

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

PACS: 63.22.-m, 65.80.-g, 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 74.25.fg, 84.60.Rb, 85.80.Fi

УРОКИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ: ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЯВИЩА В КОНЦЕПЦІЇ «ЗНИЗУ–ВГОРУ»

Ю. О. Кругляк, Н. Ю. Кругляк, М. В. Стріха***

Одеський державний екологічний університет
вул. Львівська, 15, Одеса, Україна
тел. (067) 725 2209, *E-mail: quantumnet@yandex.ua*

* Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна
тел. (048) 263-7785, *E-mail: krtstudio@yandex.ua*

** Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
пр. Науки, 41, Київ, Україна
тел. (044) 525 6033, *E-mail: maksym_strikha@hotmail.com*

УРОКИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ: ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЯВИЩА В КОНЦЕПЦІЇ «ЗНИЗУ – ВГОРУ»

Ю. О. Кругляк, Н. Ю. Кругляк, М. В. Стріха

Анотація. В рамках концепції «знизу–вгору» сучасної нанoeлектроніки розглядаються термоелектричні явища Зеєбека і Пельтьє, показники якості і оптимізація термоелектриків, балістичний та дифузійний транспорт фононів і його роль у теплопровідності.

Ключові слова: нанофізика, нанoeлектроніка, молекулярна електроніка, концепція «знизу–вгору», термоелектричні явища, термоелектрик, транспорт фононів, теплопровідність

LESSONS OF NANOELECTRONICS: THERMOELECTRIC PHENOMENA IN «BOTTOM-UP» APPROACH

Yu. O. Kruglyak, N. E. Kruglyak, M. V. Strikha

Abstract. Thermoelectric phenomena of Seebeck and Peltier, quality indicators and optimization of thermoelectric materials, ballistic and diffusive phonon heat flux are discussed in the frame of the «bottom – up» approach of modern nanoelectronics.

Keywords: nanophysics, nanoelectronics, molecular electronics, «bottom-up» approach, thermoelectric phenomena, thermoelectric material, phonon current, thermal conductivity

УРОКИ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ: ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНЦЕПЦИИ «СНИЗУ – ВВЕРХ»

Ю. А. Кругляк, Н. Е. Кругляк, М. В. Стриха

Аннотация. В рамках концепции «снизу–вверх» современной наноэлектроники рассматриваются термоэлектрические явления Зеебека и Пельтье, показатели качества и оптимизация термоэлектриков, баллистический и диффузионный транспорт фононов и его роль в теплопроводности.

Ключевые слова: нанофизика, наноэлектроника, молекулярная электроника, концепция «снизу-вверх», термоэлектрические явления, термоэлектрик, транспорт фононов, теплопроводность

Вступ: трохи історії.

У попередній статті [1] нами викладено концепцію «знизу–вгору» [2] у застосуванні до розгляду явищ електричного транспорту в нанорозмірних системах. Розглянемо в рамках цієї ж концепції термоелектричні явища, вивчення яких розпочалося майже два століття тому і сьогодні вже перейшло до об'єктів, для яких розмір системи стає одного порядку з довжиною хвилі де Бройля й важливим є врахування квантування енергетичних рівнів.

Нагадаємо: в 1821 році німецький фізик Томас Йоганн Зеебек (1770–1831) відкрив явище термоелектрики (появу напруги за наявності різниці температур у парі «мідь - вісмут»), сконструював першу термопару і використав її для вимірювання температури. Цікаво, що сам Зеебек перший час вважав цей ефект (виявлений з допомогою відхилення розташованої поруч з термопарою магнітної стрілки) «термомагнітним», аж поки відкривач зв'язку між електрикою і магнетизмом Ганс Крістіан Ерстед не вказав на цю помилку. Саме Ерстед запровадив термін «термоелектрика».

З допомогою термопарі Георг Симон Ом експериментально встановив свій знаменитий закон, що пов'язує напругу, струм і опір. (Ом використав саме термопару, бо інших стабільних джерел напруги в 1826 році просто не існувало, напруга на клеммах Вольтового стовпа швидко падала в часі). А трохи пізніше, в 1834 році, француз Жан Шарль Атаназ Пельтьє (1785–1845) виявив обернене явище, назване згодом його іменем: у місці спаювання двох металів залежно від напрямку струму відбувається виділення, або ж поглинання тепла.

У середині XIX століття термодинамічну теорію термоелектричних явищ побудував великий англійський фізик Вільям Томсон (1824–1907), якого королева Вікторія в 1892 році за його наукові заслуги піднесла до гідності лорда Кельвіна. Ім'я Томсона (Кельвіна) носить відоме співвідношення, яке пов'язує коефіцієнти Зеебека і Пельтьє, а також іще один термоелектричний ефект: виділення або поглинання тепла при проходженні електричного струму через неоднорідно нагрітий провідник

(виділення джоулевого тепла при проходженні електричного струму провідником не є термоелектричним ефектом, оскільки при цьому відбувається процес незворотної дисипації енергії).

Великий внесок у розвиток сучасної термоелектрики зробив наш земляк (народився в місті Ромни на Сумщині), учень Карла Рентгена й один із фундаторів фізики напівпровідників в СРСР Абрам Йоффе (1880 - 1960). Він розробив теорію термоелектрогенераторів і термоелектричних холодильників, сформулював теорію плазмової термоелектрики. Створені ним термоелектрогенератори мали велике значення у фронтових умовах Другої світової війни. Попри тривалу історію вивчення термоелектрики, тут і сьогодні існують численні нерозв'язані проблеми, над якими, зокрема, працює Інститут термоелектрики НАН України і МОН у м. Чернівці, який очолює Лук'ян Анатичук. Інтерес до цих досліджень посилюється тим, що термоелектричні явища мають важливе прикладне значення.

Фізичні причини термоелектрики. Насамперед зазначмо: вимірювання провідності саме по собі не несе жодної інформації про фізичну природу провідності в тому або іншому провіднику. В замкнутому колі електрони завжди рухаються від негативно зарядженого контакту через провідник до позитивно зарядженого контакту, якою б не була фізико-хімічна природа провідника.

Натомість термоелектричні явища, тобто генерація струму за рахунок різниці температур у замкнутому колі, дають можливість судити про фізичну природу провідності в провіднику. Найпростішим прикладом можуть служити провідники *n*- і *p*-типу. В провідниках *n*-типу електрони рухаються від гарячого контакту через провідник до холодного контакту, а в провідниках *p*-типу напрям струму протилежний. Чому? Часто говорять, що в провідниках *p*-типу носії струму (так звані «дірки») мають заряд, протилежний за знаком до заряду електрона, і тому й напрям струму протилежний.

Проте в молекулярних провідниках взагалі не можна ввести поняття закону дисперсії $E(p)$, а, отже, неможливо й говорити в усталеному сенсі про електрони чи дірки, а водночас термоелектричні ефекти в таких системах можуть бути вельми істотні [3].

Ми нижче переконаємося в тому, що пояснення відмінності між *n*- і *p*-провідниками не вимагає ніяких нових концепцій, окрім очевидного твердження, що струм породжується відмінністю між фермівськими функціями на контактах провідника [1]. Істотне лише те, чим відрізняються *n*- і *p*-провідники один від одного: для перших густина станів $D(E)$ росте зі зростанням енергії, а для других – падає (рис. 1).

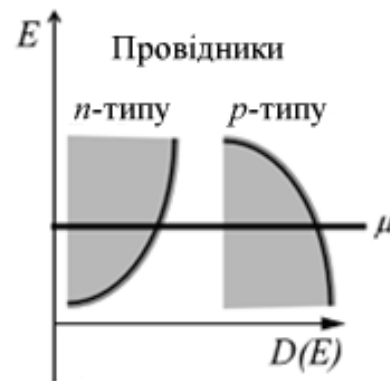


Рис. 1. В провідниках *n*-типу електрохімічний потенціал μ розташований ближче до дна зони провідності, а в *p*-типі – ближче до вершини валентної зони. Густина станів для провідників *n*-типу росте зі зростанням енергії, а для *p*-типу – падає.

Почнімо з виразу, який в моделі пружного резистора (електрони проходять канал провідності від контакту витoku S до стоку D пружно, без втрати або набуття енергії) пов'язує повний струм, що його переносять носії із зарядом q , з провідністю $G(E)$ як функцією від енергії, та з фермівськими функціями розподілу електронів у контактах витoku і стоку $f_1(T)$ і $f_2(T)$ (див. формулу (32) нашої роботи [1]):

$$I = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) (f_1(E) - f_2(E)). \quad (1)$$

Якщо раніше в [1] відмінність між фермівськими функціями породжувалася різницею між електрохімічними потенціалами при однаковій температурі контактів, то тепер ця відмінність буде породжуватися різницею між температурами контактів, оскільки фермівські функції залежать як від μ , так і від T :

$$f_1(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_1}{kT_1}\right) + 1} \quad \text{і} \quad f_2(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_2}{kT_2}\right) + 1}. \quad (2)$$

Чому ж при різниці температур контактів напрям струму в провідниках n - і p -типу протилежний? Причина полягає в поведінці різниці фермівських функцій гарячого і холодного контактів (рис. 2).

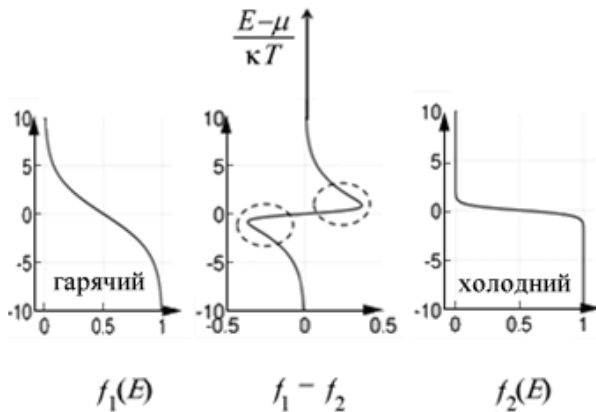


Рис. 2. Два контакти, гарячий і холодний, з одним і тим самим значенням μ : різниця фермівських функцій додатна для $E > \mu$ і негативна для $E < \mu$.

В каналі n -типу провідність $G(E)$ – зростаюча функція від енергії, і в сумарному струмі домінують стани з $E > \mu$, електрони рухаються від лівого контакту до правого, від гарячого до холодного. В p -каналах ситуація протилежна. Провідність $G(E)$ – спадна функція від енергії, і в сумарному струмі домінують стани з $E < \mu$, електрони рухаються від правого контакту до лівого, від холодного до гарячого (рис. 3).

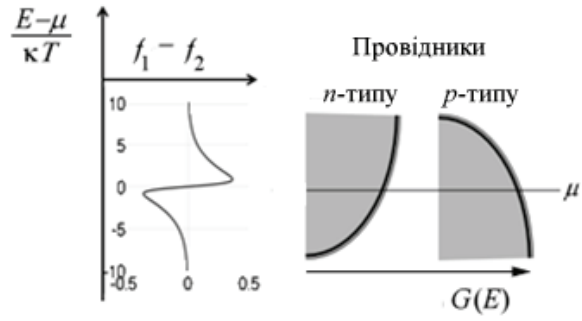


Рис. 3. Для n -провідників струм для $E > \mu$ домінує над струмом для $E < \mu$, а для p -провідників навпаки: струм для $E < \mu$ домінує над струмом для $E > \mu$.

Коефіцієнт Зеебека. Для обчислення струму, викликаного різницею між температурами контактів, можна користуватися безпосередньо формулою (1), не вводячи жодних спрощень. Проте, у разі невеликої різниці між температурами контактів, що відповідає ділянці лінійного відгуку вольт-амперної характеристики, як це вже було продемонстровано для випадку невеликої різниці між електрохімічними потенціалами [1], можна скористатися розкладом різниці фермівських функцій в (1) в ряд Тейлора і обмежитися лінійним членом. Тоді можна записати:

$$I = G(V_1 - V_2) + G_S(T_1 - T_2). \quad (3)$$

Звідси видно, що електрони рухаються від гарячого контакту через n -провідник до холодного контакту, а в p -провідниках все відбувається навпаки (при зміні знаку різниці в третьому доданку знак для термоелектричного струму змінюється). Вираз (3) перепишемо як:

$$\Delta V = I/G + (-G_S/G) \Delta T, \quad (4)$$

де V_1 і V_2 визначені як μ_1/q і μ_2/q , а провідність G дається формулою (29) з роботи [1]:

$$G = \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \mu} \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) G(E). \quad (5)$$

Водночас так звана «зеєбекова» провідність визначається виразом:

$$G_S = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - \mu_0}{qT} G(E). \quad (6)$$

Коефіцієнтом Зеєбека S сьогодні прийнято називати відношення цієї і «звичайної» провідності (нижче ми покажемо еквівалентність цього визначення й «історичного», через відношення термонапруги до різниці температур):

$$S = -G_S/G. \quad (7)$$

Формула (6) математично виражає той факт, що стани з енергією, відповідно більшою й меншою від електрохімічного потенціалу, дають у термоелектричний коефіцієнт Зеєбека S внески з різними знаками. З цієї ж формули ясно, що для отримання великого значення коефіцієнта Зеєбека слід вибирати такий матеріал, у якому вся густина станів зосереджена по один бік від електрохімічного потенціалу μ_0 , оскільки навіть невелика частина станів по інший бік від μ_0 погіршить коефіцієнт Зеєбека.

Співвідношення (3) і (4) можна проілюструвати двома електричними колами (рис. 4): короткозамкнутим (ліворуч) зі струмом

$$I_{sc} = G_S (T_1 - T_2), \quad (8)$$

і незамкнутим (праворуч), яке звичайно і використовують у термоелектричних вимірюваннях і яке дає напругу в термоелектрогенераторах:

$$V_{oc} = -\frac{I_{sc}}{G} = -\frac{G_S}{G} (T_1 - T_2). \quad (9)$$

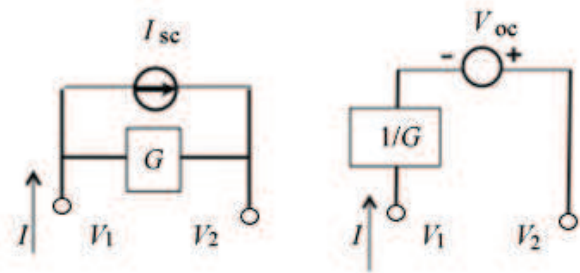


Рис. 4. Короткозамкнуте (sc = short circuit) і незамкнуте (oc = open circuit) електричні кола, що ілюструють співвідношення (3) і (4). Для напрямку струму (напрямку потоку електронів) і для знаку напруги ми використовуємо фізичні уявлення, тому ці напрями протилежні до умовно прийнятих ще з 18 століття, коли електронна природа провідності була ще невідома.

Наприклад, для n -провідників зеєбекова провідність додатна, й тому напруга V_{oc} негативна, якщо $T_1 > T_2$. Це означає, що контакт з вищою температурою заряджений негативно. Історично коефіцієнт Зеєбека було введено саме через відношення напруги термопари до різниці температур:

$$S \equiv \frac{V_{oc}}{T_1 - T_2} = -\frac{G_S}{G}. \quad (10)$$

З виразу (10) зрозуміла еквівалентність «історичного» визначення коефіцієнту Зеєбека й того, яке ми дали раніше через відношення «зеєбекової» й електричної провідностей (7).

Показники якості термоелектричних пристроїв і матеріалів. Термоелектричний ефект цікавий тим, що тепло може бути конвертоване в електричний струм. Це й зумовлює сьогоднішній інтерес до вивчення термоелектричних явищ [4]. Максимальна потужність P_{max} генерується тоді, коли навантажений опір становить $R_L = 1/G$ (рис. 5)

$$P_{max} = V_{oc}^2 G / 4 = S^2 G (T_1 - T_2)^2 / 4. \quad (11)$$

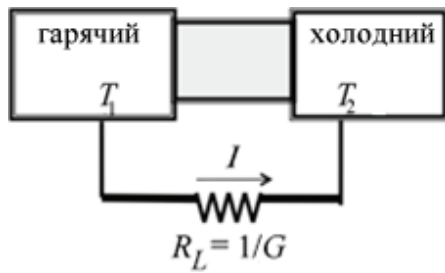


Рис. 5 – Термоелектричний генератор продукує струм за рахунок різниці температур.

Відношення максимальної потужності, що генерується, до потужності зовнішнього джерела називають енергетичною ефективністю пристрою:

$$\eta \equiv \frac{P_{\max}}{G_K(T_1 - T_2)} = \frac{S^2 G T}{G_K} \frac{T_1 - T_2}{4T}, \quad (12)$$

де G_K – теплопровідність провідника, а T – середня температура $(T_1 + T_2)/2$. Стандартний показник якості термоелектричного матеріалу ZT пропорційний відношенню $S^2 G$ до G_K :

$$ZT \equiv \frac{S^2 G T}{G_K} = \frac{S^2 \sigma T}{k}, \quad (13)$$

де питома теплопровідність k пов'язана з теплопровідністю G_K матеріалу провідника співвідношенням

$$G_K = k \cdot A / L, \quad (14)$$

аналогічно до того, як електропровідність G пов'язана з питомою провідністю σ через довжину провідника L і площу його поперечного перерізу A . Відзначмо: закон Фур'є для теплопровідності, аналог закону Ома для електропровідності, у разі застосування до нанопровідників потребує такої ж корекції урахуванням довжини вільного пробігу λ ($L \Rightarrow L + \lambda$) як і закон Ома (див. формулу (37) роботи [1]). Зрозуміло, що така корекція істотна лише для балістичних провідників ($L \sim \lambda$) і не суттєва для масивних провідників ($L \gg \lambda$). Фізична ж суть цієї корекції полягає в тому, що при дуже малих розмірах провідника його теплоопір (як

і електричний опір [1]) визначається вже не об'ємом, а властивостями приконтатної області.

Перенесення тепла. Якщо електрична провідність визначається виключно транспортом електронів, то теплопровідність включає також істотну фононну складову (яка домінує в напівпровідниках і діелектриках, де вільних носіїв заряду мало). Однак зараз ми розглядатимемо перенесення тепла тільки електронами.

Дотепер при обговоренні термоелектричних явищ провідність матеріалу $G(E)$ могла бути довільною. Модель пружного резистора [1, 2] приваблива тим, що моди провідності при різних енергіях проводять електрони одночасно і в паралельному режимі, так що можна розглянути провідність при деякому одному значенні енергії, а потім взяти суму по всьому спектру енергій. Розглянемо невеликий проміжок енергії між значеннями E і $E + dE$, розташований або вище від рівня електродімічного потенціалу μ_0 (моди n -типу), або нижче від нього (моди p -типу) (рис. 6). Як уже зазначалося вище, внески цих двох різних типів мод у зеебекову провідність протилежні за знаком.

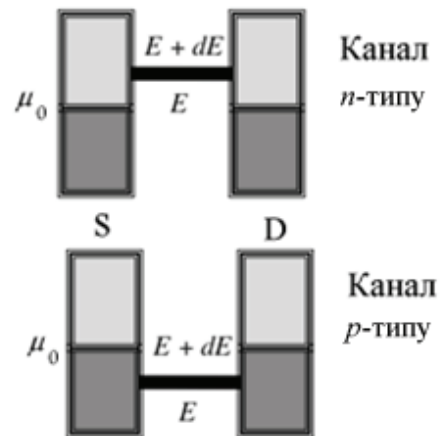


Рис. 6. Найпростіша модель одномодової провідності $G(E)$ з каналом провідності між енергіями E і $E + dE$ ($dE \ll kT$) вище (канал n -типу) і нижче (канал p -типу) від рівня електродімічного потенціалу.

В пружному резисторі при проходженні струму джоулеве тепло IR розсіюється на контактах провідника з витоком S і стоком D [1]. В системах n - і p -типу на рис.6 тепло на контактах не виділяється, оскільки струму в каналах немає (електрохімічні потенціали на витоку і стоці однакові). Розглянемо, проте, ситуацію рис. 7 з різними електрохімічними потенціалами на витоку і на стоці, що відповідає, наприклад, контакту двох різних металів. Кожного разу, коли електрон переноситься з витоку на стік по каналу n -типу, витік охолоджується, а стік нагрівається, а по каналу p -типу – навпаки, витік нагрівається, а стік охолоджується. Вище ми вже говорили, що саме в цьому полягає суть ефект Пельтьє.

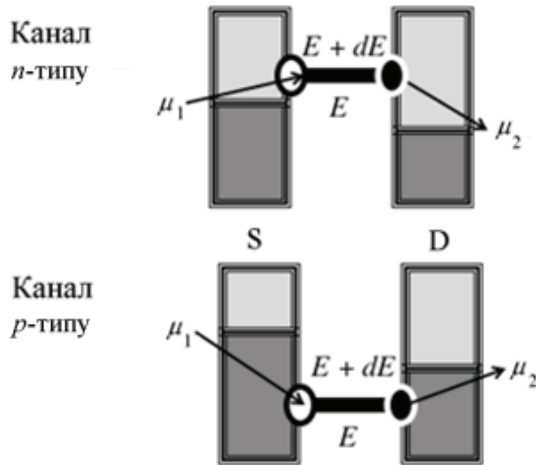


Рис. 7. Контакт двох металів з різними значеннями електрохімічних потенціалів (ефект Пельтьє).

Проте, з кожним таким перенесенням електрона має виділятися джоулеве тепло $\mu_1 - \mu_2 = qV$. Електричний струм I описується виразом (1). Пам'ятаючи про те, що у «вікні» $\mu_1 - \mu_2$ електрон втрачає енергію $E - \mu_1$ на витоку і віддає енергію $E - \mu_2$ на стоці [1], випишемо енергетичні внески термострумів (величини, що мають розмірність енергії) окремо для витоку і стоку:

$$I_{Q1} = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{E - \mu_1}{q} G(E) (f_1(E) - f_2(E)) \quad (15)$$

і

$$I_{Q2} = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{\mu_2 - E}{q} G(E) (f_1(E) - f_2(E)) \quad (16)$$

Енергія при цьому береться з зовнішнього джерела напруги:

$$I_E = \frac{\mu_1 - \mu_2}{q} I = V \cdot I, \quad (17)$$

і закон збереження енергії виконується:

$$I_{Q1} + I_{Q2} + I_E = 0. \quad (18)$$

Лінійний відгук. Лінеаризуємо рівняння (15) і (16) (точнісінько так, як ми робили, отримуючи (3) з (1)) і отримаємо:

$$I_Q = G_P (V_1 - V_2) + G_Q (T_1 - T_2), \quad (19)$$

де

$$G_P = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - \mu_0}{q} G(E) \quad (20)$$

і

$$G_Q = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{(E - \mu_0)^2}{q^2 T} G(E) \quad (21)$$

є стандартними виразами для термоелектричних коефіцієнтів, які зазвичай одержують шляхом застосування таких складних підходів як техніка транспортного рівняння Больцмана [5] або формалізму Кубо [6]. Ще раз відзначмо: поки йдеться виключно про електронні внески в термоелектричні коефіцієнти.

Слід мати на увазі, що величина G_Q не є теплопровідністю G_K матеріалу провідника, що звичайно використовується в стандартному показнику якості (13) термоелектричного матеріалу ZT . Одна з причин цього полягає в тому, що в теплопровідності G_K є фононний внесок, який ми поки що не враховуємо. Але є ще одна, абсолютно інша причина.

Величина G_K визначається як теплопровідність провідника в умовах незамкнутого електричного кола ($I = 0$)

$$G_K = \left(\frac{\partial I_Q}{\partial (T_1 - T_2)} \right)_{I=0}, \quad (22)$$

тоді як величина G_Q - це теплопровідність провідника в умовах короткозамкнутого кола ($V = 0$; $V_1 = V_2$):

$$G_Q = \left(\frac{\partial I_Q}{\partial (T_1 - T_2)} \right)_{V_1=V_2}. \quad (23)$$

Можна, проте, переписати рівняння (3) і (19) так, щоб у явному вигляді виділити коефіцієнти, зазвичай експериментально вимірювані в умовах незамкнутого електричного кола:

$$(V_1 - V_2) = \frac{1}{G} I - \frac{G_S}{G} (T_1 - T_2), \quad (24)$$

$$I_Q = \frac{G_P}{G} I + \left(G_Q - \frac{G_P G_S}{G} \right) (T_1 - T_2), \quad (25)$$

маючи, звичайно, на увазі, що V і I це напруга і струм, які по знаку відрізняються від загальноприйнятого «історичного» визначення, згідно з яким струм завжди тече від «плюса» до «мінуса» [1], де відношення $-G_S/G$ є коефіцієнт Зеебека (7, 10). При цьому ми аналогічно вводимо коефіцієнт Пельтьє

$$\Pi = -G_P/G, \quad (26)$$

а між теплопровідностями G_K і G_Q має місце співвідношення:

$$G_K = G_Q - G_P G_S/G. \quad (27)$$

Якщо звернутися до виразів (6) і (20), можна побачити, що коефіцієнти Зеебека і Пельтьє в рівняннях (24) і (25) виявляються зв'язаними співвідношенням Томсона (Кельвіна), яке було вперше отримано в 1856 р. з суто термодинамічних міркувань:

$$\Pi = TS, \quad (28)$$

що є частковим випадком фундаментальних співвідношень Онзагера [7].

Дельта-термоелектрик. Таку модельну систему також називають однорівневим або одномодовим термоелектриком. Це гіпотетична речовина з вузьким каналом провідності при

енергії ε шириною $\Delta\varepsilon \ll kT$ (рис. 8). Корисно розглянути термоелектричні коефіцієнти для такої гіпотетичної речовини.

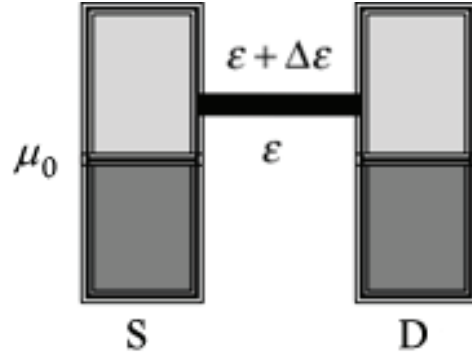


Рис. 8. Модель дельта-термоелектрика.

Випишемо зведення раніше вже отриманих електричних і термоелектричних коефіцієнтів:

$$G = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) G(E) \quad (5)$$

$$G_S = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - \mu_0}{qT} G(E) \quad (6)$$

$$G_P = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - \mu_0}{q} G(E) \quad (20)$$

$$G_Q = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{(E - \mu_0)^2}{q^2 T} G(E). \quad (21)$$

Провідність $G(E)$ в підінтегральному виразі відмінна від нуля в дуже вузькій області енергій, а множники $(E - \mu_0)$ практично стали і можуть бути винесені з під знаку інтеграла, що дає

$$G = G(\varepsilon) \Delta\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)_{E=\varepsilon}, \quad (29)$$

$$G_S = \frac{\varepsilon - \mu_0}{qT} G, \quad (30)$$

$$G_P = \frac{\varepsilon - \mu_0}{q} G, \quad (31)$$

$$G_Q = \frac{(\varepsilon - \mu_0)^2}{q^2 T} G. \quad (32)$$

З рівнянь (24) і (25) тепер легко отримати термоелектричні коефіцієнти для дельта-термоелектрика:

$$S = -\frac{G_S}{G} = -\frac{\varepsilon - \mu_0}{qT}, \quad (33)$$

$$\Pi = -\frac{G_P}{G} = -\frac{\varepsilon - \mu_0}{q}, \quad (34)$$

$$G_K = G_0 - \frac{G_P G_S}{G} = 0. \quad (35)$$

Нульова теплопровідність G_K для дельта-термоелектрика заслуговує на обговорення. Проте спершу зупинімося на фізичному значенні коефіцієнтів Зеебека (33) і Пельтьє (34). Коефіцієнт Зеебека (33) є напруга в незамкнутому колі, що забезпечує нульовий струм. Дельта-термоелектрик проводить тільки при енергії $E = \varepsilon$. Щоб струму не було, фермівські функції при цій енергії повинні бути однакові: $f_1(\varepsilon) = f_2(\varepsilon)$, що у свою чергу дає

$$\frac{\varepsilon - \mu_1}{kT_1} = \frac{\varepsilon - \mu_2}{kT_2} = \frac{(\varepsilon - \mu_1) - (\varepsilon - \mu_2)}{k(T_1 - T_2)} = -\frac{\mu_1 - \mu_2}{k(T_1 - T_2)} \quad (36)$$

Оскільки ж коефіцієнт Зеебека відповідає нульовому струму в незамкнутому колі,

$$S = \frac{(\mu_1 - \mu_2)/q}{T_1 - T_2} \quad (\text{при } I = 0), \quad (37)$$

остаточно одержуємо:

$$S = -\frac{\varepsilon - \mu_1}{qT_1} = -\frac{\varepsilon - \mu_2}{qT_2} = -\frac{\varepsilon - \mu_0}{qT}, \quad (38)$$

що узгоджується з раніше отриманим виразом (33).

Вираз (34) для коефіцієнта Пельтьє також легко зрозуміти, якщо пам'ятати, що кожний електрон в дельта-термоелектрику переносить тепло $(\varepsilon - \mu_0)$, й тому відношення перенесеного тепла до заряду електрона $(-q)$ повинне бути

$$(\varepsilon - \mu_0) / (-q).$$

У результаті має місце нульова теплопровідність (35), що свідчить про те, що в дельта-термоелектрику в умовах незамкнутого кола (немає транспорту електронів) перенесення тепла не відбувається. Це твердження легко зрозуміти. Проте, чи взагалі може мати місце перенесення тепла, якщо немає електричного струму? Якби модель дельта-термоелектрика була застосовна для опису реального термоелектрика, то перенесення тепла в будь-кому термоелектрику за відсутності струму було б неможливе.

Щоб зрозуміти ситуацію глибше, ускладнимо модель і розглянемо дворівневий термоелектрик з перепадом температур (рис. 9). В цьому випадку між двома контактами з $\mu_1 < \mu_2$ виникає різниця потенціалів. Хоча сумарний струм нульовий, але індивідуальні струми відмінні від нуля на різних рівнях. Вони однакові за величиною, але протилежні за напрямом, так що сумарний струм рівний нулю.

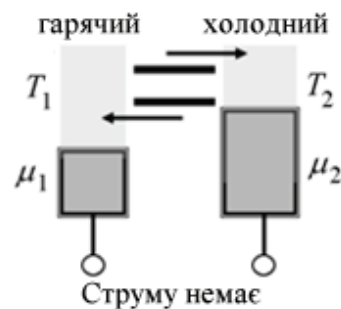


Рис. 9. Дворівневий термоелектрик з перепадом температур у режимі незамкнутого кола.

Однак, потоки тепла на двох рівнях не компенсують один одного, оскільки по рівню з більшою енергією переноситься більше тепла, аніж по рівню з меншою енергією. Таким чином, нульовий електричний струм у реальних термоелектриках не означає нульового перенесення тепла, це має місце лише в дельта-термоелектрику.

Оскільки дельта-термоелектрик має нульову теплопровідність, то стандартний показник якості термоелектричного матеріалу ZT (13) для нього повинен бути дуже великим, з претензією на ідеальний термоелектрик. Однак ми вже згадували, що навіть при нульовому перенесенні тепла електронами має місце перенесення тепла фононами, що не дозволяє показнику якості термоелектрика ZT набувати дуже великих значень. Роль фононів ми детально розглянемо пізніше.

Оптимізація силового коефіцієнта. Обговоримо чинники, які могли б максимізувати силовий коефіцієнт S^2G у виразі (11) для максимальної потужності P_{max} . Якщо прагнути максимально можливого коефіцієнта Зеебека, то енергію ε в (33) потрібно вибирати якнайдалі від хімпотенціалу μ_0 . Це, однак, приводить до неприйнятно низького значення провідності G (29), оскільки множник $(-\partial f_0/\partial E)$ дуже швидко загасає при віддаленні E від μ_0 .

З рівнянь (33) і (29) одержуємо:

$$\begin{aligned} S^2G &= G(\varepsilon) \Delta\varepsilon \left(\frac{\varepsilon - \mu_0}{qT} \right)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)_{E=\varepsilon} = \\ &= G(\varepsilon) \frac{\Delta\varepsilon}{kT} \left(\frac{k}{q} \right)^2 x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}, \end{aligned} \quad (39)$$

де $x \equiv (\varepsilon - \mu_0)/kT$, а залежність силового коефіцієнта від x визначається функцією $F(x) = x^2 e^x / (e^x + 1)^2$, графік якої зображений на рис.10. Максимум функції $F(x)$ лежить при $x \sim \pm 2$, тобто в ідеальному випадку енергія в каналі провідника повинна лежати вище або нижче від значення хімпотенціалу на величину, рівну приблизно $2kT$.

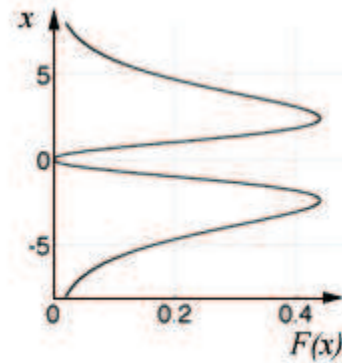


Рис.10. Графік функції $F(x) = x^2 e^x / (e^x + 1)^2$.

Відповідні значення коефіцієнта Зеебека і силового коефіцієнта приблизно рівні

$$S \approx 2 \frac{k}{q}, \quad (40)$$

$$S^2G \approx 0.5 \left(\frac{k}{q} \right)^2 G(\varepsilon) \frac{\Delta\varepsilon}{kT}. \quad (41)$$

Найкращі термоелектрики характеризуються коефіцієнтами Зеебека, не надто відмінними від значення $2(k/q) = 170 \text{ мкВ/К}$, очікуваного згідно з (40). Вони зазвичай проектуються так, щоб хімпотенціал μ_0 знаходився трохи нижче від дна зони провідності, коли добуток $G(E)$ і $(-\partial f_0/\partial E)$ виглядає як дельта-функція, центрована при $E = \varepsilon$, що лежить трохи вище від дна зони провідності, як показано на рис. 11.

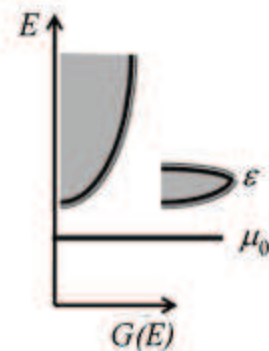


Рис. 11. До проектування найкращих термоелектриків.

Проблема, однак, полягає в тому, що при проектуванні, зображеному на рис. 11, провідність значно менша від тієї, якою вона могла б бути, якби хімпотенціал μ_o лежав би вище (рис. 12), що характерно для металів. Однак, метали є поганими термоелектриками. Коефіцієнти Зеєбека для них набагато менші від значення k/q , оскільки їхні електрохімічні потенціали лежать приблизно посередині зони дозволених енергій, і тому вище від μ_o знаходиться приблизно стільки ж станів, як і нижче. З цієї причини серед добрих термоелектриків домінують напівпровідники, які характеризуються достатньо високими значеннями силових коефіцієнтів. Разом з тим, силовий коефіцієнт визначає тільки чисельник показника якості термоелектрика ZT (13).

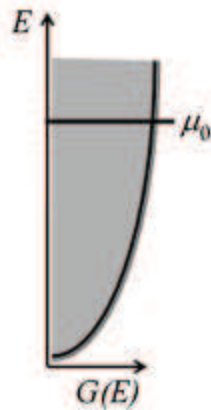


Рис. 12. До збільшення провідності термоелектрика.

Транспорт тепла фононами. Як вже згадувалося, теплопровідність в знаменнику виразу (13) істотно залежить від транспорту тепла фононами, фізика якого вельми відрізняється від електронного транспорту. Фононна складова, як добре відомо, грає виключно важливу роль у формуванні термічних властивостей речовин, насамперед напівпровідників і діелектриків, де вільних електронів мало [4]. Не вдаючись детально у фізику фононів [8], покажемо лише, як легко модель пружного транспорту електронів [1] може бути застосована і до фононів.

На відміну від електронів, які підкоряються статистиці Фермі, рівноважний розподіл фононів описується функцією Бозе:

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (42)$$

Отриманий в [1] вираз для електричного струму:

$$I = \frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(\frac{M\lambda}{L + \lambda} \right)_{el} (f_1(E) - f_2(E)), \quad (43)$$

де фермівські функції (2) записані для різниці потенціалів на електродах $V = (\mu_1 - \mu_2)/q$ і для різних температур, M – число мод провідника [1], L – його довжина, λ – середня довжина вільного пробігу електронів, може бути переписано для потоку фононів, що переносить не заряд, а тепло:

$$I_Q = \frac{1}{h} \int_0^{+\infty} d(\hbar\omega) \left(\frac{M\lambda}{L + \lambda} \right)_{ph} \hbar\omega (n_1(\omega) - n_2(\omega)) \quad (44)$$

шляхом простої заміни q на $\hbar\omega$, довжини вільного пробігу для електронів на аналогічну для фононів, фермівських функцій (2) на бозе-функції

$$n_1(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega / kT_1) - 1}$$

$$i \quad n_2(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega / kT_2) - 1} \quad (45)$$

й нижньої межі інтегрування в (43) на нуль.

Стандартна лінеаризація [1] виразу (44) дає

$$I_Q \approx G_k (T_1 - T_2), \quad (46)$$

де теплопровідність, зумовлена фононами, дорівнює:

$$G_K = \frac{k^2 T}{h} \int_0^\infty dx \left(\frac{M\lambda}{L + \lambda} \right)_{ph} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, x \equiv \frac{\hbar \omega}{kT}. \quad (47)$$

Звернімо увагу на те, що, як модель пружного резистора для електронів не враховує ефектів непружного розсіяння мод провідності, так і застосована вище фононна модель не враховує ангармонічності взаємодії фононів, яка змушує фонони міняти свою частоту [9]. На відміну від достатньо добре вивчених пристроїв на балістичному транспорті електронів, і понині пристрої на балістичному транспорті фононів є об'єктами інтенсивного дослідження [10–12].

Балістичний транспорт фононів. Балістичну фононну провідність записують звичайно у формі, що нагадує закон Стефана–Больцмана для фотонів. З виразу (47) для балістичної теплопровідності ($L \ll \lambda$) маємо:

$$[G_K]_{bl} = \frac{k^2 T}{h} \int_0^\infty dx M_{ph} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (48)$$

Як і для випадку електронів [1], число мод для фононів дорівнює:

$$M_{ph} = \frac{3\pi A}{\lambda_{ph}^2}. \quad (49)$$

У (49) враховано наявність трьох гілок фононів (подовжньої і двох поперечних), а

$$\lambda_{ph} = \frac{c_s}{\omega / 2\pi}, \quad (50)$$

де c_s – швидкість фононів (швидкість звуку), так що

$$M_{ph} = \frac{3\omega^2 A}{4\pi c_s^2} = \frac{3k^2 T^2 A}{4\pi \hbar^2 c_s^2} x^2. \quad (51)$$

Остаточно з (48) ми маємо

$$[G_K]_{bl} = \frac{3k^4 T^3}{8\pi^2 \hbar^3 c_s^2} \int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{\pi^2 k^4 T^3}{10\hbar^3 c_s^2}. \quad (52)$$

Тепер з виразу (46) для балістичного потоку тепла маємо

$$[I_Q]_{bl} = \frac{\pi^2 k^4 T^3}{10\hbar^3 c_s^2} \Delta T, \quad (53)$$

де $\Delta T = T_1 - T_2$, а оскільки $T^3 \Delta T = \Delta(T^4/4)$, остаточно ми одержуємо:

$$[I_Q]_{bl} = \frac{\pi^2 k^4}{40\hbar^3 c_s^2} (T_1^4 - T_2^4). \quad (54)$$

Аналогічний результат для фотонів відомий як закон Стефана–Больцмана для випромінювання абсолютно чорного тіла. Чисельно він відмінний від виразу для балістичного потоку фононів (54) коефіцієнтом 2/3, оскільки для фотонів число дозволених поляризацій дорівнює двом (замість трьох гілок фононного спектру).

Теплопровідність. Тепер повернімося до дифузійного транспорту фононів. Фононна теплопровідність визначається виразом (47). Вона пов'язана з питомою теплопровідністю стандартним співвідношенням:

$$G_K = \frac{\kappa A}{L + \lambda}. \quad (55)$$

Тому остаточно питома фононна теплопровідність дорівнює:

$$\kappa = \frac{k^2 T}{h} \int_0^\infty dx \left(\frac{M\lambda}{A} \right)_{ph} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (56)$$

Цей вираз подібний до отриманого в [1] виразу для питомої електропровідності:

$$\sigma = \frac{q^2}{h} \int_{-\infty}^\infty dx \left(\frac{M\lambda}{A} \right)_{el} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}. \quad (57)$$

Функція розширення в електронних транспортних коефіцієнтах (формула (12) в [1])

$$F_T(x) \equiv \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (58)$$

відрізняється від аналогічної функції для фононних транспортних коефіцієнтів

$$F_T^{ph}(x) \equiv \frac{3}{\pi^2} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (59)$$

Однак їхні графіки дещо подібні (рис. 13).

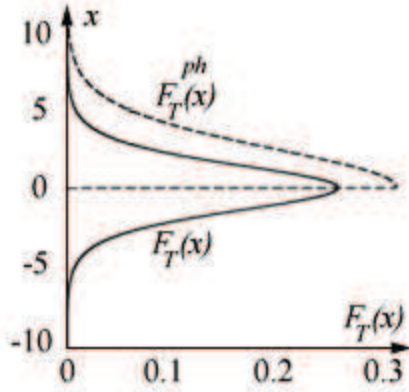


Рис. 13. Порівняння функцій розширення в електронних і фононних транспортних коефіцієнтах (множник $3/\pi^2$ у функції $F_T^{ph}(x)$ введено для того, щоб площі під кривими були однакові і рівні одиниці, як це має місце для електронної функції $F_T(x)$).

Отже, принаймні якісно, електропровідність і теплопровідність можна описувати аналогічним чином. Так, якщо питома електрична провідність для 3D-провідника описується виразом (68) з роботи [1]:

$$\sigma = \frac{q^2}{h} \left(\frac{M\lambda}{A} \right), \quad (60)$$

де коефіцієнт $q^2/h \approx 38 \text{ мкС}$ - обернене значення фундаментальної константи Клітцинга (вираз (106) з [1]), то питома теплопровідність визначається виразом

$$\kappa_{ph} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{h} \left(\frac{M\lambda}{A} \right)_{ph}, \quad (61)$$

де коефіцієнт $(\pi^2/3)(k^2 T/h) \approx 325 \text{ нВт/К}$ з множителем $\pi^2/3$, оберненим до того значення, яке необхідне для нормування функції розширення для фононів, а число мод на одиницю

поперечного перерізу провідника M/A і довжина вільного пробігу λ оцінюються в проміжку частот $\hbar\omega$, рівному приблизно декільком kT . «Поляризаційний» g-фактор $g = 3$ визначається наявністю трьох гілок фононного спектру.

Для термоелектрика з коефіцієнтом Зеєбека $S \sim 2(k/q)$ при домінуванні фононої складової питомої теплопровідності (61) для показника якості термоелектрика ZT можна записати:

$$ZT \approx 4 \frac{k^2 T}{q^2} \frac{\sigma}{k + k_{ph}} \approx 4 \frac{k^2 T}{q^2} \frac{\sigma}{k_{ph}}, \quad (62)$$

або інакше, використовуючи (60) і (61):

$$ZT \approx \frac{M\lambda / A}{(M\lambda / A)_{ph}}, \quad (63)$$

де опущений множник $12/\pi^2 \sim 1$. Цей корисний вираз свідчить про те, що як тільки термоелектрик оптимізований щодо коефіцієнту Зеєбека S , відповідне значення ZT приблизно показує відношення виразів $M\lambda/A$ для електронів і фононів.

Прагнучи підвищити коефіцієнт Зеєбека S , ми водночас знижуємо відношення M/A для електронів. З другого боку, значення відношення M/A для фононів часто набагато більше ($\sim 1 \text{ нм}^2$), так що співвідношення цих величин для електронів і фононів у виразі (63) як правило ~ 0.1 , або навіть менше. Проте, у електронів значно більша середня довжина вільного пробігу, і завдяки цьому в найкращих термоелектриках $ZT \sim 1$. Сьогодні прийнято вважати, що найперспективніший шлях для поліпшення ZT полягає в зменшенні середньої довжини пробігу для фононів, без зміни при цьому поведінки електронів (створення т.зв. PGEC від англійського Phonon-Glass-Electron Crystals [13, 14]).

Термоелектричні властивості графену.

Починаючи з 2004 року триває інтенсивне вивчення графену – моноатомного шару вуглецю, у якому спектр безмасових електронів і дірок поблизу точок К і К' зони Бріллюена лінійний:

$$E = \pm v_0 \hbar k, \quad (64)$$

Тут k – двовимірний квазіхвильовий вектор у площині графену, v_0 – константа, що визначається енергією міжатомного зв'язку й дорівнює приблизно $1/300$ від швидкості світла, знак «плюс» відповідає зоні провідності, а «мінус» – валентній зоні. Такий зонний спектр призводить до лінійної залежності густини станів $D(E)$ від енергії E , і зумовлює низку дивовижних фізичних властивостей графену [15]. При цьому у зразку графену, нанесеного на діелектричну підкладку, що розташована на затворі, шляхом прикладання позитивної або негативної напруги на затвор можна отримувати відповідно n - або p -провідність (електрони чи дірки інжектуються в графен через контакти, має місце так зване «легкування затвором»). Таким чином у графені можна спостерігати амбіполярний ефект поля (рис.14).

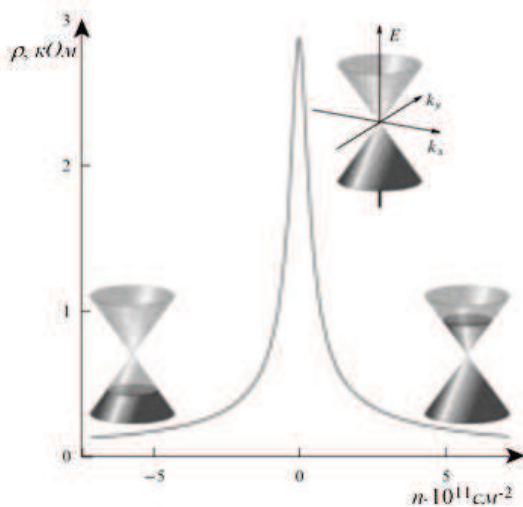


Рис. 14. Амбіполярний ефект поля у графені. По осі абсцис відкладено концентрацію носіїв у графені, що лінійно залежить від напруги на затворі. У візках зліва направо: «дірковий» графен, «власний» графен (рівень хімпотенціалу проходить через точку електронейтральності), «електронний» графен.

Очевидно, що для «власного» графену, де рівень хімпотенціалу проходить через точку електронейтральності, в силу абсолютної симетричності станів «теплових» електронів і дірок, зумовлених термічним перекиданням з

валентної зони в зону провідності, що обидві описуються виразом (64), коефіцієнт Зеєбека виходячи з виразів (5) – (7) нульовий (внесок станів, розташованих над рівнем хімпотенціалу, рівний за величиною і протилежний за знаком внеску станів, розташованих під рівнем хімпотенціалу). Однак у легуваному графені, коли рівень хімпотенціалу віддалений від точки електронейтральності на кілька kT (цього легко досягнути експериментально), можна очікувати значення коефіцієнта Зеєбека, близь-

кого до $S \approx 2 \frac{k}{q}$, як це передбачає формула

(40), оскільки має місце різка асиметрія внесків станів «над» і «під» рівнем хімпотенціалу у формулі (6). Справді, експериментально вимірювані значення S у графені для кімнатних температур можуть досягати порядку 100 мкВ/К [16], тобто близько 60% граничної величини, яку дає вираз (40). При ще дальшому зростанні рівня хімпотенціалу коефіцієнт Зеєбека зменшується в силу того, що графен набуває більш металічних характеристик і асиметрія станів «над» і «під» хімпотенціалом у виразі (6) зменшується.

Як видно з рис.14, змінюючи напругу на затворі, можна отримати зміну типу провідності графену і, як наслідок, зміну знаку його коефіцієнту Зеєбека. При цьому загальна залежність коефіцієнту Зеєбека від напруги на затворі V_g матиме вигляд антисиметричної функції ($S(V_g) = -S(-V_g)$), зображеної на рис.15.

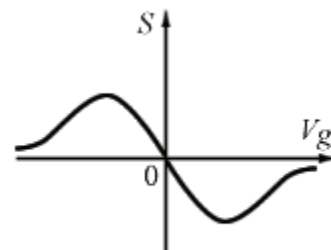


Рис.15. Залежність коефіцієнту Зеєбека у графені S від напруги на затворі V_g . Від'ємним напругам відповідає діркова провідність графену, додатним – електронна.

Зрозуміло, що для отримання найкращих термоелектричних характеристик графену слід працювати в області помірних напруг на затворі (яким відповідає віддаленість рівня хімпотенціалу від точки електронейтральності на кілька значень kT).

У роботі [16] теоретично показано, що коефіцієнт Зеебека в графені можна додатково суттєво збільшити, внісши у спектр щільну заборонених станів і зробивши напівметал вузькощілинним напівпровідником (експериментально це досягається шляхом внесення дефектів і деформацій, формування графенових нанострічок, гідрогенізації поверхні тощо). При цьому у відповідності до міркувань, викладених вище (див. рис. 11), має спостерігатися максимум коефіцієнту Зеебека при наближенні рівня хімпотенціалу до краю щільності.

Окрім «легування затвором», у графені може мати місце й хімічне легування, зумовлене технологічними процесами при його виготовленні. Особливо істотним воно є при масовому виготовленні графену методом хімічного осаджування з парової фази (CVD), при якому отримують «дірковий» графен, легований акцепторами, які вносяться при хімічному травлюванні аркушу міді, на який початково наноситься графеновий шар, після перенесення цього шару на діелектричну підкладку. Цього легування можна позбутися спеціальними технологіями дегазації поверхні графену. При цьому важливою проблемою є швидке й надійне визначення типу й ступеню хімічного легування. В роботі [17] це запропоновано робити шляхом вимірювання коефіцієнту Зеебека CVD-графену, який справді вказує спершу на діркову провідність, але після спеціальних процедур обробки поверхні може вийти на нуль (хімічне легування відсутнє, графен стає «власним»), а потім змінити знак.

Звернімо увагу на важливу обставину. Вже тривалий час не вдається вийти за межі значення $ZT \sim 1 - 3$. Експерти твердять, що термоелектрики з $ZT \sim 4 - 10$ забезпечили б істотний поступ у розв'язанні прикладних задач. Надії сьогодні покладають саме на наноструктуровані матеріали, зокрема й на графен, де високе значення коефіцієнту Зеебека

може поєднуватися з високою провідністю. Чи справдяться такі сподівання, покажуть подальші експериментальні дослідження. Проте саме термоелектрогенератори (з використанням радіоізотопів з довгим періодом напіврозпаду як джерел тепла) залишаються сьогодні єдиними ефективними джерелами живлення для космічних апаратів, запущених до далеких планет Сонячної системи, або і за її межі (де фотовольтаїчні перетворювачі вочевидь втрачають свої переваги). Очевидно, саме тут перспективним є й застосування графену. Не втрачає термоелектрика і «земних» перспектив.

На завершення наголосимо: робота є наслідком прослуховування одним з нас (ЮАК) курсів лекцій «Fundamentals Nanoelectronics, Part I: Basic Concepts і «Fundamentals Nanoelectronics», Part II: Quantum Models», прочитаних он-лайн в січні – квітні 2012 року проф. С. Датта (Supriyo Datta) в рамках ініціативи Purdue University / nanoHUB-U [www.nanohub.org/u]. В ній також використано напруцювання авторського курсу «Фізика конденсованого середовища», який інший автор (МВС) упродовж останніх років читає для магістрів радіофізичного факультету Київського національного університету імені Т. Г. Шевченка.

Один з авторів (МВС) вдячний НАН України й УНТЦ за підтримку, надану в рамках виконання проекту № 5716 «Розвиток графенових технологій і дослідження базованих на графені наноструктур для наноелектроніки й оптоелектроніки».

Список літератури

1. Кругляк Ю.О., Кругляк Н.Ю., Стріха М.В. Уроки наноелектроніки: виникнення струму, формулювання закону Ома і моди провідності в концепції «знизу – вгору» // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2012. – V. 3(9), N 4. – P. 5 – 29.
2. Datta Supriyo. Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport. – Hackensack, New Jersey: World

- Scientific Publishing Company. – 2012. – pp. 473.
3. *Baheti K., Malen J.A., Doak P., Reddy P., Sung-Yeon Jang., Tilley T.D., Majumdar A., Segalman R.A.* Probing the Chemistry of Molecular Heterojunctions Using Thermoelectricity // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8, N 2. – P. 715 – 719.
 4. *Анатычук Л.И.* Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
 5. *Sears F.W., Salinger G.L.* Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics. – Boston: Addison-Wesley. – 1975. – pp. 331 – 336, 355 – 361.
 6. *Kubo R.* Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1957. – V. 12. – P. 570 – 586.
 7. *Onsager L.* Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I // *Phys. Rev.* – 1931. – V. 37, N 4. – P. 405 – 426.
 8. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела, тома 1 и 2. – М: Мир. – 1979.
 9. *Hopkins Patrick E., Duda John C., Norris Pamela M.* Anharmonic Phonon Interactions at Interfaces and Contributions to Thermal Boundary Conductance // *J. Heat Transfer*. – 2011. – V. 133. – P. 062401/1 – 11.
 10. *Chen G.* Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 57. – P. 14958 – 14973.
 11. *Chiu H.-Y., Deshpande V. V., Postma H. W. Ch., Lau C. N., Mikó C., Forró L., Bockrath M.* Ballistic Phonon Thermal Transport in Multi-Walled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Letts*. – 2005. – V. 95. – P. 226101.
 12. *Zuckerman Neil, Lukes Jennifer R.* Atomistic Visualization of ballistic phonon transport // *Proceedings of ASME-JSME Thermal Engineering Summer Heat Transfer Conference*, Vancouver, Canada. – 2007. – N. 32674. – P. 825 – 833.
 13. *Nolas G. S., Morelli D.T., Tritt Terry M.* SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1999. – V. 29. – P. 89 – 116.
 14. *Min Gao, Rowe D.M.* A serious limitation to the phonon glass electron crystal (PGEC) approach to improved thermoelectric materials // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1999. – V. 18, N 16. – P. 1305 – 1306.
 15. *Новоселов К.С.* Графен: материалы Флатландии (Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 2010 г.) // *УФН*. – 2011. – Т. 181, №12. – С. 1299 – 1311.
 16. *Варламов А.Ф., Кавокин А.В., Лукьянчук И.А., Шарапов С.Г.* Аномальные термоэлектрические и термоманитные свойства графена // *УФН*. – 2012. – Т. 182, № 11. – С.1229 – 1234.
 17. *Sidorov A.N., Sherehiy A., Jayasinghe R., Stallard R., Benjamin D.K., Qingkai Yu., Zhihong Liu, Wei Wu, Helin Cao, Yong P. Chen, Zhigang Jiang, Sumanasekera G.U.* Thermoelectric power of graphene as surface charge doping indicator // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99, N 1. – P. 013115/1 – 3.

Надійшла до редакції 17.09.2012

Прийнята до публікації 02.01.2013