4 se observă o concordanță bună a teoriei cu datele obținute experimental. Analiza rezultatelor prezentate demonstrează aplicabilitatea modelului fizic și posibilitatea utilizării lui în modelarea proprietăților termoelectrice ale cristalelor de TTT_2I_3 în funcție de concentrația golurilor și gradul de puritate. Întrucît cristalul de TTT_2I_3 admite compuși cu concentrație nestoichiometrică a purtătorilor de sarcină, procedurile de dopaj ar putea fi utilizate pentru îmbunătățirea proprietăților termoelectrice ale acestui material.

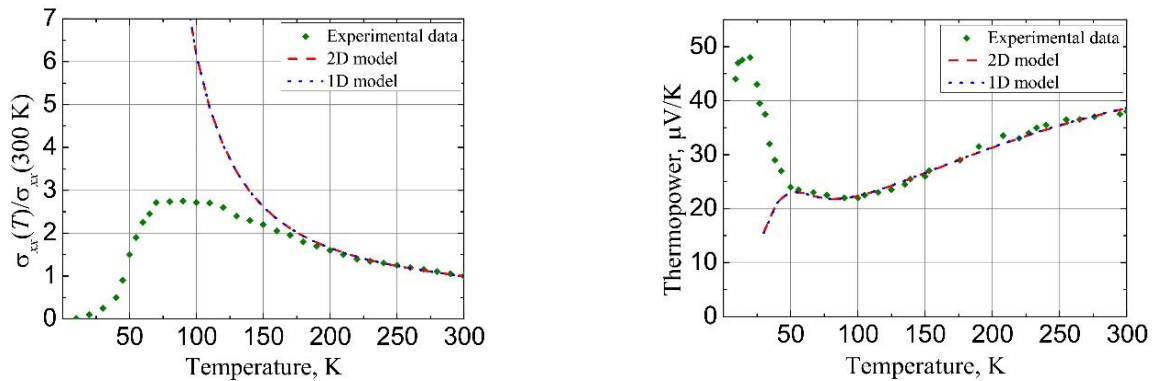


Fig. 3: Raportul dintre conductivitatea electrică la temperatura T către conductivitatea electrică la temperatura camerei $T_0 = 300$ K. *Romburi* – datele experimentale [4]; *liniile* – rezultatele calculului numeric: *întreruptă* – modelul 2D, *punctată* – modelul 1D. Fig. 4: Coeficientul Seebeck ca funcție de temperatură. *Romburi* – datele experimentale [11]; *liniile* – rezultatele calculului numeric: *întreruptă* – modelul 2D, *punctată* – modelul 1D.

Modelarea numerică a coeficienților $\sigma_{xx}(\varepsilon_F)$, $S_{xx}(\varepsilon_F)$, $P_{xx}(\varepsilon_F)$, $\kappa_{xx}^e(\varepsilon_F)$, $L_{xx}(\varepsilon_F)$ și $(ZT)_{xx}(\varepsilon_F)$ la $T = 300$ K a fost realizată pentru trei valori ale parametrului D_0 care descrie împrăștierea pe impurități: $D_0 = 0.1$, pentru cristalele de TTT_2I_3 obținute experimental din fază gazoasă, cu conductivitatea

stoichiometrică $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [5], $D_0 = 0.3$ și $D_0 = 0.6$ pentru cristalele obținute experimental din soluții, cu conductivitatea stoichiometrică $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [10].

La temperatura camerei împrăștierea pe defectele structurale activate termic poate fi neglijată și parametrul G poate fi înlocuit cu D_0 .

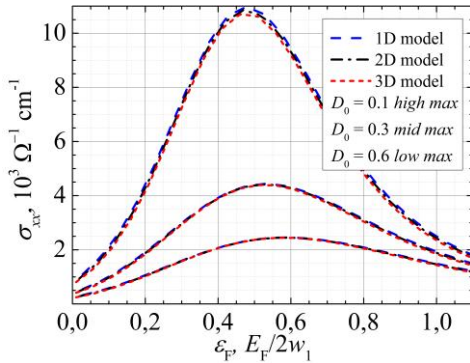


Fig.5. TTT₂I₃: conductivitatea electrică longitudinală ca funcție de $\varepsilon_F = E_F/2w_1$.

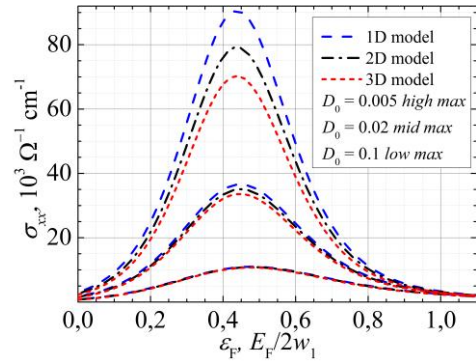


Fig. 6. TTT₂I₃: conductivitatea electrică longitudinală ca funcție de $\varepsilon_F = E_F/2w_1$ pentru $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$

În cazul cristalelor cu puritate joasă se observă coincidența modelelor 1D, 2D și 3D pe întreg intervalul ε_F . Pentru a evidenția interacțiunea slabă între lanțurile moleculare, au fost considerate cristale mai pure, cu $D_0 = 0.02$, obținute tot din fază gazoasă cu $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 3 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ și $D_0 = 0.005$, pentru cristale de puritate avansată, care încă nu au fost obținute experimental, cu $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 6.6 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (fig. 6). Pentru $D_0 = 0.005$ deviația modelului 3D față de 1D constituie $\sim 18\%$. În cristalele stoichiometrice cu $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ și $\varepsilon_F = 0.35$, în rezultatul calculelor numerice se obține: $\sigma_{xx} = 8.3 \cdot 10^3, 26.0 \cdot 10^3$ și $53.5 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pentru $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$, respectiv.

În cristalele stoichiometrice ($\varepsilon_F = 0.35$) împrăștierea pe impurități și pe lanțurile moleculare adiacente nu modifică semnificativ curbele de dependență ale coeficientului Seebeck (Fig.7) și $S_{xx} = 58, 62, 67 \mu\text{V/K}$ pentru cazurile 1D, 2D și 3D, respectiv și $D_0 = 0.1$.

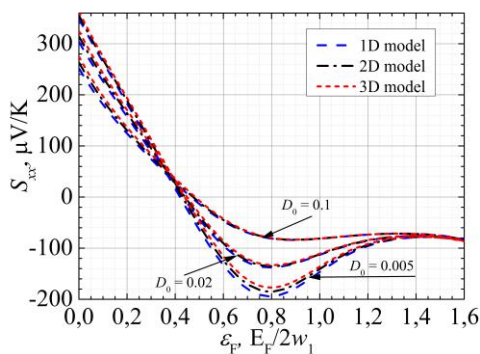


Fig. 7. Coeficientul Seebeck S_{xx} ca funcție de $\varepsilon_F = E_F/2w_1$.

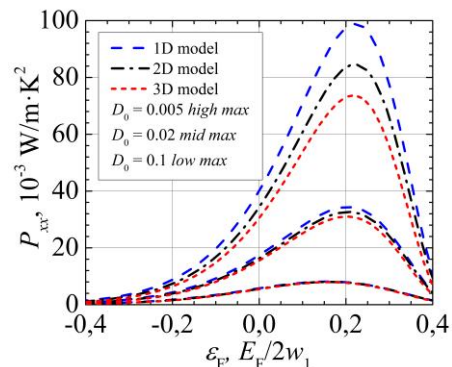


Fig. 8. TTT₂I₃: Factorul de putere ca funcție de $\varepsilon_F = E_F/2w_1$.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu valorile măsurate experimental, $S_{xx} \sim 40 \mu\text{V/K}$ [5]. La diminuarea concentrației golurilor de 1.5 ori (de la $1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ la $0.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), ε_F variază de la

0.35 la 0.19 și în cadrul modelului 3D se obține $S_{xx} = 140, 175, 201 \mu\text{V/K}$ pentru $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$.

Factorul de putere pentru direcția lanțurilor moleculare la $T = 300 \text{ K}$ este prezentat în Fig. 8. Deviația maximă a modelului 3D în raport cu 1D constituie $\sim 25\%$ și cea mai mare contribuție o are conductivitatea electrică (Fig. 5, 6). În cristalele de TTT_2I_3 cu concentrație stoichiometrică a golurilor ($\varepsilon_F = 0.35$), $P_{xx} = 2.4, 8.5$ și $19.5 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Ultima valoare este de ~ 4.5 ori mai mare decât în Bi_2Te_3 . Diminuarea concentrației golurilor de 1.5 ori, de la $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($\varepsilon_F \approx 0.35$) pînă la $n = 0.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($\varepsilon_F \approx 0.2$) duce la o creștere semnificativă a factorului de putere: $P_{xx} = 7.7, 31$ și $73 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ pentru cristalele cu $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$, respectiv. În acest context pot fi obținute valori de ~ 2 ori mai mari decât în Bi_2Te_3 chiar și pentru cristalele existente, obținute din fază gazoasă cu $D_0 = 0.1$.

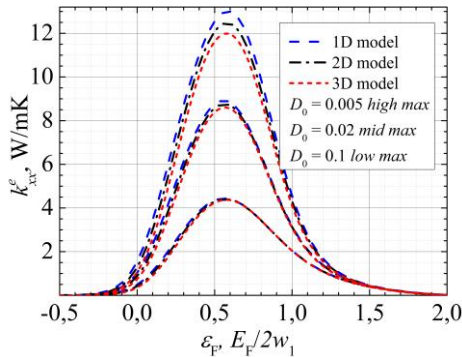


Fig. 9: TTT_2I_3 : conductivitatea termică electronică longitudinală ca funcție de $\varepsilon_F = E_F/2w_1$.

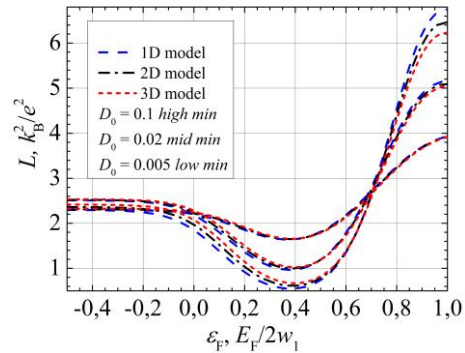


Fig. 10: TTT_2I_3 : Numărul Lorenz L_{xx} ca funcție de $\varepsilon_F = E_F/2w_1$.

Valorile stoichiometrice calculate ale conductivității termice electronice sunt: $\kappa_{xx}^e \approx 3.4, 6.8$ și $9.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pentru $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$ (Fig. 9). Maximumul este atins în regiunea $\varepsilon_F \approx 0.55$. Pentru comparație, maximumurile conductivității electrice sunt atinse pentru $\varepsilon_F \approx 0.44$. Această deplasare indică la un fenomen fizic deosebit de important-violarea legii Widemann-Franz [14]. În rezultat, numărul Lorenz este diminuat pe un interval extins de ε_F (Fig.10), fenomen favorabil pentru creșterea $(ZT)_{xx}$. În cristale stoichiometrice $L_{xx} \approx 1.6, 1$, și 0.7 în unități k_B^2/e^2 pentru $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$. De menționat că în metale și în semiconductorii degenerați $L_{xx} = 3.3 (k_B/e)^2$. Dependența parametrului termoelectric de calitate ca funcție de energia Fermi adimensională prezintă un maximum, care corespunde valorilor de compromis între conductivitatea electrică, coeficientul Seebeck și conductivitatea termică electronică a cristalului (Fig.11). Pentru cristalele cu $D_0 = 0.1$ și $D_0 = 0.02$ rezultatele modelelor 1D și 3D practic coincid. Pentru cristalele cu puritate ridicată ($D_0 = 0.005$)

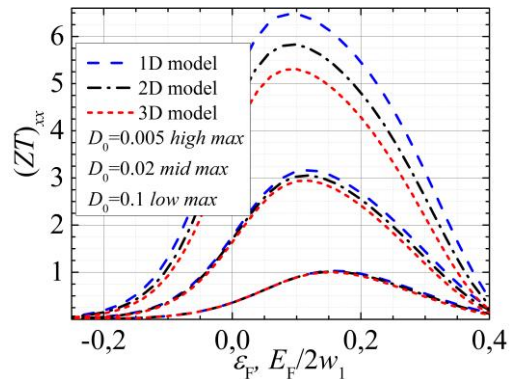


Fig. 11: TTT_2I_3 : Parametrul termoelectric de calitate ZT_{xx} ca funcție de ε_F .

deviația absolută a modelului 3D față de 1D constituie $\sim 20\%$. Valoarea stoichiometrică $(ZT)_{xx}$ este destul de mică chiar și pentru cele mai perfecte cristale din cauza coeficientului Seebeck scăzut ($\sim 40 \mu\text{V/K}$) (Fig. 7). Din (Fig. 11) se observă că la diminuarea concentrației golurilor de 1.5 ori (cu diminuarea ε_F de la 0.35 pînă la 0.2), $(ZT)_{xx}$ crește de la 0.1 pînă la ~ 1 pentru cristalele cu $D_0 = 0.1$ sintetizate experimental din fază gazoasă cu $\sigma_{xx} \sim 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Teoretic se apreciază că $(ZT)_{xx} \sim 1$ poate fi obținut în cristalele de TTT_2I_3 cu conductivitatea electrică longitudinală $\sigma_{xx} = 4.4 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, coeficientul Seebeck $S_{xx} = 137 \mu\text{V/K}$ și conductivitatea termică totală $\kappa_{xx} = 2.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. În acest caz factorul de putere $P_{xx} \approx 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ este mai mare decît în Bi_2Te_3 unde $(ZT)_{xx} \sim 1$ se obține pentru $P_{xx} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Dacă cristalele cu concentrația golurilor optimizată sunt supuse procedurilor de purificare, poate fi obținută creșterea semnificativă a parametrului termoelectric de calitate: $(ZT)_{xx} \approx 2.4$ pentru $D_0 = 0.02$ ($\sigma_{xx} = 10.6 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $S_{xx} = 170 \mu\text{V/K}$ și $\kappa_{xx} \approx 4.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). În acest caz $P_{xx} \approx 31 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Se demonstrează teoretic posibilitatea de a obține $ZT = 1.0, 2.2$ sau chiar 4 în cristalele de TTT_2I_3 optimizate cu conductivitatea electrică stoichiometrică de 1, 3 sau $6.6 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectiv [6].

În capitolul 4, ***Proprietățile termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ de tip n***, sunt realizate modelările numerice ale parametrilor termoelectrice pentru cristalul de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$, utilizînd modelul fizic descris în capitolul 2. Compusul $\text{TTT}^+(\text{TCNQ})_2^-$ se formează prin combinarea anionului de TCNQ cu cationul TTT [15]. În rezultatul sintezei chimice se obțin cristale aciforme de culoare violet-închis, cu lungime de 3 – 6 mm. O moleculă de TTT cedează un electron pentru două molecule de TCNQ și lanțul de TTT devine ionizat pozitiv cu cîte un gol localizat pe fiecare moleculă. Din cauza respingerii electrostatice a golurilor de pe moleculele vecine, transportul electric pe acest lanț molecular este nesemnificativ și poate fi neglijat. Electronii de pe lanțul de TCNQ sunt localizați pe fiecare a doua moleculă, astfel încît fiecare moleculă ionizată se învecinează cu două molecule neutre. Apare posibilitatea transferului sarcinii electrice de la molecula ionizată către molecula neutră și conductivitatea electrică crește semnificativ. În consecință, cristalul de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ posedă conductivitate electrică de tip *n*.

Constantele rețelei cristaline sunt $a = 19.152 \text{ \AA}$, $b = 12.972 \text{ \AA}$ și $c = 3.754 \text{ \AA}$ pentru direcțiile *z*, *y* și *x* ale sistemului de coordonate Cartezian. Suprapunerea orbitalelor superioare π de pe moleculele de TCNQ adiacente în direcția *x*, paralelă cu *c*, asigură formarea unei benzi de conducție de lățime $4w_1 = 0.5 \text{ eV}$, unde $w_1 = 0.125 \text{ eV}$ este energia de transfer a unui electron de pe o moleculă pe alta cea mai apropiată. Această valoare a fost estimată prin comparație cu cristalul TTF-TCNQ, unde $4w_1 \approx 0.5 \text{ eV}$ [16]. În direcțiile *y* și *z*, moleculele de TCNQ sunt distanțate la $\sim 6.5 \text{ \AA}$ și $\sim 9.6 \text{ \AA}$, respectiv și suprapunerea funcțiilor de undă este foarte mică. Energia de transfer a unui electron între cele mai apropiate molecule de pe lanțurile moleculare vecine este $w_2 = d_1 w_1$ și

$w_3 = d_2 w_1$. Prin comparație cu cristalul de TTT_2I_3 s-a estimat $d_1 = 0.015$ și $d_2 = 0.01$. Viteza sunetului, $v_{s1} = 2.8 \cdot 10^3$ m/s, $v_{s2} \approx v_{s3} = v_{s1}/3$ - pentru direcțiile x , y și z . Masa moleculei de TCNQ este $m = 3.72 \cdot 10^5 m_e$, unde m_e este masa de repaos a electronului, $w_1' = 0.22$ eV $\cdot\text{\AA}^{-2}$. Parametrul $\gamma_1 = 1.8$ a fost calculat în baza valorii medii pentru polarizabilitatea moleculei de TCNQ, $\alpha_0 = 10.2$ Å³ [13, 17].

Calculule numerice au fost realizate în baza modelului fizic 3D, dezvoltat în capitolul 2, cu anumite adaptări pentru cazul conductivității de tip n . Timpul de relaxare al purtătorilor, ca funcție de energia adimensională a electronilor $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$ este:

$$\tau_\varepsilon = \frac{\hbar v_{s1}^2 m |w_1|}{4c^2 k_B T (w_1')^2} \frac{\sqrt{\varepsilon(2-\varepsilon)}}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0} \quad (23)$$

Variabila adimensională $\varepsilon_0 = (1+\gamma_1)/\gamma_1$ descrie energia de rezonanță ce rezultă din compensarea celor două mecanisme de interacțiune electron-fononică. Spre deosebire de materialul de tip p TTT_2I_3 , în cristalele $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ de tip n valoarea lui ε_0 este mai mare ca 1, și se află în a doua jumătate a intervalului de energie $0 < \varepsilon < 2$. Se observă că timpul de relaxare atinge valoarea maximă pentru stările energetice din vecinătatea $\varepsilon = \varepsilon_0$. Dar pentru aceasta γ_1 trebuie să obțină valori cât mai mari. În cazul 1D acest maximum este limitat doar de parametrul adimensional D_0 și pentru cristale ultra-pure timpul de relaxare crește odată cu gradul de puritate. În cazurile 2D și 3D, maximumul timpului de relaxare este limitat atât de procesele de împrăștiere pe impurități cât și de interacțiunea slabă între lanțurile moleculare. Pentru parametrul D_0 vom considera aceleași valori ca pentru cristalul de TTT_2I_3 : $D_0 = 0.1, 0.3$ (Fig. 12).

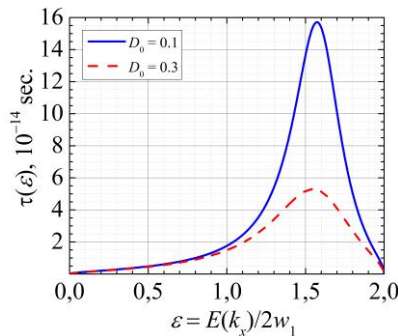


Fig. 12. Timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină ca funcție de $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$.

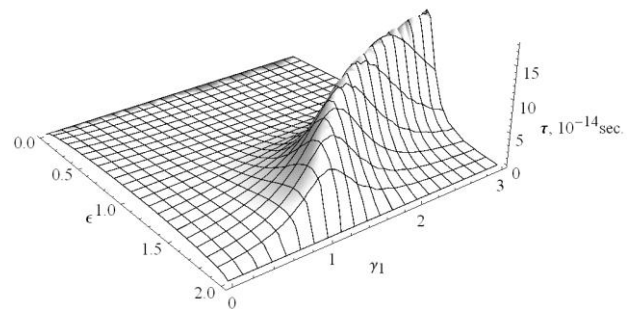


Fig. 13. Timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină ca funcție de $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$ și parametrul γ_1 .

Se observă că maximumul timpului de relaxare crește odată cu mărirea parametrului γ_1 (Fig. 13). Aceasta se explică prin creșterea contribuției mecanismului de interacțiune electron-fononică de tipul polaronului și compensarea parțială a mecanismului potențialului de deformare. În cazul materialului de tip n maximumul lui τ se plasează în a doua jumătate a intervalului de energie $1 \leq \varepsilon \leq 2$. Acest comportament al timpului de relaxare determină creșterea conductivității electrice și a coeficienților termoelectrice în cristalele de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$.

Pentru modelarea coeficienților termoelectrice au fost utilizate aceleași expresii (13)-(15) ținând cont în expresia pentru operatorul de masă al funcției Green, că firele moleculare sunt îndreptate în direcția \mathbf{c} și $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ sunt pozitive.

În fig. 14 sunt prezentate rezultatele modelării numerice pentru conductivitatea electrică a firelor de TCNQ ca funcție de energia Fermi adimensională $\varepsilon_F = E_F/2w_1$. Concentrația stoichiometrică a electronilor este estimată la $n = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, ceea ce corespunde $\varepsilon_F = 0.35$ [18].

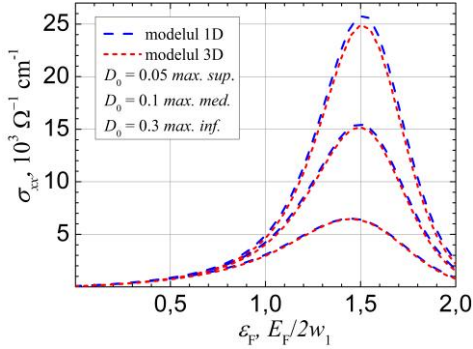


Fig. 14. Conductivitatea electrică a cristalelor de TTT(TCNQ)₂ cu puritate medie.

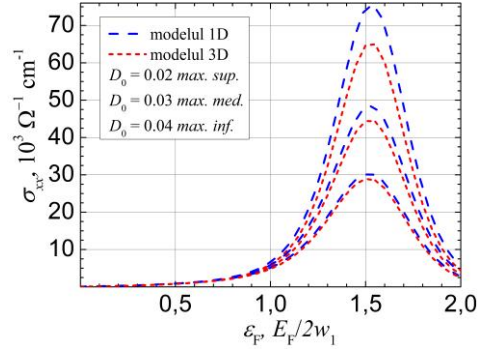


Fig. 15. Conductivitatea electrică a cristalelor de TTT(TCNQ)₂ cu grad sporit de puritate.

Conductivitatea electrică a cristalelor stoichiometrice este destul de joasă ($\sigma_{xx} \sim 0.4 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) chiar și pentru compușii cu grad sporit de puritate. Întrucât cristalul permite formarea de compuși non-stehiometrici, există posibilitatea de modifica proprietățile materialului prin variația concentrației purtătorilor de sarcină. Din Fig.14 se observă că conductivitatea electrică crește ($\sigma_{xx} = 3.4, 4.8$ și $5.7 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pentru cristalele cu $D_0 = 0.3, 0.1$ și 0.05 , dacă concentrația electronilor este de două ori mai mare decât valoarea stoichiometrică: $n = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ și $\varepsilon_F = 1.05$. Așadar, purificarea cristalelor stoichiometrice nu duce la creșterea semnificativă a conductivității electrice însă această procedură devine eficientă dacă mai întâi va fi aplicat dopajul cu impurități donoare. Odată cu ridicarea purității cristalului (Fig.15), se mărește și diferența dintre modelele 1D și 3D. Acest fenomen se explică prin faptul că în cristalele ultra-pure împrăștierea pe impurități este nesemnificativă și interacțiunea slabă între lanțurile moleculare devine predominantă.

În cristalele stoichiometrice, coeficientul Seebeck pe direcția firelor de TCNQ, $S_{xx} \sim -120 \mu\text{V/K}$ și practic nu depinde de puritatea cristalului. Mai mult ca atât, după cum se observă din Fig. 16 și 17, interacțiunea între lanțurile moleculare practic nu se evidențiază și modelele 1D și 3D coincid. Valoarea absolută a coeficientului Seebeck mai întâi descrește, urmată de o creștere slabă cu atingerea unui maximum, apoi descrește din nou pînă la zero. Pentru $\varepsilon_F > 1.5$ transportul sarcinii electrice este preluat de goluri și S_{xx} obține valori pozitive. În cazul măririi concentrației electronilor pînă la $n = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($\varepsilon_F = 1.05$), $S_{xx} = -70, -105$ și $-128 \mu\text{V/K}$ pentru $D_0 = 0.3, 0.1, 0.05$ și $S_{xx} = -137, -146$ și $-160 \mu\text{V/K}$ pentru $D_0 = 0.04, 0.03$ și 0.02 .

Dependența conductivității termice electronice, κ_{xx}^e de energia Fermi adimensională la temperatura camerei $T = 300$ K este prezentată în Fig. 18, 19 pentru cristale de diferită puritate.

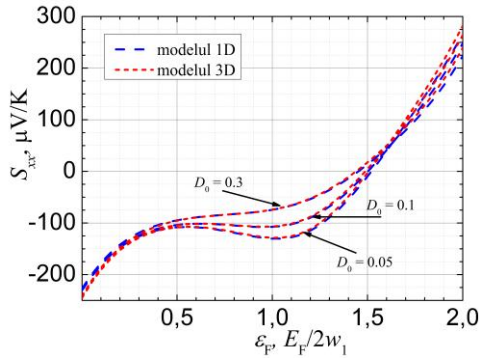


Fig. 16. Coeficientul Seebeck în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu puritate medie.

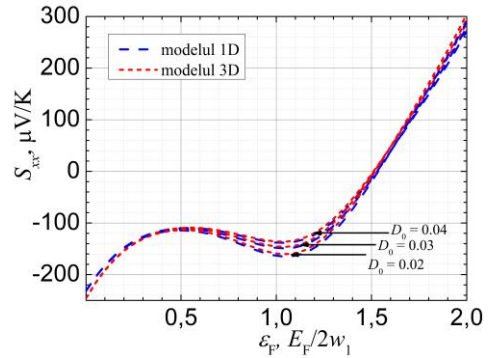


Fig. 17. Coeficientul Seebeck în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

Interacțiunea dintre lanțurile moleculare se manifestă mai puțin pronunțat decât în cazul conductivității electrice. Deplasarea maximumurilor spre valori mai mici ale energiei Fermi în comparație cu maximumurile conductivității electrice (Fig. 14, 15) denotă violarea legii Wiedemann-Franz în aceste materiale[14]. În cristalele stoichiometrice $\kappa_{xx}^e \sim 0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ și nu este influențată nici de puritatea cristalului nici de interacțiunea între lanțuri. Contribuția rețelei cristaline la conductivitatea termică totală este $\kappa_{xx}^L \sim 0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

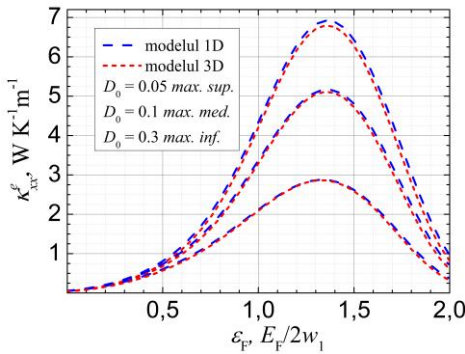


Fig.18. Conductivitatea termică electronică în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu puritate medie.

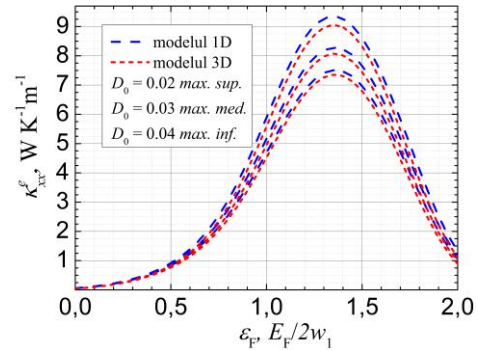


Fig.19. Conductivitatea termică electronică în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

Dacă concentrația electronilor de conducție se mărește de două ori față de valoarea stoichiometrică, conductivitatea electrică a cristalelor cu $D_0 = 0.3$ crește de ~ 7.8 ori, iar conductivitatea termică electronică de ~ 7 ori. Astfel, în cristalele nestoichiometrice, odată cu creșterea purității, contribuția electronilor la conductivitatea termică totală crește mai lent decât conductivitatea electrică. Acest fenomen este favorabil pentru creșterea parametrului de calitate $(ZT)_{xx}$. Violarea legii Wiedemann-Franz induce diminuarea numărului Lorenz pe un interval extins de ε_F (Fig. 20, 21). În acest caz, interacțiunea slabă între lanțurile moleculare este neglijabilă chiar și pentru cristalele cu puritate sporită. În cristale stoichiometrice $n = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($\varepsilon_F = 0.35$), $L_{xx} = 3.4$ și 4 în unități $(k_B/e)^2$ pentru $D_0 = 0.3$ și 0.02 . Când concentrația electronilor de conducție este de

două ori mai mare, $n = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($\varepsilon_F = 1.05$), numărul Lorenz crește, mai ales în cristalele ultra-pure: $L_{xx} = 3, 3.5$ și $3.8 (k_B/e)^2$ pentru $D_0 = 0.3, 0.1, 0.05$ și $L_{xx} = 3.9, 4.1$ și $4.3 (k_B/e)^2$ pentru $D_0 = 0.04, 0.03, 0.02$. În metale și semiconductori degenerați $L_{xx} = 3.3 (k_B/e)^2$.

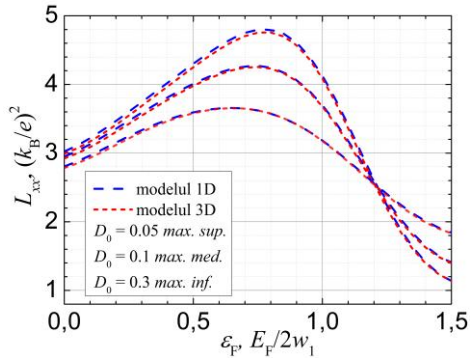


Fig. 20. Numărul Lorenz în lungul firelor de TCNQ pentru cristalele cu puritate medie.

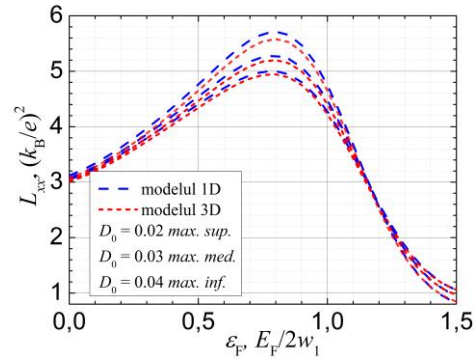


Fig. 21. Numărul Lorenz în lungul firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

Factorul de putere al cristalelor stoichiometrice este mic, $P_{xx} \sim 0.65 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ (Fig. 22, 23), din cauză că conductivitatea electrică este joasă, $\sigma_{xx} \sim 0.4 \cdot 10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Fig. 14, 15). Optimizarea concentrației electronilor de conducție și purificarea cristalului asigură creșterea semnificativă a conductivității electrice și factorul termoelectric de putere crește substanțial, atingînd valori $\sim 16.8 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ pentru cristalele cu $n = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ și $D_0 = 0.02$, de ~ 4 ori mai mare decît în Bi_2Te_3 .

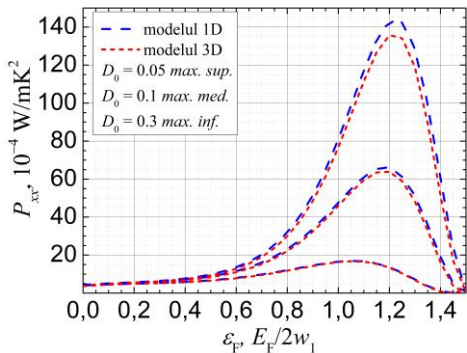


Fig. 22. Factorul de putere în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad de puritate mic.

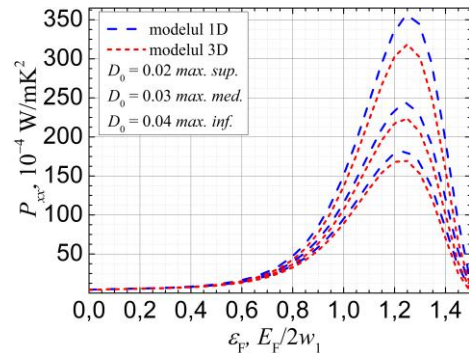


Fig. 23. Factorul de putere în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

Valoarea maximă a parametrului termoelectric de calitate $(ZT)_{xx}$ este atinsă pentru $\varepsilon_F \sim 1.15 - 1.25$ și cea mai mare contribuție vine de la factorul de putere ridicat (Fig. 22, 23). În cristale stoichiometrice, $(ZT)_{xx} \sim 0.02$ (Fig. 24, 25), și nu depinde semnificativ de puritatea cristalului, din cauza că în cristalele stoichiometrice, procedurile de purificare duc la creșterea concomitentă a conductivității electrice și a conductivității termice electronice.

Din Fig. 24 și 25 se observă că $(ZT)_{xx}$ poate fi mărit prin dopaj suplimentar cu donori. Astfel, la creșterea concentrației electronilor de conducție de două ori, de la $1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ la $2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (cu variația energiei Fermi adimensională de la $\varepsilon_F = 0.35$ la $\varepsilon_F = 1.05$), pot fi atinse valori $(ZT)_{xx} = 0.15$,

0.36 și 0.51 pentru $D_0 = 0.3, 0.1$ și 0.05 . În cristalele ultra-pure cu $D_0 = 0.04, 0.03$ și 0.02 , $(ZT)_{xx} = 0.57, 0.64$ și 0.75 .

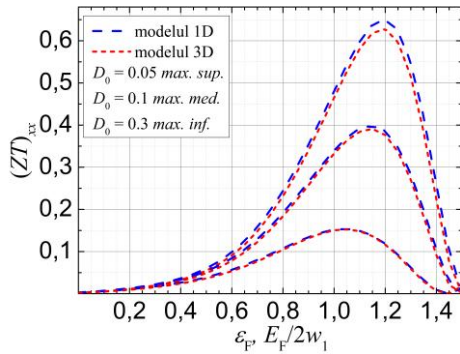


Fig. 24. Parametrul termoelectric de calitate în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad de puritate mic.

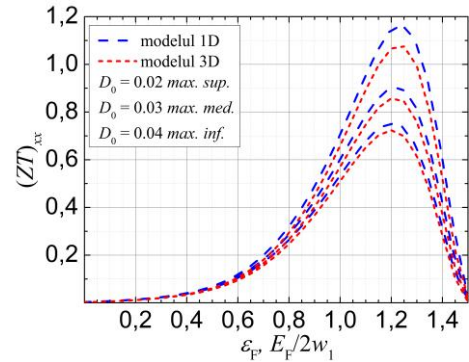


Fig. 25. Parametrul termoelectric de calitate în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

Tot în capitolul 4 este analizat randamentul și coeficientul de performanță pentru un modul termoelectric construit dintr-o ramură din $TTT(\text{TCNQ})_2$ de tip n , și o ramură din $TTT_2\text{I}_3$ de tip p . În Tabelul 1 sunt prezentate o serie de valori ale conductivității electrice σ , coeficientului Seebeck S și ale conductivității termice electronice κ , pentru cristalele de $TTT_2\text{I}_3$ de tip p și $TTT(\text{TCNQ})_2$ de tip n . Parametrul termoelectric de calitate al dispozitivului, ZT_{av} și randamentul maxim al cuplului termoelectric $p - n$, η_{max} , sunt calculate conform expresiilor:

$$ZT_{av} = \frac{(S_p - S_n)^2 T_{av}}{[(\sigma_n^{-1} \kappa_n)^{1/2} + (\sigma_p^{-1} \kappa_p)^{1/2}]^2}; \eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_{av}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{av}} + T_c / T_h} \quad (24)$$

unde T_{av} este temperatura medie în regim de lucru.

Tabelul 1. Parametrul termoelectric de calitate ZT_{av} și randamentul maxim η_{max} al modulului termoelectric $p - n$.

σ_n , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	ε_F n -leg	S_n μVK^{-1}	$\kappa_n = \kappa^e + \kappa^L$ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	σ_p $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	ε_F p -leg	S_p μVK^{-1}	$\kappa_p = \kappa^e + \kappa^L$ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ZT_{av}	η_{max} %
7.2×10^3	1.15	-92	4.7	3.4×10^3	0.15	152	2.0	0.94	7.3
6.3×10^3	1.10	-97	4.4	2.3×10^3	0.10	181	1.0	1.3	9.1
9.2×10^3	1.15	-124	6.5	8.7×10^3	0.15	183	3.5	1.3	9.1
7.1×10^3	1.10	-128	5.9	5.7×10^3	0.10	220	2.7	1.8	11
8.2×10^3	1.10	-152	7.4	10×10^3	0.10	253	3.7	2.7	13
11×10^3	1.15	-148	7.1	18×10^3	0.15	211	3.9	3.1	14

Au fost considerate cristale de $TTT_2\text{I}_3$ cu diferite grade de puritate: $D_0 = 0.1$, $D_0 = 0.02$ și $D_0 = 0.005$, descrise anterior. Pentru această serie de cristale, se estimează că concentrația impurităților

este de $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 10^{18} cm^{-3} și $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, respectiv, ceea ce corespunde purității cristalelor de 99.6 %, 99.92 % și 99.98 %. Se consideră că aceste valori pot fi obținute experimental.

Temperatura maximă de operare a materialelor organice analizate este $T_h = 480 \text{ K}$. La o diferență de temperatură $\Delta T = 180 \text{ K}$, ciclul Carnot este doar de 37.5 % și randamentul total $\sim 10 - 12 \%$. Totuși, rezultatul obținut este de perspectivă pentru conversia energiei termice de temperaturi mici, disipată de la instalațiile industriale sau automobile, în energie electrică. Mai mult ca atât, aceste materiale pot fi utilizate în cadrul generatoarelor termoelectrice în cascade. În regim de refrigerare, eficiența convertorului termoelectric este determinată de coeficientul de performanță (CP):

$$CP = Q / IV . \quad (25)$$

unde Q este căldura eliminată de la partea fierbinte a convertorului în unitate de timp iar IV este puterea de intrare a curentului electric. Valoarea maximă CP_{max} este definită ca:

$$CP_{max} = \frac{T_c}{\Delta T} \frac{\sqrt{1 + ZT_{av}} - T_h / T_c}{\sqrt{1 + ZT_{av}} + 1} \quad (26)$$

Vom considera un modul termoelectric construit dintr-o ramură de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ de tip n și o ramură de TTT_2I_3 de tip p , care funcționează în regim de refrigerare. În Fig. 26 sunt prezentate rezultatele modelării numerice pentru CP_{max} ca funcție de temperatura părții fierbinți T_h , când partea rece are temperatura $T_c = 300 \text{ K}$. Ca date inițiale au fost considerate valorile prezentate în Tabelul 1. Când temperatura părții fierbinți este $T_h = 310 \text{ K}$ ($\Delta T = 10 \text{ K}$), coeficientul de performanță atinge valori destul de ridicate: $CP_{max} = 6.0, 7.5$ și 8.5 pentru parametrii din rîndul 4, 5 și 6 ai Tabelului 1. Valori de perspectivă se obțin chiar și pentru $\Delta T = 20 \text{ K}$: $CP_{max} = 2.9, 3.8$ și 4.2 , respectiv. În acest caz, pentru a obține un răcitor cu puterea de 2W , un dispozitiv cu $CP = 8.0$ necesită o putere de intrare de 0.25 W . Chiar și când CP al dispozitivului este 4.0 , necesitatea de putere introdusă este de doar 0.5 W pentru a răci cu puterea de 2W .

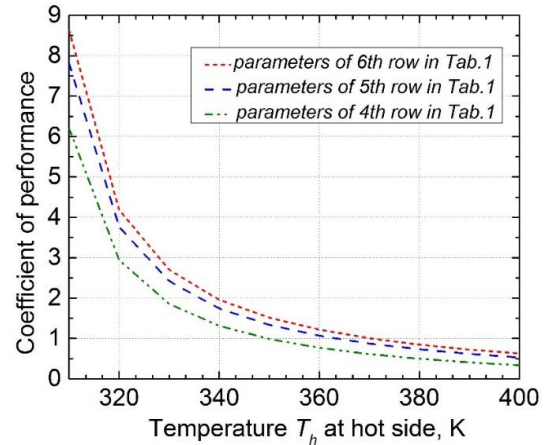


Fig. 26. CP_{max} ca funcție de T_h când temperatura la suprafața rece este de $T_c = 300 \text{ K}$.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. A fost elaborat un model fizic nou, mai întâi bidimensional, apoi tridimensional, pentru investigarea proprietăților termoelectrice în cristalele organice cvasiunidimensionale de tipul TTT_2I_3 [7, 9, 11] și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ [4]. Anterior în baza unui model fizic simplificat, unidimensional (1D) s-a demonstrat că acest tip de cristale pot prezenta interes pentru aplicații în termoelectricitate. Astfel a apărut necesitatea elaborării unui model fizic mai complet tridimensional, care să țină cont de toate interacțiunile interne. În teză se descrie detaliat deducerea Hamiltonianului nou al cristalului.
2. A fost utilizată metoda funcțiilor Green bi-particulă retardate pentru deducerea ecuației cinetice generalizate de tip Boltzmann. Funcțiile corelativă din formula lui Kubo pentru valoarea medie a operatorilor de curent electric și termic sunt exprimate prin funcții Green bi-particulă retardate. În rezultat s-au obținut expresiile analitice generale pentru timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină și pentru coeficienții termoelectrice ai cristalului în direcția firelor moleculare [7].
3. A fost analizată conductivitatea electrică în direcție transversală firelor moleculare. În acest scop, Hamiltonianul total al cristalului a fost scris în reprezentarea de stări localizate pe molecule. Termenul care conține interacțiunea electron-fononică a fost considerat principal. În rezultat s-a obținut că purtătorii de sarcină devin polaronii mici, iar transportul sarcinii electrice în direcțiile transversale se realizează prin mecanismul de salturi și este un proces asistat de fononi. Conductivitatea electrică transversală a fost modelată numeric utilizând formula Kubo, iar prin comparație cu datele experimentale au fost estimați parametrii importanți, d_1 și d_2 , care descriu raportul dintre energia de transfer în direcțiile transversale și energia de transfer în direcția longitudinală a firelor moleculare [19].
4. În baza modelului fizic nou elaborat și a expresiilor analitice obținute au fost realizate calcule numerice pentru timpul de relaxare și coeficienții termoelectrice în direcția firelor moleculare pentru cristalul organic cvasiunidimensional de TTT_2I_3 de tip p [7, 9, 11]. Proprietățile termoelectrice au fost modelate ca funcție de energia Fermi pentru cristale cu diferit grad de puritate. Se demonstrează că parametrul termoelectric de calitate al cristalelor cu concentrație stochiometrică a golurilor este mic, $(ZT)_{xx} = 0.1$. În acest sens, pentru îmbunătățirea proprietăților termoelectrice, se recomandă diminuarea concentrației purtătorilor de sarcină și purificarea ulterioară a cristalului. Se demonstrează că cu cât cristalul este mai perfect, cu atât este mai mare contribuția factorului de putere la creșterea ZT , iar prin optimizarea concentrației golurilor, pot fi obținute chiar valori $ZT \sim 4$, dacă energia Fermi e micșorată de două ori [7, 11].

5. Au fost analizate proprietățile termoelectrice ale cristalului organic cvasiunidimensional de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ de tip n [4]. Se observă că odată cu mărirea concentrației electronilor de conducție și purificarea cristalului, acesta devine un material de perspectivă pentru aplicații termoelectrice. Astfel, dacă prin dopaj cu donori concentrația electronilor este mărită de două ori, $ZT = 0.75$ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.
6. În baza rezultatelor obținute a fost modelat un modul termoelectric pe bază organică construit dintr-o ramură din $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ de tip n optimizat și o ramură din TTT_2I_3 de tip p , optimizat. Eficiența de conversie a energiei termice în energie electrică poate atinge 10-12% pentru diferența de temperatură de 180 K [20]. Deoarece temperatura maximă de operare este de 480 K, aceste cristale pot fi utilizate în convertoare de energie la temperaturi mici sau în segmentul cu temperatură redusă în convertoarele cu mai multe segmente.
7. Au fost realizate modelări și pentru modulul termoelectric în regim de răcire [20]. În acest caz coeficientul de performanță variază între 6.0 și 8.5 pentru o răcire cu 10 K (de la 310 K la 300 K), și între 2.9 – 4.2 pentru $\Delta T = 20$ K. În concluzie, modulele termoelectrice construite în baza cristalelor organice de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și TTT_2I_3 pot fi foarte eficiente atât pentru aplicații de conversie a energiei termice cât și pentru aplicații de refrigerare.
8. Rezultatele modelării au fost prezentate pentru implementare în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768. De către parteneri au fost sintetizate cristale de TTT_2I_3 cu diferit grad de puritate, dar din lipsă de timp nu s-a reușit optimizarea concentrației purtătorilor de sarcină. Valorile măsurate pentru conductivitatea termică sunt prea mari pentru această clasă de materiale organice (de 2.5 ori mai mari decât în Bi_2Te_3). Dacă am utiliza valorile raportate în polimerii organici cu conductivitate electrică ridicată, $\kappa = (0.1 - 1.5) \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, atunci ZT_{300} se obține între 0.1 și 0.97. Au fost sintetizate și cristale de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$, dar gradul lor de perfecție este încă redus [21].

Recomandări:

- Pentru modelarea și optimizarea proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice de tipul TTT_2I_3 sau $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ cu conductivitate electrică longitudinală înaltă **se recomandă** utilizarea modelului fizic complet tridimensional, care ține cont de interacțiunea slabă între lanțurile moleculare.
- Pentru optimizarea proprietăților termoelectrice ale cristalelor de TTT_2I_3 de tip p **se recomandă** diminuarea concentrației golurilor de pînă la 1.5 ori. Această procedură poate fi realizată prin evaporarea iodului din compus. În așa mod ar putea fi obținute valorile $(ZT)_{xx} \sim 1, 2.4$, sau chiar 4 pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

- Proprietățile termoelectrice ale cristalelor de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ de tip n pot fi îmbunătățite prin mărirea concentrației electronilor de conducție. Pentru a obține cristale cu $(ZT)_{xx} \sim 0.8$ **se recomandă** mărirea concentrației electronilor de conducție de două ori în raport cu valoarea stoichiometrică, și purificarea ulterioară a cristalului.
- **Se recomandă** utilizarea cristalelor TTT_2I_3 de tip p și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ de tip n cu proprietățile optimizate pentru construirea unui convertor termoelectric exclusiv pe bază organică. Un astfel de dispozitiv ar putea atinge randamentul de 10-12% la conversia energiei termice de temperaturi joase în energie electrică și coeficientul de performanță 6-8 în regim de refrigerare termoelectrică.

BIBLIOGRAFIE

1. Wang Y., Zhou J., Yang R., Thermoelectric Properties of Molecular Nanowires. J. Phys. Chem., 2011, vol. 115, nr. 49, p. 24418-24428
2. Casian A. În: Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, cap. 36
3. Buravov L., Eremenko O., Lyubovskii R., Yagubskii E., Structure and electromagnetic properties of a new high-conductivity complex $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$. JETP, 1974, V. 20, nr. 7, p. 208–209.
4. Sanduleac I., Casian A., Nanostructured $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ Organic Crystals as Promising Thermoelectric n-Type Materials: 3D Modeling. Journal of Electronic Materials, 2015, vol. 45, nr. 3, p. 1316–1320.
5. Hilti B., Mayer C. W., Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, $(\text{TTT})_2\text{I}_3$. Helv. Ch. Acta, 1978, vol. 61, nr. 40, p. 501–511.
6. Kaminskii V. F., Khidekel' M. L., Lyubovskii R. B., Metal–insulator phase transition in TTT_2I_3 affected by iodine concentration. Phys. Status Solidi A, 1977, vol. 44, p. 77-82.
7. Casian A., Sanduleac I., Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and Experiment. Journal of Electronic Materials, 2014, vol. 43, nr. 10, p. 3740-45.
8. Isett L., Magnetic susceptibility, electrical resistivity, and thermoelectric power measurements of bis (tetrathiotetracene)-triiodide. Physical Review B, 1978, vol. 18, nr. 1, p. 439–447.
9. Sanduleac I., Effect of the 2D Phonon Spectrum on the Electric Conductivity and Thermopower of Tetrathiotetracene Iodide Crystals. Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2014, vol. 13, nr. 3-4, p.138–143.

10. Shchegolev I. F., Yagubskii E. B., Cation-radical salts of tetrathiotetracene and tetraselenotetracene: synthetic aspects and physical properties. În: Extended Linear Chain Compounds, Miller, I.S., ed., Plenum Press, New York, 1982, vol. 2, p. 385.
11. Casian A., Sanduleac I., Organic Thermoelectric Materials: New Opportunities. Journal of Thermoelectricity, 2013, nr. 3, p. 11–20.
12. Casian A., Dusciac V., Nicik V., Thermoelectric opportunities of quasi-one-dimensional organic crystals of tetrathiotetracene-iodide. Journal of Thermoelectricity, 2009, nr. 2, p. 33–39.
13. Chaikin P. M., Gruner G., Shchegolev I. F., Yagubskii E. B., Thermoelectric power of $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$. Solid State Commun., 1979, vol. 32, nr. 11, p.1211-1214.
14. Casian A., Violation of the Wiedemann-Franz law in quasi-one-dimensional organic crystals. Phys. Rev. B, 2010, vol. 81, nr. 15, p. 155415.
15. Eremenko O. N., Khidekel' M. L., Fedutin D. N., Yagubskii E. B. În: Izv. Acad. Nauk SSSR Ser Khim., 1972, p. 984.
16. Conwell E., Band transport in quasi-one-dimensional conductors in the phonon-scattering regime and application to tetrathiofulvalene-tetracyanoquinodimethane. Phys. Rev. B, 1980, vol. 22, nr. 4, p. 1761–1780.
17. Cano-Cortes L., Dolfen A., Merino J., Coulomb parameters and photoemission for the molecular metal TTF-TCNQ. Eur. Phys. J. B, 2007, vol. 56, p. 173.
18. Salamon M., Bray J., DePasquali G., Craven R., Stucky G., Schultz A., Thermal conductivity of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) near the metal-insulator transition. Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, nr. 2, p. 619.
19. Casian A., Sanduleac I., Transversal electrical conductivity of quasi-one-dimensional tetrathiotetracene-iodide crystals, Conferința Fizicienilor din Moldova, 2014, p.18 – 19.
20. Sanduleac I., Balmuş I., Casian A., Thermoelectric properties of a $p - n$ module made of organic materials. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, 2015
21. <http://h2esot.com/>

ADNOTARE

la teza „Efectul interacțiunilor între lanțurile moleculare asupra proprietăților termoelectrice ale cristalelor nanostructurate de TTT_2I_3 și $TTT(TCNQ)_2$ ”, prezentată de Sanduleac Ionel pentru conferirea gradului de doctor în științe fizice la specialitatea 131.03 „Fizica statistică și cinetică”.

Structura tezei: Teza a fost perfectată la Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, 2016, este scrisă în limba română și constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, 194 titluri bibliografice, 123 pagini de text de bază, 38 figuri, o tabelă. Rezultatele prezentate în teză sunt publicate în 23 de lucrări științifice.

Cuvinte cheie: termoelectricitate, cristale organice cvasiunidimensionale, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane, lanțuri moleculare, conductivitate electrică, coeficientul Seebeck, conductivitate termică, parametrul termoelectric de calitate.

Domeniul de studiu: proprietățile termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale.

Scopul tezei: modelarea și analiza proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale de TTT_2I_3 și $TTT(TCNQ)_2$ și determinarea parametrilor optimali pentru obținerea eficienței termoelectrice maxime.

Obiectivele: elaborarea unui model fizic mai complet pentru cercetarea fenomenelor de transport; deducerea ecuației cinetice de tip Boltzmann și modelarea numerică a proprietăților termoelectrice ale cristalului; elaborarea de recomandări pentru realizarea experimentală.

Noutatea și originalitatea științifică: a fost elaborat modelul fizic tridimensional nou pentru descrierea proceselor cinetice care decurg în cristalele organice cvasiunidimensionale de tipul TTT_2I_3 și $TTT(TCNQ)_2$ pe direcția lanțurilor moleculare; a fost propusă o metodă originală pentru calculul timpului de relaxare a purtătorilor de sarcină și a coeficienților termoelectrice.

Problema științifică soluționată constă în descrierea mai exactă a proprietăților termoelectrice și modelarea numerică a coeficienților termoelectrice în cristalele organice cvasiunidimensionale de tipul TTT_2I_3 și $TTT(TCNQ)_2$ utilizând modelul fizic nou tridimensional;

Semnificația teoretică și aplicativă: În lucrare este prezentat modelul fizic complet pentru investigarea proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale. Este prezentată o modalitate originală de obținere a ecuației cinetice de tip Boltzmann prin utilizarea funcțiilor Green retardate. A fost realizată modelarea numerică a coeficienților termoelectrice pentru fiecare cristal în parte și pentru cuplul termoelectric în regim de generare a energiei electrice sau în regim de răcire. Sunt înaintate anumite recomandări pentru optimizarea parametrilor și îmbunătățirea proprietăților termoelectrice ale cristalelor prin dopaj suplimentar cu impurități donoare sau acceptoare și prin purificarea ulterioară. Rezultatele obținute sunt implementate în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768.

SUMMARY

of the thesis „*The effect of interchain interaction on the thermoelectric properties of nanostructured TTT_2I_3 and $TTT(TCNQ)_2$ organic crystals*”, presented by Sanduleac Ionel to obtain the Doctor degree in Physics.

The thesis was performed at the Technical University of Moldova in 2016. It is written in Romanian and consists of Introduction, four Chapters, General conclusions and recommendations, 194 References, 123 Pages of basic text, 38 Figures and one Table. The results presented in thesis are published in 23 scientific works.

Keywords: thermoelectricity, quasi-one-dimensional organic crystals, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane, molecular chains, electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, thermoelectric figure-of-merit.

Research field: thermoelectric properties of quasi-one-dimensional organic crystals.

The main purpose consists in modeling and analyzing the thermoelectric properties of quasi-one-dimensional organic crystals of p – type TTT_2I_3 and n – type $TTT(TCNQ)_2$, in order to determine the optimal parameters for maximal thermoelectric efficiency.

The Objectives: the development of a more complete physical model in order to investigate the transport phenomena; the deduction of the kinetic equation of Boltzmann type and the numerical modeling of thermoelectric properties of the crystal; setting out the recommendations for experimental achievement of the predicted results.

Scientific novelty and originality: a new three-dimensional physical model for describing the kinetic processes in quasi-one dimensional organic crystals of TTT_2I_3 and $TTT(TCNQ)_2$ type in the direction of molecular chains is developed; an original method for calculating the relaxation time of charge carriers and the thermoelectric coefficients is presented.

The scientific problem solved: a more accurate description of the thermoelectric properties and the numerical modeling of thermoelectric coefficients of quasi-one dimensional organic crystals of TTT_2I_3 and $TTT(TCNQ)_2$ type was performed in the frame of the new physical model.

Theoretical and practical importance: A new complete physical model is proposed for describing and investigating the thermoelectric properties of quasi-one-dimensional organic crystals. Basing on the method of retard Green functions, a new method for obtaining the kinetic equation of Boltzmann type is proposed. The numerical modeling of thermoelectric coefficients for p – type and n – type crystals is performed. Also, the numerical modeling of the thermoelectric properties of a module made of the mentioned organic crystals is performed in order to determine the usability of this device as thermoelectric generator and thermoelectric cooler. Some recommendations for optimizing the thermoelectric properties of TTT_2I_3 and $TTT(TCNQ)_2$ crystals are proposed. The obtained results are implemented experimentally in the frame of the international project FP7 Nr. 308768.

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание ученой степени доктора физических наук «*Влияние взаимодействия между молекулярными цепочками на термоэлектрические свойства наноструктурированных кристаллов TTC_2I_3 и $\text{TTC}(\text{TCNQ})_2$* », автор: Сандуляк Ионел, Кишинев, 2016.

Диссертация выполнена в Техническом Университете Молдовы, и написана на румынском языке. Состоит из введения, 4 главы, выводы и рекомендации, список литературы из 194 публикации, 123 страницы текста, 38 рисунков и одной таблицы. Основные результаты опубликованы в 23 научных работах.

Ключевые слова: термоэлектричество, квазиодномерные органические кристаллы, йодированный тетратиотетрацен, тетратиотетрацен-тетрацианоквинодиметан, молекулярные цепочки, электропроводность, коэффициент Зеебека, теплопроводность, термоэлектрическая добротность.

Область исследований: термоэлектрические свойства квазиодномерных органических кристаллов.

Цель диссертации: моделирование и анализ термоэлектрических свойств квазиодномерных органических кристаллов TTC_2I_3 *p* – типа и $\text{TTC}(\text{TCNQ})_2$ *n* – типа с целью определения оптимальных параметров для получения высокой термоэлектрической эффективности.

Задачи работы: разработка новой физической модели для исследования кинетических процессов. Вывод кинетического уравнения Болцмановского типа и численное моделирование термоэлектрических свойств кристалла. Разработка предложений для экспериментальной реализации кристаллов с высокой термоэлектрической эффективностью.

Научная новизна и оригинальность: разработана новая физическая трехмерная модель для описания кинетических процессов в квазиодномерных органических кристаллах типа TTC_2I_3 и $\text{TTC}(\text{TCNQ})_2$ в направлении молекулярных цепочек. Предложена новая оригинальная методика для вычисления времени релаксации носителей заряда и термоэлектрических параметров.

Решенная научная задача состоит в более подробное описание термоэлектрических свойств органических кристаллов типа TTC_2I_3 и $\text{TTC}(\text{TCNQ})_2$ и численное моделирование термоэлектрических свойств на основе новой физической модели.

Теоретическая значимость и прикладная ценность работы: представлена новая физическая модель для исследования термоэлектрических свойств квазиодномерных органических кристаллов. Предложена оригинальная методика получения кинетического уравнения с помощью функций Грина. Были проведены численные расчеты кинетических коэффициентов для отдельных кристаллов и для термоэлектрического модуля в режиме генерации электрической энергии и в режиме охлаждения. Предложены рекомендации для повышения термоэлектрической добротности материала путем оптимизации уровня легирования и очистки от примесей. Полученные результаты были внедрены в рамках международного проекта FP7 Nr. 308768.

SANDULEAC IONEL

**EFFECTUL INTERACȚIUNILOR ÎNTRE
LANȚURILE MOLECULARE
ASUPRA PROPRIETĂȚILOR TERMOELECTRICE ALE
CRISTALELOR NANOSTRUCTURATE DE TTT_2I_3 ȘI $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$**

131.03 – FIZICA STATISTICĂ ȘI CINETICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în fizică

Aprobat spre tipar: 22.07.2016

Hârtie ofset. Tipar RISO.

Coli de tipar: 2.0

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Tiraj 60 ex.

Comanda nr.

UTM, 2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare, 168

Editura „Tehnica UTM”,

MD 2045, mun. Chișinău, str. Studenților 9/9