

УСРЕДНЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СРЕД: НЕПРЕРЫВНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

А. С. Старков^{a,b}, И. А. Старков^{a*}

^a Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)
197376, Санкт-Петербург, Россия

^b Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 23 июня 2021 г.,
после переработки 9 сентября 2021 г.
Принята к публикации 2 октября 2021 г.

Рассматривается задача о нахождении эффективных термоэлектрических характеристик композитных сред, а именно: тепло- и электропроводности, термоэдс и добротности. Предполагается, что характерный размер включений достаточно велик (больше 20–30 нм), что позволяет пренебречь туннелированием заряда и рассеянием фононов на границах различных сред. Исследованы слоистые, волокнистые и зернистые композиты. Приведено подробное обоснование выбора граничных условий, основанное на принципе Пригожина. В качестве примера исследованы свойства композитной среды, состоящей из матрицы $\text{MgAg}_{0.97}\text{Sb}_1$, в которую помещены включения из SnSe цилиндрической или сферической формы.

DOI: 10.31857/S0044451022020110

1. ВВЕДЕНИЕ

Твердотельное охлаждение по сравнению с традиционными (парокомпрессионными) методами обладает рядом преимуществ. Используемые материалы являются экологически безопасными в отличие от множества хладагентов, применяющихся в настоящее время в холодильной технике. В твердотельных охладителях нет движущихся частей, поэтому они более компактны, надежны и практически бесшумны. Существует два вида твердотельного охлаждения: на калорических эффектах [1–3] и термоэлектрическое [4–6]. Первое является гораздо более эффективным, но имеет множество существенных недостатков. Охлаждение на магнитокалорическом эффекте основано на использовании дорогостоящих материалов [2]. Электрокалорическое охлаждение требует высокоэффективных тепловых ключей [1]. Охлаждение на мультикалорическом эффекте существует только в виде теоретических разработок [7]. Термоэлектрическое преобразование энергии хоть и

используется в различных областях, но в силу необратимости термодинамических процессов, лежащих в ее основе, обладает сравнительно малой термодинамической эффективностью. Значительное увеличение эффективности термоэлектрического преобразования энергии было достигнуто в середине XX века, когда было предложено использовать полупроводниковые материалы [4]. В дальнейшем эффективность повышалась очень медленно, со средней скоростью примерно 0.5 % в год. Ввиду этого основной проблемой при разработке охлаждающих технологий XXI века является нахождение высокоэффективных калорических и термоэлектрических материалов, обеспечивающих высокую производительность устройств охлаждения и термостабилизации. Одной из возможностей устранения недостатков твердотельного охлаждения является объединение обоих способов твердотельного преобразования энергии. Вариантом совместного использования калорических и термоэлектрических явлений может служить использование термоэлектрических ключей в охладителях на калорических эффектах [8, 9]. Другим способом увеличения эффективности является наноструктурирование [10–12], в частности, использование нанокомпозитов [13, 14]. Композитные материалы разделяются на слоистые, волокнистые

* E-mail: ferroelectrics@ya.ru

и зернистые. Слоистые композиты изготавливаются из чередующихся слоев различных материалов, которые могут объединяться в сверхрешетки. Волокнистые и зернистые композиты состоят из матрицы и армирующих включений (тонких волокон или частиц). Для сверхрешеток из калорических материалов влияние взаимодействия полей различной природы на ее физические характеристики легко может быть описано матричным методом усреднения (ММУ) [15–17]. Поскольку формулы для эффективной среды, получаемые ММУ, являются частным случаем формул для периодических сред, для слоистых композитов приближение эффективной среды становится все более точным при уменьшении толщины слоев. Для волокнистых и зернистых композитов строгих методов расчета не существует. Основную роль в получении усредненных характеристик играют приближенные методы, основанные на некоторых физических допущениях. Среди них отметим наиболее распространенные методы Максвелла Гарнетта и Бруггемана. Расчет же термоэлектрических композитных сред представляет собой более сложную задачу. Связано это со следующими обстоятельствами. Во-первых, уравнения, описывающие физические поля в термоэлектриках, являются нелинейными и образуют систему. И во-вторых, на границах различных термоэлектриков следует учитывать некоторые новые физические явления, которых нет в неограниченных телах. К таким явлениям следует отнести туннелирование заряда через границу [18] и дополнительное рассеяние фононов и носителей заряда [19].

В данной работе рассматриваются все три варианта композитных сред из термоэлектрических материалов. Толщина любого слоя и размер включений должны превышать некую величину, которая зависит от материала и оценивается в 20–30 нм. Это ограничение вызвано условием, чтобы характерный размер включений был больше длины свободного пробега как носителей заряда, так и фононов. При этом предположении можно пренебречь туннелированием заряда и рассеянием фононов на границе. Данное условие не выполняется для сверхрешеток со слоями толщиной 3–10 нм [13, 14], для которых были получены наилучшие результаты. Тем не менее матричный метод усреднения в силу его простоты может с успехом применяться для описания решеток с достаточно толстыми слоями. Для простоты последующих рассуждений каждый слой или включение считается изотропным, хотя обобщение на случай произвольной анизотропии легко

может быть получено, если в итоговых формулах считать основные физические характеристики слоев тензорными величинами. Основной целью является корректная постановка задачи со строгим обоснованием граничных условий и исследование эффективности композитной структуры в зависимости от процентного содержания включений (отношений толщин слоев). Для термоэлектрических материалов эффективность определяется добротностью Z (число Иоффе, figure of merit) или безразмерным фактором $ZT = T\sigma\alpha^2/k$ [4–6], где T — абсолютная температура, σ и k — коэффициенты электро- и теплопроводности соответственно, α — коэффициент Зеебека (термоэдс). Хорошо известно, что в отсутствие взаимодействия электрического и теплового полей ($\alpha = 0$) композитная среда может быть заменена на некоторую эффективную, физические характеристики которой не зависят от координаты. В этом случае нахождение усредненных (эффективных) значений электро- и теплопроводности никаких трудностей не вызывает [18, 20]. Даже для изотропных слоев слоистое тело является анизотропным, и теплопроводности вдоль $k_{\parallel}$ и поперек $k_{\perp}$ слоев различаются. Также не совпадают коэффициенты $\sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{\perp}$. Значения этих коэффициентов для всей структуры определяются значениями этих же коэффициентов для отдельных слоев и приведены, например, в [20, 21] (см. также ниже формулы (18)). Для термоэлектрических материалов ($\alpha \neq 0$) такие формулы для частного случая двухслойных сред были получены в [21, 22]. Общий случай многослойной среды рассмотрен в настоящей работе. Кроме структур, состоящих из произвольного числа плоских слоев, рассматривается усреднение тонких цилиндрических и сферических термоэлектрических слоев, являющихся основой для наноматрешек [23].

Следует подчеркнуть, что общий случай усреднения термоэлектрических сред рассматривался ранее в [24, 25], но для граничных условий, при которых возникают поверхностные потоки. В данной работе приводится вывод корректных условий из принципа Пригожина неравновесной термодинамики, и процедура усреднения проводится для полученных граничных условий. Подобные граничные условия использовались в [26, 27] при описании распределения термоэлектрического поля в эллипсоиде и сфероиде. Кроме того, в настоящей работе матричный метод усреднения обобщается на случай нелинейных уравнений, что позволяет без особых трудов находить усредненные значения α, σ, k в случае, когда эти величины являются тензорными.

2. УСРЕДНЕНИЕ СЛОИСТЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СРЕД

2.1. Уравнения термоэлектричества

Для описания теплового и электрического полей будем использовать температуру T , потенциал электрического поля φ , а также связанные с ними величины: напряженность электрического поля $\mathbf{E}$, электрический ток $\mathbf{j}$ и тепловой поток $\mathbf{q}$. Эти величины, согласно принципам неравновесной термодинамики [28, 29], связаны между собой соотношениями

$$\begin{cases} \mathbf{E} = \rho \mathbf{j} + \alpha \operatorname{grad} T, \\ \mathbf{q} = \alpha T \mathbf{j} - k \operatorname{grad} T, \\ \mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} - \alpha \sigma \operatorname{grad} T, \\ \mathbf{q} = \alpha \sigma T \mathbf{E} - (k + \alpha^2 \sigma T) \operatorname{grad} T, \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} \operatorname{grad} T = \frac{\alpha T}{k} \mathbf{j} - \frac{\mathbf{q}}{k}, \\ \operatorname{grad} \varphi = - \left(\rho + \frac{\alpha^2 T}{k} \right) \mathbf{j} + \frac{\alpha}{k} \mathbf{q}. \end{cases}$$

Здесь $\rho = 1/\sigma$ — удельное сопротивление. Три системы в (1) являются эквивалентными, различаются только выбором переменных в левой части и все используются для последующих преобразований. Помимо соотношений (1) должны выполняться условия сохранения заряда и энергии:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{q} + \mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} \varphi = 0. \quad (2)$$

В соответствии со сказанным выше, при нахождении параметров эффективной среды отбросим джоулево тепло $\mathbf{j} \cdot \operatorname{grad} \varphi$ во втором уравнении (2). Оно квадратичным образом зависит от напряженности электрического поля, которая предполагается инфинитезимально малой. Перейдем от электрического потенциала φ к термоэлектрическому по формуле $\Phi = \varphi + \alpha T$ и будем предполагать, что коэффициенты α, σ, k не зависят от температуры и электрического поля. Это предположение означает, что эффектом Томсона будем пренебрегать. Тогда система уравнений (1), (2) упростится и запишется в виде

$$\begin{cases} \mathbf{j} = -\sigma \operatorname{grad} \Phi, \\ \operatorname{div} \sigma \operatorname{grad} \Phi = 0, \\ \mathbf{q} = -\alpha \sigma T \operatorname{grad} \Phi - k \operatorname{grad} T, \\ \operatorname{div} k \operatorname{grad} T + \frac{\mathbf{j}^2}{\sigma} = 0. \end{cases} \quad (3)$$

В системе (3) только уравнение для теплового потока содержит обе неизвестные функции T и Φ .

Термоэлектрический потенциал может быть найден независимо от теплового поля. Уравнение для его определения имеет вид $\Delta \Phi = 0$, где Δ — оператор Лапласа. После нахождения Φ для получения распределения температуры следует решить последнее уравнение системы (3), которое также является уравнением Лапласа. Таким образом, решение системы (3) сводится к последовательному решению двух уравнений Лапласа. Отсюда сразу следует, что усреднение коэффициентов тепло- и электропроводности для слоистой структуры происходит независимо друг от друга, поэтому для нахождения их эффективных значений можно использовать правила усреднения диэлектриков. Трудности могут возникать только при усреднении коэффициента термоэдс, который характеризует степень взаимодействия теплового и электрического полей.

2.2. Условия на границе двух термоэлектриков

Для корректного вывода граничных условий обратимся к одному из основных принципов неравновесной термодинамики — принципу Пригожина [30]. Теорема Пригожина утверждает, что скорость производства энтропии внутри открытой системы в стационарном состоянии положительна и минимальна. Обозначим через X_i термодинамические силы, а через J_i — термодинамические потоки. При малых отклонениях от положения равновесия потоки являются линейными функциями термодинамических сил:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad (4)$$

причем кинетические коэффициенты L_{ik} при отсутствии магнитного поля должны удовлетворять следующему условию симметрии: $L_{ik} = L_{ki}$. В матричном виде соотношение (4) запишем как $J = LX$, где J и X — вектор-столбцы, $J = (J_1, J_2, \dots, J_n)^{tr}$, $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)^{tr}$, а L — квадратная матрица с элементами L_{ik} . Индекс tr означает транспонирование. Производство энтропии в этом приближении квадратичным образом зависит от термодинамических сил:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \int_V \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n L_{ik} X_i X_k dV, \\ \frac{dS}{dt} &= \int_V X^{tr} L X dV. \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно принципу Пригожина связь между силами и потоками (4) может быть найдена из условия ми-

нимальности производства энтропии (5). В соответствии с формулами (4), (5) производство энтропии также может быть записано в виде

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \sum_{i=1}^n X_i J_i dV = \int_V X^{tr} J dV. \quad (6)$$

Для вывода уравнений и граничных условий удобнее формула (4), которая позволяет использовать вариационные методы. В некоторых случаях (§§ 6, 7 гл. 10 [31]) соотношение (6) позволяет проще определить силы и потоки. Если от термодинамических сил X_i перейти к новым термодинамическим силам Y_i по формулам, которые в матричной записи имеют вид $X = CY$ с симметричной матрицей C , то производство энтропии примет вид

$$\frac{dS}{dt} = \int_V Y^{tr} L' Y dV, \quad L' = C^{tr} L C. \quad (7)$$

Обычно считают матрицу C унитарной: $C^{-1} = C^{tr}$, а матрицу L' — диагональной, что позволяет упростить некоторые выкладки. Эти условия будем считать в дальнейшем выполненными. Из формулы (7) вытекают законы преобразования потоков J и производства энтропии:

$$J' = L' Y, \quad \frac{dS}{dt} = \int_V Y^{tr} J' dV. \quad (8)$$

Таким образом, в неравновесной термодинамике при изменении сил также меняются и потоки.

В дальнейшем для определенности будем полагать, что силы имеют вид $X_i = -\text{grad } U_i$, где U_i — некоторые потенциальные функции, из которых составим столбец U . Именно этот случай реализуется в теории термоэлектричества. При сделанном предположении о термодинамических силах уравнения для потоков имеют вид законов сохранения:

$$\text{div } J_i = 0, \quad J_i = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \text{grad } U_k. \quad (9)$$

Граничные условия вытекают либо из общей формы первой вариации для интегральной части в (6) [32], либо из условия ограниченности слагаемых в (9), понимаемых в смысле обобщенных функций. И в том, и в другом случае требуется непрерывность нормальной к границе составляющей векторов потоков J_i и функций $\sum_{k=1}^n L_{ik} \text{grad } U_k$. Если же производство энтропии линейным преобразованием $U = CU'$ приведено к диагональному виду (7),

то система уравнений (9) распадается на множество отдельных уравнений, которые имеют вид

$$\text{div } L'_{kk} \text{grad } U'_k = 0. \quad (10)$$

Тогда на границах раздела должны быть непрерывны сама функция U'_k и нормальная к границе компонента вектора $L'_{kk} \text{grad } U'_k$. Для уравнений термоэлектричества, как следует из уравнений (3), в качестве U'_k выступают Φ и T . Отвечающее электрическому току слагаемое в производстве энтропии в соответствии с формулой (8) записывается в виде

$$\int \sigma \frac{(\text{grad } \Phi)^2}{2} dV. \quad (11)$$

Отсюда из принципа Пригожина вытекает непрерывность на границах различных сред как термоэлектрического потенциала Φ , так и нормальной составляющей вектора $\text{grad } \Phi$, т. е. электрического тока j . В противном случае на границе возникают поверхностные токи.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда меняются силы, а потоки остаются неизменными [24, 25]. С точки зрения неравновесной термодинамики это методически неправильно, но ошибкой не является, хотя может приводить к некорректным результатам. Так как в подходе работы [24] потоки не меняются, то граничные условия для них совпадают с граничными условиями, вытекающими из принципа Пригожина. В свою очередь, граничные условия для потенциальных функций (непрерывность исходных потенциалов U_i) просто постулируются, а не выводятся. Требование непрерывности электрического потенциала φ приводит к разрыву термоэлектрического потенциала Φ и к появлению нефизических поверхностных токов. При этом производство энтропии не является минимальным, и принцип Пригожина не выполняется. Значит, подход [24, 25] следует считать ошибочным, а выводы этих работ — не соответствующими действительности. Ввиду этого в дальнейшем на границе раздела сред будем требовать непрерывность следующих четырех величин:

$$(\Phi, T, j_n, q_n). \quad (12)$$

Здесь j_n, q_n — нормальные составляющие соответствующих векторов.

2.3. Матричный метод усреднения для слоистых термоэлектриков

Исследование системы уравнений (1), (2) начнем с периодической слоистой структуры, изобра-

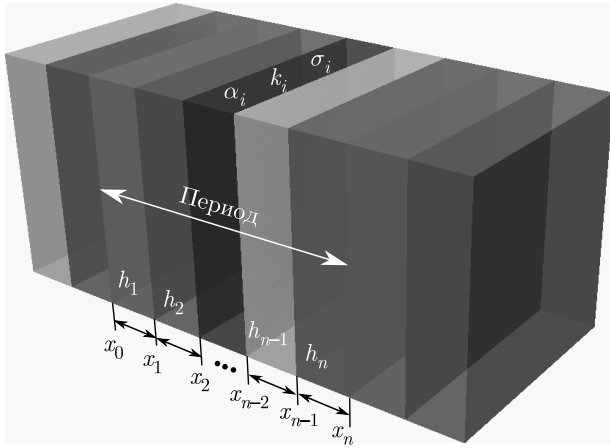


Рис. 1. Периодическая система термоэлектрических слоев

женной на рис. 1. Период состоит из n слоев. Каждый слой характеризуется постоянными σ_i, k_i, α_i , где i — номер слоя. Толщину i -го слоя обозначим через $h_i = x_i - x_{i-1}$, а относительную толщину — через $\vartheta_i = h_i/x_n$, $\sum \vartheta_i = 1$. Для достаточно толстых слоев $h_i > 20$ нм можно пренебречь рассеянием фононов, туннелированием и энергетической фильтрацией носителей на границах [4] и ограничиться условиями непрерывности для величин из (12) на границах $x = x_i$, $i = 1, 2, \dots, n-1$.

Кроме того, величины в (12) должны быть периодическими: их значения при $x = 0$ и $x = x_n$ должны совпадать. Условия периодичности, как и любые другие граничные условия при $x = 0$ и $x = x_n$, не влияют на усредненные характеристики [15], поэтому в дальнейшем их не будем учитывать.

Для нахождения усредненных характеристик описанной периодической структуры воспользуемся ММУ [16], который изначально использовался при решении задач теории упругости [15]. Преимуществом ММУ при нахождении эффективных параметров слоистых сред является возможность ограничиться операциями с матрицами и не решать никаких дифференциальных уравнений. Ранее он использовался только для усреднения структур, описываемых линейными уравнениями. Применим этот метод к нелинейным уравнениям (1). Для этого из величин, непрерывных на границах раздела сред, составим столбец $U = (\varphi, T, j_x, q_x)^{tr}$. Из системы уравнений (1) выразим производные от компонент U по x и перепишем систему в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x} &= -\rho j_x, \\ \frac{\partial T}{\partial x} &= \frac{\alpha T}{k} j_x - \frac{1}{k} q_x, \\ \frac{\partial j_x}{\partial x} &= \sigma \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \\ \frac{\partial q_x}{\partial x} &= -j_x^2 \left(\rho + \frac{\alpha^2 T}{k} \right) - \\ &\quad - \frac{\alpha}{k} j_x q_x + \alpha \sigma T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь индекс x указывает на соответствующую компоненту вектора. В системе (13) оставлена зависимость только от одной координаты вдоль слоев — y , так как зависимость от второй продольной координаты точно такая же и не добавляет новой информации об усредненных характеристиках рассматриваемой структуры. В матричной форме система (13) может быть записана в виде

$$\frac{\partial U}{\partial x} = A(U). \quad (14)$$

Здесь $A(U)$ — операторная матрица, определяемая правой частью системы (13). Важным свойством матрицы A является то, что в нее не входят производные по координате x . Для линейных уравнений $A(U) = A_0 U$ с некоторой операторной матрицей A_0 , не зависящей от U . В этом случае решение U может быть получено при помощи матричной экспоненты [15], задаваемой своим рядом Маклорена. В рассматриваемом нелинейном случае также можно искать решение (14) в виде ряда Маклорена. Для первых членов этого ряда имеем

$$\begin{aligned} U(x) &= U(0) + A(U(0))x + \\ &\quad + \frac{dA}{dU} \Big|_{U=U(0)} A(U(0)) \frac{x^2}{2} + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

Если же коэффициенты матрицы $A(U)$ зависят также от координаты x , то линейное слагаемое в (15) следует заменить на $\int A(U(0), x) dx$. Ограничиваясь первыми двумя слагаемыми в (15), для каждого слоя получаем приближенную формулу, связывающую значения столбца неизвестных в начале и конце периода:

$$U(x_n) = U(0) + \sum_{i=1}^n A_i(U_0) h_i + \dots \quad (16)$$

Сравнивая правую часть в (16) с аналогичным разложением для эффективной среды, для эффектив-

ного значения матрицы $A(U)$ при наличии зависимости от x и при ее отсутствии получаем следующие выражения:

$$A_{eff}(U_0) = \sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} A_i(U_0, x) dx, \quad (17)$$

$$A_{eff}(U_0) = \sum_{i=1}^n A_i(U_0) \vartheta_i.$$

Если общая толщина системы остается постоянной, а число периодов стремится к бесконечности, то невыписанными слагаемыми в (16) можно пренебречь. Это утверждение доказано только в линейном случае при некоторых ограничениях на матрицу A_0 [16], но естественно ожидать, что оно остается в силе и для нелинейных задач, для которых ряд (15) сходится в некоторой норме. Если слоистую среду заменить на эффективную с постоянными физическими характеристиками, то формула (16) по-прежнему должна быть справедливой. С физической точки зрения, это предположение означает, что температура T , потенциал φ , ток $\mathbf{j}$ и поток тепла $\mathbf{q}$ мало меняются поперек произвольного слоя, а их зависимость от координаты в каждом слое можно приближенно считать линейной. Для нелинейной системы уравнений данный подход приводит к некоторым интегральным соотношениям, связывающим термоэлектрические характеристики с температурой и электрическим полем. Для того чтобы из этих соотношений получить искомые эффективные значения α , σ , k , сделаем несколько упрощающих предположений. Будем полагать, что задаваемые на внешних границах электрическое и температурное поля не очень велики. Тогда изменение температуры T также можно считать малым по сравнению с самой температурой. Считая данное предположение выполненным и сравнивая формулу (16) с аналогичной формулой эффективной среды, получаем искомые формулы для эффективных характеристик периодической среды:

$$\frac{1}{k_{\perp}} = \overline{\left(\frac{1}{k}\right)}, \quad \alpha_{\perp} = \overline{\left(\frac{\alpha}{k}\right)} k_{\perp}, \quad \rho_{\perp} = \bar{\rho}, \quad (18)$$

$$\sigma_{\parallel} = \bar{\sigma}, \quad \alpha_{\parallel} = \frac{\overline{\alpha\sigma}}{\sigma_{\parallel}}, \quad k_{\parallel} = \bar{k}.$$

Здесь черта над величиной означает ее взвешенное среднее по слоям. Например,

$$\bar{k} = \sum_{i=1}^n \vartheta_i k_i, \quad \bar{k} = \sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} k_i(x) dx. \quad (19)$$

Первая из формул (18) справедлива в случае кусочно-постоянных физических характеристик слоистой системы, а вторая, более общая, — для коэффициентов, меняющихся вдоль координаты x . Полученные формулы (18) полностью описывают эффективную термоэлектрическую среду и позволяют вычислить ее добротности $Z_{\parallel}$ и $Z_{\perp}$. Эти формулы применимы не только для периодических, но и для произвольных слоистых структур.

Если рассматриваются цилиндрические или сферические слои, уравнения которых в цилиндрической или сферической системе координат задаются уравнениями $r = r_i$, $i = 0, 1, \dots, n$, а толщины задаются соотношениями $l_i = r_{i+1} - r_i$, то и для таких структур применим ММУ. Для них усреднение проходит по кольцам или по шаровым слоям. Соответственно, при интегрировании возникает дополнительный множитель r или r^2 , который приводит к изменению правил усреднения (18), (19) [16, 20]. Достаточно простые, но громоздкие выкладки показывают, что формулы (18) остаются в силе, если правило усреднения (19) для направления, перпендикулярного слоям, заменить на одно из следующих. Для цилиндрических слоев усредненные характеристики некоторой величины a находятся по формуле

$$\hat{a} = \frac{1}{\ln(r_n/r_0)} \sum_{i=1}^n \ln(r_{i+1}/r_i) a_i. \quad (20)$$

Для сферических слоев формула нахождения средних имеет вид

$$\tilde{a} = \frac{r_0 r_n}{r_n - r_0} \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_{i+1}} \right) a_i. \quad (21)$$

Таким образом, при усреднении цилиндрических или сферических слоев в формуле (19) нужно правило $\bar{a}$ для некоторой величины a заменить на правило $\hat{a}$ (20) или $\tilde{a}$ (21) соответственно. В качестве величины a может выступать α , ρ , σ или k . Переход от формул усреднения плоскостойких термоэлектрических сред к аналогичным формулам для цилиндрических и сферических слоев совпадает с подобной процедурой в отсутствие взаимодействия теплового и электрического полей [16, 20].

При $\alpha_i = 0$ формулы (18) переходят в хорошо известные формулы теплоемкости и электропроводности слоистых сред [20]. Наличие термоэдс не меняет теплопроводность поперек слоев $k_{\perp}$. Теплопроводность вдоль слоев $k_{\parallel}$, наоборот, зависит от коэффициентов Зеебека α_i и коэффициентов электропроводности σ_i . Кроме того, термоэлектрическая добавка к $k_{\parallel}$ оказывается пропорциональной темпера-

туре и может быть как положительной, так и отрицательной. Коэффициенты Зеебека для разных направлений усредняются по-разному. Для направления, перпендикулярного слоям, помимо значений этого коэффициента в слоях, на усредненное значение влияют только коэффициенты теплопроводности. В направлении, параллельном слоям, коэффициент $\alpha_{\parallel}$ определяется через α_i и коэффициенты электропроводности. Формулы для эффективного сопротивления вдоль и поперек слоев для термоэлектрических сред полностью совпадают с формулами для нахождения сопротивления цепи при последовательном и параллельном соединении отдельных сопротивлений.

Одним из преимуществ ММУ является то, что его можно использовать и для нахождения эффективных характеристик анизотропных материалов, причем сложность расчетов при этом не сильно увеличивается. Если считать кинетические коэффициенты тензорными величинами σ_{ij} , α_{ij} , k_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$, то для эффективных значений коэффициентов электропроводности и теплопроводности σ_{ij}^e , k_{ij}^e получаем согласно [33] следующие выражения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sigma_{11}^e} &= \overline{\left(\frac{1}{\sigma_{11}}\right)}, \quad \sigma_{1i}^e = \overline{\left(\frac{\sigma_{1i}}{\sigma_{11}}\right)} \sigma_{11}^e, \\ \sigma_{ii}^e &= \overline{\sigma_{ii}} - \overline{\left(\frac{\sigma_{1i}\sigma_{i1}}{\sigma_{11}}\right)} + \frac{\sigma_{1i}^e \sigma_{i1}^e}{\sigma_{11}^e}, \\ \frac{1}{k_{11}^e} &= \overline{\left(\frac{1}{k_{11}}\right)}, \quad k_{1i}^e = \overline{\left(\frac{k_{1i}}{k_{11}}\right)} k_{11}^e, \\ k_{ii}^e &= \overline{k_{ii}} - \overline{\left(\frac{k_{1i}k_{i1}}{k_{11}}\right)} + \frac{k_{1i}^e k_{i1}^e}{k_{11}^e}, \quad i = 2, 3. \end{aligned} \quad (22)$$

Если в тензорах σ_{ij} и k_{ij} отличны от нуля только диагональные элементы ($\sigma_{ij} = 0$, $k_{ij} = 0$, $i \neq j$), то формулы (22) переходят в выведенные ранее для изотропной среды формулы (18). Из формул (22) следует, что усреднение происходит по трем правилам. Коэффициенты поперек слоев (σ_{11} и k_{11}) усредняются по правилу взвешенного среднего гармонического и их среднее значение не зависит от других коэффициентов. Среднее значение коэффициентов, содержащих один индекс 1, определяется не только значениями этих коэффициентов в слоях, но и значениями коэффициентов с индексом 11. Наконец, эффективные значения кинетических коэффициентов, определяющих поведение термоэлектрика вдоль слоев, задаются значениями всех компонент соответствующего тензора. Аналогичные формулы

могут быть выписаны и для анизотропных сферических и цилиндрических слоев [33]. Заметим, что учет анизотропии не приводит к заметному увеличению числа Иоффе [34].

2.4. Возможность увеличения термоэлектрической добротности для слоистых сред

Выведенные формулы (18) позволяют решить вопрос о целесообразности добавления еще одного слоя с известными термоэлектрическими свойствами. Пусть имеется изначальный слой относительной толщины ϑ_1 и к нему добавили второй слой относительной толщины $\vartheta_2 = 1 - \vartheta_1$. Введем новые термоэлектрические коэффициенты $\beta = \alpha/k$, $\kappa = 1/k$. Эффективные значения этих коэффициентов и также ρ_e линейно зависят от ϑ_2 , а именно:

$$\begin{aligned} \beta_e &= \beta_1 + (\beta_2 - \beta_1)\vartheta_2, \quad \kappa_e = \kappa_1 + (\kappa_2 - \kappa_1)\vartheta_2, \\ \rho_e &= \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1)\vartheta_2. \end{aligned}$$

Тогда изменение термоэлектрической добротности при изменении ϑ_2 можно охарактеризовать коэффициентом L , который определим следующим образом:

$$L(\vartheta_1) \equiv \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\vartheta_2} = 2 \frac{\delta\beta}{\beta_e} - \frac{\delta\rho}{\rho_e} - \frac{\delta\kappa}{\kappa_e}. \quad (23)$$

Здесь введены обозначения $\delta\beta = \beta_2 - \beta_1$, $\delta\kappa = \kappa_2 - \kappa_1$, $\delta\rho = \rho_2 - \rho_1$. После приведения к общему знаменателю дробей в правой части равенства (23) оказывается, что числитель является линейной функцией ϑ_2 . Отсюда вытекает, что условием увеличения добротности по сравнению со значениями Z_1 и Z_2 является положительность $L(0)$ и отрицательность $L(1)$. Простой анализ выражения (23) показывает, что одновременное выполнение двух этих условий при любых физически осуществимых параметрах в (23) невозможно. А вот обратная ситуация, когда $L(0) < 0$, а $L(1) > 0$, возможна. Следовательно, зависимость $Z(\vartheta_2)$ может иметь минимум, но не может иметь максимум на промежутке $[0; 1]$. Значит, термоэлектрическая добротность двухслойной системы не превосходит большее значение из термоэлектрических добротностей каждого из слоев. Этот вывод является чрезвычайно важным. Из него следует, что увеличение термоэлектрической добротности в слоистой системе возможно, только если толщина слоев будет меньше 20 нм, когда предлагаемая модель усреднения перестает работать из-за возрастания роли фононов и носителей зарядов. Получен-

ное в работе [22] увеличение добротности для двухслойной системы вызвано ее зависимостью от величины подаваемого напряжения, точнее, от величины джоулева тепла. Оно является весьма малым и имеет место при небольших значениях относительной толщины дополнительного слоя. Экспериментального подтверждения полученных в [22] теоретических результатов получить не удалось. Напомним, что в предлагаемом на основе ММУ подходе усредненные характеристики считались при инфинитесимально малых напряженностях. На наш взгляд, возможное увеличение добротности, вызванное конечным значением напряженности электрического поля, точнее, величиной джоулева тепла, не является устойчивым к малым возмущениям, вызываемым различными физическими факторами. Ввиду этого использование зависимости эффективных свойств композитных сред от электрического поля не может привести к увеличению Z_e реальных слоистых термоэлектрических сред.

Численные расчеты также показывают, что увеличения термоэлектрической добротности невозможно добиться для цилиндрических и сферических слоев, но строгим доказательством этого утверждения авторы не располагают. Ввиду этого структуры типа наноматрешек не являются перспективными для получения высокодобротных термоэлектрических материалов. Возможно только использование включений типа ядро-оболочка. Добавление к этому типу включений еще нескольких слоев приведет только к уменьшению эффективности композитного материала.

3. УСРЕДНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ И ЗЕРНИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СРЕД

3.1. Постановка задачи

Из вида уравнений (2) и граничных условий (12) сразу следует, что электрическая проводимость усредняется независимо от других характеристик. Для ее нахождения можно использовать хорошо известные формулы Максвелла Гарнетта и Бруггемана. Ввиду этого ограничимся нахождением α_e и k_e для включений цилиндрической и сферической формы. Вначале разберем случай одиночного включения. Будем одновременно рассматривать цилиндрическое и сферическое включения в центре цилиндрической или сферической системы координат (r, θ) (см. рис. 2). Радиусы цилиндра и шара обозначим через r_0 . Термоэлектрические постоян-

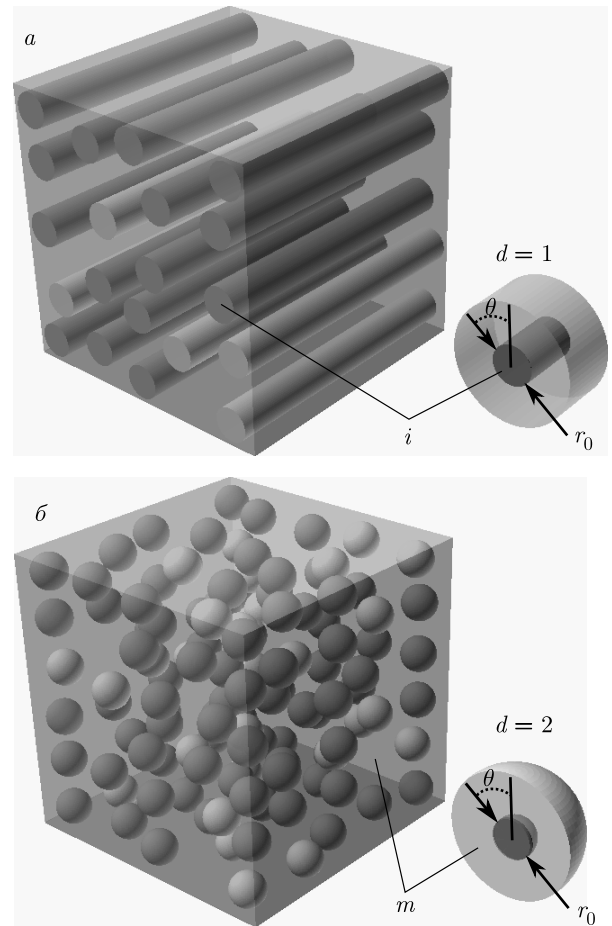


Рис. 2. Система цилиндрических (а) и сферических (б) включений в неограниченную матрицу

ные вне включений будем снабжать индексом m , внутри — индексом i . Включения располагаются во внешнем электрическом и температурном полях $\varphi_\infty = -E_\infty r \cos \theta$, $T_\infty = -q_\infty r \cos \theta$. Постоянные E_∞ и q_∞ имеют смысл напряженности электрического поля и теплового потока на большом удалении от включения. Искомые значения потенциалов φ, Φ и температуры T должны удовлетворять уравнениям (1)–(3). При удалении от включения они должны стремиться к заданным значениям:

$$\begin{aligned} \varphi &\rightarrow \varphi_\infty, & T &\rightarrow T_\infty, \\ \Phi &\rightarrow \Phi_\infty = \varphi_\infty + \alpha_m T_\infty, & r &\rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (24)$$

На межфазной границе $r = r_0$ должны выполняться граничные условия (12), которые в рассматриваемом случае заключаются в непрерывности следующих величин:

$$(\Phi, j_r, T, q_r). \quad (25)$$

Решение поставленной задачи (24), (25) будем искать в виде

$$\begin{aligned}\Phi_m &= \left(-(E_\infty + \alpha_m q_\infty) r + A \frac{r_0^{d+1}}{r^d} \right) \cos \theta, \\ \Phi_i &= -Br \cos \theta, \\ T_m &= \left(-q_\infty r + C \frac{r_0^{d+1}}{r^d} \right) \cos \theta, \\ T_i &= Dr \cos \theta\end{aligned}\quad (26)$$

с некоторыми неизвестными постоянными A , B , C , D . Постоянная $d = 1$ для цилиндра и $d = 2$ для сферы. Неизвестные функции, записанные в виде (26), удовлетворяют уравнению Лапласа и условиям на бесконечности (24). Обратимся теперь к граничным условиям (25). При подстановке (26) в (25) получаем систему линейных уравнений, из которой находим искомые коэффициенты:

$$\begin{aligned}A &= a(E_\infty + \alpha_m q_\infty), \quad a = \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + d\sigma_m}, \\ B &= b(E_\infty + \alpha_m q_\infty), \\ b &= \frac{(1+d)\sigma_m}{\sigma_i + d\sigma_m}, \\ C &= C_1 q_\infty + C_2 b(E_\infty + \alpha_m q_\infty), \\ C_1 &= \frac{k_i - k_m}{k_i + dk_m}, \quad C_2 = \frac{(\alpha_m - \alpha_i)\sigma_i T}{k_i + dk_m}, \\ D &= D_1 q_\infty + D_2 b(E_\infty + \alpha_m q_\infty), \\ D_1 &= \frac{(1+d)k_m}{k_i + dk_m}, \quad D_2 = C_2.\end{aligned}\quad (27)$$

Полученное решение (26), (27) можно использовать для нахождения эффективных характеристик композитной среды со случайно расположенными цилиндрическими или сферическими включениями типа ядро-оболочка.

Выше были описаны два различных подхода к граничным условиям. В первом требовалось непрерывность электрического потенциала φ , во втором — непрерывность термоэлектрического потенциала Φ . Для сравнения этих подходов рассчитаем радиальную составляющую тока j_r в двух случаях. Будем считать, что термоэлектрический шар помещен только в электрическое поле ($E_\infty = 5$ кВ/м, $q_\infty = 0$, $r_0 = 3$ мкм, $d = 2$). В качестве материала матрицы был выбран $\text{MgAg}_{0.97}\text{Sb}_1$ ($\alpha_m = 220$ мкВ/К, $\sigma_m = 4.76 \cdot 10^4$ Ом $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$, $k_m = 0.81$ Вт $\cdot$ м $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$ [35, 36]), в качестве наполнителя — p-SiGe ($\alpha_i = 115.12$ мкВ/К, $\sigma_i = 8.58 \cdot 10^4$ Ом $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$, $k_i = 2.37$ Вт $\cdot$ м $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$ [37])

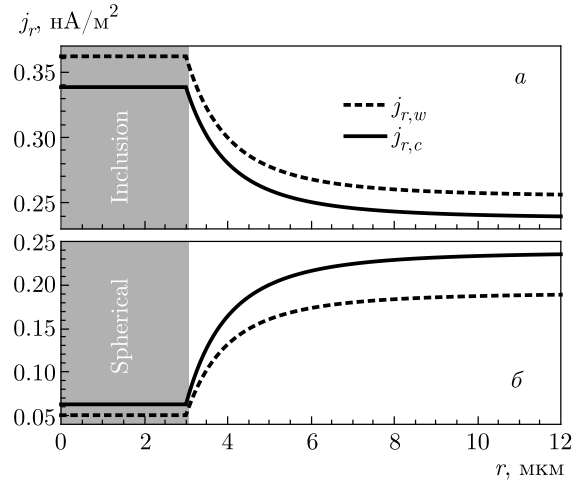


Рис. 3. Координатные зависимости радиальной составляющей тока для различных моделей граничных условий — непрерывность термоэлектрического ($j_{r,c}$) и непрерывность электрического ($j_{r,w}$) потенциалов. Расчеты выполнены для матрицы $\text{MgAg}_{0.97}\text{Sb}_1$ и сферических включений p-SiGe (а), SnSe (б). Кривая $j_{r,w}$ не является непрерывной, поскольку на границе раздела сред при $r = r_0$ имеет дельтообразную особенность, которая не отображается на графике

и SnSe ($\alpha_i = 210$ мкВ/К, $\sigma_i = 9.2 \cdot 10^3$ Ом $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$, $k_i = 1.1$ Вт $\cdot$ м $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$ [38]).

Результаты расчетов радиальной составляющей тока ($j_{r,c}$) и ее аналога ($j_{r,w}$) по формулам (27) представлены на рис. 3. Наибольшая относительная разность токов $j_{r,w}$ и $j_{r,c}$ при комнатной температуре составила 6.5 % для включений p-SiGe и 20 % для SnSe. Отметим, что эта величина пропорциональна абсолютной температуре и для высоких температур может составлять несколько десятков процентов. Графики радиальных составляющих тока для двух моделей ведут себя примерно одинаково, что приводит к близким значениям для физических характеристик усредненной среды. Более того, они могут быть получены друг из друга простой заменой кинетических коэффициентов. Тем не менее непрерывность потенциала φ приводит к разрыву термоэлектрического потенциала Φ на границе раздела двух сред. Вследствие этого нормальная составляющая тока в соответствии с формулами (1) является обобщенной функцией и содержит дельтообразную особенность на границе. При этом дивергенция тока имеет особенность в виде производной от дельта-функции. Это означает, что граница раздела является источником тока. Следовательно, непрерывность φ ведет к нефизической картине для тока и при определенных условиях (например, при вы-

соких температурах) может приводить к серьезной погрешности.

3.2. Усреднение нанокомпозитов со случайно расположенными включениями

Эффективные характеристики композитной среды будем находить по методу Бруггемана [10,11,39]. Рассмотрим некоторую элементарную ячейку. Обозначим объемы, занимаемые матрицей и включениями в ячейке, через V_m и V_i , а относительные объемы — через $\nu_m = V_m/V$ и $\nu_i = V_i/V$, $\nu_i + \nu_m = 1$. Эффективная электропроводность, как показано выше, определяется только значениями σ_m и σ_i . В этом случае уравнение для определения σ_e в подходе Бруггемана хорошо известно и имеет вид

$$\nu_m \frac{\sigma_m - \sigma_e}{\sigma_m + d\sigma_e} + \nu_i \frac{\sigma_i - \sigma_e}{\sigma_i + d\sigma_e} = 0. \quad (28)$$

Обобщим данный подход для нахождения коэффициентов α_e и k_e , полагая σ_e известным. Плотность дипольных моментов включения в эффективной среде согласно (26), (27) имеет вид

$$C_i = \frac{k_i - k_e}{k_i + dk_e} q_\infty + \frac{(\alpha_i - \alpha_e)\sigma_i\sigma_e(1+d)}{(k_i + dk_e)(\sigma_i + d\sigma_e)} \times (E_\infty + \alpha_e q_\infty) T. \quad (29)$$

Совершенно аналогично находится плотность дипольных моментов для материала матрицы в эффективной среде:

$$C_m = \frac{k_m - k_e}{k_m + dk_e} q_\infty + \frac{(\alpha_m - \alpha_i)\sigma_m\sigma_e(1+d)}{(k_m + dk_e)(\sigma_m + d\sigma_e)} \times (E_\infty + \alpha_e q_\infty) T. \quad (30)$$

Потребуем вслед за Бруггеманом, чтобы полный дипольный момент ячейки равнялся 0. Отсюда получаем уравнение $\nu_i C_i + \nu_m C_m = 0$. Приравняв коэффициенты при линейно независимых параметрах Q_∞ и E_∞ , приходим к уравнениям, позволяющим находить эффективные значения теплопроводности и термоэдс:

$$\begin{aligned} \nu_i \frac{k_i - k_e}{k_i + dk_e} + \nu_m \frac{k_m - k_e}{k_m + dk_e} &= 0, \\ \nu_i \frac{(\alpha_e - \alpha_i)\sigma_i}{(k_i + dk_e)(\sigma_i + d\sigma_e)} + & \\ \nu_m \frac{(\alpha_e - \alpha_m)\sigma_m}{(k_m + dk_e)(\sigma_m + d\sigma_e)} &= 0. \end{aligned} \quad (31)$$

Из приведенных формул следует, что теплопроводность, так же как и электропроводность, усредня-

ется независимо от других физических характеристик. В эффективное значение коэффициента Зеебека входят как значения этого коэффициента в матрице и включении, так и теплопроводность и электропроводность.

3.3. Обсуждения и результаты

На основе формул (28) и (31) были проведены численные расчеты двухфазных композитных сред. Были рассчитаны эффективные термоэлектрические характеристики для двух возможных вариантов включений SnSe — цилиндрических и сферических — в матрицу $\text{MgAg}_{0.97}\text{Sb}_1$. Результаты расчетов зависимости эффективных значений электропроводности, коэффициента Зеебека, теплопроводности и добротности от концентрации включений представлены на рис. 4.

Как и следовало ожидать, термоэлектрическая эффективность в рассматриваемой модели эффективной среды оказалась монотонной функцией от концентрации включений и не превосходит наибольшей эффективности компонент [10,26,27]. Для электро- и теплопроводности композитных сред для усредненных значений этих величин могут быть получены более точные оценки. А именно, эффективная теплопроводность композита лежит между взвешенным средним и взвешенным гармоническим теплопроводностей компонент [20]. Аналогичные оценки справедливы для сопротивления и электропроводности. Важным обстоятельством является то, что эти оценки являются абсолютными и не зависят от модели усреднения. По-видимому, эффективные значения термоэдс и термоэлектрической добротности также могут быть оценены подобным образом. Отсюда следует, что для сред, которые позволяют использовать приближение эффективной среды, не следует ждать увеличения термоэлектрической добротности. Для увеличения числа Иоффе следует использовать зависимость кинетических коэффициентов от размеров для наноразмерных включений (наноструктурирование [6,10,11]). Так, для наноструктурированных кремниевых нанопроволок параметр ZT увеличился в 60 раз по сравнению с объемным материалом [40]. В наноструктурированном материале имеется множество границ между наночастицами, поэтому естественно ожидать существенного уменьшения фононной теплопроводности по сравнению с исходным материалом. Рассеяние фононов на границах нановключений размером 10–20 нм в твердом растворе Bi_2Te_3 может уменьшить теплопроводность кристаллической решетки на 20–30 %

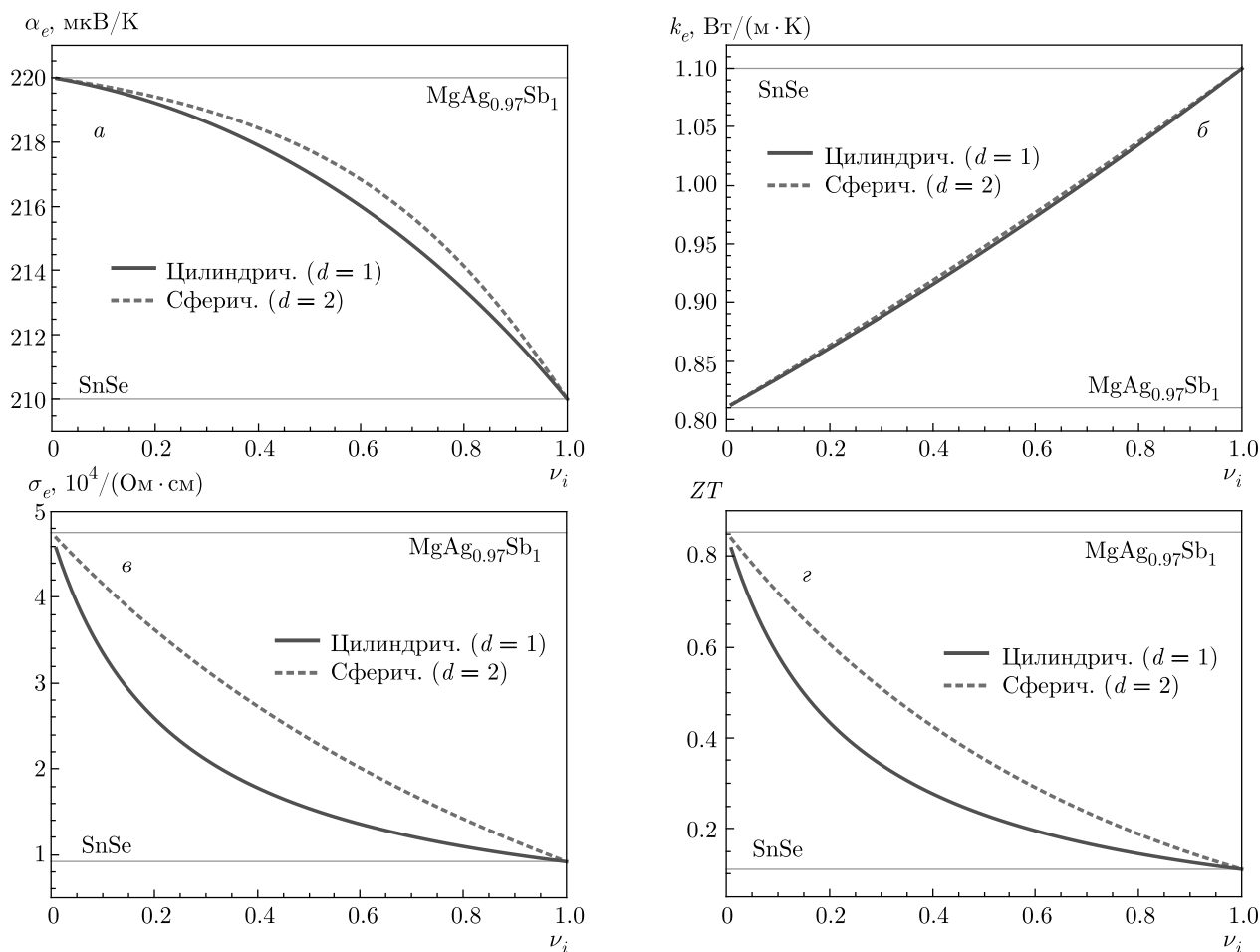


Рис. 4. Зависимости приведенной дифференциальной термоэдс α_e (а), теплопроводности k_e (б), электропроводности σ_e (в), термоэлектрической эффективности ZT (г) от концентрации включений различной формы при $T = 300$ К

[19]. При этом изменение электропроводности на 10–15 % меньше, что приводит к увеличению отношения σ/k и термоэлектрической добротности. Несомненно, что аналогичный эффект должен иметь место для случая различных материалов нановключений и матрицы.

4. ВЫВОДЫ

Систематическое использование термоэлектрического потенциала Φ позволило перейти от системы уравнений к одному уравнению, содержащему только этот потенциал. В результате удалось упростить описание различного вида включений в термоэлектрической среде. Основными преимуществами описанного выше подхода к описанию термоэлектрических явлений является простота, строгая обоснованность, возможность модификации. Пред-

ложенная модель не является полной и не объясняет зависимость свойств композитной среды от размеров включений, которая наблюдается в эксперименте. Ввиду этого первоочередной задачей теории является исследование этой зависимости. Необходимым условием является учет трех основных механизмов, способствующих увеличению термоэлектрической добротности: рассеяние фононов на границах включений, энергетическая фильтрация носителей вследствие наличия потенциальных барьеров между включениями, туннелирование электронов между наноструктурными элементами.

Задача усреднения термоэлектрических сред является более сложной, чем близкая к ней задача нахождения эффективной диэлектрической проницаемости. Вызвано это как наличием взаимодействия теплового и электростатического поля, так и нелинейностью уравнений термоэлектричества.

Основное нелинейное слагаемое, с физической точки зрения, есть джоулево тепло, пропорциональное квадрату электрического тока. В настоящей работе ток считается малым, что позволяет пренебречь указанным слагаемым. При данном допущении удается строго доказать, что эффективная термоэлектрическая добротность слоистых композитов заключена между добротностями отдельных слоев, т.е. не может быть больше, чем максимальная добротность слоя. Значит, увеличения добротности можно ожидать только от ламинатных композитов с толщиной слоев меньшей 20 нм. Для описания таких структур нужно учитывать дополнительные эффекты. Основным недостатком тонкослойных структур является трудоемкость и высокая стоимость их изготовления. Более перспективными, на наш взгляд, являются волокнистые и зернистые композиты. Проведенные расчеты показали явную зависимость усредненных свойств от геометрии включений. При выбранном соотношении термофизических характеристик матрицы и включения наибольшая эффективность достигается, когда включения имеют шарообразную форму. Таким образом, наиболее перспективным материалом для высокопроизводительных термоэлектрических охладителей и генераторов являются зернистые композитные наноструктуры.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10074).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. V. Sinyavsky and V. M. Brodyansky, *Ferroelectrics* **131**, 321 (1992).
2. A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, CRC Press, Boca Raton (2016).
3. I. A. Starkov and A. S. Starkov, *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **61**, 1357 (2014).
4. А. Ф. Иоффе, *Полупроводниковые термоэлементы*, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1960).
5. D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton (1995).
6. А. В. Дмитриев, И. П. Звягин, *УФН* **180**, 821 (2010).
7. I. A. Starkov and A. S. Starkov, *Int. J. Solids Struct.* **100**, 187 (2016).
8. N. Mathur and A. Mischenko, US Patent No. WO2006056809A1 (2006).
9. U. S. Ghoshal, U.S. Patent No. 6.595.004 (2003).
10. Л. П. Булат, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, Д. А. Пшеный-Северин, *ФТТ* **54**, 2036 (2012).
11. А. А. Снарский, А. К. Сарычев, И. В. Безсуднов, А. Н. Лагарьков, *ФТП* **46**, 677 (2012).
12. M. Martin-Gonzalez, O. Caballero-Calero, and P. Diaz-Chao, *Renew. Sust. Energy Rev.* **24**, 288 (2013).
13. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'quinn, *Nature* **413**, 597 (2001).
14. W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, and T. M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102111 (2009).
15. Л. А. Молотков, *Исследование распространения волн в пористых и трещиноватых средах на основе эффективных моделей Био и слоистых сред*, Наука, Санкт-Петербург (2001).
16. А. С. Старков, И. А. Старков, *ЖЭТФ* **146**, 980 (2014).
17. I. A. Starkov and A. S. Starkov, *Sol. St. Commun.* **226**, 5 (2016).
18. Л. П. Булат, Д. А. Пшеный-Северин, *ФТТ* **52**, 452 (2010).
19. Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Д. А. Пшеный-Северин, *ФТТ* **52**, 1712 (2010).
20. Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк, *Теплопроводность смесей и композиционных материалов: Справочная книга*, Энергия, Ленинград (1974).
21. Б. Я. Балагуров, *ФТП* **16**, 259 (1982).
22. Y. Yang, S. H. Xie, F. Y. Ma, and J. Y. Li, *J. Appl. Phys.* **111**, 013510 (2012).
23. I. A. Starkov and A. S. Starkov, *J. Nanophotonics* **10**, 033503 (2016).
24. J. P. Straley, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14**, 2101 (1981).
25. D. J. Bergman and O. Levy, *J. Appl. Phys.* **70**, 6821 (1991).
26. P. Wang, B. L. Wang, K. F. Wang, H. Hirakata, and C. Zhang, *Int. J. Eng. Sci.* **142**, 158 (2019).
27. I. A. Starkov and A. S. Starkov, *Int. J. Solids Struct.* **202**, 226 (2020).

28. S. R. De Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Courier Corp. (2013).
29. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1992).
30. И. Пригожин, Д. Кондепуди, *Современная термодинамика*, Мир, Москва (2002).
31. А. И. Ансельм, *Основы статистической физики и термодинамики*, Наука, Москва (1973).
32. В. И. Смирнов, *Курс высшей математики*, т. IV, Наука, Москва (1974).
33. I. A. Starkov and A. S. Starkov, *Int. J. Solids Struct.* **160**, 32 (2019).
34. L. P. Bulat, I. A. Drabkin, V. V. Karatayev, V. B. Osvenskii, Y. N. Parkhomenko, D. A. Pshenay-Severin, and A. I. Sorokin, *J. Electron. Mater.* **43**, 2121 (2014).
35. Z. Soleimani, S. Zoras, B. Ceranic, S. Shahzad, and Y. Cui, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **37**, 100604 (2020).
36. Z. Liu, J. Shuai, J. Mao, Y. Wang, Z. Wang, W. Cai, J. Sui, and Z. Ren, *Acta Mater.* **102**, 17 (2016).
37. G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Nano Lett.* **8**, 4670 (2008).
38. X. L. Shi, X. Tao, J. Zou, and Z. G. Chen, *Adv. Sci.* **7**, 1902923 (2020).
39. В. И. Оделевский, *ЖТФ* **21**, 667 (1951).
40. Al. I. Hochbaum et al., *Nature* **451**, 163 (2008).