

12,18

Влияние сингулярностей Ван Хова на термоэлектрические свойства графена

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 августа 2023 г.

В окончательной редакции 15 августа 2023 г.

Принята к публикации 20 августа 2023 г.

С использованием модельной плотности состояний свободного однолистного графена показано, что сингулярности Ван Хова вызывают расходимости коэффициента Зеебека и фактора термоэлектрической мощности. Приведено обобщение полученных для свободного графена результатов на случай эпитаксиального (капсулированного) графена. Численные оценки приводятся для подложек (обкладок), представляющих собой политипы SiC.

Ключевые слова: электропроводность, коэффициент Зеебека, фактор термоэлектрической мощности, эпитаксиальный графен, политипы SiC.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56561.183

1. Введение

Термоэлектрические (ТЕ) свойства материалов характеризуются фактором термоэлектрической мощности $PF = \sigma S^2$ и безразмерным произведением $ZT = (PF/\kappa)T$, именуемым в англоязычной литературе figure of merit, где σ — электропроводность, S — коэффициент Зеебека, T — температура, κ — полная (электронная κ_{el} плюс фононная κ_{ph}) теплопроводность. Целью современных исследований объемных (3D) [1] и двумерных (2D) [2] материалов, их композитов, интерфейсов и наноструктур является поиск объектов, у которых $ZT > 2$. Универсальных способов такого поиска не существует, так как значения σ , κ и

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

где e — элементарный заряд, k_B — постоянная Больцмана, μ — химический потенциал (формула Мотта), взаимозависимы. Среди 2D-структур наиболее исследованы, естественно, ТЕ-свойства графена (см. обзор [2] и многочисленные ссылки, приведенные там). В большинстве теоретических работ по ТЕ-свойствам свободного однолистного графена рассматривается область энергий, близких к точке Дирака. В этой области электронный спектр вполне адекватно описывается низкоэнергетическим приближением $\varepsilon_G(\mathbf{k}) = \varepsilon_D \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|$, а соответствующая плотность состояний $\rho_G(\omega) \propto |\omega - \varepsilon_D|$, где ε_D — энергия точки Дирака, $v_F = 3ta/2\hbar$ — скорость Ферми, \hbar — приведенная постоянная Планка, ω — энергетическая переменная, $t \sim 3\text{eV}$ — энергия перехода электрона между p_z -орбиталями соседних атомов графена, \mathbf{k} — волновой вектор для движения электрона в плоскости графена (x, y) , отсчитываемый от вектора \mathbf{K} точки Дирака, $a = 1.42 \text{ \AA}$ — расстояние между ближайшими

соседями, [3]. С появлением работы [4], где рассматривались низкоразмерные полупроводниковые структуры с параболическим электронным спектром, стало ясно, что экстремальные значения коэффициента Зеебека и PF достигаются в случаях, когда химический потенциал попадает в область, где плотность состояний исследуемой структуры резко зависит от энергии. Это утверждение справедливо и для графена. Так, например, в работе [5] для графена со щелью в интервале $(\varepsilon_D - \Delta, \varepsilon_D + \Delta)$ (щелевой графен — gapped graphene) показано, что экстремумы PF имеют место, когда $\mu \rightarrow \varepsilon_D - \Delta, \varepsilon_D + \Delta$. В случае эпитаксиального бесщелевого графена на полупроводниковой подложке тот же эффект наблюдается при приближении химического потенциала к дну зоны проводимости и потолку валентной зоны [6]. Аналогичные эффекты реализуются и в случае бесщелевого (gapless) капсулированного графена, где хотя бы одна из обкладок является полупроводниковой [7].

В работах [5–7] использовалось низкоэнергетическое приближение. Между тем, в плотности состояний свободного однолистного графена имеются сингулярности Ван Хова: $\rho_G(\omega) \rightarrow \infty$ при $\omega_{\pm} = \varepsilon_D \pm t$. Следовательно, при $\mu \rightarrow \omega_{\pm}$ ТЕ характеристики графена должны иметь особенности. Исследованию таких особенностей в свободном, эпитаксиальном и капсулированном графене и посвящена настоящая статья.

2. Свободный графен

Рассмотрим свободный однолистный графен, электронный спектр которого имеет вид

$$\varepsilon_G(\mathbf{k}) = \pm t f(\mathbf{k}),$$

$$f(\mathbf{k}) = \sqrt{3 + 2 \cos(k_y a \sqrt{3}) + 4 \cos(k_y a \sqrt{3}/2) \cos(3k_x a/2)}, \quad (2)$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ отсчитывается от точки Γ зоны Бриллюэна [3] и мы положили $\varepsilon_D = 0$. Для описания ТЕ-характеристик свободного графена используем модельную плотность состояний следующего вида [3]:

$$\rho_G(x) = \frac{4|x|}{\pi^2 t \sqrt{Z_0}} \mathbf{K}(\pi/2, \bar{k}(x)), \quad (3)$$

где $x = \omega/t$, $\mathbf{K}(\pi/2, \bar{k})$ — полный эллиптический интеграл первого рода,

$$\bar{k}(x) = \sqrt{Z_1(x)/Z_0(x)},$$

$$Z_0(x) = \begin{cases} (1 + |x|)^2 - (x^2 - 1)^2/4, & -1 \leq x \leq 1; \\ 4|x|, & -3 \leq x < -1, \quad 1 < x \leq 3; \end{cases}$$

$$Z_1(x) = \begin{cases} 4|x|, & -1 \leq x \leq 1; \\ (1 + |x|)^2 - (x^2 - 1)^2/4, & -3 \leq x < 1, \quad 1 < x \leq 3. \end{cases}$$

Согласно [8], $\mathbf{K} \approx (\pi/2)(1 + \bar{k}^2/4)$ при $\bar{k}^2 \ll 1$ (или $|x| \ll 1$) и $\mathbf{K} \approx \ln(4/\sqrt{1 - \bar{k}^2})$ при $\bar{k}^2 \rightarrow 1$ (или $|x| \rightarrow 1$), где значения $x_{\pm} = \pm 1$ определяют положения сингулярностей Ван Хова (график функции $\rho_G(\omega)$ представлен на рис. 5 обзора [3]).

Особенности Ван Хова соответствует точка М $(2\pi/3a, 0)$ зоны Бриллюэна графена. Полагая $k_x = \kappa_x + 2\pi/3a$ и $k_y = \kappa_y$, для малых $\mathbf{\kappa}$ имеем $f(\mathbf{\kappa}) \approx 1 + 9\kappa_x^2 a^2/2 - \kappa_y^2 a^2/2$. Точка М зоны Бриллюэна, таким образом, является седловой точкой. При $\kappa_y = 0$ имеем

$$\varepsilon_G(\kappa_x) \approx \pm t(1 + \hbar^2 \kappa_x^2/2m_x t), \quad m_x = \hbar^2/9a^2 t, \quad (4)$$

так что приведенная эффективная масса $m_x^* = m_x/m_e \approx 0.15$, где m_e — масса свободного электрона. Групповая скорость электрона $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{\kappa}} \varepsilon_G(\mathbf{\kappa})$ в направлении x (armchair direction) равна $v_x = \pm \hbar \kappa_x/m_x$. Ниже мы будем рассматривать движение электрона только в x -направлении и опустим соответствующие нижнее индексы у v_x и m_x .

Для дальнейшего анализа воспользуемся кинетическим уравнением Больцмана в приближении времени релаксации $\tau(\omega)$ (см., например, [9]) и введем дифференциальную проводимость

$$\sigma(\omega) = e^2 \rho_G(\omega) v^2(\omega) \tau(\omega) / A_{\text{u.c.}}, \quad (5)$$

где e — элементарный заряд, $A_{\text{u.c.}} = 3\sqrt{3}a^2/2$ — площадь элементарной ячейки графена [10,11]. Отметим, что в отличие от [10,11], где проводимость измерялась в S/m (см. [12,13]), здесь $\sigma(\omega)$ измеряется в сименсах S.

Положим для простоты $\tau(\omega) = \tau_0 = \text{const}$ (вариант 1) [10–13], что моделирует короткодействующее рассеяние на незаряженных примесях [14]. Так как $v^2(\mu) = 2m(|\mu| - t)$ и $\rho_G(\mu) \approx (8/\pi^2 t) \ln[t/(|\mu| - t)]$, где $|\mu| > t$, при $|\mu| \rightarrow t + 0^+$ $|\mu| \rightarrow t + 0^+$ получаем

$$\sigma(\mu) \approx \frac{2e^2 m \tau_0}{\pi^2 t A_{\text{u.c.}}} (|\mu| - t) \ln \frac{t}{|\mu| - t},$$

$$S \approx -\text{sgn}(\mu) \frac{C_S}{|\mu| - t}, \quad PF \approx \frac{C_1 C_S^2}{|\mu| - t} \ln \frac{t}{|\mu| - t}, \quad (6)$$

где $C_1 = 16e^2 m \tau_0 / \pi^2 t A_{\text{u.c.}}$.

Пусть теперь $\tau(\omega) = C_\tau / \rho_G(\omega)$ (вариант 2) [10–13]. Тогда находим

$$\sigma(\mu) \approx \frac{2e^2 m C_\tau}{A_{\text{u.c.}}} (|\mu| - t),$$

$$S \approx -\text{sgn}(\mu) \frac{2C_S}{|\mu| - t}, \quad PF \approx \frac{C_2 C_\tau C_S^2}{|\mu| - t}, \quad (7)$$

где $C_2 = 8e^2 m / A_{\text{u.c.}}$. Таким образом, оба приближения для времени релаксации приводят к расходимости коэффициента Зеебека и фактора ТЕ-мощности при $|\mu| \rightarrow t + 0^+$.

3. Эпитаксиальный и капсулированный графен

Рассмотрим теперь эпитаксиальный графен (эпиграфен), считая, что в качестве подложки выступает полупроводник. Функция Грина свободного графена $G(\omega, \mathbf{k})$ имеет вид $G^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \omega - \varepsilon_G(\mathbf{k}) + i0^+$. Тогда для функции Грина эпиграфена $\tilde{G}(\omega, \mathbf{k})$ получим

$$\tilde{G}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \omega - \varepsilon_G(\mathbf{k}) - \Lambda_{\text{sub}}(\omega) + i\Gamma_{\text{sub}}(\omega). \quad (8)$$

Здесь наведенные подложкой полуширина и сдвиг состояний свободного графена равны соответственно

$$\Gamma_{\text{sub}}(\omega) = \pi V^2 \rho_{\text{sub}}(\omega),$$

$$\Lambda_{\text{sub}}(\omega) = V^2 P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{\text{sub}}(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (9)$$

где V — матричный элемент взаимодействия графен–подложка, P — символ главного значения интеграла [7,8]. Вновь переходя к отсчету волновых векторов от точки М $(2\pi/3a, 0)$ зоны Бриллюэна графена и руководствуясь схемой работ [15,16], для $\kappa_x a \ll 1$ и $\kappa_y = 0$ вместо (4) получаем

$$\tilde{\varepsilon}_G(\kappa_x) \approx \pm t(1 + \hbar^2 \kappa_x^2/2\tilde{m}_{\pm} t),$$

$$\tilde{v}_{\pm} = v\eta_{\pm}, \quad \tilde{m}_{\pm}\eta_{\pm} = m, \quad (10)$$

где коэффициент

$$\eta_{\pm} \equiv \eta(\pm t) = [1 - (d\Lambda_{\text{sub}}(\omega)/d\omega)_{\omega=\pm t}]^{-1}.$$

Для нахождения функций $\Gamma_{\text{sub}}(\omega)$ и $\Lambda_{\text{sub}}(\omega)$ требуется задать плотность состояний полупроводниковой подложки $\rho_{\text{sub}}(\omega)$. В простейшей модели Халдейна–Андерсона [17] имеем $\rho_{\text{sub}}(\omega) = \rho_{sc} = \text{const}$ при $|\omega - \omega_0| \geq E_g/2$ и $\rho_{\text{sub}}(\omega) = 0$ при $|\omega - \omega_0| \leq E_g/2$, где ω_0 — энергия центра запрещенной зоны шириной E_g . Тогда для функции полуширины получаем $\Gamma_{\text{sub}}(\omega) = \pi V^2 \rho_{sc}$ при $|\omega - \omega_0| \geq E_g/2$, $\Gamma_{\text{sub}}(\omega) = 0$ при $|\omega - \omega_0| \leq E_g/2$, а функция сдвига равна

Параметры политипов SiC и эпиграфена: степень гексагональности D , ширина запрещенной зоны E_g , сродство к электрону χ ; энергии центра запрещенной зоны ω_0 , границ валентной зоны E_V и зоны проводимости E_C , точки Дирака ε'_D и сингулярностей Ван Хова ω'_\pm (относительно точки Дирака свободного графена ε_D); фактор η_\pm . Все энергетические величины приведены в eV

Политип → Параметр ↓	8H	21R	6H	15R	27R	4H
D	0.25	0.29	0.33	0.40	0.44	0.50
E_g	2.86	2.96	3.00	3.06	3.13	3.23
χ	3.58	3.52	3.45	3.33	3.27	3.17
$-\omega_0$	0.51	0.50	0.45	0.37	0.34	0.29
$-E_V$	0.92	0.98	1.05	1.16	1.23	1.33
E_C	1.94	1.98	1.95	1.90	1.90	1.90
ε'_D	0.75	0.70	0.62	0.49	0.44	0.36
$-\omega'_-$	3.86	3.90	3.93	3.98	4.02	4.08
ω'_+	4.31	4.36	4.35	4.35	4.36	4.38
η_-	0.86	0.85	0.86	0.86	0.86	0.86
η_+	0.88	0.88	0.88	0.87	0.87	0.87

$\Lambda_{\text{sub}}(\omega) = \rho_{sc} V^2 \ln |(\omega - \omega_0 - E_g/2)/(\omega - \omega_0 + E_g/2)|$.
Отсюда получаем

$$\eta_\pm = \left(1 + \frac{\rho_{sc} V^2 E_g}{(\pm t - \omega_0)^2 - (E_g/2)^2} \right)^{-1}. \quad (11)$$

Пренебрегая уширением состояний (см., например, [18]) и учитывая только их сдвиг, вместо энергии ω получаем $\omega' = \omega - \Lambda_{\text{sub}}(\omega)$. Таким образом, перенормированная энергия точки Дирака равна $\varepsilon'_D = -\Lambda_{\text{sub}}(0)$, а положения особенностей Ван Хова есть $\omega'_\pm = \pm t - \Lambda_{\text{sub}}(\pm t)$.

Для определенности приведем численные оценки для графена, сформированного на политипах карбида кремния. Для зон разрешенных состояний, содержащих по 4 электрона, получаем $\rho_{sc} = 4/W \sim 0.3 \text{ eV}^{-1}$, где ширины этих зон $W \sim 12 \text{ eV}$ [19,20]. Рассматривая предел слабой связи графена с подложкой, положим $V = 1 \text{ eV}$, так что $\rho_{sc} V^2 \sim 1 \text{ eV}$. Далее учтем, что $\omega_0 = \chi + E_g/2 - \phi_G$, где χ — электронное сродство, E_g — ширина запрещенной зоны политипа SiC [21], $\phi_G = 4.5 \text{ eV}$ — работа выхода свободного графена [22]. Результаты расчета представлены в таблице, из которой следует, во-первых, что в ряду рассмотренных политипов, расположенных в порядке возрастания степени гексагональности D , равной относительно количеству атомов SiC, находящихся в гексагональных позициях, существенно изменяются лишь величины ω_0 и ε'_D . Во-вторых, энергии — ω'_- и ω'_+ достаточно далеко отстоят от энергий краев запрещенной зоны $E_V = -\omega_0 - E_g/2$ и $E_C = -\omega_0 + E_g/2$. Другими словами, сингулярности

Ван Хова не перекрываются с расходимостями, возникающими на границах запрещенной зоны [7,8]. И, наконец, коэффициенты η_\pm практически одинаковы для всех политипов. Таким образом, для эпиграфена справедливы формулы (6) и (7) с заменой m на m_\pm .

Обратимся теперь к капсулированному между обкладками 1 и 2 однослойному графену. Легко показать (см., например, [7,8]), что функция Грина капсулированного слоя $\hat{G}(\omega, \mathbf{k})$ может быть представлена в виде выражения (8), в котором функции $\Gamma_{\text{sub}}(\omega)$ и $\Lambda_{\text{sub}}(\omega)$, описывающие эффект наличия подложки, заменены суммами $\Gamma_1(\omega) + \Gamma_2(\omega)$ и $\Lambda_1(\omega) + \Lambda_2(\omega)$, описывающими результирующее влияние обкладок 1 и 2, и ввести параметры обкладок $E_{g1,2}$ и $\omega_{01,2}$. В простейшем случае одинаковых обкладок, когда $\Gamma_1(\omega) = \Gamma_2(\omega) \equiv \Gamma(\omega)$ и $\Lambda_1(\omega) = \Lambda_2(\omega) \equiv \Lambda(\omega)$, можно использовать полученные для эпиграфена результаты, положив $\Gamma_{\text{sub}}(\omega) = 2\Gamma(\omega)$ и $\Lambda_{\text{sub}}(\omega) = 2\Lambda(\omega)$.

4. Заключение

В настоящей работе мы показали, что сингулярности Ван Хова проявляются при $|\mu| \rightarrow t$ как расходимости в зависимостях $S(\mu)$ и $PF(\mu)$, тогда как $\sigma(\mu) \rightarrow 0$ (речь идет о проводимости по Друде, а не квантовой). Отметим, что в случае эпиграфена правильнее говорить об особенностях Ван Хова, а не о сингулярностях, так как последовательный учет уширения $\Gamma_{\text{sub}}(\omega)$ приводит к экстремумам, а не к расходимостям. Далее, продемонстрировано, что обе аппроксимации времени релаксации ($\tau(\omega) = \tau_0 = \text{const}$ и $\tau(\omega) \propto \rho_G^{-1}(\omega)$) дают одни и те же расходимости. Подчеркнем, что высокий уровень электронного допирования, отвечающий условию $\mu \rightarrow \omega'_+$ и соответствующий плотности носителей заряда $5.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, действительно был достигнут для графена, сформированного на 6H-SiC(0001) путем интеркаляции итербия и адсорбции калия [23]. Следует отметить также возрастающий интерес к роли сингулярностей Ван Хова в физике скрученных (twisted) двухслойного [24,25] и трехслойного графена [26] и сверхрешетки графен/h-BN [27].

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.M. Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, T. M. Tritt. Mater. Sci. Eng. R **97**, 1 (2015).
- [2] D. Li, Y. Gong, Y. Chen, J. Lin, Q. Khan, Y. Zhang, Y. Li, H. Zhang, H. Xie. Nano-Micro Lett. **12**, 36 (2020).
- [3] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [4] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B **47**, 12727 (1993).
- [5] A.A. Варламов, A.B. Кавокин, И.А. Лукьянчук, С.Г. Шарпов. УФН **182**, 1229 (2012).

- [6] Z.Z. Alisultanov. *Low Temp. Phys.* **39**, 592 (2013).
- [7] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ* **65**, 652 (2023). [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik. *Phys. Solid State* **65**, 635 (2023)].
- [8] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*. Наука, М. (1971).
- [9] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела*. Мир, М. (1974). Гл. 7.
- [10] N.T. Hung, A.R.T. Nugraha, R. Saito. *Phys. Rev. Appl.* **9**, 024019 (2018).
- [11] E.H. Hasdeo, L.P.A. Krisna, M.Y. Hanna, B.E. Gunara, N.T. Hung, A.R.T. Nugraha. *J. Appl. Phys.* **126**, 035109 (2019).
- [12] N.T. Hung, A.R.T. Nugraha, R. Saito. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 092107 (2017).
- [13] N.T. Hung, A.R.T. Nugraha, R. Saito. *Phys. Rev. Appl.* **9**, 024019 (2018).
- [14] А.А. Абрикосов. *Основы теории металлов*. Наука, М. (1987). Гл. 3.
- [15] З.З. Алисултанов. *Письма в ЖТФ* **39**, 13, 32 (2013). [Z.Z. Alisultanov. *Tech. Phys. Lett.* **39**, 597 (2013)].
- [16] С.Ю. Давыдов. *Письма в ЖТФ* **45**, 13, 14 (2019). [S.Yu. Davydov. *Tech. Phys. Lett.* **45**, 650 (2019)].
- [17] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B* **13**, 2553 (1976).
- [18] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **64**, 1828 (2022). [S.Yu. Davydov. *Phys. Solid State* **64**, 1792 (2022)].
- [19] B. Wenzien, P. Kackell, F. Bechstedt, G. Cappellini. *Phys. Rev. B* **52**, 10897 (1995).
- [20] L.E. Alimov, A.V. Anufriev, A.V. Gurskaya, V.I. Chepurnov, G.V. Puzyrnaya, M.V. Dolgoplov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1686**, 012040 (2020).
- [21] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **53**, 706 (2019). [S.Yu. Davydov. *Semiconductors* **53**, 699 (2019)].
- [22] S. Mammadov, J. Ristein, J. Krone, C. Roidel, M. Wanke, V. Wiesmann, F. Speck, T. Seyller. *2D Mater.* **4**, 015043 (2017).
- [23] P. Rosenzweig, H. Karakachian, D. Marchenko, K. Küster, U. Starke. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 176403 (2020).
- [24] T. Cea, N.R. Walet, F. Guinea. *Phys. Rev. B* **100**, 205113 (2019).
- [25] A.S. Ciepielewski, J. Tworzydło, T. Hyart, A. Lau. [arXiv:2208.08366](https://arxiv.org/abs/2208.08366).
- [26] Y. Shi, S. Xu, M.M. Al Ezzi, N. Balakrishnan, A. Garcia-Ruiz, B. Tsim, C. Mullan, J. Barrier, N. Xin, B.A. Piot, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Carvalho, A. Mishchenko, A.K. Geim, V.I. Fal'ko, S. Adam, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov. *Nature Phys.* **15**, 12 (2020).
- [27] R. Moriya, K. Kinoshita, J.A. Crosse, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Masubuchi, P. Moon, M. Koshino, T. Machida. *Nature Commun.* **11**, 5380 (2020).

Редактор К.Е. Емцев