

## 二維拓樸材料-單層 HfTe<sub>5</sub> 奈米帶之反常熱電特性

王德賢\*, 鄭弘泰

### 摘要

熱電科技是一個可以直接將熱能轉換成電能的綠色科技，近年來世界各國投入越來越多的資源在熱電研究中。然而由於熱電參數相互的關聯性普遍地存在於傳統材料中，至今熱電元件的能源轉換效率仍是十分低下。新穎的量子材料如拓樸絕緣體的出現，為提升熱電能源轉換效率提供了一個新的契機。在這篇文章中我們提出拓樸絕緣體的奈米帶會展現與傳統材料完全不同的熱電行為，因此可以大幅提升熱電效率。我們以二維拓樸絕緣體 HfTe<sub>5</sub> 奈米帶為例，利用波茲曼方程來計算其熱電特性。其中在計算電子的傳輸所須要的電子結構和計算聲子熱導率所須要的二階和三階力常數都是利用第一原理的計算得到。由於能隙中的拓樸邊緣態和塊材態的電子散射強度可以有幾個數量級的差異，拓樸絕緣體的奈米帶展現出非傳統的熱電行為：(1) 電導率與電子貢獻的熱導率比值可以比 Wiedemann-Franz law 所預期的值大數倍。(2) 約化席貝克係數的正負號與傳統半導體相反，且其值可以遠大於 1。(3) 藉由適當地引入缺陷，我們可以在幾乎不影響電導率的前提下同時降低電子和聲子熱導。由於這些非傳統的特性，我們預期其熱電優值很有機會可以比 10 還大。

**關鍵字：**熱電、拓樸絕緣體、鉛化碲

---

王德賢(通訊作者)，國立臺東大學應用科學系助理教授。E-mail：thwang@nthu.edu.tw

鄭弘泰，國立清華大學物理系教授。E-mail：jeng@phys.nthu.edu.tw

投稿日期：2020 年 11 月 21 日；修改日期：2020 年 12 月 13 日；通過日期：2020 年 12 月 14 日。

## Unconventional thermoelectric behaviors in 2D topological insulator single-layered HfTe<sub>5</sub> nanoribbon

Te-Hsien Wang\*, Horng-Tay Jeng

### Abstract

Thermoelectric (TE) technology, with the ability to convert heat directly to electricity, have attracted worldwide increasing attention. However, the TE devices remain suffering from low conversion efficiency due to the trade-off between the TE parameters for conventional materials. Novel quantum materials such as topological insulators with unique boundary states protected topologically against backscattering offer a new way for designing high-performance TE devices. Here we demonstrate that topological insulator nanoribbons, which exhibit unconventional TE behaviors, can greatly improve the TE efficiency. As an example, we calculate the TE properties of the single-layered HfTe<sub>5</sub> nanoribbon through the Boltzmann transport theory with the electronic bands and the thermal conductivity obtained from ab initio calculations. The dramatic difference in the scattering intensity between the in-gap topological edge states and the bulk states originates several unusual TE behaviors: (I) The electrical to electronic thermal conductivity ratio can be several times larger than that predicted by the Wiedemann-Franz law. (II) The reduced Seebeck coefficient shows an anomalous opposite sign to that of normal semiconductors with the magnitude much larger than unity. (III) By properly introducing defects, the thermal conductivity can be significantly reduced without noticeably deteriorating the electrical conductivity. These results indicate that a figure of merit larger than ten is highly likely.

**Keywords:** thermoelectric, topological insulator, HfTe<sub>5</sub>

---

Te-Hsien Wang (Corresponding Author), Assistant Professor, Department of Applied Science, National Taitung University, Email: thwang@nttu.edu.tw

Horng-Tay Jeng, Professor, Department of Physics, National Tsing Hua University, E-mail : jeng@phys.nthu.edu.tw

## 壹、前言

在能源危機成為全球化的議題的今天，世界各國無不極力尋找更乾淨永續的能源，並且想辦法改進現有技術的能源利用效率。熱電元件為一種可以將熱能直接轉換成電能的元件，其具有體積小、無震動、無噪音、堅固耐用、零廢氣排放等優點，所以不論在太空、軍事和民生的應用都有巨大的潛力(Beretta, et al. 2018, Champier 2017, He & Tritt 2017, Rowe 1995, Siddique, Mahmud & Van Heyst 2017, Xu, Xu & Zhu 2017, Zhu, et al. 2017)。雖然近年來熱電元件的應用越來越廣泛，但由於能源轉換效率低下，至今仍然無法普遍地應用在日常生活中(Champier 2017, Siddique, Mahmud & Van Heyst 2017)。

熱電能源轉換效率低下的主要原因是缺乏好的熱電材料。判斷一個材料是否是好的熱電材料可以用其熱電優值( $zT$ )來判斷，其為一個無單位量。材料的熱電優值越高，代表以其做成的元件越有潛力有效率地將熱能轉換成電能。熱電優值的定義為

$$zT = \sigma \tilde{S}^2 T / \kappa \quad (1)$$

其中 $\sigma$ 為電導率、 $\tilde{S}$ 為席貝克係數、 $T$ 為絕對溫度、 $\kappa$ 為熱導率，其包含聲子的貢獻 $\kappa_L$ 與電子的貢獻 $\kappa_e$ 。所以理想的熱電材料須要同時是電的導體、熱的絕緣體且具有大的席貝克係數。熱電能源的轉換效率若要能和傳統的發電或是致冷技術相提並論，熱電優值至少要大於4(He & Tritt 2017)。然而目前仍未有人們公認熱電優值大於3的材料(Beretta, et al. 2018, He & Tritt 2017, Zhu, et al. 2017)。

為何提升材料的 $zT$ 值那麼困難？主要原因是熱電參數並非是獨立的。當我們優化其中一個參數，往往會造成其它參數的劣化(Zhu, et al. 2017)。為了方便起見，我們可以將熱電優值表示為另種型式 $zT = CRS^2$ ，其中 $C = 3/\pi^2$ 為一值約為0.3的常數、 $S = \tilde{S}(e/k_B)$ 為無單位的約化席貝克係數、 $R = \sigma/\kappa R_{WF}$ ，為電導率與熱導率的比值除以 $R_{WF}$ (Wang & Jeng 2019)。在此 $R_{WF}$ 為Wiedemann-Franz law所預期的電導率與熱導率的比值。

對於一般金屬而言，電子熱導率 $\kappa_e$ 遠大於聲子熱導率 $\kappa_L$ ，此時 $R$ 幾乎等於 $R_e = \sigma/\kappa_e R_{WF}$ 。根據Wiedemann-Franz law， $R_e$ 約等於1，因此我們無法同時達到大的電導率 $\sigma$ 與小的電子熱導率 $\kappa_e$ 。此時熱電優值幾乎完全由約化席貝克係數 $S$ 的值決定。一般而言，金屬的約化席貝克係數的值都遠小於1，因此一般金屬不會是好的熱電材料。一般而言好的熱電材料都是半導體，其有可能具有大的席貝克係數。然而

一般而言大的席貝克係數很難與大的電導率共存。原因是通常大的電導率來自高的載子濃度，而提高載子濃度卻會使席貝係數的值變小。對於一般半導體而言，聲子貢獻的熱導率比電子的貢獻大，降低聲子熱導可以可觀地提升熱電優值。然而通常人們降低聲子熱導率的方式是利用在材料中引入各種尺度的缺陷，這通常也會造成電導率的下降(Biswas, et al. 2012, Hicks & Dresselhaus 1993, Rowe 1995, Zhu, et al. 2017)。

上述熱電參數彼此之間的關聯性普遍地存在於傳統材料中，這使得材料的熱電優值很難有明顯的突破。因此若想要達到極高的熱電優值，我們須要新的材料，其具有與傳統材料定性上不同的熱電行為，使得傳統熱電參數間的關聯性不再限制材料的熱電優值。

拓樸絕緣體是一個新穎的量子材料，其本身展現許多傳統材料沒有的物理特性。拓樸絕緣體的內部本身幾乎不導電的，其費米能階會位於能隙中或能隙附近使其展現一般絕緣體或半導體的性質。然而在能隙中間則會有拓樸邊界態，其波函數會侷限在材料的邊界使得其邊界和金屬一樣具有良好的導電性(Bansil, Lin & Das 2016, Hasan & Kane 2010)。這些拓樸邊界態的電子自旋方向會和電子傳輸的方向有特定的關係，若兩個電子傳輸方向相反，它們的自旋方向也會相反，因此電子幾乎不會向後散射。此外這些拓樸邊緣態的形成並非是由於材料邊緣的特性，而是來自塊材的特性，因此拓樸邊緣態是不容易被邊界的缺陷所破壞。這些特性造就了極低損耗拓樸邊緣態的載子傳輸。因此科學家們對拓樸絕緣體在許多光電、磁性元件的應用前景十分看好(Culcer, Cem Keser, Li & Tkachov 2020)。

由於拓樸邊緣態具有與傳統材料相比定性上不同的傳輸特性，我們預期拓樸材料會展現與傳統材料不同的熱電行為、進而得到好的熱電能源轉換效率。在這篇文章中，我們以單層的HfTe<sub>5</sub>奈米帶為例，探討其熱電特性。我們發現其有非尋常的特性如違反Wiedemann-Franz law和反常的席貝克效應。根據理論的計算，我們預期其可達到極高的熱電優值( $zT > 10$ )。

## 貳、計算方法

### 一、電子結構

我們在密度泛函理論(density functional theory)的架構下利用 Vienna ab initio Simulation (VASP)來計算電子結構(Kresse 1995, Kresse & Furthmuller 1996, Kresse & Furthmuller 1996)。其中交換相關能(exchange-correlation)則是寫為 Perdew-Burke-Ernzerhof 的型式(Perdew, et al. 1992, Perdew & Wang 1992)。計算所須的參數如平面波的截止能和 k 點的數量都經過收斂測試。優化後的結構作用在每顆原子的力小於 0.001 eV/Å。

### 二、熱電傳輸特性

與電子相關的電子熱電參數如電導率 $\sigma$ 、電子熱導率 $\kappa_e$ 和席貝克係數 $\tilde{S}$ 是由解波茲曼方程式得到。而聲子熱導率 $\kappa_L$ 則是由解聲子波茲曼方程式得到(Carrete, et al. 2017)。在計算電子熱電參數所須的電子結構以及在計算聲子熱導率須要的原子的二階和三階力常數都是利用第一原理計算得到。詳細的計算過程可以參考文獻(Wang & Jeng 2019)。

## 參、結果與討論

### 一、電子結構與電子的散射

圖 1a 為在 x-z 平面上單層 HfTe<sub>5</sub> 薄膜晶體結構的單位晶胞。其沿 x 方向與 z 方向的晶格常數分別為 4.02 與 13.86 Å。其電子能帶結構由圖 1b 所示。由於在 $\Gamma$ 點的能帶反轉與自旋軌道交互作用打開一個直接能隙 $E_g^{dir} = 308$  meV，單層 HfTe<sub>5</sub> 為一個二維的拓樸絕緣體(Weng, Dai & Fang 2014)。此直接能隙大於其非直接能隙 $E_g^{indir} = 113$  meV。此外我們可以從圖 1c 的聲子能帶結構看到其有許多低能量的軟聲子模態，因此可以預期這個材料聲子熱導率會很小。

為了進一步探討拓樸絕緣體奈米結構的熱電特性，我們考慮一個寬度為 14.1 奈米的單層 HfTe<sub>5</sub> 奈米帶。其晶體結構如圖 2a 所示，能帶結構如圖 2b 所示。其能隙 $E_g^{Ribbon} = 143$  meV。由圖 2a,b 我們可以看到在能隙中只有線性的拓樸邊緣態，其電荷不是幾乎都分佈在左半邊就是在右半邊。反之在能隙外大多是塊材態，其電荷在左右兩半邊都有可觀的分佈。

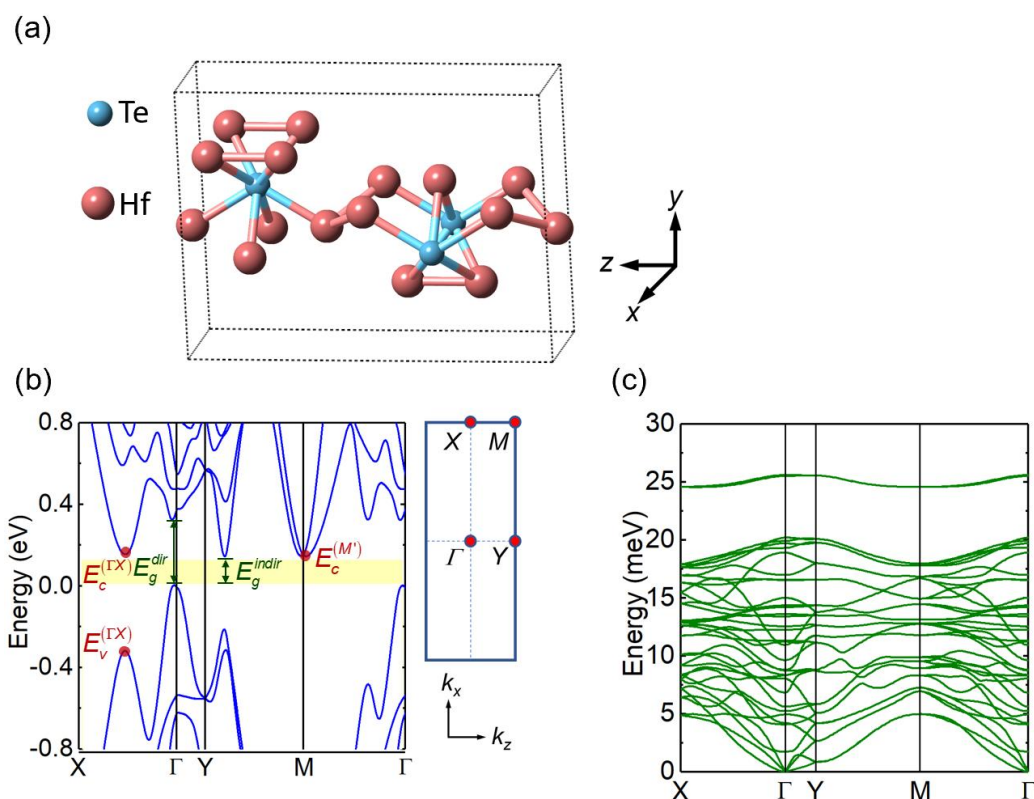


圖 1. 單層 HfTe<sub>5</sub> 薄膜晶體與能帶結構圖。(a) 薄膜晶體結構圖。(b) 電子能帶結構。(c) 聲子能帶結構。

從奈米帶的電子能帶結構(圖 2b)我們還可以看到能隙中的兩個拓樸邊緣態的能帶具有不同的斜率，這是由於左右兩側的邊緣結構不同所造成的。由圖 2a 我們知道奈米帶的左側邊緣由 Te<sub>2</sub> 鏈所組成，右側邊緣則是由 HfTe<sub>3</sub> 鏈所組成。而對應內(外)側電子能帶的拓樸邊緣態則侷限在奈米帶的左(右)側，也就是對應邊緣為 Te<sub>2</sub> 鏈(HfTe<sub>3</sub> 鏈)的那一側。而由圖 2a 我們可以看到兩側的拓樸邊緣態的衰減長度都小於 3 奈米，這遠遠小於我們所考慮的奈米帶的寬度(約 14 奈米)，因此兩側拓樸邊緣態的波函數幾乎沒有交互作用，也就是說能隙中拓樸邊緣態的電子幾乎不會從一側散射到另外一側。此外同一側的電子並不允許被非磁性的機制向後散射。這是因為同一側的拓樸邊緣態往正 x 和負 x 行進的電子具有相反的電子自旋如圖 2c 所示。因此能隙中拓樸邊緣態幾乎不會受到散射，其弛豫時間(relaxation time)會遠大於能隙外的其它電子能態。在此我們稱能隙中拓樸邊緣態為長生命週期態(long lifetime states)，簡稱 LLSs，其它在能隙外的電子能態則稱之為短生命週期態(short lifetime state)，簡稱 SLSs。

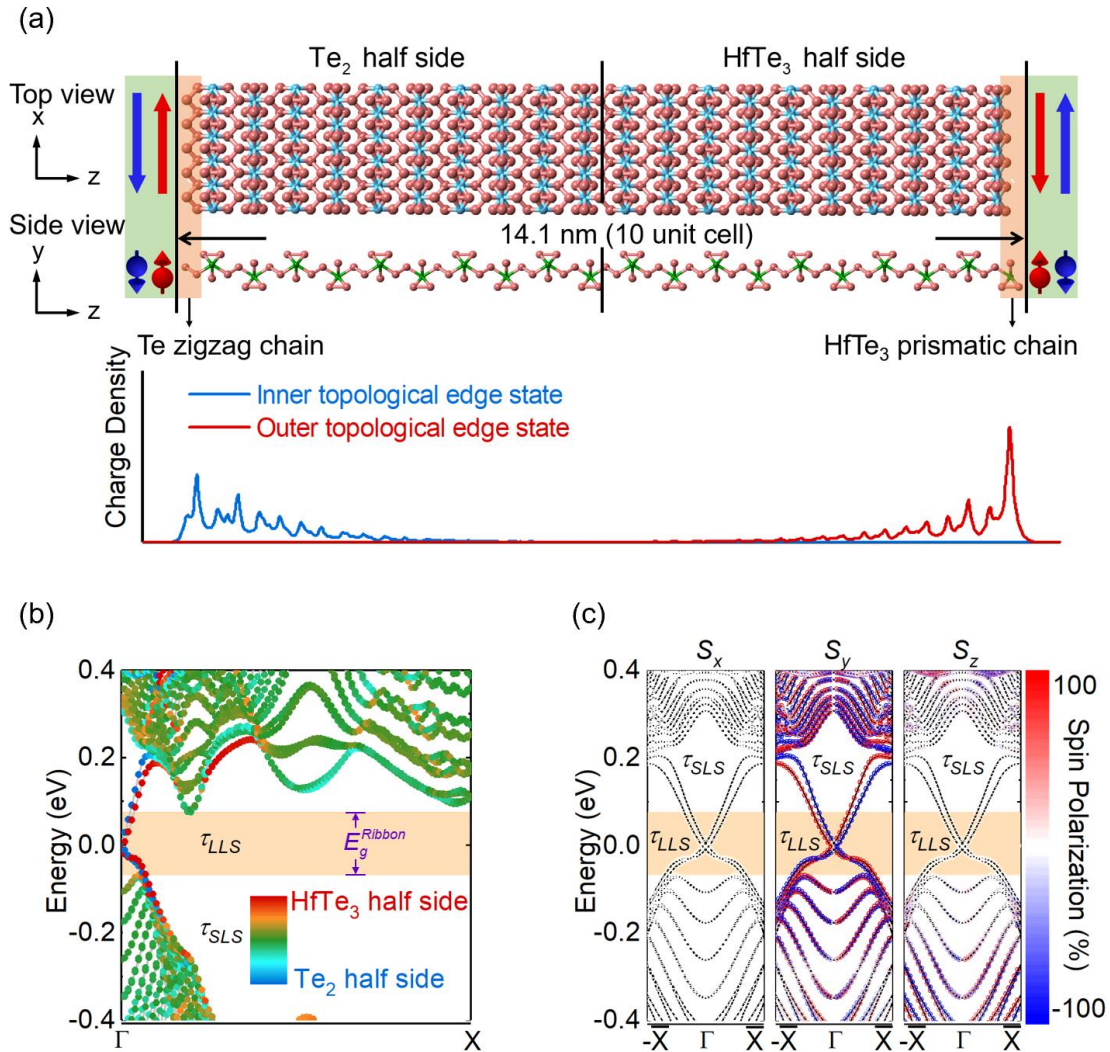


圖 2. 單層 HfTe<sub>5</sub> 奈米帶晶體與能帶結構圖。(a) 奈米帶晶體結構圖。其沿 x 方向週期性無限延伸。其左側與右側邊緣結構不同。左側邊緣由 Te<sub>2</sub> 鏈所組成，右側邊緣則是由 HfTe<sub>3</sub> 鏈所組成。其拓樸邊緣態的電荷密度圖顯示拓樸邊緣態的電荷幾乎都侷限在邊緣 3 奈米的區域，因此其兩個拓樸邊緣態在空間上幾乎是完全獨立的。在奈米帶兩邊的拓樸邊緣態的電子自旋也如圖所示。(b) 奈米帶的電子能帶結構。其顏色表示其分佈在圖(b)右半邊(HfTe<sub>3</sub> half side)或左半邊(Te<sub>2</sub> half side)的比例。在能隙  $E_g^{Ribbon}$  中僅存在兩個線性的拓樸邊緣態。(c) 自旋極化的電子能帶結構。

為了簡單起見，我們假設 LLSs 和 SLSs 的弛豫時間為常數，分別為  $\tau_{LLS}$  與  $\tau_{SLS}$ 。一般而言，二維拓樸絕緣體奈米帶的拓樸邊緣態 LLS 弛豫時間會遠大於三維拓樸絕緣體塊材的拓樸表面態 LLS 弛豫時間。原因是雖然二者都幾乎不允許電子 180 度的散射，但拓樸表面態允許小於 180 度的散射，而拓樸邊緣態的電子只能向前或向後傳遞，因此不存在小於 180 度的散射。我們曾研究三維拓樸絕緣體 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>，發現其

LLS 弛豫時間大約為數百飛秒(Wang & Jeng 2018)。在此我們合理地假設拓樸邊緣態 LLS 弛豫時間約為 5 皮秒。一般而言，SLS 弛豫時間大約為 1-10 飛秒。其大小與材料的品質，缺陷的多寡與種類都有關係。因此若在材料中刻意引入缺陷，其應可以小於 1 飛秒。此外由於 LLSs 的波函數幾乎都侷限在奈米帶的邊緣，若我們可做到僅在奈米帶中央引入缺陷，則可以在幾乎不影響 LLS 弛豫時間的前提下有效地降低 SLS 弛豫時間。

## 二、非傳統的熱電傳輸行為

圖 3a 為熱電優值對費米能階作圖。我們看到在能帶邊緣附近有很大的峰值。對於 n 型半導體，當費米能階在能量  $P_N$  時，也就是在導帶邊緣上方約 70 meV ( $\sim 2.7 k_B T$ ) 時的熱電優值約為 14.7。對於 p 型半導體，當費米能階在能量  $P_P$  時，也就是價帶邊緣下方約 70 meV 時，熱電優值約為 7.1。而這樣高的熱電優值則來自二維拓樸絕緣體奈米帶反常的熱電行為。與例來說，Wiedemann-Franz law 預期  $R_e \sim 1$ ，從圖 3b 我們可以看到  $HfTe_5$  奈米帶的  $R_e$  在室溫下可以比 Wiedemann-Franz law 預期的值大 5 倍。當費米能階在最佳化的能量  $P_N$  時， $R_e$  也比 Wiedemann-Franz law 預測的值大 4 倍。另一方面，從圖 3c 我們也可以看到席貝克係數的非傳統行為。圖 3c 中綠色虛線為僅考慮 SLSs 的席貝克係數，因此其與一般半導體的行為是一致的，n 型半導體的席貝克係數為負，p 型半導體的席貝克係數為正。而我們看到當我們進一步把 LLSs 也考慮進來時，整體的席貝克係數(藍線)與傳統半導體是完全不同的，n 型半導體的席貝克係數為正，p 型半導體的席貝克係數為負。此外傳統半導體的席貝克係數的值會隨載子濃度上升而下降，而電導率隨載子濃度上升而上升。但由圖 3c,d 我們可以看到當費米能階在  $P_N$  附近時，席貝克係數的值隨載子濃度(費米能階)上升而上升，電導率反而隨載子濃度(費米能階)上升而下降。

由於拓樸材料的奈米結構具有與傳統材料定性上完全不同的行為，我們可以在某個程度上避開傳統材料的熱電參數彼此之間的關聯性對熱電優值造成的限制，進而解決長久以來科學家們找不到高熱電優值材料的問題。



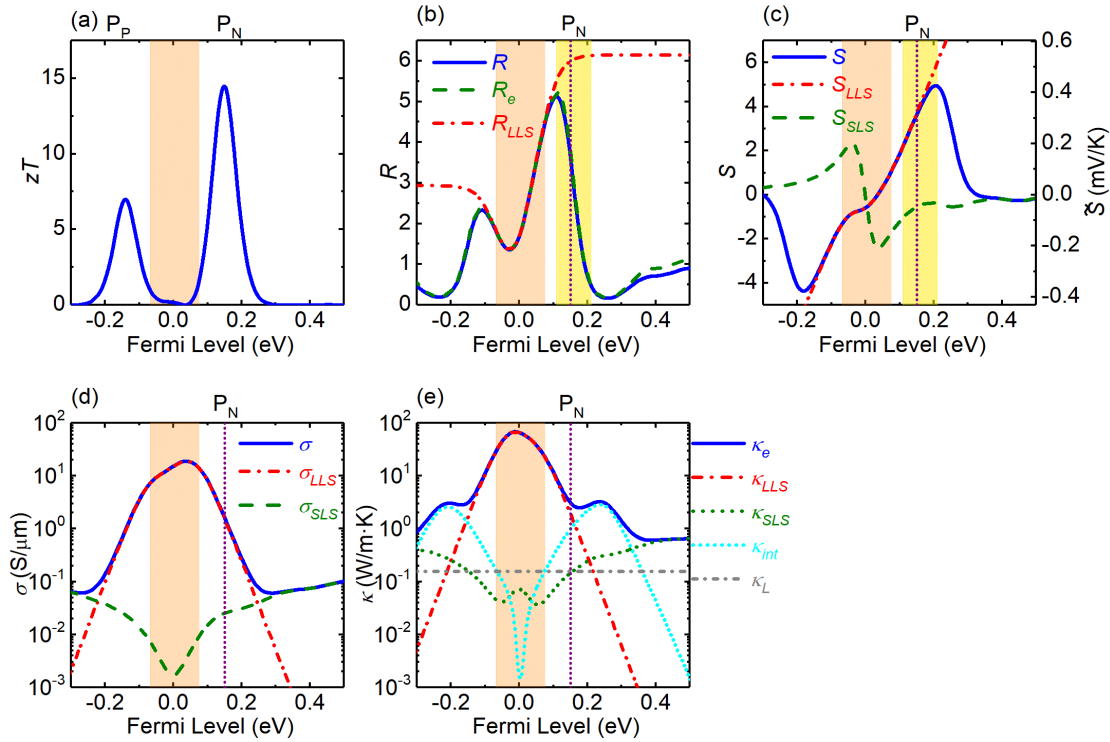


圖 3. 單層 HfTe<sub>5</sub> 奈米帶的室溫的熱電特性對費米能階作圖。在此 LLS 和 SLS 的弛豫時間分別設為  $\tau_{LLS} = 5$  ps  $\tau_{SLS} = 1$  fs。

### 三、正常與反常的席貝克效應

約化席貝克係數的值正比於費米能階  $E_f$  和微分電導的能量平均值  $\langle E \rangle$  之間的差 (Wang & Jeng 2018, Wang & Jeng 2019)。對於金屬或是高參雜濃度的半導體而言(圖 4b)，由於費米能階附近的態密度與電子的弛豫時間對能量不敏感，約化席貝克係數的值會遠小於 1。反之對於拓樸絕緣體的奈米帶(圖 4c)，相較於 SLSs，其能隙間的 LLs 幾乎不會被散射，因此即使電子濃度很高使得費米能階比導帶邊緣的能量高，微分電導的能量平均值  $\langle E \rangle$  可以位於能隙中，與費米能階  $E_f$  分的很開，使得約化席貝克係數可以大於 1(圖 3c)。

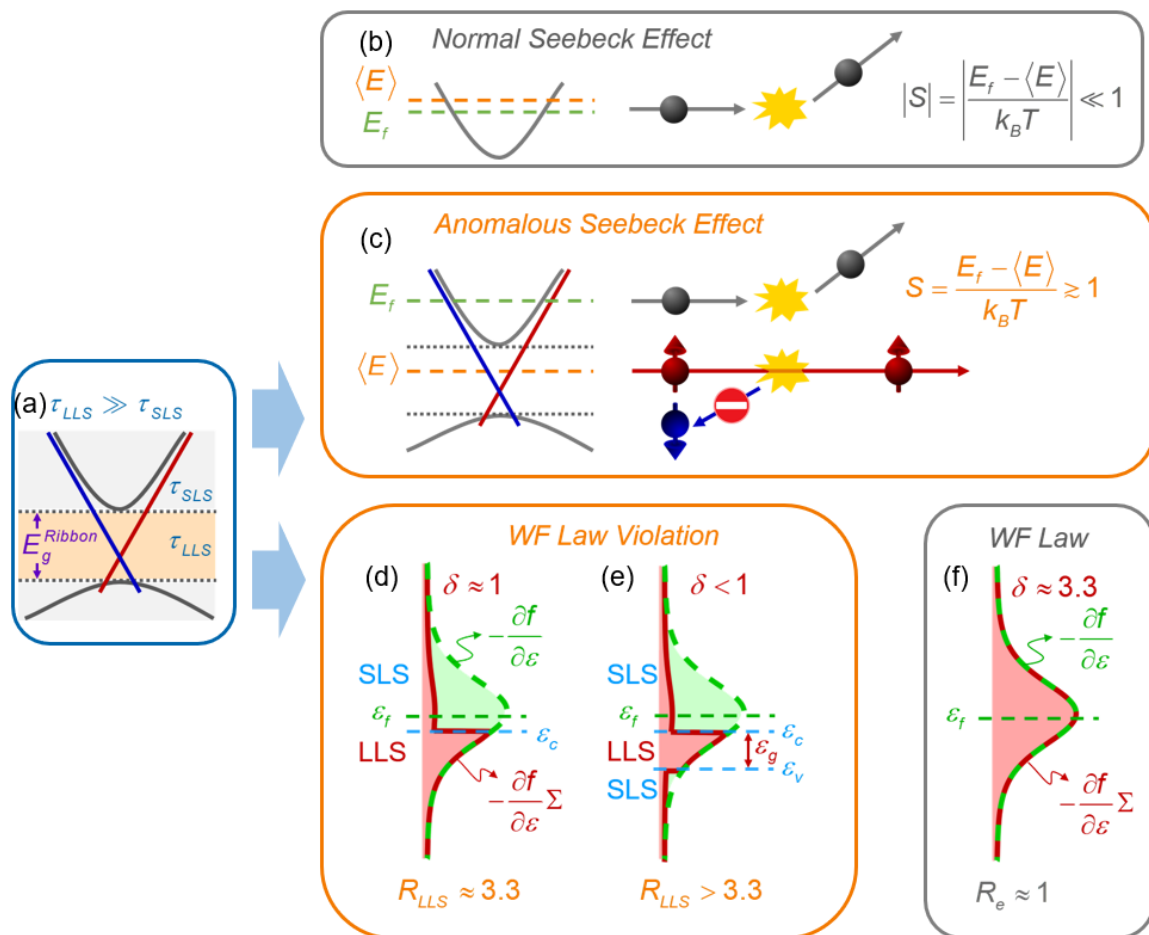


圖 4. 拓樸材料奈米結構反常的熱電傳輸機制示意圖。高熱電優值主要來自兩個非傳統的現象: (c) 反常席貝克效應 (d,e) 違反 Wiedemann-Franz law。而這兩個現象皆是源自 LLSs 與 SLSs 弛豫時間極大的差異(a)。(b,f) 則分別為正常席貝克效應與 Wiedemann-Franz law 的示意圖。

#### 四、突破 Wiedemann-Franz law 的限制

Wiedemann-Franz law 預期在給定溫度下，電導率與電子熱導率( $\sigma/\kappa_e$ )的比值為一個常數，

$$R_{WF} = \frac{Ce^2}{k_B^2 T} \quad (2)$$

其中 $e$ 與 $k_B$ 分別為基本電荷和波茲曼常數。Wiedemann-Franz law 隱含的物理意義是由於電導率與電子熱導率都是由電子的傳輸所造成，因此電子的散射對電導率與電子熱導率的影響是十分類似的。雖然如此，電導率來自電子電荷的傳遞，熱導率來自電子能量的傳遞，這二者仍有本質上的不同。每個電子都帶有相同的電荷量，也就是一個基本電荷。因此若淨電子流量為零，電荷流量也會為零。另一方面不同電子可以有不同的能量，能量可以藉由電子間彼此的交換來傳遞，因此即使淨電子流

量為零，能量(熱)流一般而言不會是零。事實上，方程式(1)中定義的電子熱導 $\kappa_e$ 是開路熱導，因此僅有藉由電子交換所造成的熱流會對 $\kappa_e$ 有貢獻。

由於 Wiedemann-Franz law 預期 $\sigma/\kappa_e$ 在給定溫度下為一定值 $R_{WF}$ ，要提升 $\sigma/\kappa_e$ 必須違反 Wiedemann-Franz law。為了尋找違反 Wiedemann-Franz law 的方法，我們先利用波茲曼方程將 $R_e$  ( $\sigma/\kappa_e R_{WF}$ ) 寫成比 Wiedemann-Franz law 更一般的型式，然後再來觀查在什麼情況下會遵循(違反) Wiedemann-Franz law。

利用波茲曼方程式我們可以推得 $R_e = C^{-1}\delta^{-1}$ 。其中 $\delta$ 為微分電導( $-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\Sigma$ )對約化能量( $\varepsilon = E/k_B T$ )分佈的變異數(Wang & Jeng 2019)，其代表著微分電導對約化能量分佈的寬度。在此 $f$ 為費米-狄拉克分佈函數， $\Sigma$ 為傳輸分佈函數。系統的電子結構和電子散射的資訊皆包含在 $\Sigma$ 當中。值得注意的是費米窗函數 $-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$ 是一個僅在費米能階附近約幾個 $k_B T$ 才有可觀貢獻的函數。由於對於一般金屬或高電子濃度的半導體，其傳輸分佈函數在費米能階附近幾乎可以看作是一個常數。在個情況下微分電導( $-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\Sigma$ )與費米窗函數 $-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$ 會非常相似如圖 4f 所示。我們可以推得 $\delta = C^{-1}(\sim 3.3)$ 、 $R_e \sim 1$ 。此時波茲曼方程式的解就回到 Wiedemann-Franz law 預測的結果。

在二維拓樸絕緣體的奈米帶中，由於在能隙中的 LLSs 的載子弛豫時間遠大於 SLSs，微分電導對約化能量分佈會更加的集中如圖 4d,e 所示，這使得 $\delta$ 變得更小而得到比 Wiedemann-Franz law 更大的 $R_e$ 。令在僅考慮 LLSs 計算的 $R_e$ 為 $R_{LLS}$ ，我們可以推得在低溫時最小的 $\delta$ 約等於 1，此時 $R_{LLS} \sim C^{-1}$ ，其比 Wiedemann-Franz law 預測的值大約 3.3 倍(圖 4d)。在溫度 100K 時， $R_{LLS} = 3.5$ 與上述預測是一致的(圖 5b)。在真實的材料中，必然也會有 SLSs 的貢獻，微分電導不會完全地侷限在能隙當中(圖 4d,e)造成 $R_e$ 比 $R_{LLS}$ 小。我們計算對於 n 型單層 HfTe<sub>5</sub> 奈米帶，當費米能階在 P<sub>N</sub> 時，低溫(100K)的  $R_e$  為 2.8。當溫度夠高使得費米窗函數 $-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$ 有可觀的成份在價帶邊緣以下，微分電導對約化能量分佈會侷限在更小的約化能量範圍，這造成更小的 $\delta$ 與更大的 $R_e$ (圖 4e)。室溫(300K)時的 $R_e$ 為 3.9，高溫(600K)時則為 5.8。

## 五、缺陷對熱電性能的影響

根據前兩節所討論，拓樸材料的奈米帶所展現的非傳統的熱電行為(反常席貝克效應和違反 Wiedemann-Franz law)以及其所造成的極高的熱電優值是由於 LLSs 和 SLSs 之間弛豫時間很大的差異所造成的。所以若我們可以增加 LLSs 和 SLSs 之間弛豫時間的差異就可以進一步提升材料的熱電優值。要達到這個目的的一個方法就是在奈米帶的中間區域引入缺陷。從圖 2a 我們可以看到 LLSs 的電荷分佈幾乎都在

奈米帶的邊緣大約 3 奈米的區域，反之幾乎所有的 SLSs 在中間區域都有可觀的電荷分佈(圖 2b)。因此若在奈米帶的中間區域引入缺陷，可以在幾乎不影響 LLSs 的弛豫時間的前提下有效地降低 SLSs 的弛豫時間。

圖 5a 是把 SLS 弛豫時間分別設為 1 和 0.2 飛秒時，且將費米能階最佳化在最高的熱電優值後，熱電優值對溫度的作圖。我們可以看到降低 SLS 弛豫時間可以顯著地提升熱電優值。此外還有一點值得一提的是，在一般傳統熱電材料的研究中，人們通常會利用缺陷來降低熱導率，然而在多數的情況這些缺陷會同時造成電子熱導率的降低。然而在我們所考慮的情況，最佳化費米能階 PN 附近的電導率幾乎完全是由 LLSs 貢獻(圖 3d,5d)，因此引入缺陷降低電子貢獻的熱導率 $\kappa_e$ 的同時，幾乎對電導率不會造成影響。換句話說在奈米帶的中間區域引入缺陷可以進一步提升 $R_e$ 。

圖 5b-e 中的虛線分別為 $\tau_{SLS} = 0.2$  fs 時在最佳化費米能階的情況下的 $R_e$ 、席貝克係數、電導率和電子熱導率。值得注意的是在 $\tau_{SLS}$ 下降會降低 SLSs 貢獻，這會導致最佳化的費米能階的藍移。在 $\tau_{SLS}$ 不變的情況下， $P_N$  附近費米能階的藍移會造成電導率和 $R_e$ 的下降(圖 3b,d)。而我們看見若 $\tau_{SLS}$ 從 1 fs 降到 0.2 fs，雖然電導下降(圖 5d)， $R_e$ 卻是提升(圖 5b)。此外最佳化費米能階的藍移也會造成席貝克係數的上升(圖 5c)，造成熱電優值顯著的提升。

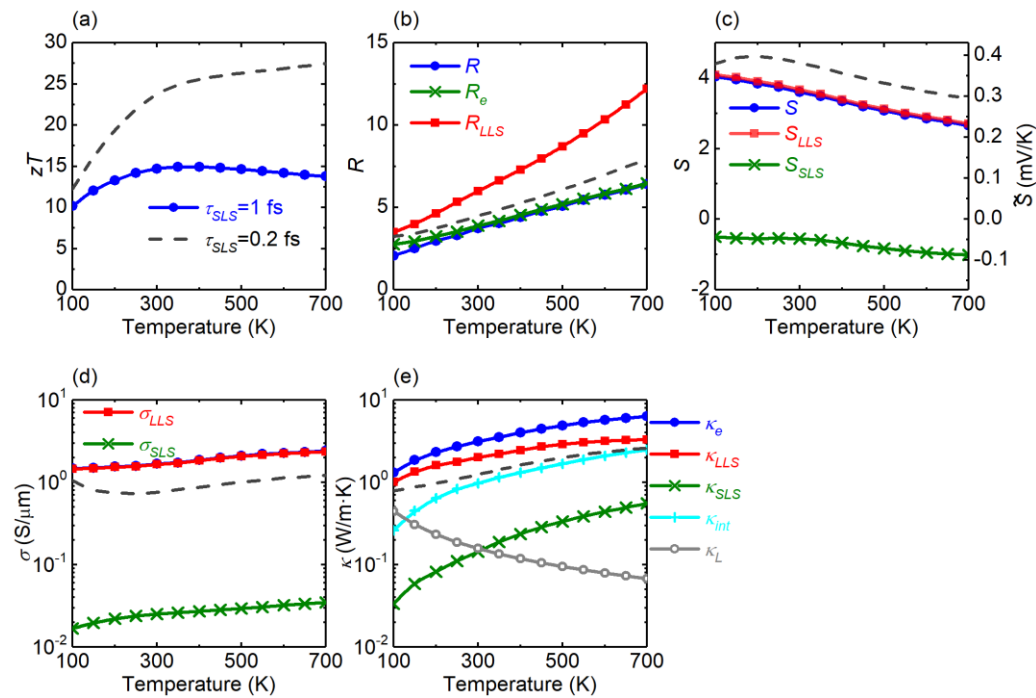


圖 5. 單層 HfTe<sub>5</sub> 奈米帶的熱電特性對溫度作圖。在此費米能階已最佳化在 P<sub>N</sub>。(a) 熱電優值。在此實線對應 $\tau_{SLS} = 1$  fs。(b-e)為其對應的熱電參數。(a-e)中虛線分別為 $\tau_{SLS} = 0.2$  fs 的熱電優值、 $R_e$ 、席貝克係數、電導率和電子熱導率。

## 肆、結論

我們的研究中，我們有系統地探討二維拓樸絕緣體奈米帶的熱電特性。我們以單層 HfTe<sub>5</sub> 為例，利用第一原理和波茲曼傳輸方程來計算其熱電參數。我們證明能隙中拓樸邊緣態的和二維的塊材態之間散射強度極大的差異會造成與傳統材料定性上不同的熱電特性。由於普遍存在傳統材料熱電參數的關聯性是熱電效率低下的主因，非傳統的熱電特性使得其可以有極高(> 10)的熱電優值。違反 Wiedemann-Franz law 以及反常的席貝克效應是兩個主要造成高熱電優值的因素。我們的計算結果顯示電導率和電子熱導率的比值可以比 Wiedemann-Franz law 所預測的值大好幾倍。約化席貝克係數可以遠大於 1，大於多數傳統好的熱電材料。此外在奈米帶的中間區域引入缺陷可以在不降低電導率的前提下同時降低電子和聲子貢獻的熱導率進而得到更好的熱電特性。上述現象若經實驗證實，將會對將來人類能源使用效率帶來深遠的影響。

## 引用文獻

- Bansil, A., Lin, H. & Das, T. (2016). Colloquium: Topological band theory. *Rev. Mod. Phys.* 88, 021004.
- Beretta, D., Neophytou, N., Hodges, J. M., Kanatzidis, M. G., Narducci, D., Martin-Gonzalez, M., . . . Caironi, M. (2018). Thermoelectrics: From history, a window to the future. *Mater. Sci. Eng., R*, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.1009.1000>.
- Biswas, K., He, J. Q., Blum, I. D., Wu, C. I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., . . . Kanatzidis, M. G. (2012). High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature* 489, 414-418.
- Carrete, J., Vermeersch, B., Katre, A., van Roekeghem, A., Wang, T., Madsen, G. K. H. & Mingo, N. (2017). almaBTE : A solver of the space-time dependent Boltzmann transport equation for phonons in structured materials. *Comput. Phys. Commun.* 220, 351-362.
- Champier, D. (2017). Thermoelectric generators: A review of applications. *Energy Convers. Manage.* 140, 167-181.
- Culcer, D., Cem Keser, A., Li, Y. & Tkachov, G. (2020). Transport in two-dimensional topological materials: recent developments in experiment and theory. *2D Mater.* 7, 022007.
- Hasan, M. Z. & Kane, C. L. (2010). Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.* 82, 3045-3067.

- He, J. & Tritt, T. M. (2017). Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science* 357, 1369.
- Hicks, L. D. & Dresselhaus, M. S. (1993). Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B* 47, 12727-12731.
- Kresse, G. (1995). Ab-initio molecular-dynamics for liquid-metals. *J. Non-Cryst. Solids* 193, 222-229.
- Kresse, G. & Furthmuller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 6, 15-50.
- Kresse, G. & Furthmuller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 54, 11169-11186.
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46, 6671-6687.
- Perdew, J. P. & Wang, Y. (1992). Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron-gas. *Phys. Rev. B* 46, 12947-12954.
- Rowe, D. M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. (CRC Press, 1995).
- Siddique, A. R. M., Mahmud, S. & Van Heyst, B. (2017). A review of the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 73, 730-744.
- Wang, T.-H. & Jeng, H.-T. (2018). Strongly enhanced thermoelectric performance over a wide temperature range in topological insulator thin films. *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 5646-5655.
- Wang, T.-H. & Jeng, H.-T. (2019). Topological insulator nanoribbons – A new paradigm for high thermoelectric performance. *Nano Energy* 66, 104092.
- Weng, H. M., Dai, X. & Fang, Z. (2014). Transition-metal pentatelluride ZrTe<sub>5</sub> and HfTe<sub>5</sub>: A paradigm for large-gap quantum spin Hall insulators. *Phys. Rev. X* 4, 11002.
- Xu, N., Xu, Y. & Zhu, J. (2017). Topological insulators for thermoelectrics. *npj Quantum Mater.* 2, 51.
- Zhu, T., Liu, Y., Fu, C., Heremans, J. P., Snyder, J. G. & Zhao, X. (2017). Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Adv. Mater.* 29, 1605884.