

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

多孔奈米線之熱傳導分析

Heat Transfer in Periodic Nano Porous Silicon Wire



研究生：李聖琰

指導教授：曲新生 教授

中華民國九十四年六月

多孔奈米線之熱傳導分析

Heat Transfer in Periodic Nano Porous Silicon Wire

研究生：李聖琰

Student：Shen-Yen Li

指導教授：曲新生

Advisor：Hsin-Sen Chu

國立交通大學
機械工程學系
碩士論文



Submitted to Department of Mechanical Engineering

National Chaio Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Mechanical Engineering

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

多孔奈米線之熱傳導分析

研究生：李聖琰

指導教授：曲新生

國立交通大學機械工程學系

摘要

本文主要是探討鑲嵌相異材料的鑲嵌式奈米線以及多孔隙的孔隙式奈米線之熱傳導行為。利用聲子輻射熱傳方程式(Equation of Phonon Radiative Transfer)描述聲子在直角座標系中，二維奈米結構裡強度的分布。當結構中存在兩種不同材料時，利用非彈性散異理論模式(Inelastic Diffuse Mismatch Model)，描述聲子通過相異材料界面所受到的界面熱阻。

鑲嵌式奈米線是利用兩種不同材料的奈米線，週期性排列而成的複合結構，其中雖然尺寸效應與界面熱阻的影響會增加熱阻，但因為嵌入的材料性質會使得整體熱傳導係數上升，進一步比較齊列式(Align)或交錯(Stagger)式複合奈米線對整體熱傳影響，結果顯示兩者誤差在 3% 以內，顯示材料排列方式對熱傳導性質影響有限。

多孔奈式奈米線中，假設孔隙中無任何形式的熱傳，因此聲子碰撞孔隙邊界後會發生鏡反射。齊列式多孔奈米線中，孔隙與孔隙間距高寬比會影響聲子散射強度，夾雜尺寸效應後使得此影響更為明顯。比較齊列(Align)和交錯(Stagger)兩種排列方式，當孔隙間距高寬比大於或等於 1.33，則排列方式對熱傳導係數沒有影響；當孔隙間距高寬比小於 1.33，則交錯式多孔奈米線較能有效攔阻聲子運動。

Heat Transfer in Periodic Nano Porous Silicon Wire

Student : Sen-Yen Li

Advisor : Hsin-Sen Chu

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

This study discusses microscale heat transfer phenomena in two dimensional nanostructures based on the microscopic heat transport theory. The phonon Boltzmann equation model is established to analyze the effects of the wire size on the thermal conductivity of nanocomposites of nanowires embedded in a host semiconductor material and nano porous silicon wire. First, we predict the thermal conductivity of the arranged in align and stagger rows nanocomposites of nanowires. The Inelastic diffuse mismatch model is utilized to simulate the phonon transfer across the interface between two different materials and the results show that the negligible sensitivity of thermal conductivity to wire arrangement. Second, we present the numerical analysis on estimating the thermal conductivity of nano porous silicon wire. It shows that the size between the pores affects the probability of the phonon collide with the pores boundary in align model. In stagger model, phonon will be blocked up the path through the wire. It also means that the larger size of the pores, the lower thermal conductivity of the wire. The results of this study can be used to direct the development of high efficiency thermoelectric materials.

誌謝

兩年的碩士學習歷程中，感謝恩師 曲新生 博士在為學道路上的引領，使我在求學的道路上抱持著更積極及真確的態度。其次要感謝口試委員 陳朝光、陳發林、顏為謀、宋齊有、鄭金祥 等諸位教授對本論文的指教與建議，使得文章內涵更為充實。

此外要特別感謝 時明、建評 學長、純怡 學姐在研究及生活上的勉勵，同學 東洲、為琦 在求學上的相互砥礪，讓兩年實驗室的生活充滿討論與學習的樂趣。

最後，感謝家人的鼓勵，支持我在求學過程裡一步步的前進，也謝謝琇晶在身旁的陪伴與幫助，謹以此文感謝所有陪伴我經歷生命這一段的人。



目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
圖目錄	viii
符號說明	xi
符號說明	xi
一、緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 熱電裝置簡介	2
1.3 文獻回顧	4
1.4 本文研究內容	7
二、理論分析	15



2.1 聲子輻射熱傳方程式	15
2.2 聲子平均自由徑	17
2.3 一維超晶格薄膜熱傳分析	18
2.4 二維奈米線之統馭方程式	21
2.5 二維鑲嵌式奈米線之熱傳分析	21
2.6 二維孔隙式矽奈米線之熱傳分析	23
三、數值方法	33
3.1 S_N 近似方法	33
3.2 一維聲子輻射熱傳方程式之數值解	33
3.3 二維聲子輻射熱傳方程式之數值解	34
3.4 數值方法驗證	37
3.4.1 一維鑽石薄膜	37
3.4.2 二維鑲嵌式奈米結構	38
四、結果與討論	46
4.1 鑲嵌式奈米結構	46
4.2 孔隙式奈米結構	46
4.2.1 單孔隙矽奈米線	47
4.2.2 雙孔隙矽奈米線	48

4.2.3 多孔隙矽奈米線	49
五、結論與建議	70
參考文獻	72



表目錄

表 1-1 微結構對熱電致冷器性能的影響.....	8
表 1-2 熱載子性質比較.....	9
表 3-1 Two-Flux 方向餘弦和權重函數關係.....	39
表 3-2 數值計算中薄膜所用的各種參數值($T=300K$).....	40



圖目錄

圖 1-1 珀爾帖效應及熱電致冷器示意圖	10
圖 1-2 賽貝克效應及熱電發電器	11
圖 1-3 近 60 年熱電裝置性能演進	12
圖 1-4 超晶格結構及示意圖	13
圖 1-5 不同超晶格結構的主要熱阻	14
圖 2-1 一維薄膜物理模型	25
圖 2-2 二維奈米線之物理模型	26
圖 2-3 二維鑲嵌式奈米結構	27
圖 2-4 齊列式(Align)、交錯式(Stagger)奈米結構之物理模型	28
圖 2-5 絕熱邊界示意圖	29
圖 2-6 單孔隙矽奈米線物理模型	30
圖 2-7 雙孔隙矽奈米線物理模型	31
圖 2-8 多孔奈米線之物理模型	32
圖 3-1 數值方法流程圖	41
圖 3-2 一維鑽石薄膜厚度為 $1\mu\text{m}$ 時無因次溫度分布之格點測試 ...	42
圖 3-3 一維鑽石薄膜之無因次溫度分布	43
圖 3-4 二維矽/鍺奈米結構之格點測試	44

圖 3-5 二維矽/銻奈米結構之驗證.....	45
圖 4-1 二維矽/銻奈米結構與銻奈米線之熱傳導係數比較.....	51
圖 4-2 AlAs/GaAs 奈米結構與 GaAs 奈米線之熱傳導係數比較	52
圖 4-3 熱傳導係數與特徵線寬之關係比較.....	53
圖 4-4 二維矽奈米線線寬與熱傳導係數之關係.....	54
圖 4-5 單孔隙矽奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係.....	55
圖 4-6 單孔隙矽奈米線($L_C=100\text{nm}$)之無因次溫度分布.....	56
圖 4-7 單孔隙矽奈米線($L_C=100\text{nm}$)之熱通量(W/m^2)分布.....	57
圖 4-8 單孔隙矽奈米線($L_C=1000\text{nm}$)之無因次溫度分布.....	58
圖 4-9 齊列式雙孔隙矽奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖.....	59
圖 4-10 交錯式雙孔隙矽奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖....	60
圖 4-11 齊列式雙孔隙矽奈米線($L_C=100\text{nm}$)之溫度分布.....	61
圖 4-12 齊列式雙孔隙矽奈米線($L_C=1000\text{nm}$)之溫度分布.....	62
圖 4-13 齊列式雙孔隙矽奈米線.....	63
圖 4-14 交錯式雙孔隙矽奈米線($L_C=100\text{nm}$)之溫度分布.....	64
圖 4-15 交錯式雙孔隙矽奈米線($L_C=1000\text{nm}$)之溫度分布.....	65
圖 4-16 齊列式多孔奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖.....	66
圖 4-17 齊列式多孔奈米線之孔隙間隔高寬比與聲子強度變化關係....	67
圖 4-18 交錯式多孔奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖.....	68

圖 4-19 多孔隙奈米線孔隙尺寸與等效熱傳導係數關係圖.....69



符號說明

A : Aspect Ratio [$\frac{2L_w}{L_H}$]

a : 加速度 [mS^{-2}]

C : 比熱 [J/kgK]

\bar{e} : 單位向量

f : 分佈函數

h : 普朗克常數 6.626×10^{-34}

\hbar : $\frac{h}{2\pi}$

I : 輻射強度 [W/m^2sr]

J : 電流 [A]

k : 熱傳導係數 [$Wm^{-1}K^{-1}$]

k_B : 波茲曼常數 [JK^{-1}]

m : 聲子模態(mode)

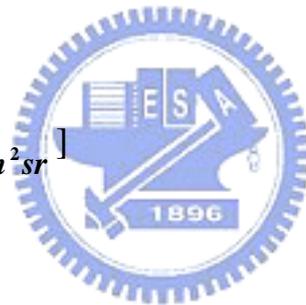
N : 數量密度(number density) [m^{-3}]

r : 位置向量 [m]

R : 反射率

R_i : 界面熱阻

R_T : 總熱阻



R_m : 材料熱阻

t : 時間 [S]

T : 溫度 [K]

θ_a : 無因次溫度 $[\frac{T-T_1}{T_2-T_1}]$

v : 速度 [mS^{-1}]

V : 電壓 [V]

q : 熱通量 [W/m^2]

Q : 總熱傳量 [W]

S : 賽貝克係數 (Seebeck coefficient) [VK^{-1}]

Z : 熱電優值 (thermoelectric figure-of-merit) [K^{-1}]

ZT : 無因次熱電優值

希臘字母

α : 穿透率

ϕ : 功函數

λ : 聲子波長 [m]

θ, ϕ : 方位角 [rad]

τ : 鬆弛時間 [S]

ω : 頻率 [S^{-1}]

σ : 電導率 [Sm]

ρ : 密度 [kg/m^3]

Ω : 立體角 [sr]

Λ : 平均自由路徑 [m]

ξ_K : 熱傳導係數變化率 [$\frac{K_{\text{Wire}} - K_{\text{Porous}}}{K_{\text{Wire}}}$]

上標

0 : 平衡狀態

下標

collision : 碰撞

C : 冷端 (cold)

H : 熱端 (hot)



一、緒論

1.1 研究背景

由於半導體製作技術的快速提昇，使得半導體元件的線寬由 90 奈米下降到 65 奈米，每平方公分的電晶體數將由 1 億個增加到 10 億個，而隨著系統尺寸微小化，材料的熱物理性質也隨著尺寸的縮小而有所改變。過去探討巨觀熱傳導的傅立葉定律(Fourier's law)已無法適用在微小的尺寸下[1]，因此發展出微觀熱傳導理論(Microscale heat transfer theory)，例如聲子輻射熱傳方程式(Equation of Phonon Radiative Transfer, EPRT)，是將晶格震動量子化，藉以探討材料中聲子輻射熱傳導的行為。然而隨著系統的物理尺寸降低，當材料厚度接近聲子平均自由徑(Mean free path, MFP)時，聲子的穿遂效應(Ballistic transfer)越明顯[1]，溫度的定義也由區域能量平衡(Local energy equilibrium)，被重新定義為區域能量密度(Local energy density)[2]。另外，材料的結構也會對聲子運動造成影響，例如不同材料間存在界面熱阻，或是材料邊界對聲子運動的限制，都會使得熱傳導能力降低。另一方面，由於線寬縮小、電晶體密度增加，除了增加系統運作速度外，更使得單位面積的發熱量增加，以 Intel CPU 為例，單位面積發熱量達到 $60(\text{W}/\text{cm}^2)$ 。因此，提升系統散熱能力、精確的控制溫度，將有助於提高操作的穩定性，而熱電致冷器(Thermoelectric cooler)是由固態半導體材料製成、無可動元件，擁有體積小、安靜、控溫精確等優點，可提供微奈米系統精確控溫的散熱需求。

1.2 熱電裝置簡介

早在十九世紀就被發現的熱電效應是將兩種不同材料的導體，串聯成迴路，當迴路中存在電壓，則相異材料的接點會產生溫差，此現象稱為帕耳帖效應(Peltier effect)(圖 1-1a)，其中熱傳與電流之關係為：

$$Q = \Pi J \quad (1-1)$$

其中 Q 是總熱通量， Π 為帕耳帖係數， J 是迴路中通入的電流。

若迴路中存在溫差，則會因為溫差而產生電流，此現象稱為齊貝克效應(Seebeck effect)(圖 1-2a)，其中因為溫差而產生的電壓差，可以齊貝克係數表示兩者的比例：

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1-2)$$

S 是齊貝克係數， ΔT 是迴路接點間的溫差， ΔV 是因為溫差而產生的電壓差；因此，齊貝克係數代表材料因為溫度梯度而產生電壓的能力。

基於這些物理現象而發展出的裝置統稱為熱電裝置(Thermoelectric device)，而無因次熱電優值(Dimensionless figure of merit, ZT)是用來評估熱電裝置工作效率的重要參數[17]，定義為：

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad (1-3)$$

其中 K 為熱傳導係數， S 是賽貝克係數(Seebeck coefficient)， σ 為電導係數(Electrical conductivity)；無因次熱電優值越大，代表的熱電裝置工作效率越高，當無因次熱電優值等於 4，此時熱電裝置的工作效率接近傳統壓縮機。

雖然熱電效應發現百年，但因熱電裝置工作效率不高，使得發展未受重視；隨著九零年代半導體製程技術的進步，利用固態半導體材料製作的熱電裝置，不僅性能顯著提升(圖 1-3)，因為體積小、噪音低、控溫精確等優點，使得熱電裝置成為下世代散熱系統的重要研究方向；而眾多的熱電裝置中，因為工作原理的不同，可分為熱電發電器(Thermoelectric power generator)及熱電致冷器兩種。

利用齊貝克效應(圖 1-2a)，熱電裝置會因為兩側不同的溫差而產生電流，此裝置稱為熱電發電器(圖 1-2b)，此裝置可以運用在需要散熱的系統中回收廢熱產生電流再利用，進而提升發電效率。

隨著電子及機械元件的製作技術進步，產品尺寸日漸縮小、系統發熱量大幅提升，因此，在有限的空間裡增加散熱能力，成為未來提高系統穩定性的重要課題。

當熱電致冷器(圖 1-3b)通入電流將產生帕耳帖效應，此時 N 型半導體中電子由低電位向高電位方向運動，P 型半導體中電洞由高電位向低電位方向運動，藉由電子與電洞的運動帶走熱能；而目前利用鉍化碲/銻化碲($\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$)、超晶格結構(圖 1-4)製作的熱電致冷器，ZT 值可達 2.4[3]，其中超晶格結構是由厚度為數個到數百個奈米的薄膜組成。由文獻[2-6]可得知，尺寸效應發生時，半導體材料的熱傳導係數會隨著物理尺寸縮小而降低、界面熱阻的重要性也因而提高，且微結構增加的界面對聲子的阻抗遠大於對電子的阻抗(表 1-1)，且由無因次熱電優值的定義，當功率因素(Power factor, $S^2\sigma$)降低的幅度小於熱傳導係數降低的幅度時，可提升熱電致冷器的性能，因此探討結構與材料特性，成為提升熱電致冷器性能的重要方向。

1.3 文獻回顧

自然界中熱傳的載子有光子、聲子和電子，而在固態材料中，主要為電子和聲子—在金屬材料中以電子的傳熱為主；在半導體或絕緣體中即是以聲子為主[表 1-2]，因此針對熱電致冷器的應用，探討聲子傳熱性質成為重點。

九零年代初期，開始利用半導體材料製作熱電致冷器，研究聲子在半導體材料中傳熱的性質，在 1993 年 Majumdar[1]將聲子運動狀態類比為光子，並利用波茲曼傳輸方程式(Boltzmann Transport equation, BTE)推導出聲子輻射熱傳方程式，並以此描述聲子在厚度為 0.1~10.0 μm 理想一維鑽石薄膜中的熱傳情形，結果發現當薄膜厚度小至一定程度時，聲子在薄膜中將發生穿遂和漫射(Diffusive transfer)效應，此時，探討熱傳導的傅立葉定律將無法正確描述薄膜內部的熱傳，因此以聲子輻射熱傳方程式來描述穩態鑽石薄膜內部溫度分佈及熱傳行為，結果發現，當薄膜厚度遠大於聲子平均自由徑時，聲子輻射方程式的計算結果與傅立葉定律符合。1994 年 Tien 等人[5]利用波茲曼傳輸方程式，探討微尺寸下一維固態材料的熱傳導現象，發現在特徵尺寸接近或小於平均自由路徑時，熱傳導係數可能會因此與巨觀(Bulk)值產生差異，文中並將數值結果與實驗結果比較，發現兩者結果相當符合。

基於薄膜的尺寸效應，若將兩種相異半導體材料的薄膜，週期性堆疊在基材上，此結構稱為超晶格結構(Superlattice, S.L.)(圖 1-4)，此結構中，聲子在不同材料間是否會發生特殊的物理現象，也成為後續探討的重點；1997 年 Chen 等人[6]利用波茲曼傳輸方程式分析超晶格內部的熱傳情形並與實驗值做比較，發現界面熱阻(Thermal Boundary

Resistance, TBR)的存在，即無論在漫射或鏡射(Specular scattering)的情形下，相異材料接面上都存在熱能傳輸的阻力；1998年Chen[7]利用波茲曼傳輸方程式配合不同的聲子性質，假設聲子在薄膜界面上，分別視為彈性(Elastic)與非彈性(Inelastic)、漫射與鏡射等不同的邊界現象，將每一層超晶格的厚度與平均自由路徑比較，當單一層超晶格厚度小於平均自由路徑時，邊界熱阻成為影響超晶格熱傳導係數最主要的原因，這也稱為尺寸效應(Size Effect)，此時界面熱阻成為超晶格中最重要熱阻，而形成界面熱阻的主要原因和相異材料間不同的比熱(Specific Heat)、不同的聲子群速(Group Velocity)、不同材料密度等性質有關，並將其計算結果與實驗比較有相當好的準確性，這也驗證此理論模式非常適合用來計算或評估半導體材料的熱傳導係數；1999年Goodson等人[8]利用熱輻射的散射理論，討論聲子在厚度為100nm矽薄膜中運動情形，發現在此厚度下的矽薄膜其熱導係數僅為巨觀值的一半，顯示出聲子的穿遂效應，亦由散射理論的角度驗證尺寸效應。

由於超晶格的特點是能有效的攔阻聲子運動，因此有許多文獻探討在聲子低維度系統中運動狀態，其中2000年Khitun等人[9]利用熱輻射的散射理論，討論當量子點存在超晶格中聲子傳輸的現象，當鍺量子點(Ge Quantum Dot)散佈在矽薄膜中，聲子的傳遞受到量子點的散射影響，使得熱傳能力降低；2003年Chen等人[10]利用實驗觀察當顆粒尺寸小於聲子平均自由路徑的量子點，在矽/鍺超晶格中，發現若超晶格的成長溫度越低，此時量子點尺寸越大時，熱傳係數越低，顯示微結構造成的散射會劇烈影響聲子的傳遞行為；2004年Chen等人[11]以實驗量測多孔性薄膜的熱導係數，發現當空隙面積相同時，孔徑越小則熱導係數越小，這是因為空隙增加使得邊界散射，更增加界面熱阻。

奈米線使得聲子受到邊界兩個維度的運動限制，相較於薄膜多了一個方向的邊界限制，因此有許多文獻探討奈米線中聲子的運動情形，2004年Chen等人[12]提出影響奈米線熱傳的三種熱阻—包括線材內部熱阻材料、材料間的界面熱阻與線材外壁熱阻等，都會降低奈米線的熱傳能力，文中並與實驗值做比較，發現當直徑大於40nm時，此模式計算結果與實驗值相當符合；2004年Mingo[13]利用波茲曼傳輸方程式、全散射(Fully Dispersion Transmission)等模式，得到三五族半導體材料製成的奈米線的最大有效係數(Power Factor)，並提出當薄膜厚度與 $\frac{1}{\sqrt{m}}$ 成某一比例時，熱傳導係數將急速下降，此比例與不同的材料性質相關，這也更精確的指出尺寸效應的影響範圍；2004年Chen等人[14]利用聲子輻射的能量關係式，推算出矽/鍺奈米線的平均自由路徑，其結果較為接近實驗結果；2004年Chen等人[2]提出鍺奈米線(Ge Nanowire)中包含週期性排列的矽奈米線的複雜幾何結構，在不考慮線段長度下，探討在此二維物理模型中熱能的傳遞，發現在此幾何形狀下熱傳導係數與一維鍺薄膜(Ge Membrane)比較，並不會有較理想的降低，這是因為矽的聲子熱傳性質較佳，因此矽的增加會使得熱導係數上升，雖然界面熱阻增加但與一維鍺薄膜熱傳比較，界面的影響有限；2004年Majumdar[15]提出熱傳的能力與材料的分子大小、重量，裝置的幾何結構、不同材料的成分比例都有關係，並明確指出當材料分子量小時，聲子的傳遞能力較低，所以熱傳係數較低，而且奈米結構的變化使得聲子發生散射，更增加界面熱阻，使得熱導係數降低。

在超晶格結構中熱阻來自每一層材料內部、不同材料的界面和材料外側邊界(圖 1-5)，在不同的薄膜結構中，每一層材料的厚度小於平均自由路徑時，邊界熱阻成為最重要的熱阻，因此當超晶格中聲子

運動的維度縮小，熱阻相對較小，所以探討尺寸效應、增加材料界面或增加邊界熱阻成為熱電致冷器的重要研究方向。

1.4 本文研究內容

綜觀微尺度下熱傳導的研究，已有完整的理論模式分析半導體材料的熱傳性質，對於材料的選擇以分子量大的材料為佳，而幾何形狀的變化、增加晶格缺陷或增加聲子的界面散射，都能有效降低聲子輻射熱傳能力，這些數值結果可以由許多實驗文獻([16]~[21])獲得佐證，但已被探討的超晶格因為製程複雜、生產成本高、使用材料昂貴等，都是超晶格結構應用在熱電致冷器上遭遇的困難。

超晶格之所以能有效降低聲子熱傳，包括尺寸效應和邊界熱阻等能夠使聲子發生散射、攔阻聲子傳遞，因此本文探討有別於超晶格的微結構，期能有效增加聲子運動的阻力，進而提高熱電裝置的性能。



表 1-1 微結構對熱電致冷器性能的影響[3]

	PbSeTe/PbTe		Bi ₂ Te ₃ /Sb ₂ Te ₃	
	Bulk	Quantum dot Superlattice	Bulk	Superlattice
ZT (300K)	0.34	1.6	1.0	2.4
$S^2\sigma (\frac{W}{mK^2})$	0.028	0.032	0.035	0.040
$K(\frac{W}{mK})$	2.5	0.6	2.0	0.5

表 1-2 熱載子性質比較[4]

	Free Electron	Phonon	Photon
Generation	Ionization or Excitation	Lattice vibration	Atomic, Molecular transition
Propagation Media	Vacuum or Media	Media	Vacuum or Media
Statistics	Fermion	Boson	Boson
Frequency	Zero-infinte	Debye cut-off	0-infinte
Dispersion	$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$	$E = E(q)$	$v = \frac{C}{\lambda}$
Velocity	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^8$

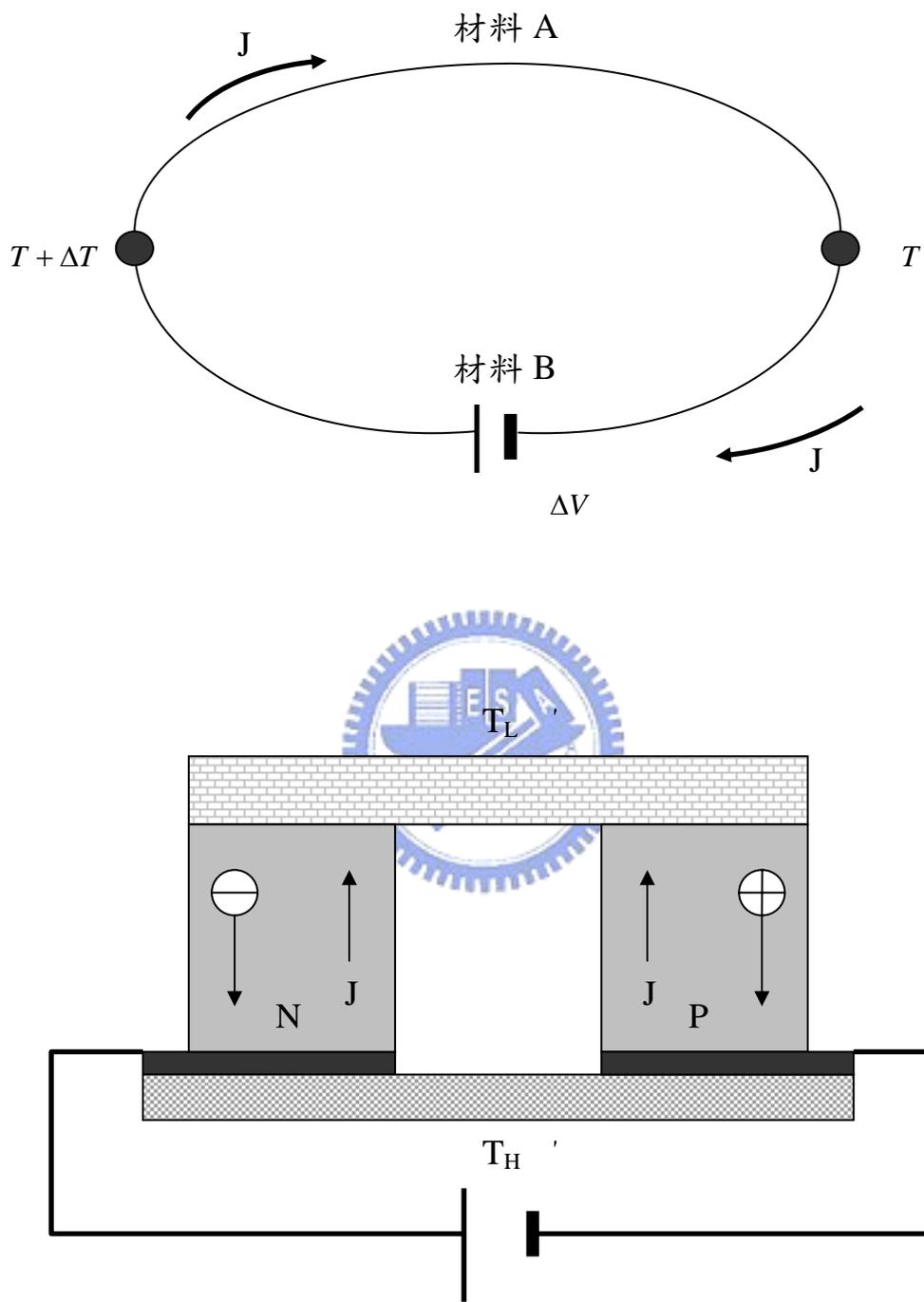


圖 1-1 珀爾帖效應及熱電致冷器示意圖

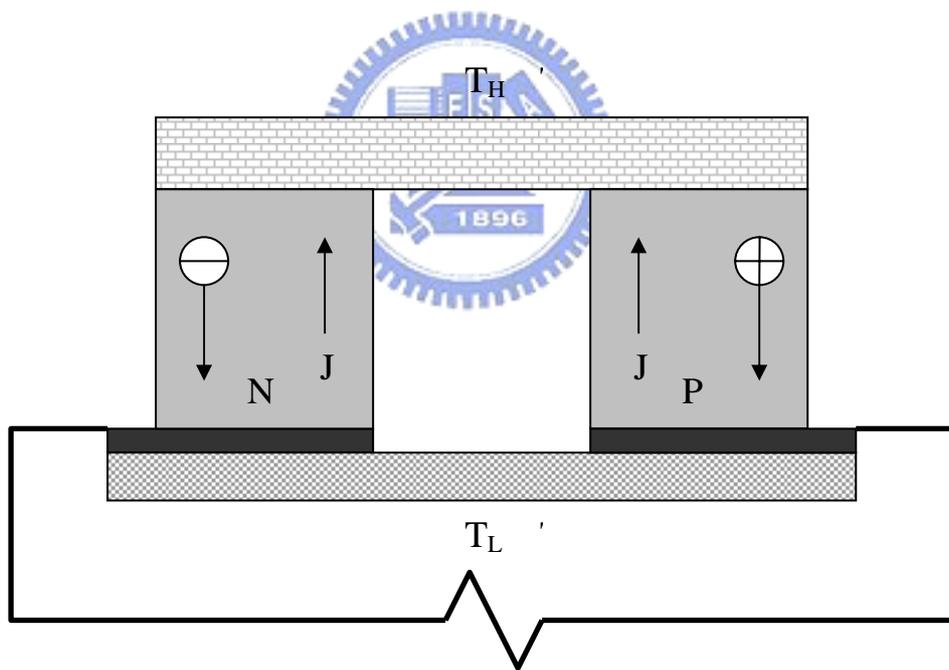
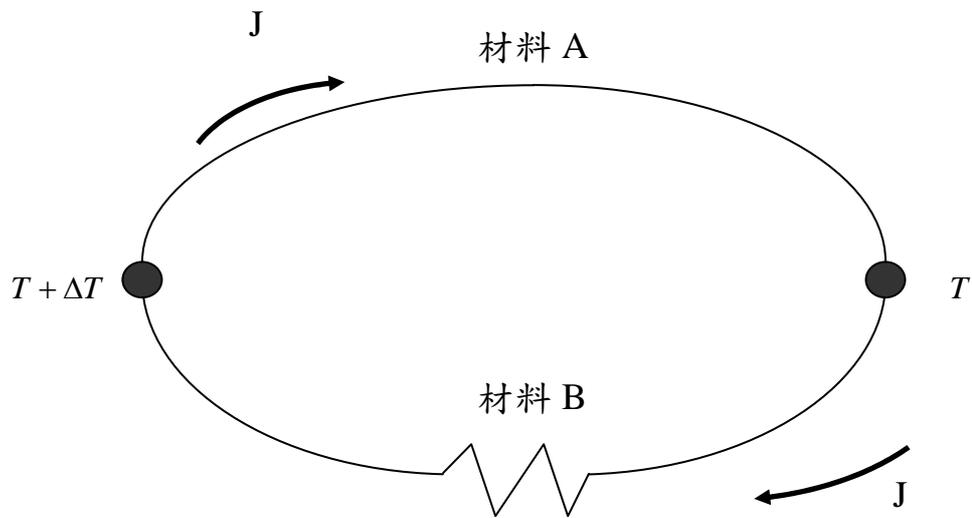


圖 1-2 賽貝克效應及熱電發電器

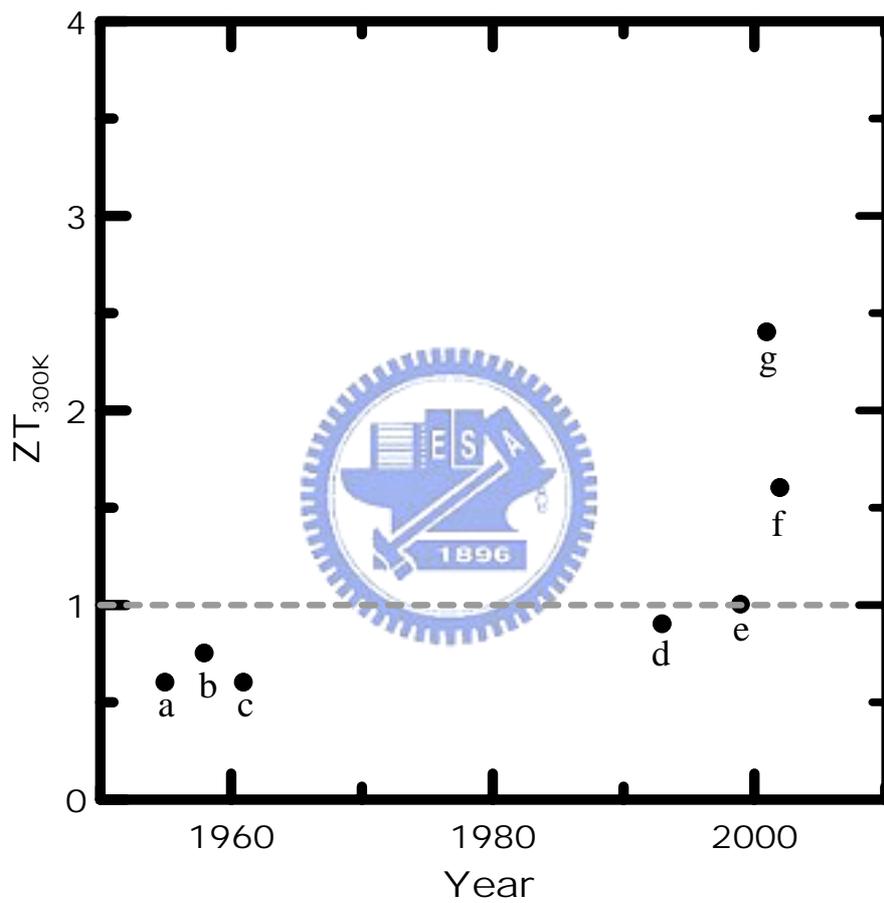


圖 1-3 近 60 年熱電裝置性能演進[15]

- a. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}$ alloy, Abran Ioffe
- b. Bi_2Te_3 alloy, Wright
- c. Doped Bi_2Te_3 , Landecker
- d. Bi_2Te_3 Quantum-well, Dresselhaus et al.
- e. Bi_2Te_3 , U. Ghoshal
- f. $\text{PbSbTe}/\text{PbTe}$ QDSL, Harman et al.
- g. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ S.L., Venkatasubriamanian et al.

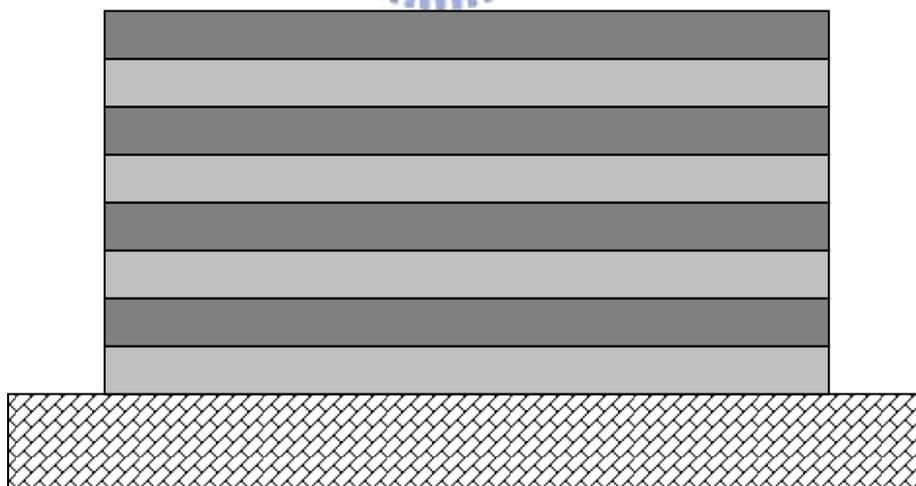
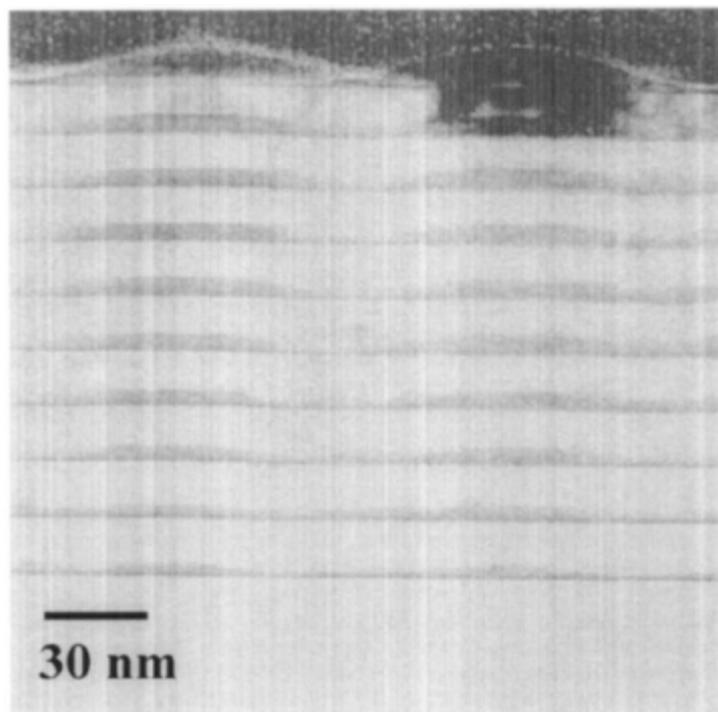
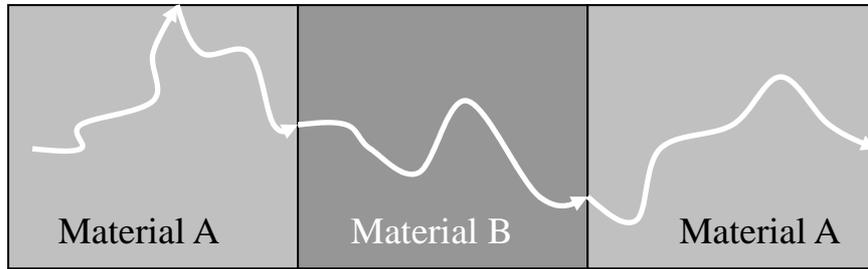


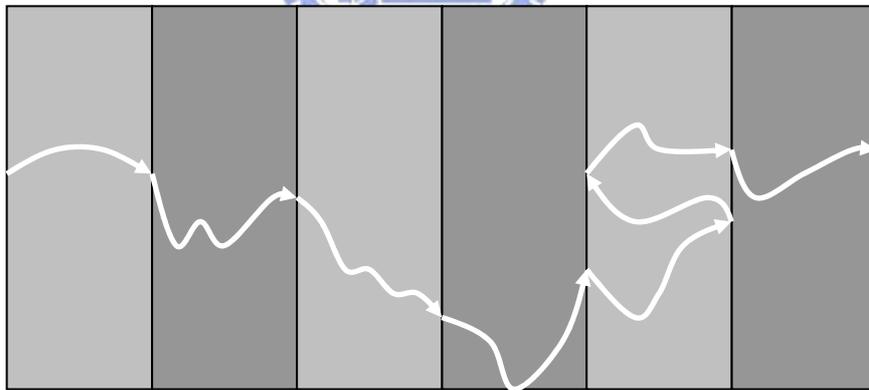
圖 1-4 超晶格結構及示意圖[9]



a.



b.



c.

圖 1-5 不同超晶格結構的主要熱阻[12]

a.材料內部熱阻(volumetric/bulk limited), b.邊界熱阻(side wall limited),

c.界面熱阻(superlattice limited)。

二、理論分析

本文利用呂維爾方程式(Liouville equation)推導出聲子輻射方程式(Equation of Phonon Radiative Transfer)，並以此描述尺寸極小的半導體材料的熱傳導現象，配合聲子在不同薄膜間產生的界面熱阻，描述週期性幾何結構中聲子的傳遞行為。

2.1 聲子輻射熱傳方程式

由古典的呂維爾方程式可知，在同一條流線上的分佈函數守恆，不會隨時間產生變化

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla f + \bar{a} \cdot \nabla f = 0 \quad (2-1)$$

其中， \bar{v} 為粒子的運動速度， \bar{a} 為聲子運動的加速度。

考慮粒子在運動過程中可能會發生碰撞，此時分佈函數不再守恆，因此加上碰撞產生的變化項可表示為：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla f + \bar{a} \cdot \nabla f = \left(\frac{\delta f}{\delta t} \right)_{\text{Collision}} \quad (2-2)$$

上式即為波茲曼傳輸方程式，其中 $\left(\frac{\delta f}{\delta t} \right)_{\text{Collision}}$ 為分佈函數因為碰撞產生的變化。

聲子乃是晶格震動量子化的結果[22]，因此聲子在介質中運動速度趨近為定值，因此忽略加速度項可得：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{e} \cdot \nabla f = \frac{1}{v} \left(\frac{\delta f}{\delta t} \right)_{\text{Collision}} \quad (2-3)$$

聲子碰撞的情形相當複雜，為了簡易處理碰撞變化項，以巨觀的

鬆弛時間將碰撞線性化：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{e} \cdot \nabla f = \frac{1}{v} \frac{f_2 - f_1}{\tau} \quad (2-4)$$

其中 f_2 、 f_1 分別代表碰撞前後的分佈函數。

假設某一起始狀態下的分佈函數接近某一平衡狀態下的分佈函數，可得方程式：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{e} \cdot \nabla f = \frac{1}{v} \frac{f^0 - f_1}{\tau} \quad (2-5)$$

因為聲子在介質中傳遞的性質與光子相近，故將聲子的強度類比為光子，表示為：

$$I_\omega(\theta, \varphi, r, t) = \sum \bar{v}(\theta, \varphi) \cdot f_\omega(r, t) \cdot \hbar \cdot \omega \cdot D(\omega) \quad (2-6)$$

其中 $\bar{v}(\theta, \varphi)$ 為單位立體角內， (θ, φ) 方向上的速度；向量 \hbar 為普朗克常數 h (Planck's constant) 除以 2π ； $D(\omega)$ 為單位體積下的態密度 (density of state)；此方程式為單位時間、單位面積、單位立體角下，聲子行進方向上的強度。

因為將聲子強度類比為光子，所以聲子強度對溫度微分後可得

$$\frac{dI_0}{dT} = \frac{1}{4\pi} \sum_m \int v_m \cdot \hbar \cdot \omega \cdot D(\omega) \frac{df_0}{dT} d\omega \quad (2-7)$$

由能量與強度的關係 $d^2Q = I dA d\omega = d^2(v \cdot A \cdot C \cdot T)$ 可將上式轉換為

$$\frac{1}{4\pi} \sum_m \int v_m \cdot \hbar \cdot \omega \cdot D(\omega) \frac{df_0}{dT} d\omega = \frac{vC}{4\pi} \quad (2-8)$$

假設薄膜為灰體，則聲子強度與頻率無關，因此由方程式 2-8 可得之聲子強度與溫度的關係式：

$$\frac{dI_0}{dT} = \frac{vC}{4\pi} \quad (2-9)$$

將式 2-5 的分佈函數乘以 $\bar{v}\hbar\omega D(\omega)$ ，將波茲曼方程式化為聲子強度分佈方程式：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I}{\partial t} + \bar{e} \cdot \nabla I = \frac{1}{v} \frac{I^0 - I}{\tau} \quad (2-10)$$

其中， I^0 為某平衡狀態下聲子輻射的強度，因此可由整個立體角的所有聲子強度取平均值：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I}{\partial t} + \bar{e} \cdot \nabla I = \frac{1}{v} \frac{\frac{1}{4\pi} \int I d\Omega - I}{\tau} \quad (2-11)$$

此方程式即為聲子輻射方程式。

2.2 聲子平均自由徑

聲子是將晶格震動量子化的概念，所以同時兼具粒子和波動的行為表現，然而聲子的相干長度(Coherence Length)大約在 $10\sim 20\text{\AA}$ 的級數[3]，所以當元件尺度遠大於級數時，可簡化為粒子的行為來考量聲子的運動，其中非常重要的參數為聲子的平均自由徑(Mean Free Path)。

假設材料中所有聲子的能量和速度相同時，由分子動力學理論(Kinetic Theory)可知：

$$K = \frac{1}{3} c \cdot V \cdot \Lambda \quad (2-12)$$

其中 K 為巨觀的材料熱傳導常數(Bulk Thermal Conductivity)， C 為比熱(Specific Heat)， V 為聲子的群速(group velocity)， Λ 為聲子的平均自由徑；因此，可由巨觀的材料性質得知聲子平均自由徑。

實際上，聲子的相干長度約在 10\AA 這個數量級，因此，隨著聲子傳遞(Phonon Dispersion)，聲子的頻率變化很快，且能量在傳遞的過程會逐漸消散，因此其能量、群速和平均自由徑可能會隨著頻率改變，故由 Dispersion Model 可得：

$$K = \frac{1}{3} \sum_P \int c(\omega) V(\omega) \Lambda(\omega) d\omega \quad (2-13)$$

2.3 一維超晶格薄膜熱傳分析

由傳統的熱電致冷器中，P 型及 N 型半導體的材料截面積尺度大約在微米平方(μm^2)，在超晶格結構中，截面積的尺度上遠大於單層薄膜厚度，此時薄膜內的熱能傳遞接近為一微熱傳導，因此假設物理模型為一維薄膜(圖 2-1)，並分析其中的熱傳現象。

由波茲曼傳輸方程式推導出的聲子輻射熱傳方程式方程式 (2-11)，其中 ∇I 可表示為：

$$\nabla I = \frac{dI}{dx} \frac{dx}{ds} + \frac{dI}{dy} \frac{dy}{ds} + \frac{dI}{dz} \frac{dz}{ds} \quad (2-14)$$

當聲子輻射達到穩態時，可忽略強度隨時間變化項，且在一維模型中僅保留 x 方向強度變化，將方程式 2-11 以方程式 2-14 展開，可得：

$$\cos\theta \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I d\Omega - I}{\Lambda} \quad (2-15)$$

此式即為一維超晶格薄膜之統御方程式。

在一維薄膜物理模型中，設定薄膜兩側 $x=0$ 、 $x=L$ 處為定溫邊界條件：

$$x = 0, \quad T = T_H \quad (2-16)$$

$$x = L, \quad T = T_L \quad (2-17)$$

由方程式 2-9 可知定溫邊界條件與聲子強度之關係，因此可得：

$$x = 0, \quad I = I(T_H) \quad (2-18)$$

$$x = L, \quad I = I(T_C) \quad (2-19)$$

在超晶格結構中，不同材料薄膜接合處會因為不同的材料性質、接合面粗糙度...等許多原因而生成熱阻抗，對此 Phelan 做了相關模式的比較[24]，其結論是在高溫下，DMM 較為適合模擬薄膜的界面熱阻；Swartz 在 1987 年提出散異理論模式(Diffuse Mismatch Model)[25]，假設穿透界面的聲子狀態與入射的聲子狀態無關，即聲子在界面處會發生無方向性散射，因此離開界面的聲子無法區分是穿透或是反射，故由介質一穿透界面到介質二的穿透率等於介質二經界面反射的反射率

$$\alpha_{12} = R_{21} = 1 - R_{12} \quad (2-20)$$

其中 α_{12} 是聲子由介質一穿透界面到介質二的穿透率； R_{12} 是由介質一經界面反射的反射率； R_{21} 是由介質二經界面反射的反射率。

根據細緻平衡(Detail balance)，假設邊界兩側的溫度平衡時，離開介質一的聲子總數會等於進入介質一的聲子總數，因此

$$\sum_j v_{i,j} \cdot n_{i,j} \cdot \alpha_{12} = \sum_j v_{3-i,j} \cdot n_{3-i,j} \cdot \alpha_{21} = \sum_j v_{3-i,j} \cdot n_{3-i,j} \cdot (1 - \alpha_{12}) \quad (2-21)$$

其中聲子傳遞的數量 $n_{i,j} = \frac{1}{2} N_{i,j} \cdot \psi(j) \cdot v_{i,j} \cdot \cos \theta \sin \theta \cdot d\theta \, dA \, dK$ 。

由此可得聲子由介質一穿透界面到介質二的穿透率

$$\alpha_{12} = \frac{\sum_j v_{3-i,j} n_{3-i,j}}{\sum_j v_{i,j} n_{i,j}} \quad (2-22)$$

散異理論模式中重要的假設是聲子在界面處發生彈性散射 (elastic scattering)，也就是入射和穿透界面的聲子頻率相等，但當溫度提高，經過界面散射的聲子其頻率未必不變，此方程式將不再適用，於是 Chen 在 1998 年建立了非彈性散異理論模式 (inelastic diffuse mismatch model)[6]，假設非彈性碰撞導致能量損失，因此入射聲子的最大頻率一定會大於或等於穿透聲子的最大頻率。在界面兩側相同溫度下，能量守恆可表示為：

$$\alpha_{12} \int_{2\pi} I_1^0(T) \cos \theta_1 d\Omega_1 = \alpha_{21} \int_{2\pi} I_2^0(T) \cos \theta_2 d\Omega_2 \quad (2-23)$$

由方程式 2-9、2-23 可得由介質一穿透界面的穿透率

$$\alpha_{12} = \frac{C_2 v_2}{C_1 v_1 + C_2 v_2} \quad (2-24)$$

超晶格的結構是由週期性的薄膜排列而成，在非彈性散異理論模式下，不同材料接合界面處會因為不同材料的比熱 (Specific Heat)、聲子群速 (Group Velocity) 而產生熱阻抗。

聲子出射界面後會分為穿透界面及被界面反射兩種，因此可得：

$$\int_{2\pi} I_1^-(L_1, -\cos \theta_1) \cos \theta_1 d \cos \theta_1 = R_{12} \int_{2\pi} I_1^+(L_1, \cos \theta_1) \cos \theta_1 d \cos \theta_1 + \alpha_{21} \int_{2\pi} I_2^-(L_1, -\cos \theta_2) \cos \theta_2 d \cos \theta_2 \quad (2-25)$$

$$\int_{2\pi} I_2^+(L_1, \cos \theta_2) \cos \theta_2 d \cos \theta_2 = R_{21} \int_{2\pi} I_2^-(L_1, -\cos \theta_2) \cos \theta_2 d \cos \theta_2 + \alpha_{12} \int_{2\pi} I_1^+(L_1, \cos \theta_1) \cos \theta_1 d \cos \theta_1 \quad (2-26)$$

其中， I^+ 表示 +x 方向的強度傳遞， I^- 表示 -x 方向的強度傳遞； R_{12}

表示聲子由材料一經界面反射回材料一， R_{12} 表示聲子由材料二界面反射回材料二的反射率； α_{12} 及 α_{21} 分別表示聲子由材料一經界面穿透至材料二，以及聲子由材料二經界面穿透至材料一的穿透率；由方程式 2-25、2-26 描述之界面散射現象，配合聲子輻射方程式，可得一維超晶格薄膜中聲子輻射現象。

2.4 二維奈米線之統馭方程式

由聲子輻射熱傳方程式(方程式 2-11)，在穩態下忽略聲子強度隨時間變化項，配合方程式 2-14，推導至二維直角座標系下聲子輻射熱傳方程式(其物理模型如圖 2-1)可得：

$$\sin \theta \cos \phi \frac{\partial I}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} Id\Omega - I}{\Lambda} \quad (2-27)$$

其中 θ 和 ϕ 分別代表聲子與 X 及 Y 方向夾角、 Λ 則是代表聲子的平均自由徑；帶入 $\mu = \cos \theta$ 、 $\eta = \sin \theta \cos \phi$ 可得

$$\eta \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} Id\Omega - I}{\Lambda} \quad (2-28)$$

上式 $\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} Id\Omega$ 代表某一平衡狀態下聲子的輻射強度，假設

$$I^0 = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} Id\Omega, \text{ 可得:}$$

$$\eta \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = \frac{I^0 - I}{\Lambda} \quad (2-29)$$

此式為二維奈米線之統御方程式。

2.5 二維鑲嵌式奈米線之熱傳分析

二維鑲嵌式奈米線，結構如圖 2-3 及圖 2-4。此物理模型由兩種

不同材料鑲嵌而成，由於 Z 方向尺寸遠大於聲子平均自由徑，所以 Z 方向的長度改變對整體性能的影響有限，因此忽略 Z 方向聲子傳遞，而視為二維物理模型；其中，又因為相異材料的排列方式又區分為齊列式(Align)及交錯式(Stagger)兩種(圖 2-3)。

圖 2-2 中 $Y=0$ 以及 $Y=L$ 處採用絕熱邊界條件如圖 2-4；當運動中的聲子撞到界面 $Y=L$ 後，會受到界面的鏡反射而以相同角度射出，因而此界面處不會有熱能散失，此時邊界為絕熱，即：

$$Y = 0, \quad q_y = 0 \quad (2-30)$$

$$Y = L_y, \quad q_y = 0 \quad (2-31)$$

假設 x 方向存在特定溫度且兩界面溫差為定值：

$$X = 0, \quad T = T_H \quad (2-32)$$

$$X = L, \quad T = T_L \quad (2-33)$$



由方程式 2-9 可知溫度與聲子強度的關係，因此邊界聲子強度為：

$$T = T_H, \quad I = I(T_H) \quad (2-34)$$

$$T = T_L, \quad I = I(T_L) \quad (2-35)$$

聲子在通過相異的材料界面時，採用非彈性散射理論，即假設聲子在界面處會發生無方向性散射，如方程式 2-25、2-26。

雖然微觀現象與巨觀現象不同，但對兩者之間差異的比較，仍需要定義等效熱通量以及等效熱傳導係數，藉此觀察因尺寸變化而產生的差異：

$$\dot{Q}_x = \sum_i I_i \mu_i \omega_i \quad (2-36)$$

$$K_{x,eff.} = \frac{\dot{Q}_x}{\Delta T} \Delta L \quad (2-37)$$

利用上述定義，進而計算出材料的熱通量和等效熱傳導係數等熱物理性質。

2.6 二維孔隙式矽奈米線之熱傳分析

圖 2-5 為中空的矽(Si)奈米線，忽略孔隙中任何形式的熱能傳遞，則孔隙為絕熱；因此當聲子碰撞孔隙時，利用鏡反射來描述此界面的絕熱(如本文 2.5 節之絕熱邊界)。

此單孔隙奈米線中絕熱的邊界條件還包括 $y=0$ 、 $y=L$ 等兩個邊界，而 $x=0$ 、 $x=L$ 則設為定溫邊界條件：

$$X = 0, T = T_H, I = I(T_H) \quad (2-38)$$

$$X = L_C, T = T_L, I = I(T_L) \quad (2-39)$$

$$Y = 0, q_Y = 0 \quad (2-40)$$

$$Y = L_C, q_Y = 0 \quad (2-41)$$

圖 2-7 以及圖 2-8 為多孔隙奈米線之物理模型，這些物理模型主要是圖 2-6 的單孔隙奈米線，以及圖 2-2 的無孔隙奈米線週期性排列而成，其中雙孔隙奈米線是由 2×2 條奈米線組成(圖 2-7)，多孔隙奈米線是由 4×4 條奈米線組成(圖 2-8)，而且依據孔隙排列方式的不同，分為齊列式(Align)(圖 2-7a、圖 2-8a)以及交錯式(Stagger)(圖 2-7b、圖 2-8b)兩種類型，而定溫及絕熱邊界條件為：

$$X = 0, T = T_H, I = I(T_H) \quad (2-42)$$

$$X = L , T = T_L , I = I(T_L) \quad (2-43)$$

$$Y = 0 , q_Y = 0 \quad (2-44)$$

$$Y = L , q_Y = 0 \quad (2-45)$$



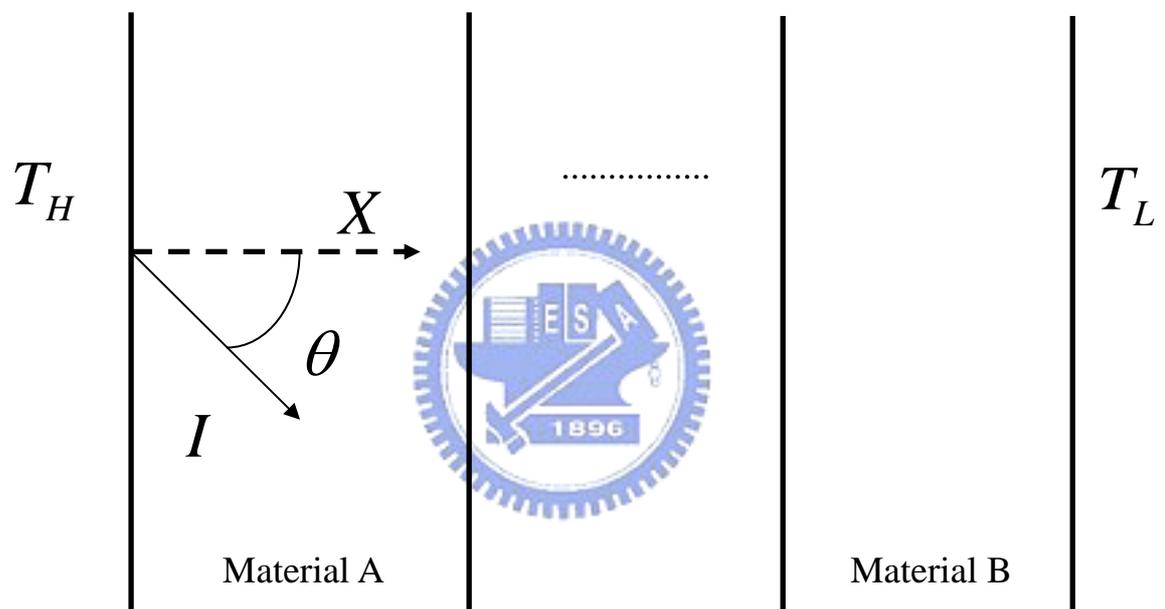


圖 2-1 一維薄膜物理模型

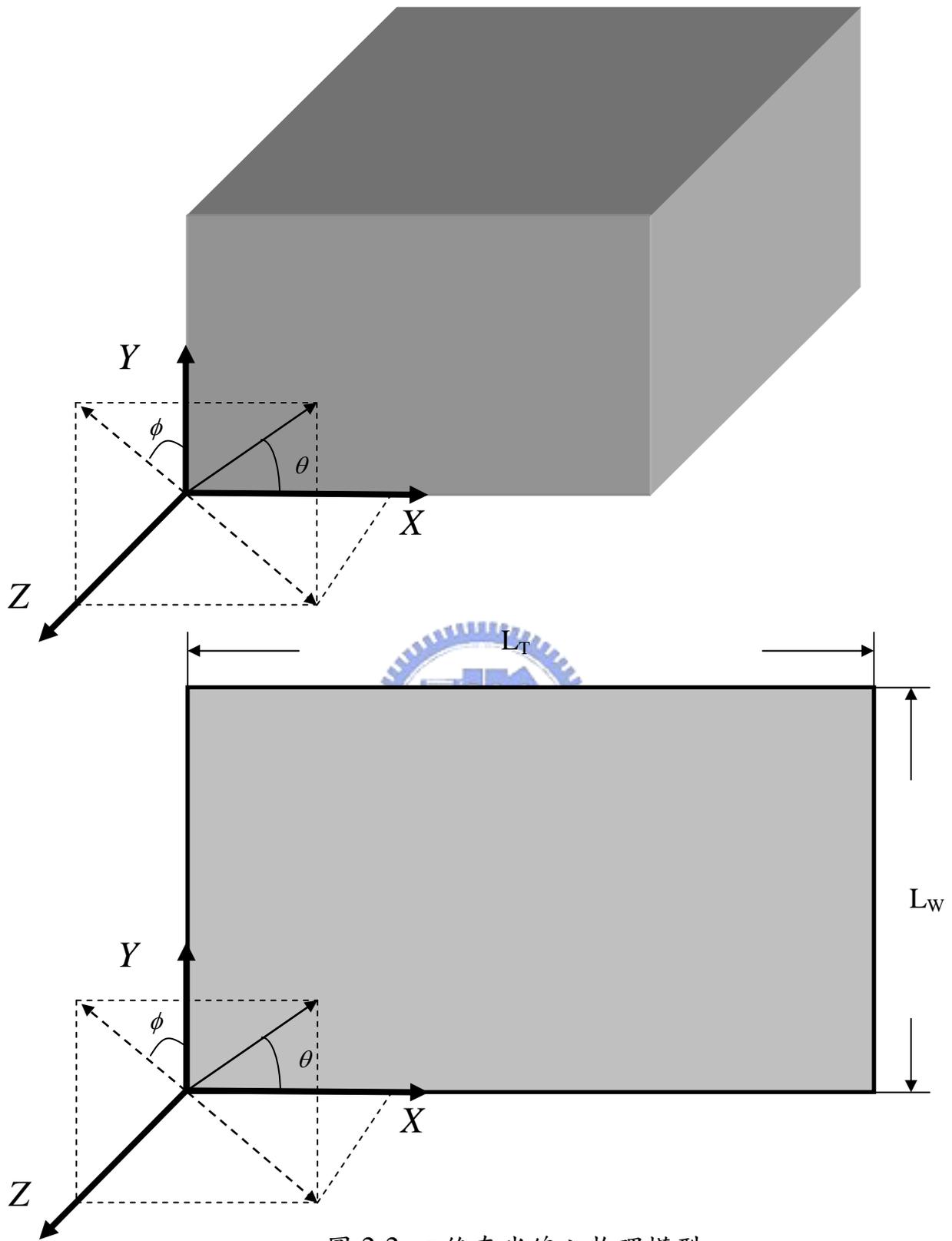


圖 2-2 二維奈米線之物理模型

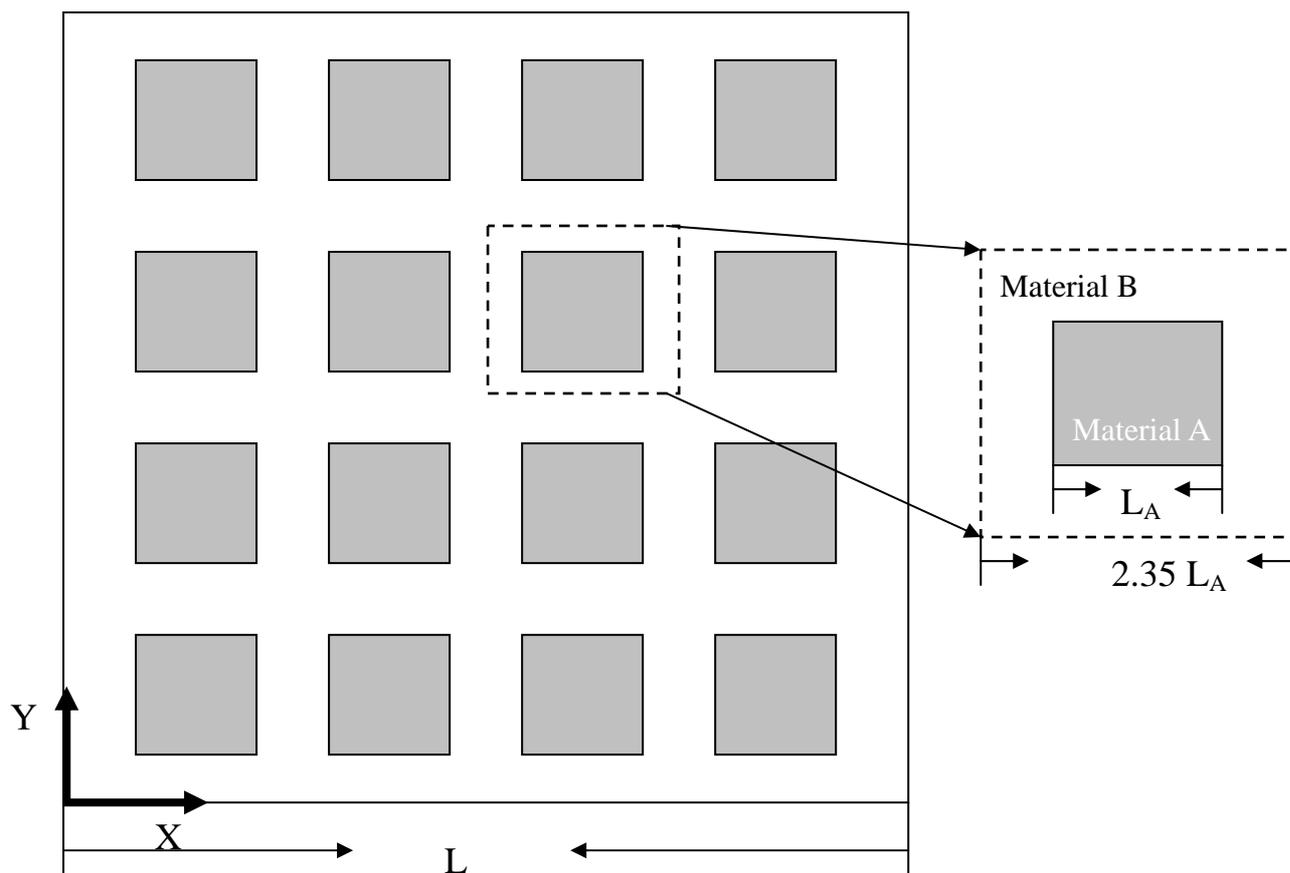


圖 2-3 二維鑲嵌式奈米結構[2]

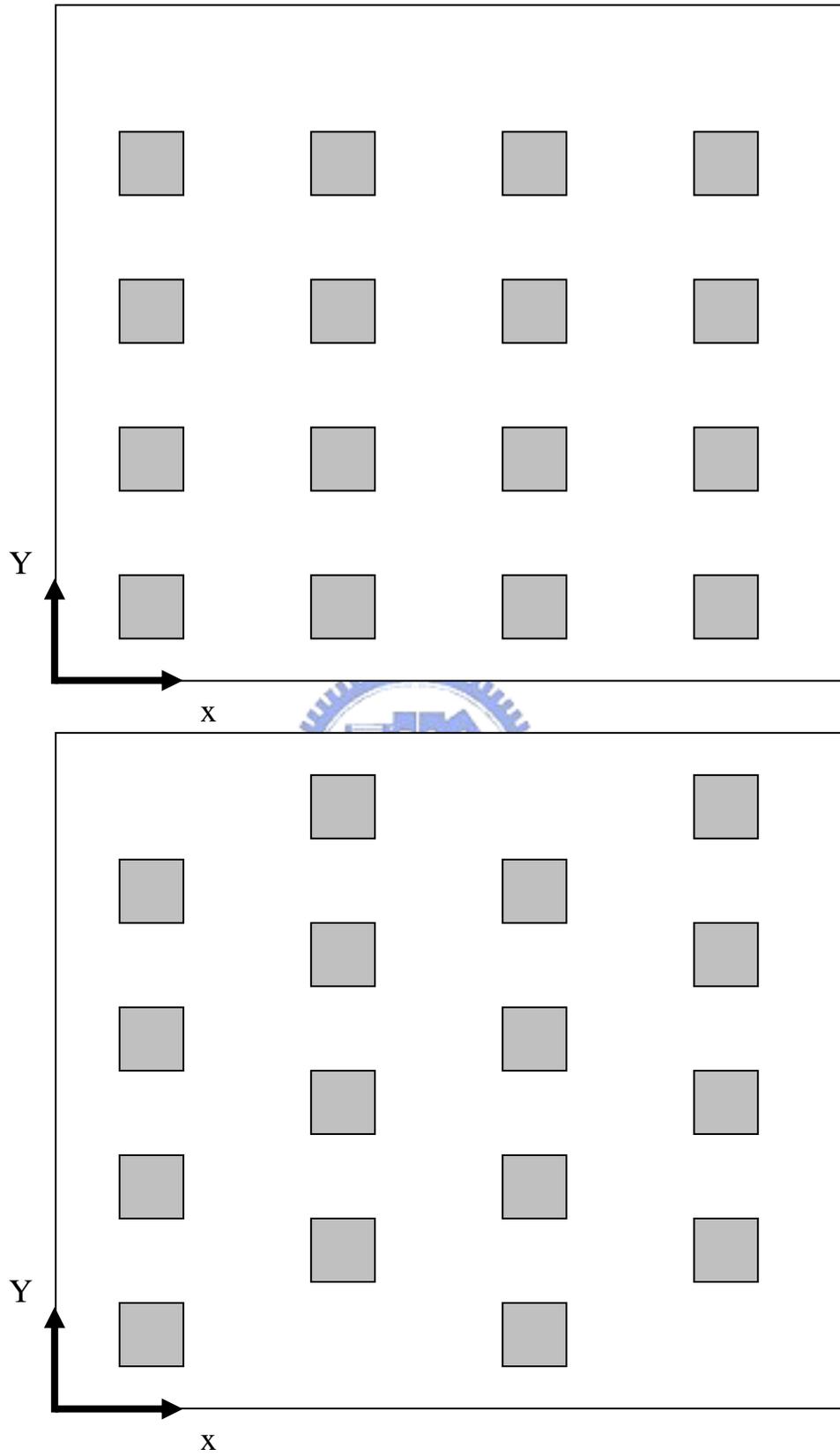


圖 2-4 齊列式(Align)、交錯式(Stagger)奈米結構之物理模型

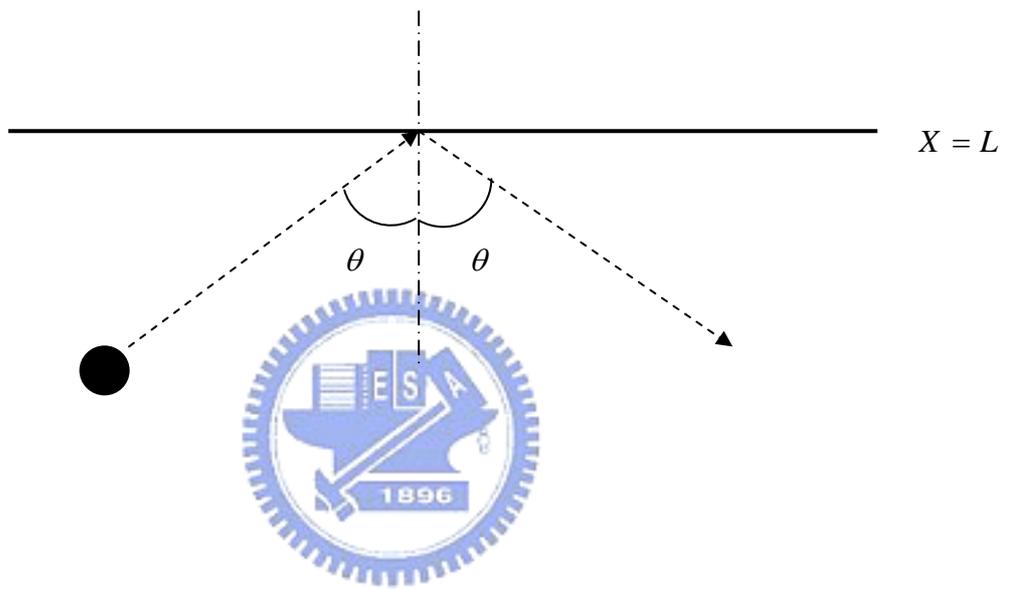


圖 2-5 絕熱邊界示意圖

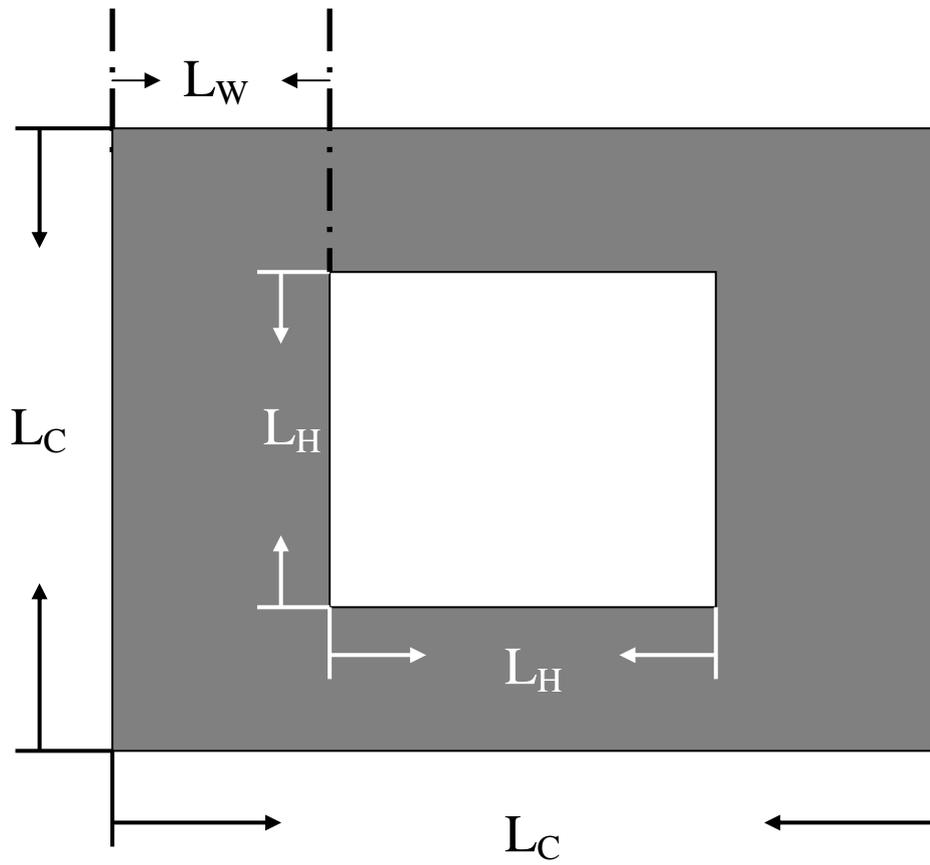
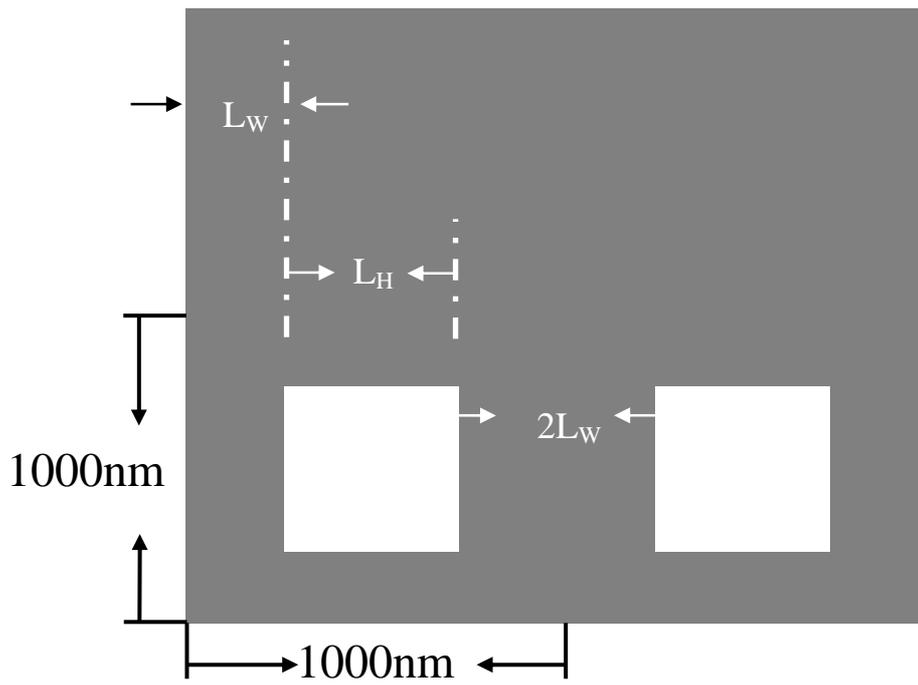
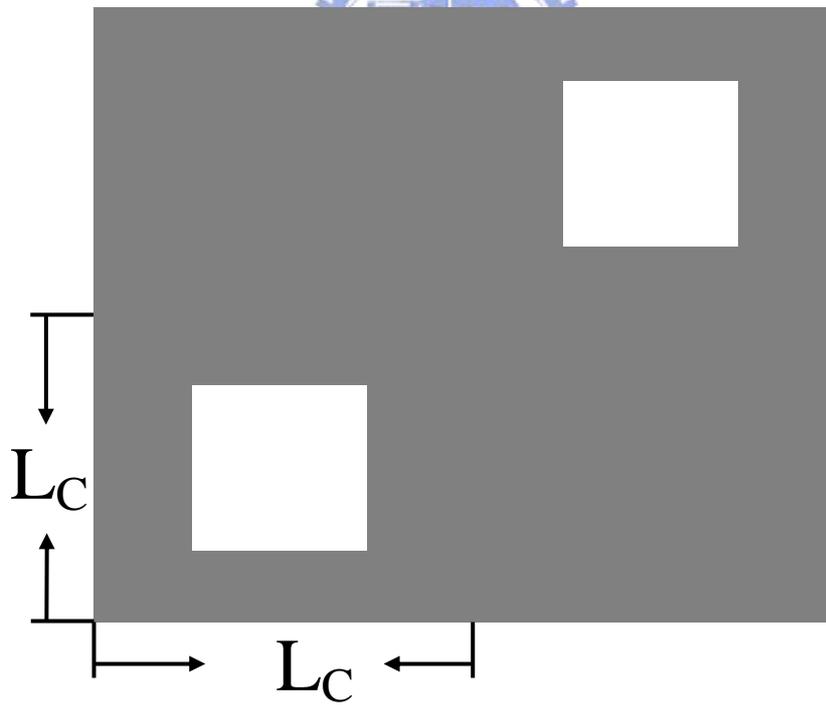


圖 2-6 單孔隙矽奈米線物理模型

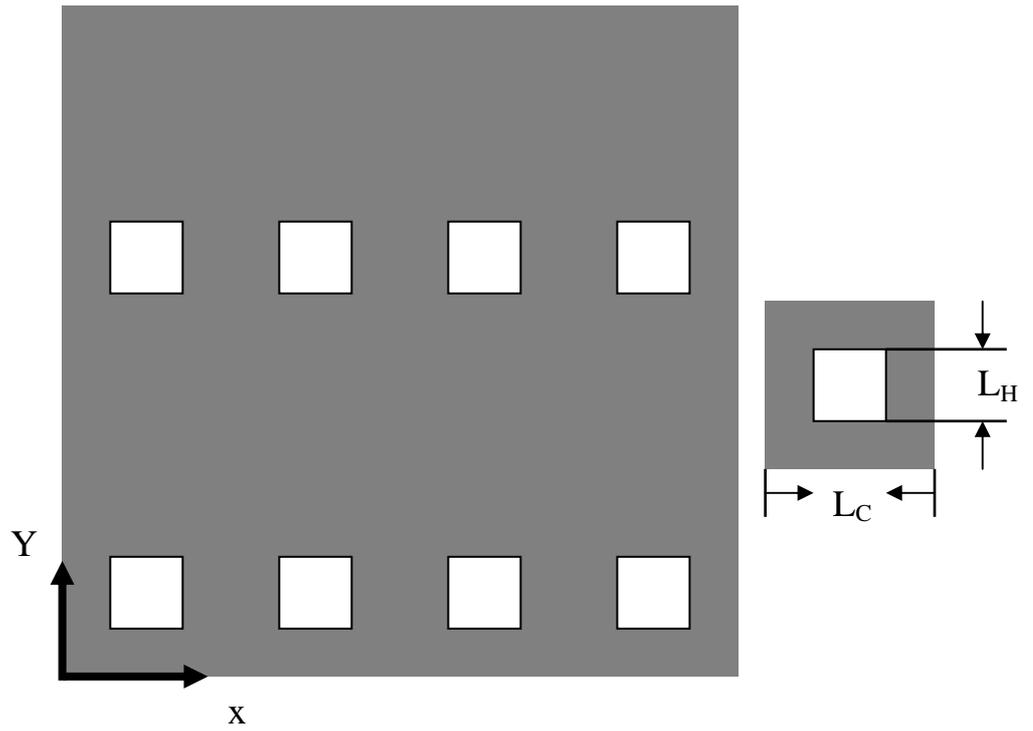


a. 齊列式 (Align)

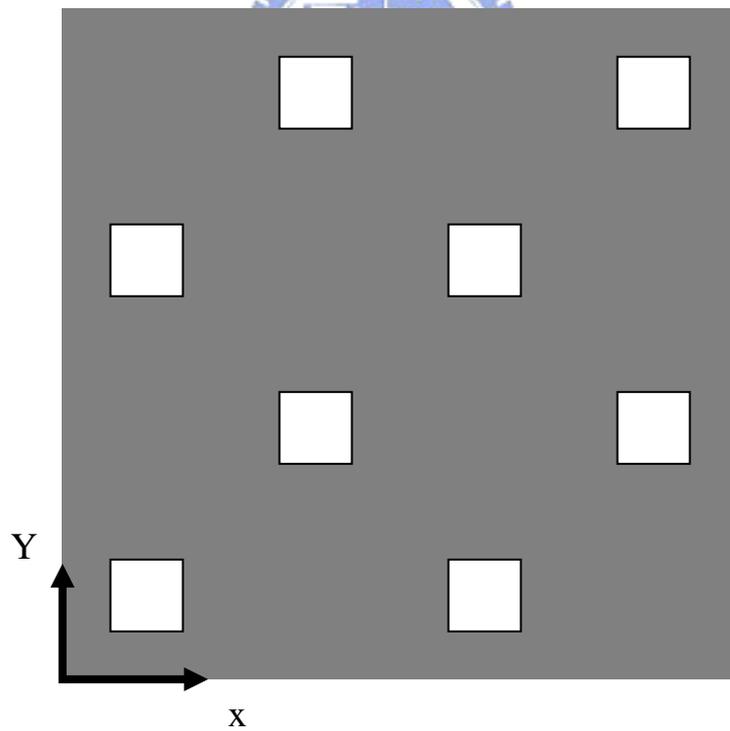


b. 交錯式 (Stagger)

圖 2-7 雙孔隙矽奈米線物理模型



a. 齊列式 (Align)



b. 交錯式 (Stagger)

圖 2-8 多孔奈米線之物理模型

三、數值方法

3.1 S_N 近似方法

聲子輻射熱傳方程式 2-11 為一積微分方程式，為了簡易處理此分方程式，利用 Discrete ordinate method(簡稱 DOM)[25][26]，或稱為 S_N method，將整個立體角的聲子輻射強度分為 N 個分量乘上相對應的權重函數(quadrature weights) w_i 相加：

$$\int_{4\pi} I d\Omega = \sum_{i=1}^N w_i I_i \quad (3-1)$$

其中下標 i 代表由 1~ N 個不同的方向；將方程式 3-1 式代入方程式 2-11 中：

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I}{\partial t} + \bar{e} \cdot \nabla I = \frac{1}{v} \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i I_i - I}{\tau} \quad (3-2)$$

此時方程式 2-11 式由積微分方程式轉變成微分方程式；在 S_N 近似法中， N 代表方向數，可依不同數值方法或統馭方程式的需求來決定方向數的多寡，每個方向代表著每個方向餘弦(direction cosine)的值也就不同。在此我們用 S_2 近似法來處理問題，表 3-1 為 S_2 近似法的方向餘弦和權重函數關係表。

3.2 一維聲子輻射熱傳方程式之數值解

利用 S_2 近似法配合有限差分法，分別以前差分和後差分將一維聲子輻射熱傳方程式展開為兩條聯立方程式：

1. $\cos\theta > 0$

利用前差分，在格點 $x+1$ ，展開一維聲子輻射方程式 2-15，可得：

$$\cos\theta \frac{I(x+1,1) - I(x,1)}{\Delta x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N \omega_i I_i - I}{\Lambda}$$

$$\Rightarrow \cos\theta \frac{I(x+1,1) - I(x,1)}{\Delta x} = \frac{\omega_1 I(x+1,1) + \omega_2 I(x+1,2)}{4\pi\Lambda} - \frac{I(x+1,1)}{\Lambda} \quad (3-3)$$

整理之後可得向 $x > 0$ 方向的聲子強度：

$$I(x+1,1) \left(\frac{\cos\theta}{\Delta x} - \frac{\omega_1}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right) = I(x,1) \frac{\cos\theta}{\Delta x} + I(x+1,2) \frac{\omega_2}{4\pi\Lambda} \quad (3-4)$$

2. $\cos\theta < 0$

利用後差分，在格點 $x-1$ ，展開聲子輻射方程式可得：

$$\cos\theta \frac{I(x,2) - I(x-1,2)}{\Delta x} = \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N \omega_i I_i - I}{\Lambda}$$

$$\cos\theta \frac{I(x,2) - I(x-1,2)}{\Delta x} = \frac{\omega_1 I(x-1,1) + \omega_2 I(x-1,2)}{4\pi\Lambda} - \frac{I(x-1,2)}{\Lambda} \quad (3-5)$$

整理之後可得向 $x < 0$ 方向的聲子強度：

$$I(x-1,2) \left(-\frac{\cos\theta}{\Delta x} - \frac{\omega_2}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right) = -I(x,2) \frac{\cos\theta}{\Delta x} + I(x-1,1) \frac{\omega_1}{4\pi\Lambda} \quad (3-6)$$

利用整理後的方程式 3-4、3-6，可得聲子在一維平板薄膜中傳遞情形。

3.3 二維聲子輻射熱傳方程式之數值解

利用 S_N 近似法以及有限差分法展開二維聲子輻射方程式(方程式 2-29)，可分別得到描述二維物理模型下，四個象限聲子強度分佈方程式：

1. $\cos\theta > 0, \cos\phi > 0$

在 x 方向變化使用前差分、y 方向變化使用前差分展開，可得：

$$\begin{aligned}
 & \sin \theta \cos \phi \frac{I(x+1, y+1,1) - I(x+1, y,1)}{\Delta y} + \cos \theta \frac{I(x+1, y+1,1) - I(x, y+1,1)}{\Delta x} \\
 &= \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N w_i I_i - I(x+1, y+1,1)}{\Lambda} \\
 &= \frac{w_1 I(x+1, y+1,1) + w_2 I(x+1, y+1,2) + w_3 I(x+1, y+1,3) + w_4 I(x+1, y+1,4)}{4\pi\Lambda} \\
 &\quad - \frac{I(x+1, y+1,1)}{\Lambda} \tag{3-7}
 \end{aligned}$$

經過整理可得第一象限方程式：

$$\begin{aligned}
 & I(x+1, y+1,1) \left[\frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} + \frac{\cos \theta}{\Delta x} - \frac{w_1}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\
 &= I(x+1, y,1) \frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} + I(x, y+1,1) \frac{\cos \theta}{\Delta x} \\
 &\quad + \frac{w_2 I(x+1, y+1,2) + w_3 I(x+1, y+1,3) + w_4 I(x+1, y+1,4)}{4\pi\Lambda} \tag{3-8}
 \end{aligned}$$

2. $\cos \theta > 0, \cos \phi < 0$

在 x 方向使用前差分、y 方向使用後差分，可得：

$$\begin{aligned}
 & \sin \theta \cos \phi \frac{I(x+1, y,2) - I(x+1, y-1,2)}{\Delta y} + \cos \theta \frac{I(x+1, y-1,2) - I(x, y-1,2)}{\Delta x} \\
 &= \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N w_i I_i - I(x+1, y-1,2)}{\Lambda} \\
 &= \frac{w_1 I(x+1, y-1,1) + w_2 I(x+1, y-1,2) + w_3 I(x+1, y-1,3) + w_4 I(x+1, y-1,4)}{4\pi\Lambda} \\
 &\quad - \frac{I(x+1, y-1,2)}{\Lambda} \tag{3-9}
 \end{aligned}$$

經過整理可得第二象限方程式：

$$\begin{aligned}
& I(x+1, y-1, 2) \left[-\frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} + \frac{\cos \theta}{\Delta x} - \frac{w_2}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\
&= -I(x+1, y, 2) \frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} + I(x, y-1, 2) \frac{\cos \theta}{\Delta x} \\
&+ \frac{w_1 I(x+1, y-1, 1) + w_3 I(x+1, y-1, 3) + w_4 I(x+1, y-1, 4)}{4\pi\Lambda}
\end{aligned} \tag{3-10}$$

3. $\cos \theta < 0, \cos \phi < 0$

在 x 方向使用後差分、y 方向使用後差分，可得：

$$\begin{aligned}
& \sin \theta \cos \phi \frac{I(x-1, y, 3) - I(x-1, y-1, 3)}{\Delta y} + \cos \theta \frac{I(x, y-1, 3) - I(x-1, y-1, 3)}{\Delta x} \\
&= \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N w_i I_i - I(x-1, y-1, 3)}{\Lambda} \\
&= \frac{w_1 I(x-1, y-1, 1) + w_2 I(x-1, y-1, 2) + w_3 I(x-1, y-1, 3) + w_4 I(x-1, y-1, 4)}{4\pi\Lambda} \\
&\quad - \frac{I(x-1, y-1, 3)}{\Lambda}
\end{aligned} \tag{3-11}$$

經過整理可得第三象限方程式：

$$\begin{aligned}
& I(x-1, y-1, 3) \left[-\frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} - \frac{\cos \theta}{\Delta x} - \frac{w_4}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\
&= -I(x-1, y, 3) \frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} - I(x, y-1, 3) \frac{\cos \theta}{\Delta x} \\
&+ \frac{w_1 I(x-1, y-1, 1) + w_2 I(x-1, y-1, 2) + w_3 I(x-1, y-1, 4)}{4\pi\Lambda}
\end{aligned} \tag{3-12}$$

4. $\cos \theta < 0, \cos \phi > 0$

在 x 方向使用後差分、y 方向使用前差分，可得：

$$\begin{aligned}
& \sin \theta \cos \phi \frac{I(x-1, y+1,4) - I(x-1, y,4)}{\Delta y} + \cos \theta \frac{I(x, y+1,4) - I(x-1, y+1,4)}{\Delta x} \\
&= \frac{\frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^N w_i I_i - I(x-1, y+1,4)}{\Lambda} \\
&= \frac{w_1 I(x-1, y+1,1) + w_2 I(x-1, y+1,2) + w_3 I(x-1, y+1,3) + w_4 I(x-1, y+1,4)}{4\pi\Lambda} \\
&\quad - \frac{I(x-1, y+1,4)}{\Lambda} \tag{3-13}
\end{aligned}$$

經過整理可得第四象限方程式：

$$\begin{aligned}
& I(x-1, y+1,4) \left[\frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} - \frac{\cos \theta}{\Delta x} - \frac{w_3}{4\pi\Lambda} + \frac{1}{\Lambda} \right] \\
&= I(x-1, y,4) \frac{\sin \theta \cos \phi}{\Delta y} - I(x, y+1,4) \frac{\cos \theta}{\Delta x} \\
&\quad + \frac{w_1 I(x-1, y+1,1) + w_2 I(x-1, y+1,2) + w_4 I(x-1, y+1,3)}{4\pi\Lambda} \tag{3-14}
\end{aligned}$$

由 3-8、3-10、3-12、3-14 等四條方程式可描述二維奈米線中，四個象限的強度分佈。

3.4 數值方法驗證

3.4.1 一維鑽石薄膜

利用方程式 3-4、3-6 計算一維薄膜的聲子輻射熱傳現象。首先考慮一維鑽石薄膜的尺寸效應，由文獻可知，當薄膜熱傳方向的厚度降低到接近聲子平均自由徑，而薄膜面積遠大於聲子平均自由徑時，聲子會發生穿遂現象；圖 3-2 為一維鑽石薄膜在厚度為 1 μ m 時，無

因次溫度分佈之格點測試圖，相同物理模型在不同格點數時，溫度與位置關係圖，分別採用 21、31、51 三種格點數，結果顯示，31 與 51 格點之結果誤差為 0.1% 以下，因此，考量計算時間與計算結果準確性格點數選擇 31 格點；圖 3-3 為鑽石薄膜分別在厚度為 $0.1\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 之無因次溫度分佈並於文獻比較[1]，比較結果顯示本文之數值方法與文獻結果誤差皆在 3% 以內。

3.4.2 二維鑲嵌式奈米結構

由方程式 3-8、3-10、3-12、3-14 分析二維鑲嵌式奈米線(如圖 2-2)，並與 Chen[2]之數值結果比較；由圖 3-4 為格點測試，其中 121×121 與 241×241 兩組格點數計算結果差距在 1% 以內，考量計算時間，選擇以 121×121 格點數計算此物理模型。

利用格點驗證結果，計算奈米結構之矽奈米線寬度與熱傳導係數關係圖，如圖 3-5，數值結果與文獻結果兩者之相對誤差最大為 5%，顯示兩者之間具有相當程度的符合。

表 3-1 Two-Flux 方向餘弦和權重函數關係[25][26]

	Ordinates			
	α	β	γ	Weights
S_2 Symmetric	0.5773503	0.5773503	0.5773503	1.5707963
S_2 Non-Symmetric	0.5	0.5	0.5	1.5707963

表 3-2 數值計算中薄膜所用的各種參數值(T=300K)[6][27]

Material	Model	Specific heat $10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$	Group velocity m/s	M.F.P. Å
GaAs	Debye	1.71	3700	208
	Dispersion	0.88	1024	1453
AlAs	Debye	1.58	4430	377
	Dispersion	0.88	1246	2364
Si	Debye	1.66	6400	409
	Dispersion	0.93	1804	2604
Ge	Debye	1.67	3900	275
	Dispersion	0.87	1042	1986

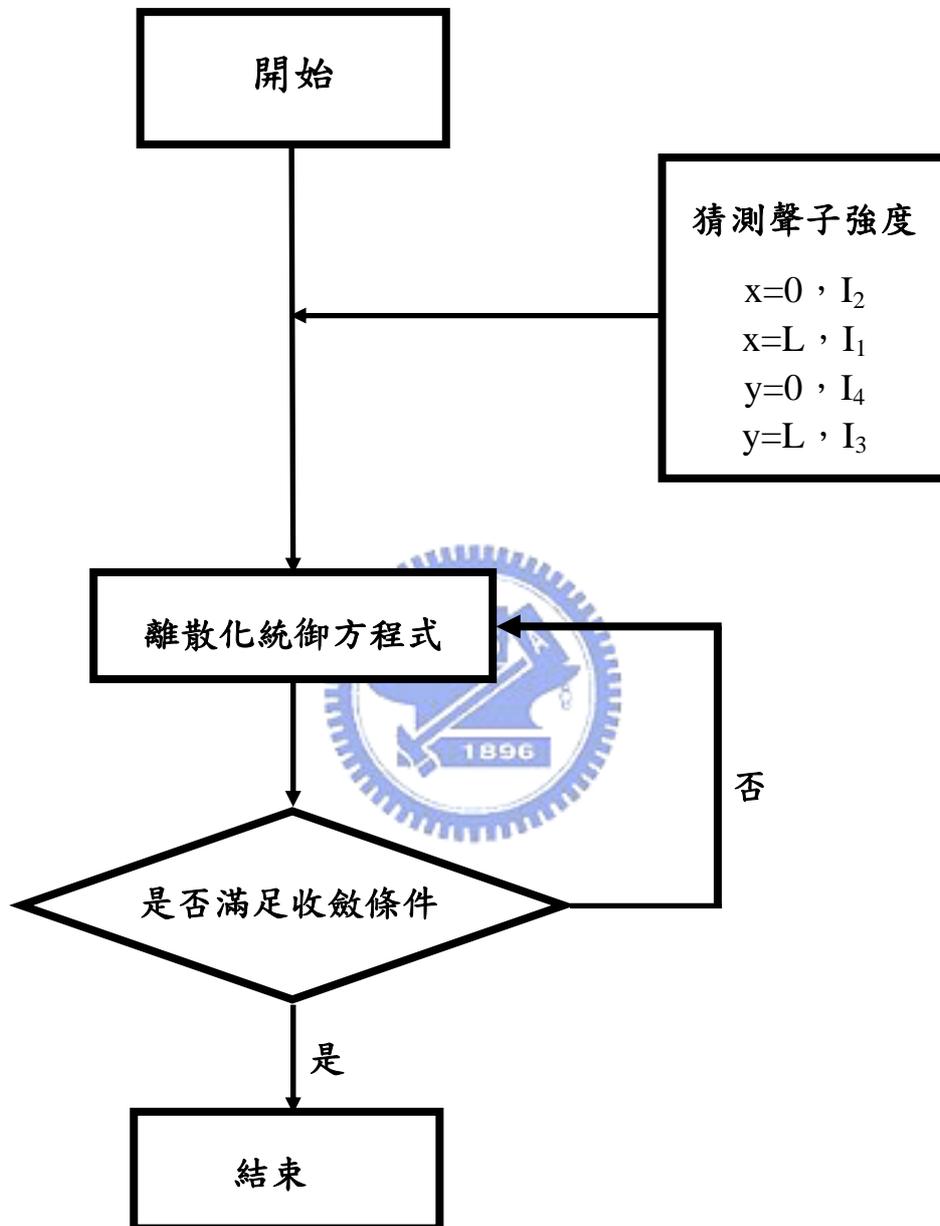


圖 3-1 數值方法流程圖

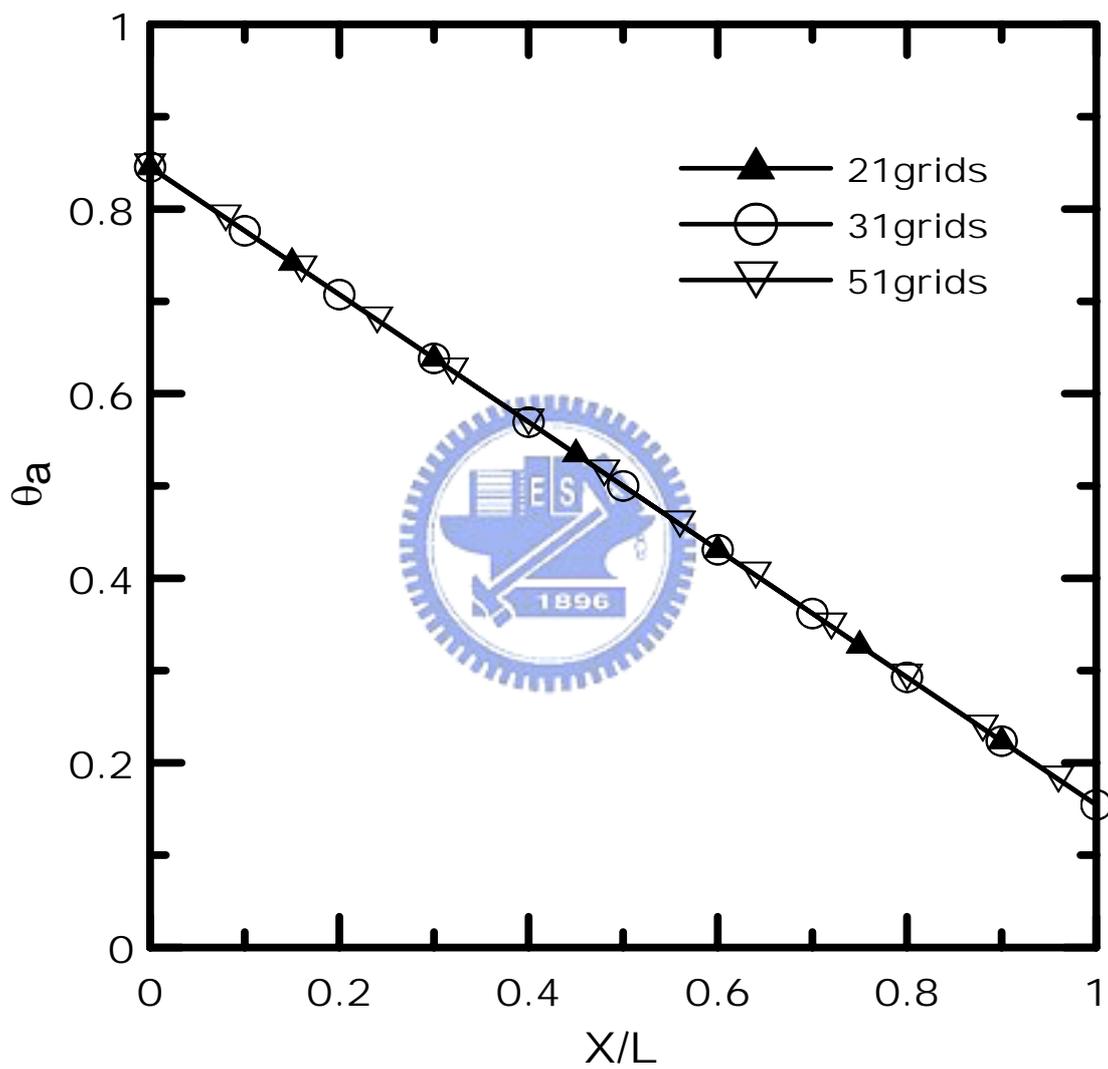


圖 3-2 一維鑽石薄膜厚度為 $1\mu\text{m}$ 時無因次溫度分布之格點測試

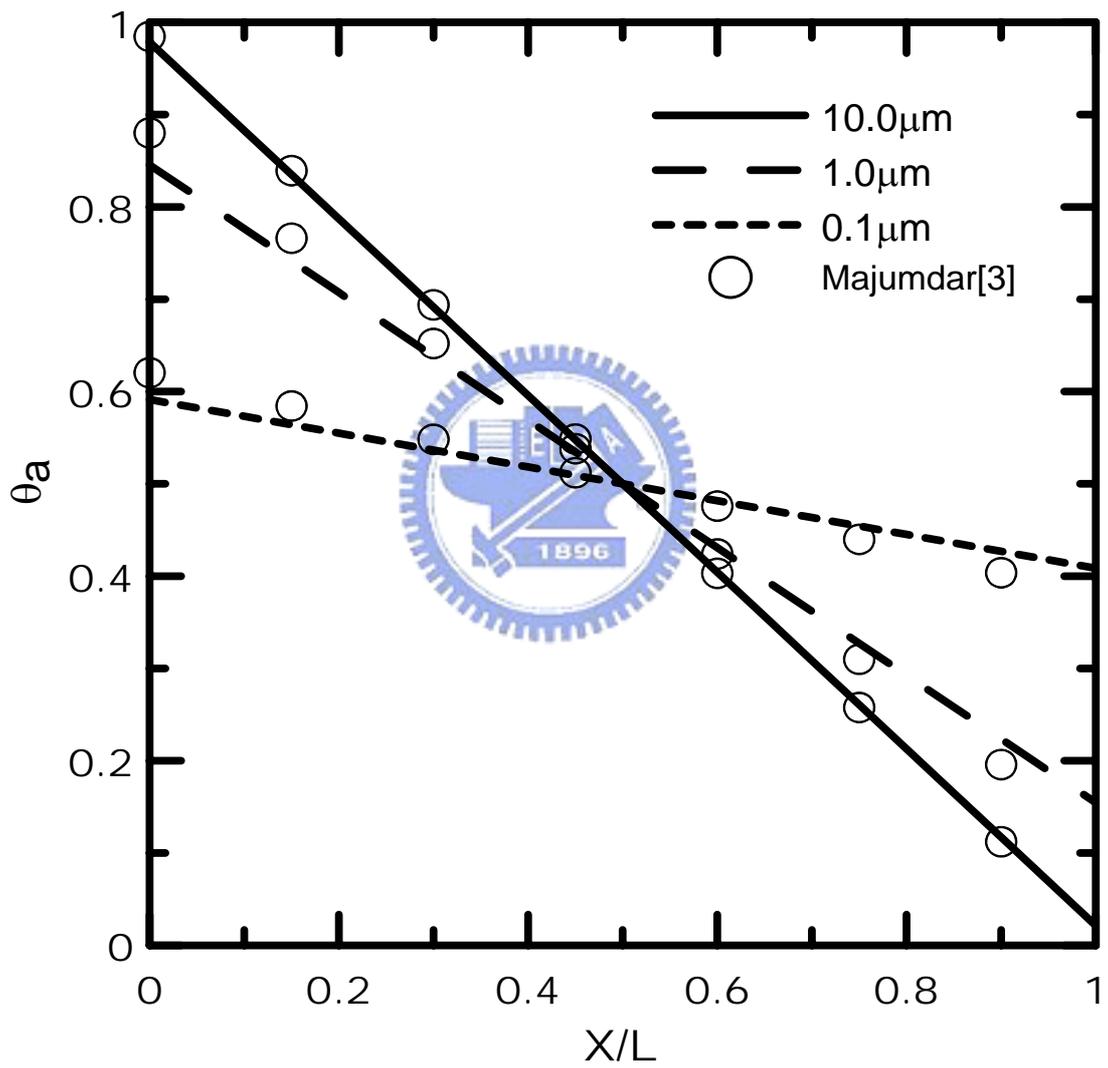


圖 3-3 一維鑽石薄膜之無因次溫度分布

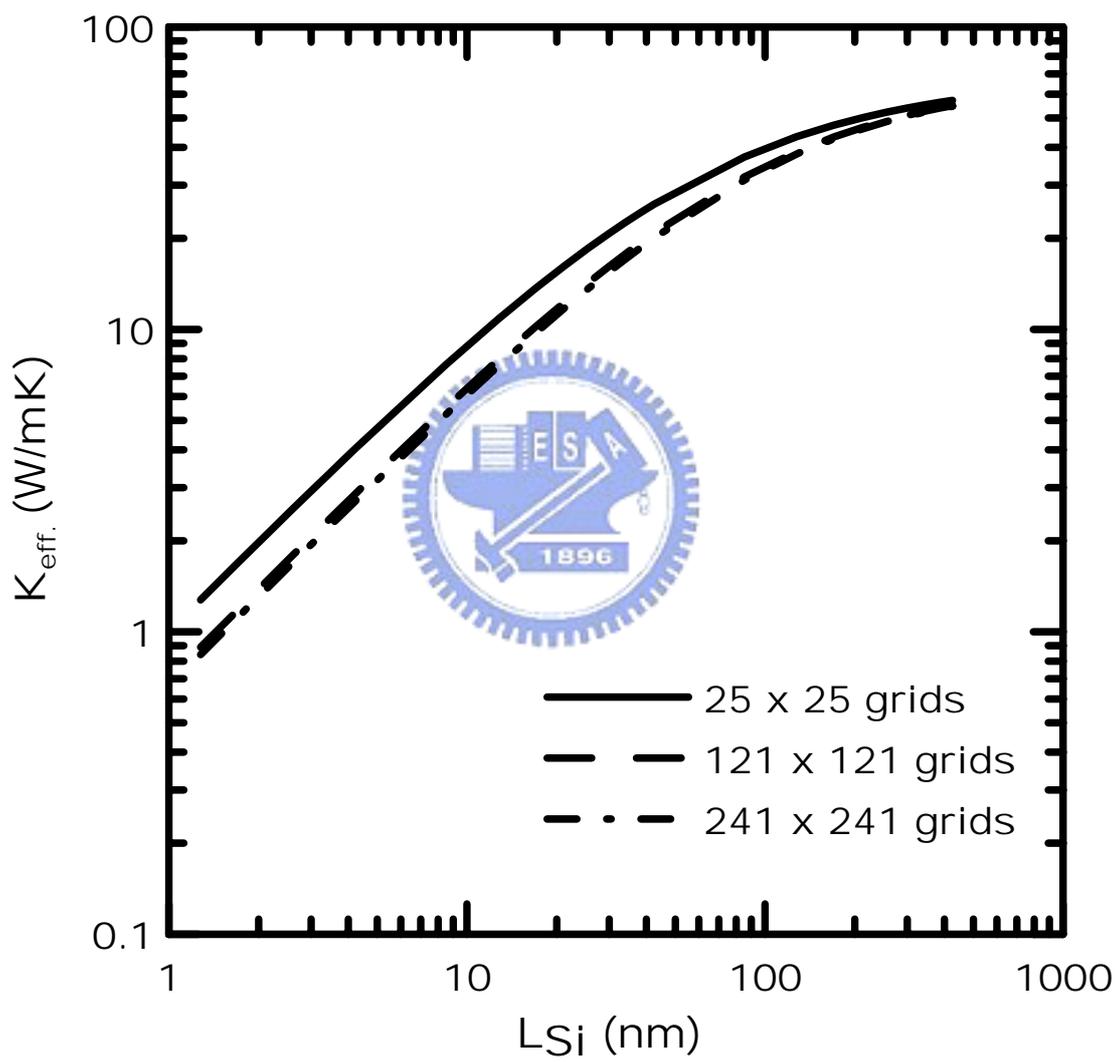


圖 3-4 二維矽/鍺奈米結構之格點測試

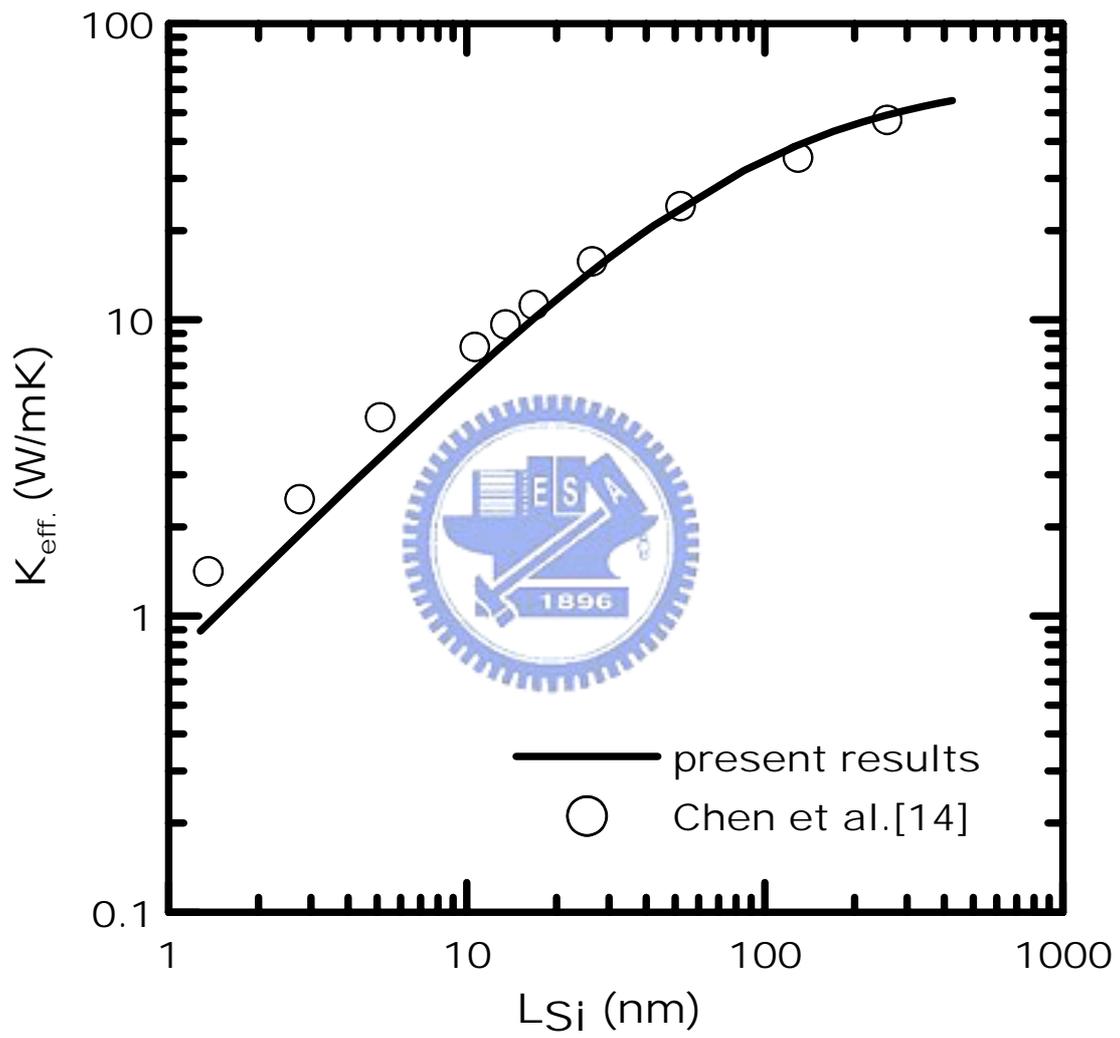


圖 3-5 二維矽/銻奈米結構之驗證

四、結果與討論

為尋找低熱傳導係數的裝置，除了選擇分子量大的材料外，複雜的裝置結構會使得聲子散射，因此能夠有效的攔阻聲子運動，提高熱阻。本章探討多種不同二維奈米結構的熱傳導現象，並討論聲子熱傳與系統特徵尺寸的關係。

4.1 鑲嵌式奈米結構

由系列文獻回顧可知，增加材料界面可有效降低聲子輻射熱傳導能力，而 Chen 等人提出二維結構(圖 2-2)，即希望能因為增加界面散射，以降低聲子輻射熱傳；結構中矽與鍺的原子數量比為 0.2:0.8；圖 4-1 為 $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ 複合結構與 Ge 奈米線之熱傳導係數比較，此結構雖增加聲子界面散射，但因為矽的熱傳導能力較高，因此加入矽反而會提高熱傳導能力；相同的物理模型下更換材料為 $(\text{AlAs})_{0.2}/(\text{GaAs})_{0.8}$ ，與 GaAs 奈米線比較，其結果仍無法有效降低熱傳導能力(圖 4-2)。

本文進一步改變矽與鍺的原子數比例為 0.1:0.9，並且比較齊列式與交錯式模型(如圖 2-3)之熱物理性質，結果如圖 4-3，發現熱傳導係數並不會因為材料鑲嵌排列的方式使得熱傳導係數有太大的改變。

4.2 孔隙式奈米結構

由上節可知，鑲嵌兩種材料的奈米結構對熱傳導能力的改變有限(圖 4-1~3)，因此本文提出多孔性奈米結構，假設二維結構中存在 1~多個孔隙，而孔隙中無任何形式的熱傳，即孔隙的存在為絕熱，希望藉此減少因材料性質的影響，並藉由增加孔隙的邊界散射，降低聲子輻射熱傳。

4.2.1 單孔隙矽奈米線

單孔隙矽奈米線(Si nano-wire)的熱傳導係數，由圖 4-4 和 4-5 的比較，當孔隙尺寸小於線寬 L_C 的 1% 時，孔隙的存在對奈米線熱傳並無太大影響，其熱傳導係數接近無孔隙的奈米線，然而當孔隙尺寸增加熱傳導係數越低；圖 4-6 為 $L_C=100\text{nm}$ 時溫度分布，由於孔隙邊界絕熱，高溫聲子撞擊孔隙-x 方向界面後反射，與材料內部比較，此界面造成相對高溫；孔隙+x 方向界面亦發生相似的情形，較低溫的聲子碰撞後反射使得此界面相對低溫，此現象是因為尺寸效應的發生，造成聲子碰撞界面後發生聲子穿遂效應(Ballistic Transfer)，即聲子未經任何碰撞就穿射出材料，因此經界面反射的聲子未達能量平衡即射出材料邊界，使得此區域內相對高(低)溫。由方程式 2-29 可知，當孔隙尺寸接近或小於聲子平均自由徑，即尺寸效應發生時，等號右側因為碰撞造成的強度變化可被忽略，因此可得：

$$\eta \frac{\partial I}{\partial y} + \mu \frac{\partial I}{\partial x} = 0 \quad (4-1)$$

由此可知，尺寸效應造成的高溫區影響範圍與 η 和 μ 的比例有關。

圖 4-7 為此物理模型下熱通量分布，可看出因為聲子經過界面反射造成熱通量降低、熱傳導係數下降；進一步觀察不同孔隙尺寸之熱通量，因為尺寸效應而產生的高(低)溫區域內沒有熱能傳遞，並因為聲子反射使的熱阻上升，因此熱傳導係數下降。

因此，奈米線中單一孔隙的存在：

1. 造成聲子鏡反射，使得等效熱傳導係數下降。
2. 當線寬接近或小於 2 倍的聲子平均自由徑時，尺寸效應的發生使

經孔隙反射的聲子穿透材料，降低熱傳導係數。

4.2.2 雙孔隙矽奈米線

此系列的物理模型(圖 2-6)分為齊列式以及交錯式排列兩種，假設奈米線存在兩個孔隙時，造成的熱傳性質變化。

由圖 4-9~10 可得，大致上可得孔隙尺寸越大，奈米線熱傳導係數越小的趨勢，但仍有許多部分值得討論：

A. 將齊列式奈米線分為 $L_C < 500\text{nm}$ 以及 $L_C > 500\text{nm}$ 兩個部份討論：

1. 當 $L_C < 500\text{nm}$ 時，由於尺寸效應加上孔隙間距高寬比($\frac{2L_w}{L_H}$)的影響，

使得孔隙與孔隙間聲子的鏡反射相互的影響，造成孔隙散射率的變化。以 $L_C = 100\text{nm}$ 為例，由溫度分佈(圖 4-11)可知，當 $\frac{2L_w}{L_H} > 1.33$ 時，隨著邊界的散射面積增加，聲子被散射的機率加

大，使得熱傳方向的聲子強度降低。當 $0.67 < \frac{2L_w}{L_H} < 1.33$ ，圖 4-13

中邊界 B 反射出的聲子會與邊界 A 反射出的聲子相互作用，由 B 界面反射的高溫聲子與由 A 界面反射的溫聲子，邊界對整體的散射影響減小。當 $0.33 < \frac{2L_w}{L_H} < 0.67$ ，聲子碰撞孔隙的面積下降，且

因為高寬比降低，聲子入射介面的角度變大，因此兩個邊界的散射無法達到平衡，使得散射量增加。當 $\frac{2L_w}{L_H} < 0.33$ ，聲子射入孔隙

x 方向邊界的機率很低，因此孔隙對整體的熱傳影響亦隨著孔隙變大而逐漸減小，熱傳導係數隨著孔隙尺寸增大而逐漸增大。

2. 當 $L_C > 500\text{nm}$ 時，孔隙的存在對聲子傳遞的影響有限—由溫度的分布(圖 4-12)可知，經由孔隙散射的聲子比例降低，這是因為圖 4-13 中，面對高溫的介面 B 與面對低溫的介面 A 其輻射視界係數(view factor)驟降，因此聲子射入 Z_2 區域的機率大幅降低，因此熱傳導係數急劇上升，因此溫度並不會因為孔隙而產生紊亂，因此當 $L_C > 500\text{nm}$ 時，若 L_C 越大，孔隙的影響越小。
- B. 交錯排列的孔隙越大、聲子通過的空間越小(圖 4-14~15)，使得聲子傳遞過程中散射越明顯，熱傳導係數越低。

4.2.3 多孔隙矽奈米線

當奈米線中存在多孔隙(圖 2-7)，其熱性質會隨孔隙的排列或孔隙大小而發生變化，進而考慮一奈米線中存在齊列式排列的 8 個孔隙(如圖 2-8)，當孔隙尺寸變化對熱傳能力的影響。圖 4-16 為齊列式多孔隙奈米線之熱傳導係數與孔隙尺寸之關係圖。當線寬大於 500nm ，尺寸效應的作用不明顯，熱傳導係數將隨著孔隙尺寸增大而減小；和本文 4.2.2 相同，當線寬小於 500nm ，此時尺寸效應的影響增加，孔隙與孔隙間散射的聲子交互作用，使得孔隙造成的散射影響改變。圖 4-17 為孔隙間隔高寬比與聲子強度變化率關係圖，可發現孔隙高寬比影響的散射和齊列式雙孔隙奈米線結果相近，聲子受到孔隙散射的比例和孔隙間隔高寬比有很大的關係，且由於孔隙較多，散射聲子的比例增加，因此相較於雙孔隙奈米線，多孔隙奈米線對熱傳導係數的影響較大。

由圖 4-18 可知，孔隙交錯式排列的奈米線中，孔隙的存在使得熱傳導係數下降；當孔隙越大，聲子的運動範圍越小，因此受到的阻

抗越大、熱傳導係數越低。當材料線寬(L)遠大於聲子平均自由徑時，尺寸效應的影響不明顯。因此在交錯式多孔隙奈米線中，相同孔隙率下，當線寬越大，孔隙的影響越小。

由圖 4-19 的比較可比較出齊列式與交錯式多孔隙奈米線二者，在孔隙間距高寬比大於 1.33 時，尺寸效應的作用以及孔隙面積相同使得聲子散射率相近，當孔隙間距高寬比小於 1.33 時，齊列式多孔隙奈米線，由於孔隙間相互作用，造成散射率變化。



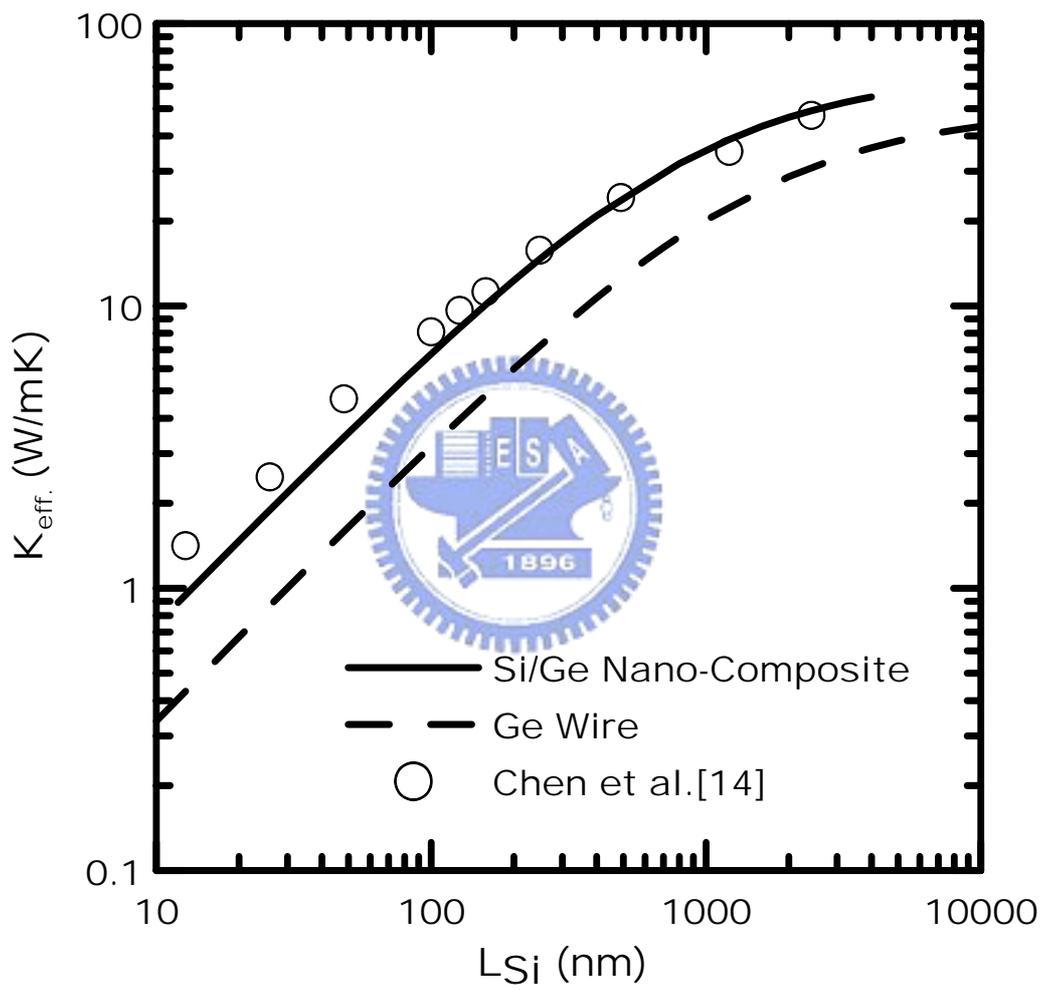


圖 4-1 二維矽/鍺奈米結構與鍺奈米線之熱傳導係數比較

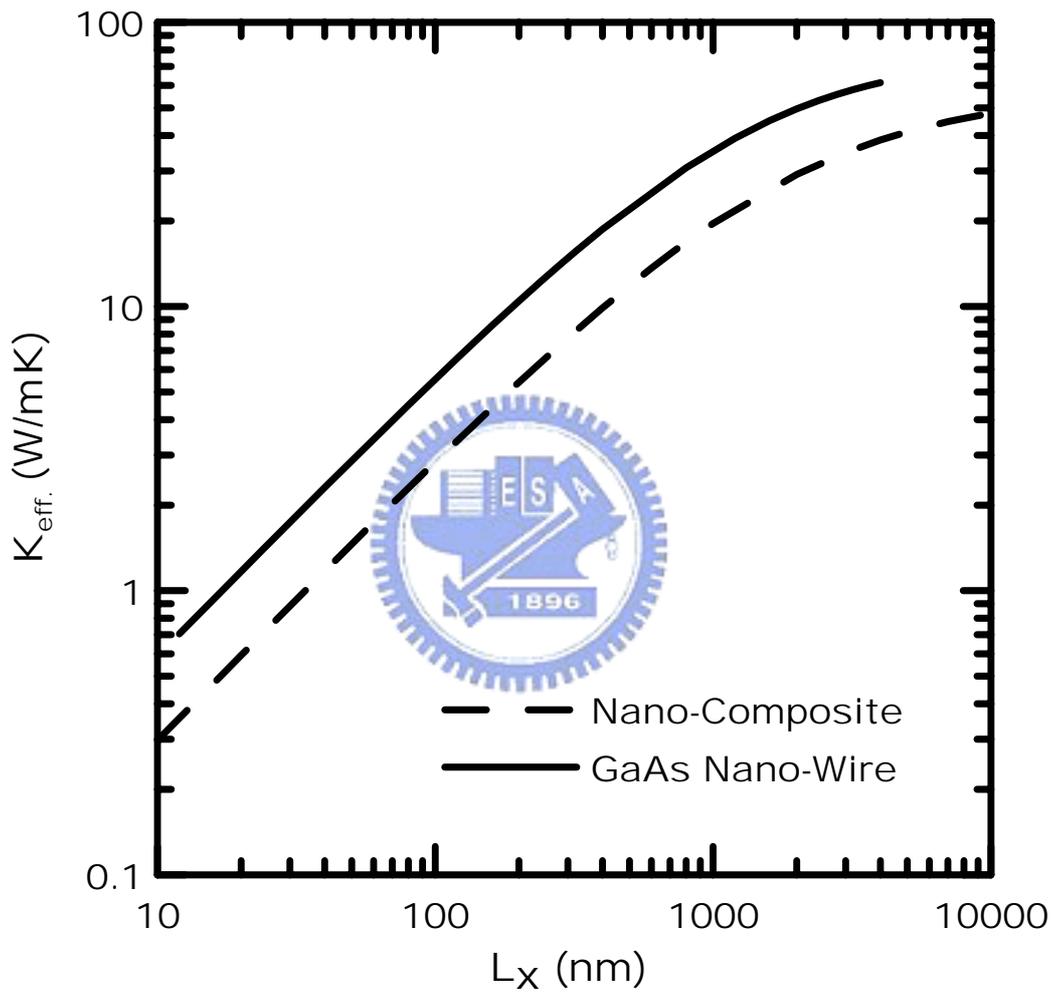


圖 4-2 AlAs/GaAs 奈米結構與 GaAs 奈米線之熱傳導係數比較

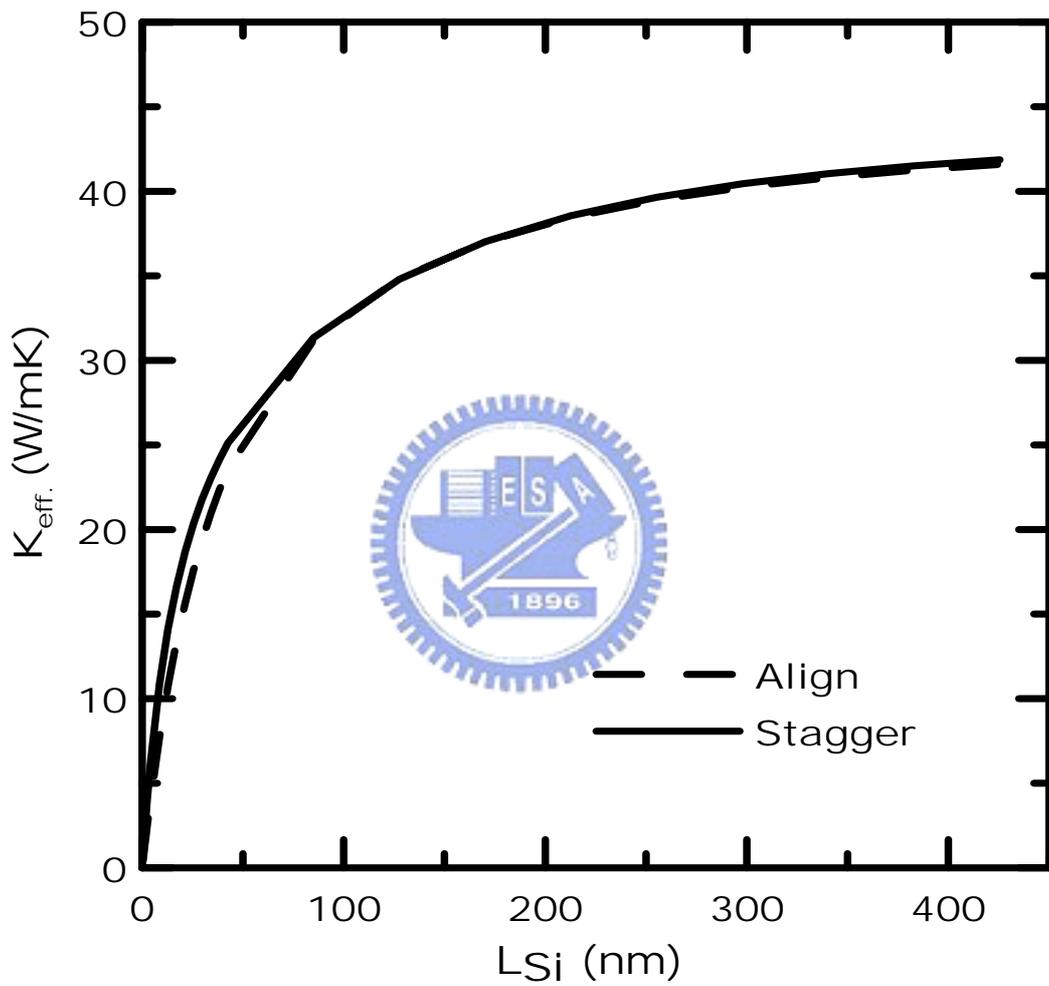


圖 4-3 熱傳導係數與特徵線寬之關係比較

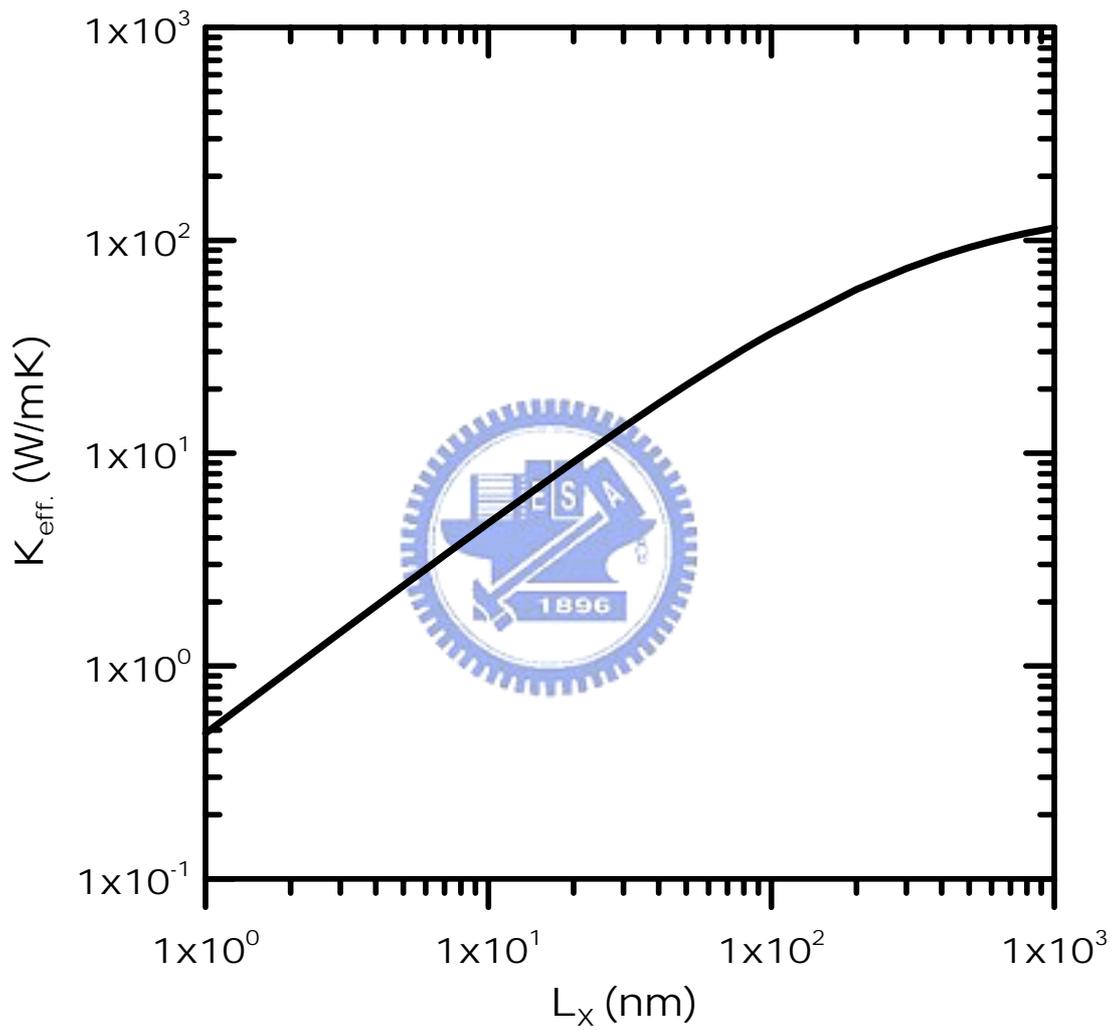


圖 4-4 二維矽奈米線線寬與熱傳導係數之關係

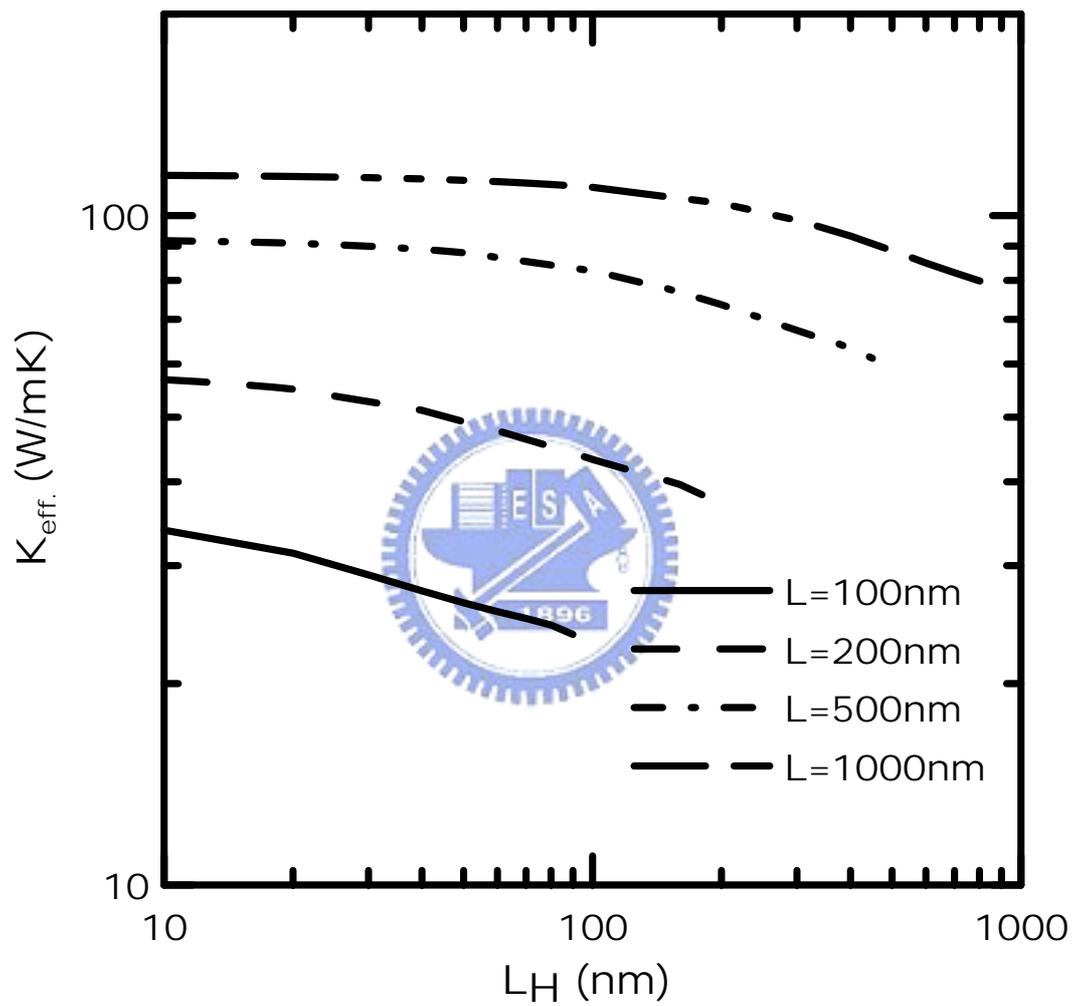
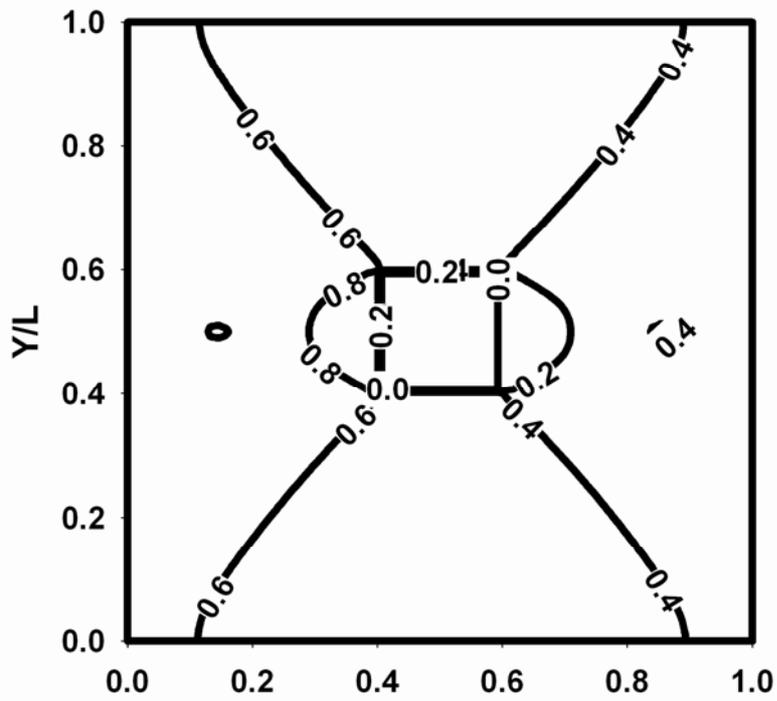
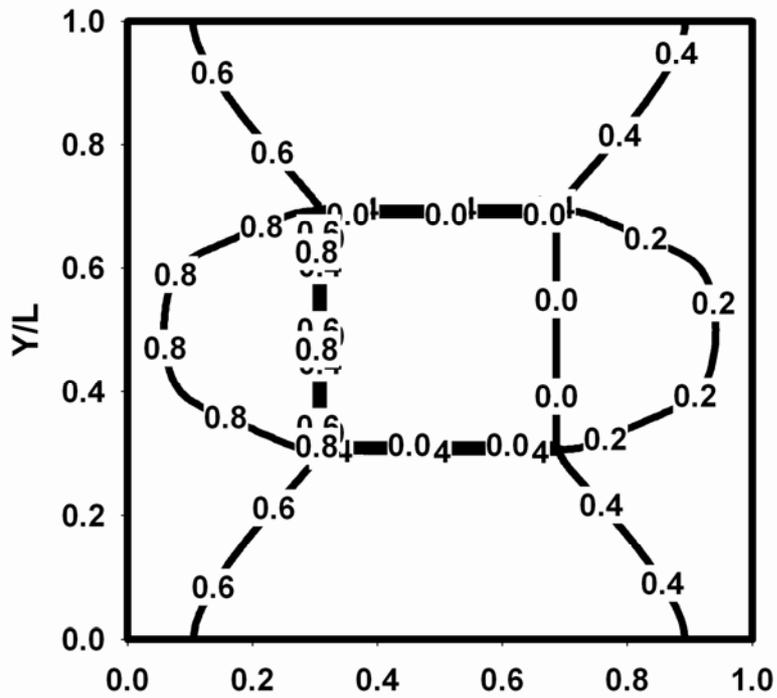


圖 4-5 單孔隙矽奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係

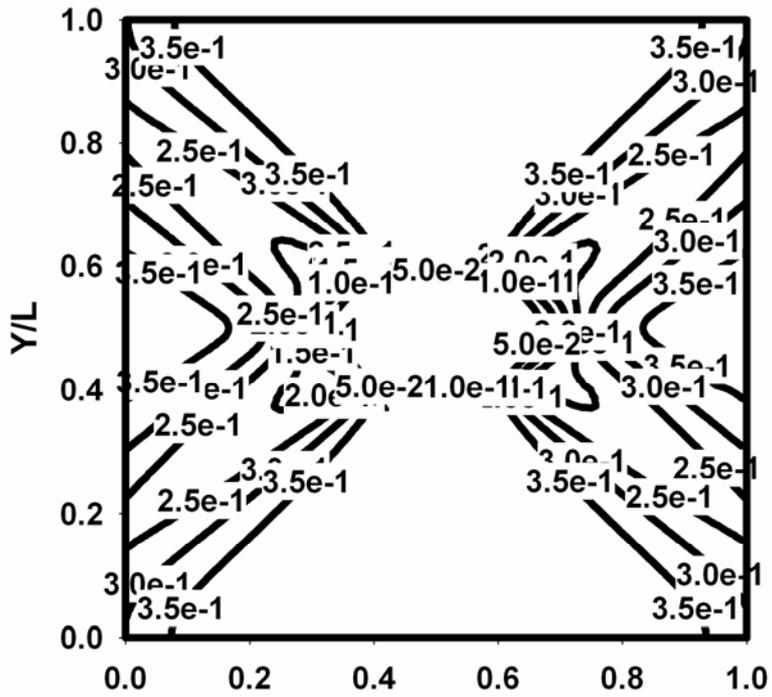


a. $L_H=20\text{nm}$

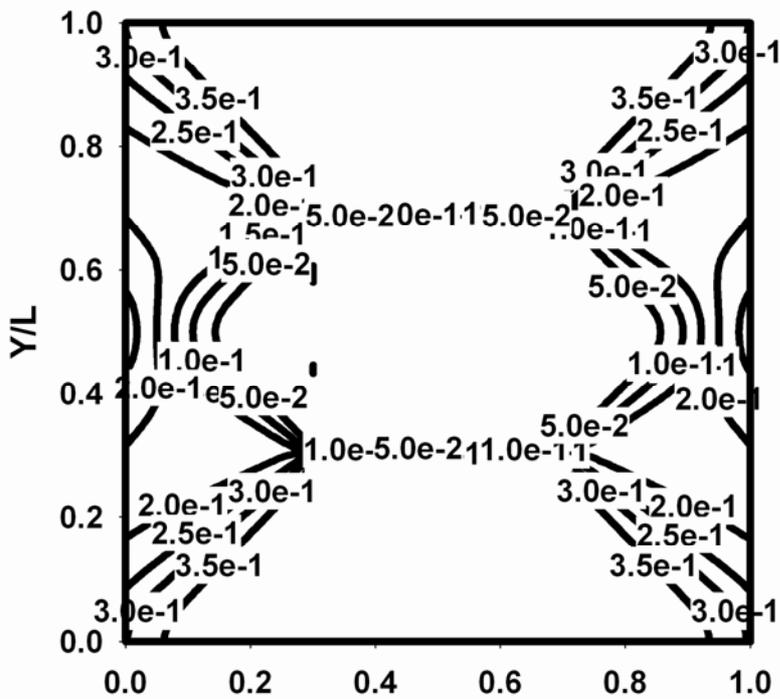


b. $L_H=40\text{nm}$

圖 4-6 單孔隙矽奈米線($L_C=100\text{nm}$)之無因次溫度分布



a. $L_H=20\text{nm}$



b. $L_H=40\text{nm}$

圖 4-7 單孔隙矽奈米線($L_C=100\text{nm}$)之熱通量(W/m^2)分布

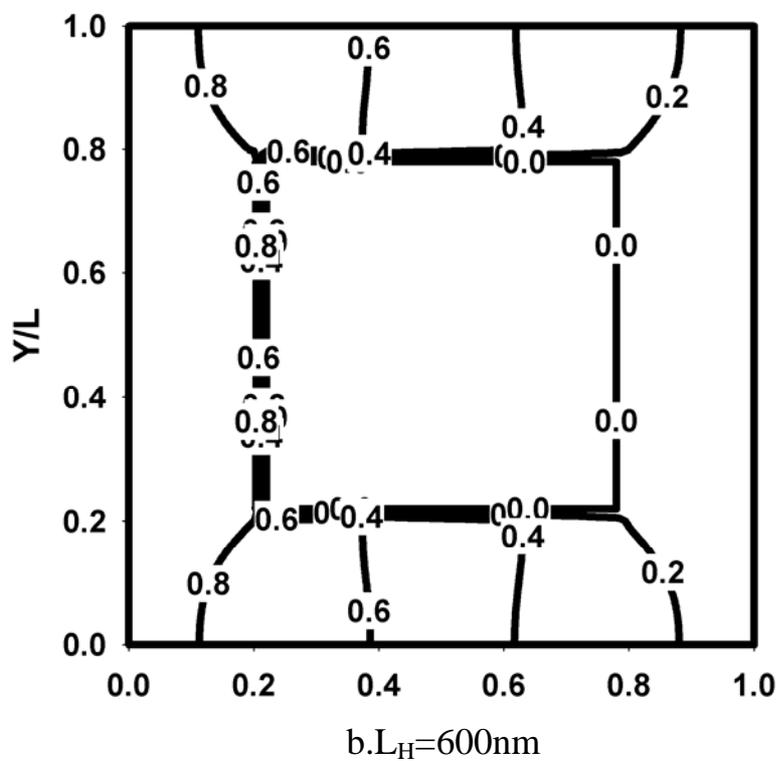
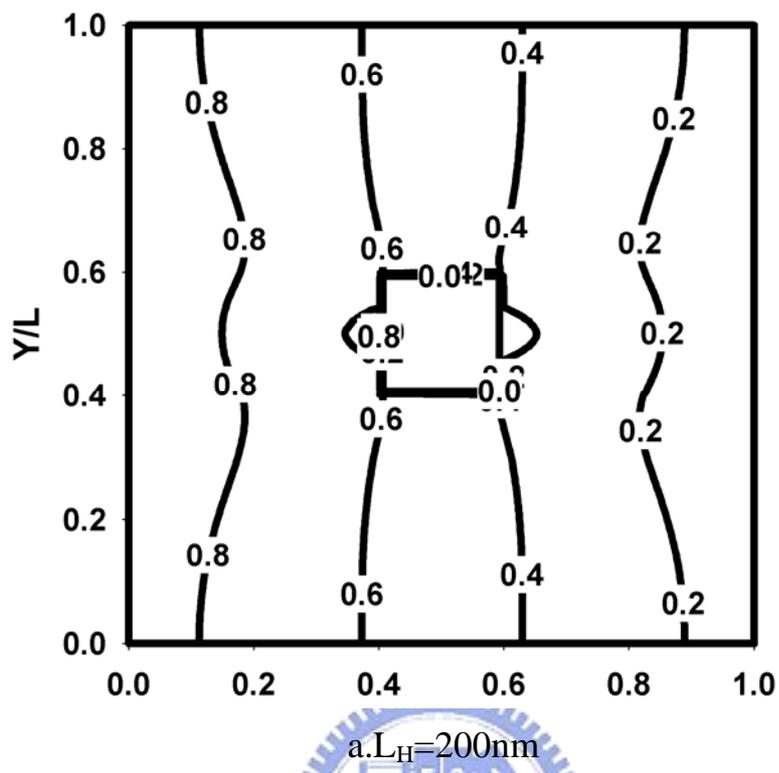


圖 4-8 單孔隙矽奈米線($L_C=1000\text{nm}$)之無因次溫度分布

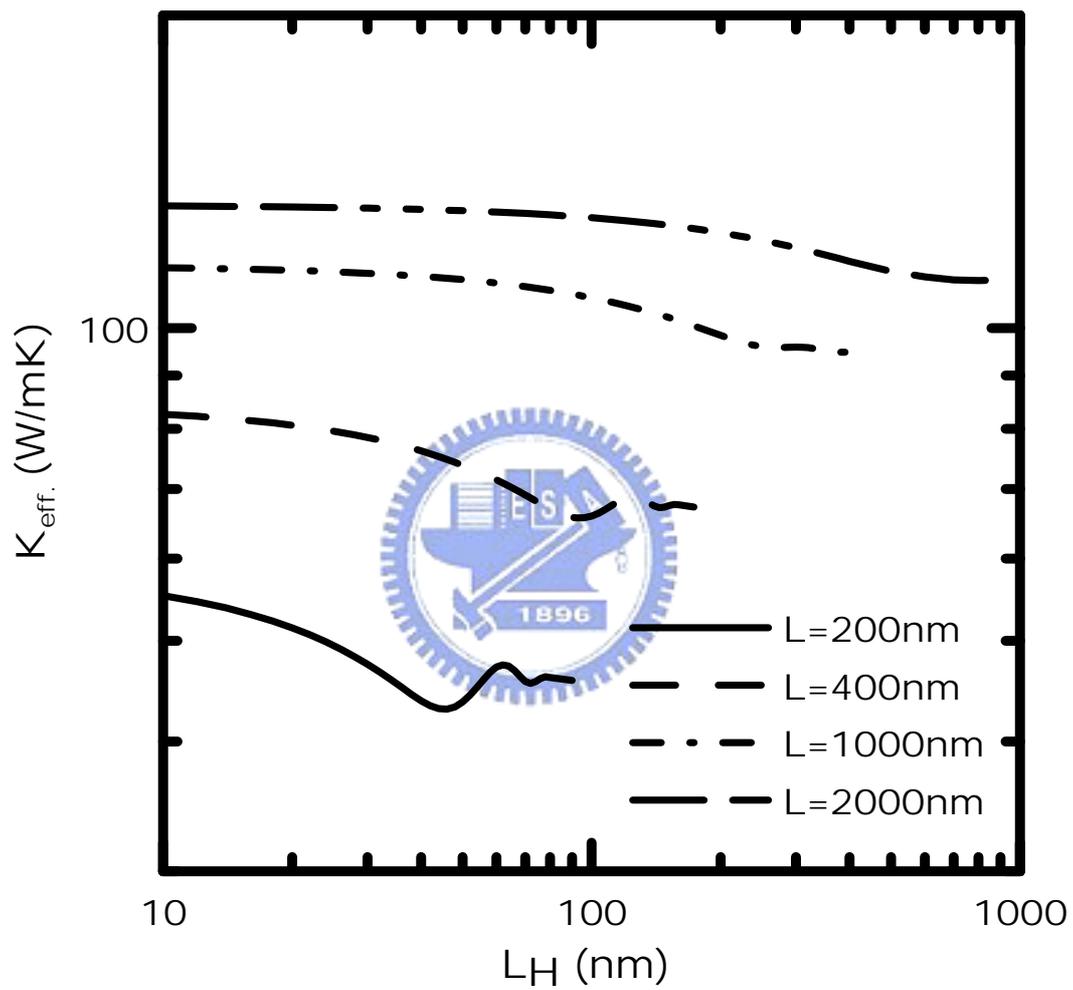


圖 4-9 齊列式雙孔隙矽奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖

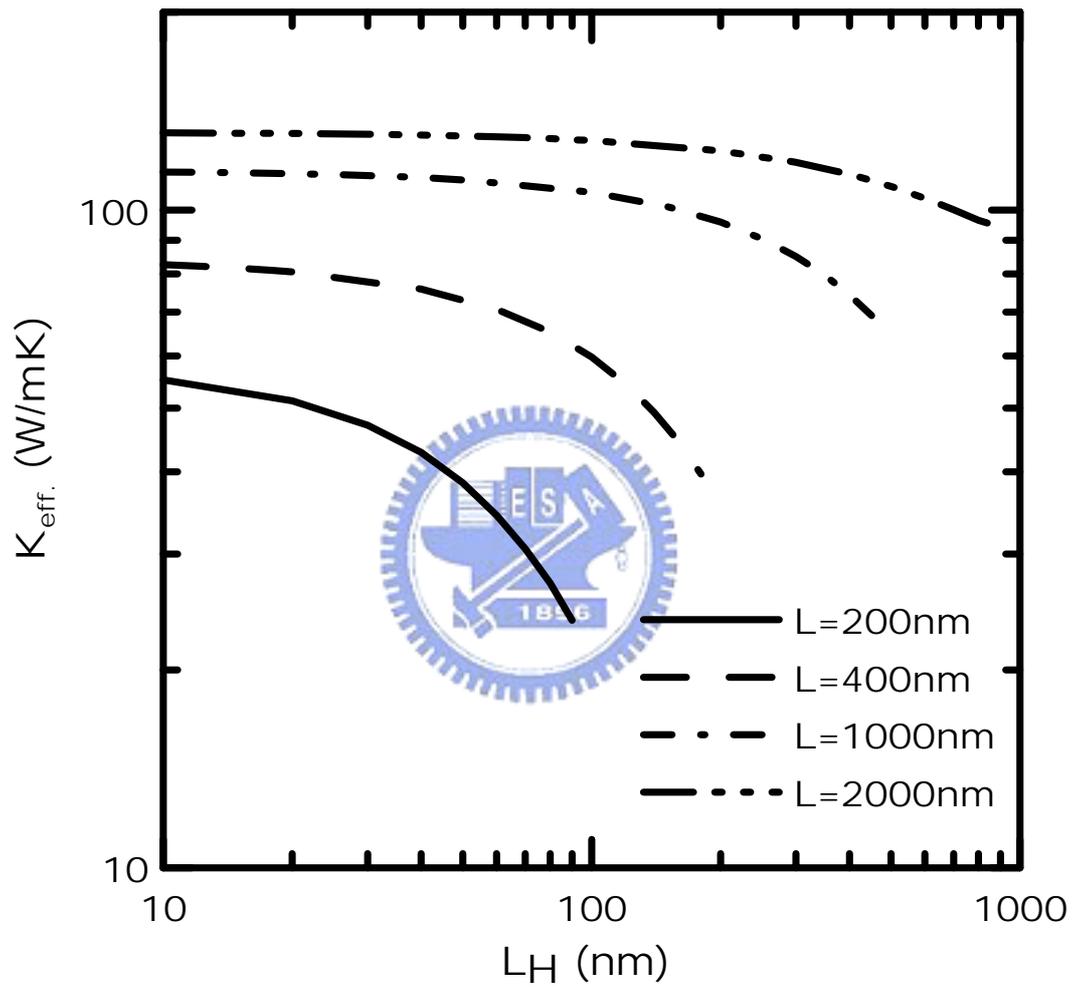
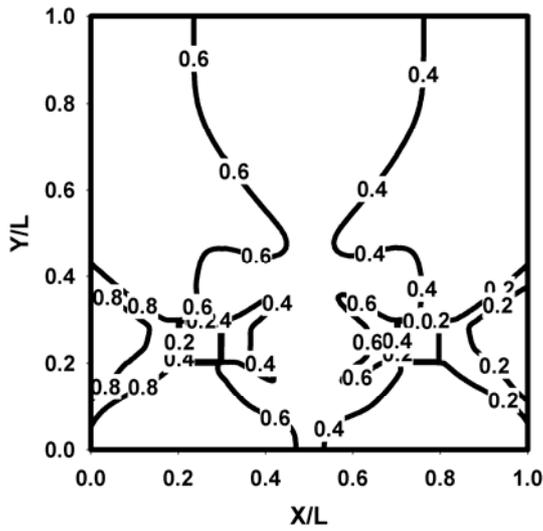
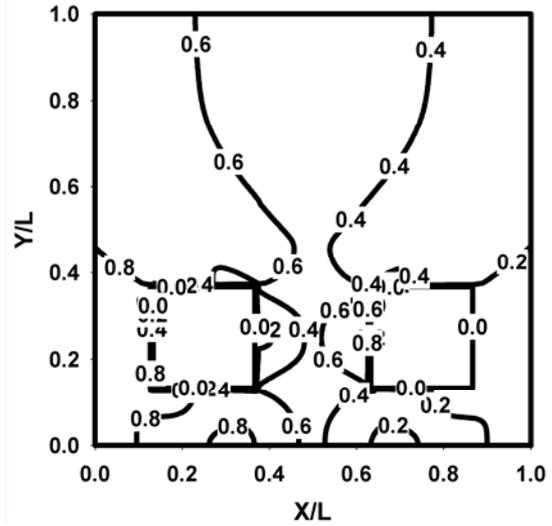


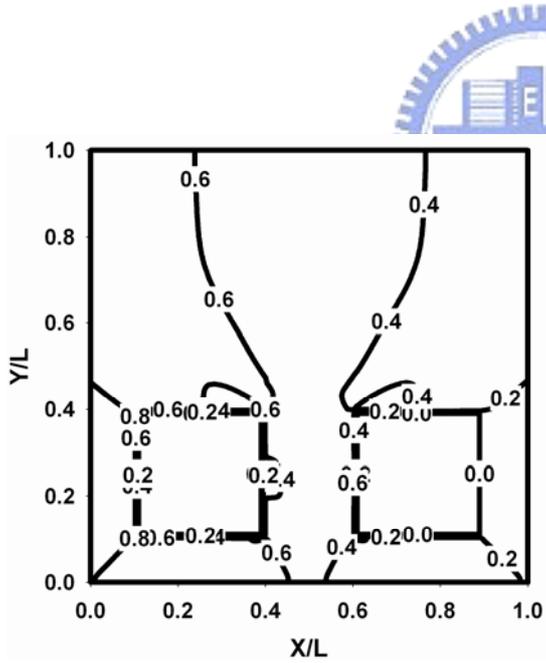
圖 4-10 交錯式雙孔隙矽奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖



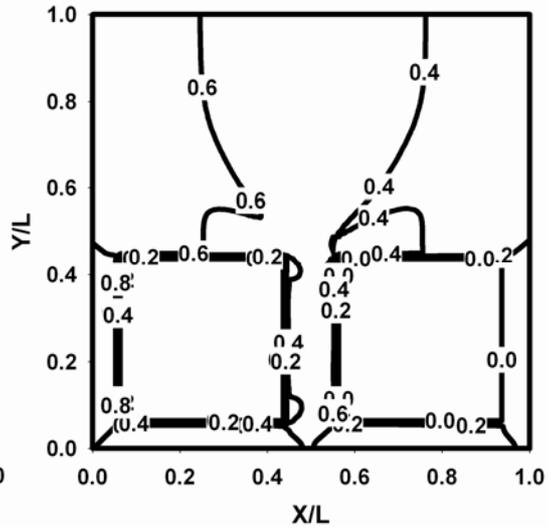
a. $L_H=20\text{nm}$



b. $L_H=50\text{nm}$



c. $L_H=60\text{nm}$



d. $L_H=80\text{nm}$

圖 4-11 齊列式雙孔隙矽奈米線($L_C=100\text{nm}$)之溫度分布

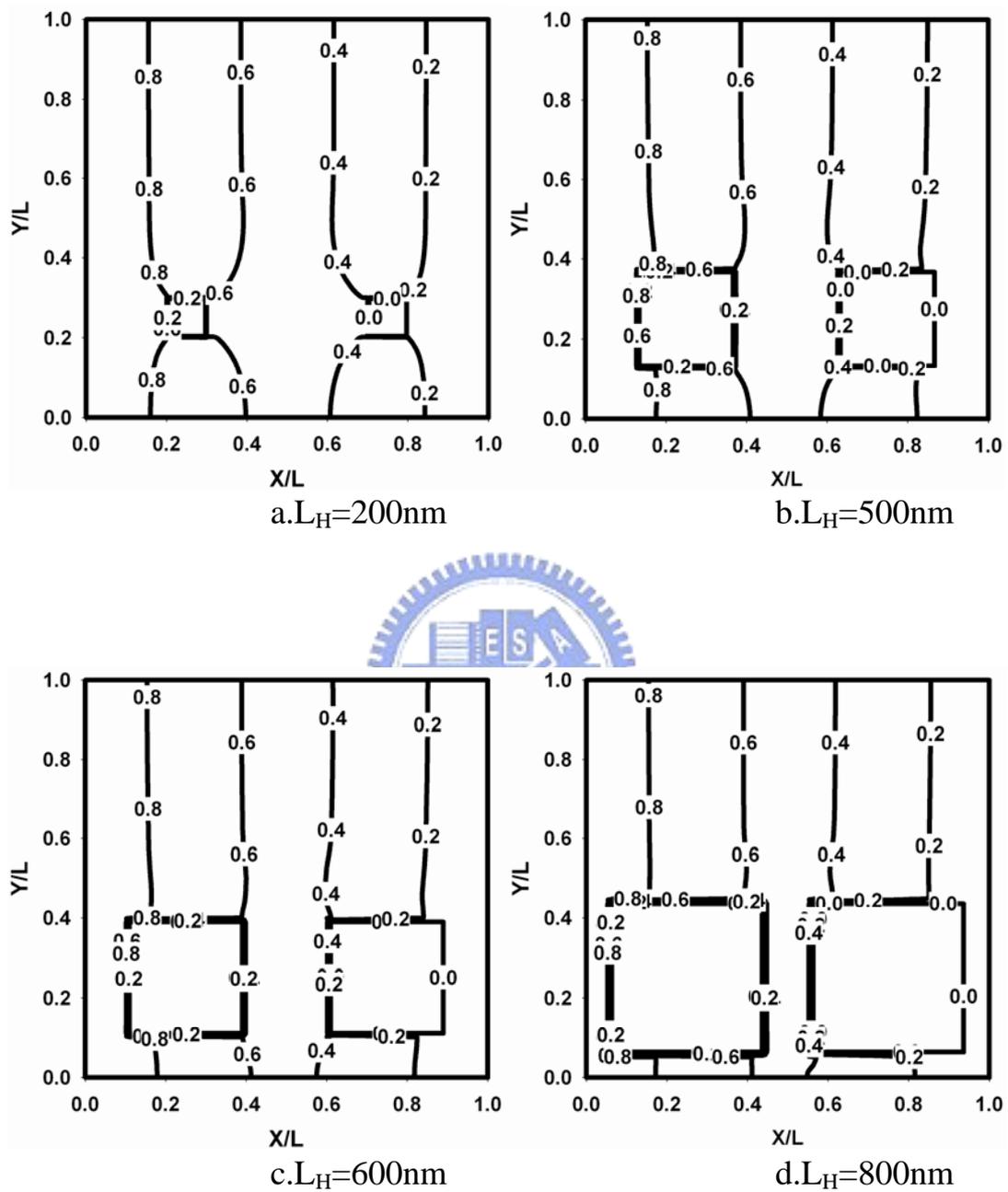


圖 4-12 齊列式雙孔隙矽奈米線($L_C=1000\text{nm}$)之溫度分布

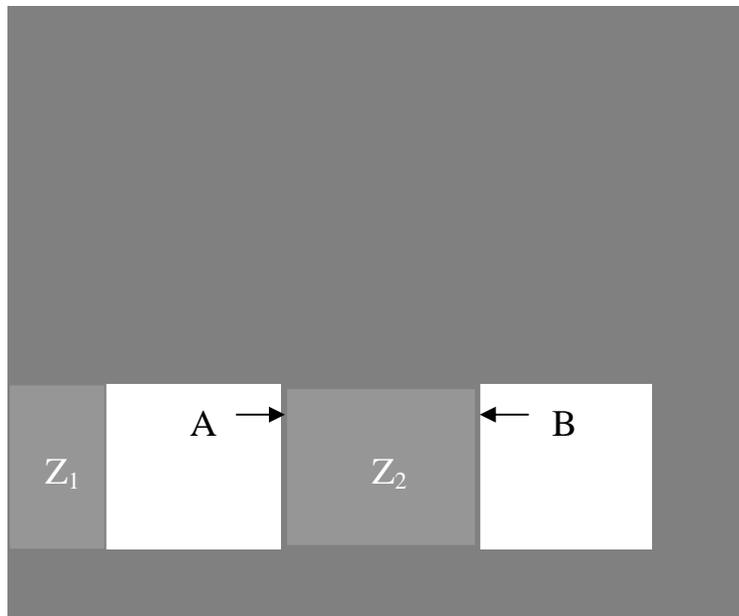
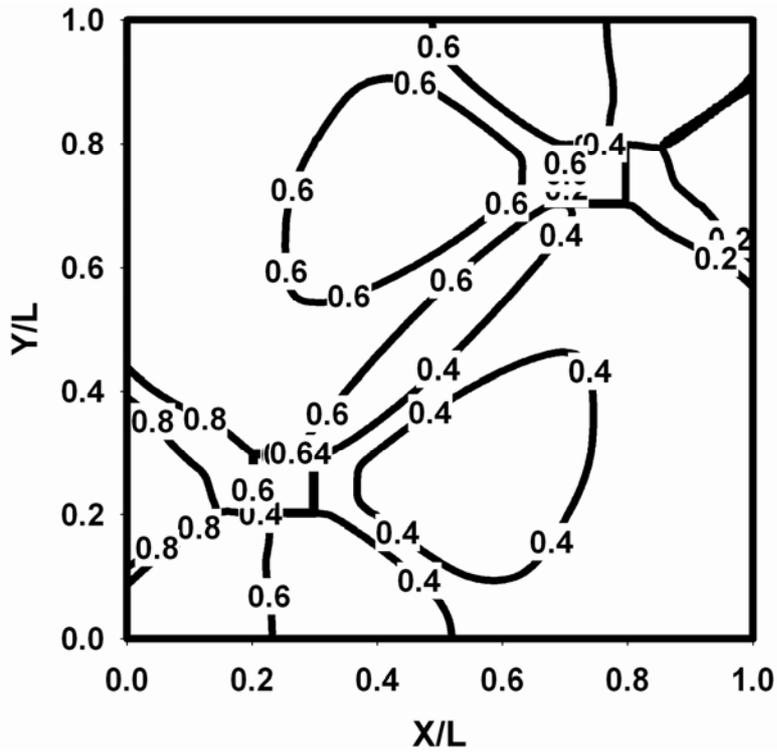
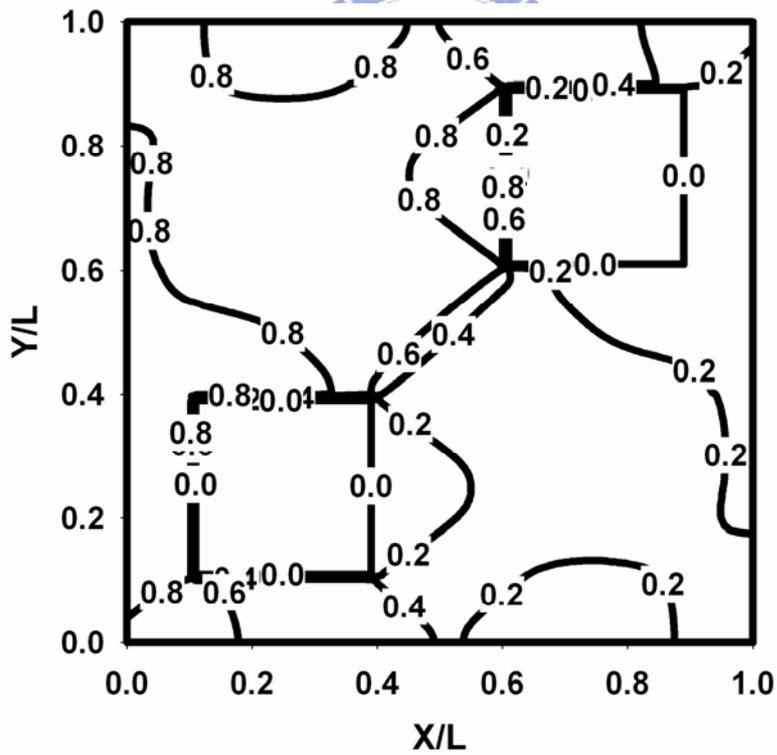


圖 4-13 齊列式雙孔隙矽奈米線

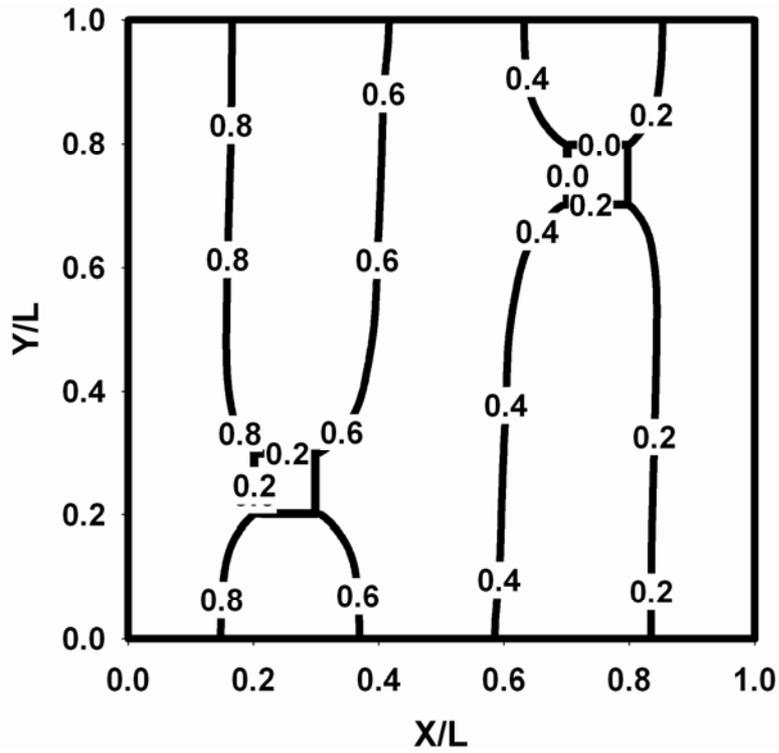


a. $L_H=20\text{nm}$

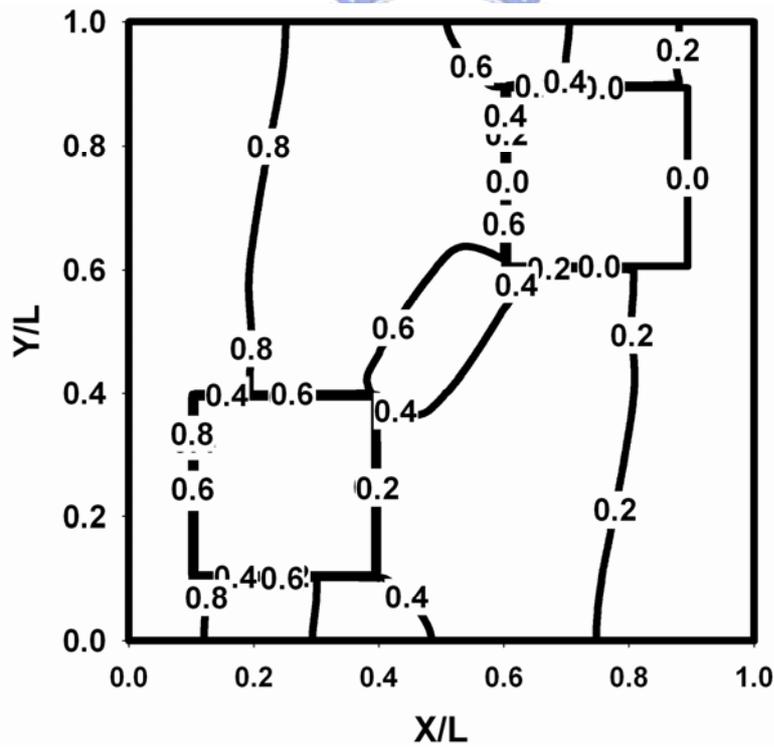


b. $L_H=60\text{nm}$

圖 4-14 交錯式雙孔隙矽奈米線($L_C=100\text{nm}$)之溫度分布



a. $L_H=200\text{nm}$



b. $L_H=600\text{nm}$

圖 4-15 交錯式雙孔隙矽奈米線($L_C=1000\text{nm}$)之溫度分布

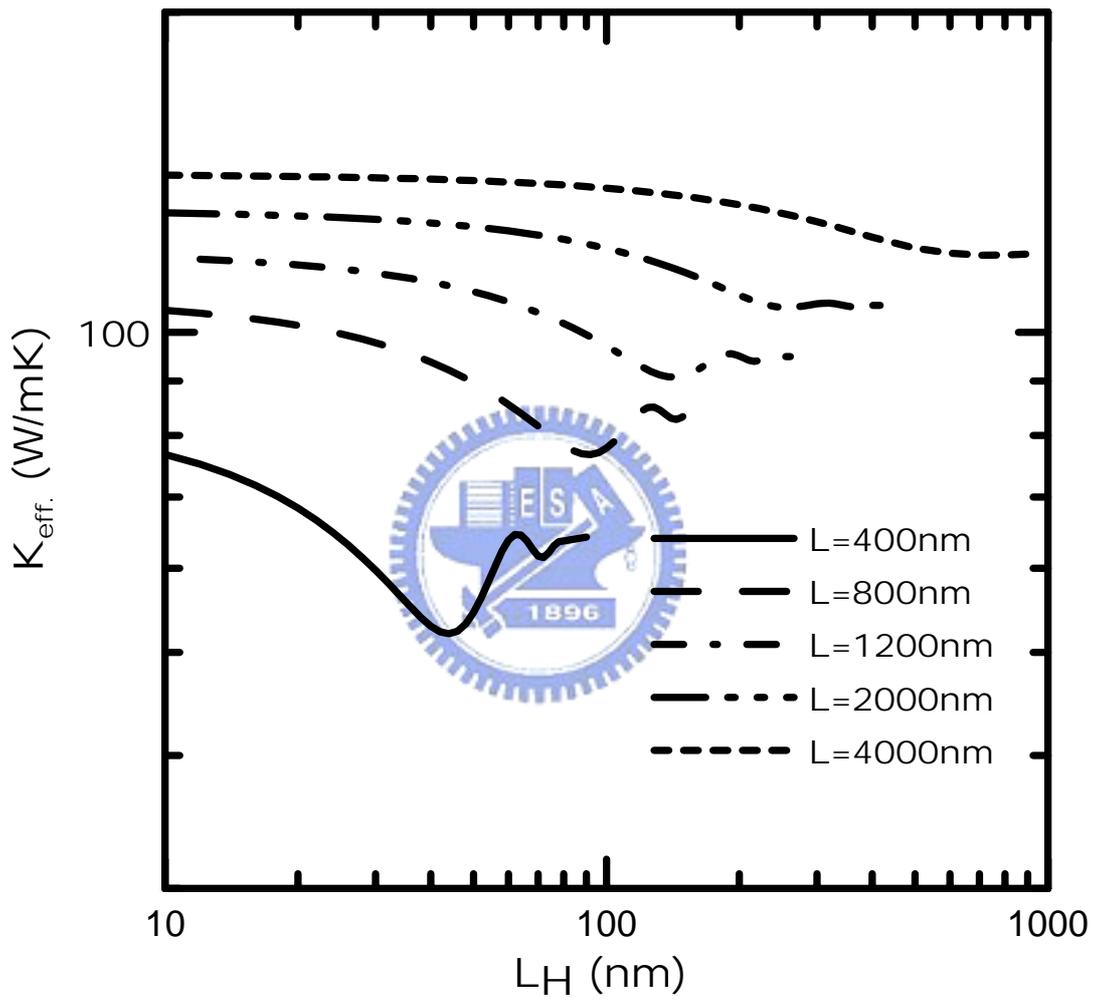


圖 4-16 齊列式多孔奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖

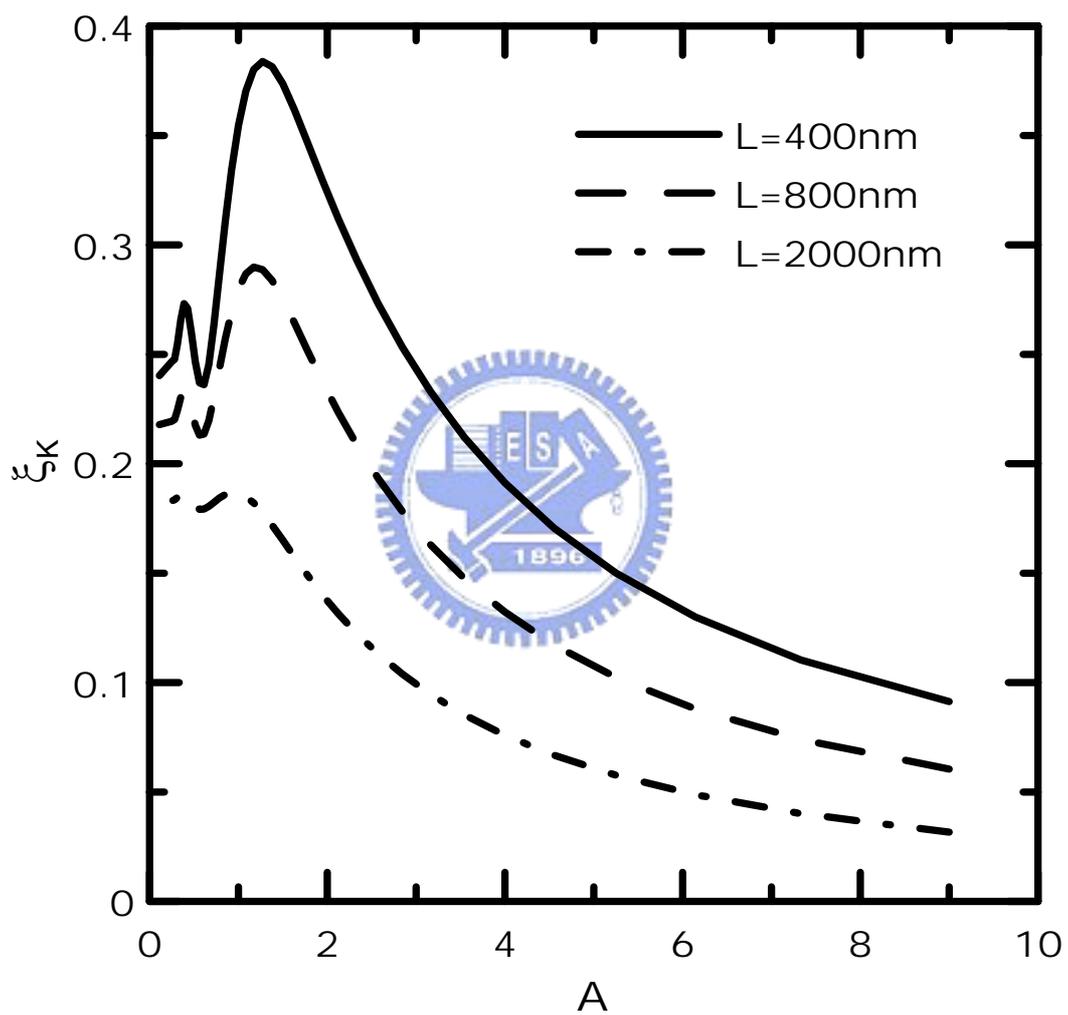


圖 4-17 齊列多孔奈米線之孔隙間隔高寬比與聲子強度變化關係

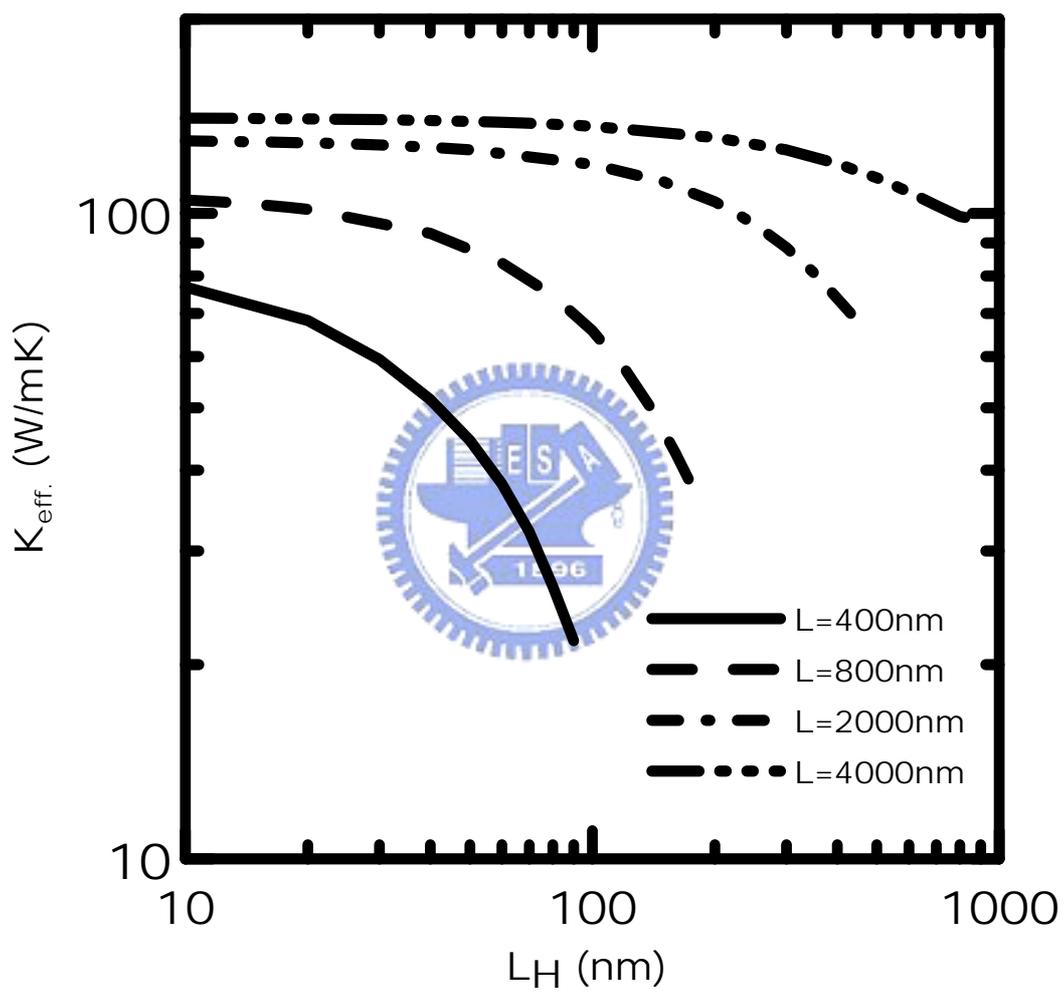


圖 4-18 交錯式多孔奈米線之孔隙尺寸與熱傳導係數關係圖

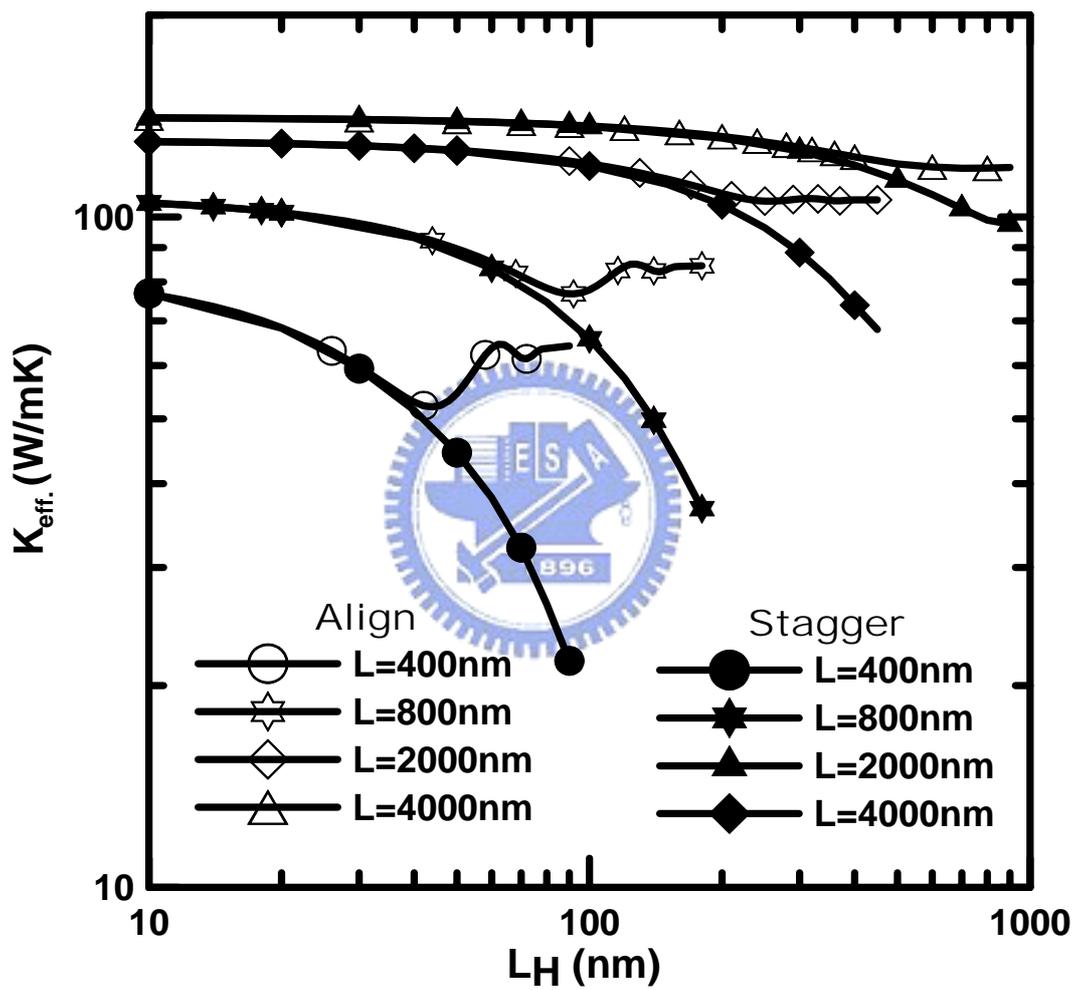


圖 4-19 多孔隙奈米線孔隙尺寸與等效熱傳導係數關係圖

五、結論與建議

由於熱電裝置的應用需要低導熱性的半導體結構，但過去廣泛討論的超晶格結構製程複雜，且若要大幅提升性能則使用的材料稀少而昂貴，使得熱電裝置的推廣受限。而奈米結構的應用能增加聲子熱傳的阻抗、降低熱傳導係數，且製程較簡單、成本低，希望能應用在熱電裝置上，提高其應用價值。

本文探討多種奈米線結構的聲子輻射熱傳，其中鑲嵌不同材料的奈米線，雖增加了材料與材料間的界面熱阻，但因為嵌入材料的熱傳導係數較高，導致熱傳能力不如預期的降低，而材料的排列方式對整體性能的影響有限。多孔式奈米線則因為絕熱孔隙使得聲子散射，因此降低聲子輻射熱傳導，其中多孔性的聲子散射更因為孔隙與孔隙之間的影响，使得散射率有所不同，因此針對本文探討的數種多孔式奈米線，提出以下結論：

1. 尺寸效應使得孔隙邊界上存在一能量密度較高的區域，降低熱傳導係數。
2. 材料中增加絕熱孔隙使聲子碰撞邊界後發生散射，攔阻聲子運動，致使熱傳導能力降低。
3. 齊列式多孔奈米線中，當尺寸效應發生，若孔隙間距高寬比介於 1.33~0.67 間，孔隙間的散射將產生相互影響，使得散射率降低。當孔隙間距高寬比小於 0.33，孔隙間距高寬比會影響聲子與孔隙的碰撞的輻射視界係數，孔隙與孔隙間距對整體熱傳遞的影響降低。

4. 當孔隙間距高寬比大於 1.33，則齊列或交錯排列的孔隙對聲子運動的影響相同。當孔隙間距高寬比小於 1.33，則交錯排列的孔隙更能有效的攔阻聲子運動，降低材料熱傳導能力。

在熱電致冷器的應用上，如何能減少聲子傳遞、降低材料熱傳能力，成為提升其性能的重要方向，而本文提出的微孔隙結構能有效降低聲子熱傳導，並預測孔隙對整體性能的影響，可提供作為未來發展熱電致冷器的設計方向。



參考文獻

1. Majumdar, A., "Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Films," ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 115, pp. 7-16, 1993
2. Yang, R., Chen, G., "Thermal Conductivity Modeling of Periodic Two-Dimensional Nanocomposites." Physical Review B, Vol. 69, PP. 195316, 2004
3. Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., O'Quinn, B., "Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figure of Merit," Nature, Vol. 413, pp. 597-602, 2001.
4. Dames, C., Dresselhaus, M. S., Chen, G., "Phonon Thermal Conductivity of Superlattice Nanowires for Thermoelectric Applications," Thermoelectric Materials 2003-Research and Applications, Paper S1.2, Boston, December 1-5, 2003
5. Tien, C. L., Chen, G., "Challenges in Microscale Conductive and Radiative Heat Transfer," ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 116, pp. 799-807, 1994.
6. Chen, G., Neagu, M., "Thermal Conductivity and Heat Transfer in Superlattices," Applied Physical Letters, Vol. 71, 2761-2763, 1997
7. Chen, G., "Thermal Conductivity and Ballistic-Phonon Transport in the Cross-Plane Direction of Superlattice," Physical Review B, Vol. 57, 14958, 1998.
8. Ju, Y. S., Goodson, K. E., "Phonon Scattering in Silicon Films with Thickness of Order 1000nm," Applied Physical Letters, Vol. 74, 3005-3007, 1999.
9. Khitun, A., Balandin, A., Liu, J. L., Wang, K. L., "In-Plane Lattice Thermal Conductivity of a Quantum-Dot Superlattice," Journal Of Applied Physics, Vol. 88, pp. 696-699, 2000.
10. Liu, J. L., Khitun, A., Wang, K. L., Liu, W. L., Chen, G., Xie, Q. H.,

- Thomas, S. G., “Cross-Plane Thermal Conductivity of Self-Assembled Ge Quantum Dot Superlattices,” *Physical Review B*, Vol. 67, 165333, 2003.
11. Song, D., Chen, G., “Thermal Conductivity of Periodic Microporous Silicon Films,” *Applied Physical Letters*, Vol. 84, 687-689, 2004.
 12. Dames, C., Chen, G., “Theoretical Phonon Thermal Conductivity of Si/Ge Superlattice Nanowires,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, 682-693, 2004.
 13. Mingo, N., “Thermoelectric Figure of Merit and Maximum Power Factor in — Semiconductor Nanowire,” *Applied Physical Letters*, Vol. 84, 2652-2654, 2004.
 14. Dames, C., Dresselhaus, M. S., Chen, G., “Phonon Thermal Conductivity of Superlattice Nanowires for Thermoelectric Applications,”
 15. Majumdar, A., “Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures,” *Science*, Col. 303, 777-778, 2004.
 16. Song, D. W., Shen, W. N. Moore, Dunn, B., ,Goorsky, M. S., Radetic, T., Gronsky, R., Chen, G., “Thermal Conductivity of Nanoporous Bismuth Thin Films,” *Applied Physical Letters*, Vol. 84, pp. 1883-1885, 2004
 17. Lee, S. M., Cahill, D. G., Venkatasubramanian, R., “Thermal Conductivity of Si–Ge Superlattices,” *Applied Physical Letters*, Vol. 70, 2957-2959, 1997.
 18. Rowe, D. M., “Thermoelectrics,” Ph. D., D. Sc., University of Wales, 1995.
 19. Cahill, D. G., Ford, W. K., Goodson, K. E., Mahan, G. D., Majumdar, A., Maris, H. J., Merlin, R., Phillpot, S. R., “Nanoscale Thermal Transport,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, 793-818, 2003.
 20. Harman, T. C., Taylor, P. J., Walsh, M. P., Laforge, B. E., “Quantum

- Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices,” *Science*, Vol. 297, 2229-2232, 2002.
21. Zhang, Y., Zeng, G., Singh, R., Christofferson, J., Croke, E., Bowers, J. E., Shakouri, A., “Measurement of Seebeck Coefficient Perpendicular to SiGe Superlattice,”
 22. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics,” Wiley, New York, 1986.
 23. Chen, G., “Phonon Heat Conduction in Nanostructures.” *Int. J. Therm. Sci.*, 39, 471-480, 2000.
 24. Phelan, P. E., “Application of Diffuse Mismatch Theory to the Prediction of Thermal Boundary Resistance in Thin-Film High-TC Superconductors,” *ASME Journal of Heat Transfer*, Vol. 120, pp. 37-43, 1998.
 25. Swartz, E. T., “Solid-Solid Thermal Boundary Resistance,” Ph. D. thesis, Cornell University, 1987
 26. Modest, M. F., “Radiative Heat Transfer,” McGraw-Hill, New York, 1993.
 27. Sgalari, G., Camera-Roda, G. and Santarelli, F., “Discrete Ordinate Method in the Analysis of Radiative Transfer in Photocatalytically Reacting Media,” *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, Vol. 25, pp. 651-660, 1998.
 28. da Silva, L. W. and Kaviany, M., “Micro-Thermoelectric Cooler: Interfacial Effects on Thermal and Electrical Transport,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 47, pp. 2417-2435, 2004.