

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**

Cu titlu de manuscris  
C.Z.U: 537.32/ 539.21

**SANDULEAC IONEL**

**EFECTUL INTERACȚIUNILOR ÎNTRE LANȚURILE  
MOLECULARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR  
TERMOELECTRICE ALE CRISTALELOR  
NANOSTRUCTURATE DE  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  și  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$**

**131.03 – FIZICA STATISTICĂ ȘI CINETICĂ**

**Teză de doctor în fizică**

Conducător științific: Casian Anatolie,  
dr. hab. în șt. fiz-mat., prof. univ., acad. al  
Academiei Internaționale de Termoelectricitate

Autorul: Sanduleac Ionel

**CHIȘINĂU, 2016**

## MULȚUMIRI

*Dedic această lucrare mult regretatului tatălui meu, Ion Sanduleac, ca simbol de recunoștință pentru cei peste 50 de ani de muncă cu dăruire pe tărîmul învățămîntului, și pentru meritul său de a fi fost cel mai bun exemplu de profesor, om și părinte.*

*Elaborarea unei teze de doctor reprezintă un veritabil proces de realizare profesională, formare a personalității și de dezvoltare a aptitudinilor de analiză și muncă intensă. Într-o mare măsură, aceasta semnifică valorificarea aportului adus de foarte mulți oameni, pe care am avut onoarea să-i întîlnesc și care au contribuit la devenirea mea ca specialist și personalitate. Profit de ocazie pentru a aduce sincere mulțumiri tuturor celor care m-au susținut în elaborarea acestei lucrări și nu numai.*

*În ordine cronologică, vreau să mulțumesc atît profesorilor mei de la gimnaziul „Sărata Nouă”, alături de care am facut primii pași pe drumul cunoștințelor, cît și colectivului de profesori de la liceul „Mihai Eminescu” din Fălești, pentru baza solidă de cunoștințe pe care am căpătat-o și pentru că mi-au insuflat dragostea pentru carte. În special vreau să menționez aportul D-lui Scutelnic Ion, căruia îi sunt recunoscător pentru faptul că mi-a dezvoltat dorința de a înțelege corect esența fenomenelor fizice, ceea ce m-a determinat să aleg această cale în viață.*

*Sincere mulțumiri colectivului Facultății de Fizică a USM, în special catedrei „Fizica Teoretică”, unde am asistat la orele unor profesori deosebiți, care m-au marcat profund și m-au făcut să îndrăgesc arta de a pătrunde în tainele naturii.*

*Mulțumesc D-lui Acad. S. Moscalenco, sub conducerea căruia am realizat teza de licență și D-lui Dr. M. Baznat, sub conducerea căruia am realizat teza de masterat, pentru că Dumnealor mi-au inspirat dragostea pentru cercetarea științifică.*

*Vin sa aduc sincere mulțumiri conducerii Universității Tehnice a Moldovei, în special D-lui I. Balmuș, decan al facultății CIM, pentru suportul acordat în această perioadă.*

*În special vin cu adîncă recunoștință față de conducătorul științific, D-nul Casian Anatolie, pentru munca depusă, dăruirea și răbdarea cu care m-a îndrumat pe calea cercetării științifice.*

*Mulțumesc mamei mele, care este o persoană deosebită și mă susține în tot ceea ce fac.*

*Cu adînci emoții vreau să menționez aportul tatălui meu, care m-a susținut atunci cînd eram gata să renunț și m-a motivat să merg înainte spunîndu-mi că: „Vor veni timpuri, cînd știința va ocupa un loc de frunte și la noi în Moldova”.*

© Sanduleac Ionel, 2016

## CUPRINS

<b>Foaia privind dreptul de autor</b>	3
<b>ADNOTARE</b>	6
<b>LISTA ABREVIERILOR</b>	9
<b>INTRODUCERE</b>	10
<b>1. MATERIALE TERMOELECTRICE: STAREA ACTUALĂ ȘI PERSPECTIVE</b>	18
1.1. Etape în dezvoltarea materialelor termoelectrice.	18
1.2. Materiale termoelectrice anorganice.	21
1.3. Materiale termoelectrice organice.	31
1.4. Concluzii la capitolul 1.	37
<b>2. MODELUL FIZIC AL CRISTALULUI ORGANIC CVASIUNIDIMENSIONAL CU CONDUCTIVITATE ELECTRICĂ RIDICATĂ</b>	39
2.1. Particularitățile de structură ale cristalelor organice Q1D.	39
2.2. Modelul fizic al cristalului organic cvasiunidimensional.	44
2.3. Interacțiunea purtătorilor de sarcină cu impuritățile.	48
2.4. Fenomene de transport. Ecuațiile pentru coeficienții cinetici.	50
2.5. Conductivitatea electrică transversală.	58
2.6. Concluzii la capitolul 2.	65
<b>3. CRISTALUL ORGANIC CVASIUNIDIMENSIONAL DE TETRATHIOTETRACENE-IODIDE (TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>)</b>	66
3.1. Particularități de structură și modelul fizic al cristalului de TTT <sub>2</sub> I <sub>3</sub> .	66
3.2. Analiza rezultatelor modelării numerice. Coeficienții termoelectrici	75
3.3. Concluzii la capitolul 3.	81
<b>4. PROPRIETĂȚILE TERMOELECTRICE ALE CRISTALELOR ORGANICE CVASIUNIDIMENSIONALE DE TTT(TCNQ)<sub>2</sub> DE TIP <i>n</i></b>	83
4.1. Parametrii structurali și modelul fizic al cristalului de TTT(TCNQ) <sub>2</sub> .	83
4.2. Analiza rezultatelor modelării numerice. Timpul de relaxare și parametrii termoelectrici.	87
4.3. Perspective de aplicări în practică	94
4.3.1. Cuplul <i>p – n</i> din cristale organice de TTT <sub>2</sub> I <sub>3</sub> și TTT(TCNQ) <sub>2</sub> în regim de generare a energiei electrice.	94
4.3.2. Cuplul <i>p – n</i> din cristale organice de TTT <sub>2</sub> I <sub>3</sub> și TTT(TCNQ) <sub>2</sub> în regim de refrigerare termoelectrică.	96
4.4. Concluzii la capitolul 4	98

<b>CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI</b>	99
<b>BIBLIOGRAFIE</b>	102
<b>DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII</b>	117
<b>CURRICULUM VITAE</b>	118
<b>LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE</b>	121

## 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** modelling 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 optimum 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 modelling 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. A new method for obtaining the kinetic equation of Boltzmann type is proposed by using the retarded Green functions. The numerical modeling of thermoelectric coefficients for  $p$  – type and  $n$  – type crystals was performed. Also, a termoelectric module made of the mentioned crystals was modeled numerically, investigating the thermoelectric properties for using as thermoelectric generator and thermoelectric cooler. Some recommendations for optimizing 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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  и  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ », 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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$   $p$  – типа и  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$   $n$  – 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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  и  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  и  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  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.



## LISTA ABREVIERILOR

- GTE – generator termoelectric  
RTE – refrigerator termoelectric  
GTR – generator termoelectric radioizotopic  
ITS – International Thermoelectric Society  
PGEC – Phonon-Glass/Electron-Crystal  
TAGS – Tellurium-Antimony-Germanium-Silver  
LAST – Lead-Antimony-Silver-Tellurium  
HH – aliaje Half-Heusler  
PA – poliacetilenă  
PANI – polianilină  
Ppy – polipirol  
PTh – politiofenă  
PPV – poli-fenil-venilenă  
PEDOT – poli(3,4 - etilendioxitiofenă)  
CSA – acid camforsulfonic  
TOS – toluensulfonat  
PSS – polistiren sulfonat  
DMSO – dimetilsulfoxid  
DMF – dimetilformamid  
THF – tetrahidrofuran  
TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> – tetratietetracene iodide  
TTT(TCNQ)<sub>2</sub> – tetratietetracene-tetracyanoquinodimetan  
Q1D – cvasiunidimensional  
1D – unidimensional  
2D – bidimensional  
3D – tridimensional  
HOMO – High Occupied Molecular Orbital  
LUMO – Low Unoccupied Molecular Orbital  
CT – compuși cu transfer de sarcină  
CP – coeficient de performanță al refrigeratorului termoelectric.

## INTRODUCERE

### 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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  și  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ . 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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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 fenomenele 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-fofonice 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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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  $p$  -  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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-fofonice.
3. Au fost determinate proprietățile termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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.
- 11<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics „**ECT – 2013**”, Noordwijk, Olanda, 18 – 20 noiembrie, 2013.
- 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics „**MSCMP – 2014**”, Chișinău, Moldova, 16 – 19 septembrie, 2014.
- 12<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics „**ECT – 2014**”, Madrid, Spania, 24 – 26 septembrie, 2014.

- 8<sup>th</sup> International Conference on Microelectronic and Computer Science „**ICMCS – 2014**”, Chişinău, Moldova, 22 – 25 octombrie, 2014.
- Conferința Fizicienilor din Moldova „**CFM – 2014**”, Chişinău, Moldova, 9 – 10 octombrie, 2014.
- Conferința Jubiliară a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, Chişinău, Moldova, 20 octombrie, 2014.
- XVI International Forum of Thermoelectricity, Paris, Franța, 19 – 22 mai, 2015.
- 5<sup>th</sup> International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics „**ICTEI – 2015**”, Chişinău, Moldova, 20 – 23 mai, 2015.
- 34<sup>th</sup> Annual International Conference on Thermoelectrics & 13th European Conference on Thermoelectrics „**ICT&ECT – 2015**”, Dresden, Germania, 28 iunie – 2 iulie, 2015.
- The 39<sup>th</sup> ARA Congress, Frascati, Italia, 20 – 31 iulie, 2015.
- 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering „**ICNBME – 2015**”, Chişinău, Moldova, 23 – 26 septembrie, 2015.
- Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light, Chişinău, Moldova, 23 – 26 septembrie, 2015.
- Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM Chişinău, 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:

Capitolul 1 reprezintă o succintă trecere în revistă și analiză a stării actuale în domeniul tezei. Sunt analizate cele mai recente cercetări teoretice și experimentale asupra proprietăților termoelectrice ale diferitor compuși.

În capitolul 2 este descrisă metodologia de elaborare a modelului fizic bidimensional și a modelului fizic tridimensional pentru cristalele organice cvasiunidimensionale de tipul  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  și  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  în caz general. Este dedusă și analizată expresia pentru spectrul energetic al purtătorilor de sarcină (electroni sau goluri) în cadrul aproximației electronilor puternic legați. În analiza spectrului fononic se ține cont doar de ramura acustică longitudinală de oscilație, și se demonstrează că interacțiunea purtătorilor de sarcină cu fononii acustici transversali și optici poate fi neglijată în contextul aplicațiilor termoelectrice. Hamiltonianul de interacțiune electron-fononică este construit în baza a două mecanisme principale de interacțiune: mecanismul potențialului de deformare și mecanismul de tipul polaronului.

În deducerea Hamiltonianului total al cristalului se ține cont și de procesele de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe impurități, care pot fi divizate în două tipuri. În primul rând sunt considerate impuritățile punctiforme, distribuite aleatoriu, neutre din punct de vedere electric. Energia de interacțiune a purtătorilor de sarcină cu acest tip de impurități poate fi prezentată în formă de delta-funcție. Se ține cont și de interacțiunea cu defectele structurii cristaline care apar din cauza incomensurabilității dintre constanta rețelei de-a lungul lanțurilor de diferită compoziție. Aceste impurități se manifestă mai pronunțat la creșterea temperaturii, când diferența dintre constantele rețelei crește în rezultatul dilatării termice diferită a lanțurilor de compoziție diferită. În cadrul acestui capitol este dedusă ecuația cinetică de tip Boltzmann prin metoda funcțiilor Green bi-particulă retardate. Au fost obținute expresiile analitice pentru timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină și pentru coeficienții termoelectrice, definiți prin operatorul de masă al funcției Green. În rezultatul modelării numerice a expresiei analitice pentru timpul de relaxare  $\tau$  s-a obținut că în cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  obținute experimental cu conductivitatea electrică  $\sigma \sim 3500 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\tau_{max} = 1.4 \cdot 10^{-14}$  s. pentru cazul unidimensional când energia golurilor este  $E(k_x) = 0.144$  eV. În caz bidimensional, influența lanțurilor vecine este destul de mică și aportul lor poate fi neglijat. Pentru cristalele cu conductivitatea electrică de ordinul  $10^4 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\tau_{max} = 4.1 \cdot 10^{-14}$  s. pentru  $E(k_x) = 0.137$  eV. Timpul de relaxare depinde puternic de parametrul  $\gamma_1$  care este proporțional cu polarizabilitatea medie a moleculelor de TTT și se definește ca raportul dintre amplitudinile mecanismelor de interacțiune electron-fononică de tipul polaronului și al potențialului de deformare. Tot în acest capitol este dedusă și analizată expresia pentru conductivitatea electrică în direcția transversală firelor moleculare. În rezultat a fost calculată

energia de transfer a sarcinilor electrice pentru direcția  $y$ ,  $w_2$  și pentru direcția  $z$ ,  $w_3$ , cunoașterea cărora reprezintă un element important în elaborarea modelului fizic 3D.

În capitolul 3 sunt prezentate și analizate rezultatele modelării numerice a expresiilor analitice obținute în capitolul 2 pentru cristalele organice cvasiunidimensionale de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  cu conductivitate de tip  $p$ . A fost adaptat modelul fizic și a fost dedusă expresia finală pentru timpul de relaxare a golurilor de conducție. În rezultatul modelării numerice se atestă prezența unui maximum pronunțat în timpul de relaxare ca funcție de energia purtătorilor de sarcină (golurile) în direcție longitudinală. Apariția acestui maxim este condiționată de compensarea reciprocă a mecanismelor de interacțiune electron-fononică menționate anterior. Expresiile pentru coeficienții termoelectrice au fost adaptate considerând parametrii structurali ai acestor cristale. Pentru direcția firelor moleculare s-a realizat modelarea numerică a conductivității electrice  $\sigma_{xx}$ , a coeficientului Seebeck  $S_{xx}$ , a conductivității termice electronice  $\kappa_{xx}$ , a factorului de putere  $P_{xx}$ , a numărului Lorenz  $L_{xx}$  și a parametrului termoelectrice de calitate  $(ZT)_{xx}$  ca funcție de energia Fermi adimensională  $\varepsilon_F = E(k_{xF})/2w_1$ , unde  $4w_1$  este lățimea benzii energetice în direcția firelor. Pentru comparație sunt prezentate și rezultatele modelării numerice în cadrul modelelor bidimensional și unidimensional, care se dovedesc a fi cazuri particulare ale modelului 3D. S-a demonstrat că în cristalele cu concentrație mare de impurități interacțiunea slabă între lanțurile moleculare învecinate poate fi neglijată în comparație cu interacțiunea purtătorilor de sarcină cu impuritățile. În acest caz poate fi utilizat modelul fizic simplificat 1D. Din contra, în cristalele cu grad sporit de puritate, interacțiunea dintre lanțurile moleculare devine semnificativă și amplitudinea proceselor de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe lanțurile învecinate devine comparabilă cu amplitudinea proceselor de împrăștiere pe impurități. Astfel, pentru modelarea cât mai realistă a coeficienților termoelectrice în cristalele cu grad sporit de puritate este necesară utilizarea modelului fizic complet 3D. Gradul de puritate al cristalului determină direct înălțimea maximumului care apare în timpul de relaxare. În același timp, datorită compensării mecanismelor de interacțiune electron-fononică curba dependenței conductivității electrice ca funcție de energia Fermi adimensională prezintă un maximum pronunțat. Pentru cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  cu concentrație stoichiometrică a golurilor, cristalele sintetizate experimental din fază gazoasă cu  $\sigma_{xx} = 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , au fost calculate numeric următoarele valori  $\sigma_{xx} = 8.2 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $S_{xx} = 69.8 \mu\text{V/K}$ ,  $\kappa_{xx} = 3.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $L_{xx} = 1.7 (k_B/e)^2$ ,  $P_{xx} = 39.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  și  $(ZT)_{xx} \sim 0.1$ . Din analiza diferitor rezultatelor obținute se observă că proprietățile termoelectrice ale cristalelor stoichiometrice nu se modifică semnificativ la purificarea cristalului. Acest fenomen se explică prin faptul că odată cu sporirea gradului de puritate, crește atât conductivitatea electrică cât și conductivitatea termică a purtătorilor de sarcină iar  $(ZT)_{xx}$  rămâne practic constant. Se



demonstrează că acest impediment poate fi depășit prin diminuarea concentrației de goluri în cristal. Cristalul intră în regiunea de compensare reciprocă a mecanismelor de interacțiune electron-fononică, și are loc creșterea rapidă a timpului de relaxare. Acest fenomen de compensare asigură un maximum pronunțat în curbele de dependență a coeficienților termoelectrice ca funcție de energia Fermi. Astfel, dacă prin anumite tehnici este realizată dedoparea cristalului, micșorarea concentrației de iod determină micșorarea concentrației de goluri și poate fi obținută creșterea semnificativă a parametrului termoelectric de calitate,  $(ZT)_{xx} \sim 1$  pentru cristale cu puritate scăzută, cu conductivitatea electrică  $\sigma_{xx} = 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , sau  $(ZT)_{xx} \sim 2$  și chiar mai mult pentru cristalele mai pure.

În capitolul 4 este realizată modelarea numerică a coeficienților termoelectrice pentru cristalul organic cvasiunidimensional de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  de tip  $n$ . Expresiile pentru conductivitatea electrică longitudinală, coeficientul Seebeck, conductivitatea termică electronică, numărul Lorenz, factorul de putere și parametrul termoelectric de calitate, deduse în mod analitic pentru cazul general sunt adaptate pentru acest cristal. Modelarea numerică a expresiilor a fost realizată ca funcție de energia Fermi pentru cristale cu diferite grade de puritate. În cadrul modelului fizic 3D, se obțin următoarele rezultate numerice pentru cristalele stoichiometrice de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  cu grad mediu de puritate:  $\sigma_{xx} = 0.45 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $S_{xx} = -118.2 \mu\text{V/K}$ ,  $\kappa_{xx} = 0.37 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $L_{xx} = 3.7 (k_B/e)^2$ ,  $P_{xx} = 6.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  și  $(ZT)_{xx} = 0.02$ . Prin analiza dependențelor grafice s-a ajuns la concluzia că optimizarea proprietăților termoelectrice poate fi realizată prin mărirea concentrației electronilor de conducție și apoi prin purificarea cristalului. Spre exemplu, dacă concentrația electronilor se mărește de două ori în raport cu cea stoichiometrică iar gradul de perfecție al cristalului este mărit de 5 ori, se așteaptă următoarele valori:  $\sigma_{xx} = 6.9 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $S_{xx} = -160 \mu\text{V/K}$ ,  $\kappa_{xx} = 6.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $L_{xx} = 4.2 (k_B/e)^2$ ,  $P_{xx} = 177 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  și  $(ZT)_{xx} = 0.78$ . În aceeași ordine de idei, se demonstrează că modelul fizic simplificat 1D este aplicabil doar pentru cristalele cu concentrație mare de impurități, când efectul de interferență a mecanismelor de interacțiune electron-fononică se manifestă mai slab. În cazul cristalelor ultra-pure interacțiunea între lanțurile moleculare începe a limita semnificativ mișcarea electronilor și este necesar de a considera modelul complet 3D. În ultimul paragraf din capitol sunt simulate numeric proprietățile termoelectrice ale unui cuplu  $p - n$  construit din cristalele organice de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  de tip  $p$  și  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  de tip  $n$ . În urma optimizării individuale a fiecărui cristal component, modulul termoelectric poate atinge un randament de conversie a energiei termice în energie electrică de până la 12% pentru  $\Delta T = 180 \text{ K}$ . În regim de refrigerare, același modul poate atinge un coeficient de performanță maxim  $CP_{max.} = 8.5$  pentru  $\Delta T = 10 \text{ K}$ .

# 1. MATERIALE TERMOELECTRICE: STAREA ACTUALĂ ȘI PERSPECTIVE

## 1.1. Etape în dezvoltarea materialelor termoelectrice

Fenomenele termoelectrice se referă la interacțiunea proprietăților electronice și termice ale sistemului fizic (metal sau semiconductor) și au ca rezultat generarea energiei electrice în baza diferenței de temperatură sau răcirea locală sub acțiunea curentului electric. Se diferențiază trei tipuri de efecte termoelectrice reversibile: efectul Seebeck sau generarea termoelectrică (sau efectul termoelectric direct), efectul Peltier și efectul Thomson.

În perioada 1821 – 1823 savantul german Thomas Johann Seebeck observă deviația acului magnetic în vecinătatea unui circuit închis format din două metale diferite, Bi și Cu, supuse acțiunii unui gradient de temperatură. Crezând inițial că este vorba de magnetism indus de diferența de temperatură, Seebeck ajunge repede la concluzia corectă că în circuit apare un curent electric. Astăzi fenomenul de apariție a curentului electric într-un circuit supus unui gradient termic este cunoscut ca **efectul Seebeck** sau **efectul termoelectric direct** [1, 2]. Diferența de potențial generată este proporțională cu diferența dintre temperaturile joncțiunilor iar constanta de proporționalitate (notată prin  $S$  sau  $\alpha$ ) este cunoscută ca „**coeficientul Seebeck**”. Mai târziu, în 1851 Gustav Magnus avea să descopere că tensiunea Seebeck nu depinde de distribuția temperaturii de-a lungul metalului, și definește coeficientul Seebeck ca o funcție termodinamică de stare [3].

În anul 1834 savantul francez Jean Charles Athanase Peltier descoperă fenomenul de emisie sau absorbție de căldură la trecerea curentului electric prin joncțiunea a două metale diferite. Fizicianul rus de origine germană, Heinrich Lenz demonstrează în 1838 că direcția curentului prin circuit determină orientarea schimbului de căldură. La deplasarea sarcinilor electrice într-o direcție are loc absorbția căldurii iar în direcție opusă - emisia. Constanta de proporționalitate ce caracterizează acest efect termoelectric este cunoscută ca **coeficientul Peltier**.

Douăzeci de ani mai târziu, William Thomson (Lord Kelvin) demonstrează interdependența efectelor Seebeck și Peltier în baza principiilor termodinamicii, definind coeficientul Peltier ca produsul dintre coeficientul Seebeck și temperatura absolută. Cercetările îl aduc pe Thompson la ideea existenței unui al treilea efect termoelectric, cunoscut astăzi ca **efectul Thomson**, care descrie absorbția sau generarea energiei termice la trecerea curentului electric printr-un conductor în prezența unui gradient de temperatură [1, 2].

La începutul secolului XX apar o serie de încercări de utilizare practică a fenomenelor termoelectrice. În 1909 și 1911, savantul german Edmund Altenkirch publică două lucrări în care definește criteriile de obținere a eficienței maxime în procesul de generare termoelectrică și de răcire termoelectrică [4, 5]. Ajunge la concluzia că un material termoelectric bun trebuie să

posede conductivitate electrică înaltă (mobilitate mare a purtătorilor de sarcină pentru a intensifica transportul energetic), valori mari ale coeficientului Seebeck (pentru ca fiecare purtător de sarcină să transporte cât mai multă energie) și conductivitate termică scăzută (pentru a reduce pierderile de căldură parazite). Aceasta relație între coeficienții termoelectrice va fi dezvoltată mai târziu în ceea ce numim astăzi „parametrul termoelectric de calitate,  $ZT$ ”.

Aceste cercetări determină o perioadă în care se documentează un interes sporit din partea comunității științifice pentru termoelectricitate. Sunt desfășurate numeroase activități de cercetare pentru obținerea unei tehnologii durabile de producere a generatoarelor termoelectrice (GTE) și a refrigeratoarelor termoelectrice (RTE) eficiente, atât în scopuri militare cât și civile. În 1925 în Marea Britanie este construit primul GTE comercial „Thermattaix” care conținea doar joncțiuni metalice. Ca sursă de căldură era utilizat gazul lampant și din cauza eficienței scăzute putea fi utilizat doar pentru încărcarea acumulatorilor mici din aparatele de radio [6].

Un aport deosebit de important în dezvoltarea științei materialelor termoelectrice îi revine savantului sovietic Abraham Fiodorovich Ioffe, activitatea căruia a propulsat acest domeniu la un nivel științific superior. Ioffe poate fi considerat pe deplin drept părintele termoelectricității și al termoenergeticii moderne. Către anii '30 el înaintea ideea utilizării materialelor semiconductoare pentru transformarea energiei termice (inclusiv solare) în electricitate, idee care își găsește realizarea practică în perioada celui de-al doilea război mondial. În 1943, o echipă de cercetători din cadrul Institutului Fizico-Tehnic din Sankt Petersburg, sub conducerea nemijlocită a lui Ioffe, elaborează un generator termoelectric autonom destinat pentru alimentarea cu energie electrică a stațiilor militare mobile de comunicații. Ca material termoelectric a fost utilizat un compus Sb-Zn și constantan (aliaj din cupru și nichel). Generatorul era construit în forma unui vas care putea fi umplut cu apă și fiind pus deasupra focului genera o putere de până la 10 W. Necătfînd la randamentul mic (1.5 – 2.0 %), acesta asigură cu succes alimentarea stațiilor radio cu rază de acțiune până la 1000 km [7]. În cadrul aceluiași laborator, Ioffe realizează o serie impresionantă de cercetări asupra proprietăților electrice, structurale și termice ale materialelor semiconductoare, și aduce URSS în poziția de lider în domeniul termoelectricității. Către 1949 publică o monografie în care dezvoltă teoria modernă a termoelectricității și introduce un parametru important pentru caracterizarea materialelor—**parametrul termoelectric de calitate**,  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ , unde  $S$  este coeficientul Seebeck,  $\sigma$  este conductivitatea electrică,  $T$  este temperatura absolută iar  $\kappa$  este conductivitatea termică a materialului. De menționat că primul GTE cu randament mai mare de 5% a fost construit de savanta Maria Telkes în 1947. În 1950 sunt descoperite proprietățile termoelectrice remarcabile ale telurului de bismut iar în 1952 savantul american H. Julian Goldmid utilizează

acest material pentru a obține temperaturi scăzute [8]. Tot el a propus procedura de dopare ca metodă eficientă pentru mărirea conductivității electrice și diminuarea conductivității termice a rețelei cristaline. În 1956, Ioffe publică lucrarea „Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling”, în care prezintă o analiză detaliată a materialelor termoelectrice semiconductoare și elaborează teoria generalizată a GTE și RTE [9 – 11].

În aceeași perioadă a anilor '50, Departamentul Energetic American devine interesat de posibilitatea utilizării GTE în misiunile de explorare a spațiului cosmic și investește semnificativ în cercetarea și elaborarea de noi materiale termoelectrice efective [6]. Începând cu anul 1961 NASA a echipat 29 de misiuni spațiale cu generatoare termoelectrice radioizotopice (GTR). Misiunile Voyage – 1 și Voyager – 2, lansate în 1977, utilizează GTR în baza de Si și Ge care funcționează și în prezent. În anul 1970 compania franceză Medtronic elaborează primul electrostimulator cardiac alimentat de la un GTR și îl implantează cu succes unui pacient uman. În perioada anilor '60 cele mai importante metode de obținere a materialelor termoelectrice cu eficiență sporită erau doparea controlată sau formarea de soluții solide de tipul  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{PbTe} - \text{SnTe}$  sau  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Avantajul soluțiilor solide constă în faptul că prezența defectelor punctiforme diminuează semnificativ conductivitatea termică prin intensificarea proceselor de împrăștiere a fononilor, un efect favorabil pentru creșterea  $ZT$ . Pe de altă parte, transportul sarcinii electrice este afectat în aceeași măsură, iar micșorarea conductivității electrice diminuează  $ZT$ . Întrucât aceste două mărimi sunt interconectate, s-a ajuns repede la stabilirea unei valori de prag  $ZT \sim 1$  în semiconductorii clasici. Urmează o perioadă de stagnare a cercetărilor, alimentată mai ales de convingerea multor savanți că  $ZT \sim 1$  este limita maximă care poate fi atinsă. În acest context a apărut necesitatea unor cercetări mai aprofundate asupra proprietăților termoelectrice ale materialelor și în 1970 sunt puse bazele Societății Internaționale de Termoelectricitate „International Thermoelectric Society” (ITS).

Perioada 1960 – 1990 se caracterizează prin progrese ne semnificative, cele mai bune materiale termoelectrice fiind  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  și aliajele sale cu  $ZT \sim 1$  la temperaturi joase [12] și  $\text{PbTe}$  pentru intervalul de temperaturi înalte. Nu existau materiale termoelectrice eficiente pentru intervalul de temperaturi 400 – 700 K [13]. Industria termoelectrică însă, a evoluat încet și stabil, găsiindu-și domenii înguste de aplicare cum ar fi misiuni spațiale, echipamente de laborator, aplicații medicale și altele unde necesitatea de energie, fiabilitatea și operarea silențioasă era mai importantă decât prețul sau eficiența materialelor utilizate. Către finele acestei perioade, impulsionată de criza energetică declanșată, de problema resurselor energetice și a conservării mediului, comunitatea științifică atrage din nou o atenție sporită asupra materialelor termoelectrice. Apar numeroase lucrări științifice în care se demonstrează posibilitatea

îmbunătățirii semnificative a proprietăților termoelectrice prin manipularea structurii cristaline sau a compoziției materialului. În acest sens cercetările se divizează în două direcții principale: materialele termoelectrice masive și sistemele cu dimensionalitate redusă [14]. Au fost introduse noi concepte, tehnici, metode și aproximații, dintre care cele mai remarcabile ar fi: utilizarea atomilor grei și a structurilor cu celule elementare complexe, utilizarea aliajelor pentru a spori procesele de împrăștiere a fononilor, nanostructurarea materialelor masive, conceptul de material cu conductivitate termică ca în sticlă și conductivitatea electrică ca în cristale (PGEC – phonon-glass/electron-crystal), *confinementul* cuantic al electronilor, fenomenului de anarmonicitate, nanostructurarea ierarhică și ingineria de bandă [15]. Recent, un număr mare de cercetări este dedicat materialelor organice, atât masive cât și nanostructurate, care se demonstrează că pot prezenta proprietăți termoelectrice de perspectivă [16].

## 1.2. Materiale termoelectrice anorganice.

Din categoria materialelor termoelectrice masive un loc predominant îl ocupă compușii cu cavități vide în structura cristalină. Prin optimizarea proprietăților acestei clase de materiale se urmărește realizarea conceptului PGEC [17], care definește criteriile unui termoelectric ideal: conductivitate termică joasă ca în materialele de tipul sticlei și conductivitate electrică înaltă ca în cristalele cu grad înalt de ordine interioară a rețelei. Teoretic, realizarea acestui concept ar permite obținerea unei valori  $ZT \sim 4$  în intervalul de temperatură 77 – 300 K [17]. Cavitățile vide din structura cristalină pot fi completate cu atomi impuritari grei, cu frecvențe joase de oscilație. Captați într-un potențial armonic extins, atomii slab legați efectuează vibrații cu amplitudine mare [18]. Această mișcare „zgomotoasă” generează un puternic efect de împrăștiere a fononilor rețelei, fără a perturba semnificativ mișcarea de transport a electronilor. Printre primii reprezentanți investigați din această clasă de materiale sunt calcogenidele. Structura internă a acestui compus este constituită din unul sau mai mulți atomi de calcogen (S, Se sau Te) în legătură chimică cu un element electropozitiv. Sunt în general semiconductori caracterizați prin stabilitate în aer, temperatură înaltă de topire și flexibilitate în compoziție. Banda interzisă variază între 0.1 – 0.8 eV, coeficientul Seebeck este relativ mare iar conductivitatea termică este joasă. Sunt materiale de perspectivă pentru aplicații termoelectrice într-un interval larg de temperaturi (100 – 1400 K). Din clasa calcogenidelor mai fac parte telururile de bismut, plumb, staniu și germaniu ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SnTe}$  și  $\text{GeTe}$ ). Prima relatare despre proprietățile termoelectrice ale telurului de plumb îi aparține lui Ioffe în 1957 [10]. În perioada 1950 – 1960 a fost materialul de bază utilizat la fabricarea GTE utilizate de NASA în misiunile spațiale.  $\text{PbTe}$  posedă conductivitate termică relativ joasă (2.2 W/m·K la temperatura camerei) și mobilitate

ridicată a purtătorilor de sarcină. Din relațiile experimentale  $ZT \approx 0.8 - 1.0$  poate fi obținut la temperatura de 700 K [19]. Prin doparea cu staniu, taliu sau iod ( $A_xPb_{1-x}Te$ , unde  $A = Sn, Tl$  sau  $I$ , iar  $0.01 \leq x \leq 0.02$ ) a fost realizată creșterea cu mai mult de 50 % a parametrului termoelectric de calitate:  $ZT \sim 1.5$  în structurile de tip  $p$  sau  $n$  la 773 K [20, 21].

Conductivitatea termică a telururii de germaniu (GeTe) este de  $2.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  la 298 K [22] iar factorul termoelectric de calitate este mai ridicat decât în PbTe sau SnTe [23]. Însă compusul GeTe este instabil structural și chimic, datorită vitezei înalte de sublimare și a tranziției de fază la temperatura joasă [24]. Alți doi compuși din această clasă,  $Tl_9BiTe_6$  și  $Tl_2SnTe_5$  se evidențiază printr-o conductivitate termică foarte joasă. Este raportată valoarea  $ZT \approx 1.2$  la 500 K în condiții de optimizarea a materialului, când conductivitatea termică la  $T = 300 \text{ K}$  este  $\sim 0.39 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  [13]. Cu toate că prezintă proprietăți termoelectrice bune, compușii pe bază de taliu sunt toxici și nu pot fi utilizați în aplicații practice. Un alt compus cu conductivitate termică joasă ( $0.65 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) este  $AgSbTe_2$ , [25]. În aliaj cu GeTe sau PbTe are loc formarea de nanoincluziuni și se obține o nouă clasă de materiale compozite:  $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$ , cunoscut prin abreviatuara „TAGS” (*tellurium-antimony-germanium-silver*,  $Te - Ag - Ge - Sb$ ), sau  $AgPb_mSbTe_{m+2}$ , cunoscut și ca „LAST -  $m$ ” (*lead-antimony-silver-tellurium*,  $Pb - Sb - Ag - Te$ ). TAGS sunt materiale termoelectrice de tip  $n$  și  $p$  excelente, cu  $ZT > 1$ . Conform măsurărilor experimentale raportate, în compusul  $(AgSbTe_2)_{0.15}(GeTe)_{0.85}$   $ZT \approx 1.2$  la  $T = 700 \text{ K}$  [24]. Sistemele LAST sunt materiale termoelectrice de perspectivă pentru aplicații în domeniul temperaturilor medii (500 – 700 K). În aceste materiale, formarea nanostructurilor are loc în mod natural în timpul proceselor de sinteză. Parametrul termoelectric de calitate  $ZT$  variază între 1.7 și 2.2, conform relațiilor recente [26 – 28] iar proprietățile termoelectrice pot fi ajustate prin controlul dopajului fracțiilor Ag, Sb și Pb.

O altă clasă de materiale termoelectrice masive proprietățile cărora satisfac parțial conceptul PGEC, sunt skutteruditele. Cea mai simplă structură o au compușii binari, o clasă de compuși  $Zintl$ , derivați de la skutterudite mineral,  $CoAs_3$  [29]. Formula lor generală este  $MX_3$  unde  $M$  este un metal tranzițional cum ar fi Fe, Co, Rh, sau Ir, iar  $X$  este un pnictogen (P, As sau Sb) din subgrupa principală a grupei V din tabelul periodic al lui Mendeleev. Familia acestor materiale, ca și familia clatratorilor, se caracterizează prin prezența unor cavități vide în celula elementară. În starea de monocristal, skutteruditele binare manifestă mobilitate excepțională a purtătorilor de sarcină, de ordinul  $10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  [30]. Întrucât masa efectivă a purtătorilor de sarcină este mare, coeficientul Seebeck depășește  $100 \mu\text{V/K}$  chiar și pentru concentrații ridicate a electronilor  $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [31]. În skutterudite de tip  $p$  conductivitatea electrică este de  $2 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  când concentrația gurilor este de  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [32]. În cristalele de  $CoSb_3$  pure,  $S \sim 200 - 500 \mu\text{V/K}$  la temperatura camerei. În consecință, skutteruditele binare manifestă un factor de putere

excepțional de ridicat  $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2$  atât pentru materialul de tip  $p$  cât și  $n$ . Totuși, parametrul termoelectric de calitate,  $ZT$  este destul de mic la temperatura camerei din cauza conductivității termice ridicate ( $100\text{-}150 \cdot 10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ). Contribuția a rețelei cristaline la conductivitatea termică totală este de  $90 - 95\%$  [32]. Această problemă a fost soluționată cu succes prin introducerea atomilor impuritari în cavitățile rețelei cristaline. Atomii încapsulați formează legături slabe și datorită amplitudinii mari de vibrație servesc ca centre efective de împrăștiere a fononilor rețelei. Astfel a apărut o nouă clasă de materiale cu proprietăți termoelectrice remarcabile – skutterudite complete sau pline (*filled skutterudites*) cu formula  $A_yM_4X_{12}$ , unde  $A$  este un pământ rar, actinoid, lantanoid, metal alcalino-pământos sau taliiu [33-38]. În rezultatul acestui procedeu de de introducere a atomilor impuritari, concentrația electronilor crește de 2, 3 ori și cristalul se apropie de starea cu conductivitate metalică. Coeficientul Seebeck ar trebui să se micșoreze semnificativ, însă datorită faptului că cele mai importante benzi energetice sunt foarte plate, masa efectivă a purtătorilor de sarcină este foarte mare și coeficientul Seebeck atinge valori ridicate ( $\sim 150 \mu\text{V/K}$ ) chiar și pentru valori mari ale densității purtătorilor de sarcină. Diminuarea mobilității este compensată de creșterea coeficientului Seebeck și în rezultat se obține un factor de putere ridicat.

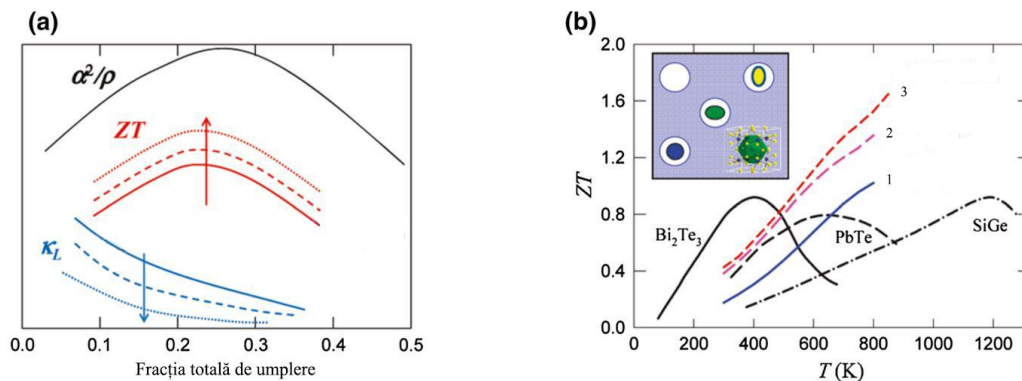


Fig.1. *a* – Parametrul termoelectric de calitate în skutterudite ca funcție de gradul de umplere. Rezultatele obținute prin optimizarea separată a transportului electric și termic. Curbele: continuă, întreruptă și punctată corespund completării cu 1, 2 sau mai mulți atomi diferiți per cavitate, respectiv. *b* – Compararea cu valorile  $ZT$  în alte materiale termoelectrice. Skutterudite completate multiplu: Ba, La și Yb. [42]

Primele rezultate experimentale care confirmă diminuarea conductivității termice în skutterudite completate au fost obținute de către Morelli și Meisner în  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  [39]. Situația similară se observă și în skutterudite completate cu Yb, unde o concentrație de numai 19 % de Yb în  $\text{CoSb}_3$  diminuează dramatic conductivitatea termică a rețelei, în comparație cu skutteruditele necompletate (*unfilled skutterudites*) ( $\text{CoSb}_3$ ), iar  $ZT > 1$  la  $T \approx 600 \text{ K}$  [40].

Conform rezultatelor raportate recent,  $ZT \approx 1.5$  în skutterudite de tip  $p$  și  $ZT \approx 1.9$  în compusul de tip  $n$ , obținut prin presare puternică [41].

Realizarea cu succes a conceptului PGEC în skutterudite a impulsionează comunitatea științifică spre căutarea de noi materiale cu structură asemănătoare. Cele mai apropiate materiale din familia dată sunt clatratoarele [43 – 45]. Structura internă este similară cu cea a skutteruditelor însă clatratoarele prezintă o varietate mai largă de compuși și o structură de cavități mai complexă. Formula generală este  $A_xB_yC_{46-y}$  (clatratoarele de tipul I) și  $A_xB_yC_{136-y}$  (clatratoarele de tipul II), unde B și C sunt elemente ale grupelor III și IV din tabelul periodic care formează o rețea complexă cu cavități, iar A este atomul introdus în cavitate. Diferența principală dintre compușii de tip – I și cei de tip – II constă în numărul și dimensiunea cavităților din celula elementară. La fel ca în calcogenide și skutterudite, conductivitatea termică a rețelei poate fi diminuată semnificativ prin completarea cavităților cu ioni grei. Transportul sarcinii electrice este dominat de legăturile covalente dintre atomii rețelei, ceea ce duce la valori ridicate ale mobilității [17, 46].

Spre deosebire de skutterudite, clatratoarele prezintă valori mari pentru  $ZT$  atât în stare de monocristal cât și în pulbere policristalină [47]. În clatratoarele de tipul I, parametrul termoelectric de calitate poate fi îmbunătățit semnificativ prin substituția atomilor rețelei cu alți ioni prin proceduri de dopare. Clatratoarele de tipul II manifestă proprietăți interesante datorită posibilităților de completare parțială a cavităților poliedrice din structura cristalină, fapt ce asigură o ajustare exactă a proprietăților electrice și un control mai bun al gradului de dopare. Cea mai mare valoare a parametrului termoelectric de calitate într-un compus clatratoare,  $ZT \sim 1.35$  la  $T = 900$  K a fost obținută în  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  de tip  $n$  [48]. Se estimează că compușii clatratoare  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  și  $Ba_8In_{16}Sn_{30}$  ar putea manifesta  $ZT \approx 1$  la temperatura camerei și există lucrări care demonstrează posibilitatea de a obține  $ZT \sim 1.7$  la temperatura de 800 K prin optimizarea compoziției [49]. În cazul clatratoarelor cu conductivitate electrică prin goluri, ca termoelectric de perspectivă se remarcă, compusul  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  - VIII de tip  $p$  [50, 51]. Recent a fost raportată realizarea unui modul termoelectric fabricat pe bază de  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  - VIII de tip  $p$  și  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  - I de tip  $n$  cu puterea de generare 1W și randamentul de conversie a energiei de 7.4% [52].

Aliajele intermetalice Half-Heusler (HH), mai ales compușii de tip  $n$ , sunt materiale de perspectivă pentru generatoare termoelectrice de temperatură ridicată (de la 700 K în sus) [53, 54]. Formula generală a compusului este  $MNiSn$ , sau  $MCoSb$ , unde M este un metal tranzițional din grupa IV (Zr, Hf, Ti). Majoritatea sistemelor HH cu 18 electroni de valență sunt semiconductori cu banda interzisă îngustă (0.1 – 0.5 eV) ceea ce implică masă efectivă mare a purtătorilor de sarcină și valori ridicate pentru coeficientul Seebeck [55]. Spre exemplu, în compușii  $TiNiSn$ ,  $ZrNiSn$  și  $HfNiSn$  de tip  $n$ ,  $S$  variază de la - 200 pînă la - 400  $\mu V/K$  la



temperatura camerei [56, 57]. Însă din cauza conductivității termice mari a rețelei, parametrul termoelectric de calitate este mic. Inițial proprietățile termoelectrice erau optimizate prin diferite tehnici de dopare. Întrucât conductivitatea electrică și coeficientul Seebeck sunt în dependență reciproc opusă ca funcție de concentrația purtătorilor de sarcină, factorul de putere rezultat reprezintă valoarea de compromis între aceste două mărimi și atinge valoarea maximă pentru concentrația de  $10^{19} - 10^{21}$  purtători per  $\text{cm}^3$  [58]. Dopajul puternic, pe lângă modificarea structurii de benzi, asigură introducerea în rețeaua cristalină a centrelor efective de împrăștiere a fononilor cu lungime de undă scurtă și medie, ceea ce asigură reducerea semnificativă a conductivității termice a rețelei. Cele mai înalte valori ale parametrului termoelectric de calitate au fost obținute pentru sistemele TiNiSn și TiCoSb dopate cu impurități de tip  $n$ , și anume  $ZT \approx 1$  și  $ZT \approx 0.7$  [59, 60]. Un atribut important al acestei familii de materiale este stabilitatea termică remarcabilă la temperaturi de ordinul  $900\text{ }^\circ\text{C}$  a compușilor de tipul  $\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{Ni}_{1-z}\text{R}_z\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Prin dopajul corespunzător al sistemelor HH de tip  $p$ , se poate obține  $ZT \approx 0.5$  la  $1000\text{K}$  [61] sau conform rezultatelor mai recente,  $ZT \sim 0.8$  la temperatura de  $973\text{ K}$  în  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$  de tip  $p$  [62] (Fig. 2).

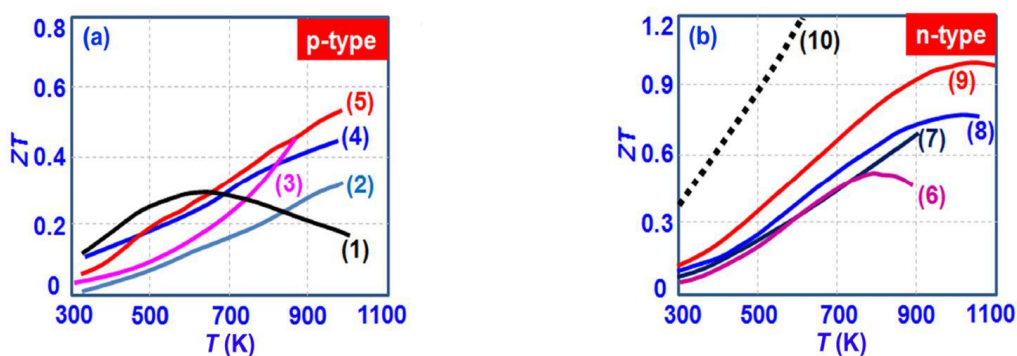


Fig.2. Factorul termoelectric de calitate  $ZT$  în compușii HH dopați cu impurități de tip  $p$  și  $n$  [54]. 1 –  $\text{ErNi}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$ , 2 –  $\text{ZrNi}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{Sn}$ , 3 –  $\text{TiCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Sb}$ , 4 –  $\text{ZrCoSn}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$ , 5 –  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ , 6 –  $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}$ , 7 –  $\text{Ti}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}\text{Co}_{0.87}\text{Ni}_{0.13}\text{Sb}$ , 8 –  $\text{Zr}_{0.75}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}_{0.975}\text{Sb}_{0.025}$ , 9 –  $\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$ , 10 –  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$ .

Pe parcursul ultimilor ani a fost elaborată o strategie de succes pentru diminuarea conductivității termice a rețelei prin nanostructurare sau prin introducerea de faze secundare nanodimensionale într-o matrice formată din nanocompozite. Aceste tehnici au permis obținerea nanocompușilor HH cu factor termoelectric de calitate ridicat (Fig.2) [63 – 66]. În Fig. 3 este prezentată tendința generală de evoluție a performanței termoelectrice a compușilor HH pe parcursul ultimelor două decenii.

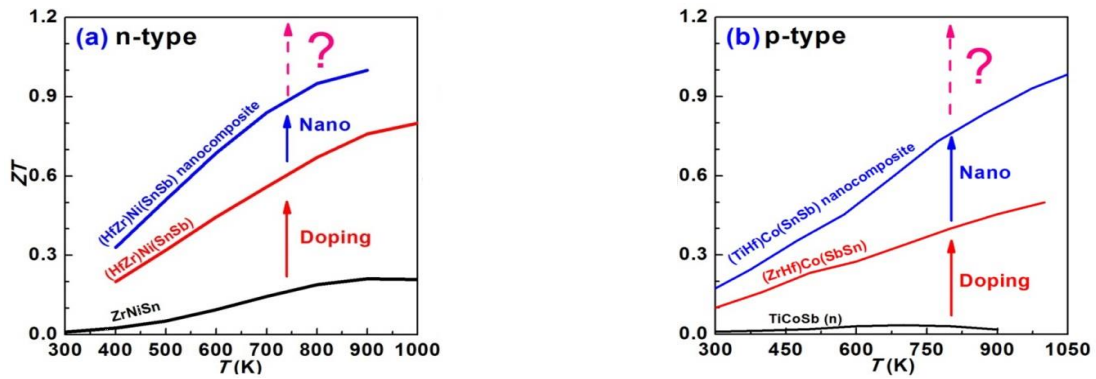


Fig.3. Tendința de îmbunătățire a factorului termoelectric de calitate  $ZT$  în aliajele HH prin utilizarea tehnicilor de dopaj și nanoinginerie în decursul ultimilor două decenii [54].

Inițial, prin dopaj sau substituție poate fi optimizată concentrația purtătorilor de sarcină pentru a atinge valori maxime ale factorului de putere. Apoi eficiența sistemelor HH dopate poate fi îmbunătățită prin incluziunea de nanostructuri care intensifică procesele de împrăștiere la suprafață și de filtrare a energiei. Din clasa aliajelor HH mai face parte și  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ , care este o varietate cristalografică a compusului  $Zn_4Sb_3$ . Acest material prezintă proprietăți „phonon-glass” pronunțate, caracterizate prin conductivitate termică joasă ( $\sim 0.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  la 300 K) [67] și este un material termoelectric de tip  $p$  de perspectivă ( $ZT \sim 1.3$  la  $\sim 650 \text{ K}$  [68]).

Oxizii metalici sunt materiale termoelectrice mai competitive în comparație cu calcogenidele metalice. Printre avantajele cele mai importante sunt în primul rând stabilitate termică și chimică, fapt ce permite utilizarea lor în aer și la temperaturi ridicate. În al doilea rând, un gradient mare de temperatură poate induce noi efecte termoelectrice neliniare, nelocalizate, cum ar fi efectul Benedicks [69], fenomen ce poate fi favorabil pentru creșterea eficienței termoelectrice [70, 71]. În al treilea rând, eficiența termoelectrică a oxizilor metalici poate fi ajustată efectiv prin manipularea structurii interne și a compoziției chimice. Nu în ultimul rând, oxizii metalici termoelectrice sunt materiale ecologice și ieftine din punct de vedere a materiei prime. Însă parametrul termoelectric de calitate este scăzut din cauza conductivității termice ridicată a rețelei. Acest impediment a fost depășit doar cu ajutorul nanotehnologiei prin crearea structurilor oxide multistratificate. Cercetările asupra unor astfel de structuri, de tipul  $Ca_3Co_4O_9$  și  $Bi_2Sr_2Co_2O_9$ , au dus la introducerea, pe lângă PGEC, a unui nou concept, cel al cristalului hibrid [72]. Conceptul cristalului hibrid presupune că structura cristalină complexă poate fi aproximată la module individuale, cu compoziție diferită, cu diferită simetrie structurală, și respectiv cu diferite funcții termoelectrice. În acest context este posibilă decuplarea și optimizarea individuală

a transportului electric și termic pentru a obține valori mari pentru  $ZT$ . În fig. 4. sunt prezentate câteva materiale termoelectrice oxide reprezentative investigate în perioada 2000 – 2010.

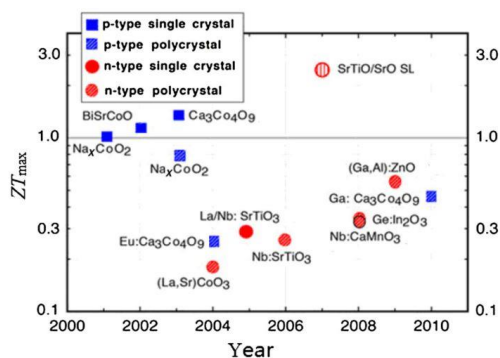


Fig.4. Valorile maxime măsurate în compuşii termoelectrice oxizi de tip  $p$  și de tip  $n$  în perioada 2000 – 2010 [73].

Parametrul termoelectric de calitate al unui material este direct proporțional cu factorul de putere,  $P = \sigma S^2$  multiplicat cu temperatura absolută, și invers proporțional cu conductivitatea termică totală, care constă din contribuția electronilor de conducție și cea a fononilor rețelei,  $\kappa = \kappa^e + \kappa^l$ . În semiconductorii clasici, la creșterea lui  $\sigma$  coeficientul Seebeck  $S$  descrește. Mai mult ca atât, legea Wiedemann – Franz interconectează mărimile  $\sigma$  și  $\kappa^e$ . Astfel, dacă prin diferite metode se obține creșterea conductivității electrice, acesta atrage după sine și creșterea cantității de căldură transportată de purtătorii de sarcină. Situația dată nu poate fi evitată și toate încercările de îmbunătățire a parametrului termoelectric de calitate în materialele termoelectrice masive sunt orientate spre diminuarea conductivității termice a rețelei și spre obținerea unei valori de compromis între  $\sigma$  și  $S$  prin intermediul proceselor de dopare. Ca urmare, în materialele solide convenționale se atinge rapid o valoare limită pentru  $ZT$ . Din această cauză pînă în anii '90 majoritatea încercărilor de a obține materiale termoelectrice cu  $ZT$  ridicat, mai mare decît unitatea, au eșuat. Aproximația materialului masiv se referă la cristalul care conține mulți atomi în regiunea de bază. În acest caz proprietățile fizice sunt mai mult sau mai puțin izotrope și nu se modifică la extragerea sau adăugarea unui număr oarecare de atomi. În cazul unui sistem cu dimensiuni reduse, mișcarea electronilor, fononilor sau fotonilor este descrisă de vectori de undă care sunt definiți pe două dimensiuni (2D) sau pe o singură dimensiune (1D). La reducerea dimensionalității se manifestă pronunțat efectele cuantice și influența efectelor de suprafață. Pot apărea proprietăți fizice noi, diferite de starea masivă. În funcție de gradul de dimensionalitate, se deosebesc structuri cu gropi cuantice (*sisteme 2D*), fire cuantice (*sisteme 1D*) și sisteme cu puncte cuantice (*sisteme 0D*). Odată cu apropierea de dimensiuni nanometrice densitatea stărilor electronice se modifică tot mai dramatic (Fig. 5):

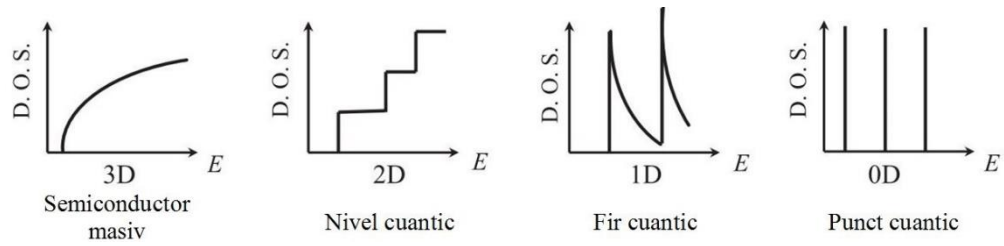


Fig. 5. Densitatea de stări electronice pentru cazul: a) semiconductor cristalin masiv 3D, b) structură cu groapă cuantică 2D, c) fir cuantic 1D sau tub nanodimensional, și d) punct cuantic 0D. Se observă creșterea densității de stări odată cu diminuarea dimensionalității [74].

Pe la începutul anilor '90 sunt puse bazele unei noi tehnologii de fabricare, ce permite confinamentul gazului electronic într-o singură dimensiune și crearea conductorilor unidimensionali. Datorită fenomenului de confinament, electronii sunt constrânși să se deplaseze în lungul firului cuantic și în rezultat mobilitatea crește. În plus, împăștierea suplimentară a fononilor pe suprafața firului duce la micșorarea conductivității termice a rețelei. Acești doi factori duc la creșterea semnificativă a parametrului termoelectric de calitate  $ZT$ . În 1993 apar lucrări teoretico-experimentale în care se demonstrează că structurile 1D trebuie să manifeste valori ridicate a parametrului termoelectric de calitate [75]. În rezultatul modelării numerice sunt prezise valori  $ZT \sim 14$  pentru firele 1D de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  și se concluzionează că  $ZT$  depinde puternic de grosimea firului cuantic [76]. Apare posibilitatea controlului independent al mărimilor  $\sigma$  și  $S$  datorită efectului de confinament cuantic al electronilor și a fenomenului de violare a legii Wiedemann-Franz [77]. Se demonstrează că creșterea  $ZT$  se datorează particularităților cuantice pronunțate în spectrul electronic și intensificării proceselor de împrăștiere a undelor vibraționale la frontiera de separare a mediilor. Acest din urmă fenomen devine sesizabil atunci când grosimea stratului nanodimensional este mai mică decât lungimea parcursului liber al fononilor. În concluzie, conductivitatea termică a rețelei poate fi diminuată prin optimizarea dimensiunilor interne ale materialului [78]. Astfel, anumite materiale masive cu proprietăți termoelectrice ne semnificative cum ar fi Bi, în structură de suprarețele cuantice 2D sau fire cuantice 1D pot deveni termoelectrice buni. Rezultate importante ( $ZT = 2.4$ ) au fost obținute în suprarețele cu nivele cuantice  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  cu periodicitatea de 6 nm [79]. Îmbunătățirea parametrului termoelectric de calitate a fost obținută într-un șir de structuri bidimensionale, cum ar fi straturile subțiri în baza de suprarețele din  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [80], straturile subțiri  $\text{PbTe}/\text{Ag}_2\text{Te}$  [81], structurile cu subbenzi cuantice și bariere de potențial  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  [82], structurile cuantice de  $n\text{-PbTe} / p\text{-SnTe} / n\text{-PbTe}$  [83]. Analiza teoretică sistematică a structurii benzilor energetice și a transportului sarcinilor electrice în structurile cuantice de  $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  [84, 85] a permis

modelarea proprietăților termoelectrice ca funcție de lățimea subbenzii, orientarea cristalografică și concentrația purtătorilor de sarcină. Sunt prezise valori ale factorului de putere  $P \sim 108$  sau  $175 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pentru orientările cristalografice (100) și (111) [84]. Dispozitivele termoelectrice pe bază de structuri 2D (straturi subțiri, structuri cuantice, suprarețele) sunt orientate spre o nișă îngustă de aplicații în electronică și optoelectronică, în domeniul valorilor mici de putere generată [86]. Cele mai mari impedimente pentru aplicații practice apar din cauza instabilității termice și chimice a acestor materiale.

O cercetare detaliată a proprietăților termoelectrice ale firelor cuantice de telurură de bismut este prezentată în [87]. Sunt prezise valori  $ZT \sim 1.4, 1.6$  și  $2.8$ , în firele de tip  $p$  pentru  $T = 310, 390$  și  $480 \text{ K}$  și secțiunea transversală a firului  $3030, 1515$  și  $77 \text{ nm}^2$ . La temperatura camerei  $ZT$  este egal cu  $1.2, 1.3$  și  $1.7$ , respectiv. Au fost cercetate și structuri formate din nanotuburi. În acest caz fononii sunt puternic împrăștiați atât de la suprafața internă a nanotubului cât și de la cea exterioară [88, 89]. Odată cu micșorarea dimensiunilor sunt necesare cercetări suplimentare întrucât o parte din aproximațiile aplicabile solidului masiv devin incorecte. Spre exemplu, în referința [75], mobilitatea electronilor este descrisă utilizând formula pentru materialul masiv. Dacă această aproximație este acceptabilă pentru structurile 2D din considerente de simplitate, în cazul 1D situația este complet diferită. Mai târziu apar lucrări teoretice în care este analizată detaliat mobilitatea electronică în structurile unidimensionale [90]. Se demonstrează că în firele de GaAs și PbTe cu grosimea mai mare de  $20 \text{ \AA}$  și  $40 \text{ \AA}$ , respectiv, principalul mecanism de împrăștiere la temperatura camerei este împrăștierea electronilor pe fononii optici longitudinali. Dacă grosimea firelor este micșorată deja trebuie să se țină cont de împrăștierea pe fononii acustici și mobilitatea electronică descrește rapid cu îngustarea firului. Acest fenomen limitează semnificativ influența grosimii firului cuantic asupra parametrului termoelectric de calitate, așa cum este prezis în [75]. Până în prezent există o mulțime de realizări teoretice și experimentale care demonstrează creșterea  $ZT$  în structurile unidimensionale. Spre exemplu, în nanofirele de siliciu de diametrul  $50 \text{ nm}$ ,  $ZT = 0.6$  la temperatura camerei, ceea ce reprezintă de  $60$  ori mai mult decât pentru omologul masiv [91, 92]. Materialele 1D prezintă interes deosebit și pentru cercetarea altor efecte [93].

Primele structuri 0D au fost realizate experimental în timpul încercărilor de a construi o heterostructură dintr-un strat foarte subțire de PbSe, amplasat între două straturi de PbTe. Din cauza asimetriei rețelelor cristaline, s-au obținut structuri de puncte cuantice amplasate între straturile de PbTe [94, 95]. Ulterior a fost pusă la punct o metodă de obținere a suprarețelelor PbTe/PbTe $_{1-x}$ Se $_x$  cu puncte cuantice de PbSe încapsulate într-o matrice de PbTe [96]. În urma măsurărilor au fost raportate rezultate foarte importante: în suprarețelele PbTe/Pb $_{1-y}$ Sn $_y$ Te $_{1-x}$ Se $_x$ ,

unde  $x = 98\%$  și  $y = 16\%$ ,  $ZT = 2$  la  $T = 300$  K sau chiar  $ZT = 3$  în structuri similare [96]. În aceste structuri conductivitatea termică este scăzută,  $\kappa = 0.58 - 0.62$  Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> iar contribuția sistemului electronic este de aproximativ 50% [96]. Pentru comparație, conductivitatea termică a rețelei în aliajele PbSeTe este de  $\approx 1.25$  Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Unul dintre factorii ce determină creșterea  $ZT$  în structurile date este volumul mare de energie transportată care revine unui purtător de sarcină, adică coeficientului Seebeck mai mare în raport cu materialele masive pentru aceeași concentrație a purtătorilor de sarcină.

O altă tehnică de nanostructurare a materialelor termoelectrice constă în introducerea de nano-incluziuni policristaline în cadrul materialelor masive, procedeu care generează o multitudine de interfețe interne. Pe de o parte se realizează diminuarea conductivității termice a rețelei prin intensificarea fenomenelor de împrăștiere a fononilor la interfețele de separare dintre medii, iar pe de altă parte, barierele energetice de filtrare a energiei purtătorilor de sarcină și confinamentul cuantic asigură creșterea mai rapidă a coeficientului Seebeck decât descreșterea conductivității electrice în timpul optimizării. Introducerea nanoincluziunilor de diferite dimensiuni asigură împrăștierea selectivă a fononilor fără a afecta semnificativ transportul sarcinilor electrice. Optimizarea parametrului termoelectric de calitate se realizează în multe familii de materiale cum ar fi compușii nanostructurați pe bază de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe și SiGe. Actualmente, cele mai efective materiale termoelectrice la temperatura camerei sunt nanostructurile pe bază de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Acestea sunt utilizate intens pentru fabricarea elementelor Peltier comerciale. În nanocompusul masiv policristalin Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> de tip  $p$ ,  $ZT \sim 1.2$  la temperatura camerei și  $\sim 1.4$  la 373 K [26]. Parametrul termoelectric de calitate variază de la  $\sim 0.4$  pînă la 1.7 pentru materiale cu aceeași compoziție. Intervalul larg de valori pentru același tip de nanocompozit apare din cauza diferențelor în structura internă și compoziția diferitor probe. Un rezultat recent,  $ZT \sim 2.2$  a fost raportat recent în complexul nanostructurat pe bază de aliaj PbTe, Ag<sub>1-x</sub>Pb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub> (LAST) [97]. Nanoincluziunile joacă în acest caz un rol important în reducerea conductivității termice, care este de ordinul  $\sim 2.3$  W/m·K la temperatura camerei. Un număr important de materiale nanostructurate din această familie pot atinge  $ZT$  mai mare decât unitatea: AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub> (LAST – m), AgPb<sub>m</sub>Sn<sub>n</sub>SbTe<sub>2+m+n</sub> (LASTT), NaPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub> (SALT – m), KPb<sub>m</sub>SbTe<sub>m+2</sub> (PLAT-m) și PbTe-PbS. [98, 99]. În compușii de tipul AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>m+2</sub> fabricați prin aliaj mecanic și prin metode de sinteză cu jet de plasmă (*spark plasma sintering methods*) pot fi atinse valori  $ZT \sim 1.5$  la 700 K [97]. În nanocompușii de tip  $p$  pe bază de SiGe  $ZT \sim 0.95$  la  $T = 1174 - 1223$  K [98] iar în structurile de tip  $n$ ,  $(ZT)_{max} \sim 1.3$  la  $T = 1174$  K [99]. Nanocompozitele acestei familii de materiale termoelectrice se caracterizează prin valori ridicate  $\sigma$  și  $S$ . Factorul de putere obținut ia valori mari pentru întreg intervalul de temperaturi de la 300

la 1000 K. Aceste rezultate sunt atribuite mecanismului fizic de filtrare a electronilor la limita interfețelor interne, ca în cazul aliajelor din  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ . Cea mai mare valoare a factorului termoelectric de calitate atestată curent este  $ZT \sim 2.4$  în suprarețelele de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [79]. Compusul manifestă o conductivitate termică remarcabil de joasă,  $\sim 0.22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  la 300 K, care este cea mai mică valoare raportată pentru un sistem termoelectric. Există lucrări în care sunt raportate valori  $ZT = 3.5$  și chiar 3.8 pentru suprarețelele din puncte cuantice  $\text{PbTeSe}$  [100, 101], dar aceste valori nu au fost verificate în alte laboratoare.

### 1.3. Materiale termoelectrice organice

În ultimele două decenii un interes sporit din partea comunității științifice este dedicat materialelor termoelectrice organice, în particular polimerilor conjugați. Printre cele mai importante avantaje ale utilizării acestor materiale sunt: abundența materiei prime, tehnologie de producere ieftină și ecologică, flexibilitatea și posibilitățile extinse de manipulare a structurii moleculare. Instabilitatea materialelor organice la temperaturi ridicate limitează domeniul de aplicații termoelectrice la intervalul temperaturilor joase și moderate [102]. Conductivitatea termică este redusă în comparație cu majoritatea materialelor anorganice, iar proprietățile fizice pot fi optimizate eficient utilizând metodele chimiei moleculare și procedurile de dopare. În ultimii ani se atestă o dezvoltare rapidă a electronicii pe bază organică. Acest fenomen a dus la sinteza a sute de compuși semiconductori organici cu mobilitate ridicată a purtătorilor de sarcină, apropiată de cea a siliciului policristalin [103].

Dintre toate tipurile de polimeri conductori se evidențiază trei categorii care prezintă interes pentru aplicații termoelectrice. În primul rând sunt polimerii cu conductivitate înaltă, care anterior au constituit obiect de cercetare pentru alte aplicații decât termoelectricitatea. Proprietățile lor termoelectrice sunt determinate direct de metodele de sinteză și condițiile de procesare. Cu toate că abundența speciilor de monomeri din această subcategorie este limitată, acești polimeri sunt considerați ca fiind cele mai eficiente materiale termoelectrice. În al doilea rând se evidențiază multitudinea de compuși polimerici semiconductori care se obțin din soluții. O parte din acești polimeri prezintă interes pentru aplicații termoelectrice întrucât proprietățile lor pot fi optimizate prin diferite tehnici de dopare sau prelucrare mecanică. În ultimul rând pot fi menționate structurile moleculare avansate obținute prin proceduri de derivare și design inovativ. Fiecare din această subcategorie oferă perspective unice pentru termoelectricitate.

Polimerii conjugați sunt în general semiconductori și pot fi transformați în conductori sau chiar metale prin dopaj corespunzător. Către finele anilor '70 este descoperită conductivitatea electrică de tip metalic în straturile subțiri de poliacetilena dopată puternic [104, 105]. Inițial,

acest material era analizat din perspectiva aplicațiilor în electronică. Abia peste un deceniu sunt realizate primele încercări de a utiliza polietilena în calitate de material termoelectric [106]. În caz general, polimerii conjugați posedă reversibilitate de dopaj excepțională, flexibilitate mecanică înaltă și o conductivitate electrică satisfăcătoare de-a lungul structurii principale. Pe de altă parte, materialele polimerice sunt adeseori neomogene, din cauza coexistenței regiunilor non-cristaline și cristaline, stratificarea în stive este dificil de controlat iar distribuția în masa moleculelor este largă. Depășirea acestor impedimente poate fi realizată prin aplicarea diferitor scheme de sinteză. În polimerii conjugați purtătorii de sarcină sunt polaroni sau bipolaroni, care reprezintă coexistența electronilor (golurilor) și a deformațiilor localizate din structura moleculară. Mecanismul de transport este de tipul salturilor localizate sau prin difuzie și este în legătură strânsă cu gradul de cristalinitate sau cu morfologia materialului, cu nivelul de dopare, orientarea sau stratificarea moleculelor. În consecință, atât conductivitatea electrică cât și coeficientul Seebeck, raportate la mobilitatea purtătorilor sunt în dependență directă de concentrația purtătorilor de sarcină, structura chimică a monomerilor, cât și de aranjarea spațială a moleculelor. În polimeri, la fel ca și în cazul materialelor anorganice, transportul termic este asigurat atât de către fononi cât și de purtătorii de sarcină. Totuși, în cazul dat legea Wiedemann-Franz este adeseori încălcată din cauza cuplajului puternic dintre sarcinile electrice și rețeaua cristalină. În polimerii conjugați contribuția purtătorilor de sarcină la conductivitatea termică totală este mai mică decât contribuția fononilor. Spre exemplu, în mostrele de PA (poliacetilenă), PANI (polianilină) și Ppy (polipirol) conductivitatea termică variază de la  $0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  până la  $1.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  dacă conductivitatea electrică este mărită cu trei ordine de mărime [107]. În anumite condiții de procesare pot fi sintetizate structuri polimerice cu diferite grade de ordine internă. În acest caz conductivitatea termică este anizotropică și structura dată poate împrăștia efectiv fononii fără a afecta semnificativ transportul sarcinii electrice. Condițiile de sinteză determină atât structura moleculară cât și aranjamentul lanțurilor de molecule și a interfețelor de separare, și au impact direct asupra conductivității termice în firele sau straturile subțiri pe bază de polimeri [108, 109]. În linii generale, proprietățile termoelectrice ale polimerilor pot fi optimizate prin variația concentrației purtătorilor de sarcină și prin modelarea morfologică a structurii interne. Rezultate importante au fost obținute într-un șir de compuși, cum ar fi poliacetilenă (PA), polipirol (PPy), politiofenă (PTh), poli-fenilen-venilenă (PPV), polianilină, poli(3,4 – etilendioxitiofena) (PEDOT), policarbazoli, poli(3-hexitiofenă-2,5-diol) și poli[2-metox-5-(2-etilhexilox)-p-fenilen-venilenă]. Prin doparea straturilor subțiri de PA cu  $\text{FeCl}_3$  s-a obținut o valoare maximă de  $10^4 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pentru conductivitatea electrică în direcție longitudinală la  $T = 220\text{K}$  [106]. În direcție transversală conductivitatea electrică este cu două ordine de



mărime mai joasă,  $\sigma_L/\sigma_T = 100$ . Prin doparea cu iod a poliacetilenei se obține  $\sigma \sim 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  la concentrația iodului de 28 % [110] și  $S \sim 120 \mu\text{V/K}$  în cazul când concentrația iodului este de  $\sim 0.8$  % [16]. Conductivitatea termică a straturilor subțiri este destul de joasă,  $\kappa = 0.21 \text{ W/mK}$  în cazul izomerilor *cis* și  $\kappa = 0.38 \text{ W/mK}$  pentru izomerii *trans*. [111].

În polipirol dopat cu *p*-toluensulfonat de argint,  $\sigma = 8 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  în condiții de dopaj scăzut și  $26 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pentru concentrații ridicate ale dopantului. În straturile subțiri dopate moderat, coeficientul Seebeck constituie  $5 \mu\text{V/K}$  la  $T = 200 \text{ K}$ , cu un maximum de  $7.2 \mu\text{V/K}$  la  $T = 300 \text{ K}$  [111]. Polinilina (PANI) a atras atenția comunității științifice datorită conductivității electrice înalte. În 1997 a fost raportată valoarea  $\sigma = 268 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  la  $T = 135 \text{ K}$  în straturile subțiri cu 60% dopaj de acid camforsulfonic (CSA) [112]. În cazul straturilor subțiri întinse sub tensiune mecanică,  $\sigma = 583 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  la  $T = 215 \text{ K}$ . Conductivitatea termică a compusului PANI-CSA constituie  $0.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  în direcție perpendiculară pe planul stratului subțire și  $0.67 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  în direcție longitudinală. Din aceste date se estimează  $ZT \sim 0.001$  [113].

În structurile polimerice, proprietățile termoelectrice sunt în dependență strânsă de orientarea și organizarea internă a structurii. În poli(2,7-carbazol) dopat cu  $\text{FeCl}_3$  conductivitatea electrică este de  $500 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  iar coeficientul Seebeck de  $70 \mu\text{V/K}$  [114]. Din compromisul acestor două mărimi se obține o valoare maximă a factorului de putere  $P_{max} = 19 \mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$ . În poli(2,5-dimetoxi-fenilen-vinilen) dopat cu iod, factorul de putere constituie  $7.1 \mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$  la  $T = 313 \text{ K}$  iar în copolimeri aliniați prin întindere P(MeOPV-co-PV) acesta constituie  $\sim 30 \mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$ . Cercetările ulterioare au demonstrat că parametrul termoelectric de calitate poate fi îmbunătățit prin sinteza copolimerilor cu structura internă în formă de lanțuri moleculare lungi, și dopare ulterioară cu iod. În rezultat se obține  $ZT \sim 0.1$  la  $T = 313 \text{ K}$  [115]. Cel mai bun rezultat pentru a fost obținut în polimerul anorganic hibrid, poly  $[\text{K}_x(\text{Ni-ett})]$  de tip *n* cu conținut de 1,1,2,2 – etentetratolat (*eet*),  $ZT \sim 0.2$  la  $T = 440 \text{ K}$  [116]. Acest compus a fost utilizat recent în elaborarea unui modul termoelectric cu 35 cupluri *p – n*. Puterea de generare constituie  $750 \mu\text{W}$  iar rezistența de sarcină este de  $33 \Omega$  în cazul unei diferențe de temperatură de  $82 \text{ K}$  și temperatura părții fierbinți de  $423 \text{ K}$ . Puterea de  $750 \mu\text{W}$  este cea mai mare valoare atestată curent pentru un dispozitiv TE pe bază organică [16]. Poli(3,4 – etilendioxitiofena) emulsificată cu toluensulfonat (TOS) sau cu polistiren-sulfonat(PSS) prezintă conductivitate înaltă și stabilitate în mediu. Datorită acestor proprietăți PEDOT: PSS și PEDOT: TOS au fost implementate cu succes în electronica plastică și sunt cele mai performante materiale termoelectrice organice la momentul actual. Prin controlul fin al gradului de oxidare a fost obținută valoarea  $\sigma = 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  în PEDOT sintetizată direct din fază gazoasă prin polimerizare

pe un substrat acoperit cu oxidant ( $\text{FeCl}_3$  sau  $\text{Fe}(\text{TOS})_3$ ) și apoi expusă la vapori de EDOT (etilen-dioxi-tiofen) [117].

Conductivitatea electrică a straturilor subțiri de PEDOT: PSS sau PEDOT: TOS este anizotropică și poate fi optimizată prin expunerea la o serie de solvenți, cum ar fi DMSO, DMF, THF și glicerol [118]. Cele mai bune rezultate se obțin prin amestecarea soluțiilor apoase de PEDOT: PSS cu diferiți solvenți și prin tratament termic ulterior. În urma acestor proceduri, conductivitatea electrică crește cu câteva ordine de magnitudine. Factorul de putere în PEDOT: PSS cu raportul molar de 1:2.5 este de  $\sim 0.9 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  iar doparea cu DMSO duce la o creștere de pînă la  $4.78 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  [119]. Conductivitatea termică în PEDOT: TOS este relativ izotropică și constituie  $0.37 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Prin controlul atent al procesului de oxidare, se pot obține rezultate destul de bune:  $\sigma = 6700 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  și  $S = 220 \mu\text{V/K}$ . Parametrul termoelectric de calitate rezultat este de 0.25 la temperatura camerei [120]. Recent, în baza PEDOT: TOS de tip *p* cu proprietățile termoelectrice optimizate și TTF-TCNQ/PVC de tip *n* neoptimizat a fost construit un generator termoelectric exclusiv pe bază organică, cu 54 cupluri *n-p* de  $\sim 40 \mu\text{m}$  înălțime. Acest dispozitiv este capabil să genereze o putere maximă de  $0.128 \mu\text{W}$  la diferența de temperatură de  $\Delta T = 10 \text{ K}$ . Prin extrapolare se așteaptă  $0.27 \mu\text{W}$  la  $\Delta T = 30 \text{ K}$ , un rezultat foarte important pentru utilizare în calitate de sensori medicali [121, 122]. Straturile subțiri de PEDOT:PSS cu conductivitate electrică înaltă, tratate cu solvenți hidrofilici (etilen-glicol (EG) sau DMSO) prezintă proprietăți termoelectrice semnificative, cu  $ZT \sim 0.42$  la  $T = 300 \text{ K}$  [123]. La formarea straturilor subțiri de PEDOT în prezența PEPG și piridinei se obține PP-PEDOT, un material cu conductivitatea electrică mult mai înaltă decît în cazul preparării fără PEPG. Straturile subțiri din acest material, depuse pe suport din PET, prezintă un factor de putere  $P = 1.27 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ , suficient pentru a genera electricitate de la căldura corpului uman [16]. Conductivitatea termică a compusului este  $\kappa = 0.37 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  iar  $(ZT)_{\text{max}} \approx 1.02$ , comparabil cu majoritatea compușilor anorganici la temperatura camerei. Însă conductivitatea termică nu a fost măsurată direct, dar a fost luată din măsurările în materiale cu conductivitatea electrică mult mai mică. De aceea valoarea raportată  $(ZT)_{\text{max}} \approx 1.02$  trebuie verificată experimental.

Pe lîngă materialele organice descrise anterior, există o mulțime de alți compuși polimerici cu perspective pentru termoelectricitate. Spre exemplu, acetilena dopată corespunzător manifestă conductivitate electrică înaltă  $\sigma \sim 1.1 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , putere termoelectrică mare  $S = 28 \mu\text{V/K}$  și conductivitatea termică relativ joasă  $\kappa = 0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . La temperatura camerei se estimează  $ZT \approx 0.38$ , însă acest compus nu este stabil în aer [121]. O altă direcție de perspectivă în termoelectricitate este utilizarea compușilor complecși organici-anorganici nanostructurați. Rezultate recente atestă  $ZT = 0.57$  la  $T = 300 \text{ K}$  în fenil-acetilenă cu incluziuni de nanoparticule

de siliciu [123]. O altă clasă de materiale termoelectrice organice de perspectivă sunt compușii pe baza moleculelor mici. Aceștia prezintă o serie de avantaje în ce privește purificarea și modelarea structurii moleculare. După proprietățile termoelectrice se evidențiază două tipuri de sisteme: compușii complecși cu transfer de sarcină și semiconductorii moleculari.

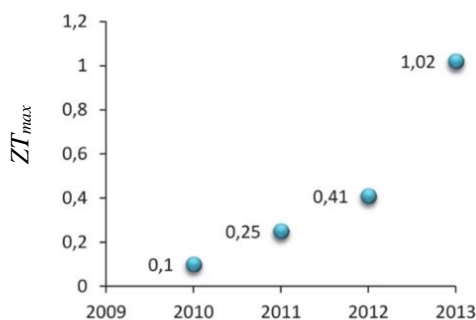


Fig. 6. Valoarea maximă a parametrului termoelectric de calitate raportată în ultimii ani pentru materialele pe bază de PEDOT [110]

Un semiconductor organic de perspectivă este pentacena de tip *p* cu mobilitatea golurilor în straturile subțiri de ordinul  $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [124]. Concentrația scăzută a purtătorilor de sarcină permite aplicarea cu succes a procedurilor de dopaj pentru optimizarea proprietăților termoelectrice în acest material organic. Doparea cu  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  permite obținerea unor valori de pînă la  $2.0 \text{ } \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pentru factorul de putere [125]. La doparea cu iod a pentacenei se formează un compus complex cu transfer de sarcină. În anumite condiții de sinteză conductivitatea electrică poate atinge  $\sigma \sim 110 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . În lucrări recente sunt raportate valori de  $60 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pentru conductivitatea electrică,  $40 - 60 \text{ } \mu\text{V/K}$  pentru coeficientul Seebeck și  $13 \text{ } \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pentru factorul de putere în straturile subțiri [126]. Dezavantajul acestei structuri este instabilitatea în aer.

Un alt compus complex cu transfer de sarcină este conductorul organic TTF-TCNQ, cercetat inițial pentru aplicații în supraconductivitate [127, 128]. În acest caz complexul cu transfer de sarcină este format între TTF, care acționează ca donator de electroni și tetracyanoquinodimethane (TCNQ), care este un acceptor puternic. Moleculele de TTF și TCNQ se aranjează în lanțuri moleculare unidimensionale (1D), iar cuplajul electronilor de pe moleculele vecine de-a lungul lanțului asigură transportul sarcinii electrice. Suprapunerea funcțiilor de undă de pe cele mai apropiate molecule de pe lanțurile vecine mică și poate fi neglijată în prima aproximație. În consecință compusul manifestă caracteristici cvasiunidimensionale pronunțate atît din punct de vedere morfologic cît și al proprietăților de transport. Conform estimărilor teoretice, astfel de

structuri pot manifesta proprietăți termoelectrice remarcabile, cu  $(ZT)_{xx} \sim 20$  în direcția  $x$  a lanțurilor moleculare [129]. În procesul de elaborare a modelului fizic s-a ținut cont de două tipuri de interacțiuni electron-fononică, care coexistă simultan. Primul tip se referă la fluctuațiile energiei de transfer a electronilor de conducție de pe o moleculă pe cea mai apropiată, iar al doilea tip de interacțiune apare datorită fluctuațiilor energiei de polarizare a moleculelor care înconjoară electronul de conducție. În anumite condiții aceste două interacțiuni se completează reciproc, generând creșterea simultană a conductivității electrice și a coeficientului Seebeck. Cu toate că conductivitatea electrică a compusului TTF-TCNQ este relativ mare, în stare neoptimizată, coeficientul Seebeck este foarte mic. Pentru starea de monocristal au fost raportate valorile:  $\sigma \sim 300 - 500 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  și  $S \sim 28 \mu\text{V/K}$  la  $T = 300 \text{ K}$  [130 – 132]. Conductivitatea termică a compusului TTF – TCNQ la temperatura camerei este predominant fononică și conform datelor experimentale constituie  $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [133]. În baza acestor parametri se estimează pentru parametrul termoelectric de calitate,  $ZT = (0.7 - 1.1) \cdot 10^{-2}$  la  $T = 300 \text{ K}$ .

Cristalele de TTF-TCNQ au dimensiuni reduse și fragilitate sporită. În aceste condiții, sunt raportate următoarele valori măsurate experimental:  $\sigma \sim 6.62 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$   $S \sim -18 \mu\text{V/K}$  la  $T = 300 \text{ K}$  [134], care au fost realizate în pulbere comprimată, din care cauză precizia rezultatelor este mică. În pulbere este minimă probabilitatea formării căilor de percolare cu aranjarea cristalelor în direcție longitudinală. Rezultatele modeste se explică prin faptul că majoritatea cristalitelor se aranjează în straturi paralele și se manifestă conductivitatea prin salturi în direcția transversală lanțurilor moleculare. În acest compus semi-metalic are loc tranziția de fază din starea cu conductivitate metalică în starea de izolator (tranziția Peierls) la  $T = 38, 49$  și  $54 \text{ K}$ . Pentru a explica acest fenomen, este necesar de a considera interacțiunea slabă între lanțurile moleculare de TCNQ. Sinteza de noi structuri organice similare, cu comportament metalic, este o provocare atât pentru fizicieni cât și pentru chimiști. Această direcție de cercetare se prevede a fi de perspectivă pentru termoelectricitate. Ca exemplu pot fi menționați compușii  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  [135] și  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  [136].

În cristalele de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  cu concentrație stoichiometrică, conductivitatea electrică variază în intervalul  $20 - 160 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [136], în funcție de puritatea cristalului. Teoretic a fost demonstrată posibilitatea de optimizare a proprietăților termoelectrice prin creșterea concentrației electronilor și prin purificarea cristalului [137-141]. În rezultatul modelării numerice, se prezice că pentru cristalele ultra-pure cu concentrația electronilor de două ori mai mare decât valoarea stoichiometrică s-ar putea obține:  $\sigma_{xx} \sim 6.5 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $S_{xx} \sim -160 \mu\text{V/K}$  și  $\kappa_{xx} \sim 6.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  în direcția firelor moleculare la temperatura camerei. În acest caz factorul de putere  $P_{xx} \sim 16.8 \cdot 10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2$ , este de patru ori mai mare decât în  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , iar  $(ZT)_{xx} \sim 0.75$  [141].

În general, eficiența termoelectrică a materialelor cu conductivitate electronică este mai joasă decât a materialelor de tip  $p$ , cu conductivitate prin goluri. Din punct de vedere aplicativ, prezintă interes optimizarea proprietăților termoelectrice atât în materialele de tip  $p$ , cât și în cele de tip  $n$ , ceea ce ar permite construirea dispozitivelor termoelectrice cu eficiență sporită.

Un alt compus organic cu transfer de sarcină, care manifestă conductivitate electrică ridicată, este cristalul de tip  $p$  de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  [135, 142, 143]. Structura internă este pronunțat cvasiunidimensională, cu lanțuri moleculare de TTT care realizează transportul sarcinii electrice în direcție longitudinală. În cristalele stoichiometrice crescute din soluții au fost măsurate valorile:  $\sigma_{xx} \sim 1.8 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $S_{xx} \sim 39 \mu\text{V/K}$ ,  $\kappa_{xx} \sim 1.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  de-a lungul structurii principale la temperatura camerei. În rezultat se estimează  $(ZT)_{xx} \approx 0.1$  [134]. Structura moleculară permite modelarea raportului stoichiometric într-un interval larg de valori ale concentrației golurilor de conducție. În rezultatul modelărilor numerice se așteaptă  $(ZT)_{xx} \sim 1.4$  de-a lungul lanțurilor moleculare de TTT în cristalele cu conductivitatea stoichiometrică  $\sigma_{xx} = 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , dacă concentrația golurilor este diminuată de două ori în raport cu valoarea stoichiometrică [143].

Așadar, prezența unei direcții predominante în morfologia structurii cristaline reprezintă o caracteristică de bază a compușilor organici cvasiunidimensionali (Q1D). În prima aproximație interacțiunea între lanțurile moleculare poate fi neglijată, iar transportul sarcinii electrice poate fi descris în cadrul unui model fizic simplificat unidimensional (1D). Prima lucrare consacrată proprietăților termoelectrice ale firelor conductoare cu dimensiuni nanometrice apare în 1993 [75]. Autorii prezic valori  $ZT \sim 14$  în fire de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  cu dimensiuni transversale de  $5 \text{ \AA}$  și indică concludent la perspectiva utilizării structurilor 1D pentru ca materiale termoelectrice eficiente. Mai târziu, apar lucrări teoretice care prezic valori  $ZT \sim 15$  la temperatura camerei pentru nanofirele moleculare din polimerii conductori [144]. Însă aceste calcule au fost realizate considerînd mecanismul de conducție prin salturi, care de obicei dă valori mai mici pentru mobilitatea purtătorilor decât mecanismul de transport de tip bandă. Ulterior s-a demonstrat că adaptarea modelului fizic 1D pentru cristalele cu cvasidimensionalitate pronunțată și modelarea coeficienților termoelectrice ca funcție de energia Fermi permite elaborarea unor strategii care ar duce la creșterea  $ZT \sim 20$  în semiconductorii organici Q1D [145 – 150].

#### 1.4. Concluzii la capitolul 1.

În capitolul 1 este realizată o scurtă trecere în revistă a celor mai importante rezultate obținute în domeniul materialelor termoelectrice. Analiza detaliată a situației în domeniu a permis identificarea direcțiilor de cercetare cu perspectivă. Pe parcursul dezvoltării acestui domeniu au fost întreprinse numeroase încercări de a obține materiale termoelectrice cu

parametru termoelectric de calitate  $ZT$  cât mai mare. Ca rezultat, au fost descoperite noi clase de materiale și structuri, dintre care unele au fost sintetizate pentru prima dată doar în laboratoare. Cele mai importante rezultate au fost obținute începând cu anii '90, când criza energetică globală și dezvoltarea nanotehnologiilor au generat progrese semnificative:  $ZT = 2.4$  în suprarețele cu nivele cuantice  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  cu periodicitatea de 6 nm [79], sau chiar  $ZT = 3.5$  în suprarețelele din puncte cuantice  $\text{PbTeSe}$  [101]. În nanofirele de siliciu de diametrul 50 nm,  $ZT = 0.6$  la temperatura camerei, ceea ce reprezintă de 60 ori mai mult decât  $ZT$  pentru omologul masiv [91]. Apar cercetări care demonstrează că valoarea  $ZT$  depinde puternic de grosimea firului cuantic. Sunt prezise valori  $ZT \sim 6$  și  $ZT \sim 14$  și pentru firele cu grosimea de 10 Å și 5 Å, respectiv [75]. Din materialele termoelectrice anorganice, un număr mare de cercetări au fost dedicate telururii de bismut. Cele mai importante rezultate sunt  $ZT \sim 1.4$ , 1.6 și 2.8 la  $T = 310$ , 390 și 480 K în firele de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de tip  $p$  cu secțiunea transversală de 3030, 1515 și 77 nm<sup>2</sup> [87].

Din categoria materialelor organice manifestă interes compușii care se cristalizează într-o structură ordonată, cu orientarea moleculelor preponderent pe o direcție. Astfel de cristale sunt formate din fire moleculare care pot fi considerate aproximativ independente și materialul satisface cerințele unei structuri unidimensionale. În plus, structura moleculară poate fi ușor modelată prin tehnicile chimiei moleculare pentru a obține proprietățile fizice și chimice dorite. Datorită interacțiunilor interne dispersive, materialele organice au conductivitate termică scăzută, factor favorabil pentru creșterea  $ZT$ . Ca materiale de perspectivă pot fi menționate straturile subțiri de PEDOT:PSS cu conductivitate electrică înaltă, care manifestă  $ZT \sim 0.42$  la  $T = 300$  K [122] sau PEDOT:TOS, cu  $ZT = 0.25$  la temperatura camerei [120]. Există generatoare termoelectrice realizate exclusiv în bază organică, cu PEDOT: TOS de tip  $p$  cu proprietățile termoelectrice optimizate și TTF-TCNQ/PVC de tip  $n$  neoptimizat. Acest dispozitiv, constituit din 54 cupluri  $n-p$  de  $\sim 40$  μm înălțime generează o putere maximă de 0.128 μW la o diferență de temperatură  $\Delta T = 10$  K. Prin extrapolare se așteaptă 0.27 μW la  $\Delta T = 30$  K, un rezultat foarte important pentru utilizare în calitate de sensori medicali [121, 122]. Recent, se atestă încercări de a combina proprietățile materialelor organice cu cele anorganice. Astfel, în compusul nanocompozit organic-anorganic în bază de PEDOT,  $ZT$  variază între 0.02 și 0.1 [16]. Cea mai mare valoare  $ZT = 0.57$  la temperatura camerei a fost măsurată în materialul format din nanoparticule de siliciu încapsulate în fenilacetilenă [123].

O altă categorie de materiale termoelectrice de perspectivă sunt compușii cu transfer de sarcină, cum ar fi cristalele de TTF-TCNQ,  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  sau  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ . În aceste structuri, moleculele se aranjează în lanțuri unidimensionale (1D) practic independente iar cuplajul electronilor de pe moleculele vecine de-a lungul lanțului asigură transportul efectiv al sarcinii

electrice în această direcție. În cristalele organice cvasiunidimensionale (Q1D) cu conductivitate electrică înaltă, sunt prezise valori  $ZT \sim 20$  în anumite condiții [148, 149]. Totuși, în cristalele existente de  $TTT_2I_3$ , crescute din fază gazoasă cu conductivitatea electrică în direcție longitudinală de  $1.8 \cdot 10^5 \Omega^{-1}m^{-1}$ , a fost raportată o valoare de doar 0.1 pentru  $ZT$  la temperatura camerei [142]. Acest rezultat mic se explică prin faptul că cristalul nu este destul de pur iar parametrii nu sunt optimizați. În lucrările recente se demonstrează teoretic posibilitatea de a obține  $(ZT)_{xx} = 1.0, 2.2$  sau chiar 4 în cristalele de  $TTT_2I_3$  optimizate cu conductivitatea electrică stoichiometrică de 1, 3 sau  $6.6 \cdot 10^6 \Omega^{-1}m^{-1}$ , respectiv [151, 184, 187].

De menționat că dispozitivele termoelectrice disponibile pe piață sunt construite în bază de  $Bi_2Te_3$  și manifestă  $ZT \sim 1$ . Pentru ca un dispozitiv termoelectric să devină competitiv economic cu convertoarele ordinare de energie este necesar ca parametrul termoelectric de calitate  $ZT$  să fie mai mare de 3. Prin urmare, cercetările prezentate în teză, orientate spre căutarea materialelor cu  $ZT$  cât mai mare, sunt importante și actuale.

În concluzie, **scopul** tezei: modelarea și analiza proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale de  $TTT_2I_3$  de tip  $p$  și  $TTT(TCNQ)_2$  de tip  $n$  și determinarea parametrilor optimali pentru obținerea eficienței termoelectrice maxime este justificat. La fel și **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, sunt actuale.

## 2. MODELUL FIZIC AL CRISTALULUI ORGANIC CVASIUNIDIMENSIONAL CU CONDUCTIVITATE ELECTRICĂ RIDICATĂ

### 2.1. Particularitățile de structură ale cristalelor organice Q1D.

Cristalele organice cvasiunidimensionale sunt constituite din lanțuri liniare sau stive moleculare, împachetate într-o structură tridimensională (3D) stabilă. Această clasă de materiale prezintă interes pentru aplicații termoelectrice din mai multe considerente. În primul rând, în structurile cu dimensionalitatea redusă densitatea de stări este cu mult mai mare decât în structura solidă masivă. Aceasta duce la micșorarea energiei Fermi și, respectiv, la creșterea coeficientului Seebeck. Datorită cuplajului slab între lanțurile moleculare învecinate, în acest tip de materiale se realizează modelul fizic idealizat 1D. Anterior [75], s-a demonstrat teoretic că în structurile cu dimensionalitate redusă pot fi realizate valori ridicate ale factorului termoelectric de calitate. O particularitate importantă a acestei clase de materiale este polarizabilitatea mare a moleculelor care alcătuiesc structura cristalină. Sub acțiunea sarcinilor electrice libere, moleculele se

deformează și devin dipoli. Vibrațiile termice ale rețelei induc variația momentului dipolar molecular și în așa mod se realizează unul dintre mecanismele de interacțiune electron fononică similar cu cel al polaronului, numai că se are în vedere polarizarea indusă. Al doilea mecanism de interacțiune se datorează variației energiei de transfer a electronului de conducție dintre două noduri apropiate ale rețelei. Acest mecanism este de tipul potențialului de deformație. A fost demonstrat teoretic [145] că pentru anumite stări energetice din banda de conducție poate avea loc compensarea reciprocă a acestor două mecanisme de interacțiune, ceea ce duce la apariția unui maximum foarte pronunțat în dependența timpului de relaxare al purtătorilor de sarcină ca funcție de energia purtătorilor în direcția firelor moleculare. Pe lângă creșterea conductivității electrice, determinată de creșterea timpului de relaxare, dependența puternică de energia purtătorului de sarcină duce la creșterea concomitentă a coeficientului termoelectric și, ca rezultat, a factorului termoelectric de putere, fenomen favorabil pentru aplicații termoelectrice. Ulterior, în rezultatul modelării proprietăților de transport, a fost observat fenomenul de violare a legii Wiedemann-Franz în cristalele organice cvasiunidimensionale, cu diminuarea numărului Lorenz [77]. Ținând cont de conductivitatea termică joasă a structurilor organice, se așteaptă că aceste materiale pot manifesta proprietăți termoelectrice de perspectivă.

În astfel de structuri, transportul sarcinii electrice se realizează predominant de-a lungul lanțurilor moleculare. Suprapunerea orbitalilor moleculari  $\pi$  duce la formarea unui gaz electronic unidimensional și se deschide o bandă de conducție relativ îngustă. Poate fi aplicat modelul de bandă pentru a descrie transportul purtătorilor de sarcină liberi în lungul firelor moleculare. În direcție transversală, distanța intermoleculară este mai mare decât de-a lungul lanțurilor și suprapunerea funcțiilor de undă este insuficientă pentru a asigura conductivitatea de bandă. Deci, 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 aplicări termoelectrice se evidențiază unii compuși complecși cu transfer de sarcină ca  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  [136, 141],  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  [135, 142, 143] și polimerii cristalini. Molecula de tetracyanoquinodimetan (TCNQ) poate fi transformată ușor într-un acceptor puternic prin reducere. În rezultat se obține radicalul molecular anionic  $\text{TCNQ}^-$  cu un electron neîmperecheat pe cel mai de jos orbital  $\pi$  liber – LUMO (*Low Unoccupied Molecular Orbital*) al moleculei. În combinație cu diferiți donori moleculari, TCNQ formează compuși cu transfer de sarcină (*CT complexes*) cu valență mixtă. Purtătorii de sarcină sunt generați în urma transferului parțial de electroni (caracterizat prin rata de transfer a sarcinii,  $\rho$ ) de la moleculele donori la moleculele acceptori [128]. Pentru prima dată



a fost sintetizat compusul TTF-TCNQ (în 1973) [152]. Structura internă este formată din lanțuri de moleculare de TTF, orientate paralel cu lanțurile de TCNQ (Fig. 7).

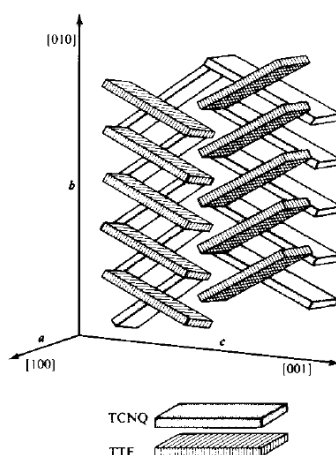


Fig.7. Structura internă a cristalului de TTF-TCNQ [153].

Parametrii rețelei cristaline la temperatura camerei sunt  $a = 12.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.47 \text{ \AA}$  (Fig.7), iar unghiul monoclinic este  $\beta = 104.46^\circ$  [153]. Transferul parțial de sarcină de la donorii TTF către acceptorii TCNQ,  $\rho_e = 0.55 - 0.59$  electroni per moleculă. În lungul lanțurilor de TCNQ are loc formarea unei benzi de conducție îngustă și se manifestă conductivitatea electrică de tip metalic. În direcțiile perpendiculare ( $a$  și  $c$ ), din cauza distanței mari între lanțuri, conductivitatea electrică este cu trei ordine de mărime mai joasă. Compusul prezintă câteva tranziții de fază la 54 K, 49 K și 38 K cu distrugerea succesivă a conductivității metalice în lanțurile moleculare [154]. Din cauza compensării parțiale a contribuției lanțurilor de TCNQ cu conductivitate electronică și lanțurilor de TTF cu conductivitate prin goluri, coeficientul termoelectric al cristalului este prea mic pentru aplicații termoelectrice,  $S = -28 \text{ \mu V/K}$  [127].

În 1972 a fost raportată sinteza altor doi compuși cu conductivitate electrică ridicată, prin combinarea radicalului anionic  $\text{TCNQ}^-$  cu molecule donori  $\text{TTT}^+$ :  $\text{TTT-TCNQ}$  și  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  [155, 156]. În cristalul de  $\text{TTT-TCNQ}$  conductivitatea electrică este realizată atât de lanțurile de TTT cât și de lanțurile de TCNQ. Această particularitate duce la diminuarea drastică a coeficientului Seebeck și acest compus nu prezintă interes pentru termoelectricitate.

Compusul  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  este un cristal organic cvasiunidimensional, cu conductivitate electrică de tip metalic de-a lungul lanțurilor de TCNQ,  $\sigma_{xx} \sim 10^2 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  la temperatura camerei. În acest caz surplusul de electroni de pe lanțul de TCNQ duce la creșterea semnificativă a conductivității electrice, în timp ce conductivitatea prin goluri a lanțului de TTT este nesemnificativă. În rezultat, această structură manifestă o valoare ridicată a coeficientului Seebeck pe direcția lanțurilor moleculare. Parametrii cristalografici de bază sunt:  $a = 19.152 \text{ \AA}$ ,

$b = 12.972 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.754 \text{ \AA}$ , volumul celulei elementare  $V = 901.23 \text{ \AA}^3$ , densitatea  $\rho = 1.41 \text{ g/cm}^3$  și fiecare celulă elementară cuprinde doar câte un lanț conductor [136]. Structura internă este similară compusului TTF-TCNQ, cu stive izolate din cationi TTT și anioni TCNQ, care se succed în direcția  $c$ . Distanțele interplanare TCNQ – TCNQ și TTT – TTT sunt de  $3.18 \text{ \AA}$ , respectiv  $3.52 \text{ \AA}$  (Fig. 8):

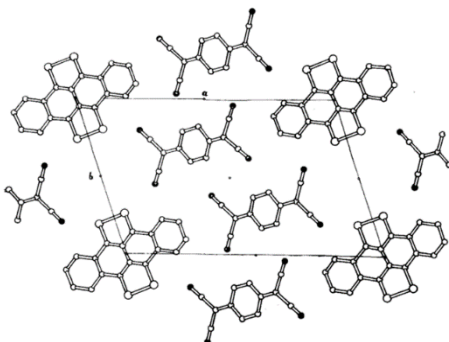


Fig.8. Structura cristalină în proiecție pe direcția firelor moleculare ( $c$ ) [136].

Conductivitatea electrică, măsurată prin metoda microundelor, fără contact, la frecvența de  $10^{10} \text{ Hz}$  și temperatura camerei, variază de la  $20$  la  $160 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Conductivitatea electrică măsurată prin contact în pulbere presată variază între  $0.5 - 1 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [157]. Se observă o creștere a conductivității electrice odată cu scăderea temperaturii până la  $\sim 90 \text{ K}$ , după care comportamentul metalic dispare și are loc tranziția Peierls în starea de izolator (Fig. 9) [158].

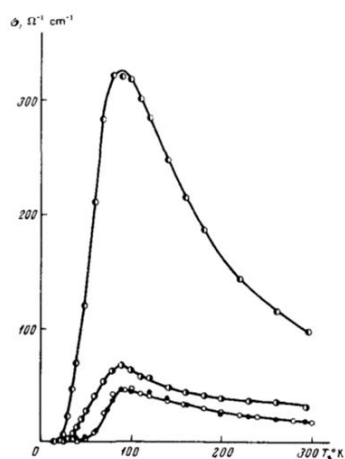


Fig.9. Conductivitatea electrică măsurată prin metoda microundelor în patru mostre de cristale de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  [158].

Un alt compus organic cu perspectivă pentru aplicații termoelectrice este cristalul cvasiunidimensional de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ . Acest compus poate fi sintetizat în trei faze cristaline: faza A -  $(\text{TTT})\text{I}$ , faza B -  $(\text{TTT})_2\text{I}_3$ , și faza C -  $(\text{TTT})_{1.8}$  [157]. Din cauza conductivității electrice reduse, de ordinul  $10 - 100 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , fazele A și C nu prezintă interes pentru aplicații termoelectrice.

Cristalele de  $(\text{TTT})_2\text{I}_3$  au fost sintetizate pentru prima dată în URSS, prin creștere din soluții [142, 159, 160], în Elveția, din fază gazoasă prin cosublimarea TTT și iodului într-un flux de gaz inert [135, 161], și în SUA [162, 164] prin depunere în vid. În rezultatul analizei cu raze X s-a stabilit că conținutul de iod poate varia între 1.5 și 1.56 atomi per moleculă de TTT, cu formarea compușilor nestoichiometrici de tipul  $(\text{TTT})_2\text{I}_{3+\delta}$ , unde  $0 \leq \delta \leq 0.1$  [142, 163].

Cristalul are structură internă ortorombică care constă din lanțuri moleculare de TTT amplasate paralel la distanța de 3.32 Å și împachetate în stive plan paralele. Iodul joacă rolul de acceptor și formează lanțuri longitudinale, paralele cu lanțurile de TTT. Două molecule de TTT cedează un electron radicalului de iod. Constantele rețelei cristaline sunt  $a = 18.40$  Å,  $b = 4.96$  Å și  $c = 18.32$  Å (Fig. 10):

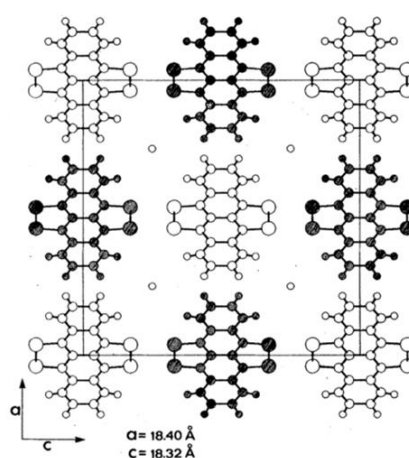


Fig.10. Structura internă a cristalului de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  în proiecție pe direcția (010) [164].

Lanțurile de iod nu sunt intercorelate la temperatura camerei și nu participă la procesele de transport. Suprapunerea orbitalilor  $\pi$  de pe moleculele învecinate de-a lungul lanțului de TTT generează o bandă de conducție îngustă de  $\sim 0.64$  eV la  $T = 300$  K. Cristalul manifestă conductivitate electrică de tip metalic și purtătorii de sarcină sunt golurile. Au fost raportate următoarele rezultate experimentale:  $\sigma_{xx} = 800 - 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  și  $S_{xx} \approx 36 - 40 \mu\text{V/K}$  [135, 164] în direcția firelor de TTT pentru cristalele sintetizate din fază gazoasă, cu grad sporit de puritate. În cazul sintezei din soluții, puritatea cristalului este mai joasă și împrăștierea golurilor pe impurități duce la diminuarea conductivității electrice:  $\sigma_{xx} = 1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  și  $S_{xx} \approx 45 \mu\text{V/K}$  la  $T = 300$  K [157]. Structura cristalină poate exista și sub formă nestoichiometrică, cu surplus sau deficit de iod. Variația concentrației acceptorilor I<sup>-</sup> duce la variația proporțională a concentrației golurilor în lanțurile de TTT. Ca rezultat, proprietățile cristalului, în particular conductivitatea electrică și coeficientul Seebeck, pot fi optimizate prin dopaj corespunzător. Cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$

de tip  $p$ , de rînd cu cristalele de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  de tip  $n$  prezintă interes deosebit pentru aplicații termoelectrice datorită structurii pronunțat unidimensională și a posibilităților extinse de dopaj.

## 2.2. Modelul fizic al cristalului organic cvasiunidimensional

Prezența unei direcții predominante în morfologia structurii cristaline induce anumite particularități în structura energetică a cristalului. De-a lungul lanțului molecular spectrul energetic al purtătorilor de sarcină este diferit de cazul clasic, tridimensional. În acest capitol este descris modelul fizic al cristalului, axat exclusiv pe modelarea proprietăților termoelectrice. Acest fapt permite simplificarea modelului prin utilizarea unor aproximații care pot fi aplicate doar în contextul cercetării fenomenelor termoelectrice. Vom considera în caz general o structură cristalină moleculară de tipul  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  sau  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ , constituită din lanțuri moleculare paralele care interacționează slab. În lungul lanțului suprapunerea orbitalilor moleculari vecini se consideră suficientă pentru a deschide o bandă de conducție îngustă. Transportul longitudinal se realizează prin mecanismul de bandă iar între lanțuri purtătorii de sarcină efectuează salturi.

Energia purtătorilor de sarcină este dedusă analitic în cadrul aproximației electronilor puternic legați. Această aproximație presupune că Hamiltonianul sistemului poate fi redus la Hamiltonianul atomului izolat, localizat pe fiecare nod al rețelei cristaline. Termoelectricitatea operează în domeniul câmpurilor electrice slabe. În aceste condiții nivelele energetice moleculare interne nu sunt excitate și molecula poate fi aproximată la un atom punctiform cu un singur orbital excitat – orbitalul molecular superior. Energia purtătorilor de sarcină este descrisă prin:

$$E(\mathbf{k}) = \sum_n w_n \cos(\mathbf{k}, \mathbf{r}_n^0) \quad (2.1)$$

unde  $w_n = w(|\mathbf{r}_n^0|) = w(|\mathbf{r}_j^0 - \mathbf{r}_i^0|) = w(i, j)$ ,  $i \neq j$  este energia de transfer a unui electron între moleculele  $i$  și  $j$ . Întrucît suprapunerea orbitalelor moleculare superioare descrește exponențial cu distanța, a fost considerată aproximația celor mai apropiați vecini, care presupune transferul sarcinii electrice doar între moleculele adiacente. Vectorii de bază ai rețelei cristaline sunt  $\mathbf{r}_n^0$ . Axa  $x$  este orientată în lungul firelor moleculare iar  $\mathbf{k}$  este vectorul de undă al purtătorilor de sarcină. Formula (2.1) trebuie interpretată în funcție de tipul purtătorilor de sarcină: pentru electroni,  $w_n < 0$ , iar pentru goluri,  $w_n > 0$ . Energia purtătorilor de sarcină va fi măsurată de la marginea de jos a benzii de conducție:

$$E(\mathbf{k}) = -\sum_{i=1}^3 2w_i [1 - \cos(\mathbf{k}, \mathbf{r}_i^0)] \quad (2.2)$$

În reprezentarea de noduri, funcția Hamilton a purtătorilor de sarcină în rețeaua cristalină periodică ia forma:

$$H_{el} = \sum_{i,j} w_{i,j} a_i^+ a_j \quad (2.3)$$

unde  $w_{i,j}$  este energia de transfer a unui purtător de sarcină de pe nodul  $i$  pe nodul  $j$ . Pentru direcția  $x$ ,  $w_{i,j} = w_1$ , pentru direcția  $y$ ,  $w_{i,j} = w_2$  și pentru  $z$ ,  $w_{i,j} = w_3$ . Operatorii  $a_i^+ a_j$  descriu procesul de creare a unui purtător de sarcină pe nodul  $i$  și anihilare lui pe nodul  $j$ . În reprezentarea impulsurilor, Hamiltonianul (2.3) ia forma:

$$H_{el} = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \quad (2.4)$$

unde  $a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}$  sunt operatorii de creare și anihilare a unui electron (gol) cu vectorul de undă  $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$  și spinul  $s$ . Sumarea se efectuează după toate valorile lui  $\mathbf{k}$  și după cele două proiecții ale spinului  $s = \pm 1$ . Energia cinetică a purtătorilor de sarcină nu depinde de orientarea spinului – stări degenerate. Spectrul energetic al fononilor este calculat în cadrul aproximațiilor armonice și a celor mai apropiați vecini. Hamiltonianul fononilor ia forma:

$$H_{ph} = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} b_{\lambda}^+ b_{\lambda}, \lambda = \mathbf{q}, j. \quad (2.5)$$

unde  $b_{\lambda}^+ b_{\lambda}$  sunt operatorii de creare și anihilare a unui fonon cu vectorul de undă  $\mathbf{q}$  de pe ramura de dispersie  $j$ . În materialele date la temperaturi nu prea înalte și în câmpuri electrice slabe interacțiunea purtătorilor de sarcină cu fononii optici este neglijabilă. Anterior [186] a fost demonstrat că ramurile de dispersie a fononilor acustici transversali pot fi neglijate și deci, rămâne doar ramura fononilor acustici longitudinali,  $j = 1$ :

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \sum_n \omega_n^2 \sin^2(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n^0 / 2), n = 1, 2, 3. \quad (2.6)$$

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. Ținând cont de (2.6), Hamiltonianul fononilor acustici ia forma:

$$H_{ph} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} \quad (2.7)$$

unde  $\omega_{\mathbf{q}}$  este frecvența fononilor acustici longitudinali (2.6).

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 iar în al doilea caz cuplajul electronilor (golorilor) cu vibrațiile rețelei cristaline se realizează datorită variației energiei de transfer  $w_{i,j}$  în raport cu constanta rețelei. În deducerea Hamiltonianului de interacțiune se va ține cont de aproximația adiabatică, care presupune neglijarea masei electronului în comparație cu masa moleculei. Astfel, funcțiile de undă electronice localizate

sunt centrate și oscilează în aceeași fază cu molecula. Fenomenele termoelectrice decurg la temperaturi  $T \sim 300$  K, mult mai joase de temperatura de topire sau descompunere a cristalului. În timpul oscilațiilor, deplasarea moleculelor de la starea de echilibru este mică și mișcarea poate fi considerată armonică:

$$|\Delta \mathbf{r}_{i,j}| \ll r_{i,j} \quad (2.8)$$

Pentru a descrie procesul de oscilație a moleculelor, energia de transfer a sarcinilor electrice se descompune în serie după parametrul mic  $|\Delta \mathbf{r}_{i,j}| = \mathbf{r}_{j,i} - \mathbf{r}_{j,i}^0 = \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i$ , unde  $u_j$  este deplasarea moleculei  $j$  de la poziția de echilibru. Primul termen al seriei nu conține interacțiunea electron-fofonică și această contribuție energetică va fi inclusă în Hamiltonianul de bază al purtătorilor de sarcină (2.4). Interacțiunea apare în termenul secund, ca dependență liniară de  $\Delta \mathbf{r}_{i,j}$ . Termenii neliniari ai seriei pot fi neglijați ținând cont de aproximația armonică, care presupune deplasări mici de la starea de echilibru. În cuantificarea secundă, vectorii de deplasare a moleculelor  $i$  și  $j$  de la poziția de echilibru se exprimă prin operatorii bozonici  $b_q$  și  $b_q^+$  în forma [165]:

$$\mathbf{u}_i = \sum_q \frac{\mathbf{e}_q \sqrt{\hbar}}{\sqrt{2\rho V \omega_q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^0} (b_q + b_{-q}^+). \quad (2.9)$$

unde  $\mathbf{e}_q$  este vectorul unitar de polarizare a fononului,  $\rho$  – densitatea cristalului,  $V$  – volumul regiunii de bază iar  $\omega_q$  – frecvența fononilor acustici longitudinali (2.6).

În final, pentru Hamiltonianul care descrie mecanismul de interacțiune electron – fononică de tipul potențialului de deformare se obține expresia:

$$H_{int}^{def} = i \sum_{n,k,q} w_n' \frac{(\mathbf{r}_n^0, \mathbf{e}_q)}{|\mathbf{r}_n^0|} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_q}} [\sin(\mathbf{k}, \mathbf{r}_n^0) - \sin(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{r}_n^0)] (b_q + b_{-q}^+) a_k^+ a_{k-q} \quad (2.10)$$

unde  $w_n'$  este derivata energiei de transfer în raport cu distanța intermoleculară,  $\mathbf{r}_n^0 = \mathbf{r}_j^0 - \mathbf{r}_i^0$ . Sumarea se realizează după numărul total de noduri  $n$ , care înconjoară molecula pe care este localizată sarcina electrică. Deoarece odată cu creșterea distanței internodale derivata  $w_n'$  descrește foarte rapid, va fi aplicată aproximația celor mai apropiați vecini. Formula (2.10) poate fi aplicată atât pentru cristalele cu conductivitate de tip  $n$ , considerînd  $w_n < 0$  și  $w_n' > 0$ , cât și pentru cele de tip  $p$ , cu  $w_n > 0$  și  $w_n' < 0$ .

Mecanismul de interacțiune electron (gol) – fononică de tipul polaronului apare datorită proprietății moleculelor organice de a se deforma sub acțiune câmpului electric, cu separarea sarcinilor electrice și apariția unui moment dipolar. Vom analiza cazul cînd sarcina localizată pe nodul  $i$  polarizează molecula de pe nodul  $j$  cu apariția vectorului de polarizare  $\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_s$ , unde  $\alpha_0$

este polarizabilitatea medie a moleculei iar  $\mathbf{E}_s$  este intensitatea câmpului electric creat de sarcina localizată pe molecula  $i$  în punctul aflat la distanța  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ :

$$\mathbf{E}_s = \frac{e}{r_{ij}^2} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (2.11)$$

Oscilațiile rețelei cauzează variația distanței intermoleculare. În consecință, fluctuează câmpul electric în punctul  $\mathbf{r}_j$ , provocând variația energiei de polarizare:

$$dE = \mathbf{P}d\mathbf{E}_s \quad (2.12)$$

Energia totală a moleculei  $j$ , care se află sub acțiunea câmpului electric generat de sarcina de pe nodul  $i$  se obține prin integrarea expresiei (2.12):

$$E_j(i) = \int_0^\infty dE = \int_0^\infty (\mathbf{P}d\mathbf{E}_s) = -\int_0^\infty \mathbf{P}d\mathbf{E}_s = \dots = -\alpha_0 \mathbf{E}_s^2 / 2 \quad (2.13)$$

Substituind (2.11) în (2.13) se obține:

$$E_j(i) = -\alpha_0 e^2 / (2|\mathbf{r}_{ij}|^4) \quad (2.14)$$

Vectorul de poziție al moleculei,  $\mathbf{r}_{ij}$  se exprimă prin vectorii poziție de repaos  $\mathbf{r}_i^0, \mathbf{r}_j^0$  și deplasările mici de la starea de echilibru  $\mathbf{u}_i$  și  $\mathbf{u}_j$ . După descompunerea expresiei (2.14) în serie după parametrul mic  $\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j$  și sumare după toate nodurile  $j \neq i$  din regiunea de bază a cristalului, se obține energia totală de polarizare a moleculelor care se află sub acțiunea câmpului electric generat de sarcina localizată pe nodul  $i$ :

$$E(i) = \sum_j E_j(i) = -\frac{1}{2} \alpha_0 e^2 \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_{i,j}|^4} = -\frac{1}{2} \alpha_0 e^2 \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0|^4} + 2\alpha_0 e^2 \sum_j \frac{(\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0)(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)}{|\mathbf{r}_{i,j}|^6} + \dots \quad (2.15)$$

Primul termen al seriei (2.15) nu conține cuplajul electron-fononic și renormează energia  $w_{i,j}$  din Hamiltonianul (2.4). Al doilea termen descrie interacțiunea electron-fononică datorată variației energiei de polarizare:

$$H_{int}^{polariz} = \sum_{i,j} \Delta E_j(i) a_i^+ a_i = \sum_{i,j} 2\alpha_0 e^2 \cdot (\mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0) \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot |\mathbf{r}_{i,j}^0|^{-6} a_i^+ a_i \quad (2.16)$$

unde vectorii deplasării  $\mathbf{u}_i$  și  $\mathbf{u}_j$  se exprimă prin formula (2.9). În reprezentarea cuantificării secunde, Hamiltonianul interacțiunii electron-fononică de tipul polaronului ia forma:

$$H_{int}^{polariz} = 2i\alpha_0 e^2 \sum_{n,k,q} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_q}} \frac{(\mathbf{r}_n^0 \cdot \mathbf{e}_q)}{|\mathbf{r}_n^0|^6} \sin(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n^0) (b_q + b_{-q}^+) a_k^+ a_{k-q} \quad (2.17)$$

unde  $n = i - j$  și definește vectorul  $\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_i^0 - \mathbf{r}_j^0$ , care este tot un vector al rețelei cristaline. Expresiile (2.10) și (2.17) descriu funcția Hamilton corespunzătoare celor două mecanisme de

interacțiune electron-fononică care acționează concomitent. Hamiltonianul total de interacțiune va fi egal cu suma funcțiilor Hamilton pentru fiecare mecanism aparte:

$$H_{int}^{el-ph} = H_{int}^{def} + H_{int}^{polariz} = \sum_{k,q} A(k,q)(b_q + b_{-q}^+)a_k^+a_{k-q} \quad (2.18)$$

unde  $A(k, q)$  este elementul matricii de interacțiune, definit în forma:

$$A(k, q) = \sum_n w_n' i \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_q}} \frac{(\mathbf{r}_n^0, \mathbf{e}_q)}{|\mathbf{r}_n^0|} [\sin(\mathbf{k}, \mathbf{r}_n^0) - \sin(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{r}_n^0) + \gamma_n \sin(\mathbf{q}, \mathbf{r}_n^0)] \quad (2.19)$$

În prima aproximație va fi considerată doar suma după  $n$  din prima sferă de coordonate (cei mai apropiați vecini,  $\mathbf{r}_n^0 = \pm\mathbf{b}$ ,  $\pm\mathbf{a}$  sau  $\pm\mathbf{c}$  – vectorii de bază ai rețelei cristaline). Parametrul  $\gamma_n$  descrie raportul dintre amplitudinile mecanismului de interacțiune de tip polaronic și a mecanismului de interacțiune de tipul potențialului de deformare:

$$\gamma_n = 2\alpha_0 e^2 / (w_n' |\mathbf{r}_n^0|^5) \quad (2.20)$$

Vectorul  $\mathbf{e}_q$  este vectorul unitar de polarizare a fononilor. În aproximația celor mai apropiați vecini, patrulul modului elementului matricii de interacțiune (2.19) ia forma:

$$|A(k, q)|^2 = \frac{\hbar}{2\rho V \omega_q} \{ w_1'^2 [\sin(k_x b) - \sin(k_x - q_x, b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + w_2'^2 [\sin(k_y a) - \sin(k_y - q_y, a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 + w_3'^2 [\sin(k_z c) - \sin(k_z - q_z, c) + \gamma_3 \sin(q_z c)]^2 \} \quad (2.21)$$

unde

$$\gamma_1 = 2\alpha_0 e^2 / (w_1' b^5); \gamma_2 = 2\alpha_0 e^2 / (w_2' a^5); \gamma_3 = 2\alpha_0 e^2 / (w_3' c^5) \quad (2.22)$$

În expresia (2.21) este necesară introducerea anumitor criterii de aplicabilitate pentru materialele de tip  $n$  și de tip  $p$ .

### 2.3. Interacțiunea purtătorilor de sarcină cu impuritățile.

Pe lângă interacțiunea cu fononii rețelei cristaline, timpul de relaxare a purtătorilor de sarcină este limitat și de interacțiunea cu impuritățile din cristal. În timpul sintezei, în cristal rămân atomi impuritari care acționează ca centre de captare a purtătorilor de sarcină. Raza de acțiune a acestui tip de impurități este mică și energia de interacțiune cu purtătorii prezintă un maximum ascuțit, de tip delta-funcție. În Hamiltonianul electronilor va fi adăugat un termen care conține această energie. În cristalele formate din două sau mai multe componente, timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină poate fi limitat suplimentar de interacțiunea cu defectele de structură, care apar în rezultatul incomensurabilității dintre constanta rețelei diferitor componente. Spre exemplu, în cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  constanta rețelei în lungul lanțului de TTT este  $b = 4.96 \text{ \AA}$  iar în lungul lanțului de iod,  $b' = 1.92 b$  la temperatura camerei. Incomensurabilitatea între lanțuri



constituie  $\approx 0.4 \text{ \AA}$ . Probabilitatea de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe aceste două tipuri de impurități menționate anterior va fi definită printr-un singur parametru- $D_0$ . Odată cu variația temperaturii, lanțurile de TTT și lanțurile de iod se dilată diferit din cauza coeficientului de dilatare termică diferit, și are loc formarea defectelor activate termic. Probabilitatea de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe aceste impurități va fi definită prin parametrul adimensional  $D_1$ . Energia de interacțiune a purtătorului de sarcină cu impuritățile statice, punctiforme și neutre electric poate fi aproximată la delta-funcție:

$$U(\mathbf{r}_j^0 - \mathbf{r}_l) = I_0 V_0 \delta(\mathbf{r}_j^0 - \mathbf{r}_l). \quad (2.23)$$

unde  $I_0$  este valoarea maximă a energiei de interacțiune a electronului cu câmpul impurității iar  $V_0$  este volumul de acțiune potențialului impuritar. Energia de interacțiune a sarcinii localizate pe nodul  $j$  cu toate impuritățile  $\tilde{N}_i$  din cristal se obține prin sumare:

$$H'_{int} = \sum_{l=1}^{\tilde{N}_i} U(\mathbf{r}_j^0 - \mathbf{r}_l) \quad (2.24)$$

Unde  $\mathbf{r}_j^0$  este coordonata moleculei pe care este localizată sarcina electrică iar  $\mathbf{r}_l$  – coordonata centrului impuritar. În reprezentarea cuantificării secunde, operatorul densității sarcinii electrice pe nodul  $j$  este definit prin produsul  $a_j^+ a_j$ . Hamiltonianul total de interacțiune se obține prin sumare după toate nodurile rețelei cristaline pe care sunt localizate sarcinile electrice:

$$H_{int}^{imp} = \sum_{j=1}^N H'_{int} a_j^+ a_j \quad (2.25)$$

În reprezentarea impulsurilor, Hamiltonianul de interacțiune devine:

$$H_{int}^{imp} = \sum_{l=1}^{\tilde{N}_i} \sum_{j=1}^N \sum_{k,k'} \frac{1}{N} U(\mathbf{r}_j^0 - \mathbf{r}_l) e^{-i(k-k')\mathbf{r}_j^0} a_k^+ a_{k'} \quad (2.26)$$

sau

$$H_{int}^{imp} = \frac{1}{V} \sum_{k,q} \sum_{l=1}^{\tilde{N}_i} I(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l} a_k^+ a_{k-q} \quad (2.27)$$

Normarea se realizează după volumul  $V$  a regiunii de bază a cristalului.  $I(\mathbf{q})=I_i V_{0i}$  este transformata Fourier a energiei de interacțiune, unde  $I_i$  este energia de interacțiune a purtătorului de sarcină cu impuritatea iar  $V_{0i}$  este volumul de acțiune a potențialului impuritar. Expresia (2.27) ia forma:

$$H_{int}^{imp} = \frac{I_i V_{0i}}{V} \sum_{l=1}^{\tilde{N}_i} \sum_{k,q} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l} a_k^+ a_{k-q} \quad (2.28)$$

Formula (2.28) descrie funcția Hamilton de interacțiune a purtătorilor de sarcină cu impuritățile punctiforme.

Defectele rețelei activate termic crează centre noi de împrăștiere a purtătorilor de sarcină. Energia de activare  $E_0$  se definește ca energia minimă de creare a defectului. Ținând cont de aproximația Born [166] și urmărind același procedeu utilizat pentru analiza impurităților punctiforme, se obține:

$$H_{int}^{imp.term} = \frac{I_d V_{0d}}{V} e^{-E_0/k_0T} \sum_{m=1}^{\tilde{N}_d} \sum_{k,q} e^{-iqr_m} a_k^+ a_{k-q} \quad (2.29)$$

unde  $I_d$  este valoarea maximă a energiei de interacțiune dintre purtătorul de sarcină și defectul termic activat iar  $V_{0d}$  este volumul de acțiune. Sumarea se realizează după toate defectele  $N_d$  activate termic din volumul  $V$  al regiunii de bază a cristalului. Ținând cont de (2.28) și (2.29), Hamiltonianul total care descrie împrăștierea purtătorilor de sarcină pe impuritățile statice și activate termic ia forma:

$$H_{int}^{imp} = (I_i V_{0i} \sum_{l=1}^{N_i} e^{-iqr_l} + I_d V_{0d} e^{-E_0/k_0T} \sum_{m=1}^{N_d} e^{-iqr_m}) V^{-1} \sum_{k,q} a_k^+ a_{k-q} \quad (2.30)$$

Expresia (2.30) descrie procesele de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe impurități și pe defectele activate termic și este valabilă atât pentru electroni cât și pentru goluri. Hamiltonianul total se obține prin sumarea Hamiltonianului electronic (2.4), Hamiltonianul fononilor acustici longitudinali (2.5), Hamiltonianul care descrie interacțiunea purtătorilor de sarcină cu fononii (2.18) și Hamiltonianul care descrie interacțiunea purtătorilor de sarcină cu impuritățile (2.30):

$$H = \sum_k E(\mathbf{k}) a_k^+ a_k + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{k,q} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) (b_q + b_{-q}^+) a_k^+ a_{k-q} \\ + (I_i V_{0i} \sum_{l=1}^{N_i} e^{-iqr_l} + I_d V_{0d} e^{-E_0/k_0T} \sum_{m=1}^{N_d} e^{-iqr_m}) V^{-1} \sum_{k,q} a_k^+ a_{k-q} \quad (2.31)$$

unde  $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z, s\}$ .

De menționat că Hamiltonianul (2.31) este scris în formă generală. Pentru modelarea unui anumit tip de cristal este necesară introducerea anumitor criterii de aplicabilitate ținând cont de tipul conductivității electrice (prin goluri sau prin electroni).

#### 2.4. Fenomene de transport. Ecuatiile pentru coeficienții cinetici.

Factorii care determină deplasarea orientată a sarcinilor electrice într-un conductor sunt: câmpul electric extern, variația potențialului electrochimic sau prezența unui gradient de temperatură [165]. Densitatea curentului electric, în caz general, este:

$$\mathbf{j}_e = \sigma \nabla \left( \frac{\xi}{e} - \varphi \right) - \sigma \nabla T \quad (2.32)$$

unde  $\sigma$  este tensorul conductivității electrice a materialului,  $\xi$  – potențialul electrochimic,  $\nabla T$  – gradientul de temperatură,  $\varphi$  – potențialul electric extern,  $S$  – tensorul coeficientului Seebeck. În cazul unui material semiconductor omogen, potențialul electrochimic este o mărime constantă  $\nabla \xi/e = 0$ ,  $-\nabla \varphi = \mathbf{E}$ , unde  $\mathbf{E}$  este câmpul electric extern și (2.32) ia forma:

$$\mathbf{j}_e = \sigma \mathbf{E} - \sigma S \nabla T \quad (2.33)$$

Apariția curentului electric este condiționată de câmpul electric extern  $\mathbf{E}$ , și de gradientul de temperatură  $\nabla T$ . Transportul sarcinii electrice prin mișcarea orientată a purtătorilor implică și transportul energiei termice. Conform [165, p. 495] densitatea curentului termic ia forma:

$$\mathbf{j}_q = w - (\varphi - \xi/e) \mathbf{j}_e \quad (2.34)$$

Din densitatea curentului energetic total,  $w$  se subtrage componenta legată cu energia „potențială” transportată de fluxul de electroni:

$$\mathbf{j}_q = T(\sigma S) \mathbf{E} - \kappa^e \nabla T \quad (2.35)$$

unde  $\kappa^e$  este tensorul conductivității termice electronice. În cristalele organice cvasiunidimensionale de tipul  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  sau  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ , conductivitatea electrică transversală 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. Din acest motiv vom îndrepta câmpul electric și gradientul de temperatură tot în direcția  $x$ . Obținem:

$$j_{ex} = \sigma_{xx} S_{xx} - \sigma_{xx} S_{xx} \nabla_x T, \quad (2.36)$$

pentru densitatea de curent electric și

$$j_{qx} = T \sigma_{xx} S_{xx} E_{xx} - \kappa_{xx}^e \nabla_x T \quad (2.37)$$

pentru densitatea curentului termic transportat de către purtătorii de sarcină.

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

$$\mathbf{j}_{ex} = -\frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} v_x(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}} \quad (2.38)$$

și

$$\mathbf{j}_{qx} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}} - E_F) v_x(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}} \quad (2.39)$$

unde sumarea se realizează după toate valorile vectorului de undă  $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z, s\}$  a purtătorilor de sarcină, în care este inclus și numărul cuantic de spin. Normarea se realizează după volumul regiunii de bază a cristalului  $V$ . În prima aproximație, funcția de distribuție totală poate fi

reprezentată ca suma dintre funcția de distribuție de echilibru și componenta de neechilibru, care descrie influența forțelor externe asupra sistemului:

$$f_k = f_k^0 + f_k' \quad (2.40)$$

De obicei se aplică ecuația cinetică de tip Boltzmann. Pentru o descriere mai exactă poate fi utilizată formula Kubo, care definește valoarea medie a unei mărimi fizice prin funcțiile corelative. Vom analiza reacția sistemului cuantic, cu Hamiltonianul  $H$  care nu depinde de timp, la conectarea perturbației liniare față de câmpul exterior  $H'$  [167]. Hamiltonianul total ia forma:

$$H_{tot} = H + H_t', \quad H_{t=-\infty}' = 0 \quad (2.41)$$

unde presupunem că la  $t = -\infty$  nu există perturbație externă și câmpul perturbativ se conectează adiabatic. Fie  $A$  o variabilă dinamică care nu depinde explicit de timp. La conectarea perturbației, valoarea medie a acestei variabile este:

$$\bar{A}(t) = Sp\{\rho(t)A\} \quad (2.42)$$

unde  $\rho(t)$  este operatorul statistic care satisface ecuația de mișcare:

$$i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} = [H + H_t', \rho(t)] \quad (2.43)$$

cu condițiile inițiale

$$\rho(t)|_{t=-\infty} = \rho = Q^{-1} e^{-\frac{H}{k_B T}}; \quad Q = Sp E^{-\frac{H}{k_B T}} \quad (2.44)$$

Se presupune că la  $t = -\infty$  sistemul se află în stare de echilibru statistic. Soluționînd ecuația dinamică pentru operatorul  $\rho(t)$ , expresia (2.42) ia forma:

$$\bar{A}(t) = \langle A \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [A(t), H_{\tau'}'(\tau)] \rangle d\tau \quad (2.45)$$

unde integrarea poate fi extinsă pînă la  $t = \infty$  dacă introducem limitare prin funcția  $\theta(t - t')$ :

$$\bar{A}(t) = \langle A \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t - t') \langle [A(t), H_{\tau'}'(\tau)] \rangle d\tau \quad (2.46)$$

Aici  $\langle \dots \rangle$  înseamnă mediere pe ansamblul canonic mare Gibbs,  $A(t)$  și  $H(\tau)$  sunt operatori în reprezentarea Heisenberg. Expresia (2.46) reprezintă formula de tip Kubo în formă integrală. Valoarea medie a operatorului  $A(t)$  este descrisă prin funcția de corelare dintre acest operator și operatorul perturbației externe. Astfel, sistemul poate fi descris exact, ținînd cont de toate interacțiunile interne și de interacțiunea cu câmpul extern liniar, fără necesitatea de a separa funcția de distribuție. Neajunsul metodei este că corelatorii lui Kubo nu sunt funcții analitice. În caz general, pentru analiza acestor funcții se apelează la metoda diagramatică propusă de Keldiș [169]. În 1960, Zubarev propune exprimarea funcțiilor corelative prin funcții Green, care deja

sunt funcții analitice [167]. Această metodologie se aplică în cazul când Hamiltonianul de interacțiune a sistemului este prea complicat.

Cîmpul electric extern sau gradientul de temperatură induce deplasarea orientată a sarcinilor electrice. Tensorul conductivității electrice poate fi reprezentat prin funcția Green retard a operatorilor densității de curent. În cazul cîmpurilor staționare, când frecvența cîmpului extern  $\omega \rightarrow 0$ , este comod de aplicat o serie de transformări. Funcția Green se exprimă prin funcții corelative, care la rîndul lor pot fi exprimate prin componentele spectrale. Pentru conductivitatea electrică în direcția  $x$ , când cîmpul exterior este îndreptat tot în direcția  $x$ , se obține:

$$\text{Re } \sigma_{xx}(\omega) = \frac{2\pi i V}{\omega \hbar} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} + 1} \text{Im} \ll j_x | j_x \gg_{\omega} \quad (2.47)$$

unde  $\ll j_x / j_x \gg_{\omega}$  este componenta Fourier a funcției Green retardate:

$$G_r(t) = \ll j_x(t); j_x(0) \gg = -i\Theta(t) \langle [j_x(t), j_x(0)] \rangle \quad (2.48)$$

Aici  $j_x(t)$  este operatorul densității de curent electric în reprezentarea Heisenberg pentru momentul de timp  $t$ . Expresia (2.47) permite de a considera cazul limită, când cîmpul extern este staționar,  $\omega = 0$ . În acest sens vom descompune exponenta după parametrul mic  $\hbar\omega/kT$  și, în final, se obține expresia pentru tensorul conductivității electrice:

$$\text{Re } \sigma_{xx}(0) = \frac{i\pi V}{k_B T} \text{Im} \ll j_x | j_x \gg_{i0^+} \quad (2.49)$$

În reprezentarea cuantificării secunde, operatorul densității de curent electric ia forma:

$$j_x = \frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}} v_x(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \quad (2.50)$$

Ținînd cont de (2.49) și (2.50), partea reală a componentei longitudinale a tensorului conductivității electrice ia forma:

$$\text{Re } \sigma_{xx}(0) = \frac{e^2}{V^2} \frac{i\pi V}{k_B T} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} v_x(\mathbf{k}) v_x(\mathbf{k}') \text{Im} \ll a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} | a_{\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}'} \gg_{i0^+} \quad (2.51)$$

Vom nota prin  $G_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(E)|_{E \rightarrow i0^+}$  funcția Green construită în baza operatorilor fermionici  $a_{\mathbf{k}}^+$  și  $a_{\mathbf{k}}$ :

$$G_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(E)|_{E \rightarrow i0^+} = \ll a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} | a_{\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}'} \gg \quad (2.52)$$

Ecuția de mișcare a funcției Green va fi construită în baza funcției Hamilton totală a cristalului. Pentru simplitate, vom considera inițial doar interacțiunea electron-fononică, neglijînd împrăștierea pe impurități.

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) \quad (2.53)$$

Conform [167], ecuația generală de mișcare pentru funcția Green  $G_{k,k'}(t-t')$  este:

$$i\hbar \frac{dG_{k,k'}}{dt} = \hbar\delta(t-t') \langle [a_k^+ a_k, a_{k'}^+ a_{k'}] \rangle + i\hbar \langle \langle \frac{da_k^+}{dt} a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle + i\hbar \langle \langle a_k^+ \frac{da_k}{dt} | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle \quad (2.54)$$

Primul termen din (2.54) reprezintă medierea statistică după ansamblul canonic mare Gibbs:

$$\langle [a_k^+ a_k, a_{k'}^+ a_{k'}] \rangle = \langle a_k^+ a_k a_{k'}^+ a_{k'} \rangle - \langle a_{k'}^+ a_{k'} a_k^+ a_k \rangle = \langle a_k^+ a_{k'} \rangle \langle a_k a_{k'}^+ \rangle + \langle a_{k'}^+ a_k \rangle \langle a_{k'} a_k^+ \rangle = n_k \delta_{k,k'} (1-n_k) \delta_{k,k'} + n_{k'} \delta_{k,k'} (1-n_{k'}) \delta_{k,k'} = 2n_k (1-n_k) \delta_{k,k'} \quad (2.55)$$

Vom cerceta pe rînd termenii II și III din (2.54). Ecuațiile de mișcare pentru operatorii fermionici în baza Hamiltonianului (2.55) iau forma:

$$i\hbar \frac{da_k^+}{dt} = [a_k^+, H] = -E(k)a_k^+ - \sum_q A(k, q) a_{k+q}^+ (b_q + b_{-q}^+) \quad (2.56)$$

$$i\hbar \frac{da_k}{dt} = [a_k, H] = E(k)a_k + \sum_q A(k, q) a_{k-q}^+ (b_q + b_{-q}^+)$$

În rezultat se obțin funcții Green tri-particulă:

$$i\hbar \frac{dG_{k,k'}}{dt} = 2\hbar\delta(t-t') n_k (1-n_k) \delta_{k,k'} - \sum_q A(k, q) \langle \langle a_{k+q}^+ b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle - \sum_q A(k, q) \langle \langle a_{k+q}^+ b_{-q} a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle + \sum_q A(k, q) \langle \langle a_k^+ a_{k-q} b_q | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle + \sum_q A(k, q) \langle \langle a_k^+ a_{k-q} b_{-q}^+ | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle \quad (2.57)$$

La această etapă lanțul de ecuații încă nu poate fi decupat. Vom analiza ecuațiile de mișcare pentru aceste funcții Green tri-particulă în baza Hamiltonianului (2.53):

$$i\hbar \frac{d \langle \langle a_{k+q}^+ b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle}{dt} = \hbar\delta(t-t') \langle [a_{k+q}^+ b_q a_k, a_k^+ a_{k'}] \rangle + i\hbar \langle \langle \frac{da_{k+q}^+}{dt} b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle + i\hbar \langle \langle a_{k+q}^+ \frac{db_q}{dt} a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle + i\hbar \langle \langle a_{k+q}^+ b_q \frac{da_k}{dt} | a_k^+ a_{k'} \rangle \rangle \quad (2.58)$$

Ecuațiile de mișcare pentru operatorii bosonici sunt:

$$i\hbar \frac{db_q}{dt} = \hbar\omega b_q + \sum_k A(k, -q) a_k^+ a_{k+q} \quad (2.59)$$

$$i\hbar \frac{db_{-q}^+}{dt} = -\hbar\omega b_{-q}^+ - \sum_k A(k, q) a_k^+ a_{k-q}$$

Termenul cu delta funcție Dirac din (2.58) conține medierea statistică după ansamblul canonic mare Gibbs:

$$\langle [a_{k+q}^+ b_q a_k, a_k^+ a_{k'}] \rangle = \langle a_{k+q}^+ b_q a_k \rangle \delta_{k,k'} - \langle a_k^+ b_q a_k \rangle \delta_{k',k+q} \quad (2.60)$$

Acest termen este de ordinul  $A(k, q)$  și poate fi neglijat în raport cu primul termen din (2.57).

Ecuația de mișcare (2.58) pentru funcția Green tri-particulă ia forma:

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle a_{k+q}^+ b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle = \\
& - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \langle\langle a_{k+q}^+ b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle - \sum_{q'} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}') \langle\langle a_{k+q+q'}^+ (b_{q'} + b_{-q'}^+) b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle \\
& + \hbar\omega_q \langle\langle a_{k+q}^+ b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle + \sum_{k'} A(\mathbf{k}', -\mathbf{q}) \langle\langle a_{k+q}^+ a_{k'}^+ a_{k'+q}^+ a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle \\
& + E(\mathbf{k}) \langle\langle a_{k+q}^+ b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle + \sum_{q'} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}') \langle\langle a_{k+q}^+ b_q a_{k-q'} (b_{q'} + b_{-q'}^+) | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle
\end{aligned} \tag{2.61}$$

Se obțin funcții Green de patru operatori. Operațiunea anterioară poate fi aplicată din nou, pentru a obține funcții Green de 5 operatori ș.a.m.d. Însă contribuția termenilor superiori devine mai mică și este comod de a întrerupe lanțul funcțiilor Green la etapa cu patru operatori prin realizarea cuplajului dintre operatori:

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle a_{k+q}^+ b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle = [E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega_q] \langle\langle a_{k+q}^+ b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle + \\
& A(\mathbf{k}, -\mathbf{q})(-n_{k+q} - N_q) \langle\langle a_k^+ a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle + A(\mathbf{k}, -\mathbf{q})(-n_k + 1 + N_q) \langle\langle a_{k+q}^+ a_{k+q} | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle
\end{aligned} \tag{2.62}$$

Unde s-a ținut cont că  $\langle a_k^+ a_k \rangle = n_k$ . După aplicarea transformatei Fourier asupra funcțiilor Green din (2.62) se obține:

$$\begin{aligned}
& \langle\langle a_{k+q}^+ b_q a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle_{i\varepsilon} [E - E(\mathbf{k}) + E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega_q] = \\
& - A(\mathbf{k}, -\mathbf{q})(N_q + n_{k+q}) \langle\langle a_k^+ a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle_{i\varepsilon} + A(\mathbf{k}, -\mathbf{q})(1 + N_q - n_k) \langle\langle a_{k+q}^+ a_{k+q} | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle_{i\varepsilon}
\end{aligned} \tag{2.63}$$

Aceeași procedură se aplică și celorlalte funcții Green din (2.57), apoi ținând cont de

$$\delta(t - t') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iE(t-t')/\hbar} dE \tag{2.64}$$

se obține ecuația de mișcare pentru funcția Green bi-particulă inițială în reprezentarea energetică:

$$\begin{aligned}
EG_{k,k'}(E) &= \frac{1}{\pi} n_k (1 - n_k) \delta_{k,k'} + \sum_q |A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left\{ [N_q + n_{k+q}] \left[ \frac{1}{E + E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega_q} + \right. \right. \\
& \left. \frac{1}{E + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega_q} \right] + [1 + N_q - n_{k+q}] \left[ \frac{1}{E + E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_q} + \right. \\
& \left. \frac{1}{E + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega_q} \right] \} \langle\langle a_k^+ a_k | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle - \sum_q |A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left\{ [N_q + n_k] \left[ \frac{1}{E + E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_q} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{N_q + n_k}{E + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \hbar\omega_q} \right] + [1 + N_q - n_k] \left[ \frac{1}{E + E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega_q} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{E + E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega_q} \right] \right\} \langle\langle a_{k+q}^+ a_{k+q} | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle
\end{aligned} \tag{2.65}$$

Efectuând substituția  $E = i\varepsilon \rightarrow i0^+$ , vom aplica proprietatea

$$\frac{1}{x + i\varepsilon} = -2\pi i \delta(x), \varepsilon \rightarrow 0^+ \tag{2.66}$$

Se obține

$$i\varepsilon G_{k,k'} = \frac{1}{\pi} n_k (1 - n_k) \delta_{k,k'} - i \sum_q (W_{k+q,k} G_{k,k'} - W_{k,k+q} G_{k+q,k'}) \quad (2.67)$$

unde  $G_{k,k'} = \langle\langle a_k^+ a_{k'} | a_k^+ a_{k'} \rangle\rangle$  este funcția Green bi-particulă inițială iar

$$W_{k+q,k} = \frac{2\pi}{\hbar} |A(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2 \{ (N_q + n_{k+q}) \delta[E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega_q] + (1 + N_q - n_{k+q}) \delta[E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_q] \} \quad (2.68)$$

este probabilitatea de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe fononi. Pentru  $i\varepsilon \rightarrow 0$  din (2.67) se obține ecuația:

$$0 = n_k (1 - n_k) \delta_{k,k'} / \pi - i \sum_q (W_{k+q,k} G_{k,k'} - W_{k,k+q} G_{k+q,k'}) \quad (2.69)$$

Vom înmulți (2.69) cu  $v(\mathbf{k}')$  și vom suma după  $\mathbf{k}'$ . Este comod de introdus notarea:

$$G_k = \mathbf{E}_x \frac{ie\pi}{k_B T} \sum_{k'} v(\mathbf{k}') \text{Im} G_{k,k'}(i0^+) \quad (2.70)$$

În rezultat se obține ecuația cinetică de tip Boltzmann:

$$0 = e\mathbf{E}_x \frac{v_x(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{k_B T} - \sum_q W_{k+q,k} (G_k^x - G_{k+q}^x) \quad (2.71)$$

Ecuația cinetică Boltzmann dedusă prin analiza variației numărului de particule dintr-un volum infinitesimal din spațiul fazic are forma [170, p. 413]:

$$- [e\mathbf{E}_x v_x(\mathbf{k}) + \frac{E[\mathbf{k}] - E_F}{T} v_x(\mathbf{k}) \nabla_x T] \frac{n_k (1 - n_k)}{k_B T} = I[f] \quad (2.72)$$

unde  $\mathbf{E}_x$  este intensitatea câmpului electric extern iar  $I[f]$  este integrala ciocnirilor. Ecuația (2.72) ține cont și de acțiunea gradientului de temperatură,  $\nabla_x T$  pe direcția firelor moleculare. Ecuația cinetică (2.71) este obținută pe baza principiilor cuantice, din analiza funcțiilor Green bi-particulă. Prin comparația părților din stînga din (2.71) și (2.72) se obține:

$$- [e\mathbf{E}_x + \frac{E[\mathbf{k}] - E_F}{T} \nabla_x T] \frac{v_x(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{k_B T} = - \sum_q W_{k+q,k} (G_k^x - G_{k+q}^x) \quad (2.73)$$

Aceasta este ecuația cinetică generalizată de tip Boltzmann. Ea se deosebește de (2.72) prin aceea că funcția Green poate fi calculată cu exactitate mai mare decât integrala ciocnirilor. Revenind la expresia (2.51), se observă că este mai comod de a precăuta suma după  $\mathbf{k}$  de la produsul  $v_x(\mathbf{k}) G_{k,k'}$  decât  $G_{k,k'}$ . Vom înmulți (2.73) cu  $v_x(\mathbf{k})$  și vom suma după toți vectorii de undă  $\mathbf{k}$ . Efectuînd notația  $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'$  se obține ecuația cinetică în forma:

$$[e_x \mathbf{E}_x + \frac{E[\mathbf{k}] - E_F}{T} \nabla_x T] \sum_k \frac{v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{k_B T} = \sum_k M_k^x v_x(\mathbf{k}) G_k^x \quad (2.74)$$



unde  $M_k^x$  este operatorul de masă al funcției Green  $G_k^x$ , definit în forma

$$M_k^x = \sum_q W_{k+q,k} \left[ 1 - \frac{v_x(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{v_x(\mathbf{k})} \right] \quad (2.75)$$

Într-o altă formă, ecuația (2.74) poate fi scrisă ca:

$$0 = \sum_k \frac{v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{k_B T} \left[ e_x \mathbf{E}_x + \frac{E[\mathbf{k}] - E_F}{T} \nabla_x T \right] - \sum_k M_k^x v_x(\mathbf{k}) G_k^x \quad (2.76)$$

Soluția ecuației (2.76) va fi căutată în forma:

$$G_k^x = G_k^{(1)} + G_k^{(2)} + \frac{h(\mathbf{k})}{M_k^x} \quad (2.77)$$

unde  $h(\mathbf{k})$  este o funcție simetrică față de  $\mathbf{k}$ , astfel încât  $\sum_k v_x(\mathbf{k}) h(\mathbf{k}) = 0$ .

Prin substituția (2.77) în (2.76) se obțin două soluții:

$$G_k^{(1)} = \frac{e \mathbf{E}_x v_x(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x k_B T} \quad (2.78)$$

$$G_k^{(2)} = \frac{\nabla_x T v_x(\mathbf{k}) [E(\mathbf{k}) - E_F] n_k (1 - n_k)}{M_k^x k_B T \cdot T}$$

Consultînd ecuația cinetică observăm că aceste două soluții joacă rolul funcției de distribuție de neechilibru (2.40):

$$f_k' = G_k^{(1)} + G_k^{(2)} \quad (2.79)$$

Revenind la (2.38) și (2.39) și ținînd cont că de la sumarea funcției  $v_x(\mathbf{k}) f_k^0$  pe toți vectorii  $\mathbf{k}$  rezultă zero și  $f_k^0$  nu participă la procesele de transport, operatorii densității de curent electric și de flux termic iau forma:

$$j_{ex} = \frac{e^2 \mathbf{E}_x}{k_B T V} \sum_k \frac{v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x} + \frac{e \nabla_x T}{k_B T^2 V} \sum_k \frac{v_x^2(\mathbf{k}) [E(\mathbf{k}) - E_F] n_k (1 - n_k)}{M_k^x} \quad (2.80)$$

unde sumarea are loc după toți vectorii de undă  $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$  și spinul  $s = \pm 1$ .

$$j_{qx} = \frac{e \mathbf{E}_x}{k_B T V} \sum_k \frac{[E(\mathbf{k}) - E_F] v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x} + \frac{\nabla_x T}{k_B T^2 V} \sum_k \frac{[E(\mathbf{k}) - E_F]^2 v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x} \quad (2.81)$$

Prin comparația (2.80) și (2.81) cu expresiile macroscopice pentru densitatea de curent electric și flux termic (2.36) și (2.37) respectiv, se obțin expresiile pentru coeficienții termoelectrice pe direcția firelor moleculare:

### 1. Conductivitatea electrică

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{k_B T V} \sum_k \frac{v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x} \quad (2.82)$$

## 2. Coeficientul Seebeck

$$S_{xx} = -\frac{1}{eT} \sum_k \frac{[E(\mathbf{k}) - E_F] v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x} / \sum_k \frac{v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x} \quad (2.83)$$

## 3. Conductivitatea termică electronică

$$\kappa_{xx}^e = \frac{1}{k_B T^2 V} \left\{ \sum_k \frac{[E(\mathbf{k}) - E_F]^2 v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x} - \left[ \sum_k \frac{[E(\mathbf{k}) - E_F] v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x} \right]^2 / \sum_k \frac{v_x^2(\mathbf{k}) n_k (1 - n_k)}{M_k^x} \right\} \quad (2.84)$$

Factorul de putere, numărul Lorenz și parametrul termoelectric de calitate, se exprimă în forma:

$$4. P_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2 \quad (2.85)$$

$$5. L_{xx} = \kappa_{xx}^e / (\sigma_{xx} T) \quad (2.86)$$

$$6. (ZT)_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2 T / (\kappa_{xx}^L + \kappa_{xx}^e) \quad (2.87)$$

unde  $\kappa_{xx}^L$  este conductivitatea termică a rețelei.

Expresiile (2.82) – (2.87) definesc coeficienții termoelectrice pentru materialul organic masiv nanostructurat cu structură internă pronunțat cvasiunidimensională pe direcția  $x$  când câmpul electric și gradientul de temperatură sunt la fel îndreptate în direcția  $x$ .

## 2.5. Conductivitatea electrică transversală.

În direcția transversală firelor moleculare distanța între cele mai apropiate molecule este mai mare decât în direcție longitudinală și suprapunerea funcțiilor de undă electronice este nesemnificativă. În consecință nu are loc formarea unei benzi de conducție iar purtătorii de sarcină efectuează o mișcare de difuzie și nu de bandă. În reprezentarea de noduri, Hamiltonianul total al cristalului poate fi scris în forma:

$$H = \sum_{i,j} w(i,j) a_i^+ a_j + \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} b_{\lambda}^+ b_{\lambda} + \sum_{i,\lambda} U(i,\lambda) (b_{\lambda} + b_{-\lambda}^+) a_i^+ a_i + \sum_{i,j,\lambda} V(i,j,\lambda) (b_{\lambda} + b_{-\lambda}^+) a_i^+ a_j \quad (2.88)$$

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  $b_{\lambda}^+$   $b_{\lambda}$  sunt operatorii de creare și anihilare a unui fonon de pe ramura de oscilație  $\lambda$ . Ținând cont de faptul că în câmpuri externe slabe nivelele energetice interne ale moleculelor nu sunt excitate, doar cu un singur nivel energetic  $E_i$  pentru fiecare moleculă. 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-fofonică care rezultă din variația integralelor de suprapunere și din variația energiei de polarizare a moleculelor:

$$U(j, \lambda) = \frac{2i\alpha_0 e^2}{(2V\rho\omega_\lambda)^{1/2}} \sum_n \frac{(\mathbf{e}, \mathbf{r}_n)}{r_n^6} \sin(\mathbf{q}, \mathbf{r}_j) e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_j)} \quad (2.89)$$

unde  $\alpha_0$  este polarizabilitatea medie a moleculei,  $e$  – sarcina electrică elementară,  $V$  – volumul regiunii de bază a cristalului,  $\rho$  – densitatea cristalului,  $\mathbf{r}_j$  – vectorul de poziție a nodului  $j$ , iar  $\mathbf{e}$  este vectorul unitar de polarizare a fononilor. Sumarea se efectuează după toate nodurile rețelei cristaline considerate (TTT sau TCNQ). Al doilea termen apare datorită fluctuațiilor energiei de polarizare a moleculelor care înconjoară electronul de conducție:

$$V(i, j, \lambda) = \frac{dw(i, j)}{dr_{i,j}} \cdot \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, \mathbf{e})}{r_{i,j}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2V\rho\omega_\lambda}} (e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} - e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i}) \quad (2.90)$$

unde  $dw(i, j)/dr_{i,j}$  este derivata energiei de transfer în raport cu distanța intermoleculară. Expresia (2.90) a fost dedusă ținând cont de faptul că variația integralelor de suprapunere, care apare datorită oscilațiilor acustice, este generată doar de variațiile mici ale razei vectoriale de deplasare (aproximația adiabatică),  $\Delta r_{i,j} \ll r_{i,j}$ .

Să analizăm Hamiltonianul (2.88). În direcții transversale energia cinetică a electronului  $w(i, j)$  și derivata ei sunt mai mici decât  $U(i, \lambda)$ . Este comod de utilizat teoria perturbațiilor, considerând termenii II și III din (2.88) ca termeni de bază iar termenii I și IV ca perturbație mică:

$$H_0 = \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda b_\lambda^\dagger b_\lambda + \sum_{i,\lambda} U(i, \lambda)(b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger) a_i^\dagger a_i \quad (2.91)$$

$$H' = \sum_{i,j} w(i, j) a_i^\dagger a_j + \sum_{i,j,\lambda} V(i, j, \lambda)(b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger) a_i^\dagger a_j \quad (2.92)$$

Diagonalizarea Hamiltonianului de bază se realizează cu ajutorul transformării canonice:

$$\tilde{H} = e^{-S} H e^S \quad (2.93)$$

unde

$$S = \sum_{i,\lambda} \hbar\omega_\lambda [U^*(i, \lambda) b_\lambda^\dagger - U(i, \lambda) b_\lambda] a_i^\dagger a_i \quad (2.94)$$

În rezultat se obține:

$$\tilde{H} = \sum_{i,j} w(i, j) \hat{B}(i, j) a_i^\dagger a_j + \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda b_\lambda^\dagger b_\lambda - \sum_{i,\lambda} (\hbar\omega_\lambda)^{-1} |U(i, \lambda)|^2 a_i^\dagger a_i + \sum_{i,j,\lambda} (\hbar\omega_\lambda)^{-1} U(i, \lambda) U(i, \lambda)^* a_i^\dagger a_j^\dagger a_i a_j \quad (2.95)$$

$$\text{unde } \hat{B}(i, j) = \exp\left\{-\sum_\lambda (\hbar\omega_\lambda)^{-1} [(U(i, \lambda)^* - U(j, \lambda)^*) b_\lambda^\dagger - (U(i, \lambda) - U(j, \lambda)) b_\lambda]\right\} \quad (2.96)$$

Termenul IV din Hamiltonianul (2.95) descrie atracția dintre electroni datorită schimbului de fononi și va fi neglijat, întrucât în Hamiltonianul inițial a fost neglijată interacțiunea Coulombiană directă, mult mai puternică. Interacțiunea electrostatică poate fi neglijată, ținând cont că în cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  sau  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  concentrația purtătorilor de sarcină este de două ori mai mică decât densitatea nodurilor și are loc un puternic efect de ecranare. În rezultat, Hamiltonianul total scris în reprezentarea de noduri ia forma:

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{int} + \tilde{H}_0 \quad (2.97)$$

unde

$$\tilde{H}_{int} = \sum_{i,j} w(i,j) \hat{B}(i,j) a_i^+ a_j \quad (2.98)$$

este Hamiltonianul care descrie interacțiunea purtătorilor de sarcină cu fononii datorită mecanismului de tipul polaronului iar

$$\tilde{H}_0 = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} b_{\lambda}^+ b_{\lambda} + \sum_{i,\lambda} E_i a_i^+ a_i \quad (2.99)$$

este Hamiltonianul de bază diagonalizat, unde  $E_i = -(\hbar \omega_{\lambda})^{-1} |U(i, \lambda)|^2$ .

Operatorul densității de curent electric poate fi definit ca:

$$\mathbf{J} = \frac{d\mathbf{P}}{dt} = i\hbar[H, \mathbf{P}], \quad (2.100)$$

unde

$$\mathbf{P} = \frac{e}{V} \sum_i \mathbf{r}_i a_i^+ a_i \quad (2.101)$$

este operatorul densității momentului dipolar al electronilor iar  $\mathbf{r}_i$  este coordonata electronului localizat pe nod. Realizînd operația de comutare  $[H, \mathbf{P}]$  în baza Hamiltonianului (2.94) se obține:

$$\mathbf{J} = \frac{e}{i\hbar V} \sum_{i,j} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) w(i,j) a_i^+ a_j + \frac{e}{i\hbar V} \sum_{i,j,\lambda} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) V(i,j,\lambda) (b_{\lambda} + b_{-\lambda}^+) a_i^+ a_j \quad (2.102)$$

unde primul termen descrie tunelarea directă a electronului între nodurile  $i$  și  $j$ , iar al doilea termen – tunelarea asistată de absorbția și emisia fononilor. Termenul  $V(i, j, \lambda)$ , care descrie interacțiunea electron-fononică prin mecanismul variației integralelor de suprapunere, este mic și poate fi omis. Vom realiza aceeași transformare canonică pentru densitatea de curent (2.102) ca și pentru Hamiltonianul (2.88):

$$\tilde{\mathbf{J}} = e^{-S} \mathbf{J} e^S \quad (2.103)$$

unde  $S$  este matricea (2.94).

În rezultat se obține:

$$\tilde{\mathbf{J}} = \tilde{\mathbf{J}}_B + \tilde{\mathbf{J}}_H \quad (2.104)$$

unde

$$\tilde{\mathbf{J}}_B = \frac{e}{i\hbar V} \sum_{i,j} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \tilde{w}(i,j) a_i^+ a_j, \quad \tilde{w}(i,j) = w(i,j) < \hat{B}(i,j) > \quad (2.105)$$

este curentul „de bandă”. Acesta este mic deoarece  $\hat{B}(i,j) < 1$  și banda renormată  $\tilde{w}(i,j)$  este îngustată din cauza polarizării rețelei.  $< \hat{B}(i,j) >$  reprezintă medierea după distribuția Gibbs.

Operatorul

$$\tilde{\mathbf{J}}_H = \frac{e}{i\hbar V} \sum_{i,j,\lambda} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) w(i,j) [\hat{B}(i,j) - < \hat{B}(i,j) >] a_i^+ a_j \quad (2.106)$$

descrie transportul sarcinii electrice prin mecanismul de salturi și este legat cu participarea proceselor multifononice. Acesta este principalul mecanism de transport la temperaturi nu prea joase ( $T > T_D \approx 80 \div 90$  K). [168]. Pentru a calcula conductivitatea electrică transversală, vom utiliza formula lui Kubo :

$$\sigma_{yy} = \frac{V}{2k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} < \tilde{\mathbf{J}}_H^y(0) \tilde{\mathbf{J}}_H^y(t) > dt \quad (2.107)$$

unde  $\tilde{\mathbf{J}}_H^y(t)$  este reprezentarea Heisenberg a componentei operatorului (2.106) în lungul direcției  $y$ . Medierea se realizează pe ansamblul Gibbs după Hamiltonianul  $H_0$ . Se obține:

$$\sigma_{yy} = \frac{\sqrt{\pi} e^2}{4(k_B T)^{3/2} \hbar V} \sum_{i,j} \mathbf{r}_{i,j}^2 w(i,j)^2 n_i (1 - n_j) e^{-\frac{E_a(i,j)}{k_B T}} E_a(i,j)^{-1/2} \quad (2.108)$$

unde  $w(i,j)$  este energia de transfer a unui purtător de sarcină de pe nodul  $i$  pe nodul  $j$ ,  $n_i$  și  $n_j$  este numărul de electroni (sau goluri) de conducție localizați pe nodul  $i$ , respectiv  $j$  iar  $E_a(i,j)$  este energia de activare. În direcții transversale constanta rețelei este mare și moleculele de TTT sau TCNQ sunt amplasate la distanțe de peste 9 Å. Suprapunerea funcțiilor de undă vecine este destul de mică, iar pentru vecinii mai îndepărtați poate fi neglijată. Astfel, în aproximația celor mai apropiați vecini,  $j = i \pm 1$ . Dacă considerăm nodurile identice,  $n_i = n_{i-1} = n_{i+1}$ ;  $w(i, i - 1) = w(i, i + 1) = w_2$  pentru direcția  $y$  și  $w_3$  pentru direcția  $z$ . Vectorul de poziție  $\mathbf{r}_{i,j} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{a}$ , pentru direcția  $y$  sau  $\mathbf{r}_{i,j} = \mathbf{c}$  pentru direcția  $z$ . Energia de activare  $E_a(i, i - 1) = E_a(i, i + 1)$ :

$$E_a(i, i + 1) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (\hbar \omega_{\lambda})^{-1} |U(i, \lambda)|^2 [1 - \cos(\mathbf{q}, \mathbf{a})] \quad (2.109)$$

unde  $U(i, \lambda)$  este termenul din (2.89). În rezultat se obține:

$$\sigma_{yy} = \frac{\sqrt{\pi} e^2 a^2 w_2^2}{2(k_B T)^{3/2} \hbar V} \sum_i n_i (1 - n_i) e^{-\frac{E_a(i)}{k_B T}} E_a(i) \quad (2.110)$$

În cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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:

$$\sum_i n_i(1 - n_i) \approx N_e / 4 \quad (2.111)$$

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

$$\sigma_{yy} = \frac{\sqrt{\pi} e^2 a^2 w_2^2 n}{8\hbar (k_B T)^{3/2} E_a^{3/2}} e^{-E_a / k_B T} \quad (2.112)$$

unde  $n$  este concentrația purtătorilor de sarcină în regiunea de bază a cristalului. Energia de activare se calculează conform (2.109). Anterior s-a menționat că pentru domeniul de temperaturi sau intensitate a câmpului electric la care operează termoelectricitatea interacțiunea purtătorilor de sarcină cu fononii optici este foarte mică în comparație cu fononii acustici și poate fi neglijată. Vom considera doar ramura acustică. Frecvența  $\omega_q$  conține un termen longitudinal și doi termeni transversali, care se demonstrează că pot fi neglijăți în calcule:

$$\omega_q \approx \omega_1^2 \sin(q_x b / 2)^2, \omega_1 = 2v_{s1} / b \quad (2.113)$$

unde  $v_{s1}$  este viteza sunetului în direcția longitudinală iar  $b$  este constanta rețelei pe aceeași direcție. Această aproximație definește modelul fizic unidimensional. Considerînd cazul 1D și pentru  $U(i, \lambda)$ , se obține:

$$E_a = \frac{8E_p^2}{\rho abc v_{s1}^2}, E_p = \left| \frac{\alpha_0 e^2}{2b^4} \right| \quad (2.114)$$

unde  $E_p$  este energia de polarizare a moleculei de către electronul localizat pe molecula vecină la distanța  $b$  pe direcția firului molecular. Din analiza expresiei (2.112) se observă că conductivitatea electrică transversală este proporțională cu patratul energiei de transfer ( $w_2^2$  sau  $w_3^2$  pentru direcțiile  $y$  sau  $z$ ). Întrucît  $w_2 \approx w_3 \ll w_1$ , rezultă că  $\sigma_{yy} \approx \sigma_{zz} \ll \sigma_{xx}$ . La temperatura camerei  $\sigma_{xx} / \sigma_{yy} \sim w_1^2 / w_2^2 \geq 10^3$ . Acest rezultat este în concordanță cu rezultatele măsurărilor experimentale, care atestă o anizotropie pronunțată a conductivității electrice în aceste cristale.

Energia de activare  $E_a$  determină o dependență de temperatură  $\sigma_{yy}(T)$  cu caracter activațional. Din analiza (2.109) se observă că  $E_a$  este determinată în principal de către elementul matricial al interacțiunii electron-fononică în direcția longitudinală, cu conductivitate electrică înaltă.

Polarizabilitatea moleculelor de TTT în cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  este  $\alpha_0 = 45 \text{ \AA}^3$  (în sistemul GCS), constanta rețelei sunt,  $b = 4.96 \text{ \AA}$  în direcție longitudinală,  $a = 18.35 \text{ \AA}$  și  $c = 18.46 \text{ \AA}$  pe direcțiile transversale. Densitatea cristalului  $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^3$ , viteza sunetului în direcția

lanțurilor moleculare  $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3$  m/s. Din expresia (2.120) se obține că energia de polarizare  $E_p = 0.53$  eV iar energia de activare  $E_a = 0.05$  eV. Conductivitatea electrică transversală va fi calculată conform (2.112) ținând cont de valoarea stoichiometrică a concentrației golurilor de conducție,  $n = 1.2 \cdot 10^{27}$  m<sup>-3</sup>. Energia de transfer  $w_2$  va rămâne ca parametru liber. Astfel, se obține că  $\sigma_{yy} = 14.4 \cdot 10^3 \cdot d_1^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , unde  $d_1 = w_2/w_1$ . În literatură sunt prezentate datele obținute la măsurarea conductivității electrice în pulbere presată de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. În acest caz putem presupune că toate microcristalele sunt aranjate unul peste altul în plan transversal și probabilitatea ca ele să contacteze cu capetele este foarte mică. Deci, în aceste experimente se manifestă doar conductivitatea electrică transversală, cu valoarea măsurată  $\sigma_{yy} = 3.3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [157]. Comparația acestei valori cu rezultatul numeric obținut anterior a permis estimarea parametrului liber  $d_1 = w_2/w_1 = w_2'/w_1' = 0.015$  [171]. Calculele numerice demonstrează că pentru cristalul organic cvasiunidimensional de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> cu structură similară cristalului de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> se obține aproximativ aceeași valoare  $d_1 = 0.015$ . În direcția  $z$ , perpendiculară pe direcția firelor moleculare de TTT, constanta rețelei diferă cu doar 0.11 Å și, corespunzător, energia de transfer  $w_3$  a unui purtător de sarcină este aproximativ egală cu  $w_2$ . În baza acestor raționamente vom considera că  $d_2 = w_3/w_1 = w_3'/w_1' \approx 0.015$ . În cristalul de TTT(TCNQ)<sub>2</sub>, diferența între constanta rețelei pe cele două direcții transversale diferite constituie 6.2 Å [136]. Energia de transfer  $w_3$  este mai mică decât  $w_2$  și vom considera  $d_2 = 0.01$ . Aceste valori ar putea fi determinate mai exact în contextul unor date experimentale adecvate pentru aceste două cristale.

În concluzie, capitolul II pentru început este prezentată o scurtă descriere a particularităților de structură a cristalelor organice de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> de tip  $p$  și TTT(TCNQ)<sub>2</sub> de tip  $n$ . Este analizată structura spectrului energetic electronic în raport cu cvasiunidimensionalitatea pronunțată. Ținând cont de tendințele curente de cercetare în termoelectricitate și de rezultatele remarcabile obținute în materialele cu dimensionalitate redusă, s-a propus ca scop investigarea proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice cu structură internă în formă de fire moleculare paralele, care interacționează slab între ele. Inițial a fost utilizat un model simplificat, unidimensional, care descrie fenomenele de transport a sarcinilor electrice în lungul lanțului molecular, fără a considera interacțiune între lanțuri. În lucrarea de față este dezvoltat modelul fizic tridimensional pentru cristale de tipul TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> și TTT(TCNQ)<sub>2</sub>, luând în considerare atât interacțiunea slabă între lanțurile moleculare vecine cât și componentele tridimensionale ale spectrului energetic al electronilor (sau golurilor) și fononilor acustici longitudinali. Interacțiunea între purtătorii de sarcină și fononi este introdusă prin intermediul a două mecanisme: al variației integralelor de suprapunere și de tipul polaronului. Primul mecanism se realizează datorită variației energiei de transfer a unui purtător de sarcină de pe o moleculă pe alta la variația distanței intermoleculare în

rezultatul vibrațiilor rețelei. Al doilea mecanism apare datorită variației energiei de polarizare a moleculelor odată cu variația distanței intermoleculare. Electronul (sau golul) localizat pe o moleculă anume polarizează moleculele învecinate generînd în acestea dipoli electrici. Atunci cînd rețeaua cristalină oscilează se modifică distanța dintre molecule și în rezultat variază atît energia dipolului cît și interacțiunea lui cu purtătorii de sarcină liberi. În Hamiltonianul total, aceste mecanisme intră simultan și se compensează reciproc pentru anumite stări energetice din banda de conducție. În rezultat, timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină manifestă un maximum pronunțat ca funcție de energia purtătorului, ceea ce permite a aștepta un maximum pronunțat și în conductivitatea electrică. Înălțimea acestui maximum este limitat de interacțiunea slabă transversală între lanțurile moleculare vecine și de împrăștierea purtătorilor de sarcină pe impurități. Pentru o descriere mai exactă au fost considerate trei tipuri de centre impuritate: impurități punctiforme, neutre electric, care reprezintă atomi sau molecule străine ce rămîn în cristal în urma procesului de sinteză, defecte ale structurii cristaline, care apar din cauza incomensurabilității dintre constanta rețelei diferitor componente și impurități activate termic, care apar din cauza dilatării termice diferite a componentelor cristalului. În rezultat a fost construit Hamiltonianul total al cristalului:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_k E(k) a_k^+ a_k + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{k,q} A(k,q) (b_q + b_{-q}^+) a_k^+ a_{k-q} \\
& + (I_i V_{0i} \sum_{l=1}^{N_i} e^{-iq_l} + I_d V_{0d} e^{-E_0/k_B T} \sum_{m=1}^{N_d} e^{-iq_r m}) V^{-1} \sum_{k,q} a_k^+ a_{k-q}
\end{aligned} \tag{2.121}$$

unde primul termen reprezintă energia purtătorilor de sarcină, al doilea – energia fononilor acustici longitudinali, al treilea – interacțiunea purtătorilor de sarcină cu vibrațiile acustice ale rețelei cristaline iar ultimul termen ține cont de împrăștierea purtătorilor de sarcină pe impuritățile punctiforme și pe defectele rețelei cristaline. Fenomenele de neechilibru (de transport) sunt descrise utilizînd metoda perturbațiilor îmbunătățită, care presupune utilizarea formulei Kubo pentru funcțiile corelative și exprimarea lor prin funcții Green bi-particulă retard. În rezultat s-a obținut formula pentru tensorul conductivității electrice, din care a fost evidențiată doar componenta pentru direcția firelor. Au fost deduse expresiile analitice pentru conductivitatea electrică, coeficientul Seebeck, conductivitatea termică electronică. În baza lor au fost deduse expresiile analitice pentru numărul Lorenz, factorul termoelectric de putere și parametrul termoelectric de calitate al cristalului în direcția firelor. În această direcția energia de transfer este ~ 0.125 eV pentru TTT(TCNQ)<sub>2</sub> sau 0.16 eV pentru TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> și se deschide o bandă energetică de 0.5 și 0.64 eV, respectiv, suficientă pentru a descrie transportul sarcinilor electrice prin modelul de bandă. În direcție transversală, distanța dintre cele mai apropiate lanțuri



moleculare este minim 13 Å pentru TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și suprapunerea funcțiilor de undă localizate pe moleculele vecine este mică. Din această cauză energia de transfer este foarte mică și nu are loc formarea unei benzi de conducție. În acest caz, Hamiltonianul total al cristalului este dedus în reprezentarea stărilor localizate pe molecule. Se aplică teoria perturbațiilor considerând interacțiunea electron (gol) – fonon ca termen principal, iar termenul care descrie mișcarea purtătorilor de sarcină în câmpul periodic al rețelei – ca perturbație mică. Este aplicată transformarea canonică Lang-Firsov, care permite a evidenția partea principală a interacțiunii electron-fononice în aproximația zero și care prezice îngustarea considerabilă a benzii de conducție în direcție transversală. Ca rezultat, purtătorii de sarcină devin polaroni mici. Expresia pentru conductivitatea electrică transversală a fost dedusă aplicând transformarea canonică asupra operatorului densității de curent electric și utilizând formula Kubo linearizată. Se concluzionează că conductivitatea electrică transversală are un caracter de activare: pentru cristalele de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> transportul sarcinii electrice în direcții transversale este un proces asistat de mulți fononi și are energia de activare  $E_a \sim 1.54 k_B T_0$ . Calcularea numerică a conductivității electrice transversale reprezintă o etapă esențială în elaborarea modelului fizic 3D, întrucât permite estimarea parametrilor liberi  $d_1$  și  $d_2$  care descriu interacțiunea între lanțurile moleculare.

## 2.6. Concluzii la capitolul 2.

În capitolul 2 este prezentat modelul fizic tridimensional nou, elaborat pentru descrierea și modelarea numerică a proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale de tipul TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> și TTT(TCNQ)<sub>2</sub>. Modelul propus în lucrare ține cont de influența lanțurilor moleculare vecine asupra transportului sarcinii electrice în lungul lanțurilor. Interacțiunea electron-fononică se realizează prin intermediul a două mecanisme principale: mecanismul de interacțiune de tipul polaronului și al potențialului de deformare. În cazul ultimului mecanism, cuplajul electronilor (golurilor) cu vibrațiile acustice ale rețelei cristaline se realizează datorită variației energie de transfer  $w_{i,j}$  în raport cu constanta rețelei. Mecanismul de interacțiune de tipul polaronului apare datorită proprietății moleculelor organice de a se deforma sub acțiune câmpului electric, cu separarea sarcinilor electrice și apariția unui moment dipolar, care variază datorită acelorași vibrații acustice ale rețelei (paragraful 2.2). De asemenea, în elaborarea modelului fizic s-a ținut cont și de interacțiunea purtătorilor de sarcină cu impuritățile, defectele statice și cele activate termic din cristal. Probabilitatea de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe impurități și defecte statice a fost descrisă prin parametrul  $D_0$ , iar probabilitatea de împrăștiere pe defectele activate termic – prin  $D_1$  (paragraful 2.3). Fenomenele de transport sunt analizate în baza Hamiltonianului total 3D. A fost dedusă ecuația cinetică de tip Boltzmann utilizând metoda

funcțiilor Green bi-particulă retardate. În rezultat au fost obținute expresiile analitice în caz general pentru coeficienții termoelectrice ai cristalului pe direcția firelor moleculare (paragraful 2.4). În direcția transversală firelor, distanța dintre cele mai apropiate molecule este destul de mare și transportul sarcinii electrice se realizează prin mecanismul de salturi, iar Hamiltonianul cristalului este descris în reprezentarea de stări localizate pe molecule. În această direcție, cel mai important termen este interacțiunea electron-fofonică, iar termenul care descrie mișcarea purtătorilor în câmpul periodic al rețelei se consideră perturbație mică. A fost aplicată transformarea canonică Lang-Firsov, care a permis de a considera în aproximația zero partea principală din interacțiunea electron-fofonică. În rezultat s-a demonstrat că mișcarea sarcinilor electrice între firele moleculare este un proces multifononic. Conductivitatea electrică transversală a fost calculată numeric utilizând formula Kubo, iar prin comparație cu datele experimentale au fost estimați parametrii importanți,  $d_1$  și  $d_2$ , care descriu raportul dintre energiile de transfer în direcțiile transversale și energia de transfer în direcția longitudinală (paragraful 2.5).

### 3. CRISTALUL ORGANIC CVAZIUNIDIMENSIONAL DE TETRATHIOTETRACENE-IODIDE (TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>)

#### 3.1. Particularitățile de structură și modelul fizic al cristalului de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

Compusul organic TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> se cristalizează în formă de ace de culoare verde, cu dimensiunile (6 – 12) mm × (30 – 60) μm. Structura internă este pronunțat cvaziunidimensională și constă din lanțuri moleculare de TTT și lanțuri de ioni de iod I<sub>3</sub><sup>-</sup>, orientate paralel. În direcții perpendiculare, moleculele se organizează în stive plan-paralele (Fig.11).

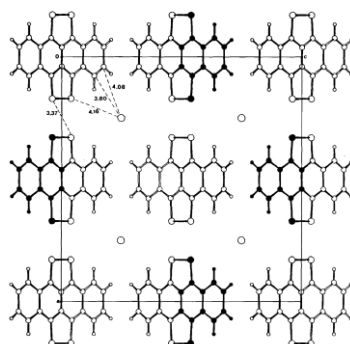


Fig.11. Structura internă a cristalului de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> în proiecție pe axa x [164]

Vom considera un sistem Cartezian de coordonate, cu axa  $x$  orientată de-a lungul firelor moleculare, iar axele  $y$  și  $z$  – în direcții perpendiculare. Distanța interplanară între moleculele de

TTT de pe stive adiacente în direcția  $x$  este de 3.32 Å. Distanța dintre cei mai apropiați atomi de sulf de pe lanțurile vecine este de 3.37 Å și poate duce la apariția unui oarecare cuplaj între lanțuri. În contextul în care modelul fizic ține cont doar de nivelul molecular energetic superior, structura internă a moleculelor poate fi neglijată și în prima aproximație, acestea pot fi considerate punctiforme. Astfel, distanța între centrele moleculelor de TTT adiacente de-a lungul axei  $x$  este de 4.96 Å. Pe direcții perpendiculare cele mai apropiate lanțuri de TTT sunt distanțate la 9.175 Å și 9.23 Å. Constantele rețelei cristaline pentru direcțiile  $x$ ,  $y$  și  $z$  sunt:  $b = 4.96$  Å,  $a = 18.35$  Å,  $c = 18.46$  Å [135]. În lungul lanțului de iod constanta rețelei este ceva mai mică,  $b' = 1.92 b$  [164]. Această incomensurabilitate între constantele rețelei diferitor componente ale cristalului duce la formarea defectelor de structură. Cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  este un compus cu valență mixtă: două molecule de TTT cedează un electron lanțului de iod. În rezultat pe lanțul de TTT se formează un surplus de goluri, iar pe lanțul de iod - surplus de electroni. Conductivitatea lanțului de iod este nesemnificativă și poate fi neglijată în comparație cu conductivitatea lanțului de TTT. În compusul stoichiometric fiecare moleculă de TTT care conține un gol în plus se învecinează cu două molecule libere. Datorită suprapunerii orbitalilor moleculari  $\pi$  pe direcția  $x$ , are loc formarea unei benzi de conducție de lățime  $4w_1 = 0.64$  eV [164] care asigură transportul sarcinii electrice.  $w_1 = 0.16$  eV este energia de transfer a unui gol între două molecule de TTT adiacente pe direcția lanțului molecular. În direcțiile transversale suprapunerea funcțiilor de undă moleculare este nesemnificativă, și energiile de transfer  $w_2$  și  $w_3$  sunt mult mai mici decât  $w_1$ . În consecință, pe direcție transversală, transportul sarcinii electrice se realizează prin mecanismul de salturi și conductivitatea electrică este cu trei ordine de mărime mai joasă [157].

Inițial, pentru modelarea proprietăților termoelectrice ale cristalelor de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  a fost elaborat un model fizic simplificat unidimensional (1D). În cadrul acestui model se neglijează interacțiunea dintre lanțurile moleculare, și se consideră doar deplasarea sarcinilor electrice în lungul firelor unidimensionale independente [172, 173]. Totuși sistemele unidimensionale sunt sisteme idealizate, care nu se regăsesc în natură. În realitate, lanțurile moleculare interacționează între ele iar această legătură slabă menține structura tridimensională a cristalului. Următorul pas a fost completarea modelului 1D prin introducerea interacțiunii între cele mai apropiate lanțuri moleculare dintr-un plan – modelul fizic bidimensional (2D) [143, 174 – 179]. Pentru o descriere mai realistă a fenomenelor de transport și a proprietăților termoelectrice, a fost elaborat modelul fizic tridimensional (3D) al cristalului de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ . La această etapă s-a ținut cont de interacțiunea între lanțurile moleculare adiacente pe ambele direcții perpendiculare, iar vectorii de undă  $\mathbf{k}$  și  $\mathbf{q}$  au fost definiți prin trei componente [180 – 185]. În continuare va fi analizat modelul fizic 3D considerând cazurile particulare 2D și 1D. Spectrul energetic al golurilor, conform (2.2) este:

$$E_p(\mathbf{k}) = -2w_1 \{1 - \cos(k_x b) + d_1 [1 - \cos(k_y a)] + d_2 [1 - \cos(k_z c)]\} \quad (3.1)$$

unde  $d_1 = w_2/w_1$  și  $d_2 = w_3/w_1$ . Pentru goluri  $w_1, w_2$  și  $w_3 > 0$ . Coeficientul 2 apare din cauza că sumarea se realizează după prima sferă de coordonare. Pentru a obține cazurile particulare 2D și 1D este suficient ca în (3.1) să se considere  $d_2 = 0, d_1 \neq 0$  și  $d_1 = d_2 = 0$ , respectiv. Nivelul de referință pentru măsurarea energiei se consideră marginea de sus a benzii de conducție. Spectrul fononilor acustici, conform (2.6) este:

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x b/2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y a/2) + \omega_3^2 \sin^2(q_z c/2). \quad (3.2)$$

unde  $\omega_n = v_{sn}^2/4r_n^2$  este frecvența maximă pentru direcția  $n$  cu viteza sunetului  $v_{sn}, n = 1, 2, 3$  pentru direcțiile  $x, y$  și  $z$  cu  $r_n^0 = b, a, c$ . În  $\text{TTT}_2\text{I}_3$   $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3$  m/s iar  $v_{s2} \approx v_{s3} \approx v_{s1}/3$ . Constantele rețelei  $a \approx c = 3.7 b$ . Termenii II și III din (3.2) devin foarte mici în comparație cu componenta pe  $x$  a spectrului fononic și pot fi neglijați în prima aproximație. Analiza influenței termenilor transversali din spectrul fononic asupra proprietăților termoelectrice ale cristalului a demonstrat veridicitatea acestei aproximații [186]. Pentru modelarea coeficienților termoelectrice vor fi utilizate relațiile (2.82 – 2.87). Toate aceste expresii conțin ca element principal suma:

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{v_x^2(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}})}{M_{\mathbf{k}}^x} \quad (3.3)$$

unde  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z, s)$  este vectorul de undă al golului, care conține și numărul cuantic de spin, iar  $v_x(\mathbf{k}) = \partial E(\mathbf{k})/\partial k_x$  este viteza golului de-a lungul lanțului molecular.  $n_{\mathbf{k}}$  este funcția de distribuție Fermi-Dirac pentru golurile cu energia  $E(\mathbf{k})$  și energia Fermi  $E_F(\mathbf{k}_F)$  la temperatura  $T$ .  $M_{\mathbf{k}}^x$  este operatorul de masă al funcției Green, definit în (2.75) în forma:

$$M_{\mathbf{k}}^x = \sum_{\mathbf{q}} W_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}} \left[ 1 - \frac{v_x(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{v_x(\mathbf{k})} \right] \quad (3.4)$$

Temperatura Debye pentru  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  este de ordinul 90 K și la temperatura camerei vom considera că procesele de împrăștiere a golurilor pe fononii acustici longitudinali sunt perfect elastice. Atunci energia fononilor  $\hbar\omega_q$  poate fi neglijată în  $\delta$  – funcție care descrie schimbul energetic la ciocnirea electronilor cu fononii și probabilitatea de împrăștiere (2.68) ia forma:

$$W_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |A(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{q})|^2 (1 + 2N_q) \delta[E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - E(\mathbf{k})]. \quad (3.5)$$

unde  $N_q$  este numărul total de fononi. La  $T = 300$  K numărul fononilor este foarte mare:

$$1 + 2N_q = 1 + \frac{2k_B T}{\hbar\omega_q} \approx \frac{2k_B T}{\hbar\omega_q} \gg 1 \quad (3.6)$$

Pătratul modului elementului matricial de interacțiune a golurilor cu fononii, conform (2.21) ia forma:

$$|A(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2 = \frac{2\hbar}{Nm\omega_q} \{ (w_1')^2 [\sin(k_x b) - \sin(k_x - q_x, b) - \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + \quad (3.7)$$

$$(w_2')^2 [\sin(k_y a) - \sin(k_y - q_y, a) - \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 + (w_3')^2 [\sin(k_z c) - \sin(k_z - q_z, c) - \gamma_3 \sin(q_z c)]^2 \}$$

unde  $m$  este masa moleculei de TTT,  $N$  – numărul total de molecule de TTT în regiunea de bază a cristalului,  $\gamma_n$ ,  $n = 1, 2, 3$  este raportul amplitudinilor celor două mecanisme de interacțiune electron-fononică (2.22). De menționat că pentru goluri  $w_1 > 0$ ,  $w_1' < 0$  și  $\gamma_n < 0$ ,  $n = 1, 2, 3$ . Semnul acestui parametru a fost inclus în expresia (3.7) și în continuare vom considera valoarea sa absolută. Delta funcție Dirac din (3.5) va fi analizată detaliat ținând cont de particularitățile spectrului energetic al golurilor. Parametrii  $d_1$  și  $d_2$  au fost estimați prin compararea calculelor numerice cu rezultatele măsurătorilor experimentale ale conductivității electrice transversale [184],  $d_1 \approx d_2 = 0.015$ . Astfel, termenii transversali din (3.1) pot fi neglijați în funcția  $\delta$  din (3.5):

$$\delta[E(k_x + q_x) - E(k_x)] = \delta\{2w_1[1 - \cos(k_x + q_x, b)] - 2w_1[1 - \cos(k_x b)]\} \quad (3.8)$$

După efectuarea transformărilor trigonometrice și ținând cont de proprietatea funcției delta Dirac,  $\delta(a \cdot x) = \delta(x)/|a|$ ,  $a = \text{const.}$  se obține:

$$\delta[E(k_x + q_x) - E(k_x)] = \delta[\sin(k_x b + q_x b/2) \sin(q_x b/2)] / |4w_1| \quad (3.9)$$

În formă polinomială, funcția delta Dirac poate fi exprimată ca:

$$\delta[f(x)] = \sum_i \delta(x - x_i) / |f'(x_i)| \quad (3.10)$$

unde  $x_i$  sunt rădăcinile polinomului  $f(x)$ . Analizând ecuația  $f(x) = 0$  se observă că  $\sin(q_x b/2) \neq 0$  și:

$$\delta[E(k_x + q_x) - E(k_x)] = \frac{1}{|4w_1 \sin(q_x b/2)|} \delta[\sin(k_x b + q_x b/2)] \quad (3.11)$$

Vom căuta să exprimăm funcția delta Dirac în forma (3.11) cercetînd rădăcinile:

$$\sin(k_x b + q_x b/2) = 0 \Rightarrow k_x = -q_x/2 + \pi m/b \quad (3.12)$$

Considerînd  $m = 0, \pm 1$ , se obține:

1.  $m = 0$ ,  $q_x = -2k_x$ ,  $-\pi/2b \leq k_x \leq \pi/2b$ , pentru procese normale
2.  $m = -1$ ,  $q_x = 2\pi/b - 2k_x$ ,  $\pi/2b \leq k_x \leq \pi/b$ , pentru procese umklapp
3.  $m = +1$ ,  $q_x = -2\pi/b - 2k_x$ ,  $-\pi/b \leq k_x \leq -\pi/2b$ , pentru procese umklapp

Atunci, (3.11) devine:

$$\delta[E(k_x + q_x) - E(k_x)] = \frac{1}{|2bw_1 \sin(q_x b/2)|} [\delta(q_x + 2k_x) + \delta(q_x + 2k_x - 2\pi/b) + \delta(q_x + 2k_x + 2\pi/b)] \quad (3.13)$$

Revenim la (3.4). Întrucît spectrul de valori ale vectorului de undă  $\mathbf{q}$  este cvasicontinuu, suma poate fi înlocuită prin integrare după toată zona Brillouin:

$$M_k^x = \frac{L_1 L_2 L_3}{(2\pi)^3} \iiint_{D_B} dq W_{k+q,k} \left[ 1 - \frac{v_x(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{v_x(\mathbf{k})} \right] \quad (3.14)$$

unde  $D_B = [-\pi/b, \pi/b; -\pi/a, \pi/a; -\pi/c, \pi/c]$  este domeniul de integrare – zona Brillouin iar  $L_i, i = 1, 2, 3$  sunt dimensiunile regiunii de bază a cristalului pe direcțiile  $b, a, c$  respectiv. Ținând cont de (3.6), (3.7) și de faptul că delta funcție (3.13) calculează integrala după  $dq_x$ , operatorul de masă al funcției Green ia forma:

$$\begin{aligned} M_k^x &= \frac{4ack_B T(w_1')^2 |\sin(k_x b)|}{\pi^2 \hbar m w_1} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dq_y \int_{-\pi/c}^{-\pi/c} dq_z \omega_q^{-1} \{ [1 - \gamma_1 \cos(k_x b)]^2 \\ &+ \frac{d_1}{4 \sin^2(k_x b)} [\sin(k_y a) - \sin(k_y - q_y, a) - \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 \\ &+ \frac{d_2}{4 \sin^2(k_x b)} [\sin(k_z c) - \sin(k_z - q_z, c) - \gamma_3 \sin(q_z c)]^2 \} \end{aligned} \quad (3.15)$$

unde  $\omega_q$  este frecvența fononilor acustici longitudinali (3.2).

În rezultatul integrării și după introducerea  $\omega_q$ , pentru cazul 1D se obține:

$$\begin{aligned} M_k^x &= \frac{4b^2 k_B T(w_1')^2}{v_{s1}^2 \hbar m |w_1 \sin(k_x b)|} \{ [1 - \gamma_1 \cos(k_x b)]^2 + \frac{d_1}{8 \sin^2(k_x b)} [1 + 2 \sin^2(k_y a) - 2\gamma_2 \cos(k_y a) + \gamma_2^2] \\ &+ \frac{d_2}{8 \sin^2(k_x b)} [1 + 2 \sin^2(k_z c) - 2\gamma_3 \cos(k_z c) + \gamma_3^2] \} \end{aligned} \quad (3.16)$$

În (3.16) poate fi ușor realizată trecerea la cazul 2D sau 1D, și anume: dacă  $d_2 = 0$  se neglijează interacțiunea dintre lanțurile moleculare pe direcția  $z$ , iar dacă  $d_1 = d_2 = 0$ , firele moleculare se consideră independente – modelul 1D. De menționat că expresia (3.16) deja ține cont de semnul parametrului  $\gamma_n, n = 1, 2, 3$  și în continuare vom considera doar valoarea absolută. Expresia (3.16) reprezintă operatorul de masă al funcției Green bi-particulă retard care descrie interacțiunea golurilor cu fononii. În cristalele reale întotdeauna persistă impurități, care limitează parcursul liber al golurilor. Vom analiza procesele de împrăștiere pe impurități. Anterior, probabilitatea de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe fononi (2.68) a fost dedusă utilizând funcțiile Green bi-particulă retard. Considerînd același procedeu, vom obține probabilitatea de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe impurități:

$$W_{k,k'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{I^2 V_0^2}{V^2} N_i \delta[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')] \quad (3.17)$$

În baza analogiilor dintre expresia care descrie probabilitatea împrăștierei pe fononi și expresia care descrie împrăștierea pe impurități, putem introduce direct (3.17) în (3.14) și operatorul de masă ia forma:

$$M_k^{imp} = \frac{n_i I^2 V_0^2}{abc\hbar |w_1 \sin(k_x b)|} \quad (3.18)$$

Unde  $n_i = N_i/V$  este concentrația impurităților. În caz 1D, expresia (3.18) poate fi scrisă ca:

$$M_k^{x,imp} = \frac{n_i^{1D} I^2 d^2}{a\hbar |w_1 \sin(k_x b)|} \quad (3.19)$$

unde  $n_i^{1D} = N_i^{1D}/N_1 b$  este concentrația liniară a impurităților pe direcția firelor moleculare,  $b$  iar  $N_1$  este numărul de molecule pe această direcție.

În rezultat, operatorul de masă total ia forma:

$$\begin{aligned} M_k^x &= M_k^{x,el-ph} + M_k^{x,el-imp} = \\ &= \frac{4b^2 k_B T (w_1')^2}{\hbar v_{s1}^2 m |w_1 \sin(k_x b)|} \left\{ [1 - \gamma_1 \cos(k_x b)]^2 + \frac{d_1}{8 \sin^2(k_x b)} [1 + 2 \sin^2(k_y a) - 2\gamma_2 \cos(k_y a) + \gamma_2^2] \right. \\ &\quad \left. + \frac{d_2}{8 \sin^2(k_x b)} [1 + 2 \sin^2(k_z c) - 2\gamma_3 \cos(k_z c) + \gamma_3^2] + D_0 \right\} \end{aligned} \quad (3.20)$$

unde  $D_0$  este coeficientul adimensional care descrie împrăștierea pe impuritățile statice:

$$D_0 = \frac{n_i I^2 V_0^2 m v_{s1}^2}{4b^3 ac (w_1')^2 k_B T} \quad (3.21)$$

Dacă se ține cont și de impuritățile activate termic,  $D_0$  ia forma:

$$D_0 = \frac{(n_i I_i^2 V_{0i}^2 + n_d I_d^2 V_{0d}^2 e^{-2E_0/k_B T}) m v_{s1}^2}{4b^3 ac (w_1')^2 k_B T} \quad (3.22)$$

unde indicele  $i$  se referă la impuritățile neutre și defectele structurale ale rețelei cristaline iar  $d$  - la defectele activate termic. Vom defini timpul de relaxare prin operatorul de masă în forma:

$$\tau_k = (M_k^x)^{-1} \quad (3.23)$$

În caz 1D ( $d_1 = d_2 = 0$ ) timpul de relaxare este descris de expresia:

$$\tau_{k_x} = \frac{\hbar v_{s1}^2 m |w_1 \sin(k_x b)|}{4b^2 k_B T (w_1')^2} \frac{1}{[1 - \gamma_1 \cos(k_x b)]^2 + D_0} \quad (3.24)$$

Sau, în altă formă, ca funcție de energia a purtătorilor de sarcină în caz 1D:

$$\tau_\varepsilon = \frac{\hbar v_{s1}^2 m |w_1|}{4b^2 k_B T (w_1')^2} \frac{\sqrt{\varepsilon(2-\varepsilon)}}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0} \quad (3.25)$$

unde  $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$ ,  $\varepsilon = [0, 2]$  este energia adimensională a golurilor în direcția lanțurilor moleculare, iar  $\varepsilon_0 = (\gamma_1 - 1)/\gamma_1$  este energia adimensională de rezonanță. Se observă că timpul de relaxare ca funcție de  $\varepsilon$  obține forma unui Lorențian și atinge un maximum pronunțat pentru stările energetice din vecinătatea  $\varepsilon_0$ , dacă  $\gamma_1 > 1$ , iar valoarea lui  $D_0$  este cu mult mai mică ca unitatea. Pentru cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ , parametrul  $\gamma_1 = 1.7$  a fost estimat din polarizabilitatea medie

a moleculelor de TTT,  $\alpha_0 = 46 \text{ \AA}^{-3}$  [178, 188]. Parametrul  $D_0$  a fost estimat din calculele pentru conductivitatea electrică și compararea lor cu datele obținute experimental. Pentru cristale crescute din fază gazoasă cu conductivitatea electrică în lungul firelor  $\sigma_{xx} \sim 3500 \text{ \AA}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $D_0 = 0.3$  [164] iar pentru cristalele cu  $\sigma_{xx} \sim 10^4 \text{ \AA}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $D_0 = 0.1$  [135]. Vom trasa graficul timpului de relaxare ca funcție de energia purtătorilor de sarcină la  $T = 300 \text{ K}$  pentru aceste două valori ale parametrului  $D_0$ . Parametrii cristalului de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> sunt:  $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ ,  $m = 6.5 \cdot 10^5 m_e$  (unde  $m_e$  este masa de repaos a electronului),  $w_1 = 0.16 \text{ eV}$ ,  $b = 4.96 \text{ \AA}$ ;  $w_1' = 0.26 \text{ eV\AA}^{-1}$  este derivata energiei de transfer  $w_1$  în raport cu distanța intermoleculară  $b$ .

Din fig. 12 se observă că timpul de relaxare atinge o valoare maximă pentru stările energetice din vecinătatea  $\varepsilon_0 \approx 0.41 < 1$ . Această creștere a timpului de relaxare duce la creșterea semnificativă a conductivității electrice. Se observă că procesele de împrăștiere pe impurități, descrise prin parametrul  $D_0$ , diminuează semnificativ timpul de relaxare. În acest sens putem afirma că valori înalte ale conductivității electrice pot fi observate doar în cristalele cu grad sporit de puritate.

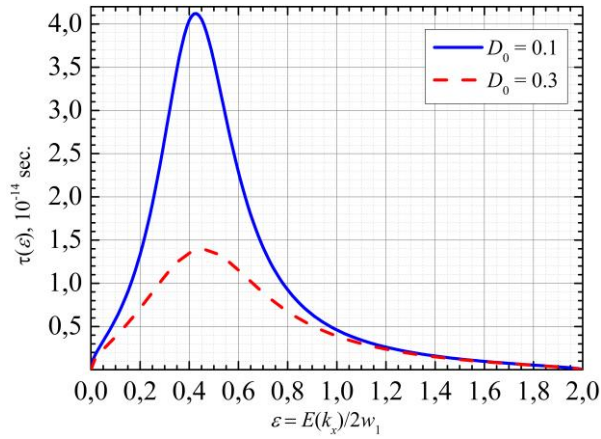


Fig. 12. Timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină ca funcție de energia adimensională  $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$

Vom îmbunătăți modelul ținând cont de influența proceselor de împrăștiere a purtătorilor de sarcină pe lanțurile moleculare învecinate. Pentru cazul bidimensional, din (3.20), rezultă:

$$\tau_{\varepsilon, k_y} = \frac{\hbar v_{s1}^2 m |w_1|}{4b^2 k_B T (w_1')^2} \frac{\sqrt{\varepsilon(2-\varepsilon)}}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \frac{d_1}{8\varepsilon(2-\varepsilon)} [1 + 2\sin^2(k_y a) - 2\gamma_2 \cos(k_y a) + \gamma_2^2] + D_0} \quad (3.26)$$

unde a fost adăugat termenul care ține cont de interacțiunea între lanțurile moleculare pe direcția  $y$ , cu constanta rețelei  $a$ . Acest termen, de rînd cu  $D_0$ , diminuează maximumul timpului de relaxare. Parametrul  $d_1 = 0.015$ , constanta rețelei  $a = 18.46 \text{ \AA}$ ,  $\gamma_2 = (2b/a)^5 \gamma_1/d_1$ . Prezintă interes



investigarea timpului de relaxare ca funcție de parametrul adimensional  $\gamma_1$ . Dependența  $\tau(\varepsilon, \gamma_1)$  la  $T = 300$  K pentru  $D_0 = 0.1$  este prezentată în fig. 13.

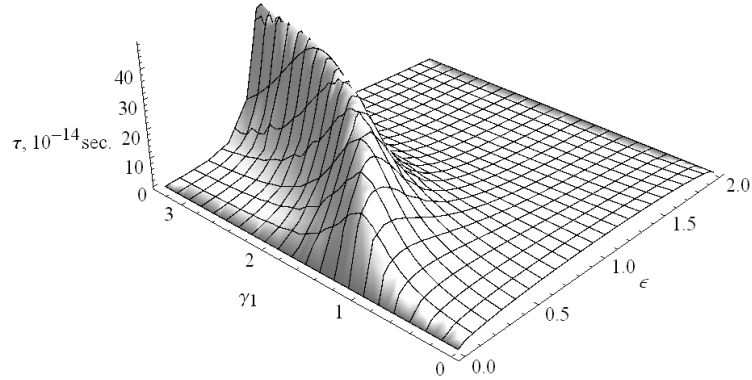


Fig. 13. Timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină ca funcție de energia adimensională  $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$  și parametrul  $\gamma_1$ .

Se observă că parametrul  $\gamma_1$  joacă un rol important. Pentru cazul cînd mecanismul de interacțiune electron-fononică de tipul polaronului este neglijat,  $\gamma_1 = 0$ , și timpul de relaxare nu atinge un maximum pronunțat. Dacă se ține cont de ambele mecanisme,  $\gamma_1 \neq 0$  și se observă că compensarea reciprocă a interacțiunilor electron-fononice duce la creșterea rapidă a timpului de relaxare  $\tau$ , iar maximumul se află în prima jumătate a intervalului de energie  $\varepsilon$ . Anterior (2.82 – 2.87) coeficienții termoelectrice au fost definiți în caz general, atât pentru cristalele cu conductivitate electrică de tip  $n$  cît și  $p$ . Analiza detaliată a operatorului de masă al funcției Green,  $M_k^x$  (3.20) permite deducerea analitică a expresiilor pentru coeficienții termoelectrice ai cristalelor de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  de tip  $p$ . Astfel, pentru conductivitatea electrică  $\sigma_{xx}$ , coeficientul Seebeck  $S_{xx}$ , factorul de putere  $P_{xx}$ , conductivitatea termică electronică  $\kappa_{xx}^e$ , numărul Lorenz  $L_{xx}$  și parametrul termoelectric de calitate  $(ZT)_{xx}$  în direcția firelor moleculare pentru cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  se obțin expresiile următoare:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_0 R_0, S_{xx} = (k_B / e)(2w_1 / k_B T) R_1 / R_0, \kappa_{xx}^e = 4w_1 (e^2 T)^{-1} \sigma_0 (R_2 - R_1^2 / R_0) \\ P_{xx} &= \sigma_{xx} S_{xx}^2, L_{xx} = \kappa_{xx}^e / (\sigma_{xx} T), (ZT)_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2 T / (\kappa_{xx}^L + \kappa_{xx}^e) \end{aligned} \quad (3.27)$$

unde coeficientul  $\sigma_0$  are dimensionalitatea conductivității electrice și este definit ca:

$$\sigma_0 = \frac{e^2 v_{s1}^2 m |w_1|^3 z}{4\pi^3 \hbar (k_B T)^2 (w_1')^2} \quad (3.28)$$

$e$  este sarcina electrică elementară,  $m$  – masa moleculei de TTT,  $z = 4$  – numărul de lanțuri moleculare de TTT care traversează secțiunea transversală a celulei elementare.  $R_n$  sunt integralele de transport, care se obțin din (3.3) prin trecerea de la sumare pe toată regiunea de

bază a cristalului la integrare după vectorul de undă  $\mathbf{k}$  pe tot domeniul zonei Brillouin  $D_B = [-\pi/b, \pi/b; -\pi/a, \pi/a; -\pi/c, \pi/c]$ . Viteza purtătorilor de sarcină  $v_x(\mathbf{k})$  este:

$$v_x(\mathbf{k}) = \partial E(\mathbf{k}) / \hbar \partial k_x = 2w_1 b \sin(k_x b) \quad (3.29)$$

Expresia pentru integralele de transport ia forma:

$$R_n = (-2w_1)^n \cdot \iiint_{D_B} dk_x dk_y dk_z |\sin(k_x b)|^3 \{1 - \cos(k_x b) + d_1[1 - \cos(k_y a)] + d_2[1 - \cos(k_z c)] - (1 + d_1 + d_2)\varepsilon_F\}^n n_k (1 - n_k) \times \{[1 - \gamma_1 \cos(k_x b)]^2 + \frac{d_1^2}{8 \sin^2(k_x b)} [1 + 2 \sin^2(k_y a) - 2\gamma_2 \cos(k_y a) + \gamma_2^2] + \frac{d_2^2}{8 \sin^2(k_x b)} [1 + 2 \sin^2(k_z c) - 2\gamma_3 \cos(k_z c) + \gamma_3^2] + D_0\}^{-1} \quad (3.30)$$

unde  $\varepsilon_F = E_{\text{FID}}/2w_1$  este energia Fermi adimensională în caz 1D, iar  $n_k$  este funcția de distribuție Fermi-Dirac a golurilor cu energia  $E(\mathbf{k}) = 2w_1\{[1 - \cos(k_x b)] + d_1[1 - \cos(k_y a)] + d_2[1 - \cos(k_z c)]\}$  și energia Fermi  $E_F = (1 + d_1 + d_2) \varepsilon_F$  la temperatura  $T$ :

$$n_k = \{\exp[E(\mathbf{k}) - E_F] / k_B T + 1\}^{-1} \quad (3.31)$$

Formula (3.30) permite trecerea la cazurile limită 2D și 1D, corespunzătoare modelelor fizice bidimensional și unidimensional, pentru  $d_1 \neq 0$  și  $d_2 = 0$  și  $d_1 = 0$  și  $d_2 = 0$ , respectiv. În cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  cu compoziție stoichiometrică concentrația golurilor este  $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  și  $\varepsilon_F = 0.35$ . Vom analiza detaliat cazul limită 1D. În acest caz este comod de a trece de la integrarea după  $k_x$  pe domeniul  $[-\pi/b, \pi/b]$ , la integrarea după variabila energiei adimensionale  $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$  pe domeniul  $[0, 2]$ :

$$R_n = \frac{\pi^2}{ac} \int_0^2 d\varepsilon \frac{[\varepsilon(2 - \varepsilon)]^{3/2} (\varepsilon - \varepsilon_F)}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0} \times \frac{1}{\{\exp[w_1(\varepsilon - \varepsilon_F) / k_B T] + \exp[w_1(\varepsilon - \varepsilon_F) / k_B T]\}^2} \quad (3.32)$$

Energia  $\varepsilon_0 = (\gamma_1 - 1) / \gamma_1$  este energia de rezonanță în unități  $2w_1$ . În expresia (3.32) poate fi observat fenomenul de compensare reciprocă a celor două mecanisme de interacțiune electron-fononică. Astfel, dacă se neglijează mecanismul de interacțiune de tip polaronic,  $\gamma_1 = 0$ , (3.32) nu manifestă un maximum pronunțat, obținându-se valori  $\sigma_{xx} \sim 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [172], cu un ordin mai mic decât rezultatele obținute experimental [164]. Anume pentru a ajunge la concordanță între experiment și teorie s-a presupus existența unui al doilea mecanism de interacțiune, care este legat cu polarizabilitatea moleculelor de TTT. Pentru  $\gamma_1 \neq 0$  integralele de transport (3.30) și (3.32) manifestă un maximum pronunțat pentru un domeniu îngust de stări energetice din vecinătatea  $\varepsilon = \varepsilon_0$ , care este limitat doar de procesele de împrăștiere pe impurități ( $D_0$ ). Întrucât integralele de transport sunt destul de complicate (3.30), acestea pot fi calculate doar numeric.

### 3.2. Analiza rezultatelor modelării numerice. Coeficienții termoelectricei.

În continuare vom analiza dependența de temperatură a conductivității electrice pentru cristalele stoichiometrice de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ . În acest caz este necesar de a lua în considerație și defectele de structură care apar în urma dilatării termice diferite a componentelor cristalului. Împrăștierea pe impurități și defectele activate termic va fi descrisă prin parametrul  $G = D_0 + D_1 \exp(-E_0/k_B T)$ :

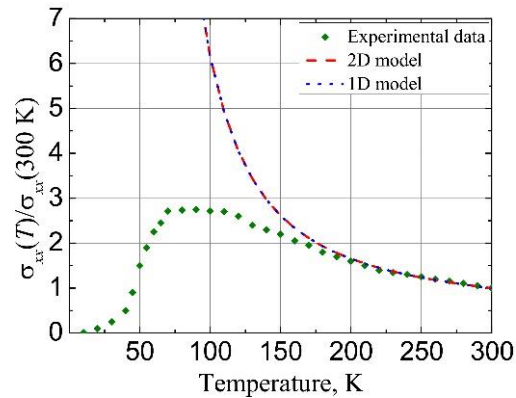


Fig. 14. Raportul dintre conductivitatea electrică la temperatura  $T$  către conductivitatea electrică la temperatura camerei  $T_0 = 300$  K. Romburi – datele experimentale [142]; liniile – rezultatele calculului numeric, întreruptă – modelul 2D, punctată – modelul 1D.

Conductivitatea electrică de-a lungul firelor de TTT la  $T = 300$  K este  $\sigma_{xx} = 1.8 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Din curba experimentală (Fig.14) se observă că conductivitatea electrică crește odată cu descreșterea temperaturii, apoi la  $T \sim 100$  K se manifestă o tranziție lentă metal-dielectric. Datele numerice sunt prezentate prin linii: întreruptă – modelul 2D, punctată – modelul 1D. Coincidența acestor linii indică la faptul că în cristalele cu concentrație relativ mare de impurități și defecte, timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină este diminuat semnificativ de împrăștierea pe aceste impurități. Modelul teoretic descrie destul de bine dependența  $\sigma_{xx}(T)$  pe un interval de la 180 K până la 300 K. Cu descreșterea temperaturii apar fluctuații ale fazei dielectrice care devin interconectate cu vibrațiile rețelei cristaline. Deasupra energiei Fermi apare o bandă interzisă îngustă, lățimea căreia crește cu micșorarea temperaturii. Conductivitatea electrică se diminuează lent până în punctul tranziției de fază metal-dielectric de tip Peierls [135, 142, 143]. În Fig. 15. este prezentat coeficientul Seebeck pe direcția firelor de TTT ca funcție de temperatura absolută:

Coeficientul Seebeck este mai puțin sensibil la fluctuațiile fazei dielectrice, datorită raportului  $R_1/R_0$  din (3.27). Odată cu descreșterea temperaturii, integralele  $R_0$  și  $R_1$  cresc rapid în domeniul unde fluctuațiile fazei dielectrice pot fi neglijate. Raportul lor, însă, descrie proprietățile intrinseci ale materialelor pe un interval mult mai larg de temperaturi. Astfel se

ajunge la o concordanță bună a teoriei cu rezultatele obținute experimental. În același timp se observă că  $S_{xx}$  nu este sensibil la interacțiunea slabă între lanțurile moleculare și diferența dintre modelele 1D și 2D poate fi neglijată.

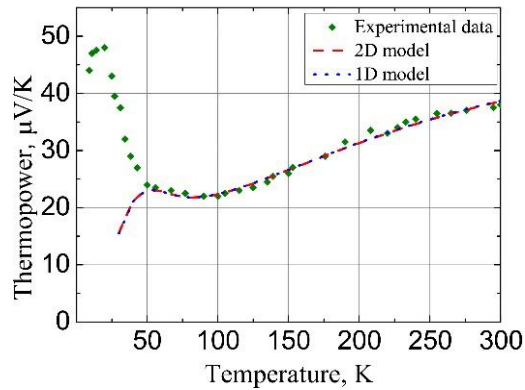


Fig. 15. Coeficientul Seebeck ca funcție de temperatură. *Romburi* – datele experimentale [190]; *liniile* – rezultatele calculului numeric, *întreruptă* – modelul 2D, *punctată* – modelul 1D.

Analiza rezultatelor prezentate în fig.14. și fig.15 demonstrează aplicabilitatea modelului fizic elaborat și posibilitatea utilizării lui în modelarea proprietăților termoelectrice pentru cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ . Întrucât cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  admite compuși cu concentrație nestoichiometrică a purtătorilor de sarcină, procedurile de dopaj ar putea fi utilizate pentru îmbunătățirea proprietăților termoelectrice ale acestui material. Prezintă interes modelarea proprietăților termoelectrice ca funcție de concentrația golurilor. În continuare sunt prezentate rezultatele calculului numeric pentru coeficienții termoelectrice ai cristalului de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  ca funcție de energia Fermi adimensională la temperatura camerei. În aceste condiții, procesele de împrăștiere pe impuritățile activate termic sunt neglijabile și parametrul  $G$  poate fi înlocuit cu  $D_0$

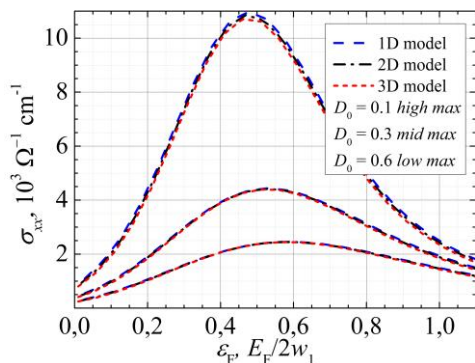


Fig.16.  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ : conductivitatea electrică longitudinală ca funcție de  $\varepsilon_F = E_F/2w_1$

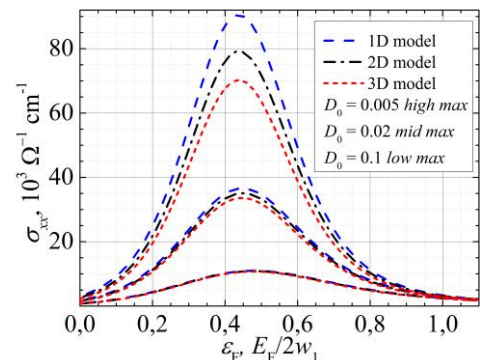


Fig. 17.  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ : conductivitatea electrică longitudinală ca funcție de  $\varepsilon_F = E_F/2w_1$ ,  $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$

În Fig.16, 17 este prezentată dependența  $\sigma_{xx}(\varepsilon_F)$  la  $T = 300$  K, (3.30). Curbele sunt trasate pentru trei valori ale parametrului  $D_0$ :  $D_0 = 0.1$ , pentru cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  obținute experimental din fază gazoasă, cu conductivitatea stoichiometrică  $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [135],  $D_0 = 0.3$  și  $D_0 = 0.6$  pentru cristalele obținute experimental din soluții, cu conductivitatea stoichiometrică  $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [157, p.393]. Pentru cristalele cu puritate joasă se observă coincidența modelelor 1D, 2D și 3D pe întreg intervalul de  $\varepsilon_F$ . Acest fenomen se explică prin influența puternică a împrăștierii pe impurități care depășește cu mult interacțiunea slabă între lanțurile moleculare. În astfel de cazuri poate fi aplicat modelul 1D, care descrie cu succes rezultatele obținute experimental. În cazul cristalelor mai pure, impuritățile influențează mai slab procesele cinetice și interacțiunea între lanțuri începe să se manifeste mai pronunțat. Pentru a demonstra acest fenomen au fost considerate cristale mai pure, obținute tot din fază gazoasă cu  $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 3 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , cărora le corespunde  $D_0 = 0.02$ , și cristale de puritate avansată, care încă nu au fost obținute experimental, cu  $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 6.6 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  și  $D_0 = 0.005$  (fig. 17). În ultimul caz deviația modelului 3D față de 1D constituie  $\sim 18\%$ . Pentru cristalele stoichiometrice cu  $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  și  $\varepsilon_F = 0.35$  au fost calculate valorile  $\sigma_{xx} = 8.3 \cdot 10^3, 26.0 \cdot 10^3$  și  $53.5 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pentru  $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$ , respectiv.

În Fig. 18 este prezentată dependența coeficientului Seebeck la  $T = 300$  K ca funcție de energia Fermi adimensională și gradul de puritate al cristalului. În cristalele stoichiometrice ( $\varepsilon_F = 0.35$ ), procesele de împrăștiere pe impurități și pe lanțurile moleculare adiacente nu modifică semnificativ curbele de dependență. În cadrul modelelor 1D, 2D și 3D se obține  $S_{xx} = 58, 62, 67 \mu\text{V/K}$  pentru  $D_0 = 0.1$ . Aceste rezultate sunt în concordanță cu valorile măsurate experimental,  $S_{xx} \sim 40 \mu\text{V/K}$  [135].

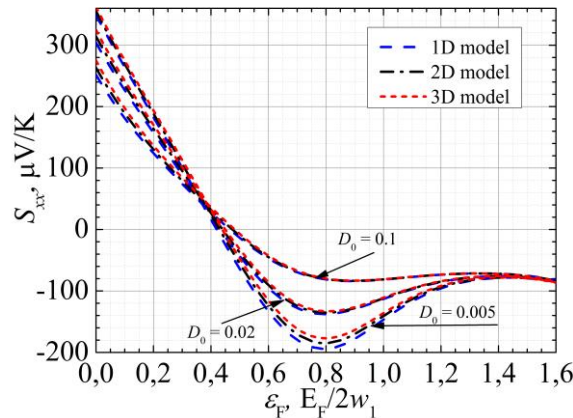


Fig. 18. Coeficientul Seebeck  $S_{xx}$  ca funcție de energia Fermi adimensională.

Spre deosebire de conductivitatea electrică, micșorarea energiei Fermi duce la creșterea semnificativă a coeficientului Seebeck. Astfel, la diminuarea concentrației golurilor de 1.5 ori (de la  $1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  la  $0.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) energia Fermi adimensională variază de la 0.35 la 0.19 și în cadrul modelului 3D se obține:  $S_{xx} = 140, 175, 201 \text{ } \mu\text{V/K}$  pentru  $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$ .

De rînd cu transportul sarcinii electrice, mișcarea orientată a purtătorilor de sarcină asigură concomitent și transportul unei cantități de energie termică. Conductivitatea termică a golurilor în direcția lanțurilor de TTT este definită în (3.27) prin  $\kappa_{xx}^e$ . Dependența  $\kappa_{xx}^e(\varepsilon_F)$  la  $T = 300 \text{ K}$  pentru cristale cu diferite grade de puritate este prezentată în fig.19:

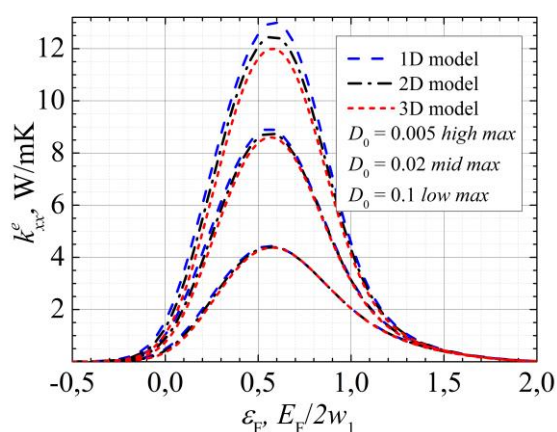


Fig.19: TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>: conductivitatea termică longitudinală a golurilor ca funcție de energia Fermi adimensională.

Principial, materialul termoelectric bun trebuie să posede conductivitate electrică înaltă, coeficient Seebeck ridicat și conductivitate termică cât mai joasă. Acest din urmă parametru determină pierderile parazite de energie termică și duce la diminuarea parametrului termoelectric de calitate  $(ZT)_{xx}$ . Conductivitatea termică totală constă din contribuția rețelei cristaline și contribuția purtătorilor de sarcină. Dacă prima componentă este o mărime intrinsecă și poate fi micșorată doar prin modificarea structurii cristaline, conductivitatea termică a purtătorilor de sarcină poate fi diminuată variind concentrația purtătorilor de sarcină (Fig. 19). Deviațiile modelului 3D de modelul fizic simplificat 1D sunt relativ mici și nu depășesc 8% pentru cele mai pure cristale analizate. Valorile stoichiometrice calculate pentru conductivitatea termică electronică sunt:  $\kappa_{xx}^e \approx 3.4, 6.8$  și  $9.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  pentru  $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$ . 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 [77]. Deplasarea maximumului  $\kappa_{xx}^e$  duce la diminuarea numărului Lorenz pentru un interval extins de  $\varepsilon_F$  (Fig.20).

Se observă că interacțiunea slabă între lanțurile moleculare este neglijabilă și rezultatele modelului 3D practic coincid cu rezultatele date de modelul simplificat 1D. În cristale stoichiometrice  $L_{xx} \approx 1.6, 1,$  și  $0.7$  în unități  $k_B^2/e^2$  pentru  $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$ .

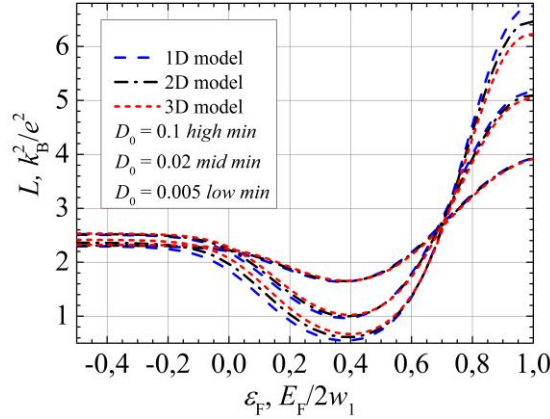


Fig.20. TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>: Numărul Lorenz  $L_{xx}$  ca funcție de energia Fermi adimensională.

De menționat că în metale și în semiconductorii degenerați  $L_{xx} = 3.3 (k_B/e)^2$ . Diminuarea numărului Lorenz este un factor pozitiv care duce la creșterea parametrului termoelectric de calitate.

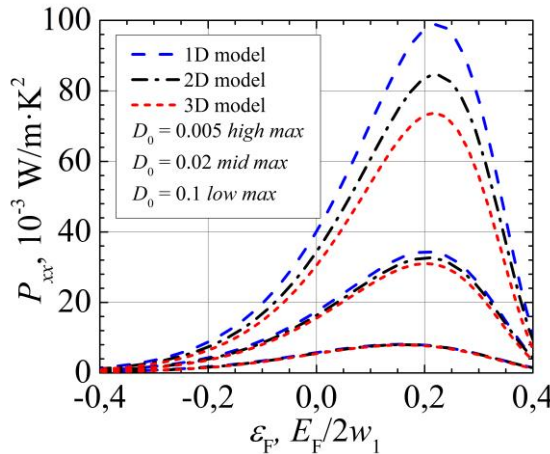


Fig.21. TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>: Factorul de putere ca funcție de energia Fermi adimensională.

Parametrul  $(ZT)_{xx}$  este direct proporțional cu produsul  $P_{xx} = \sigma_{xx}S_{xx}^2$ , unde  $P_{xx}$  este factorul de putere, și invers proporțional cu conductivitatea termică totală  $\kappa_{xx}$ . Rezultă două posibilități de îmbunătățire a proprietăților termoelectrice ale unui material. În primul rând pot fi aplicate diferite metode fizico-chimice pentru diminuarea conductivității termice, care actualmente



practic a atins valoarea minimă datorită tehnologiilor dezvoltate de manipulare a structurilor. Pe de altă parte, pot fi utilizate metodele nanoingineriei pentru creșterea factorului de putere, ceea ce se propune în această teză. În Fig. 21 sunt prezentate curbele de dependență a factorului de putere ca funcție de energia Fermi adimensională pentru cristale cu diferit grad de puritate.

Deviația maximă a modelului 3D în raport cu 1D constituie  $\sim 25\%$  și cea mai mare contribuție o are conductivitatea electrică (Fig.16, 17). În cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  cu concentrație stoichiometrică a golurilor ( $\varepsilon_F = 0.35$ ),  $P_{xx} = (2.4, 8.5 \text{ și } 19.5) \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Ultima valoare este de  $\sim 4.5$  ori mai mare decât în  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . 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 creșterea semnificativă a factorului de putere:  $P_{xx} = (7.7, 31 \text{ și } 73) \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pentru cristalele cu  $D_0 = 0.1, 0.02, 0.005$ , respectiv. În acest context pot fi obținute valori de  $\approx 2$  ori mai mari decât în  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  chiar și pentru cristalele existente, obținute din fază gazoasă cu  $D_0 = 0.1$ . În cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  conductivitatea termică a rețelei este relativ joasă ( $0.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) iar aportul golurilor este  $\approx 8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (Fig.19). Odată cu micșorarea concentrației golurilor în raport cu valoarea stoichiometrică  $P_{xx}$  crește, însoțit de scăderea conductivității termice electronice.

În rezultat, cubele dependenței parametrului termoelectric de calitate ca funcție de energia Fermi adimensională prezintă un maximum, care corespunde valorii de compromis între conductivitatea electrică, coeficientul Seebeck și conductivitatea termică electronică a cristalului (Fig.22).

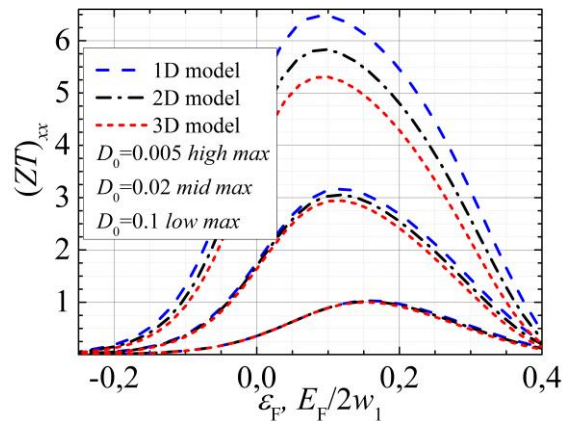


Fig. 22.  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ : Parametrul termoelectric de calitate  $ZT_{xx}$  ca funcție de energia Fermi adimensională.

Pentru cristalele cu  $D_0 = 0.1$  și  $D_0 = 0.02$ , rezultatele modelelor 1D și 3D practic coincid. Pentru cristalele cu puritate ridicată ( $D_0 = 0.005$ ) deviația absolută a modelului 3D față de 1D constituie  $\approx 20\%$ . Valoarea stoichiometrică  $(ZT)_{xx}$  este destul de mică chiar și pentru cele mai perfecte cristale din cauza coeficientului Seebeck scăzut ( $\sim 40 \mu\text{V/K}$ ).



Din fig. 22 se observă că la diminuarea concentrației golurilor de 1.5 ori (corespunzător de la  $\varepsilon_F = 0.36$  pînă la  $\varepsilon_F = 0.2$ ),  $(ZT)_{xx}$  crește de la 0.1 pînă la  $\sim 1$  pentru cristalele cu  $D_0 = 0.1$  sintetizate experimental din fază gazoasă cu  $\sigma_{xx} \sim 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Se apreciază că  $(ZT)_{xx} \sim 1$  poate fi obținut în cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  unde  $ZT \sim 1$  se obține pentru  $P_{xx} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Dacă cristalele cu concentrația golurilor de 1.5 ori mai mică decît cea stoichiometrică sunt supuse procedurilor de purificare, poate fi obținută creșterea semnificativă a parametrului termoelectric de calitate:  $(ZT)_{xx} \approx 2.4$  pentru  $D_0 = 0.02$  ( $\sigma_{xx} = 10.6 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $S_{xx} = 170 \mu\text{V/K}$ ,  $\kappa_{xx} \approx 4.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  și  $P_{xx} \approx 31 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ). În lucrările recente se demonstrează teoretic posibilitatea de a obține  $(ZT)_{xx} = 1.0, 2.2$  sau chiar 4 în cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  optimizate, cu  $\sigma_{xx} = 1, 3$  sau  $6.6 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  la concentrații stoichiometrice [142].

Există lucrări teoretice care prezic  $(ZT)_{xx} \sim 15$  [144] sau chiar 20 [148, 149] pentru cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  cu conductivitate înaltă. Analizînd modelul 3D al cristalului se observă că valori mari ale  $(ZT)_{xx}$  pot fi atinse doar în cristalele ultra-pure cu conductivitate electrică mare. În acest caz, însă mobilitatea purtătorilor de sarcină începe a fi limitată de procesele de împrăștiere pe lanțurile moleculare adiacente. Probabil  $(ZT)_{xx} \sim 10$  și mai sus pot fi realizate în alte structuri Q1D unde cuplajul între lanțuri este mult mai mic. În cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  ultra-pure cu conductivitatea stoichiometrică  $\sigma_{xx} \approx 6 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  poate fi atinsă valoarea  $(ZT)_{xx} \sim 4$  dacă concentrația golurilor este diminuată de 1.5 ori. În acest caz conductivitatea cristalului ar trebui să fie  $\sigma_{xx} \approx 2 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , coeficientul Seebeck  $S_{xx} = 193 \mu\text{V/K}$  și conductivitatea termică totală  $\kappa_{xx} \approx 5.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (de  $\sim 3.3$  ori mai mare decît în  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) [187]. În acest caz, creșterea  $(ZT)_{xx}$  se obține pe contul valorii ridicate a factorului de putere  $P_{xx} \approx 73.1 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ , care este de aproximativ 18 ori mai mare decît în  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

În concluzie, cu cît cristalul este mai perfect, cu afit este mai mare contribuția factorului de putere la creșterea coeficientului termoelectric de calitate  $(ZT)_{xx}$ . Datorită conductivității termice redusă a materialului pot fi obținute valori destul de mari pentru  $(ZT)_{xx}$  prin optimizarea concentrației golurilor și prin purificarea ulterioară a cristalului.

### 3.3. Concluzii la capitolul 3.

În capitolul 3 modelul fizic tridimensional complet, prezentat în capitolul 2, este adaptat și aplicat pentru cristalul organic cvasiunidimensional  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  de tip  $p$ , cînd purtătorii de sarcină sunt golurile. Structura internă a acestui cristal este pronunțat cvasiunidimensională și proprietățile termoelectrice sunt ameliorate pe direcția lanțurilor moleculare. Modelarea

numerică a timpului de relaxare a demonstrat că, pentru anumite stări energetice din banda de conducție, ambele mecanisme de interacțiune electron-fononică se compensează reciproc și timpul de relaxare atinge o valoare maximă de  $\sim 4 \cdot 10^{-14}$  s. pentru cristalele obținute din fază gazoasă cu conductivitatea electrică în lungul lanțurilor moleculare  $\sigma_{xx} \sim 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [135] (paragraful 3.1). În paragraful 3.2 sunt prezentate rezultatele modelării ca funcție de energia Fermi a conductivității electrice  $\sigma_{xx}$ , a coeficientului Seebeck  $S_{xx}$ , a factorului de putere  $P_{xx}$ , a conductivității termice electronice  $\kappa_{xx}^e$ , a numărului Lorenz  $L_{xx}$  și a parametrului termoelectric de calitate  $(ZT)_{xx}$  în direcția  $x$  a firelor moleculare la  $T = 300$  K, dacă câmpul electric exterior și gradientul de temperatură sunt îndreptate în aceeași direcție  $x$ . Sunt analizate câteva valori ale parametrului  $D_0$ , care descrie probabilitatea de împrăștiere a golurilor pe impurități:  $D_0 = 0.1$ , pentru cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  obținute experimental din fază gazoasă, cu conductivitatea stoichiometrică  $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [135],  $D_0 = 0.3$  și  $D_0 = 0.6$  pentru cristalele obținute experimental din soluții, cu conductivitatea stoichiometrică  $\sigma_{xx}(300\text{K}) \sim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [161]. Pentru comparație sunt prezentate dependențele obținute în rezultatul modelării numerice pe baza modelului fizic strict uni-dimensional. Pentru cristalele stoichiometrice cu  $D_0 = 0.1$  se obține  $(ZT)_{xx} = 0.2$ . Valoarea mică a lui  $ZT_{xx}$  se explică prin coeficientul Seebeck scăzut. Din analiza rezultatelor au fost identificate două căi de îmbunătățire a proprietăților termoelectrice: prin micșorarea concentrației golurilor și prin purificarea ulterioară a cristalului. Teoretic se apreciază că dacă concentrația golurilor este diminuată de 1.5 ori, se poate realiza  $(ZT)_{xx} \sim 1$  în cristalele cu parametrii:  $\sigma_{xx} = 4.4 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ,  $S_{xx} = 138 \mu\text{V/K}$  și  $\kappa_{xx} = 2.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . În acest caz factorul de putere  $P_{xx} \approx 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  este de două ori mai mare decât în  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Creșterea semnificativă a parametrului termoelectric de calitate poate fi obținută prin purificare suplimentară:  $(ZT)_{xx} \approx 2.4$  pentru  $D_0 = 0.02$  ( $\sigma_{xx} = 10.6 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ,  $S_{xx} = 170 \mu\text{V/K}$  și  $\kappa_{xx} \approx 4.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). În acest caz  $P_{xx} \approx 31 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ . În concluzie, cu cât cristalul este mai perfect, cu atât este mai mare contribuția factorului de putere la creșterea coeficientului lui  $(ZT)_{xx}$ , iar prin optimizarea concentrației golurilor, pot fi obținute valori  $(ZT)_{xx}$  destul de mari, chiar de ordinul 4, dacă energia Fermi e micșorată de două ori.

## 4. PROPRIETĂȚILE TERMOELECTRICE ALE CRISTALELOR ORGANICE CVASIUNIDIMENSIONALE DE $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ DE TIP $n$

### 4.1. Parametrii structurali și modelul fizic pentru cristalul de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ .

Compușii formați din lanțuri moleculare diferite prezintă interes deosebit întrucât în astfel de structuri apar noi posibilități de stabilizare a stării metalice unidimensionale și de eliminare a influenței defectelor. Un reprezentant de perspectivă al acestei clase de materiale este compusul  $\text{TTT}^+(\text{TCNQ})_2^-$ , format prin combinarea anionului de TCNQ cu cationul TTT [155]. În stare solidă  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  există sub formă de cristale aciforme de culoare violet-închis, cu lungime de 3 – 6 mm. Metodele de sinteză sunt descrise în [136, 155].

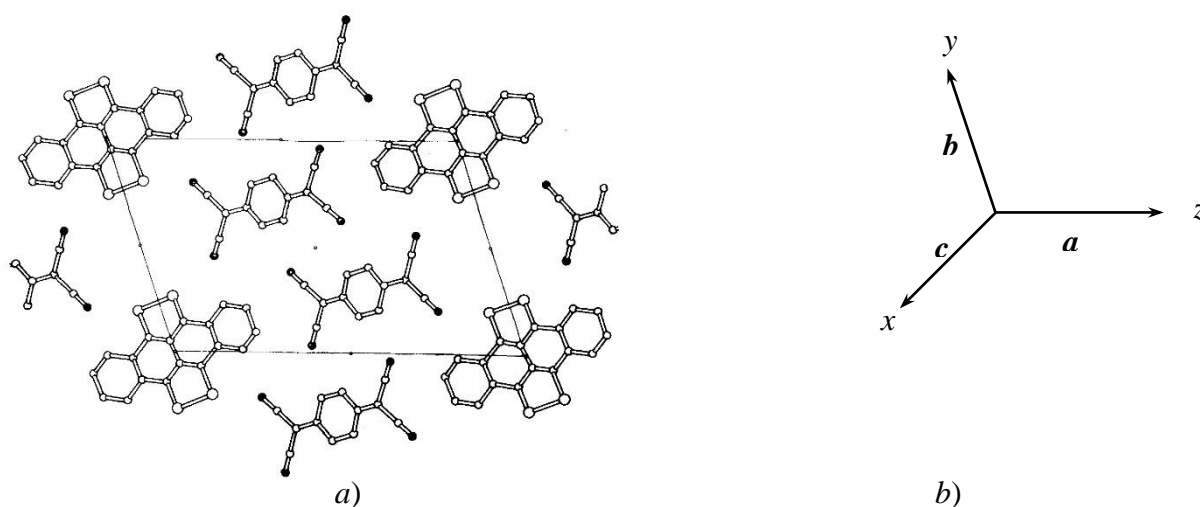


Fig.23. a) Proiecția structurii cristaline de-a lungul axei  $c$ ; b) Sistemul cartezian de coordonate corespunzător celor trei direcții cristaline [154].

Parametrii cristalografici de bază sunt:  $a = 19.152 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.972 \text{ \AA}$  și  $c = 3.754 \text{ \AA}$ ;  $\varphi_1 = 88^\circ 28'$ ,  $\varphi_2 = 91^\circ 43'$ ,  $\varphi_3 = 71^\circ 44'$ ;  $V = 901.23 \text{ \AA}^3$ ;  $z = 2$  și  $\rho_{\text{calc.}} = 1.41 \text{ g/cm}^3$  [136], unde  $a$ ,  $b$  și  $c$  sunt constantele rețelei pentru direcțiile  $z$ ,  $y$  și  $x$  respectiv (Fig. 23),  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  și  $\varphi_3$  sunt unghiurile de înclinare a direcțiilor cristaline principale,  $V$  este volumul celulei elementare,  $z$  – numărul de lanțuri moleculare care traversează secțiunea celulei elementare și  $\rho_{\text{calc.}}$  este densitatea cristalului, determinată analitic. În planul  $(z, y)$  moleculele de TTT și TCNQ formează stive plan-paralele. Succesivitatea stivelor pe direcția  $x$  generează lanțuri moleculare de TTT și TCNQ.

Cristalul de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  este un compus de tip donor-acceptor: o moleculă de TTT cedează un electron pentru două molecule de TCNQ. Lanțul de TTT devine ionizat pozitiv cu câte un gol localizat pe fiecare moleculă. În rezultatul respingerii sarcinilor, transportul electric pe acest lanț de molecule este nesemnificativ și poate fi neglijat. Electronii de pe moleculele lanțului de TCNQ sunt localizați pe fiecare a doua moleculă, astfel încât fiecare moleculă ionizată se

începe să interacționeze 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 TTT(TCNQ)<sub>2</sub> posedă conductivitate electrică de tip *n*. Suprapunerea orbitalelor superioare  $\pi$  de pe moleculele de TCNQ adiacente în direcția *x* asigură formarea unei benzi de conducție de lățime  $4w_1 = 0.5 \text{ eV}$ , unde  $w_1$  este energia de transfer a unui electron de pe o moleculă pe cea mai apropiată. Valoarea acestei energii a fost estimată prin comparație cu cristalul TTF-TCNQ, unde  $4w_1 \approx 0.5 \text{ eV}$  [189]. În direcțiile *y* și *z* moleculele de TCNQ sunt distanțate la  $\sim 6.5 \text{ \AA}$  și  $\sim 9.6 \text{ \AA}$ , respectiv. Superpoziția funcțiilor de undă este foarte mică și corespunzător, energiile de transfer trebuie să fie mici. Prin comparație cu cristalul de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (Capitolul 3), vom presupune  $w_2 = d_1 w_1$  și  $w_3 = d_2 w_1$ , unde  $d_1 = 0.01$  și  $d_2 = 0.015$ .

Spectrul electronic a fost determinat ținând cont de aproximațiile electronilor puternic legați și a celor mai apropiați vecini. Dacă vom stabili nivelul de referință al energiei de la marginea de jos a benzii de conducție, expresia (2.1) devine:

$$E_s(\mathbf{k}) = 2w_1 \{1 - \cos(k_x c) + d_1 [1 - \cos(k_y b)] + d_2 [1 - \cos(k_z a)]\} \quad (4.1)$$

unde  $k_x$ ,  $k_y$  și  $k_z$  sunt proiecțiile vectorului  $\mathbf{k}$  pe cele trei axe de coordonate. Indicile *s* indică la banda de conducție electronică. Analog cu (2.6), spectrul fononic are forma:

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x c/2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y b/2) + \omega_3^2 \sin^2(q_z a/2), \quad (4.2)$$

$$\omega_1^2 = (4v_{s1}^2 / c^2); \omega_2^2 = (4v_{s2}^2 / b^2); \omega_3^2 = (4v_{s3}^2 / a^2)$$

unde  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  și  $\omega_3$  sunt frecvențele maxime ale fononilor, iar  $v_{s1} = 2.8 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ ,  $v_{s2} \approx v_{s3} \sim v_{s1}/3$  - viteza sunetului în cristalul de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> pentru direcțiile *x*, *y* și *z*. Se observă că amplitudinea termenilor transversali din (4.2) este cu mult mai mică decât amplitudinea termenului longitudinal:  $\omega_2^2 \approx \omega_3^2 \ll \omega_1^2$ . În plus, a fost demonstrat anterior pe baza cristalului de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> că termenii transversali din spectrul fononic pot fi neglijați în calculul parametrilor termoelectrice [186]. Operatorul de masă al funcției Green bi-particulă retard, care descrie interacțiunea electronilor cu fononii a fost determinat analitic pentru TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> și are forma (2.75):

$$M_k^x = \sum_q W_{k+q,k} \left[ 1 - \frac{v_x(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{v_x(\mathbf{k})} \right] \quad (4.3)$$

unde  $v_x(\mathbf{k}) = \partial E(\mathbf{k}) / \partial k_x$  este viteza electronului cu vectorul de undă  $\mathbf{k}$  de-a lungul firului de TCNQ, iar  $W_{k+q,k}$  este probabilitatea de tranziție a electronilor din starea cu vectorul de undă  $\mathbf{k}$  în starea cu  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  în rezultatul interacțiunii cu fononii:

$$W_{k+q,k} = \frac{2\pi}{\hbar} |A(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2 (1 + 2N_q) \delta[E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k})]. \quad (4.4)$$

$N_q$  este distribuția Plank pentru fononi. La temperatura camerei numărul de fononi este foarte mare și  $1+2N_q \approx 2k_B T / (\hbar \omega_q) \gg 1$ . Elementul matriceal de interacțiune a electronilor cu fononii (2.19) ia forma:

$$|A(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2 = \frac{2\hbar}{Nm\omega_q} \{ (w_1')^2 [\sin(k_x b) - \sin(k_x - q_x, b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + (w_2')^2 [\sin(k_y a) - \sin(k_y - q_y, a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 + (w_3')^2 [\sin(k_z c) - \sin(k_z - q_z, c) + \gamma_3 \sin(q_z c)]^2 \} \quad (4.5)$$

unde  $m$  este masa moleculei de TCNQ,  $N$  – numărul total de molecule de TCNQ în regiunea de bază a cristalului. Parametrii  $\gamma_n > 0$ ,  $n = 1, 2, 3$  întrucît pentru electroni  $w_n < 0$  și  $w_n' > 0$ .

$$\gamma_1 = 2\alpha_0 e^2 / (w_1' c^5); \gamma_2 = 2\alpha_0 e^2 / (w_2' b^5); \gamma_3 = 2\alpha_0 e^2 / (w_3' a^5) \quad (4.6)$$

Vom analiza funcția delta Dirac din (4.4). Termenii transversali din spectrul energetic au contribuție mică la energia totală a electronului și pot fi neglijați în cadrul proceselor de conservare a energiei:

$$\delta[E(k_x + q_x) - E(k_x)] = \delta\{2w_1[1 - \cos(k_x + q_x, c)] + 2w_1[1 - \cos(k_x c)]\} \quad (4.7)$$

Ținînd cont de proprietatea funcției delta Dirac,  $\delta(a \cdot x) = \delta(x)/|a|$ ,  $a = const.$  se ajunge la aceeași formă a expresiei ca și pentru cristalul TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> cu conductivitate electrică prin goluri:

$$\delta[E(k_x + q_x) - E(k_x)] = \frac{1}{|2cw_1 \sin(q_x c/2)|} [\delta(q_x + 2k_x) + \delta(q_x + 2k_x - 2\pi/c) + \delta(q_x + 2k_x + 2\pi/c)] \quad (4.8)$$

Întrucît fenomenele de transport în cristalele de tip  $n$  sunt descrise de ecuații similare ca și în cazul cristalelor de tip  $p$ , vom utiliza expresiile deduse în capitolul 3, adaptate pentru cristalul de TTT(TCNQ)<sub>2</sub>. Conform (3.15) operatorul de masă al funcției Green bi-particulă devine:

$$M_k^x = \frac{4abk_B T (w_1')^2 \sin^2(k_x c)}{\pi^2 \hbar m |w_1 \sin(k_x c)|} \int_{-\pi/b}^{\pi/b} dq_y \int_{-\pi/a}^{-\pi/a} dq_z \omega_q^{-1} \{ [1 + \gamma_1 \cos(k_x c)]^2 + \frac{d_1}{4 \sin^2(k_x c)} [\sin(k_y b) - \sin(k_y - q_y, b) + \gamma_2 \sin(q_y b)]^2 + \frac{d_2}{4 \sin^2(k_x c)} [\sin(k_z a) - \sin(k_z - q_z, a) + \gamma_3 \sin(q_z a)]^2 \} \quad (4.9)$$

unde  $d_1 = w_2 / w_1 = w_2' / w_1'$  și  $d_2 = w_3 / w_1 = w_3' / w_1'$ . După integrarea expresiei (4.9) se obține:

$$M_k^x = \frac{4c^2 k_B T (w_1')^2}{v_{s1}^2 \hbar m |w_1 \sin(k_x c)|} \{ [1 + \gamma_1 \cos(k_x c)]^2 + \frac{d_1}{8 \sin^2(k_x c)} [1 + 2 \sin^2(k_y b) - 2\gamma_2 \cos(k_y b) + \gamma_2^2] + \frac{d_2}{8 \sin^2(k_x c)} [1 + 2 \sin^2(k_z a) - 2\gamma_3 \cos(k_z a) + \gamma_3^2] \} \quad (4.10)$$

- operatorul de masă al funcției Green bi-particulă care descrie interacțiunea electronilor cu fononii acustici longitudinali în cristalele de TTT(TCNQ)<sub>2</sub>. Vom ține cont și de procesele de

împrăștiere pe impurități. Întrucât acestea sunt considerate neutre din punct de vedere electric, procesele de împrăștiere decurg în același mod atât pentru electroni cât și pentru goluri. Pentru operatorul de masă generalizat, care ține cont și de împrăștierea pe impurități se obține expresia:

$$\begin{aligned}
M_k^x &= M_k^{x,el-ph} + M_k^{x,el-imp} = \\
&= \frac{4c^2 k_B T (w_1')^2}{\hbar v_{s1}^2 m |w_1 \sin(k_x c)|} \{ [1 + \gamma_1 \cos(k_x c)]^2 + \frac{d_1}{8 \sin^2(k_x c)} [1 + 2 \sin^2(k_y b) - 2\gamma_2 \cos(k_y b) + \gamma_2^2] \} \\
&+ \frac{d_2}{8 \sin^2(k_x c)} [1 + 2 \sin^2(k_z a) - 2\gamma_3 \cos(k_z a) + \gamma_3^2] + G \}
\end{aligned} \quad (4.11)$$

unde

$$G = D_0 + D_1 e^{-E_0/k_B T} \quad (4.12)$$

este parametrul adimensional care conține doi parametri:  $D_0$  descrie împrăștierea pe impuritățile statice, neutre electric și punctiforme, iar  $D_1 e^{-E_0/k_B T}$  - pe defectele structurii cristaline, care sunt activate termic:

$$D_0 = \frac{n_i I_i^2 V_0^2 m v_{s1}^2}{4c^3 ab (w_1')^2 k_B T}, D_1 = \frac{n_d I_d^2 V_{0d}^2 m v_{s1}^2}{4c^3 ab (w_1')^2 k_B T} \quad (4.13)$$

unde  $n_i$  și  $n_d$  sunt concentrațiile impurităților punctiforme și ale defectelor de structură,  $I_i$ ,  $I_d$ ,  $V_i$  și  $V_d$  sunt înălțimea și volumul de acțiune ale potențialelor generate de cele două tipuri de impurități.  $E_0$  este energia de activare a defectelor. Parametrul  $G$  a fost determinat prin compararea rezultatelor obținute numeric cu diferite date experimentale. Toate calculele numerice ulterioare au fost realizate la temperatura camerei. În aceste condiții defectele activate termic aduc un aport nesemnificativ și parametrul  $G$  poate fi înlocuit cu parametrul  $D_0$  din (3.22). Prezintă interes analiza timpului de relaxare ca funcție de energia purtătorilor de sarcină. Conform (3.20),  $\tau_k = (M_k^x)^{-1}$ . În caz unidimensional,  $d_1 = d_2 = 0$  și din (4.11) rezultă:

$$\tau_{k_x} = \frac{\hbar v_{s1}^2 m |w_1 \sin(k_x c)|}{4c^2 k_B T (w_1')^2} \frac{1}{[1 + \gamma_1 \cos(k_x c)]^2 + D_0} \quad (4.14)$$

Ținând cont de (4.2), expresia (4.14) poate fi reprezentată ca funcție de energia adimensională a electronilor  $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$ :

$$\tau_\varepsilon = \frac{\hbar v_{s1}^2 m |w_1|}{4c^2 k_B T (w_1')^2} \frac{\sqrt{\varepsilon(2-\varepsilon)}}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0} \quad (4.15)$$

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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ , în cristalele  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  de tip  $n$  valoarea lui  $\varepsilon_0$  este mai mare ca 1. Aceasta înseamnă că  $\varepsilon_0$  se află în a doua jumătate a intervalului de energie  $0 < \varepsilon < 2$ . Din (4.15) se observă că timpul de relaxare atinge

valoarea maximă pentru stările energetice din vecinătatea  $\varepsilon = \varepsilon_0$ . Dar pentru aceasta  $\gamma_1$  trebuie să obțină valori cât mai mari. În cazul 1D acest maximum este limitat doar de parametrul adimensional  $D_0$  și în cristale ultra-pure timpul de relaxare poate atinge valori destul de mari. În cazurile 2D și 3D, după cum rezultă din (4.11), maximumul timpului de relaxare este limitat atât de procesele de împrăștiere pe impurități cât și de interacțiunea slabă între lanțurile moleculare. Aceste două modele sunt mai aproape de modelul fizic real întrucât definesc o valoare finită a timpului de relaxare, chiar și pentru cristalele cu puritate ridicată.

#### 4.2. Analiza rezultatelor modelării numerice. Timpul de relaxare și coeficienții termoelectricei.

Timpul de relaxare (4.14) poate fi calculat numeric ca funcție de energia  $\varepsilon$  a purtătorilor de sarcină, utilizând următorii parametri ai cristalului de TTT(TCNQ)<sub>2</sub>: viteza sunetului în lungul lanțului de TCNQ -  $v_{s1} = 2.8 \cdot 10^3$  m/s, masa moleculei de TCNQ -  $m = 3.72 \cdot 10^5 m_e$ , unde  $m_e$  este masa de repaos a electronului,  $w_1 = 0.125$  eV,  $w_1' = 0.22$  eV·Å<sup>-2</sup>,  $c = 3.75$  Å,  $T = 300$  K. Parametrul  $\gamma_1 = 1.8$  a fost calculat utilizând polarizabilitatea medie a moleculei de TCNQ,  $\alpha_0 = 10.2$  Å<sup>3</sup> [190, 191].

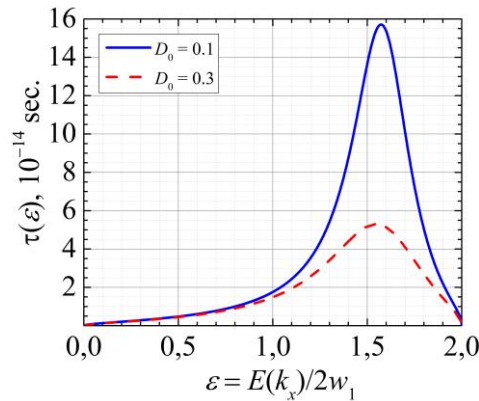


Fig. 24. Timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină ca funcție de energia adimensională  $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$

Pentru  $D_0$  au fost considerate aceleași valori ca și pentru cristalul de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>:  $D_0 = 0.1, 0.3$ . Timpul de relaxare atinge valoarea maximă pentru stările energetice din vecinătatea  $\varepsilon_0 \approx 1.59$ . Se observă că spre deosebire de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (Fig.12), în cazul cristalului de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> maximumul timpului de relaxare se găsește în a doua jumătate a intervalului de energii,  $0 < \varepsilon < 2$ . Acest fenomen se datorează faptului că purtătorii de sarcină sunt electronii. Din Fig. 24 se observă influența puternică a impurităților asupra timpului de relaxare. Dacă se neglijează efectele de împrăștiere pe lanțurile moleculare adiacente, pentru  $D_0 \rightarrow 0$ ,  $\tau \rightarrow \infty$ , ceea ce nu are sens fizic.

Pentru a evita această situație vom considera expresia (4.11) în caz 3D pentru a defini timpul de relaxare:

$$\tau_{\varepsilon, k_y, k_z} = \frac{\hbar v_{s1}^2 m |w_1 \sin(k_x c)|}{4c^2 k_B T (w_1')^2} \sqrt{\varepsilon(2-\varepsilon) / \{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \frac{d_1}{8\varepsilon(2-\varepsilon)} [1 + 2\sin^2(k_y b) - 2\gamma_2 \cos(k_y b) + \gamma_2^2] + \frac{d_2}{8\varepsilon(2-\varepsilon)} [1 + 2\sin^2(k_z a) - 2\gamma_3 \cos(k_z a) + \gamma_3^2] + D_0\}} \quad (4.16)$$

unde  $\varepsilon = E(\mathbf{k})/2w_1$  este energia adimensională a electronilor. În fig.25 este trasată dependența timpului de relaxare ca funcție de parametrii adimensionali  $\varepsilon$  și  $\gamma_1$  pentru  $D_0 = 0.1$ .

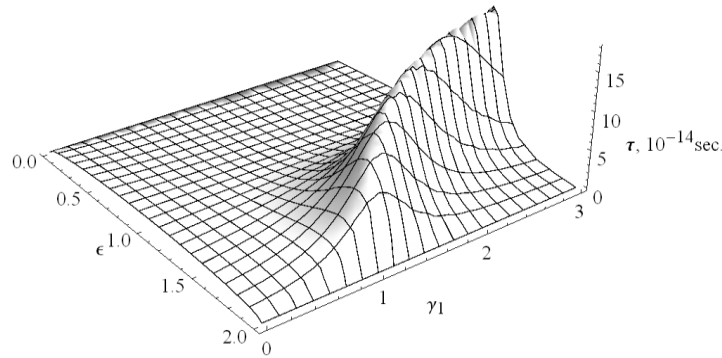


Fig. 25. Timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină (4.16) ca funcție de energia adimensională  $\varepsilon = E(k_x)/2w_1$  și parametrul  $\gamma_1$ .

Se observă că odată cu creșterea parametrului  $\gamma_1$  se mărește contribuția mecanismului de interacțiune electron-fonică de tipul polaronului. Ca rezultat timpul de relaxare  $\tau$  crește semnificativ (Fig. 25). În cazul materialului de tip  $n$  maximul lui  $\tau$  se plasează în a doua jumătate a intervalului de energie  $1 \leq \varepsilon \leq 2$ . În rezultat are loc creșterea conductivității electrice și a coeficienților termoelectrice în cristalele de TTT(TCNQ)<sub>2</sub>. Ținând cont de forma operatorului de masă  $M_k^x$ , pentru coeficienții termoelectrice se obțin expresiile:

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 R_0, S_{xx} = -(k_B / e)(2|w_1| / k_B T) R_1 / R_0, \kappa_{xx}^e = 4(e^2 T)^{-1} \sigma_0 (R_2 - R_1^2 / R_0) \quad (4.17)$$

$$P_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2, L_{xx} = \kappa_{xx}^e / (\sigma_{xx} T), (ZT)_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2 T / (\kappa_{xx}^L + \kappa_{xx}^e)$$

unde  $\sigma_{xx}$  este conductivitatea electrică,  $S_{xx}$  - coeficientul Seebeck,  $P_{xx}$  - factorul de putere,  $\kappa_{xx}^e$  - conductivitatea termică electronică,  $\kappa_{xx}^L$  - conductivitatea termică a rețelei,  $L_{xx}$  - numărul Lorenz și  $(ZT)_{xx}$  - parametrul termoelectric de calitate în direcția firelor moleculare de TCNQ.

Coeficientul  $\sigma_0$  are dimensionalitatea conductivității electrice:

$$\sigma_0 = \frac{e^2 v_{s1}^2 m |w_1|^3 z}{2\pi^3 \hbar (k_B T)^2 (w_1')^2} \quad (4.18)$$

unde  $e$  este sarcina electrică elementară,  $m$  - masa moleculei de TCNQ,  $z = 2$  - numărul de lanțuri moleculare de TCNQ care traversează secțiunea transversală a celulei elementare.



$R_n$  sunt integralele de transport (3.30):

$$R_n = (2w_1)^n \cdot \int_{-\pi/c}^{\pi/c} d\varepsilon \int_{-\pi/b}^{\pi/b} dk_y \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_z |\sin(k_x c)|^3 \{1 - \cos(k_x c) + d_1[1 - \cos(k_y b)] + d_2[1 - \cos(k_z a)] - (1 + d_1 + d_2)\varepsilon_F\}^n n_k (1 - n_k) \quad (4.19)$$

$$\{[1 + \gamma_1 \cos(k_x c)]^2 + \frac{d_1^2}{8 \sin^2(k_x c)} [1 + 2 \sin^2(k_y b) + 2\gamma_2 \cos(k_y b) + \gamma_2^2] + \frac{d_2^2}{8 \sin^2(k_x c)} [1 + 2 \sin^2(k_z a) + 2\gamma_3 \cos(k_z a) + \gamma_3^2] + D_0\}^{-1}$$

unde  $\varepsilon_0 = (\gamma_1 + 1)/\gamma_1$  este energia de rezonanță iar  $\varepsilon_F = E_F/2w_1$  este energia Fermi adimensională în caz 1D.  $n_k$  este funcția de distribuție Fermi-Dirac a electronilor cu energia  $E(\mathbf{k})$  (4.1) în sistemul cu energia Fermi  $E_F$  la temperatura  $T$ :

$$n_k = \{\exp[\frac{E(\mathbf{k}) - E_F}{k_B T}] + 1\}^{-1} \quad (4.20)$$

Pentru cazul 1D, integrala (4.19) ia forma:

$$R_n = \frac{\pi^2}{ab} \int_0^2 d\varepsilon \frac{[\varepsilon(2 - \varepsilon)]^{3/2} (\varepsilon - \varepsilon_F)^n}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0} \times \frac{1}{\{\exp[w_1(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T] + \exp[w_1(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T]\}^2} \quad (4.21)$$

Întrucît banda de conducție este relativ îngustă ( $\sim 0.5$  eV), integrala se consideră pe întreg domeniul de variație al energiei  $\varepsilon = [0, 2]$ . Din expresia (4.21) se observă că integrala de transport  $R_n$  atinge valoarea maximă pentru stările energetice  $\varepsilon = \varepsilon_0 \approx 1.59$ . Integrala nu tinde la infinit, întrucît pentru  $\varepsilon = \varepsilon_0$  numitorul este finit datorită parametrului  $D_0$  care descrie procesele de împrăștiere pe impurități, și în caz 3D datorită termenilor cu  $d_1$  și  $d_2$  care descriu interacțiunea slabă între lanțurile moleculare de TCNQ. Vom prezenta în formă grafică rezultatele modelării numerice a coeficienților termoelectrice (4.17) pentru temperatura camerei  $T = 300$  K. Cazurile limită 2D și 1D vor fi obținute din (4.19) considerînd  $d_1 \neq 0, d_2 = 0$ , și respectiv  $d_1 = d_2 = 0$ .

În fig. 26 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 în cristalele de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> este estimată la  $n = 1.1 \cdot 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>, ceea ce corespunde  $\varepsilon_F = 0.35$  [133]. Conductivitatea electrică a cristalelor stoichiometrice este destul de joasă ( $\sigma_{xx} \sim 0.4 \cdot 10^3$  Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) chiar și pentru compușii cu grad sporit de puritate. Întrucît cristalul permite compuși non-stehiometrici, există posibilitatea de a optimiza proprietățile de transport prin ajustarea concentrației purtătorilor de sarcină prin diferite tehnici de dopare.

Din Fig. 26 se observă că  $\sigma_{xx} = 3.4, 4.8$  și  $5.7 \cdot 10^3$  Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> pentru cristalele cu  $D_0 = 0.3, 0.1$  și  $0.05$  atunci cînd concentrația electronilor este de două ori mai mare decît valoarea stoichiometrică:  $n = 2.2 \cdot 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> și  $\varepsilon_F = 1.05$ .

În consecință putem afirma că purificarea cristalelor stoichiometrice nu duce la creșterea semnificativă a conductivității electrice însă această procedură devine eficientă dacă mai întâi va fi aplicat un dopaj cu impurități donoare.

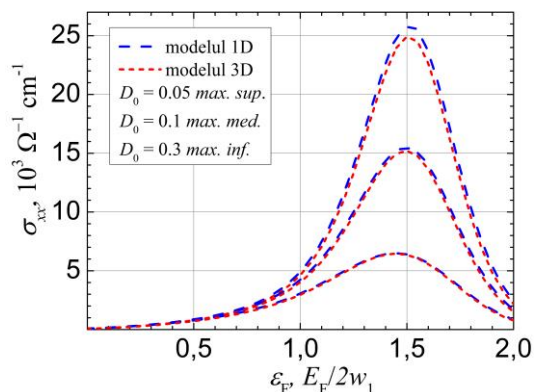


Fig. 26. Conductivitatea electrică a cristalelor de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> cu puritate medie.

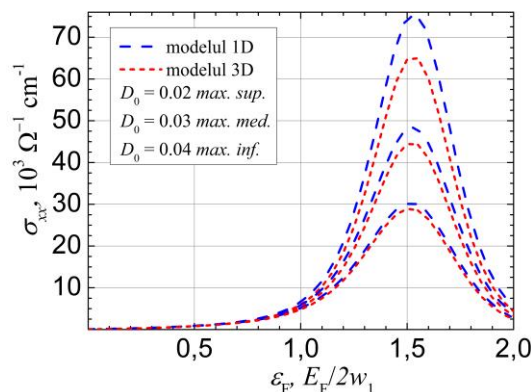


Fig. 27. Conductivitatea electrică a cristalelor de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> cu grad sporit de puritate.

În fig. 27 sunt prezentate rezultatele calculului numeric pentru o serie de cristale ultra-pure. Conductivitatea electrică în acest caz se estimează la  $\sigma_{xx} = 6, 6.3$  și  $6.8 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pentru cristalele cu  $D_0 = 0.04, 0.03$  și  $0.02$  și  $n = 2.2 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$  ( $\epsilon_F = 1.05$ ). În același timp se observă că odată cu mărirea gradului de puritate al cristalului se mărește și diferența dintre modelele 1D și 3D. Această tendință se explică prin faptul că în cristalele ultra-pure împrăștierea pe impurități este nesemnificativă și interacțiunea slabă între lanțurile moleculare devine predominantă.

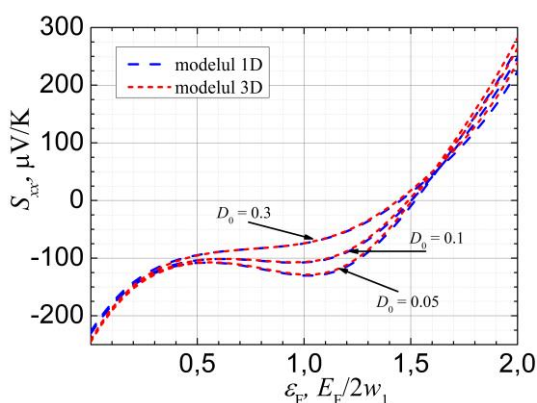


Fig. 28. Coeficientul Seebeck în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu puritate medie.

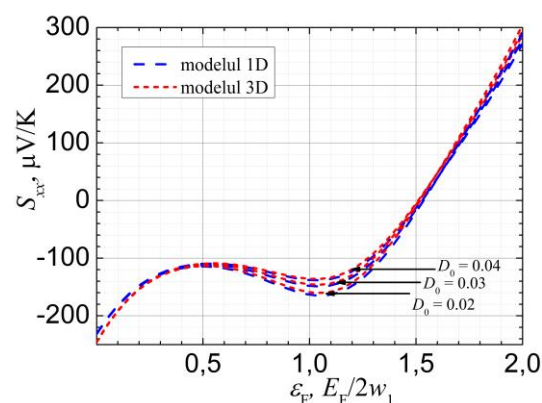


Fig. 29. Coeficientul Seebeck în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

În fig.28. sunt prezentate curbele de dependență ale coeficientului Seebeck ca funcție de  $\epsilon_F$  și  $D_0$ . Pentru cristalele stoichiometrice  $S_{xx} \sim -120 \mu\text{V/K}$  și practic nu depinde de puritatea cristalului. Mai mult ca atât, după cum se observă din fig. 28 și 29, interacțiunea între lanțurile moleculare practic nu se evidențiază și modelele 1D și 3D dau același rezultat. Valoarea absolută

a coeficientului Seebeck mai întâi descrește, urmată de o creștere slabă cu atingerea unui maximum, apoi descrește pînă la zero. Pentru  $\varepsilon_F > 1.5$  transportul sarcinii electrice este preluat de goluri și coeficientul termoelectric 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  $-128 \text{ } \mu\text{V/K}$  pentru  $D_0 = 0.3, 0.1, 0.05$  și  $S_{xx} = -137, -146$  și  $-160 \text{ } \mu\text{V/K}$  pentru  $D_0 = 0.04, 0.03$  și  $0.02$ .

În Fig. 30, 31 este prezentată dependența conductivității termice electronice  $\kappa_{xx}^e$  de energia Fermi adimensională la temperatura camerei  $T = 300 \text{ K}$ .

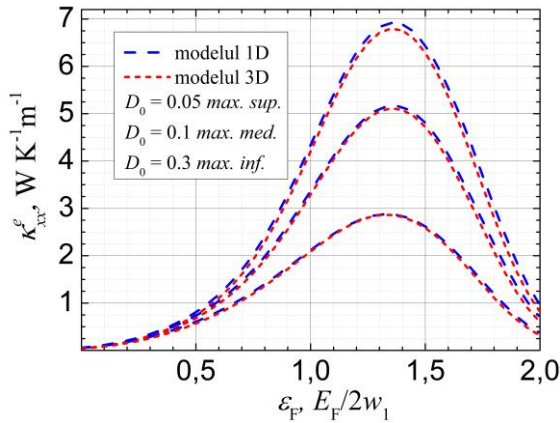


Fig.30. Conductivitatea termică electronică în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu puritate medie.

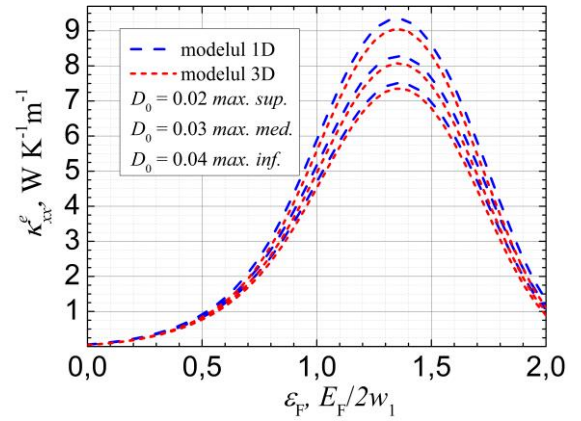


Fig.31. Conductivitatea termică electronică în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

Interacțiunea dintre lanțurile moleculare se manifestă mai puțin pronunțat decât în cazul conductivității electrice. Poziția maximumurilor este puțin deplasată spre valori mai mici ale energiei Fermi în comparație cu maximumurile conductivității electrice (Fig. 26, 27). Acest fenomen denotă violarea legii Wiedemann-Franz [77]. Conform calculelor numerice, în cristalele stoichiometrice  $\kappa_{xx}^e \sim 0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  și nu este influențată nici de puritatea cristalului nici de interacțiunea între lanțuri. Contribuția rețelei cristaline la conductivitatea termică totală este  $\kappa_{xx}^L \sim 0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Dacă concentrația electronilor de conducție este mărită de două ori față de valoarea stoichiometrică, conductivitatea electrică a cristalelor cu  $D_0 = 0.3$  crește de  $\sim 7.8$  ori, iar conductivitatea termică electronică de  $\sim 7$  ori. În același timp se observă că, odată cu creșterea purității cristalelor non-stoichiometrice, conductivitatea termică electronică crește mai lent decât conductivitatea electrică. Acest fenomen este favorabil pentru creșterea  $ZT$ . Violarea legii Wiedemann-Franz induce diminuarea numărului Lorenz pe un interval extins de  $\varepsilon_F$ . În Fig. 32 și 33 sunt prezentate curbele de dependență a numărului Lorenz,  $L_{xx}$  la temperatura camerei, ca funcție de energia Fermi adimensională  $\varepsilon_F$  pentru diferite valori ale parametrului  $D_0$  care descrie amplitudinea proceselor de împrăștiere pe impurități. Interacțiunea slabă între lanțurile

moleculare este neglijabilă pentru cristalele mai puțin pure și se manifestă doar pentru valori mici ale parametrului  $D_0$ . Pentru cristalele stoichiometrice cu concentrația electronilor de conducție  $n = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ( $\varepsilon_F = 0.35$ ),  $L_{xx} = 3.4$  și  $4$  în unități  $(k_B/e)^2$  pentru  $D_0 = 0.3$  și  $0.02$ .

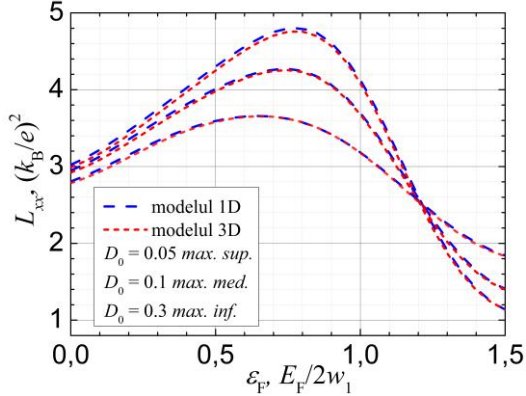


Fig. 32. Numărul Lorenz în lungul firelor de TCNQ pentru cristalele cu puritate medie.

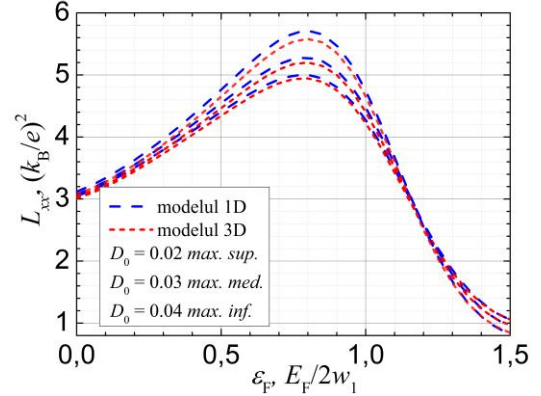


Fig. 33. Numărul Lorenz în lungul firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

Cînd 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  $L_{xx} = 3.3 (k_B/e)^2$ . În cazul cristalelor de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  de tip  $n$  diminuarea numărului Lorenz se observă pentru concentrații mari a purtătorilor de sarcină.

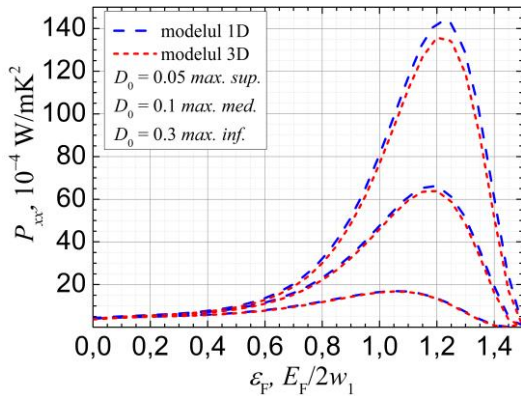


Fig. 34. Factorul de putere în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad de puritate mic.

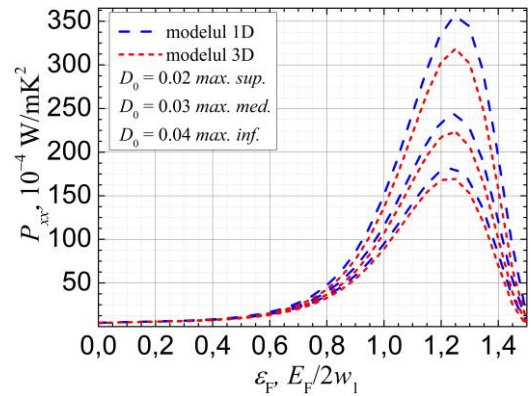


Fig. 35. Factorul de putere în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

Cu toate că coeficientul Seebeck al cristalelor stoichiometrice este destul de mare, din cauza conductivității electrice joase factorul de putere rezultat este mic,  $P_{xx} \sim 0.65 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  (Fig. 34, 35). Optimizarea concentrației electronilor de conducție și purificarea cristalului asigură creșterea semnificativă a conductivității electrice și factorul termoelectric de putere crește

substanțial, atingînd  $\sim 16.8 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pentru cristalele cu  $n = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  și  $D_0 = 0.02$ , ceea ce este de aproximativ 4 ori mai mare decît în  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Diferența dintre modelele 1D și 3D devine mai pronunțată datorită efectului cumulativ de la conductivitatea electrică și coeficientul Seebeck. În fig. 36, 37 sunt prezentate rezultatele modelării numerice ale parametrului termoelectric de calitate la  $T = 300 \text{ K}$  pentru cristale cu diferit grad de puritate.

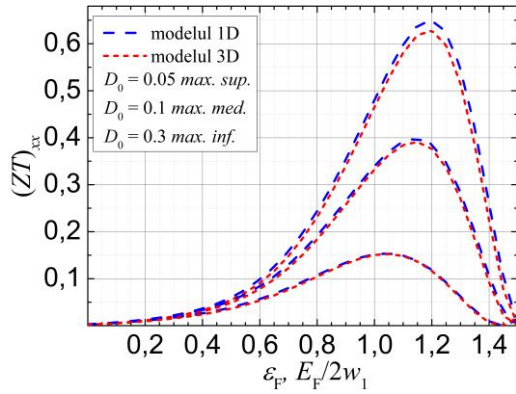


Fig. 36. Parametrul termoelectric de calitate în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad scăzut de puritate.

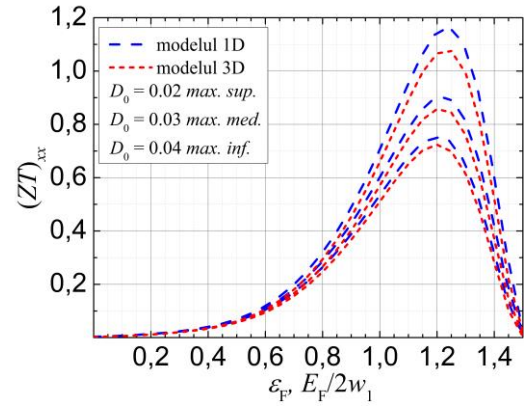


Fig. 37. Parametrul termoelectric de calitate în direcția firelor de TCNQ pentru cristalele cu grad sporit de puritate.

Valoarea maximă  $(ZT)_{xx}$  este atinsă pentru  $\varepsilon_F \sim 1.15 - 1.25$  și cea mai mare contribuție vine de la factorul de putere ridicat (Fig. 34, 35). Parametrul termoelectric de calitate al cristalelor stoichiometrice este mic,  $(ZT)_{xx} \sim 0.02$  și nu depinde semnificativ de puritatea cristalului. Acest fenomen se datorează faptului că odată cu purificarea cristalelor stoichiometrice are loc creșterea concomitentă atât a conductivității electrice cît și a conductivității termice electronice. Interpretarea rezultatelor numerice (Fig. 36, 37) permite înaintarea presupunerii că parametrul  $(ZT)_{xx}$  în cristalele de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  poate fi mărit prin dopaj suplimentar cu donori. Astfel, la mărirea 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  $\varepsilon_F = 1.05$ ), sunt prezise valori de perspectivă:  $(ZT)_{xx} = 0.15, 0.36$  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  $0.02$ , s-ar putea obține  $(ZT)_{xx} = 0.57, 0.64$  și  $0.75$ . În concluzie, dacă prin diferite tehnici de dopare și purificare ar putea fi realizate cristale de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  cu conductivitatea electrică  $\sigma_{xx} \sim 12 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , conductivitatea termică totală  $\kappa_{xx} \sim 8.25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  și coeficientul Seebeck  $S_{xx} = -150 \mu\text{V/K}$ , parametrul termoelectric de calitate ar atinge unitatea,  $(ZT)_{xx} \sim 1$ . În realitate, procedurile de dopaj suplimentar introduc o anumită cantitate de impurități, care intensifică procesele de împrăștiere a electronilor de conducție și limitează parametrul termoelectric de calitate la  $(ZT)_{xx} \sim 0.8$  pentru cristalele de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  optimizate.

### 4.3. Perspective de aplicări în practică

#### 4.3.1. Cuplul $p - n$ din cristale organice de $\text{TTT}_2\text{I}_3$ și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ în regim de generare a energiei electrice.

Actualmente, cele mai intens comercializate dispozitive termoelectrice de generare a energiei electrice sunt dispozitivele pe bază de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  pentru aplicații la temperatura camerei, și  $\text{PbTe}$  pentru aplicații la temperaturi mai înalte. Aceste dispozitive dezvoltă  $ZT \sim 1$ . Eficacitatea unui material termoelectric este definită de parametrul termoelectric de calitate  $ZT$ :

$$ZT = \sigma S^2 T / \kappa \quad (4.22)$$

unde  $\sigma$  este conductivitatea electrică a materialului,  $S$  – coeficientul Seebeck,  $T$  – temperatura absolută iar  $\kappa$  – conductivitatea termică totală, care constă din contribuția rețelei cristaline și contribuția purtătorilor de sarcină. Pentru aplicații la scară largă este necesar ca valoarea parametrului termoelectric de calitate să fie mai mare decât 3. Din (4.22) se deduce că creșterea  $ZT$  poate fi realizată prin creșterea simultană a conductivității electrice și a coeficientului Seebeck și diminuarea în același timp a conductivității termice. Aceste cerințe sunt contradictorii pentru materialele obișnuite întrucât creșterea  $\sigma$  duce la descreșterea  $S$  și la mărirea  $\kappa$  și parametrul  $ZT$  rămâne practic constant. Depășirea acestei contradicții poate fi realizată prin investigarea noilor tipuri de materiale mai sofisticate.

Un convertor termoelectric reprezintă o construcție formată dintr-o serie de termocupluri. Un termocuplu reprezintă o pereche de ramuri din materiale de tip  $n$  și  $p$ . Spre exemplu, actualmente, compania Hi-Z propune spre comercializare modelul HZ-14, cu o suprafață ceramică de  $6.27 \times 6.27$  cm, constituit din 49 cupluri  $p-n$  din semiconductori pe bază de telurură de bismut cu grosimea de  $\sim 5$  mm fiecare [192]. La diferența de temperatură de 300 K modul furnizează o putere de ieșire de 25 W, ceea ce corespunde unui randament de 5 %.

Prin definiție, eficiența unui generator termoelectric este:

$$\eta = \frac{\text{energia furnizată}}{\text{energia termică absorbită}} \quad (4.23)$$

Eficiența maximă a unui cuplu termoelectric  $p - n$  este determinată de relația:

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_{av}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{av}} + T_c / T_h} \quad (4.24)$$

unde  $T_h$  este temperatura părții fierbinți,  $T_c$  este temperatura la suprafața răcitorului, iar  $T_{av}$  este temperatura medie  $T_{av} = (T_h + T_c)/2$ . Prima fracție din (4.24) reprezintă eficiența ciclului ideal Carnot iar  $ZT_{av}$  este valoarea medie a parametrului termoelectric de calitate a dispozitivului, care



ține cont de parametrii termoelectrice de calitate ale ambelor materiale de tip  $n$  și  $p$ . După optimizarea geometrică în raport cu secțiunea ramurii se obține:

$$ZT_{av} = \frac{(S_p - S_n)^2 T_{av}}{[(\sigma_n^{-1} \kappa_n)^{1/2} + (\sigma_p^{-1} \kappa_p)^{1/2}]^2} \quad (4.25)$$

unde  $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$ ,  $S_n$ ,  $S_p$ ,  $\kappa_n$  și  $\kappa_p$  sunt conductivitatea electrică, coeficientul Seebeck și conductivitatea termică totală a materialelor de tip  $n$  și  $p$ .

Fie un modul termoelectric contruit dintr-o ramură din TTT(TCNQ)<sub>2</sub> de tip  $n$ , care asigură conductivitatea electrică prin electroni și o ramură din TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> de tip  $p$ , care asigură conductivitatea prin goluri. Anterior (Capitolul 3) au fost prezentate rezultatele modelării numerice ale parametrilor termoelectrice ca funcție de energia Fermi adimensională pentru cristalele de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> cu diferite grade de puritate. În acest sens, pentru parametrul adimensional, care descrie împrăștierea pe impurități, au fost considerate valorile:  $D_0 = 0.1$ , pentru cristalele sintetizate din fază gazoasă cu conductivitatea stoichiometrică  $\sigma_{xx} \sim 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $D_0 = 0.02$  pentru cristale mai pure, încă nesititizate, cu  $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  și  $D_0 = 0.005$ , care corespunde cristalelor ultra pure, care încă nu au fost obținute experimental. Pentru această serie de cristale se estimează că concentrația impurităților este de  $5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ,  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  și  $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , ceea ce corepunde purității cristalelor de 99.6 %, 99.92 % și 99.98 %. Se consideră că aceste valori pot fi obținute experimental. În Tabelul 1 sunt prezentate o serie de valori pentru conductivitatea electrică  $\sigma_p$ , coeficientul Seebeck  $S_p$  și conductivitatea termică electronică  $\kappa_e$  a cristalului de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> de tip  $p$ . Cristalul de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> de tip  $n$  la fel prezintă proprietăți termoelectrice de perspectivă și poate fi utilizat cu succes în joncțiunile termoelectrice. În Tabelul 1 sunt prezentate de asemenea câteva valori pentru conductivitatea electrică  $\sigma_n$ , coeficientul Seebeck  $S_n$  și conductivitatea termică electronică  $\kappa_e$  în direcția firelor de TCNQ.

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

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

Temperatura maximă de operare a materialelor organice analizate este  $T_h = 480$  K. La temperaturi mai ridicate, cristalul se deteriorează. Dacă temperatura răcitorului este  $T_c = 300$  K, obținem o diferență de temperatură  $\Delta T = 180$  K și ciclul Carnot este doar de 37.5 %. Totuși, o valoare a randamentului de  $\sim 10 - 12$  % (Tabelul 1) este un rezultat de perspectivă pentru conversia energiei termice de temperaturi mici, disipată de la instalațiile industriale sau automobile, în energie electrică [193]. În plus, aceste materiale pot fi utilizate în cadrul generatoarelor termoelectrice în cascade. Un astfel de dispozitiv este constituit din diferite straturi alternante de material termoelectric. În regiunea temperaturilor înalte se găsesc materiale termoelectrice anorganice, cum ar fi oxizii, care rezistă la temperaturi ridicate, iar înspre răcitor sunt situate materiale cu temperatura de operare mai mică. În așa mod diferența de temperaturi  $\Delta T$  crește semnificativ și randamentul total este îmbunătățit. Materialele organice operează la temperaturi relativ joase, iar randamentul atins este destul de mare. Includerea acestor cristale în cadrul generatoarelor termoelectrice de tip cascadă poate duce la creșterea semnificativă a eficienței termoelectrice totale.

#### **4.3.2. Cuplul $p - n$ din cristale organice de $TTT_2I_3$ și $TTT(TCNQ)_2$ în regim de refrigerare termoelectrică.**

Modulele termoelectrice pot realiza și funcția de transport a energiei termice de la o extremitate la alta, în baza efectului Peltier. În regim de răcire termoelectrică, eficiența convertorului termoelectric este determinată de *coeficientul de performanță* (CP), care se definește ca raportul dintre căldura  $Q$  eliminată de la partea fierbinte a convertorului în unitate de timp către puterea de intrare  $IV$  a curentului electric:

$$CP = Q / IV . \quad (4.26)$$

Cantitatea de căldură transportată  $Q$  în unitate de timp poate fi exprimată ca:

$$Q = ST_c I - K\Delta T - I^2 R / 2 , \quad (4.27)$$

unde primul termen reprezintă căldura transportată datorită efectului Peltier, iar termenii II și III sunt pierderile din cauza conductivității termice parazite și a efectului Joule;  $S$  este coeficientul Seebeck,  $T_c$  este temperatura părții reci,  $K$  este conductanța termică,  $\Delta T$  – diferența de temperatură între capetele dispozitivului,  $R$  – rezistența electrică și  $V$  – tensiunea aplicată. Astfel:

$$Q = CP \cdot IV \quad (4.28)$$

Reiese că, spre exemplu, pentru o putere de răcire de 2 W, dispozitivul cu  $CP = 0.5$  necesită o putere de intrare de 4 W. Ca rezultat, dispozitivul degajă în total 6 W în mediul înconjurător.



Dacă spre exemplu dispozitivul are  $CP = 2.0$ , pentru a răci cu o putere de 2 W sunt necesari doar 1 W putere de intrare și în mediu se degajă doar 3W.

Coeficientul de performanță a unui răcitor termoelectric poate fi estimat în rezultatul câtorva măsurători: 1) diferența maximă de temperatură  $\Delta T_{max}$  în condițiile când căldura nu este absorbită la extremitatea rece,  $Q = 0$ ; 2) Curentul maxim  $I_{max}$ , necesar pentru a asigura condiția 1; 3) Fluxul maxim de energie termică  $Q_{max}$ , când  $\Delta T = 0$ . Se obține:

$$\Delta T_{max} = ZT_c T_c / 2 \quad (4.29)$$

$$I_{max} = ST_c / R \quad (4.30)$$

$$Q_{max} = S^2 T_c^2 / (2R) = ZT_c K / 2 \quad (4.31)$$

unde  $ZT = S^2 T / RK$  este parametrul termoelectric de calitate al dispozitivului. Coeficientul de performanță depinde atât de parametrii dispozitivului  $S$ ,  $K$  și  $R$ , cât și de condițiile de operare  $I$  și  $\Delta T$ . Curentul de operare la care se obține maximumul coeficientului de performanță  $CP_{max}$  este:

$$I = \frac{I_{max}}{CP_{max}} \frac{\Delta T}{T_c (\sqrt{1 + ZT_{av}} - 1)} \quad (4.32)$$

unde  $T_{av} = (T_c + T_h) / 2$ . În aceste condiții de curent optim,  $CP_{max}$  este:

$$CP_{max} = \frac{T_c}{\Delta T} \frac{\sqrt{1 + ZT_{av}} - T_h / T_c}{\sqrt{1 + ZT_{av}} + 1} \quad (4.33)$$

Aici termenul  $T_c / \Delta T$  este valoarea termodinamică maximă a coeficientului de performanță (coeficientul de performanță a ciclului Carnot).

La fel ca în cazul generatorului termoelectric, vom considera un modul termoelectric construit dintr-o ramură de  $TTT(TCNQ)_2$  de tip  $n$  și o ramură din  $TTT_2I_3$  de tip  $p$ , care funcționează în regim de refrigerare. Coeficientul de performanță va fi calculat conform (4.33) ca funcție de temperatura părții fierbinți  $T_h$  când partea rece are temperatura  $T_c = 300$  K.

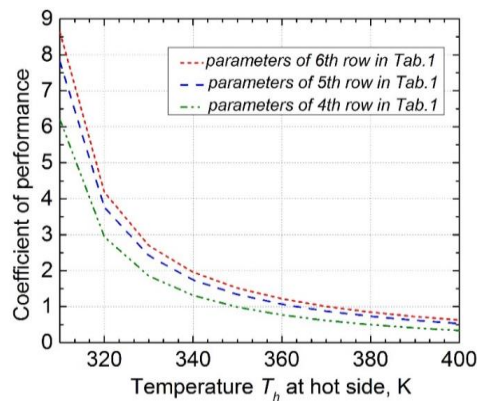


Fig.38.  $CP_{max}$  ca funcție de  $T_h$  când temperatura la suprafața rece este de  $T_c = 300$  K.

Valoarea medie a parametrului termoelectric de calitate  $ZT_{av}$  este calculată conform (4.25) considerînd valorile pentru  $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$ ,  $S_n$ ,  $S_p$ ,  $\kappa_n$  și  $\kappa_p$  din Tabelul 1. Rezultatele modelării numerice sunt prezentate în Fig. 38. Cînd temperatura părții fierbinți este  $T_h = 310$  K ( $\Delta T = 10$  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  $\Delta T = 20$  K:  $CP_{max} = 2.9$ ,  $3.8$  și  $4.2$ , respectiv. În acest caz, conform (4.28) 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 cînd  $CP$  al dispozitivului este  $4.0$ , necesitatea de putere introdusă este de doar  $0.5$  W pentru a răci cu puterea de  $2W$ .

În concluzie, modulele termoelectrice în baza cristalelor organice de  $TTT(TCNQ)_2$  și  $TTT_2I_3$  pot fi foarte eficiente pentru aplicații de refrigerare cu micșorarea temperaturii cu pînă la  $20$  K în raport cu temperatura camerei.

#### 4.4. Concluzii la capitolul 4.

În capitolul 4 este prezentată modelarea și analiza proprietăților termoelectrice ale cristalului organic de  $TTT(TCNQ)_2$  de tip  $n$  în baza modelului fizic 3D dezvoltat în cap.2. La fel ca  $TTT_2I_3$ , structura internă este pronunțat unidimensională și constă din lanțuri conductoare de  $TCNQ$ . Expresiile analitice pentru coeficienții termoelectrice sunt adaptate pentru conductivitatea prin electroni. Timpul de relaxare atinge valoarea maximă de  $\sim 15 \cdot 10^{-14}$  sec. pentru stările cu energia electronilor  $E(k_x) \sim 0.4$  eV. Este analizată dependența timpului de relaxare ca funcție de parametrii cristalului (paragraful 4.1). Sunt efectuate calcule numerice ale coeficienților termoelectrice pentru cristale cu diferite grade de puritate. În cazul cristalelor stoichiometrice cu  $D_0 = 0.1$ , la temperatura camerei s-au obținut următoarele valori calculate pentru conductivitatea electrică  $\sigma_{xx}$ , coeficientul Seebeck  $S_{xx}$ , factorul de putere  $P_{xx}$ , conductivitatea termică electronică  $\kappa_{xx}^e$ , numărul Lorenz  $L_{xx}$  și parametrul termoelectric de calitate  $(ZT)_{xx}$  în direcția firelor moleculare:  $\sigma_{xx} = 0.4 \cdot 10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$ ,  $S_{xx} = -120 \mu V/K$ ,  $\kappa_{xx}^e \approx 0.4$  W/m·K,  $L_{xx} \approx 3.6 k_0^2/e^2$ ,  $P_{xx} = 0.65 \cdot 10^{-3}$  W/m·K<sup>2</sup> și  $(ZT)_{xx} = 0.02$ . În concluzie, cristalele stechiometrice nu manifestă proprietăți termoelectrice semnificative. Coeficienții termoelectrice au fost modelați numeric ca funcție atât de energia Fermi, cît și de puritatea cristalului. 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,  $(ZT)_{xx} = 0.36$  pentru aceleași cristale cu  $D_0 = 0.1$ . Pentru cristalele ultra-pure, cu  $D_0 = 0.02$ ,  $(ZT)_{xx} = 0.75$ . În realitate, procedurile de dopaj introduc o anumită cantitate de impurități, care limitează creșterea  $ZT$ . Teoretic se prezice că dacă prin

diferite tehnici de dopare și purificare ar putea fi obținute cristale de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  cu parametrii:  $\sigma_{xx} \sim 12 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\kappa_{xx} \sim 8.25 \text{ W/mK}$  și  $S_{xx} = -150 \mu\text{V/K}$ , parametrul termoelectric de calitate ar atinge unitatea,  $(ZT)_{xx} \sim 1$  (paragraful 4.2). Pentru a sublinia importanța aplicativă a lucrării, în paragraful 4.3. este propusă construirea unui modul termoelectric exclusiv pe bază organică, format dintr-o ramură din  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  de tip  $n$ , care asigură conductivitatea electrică prin electroni și o ramură din  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  de tip  $p$ , care asigură conductivitatea prin goluri. A fost analizată eficiența de lucru al modulului în regim de generare a energiei electrice și în regim de refrigerare. Pentru modelarea numerică au fost considerate cristale de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  sintetizate din fază gazoasă, cu puritate de 99.6 % și conductivitatea stoichiometrică  $\sigma_{xx} \sim 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , cristale cu puritate de 99.92 % ( $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) și cristale cu puritatea de 99.98 % care încă nu au fost sintetizate experimental. Pentru cristalele de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  au fost utilizate rezultatele prezentate în acest capitol. În rezultatul modelării numerice se demonstrează că la o diferență de temperatură de 180 K putem obține un randament de  $\sim 10 - 12 \%$ , un rezultat de perspectivă pentru conversia energiei termice de temperaturi mici. La temperaturi mai ridicate cristalul se deteriorează. În regim de răcire eficiența convertorului termoelectric este determinată de coeficientul de performanță ( $CP$ ). Considerând parametrii cristalelor de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  și  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  calculați anterior, se obține că pentru o răcire cu 10 K (de la 310 K la 300 K), coeficientul de performanță ia valori 6.0 – 8.5. Pentru  $\Delta T = 20 \text{ K}$ :  $CP_{max} = 2.9 - 4.2$ . Astfel, pentru un dispozitiv cu  $CP = 8.0$ , la o putere de intrare de 0.5 W, puterea de răcire este de 2W, de patru ori mai mare decât puterea cheltuită. În concluzie, modulele termoelectrice construite în baza cristalelor organice de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  și  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  pot fi foarte eficiente atât pentru aplicații de conversie a energiei electrice (cu randament 10 – 12 %), cât și pentru aplicații de refrigerare (cu coeficient de performanță 4 - 8).

## **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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  [143, 174-187] și  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  [137 – 141]. 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 este descrisă 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 corelative 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 [185, 186].
3. A fost analizată conductivitatea electrică în direcția 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 parametri importanți,  $d_1$  și  $d_2$ , care descriu raportul dintre energia de transfer în direcțiile transversale și energia de transfer în direcția longitudinală [171].
  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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  de tip  $p$  [143, 174-187]. Proprietățile termoelectrice ale cristalului 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,  $(ZT)_{xx} = 0.1$ . Pentru îmbunătățirea proprietăților termoelectrice ale cristalului se recomandă diminuarea concentrației purtătorilor de sarcină și purificarea ulterioară. 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 [184, 187].
  5. Au fost analizate proprietățile termoelectrice ale cristalului organic cvasiunidimensional de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  de tip  $n$  [137 – 141]. 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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  de tip  $p$  optimizat. Eficiența de conversie a energiei termice în energie electrică poate atinge 10-12% pentru diferența de temperatură de 180 K [193]. Temperatura maximă de operare al acestor materiale este de 480 K. Astfel, 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 [193]. 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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  pot fi foarte eficiente atât pentru aplicații de conversie a energiei electrice cât și pentru aplicații de refrigerare.
8. Rezultatele modelării au fost prezentate pentru implementare în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768. Au fost sintetizate de către parteneri cristale de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). 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 [194].

#### **Recomandări:**

- Pentru modelarea și optimizarea proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice de tipul  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  sau  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  cu conductivitatea 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  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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  $ZT \sim 0.8$  **se recomandă** mărirea concentrației electronilor de două ori în raport cu valoarea stoichiometrică și purificarea ulterioară a cristalului.
- **Se recomandă** utilizarea cristalelor  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  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 convertor 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. Goldsmid H., Introduction to Thermoelectricity. Springer Berlin Heidelberg, 2010, p.1-6.
2. Korzhuev M., Katin I., Istoria descoperirii principalelor fenomene termoelectrice. Fizica și tehnologiile moderne, 2012, vol. 10, nr. 3-4.
3. Magnus G. În: Poggenдорff's Annalen der Physik, 1851, vol. 83, p. 469.
4. Altenkirch E. În: Physikalische Zeitschrift, 1909, vol. 10, p. 506-580.
5. Altenkirch E. În: Physikalische Zeitschrift, 1911, vol. 12, p. 920.
6. Saqr, K. M., Musa M. N., Critical review of thermoelectrics in modern power generation applications. Therm. Sci. 2009, vol. 13, p. 165–174.
7. Vedernikov M. V., Iordanishvili E. K., A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion. În: Thermoelectrics, 1998. Proceedings ICT 98. XVII International Conference on. 1998, Nagoya, Japonia, p. 37-42.
8. Goldmid H. J., Douglas R. W., The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. British J. Appl. Phys., 1954, vol. 5, p. 386.
9. Ioffe A. F., Semiconductors in Modern Physics. În: Publishing House of the Academy of Sciences USSR, Moscow-Leningrad, 1954.
10. Ioffe A. F., Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. În: Infosearch Ltd, London, 1958, p.1-183.
11. Иоффе А. Ф., Стильбанс Л. С., Иорданишвили Е. К., Ставицкая Т. С., Термоэлектрическое охлаждение. În: Изд-во АН СССР, 1956, p. 108.
12. Goldsmid H. J., Electronic Refrigeration. În: Pion, London, 1986.
13. Tritt T. M., Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties and Applications. În: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2002, p. 1 – 11.
14. Nolas G. S., Sharp J., Goldsmid H. J., Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments. În: Springer, New York, 2001.
15. Morelli D. T., The future of thermoelectricity: what are the next big ideas?. Proceedings of ICT & ECT – 2015, 2015, Dresden, Germany.
16. Taroni P. J., Hoces I., Stingelin N., Heeney M., Bilotti, E., Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers. Israel Journal of Chemistry, vol. 54, Nr. 5-6, p. 534–552.
17. Slack G. A., New materials and performance limits for thermoelectric cooling. În: Rowe DM (ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1995, p. 407–440.

18. Chakoumakos B. C., Sales B. C., Mandrus D., Keppens V., Disparate Atomic Displacement in Skutterudite-type  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ , a Model for Thermoelectric Behavior. *Acta Cryst. B* 55, 1999, p. 341-347.
19. Dughaish Z. H., Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation. *Physica B: Condensed Matter*, 2002, vol. 322, Nr. 1-2, p. 205–223.
20. Heremans J. P., Jovovic V., Toberer E. S., Saramat A., Kurosaki K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Snyder G. J., Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 2008, vol. 321, p. 554–557.
21. LaLonde A. D., Pei Y., Snyder G. J., Reevaluation of  $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$  as highperformance n-type thermoelectric material. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol 4, p. 2090–2096.
22. Yanez-Limon J. M., Gonzalez-Hernandez J., Alvarado-Gil J. J., Delgadillo I., Vargas H., Thermal and electrical properties of the Ge: Sb: Te system by photoacoustic and Hall measurements. *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 52, p. 16321–16324.
23. Gelbstein Y., Ben-Yehuda O., Pinhas E., Edrei T., Sadia Y., Dashevsky Z., Dariel M. P., Thermoelectric properties of (Pb,Sn,Ge)Te-based alloys. *J. Electr. Matter.*, 2009, vol. 38, p. 1478–1482.
24. Skrabec E., Trimmer D. S., Handbook of Thermoelectrics. In: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, 1995, ed: D. M. Rowe, CRC, Boca Raton, p. 267.
25. Morelli D. T., Jovovic V., Heremans J. P., Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I-V-VI<sub>2</sub> semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 101, nr. 3, p. 035901.
26. Hsu K. F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J. S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G., Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, vol. 303, p. 818–821.
27. Zhou M., Li J.-F., Kita T., Nanostructured  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$  system bulk materials with enhanced thermoelectric performance. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 4527–4532.
28. Wang H., Li J.-F., Nan C.-W., Zhou M., Liu W., Zhang B.-P., Kita T., High-performance  $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88(9), p. 092104.
29. Breithaupt A., In: *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1827, vol. 9, p. 115.
30. Uther C., Structural – property relations in skutterudites. *Chemistry, Physics and Material Science of Thermoelectric Materials*, 2003, p. 121-146.
31. Caillat T., Borshevsky A., Fleurbaey J.-P., Properties of single crystalline semiconducting  $\text{CoSb}_3$ . *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 80, p. 4442 – 4449.

32. Fleurial J.-P., Caillat T., Borshchevsky A., Skutterudites: An Update. Proceedings of the XVI International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Germany, August 26-29, 1997.
33. Danebrock M. E., Evers C. B., Jeitschko W., Magnetic properties of alkaline earth and lanthanoid iron antimonides  $AFe_4Sb_{12}$  ( $A = Ca, Sr, Ba, La-Nd, Sm, Eu$ ) with the  $LaFe_4P_{12}$  structure. *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, vol. 57, p. 381-387.
34. Nolas G. S., Slack G. A., Tritt T. M., Morelli D. T.  $\hat{\text{In}}$ : Proceedings of the 14th International conference on Thermoelectrics, edited by M. V. Vedernikov (A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, St. Petersburg, Russia), 1995, p. 236.
35. Nolas G. S., Slack G. A., Morelli D. T., Tritt T. M., Ehrlich A. C., The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, p. 4002-4008.
36. Sales B. C., Mandrus D., Williams R. K., Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials. *Science*, 1996, vol. 272, p. 1325-1328.
37. Takabatake T., Matsuoka E., Narazu S., Hayashi K., Morimoto S., Sasakawa T., Umeo K., Sera M., Roles of spin fluctuations and rattling in magnetic and thermoelectric properties of  $AT_4Sb_{12}$  ( $A = Ca, Sr, Ba, La; T = Fe, Ru, Os$ ). *Physica B: Cond. Matter*, 2006, vol. 383, Nr. 1, p. 93-102.
38. Sales B. C.,  $\hat{\text{In}}$ : Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 2003, ed. by K. A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, and V. K. Pecharsky (Elsevier, Amsterdam, 2003), vol. 33, p. 1–34.
39. Morelli D.T., Meisner G. P., Low temperature properties of the filled skutterudites  $CeFe_4Sb_{12}$ . *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, p. 3777 – 3781.
40. Nolas G. S., Johnson D., Mandrus D. G., Thermoelectric materials and devices.  $\hat{\text{In}}$ : Proceedings 2002 Materials Research Society. Warrendale, PA, 2002, vol. 691.
41. Rogl P., Rogl G., Grytsiv A., Bauer E., Spenger F., High-ZT thermoelectric skutterudites for energy conversion.  $\hat{\text{In}}$ : Proceedings of ICT& ECT – 2015, Dresden, Germany, 2015.
42. Shi X., Yang J., Salvador J. R., Multiple – filled skutterudites: high thermoelectric figure-of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, p. 7837 – 7846.
43. Nolas G. S., Slack G. A., Schujman S. B., Semiconducting clathrates: a phonon electron crystal material with potential for thermoelectric applications glass.  $\hat{\text{In}}$ : Tritt TM (ed.) *Semiconductors and Semimetals. Recent Trends in Thermo- electric Materials Research*, Academic Press, San Diego, 2000, vol. 69, p. 255–300.



44. Nolas G. S., Slack G. A., Thermoelectric clathrates. *American Scientist*, 2001, vol. 89, p.136–141.
45. Nolas, G. S., Cohn J. L., Slack G. A., Schujman S. B., Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric app. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 73, p. 178.
46. G. A. Slack. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 1997, vol.47, p. 478.
47. Han C., Li Z., Dou S., Recent progress in thermoelectric materials. *Chinese Science Bulletin*, 2014, vol. 59, nr. 18, p. 2073-2091.
48. Saramat A., Svensson G., Palmqvist A., Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 99, p. 023708.
49. Blake P., Latturner S., Bryan J. D., Stucky G. D., Metiu H., Structure and stability of the clathrates  $\text{Ba}_8\text{In}_{16}\text{Sn}_{30}$ . *J. Chem. Phys.*, 2001, vol. 114, p. 10063.
50. Yamamoto A., Thermoelectric power generation using Ba-Ga-Sn clathrate module. *In: 29<sup>th</sup> ICT(2010) Proceedings*, 2010.
51. Takabatake T., *In: NEDO document No. 20130000000642*, 2013.
52. Kishimoto K., Tsuchiya Y., Koyanagi T., Nagase K., Takazawa H., Ishikawa Y., Akai K., Asada H., Yamamoto A., Segmented thermoelectric modules using type-VIII Ba-Ga-Sn and type-I Ba-Ga-Ge clathrate compounds *In: Proceedings of ICT & ECT – 2015, Dresden, Germany*, 2015.
53. Poon S. J., Electronic and thermoelectric properties of half- Heusler alloys. *In: Tritt TM (ed.) Semiconductors and Semimetals. Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, Academic Press, San Diego, 2000, vol. 70, p. 37–76.
54. Xie W., Weidenkaff A., Tang X., Zhang Q., Poon J., Tritt T. M., Recent Advances in Nanostructured Thermoelectric Half-Heusler Compounds. *Nanomaterials*, 2012, vol. 2, p. 379-412.
55. Tobola J., Pierre J., Kaprzyk S., Skolozdra R.V., Kouacou M. A., Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration. *J. Phys. Condens. Mat.*, 1998, vol. 10, p. 1013–1032.
56. Poon, S. J., Tritt T. M., Xi Y., Bhattacharya S., Ponnambalam V., Pope A. L., Littleton R. T., Browning V. M., Bandgap Features and Thermoelectric Properties of Ti-Based Half-Heusler Alloys. *In: Proceedings of Eighteenth International Conference on Thermoelectrics*, Maryland, MD, USA, 1999, p. 45–51.

57. Cook B. A., Meisner G. P., Yang J., Uher C., High Temperature Thermoelectric Properties of MNiSn (M = Zr, Hf). In: Proceedings of Eighteenth International Conference on Thermoelectrics, Maryland, MD, USA, 1999, p. 64–67.
58. Snyder G. J., Toberer E. S., Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.*, 2008, vol. 7, p. 105–114.
59. Yu C., Zhu T.-J., Shi R.-Z., Zhang Y., Zhao X.-B., He J., High-performance half-Heusler thermoelectric materials  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$  prepared by levitation melting and spark plasma sintering. *Acta Mater.*, 2009, vol. 57, p. 2757–2764.
60. Qiu P., Huang X., Chen X., Chen L., Enhanced thermoelectric performance by the combination of alloying and doping in TiCoSb-based half-Heusler compounds. *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, p. 103703.
61. Culp S. R., Simonson J. W., Poon S. J., Ponnambalam V., Edwards J., Tritt T. M., (Zr,Hf)Co(Sb,Sn) half-Heusler phases as high-temperature (>700°C) p-type thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 93, p. 022105.
62. Yan X., Joshi G., Liu W., Lan Y., Wang H., Lee S., Simonson J.W., Poon S. J., Tritt T. M., Chen G., Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type half-Heuslers. *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, p. 556–560.
63. Xie H. H., Yu C., Zhu T. J., Fu C. G., Snyder G. J., Zhao X. B., Increased electrical conductivity in fine-grained (Zr,Hf)NiSn based thermoelectric materials with nanoscale precipitates. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 100, p. 254104.
64. Takas N. J., Sahoo P., Misra D., Zhao H., Henderson N. L., Stokes K., Poudeu P. F. P., Effects of Ir substitution and processing conditions on thermoelectric performance of p-type  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}$  half-Heusler alloys. *J. Electron. Mater.*, 2011, vol. 40, p. 662–669.
65. Joshi G., Yan X., Wang H., Liu W., Chen, G., Ren Z., Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an n-type half-Heusler compound by the nanocomposite approach. *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 643–647.
66. Xie W. J., He J., Zhu S., Su X. L., Wang S. Y., Holgate T., Graff J. W. Ponnambalam V., Poon S. J., Tang X. F., Zhang Q. J., Tritt T. M., Simultaneously optimizing the independent thermoelectric properties in (Ti,Zr,Hf)(Co,Ni)Sb alloy by in situ forming InSb nanoinclusions. *Acta Mater.*, 2010, vol. 58, p. 4705–4713.
67. Snyder G. J., Christensen M., Nishibori E., Caillat T., Iversen B.B., Disordered zinc in  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties. *Nature Mater.*, 2004, vol.4, p. 458.

68. Caillat T., Fleurial J. P., Borshchevsky A., Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, vol. 58, p. 1119.
69. Mahan G., Benedicks effect: Nonlocal electron transport in metals. *Phys. Rev. B* 43, 1991, p. 3945.
70. Anatyshuk L.I., Bulat L.P., Thermoelectric phenomena under large temperature gradients. *In: CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 2005), p. 3–8.
71. Terasaki I., High-temperature oxide thermoelectrics. *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, p. 053705.
72. Koumoto K., Terasaki I., Funahashi R., Complex oxide materials for potential thermoelectric applications. *In: MRS Bull.*, 2006, vol. 31, p. 206.
73. He J., Liu Y. F., Oxide thermoelectrics: the challenges, progress and outlook. *J. Mater. Research*, 2011, vol. 26, p. 1762 – 1772.
74. Dresselhaus M. S., Chen G., Tang M. Y., Yang R., Lee H., Wang D., Gogna P., New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, nr. 8, p. 1043–1053.
75. Hicks L. D., Dresselhaus M. S., Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Physical Review B*, 1993, vol. 47, nr. 24, p.16631–16634.
76. Hicks L. D., Dresselhaus M. S., Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 47, nr. 19, p. 12727.
77. Casian A., Violation of the Wiedemann-Franz law in quasi-one-dimensional organic crystals. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, nr. 15, p. 155415.
78. Hicks L. D., Harman T. C., Dresselhaus M. S., Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 63, p. 3230.
79. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, vol. 413, p. 597–602.
80. Chowdhury I., Prasher R., Lofgreen K., Chrysler G., Narasimhan S., Mahajan R., On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics. *Nature Nanotechnology*, 2009, vol. 4, p. 235–238.
81. Urban J. J., Talapin D. V., Shevchenko E. V., Kagan C. R., Murray C. B., Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled PbTe/ Ag<sub>2</sub>Te thin films. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, p. 115–121.

82. Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S., Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 1996, vol. 53, R10493(R).
83. Rogacheva E. I., Nashchekina O. N., Meriuts A. V., Lyubchenko S. G., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Quantumsize effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86, p. 063103.
84. Casian A., Sur I., Scherrer H., Dashevsky Z., Thermoelectric properties on n-type PbTe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te quantum wells. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, p. 15965.
85. Sur I., Casian A., Balandin A., Electronic thermal conductivity and the thermoelectric figure of merit of *n*-type PbTe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te quantum wells. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69, p. 035306.
86. Chen Z.-G., Han G., Yang L., Cheng L., Zou J., Progress in Natural Science : Materials International Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, vol. 22, nr. 6, p. 535-549.
87. Bejenari I., Kantser V., Thermoelectric properties of bismuth telluride nanowires in the constant relaxation-time approximation. *Phys. Rev. B*, 2008, vol. 78, p. 115322.
88. Zhao X. B., Ji X. H., Zhang Y. H., Zhu T. J., Tu J. P., Zhang X. B., Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 86, p. 062111.
89. Zhang G., Yu Q., Wang W., Li X., Nanostructures for thermo- electric applications: synthesis, growth mechanism, and property studies. *Advanced Materials*, 2010, vol. 2, p. 1959–1962.
90. Scherrer H., Scherrer S., Casian A., Sur I., Sandu A., Effect of one-dimensional electrical conduction on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Low. Dim. Struct.*, 1997, vol. 10, p. 77-84.
91. Hochbaum A. I., Chen R., Delgado R. D., Liang W., Garnett E. C., Najarian M., Enhanced thermoelectric perfor- mance of rough silicon nanowires. *Nature*, 2008, vol. 451, p. 163.
92. Zhou F., Seol J. H., Moore A. L., Shi L., Ye Q. L., Scheffler R., One-dimensional electron transport and thermopower in an individual InSb nanowire. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, vol. 18, p. 9651–9657.
93. Klokishner S., Varret F., Linares J., Effect of hydrostatic pressure on phase transitions in spin-crossover 1D systems. *Chem.Phys.*, 2000, vol. 255, p. 317-323.

94. Springholz G., Holy V., Pinczolits M., Bauer G., Self-organized growth of three-dimensional quantum-Dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant. *Science*, 1998, vol. 282, p. 734.
95. Springholz G., Pinczolits M., Mayer P., Holy V., Bauer G., Kang H. H., Salamanca-Riba L., Tuning of Vertical and Lateral Correlations in Self-Organized PbSe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te Quantum Dot Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 84, p. 4669.
96. Harman T. C., Taylor P. J., Walsh M. P., LaForge B. E., Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 2002, vol 297, p. 2229–2232.
97. Androulakis J., Hsu K.F., Pcionek R., Kong H., Uher C., Dangelo J. J., Nanostructuring and high thermoelectric efficiency in p-type Ag(Pb<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>)<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>. *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, p. 1170–1174.
98. Joshi G., Lee H., Lan Y., Wang X., Zhu G., Wang D., Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p- type silicon germanium bulk alloys. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, p. 4670– 4674.
99. Wang X. W., Lee H., Lan Y. C., Zhu G. H., Joshi G., Wang D. Z., Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, p. 193121.
100. Vining C. B., ZT~ 3.5: Fifteen Years Progress and Things to Come. *In: Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoel.*, 2007, Odessa, p. 5-10.
101. Harman T. C., Walsh M. P., LaForge B. E., Turner G. W., Nanostructured Thermoelectric Materials. *J. Electronic Mater.*, 2005, vol. 34, p. L19-L22.
102. Dubey N., Leclerc M., Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2011, vol. 49, p. 467–475.
103. Wang C., Dong H., Hu W., Liu Y., Zhu D., Semiconducting  $\pi$ -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics. *Chem. Rev.*, 2011, vol. 112, p. 2208-2267.
104. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, p. 578–580.
105. Heeger A. J., Semiconducting polymers: the Third Generation. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 2354-2371.
106. Park Y., Yoon C., Lee C., Shirakawa H., Suezaki Y., Akagi K. *In: Synth. Met.*, 1989, vol. 28, D29–D34.

107. Yan H., Sada N., Toshima N., Thermal transporting properties of electrically conductive polyaniline films as organic thermoelectric materials. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2002, vol. 69, p. 881-887.
108. Liu J., Yang R. G., Length-dependent thermal conductivity of single extended polymer chains. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 86, p. 104307.
109. Pal S., Balasubramanian G., Puri I. K., Reducing thermal transport in electrically conducting polymers: Effect of ordered mixing of polymer chains. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, p. 023109.
110. Zuzok R., Kaiser A. B., Pukacki W., Roth S., Thermoelectric power and conductivity of iodine-doped "new" polyacetylene. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, p. 1270–1275.
111. Moses D., Denenstein A., Experimental determination of the thermal conductivity of a conducting polymer: Pure and heavily doped polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 1984, vol. 30, p. 2090–2097.
112. Holland E. R., Pomfret S. J., Adams P. N., Abell L., Monkman A. P., Doping dependent transport properties of polyaniline-CSA films. *Synth. Met.*, 1997, vol. 84, p. 777–778.
113. H. Anno, M. Hokazono, F. Akagi, M. Hojo, N. Toshima, Thermoelectric Properties of Polyaniline Films with Different Doping Concentrations of ( $\pm$ )-10-Camphorsulfonic Acid. *J. Electron. Mater.*, 2012, vol. 42, p. 1346–1351.
114. Aich R., Blouin N., Bouchard A., Leclerc M., Electrical and Thermoelectrical Properties of Poly(2,7-carbazole) Derivatives. *Chem. Mater.*, 2009, vol. 21, p. 751–757.
115. Hiroshige Y., Ookawa M., Toshima N., Thermoelectric figure-of-merit of iodine-doped copolymer of phenylenevinylene with dialkoxyphenylenevinylene. *Synth. Met.*, 2007, vol. 157, p. 467–474.
116. Sun Y., Sheng P., Di C., Jiao F., Xu W., Qiu D., Zhu D., Organic thermoelectric materials and devices based on p- and n-type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s. *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 932–937.
117. Winther-Jensen B., West K., Vapor-phase polymerization of 3, 4-ethylenedioxythiophene: A route to highly conducting polymer surface layers. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, p. 4538–4543.
118. Kim J. Y., Jung J. H., Lee D. E., Joo J., Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synth. Met.*, 2002, vol. 126, p. 311–316.

119. Chang K. C., Jeng M. S., Yang C. C., Chou Y. W., Wu S. K., Thomas M. A., Peng Y. C., The Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ Poly(4-styrenesulfonate) Thin Films. *J. Electron. Mater.*, 2009, vol. 38, p. 1182–1188.
120. Bubnova O., Khan Z. U., Malti A., Braun S., Fahlman M., Berggren M., Crispin X., Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, p. 429–433.
121. Kim G. H., Shao L., Zhang K., Pipe K. P., Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nat. Mater.*, 2013, vol. 12, p. 719–723.
122. Xuan Y., Thermoelectric properties of conducting polymers: The case of poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 82, p. 115454.
123. Ashby S. P., Garcia-Canadas J., Min G., Chao Y., Measurement of Thermoelectric Properties of Phenylacetylene-Capped Silicon Nanoparticles and Their Potential in Fabrication of Thermoelectric Materials. *J. of Electronic Materials*, 2013, vol. 42, p. 1495.
124. Sun X., Zhang L., Di C., Wen Y., Guo Y., Zhao Y., Yu G., Liu Y., Morphology optimization for the fabrication of high mobility thin-film transistors. *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, p. 3128.
125. Harada K., Sumino M., Adachi C., Tanaka S., Miyazaki K., Improved thermoelectric performance of organic thin-film elements utilizing a bilayer structure of pentacene and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ). *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 96, p. 253304.
126. Hayashi K., Shinano T., Miyazaki Y., Kajitani T., Fabrication of iodine-doped pentacene thin films for organic thermoelectric devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 109, p. 023712.
127. Jérôme D., Schulz H., Organic conductors and superconductors. *Adv. Phys.*, 1982, vol. 31, p. 299.
128. Jérôme D., Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF–TCNQ to Superconducting (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, nr. 11, p. 5565-5592.
129. Casian A., Balandin A. A., Dusciac V., Dusciac R., Modeling of the Thermoelectric Properties in Quasi-One-Dimensional Organic Semiconductors. In: Proceedings ICT '02. 21<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, 2002, Long Beach, USA, p. 310-314.
130. Ferraris J., Finnegan T., Electric susceptibility and d.c. conductivity of crystalline TTF-TCNQ. *Solid State Commun.*, 1976, vol. 18, nr. 9-10, p. 1169-1173.

131. Chaikin P., Kwak J., Jones T., Garito A., Heeger A., Thermoelectric Power of Tetrathiofulvalinium Tetracyanoquinodimethane. *Phys. Rev. Lett.*, 1973, vol. 31, p. 601.
132. Bernstein U., Chaikin P., Pincus P., TTF-TCNQ A Zero Band Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 1975, vol. 34, p. 271.
133. 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.
134. Itahara H., Maesato M., Asahi R., Yamochi H., Saito G., Thermoelectric Properties of Organic Charge-Transfer Compounds. *J. Electron. Mater.*, 2009, vol. 38, p. 1171.
135. Hilti B., Mayer C. W., Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, (TTT)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Helvetica Chimica Acta*, 1978, vol. 61, nr. 40, p. 501–511.
136. Buravov L., Eremenko O., Lyubovskii R., Yagubskii E., Structure and electromagnetic properties of a new high-conductivity complex TTT(TCNQ)<sub>2</sub>. *JETP*, 1974, vol. 20, nr. 7, p. 208–209.
137. Sanduleac I., Balmuş I., Casian A., Transport Properties of Nanostructured Organic Crystal of TTT(TCNQ)<sub>2</sub>. *Proceedings of ICTEI – 2015*, p. 204-206,
138. Sanduleac I., Casian A., TTT(TCNQ)<sub>2</sub> as prospective thermoelectric *n* – type material. *Proceedings of ICT&ECT – 2015*.
139. Casian A., Sanduleac I., Prospect Nanostructured Material for Thermoelectric Sensors of Infrared Radiations, *IFMBE Proc. Springer*, 2015, V. 55, 218-221, DOI: 10.1007/978-981-287-736-9\_54.
140. Sanduleac I., Expected thermoelectric properties of nanostructured TTT(TCNQ)<sub>2</sub> crystals. *Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light*, Abstract, 2015, p.29.
141. Sanduleac I., Casian A., Nanostructured TTT(TCNQ)<sub>2</sub> Organic Crystals as Promising Thermoelectric *n*-Type Materials: 3D Modeling. *Journal of Electronic Materials*, 2015, vol. 45, nr. 3, p. 1316–1320.
142. Kaminskii V. F., Khidekel' M. L., Lyubovskii R. B., Metal–insulator phase transition in TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> affected by iodine concentration. *Phys. Status Solidi A*, 1977, vol. 44, p. 77-82.
143. Casian A., Sanduleac I., Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and Experiment. *Journal of Electronic Materials*, 2014, vol. 43, nr. 10, p. 3740-3745.



144. Wang Y., Zhou J., Yang R., Thermoelectric Properties of Molecular Nanowires. *J. Phys. Chem.*, 2011, vol. 115, nr. 49, p. 24418-24428.
145. Casian A., Dusciac V., Coropceanu I., Huge carrier mobilities expected in quasi-one-dimensional organic crystals. *Physical Review B*, 2002, vol. 66, nr. 16, p. 165404.
146. Casian A., Dashevsky Z., Scherrer H., Dusciac V., Dusciac R. În: Proc. of 22nd Intern. Conf. on Thermoel., La Grande-Motte, France, IEEE, Piscataway, NJ, 2004, p. 330-335.
147. Casian A., Balandin A. A., Dusciac V., Dusciac R., Modeling of the Thermoelectric Properties of Quasi-One-Dimensional Organic Semiconductors. În: Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT '02. Twenty-First International Conference on Thermoelectricity, p. 1-4.
148. Casian A. În: Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, cap. 36.
149. Casian A., Prospects of the thermoelectricity based on organic materials. *J. of Thermoelectricity*, 2007, nr. 3, p. 45.
150. Casian A., Dusciac V., Dusciac R., Low Dimensional Organic Compounds as Promising Thermoelectric Materials. Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoel., 2007, Odessa, p. 41-46.
151. Casian A., Sanduleac I., Prospects of the Thermoelectricity Based on Organic Materials. The 39<sup>th</sup> ARA Congress, 2015, Abstract.
152. Ferraris J., Cowan D. O., Walatka V. V., Perlstein J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, p. 948.
153. Kistenmacher T. J., Phillips T. E., Cowan D. O., The crystal structure of the 1:1 radical cation-radical anion salt of 2,2'-bis-1,3-dithiole (TTF) and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ). *Acta Cryst. B*, 1974, vol. 30, p. 763.
154. Rovira C., Tarres J., Structural and electronic properties of the one-dimensional organic metal bis(thiodimethylene) – tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane. *Physical Review B*, 1995, vol. 52, nr. 12, p. 8747-8758.
155. Eremenko O. N., Khidekel' M. L., Fedutin D. N., Yagubskii E. B. În: *Izv. Acad. Nauk SSSR Ser Khim.*, 1972, p. 984.
156. Perlstein J. H., Ferraris J. P., Walatka V. V., Cowan D. O., Candela G. A. În: AIP Conference Proceedings on Magnetism and Magnetic Materials, 1972, vol.10, American Institute of Physics, New York, p. 1494.

157. Shchegolev I. F., Yagubskii E. B., Cation-radical salts of tetrathiotetracene and tetraselenotetracene: synthetic aspects and physical properties. *In: Extended Linear Chain Compounds*, Miller, I.S., ed., Plenum Press, New York, 1982, vol. 2, p. 385.
158. Buravov L. I., Eremenko O. N., Lyubovskii R. B., Rozenberg L. P., Khidekel' M. L., Shibaeva R. P., Shchegolev I. F., Yagubskii E. B. *JETP Letters*, 1974, vol. 20, p. 457.
159. Buravov L. I., Zvereva G. I., Kaminskii V. F., Rozenberg L. P., Khidekel' M. L., Shibaeva R. P., Shchegolev I. F., Yagubskii E. B. *Chem. Commun.*, 1976, p. 720.
160. Karimov Yu. S., Zvereva G. I., Yagubskii E. B. *JETP Letters*, 1979, vol 30, p. 290.
161. Hilti B., Mayer C.W. *In: Ger. Offen.*, 1997, vol. 26, p. 417-442.
162. Isset L. G., Perez-Albuerne E. A., Low temperature metallic conductivity in bis(tetrathiotetracene) triiodide, a new organic metal. *Solid State Commun.*, 1977, vol. 21, p. 433-435.
163. Shibaeva R. P. *In: Extended Linear Chain Compounds*, Miller, I.S., ed., Plenum Press, New York, 1982, vol. 2.
164. Issett L., Magnetic susceptibility, electrical resistivity, and thermoelectric power measurements of bis (tetrathiotetracene)-triiodide. *Physical Review B*, 1978, vol. 18, nr. 1, p. 439–447.
165. Ансельм А.И., Введение в теорию полупроводников. Москва, 1978.
166. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Физматлит, 2004.
167. Зубарев Д. Н., Двухвременные функции Грина в статистической физике. *УФН*, 1960, vol. 71, p. 71–116.
168. Ланг И. Г., Фирсов Ю. А. *In: ЖЭТФ*, 1962, vol. 43, nr. 5(11), p. 1843.
169. Келдыш Л.В. Диаграмная техника для неравномерных процессов, *ЖЭТФ*, 47, 1515, 1964.
170. Бонч –Бруевич В. Л., Калашников С. Г., Физика полупроводников, М.: Наука, 1977.
171. Casian A., Sanduleac I., Transversal electrical conductivity of quasi-one-dimensional tetrathiotetracene-iodide crystals, *Conferința Fizicienilor din Moldova*, 2014, Abstract, p.18 – 19.
172. Casian A., Dusciac V., Niciu V., Thermoelectric Opportunities of Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide. *J. Thermoelectricity*, 2009, vol. 2, p. 33-39.

173. Casian A., Stockholm J., Dusciac V., Nicik V., Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene-Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects. *J. Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2009, vol. 4, p. 95-100.
174. Casian A., Balmuş I., Sanduleac I., Organic nanostructured material for thermoelectric sensors of infrared radiations. *Proceedings ICNBME - 2013*, 61, p. 1-4.
175. Sanduleac I., Casian A., Effect of interchain interaction on the electrical conductivity and thermopower of  $TTT_2I_3$  crystals, *Moldavian Journal of Physical Sciences*, ISSN 1810-648X, Vol.12, No. 1-2, 2013, p. 32-39.
176. Sanduleac I., Balmuş I., Casian A., Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals with High Degree of Perfection. *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Proceedings*, 2013, Vol.1, p. 108 – 111.
177. Casian A., Sanduleac I., Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2012, vol. 7, nr. 7, p. 706-711.
178. Casian A., Sanduleac I., Organic Thermoelectric Materials: New Opportunities. *Journal of Thermoelectricity*, 2013, nr. 3, p. 11–20.
179. Sanduleac I., Casian A., Pflaum J., Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2014, vol. 9, nr. 2, p. 247–252.
180. Casian A., Sanduleac I., Thermoelectric power factor of tetrathiotetracene-iodide organic crystals in the 3D model, *Abstract book, MSCMP – 2014*, p.233.
181. Sanduleac I., Balmuş I., Casian A.,  $TTT_2I_3$  organic crystals: 3D modeling of thermoelectric properties. *The 8'th International Conference on Microelectronic and Computer Science, Proceedings*, 2014, p. 20 – 23
182. Sanduleac I., Balmuş I., Casian A., Three dimensional modeling of the kinetic coefficients of  $TTT_2I_3$  organic crystals. *Conferința Jubiliară a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*, 2014, p.136-139.
183. Casian A., Sanduleac I., Prospects of the Thermoelectricity Based on Organic Materials, *The 39<sup>th</sup> ARA Congress, Abstract*, July 28 – 31, 2015, Frascati, Italia.
184. Casian A., Sanduleac I., Thermoelectric properties of nanostructured tetrathiotetracene iodide crystals: 3D modeling. *Materials Today: Proceedings*, 2015, vol. 2, nr. 2, p. 504-509.

185. Sanduleac I., Thermoelectric Power Factor of TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> quasi-one-dimensional organic crystals in the 3D physical model. *Journal of Thermoelectricity*, 2014, nr. 4, p. 50–56.
186. 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.
187. Casian A., Pflaum J., Sanduleac I., Prospects of Low Dimensional Organic Materials for Thermoelectric Applications. *Journal of Thermoelectricity*, 2015, nr. 1, p. 16-26.
188. 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.
189. 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.
190. Chaikin P. M., Gruner G., Shchegolev I. F., Yagubskii E. B., Thermoelectric power of TTT<sub>2</sub>I<sub>3+δ</sub>. *Solid State Commun.*, 1979, vol. 32, nr. 11, p.1211-1214.
191. 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. 174.
192. <http://www.hi-z.com/hz-14.html>
193. Sanduleac I., Balmuş I., Casian A., Thermoelectric properties of a  $p - n$  module made of organic materials, *Conferinta Tehnico-Stiintifica a Colaboratorilor, Doctoranzilor si Studentilor UTM*, 2015
194. <http://h2esot.com/>

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Sanduleac Ionel

Semnătura 

Data: 05.09.2016

## Curriculum Vitae

### INFORMAȚII PERSONALE



**Nume, prenume**

**Sanduleac Ionel**

**Adresă**

Republica Moldova, or. Chișinău, str. Studenților 7/1

**Telefon**

068039816

**E-mail**

**sanduleac\_ionel@yahoo.com**

**Naționalitate**

Român

**Data nașterii**

15.04.1989

### EXPERIENȚĂ

### PROFESIONALĂ

- Universitatea Tehnică a Moldovei – lector universitar  
Perioada: 01.11.2015 – prezent.
- Universitatea Tehnică a Moldovei – doctorand  
Perioada: 01.11.2012 – 01.11.2015
- AȘM, IFA – cercetător științific stagiar al Laboratorului Fizica Statistică și Nucleară  
Perioada: 01.11.2010 – 31.10.2012
- AȘM, IFA - inginer coordonator al Laboratorului Teoria Semiconductorilor și Electronica Cuantică  
Perioada: 01.01.2010 – 01.11.2010
- AȘM, IFA - inginer categoria 1 al Laboratorului Teoria Semiconductorilor și Electronica Cuantică  
Perioada: 01.09.2009 – 01.01.2010
- Proiect Național Instituțional **14.02.116F**.  
Perioada 2015 – 2018.
- Proiect internațional colaborativ **FP7: H2ESOT, nr. 308768**.  
Perioada 2013 – 2015.
- Proiect Național Instituțional **11.817.05.13F**.  
Perioada 2011 – 2014.

### PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE DE CERCETARE ȘI DEZVOLTARE

## EDUCAȚIE ȘI FORMARE

- Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică, ciclul III, specialitatea de doctorat „131.03- Fizica statistică și cinetică”.

Perioada: 01.11.2012 – 01.11.2015

- Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea Fizică și Inginerie, ciclul II, specializarea „Fizica Teoretică”.

Perioada: 2010 – 2012.

Tipul calificării / diploma obținută: master în științe exacte

Nivelul de clasificare al formei de instruire: 2 ani (master),  
180 credite academice in sistemul ECTS

- Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea Fizică și Inginerie, ciclul I, specializarea „Fizica”.

Perioada: 2007 – 2010.

Tipul calificării / diploma obținută: licențiat în științe exacte

Nivelul de clasificare al formei de instruire: 3 ani (licență),  
180 credite academice in sistemul ECTS

## Domeniile de interes științific

Termoelectricitate, fizica compușilor organici.

## Publicații

12 articole și 11 comunicate la conferințe (4 naționale și 12 internaționale)

## Olimpiade și conferințe

- Conferința Tehnico-Stiințifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studentilor UTM Chișinău, Moldova, 26 – 28 Noiembrie, 2015.
- Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light, Chișinău, Moldova, 23 – 26 Septembrie, 2015.
- 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering „ICNBME – 2015”, Chișinău, Moldova, 23 – 26 Septembrie, 2015.
- The 39<sup>th</sup> ARA Congress, Italia, 20 – 31 Iulie, 2015.
- 34<sup>th</sup> Annual International Conference on Thermoelectrics & 13<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics „ICT&ECT – 2015”, Dresden, Germania, 28 Iunie – 2 Iulie, 2015.
- 5<sup>th</sup> International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics „ICTEI – 2015”, Chișinău, Moldova, 20 – 23 Mai, 2015.
- XVI International Forum of Thermoelectricity, Paris, Franța, 19 – 22 Mai, 2015.

**Premii, mențiuni, distincții**

**Aptitudini sociale**

**Limba maternă**

**Limbi străine cunoscute**

- Conferința Jubiliară a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, *Chișinău, Moldova, 20 Octombrie, 2014.*
- Conferința Fizicienilor din Moldova „**CFM – 2014**”, *Chișinău, Moldova, 9 – 10 Octombrie, 2014.*
- 8<sup>th</sup> International Conference on Microelectronic and Computer Science „**ICMCS – 2014**”, *Chișinău, Moldova, 22 – 25 Octombrie, 2014.*
- 12<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics „**ECT – 2014**”, *Madrid, Spania, 24 – 26 Septembrie, 2014.*
- 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics „**MSCMP – 2014**”, *Chișinău, Moldova, 16 – 19 Septembrie, 2014.*
- 11<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics „**ECT – 2013**”, *Noordwijk, Olanda, 18 – 20 Noiembrie, 2013.*
- Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, *Chișinău, Moldova, 15 – 23 Noiembrie, 2013.*
- XV Forum of Thermoelectricity, *Tallin, Estonia, 21 – 24 Mai, 2013.*
- 2-nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering „**ICNBME – 2013**”, *Chișinău, Moldova, 18 – 20 Aprilie, 2013.*
- Olimpiada Republicană de Fizică, Diploma de mențiune, *Chișinău, 2007.*
- Olimpiada Republicană de Fizică, Diploma de mențiune, *Chișinău, 2006.*

Premiul Bursa Guvernului pentru doctoranzi pe anul 2015

Comunicabilitate, responsabilitate, perseverență, stăruință, seriozitate.

Limba română

Limba engleză – nivel intermediar

Limba franceză – nivel intermediar

Limba rusă – nivel intermediar



## LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

ale dlui Sanduleac Ionel

(numele, prenumele)

cercetător științific stagiar, lector universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei

(gradul științific, funcția, instituția în care activează)

### LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE

#### 1. Articole în diferite reviste științifice

1.1. în reviste internaționale cotate ISI și SCOPUS

1. ANATOLIE CASIAN, IONEL SANDULEAC, **Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide**. *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics*, Vol. 7, No. 7, 2012, pp. 706-711(6), doi: 10.1166/jno.2012.1408. **IF = 0.479**.
2. ANATOLIE CASIAN, IONEL SANDULEAC, **Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and Experiment**. *J. of Electronic Materials*, Vol. 43, No.10, p. 3740-3745, 2014, doi: 10.1007/s11664-014-3105-6. **IF = 1.798**
3. IONEL SANDULEAC, ANATOLIE CASIAN, JENS PFLAUM, **Thermoelectric properties of nanostructured tetrathiotetracene-iodide crystals in a two-dimensional model**., *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics*, Vol.9, No.2, p. 247 – 252, 2014, doi: 10.1166/jno.2014.1574. **IF = 0.369**
4. IONEL SANDULEAC, ANATOLIE CASIAN, **Nanostructured TTT(TCNQ)2 Organic Crystals as Promising Thermoelectric n-Type Materials: 3D Modeling**, *J. of Electronic Materials*, Vol. 45, No. 3, p. 1316-1320, 2016. doi: 10.1007/s11664-015-4018-8 **IF = 1.798**

1.2. în reviste din străinătate recunoscute

1. ANATOLIE CASIAN, IONEL SANDULEAC, **Organic thermoelectric materials: new opportunities**. *J. of Thermoelectricity*, No.3, p. 11 – 20, 2013, ISSN 1607 – 8829. **Scimago, SJR 0.1, IF = 0.023**.
2. IONEL SANDULEAC, **Thermoelectric power factor of TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> quasi-one-dimensional crystal in the 3D physical model**, *J. of Thermoelectricity*, No. 4, p. 50 – 56, 2014. ISSN 1607 – 8829. **Scimago, SJR 0.1, IF = 0.023**
3. ANATOLIE CASIAN, JENS PFLAUM, IONEL SANDULEAC, **Prospects of low dimensional organic materials for thermoelectric applications**, *J. of Thermoelectricity*, N.1, pp. 16 – 26, 2015. **Scimago, SJR 0.1, IF = 0.023**

4. ANATOLIE CASIAN, IONEL SANDULEAC, **Thermoelectric properties of nanostructured tetrathiotetracene iodide crystals: 3D modeling**, *Materials Today: Proceedings*, Vol.2, Issue 2, p. 504 – 509, 2015. doi:10.1016/j.matpr.2015.05.069
5. ANATOLIE CASIAN, IONEL SANDULEAC, **Prospects of the Thermoelectricity Based on Organic Materials**, *Proceedings of the 39th ARA Congress*, p. 47 – 51, 2015
6. ANATOLIE CASIAN, IONEL SANDULEAC, **Prospect Nanostructured Material for Thermoelectric Sensors of Infrared Radiations**, *IFMBE Proc. Springer*, V. 55, 218-221, 2015. DOI: 10.1007/978-981-287-736-9\_54.

1.3. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, **categoria B.**

1. IONEL SANDULEAC, ANATOLIE CASIAN, **Effect of interchain interaction on the electrical conductivity and thermopower of TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> crystals**, *Moldavian Journal of Physical Sciences*, ISSN 1810-648X, Vol.12, No. 1-2, 2013, p. 32-39.
2. IONEL SANDULEAC, **Effect of 2D phonon spectrum on the electrical conductivity and thermopower of tetrathiotetracene-iodide crystals**, *Mold. Journal of the Physical Sciences*, 2014, vol.13, Nr. 3-4, 138-143.

## 2. Materiale/ teze la forurile științifice

2.1. conferințe internaționale (peste hotare)

1. IONEL SANDULEAC, ANATOLIE CASIAN, **TTT(TCNQ)<sub>2</sub> as prospective thermoelectric n – type material**, 34<sup>th</sup> Annual International Conference on Thermoelectrics & 13<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics (ICT&ECT – 2015), June 28 – July 2, Abstract, Dresden, Germany.
2. ANATOLIE CASIAN, IONEL SANDULEAC, **Prospects of the Thermoelectricity Based on Organic Materials**, The 39<sup>th</sup> ARA Congress, Abstract, July 28 – 31, 2015, Frascati, Italia.

2.2. conferințe internaționale în republică

1. ANATOLIE CASIAN, ION BALMUȘ, IONEL SANDULEAC, **Organic nanostructured material for thermoelectric sensors of infrared radiations**. *Proceedings of 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 61, p. 1-4, 2013
2. ANATOLIE CASIAN, IONEL SANDULEAC, **Thermoelectric power factor of tetrathiotetracene-iodide organic crystals in the 3D model**, *7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, 16-19 September 2014, Abstract Book, p.233, Chisinau, Moldova.
3. IONEL SANDULEAC, ION BALMUS, ANATOLIE CASIAN, **TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> organic crystals: 3D modeling of thermoelectric properties**, *8<sup>th</sup> International Conference on Microelectronic and Computer Science, Proceedings*, p. 20 – 23, October 22-25, 2014, Chisinau, Republic of Moldova.

4. IONEL SANDULEAC, ION BALMUȘ, ANATOLIE CASIAN, **Transport Properties of Nanostructured Organic Crystal of TTT(TCNQ)<sub>2</sub>**. *5<sup>th</sup> International Conference on Telecommunications, Electronics and Informatics (ICTEI – 2015), proceedings* pp. 204-206, UTM, 20 – 23 Mai, Chisinau, Moldova.
5. IONEL SANDULEAC, **EXPECTED THERMOELECTRIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TTT(TCNQ)<sub>2</sub> CRYSTALS**, *Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light*, Abstract, p.29, September 23 – 26, 2015, Chișinău, Moldova.

### 2.3. conferințe naționale

1. IONEL SANDULEAC, ION BALMUȘ, ANATOLIE CASIAN, **Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals with High Degree of Perfection**. *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Proceedings, Vol.1, p. 108 – 111, UTM, 15-23 Noiembrie 2013.*
2. ANATOLIE CASIAN, IONEL SANDULEAC, **Transversal electrical conductivity of quasi-one-dimensional tetrathiotetracene-iodide crystals**, *Conferința Fizicienilor din Moldova, Abstract, p.18 – 19, 22-25 Octombrie, 2014.*
3. IONEL SANDULEAC, ION BALMUȘ, ANATOLIE CASIAN, **Three dimensional modeling of the kinetic coefficients of TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> organic crystals**. *Conferința Jubiliară a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților proceedings, pp.136-139, 20 octombrie 2014, UTM, Moldova.*
4. IONEL SANDULEAC, ION BALMUȘ, ANATOLIE CASIAN, **THERMOELECTRIC PROPERTIES OF A p-n-MODULE MADE OF ORGANIC MATERIALS**, *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, 26-28 November, 2015, Chișinău, Moldova.*