

INTERPRETAREA, MODELAREA ȘI PERSPECTIVA TRANSPORTULUI TERMOELECTRIC ÎN CRISTALELE CVASIUNIDIMENSIONALE

Viorel DUȘCIAC

Catedra Fizica Teoretică

The main interpretations, theoretical modellings and perspectives of the thermoelectronic transport in organic cvasiunidimensional crystals have been analysed.

Introducere

În ultimele decenii materialele cu dimensionalitate redusă atrag atenție deosebită ca materiale cu proprietăți diverse și neobișnuite. Din acestea fac parte și cristalele organice cvasiunidimensionale. Datorită proprietăților electronice specifice, multe din aceste materiale și-au găsit aplicare în calitate de semiconductori, materiale pentru convertirea și înregistrarea informației, sisteme-modele pentru studierea proceselor electronice în obiecte mai complexe etc. S-au obținut rezultate importante atât la studierea proprietăților electronice, cât și la descrierea teoretică a transportului termoelectric al purtătorilor de sarcină. Aceste cercetări fundamentale și aplicative deschid noi posibilități și perspective de utilizare a lor în tehnologiile micro- și nanoelectronice.

Acest studiu prezintă o continuare a studiilor [1-2]. Studiul [1] cuprinde proprietățile generale ale compușilor cvasiunidimensionali organici. Studiul [2] cuprinde analiza comportării dependențelor de temperatură ale coeficienților cinetici în cristalele organice cvasiunidimensionale cu conductivitate electrică medie și înaltă. În acest studiu sunt descrise și analizate interpretările și teoriile modelării transportului termoelectric, precum și perspectiva utilizării proprietăților termoelectrice ale compușilor cvasiunidimensionali. În încheiere sunt formulate concluzii ce determină situația prezentă în cercetarea fenomenelor legate de transportul termoelectric în cristalele cvasiunidimensionale.

1. Interpretarea transportului termoelectric în cristalele cvasiunidimensionale

Teoria proprietăților cinetice ale compușilor cvasiunidimensionali întâmpină dificultăți considerabile, care nu permit în prezent edificarea unei teorii cantitative riguroase. Printre acestea trebuie de menționat numărul mare de constante de care depind proprietățile de transport ale compușilor cvasiunidimensionali; numărul mare de moduri fononice active; efectele tridimensionale (integralele de tunelare t_{\perp}) care determină forma concretă a spectrului electronic în condiții de simetrie destul de complicate; identificarea mecanismelor de împrăștiere; constantele de interacțiune dintre electronii unui fir, precum și dintre electronii diferitelor fire; dispersia spectrului fononic; prezența anomaliei Kohn (tranziție de structură) și un șir de alți factori (de exemplu, impurități, defecte etc.). Forma dependențelor experimentale, de exemplu, dependența de temperatură a rezistivității, evident, nu poate furniza informația suficientă. În aceste condiții, teoria, la rândul său, nu poate pretinde mai mult decât la stabilirea și înțelegerea calitativă a importanței mecanismelor de transport principale. Situația se complică și din cauza că rezistivitatea electrică la volum constant ρ_v (obținută din teorie) și la presiune constantă ρ_p (măsurată experimental) sunt diferite și adesea în compușii cvasiunidimensionali au diferite dependențe de temperatură [3].

La căutarea procedurilor de explicare a diversității proprietăților substanțelor cvasiunidimensionale savanții folosesc pentru clasificarea lor diferite scheme care se bazează pe particularități esențiale de structură și principii fizice.

Criterii simple pentru o clasificare potrivită a compușilor cvasiunidimensionali pot fi formulate dacă se ține cont de componentele principalele ale conductivității electrice, adică de densitatea purtătorilor de sarcină, n , și de mobilitatea lor, μ , [4]. Deoarece conductivitatea electrică, determinată de un singur tip de purtători de sarcină, este descrisă de expresia $\sigma = en\mu$, urmează că dependența de temperatură a mărimii σ se compune din dependențele de temperatură ale mărimilor n și μ . Acest fapt poate fi exprimat prin formula:

$$\sigma = AT^{-\alpha} \exp\left(-\frac{Ea}{k_0T}\right), \quad (1)$$

în care $T^{-\alpha}$ reprezintă dependența de temperatură a mobilității, iar $\exp\left(-\frac{Ea}{k_0T}\right)$ – dependența de temperatură a densității purtătorilor de sarcină. Mărimea Ea este energia de activare a electronilor (golurilor) liberi, iar constanta A se calculează din (1) utilizând valoarea experimentală a mărimii σ la temperatura camerei. Expresia (1) are maximum la temperatura $T_m = Ea/\alpha k_0$. În legătură cu acest fapt compușii cvasiunidimensionali sunt divizați în trei grupe. Pentru compușii din prima grupă $T_m \gg 300$ K, pentru cei din grupa a doua $T_m \approx 100 \div 300$ K, iar pentru grupa a treia $T_m \approx 0$ K.

Este interesantă și clasificarea propusă de Epstein, Conwell și Miller [4]. Ei au repartizat sărurile radicalilor ionici tot în trei grupe. Pentru aceasta, în calitate de particularități distinctive principale au folosit dependența de temperatură a conductivității electrice staționare $\sigma(T)$ și valoarea acesteia la temperatura camerei. Și cu toate că la început această schemă era atribuită numai la sărurile radicalilor ionici, în ea se înscriu bine și alți compuși cvasiunidimensionali.

Prima grupă este constituită din compușii pentru care dependența $\sigma(T)$ are caracter activațional pronunțat, iar valoarea mărimii σ la temperatura camerei se află în limitele $10^{-6} \div 10^0 \Omega^{-1}cm^{-1}$. Acești compuși pot fi considerați că sunt semiconductori. Aici se referă compușii de tipul $M_n^+(TCNQ)_m^-$ (M este metal alcalin), ca, de exemplu, $Cs_2(TCNQ)_3$, a cărui energie de activare, în dependență de temperatură, este cuprinsă în intervalul $0,3 \div 0,5$ eV [5]. Alte exemple sunt menționate în Figura 1. În $Cs_2(TCNQ)_3$, toți atomii de Cs sunt total ionizați. Situație analogică are loc și în alți compuși ce aparțin la această grupă. Pierderea s -electronului exterior conduce la o configurație cu învelișuri electronice complete, astfel încât stările electronice necesare pentru conductibilitate lipsesc. Din această cauză, $Cs_2(TCNQ)_3$ are numai zone ocupate complet și manifestă proprietăți de semiconductor. Dependența de temperatură a conductivității staționare pentru această grupă de compuși se descrie de formula:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Ea/k_0T), \quad (2)$$

unde Ea este energia de activare a electronilor sau golurilor libere. La temperatura camerei, compușii care manifestă conductivitate electrică de tipul (2) se caracterizează cu valorile σ cuprinse în diapazonul $10^{-6} \div 10^0 \Omega^{-1}cm^{-1}$, în dependență de valoarea mărimii Ea . Forma generală a dependenței de temperatură a mărimii σ pentru compușii din grupa I are aspectul prezentat în Figura 1.

Natura conductivității electrice în compușii din grupa I poate fi înțeleasă analizând diagrama zonelor energetice ale acestora. Așa, de exemplu, în sarea $Cs_2(TCNQ)_3$ în coloanele de $TCNQ$, la fiecare trei molecule $TCNQ$ (trimer) revin câte doi electroni în surplus. Interacțiunea dintre trimeri duce la aceea că orbitalul inferior de legătură devine total ocupat și apar trei zone ale electronilor puternic legați: zona de jos – ocupată, iar zonele de mijloc și de sus – goale. Se presupune că cea mai de sus total ocupată este zona de valență, iar cea mai de jos goală este zona de conducție și ambele au aceeași lățime $\sim 0,25$ eV. Totodată, rezultatele obținute despre conductivitatea electrică și tensiunea termoelectrică diferențială pentru $Cs_2(TCNQ)_3$ pot fi interpretate, considerând că mobilitatea electronilor și golurilor nu depind de temperatură și sunt, respectiv, $\mu_e = 0,647$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ și $\mu_h = 0,340$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Coeficientul tensiunii termoelectrice longitudinal al cristalelor din această grupă este negativ și are dependență de temperatură de natură semiconductoare [6].

Grupa a doua conține compușii pentru care dependența $\sigma(T)$ are maximum larg și slab pronunțat la $T = T_m$. Totodată, în vecinătatea mărimii T_m există un interval destul de larg, în care curba $\sigma(T)$ are concavitatea

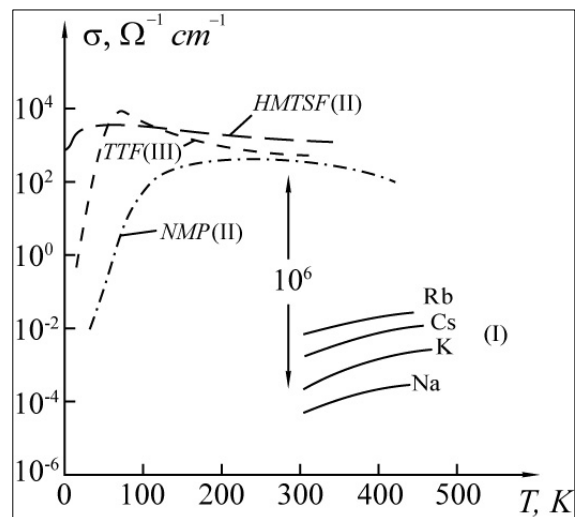


Fig.1. Dependenta de temperatură a conductivității electrice staționare de-a lungul firelor pentru un șir de săruri ale radicalilor ionici $TCNQ$ [4].

îndreptată în jos, adică $d^2\sigma/dT^2 < 0$. Pentru acești compuși $\sigma(T_m)/\sigma(300K) \leq 2$ și $\sigma(300K) \sim 100 \Omega^{-1}cm^{-1}$. Drept exemplu ilustrativ de un așa cristal poate servi compusul *NMP-TCNQ* (Fig.1). Un șir de compuși ce reprezintă grupa II și unele caracteristici de transport ale lor sunt prezentate în Tabelul ce urmează.

Tabel

Caracteristicile de transport pentru unii compuși din grupa II

Compusul	$\sigma_{300K}, \Omega^{-1}cm^{-1}$	$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{300K}}$	T_m, K	Ea, eV	α	Referințe
<i>NMP-TCNQ</i>	300	1,15	225	0,08	4	[7-9, 10]
$Q_n \cdot (TCNQ)_2$	70	1,50	240	0,05	2,54	[10]
<i>Ad</i> · (TCNQ) ₂	100	1,55	150	0,03	2,34	[10]
<i>KCP</i>	300	1,30	200	0,06*	3,6*	[6]
(<i>TMTTF</i>) ₂ <i>Br</i>	200	3,8	100	0,03*	3*	[11, 12]
<i>HMTSF-TNAP</i>	2000	5,8	47	0,007*	1,7*	[11, 13]
<i>TTT</i> · (TCNQ) ₂	100	3,5	90	0,02*	2,5*	[11, 12]
<i>TMTSF-TCNQ</i>	2000	7	67	0,016*	2,7*	[11, 13]
<i>DEDMTF-TCNQ</i>	60	1,3	160	0,02*	1,6*	[14]

Notă: σ_{300K} – conductivitatea electrică a probei la temperatura camerei; T_m – temperatura, la care se observă conductivitatea electrică maximală; $\sigma_{max}/\sigma_{300K}$ – conductivitatea electrică în punctul maximal în raport cu conductivitatea electrică la temperatura camerei; Ea – energia de activare la temperatura T_m ; α – constanta din expresia (1); valorile notate cu asterisc – * – sunt calculate din expresia (1).

Dependența de temperatură a conductivității electrice pentru compușii din grupa II se comportă aproximativ conform relației (1). Valoarea constantei α depinde de proba examinată. Pentru cristalele *NMP-TCNQ* $\sigma(300K) = 300 \Omega^{-1}cm^{-1}$, $Ea = 0,08 eV$ și $\alpha = 4$. Epstein, Conwell și alții [4] au interpretat formula (1) reieșind din considerațiile despre caracterul activațional al dependenței de temperatură a concentrației de sarcină. Astfel, conform acestora, concentrația sarcinilor $n \sim \exp(-Ea/k_0T)$, iar mobilitatea lor $\mu \sim T^{-\alpha}$, are valoare înaltă și depinde puternic de temperatură. Produsul dintre $n(T)$ și $\mu(T)$ are valoare maximală la $T_m = Ea/k_0\alpha$. Întrucât mărimea raportului $Ea/k_0\alpha$ este determinată de valoarea lui T_m , urmează că pentru a compara formula (1) cu dependența experimentală $\sigma(T)$ rămâne variabil numai parametrul α și

$$\sigma = A \cdot T^{-\alpha} \exp\left(-\alpha \frac{T_m}{T}\right). \quad (3)$$

Dacă se utilizează modelul unidimensional al cristalului și aproximația electronilor puternic legați, atunci din așa interpretare a mărimii $\sigma(T)$ se poate determina valoarea mobilității purtătorilor de sarcină la temperatura camerei, egală cu $\sim 10 cm^2V^{-1}s^{-1}$, și lățimea benzii de conducție, care constituie circa 0,1 eV. Faptul că $\mu > 1 cm^2V^{-1}s^{-1}$ demonstrează că pentru descrierea proprietăților de transport ale acestor compuși poate fi utilizat modelul zonelor. Neobișnuită pentru cristalele de *NMP-TCNQ* este și dependența foarte puternică de temperatură a mobilității ($\mu \sim T^{-4}$). Autorii [15] au interpretat această dependență ca dovadă a interacțiunii puternice a sarcinilor din coloanele de *TCNQ* cu oscilațiile fononice intramoleculare.

Pentru cristalele din grupa II chestiunile primordiale ce stau la baza determinării proprietăților electrice ale acestora se referă la importanța procesului de ocupare moderată a benzilor de către purtătorii de sarcină, dezordonarea în firele conductoare și respingerea coulombiană intranodală. Epstein și alții [16-18] au studiat

experimental importanța procesului de ocupare a benzilor și dezordonării în cristalele acestei grupe. Pentru aceasta, ei au utilizat măsurătorile dependențelor de temperatură a conductivității electrice, coeficientului tensiunii electromotoare diferențiale și a susceptibilității magnetice a sării $(NMP)_x(Phen)_{1-x}TCNQ$ ($Phen$ este molecula de fenazin) cu conținut stoichiometric variabil. Molecula neutră de fenazin $(Phen)^0$ este asemănătoare după formă, dimensiuni și polarizabilitate cu molecula de NMP . La substituirea fiecărei molecule de NMP cu moleculă de $(Phen)^0$ din coloana acceptorilor $TCNQ$ se eliberează un electron. Prin urmare, modificarea concentrației moleculelor de $(Phen)^0$ este în întregime echivalentă cu modificarea completării benzii de către purtătorii de sarcină. Pe de altă parte, substituirea moleculei de NMP cu $(Phen)^0$ mărește caracterul aleatoriu al potențialului nodurilor ocupate cu molecule $TCNQ$. Ultima duce la aceea că localizarea puternică a electronilor la nodurile ocupate cu molecule de $TCNQ$ este determinată nu doar de interacțiunile de respingere coulombiană, dar și de fluctuațiile de energie a acestor noduri. Cu alte cuvinte, surplusul de molecule $(Phen)^0$ în cristalul $NMP-TCNQ$ mărește dezordonarea diagonală în coloanele de $TCNQ$ și prin aceasta mărește numărul stărilor localizate în banda interzisă. Epstein și Miller [18] au obținut o concordanță bună a dependenței experimentale de temperatură a conductivității electrice $\sigma(T)$ cu cea calculată după formula (1) într-un interval larg de variație a concentrației de fenazin. Valoarea constantei α aproape că nu depinde de temperatură în tot intervalul temperaturilor $T > 70 K$. Ei au stabilit că pentru $T > 70 K$ stările localizate, apărute datorită creșterii dezordinii diagonale, joacă un rol relativ mic, adică în această regiune de temperaturi dezordonarea joacă un rol secundar la determinarea proprietăților de transport ale compușilor $(NMP)_x(Phen)_{1-x}TCNQ$. Însă, la temperaturi $T < 70 K$ dependența de temperatură a mărimii $\sigma(T)$ este mai puternică decât prevede formula (1). Aceasta confirmă faptul că la temperaturi mai joase există alte mecanisme de mișcare a purtătorilor de sarcină. Această dependență poate fi determinată de manifestarea declanșării dezordinii diagonale și constituirea polaronilor de rază mică.

Măsurătorile tensiunii termoelectrice diferențiale în cristalele examinate la fel exclud efectul dezordonării din factorii ce determină proprietățile de transport la $T > 70 K$ și reflectă rolul important în ele al interacțiunilor puternice de respingere coulombiană [19, 20].

A treia grupă include compușii pentru care dependența $\sigma(T)$ conține un maximum puternic evidențiat la $T = T_m$ și, totodată, posedă interval de temperaturi, unde curba $\sigma(T)$ are concavitatea în sus ($d^2\sigma/dT^2 > 0$). Pentru compușii acestei grupe $\sigma(T_m)/\sigma(300K) \gg 2$, iar $\sigma(300K)$ este cuprinsă în limitele $\sim 500 \div 1000 \Omega^{-1}cm^{-1}$. Exemplu tipic de reprezentant al acestei grupe servește compusul $TTF-TCNQ$ (Fig.1). La temperaturi $T > T_m$ dependența de temperatură a conductivității electrice staționare este descrisă de expresia:

$$\sigma^{-1} \equiv \rho = \rho_0 + \lambda T^\nu, \quad (4)$$

unde ρ_0 este componenta rezistivității electrice, care nu depinde de temperatură, λ – constantă, iar $\nu \approx 2$. Parametrii λ și ν nu depind de probă. ρ_0 depinde de probă și această dependență este determinată, probabil, de defecte. În grupa acestor compuși $Ea = 0$. În cristalele $TTF-TCNQ$, datorită transferului parțial de sarcină ($p = 0,59$), atât electronii în coloanele $TCNQ$, cât și golurile în coloanele TTF sunt mobile. Dependența de temperatură a conductivității electrice în lungul coloanelor $\sigma_{||}$ conține atât contribuția golurilor, cât și contribuția electronilor.

După mărirea conductivității electrice la temperatura camerei și gradul de ionizare p se poate aprecia valoarea mobilității. Deoarece $\sigma = en\mu$, iar $n \approx pN$, unde N este numărul de molecule în $1cm^3$, obținem $\mu \approx \sigma/epN$. Valoarea mobilității sumare a electronilor și golurilor calculată în acest mod pentru cristalele $TTF-TCNQ$ constituie circa $3 \pm 1 cm^2V^{-1}s^{-1}$. Această valoare este comparabilă cu valorile mobilității cunoscute pentru grupa II și, la fel, confirmă posibilitatea aplicării teoriei benzilor la descrierea proprietăților cinetice și în cristalele din grupa III.

În legătură cu această clasificare, trebuie menționat și faptul că la interpretarea naturii conductivității înalte în compușii cvasiunidimensionali și, mai ales, în sărurile radicalilor ionici a avut aport important și concepția despre stările cu valența mixtă (transferul incomplet al sarcinii).

Astfel, la transferul complet de sarcină ($p \geq 1$) se constituie compuși dielectrici sau semiconductori, care aparțin la grupa I. În acest caz, în corespundere cu formula (1), expresia $Ea/k_0\alpha$ capătă valoare mare. Întrucât valoarea mărimii Ea este destul de mare, în consecință α are valoare mică și, prin urmare, mobilitatea slab depinde de temperatură. O astfel de dependență slabă de temperatură a mobilității purtătorilor de sarcină este în deplină concordanță cu valoarea calculată a lățimii benzii de conducție, de exemplu, egală cu $0,25 \text{ eV}$ pentru $Cs_2(TCNQ)_3$ [21].

În cazul când $p < 1$, dar totuși are valoare încă mare, cum este, de exemplu, în cazul compusului $NMP-TCNQ$, unde $p \approx 0,67$ [22], compușii cvasiunidimensionali pot fi considerați semiconductori de benzi cu valoarea semnificativă a respingerii coulombiene intranodale și cu dependență puternică de temperatură a mobilității purtătorilor de sarcină [18].

În sfârșit, pentru $p \approx 0,5$ compușii manifestă conductivitate metalică. Aceasta este determinată de faptul că la micșorarea concentrației electronilor se minimalizează efectele de interacțiune ale respingerii coulombiene. Astfel, odată cu micșorarea temperaturii, mai jos de T_m , pentru compușii sărurilor radicalilor ionici din grupa a III-a conductivitatea electrică scade. În rezultat se produce instabilitatea Peierls și are loc tranziția metal-dielectric [23].

În interpretarea proprietăților cinetice ale structurilor cvasiunidimensionale are importanță deosebită și evidența interacțiunii dintre firele unidimensionale. Această problemă este analizată în lucrările [24-29].

2. Teoria modelării transportului termoelectric în cristalele cvasiunidimensionale

Inițial, cercetări teoretice importante au fost efectuate pentru sisteme strict unidimensionale. Rezultatele obținute, având la început numai interes academic și devenind clasice în urma confirmării lor în compușii cvasiunidimensionali, au prevestit în acestea tranziția Pierls, apariția unei densității de sarcină (UDQ) în condițiile interacțiunii electron-fofonice (mecanismul modului colectiv Fröhlich al conductivității electrice), anomalia Kohn în spectrul fononic, localizația Andeson în prezența impurităților ș.a.

Cercetările teoretice ale sistemelor unidimensionale au luat amploare în legătură cu încercările de a explica proprietățile fizice ale compușilor cvasiunidimensionali sintetizați. Autorii lucrărilor [24, 30-32] au stabilit că pentru acești compuși metodele obișnuite ale teoriei substanțelor puternic anizotrope au aplicabilitate destul de limitată. În așa sisteme un rol mai important îl au excitațiile colective, pe când partea uniexcitațiilor în raport cu acestea este nesemnificativă. În modelele strict unidimensionale lipsesc tranzițiile de fază. Acest fapt este rezultatul rolului sporit al fluctuațiilor în aceste sisteme. Cu toate acestea, când se ține cont chiar și de cea mai mică interacțiune între firele unidimensionale, devin posibile tranzițiile de fază, deși temperatura critică corespunzătoare acestora este foarte joasă. În așa sisteme pentru calcularea conductivității electrice la temperaturi joase metoda ecuației cinetice Boltzman este în general inaplicabilă [33-35].

Greutățile, determinate de chestiunile menționate, au condus la faptul că în cercetările teoretice ale acestor sisteme principala atenție se acorda la început studierii modelelor unidimensionale simple, care admiteau soluții exacte sau conduceau la acestea. Astfel de modele, de obicei, nu țineau cont explicit de interacțiunea dinamică a electronilor cu vibrațiile rețelei cristaline. Ultimele, după cum se confirmă în [33, 36], sunt foarte importante, deoarece la evidența acestora sunt posibile salturi ale electronului între diferite stări, care într-un sistem unidimensional în lipsa vibrațiilor rețelei sunt total localizate.

Delocalizarea stărilor electronice din cauza interacțiunii electron-fofonice conduce, în cazul când $\tau_{ph} \gg \tau_i$ (τ_i și τ_{ph} sunt, respectiv, timpii de împrăștiere a electronilor pe impurități și fononi), la conductivitate electrică finită de natură difuzională și care poate atinge valoarea maximală în cazul când $\tau_{ph} \sim \tau_i$. Cu toate acestea, după cum se menționează în [33], în cazul limită opus, când $\tau_{ph} \ll \tau_i$, împrăștierea electronilor pe fononi constituie mecanismul principal ce determină transportul de sarcină și conductivitatea electrică poate fi determinată utilizând ecuația cinetică Boltzman.

Există multe modele și teorii aplicate la descrierea proprietăților de transport în compușii cvasiunidimensionali. În cadrul acestora autorii lor s-au străduit să se apropie cât mai mult de descrierea situațiilor experimentale. Unele din acestea prezintă interes și trebuie menționate.

În primul rând, atrage atenția modelul conductoarelor organice biliniare, în care în prima aproximație conductibilitatea cristalului se presupune că este o mărime aditivă. În cadrul acestui model, Phillips [37,38]

explică particularitățile proprietăților electrice în conductoarele organice ca rezultat al apariției domeniilor de structură Peierls. Domeniile alternează cu regiuni metalice, a căror lungime constituie sute de angstromi. Sarcina electrică se poate deplasa nu doar în lungul firelor, dar și între acestea prin intermediul salturilor. Modelul Phillips este aplicabil la complexii $TCNQ$ și, printre altele, explică dependența de temperatură a conductivității electrice $\sigma(T)$ observată și care pentru $T > T_p$ variază proporțional cu T^{-n} ($n > 1$).

Un alt model este modelul firelor metalice cu întreruperi [39-42]. În acest model purtătorii de sarcină sunt liberi, însă la deplasarea dintr-un loc în altul ei trebuie să traverseze în fir întreruperea întâlnită în cale sau, săltând, să treacă pe un fir vecin. Astfel de procese se realizează prin activare. Kuse și Zeller [39] au utilizat acest model pentru explicarea conductivității electrice în KCP, pentru care energiile de activare atât pentru σ_{\parallel} , cât și pentru σ_{\perp} sunt egale.

Prezintă interes și modelul electronilor localizați datorită dezordonării prezente în structura firelor, propus de Bloch și alții [43]. În acest model, conductibilitatea electrică se realizează prin intermediul salturilor electronilor între diferite stări localizate. Determinând probabilitatea saltului cu ajutorul a trei parametri (viteza descreșterii funcției de undă cu depărtarea de la nodul dat, mărimea extinderii acestei funcții și densitatea de stări), autorii au reușit să obțină dependența de temperatură a conductivității electrice sub aspectul $\ln \sigma_{\parallel} \sim T^{-1/2}$. Modelul este aplicabil atât la compușii KCP, cât și la sărurile cu conductibilitate înaltă de $TCNQ$.

Multe modele teoretice sunt întemeiate pe existența în compușii cvasiunidimensionali a instabilităților față de formarea undelor densității de spin (UDS) și a undelor densității de sarcină (UDQ), determinate, respectiv, de interacțiunea coulombiană electrostatică și de interacțiunea electronilor cu fononii cristalului tridimensional. În lucrările [44-47] a fost analizată contribuția la conductibilitatea dielectricilor de tip Peierls a UDQ fixată. Interesante sunt și modelele care țin cont de contribuția fluctuațiilor în vibrațiile UDQ. În lucrările [48-53] se arată că în regimul fluctuant, mai sus de T_p , modul colectiv Fröhlich poate avea, în principiu, contribuție esențială în cazul curentului continuu. Așa model poate explica maximul gigant al conductivității electrice în cristalele de $TTF-TCNQ$, deși, după cum a fost remarcat în [54] o așa puternică creștere a conductivității electrice poate fi explicată și pe contul altor fenomene [55-57]. În lucrarea [58] se examinează influența fluctuațiilor stării supraconductoare asupra conductibilității supraconductorului cvasiunidimensional $(TMTSF)_2PF_6$, în care regiunea fluctuantă este deosebit de largă. După părerea lui Gor'kov [54], particularitățile atribuite contribuției fluctuante a modului Fröhlich, după cât se pare, pot fi explicate în cadrul interacțiunii electronilor de conducție cu rețeaua cristalină. Astfel, nu este deplină claritate în interpretarea teoretică a proprietăților cinetice ale compușilor cvasiunidimensionali la tranziția lor în stare dielectrică (sau alta). Acest fapt este determinat de lipsa unei teorii ample a acestor tranziții.

Calculul teoretic [55,10,59-61] arată că un rol important la interpretarea proceselor cinetice în cristalele cvasiunidimensionale pot juca interacțiunile electronilor din firul unidimensional cu vibrațiile intramoleculare și vibrațiile de rotație (libronii) ale moleculelor organice. În lucrarea [62] Freidman a expus ipoteza despre importanța interacțiunii electronilor cu fluctuațiile excitate termic ale energiei de polarizație locală.

Cercetările interacțiunii electron-fononice în firul unidimensional în aproximație anarmonică au condus la crearea modelelor solitonice [63-65]. Solitonii pot transporta electronii prin cristal și astfel să contribuie la fenomenul de conducție.

Kaveh în [66] a observat că între fenomenul de înmuiere a fononilor, datorită anomaliei Kohn, și proprietățile de conducție ale sistemelor cvasiunidimensionale există corelație. El a arătat că anomalia Kohn conduce la un maximum ascuțit în dependența de temperatură a conductivității pentru materialele destul de pure cu UDQ incomensurabilă. Calculul s-a efectuat în cadrul efectului de antrenare a electronilor de către fononii moi.

Atrage atenția și modelul care ține cont de interacțiunea electron-fononică pătratică [67-70]. Această interacțiune conduce direct la dependența T^2 pentru rezistivitate și constituie esența teoriei libronice. Neajunsul acestei teorii constă în faptul că nu poate explica de ce dependența de temperatură menționată se menține și în regiunea temperaturilor unde lungimea medie a parcursului liber este de ordinul distanței intermoleculare.

Din rezultatele prezentate urmează clar că deocamdată nu se pot formula concluzii definitive univoce despre mecanismele de conducție în compușii cvasiunidimensionali în tot intervalul de temperaturi ($4 \div 350$) K. Se vede că la temperaturi înalte $T > T_p$ proprietățile de transport pot fi explicate, în fond, în

cadru mecanismelor unielectronice, iar la temperaturi joase $T < T_p$ acestea sunt determinate și de evidența mișcării electronilor colectivizați ce formează unda densității de sarcină (și/sau de spin) și excitațiile ei neliniare – solitonii. Este foarte puternică și influența impurităților și defectelor. Astfel, deși date experimentale și modele teoretice există în abundență, claritate în interpretarea rezultatelor obținute deocamdată lipsește. Această stare a lucrurilor este determinată, în special, de lipsa unei teorii generale ample a structurilor cvasiunidimensionale.

3. Perspectiva utilizării proprietăților termoelectrice ale compușilor cvasiunidimensionali

Materialele cvasiunidimensionale reprezintă, în general, interes din două puncte de vedere. Pe de o parte, fizica stării condensate în cazul unidimensional este mult mai bogată decât în cel tridimensional. Cazul unidimensional include fenomenele puternic pronunțate ale anomaliei Kohn, tranziției Peierls, conductibilității Fröhlich, instabilității de tipul undei densității de sarcină și a undei densității de spin, supraconductibilității și altele. Totodată, compușii cvasiunidimensionali pot servi teren experimental pentru verificarea reală a modelărilor și a concluziilor teoretice. Pe de altă parte, gama bogată de proprietăți cinetice sesizate, greutatea specifică mică și costul relativ mai mic de preparare fac materialele cvasiunidimensionale să devină în unele cazuri substituenți demne ale materialelor clasice.

Dependența puternică a conductivității electrice de temperatură, caracteristică pentru compușii cvasiunidimensionali în apropierea tranziției de fază metal-dielectric, poate fi utilizată pentru elaborarea termorezistorilor cu temperatură critică și a receptoarelor bolometrice. În [71] sunt descriși termorezistorii elaborați pe baza compusului $Ph_3MeP(TCNQ)_2$. Acest compus suportă tranziție de fază la temperatura $T_p = 316 K$, în cazul încălzirii și la $T_p = 312 K$ în cazul răcirii. Tranziția acestei faze de structură este însoțită de schimbarea prin salt a rezistenței de $3\div 3,5$ ori, care atât mai sus de T_p , cât și mai jos are dependență exponențială de T . Astfel de termorezistori pot fi utilizați la crearea dispozitivelor de stabilizare a tensiunilor.

Cercetările probelor de cristale cvasiunidimensionale în regim bolometric au demonstrat că unele din acestea atestă efect bolometric considerabil în diapazonul frecvențelor supraînalte la temperaturi mai joase de temperatura T_p . Pentru un șir de compuși ai sărurilor radicalului cationic $TMTTF$ cu anioni anorganici au fost obținute și estimările experimentale ale parametrilor bolometrului [12]. Efectul bolometric la radiația frecvențelor supraînalte a fost obținut și pentru cristalele de TaS_3 [72].

În ultimii ani aportul compușilor cvasiunidimensionali crește atât în cercetările științifice, cât și în tehnică. Aceștia sunt utilizați cu succes în procesul de imprimare optică, în elementele voltaice și fotovoltaice, în condensatoare electrostatice, în celulele fotovoltaice etc. [73].

Este cunoscut [74,75] că pentru substanțele organice sunt caracteristice valori mici ale conductivității termice, α , și valori mari ale coeficientului Seebeck, S . Acest fapt permite examinarea posibilităților de utilizare a acestora în calitate de materiale pentru elaborarea termoelementelor și termogeneratoarelor de energie electrică. Caracteristica importantă și cantitativă care determină aplicabilitatea materialelor pentru astfel de termoelemente este factorul de calitate (performanță) sau factorul de merit al materialului, Z , definit de relația:

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\alpha} \quad (5)$$

Adesea este mai comodă utilizarea produsului dintre factorul de merit și temperatură, ZT , care este o mărime adimensională și se numește figura de merit a materialului.

Materialul se consideră cu atât mai rentabil din punct de vedere termoelectric, cu cât Z sau ZT este mai mare. Cele mai mari valori ale parametrului Z atestate în literatură pentru substanțele neorganice se află în limitele $(3 \div 4) \cdot 10^{-3} K^{-1}$, sau pentru $ZT \sim (0,9 \div 1,2)$ la $T = T_0 = 300 K$.

În legătură cu aceasta, compușii cvasiunidimensionali analizați aici posedă conductivitate electrică înaltă $\sim 10^2 \div 10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$, conductivitate termică joasă (caracteristică substanțelor organice) $\sim 10 mW cm^{-1} K^{-1}$ și coeficientul Seebeck nu prea mare $\sim 20 \mu V K^{-1}$. Astfel, pentru cristalele de $TTF-TCNQ$ la temperatura camerei $\sigma = 1,26 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ [12], $S = -28 \mu V K^{-1}$ [76] și $\alpha = 16 mW cm^{-1} K^{-1}$ [77] se obține $Z = 4,9 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ sau $ZT_0 \approx 0,015$. Trebuie de menționat că la diferiți autori valorile măsurate pentru σ , S și α diferă foarte mult. Aceasta, probabil, denotă faptul că rezultatele sunt influențate puternic de tehnologia de obținere a cristalelor, de puritatea lor și de metodele aplicate la măsurare. Îndeosebi, această dis-

persare se referă mai mult la σ , iar cât privește α , în genere, atât măsurători experimentale, cât și calcule teoretice sunt publicate, evident, încă în cantitate insuficientă.

Cu toate acestea, dacă în rezultatul perfecționării tehnologiilor de obținere a materialelor cvasiunidimensionale coeficientul Seebeck S ar putea fi mărit de cel puțin 10 ori (în cristalele organice S este de ordinul miilor de $\mu V K^{-1}$), chiar cu riscul ca σ să se micșoreze de 1,5÷2 ori, s-ar obține în cazul cristalelor de $TTF-TCNQ$ $Z \approx 2,5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ ($ZT_0 \approx 0,8$). Așa rezultat ar permite cristalelor cvasiunidimensionale să devină materiale termoelectrice concurente cu cele existente. În Figura 2a sunt prezentate dependențele de temperatură $\sigma(T)$, $\alpha(T)$, $S(T)$ și $Z(T)$ experimentale pentru cristalele de $TTF-TCNQ$, iar în Figura 2b – pentru cristalele de $(TMTSF)_2PF_6$.

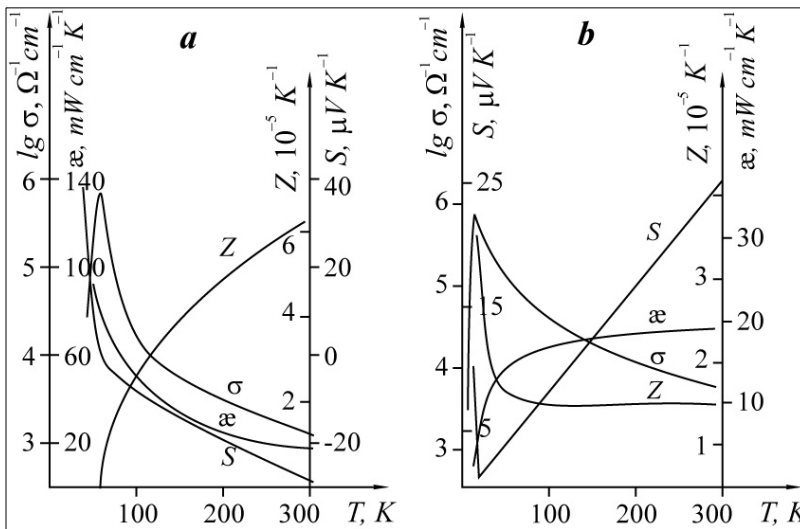


Fig.2. Dependențele de temperatură ale mărimilor $\sigma(T)$, $\alpha(T)$, $S(T)$ și $Z(T)$ pentru cristalele de $TTF-TCNQ$ (a) și pentru cristalele de $(TMTSF)_2PF_6$ (b).

Concluzii

Reieșind din analiza interpretării și modelării teoretice a transportului termoelectric în cristalele cvasiuni-dimensionale, enumerăm principiile concluziilor:

1. Nu este claritate deplină în interpretarea teoretică a fenomenelor de transport în structurile cvasiunidimensionale.
2. Până în prezent nu există o teorie amplă și riguroasă a transportului termoelectric în compușii cvasiunidimensionali.
3. Nu se pot formula concluzii definitive și univoce despre mecanismele transportului termoelectric în materialele cvasiunidimensionale în tot intervalul de temperaturi (4÷350K).
4. Gama largă a proprietăților cinetice ale compușilor cvasiunidimensionali servește teren experimental pentru verificarea reală a modelărilor și concluziilor teoretice.
5. Perfecționarea și desăvârșirea tehnologiilor de sintetizare și purificare a cristalelor cvasiunidimensionale pot înlesni perspectiva ca aceste materiale să ocupe un loc important în tehnologiile micro- și nanoelectronice moderne.

Referințe:

1. Dușciac V. Analele Științifice ale USM. Seria „Științe fizico-matematice”. - Chișinău, 1999, p.35-43.
2. Dușciac V. Analele Științifice ale USM. Seria „Științe fizico-matematice”. - Chișinău, 2002, p.13-21.
3. Cooper J.R. Phys. Rev., **B19**, 2404 (1979).
4. Поуп М., Свенберг Ч. Электрические процессы в органических кристаллах: В 2-х томах / Пер.с англ. - Москва: Мир, 1985. Т.1 - 544 с; Т.2 - 464с.
5. Kuse D., Zeller H.R. Solid State Commun., **11**, 355 (1972).
6. Shchegolev I.F. Phys. Stat. Solid. (a), **12**, 9 (1972).
7. Epstein A.J., Conwell E.M., Sandman D.J., Miller J.S. Solid State Commun. **23**, 355 (1977).
8. Coleman L.B., Cohen J.A., Garito A.F., Heeger A.J. Phys. Rev., **B7**, 2122, (1973).

În încheiere se poate menționa că există speranță certă că cercetările de mai departe, atât experimentale, cât și teoretice, îndreptate la dirijarea și stabilirea mecanismelor de transport în compușii cvasiunidimensionali vor permite îmbunătățirea și optimizarea caracteristicilor termoelectrice ale acestor materiale și utilizarea lor cu succes în dezvoltarea continuă a micro- și nanoelectronicii.

9. Epstein A.J., Etemad S., Garito A.F., Heeger A.J. Phys. Rev., **B5**, 952 (1972).
10. Epstein A.J., Conwell E.M., Solid State Commun., **24**, 627 (1977).
11. Шибаева Р.П. Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. Т.15. -Москва: Наука, 1981, с.189-264.
12. Вендик И.Б. Известия высших учебных заведений, **2**, 5 (1986).
13. Bechgaard K., Jacobsen C.S., Andersen N.H. Solid State Commun., **25**, 875 (1978).
14. Karyer G., Delhaes P., Amiell J et al. Phys. Stat. Sol., **B100**, 251, (1980).
15. Parkin S.S.P., Engler E.M., Schumaker R.R. et al. Phys. Rev. Letters, **50**, 270 (1983).
16. The Physics and Chemistry of Low - dimensional Solids Ed.: L.Alcacer, D.Reidel. –Amsterdam, 1980. - 436 p.
17. Epstein A.J., Miller J.S., Chaikin P.M. Phys. Rev. Lett., **43**, 1178 (1979).
18. Epstein A.J., Miller J.S. Solid State Commun., **27**, 325 (1978).
19. Epstein A.J., Conwell E.M., Sandman D.J., Miller J.S. Solid State Commun., **23**, 355, (1977).
20. Conwell E.M. Phys. Rev., **B18**, 1818 (1978).
21. Blakemore J.S., Lane J.E., Woodbury D.A. Phys. Rev., **18B**, 6797 (1978).
22. Pouget J.P., Megtert S., Comes R., Epstein A.J. Phys. Rev., **B21**, 486, (1980).
23. Овчиников А.А., Кривнов В.Я. Изв. АН Латв. ССР (серия Физические и технические науки), **6**. 55 (1981).
24. Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. ЖЭТФ, **67**, 397 (1974).
25. Abricosov A.A., Rizhkin I.A. Solid State Commun., **24**, 319 (1977).
26. Larkin A.I., Sak J. Phys. Rev., **B18**, 6053 (1978).
27. Пригодин В.И., Фирсов Ю.А. ЖЭТФ, **76**, 1602 (1979).
28. Лукин В.П. ЖЭТФ, **78**, 2316 (1980)
29. Лукин В.П. Вестник ЛГУ, **22**, 119 (1981).
30. Бычков Ю.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. ЖЭТФ, **50**, 738 (1966).
31. Дзялошинский И.Е., Ларкин А.И. ЖЭТФ, **61**, 791 (1971).
32. Luther A., Perschel I. Phys. Rev., **B9**, 2911, (1974).
33. Гоголин А.А., Мельников В.М., Рашба Э.И. ЖЭТФ, **69**, 327 (1975).
34. Березинский В.Л. ЖЭТФ, **65**, 1251 (1973).
35. Абрикосов А.А., Рыжкин И.А. ЖЭТФ, **71**, 1916 (1976).
36. Madhukar A., Cohen M.H. Phys. Rev. Lett., **38**, 85 (1977).
37. Phillips J.C. Phys. Stat. Sol., **B77**, 259 (1976).
38. Phillips J.C. J. Solid. State Chem., **19**, 309 (1976).
39. Kuse D., Zeller H.R. Phys. Rev. Lett., **27**, 1060 (1971).
40. Rice M.J., Bernasconi J. J.Phys. F: Met. Phys., **2**, 905 (1972).
41. Farges J.P. Phys. Lett., **A43**, 161 (1973).
42. Alexander S., Bernasconi J., Scheider W.R. et al. Phys. Rev., **B24**, 7474 (1981).
43. Bloch A.N., Weisman R.B., Karma C.M. Phys. Rev. Lett., **28**, 753, (1972).
44. Lee P.A., Rice T.M., Anderson P.W. Solid State Commun., **14**, 703, (1974).
45. Rice T.M., Lee P.A., Gross M.C. Phys. Rev., **B20**, 1345 (1979).
46. Горьков Л.П., Долгов Е.П. ЖЭТФ, **77**, 396 (1979).
47. Артеменко С.Н., Волков А.Ф. ЖЭТФ, **81**, 1872 (1981).
48. Allender D., Bray I.W., Bardeen J. Phys. Rev., **9B**, 119 (1974).
49. Rice M.J. Solid State Commun., **16**, 1285 (1975).
50. Bordeen J., Solid State Commun., **13**, 357 (1973).
51. Strässler S., Toombs G.A. Phys. Lett., **A46**, 321 (1974).
52. Pietronero L., Strässler S., Toombs G.A. Phys. Rev., **B12**, 5213 (1975).
53. Rice M.J., Bishop A.R., Krumhansl J.A., Trullinger S.E. Phys. Rev. Lett., **36**, 432 (1976).
54. Горьков Л.П. Успехи физических наук, **144**, 381 (1984).
55. Weger M., Gutfreund H. Commun. Sol. State Phys., **8**, 135 (1978).
56. Горьков Л.П., Долгов Е.Н. Лебедь А.Г. ЖЭТФ, **82**, 613 (1982).
57. Dieterich K., Wagner M. Phys. Stat. Sol., **B127**, 715 (1985).
58. Варламов А.А. ФТТ, **25**, 2418 (1983).
59. Kaveh M., Weger M., Gutfreund H. Solid State Commun. **31**, 83 (1979).
60. Gutfreund H., Hartzstein C., Weger M. Solid State Commun. **36**, 647 (1980).
61. Conwell E.M. Phys. Rev., **B22**, 1761 (1980).
62. Friedman L. Solid State Commun., **40**, 41 (1981).
63. Zmuidzinas J.S. Phys. Rev., **B17**, 3919 (1978).
64. Howard I.A., Conwell E.M. Phys. Rev., **B29**, 6879 (1984).
65. Брижик Л.С., Давыдов А.С. Н, **10**, 358 (1984).
66. Kaveh M., J. Phys. **C14**, L465 (1981).
67. Gutfreund H., Weger M. Phys. Rev., **B16**, 1753 (1977).
68. Schiller W., Cilla E. J. Phys., **C16**, L747 (1983).

69. Entin-Wohlman O., Kaveh M., Gutfreund H. et al. *Phyl. Mag.*, **B50**, 251 (1984).
70. Entin-Wohlman O., Gutfreund H. Weger M. *J. Phys.*, **C18**, L61 (1985).
71. Косими С., Каримов Х.С., Махмудов З., Беспалов Б.П. Докл. АН Тадж. ССР., **23**, 706 (1980).
72. Жилинский С.К., Иткис М.Е., Латышев Ю.И. и др. *ЖТФ*, **54**, 1857 (1984).
73. Apostol E., Apostol M. *Șt. și ser. Fiz.*, **37**, 495 (1985).
74. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. - Москва: Мир, 1970. - 696 с.
75. Zabkowska M. *High Temp – High Pressures*, **17**, 215 (1985).
76. Kwas J.F., Chaikin P.M., Russel A.A., Garito A.F., Helger A.J. *Solid State Commun.*, **16**, 729 (1975).
77. Salamon M.B., Bray J.W., De Pasquali G., Craven R.A. *Phys. Rev.*, **B11**, 619 (1975).

Prezentat la 21.08.2008