

12,18

Особенности фактора термоэлектрической мощности капсулированных структур, образованных двумерными слоями

© С.Ю. Давыдов¹, О.В. Посредник²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² 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 σS^2 (σ — 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 σS^2 от положения химического потенциала μ . 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 σ — электропроводность, S — термоэлектрическая мощность (или коэффициент Зеебека), κ — 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 σS^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 ω — энергетическая переменная, ε_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 σS^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, μ — 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 μ , 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 σ^* : $\sigma^* = \sigma \pi \hbar / e^2$ 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], γ — 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

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

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

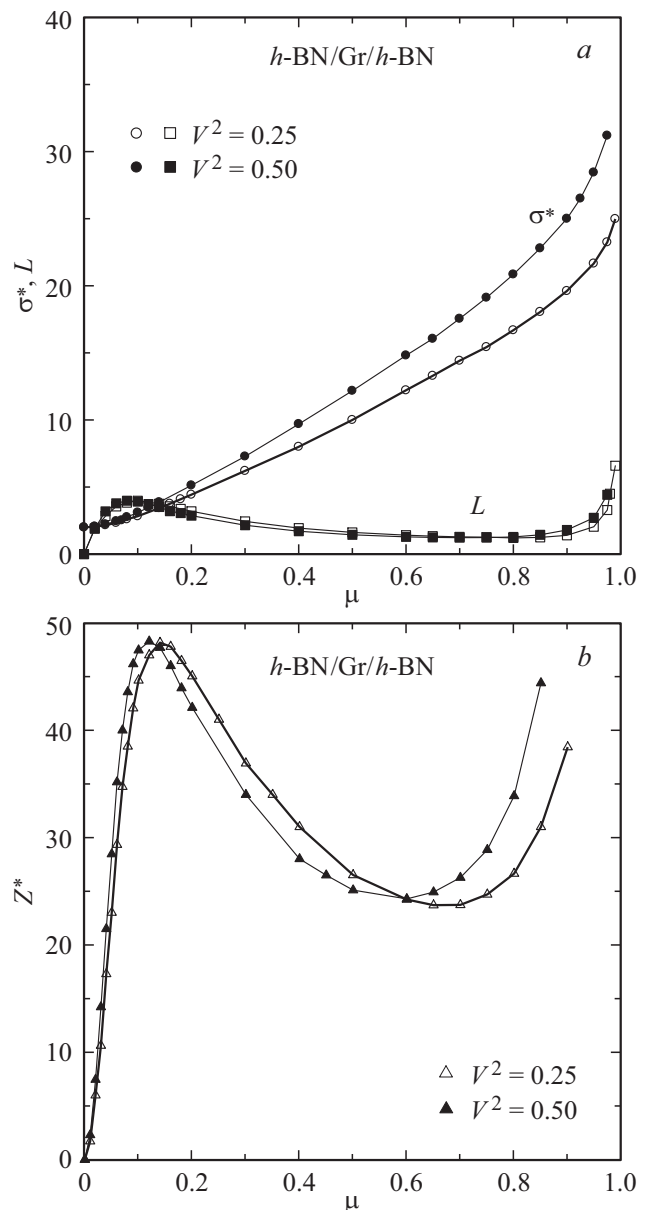
$$\frac{dR}{d\mu} = -4\gamma CD, \quad C = 1 - d\bar{\Lambda}/d\mu,$$

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

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 ε_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 σ^* (кружки) и функций $L = d \ln \sigma^* / d\mu$ (квадраты) и b) $Z^* = \sigma^* L^2$ (треугольники) от положения химического потенциала μ 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. Δ . 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 2Δ — 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 / ξ^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*