

CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ DINAMICĂ ÎN CRISTALE CVASIUNIDIMENSIONALE DE IODURĂ DE TETRATIOTETRACENĂ

Anatolie CASIAN, Ion BALMUȘ, Viorel DUȘCIAC, Veaceslav NICIC

Universitatea Tehnică a Moldovei

Email: acasian@mail.utm.md

Abstract: *The dynamic electrical conductivity σ has been calculated at room temperature in quasi-one-dimensional organic crystals of tetrathiotetracene-iodide (TTT_2I_3) as a function of radiation frequency ν in the interval from 0.5×10^{12} Hz to 5×10^{12} Hz. In this interval the electronic transitions do not take place and the lattice absorption is still weak. Two the most important interactions of carriers with acoustic phonons and the carriers scattering on impurities are taken into account. Calculations are made for different impurity concentrations and different contribution of each electron-phonon interaction. The dependences of σ on radiation frequency ν and crystal parameters are analyzed and the possibility to determine some physical parameters from experimental measurements of σ on ν is demonstrated.*

Cuvinte cheie: *Conductivitatea dinamică, cristale organice, cristale cvasiunidimensionale, iodură de tetratiotetracenă, interacțiune electron-fonică, parametru termoelectric de calitate.*

1. Introducere

Cristalele organice atrag o atenție deosebită a cercetătorilor datorită faptului, că ele posedă proprietăți fizice mult mai variate decât materialele obișnuite [1]. Printre astfel de cristale se evidențiază cele cvasiunidimensionale (C1D) [2] cu conductivitate electrică ridicată. Astfel de cristale sunt formate din lanțuri conductive de molecule împachetate într-o structură cristalină tridimensională. Distanța dintre molecule în lungul lanțurilor este considerabil mai mică decât distanța dintre lanțuri. De aceea suprapunerea funcțiilor de undă a purtătorilor de sarcină în lungul lanțurilor este mare, iar în direcția transversală este mică. Conductivitatea electrică în lungul lanțurilor se efectuează prin mecanismul de bandă, dar între lanțuri prin salturi. Aceasta înseamnă, că electronii de conducție se mișcă preponderent în lungul lanțului unde au fost creați și rar sar de pe un lanț pe altul. Astfel de cristale au nu simplu o anizotropie foarte puternică, dar formează o clasă specială de cristale - cele cvasiunidimensionale. Datorită interacțiunii slabe între lanțuri, cristalele au forma de ace subțiri. Iar deoarece distanța dintre lanțurile conductive este de ordinul unui nanometru, aceste cristale pot fi considerate ca materiale masive nano structurate.

În lucrările precedente [3-8] noi am demonstrat în mod teoretic, că în cristalele organice C1D cu conductivitate înaltă pot fi obținute valori ridicate de ordinul 20 ale parametrului adimensional termoelectric de calitate ZT . Este de menționat, că în cel mai bun material termoelectric masiv Bi_2Te_3 parametrul adimensional $ZT \sim 1$. Pentru ca dispozitivele termoelectrice (sisteme de răcire sau de generare a energiei electrice) să fie economic competitive cu cele ordinare se cere $ZT \sim 3 - 4$.

În cristale organice C1D de ftalosianină de Cu a fost obținut $ZT = 0.15$ la temperatura camerei. Noi am demonstrat, că în cristale existente de iodură de tetratiotetracenă, TTT_2I_3 după optimizarea concentrației purtătorilor de sarcină este posibil de a obține $ZT \sim 1.4$ (Ref. [8]) și chiar 1.8 (Ref. [7]). Noi posibilități de a majora ZT deschide prezicerea recentă a încălcării legii lui Wiedemann-Franz și a reducerii numărului lui Lorentz [9].

Însă la modelarea și optimizarea proprietăților termoelectrice a cristalelor organice C1D dificultatea majoră constă în faptul, că nu toți parametrii fizici sunt cunoscuți din experiențe sau pot fi calculați în mod teoretic. De exemplu, nu este cunoscută polarizabilitatea moleculei în cristal. Nu este cunoscută exact variația energiei de transfer a electronului de conducție determinată de vibrațiile rețelei cristaline, și a. Acești parametri sar putea de determinat din date experimentale. Pentru aceasta este nevoie de a avea un număr de experiențe cât mai mare posibil.

Scopul lucrării de față este de a studia conductivitatea electrică dinamică în cristalele organice C1D TTT_2I_3 la frecvențe ν în intervalul de la 0.5×10^{12} Hz până la 5×10^{12} Hz și de a evalua posibilitatea de a determina unii parametri necunoscuți ai cristalelor din dependențele experimentale. În acest interval de frecvențe tranzițiile electronice încă nu au loc, iar absorbția rețelei este încă slabă. Cercetările experimentale

ale conductivității electrice dinamice în cristale CID sunt utilizate pe larg pentru a determina unii parametri fizici ai cristalelor [10-12]. Însă noi vom aplica un model mai complet al cristalului și vom cerceta un interval mai larg de frecvențe.

2. Conductivitatea dinamică

Cristalele TTT_2I_3 sunt formate din lanțuri segregate de molecule ionizate de TTT și de ioni de iod [13]. Numai lanțurile de TTT sunt conductive. Însă structura cristalelor este destul de complicată. Lanțurile sunt formate din molecule, iar acestea conțin mulți atomi. Dar datorită faptului, că interacțiunile intramoleculare sunt mult mai puternice decât cele intermoleculare, este posibil de a neglija structura intramoleculară și de a considera în câmpuri slabe numai o stare electronică pentru fiecare moleculă. Cristalele sunt de valență mixtă: două molecule de TTT transfer un singur electron lanțurilor de iod care sunt formate din ioni I_3^- . Însă suprapunerea funcțiilor de undă în lungul lanțurilor de iod este foarte mică și acestea nu sunt conductive. Purtătorii de sarcină sunt goluri.

Conductivitatea electrică în lungul lanțurilor pentru cristalele crescute din soluție variază între 800 și $1.8 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, iar pentru cele crescute din faza gazoasă între 10^3 - $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Conductivitatea electrică depinde foarte mult de puritatea cristalului. În direcția transversală conductivitatea electrică este de aproximativ de o mie de ori mai mică.

Pentru a studia conductivitatea electrică dinamică noi am aplicat modelul cristalului prezentat în [14]. Au fost luate în considerație două cele mai importante mecanisme de interacțiune a purtătorilor cu fononii acustici. Primul mecanism este asemănător cu cel al potențialului de deformare, al doilea – cu cel al polaronului. Se ține cont și de împrăștierea purtătorilor pe impurități.

Rezolvând ecuația cinetică liniarizată în câmpul slab, pentru conductivitatea electrică dinamică a cristalului, care este partea reală a conductivității electrice complexe, se obține

$$\sigma = -\frac{2e^2 az_0}{\hbar^2 \pi bc} \int_0^\Delta [E(\Delta - E)]^{1/2} f'_0(E) \frac{\tau(E) dE}{1 + \omega^2 \tau^2(E)}, \quad (1)$$

unde e este sarcina electronului, a , b și c sunt constantele rețelei, \hbar este constanta lui Plank, z_0 este numărul de lanțuri care trec prin secțiunea transversală a celei elementare, $\Delta = 4w$ este lărgimea benzii de conducție, w este energia de transfer a electronului de la o moleculă la cea mai apropiată în lungul lanțului, $\omega = 2\pi\nu$ este frecvența ciclică, $f'_0(E)$ este derivata de la funcția de distribuție Fermi în raport cu energia purtătorului E , $\tau(E)$ este timpul de relaxare

$$\tau(E) = \frac{\hbar M v_s^2 w^2}{2a^2 k_0 T w'^2} \cdot \frac{[E(\Delta - E)]^{1/2}}{\gamma^2 (E - E_0)^2 + 4w^2 D}. \quad (2)$$

Aici M este masa moleculei, v_s este viteza sunetului în direcția lanțurilor, k_0 este constanta Boltzmann, w' este derivata lui w în raport cu distanța intermoleculară, T este temperatura absolută, $E_0 = 2w(\gamma - 1)/\gamma$ este energia de rezonanță, care corespunde maximumului Lorentzianului din (2), când $0 < E_0 < 4w$, γ este un parametru adimensional, care reprezintă raportul amplitudinilor mecanismelor electron- fononice de interacțiune, $\gamma = 2e^2 \alpha_0 / a^5 |w'|$. Parametrul adimensional D descrie împrăștierea electronilor pe impurități și este proporțional cu concentrația impurităților. Acest parametru poate deveni foarte mic, dacă cristalul este suficient de pur. Parametrul γ determină poziția maximumului Lorentzianului din (2), iar D determină valoarea maximumului.

3. Analiza rezultatelor

Conductivitatea dinamică a fost modelată conform (1) și (2) în cristale de TTT_2I_3 ca funcție de frecvența ν pentru diferite valori ale parametrilor γ și D . Parametrii de bază a cristalului sunt: $M = 6.5 \times 10^5 m_e$ (m_e este masa electronului liber), $a = 18.46 \text{ \AA}$, $b = 18.35 \text{ \AA}$, $c = 4.96 \text{ \AA}$, $v_s = 1.5 \times 10^5 \text{ cm/s}$, $w = 0.16 \text{ eV}$, $w' = 0.26 \text{ eV \AA}^{-1}$. Concentrația normală a purtătorilor $n = 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, dar la această concentrație ZT este foarte mic,

de ordinul 0.1. Pentru a mări ZT trebuie de micșorat n spre mărimea concentrației optimeale. Noi vom considera $n = 9.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ și $D = 0.2, 0.06, 0.01$, când ZT poate să atingă valoarea maximală de 2 în cristalul cu cel mai înalt grad de puritate ($D = 0.01$). Este de menționat, că în cel mai bun material termoelectric masiv Bi_2Te_3 parametrul adimensional $ZT \sim 1$. Parametrul γ nu este cunoscut și noi vom modela σ pentru câteva valori ale lui γ .

În Fig.1 sunt prezentate dependențele lui σ de ν pentru $\gamma = 0.5$. În acest caz predomină primul mecanism de interacțiune electron-foinică, similar cu potențialul de deformație. Energia de rezonanță E_0 este negativă și deci se află în banda interzisă. Lorentzianul din (2) practic nu se manifestă. Observăm, că σ depinde slab de ν , iar valorile lui σ sunt mai mici decât cele ordinare din cauza concentrației mai mici a purtătorilor de sarcină. Descreșterea lui σ la creșterea lui ν este determinată de întârzierea de fază a funcției de distribuție a purtătorilor față de faza câmpului electric. Această întârziere depinde de mărimea $\omega\tau(E)$, care în cazul dat este mică. Valoarea lui σ este mai mare în cristale mai pure cu valoare mai mică parametrului D .

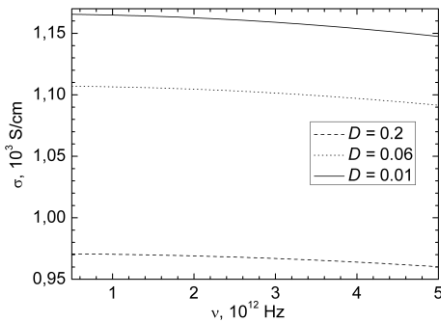


Fig.1. Conductivitatea dinamică ca funcție de frecvența ν pentru $\gamma = 0.5$.

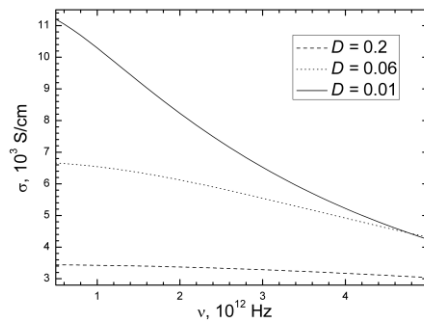


Fig.2. Conductivitatea dinamică ca funcție de frecvența ν pentru $\gamma = 1$.

Când $\gamma = 1$ (Fig.2), avem că $E_0 = 0$, și maximumul Lorentzianului din (2) se află exact la marginea de jos a benzii de conducție. Conductivitatea dinamică a crescut considerabil, mai ales la frecvențe joase, datorită creșterii lui $\tau(E)$ în (1). Însă în cristalele mai pure descreșterea în funcție de ν a devenit mult mai rapidă din cauza creșterii întârzierii de fază, menționate mai sus.

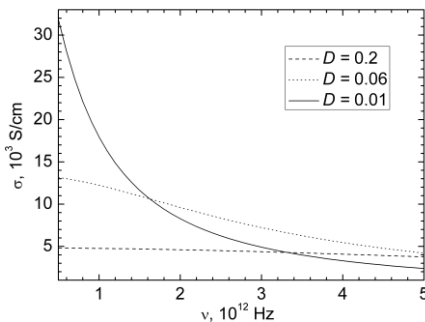


Fig.3. Conductivitatea dinamică ca funcție de frecvența ν pentru $\gamma = 1.5$.

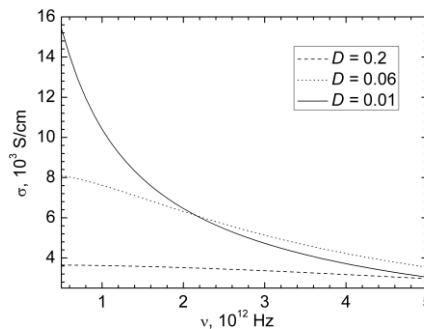


Fig.4. Conductivitatea dinamică ca funcție de frecvența ν pentru $\gamma = 2$.

În Fig.3 sunt prezentate dependențele lui σ de ν pentru $\gamma = 1.5$. Conductivitatea dinamică a crescut suplimentar datorită creșterii lui $\tau(E)$ în (1). În cristalele mai puțin pure ($D = 0.2$ și 0.06) dependențele sunt aproape liniare. Însă în cel mai pur cristal ($D = 0.01$) caracterul curburii dependenței s-a schimbat față de cazurile precedente, datorită creșterii mai importante a timpului de relaxare pentru purtătorii de sarcină cu energiile lângă energia Fermi. Însă dependența $\sigma \sim \nu^{-2}$ de tipul Drude nu se realizează, deoarece nu se realizează condiția $\omega\tau(E) \ll 1$. Pentru linia continuă descreșterea pentru $\nu > 1.5 \times 10^{12} \text{ Hz}$ este foarte aproape de $\sigma \sim \nu^{-1.3}$, iar pentru frecvențe mai mici este mai înceată.

Când parametrul $\gamma = 2$ (Fig. 4), energia de rezonanță $E_0 = w$, și deci se plasează la o pătrime din banda de conducție. Aproape tot Lorentzianul din (2) se află în banda de conducție. Însă crește distanța energetică dintre E_0 și energia Fermi E_F . Ca rezultat, conductivitatea dinamică descrește. Pentru cristalul cu o concentrație mai mare a impurităților ($D = 0.2$) această poziție a maximumului Lorentzianului are mică importanță, fiindcă termenul cu D în numitorul expresiei (2) este relativ mare și joacă rolul principal. De aceea σ a diminuat puțin. În cristalele mai pure cu $D = 0.06$ și 0.01 creșterea diferenței $E_F - E_0$ are o importanță mai mare și duce la reducerea timpului de relaxare. Ca rezultat, σ descrește mai repede.

4. Concluzii

A fost modelată conductivitatea electrică dinamică în cristale organice cvasiunidimensionale de iodură de tetratiotetracenă, TTT_2I_3 în funcție de frecvența ν a câmpului electromagnetic pentru intervalul de frecvențe de la 0.5×10^{12} Hz până la 5×10^{12} Hz. S-a ținut cont de împrăștierea purtătorilor de sarcină pe impurități, descrisă de parametrul adimensional D , și două mecanisme de interacțiune electron-fofonică. Primul mecanism este similar cu cel al potențialului de deformație, al doilea este similar cu cel al polaronului. Contribuția relativă a acestor mecanisme este descrisă de parametrul adimensional γ , care reprezintă raportul amplitudinilor acestor două interacțiuni. Au fost calculate dependențele conductivității dinamice de ν pentru valorile $\gamma = 0.5; 1; 1.5$; și 2 pentru trei diferite concentrații ale impurităților ($D = 0.2; 0.06$ și 0.01). S-a stabilit, că dependențele conductivității dinamice de ν sunt destul de sensibile de variația parametrilor γ și D , mai ales în cristale mai pure. Aceasta ne dă posibilitatea să facem concluzia, că din dependențele experimentale s-ar putea de determinat acești parametri importanți ai cristalului. Ar fi interesant de a realiza astfel de experiențe și de a măsura în mod experimental dependențele conductivității dinamice de ν în acest interval de frecvențe.

Lucrarea a fost îndeplinită în cadrul proiectului 305 b/s, susținut de Academia de Științe a Moldovei.

Bibliografie

1. Pope, M. and Swenberg, C.E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, 1999.
2. Graja A., *Low-dimensional organic conductors*, World Scientific, Singapore, 1989.
3. Casian A., Dashevsky Z., Scherrer H., Dusciac V., Dusciac R. Proc. of 22nd Intern. Conf. on Thermoel., La Grande-Motte, France (IEEE, Piscataway, NJ, 2004), p. 330-335.
4. Casian A., in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap.36.
5. Casian A., Prospects of the thermoelectricity based on organic materials. *J. of Thermoelect.*, 3, 45, 2007.
6. Casian A., Dusciac V., Dusciac R. *Low Dimensional Organic Compounds as Promising Thermoelectric Materials*. Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoel., Odessa. 2007, p. 41-46.
7. Casian A., Dusciac V., Nicik V. Thermoelectric opportunities of quasi-one-dimensional organic crystals of tetrathiotetracene-iodide. *J. of Thermoelectricity*, 2, 33-39, 2009.
8. Casian A., Stockholm J., Dusciac V., and Nicik V. Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene-Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects, *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 4, 95-100, 2009.
9. Casian A. Violation of the Wiedemann-Franz law in quasi-one-dimensional organic crystals. *Phys. Rev. B* 81, 155415, 2010.
10. Volkov A.A., Gorshunov B.P., and Kozlov V.G. Dynamic conductivity of TCNQ salts in sub millimeter band, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 92, 1524-1536, 1987.
11. Cao N., Timusk T., Bechgaard K. Unconventional electrodynamic response of the quasi-one-dimensional organic conductor $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, *J. Phys. I France* 6, 1719-1726, 1996.
12. Ando T., Dynamic conductivity in metallic carbon nanotubes, *J. Phys. Soc. Jap.* 71, 2505-2511, 2002.
13. Shchegolev I.F., Yagubskii E.B. Cation-Radical Salts of Tetrathiotetracene and Tetraselenotetracene: Synthetic Aspects and Physical Properties, in *Extended Linear Chains compounds*, N.-Y., edited by I.S. Miller, Plenum Press, 1982, V. 2, 385-435.
14. Casian A., Dusciac V., and Coropceanu Iu. Huge carrier mobility expected in quasi-one-dimensional organic crystals. *Phys. Rev. B* 66, 165404 (2002).