

Właściwości termoelektryczne ftalocyjanin

Maria Ząbkowska i Witold Waclawek

Zbadano przewodnictwo elektryczne i siłę termoelektryczną w funkcji temperatury wybranych ftalocyjanin w różnych atmosferach. Przeprowadzono dyskusję nad wartością współczynnika dobroci termoelektrycznej badanych materiałów.

W ostatnim dwudziestoleciu obserwujemy duże zainteresowanie półprzewodnikami organicznymi. Świadczą o nim ukazujące się rokrocznie tysiące prac poświęconych zarówno rozważaniom teoretycznym, jak i badaniom eksperymentalnym nad tymi materiałami.

Głównym celem tych badań jest ustalenie mechanizmu transportu nośników w ciałach organicznych.

Badania tego typu mają również aspekty biofizyczne, takie jak:

- wyjaśnienie mechanizmu procesów zachodzących w organizmach żywych
- ustalenie zależności między właściwościami fizycznymi, a strukturą molekularną, umożliwiające świadome kształtowanie określonych cech materiałów i organizmów.

Stymulatorem działania jest także dążenie do zastosowania półprzewodników organicznych w różnych dziedzinach techniki i nauki.

Na pierwszy plan wysuwa się poszukiwanie materiałów i warunków, w których byłyby one nadprzewodnikami w wysokich temperaturach. Poszukiwania te idą w dwóch kierunkach:

- syntezy nowych materiałów
- przeprowadzania badań w różnych warunkach eksperymentalnych

Z punktu widzenia elektroniki półprzewodniki organiczne są materiałami, które można użyć do konstruowania nowych elementów o interesujących parametrach [1].

Niektóre materiały organiczne np. ftalocyjaniny, β -karoten mogą być wykorzystane jako bardzo czule detektory zmiany ciśnienia lub składu atmosfery, ze względu na zmiany o kilka rzędów wielkości wartości ich parametrów elektrycznych tj. np. przewodnictwa elektrycznego czy współczynnika Seebecka [2], [3].

Trwają także poszukiwania materiałów o dużym współczynniku dobroci termoelektrycznej.

Z analizy wzoru:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$$

gdzie:

- Z — współczynnik dobroci termoelektrycznej
- S — współczynnik Seebecka
- σ — przewodnictwo elektryczne
- κ — przewodnictwo cieplne

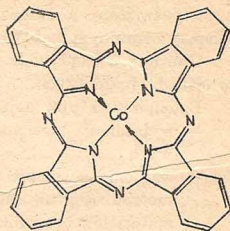
wynika, że współczynnik Z niektórych materiałów organicznych może być wyższy, niż obecnie stosowanych materiałów nieorganicznych dzięki znacznie większym wartościom S przy porównywalnych wartościach σ i κ — jednakże, jak dotąd znane są jedynie materiały organiczne np. poliftalocyjanina miedzi [4] o porównywalnym współczynniku Z ze spotykanymi materiałami nieorganicznymi.

Najczęściej badanymi półprzewodnikami organicznymi są: antracen, ftalocyjaniny i sole TCNQ.

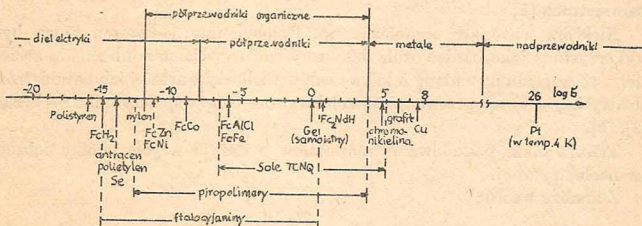
Ftalocyjaniny poddawane są wszechstronnym badaniom. Są dużą popularnością zawdzięczają one temu, że:

- są modelami materiałów biologicznie czynnych takich, jak chlorofil i hemina, a więc są interesującymi związkami z punktu widzenia biofizyki,
- rodzina ftalocyjanin składa się z kilku tysięcy związków — wiele z nich ma molekuly planarne — Rys. 1,
- ich przewodnictwo obejmuje przedział 15 dekad — Rys. 2,

Można więc znaleźć wśród nich zarówno materiały wysokooporowe np. ftalocyjaninę bez metalu (oznaczoną na Rys. 2: FcH_2), ftalocyjaninę miedzi, a także materiały o przewodnictwie bliskim metalicznemu np. dwuftalocyjanina neodymu (Fc_2NdH),



Rys. 1. Molekuła ftalocyjaniny kobaltu — FeCo . Ftalocyjaniny innych metali mają zamiast kobaltu atomy tych metali, ftalocyjanina bez metalu — dwa atomy wodoru.



Rys. 2. Przewodnictwo elektryczne różnych materiałów, $[\sigma] = [\text{Sm}^{-1}]$.

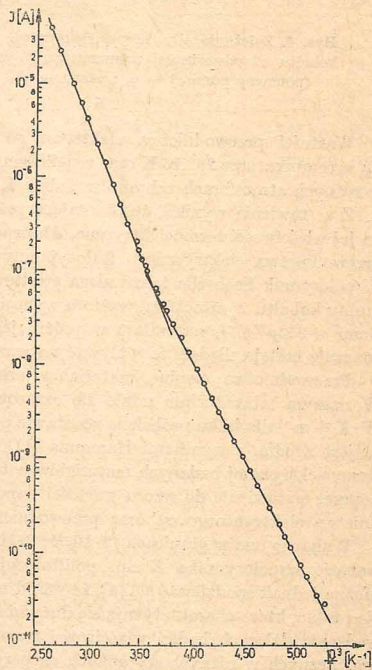
- mają interesujące właściwości katalityczne oraz kompleksotwórcze,
- są dobrymi barwnikami,
- dzięki rzadko spotykanej wśród półprzewodników organicznych odporności na wysokie temperatury mogą być one badane i eksploatowane aż do około 700 K.

Ponadto doczekały się one licznych zastosowań — między innymi w elektronice [1], [5].

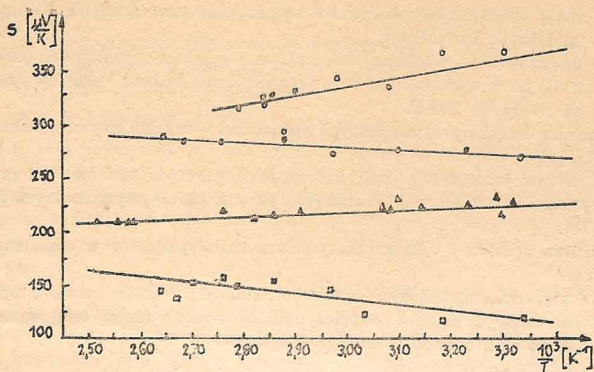
W naszym laboratorium były badane między innymi właściwości termoelektryczne wielu ftalocyjanin w różnych warunkach eksperymentalnych [3], [6]—[10].

Budowa aparatury i metodyka pomiaru zostaną opisane w oddzielnym artykule.

Dla większości materiałów uzyskiwano liniowe zależności zarówno przewodnictwa elektrycznego jak i współczynnika Seebecka w funkcji temperatury. Przykładowo zilustrowano je na Rys. 3 i 4.



Rys. 3. Zależność natężenia prądu, I , od odwrotności temperatury, T , dla ftalocyjaniny kobaltu w atmosferze tlenu.



Rys. 4. Zależność siły termoelektrycznej, S , ośmiometoksyftalocyaniny kobaltu od odwrotności temperatury, T , w atmosferze: tlenu — ●, tlenu (ponowny pomiar) — ○, wodoru — ▲, próżni (po wodorze) — □.

Wartości przewodnictwa elektrycznego σ_{25} i współczynnika Seebecka S_{25} w temperaturze 298,15 K oraz współczynnika Z dla niektórych ftalocyanin w różnych atmosferach zebrano w Tabeli 1.

Z zestawienia wynika, że otaczająca próbkę atmosfera wpływa znacznie na jej właściwości termoelektryczne. Absorpcja par jodu spowodowała wzrost przewodnictwa elektrycznego ftalocyaniny kobaltu o 7 rzędów wielkości. Współczynnik Seebecka także ulega gwałtownym zmianom: np. dla ftalocyaniny kobaltu w atmosferze wodoru wynosił on $-677 \mu V K^{-1}$ a w atmosferze tlenu $+653 \mu V K^{-1}$, natomiast w próżni jego wartość bezwzględna zwykle znacznie maleje. Będzie to wpływać na wartość współczynnika Z materiału.

Przewodnictwo cieplne materiałów organicznych jest z reguły małe. W naszym laboratorium udało się oszacować jego wartość na około $10^{-2} W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$ dla kilku próbek na podstawie pomiarów efektu Peltiera. Wartość ta jest zgodna z wynikami Hamanna [11]. Wartość współczynnika dobroci termoelektrycznej badanych materiałów w temperaturze pokojowej obliczono poprzez wstawienie do wzoru wartości współczynnika Seebecka S_{25} , przewodnictwa elektrycznego σ_{25} oraz przewodnictwa cieplnego κ .

Waha się ona w granicach $(2 \cdot 10^{-16}; 2 \cdot 10^{-6}) K^{-1}$ i jest znacznie niższa niż wartość współczynnika Z np. poliftalocyaniny miedzi ($Z = 5 \cdot 10^{-4} K^{-1}$). Można jednak spodziewać się [4], że wśród materiałów organicznych znajdują się i takie, które charakteryzują się dużymi wartościami Z . Skłania to do prowadzenia dalszych badań właściwości termoelektrycznych półprzewodników organicznych w różnych warunkach eksperymentalnych.

Tabela 1

Wartość przewodnictwa elektrycznego σ_{25} , współczynnika Seebecka S_{25} i współczynnika dobroci teroelektrycznej z wybranych ftalocyjanin w różnych atmosferach.

Lp.	Materiał	Nazwa atmosfery	σ_{25}	S_{25}	Z
			S_{m-1}	$\mu VK-1$	$K-1$
1	2	3	4	5	6
1	ftalocyjanina manganu	azot	$1,02 \cdot 10^{-10}$	-350	$1 \cdot 10^{-15}$
2		tlen	$1,17 \cdot 10^{-10}$	-140	$2 \cdot 10^{-16}$
3	ftalocyjanina kobaltu	powietrze po nasyceniu parami jodu	$2,31 \cdot 10^{-1}$	+102	$2 \cdot 10^{-6}$
4		próżnia (po pomiarze nr 3)	$2,03 \cdot 10^{-1}$	+76	$1 \cdot 10^{-6}$
5		tlen	$2,74 \cdot 10^{-6}$	+653	$1 \cdot 10^{-10}$
6		próżnia (po tlenie)	$8,76 \cdot 10^{-7}$	+104	$9 \cdot 10^{-13}$
7		wodór	$1,06 \cdot 10^{-8}$	-677	$5 \cdot 10^{-13}$
8		próżnia (po wodorze)	$1,06 \cdot 10^{-8}$	-53	$3 \cdot 10^{-15}$
9		tlen	$4,94 \cdot 10^{-6}$	+361	$6 \cdot 10^{-11}$
10		ośmiometoksy-ftalocyjanina kobaltu	próżnia (po tlenie)	$8,48 \cdot 10^{-6}$	+163
11	wodór		$2,80 \cdot 10^{-6}$	+226	$1 \cdot 10^{-11}$
12	próżnia (po wodorze)		$3,36 \cdot 10^{-6}$	+113	$4 \cdot 10^{-12}$
13	ośmiometoksy-ftalocyjanina bez metalu	wodór	$1,50 \cdot 10^{-8}$	-170	$4 \cdot 10^{-14}$
14		azot	$3,55 \cdot 10^{-7}$	+372	$5 \cdot 10^{-12}$
15		tlen	$1,28 \cdot 10^{-5}$	+303	$1 \cdot 10^{-10}$
16	1,2-naftylocyjjanina kobaltu	tlen	$6,77 \cdot 10^{-9}$	+672	$3 \cdot 10^{-13}$
17		próżnia (po tlenie)	$6,77 \cdot 10^{-9}$	+130	$1 \cdot 10^{-14}$
18		wodór	$1,47 \cdot 10^{-9}$	-440	$3 \cdot 10^{-14}$
19		próżnia (po wodorze)	$1,19 \cdot 10^{-9}$	-71	$6 \cdot 10^{-16}$
20	1,2-naftylocyjjanina miedzi	azot	$5,53 \cdot 10^{-10}$	+886	$4 \cdot 10^{-14}$
21		tlen	$1,66 \cdot 10^{-9}$	+955	$2 \cdot 10^{-13}$
22	ftalocyjanina chlorożelazowa	tlen	$4,36 \cdot 10^{-9}$	-491	$1 \cdot 10^{-13}$
23		próżnia (po tlenie)	$4,71 \cdot 10^{-9}$	+201	$2 \cdot 10^{-14}$
24		wodór	$8,12 \cdot 10^{-9}$	-614	$3 \cdot 10^{-13}$
25		(próżnia (po wodorze)	$7,48 \cdot 10^{-9}$	-237	$4 \cdot 10^{-14}$
26	poliftalocyjanina miedzi [4]	nie została podana	$3,0 \cdot 10^1$	~ 3100	$5 \cdot 10^{-4}$

Literatura

1. R. Pethig — *Electronics and Power*, **14**, 271 (1968).
2. T. G. J. Van Oirschot, D. Van Leeuwen, J. Medema — *J. Electroanal. Chem.*, **37**, 373 (1972).
3. M. Ząbkowska — „Badanie zależności między właściwościami termoelektrycznymi ftalocyjanin a ich strukturą molekularną”, Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1978.
4. H. Meier — *Organic Semiconductors. Dark- and Photoconductivity of Organic Solids*, Monographs in Modern Chemistry, Verlag Chemie, GmbH, D-694 Weinheim 1974.
5. Z. Witkiewicz, R. Dąbrowski — *Wiadomości Chem.*, **27**, 141 (1973).
6. M. Ząbkowska, W. Waclawek — *Materiały Konferencji „Organische Festkörper”*, Potsdam, 7—11, 07, 1975.
7. M. Ząbkowska, W. Waclawek, J. Kowalczyk — *Materiały Konferencji „Organische Festkörper”*, Karl-Marx-Stadt, 5—9, 07, 1976.
8. W. Waclawek, M. Ząbkowska — *Materiały Konferencji „Kryształy Molekularne”*, Wrocław, 8—10, 09, 1977.
9. M. Ząbkowska, W. Waclawek — *Materiały Konferencji „Organische Festkörper”*, Erfurt, 26—30, 06, 1978.
10. W. Waclawek, M. Ząbkowska — *Materiały Konferencji 6th European Conference: “Thermophysical Properties of Materials — Research and Application”*, Dubrovnik, 26—30, 06, 1978.
11. C. Hamann — *Exper. Tech. Phys.*, **15**, 183 (1967).

М. Зомбковска, В. Вацлавек

Термоэлектрические свойства фталоцианинов

Содержание

Измерено электропроводность и термоэлектродвижущую силу для некоторых фталоцианинов. Рассмотрено термоэлектрическую эффективность исследованных материалов.

M. Ząbkowska, W. Waclawek

Thermoelectrical Properties of Phthalocyanines

Summary

The electrical conductivity and thermoelectric power for certain phthalocyanines was measured as a function of temperature. The thermoelectrical efficiency value was discussed for materials under investigation.