Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 11, с. 753 – 760

Максимизация термо-ЭДС в оптимально неупорядоченном графене

Е. И. Никулин[+], *А. И. Чернов*[*], *Д. А. Свинцов*[*1)]

[+]*Российский квантовый центр, 143025 Сколково, Москва, Россия*

[*]*Центр фотоники и двумерных материалов, Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия*

Поступила в редакцию 27 октября 2025 г.
После переработки 27 октября 2025 г.
Принята к публикации 28 октября 2025 г.

Мы изучаем взаимное влияние электрон-фононного и электрон-примесного рассеяния в графене и его проявления в термо-ЭДС S. Рассеяние электронов на акустических фононах, доминирующее в чистых образцах, приводит к независящему от энергии коэффициенту диффузии носителей, что обусловливает нулевое значение S. Добавление заряженных примесей играет двойную роль. При низких концентрациях примесей коэффициент диффузии становится зависимым от энергии, что повышает S. В сильно неупорядоченных образцах концентрация носителей становится неоднородной, что приводит к самоусреднению термо-ЭДС. Последний эффект исследуется нами с помощью теории эффективной среды и предсказывает медленное уменьшение S с ростом концентрации примесей. Соревнование этих эффектов приводит к максимизации термо-ЭДС при оптимальной плотности примесей $n^*_{\rm imp}$. Последняя оценивается как 2×10^{11} см$^{-2}$ при комнатной температуре, что соответствует графену самого высокого качества, полученному химическим осаждением из паровой фазы.

DOI: 10.31857/S0370274X25120075

I. Введение. Термоэлектрические свойства двумерных материалов, и, в частности, графена, остаются в фокусе исследований с начала 2000-х гг. [1–4]. С прикладной точки зрения, медленное охлаждение электронов в графене посредством испускания оптических фононов позволяет создавать крупномасштабные термоэлектрические генераторы [5, 6]. Более важно, что фото-термоэлектрический эффект является одним из основных механизмов генерации фотоЭДС в графеновых фотодетекторах от терагерцового до видимого диапазонов [7–11]. Понимание законов масштабирования термо- ЭДС графена S (также называемой коэффициентом Зеебека) с изменением различных параметров, таких как температура T, концентрация носителей n и примесей $n_{\rm imp}$, критически важно для оптимизации таких устройств.

С фундаментальной точки зрения, интерес к термоэлектричеству в графене мотивирован его чувствительностью к электрон-электронным взаимодействиям [12–15]. В частности, как термо-ЭДС S, так и электронная теплопроводность χ существенно отклоняются от предсказаний теории невзаимодействующих частиц в самых чистых образцах, где межэлектронное рассеяние доминирует над рассеянием на примесях и фононах [12, 16]. Противоположный случай термоэлектричества в неупорядоченных образцах кажется очень простым с теоретической точки зрения. На первый взгляд, он должен точно описываться кинетическим уравнением Больцмана в приближении времени релаксации [17]. Однако такой подход учитывает лишь единственный эффект примесей – кулоновское рассеяние носителей заряда. Другой эффект примесей заключается в образовании крупномасштабных флуктуаций локальной концентрации носителей, называемых *электрон-дырочными лужами* [18, 19]. При наличии таких вариаций плотности эффективная термо-ЭДС, измеренная в большом образце S_E, представляет собой среднее от локальных термо-ЭДС. Однако правило усреднения может быть весьма нетривиальным. Участки образца с разной концентрацией носителей вносят вклад в среднее с разными весами. Этот “усредняющий” эффект примесей в графене привлек значительно меньше внимания.

Еще в работе [20] были выведены правила усреднения для термоэлектрических свойств случайных сред с крупномасштабными флуктуациями плотности как для объемных образцов, так и для тонких пленок. Было показано, что теория эффективной среды (ТЭС), первоначально предложенная для оптических диэлектрических функций неоднородных образцов [21], а позднее – для электрического сопротивления неоднородных пленок [22], также хорошо работает для описания термоэлектрических свойств.

[1)]e-mail: svintcov.da@mipt.ru

Выведенные правила усреднения в предельном случае слабого влияния электрического тока на теплоперенос были повторены для графена в [17]. Тем не менее, работа [17] ограничилась представлением функциональной зависимости термо-ЭДС от концентрации носителей только для единственного значения концентрации примесей. Масштабирование S с концентрацией примесей осталось неисследованным.

Наша статья заполняет этот пробел и обнаруживает несколько необычных эффектов влияния примесей на термо-ЭДС в неупорядоченном графене. Во-первых, мы показываем, что максимально достижимая термо-ЭДС $S_{\max}(n)$ увеличивается с температурой и насыщается до постоянного значения, когда тепловая энергия kT становится порядка амплитуды локальных флуктуаций напряжения $e\delta V$. Этот результат согласуется с экспериментальными данными работы [23], где наблюдалась аналогичная температурная зависимость. Это исправляет теорию без учета флуктуаций, которая приводит к независящей от температуры $S_{\max}(n)$. Далее, в относительно чистых образцах, когда частоты электрон-фононного и электрон-примесного рассеяния имеют один порядок величины, влияние примесей на $S(n)$ является двояким. При низких n_{imp} увеличение плотности примесей повышает термо-ЭДС. Физическое происхождение этого эффекта – сильная зависимость коэффициента диффузии от энергии для электрон-примесного рассеяния по сравнению с независящим от энергии коэффициентом для электрон-фононного рассеяния. При больших n_{imp} доминирует эффект самоусреднения, и $S(n_{\mathrm{imp}})$ уменьшается, хотя и довольно медленно.

Статья организована следующим образом. В разделе II A мы приводим результаты для тепло-, электропроводности и термо-ЭДС графена в рамках приближения времени релаксации в пространственно однородных образцах. В разделе II B мы описываем статистику вариаций энергии Ферми в неупорядоченном графене. Процедура усреднения для термоэлектрических свойств выводится в разделе II C. В разделе III мы анализируем термоэлектрические свойства неупорядоченного графена как функции концентрации примесей, концентрации носителей и температуры и выявляем существование оптимального уровня неупорядоченности для максимизации термо-ЭДС.

II. Теория термоэлектрических коэффициентов в пространственно неоднородном графене.

A. Термоэлектрические коэффициенты однородного образца. Теория средних термоэлектрических коэффициентов в методе эффективной среды (МЭС) начинается с их функциональных зависимостей от энергии Ферми μ в однородном образце. “Однородные” электропроводность $\sigma(\mu)$, дифференциальная термо-ЭДС $a(\mu)$ и теплопроводность $\chi(\mu)$ имеют аддитивные вклады от электронов и дырок. Обозначая эти вклады индексами e и h, имеем $\sigma(\mu) = \sigma_e(\mu) + \sigma_h(\mu)$, $a(\mu) = a_e(\mu) - a_h(\mu)$, $\chi(\mu) = \chi_e(\mu) + \chi_h(\mu)$. Вследствие электрон- дырочной симметрии в графене кинетические коэффициенты дырочного типа связаны с электронными как $\sigma_h(\mu) = \sigma_e(-\mu)$, $\chi_h(\mu) = \chi_e(-\mu)$, $a_h(\mu) = -a_e(-\mu)$. Электронные коэффициенты получаются из кинетического уравнения в приближении времени релаксации [17]:

$$a_e(\mu) = \frac{e}{2k}\int_0^\infty dE\, D(E)\frac{E-\mu}{kT}\frac{\partial f_0}{\partial E}, \tag{1}$$

$$\sigma_e(\mu) = -\frac{e^2}{2}\int_0^\infty dE\, D(E)\frac{\partial f_0}{\partial E}, \tag{2}$$

$$\chi_e(\mu) = -\frac{1}{2T}\int_0^\infty dE\, D(E)(E-\mu)^2\frac{\partial f_0}{\partial E}, \tag{3}$$

где $D(E) = \rho(E)v^2(E)\tau_p(E)$ – зависящий от энергии коэффициент диффузии, $\tau_p(E) = [\tau_{\mathrm{imp}}^{-1}(E) + \tau_{\mathrm{ph}}^{-1}(E)]^{-1}$ – транспортное время релаксации с вкладами от рассеяния на примесях и на фононах, $v(E)$ – групповая скорость носителя заряда при энергии E (сводящаяся к постоянной фермиевской скорости $v_0 \approx 10^6$ м/с в графене), $\rho(E) = 2E/\hbar^2 v_0^2\pi$ – плотность состояний, и f_0 – равновесная функция Ферми.

Вычисление τ_{imp}^{-1} и τ_{ph}^{-1} основано на золотом правиле Ферми, примененном к кулоновскому взаимодействию электронов с примесями и взаимодействию типа деформационного потенциала для электрон-фононного рассеяния, соответственно [24]. Для первого мы принимаем модель статически экранированного кулоновского взаимодействия с Фурье-образом потенциала рассеяния $V_{\mathrm{C}}(q)$, заданным как:

$$V_{\mathrm{C}}(q) = \frac{2\pi e^2}{q\epsilon(q)}. \tag{4}$$

Здесь $\epsilon(q)$ – статическая диэлектрическая функция двумерных электронов в графене, задаваемая в классическом пределе как $\epsilon(q) = 1 + q_s/q$, $q_s = 4\alpha_c(kT/\hbar v_0)\ln[4\cosh^2(\mu/2kT)]$ – волновой вектор Томаса–Ферми, и $\alpha_c = e^2/(\kappa\hbar v_0)$ – константа связи, а κ – фоновая диэлектрическая проницаемость. Явное интегрирование вероятностей рассеяния по всем конечным состояниям дает

$$\tau_{\mathrm{imp}}^{-1}(E) = \frac{\pi}{2\hbar}\alpha_c^2\frac{\hbar^2 v^2 n_{\mathrm{imp}}}{E}J\left(\frac{\hbar v q_s}{2E}\right), \tag{5}$$

где $n_{\rm imp}$ – плотность примесей, а J – вспомогательная функция, возникающая при интегрировании

$$J(x) = 2\left(\pi + 12x - 6\pi x^2\right) + \frac{8x\left(3x^2 - 2\right)\sec^{-1}(x)}{\sqrt{x^2 - 1}}. \tag{6}$$

Применение золотого правила Ферми позволяет нам вывести и частоту электрон-фононных столкновений $\tau_{\rm ph}^{-1}(E)$ [25]. Ограничиваясь пределом равнораспределения фононов по энергиям, реализуемым при $(s/v_0)\mu \ll kT$, находим

$$\tau_{\rm ph}^{-1}(E) = \frac{\pi}{2}\frac{E}{\hbar}\frac{kT\mathcal{D}^2}{4\hbar^2\rho_g s^2 v^2}, \tag{7}$$

где $\mathcal{D} \sim 20$ эВ – деформационный потенциал, $s \approx \approx 7\times 10^3$ – скорость звука в графене, $\rho_g \approx 7 \times \times 10^{-7}$ кг/м^2 – плотность графена.

Уравнения (1)–(3), дополненные микроскопическими выражениями для транспортных времен релаксации (5) и (7), образуют основу для последующей процедуры усреднения по случайной энергии Ферми μ.

B. Статистика вариаций энергии Ферми. Пространственное расположение примесей в графене подчиняется распределению Пуассона. Наличие областей с большей и меньшей, чем в среднем, плотностью примесей приводит к локальным вариациям концентрации носителей, которые пытаются экранировать эти флуктуации. В результате, локальный электрический потенциал $V(\mathbf{r})$ и локальная энергия Ферми $\mu(\mathbf{r})$ становятся случайными величинами. Выражение для функции распределения вероятностей локальной энергии Ферми $p(\mu)$ было выведено в квадратурах в работе [26]. Здесь мы принимаем гауссово приближение для этой функции распределения $p(\mu)$, которое параметризуется средней энергией Ферми $\bar{\mu}$ и ее среднеквадратичной вариацией $e\delta V$

$$p(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta V}\exp\left[-\frac{(\mu - \bar{\mu})^2}{2\delta V^2}\right]. \tag{8}$$

Вариация δV получается применением равенства Парсеваля к полному кулоновскому потенциалу, создаваемому случайно расположенными примесями. Это приводит нас к [26]:

$$\delta V^2 = 2\pi n_{\rm imp} e^2 K(q_s d), \tag{9}$$
$$K(x) = E_1(x)e^{2x}(1+x) - 1, \tag{10}$$
$$E_1(x) = \int_x^\infty t^{-1}e^{-t}dt. \tag{11}$$

Стоит отметить, что применение модели неэкранированного (голого) кулоновского потенциала приводит к логарифмически расходящемуся выражению для флуктуации δV. Расходимость обрезается на больших расстояниях из-за экранирования, а на малых расстояниях – из-за конечного смещения примесей от плоскости графена d (порядка межатомного расстояния). В результате, в выражении для среднеквадратичной флуктуации напряжения появляется параметр обрезания $q_s d \ll 1$. Точный выбор d несущественен для фактического расчета, поскольку $K(q_s d)$ очень слабо зависит от своего аргумента, $K(q_s d) \approx \approx \ln\frac{1}{q_s d}$.

C. Теория эффективной среды. Теория эффективной среды (ТЭС) предлагает метод вычисления усредненных кинетических коэффициентов для неоднородных сред. В рамках этого метода каждый участок неоднородного образца с локальной энергией Ферми μ заменяется сферическим включением (i) внутри эффективной среды (e), как показано на рис. 1. Задача нахождения средних полей и потоков в

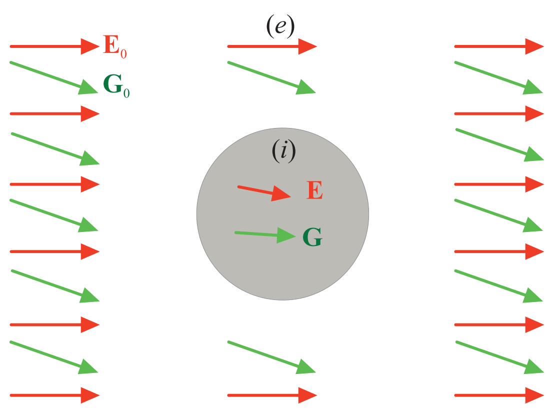

Рис. 1. (Цветной онлайн) Иллюстрация к ТЭС. Серый круг представляет включение (i) с параметрами $\sigma(\mu)$, $S(\mu)$, $\chi(\mu)$. Все остальные участки образца заменены "эффективной средой" вне круга с эффективными параметрами σ_E, S_E, χ_E. На большом расстоянии от включения электрическое поле $\mathbf{E}_0$ и градиент температуры $\mathbf{G}_0 = -\nabla T_0$ предполагаются однородными

сферической модели решается точно, и средние потоки оказываются пропорциональными объемной доле включения $f = V^{(i)}/V$. На втором этапе f заменяется непрерывной функцией распределения вероятностей, $f \to p(\mu)d\mu$, и усреднение выполняется явно.

Вычисление усредненных *термоэлектрических* коэффициентов с помощью МЭС было выполнено Балагуровым [20]. Мы представляем здесь краткий обзор этого вывода. Потоки, представляющие интерес, – это ток заряда $\mathbf{j}$ и тепловой поток $\mathbf{Q}$, а движущие поля – электрическое поле $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ и градиент температуры $\mathbf{G} = -\nabla T$. Пропорциональность между ними задается системой уравнений:

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E} + \sigma S\mathbf{G}, \quad \mathbf{Q} = \sigma ST\mathbf{E} + (\chi + \sigma S^2 T)\mathbf{G}, \quad (12)$$

где проводимость σ, коэффициент Зеебека $S = a/\sigma$ и теплопроводность χ являются локальными величинами, зависящими от координат. Наша цель – усреднить это соотношение по вариациям энергии Ферми, получив таким образом эффективные кинетические коэффициенты:

$$\langle\mathbf{j}\rangle = \sigma_E\langle\mathbf{E}\rangle + \sigma_E S_E\langle\mathbf{G}\rangle, \quad (13)$$

$$\langle\mathbf{Q}\rangle = \sigma_E S_E T\langle\mathbf{E}\rangle + (\chi_E + \sigma_E S_E^2 T)\langle\mathbf{G}\rangle. \quad (14)$$

Следуя стратегии МЭС, мы решаем уравнения непрерывности

$$\operatorname{div}\mathbf{j} = 0, \ \operatorname{div}\mathbf{Q} = 0, \quad (15)$$

в сферическом включении с кинетическими коэффициентами $\sigma(\mu)$, $S(\mu)$, $\chi(\mu)$, погруженном в однородную среду с кинетическими коэффициентами σ_E, S_E, χ_E. Поля на бесконечности предполагаются постоянными и равными $\langle\mathbf{E}\rangle \equiv \mathbf{E}_0$ и $\langle\mathbf{G}\rangle \equiv \mathbf{G}_0$. Это позволяет нам искать внешние ($r > R$) потенциалы в виде

$$\varphi^{(e)} = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + A_E\frac{\mathbf{E}_0\mathbf{r}}{r^2} + B_E\frac{\mathbf{G}_0\mathbf{r}}{r^2}, \quad (16)$$

$$T^{(e)} = -\mathbf{G}_0\mathbf{r} + C_E\frac{\mathbf{E}_0\mathbf{r}}{r^2} + D_E\frac{\mathbf{G}_0\mathbf{r}}{r^2}. \quad (17)$$

Во внутренней области $r < R$ электрическое поле и градиент температуры однородны, поэтому

$$\varphi^{(i)} = -A\mathbf{E}_0\mathbf{r} - B\mathbf{G}_0\mathbf{r}, \quad (18)$$

$$T^{(i)} = -C\mathbf{E}_0\mathbf{r} - D\mathbf{G}_0\mathbf{r}. \quad (19)$$

Вклад в средний градиент от i-й внутренней области пропорционален ее объемной доле $V^{(i)}/V$:

$$\mathbf{E}_0 = \sum_i \mathbf{E}\frac{V^{(i)}}{V}, \quad (20)$$

$$\mathbf{G}_0 = \sum_i \mathbf{G}\frac{V^{(i)}}{V}. \quad (21)$$

Заменяя объемные доли вероятностями нахождения участка с данными свойствами, $V^{(i)}/V \to p(\mu)d\mu$, интегрируя по μ и используя определение эффективных кинетических коэффициентов (13), находим определяющие уравнения:

$$\langle A\rangle = 1, \quad \langle B\rangle = 0, \quad \langle C\rangle = 0, \quad \langle D\rangle = 1. \quad (22)$$

С другой стороны, параметры $A...D$, $A_E...D_E$ получаются путем наложения условий непрерывности потоков на границах. Это приводит нас к определяющим уравнениям для эффективных коэффициентов σ_E, α_E и χ_E:

$$\left\langle \frac{2}{\Delta}\left[\sigma_E(\zeta_E + \zeta) - a_E(a_E + a)\right]\right\rangle = 1, \quad (23)$$

$$\left\langle \frac{2}{\Delta}(a_E\zeta - \zeta_E a)\right\rangle = 0, \quad (24)$$

$$\left\langle \frac{2}{\Delta}(a_E\sigma - \sigma_E a)\right\rangle = 0, \quad (25)$$

где $\Delta = (\sigma_E + \sigma)(\zeta_E + \zeta) - (a_E + a)^2$, $\zeta = T^{-1}\chi + S\sigma^2$, а угловые скобки обозначают усреднение с функцией вероятности (8).

Можно показать, что для малых значений безразмерного параметра $\mathrm{ZT} = S^2\sigma T/\chi$ эта система в двумерном случае сводится к

$$\left\langle \frac{2\sigma_E}{\sigma_E + \sigma}\right\rangle = 1, \quad (26)$$

$$\left\langle \frac{\sigma_E\chi - \sigma\chi_E}{(\sigma + \sigma_E)(\chi + \chi_E)}\right\rangle = 0, \quad (27)$$

$$S_E = \frac{\left\langle \frac{\sigma S}{(\sigma+\sigma_E)(\chi+\chi_E)}\right\rangle}{\left\langle \frac{\sigma}{(\sigma+\sigma_E)(\chi+\chi_E)}\right\rangle}. \quad (28)$$

Оценка ZT с помощью кинетической теории для бесщелевого графена (1)–(3) показывает, что этот параметр не превышает 0.1. Малость ZT не относится к двумерным материалам с запрещенной зоной, где $S \sim E_g/kT$, когда уровень Ферми расположен внутри щели.

III. Результаты. Мы начинаем представление наших результатов для термоэлектрического коэффициента S в режиме доминантного электрон-примесного рассеяния. Неусредненный коэффициент Зеебека $S(\mu)$ в этом случае представляет нечетную функцию μ с двумя экстремумами при $\mu^* \sim \pm 2kT$, рис. 2a. При больших μ/kT он ведет себя как $S \sim \sim kT/\mu$, в соответствии с законом Мотта. Максимальное значение S достигает 60 мкВ/К. Анализ размерностей показывает, что S зависит только от безразмерной комбинации μ/kT, следовательно, максимально достижимая $S_{\max} \equiv S(\mu^*)$ не зависит от температуры. Величина $S_{\max}$, т.е. максимум по энергии Ферми, будет представлять для нас основной интерес. Он определяет максимальную эффективность термоэлектрического преобразования и максимальный отклик фото-термоэлектрических детекторов; экспериментальная же максимизация по μ достаточно просто достигается с помощью затворного напряжения.

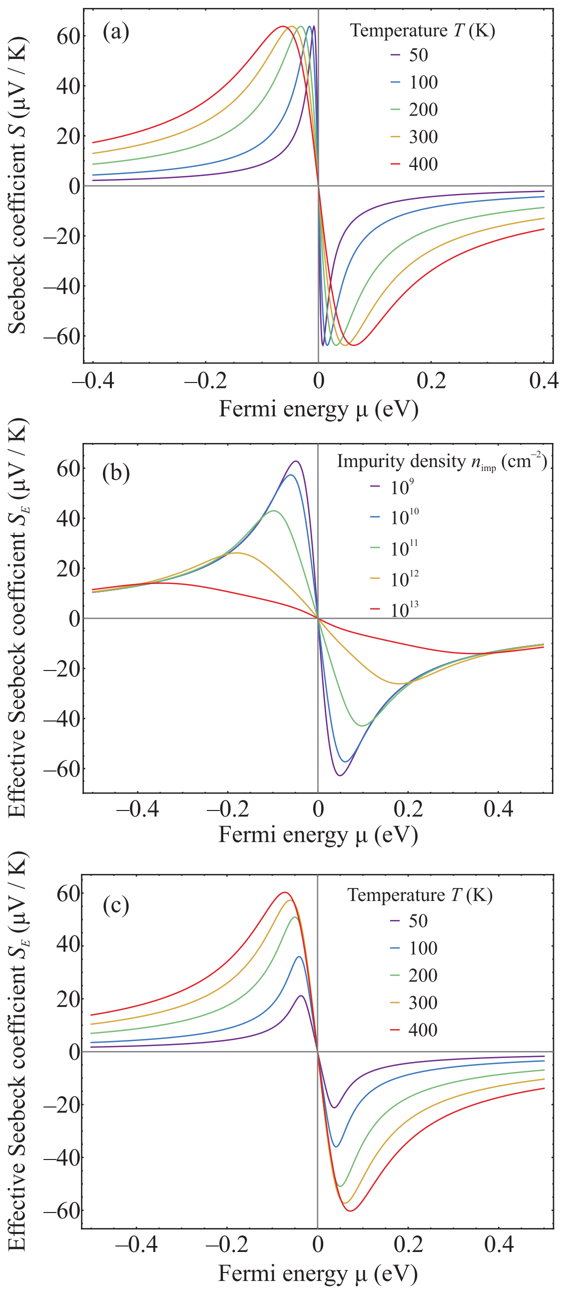

Рис. 2. (Цветной онлайн) Термоэлектрические коэффициенты графена при доминирующем электрон-примесном рассеянии. (a) – Коэффициент Зеебека $S(\mu)$ для примесного рассеяния в теории без флуктуаций, при разных температурах и постоянной концентрации примесей $n_{\rm imp} = 10^{10}$ см$^{-2}$. (b) – Эффективный коэффициент Зеебека для примесного рассеяния, вычисленный в рамках МЭС при постоянной температуре $T = 300$ К и для разных $n_{\rm imp}$. (c) – Эффективный коэффициент Зеебека S_E для примесного рассеяния в рамках МЭС при разных температурах T и фиксированной концентрации $n_{\rm imp} = 10^{10}$ см$^{-2}$

Усреднение $S(\mu)$ с помощью ур. (28) приводит к понижению и уширению максимумов, рис. 2b. Когда амплитуда флуктуации электрического потенциала $e\delta V$ превышает kT, ширина максимума становится пропорциональной $e\delta V$. Можно сказать, что флуктуация потенциала $e\delta V$ теперь играет роль температуры. Значение $S_{E,\max}$ теперь зависит только от двух безразмерных параметров: энергетического масштаба флуктуаций $e\delta V/kT$ и константы взаимодействия $\alpha_c = e^2/\kappa\hbar v_0$, причем последняя играет второстепенную роль. Зависимость $S_{E,\max}$ от безразмерной амплитуды флуктуаций является убывающей, таким образом, $S_{E,\max}$ уменьшается с понижением температуры, как показано на рис. 2c. Для сильных флуктуаций $S_{E,\max} \sim kT/(e\delta V)$. Результат можно понять следующим образом. При сильных флуктуациях большая часть образца является легированной до сильного вырождения. В случае такого легирования $S(\mu) \sim kT/\mu$. Поскольку средняя энергия Ферми порядка флуктуации потенциала, получаем $S_{E,\max} \sim kT/(e\delta V)$. Конечно, численное значение S_E не может быть получено простым усреднением $S(\mu)$ по площади, поскольку части образца с разными μ вносят вклад в среднее с разными весами. ТЭС устанавливает, что среднее значение S – это среднее от α, деленное на среднее от σ, а весовая функция есть $(\sigma_E + \sigma)^{-1}(\chi_E + \chi)^{-1}$.

С практической точки зрения мы отметим, что снижение $S_{\max}$ с концентрацией примесей $n_{\rm imp}$ не очень быстрое. При $n_{\rm imp} \approx 10^{-13}$ см$^{-2}$, что соответствует графену низкого качества, полученному химическим осаждением из паровой фазы, значение $S_{E,\max} \approx 15$ мкВ/К, что всего в четыре раза ниже, чем в однородном образце.

Уменьшение $S_{E,\max}$ с понижением температуры, рис. 2c, хорошо согласуется с экспериментальными данными по термоэлектрическому эффекту в графене умеренного качества, отщепленному на подложках SiO_2 [23]. Отметим, что теория примесного рассеяния в *однородном* образце не способна воспроизвести этот факт.

Зависимости, представленные на рис. 2 и оцененные для электрон-примесного рассеяния, не могут быть справедливы при самых низких плотностях примесей, когда в игру вступают электрон- фононные столкновения. “Переходную” плотность примесей можно оценить, приравнивая $\tau_{\rm ph}$ и $\tau_{\rm imp}$ на уровне Ферми. Беря $D = 20$ эВ, $T = 300$ К и $\mu = 0.1$ эВ, получаем, что электрон-фононное рассеяние играет основную роль при $n_{\rm imp} \lesssim 4 \times 10^{11}$ см$^{-2}$. Такая плотность примесей соответствует подвижности $\sim 15 \times 10^3$ см^2/В с. Следовательно, для описания термоэлектрических свойств графена в широком диапазоне плотностей необходимо учитывать оба механизма рассеяния.

Замечательная особенность электрон-фононного рассеяния заключается в том, что “коэффициент диффузии” носителей $D(E) = \rho(E)v^2(E)\tau_p(E)/2$ не зависит от энергии. Это приводит к независящей от плотности проводимости $\sigma_{\rm ph}(\mu) = {\rm const}$ и нулевой термо-ЭДС. Можно сказать, что электроны выше поверхности Ферми и дырки ниже поверхности Ферми диффундируют от горячей к холодной части образца с одинаковыми скоростями. Этот факт приводит к нулевому термоэлектрическому току. Уже из этих рассуждений можно ожидать, что добавление небольшого количества примесей приведет к повышению термо-ЭДС.

Это предположение полностью подтверждается вычислением $S(\mu)$ и $S_E(\mu)$ для комбинированного примесного и фононного рассеяния. Полученные зависимости показаны на рис. 3a штриховыми линиями (неусредненное $S(\mu)$) и сплошными линиями (усредненное $S_E(\mu)$). Как в однородной модели, так и в МЭС-коэффициент Зеебека выигрывает от примесей. Например, увеличение $n_{\rm imp}$ с $10^9\,{\rm см}^{-2}$ до $10^{10}\,{\rm см}^{-2}$ повышает $S_{\rm max}$ с 3 мкВ/К до 10 мкВ/К. Оптимальное легирование μ^* при низких плотностях примесей очень близко к нулю. Причиной этого факта является увеличение скорости рассеяния электронов на примесях при низких энергиях $\tau_{\rm imp}^{-1}(E) \propto E^{-1}$. Другими словами, примесное рассеяние начинает доминировать над фононным при низких энергиях Ферми. При больших плотностях примесей однородная модель и МЭС дают разные предсказания. В рамках однородной модели $S_{\rm max}$ выходит на насыщение порядка 60 мкВ/К. ТЭС предсказывает наличие максимума у $S_{\rm max}$ порядка 20 мкВ/К, за которым следует спад величины $S_{\rm max}$ при больших концентрациях примесей. Эти тенденции проиллюстрированы на рис. 3b. Спад $S_{\rm max}$ при больших $n_{\rm imp}$ в рамках МЭС, опять же, объясняется самоусреднением термоэлектрического коэффициента в неоднородном образце, большая часть которого является вырожденно легированной.

IV. Заключение. Оптимальная концентрация примесей $n_{\rm imp}^*$, обеспечивающая максимизацию усредненного по образцу коэффициента Зеебека S_E, составляет порядка $2\times10^{11}\,{\rm см}^{-2}$. Это соответствует подвижности носителей заряда $\sim 30\,000\,{\rm см}^2/{\rm В}$ с; такое значение характерно для CVD-графена наивысшего качества или инкапсулированного графена среднего качества [27, 28]. Конечно, это значение является грубой оценкой из-за неопределенности величины деформационного потенциала. Тот факт, что чистое электрон-фононное рассеяние дает нулевую термоэдс S, также основан на ряде приближений, наиболее критическим из которых является равнораспределение чисел заполнения фононов $N_{\rm ph} \approx kT/(\hbar\omega)$. Отклонения от равнораспределения и переход в режим Блоха–Грюнайзена при низких температурах привели бы к конечному значению S даже в образцах без примесей. С экспериментальной точки зрения, наблюдение режима

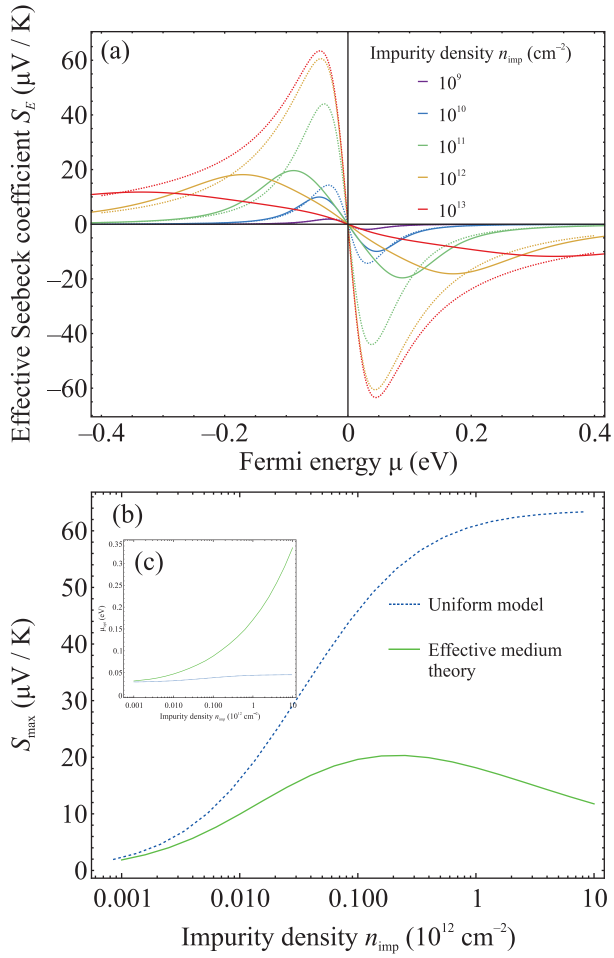

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Коэффициент Зеебека для комбинированного электрон-примесного и электрон-фононного рассеяния при разных плотностях примесей $n_{\rm imp}$ и постоянной температуре $T = 300$ К. Сплошные и пунктирные кривые представляют результаты ЭС и однородной теории соответственно. (b) – Максимальное значение эффективного коэффициента Зеебека ЭС, $S_{E,\rm max}$, достигаемое при оптимальной энергии Ферми $\mu = \mu_{\rm opt}$, как функция плотности примесей $n_{\rm imp}$. Зеленые сплошные линии представляют результат ЭС, синие линии – результат “однородной” модели. Вставка: зависимость оптимальной энергии Ферми $\mu_{\rm opt}$ от $n_{\rm imp}$

Блоха–Грюнайзена в графене представляет собой довольно сложную задачу [29]. Для выполнения условия $(s/v_0)\mu \gg kT$ требуются экстремальные концентрации носителей заряда при сохранении низкой концентрации примесей.

Наша теория, основанная на рассмотрении комбинированного электрон-фононного и электрон-примесного рассеяния, привела к наблюдению, что умеренно разупорядоченный графен обеспечивает максимальную термоэдс S_E. При одновременном понижении температуры и концентрации примесей доминирующую роль начинает играть электрон-электронное и электрон- дырочное рассеяние [30]. В таком гидродинамическом режиме переноса ожидается, что величина S снова возрастет [12, 31]. Поскольку электрон-электронные столкновения будут полностью доминировать, коэффициент термо-ЭДС достигнет своего "гидродинамического" предела $S_{\rm hyd} = (\partial P/\partial T)/(Qn)$, где P – давление электронной жидкости, а Q – заряд отдельного носителя ($Q = -|e|$ для электронов). Максимальное значение $S_{\rm hyd}$ составляет около 90 мкВ/К, что выше максимального значения для рассеяния электронов на примесях. Следовательно, достижение гидродинамического режима транспорта в графене более перспективно для максимизации термо-ЭДС по сравнению с оптимизацией легирования, обсуждавшейся выше. Снижение теплопроводности за счет электрон- электронных столкновений и повышение ZT в гидродинамическом режиме – еще один интересный факт [32]. Тем не менее, гидродинамика вряд ли осуществима в образцах графена большой площади, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы.

ТЭС успешно объясняет экспериментально наблюдаемое уменьшение $S_{E,\max}$ при понижении температуры в неупорядоченных образцах [23]. Другой класс экспериментов по фототермоэлектрическому детектированию излучения [7–9] также может быть рассмотрен с использованием этой теории. В частности, фототермоэлектрический сигнал напряжения на индуцированном затвором $p-n$-переходе в двумерном материале пропорционален разности коэффициентов Зеебека $V_{\rm ph} = (S_p - S_n)\Delta T_{\rm ph}$, где $\Delta T_{\rm ph}$ – нагрев перехода, вызванный излучением. В работе [33] было показано падение токовой фоточувствительности на порядок величины при уменьшении подвижности с 10^4 до 3×10^3 см^2/(В с). Наша теория предсказывает более медленное падение S_E с ростом уровня беспорядка. Возможное объяснение этого расхождения заключается в активации дополнительных путей охлаждения в неупорядоченных образцах, в частности, сверх-столкновений, которые снижают значение $\Delta T_{\rm ph}$.

Ожидается, что влияние беспорядка на максимально достижимую термо-ЭДС будет более выражено в двумерных материалах с запрещенной зоной, где $S(\mu)$ достигает значений $\sim (k/e)(E_g/kT)$, когда уровень Ферми находится внутри щели [7, 34]. В этом случае электрон-дырочные лужи переведут большую часть образца в вырожденное состояние, где $S \sim (k/e)(kT/\mu)$. Эта ситуация в значительной степени актуальна для двухслойного графена с поперечным электрическим полем и для двухслойных систем с поворотом между слоями.

Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-79-20225-П.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

---

1. I. Pallecchi, N. Manca, B. Patil, L. Pellegrino, and D. Marré, Nano Futures **4**, 032008 (2020).
2. M. Massicotte, G. Soavi, A. Principi, and K. J. Tielrooij, Nanoscale **13**, 8376 (2021).
3. L. Delong, G. Youning, Y. Chen, L. Jiamei, Q. Khan, Y. Zhang, Y. Li, H. Zhang, and X. Heping, Nano-Micro Letters **12**, 36 (2020).
4. J. F. Sierra, I. Neumann, J. Cuppens, B. Raes, M. V. Costache, and S. O. Valenzuela, Nature Nanotech. **13**, 107 (2018).
5. H. J. Hwang, S.-Y. Kim, S. K. Lee, and B. H. Lee, Carbon **201**, 467 (2023).
6. T. G. Novak, J. Kim, J. Kim, A. P. Tiwari, H. Shin, J. Y. Song, and S. Jeon, Adv. Funct. Mater. **30**, 2001760 (2020).
7. E. Titova, D. Mylnikov, M. Kashchenko, I. Safonov, S. Zhukov, K. Dzhikirba, K. S. Novoselov, D. A. Bandurin, G. Alymov, and D. Svintsov, ACS Nano **17**, 8223 (2023).
8. T. J. Echtermeyer, P. S. Nene, M. Trushin, R. V. Gorbachev, A. L. Eiden, S. Milana, Z. Sun, J. Schliemann, E. Lidorikis, K. S. Novoselov, and A. C. Ferrari, Nano Lett. **14**, 3733 (2014).
9. S. Castilla, B. Terrés, M. Autore, L. Viti, J. Li, A. Y. Nikitin, I. Vangelidis, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Lidorikis, M. S. Vitiello, R. Hillenbrand, K.-J. Tielrooij, and F. H. Koppens, Nano Lett. **19**, 2765 (2019).
10. S. O. Potashin, L. E. Golub, and V. Y. Kachorovskii, Phys. Rev. B **111**, 205401 (2025).
11. F. Ludwig, A. Generalov, J. Holstein, A. Murros, K. Viisanen, M. Prunnila, and H. G. Roskos, ACS Applied Electronic Materials **6**, 2197 (2024).

12. F. Ghahari, H.-Y. Xie, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. S. Foster, and P. Kim, Phys. Rev. Lett. **116**, 136802 (2016).
13. A. K. Paul, A. Ghosh, S. Chakraborty, U. Roy, R. Dutta, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Panda, A. Agarwala, S. Mukerjee, S. Banerjee, and A. Das, Nat. Phys. **18**, 691 (2022).
14. B. Ghawri, P. S. Mahapatra, M. Garg, S. Mandal, S. Bhowmik, A. Jayaraman, R. Soni, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. R. Krishnamurthy, M. Jain, S. Banerjee, U. Chandni, and A. Ghosh, Nat. Commun. **13**, 1522 (2022).
15. A. Ghosh, S. Chakraborty, R. Dutta, A. Agarwala, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Banerjee, N. Trivedi, S. Mukerjee, and A. Das, Nat. Phys. **21**, 732 (2025).
16. J. Crossno, J. K. Shi, K. Wang, X. Liu, A. Harzheim, A. Lucas, S. Sachdev, P. Kim, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. A. Ohki, and K. C. Fong, Science **351**, 1058 (2016).
17. E. H. Hwang, E. Rossi, and S. Das Sarma, Phys. Rev. B **80**, 235415 (2009).
18. Q. Li, E. H. Hwang, and S. Das Sarma, Phys. Rev. B **84**, 115442 (2011).
19. J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, and A. Yacoby, Nat. Phys. **4**, 144 (2008).
20. B. Y. Balagurov, Physics and Technics of Semiconductors **16**, 259 (1982).
21. D. A. G. Bruggeman, Annalen der Physik **416**, 636 (1935).
22. S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. **45**, 574 (1973).
23. Y. M. Zuev, W. Chang, and P. Kim, Phys. Rev. Lett. **102**, 096807 (2009).
24. E. H. Hwang, S. Adam, and S. D. Sarma, Phys. Rev. Lett. **98**, 186806 (2007).
25. F. T. Vasko and V. Ryzhii, Phys. Rev. B **76**, 233404 (2007).
26. V. M. Galitski, S. Adam, and S. Das Sarma, Phys. Rev. B **76**, 245405 (2007).
27. J. Liao, Y. Zhao, X. Chen et al. (Collaboration), Nature Electronics **8**, 309 (2025).
28. L. Banszerus, M. Schmitz, S. Engels, J. Dauber, M. Oellers, F. Haupt, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. Beschoten, and C. Stampfer, Sci. Adv. **1**, 1 (2015).
29. D. K. Efetov and P. Kim, Phys. Rev. Lett. **105**, 256805 (2010); 1009.2988.
30. D. A. Bandurin, I. Torre, R. Krishna Kumar, M. Ben Shalom, A. Tomadin, A. Principi, G. H. Auton, E. Khestanova, K. S. Novoselov, I. V. Grigorieva, L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, and M. Polini, Science **351**, 1055 (2016).
31. H.-Y. Xie and M. S. Foster, Phys. Rev. B **93**, 195103 (2016); 1601.05862.
32. T. I. Andersen, T. B. Smith, and A. Principi, Phys. Rev. Lett. **122**, 166802 (2019).
33. K. P. Soundarapandian, S. Castilla, S. M. Koepfli, S. Marconi, L. Kulmer, I. Vangelidis, R. de la Bastida, E. Rongione, S. Tongay, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Lidorikis, K.-J. Tielrooij, J. Leuthold, and F. H. L. Koppens, arxiv preprint arXiv:2411.02269 (2024).
34. H. J. Goldsmid and J. W. Sharp, J. Electron. Mater. **28**, 869 (1999).