

TRANZIȚIA STRUCTURALĂ PEIERLS ÎN CRISTALE ORGANICE CVASIUNIDIMENSIONALE DE TIPUL TTT_2I_3

Silvia ANDRONIC*, Anatolie CASIAN*, Viorel DUSCIAC

*Universitatea Tehnică a Moldovei

Introducere. În ultimii ani, se observă o creștere tot mai intensă a cercetărilor materialelor organice pentru aplicări în dispozitive electronice. Pe noi ne interesează aplicarea materialelor organice cvasiunidimensionale în dispozitive termoelectrice, destinate pentru a transforma direct energia termică în energie electrică, sau energia electrică în răcire. A fost demonstrat (a se vedea [1] și referințele de acolo) că, fiind optimizați parametrii unora din aceste cristale, ele pot avea proprietăți termoelectrice mult mai bune decât materialele termoelectrice cunoscute.

Sunt studiate, în mod teoretic și experimental, mai multe cristale organice cvasiunidimensionale, spre exemplu cele de TTF-TCNQ (tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane) și TTT_2I_3 (iodură de tetratiotetracena). În lucrarea de față este studiat cristalul de TTT_2I_3 .

Întrucât nu toți parametrii acestor cristale sunt bine determinați, este important a lărgi numărul de experimente, din care prin compararea rezultatelor teoretice cu cele obținute experimental, s-ar putea de concretizat valorile unor parametri ai acestor cristale. În lucrarea de față, se propune a utiliza în acest scop fenomenul tranziției structurale Peierls [2]. Este de menționat că fenomenul tranziției Peierls este actualmente studiat în multe lucrări.

Analiza rezultatelor. Cristalele organice cvasiunidimensionale de tetratiotetracene iodide, TTT_2I_3 , sunt constituite din coloane sau lanțuri de molecule plane de tetratiotetracena și ioni de iod. Compusul dat are valență mixtă: două molecule de TTT donează un electron lanțului format de ionii de iod I_3^- . Numai lanțurile de TTT posedă conductivitate electrică, iar purtătorii de sarcină sunt golurile. Aceste cristale permit o structură nestoichiometrică de forma $TTT_2I_{3\pm\delta}$ cu un surplus sau insuficiență de iod. Întrucât iodul joacă rol de acceptor, concentrația golurilor depinde de concentrația iodului și poate fi mai mare sau mai mică decât concentrația stoichiometrică $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Variația concentrației golurilor este foarte importantă pentru optimizarea concentrației purtătorilor în scopul atingerii eficienței maxime.

Se ține cont de două interacțiuni electron-fononice mai importante. O interacțiune este de tipul potențialului de deformație. Cea de a doua este de tipul polaronului, numai că se are în vedere polarizația indusă a moleculelor, care înconjoară electronul de conducție. Raportul amplitudinilor acestor două

interacțiuni caracterizează parametrul γ . Când $\gamma = 0$, rămâne numai primul mecanism de interacțiune.

A fost calculată frecvența renormată $\Omega(q)$ a fononilor acustici longitudinali ca funcție de proiecția q a vasiimpulsului fononului pe direcția firelor de TTT_2I_3 . În Fig.1 și 2 este prezentat cazul când $\gamma = 0$, considerat anterior în [2].

Rezultatele calculului lui $\Omega(q)$ pentru diferite valori ale parametrilor cristalului și diferite valori ale impulsului Fermi sunt prezentate în Fig. 1, 2, 3 și 4. Se consideră că banda de conducție unidimensională este plină până la

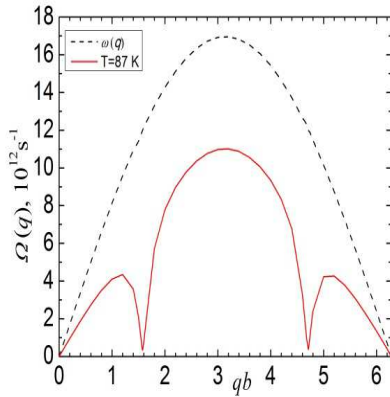


Fig. 1. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q)$ pentru $\gamma = 0$ și $k_F = \pi/4 + 0,01$. Curba din liniute reprezintă spectrul fononilor liberi.

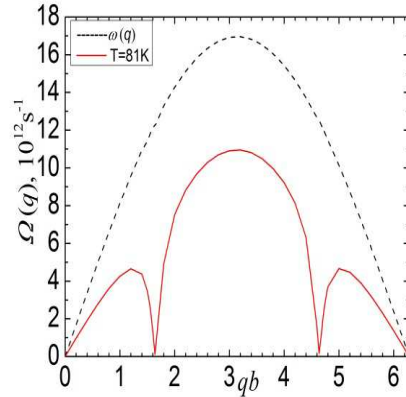


Fig. 2. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q)$ pentru $\gamma = 0$ și $k_F = \pi/4 + 0,1$. Curba din liniute reprezintă spectrul fononilor liberi.

În Fig.1 este reprezentat cazul pentru $\gamma = 0$ și $k_F = \pi/4 + 0,01$. În acest caz, temperatura de tranziție Peierls este de 87 K.

În Fig. 2-4 este reprezentat spectrul renormat al fononilor pentru cazurile când modulul vectorului de undă k_F este variat cu 0,04, 0,1 și 0,15.

Din grafice se observă că odată cu mărirea impulsului Fermi temperatura de tranziție Peierls se micșorează. Corespunzător se obține pentru $\delta = 0,04$, $T_P = 81\text{K}$, pentru $\delta = 0,1$, $T_P = 71\text{K}$ și pentru $\delta = 0,15$, $T_P = 63\text{K}$. Se observă și o diminuare considerabilă a vitezei

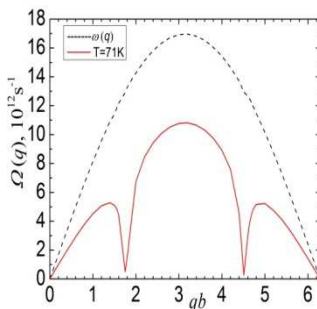


Fig.3. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q)$ pentru $\gamma = 0$ și $k_F = \pi/4 + 0,1$. Curba din liniute reprezintă spectrul

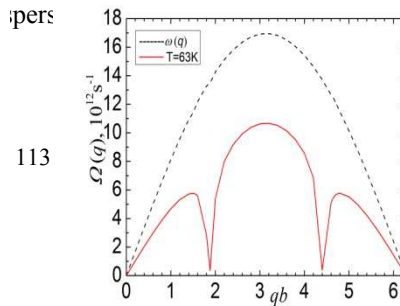


Fig.4. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q)$ pentru $\gamma = 0$ și $k_F = \pi/4 + 0,15$. Curba din liniute

Concluzie. În lucrarea dată, sunt studiate unele proprietăți ale cristalului de TTT_2I_3 (*tetrathiotetracene iodide*), pentru cazul când concentrația electronilor de conducție variază și banda de conducție este plină până la puțin mai mult de un sfert din zona Brillouin. A fost obținută ecuația de dispersie a fononilor renormați în aproximația fazelor aleatorii, care a fost rezolvată în mod numeric la calculator. Au fost construite dependențele frecvenței fononilor de proiecția cvasiimpulsului pe direcția firelor conductive pentru diferite temperaturi. A fost determinată temperatura critică Peierls.

Recent o echipă de cercetători de la catedra de mecanică teoretică a Universității Tehnice a Moldovei, împreună cu o echipă de savanți de la Institutul de Chimie a suprafeței al Academiei de Științe a Ucrainei, au câștigat prin concurs un proiect internațional, finanțat de Uniunea Europeană prin intermediul STCU (Science and Tehnology Centre in Ukraine) destinat obținerii și cercetării materialului organic nanostructurat de iodură de tetrathiotetracene conform parametrilor, calculați la Chișinău. Proiectul este prevăzut pentru o perioadă de doi ani.

În același timp, studierea teoretică și experimentală a proprietăților cristalelor organice de TTT_2I_3 , purificarea, sintetizarea cristalelor, depunerea straturilor subțiri și crearea dispozitivelor termoelectrice bazate pe acest material sunt puse ca scop în cadrul proiectului european FP7 „H2ESOT”, la fel câștigat prin concurs de echipa de cercetători de la catedra de Mecanică Teoretică a Universității Tehnice a Moldovei.

Se așteaptă că cercetările intense în acest domeniu vor da posibilitatea de a obține în scurt timp materiale termoelectrice performante și ieftine.

Referințe:

1. CASIAN, A.I., GORELOV, B.M., DUBROVIN, I.V. State of art and prospects of thermoelectricity on organic materials. In: *J. of Thermoelectricity*. 2012, no. 3, p.7-16.
2. БУЛАЕВСКИЙ, Л.Н. Структурный (Пайерлсовский) переход в квазиодномерных кристаллах. В: *УФН*. 1975, т. 115, с.263.