

12,18

## Особенности фактора термоэлектрической мощности капсулированных структур, образованных двумерными слоями

© С.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, О.В. Посредник<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 3 февраля 2023 г.

Принята к публикации 19 февраля 2023 г.

В рамках модельного подхода получено выражения для фактора термоэлектрической мощности  $\sigma S^2$  ( $\sigma$  — статическая проводимость,  $S$  — коэффициент Зеебека), характеризующего моноатомный 2D-слой, образованный элементом IV группы, находящийся между обкладками, образованными гексагональными 2D-слоями соединений III–V. Подробно рассмотрена структура *h*-BN/графен/*h*-BN и проанализирована зависимость фактора  $\sigma S^2$  от положения химического потенциала  $\mu$ . Приведены аналитические оценки характерных значений функции  $\sigma S^2(\mu)$ .

**Ключевые слова:** статическая проводимость, коэффициент Зеебека, гексагональные моноатомные двумерные слои.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55305.15

### 1. Введение

Одной из широко используемых характеристик термоэлектрической способности материала является параметр  $Z = \sigma S^2/\kappa$ , именуемый в англоязычной литературе *figure of merit*, где  $\sigma$  — электропроводность,  $S$  — термоэлектрическая мощность (или коэффициент Зеебека),  $\kappa$  — теплопроводность. Иногда для тех же оценок используется безразмерное произведение  $ZT$ , где  $T$  — температура. Достаточно долгое время для лучших термоэлектрических объемных материалов удавалось добиться значений  $ZT \approx 1$  [1]. Существенный прогресс наметился после выхода работы [2], где рассматривались структуры с квантовыми ямами. С появлением двумерных материалов и структур на их основе начался современный этап изучения термоэлектричества [3]. В настоящей работе в качестве термоэлектрической характеристики мы будем рассматривать произведение  $\sigma S^2$ .

подавляющее большинство современных приборных структур представляют собой набор вертикально расположенных микро- и/или нанослоев различной природы [4]. В настоящей работе рассматриваются гексагональные монослои (*monolayer*, ML), заключенные между двумя обкладками, т.е. капсулированные монослои (*encapsulated monolayer*, EnML). Для описания электронного спектра EnML используется модель [5], основанная на адсорбционном подходе к задаче об эпитаксиальных монослоях (*epitaxial monolayer*, EpML) [6]. Сущность этой модели сводится к представлению EpML в виде решетки адатомов, а именно: если электронное состояние адатома описывается функцией Грина

$g_{ad}(\omega) = (\omega - \varepsilon_a - \Sigma(\omega))^{-1}$ , где  $\omega$  — энергетическая переменная,  $\varepsilon_a$  — энергия уровня адсорбируемого атома *A*,  $\Sigma(\omega)$  — собственно-энергетическая часть (*self-energy*), описывающая взаимодействие с подложкой, то, выстраивая адатомы в решетку и включая между ближайшими соседями взаимодействие  $t$ , получим для EpML функцию Грина  $G_{EpML}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = g_{ad}^{-1}(\omega) - tf(\mathbf{k})$ , где периодическая функция  $f(\mathbf{k})$  отвечает геометрии решетки адатомов,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор. Тот же результат можно получить, если свободному ML приписать функцию Грина  $g_{ML}(\omega, \mathbf{k}) = (\omega - \varepsilon_a - tf(\mathbf{k}))^{-1}$ , а затем включить взаимодействие с подложкой  $\Sigma(\omega)$ . Целью настоящей работы является определение влияния обкладок EpML на величину произведения  $\sigma S^2$  капсулированного ML.

### 2. Общие соотношения

Согласно формуле Мотта [7], коэффициент Зеебека

$$S = -\frac{1}{3} (\pi^2 k_B^2 T / e) [d \ln \sigma(\mu, T = 0) / d\mu],$$

где  $e$  — элементарный заряд,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $\mu$  — химический потенциал, проблема сводится к определению зависимости  $\sigma(\mu)$  при нулевой температуре. Задача о статической проводимости и коэффициенте Зеебека эпитаксиального графена в рамках адсорбционного подхода была впервые решена в [8] для полупроводниковой подложки, плотность состояний (DoS) которой описывалась моделью Халдейна–Андерсона.

Переходя от ЕрML к задаче о EnML, легко сообразить, что соответствующая функция Грина имеет тот же вид, что и  $G_{\text{ЕрML}}(\omega, \mathbf{k})$ , но  $\Sigma(\omega)$  заменяется на  $\Sigma(\omega) = \Sigma_1(\omega) + \Sigma_2(\omega)$ , где  $\Sigma_{1(2)}(\omega)$  — вклад обкладки 1(2) [9]. Воспользовавшись результатами [8,9], можно показать, что для  $\mu$ , находящегося внутри результирующей запрещенной зоны, границы которой  $E_C^*$  и  $E_V^*$  определяются неравенством

$$E_V^* = \max\{E_{V_1}, E_{V_2}\} < E_C^* = \min\{E_{C_1}^*, E_{C_2}^*\},$$

где  $E_{V_{1,2}}^*$  и  $E_{C_{1,2}}^*$  — края валентной зоны и зоны проводимости обкладок 1 и 2, приведенная статическая проводимость  $\sigma^*$ :  $\sigma^* = \sigma \pi \hbar / e^2$  при  $T = 0$  имеет вид

$$\sigma^* = \frac{\xi^2 F}{F^2 + 4\tilde{\mu}^2 \gamma^2} + \frac{\tilde{\mu}^2 + \gamma^2}{2\tilde{\mu} \gamma} R \equiv \sigma_1^* + \sigma_2^*,$$

$$R(\mu) = \arctan \frac{F(\mu)}{2\gamma\tilde{\mu}} + \arctan \frac{\tilde{\mu}^2 - \gamma^2}{2\gamma\tilde{\mu}}. \quad (1)$$

Здесь

$$F = \xi^2 + \gamma^2 - \tilde{\mu}^2, \quad \tilde{\mu} = \mu - \bar{\Lambda}(\mu), \quad \bar{\Lambda}(\mu) = \Lambda_1(\mu) + \Lambda_2(\mu),$$

где  $\Lambda_{1,2} = \text{Re} \Sigma_{1,2}$ ,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $\xi = \sqrt{2\pi\sqrt{3}t}$  — энергия обрезания для ML [10],  $\gamma$  — параметр собственного затухания электронных состояний в свободном ML; энергия точки Дирака  $\varepsilon_D = \varepsilon_a$  принята за нуль. В той же области ( $E_V^*$ ,  $E_C^*$ ) производные  $d\sigma^*/d\mu = d\sigma_1^*/d\mu + d\sigma_2^*/d\mu$  равны

$$d\sigma_1^*/d\mu = -\frac{2\xi^2\tilde{\mu}C}{F^2 + 4\gamma^2\tilde{\mu}^2} \left(1 - 2\frac{F(F - 2\gamma^2)}{F^2 + 4\gamma^2\tilde{\mu}^2}\right),$$

$$d\sigma_2^*/d\mu = \frac{\tilde{\mu}^2 - \gamma^2}{2\gamma\tilde{\mu}^2} CR + \frac{\tilde{\mu}^2 + \gamma^2}{2\gamma\tilde{\mu}} \frac{dR}{d\mu},$$

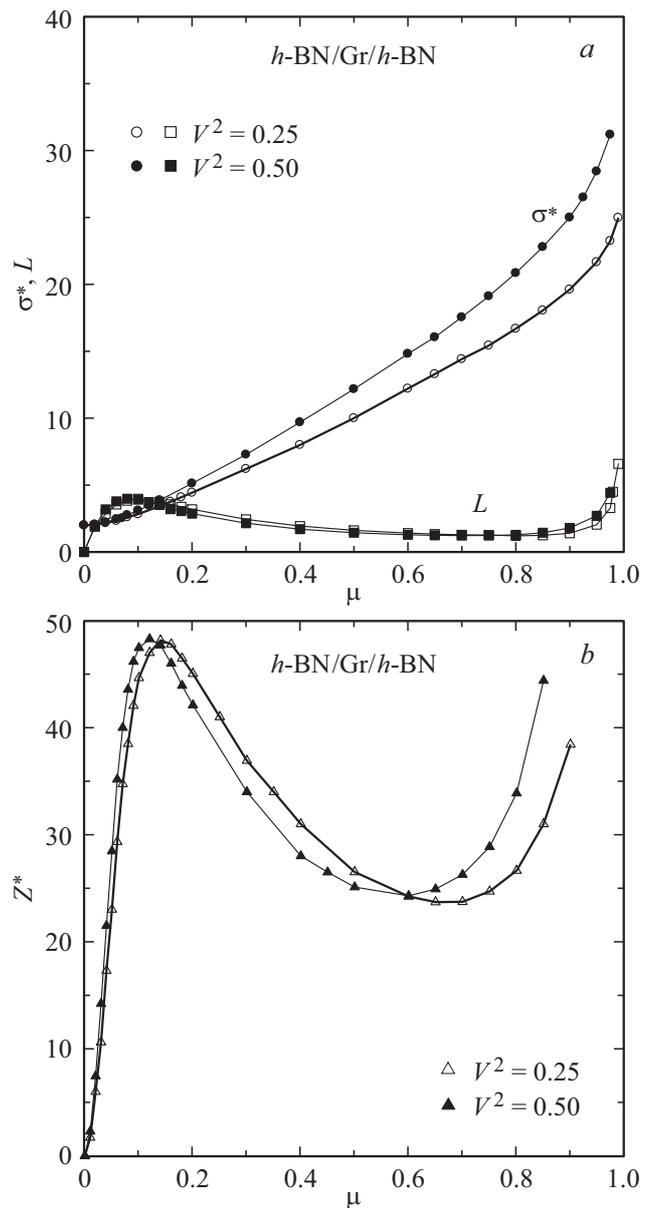
$$\frac{dR}{d\mu} = -4\gamma CD, \quad C = 1 - d\bar{\Lambda}/d\mu,$$

$$D = \left(\frac{\xi^2 + \gamma^2}{F^2 + 4\gamma^2\tilde{\mu}^2} - \frac{1}{2(\tilde{\mu}^2 + \gamma^2)}\right). \quad (2)$$

### 3. Графен, капсулированный слоями $h$ -BN

В качестве примера рассмотрим структуру  $h$ -BN/Gr/ $h$ -BN, где Gr — однослойный графен,  $h$ -BN — двумерный гексагональный нитрид бора. Согласно оценкам [11], расстояния между ближайшими соседями, энергии перехода  $t$  и точек Дирака  $\varepsilon_D$  для свободных Gr и  $h$ -BN можно считать одинаковыми. При этом функции  $\sigma(\mu)$  и  $S(\mu)$  являются соответственно симметричной и антисимметричной относительно точки  $\mu = 0$  как для ЕрML, так и для EnML, причем  $\sigma(0) = \sigma_{\min}$  и  $S(0) = 0$ . Функция сдвига  $\Lambda(\mu)$  для графеноподобных бинарных соединений, вычисленная в рамках низкоэнергетического приближения, равна

$$\bar{\Lambda}(\mu) = (4V^2\mu/\xi^2) \ln |(\Delta^2 - \mu^2)/(\xi^2 + \Delta^2 - \mu^2)| [12],$$



Зависимости *a*) безразмерной статической проводимости  $\sigma^*$  (кружки) и функций  $L = d \ln \sigma^* / d\mu$  (квадраты) и *b*)  $Z^* = \sigma^* L^2$  (треугольники) от положения химического потенциала  $\mu$  внутри запрещенной зоны  $h$ -BN для структуры  $h$ -BN/Gr/ $h$ -BN (Gr — графен) при  $\gamma = 0.1$ ,  $V^2 = 0.25$  (светлые символы) и  $V^2 = 0.50$  (темные символы). Все энергетические величины приведены в ед.  $\Delta$ . Изображены только правые половины четных  $\sigma^*(\mu)$ ,  $Z^*(\mu)$  и нечетной  $L(\mu)$  функций.

откуда получаем  $\tilde{\mu} = \mu M$ ,  $M = 1 + \bar{\Lambda}(\mu)/\mu$ ,

$$C = M + 8V^2\mu^2 / [(\Delta^2 - \mu^2)(\xi^2 + \Delta^2 - \mu^2)],$$

где  $2\Delta$  — ширина щели в спектре ML,  $V$  — матричный элемент взаимодействия ML с обкладкой. Так как  $\xi \approx 10$  eV и  $\Delta \approx 3$  eV, имеем  $\Delta^2/\xi^2 \ll 1$ . Полагая  $\gamma/\Delta = 0.1$ ,  $V^2/\Delta^2 = 0.25, 0.50$ , получим зависимости  $\sigma^*(\mu)$ ,  $L(\mu) = d \ln \sigma^* / d\mu$  и  $Z^*(\mu) = (\sigma^*)^{-1} (d\sigma^* / d\mu)^2 \propto S^2$ , представленные

на рисунке. Легко показать, что при  $\mu \rightarrow 0$  имеем

$$\sigma_0^* \approx 2(1 + \mu^2 M_0^2 / \gamma^2), \quad L_0 \approx 2\mu M_0^2 / \gamma^2, \\ Z_0^* \approx 2\mu^2 M_0^4 / \gamma^4, \quad (3)$$

где  $M_0 = M(\mu = 0)$  и  $C_0 = C(\mu = 0)$ , так что  $M_0 = C_0$ . При  $\mu^2 \rightarrow \Delta^2$  получаем

$$\sigma_{\pm\Delta}^* \approx \frac{1}{2} \pi \bar{\Lambda}_\Delta / \gamma, \quad L_{\pm\Delta} \approx \pm C_\Delta / \bar{\Lambda}_\Delta, \\ Z_{\pm\Delta}^* \approx \frac{1}{2} \pi C_\Delta^2 / (\gamma \bar{\Lambda}_\Delta), \quad (4)$$

где

$$\bar{\Lambda}_\Delta \approx (4V^2 \Delta / \xi^2) \ln[\xi^2 / (\Delta^2 - \mu^2)]$$

и

$$C_\Delta \approx 4V^2 \Delta^2 / \xi^2 / (\Delta^2 - \mu^2).$$

Отсюда следует, что влияние обкладок учитывается функциями  $\bar{\Lambda}$ ,  $M$  и  $C$ : с ростом константы связи  $V^2 / \xi^2$  проводимость, коэффициент Зеебека и термоэлектрический фактор увеличиваются.

#### 4. Об экстремумах функций $L(\mu)$ и $Z^*(\mu)$

Рассмотрим теперь функции  $L(\mu)$  и  $Z^*(\mu)$ , положения экстремумов которых  $\pm\mu_{\text{ext}}^L$  и  $\pm\mu_{\text{ext}}^{Z^*}$  определяются соответственно из уравнений  $\sigma^*(d^2\sigma^*/d\mu^2) = (d\sigma^*/d\mu)^2$  и  $2(d^2\sigma^*/d\mu^2) = (d\sigma^*/d\mu)^2$ . Воспользовавшись формулами (2), найдем:

$$\frac{d^2\sigma_1^*}{d\mu^2} = -B_1^* \frac{dA_1^*}{d\mu} - A_1^* \frac{dB_1^*}{d\mu}, \\ \frac{dA_1^*}{d\mu} = \frac{2\xi^2 C^2}{F^2 + 4\gamma^2 \tilde{\mu}^2} \left( 1 + \frac{\tilde{\mu}}{C^2} \frac{dC}{d\mu} + 4\tilde{\mu}^2 \frac{F - 2\gamma^2}{F^2 + 4\gamma^2 \tilde{\mu}^2} \right), \\ \frac{dB_1^*}{d\mu} = \frac{8C\tilde{\mu}}{F^2 + 4\gamma^2 \tilde{\mu}^2} \left( F - \gamma^2 - \frac{F(F - 2\gamma^2)^2}{F^2 + 4\gamma^2 \tilde{\mu}^2} \right), \quad (5)$$

где мы положили  $d\sigma_1^*/d\mu := -A_1^* B_1^* + A_1^*(B_1^*)$  — первый (второй) сомножитель в (2);

$$\frac{d^2\sigma_2^*}{d\mu^2} = \frac{dA_2^*}{d\mu} + \frac{dB_2^*}{d\mu}, \\ \frac{dA_2^*}{d\mu} = \frac{\gamma C^2 R}{\tilde{\mu}^3} + \frac{\tilde{\mu}^2 - \gamma^2}{2\gamma \tilde{\mu}^2} \left( R \frac{dC}{d\mu} + C \frac{dR}{d\mu} \right), \\ \frac{dB_2^*}{d\mu} = \frac{\tilde{\mu}^2 - \gamma^2}{2\gamma \tilde{\mu}^2} C \frac{dR}{d\mu} + \frac{\tilde{\mu}^2 + \gamma^2}{2\gamma \tilde{\mu}^2} \frac{d^2 R}{d\mu^2}, \\ \frac{d^2 R}{d\mu^2} = -4\gamma D \frac{dC}{d\mu} - 4\gamma C \frac{dD}{d\mu}, \\ \frac{dD}{d\mu} = \frac{4(\xi^2 + \gamma^2) C \tilde{\mu}}{(F^2 + 4\gamma^2 \tilde{\mu}^2)^2} (F - 2\gamma^2) + \frac{C \tilde{\mu}}{(\tilde{\mu}^2 + \gamma^2)^2}, \quad (6)$$

где  $A_2^*(B_2^*)$  — первое (второе) слагаемое в формулах (2) для  $d\sigma_2^*/d\mu$ . Анализ выражений (5) и (6) в пределе слабой связи  $V^2 \ll \Delta^2 \ll \xi^2$  дает

$$\mu_{\text{ext}}^{L^*} \sim \mu_{\text{ext}}^{Z^*} \sim \gamma, \quad \sigma^* \sim \pi/2, \\ |L_{\text{ext}}| \sim \frac{2}{\pi\gamma}, \quad Z_{\text{max}}^* \sim \frac{2}{\pi\gamma^2}. \quad (7)$$

Из порядковых оценок (7) следует, что влияние обкладок на рассмотренные характеристики практически отсутствует.

#### 5. Заключение

Отметим, что рассмотренные здесь структуры, построенные из монослоев бесщелевого (gapless) графена и *h*-BN, представляют не только академический, но и реальный приборный интерес [13–15]. Далее, полученные в настоящей работе результаты легко обобщаются на другие монокристаллические слои элементов IV группы (бесщелевые силицен, германен и станен) [16] и обкладки типа 2D соединений  $A_3B_5$ . Главный вывод работы состоит в том, что максимальные значения коэффициента термоэлектрической мощности реализуются в случаях, когда химический потенциал находится вблизи краев запрещенной зоны капсулированной структуры. Этот вывод справедлив, на наш взгляд, также для монослоев со щелью в спектре (gapped ML) и диэлектрических и/или полупроводниковых двух- и трехмерными обкладок. В случае металлических обкладок следует ожидать максимума коэффициента термоэлектрической мощности в случае, когда химический потенциал находится вблизи краев щели в спектре монослоя (см., например, [17]).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.M. Dehkordi, M. Zebajadi, J. He, T.M. Tritt. Mater. Sci. Eng. R **97**, 1 (2015).
- [2] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B **47**, 19, 12727 (1993).
- [3] D. Li, Y. Gong, Y. Chen, J. Lin, Q. Khan, Y. Zhang, Y. Li, H. Zhang, H. Xie. Nano-Micro Lett. **12**, 1, 36 (2020).
- [4] T. Tan, X. Jiang, C. Wang, B. Yao, H. Zhang. Adv. Sci. **7**, 11, 2000058 (2020).
- [5] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **47**, 13, 52 (2021). [S.Yu. Davydov. Tech. Phys. Lett. **47**, 9, 649 (2021)].
- [6] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТТ **58**, 4, 779 (2016). [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik. Phys. Solid State **58**, 4, 647 (2016)].
- [7] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир, М. (1974). Гл. 7. [J.M. Ziman. Principles of the theory of solids. University Press (1965)].
- [8] Z.Z. Alisultanov. Low Temp. Phys. **39**, 7, 592 (2013).

- [9] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТП **55**, 7, 587 (2021). [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik. Semiconductors **55**, 7, 782 (2021)]. DOI: 10.1134/S1063782621070071
- [10] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro Neto. Phys. Rev. B **73**, 12, 125411 (2006).
- [11] С.Ю. Давыдов. ФТП **60**, 9, 1815 (2018). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **60**, 9, 1865 (2018)].
- [12] С.Ю. Давыдов. ФТП **51**, 2, 226 (2017). [S.Yu. Davydov. Semiconductors **51**, 2, 217 (2017)].
- [13] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. Nature **499**, 7459, 419 (2013).
- [14] J. Duan, X. Wang, X. Lai, G. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Zebbarjadi, E.Y. Andrei. PNAS **113**, 50, 14272 (2016).
- [15] И.В. Антонова. ФТП **50**, 1, 67 (2016). [I.V. Antonova. Semiconductors **50**, 1, 66 (2016)].
- [16] F.B. Wiggers, A. Fleurence, K. Aoyagi, T. Yonezawa, Y. Yamada-Takamura, H. Feng, J. Zhuang, Y. Du, A.Y. Kovalgin, M.P. de Jong. 2D Materials **6**, 3, 035001 (2019).
- [17] А.А. Варламов, А.В. Кавокин, И.А. Лукьянчук, С.Г. Шарпов. УФН **182**, 11, 1229 (2012). [A.A. Varlamov, A.V. Kavokin, I.A. Luk'yanchuk, S.G. Sharapov. Phys.-Uspekhi **55**, 11, 1146 (2012)].

Редактор *Е.В. Толстякова*